



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900366819
Data Deposito	13/05/1994
Data Pubblicazione	13/11/1995

Priorità	112901/93
Nazione Priorità	JP
Data Deposito Priorità	

Priorità	112902/93
Nazione Priorità	JP
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	H		

Titolo

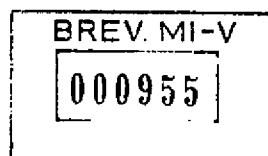
COMPOSIZIONE DI PLASTISOL

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE INDUSTRIALE

a nome: TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.

di nazionalità: giapponese

con sede in: TOKYO (GIAPPONE)



° = ° = °

La presente invenzione riguarda una composizione plastisol che forma rivestimento o articoli stampati aventi eccellenti caratteristiche antiscorrimento. Più specificamente, la presente invenzione riguarda una composizione plastisol di una resina acrilica che mantiene un'eccellente fluidità necessaria per il rivestimento e lo stampaggio anche dopo conservazione per prolungati periodi di tempo e inoltre presenta eccellenti caratteristiche di formazione di gel all'atto del riscaldamento, consentendo che il rivestimento oppure l'articolo stampato ottenuto presenti un'eccellente resistenza nei confronti del cedimento sotto carico.

Composizioni plastisol sono state usate ampiamente per formare guarnizioni e rivestimenti interni per chiusure di contenitori con sigillatura ermetica e simili, per la ragione che esse hanno un'eccellente fluidità, non contengono componenti volatili, per esempio solventi, vengono trasformati

in gel all'atto del riscaldamento formando articoli stampati di qualsiasi forma e hanno adatti gradi di morbidezza e caratteristiche di ammortizzamento elastico.

Si ottiene il plastisol usando un plastificante liquido come disperdente e disperdendo in esso granuli di resina sintetica di dimensioni di emulsione oppure di dimensioni di sospensione. Sebbene lo stato disperso venga mantenuto a temperatura ambiente, i granuli di resina assorbono il plastificante a temperature elevate e vengono assorbite e plasticizzate. Omopolimeri e copolimeri di un vinil cloruro, fino ad ora, sono stati ampiamente usati come resine che, tuttavia, emettono acido cloridrico nell'aria e inoltre emettono sostanze nocive come per esempio diossine quando vengono sottoposti a incenerimento. Pertanto, è già stato proposto di impiegare un plastisol di una resina acrilica.

Per esempio, la pubblicazione di brevetto giapponese N. 26263/1981 descrive un plastisol costituito da una resina acrilica che viene assorbita termicamente, che contiene granuli di un polimero o di un copolimero acrilico a fase singola contenente almeno 60% in peso di unità di alchil acrilato oppure

di alchil metacrilato, ma senza contenere un tensioattivo, detto polimero oppure detto copolimero essendo non volatile a temperatura ambiente e disperso in un mezzo che ha la medesima struttura chimica del monomero di detto polimero oppure di detto copolimero, ma che non contiene il tensioattivo e detto polimero oppure detto copolimero contenendo un plastificante liquido compatibile che non è un monomero.

Inoltre, è noto un plastisol reattivo di una resina non costituita da vinil cloruro. Per esempio, la pubblicazione di brevetto giapponese N. 12772/1989 descrive un plastisol reattivo che è insolubile in un plastificante a temperatura ambiente e che viene plastificato a temperature elevate, che comprende una resina di un polivinil acetale, una resina epossidica oppure una loro combinazione con un poliestere, con un plastificante e con un agente di indurimento di una resina epossidica.

Inoltre, la domanda di brevetto giapponese pubblicata N. 161849/1987 descrive un plastisol reattivo che comprende un plastificante polietere oppure un plastificante poliestere modificato con una resina polimetacrilato oppure con un isocianato, e un iniziatore di una reazione termica e un iniziatore di

una reazione ottica.

Tuttavia, il plastisol acrilico noto proposto sopra ha una durata di conservazione in vaso aperto che è inferiore a quella di una composizione plastisol di una resina di vinil cloruro, perde fluidità mentre viene conservato e non presenta caratteristiche di formazione di gel in misura sufficiente dopo essere stato conservato. Inoltre, il rivestimento oppure il prodotto stampato ottenuto mediante gelificazione del plastisol acrilico all'atto del riscaldamento presenta insufficienti caratteristiche antiscorrimento, in particolare quando viene riscaldato.

I recipienti e le chiusure di recipienti vengono dotate di una guarnizione o di un rivestimento interno costituito da un plastisol per realizzare la sigillatura. Tuttavia, le guarnizioni e i rivestimenti interni costituiti dal plastisol di resina acrilica presentano caratteristiche antiscorrimento che sono molto inferiori a quelle delle guarnizioni o dei rivestimenti interni costituiti da un plastisol di resina di vinil cloruro e presentano inconvenienti come per esempio scorrimento e rottura provocata dal calore al momento di un riempimento a caldo e di una sterilizzazione in

storta, consentendo che il contenuto del recipiente vada perso.

Oggetto della presente invenzione, pertanto è mettere a disposizione una composizione di plastisol di una resina acrilica che mantenga una eccellente fluidità necessaria per il rivestimento e per lo stampaggio anche dopo una conservazione per prolungati periodi di tempo e che inoltre presenti eccellenti caratteristiche di formazione di gel all'atto del riscaldamento, consentendo che il rivestimento oppure l'articolo stampato ottenuto presenti caratteristiche antiscorrimento notevolmente migliorate.

Secondo la presente invenzione viene messa a disposizione una composizione plastisol acrilica avente eccellenti caratteristiche antiscorrimento, che comprende un mezzo disperdente costituito principalmente da un plastificante e granuli di resina acrilica dispersi in detto mezzo disperdente, in cui detti granuli di resina acrilica hanno un gruppo funzionale scelto da un gruppo costituito da gruppo carbossilico, gruppo ossidrilico, gruppo epossidico, gruppo metilolico e gruppo metilolico eterificato, e detto mezzo disperdente contiene un agente reticolante che è reattivo rispetto a detto

gruppo funzionale in uno stato almeno parzialmente solubilizzato in detto mezzo disperdente.

Secondo la presente invenzione, i granuli di resina acrilica devono contenere i gruppi funzionali ad una concentrazione di 7 fino a 330 millimoli per 100 g dei granuli. Nel modo più desiderabile, inoltre, i granuli di resina acrilica dovranno essere costituiti da una parte interna di un componente di resina costituita principalmente da una unità di un estere (met)acrilico e un involucro di un componente di resina acrilica avente un'unità di monomero contenente gruppi funzionali. Si desidera che i granuli di resina acrilica contengano 10 - 60% in peso di una porzione insolubile in THF.

L'agente reticolante dovrà essere solubile almeno parzialmente nel plastificante oppure, desiderabilmente dovrà essere solubile per la maggior parte in esso e dovrà essere reattivo nei confronti del gruppo funzionale presente nella resina acrilica. Tra gli esempi preferiti di agente reticolante, sono compresi un composto epossidico liquido, una poli-ammina modificata oppure non modificata, una poli-ammideammina modificata oppure non modificata e una resina amminica metilolata oppure una resina amminica etere metilolata.

Il principale componente plastificante che è contenuto in una quantità di 60% o superiore nel plastificante avrà un peso molecolare compreso tra 220 e 420 e un parametro di solubilità (valore SP) di 7,9 fino a 10,0 allo scopo di ottenere un'eccellente durata alla conservazione in vaso aperto, eccellenti caratteristiche di formazione di gel e eccellenti caratteristiche meccaniche.

La figura 1 è un grafico che mostra i risultati, ottenuti mediante misurazione, del cedimento sotto carico secondo l'esempio 1 e in cui si riporta in grafico il modulo di elasticità di rilassamento $r(t)$ (dyns/cm^2) in funzione del tempo t (secondi);

la figura 2 è un grafico che mostra i risultati, ottenuti mediante misurazione, del cedimento sotto carico secondo l'esempio di confronto 1 e in cui il modulo di elasticità di cedimento $r(t)$ (dyns/cm^2) viene riportato in grafico in funzione del tempo t (secondi), e

la figura 3 è un diagramma per illustrare schematicamente la struttura in dispersione di un plastisol della presente invenzione.

Secondo la presente invenzione, i granuli di resina acrilica aventi un gruppo funzionale scelto

dal gruppo costituito da un gruppo carbossilico, un gruppo ossidrilico, un gruppo epossidico, un gruppo metilolico e un gruppo metilolico eterificato vengono dispersi in un mezzo disperdente che è costituito principalmente da un plastificante e, come mezzo disperdente, si impiega un plastificante che contiene un agente reticolante che è reattivo nei confronti del gruppo funzionale indicato sopra in uno stato almeno parzialmente solubilizzato nel mezzo disperdente.

Il gruppo funzionale indicato sopra che esiste nella resina acrilica impedisce che la resina acrilica e il plastificante diventino compatibili tra loro quando la composizione viene conservata a temperatura ambiente in modo che la durata di conservazione in vaso aperto viene prolungata, impedisce che la resina acrilica venga sciolta nel plastificante, in modo che la sua fluidità viene aumentata in modo che la lavorabilità viene migliorata quando essa viene applicata oppure quando da essa si forma un articolo stampato, e reagisce con l'agente reticolante nel mezzo disperdente durante la formazione di gel mediante riscaldamento per formare una struttura reticolata simile ad una rete nel rivestimento di resina oppure nell'articolo stampato,

in modo che si manifestano caratteristiche anti-scorrimento notevolmente migliorate.

Si farà ora riferimento all'esempio 1, all'esempio di confronto 1 e ai grafici (figure 1 e 2) che mostrano le relazioni tra il trascorrere del tempo e il grado di cedimento della resina acrilica gelificata in corrispondenza di ciascuna delle temperature. Quando la resina acrilica, nel suo insieme, è un omopolimero di un estere (met)acrilico, la durata di conservazione in vaso aperto è breve di circa due giorni. Quando un involucro di una resina che comprende un unità di un monomero contenente gruppi polari (acido acrilico) viene formato sulla superficie della parte interna della resina dell'unità di estere (met)acrilico, d'altro canto, la durata di conservazione in vaso aperto viene prolungata fino a 20 giorni oppure oltre, e in particolare, fino a 28 giorni oppure per un tempo più prolungato. Quando si impiega la resina acrilica dell'omopolimero di cui sopra (esempio di confronto 1) oppure quando si impiega una resina di un copolimero granulare avente la struttura parte interna-involucro indicata sopra, senza, tuttavia, aggiungere l'agente reticolante al mezzo disperdente (esempio di confronto 2), il grado di cedimento

sotto carico aumenta improvvisamente quando si supera un certo tempo-limite. Ad una temperatura di 120°C, il cedimento sotto carico avviene entro 5 minuti e si ottiene come risultato una rottura entro 10 minuti. Quando si impiega una combinazione dei granuli di resina acrilica nella quale viene introdotto un gruppo funzionale e di un plastificante che contiene un agente reticolante secondo la presente invenzione, d'altro canto, si ha un tempo di cedimento sotto carico di 40 minuti oppure più lungo alla medesima temperatura.

La ragione per la quale i rivestimenti interni costituiti da un plastisol di resina di vinil cloruro presentano eccellenti caratteristiche antiscorrimento e i rivestimenti costituiti da un plastisol di resina acrilica presentano scarse caratteristiche antiscorrimento, viene attribuita al fatto che, nel primo caso, la porzione non cristallina sciolta nel plastificante durante la formazione del gel e la porzione cristallina che non si scioglie nel plastificante sono entrambe presenti formando una struttura simile ad una maglia che presenta caratteristiche di elasticità di tipo gomma e caratteristiche antiscorrimento, mentre, nel caso della resina acrilica, le sue porzioni, per la

massima parte, rimangono compatibili in una forma non cristallina nel plastificante, senza formare la struttura simile ad una maglia. Nel plastisol di resina acrilica della presente invenzione, d'altro canto, il gruppo funzionale presente nella resina acrilica reagisce con l'agente reticolante presente nel mezzo disperdente durante la formazione del gel, formando una struttura simile ad una maglia che impedisce un cedimento sotto carico

Secondo la presente invenzione, inoltre, si ottiene un maggiore vantaggio quando i granuli di resina acrilica che sono dispersi nel mezzo disperdente di un plastificante e un agente reticolante, sono costituiti da una parte interna di una resina costituita principalmente da una unità di un estere (met)acrilico e da un involucro di una resina acrilica avente un gruppo funzionale scelto dal gruppo costituito da gruppo carbossile, gruppo ossidrile, gruppo epossidico, gruppo metilolico e gruppo metilolico eterificato.

Ossia, i granuli di questa struttura, nei quali i gruppi funzionali (gruppi polari) presenti nella resina sono concentrati sulle superfici, hanno una possibilità molto elevata di impedire che la resina acrilica e il plastificante diventino compatibili tra

loro quando la composizione viene conservata a temperatura ambiente. D'altro canto, l'estere (met) acrilico che forma la parte interna diventa compatibile con il plastificante all'atto del riscaldamento e conferisce favorevoli caratteristiche di formazione di gel. Durante la formazione del gel, inoltre, i gruppi funzionali presenti sulle superfici dei granuli di resina reagiscono rapidamente ed efficacemente con l'agente reticolante nel mezzo disperdente formando così una struttura reticolata che favorisce efficacemente lo sviluppo di caratteristiche antiscorrimento e l'elasticità tipo gomma.

I granuli di resina acrilica usati nella presente invenzione, sono costituiti per non meno di 50% in peso, da un monomero acrilato o da un monomero metacrilato che porta ad ottenere un polimero avente una temperatura di transizione allo stato vetroso (T_g) di 70°C oppure superiore quando esso viene omopolimerizzato, contribuendo così al miglioramento delle caratteristiche antiscorrimento all'atto del riscaldamento. La presente invenzione mette a disposizione un agente sigillante che resiste al riempimento a caldo e alla sterilizzazione in storta nel quale si usano i granuli di resina ottenuti da

una composizione che è costituita principalmente dal particolare monomero acrilato o monomero metacrilato indicato sopra e che comprende un monomero etilenicamente insaturo contenente gruppi epossidici.

Nel caso di un plastisol che contiene un componente resina epossidica nei granuli di resina, è noto che la viscosità aumenta durante la conservazione e la cosiddetta durata di conservazione in vaso aperto viene abbreviata. Secondo la presente invenzione si è trovato che la viscosità viene stabilizzata in modo eccezionale e che la durata di conservazione in vaso aperto viene notevolmente migliorata quando si impiegano una resina acrilica contenente gruppi epossidici ed un plastificante costituito da un estere dell'acido citrico e/o da un glicol-estere. Questo è un fenomeno specifico soltanto per ciò che riguarda il plastificante dell'estere citrico e/o del glicol-estere. Da nessun altro plastificante si ottiene una stabilità della viscosità che sia praticamente utile.

Secondo la presente invenzione, si desidera che i granuli di resina acrilica siano costituiti, per il 10 - 60% in peso, da una porzione insolubile in THF (tetraidrofurano). Ossia, con i granuli di resina aventi un componente costituito da un gel, la

reticolazione delle zone di confine dei granuli è terminata entro brevi periodi di tempo e si ottengono così eccellenti caratteristiche antiscorrimento.

Quando la quantità della porzione insolubile in THF è inferiore rispetto all'intervallo di valori indicato sopra, diventa difficoltoso reticolare le zone-limite dei granuli. Pertanto, in un caso o nell'altro, non si ottengono eccellenti caratteristiche antiscorrimento.

Secondo la presente invenzione, nella quale si impiega la suddetta composizione e si impiega un particolare agente di espansione, ossia, una azodicarbonammide e/o una p,p'-ossibis(benzensolfonil idrazide) in combinazione, è possibile realizzare una composizione di una resina acrilica per la sigillatura di coperchi espansi che è espansa e che presenta inoltre una resistenza molto migliorata nei confronti del cedimento sotto carico oppure presenta caratteristiche antiscorrimento e caratteristiche di sigillatura resistenti alla pressione.

Riferendosi alla figura 3, che illustra schematicamente la struttura di dispersione del plastisol della presente invenzione, il plastisol comprende un mezzo disperdente 2 e granuli di resina acrilica 1

dispersi in esso. Il mezzo disperdente 2 comprende un plastificante e un agente di reticolazione che è disperso in esso, almeno una parte del quale essendo sciolta.

Riferendosi alla figura 3A che illustra un esempio preferito dei granuli di resina acrilica, le catene di polimero acrilico sono collegate tra loro tramite siti di reticolazione 5, in modo che la porzione solubile in THF costituisca il 10 - 60% in peso. I granuli di resina contengono un gruppo funzionale 6 per esempio un gruppo epossidico che, all'atto del riscaldamento, reagisce con l'agente reticolante 7 contenuto nel mezzo disperdente. Siti di reticolazione vengono introdotti nelle catene di polimero acrilico mediante reazione tra i gruppi epossidici oppure mediante introduzione di gruppi polifunzionali, per esempio di gruppi di divinilbenzene o simili.

Riferendosi alla figura 3B che illustra un altro esempio di granuli di resina, i granuli di resina sono costituiti da una parte interna 3 di peso molecolare elevato costituita principalmente da una unità di un estere (met)acrilico e da un involucro 4 di una resina avente un gruppo polare 8, per esempio un gruppo carbossilico.

Riferendosi alla figura 3C che illustra un ulteriore esempio dei granuli di resina, la parte interna 3 del polimero costituito principalmente dall'unità di estere (met)acrilico é reticolata ed ha sulla sua superficie l'involucro 4 di una resina avente un gruppo carbossilico.

Riferendosi alla figura 3D, che illustra ancora un ulteriore esempio dei granuli di resina le catene di polimero sono reticolate nella parte interna 3, gruppi funzionali come per esempio gruppi epossidici esistono anche all'interno di essa e la parte interna 3 ha un involucro 4 di una resina che ha un gruppo epossidico oppure un gruppo carbossilico.

I siti di reticolazione vengono introdotti durante la produzione, ossia durante la polimerizzazione della resina acrilica, e la struttura parte interna-involucro viene formata durante la polimerizzazione oppure tramite uno stadio differente dalla polimerizzazione

[Resina acrilica]

Tra gli esempi di estere dell'acido acrilico o dell'acido metacrilico che costituiscono il componente principale della resina acrilica sono compresi: metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, isopropil (met)acrilato, n-butil (met)acrilato,

isobutil (met)acrilato, n-amil (met)acrilato, isoamil (met)acrilato, n-esil (met)acrilato, 2-etil esil (met)acrilato e n-ottil (met)acrilato. In questo caso, il termine acido (met)acrilico indica un acido acrilico oppure un acido metacrilico. Gli esteri (met)acrilici possono venire usati singolarmente oppure in combinazione, oppure possono venire usati copolimerizzati con altri monomeri.

Tra gli altri copolimeri che vengono usati, copolimerizzati con questi monomeri, sono compresi stirene, vinil-toluene, acrilonitrile, metacrilonitrile, vinil acetato e simili.

Secondo la presente invenzione si desidera impiegare una resina acrilica che sia costituita principalmente da un monomero di un (met)acrilato che dà un omopolimero avente una temperatura di transizione allo stato vetroso di 70°C oppure più elevata. Nella tabella 1 che segue vengono riportate relazioni tra i monomeri (met)acrilato e la temperatura di transizione allo stato vetroso (Tg) di loro omopolimeri.

TABELLA 1

Monomeri	Tg (°C) di omopolimeri
2-tert-butilfenil acrilato	72
2-naftil acrilato	85
Metil metacrilato	105
Isopropil metacrilato	81
t-butil metacrilato	107
Cicloesil metacrilato	76
Fenil metacrilato	110
Etil metacrilato	65

Tra essi, il preferito è un metil metacrilato.

La resina conterrà l'unità di estere (met) acrilico in una quantità di 40% in peso o superiore e, in particolare, in una quantità di 50% in peso o superiore, rispetto al componente resina, al fine di ottenere determinate proprietà meccaniche.

Il componente monomero che contiene un gruppo funzinale reattivo è un componente monomero avente un gruppo carbossilico, un gruppo ossidrilico, un gruppo epossidico, un gruppo metilolico oppure un gruppo metilolico eterificato. Tra gli esempi pratici sono compresi un acido carbossilico etilenicamente insaturo oppure una sua anidride, acido acrilico, acido metacrilico, acido crotonico, acido maleico, acido fumarico, acido itaconico, acido citraconico,

acido maleico anidro, acido itaconico anidro e acidi simili.

Tra gli esempi di unità di monomero contenente gruppi ossidrilici sono compresi alcol vinilico, estere idrossialchilico dell'acido (met)acrilico e, in particolare, estere idrossietilico dell'acido (met)acrilico, estere idrossipropilico dell'acido (met)acrilico e simili.

Tra gli esempi adatti di monomero etilicamente insaturo avente un gruppo epossidico sono compresi esteri glicidilici, per esempio allil glicidil etere, glicidil(met)acrilato, metil glicidil metacrilato, glicidil-p-vinilbenzoato, metil glicidil itaconato, glicidil etil maleato, glicidil vinil solfonato, glicidil(met)allil solfonato e epossiolefine per esempio butadiene monossido, vinilcicloesene monossido, 2-metil-5,6-eossi esene e simili.

Monomeri particolarmente utili sono allil glicidil etere e glicidil(met)acrilato.

Tra gli esempi di monomero avente un gruppo metilolico oppure un gruppo metilolico eterificato sono compresi un prodotto dimetilolato di una (met)acrilammide oppure un suo prodotto eterificato per esempio un prodotto eterificato etilico oppure un prodotto eterificato butilico.

Questi monomeri contenenti gruppi funzionali possono esistere nella resina acrilica sotto forma di un copolimero con distribuzione casuale, un copolimero ad innesto oppure un copolimero a blocchi. Quando le catene di polimero sono sufficientemente intercollegate tra loro, esse possono esistere sotto forma di omopolimeri.

Come già indicato, il componente monomero che contiene gruppi funzionali dovrà essere contenuto nei granuli di resina acrilica in un rapporto tale che il gruppo polare scelto dal gruppo costituito da gruppo carbossile, gruppo ossidrile, gruppo epossidico, gruppo metilolico e gruppo metilolico eterificato sia contenuto in una concentrazione di 7 fino a 330 millimoli per 100 g dei granuli e, in particolare, ad una concentrazione di 15 fino a 220 millimoli per 100 g dei granuli.

Quando la concentrazione di gruppi polari diventa inferiore all'intervallo di valori indicato sopra, la durata di conservazione in vaso aperto diventa più breve rispetto a quella delle composizioni di plastisol che sono all'interno dell'intervallo di valori indicati sopra e le caratteristiche antiscorrimento diventano peggiori rispetto a quelle delle composizioni di plastisol che

rientrano nell'ambito di valori indicato sopra, e ciò costituisce il punto più importante.

Quando la concentrazione dei gruppi polari diventa maggiore rispetto all'intervallo di valori indicato sopra, d'altro canto, le caratteristiche di formazione di gel diventano inferiori rispetto a quelle delle composizioni di plastisol che rientrano nell'intervallo di valori indicato sopra. Inoltre, è consentibile impiegare un monomero polifunzionale che verrà citato qui di seguito per introdurre una reticolazione nelle catene di polimero.

I granuli di resina acrilica dovranno avere un peso molecolare sufficientemente elevato per formare una pellicola rigida e usualmente avranno un peso molecolare di 100.000 oppure maggiore e, in particolare di 200.000 o maggiore. Per le applicazioni di sigillatura dei coperchi, i granuli di resina acrilica dovranno avere un peso molecolare di 1.000.000 o superiore.

Inoltre, i granuli di resina acrilica dovranno avere un diametro centrale del granulo (diametro medio) compreso tra 0,1 e 10 μm e in particolare compreso tra 0,2 e 5 μm .

Usando un valore ottenuto moltiplicando le millimoli dei gruppi polari per 100 g di resina per

il diametro di granuli (μm) si è trovato che le condizioni possono venire definite per ottenere granuli di resina che possano venire impiegati efficacemente per preparare un plastisol avente ben equilibrate caratteristiche di durata in vaso aperto e di formazione di gel indipendentemente dal diametro dei granuli. In questo caso, un valore ottenuto moltiplicando le millimoli di acido carbossilico per 100 g di resina per il diametro dei granuli (μm) viene indicato con BF. Quindi, si ottiene il plastisol avente eccellenti caratteristiche di conservazione in vaso aperto e eccellenti caratteristiche di formazione di un gel se il valore BF dei granuli di resina viene regolato in modo da essere preferibilmente in un intervallo di $2 < \text{BF} < 200$ e, più preferibilmente, in un intervallo di $7 < \text{BF} < 150$. Si determina il valore BF usando le millimoli di acido carbossilico per 100 g di resina determinate dalla misurazione IR mediante il metodo di riflessione con diffusione, in condizioni nelle quali la polvere di KBr e la polvere di resina vengono mescolate in modo omogeneo tra loro con un rapporto di 95:5. Il metodo IR di riflessione con diffusione rende possibile rilevare selettivamente i dati in prossimità delle superfici dei granuli e, quindi

determinare la quantità dell'acido carbossilico nell'involucro dei granuli.

[Preparazione della resina acrilica]

I granuli di resina acrilica usati nella presente invenzione dovranno avere un diametro del singolo granulo che sia adatto per il plastisol, ossia, dovranno avere un diametro del singolo granulo compreso tra 0,1 e 10 μm , in particolare compreso tra 0,2 e 5 μm e vengono ottenuti mediante metodo di polimerizzazione in emulsione, mediante metodo di polimerizzazione con semina di semi in emulsione, mediante metodo di polimerizzazione in sospensione fine oppure mediante metodo di polimerizzazione con semina di semi in sospensione fine.

Usualmente, un monomero viene emulsionato oppure viene posto in sospensione sotto forma di fase oleosa in acqua e viene fatto polimerizzare in presenza di un iniziatore della polimerizzazione. Il mezzo acquoso dovrà venire usato in una quantità compresa tra 0,6 e 3,5 volte in peso e, in particolare, in una quantità compresa tra 0,9 e 2,5 volte in peso rispetto alla quantità totale del componente monomero.

Nella polimerizzazione in emulsione, il monomero viene solubilizzato in una micella di

tensioattivo e la polimerizzazione viene effettuata usando un iniziatore di polimerizzazione solubile in acqua. I granuli di emulsione ottenuti hanno diametri usualmente compresi tra 0,01 e 0,2 μm , che vengono regolati a un diametro del granulo desiderato in combinazione con il metodo di polimerizzazione con semina di semi.

Si desidera che il tensioattivo venga usato in una quantità compresa tra 0,5 e 5 parti in peso per 100 parti in peso del monomero.

Il metodo di polimerizzazione in emulsione è efficace quando il monomero ha una bassa viscosità.

Nel metodo di polimerizzazione in sospensione fine, la quantità del tensioattivo viene controllata in modo che sia inferiore ad una concentrazione di micelle critica e si sottopongono al trattamento di omogeneizzazione il monomero, l'acqua, un iniziatore di polimerizzazione solubile nel monomero, una sostanza ausiliaria della polimerizzazione e, se necessario, un agente stabilizzante della sospensione, con applicazione di una notevole sollecitazione di taglio per preparare una sospensione fine nella quale la fase oleosa sia costituita da particelle di diametro compreso tra 0,2 e 5 μm , detta sospensione fine venendo quindi

trasferita in un recipiente di polimerizzazione per effettuare la polimerizzazione sotto agitazione.

Usualmente, si effettua il trattamento di omogeneizzazione usando una pompa ad alta pressione, a stadio singolo oppure a due stadi, un miscelatore-omogeneizzatore, un miscelatore con perni a spirale, un mulino colloidale, un agitatore del tipo a vibrazione oppure un omogeneizzatore nel quale si effettua una iniezione ad alta pressione da un ugello oppure da un orifizio oppure nel quale si usano ultrasuoni. Il metodo di polimerizzazione in sospensione fine, può venire adottato anche quando il monomero è viscoso, poichè la granulazione fine viene realizzata energicamente sotto l'applicazione di una notevole forza di taglio.

Si desidera che il tensioattivo venga impiegato, usualmente, in una quantità compresa tra 0,1 e 5 parti in peso per 100 parti in peso del componente monomero.

Il metodo di polimerizzazione con semina di semi, oltre a venire usato per regolare il diametro dei granuli come descritto sopra, è efficace nel regolare la parte interna che è costituita principalmente da un estere (met)acrilico e per regolare granuli cuore/involucro aventi un involucro

che contiene gruppi polari ad una concentrazione elevata. Si è già detto che i granuli cuore/involucro impediscono che granuli si infiltrino nel plastificante e compromettano notevolmente l'eccellente durata di conservazione in vaso aperto senza compromettere le caratteristiche di formazione di gel durante la conservazione del plastisol/

Usando i granuli polimerizzati emulsionati oppure in sospensione fine come semi, si effettua la polimerizzazione aggiungendo il monomero, l'iniziatore della polimerizzazione e il tensioattivo in adatte quantità, a porzioni, in modo discontinuo oppure in modo continuo. Si effettua la polimerizzazione regolando l'ambiente della reazione in modo che non si formino nuovi granuli durante la polimerizzazione con semina di semi. Nel regolare i granuli cuore/involucro, si adotta un metodo di alimentazione del monomero, per esempio un metodo di alimentazione di una polvere oppure un metodo di alimentazione a stadi successivi in modo da fare aumentare la concentrazione del monomero contenente gruppi polari nel monomero durante il progredire della polimerizzazione allo scopo di eliminare una separazione nella composizione del polimero sull'interfaccia cuore/involucro. Quando

la composizione del polimero presenta una separazione sull'interfaccia cuore/involucro, la resistenza meccanica del gel e le caratteristiche antiscorrimento tendono a peggiorare e questo fenomeno, tuttavia, non si manifesta più quando ci si può aspettare una sufficiente reticolazione.

Nel metodo di polimerizzazione in emulsione o in sospensione fine usuale, i granuli cuore/involucro possono venire regolati facilmente regolando opportunamente il coefficiente di distribuzione del monomero contenente gruppi polari tra il monomero che forma una fase oleosa all'atto della polimerizzazione in emulsione o in sospensione fine e il mezzo acquoso (fase acquosa).

In pratica, il coefficiente di distribuzione di 0,5 - 3,0 e in modo particolarmente preferibile di 1,0 - 2,5 è efficace nel regolare i granuli cuore/involucro. Quando il coefficiente di distribuzione supera l'intervallo di valori indicato sopra, il monomero contenente i gruppi polari è uniformemente distribuito nei granuli di polimero. Quando il coefficiente di distribuzione è inferiore all'intervallo indicato sopra, il monomero che contiene gruppi polari tende a formare un omopolimero nella fase acquosa. Quando il coefficiente di

distribuzione è nell'intervallo di valori indicato sopra, il monomero contenente gruppi polari si accumula in prossimità dei nuclei più esterni dei granuli e la polimerizzazione procede formando le porzioni di involucro.

Quando il monomero contenente gruppi polari viene sciolto nella fase oleosa e nella fase acquosa mantenendo equilibrio, il coefficiente di distribuzione indica un rapporto di concentrazione dei monomeri contenenti gruppi polari in queste due soluzioni. Quando la concentrazione del monomero contenente gruppi polari nella fase oleosa viene indicata con C_1 e la concentrazione del monomero contenente gruppi polari nella fase acquosa viene indicata con C_2 , il coefficiente di distribuzione è espresso da C_1/C_2 . E' noto che il coefficiente di distribuzione, usualmente, non dipende molto dalla concentrazione.

Per esempio, il coefficiente di distribuzione dell'acido acrilico in un sistema metil metacrilato/acqua è circa 1,5. I granuli cuore/involucro aventi una porzione di involucro di acido acrilico possono venire ottenuti facilmente mediante la polimerizzazione in emulsione oppure in sospensione fine di una miscela di metil metacrilato e di un

monomero dell'acido acrilico.

D'altro canto, il coefficiente di distribuzione dell'acido metacrilico nel sistema metil metacrilato/acqua è circa 6,3. In questo caso, si ottengono granuli che hanno l'acido metacrilico uniformemente distribuito in essi. In questo caso, inoltre, il metodo di polimerizzazione con semina di semi, usualmente, viene impiegato per preparare i granuli cuore/involucro. Inoltre è possibile effettuare la polimerizzazione aggiungendo una base alla fase acquosa oppure aggiungendo un monomero alla fase oleosa per fare diminuire il coefficiente di distribuzione dello stirene o simili nella fase oleosa.

Inoltre, il coefficiente di distribuzione di acido itaconico nel sistema metil metacrilato/acqua è circa 0,3. In questo caso, si preparano i granuli cuore/involucro effettuando la polimerizzazione mentre si fa aumentare il coefficiente di distribuzione aggiungendo un sale oppure un acido, come elettrolita, alla fase acquosa.

Si possono preparare i granuli cuore/involucro anche mediante il metodo di saponificazione, nel quale i granuli costituiti principalmente da un estere (met)acrilico, vengono regolati mediante la

polimerizzazione in emulsione, la polimerizzazione con semina di semi in emulsione, la polimerizzazione in sospensione fine oppure la polimerizzazione con semina di semi in sospensione fine, l'estere viene idrolizzato in un mezzo acquoso mediante l'azione di un acido o di una base e si introducono gruppi carbossilici nello strato superficiale dei granuli.

Inoltre, è consentibile rivestire le superfici dei granuli con un polimero contenente gruppi polari preparando granuli costituiti principalmente da un estere (met)acrilico mediante polimerizzazione in emulsione, polimerizzazione con semina di semi in emulsione, polimerizzazione in sospensione fine oppure polimerizzazione con semina di semi in sospensione fine e aggiungendo un polimero solubile in acqua che contiene un gruppo polare ad un mezzo acquoso dopo di che si effettua un essiccamento a spruzzo. Tuttavia, in questo caso, i granuli principali coagulano saldamente e i granuli secondari che si ottengono non sono uniformemente dispersi nel plastificante. Pertanto, è necessario un ulteriore intervento per regolare il plastisol.

Come iniziatore di polimerizzazione, si possono impiegare, a seconda del metodo di polimerizzazione, composti azoici, per esempio azoisobutirronitrile,

azobismetil isobutirrato, azobiscicloesano carbonitrile e azobis-2,4-dimetilvaleronitrile; idroperossidi come idroperossido di cumene e t-butil idroperossido; dialchil perossidi come di-t-butil perossido, dicumil perossido; diacil perossidi come benzoil perossido e lauroil perossido; perossi-esteri per esempio t-butil perossipivalato, t-butilperossilaurato e di-t-butildiperossifuralato; perossidi di chetoni per esempio perossido di metil etil chetone e simili; perossidicarbonati, per esempio diisopropilperossi dicarbonato e simili; persolfati per esempio persolfato di ammonio e persolfato di potassio; e perossidi inorganici come per esempio perossido di idrogeno e simili. Inoltre, si può usare l'iniziatore di polimerizzazione di un perossido come iniziatore a bassa temperatura di un sistema-redox, usandolo in combinazione con un adatto riducente. Inoltre, è possibile usare una combinazione di una radiazione ionizzante, per esempio raggi- γ , raggi di elettroni accelerati oppure raggi ultravioletti e svariati agenti sensibilizzanti. L'iniziatore di polimerizzazione dovrà venire usato in una quantità compresa tra 0,01 e 3 parti in peso per 100 parti in peso del monomero.

Come tensioattivi si possono impiegare tensio-

attivi anionici come alchil-solfati, per esempio lauril solfato di sodio e miristil-solfato di sodio; alchilallil-solfonati come dodecilbenzensolfonato di sodio e simili; alchilsolfosuccinati, per esempio diottil-solfosuccinato di sodio e diesil-solfosuccinato di sodio; sali di acidi grassi per esempio stearato di potassio e simili; alchil-fosfati; poliossietilene alchil etere solfati, e sali di acil-sarcosina; e anche tensioattivi non ionici per esempio esteri di acidi grassi del sorbitano come sorbitan-monolaurato e sorbitan-monostearato; esteri di acidi grassi della glicerina; esteri di acidi grassi del poliossietilen sorbitano; poliossietilen-alchil-eteri, esteri di acidi grassi del polietilenglicol e poliossietilen-polioossipropilen-alchil-eteri, che erano noti fino ad ora.

Come stabilizzanti della sospensione, si possono usare composti sintetici di peso molecolare elevato, per esempio alcol polivinilico, polivinil acetato parzialmente saponificato, acido poliacrilico, acido polimetacrilico, polivinil pirrolidone e polimetacrilammide, composti naturali di peso molecolare elevato, per esempio gelatina, gomma adragante, amido e derivati della cellulosa come metil cellulosa, e polveri fini inorganiche che

sono scarsamente solubili in acqua, per esempio solfato di bario, solfato di calcio, carbonato di bario, carbonato di magnesio, fosfato di calcio, talco, bentonite e simile.

Altre sostanze ausiliarie della polimerizzazione possono essere alcoli superiori come alcol cetilico e alcol laurilico; acidi grassi superiori oppure loro esteri, come acido laurico, acido palmitico e acido stearico, idrocarburi aromatici; idrocarburi alifatici superiori; e sali inorganici come cloruro di sodio, cloruro di potassio, solfato di sodio e bicarbonato di sodio. Allo scopo di regolare il peso molecolare del polimero, inoltre, si impiega un agente di regolazione della polimerizzazione per esempio mercaptani come 1-butan tiolo, tiofenolo, etil mercaptoacetato, 2-mercapto etanolo, 2-naftalen tiolo, n-dodecil mercaptano e t-dodecil mercaptano, disolfuri come diisopropil-xantogen disolfuro e simili, e diazotio eteri.

Si effettua la reazione di polimerizzazione citata sopra nelle condizioni nelle quali non è presente ossigeno, che è sostituito da un gas inerte, ad una temperatura di 25°C - 100°C e in particolare di 40 - 85°C sotto agitazione.

[Metodo per rendere granuli di resina acrilica parzialmente insolubili in THF]

Nel plastisol della presente invenzione che viene usato, in particolare, per la sigillatura di coperchi, i granuli di resina acrilica dovranno essere insolubili in THF in misura di 5 - 80% in peso e preferibilmente in misura di 10 - 60% in peso. Quando la porzione insolubile è inferiore a 5% in peso, l'articolo stampato non presenta una sufficiente resistenza nei confronti del cedimento del carico. Quando la porzione insolubile supera 80% in peso, d'altro canto, l'articolo stampato diventa duro e le caratteristiche di sigillatura del coperchio peggiorano. I metodi che seguono vengono usati per realizzare la porzione insolubile.

Secondo un primo metodo, un monomero oppure un oligomero che provoca la reazione di reticolazione è presente nella composizione di polimero.

1. Impiego di un monomero polifunzionale.

Divinil-benzene, trivinil-benzene;

Monomero oppure oligomero avente due o più gruppi acrililoilici oppure gruppi metacrililoilici in corrispondenza delle porzioni terminali delle moleco-

le oppure in corrispondenza delle catene laterali,
che viene impiegato usualmente per vernici acriliche che induriscono per azione dei raggi ultravioletti e per azione di EB;

Poliolo poliacrilato;

Poliolo poliacrilato modificato;

Epossiacrilato;

Uretano acrilato;

Poliestere acrilato;

Allilato polifunzionale che è un prodotto di condensazione di un acido organico poliossidrilico e di alcol allilico.

I granuli di resina acrilica aventi una porzione insolubile in THF vengono preparati effettuando la polimerizzazione mediante miscelazione del monomero polifunzionale indicato sopra nel monomero acrilico.

2. Quando si fa polimerizzare un (met)acrilato avente un gruppo epossidico, i granuli di resina aventi un componente di gel insolubile in solvente, vengono sintetizzati a seconda delle condizioni anche senza miscelazione del vinile polifunzionale. Ciò avviene per il fatto che la reazione viene realizzata tra i gruppi epossidici. Quando, per esempio, si impiega un iniziatore redox come iniziatore di

polimerizzazione, si considera che il composto usato come riducente favorisca la scissione dell'anello del gruppo epossidico.

La composizione granulare di resina acrilica può venire isolata da un'emulsione preparata secondo la presente invenzione adottando un metodo usuale di essiccamento di resine di vinil cloruro per plastisol. Tra gli esempi di metodi di essiccamento sono compresi metodi di essiccamento a spruzzo nei quali si impiega un disco ruotante con molte palette, un disco ruotante oppure un ugello, un metodo di essiccamento della composizione di resina acrilica mediante disidratazione centrifuga tramite la distruzione mediante coagulazione dell'emulsione con un sale inorganico oppure con alcol e il metodo di disidratazione diretta dell'emulsione mediante filtrazione. Inoltre, se necessario, si può effettuare la polverizzazione usando un mulino a martelli oppure un mulino a perni.

[Plastificante]

Come plastificante, si impiegano esteri di acidi bibasici oppure di acidi polibasici aromatici per esempio acido ftalico e simili; esteri di acidi bibasici oppure polibasici alifati; esteri dell'acido fosforico; esteri di acidi idrossi-carbossilici

poliossidrilici; esteri di alcoli poliossidrilici; oppure un olio epossidato, che sono adatti per la resina acrilica.

Il principale componente del plastificante che è contenuto in una quantità di 60% o più nel plastificante dovrà avere un peso molecolare compreso tra 220 e 420 ed un parametro di solubilità (valore SP) di 7,9 fino a 10,0. In questo caso, il parametro di solubilità (valore SP) è un valore che è ampiamente usato per valutare approssimativamente la compatibilità delle sostanze. Il valore SP indica metà potenza della densità di energia accumulata e rappresenta il grado del legame di idrogeno di sostanze come definito in J. Brandrup et al., Polymer Handbook, 1967, capitolo 4. Quanto maggiore è il grado di legame di idrogeno, tanto maggiore è il valore SP.

Come acido aromatico che costituisce il plastificante, si può usare acido ftalico e come acido carbossilico alifatico si possono usare acido adipico, acido azelaico oppure acido sebacico. Inoltre, come acido idrossicarbossilico, si può usare acido glicolico. Come gruppo alchilico nell'estere, si usa un gruppo alchilico inferiore per esempio etile, propile oppure butile. All'interno di un

intervallo che soddisfa il peso molecolare citato sopra, si può usare inoltre un gruppo alchilico superiore come il gruppo isodecile, il gruppo ottile (gruppo etilesile) oppure un gruppo aralchilico come il gruppo benzile oppure il gruppo cresile.

Tra gli esempi pratici sono compresi dietil ftalato, dibutil ftalato, butil benzil ftalato, acetil tributil citrato, butil ftalil butil glicolato, diottil adipato e diottil ftalato.

Il rapporto in peso tra i granuli di resina acrilica e il plastificante dovrà essere tale da ottenere una sufficiente fluidità durante il rivestimento e lo stampaggio e tale da ottenere sufficienti proprietà fisiche durante la formazione del gel. In generale, la quantità di plastificante dovrà essere compresa tra 50 e 120 parti in peso e, in particolare, tra 60 e 100 parti in peso per 100 parti in peso di resina acrilica granulare.

Preferibilmente, in particolare, si può usare un plastificante di estere citrico e/o glicol estere per realizzare lo scopo della presente invenzione.

Esempi di plastificanti sono i seguenti:

Esteri dell'acido citrico

Trietil citrato, tributil citrato, acetiltriethyl citrato, acetiltributil citrato, acetiltri-2- etil

esil citrato, acetil-n-ottildecil citrato, distearil citrato, tristearil citrato, e simili.

Glicol esteri:

Etilftaliletil glicolato, metilftaliletil glicolato, butilftalilbutil glicolato, e simili

Tra gli esempi utili dei suddetti plastificanti sono compresi trietil citrato, acetiltriethyl citrato, acetiltributil citrato, etilftaliletil glicolato e butilftalilbutil glicolato.

[Agente reticolante]

Come agente reticolante presente nel plastificante si usa un componente resina che è reattivo nei confronti di gruppi funzionali presenti nella resina acrilica e che è almeno parzialmente solubile nel plastificante. Si usa una resina avente un gruppo amminico, un gruppo ossidrilico, un gruppo epossidico per il gruppo carbossile della resina acrilica, si usa una resina avente un gruppo carbossilico, un gruppo epossidico, un gruppo metilolico oppure un gruppo metilolico eterificato per il gruppo ossidrilico; si usa una resina avente un gruppo carbossilico, un gruppo ossidrilico, un gruppo amminico, un gruppo metilolico oppure un gruppo metilolico eterificato per il gruppo epossidico; e si

usa una resina avente un gruppo carbossilico, un gruppo ossidrilico, un gruppo epossidico, un gruppo metilolico e un gruppo metilolico eterificato per il gruppo metilolico e per il gruppo metilolico eterificato.

Come componente di resina indurente, si usano preferibilmente una resina epossidica, una poliammina modificata oppure non modificata, una poliammideammina modificata oppure non modificata e una resina amminica metilolata oppure etere-metilolata. Esse possono venire usate da sole oppure in combinazione di parecchi tipi. Oppure, esse possono venire usate in combinazione con altre sostanze ausiliarie dell'indurimento e con altri catalizzatori di indurimento.

La resina epossidica dovrà avere due o più gruppi epossidici presenti nella molecola. Esempi adatti sono descritti qui di seguito.

Tra le resine epossidiche tipo bisfenolo-A sono comprese quelle indicate nella tabella 2 che segue.

TABELLA 2

		Equivalente epossidico	Peso molecolare
		(EEW)	medio numerico (Mn)
Epicote	828	185	355
Epicote	834	250	470
Epicote	1001	500	1000
Epicote	1004	900	1400
Epicote	1007	2000	2900
Epicote	1009	3000	3750
Epicote	1010	--	5100

Tra le resine epossidiche tipo bisfenolo F sono comprese quelle riportate nella tabella 3 che segue.

TABELLA 3

		Equivalente epossidico	Peso molecolare
		(EEW)	medio numerico (Mn)
Epicote	806	170	--
Epicote	4001P	--	930
Epicote	4004P	--	1630
Epicote	4007P	--	3170
Epicote	4009P	--	--
Epicote	4010P	--	4650

Gli epicoti usati erano resine epossidiche fabbricate dalla Yuka Shell Epoxy Co., che, tuttavia, non sono in alcun modo limitate a quelle indicate sopra.

Tra le resine epossiche indicate sopra, quelle che sono utili per la presente invenzione sono resine epossidiche liquide aventi bassi pesi molecolari e aventi pesi molecolari medi numerici compresi tra 250 e 1000 e, in particolare, tra 300 e 700.

Come poliammina modificata, si può usare un composto alifatico, aliciclico oppure aromatico avente molti gruppi amminici primari, secondari oppure terziari nelle molecole, che soddisfa le condizioni indicate sopra. Tra gli esempi sono compresi polialchilene poliammina, polietilenimmina, polivinilammina oppure loro prodotti modificati con acidi grassi, con colofonia, resine fenoliche oppure resine epossidiche. Si preferisce un prodotto modificato dal punto di vista della solubilità nel plastificante.

Come poliammidoammina modificata, si impiega una poliammide alifatica di basso peso molecolare avente molti gruppi amminici primari, secondari oppure terziari nella molecola, per esempio un prodotto di reazione di un dimero di un acido grasso (acido dimero) e di diammine oppure della poliammina. Si può anche usare un loro prodotto modificato con acidi grassi, colofonia, resina fenolica oppure resina epossidica. Si desidera un prodotto modificato dal

punto di vista della solubilità nel plastificante.

Come resina amminica metilolata oppure etere-metilolata, si possono esemplificare resine ureiche, resine melamminiche e resine benzoguanamminiche aventi molti gruppi metilolici nella molecola. Si ottengono le resine di eteri eterificando il gruppo metilolico delle resine indicate sopra con alcoli per esempio etanolo oppure butanolo.

Il rapporto in peso tra i granuli di resina acrilica e l'agente reticolante varia a seconda della concentrazione di gruppi funzionali che partecipano alla reazione di reticolazione, ma, in generale, dovrà essere tale che la quantità dell'agente reticolante sia compresa tra 1 e 30 parti in peso e, in particolare, tra 2 e 20 parti in peso per 100 parti in peso dei granuli di resina acrilica. Quando la quantità dell'agente reticolante diventa più piccola rispetto all'intervallo di valori indicato sopra, il grado di reticolazione dei granuli di resina acrilica diminuisce in modo che non si ottengono caratteristiche antiscorrimento in misura sufficiente. Quando la quantità dell'agente reticolante diventa superiore all'intervallo di valori indicato sopra, d'altro canto, la fluidità diminuisce durante il rivestimento e durante lo

stampaggio, oppure la durezza del prodotto gelificato diventa così elevata che non si hanno più caratteristiche di ammortizzamento elastico e di morbidezza.

Secondo una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, si impiegano le resine epossidiche tipo bisfenolo A e/o tipo bisfenolo F in una quantità compresa tra 0,1 e 10 parti in peso e, in particolare, in una quantità compresa tra 0,3 e 10 parti in peso per 100 parti in peso dei granuli di resina acrilica e si mescola la resina indurente epossidica per esempio una poliammina modificata oppure non modificata, una resina amminica metilolata oppure etere-metilolata; oppure una poli-ammidomina modificata oppure non modificata, in una quantità di 0,1 - 15 parti in peso e, preferibilmente di 0,3 - 10 parti in peso per 100 parti in peso di granuli di resina acrilica, allo scopo di ottenere resistenza nei confronti del cedimento sotto carico e allo scopo di ottenere caratteristiche di ammortizzamento elastico sufficientemente elevate.

Si può mescolare il plastisol con qualsiasi agente di miscelazione ampiamente noto per esempio una carica, un colorante, uno stabilizzante termico,

un agente di rigonfiamento, un antiossidante, una sostanza che fa aumentare la viscosità, una sostanza che fa diminuire la viscosità e una sostanza che assorbe ossigeno secondo una qualsiasi composizione nota.

[Applicazioni]

La composizione plastisol di resina acrilica della presente invenzione ha eccellenti caratteristiche di durata in vaso aperto e eccellenti caratteristiche di formazione di gel, e così il rivestimento ottenuto oppure l'articolo stampato ottenuto presenta eccellenti caratteristiche anti-scorrimento. Pertanto, la composizione plastisol di resina acrilica della presente invenzione può venire usata per svariate applicazioni per le quali fino ad ora è stato impiegato ampiamente plastisol PVC, per esempio confezionamenti oppure guarnizioni, prodotti ornamentali per interni, giocattoli, articoli per uso giornaliero, articoli di diverso tipo, diversi rivestimenti, diversi confezionamenti, formazione di pellicole e di fogli oppure rivestimento di pellicole e di fogli.

Si effettua lo stampaggio usando mezzi come per esempio formatura a rigetto, formatura con rotazione, formatura con versatura oppure formatura per

immersione. Si effettua il rivestimento adottando un metodo di spalmatura, un metodo di immersione, un metodo di rivestimento con rotazione, un metodo di rivestimento con rotocalco, un metodo di rivestimento a spruzzo oppure un metodo di rivestimento con setaccio. Il plastisol di resina acrilica della presente invenzione è particolarmente utile per la formatura, che si basa sul metodo di rivestimento con rotazione, di guarnizioni oppure di rivestimenti interni per sigillare diversi contenitori e chiusure di contenitori.

La composizione plastisol di resina acrilica della presente invenzione, usualmente, dovrà avere una viscosità compresa tra 0,5 e 1000 poise a temperatura ambiente allo scopo di realizzare lavorabilità nel momento di rivestimento e di stampaggio e dovrà avere una durezza (JIS-A) durante la formazione di gel compresa tra 15 e 75, quando viene usata per formare guarnizioni e rivestimenti interni di sigillatura come descritto sopra, sebbene la durezza possa variare a seconda delle applicazioni.

Il plastisol può venire fatto indurire facilmente mediante riscaldamento ad una temperatura compresa tra 100°C e 230°C.

ESEMPI

La presente invenzione verrà ora descritta dettagliatamente per mezzo di esempi di realizzazione.

Le misurazioni effettuate negli esempi di realizzazione sono state effettuate come descritto qui di seguito.

[Valutazione della durata di conservazione in vaso aperto]

Si è valutata la durata di conservazione in vaso aperto del plastisol misurando la viscosità con il trascorrere del tempo. Si è conservato il plastisol a 25°C e si è misurata la sua viscosità usando un viscosimetro Brookfield, rotore N. 4, nelle condizioni di 6 giri/minuto a 25°C. I granuli presenti nel plastisol, spesso, possono venire fatti coagulare in modo morbido presentando una viscosità apparentemente aumentata. Pertanto, il campione è stato sottoposto ad agitazione prima di misurarne la viscosità.

Come indicazione della durata di conservazione in vaso aperto si è usato il numero di giorni di conservazione nel momento in cui la viscosità ha superato 1000 poise. Per preparare un plastisol praticamente utile, si desidera che la durata di

conservazione in vaso aperto sia superiore a 20 giorni. Si è misurata la viscosità fino a 4 settimane e le durate di conservazione in vaso aperto del plastisol le cui viscosità sono inferiori a 1000 poise anche dopo che sono trascorse 4 settimane sono state espresse come > 28 .

[Caratteristiche di formazione di gel]

Si è pesata la composizione plastisol acrilica, in una predeterminata quantità, su una bacinella di alluminio e si è riscaldato nelle condizioni di 220°C per 90 secondi per valutare lo stato del foglio gelificato. Le caratteristiche di formazione di gel sono state espresse nel modo seguente: ○ quando si è ottenuto un foglio morbido e costituito da un gel duro, △ quando si è ottenuto un foglio morbido ma avente una resistenza lievemente diminuita e X quando non si è ottenuto un foglio morbido.

[Esame delle caratteristiche antiscorrimento]

Si sono valutate le caratteristiche antiscorrimento misurando il cedimento sotto carico. Il cedimento sotto carico e le caratteristiche di scorrimento stabiliscono una relazione conflittuale reciproca e, quindi, le caratteristiche antiscorrimento del campione vengono valutate facilmente dal comportamento di cedimento

sotto carico. In pratica, si è preparato un provino avente una larghezza di 7 mm e uno spessore di circa 1 mm e lo si è bloccato tra due morsetti situati al di sopra e al di sotto ad una distanza di 20 mm. Quindi, si è applicata una deformazione di trazione di 50%, in modo istantaneo, e si è osservato il modo secondo il quale la sollecitazione subisce un rilassamento con il trascorrere del tempo, dal momento in cui si è applicata la deformazione al provino. Si è controllata la temperatura dell'ambiente nel quale è stato collocato il provino e si è effettuata la misurazione per circa un'ora ad una temperatura di 120°C.

Una sollecitazione di 0,1 secondi dopo l'applicazione della deformazione è stata considerata come sollecitazione iniziale σ_0 e una sollecitazione dopo un tempo t è stata considerata come σ_t , e il tempo t nel quale σ_t/σ_0 ($= 0,368$) è stato considerato come un tempo di rilassamento. Allo scopo di ottenere guarnizioni di sigillatura che possano venire usate come guarnizioni e come rivestimenti interni senza che si abbia una deformazione per scorrimento durante l'impiego ma mantenendo un eccellente caratteristica di sigillatura per prolungati periodi di tempo e conservando il

requisito di resistenza al calore, il tempo di rilassamento a 120°C deve essere almeno 10 minuti oppure più lungo. Per applicazioni nelle quali è richiesta resistenza nei confronti di un trattamento in storta, il tempo di rilassamento contro la sollecitazione deve essere un'ora oppure più lungo. La composizione di plastisol non è impiegabile come guarnizioni di sigillatura se essa si rompe durante la misurazione a 120°C per un'ora.

Negli esempi, si sono preparati fogli gelificati in condizioni di riscaldamento di 220°C per 90 secondi e si sono esaminati per stabilirne le caratteristiche antiscorrimento, a meno che non venga diversamente indicato.

[Esame delle caratteristiche di sigillatura]

Si è rivestito internamente un involucro per un coperchio bianco avente un diametro esterno di 66 mm con il plastisol acrilico e lo si è sottoposto a trattamento termico a 220°C per 90 secondi ottenendo così un rivestimento interno avente uno spessore di 1,3 mm in corrispondenza della porzione più bassa. Un flacone di vetro avente una capacità di 185 cc è stato riempito con acqua calda a 90°C in modo che lo spazio di testa fosse 10 cm, ed è stato sigillato con il coperchio bianco che era stato riscaldato

precedentemente con vapore acqueo in predeterminate condizioni di tenuta che hanno conferito 40% di deformazione per compressione al rivestimento interno. Quindi, per valutare le caratteristiche di sigillatura si sono preparati un provino per il confezionamento a caldo che era stato lasciato raffreddare, un provino sterilizzato con acqua calda trattato in acqua calda di 90°C per 30 minuti, e un provino per la prova in storta, trattato in storta a 120°C per 30 minuti. Si è effettuato il trattamento in storta usando una apparecchiatura per la lavorazione in storta del tipo conservato senza carico, ponendo la storta verticale e sotto una pressione di raffreddamento di 1,8 kgf/cm².

Si sono valutate le caratteristiche di sigillatura misurando il grado di diminuzione della pressione del campione a temperatura ambiente, usando un manometro da vuoto e osservando visivamente la porzione di rivestimento interno dopo che si è tirato via il coperchio. I coperchi che hanno presentato buone caratteristiche di sigillatura immediatamente dopo il trattamento termico sono stati esaminati per un mese. Tra i coperchi che si presentavano non in buone condizioni nel rivestimento interno erano compresi quelli nei quali una porzione a contatto con

la bocca del flacone era stata fluidificata mediante scorrimento in misura tale che la superficie metallica del coperchio poteva essere visibile e quelli nei quali il rivestimento interno era stato completamente rotto lungo la bocca del flacone consentendo che la superficie di metallo del coperchio venisse esposta. Il primo difetto viene espresso come scorrimento e il secondo difetto viene espresso come taglio.

[Porzione insolubile in THF]

La polvere di resina acrilica avente un peso di W_1 è stata introdotta nel matraccio di Erlenmayer e la porzione solubile in THF è stata estratta in THF sotto agitazione durante la notte a temperatura ambiente. Quindi si è effettuata la separazione solido-liquido usando una centrifuga. Dopo aver rimosso la soluzione surnatante, si è aggiunto THF per lavare la porzione insolubile in THF. Si è effettuata nuovamente la separazione solido-liquido, si è rimossa la soluzione surnatante, si è trasferita tutta la quantità della porzione insolubile in THF in un contenitore il cui peso era noto e si è effettuato un essiccamento sufficiente usando un'apparecchiatura di essiccamento sotto vuoto e, quindi, si è determinato il peso W_2

della porzione insolubile in THF. Si è calcolata la porzione insolubile in THF sulla base di $100 \frac{W_2}{W_1} \%$ in peso.

[Misurazione IR]

Effettuando una misurazione IR si è determinato che si sono formati oppure non si sono formati cuore/involucro. Si sono mescolate tra loro la polvere di resina acrilica e la polvere di KBr in un rapporto di 5:95, e si è polverizzata la miscela usando un apparecchio polverizzatore per ottenere un prodotto allo stato uniformemente disperso. La miscela è stata quindi divisa in due parti uguali. Una porzione è stata sottoposta a stampaggio applicando pressione per preparare compresse di KBr allo scopo di misurarne lo spettro di trasmissione. L'altra porzione è stata lasciata sotto forma di polvere ed è stata misurata per il suo spettro di riflessione di diffusione adottando il metodo di riflessione con diffusione. Nel metodo di riflessione con diffusione, i dati vengono ottenuti selettivamente a partire da una zona prossima alla strato superficiale dei granuli-campione e la misurazione della trasmissione aiuta ad ottenere un'analisi sul prodotto tal quale. Il confronto dei due spettri rende possibile giudicare facilmente se i granuli hanno una struttura

cuore/involucro oppure una struttura uniforme.

[Misurazione del diametro dei granuli]

Si è misurato il diametro dei granuli usando un'emulsione dopo aver fatto polimerizzare in acqua i granuli di resina acrilica. Si è considerato come diametro dei granuli medio il diametro medio trovato usando un analizzatore di classificazione del tipo a sedimentazione centrifuga.

[Misurazione del peso molecolare]

Si è trovato il peso molecolare della resina acrilica mediante analisi GPC (cromatografia di permeazione attraverso gel). Usando THF come solvente e usando una curva di taratura ottenuta da un campione di polistirene standard del quale è noto il peso molecolare, si è considerato come peso molecolare medio il peso molecolare medio numerico.

Esempio 1

95 parti in peso di un monomero di metilmetacrilato (MMA), 5 parti in peso di acido acrilico (AA), 0,2 parti in peso di t-butilperossipivalato, 2,3 parti in peso di un alcool laurilico, 1 parte in peso di un estere lauril-sodico dell'acido solforico e 122 parti in peso di acqua sono state caricate in un serbatoio di premiscelazione di acciaio inossidabile dotato di agitatore. Dopo aver ripetuto la degassificazione e la sostituzione dell'ossigeno con azoto, la miscela è stata sottoposta ad agitazione a temperatura ambiente per 20 minuti per formare goccioline liquide di una composizione di monomeri.

La miscela è stata quindi fatta passare attraverso ad un omogeneizzatore pressurizzato per formare goccioline liquide fini della composizione di monomeri aventi un diametro uniforme e quindi la miscela è stata introdotta in una autoclave di acciaio inossidabile degassificata dotata di un agitatore. La miscela è stata riscaldata a 60°C sotto agitazione ed è stata mantenuta a questa temperatura per 5 ore in modo da completare la reazione. La miscela è stata quindi essiccata a spruzzo ottenendo una polvere di resina acrilica.

La polvere di resina acrilica polimerizzata possedeva un diametro dei grani di $1,5\text{ }\mu\text{m}$ e un peso molecolare di 1.600.000. Dalla trasmissione determinata nella misurazione IR e dal confronto degli spettri di riflessione diffusi, è stato confermato che i grani parte centrale/involucro erano costituiti da un involucro prevalentemente di AA e da una parte centrale prevalentemente di MMA.

100 parti in peso della polvere di resina acrilica indicata sopra, 80 parti in peso di un acetiltributil-citrato (ATBC), 4 parti in peso di un Epikote 828 (resina epossidica del tipo bisfenolo A prodotta dal Yuka Shell Epoxy Co.), 3,5 parti in peso di Cymel 303 (resina melamminica prodotta dalla Mitsui Cyanamide Co.) e 0,2 parti in peso di catalizzatore 600 (catalizzatore di acido solfonico aromatico prodotto dalla Mitsui Cyanamide Co.) sono state caricate nel polverizzatore, sono state impastate tra di loro per 20 minuti e sono state private della schiuma sotto vuoto per 10 minuti in modo da preparare un plastisol acrilico tipo pasta.

In questo esempio, si è usato un agente reticolante che si è sciolto completamente nell'ATBC che era il plastificante.

Il plastisol acrilico preparato presentava una

durata a magazzino maggiore di 4 settimane e da questo plastisol si è preparata una pellicola gelificata morbida e tenace mediante riscaldamento a 220°C per 90 secondi. Nella prova antiscorrimento, si è osservato un tempo di cedimento di 43 minuti e non si è osservata alcuna rottura del campione durante il tempo di misurazione di 1 ora. Nella prova di sigillatura, si sono ottenuti risultati favorevoli nella prova di sigillatura a caldo e di sterilizzazione in acqua calda e non vi è stato alcun problema per quel che riguarda il grado di riduzione della pressione e lo stato del rivestimento interno anche dopo l'esame in tracce di 1 mese. Nella prova in storta tuttavia si è osservato lo sviluppo di fessure in profondità quando il coperchio è stato rimosso subito dopo la prova in storta.

Dai risultati delle prove di cui sopra, il plastisol acrilico dell'esempio era utile come composizione per sigillare i coperchi in settori come confezionamento a caldo e sterilizzazione in acqua calda.

Esempio di confronto 1

Si è preparata una polvere di un omopolimero di MMA nel medesimo modo descritto nell'esempio 1 e quindi si è preparato un plastisol acrilico da 100

parti in peso di una polvere di MMA, 80 parti in peso di ATBC, 4 parti in peso di Epikote 828, 3,5 parti in peso di Cymel 303, e 0,2 parti in peso del catalizzatore 600.

La polvere di MMA polimerizzata possedeva un diametro dei grani di $1,3 \mu\text{m}$ e un peso molecolare di 1.500.000.

Il plastisol acrilico preparato presentava una viscosità che improvvisamente è aumentata immediatamente dopo la sua preparazione e plastisol ritornava completamente nello stato di gel dopo che era trascorsa 1 settimana. La durata in vaso aperto era breve di circa 2 giorni. Per quel che riguarda la proprietà di gelificazione, si è ottenuto un foglio gelificato morbido e tenace però nella prova antiscorrimento si è osservato un tempo di rilassamento di 5 minuti e dopo 8 minuti si è osservata una rottura nel campione. Nella prova di sigillatura, si è ottenuta una buona proprietà di sigillatura immediatamente dopo la prova di confezionamento a caldo ma si è verificato uno scorrimento in misura notevole quando il coperchio è stato rimosso dopo 1 mese.

Quando non vi è alcun gruppo funzionale nei grani di resina acrilica come in questo esempio di

confronto, la durata in vaso aperto e la proprietà antiscorrimento sono entrambe insufficienti e non si ottiene una composizione di plastisol utile in pratica.

Esempio di confronto 2

Si è preparato un plastisol acrilico nel medesimo modo descritto nell'esempio 1 impiegando 100 parti in peso di una polvere di resina acrilica (copolimero MMA/AA) e 80 parti in peso di ATBC usato nell'esempio 1.

Il plastisol di questo esempio di confronto presentava una durata in vaso aperto maggiore di 4 settimane e da questo plastisol si è ottenuta una pellicola gelificata morbida e tenace che presentava una buona proprietà di gelificazione. Tuttavia il tempo di rilassamento era di 4 minuti, si è osservata una rottura del campione circa 4 minuti dopo la misurazione e la proprietà antiscorrimento era peggiore. Nella prova di sigillatura, si sono ottenuti i risultati uguali a quelli dell'esempio di confronto 1. Anche nella prova di confezionamento a caldo la proprietà di sigillatura non poteva venire garantita per prolungati periodi di tempo.

Quando non si usa alcun agente di reticolazione come in questo esempio di confronto, non si ottiene

una composizione di plastisol avente una proprietà antiscorrimento utile in pratica nonostante che i grani di resina acrilica abbiano un gruppo funzionale.

Esempio di confronto 3

Nell'esempio di confronto 3, si sono cambiati i componenti dell'agente di indurimento usati nell'esempio 1.

80 parti in peso di ATBC come plastificante, 4 parti in peso di Epikote 828, 3,5 parti in peso di un bisfenolo A 4-metilolato come agente di reticolazione sono stati mescolati in precedenza insieme impiegando un polverizzatore e sono stati quindi mescolati con 100 parti in peso di una polvere di resina acrilica (copolimero MMA/AA) come è stata usata nell'esempio 1, per preparare un plastisol acrilico. A causa della miscelazione preliminare del bisfenolo A 4-metilolato e di ATBC, il liquido è diventato torbido di colore bianco, si è formata una dispersione del bisfenolo A 4-metilolato e è stato confermato che il bisfenolo A 4-metilolato e il ATBC non erano compatibili l'uno con l'altro.

Durante la prova della proprietà antiscorrimento e della proprietà di sigillatura, il campione improvvisamente si è rotto durante la misurazione del

cedimento sotto carico dopo 5 minuti dall'inizio della misurazione. Anche nella prova delle proprietà di sigillatura, i risultati erano uguali a quelli degli esempi di confronto 1 e 2. Nella prova di confezionamento a caldo si è trovato che la proprietà di sigillatura non poteva venire garantita per prolungati periodi di tempo.

Come risultato si è trovato che quando l'agente di reticolazione e il plastificante non sono compatibili tra di loro, la reazione di reticolazione non ha avuto un decorso omogeneo e non si manifesta l'effetto dell'agente di reticolazione che è stato mescolato.

Esempio 2

Nell'esempio 2, si sono cambiati i componenti dell'agente di reticolazione dell'esempio 1.

80 parti in peso del ATBC come plastificante, e 4 parti in peso di Epikote 828, 2 parti in peso di Adekahardener 6302 e 0,5 parti in peso di Adekahardener EH252 sono stati mescolati in precedenza tra di loro e quindi sono stati mescolati con 100 parti in peso della polvere di resina acrilica (copolimero MMA/AA) dell'esempio 1 per preparare un plastisol acrilico. L'Adekahardener è un agente di reticolazione prodotto dalla Asahi Denka

Co., e 6302 è una poliammido ammina modificata e EH 252 è una poliammina alifatica modificata. Il prodotto Adekahardener 6302 non si è sciolto completamente in ATBC però il ATBC incolore e trasparente si è notevolmente colorato in un colore giallo rossiccio dovuto all'agente di reticolazione, e da ciò è stato confermato che l'agente di reticolazione era stato parzialmente solubilizzato nel plastificante.

Il plastisol acrilico così preparato presentava una viscosità lievemente grande ma la sua durata in vaso aperto era maggiore di 4 settimane e da questo plastisol si poteva ottenere mediante riscaldamento a 220°C per 90 secondi una pellicola gelificata morbida e tenace. Nella prova della proprietà antiscorrimento, si è osservato un tempo di rilassamento di 41 minuti e non si è osservata alcuna rottura del campione. Nella prova della proprietà di sigillatura, la pellicola resisteva alla prova di confezionamento a caldo e di sterilizzazione in acqua calda come nell'esempio 1 e non si sono avuti problemi anche dopo l'esame di tracce di 1 mese. Nella prova in storta tuttavia è stato confermato lo sviluppo di tagli in profondità quando il coperchio è stato rimosso subito dopo la prova in storta.

Dai risultati delle prove di cui sopra, si conferma che il plastisol acrilico dell'esempio era utile come composizione per sigillare coperchi in settori come confezionamento a caldo e sterilizzazione in acqua calda.

Esempio 3

Si è preparata una emulsione di grani di resina acrilica e quindi si è preparata una polvere di resina acrilica da una miscela di monomeri costituita da 95 parti in peso di MMA, 4,8 parti in peso di AA, e 0,2 parti in peso di divinil benzene (DVB) nel medesimo modo descritto nell'esempio 1.

I grani di resina acrilica preparati possedevano un diametro dei grani di 1,6 μm e un peso molecolare di 2.000.000 oppure superiore. Tramite la misurazione della porzione insolubile in THF è stato confermato che i grani di resina acrilica possedevano 24,1 % di un componente costituito da gel e tramite la misurazione IR è stato confermato che i grani possedevano una struttura nucleocentrale/involucro costituita da un involucro ricco in AA e da un nucleo di MMA.

80 parti in peso di butilbenzil-ftalato (BBP), 4 parti in peso di un Epikote 806 (resina epossidica del tipo bisfenolo F prodotta dal Yuka Shell Epoxy

Co.), 4 parti in peso di Cymel 303 e 0,2 parti in peso di catalizzatore 600 sono state mescolate in precedenza tra di loro impiegando un polverizzatore e a questa miscela si sono aggiunte gradualmente 100 parti in peso della polvere di resina acrilica preparata in precedenza e quindi si è effettuata una polverizzazione per 20 minuti e sono state private della schiuma sotto vuoto per 10 minuti in modo da preparare un plastisol acrilico.

Il plastisol acrilico di questo esempio presentava una durata in vaso aperto maggiore di 4 settimane e da questo plastisol si poteva ottenere una pellicola gelificata morbida e tenace mediante riscaldamento a 220°C per 90 secondi. Nella prova della proprietà antiscorrimento, si è osservato un tempo di rilassamento maggiore di 1 ora e non si è osservata alcuna rottura del campione. Nella prova della proprietà di sigillatura, il plastisol acrilico resisteva alla lavorazione in storta e anche alla prova di confezionamento a caldo e di sterilizzazione in acqua calda e presentava eccellenti proprietà di sigillatura anche dopo l'esame di tracce di 1 mese.

Dai risultati delle prove di cui sopra, si conferma che il plastisol acrilico dell'esempio era utile come composizione per la sigillatura di

coperchi in settori come confezionamento a caldo, sterilizzazione in acqua calda e lavorazione in storta.

Esempio 4

Si è preparata una emulsione di grani di resina acrilica e quindi si è preparata una polvere di resina acrilica da una miscela di monomeri costituita da 95 parti in peso di MMA e da 5 parti in peso di glicidilmetacrilico (GMA) nel medesimo modo descritto nell'esempio 1.

I grani di resina acrilica preparati possedevano un diametro dei grani di 1,8 μm e un peso molecolare di 1.800.000. E' stato confermato mediante la misurazione della porzione insolubile in THF che i grani di resina acrilica possedevano 12,5 % di un componente costituito da gel. Tramite la misurazione IR è stato confermato che la concentrazione in GMA nello spettro di riflessione diffuso era leggermente più elevata rispetto alla concentrazione di GMA nello spettro di trasmissione però questa non risultava essere una differenza netta.

80 parti in peso di ATBC, 4 parti in peso di un Epikote 828 , 3 parti in peso di Cymel 303, 0,2 parti in peso di catalizzatore 600 e 3 parti in peso di TiO_2 sono state mescolate in precedenza tra di loro

impiegando un polverizzatore e a questa miscela si sono aggiunte gradualmente 100 parti in peso della polvere di resina acrilica preparata in precedenza e quindi si è effettuata una polverizzazione per 20 minuti e si è eliminata la schiuma sotto vuoto per 10 minuti in modo da preparare un plastisol acrilico.

I grani di resina acrilica di questo esempio non presentavano una struttura netta nucleocentrale/involucro, però presentavano una viscosità particolarmente stabile a causa dell'impiego dell'ATBC. Il plastisol acrilico di questo esempio presentava una durata in vaso aperto maggiore di 4 settimane e in particolare maggiore di 2 mesi. Si è ottenuta una pellicola gelificata morbida e tenace mediante riscaldamento a 220°C per 90 secondi. Nella prova della proprietà antiscorrimento, si è osservato un tempo di rilassamento maggiore di 1 ora e non si è osservata alcuna rottura nel campione. Nella prova della proprietà di sigillatura, il plastisol acrilico resisteva alla lavorazione in storta e anche alla prova di confezionamento a caldo e di sterilizzazione in acqua calda e presentava eccellenti proprietà di sigillatura anche dopo l'esame in tracce di 1 mese.

Dai risultati delle prove di cui sopra, si

conferma che il plastisol acrilico dell'esempio era utile come composizione per la sigillatura di coperchi in settori come confezionamento a caldo, sterilizzazione in acqua calda e lavorazione in storta.

Quando la polvere di resina acrilica dell'esempio 4 è stata usata in combinazione con un plastificante costituito da un estere dell'acido ftalico come BBP, la durata in vaso aperto era minore di 20 giorni e non si è ottenuta una composizione di plastisol utile in pratica.

Esempio 5

Si è preparata una emulsione di grani di resina acrilica e quindi si è preparata una polvere di resina acrilica da una miscela di monomeri costituita da 95 parti in peso di MMA, 5 parti in peso di GMA, 1 parte in peso di AA, e 0,2 parti in peso di etilenglicol-dimetacrilato (EGDMA) nel medesimo modo descritto nell'esempio 1.

I grani di resina acrilica preparati possedevano un diametro dei grani di 1,5 μm e un peso molecolare di 2.000.000 oppure superiore. Tramite la misurazione della porzione insolubile in THF è stato confermato che i grani di resina acrilica possedevano 38,1 % di un componente costituito da gel. Tramite la

misurazione IR è stato confermato che i grani possedevano una struttura nucleocentrale/involucro in cui AA era concentrato nello strato superficiale dei grani.

80 parti in peso di butilbenzil-ftalato (BBP), 4 parti in peso di un Epikote 828, 4 parti in peso di Cymel 303 e 0,2 parti in peso di catalizzatore 600 sono state mescolate in precedenza tra di loro impiegando un polverizzatore e a questa miscela si sono aggiunte gradualmente 100 parti in peso della polvere di resina acrilica preparata in precedenza e quindi si è effettuata una polverizzazione per 20 minuti e si è eliminata la schiuma sotto vuoto per 10 minuti in modo da preparare un plastisol acrilico.

I grani di resina acrilica di questo esempio presentavano una durata in vaso aperto maggiore di 4 settimane e da questi grani si poteva ottenere una pellicola gelificata morbida e tenace mediante riscaldamento a 220°C per 90 secondi. Nella prova della proprietà antiscorrimento, si è osservato un tempo di rilassamento maggiore di 1 ora e non si è osservata alcuna rottura nel campione. Nella prova della proprietà di sigillatura, il plastisol acrilico resisteva alla lavorazione in storta e anche alla prova di confezionamento a caldo e di sterilizzazione

in acqua calda e presentava eccellenti proprietà di sigillatura anche dopo l'esame di tracce di 1 mese.

Il plastisol acrilico di questo esempio resisteva alla prova in storta così drastica come una pressione di raffreddamento di $2,4 \text{ kgf/cm}^2$ e presentava eccellenti proprietà di sigillatura. Ciò dimostra che il rivestimento interno resisteva anche ad un carico di compressione grande durante la lavorazione in storta.

Dai risultati delle prove di cui sopra risulta che il plastisol acrilico dell'esempio era utile come composizione per la sigillatura di coperchi in campi come confezionamento a caldo, sterilizzazione in acqua calda e trattamento in storta.

Esempi da 6 a 13 e esempi di confronto da 4 a 11

negli esempi da 6 a 13 e negli esempi di confronto da 4 a 11, si sono preparate composizioni di plastisol cambiando i grani di resina acrilica, i plastificanti e gli agenti reticolanti in modo da valutare la durata in vaso aperto, le proprietà di gelificazione, le proprietà antiscorrimento e le proprietà di sigillatura. La tabella X riporta dettagli relativi alle resine, ai plastificanti e agli agenti di reticolazione usati negli esempi e negli esempi di confronto e i risultati di una

valutazione relativa alla durata in vaso aperto e alle proprietà di gelificazione.

I plastisoli che presentavano una eccellente durata in vaso aperto e eccellenti proprietà di gelificazione sono stati ulteriormente esaminati per le loro proprietà antiscorrimento e le loro proprietà di sigillatura. La tabella Y mostra i risultati della valutazione.

Descrizione dei simboli

Monomeri:

MMA	metil metacrilato
EMA	etil metacrilato
iPMA	isopropil metacrilato
tBMA	tert.butil metacrilato
CHMA	cicloesil metacrilato
PhMA	fenil metacrilato
EA	etil acrilato
BA	butil acrilato
EHA	etil esil acrilato
ST	stirene
MST	α -metil stirene
VAc	vinil acetato
DVB	divinil benzene
TVB	trivinil benzene
EGDMA	etilenglicol dimetacrilato

DEGDMA	dietilenglicol dimetacrilato
PGDMA	propilenglicol dimetacrilato
GMA	glicidil metacrilato
GA	glicidil acrilato
AIGE	allilglicidil etere
MAA	acido metacrilico
AA	acido acrilico
HEA	idrossietil acrilato
HEMA	idrossietil metacrilato
MAAM	N-metilolacrilammide
BAAM	N-butossimetilacrilammide

Plastificanti:

ATBC	acetiltributil citrato
ATEC	acetiltrietyl citrato
BPBG	butilftalilbutil glicolato
EPEG	etilftaliletil glicolato
DBP	dibutil ftalato
DOP	2-etil esil ftalato
DIDP	isodecil ftalato
BBP	butilbenzil ftalato
DOS	diottil sebacato
DOA	diottil adipato
ESO	olio di soia epossidato
TCP	tricresil fosfato

Resine epossidiche e agenti di reticolazione:

- E806 resina epossidica tipo bisfenolo F prodotta
 dalla Yuka Shell Epoxy Co.
- E828 resina epossidica tipo bisfenolo A prodotta
 dalla Yuka Shell Epoxy Co.
- E834 come sopra
- C303 resina melamminica prodotta dalla Mitsui
 Cyanamide Co.
- C325 come sopra
- C370 come sopra
- C1123 resina di benzoguanammina prodotta dalla
 Mitsui Cyanamide Co.
- EH203 resina di poliammideammina prodotta dalla
 Ashi Denka Co.
- EH331 come sopra

TABELLA X

Composizione di resina

acrilica

<u>esempio</u>	<u>monomero</u>	<u>monomero inerte</u>	<u>struttura dei</u>	<u>peso</u>	<u>diametro</u>	<u>porzione</u>
	<u>reattivo</u>		<u>grani</u>	<u>molecolare</u>	<u>dei grani</u>	<u>insolubile in</u>
					<u>(µm)</u>	<u>THF</u>
6	MMA(5)	MMA (65) ST/30)	cuore/invol.	1.700.000	1.3	5 % o meno
7	AA (5)	MMA (75) BA(20)	"	1.500.000	1.0	5 % o meno
8	AA(3) GA(5)	MMA(82) EA(10)	"	2.000.000	1.8	16.8 %
9	AA(2)	MMA(97.7) EGDMA(0.3)	"	2.000.000	2.0	35.3%
10	AA(4) MAA(5)	MMA/77) EHA(15)	"	1.200.000	0.8	5 % o meno
11	AA(2) MAAM(5)	MMA(92.8) EGDMA(0.1)	"	2.000.000	1.6	24.6%
12	AA(1) HEMA(5)	MMA(93.9) EGDMA(0.1)	"	2.000.000	1.5	11.9%
13	AA(1) BAAM(5)	MMA(93.9) EGDMA(0.1)	"	2.000.000	1.5	18.4%

es. Comp

4	MAA(5)	MMA(95)	uniforme	1.800.000	1.5	5% o meno
5	MAA(29)	MMA(71)	uniforme	1.600.000	1.3	5% o meno
6	AA(5)	MMA(75) BA(20)	cuore/inv.	1.500.000	1.0	"
7	AA(5)	MMA(75) BA(20)	"	1.500.000	1.0	"
8	AA(5)	MMA(95)	"	1.600.000	1.5	"
9	AA(5)	MMA(95)	"	1.600.000	1.5	"
10	AA(5)	MMA(95)	"	1.600.000	1.5	"
11	AA(5)	MMA(95)	"	1.600.000	1.5	"

TABELLA X (continuazione)

<u>Esempio</u>	<u>plastificante</u>	<u>agente di</u>	<u>resina/plastificanti</u>	<u>durata in</u>	<u>proprietà di</u>
		<u>reticolazione (%)</u>	<u>a/agente di</u>	<u>vaso aperto</u>	<u>gelificazione</u>
		<u>in peso)</u>	<u>reticolazione</u>		
6	ATBC	E834(57)/C303(43)	100/85/7	> 28	○
7	DOP	E806(57)/C303(43)	100/80/7	> 28	○
8	BPG	E828(57)/C325(43)	100/80/7	> 28	○
9	ATBC	E828(60)/C303(40)	100/80/5	> 28	○
10	DBP	E828(57)/C303(43)	100/70/12	> 28	○
11	ATBC	E828(60)/C325(40)	100/90/3	> 28	○
12	ATBC	E828(57)/C303(43)	100/80/7	> 28	○
13	ATBC	E828(60)/C303(43)	100/80/7	> 28	○
<u>Comp. Example</u>					
4	ATBC	E828(57)/C303(43)	100/80/7	< 20	○
5	BPG	E828(57)/C303(43)	100/80/7	> 28	X
6	DIDP	E828(57)/C303(43)	100/80/7	> 28	X
7	ESO	E828(57)/C303(43)	100/80/7	> 28	X
8	ATBC	E828(57)/C303(43)	100/120/7	> 28	X
9	ATBC	E828(57)/C303(43)	100/50/7	< 20	X
10	ATBC	E828(57)/C303(43)	100/80/30	> 28	X
11	ATBC	E828(90)/C303(10)	100/80/1	> 28	○

TABELLA Y

Valutazione delle proprietà antiscorrimento e delle proprietà di sigillatura degli esempi da 6 a 13 e dell'esempio di confronto 11

	<u>Proprietà antiscorrimento</u>		<u>Proprietà di sigillatura</u>		
	tempo di	campione	confezionamento	sterilizzazione	prova in
	<u>rilassamento</u>	<u>rotto</u>	<u>a caldo</u>	<u>in acqua calda</u>	<u>storta</u>
esempio 6	46 minuti	nessuna	O	O	x
esempio 7	38 minuti	nessuna	O	O	x
esempio 8	1 ora o più	nessuna	O	O	O
esempio 9	1 ora o più	nessuna	O	O	O
esempio 10	35 minuti	nessuna	O	O	x
esempio 11	1 ora o più	nessuna	O	O	O
esempio 12	1 ora o più	nessuna	O	O	O
esempio 13	1 ora o più	nessuna	O	O	O
esempio di confronto 11	8 minuti	8 minuti	x	x	x

RIVENDICAZIONI

1. Una composizione di un plastisol acrilico avente una eccellente proprietà antiscorrimento che comprende un mezzo disperdente costituito prevalentemente da un plastificante e grani di resina acrilica dispersi in detto mezzo disperdente, in cui detti grani di resina acrilica hanno un gruppo funzionale scelto dal gruppo costituito da un gruppo

TABELLA Y

Valutazione delle proprietà antiscorrimento e delle proprietà di sigillatura degli esempi da 6 a 13 e dell'esempio di confronto 11

	<u>Proprietà antiscorrimento</u>		<u>Proprietà di sigillatura</u>		
	tempo di	campione	confezionamento	sterilizzazione	prova in
	<u>rilassamento</u>	<u>rotto</u>	<u>a caldo</u>	<u>in acqua calda</u>	<u>storta</u>
esempio 6	46 minuti	nessuna	O	O	x
esempio 7	38 minuti	nessuna	O	O	x
esempio 8	1 ora o più	nessuna	O	O	O
esempio 9	1 ora o più	nessuna	O	O	O
esempio 10	35 minuti	nessuna	O	O	x
esempio 11	1 ora o più	nessuna	O	O	O
esempio 12	1 ora o più	nessuna	O	O	O
esempio 13	1 ora o più	nessuna	O	O	O
esempio di confronto 11	8 minuti	8 minuti	x	x	x

RIVENDICAZIONI

1. Una composizione di un plastisol acrilico avente una eccellente proprietà antiscorrimento che comprende un mezzo disperdente costituito prevalentemente da un plastificante e grani di resina acrilica dispersi in detto mezzo disperdente, in cui detti grani di resina acrilica hanno un gruppo funzionale scelto dal gruppo costituito da un gruppo

carbossile, un gruppo ossidrile, un gruppo epossidico, un gruppo metilolico e un gruppo metilolico esterificato e detto mezzo disperdente contiene un agente di reticolazione che ha una reattività nei confronti di detto gruppo funzionale in una condizione per cui è almeno parzialmente solubilizzato in detto mezzo disperdente.

2. Una composizione di plastisol secondo la rivendicazione 1 in cui detti grani di resina acrilica contengono i gruppi funzionali in una concentrazione compresa tra 7 e 330 millimoli per 100 g dei grani.

3. Una composizione di plastisol secondo la rivendicazione 1, in cui detti grani di resina acrilica comprendono un nucleo centrale di un componente di resina costituito prevalentemente da una unità di estere (met)acrilico e un involucro di un componente di resina acrilica avente una unità di monomero che contiene un gruppo funzionale.

4. Una composizione di plastisol secondo la rivendicazione 1, in cui detto agente reticolante è un composto epossidico liquido, una poliammina modificata oppure non modificata, una poliammide-ammina modificata oppure non modificata oppure una resina amminica metilolata oppure etere-metilolata.

5. Una composizione di plastisol secondo la rivendicazione 1, in cui un componente plastificante principale che è presente in una quantità di 60% oppure superiore nel plastificante ha un peso molecolare compreso tra 220 e 420 e un parametro di solubilità (valore SP) compreso tra 7,9 e 10,0.

6. Una composizione di plastisol secondo la rivendicazione 1 in cui l'agente reticolante è presente in una quantità compresa tra 1 e 30 parti in peso e il plastificante è presente in una quantità compresa tra 50 e 120 parti in peso per 100 parti in peso dei grani di resina acrilica.

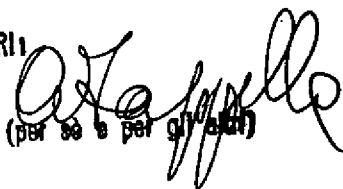
7. Una composizione di plastisol secondo la rivendicazione 1, in cui il plastificante è un plastificante costituito da un estere dell'acido citrico e/o un plastificante costituito da un glicol-estere.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

I MANDATARI

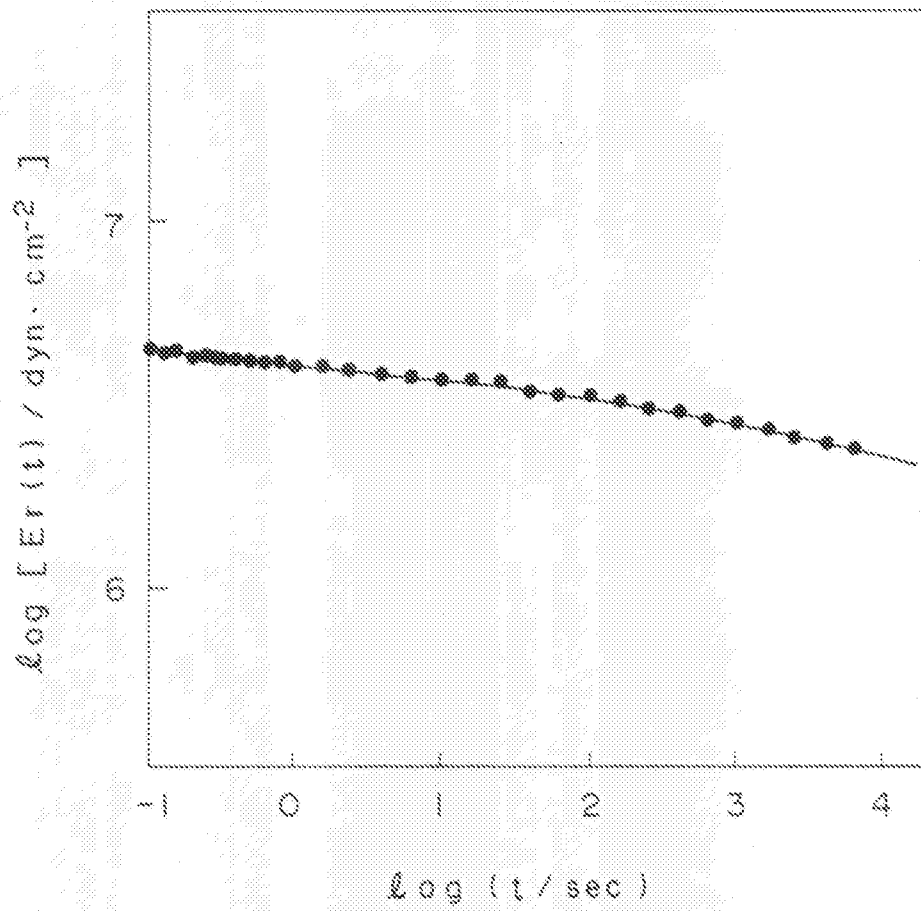
(firma)

(per sé e per gli altri)



C/rb/amis/651

FIG. 1



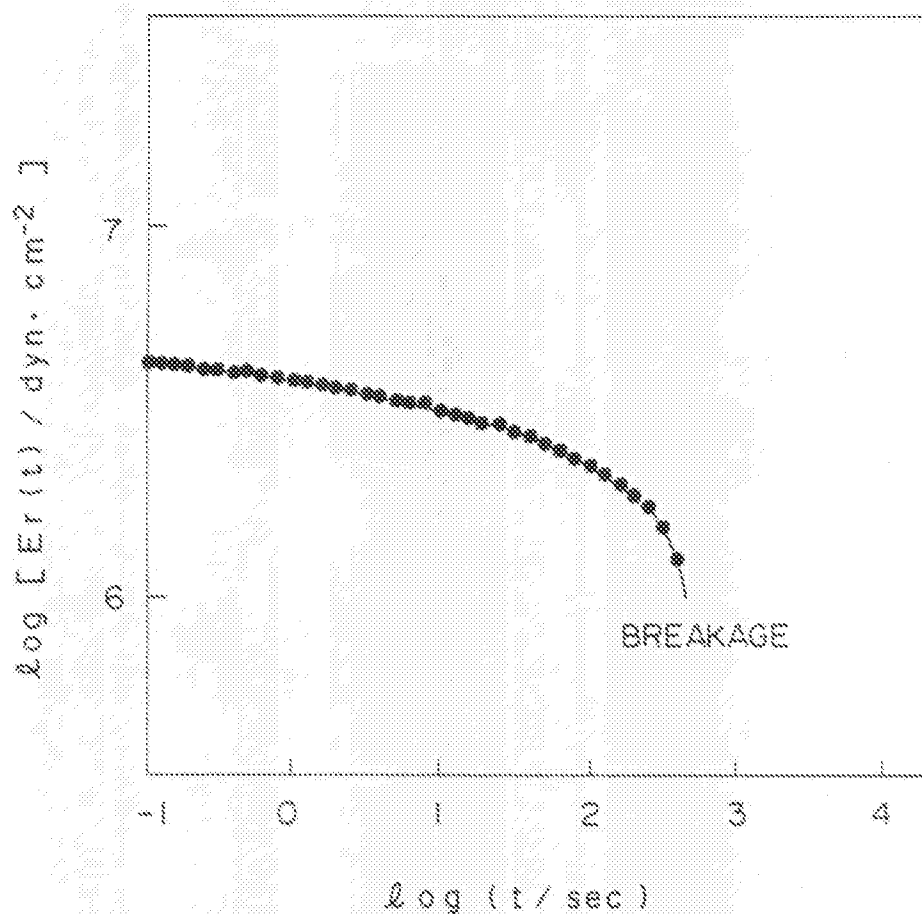
I MANCATARI

(firma)

(per sé e per gli altri)

A. Gappelli

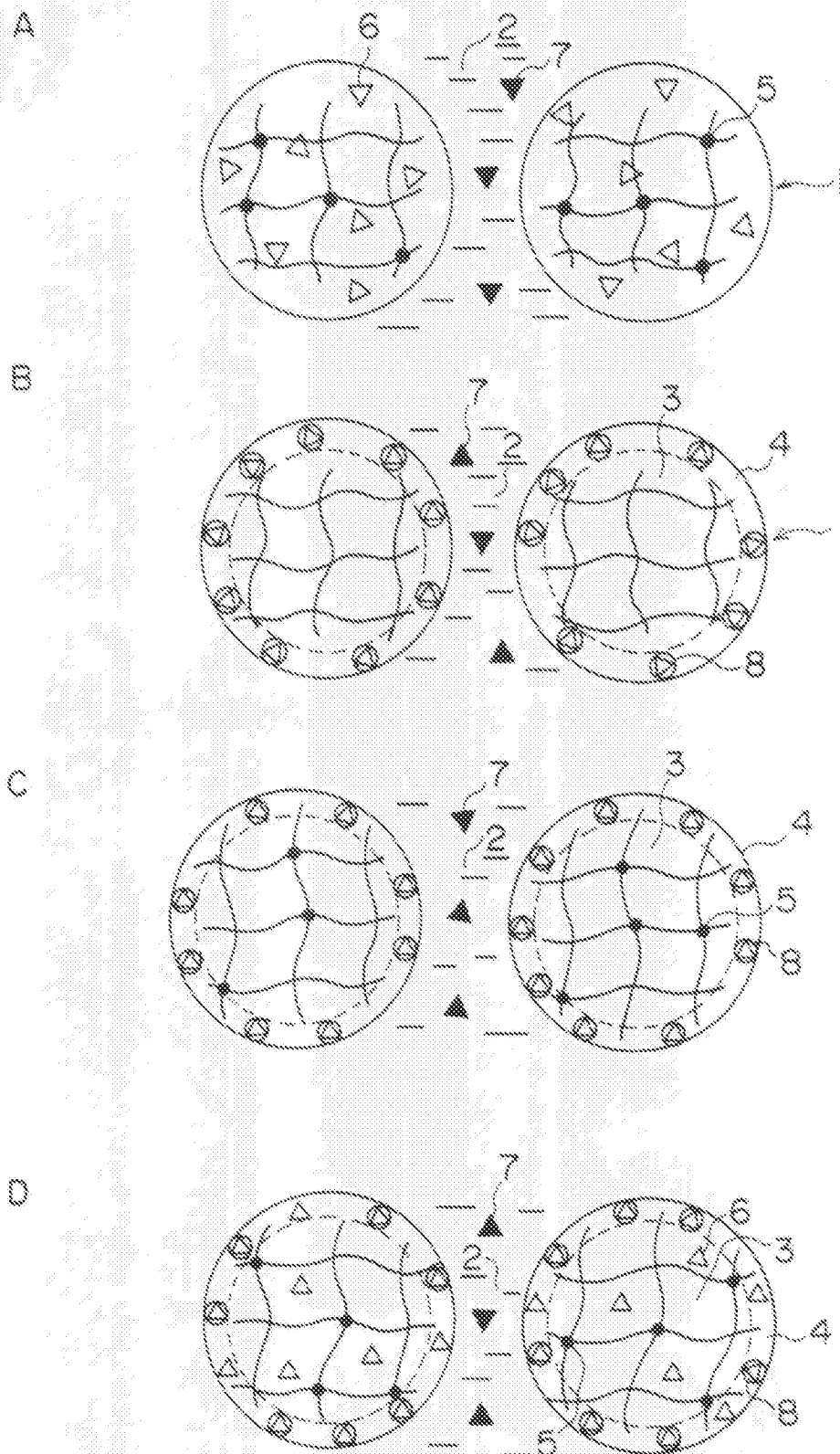
FIG. 2



1. MARCH 1962
(1962)

W. H. Apple
(1962)

FIG. 3



1. MANDATARI
(lines)

Handwritten signature
(for use as a signature)