



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	102000900893927
Data Deposito	06/12/2000
Data Pubblicazione	06/06/2002

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	L		

Titolo

COMPOSIZIONI INDURIBILI COMPREDENTI UN POLIESTERE INSATURO EPOSSIDATO E CARICHE MINERALI.

6406 M Descrizione del brevetto per invenzione industriale avente per
titolo:

FM/st **"COMPOSIZIONI INDURIBILI COMPRENDENTI UN
POLIESTERE INSATURO EPOSSIDATO E CARICHE MINERALI"**

a nome : **QUARELLA S.p.A.**

residente in: Verona

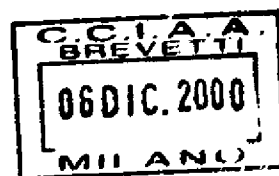
* *

MI 2000A002656

La presente invenzione riguarda composizioni induribili comprendenti un poliestere insaturo epossidato e il loro uso nella preparazione di agglomerati lapidei.

E' nota da tempo la fabbricazione dei prodotti lapidei agglomerati, manufatti in cui graniglia di marmo, granito, quarzo o pietra in genere, suddivisa in fusi granulometrici selezionati, viene miscelata con un legante induribile per via chimica o termica, fino a raggiungere consistenza tale da rendere il prodotto finito adatto a molteplici utilizzi in edilizia. I prodotti agglomerati vengono fabbricati industrialmente per mezzo di differenti tecnologie di compattazione, di cui le principali sono la vibrazione e la vibro-compressione, che possono essere fatte avvenire sia a pressione atmosferica che sotto vuoto.

Questi materiali possono essere fabbricati in piastrelle, in lastre fino ad oltre 4 mq di superficie, o in blocchi di circa 3 metri cubi di volume, che sono successivamente segati in lastre. La scelta della geometria del semilavorato dipende dalla durezza Mohs delle materie prime di partenza, dall'effetto estetico desiderato per il prodotto finito e dalle produttività richieste agli impianti di fabbricazione.



Lo sviluppo della tecnologia di formatura ha comportato un notevole miglioramento nelle qualità tecniche ed estetiche dei manufatti, dovuto alla possibilità di impiegare mezzi di compattazione estremamente efficaci e quindi in grado di ottenere la formatura del prodotto finito con una drastica riduzione del legante.

Come legante viene in genere utilizzata una resina poliestere insatura, sia per ragioni tecniche di processabilità che economiche legate al suo costo relativamente basso, a volte modificata dall'aggiunta di particolari additivi con specifiche funzioni.

I manufatti risultanti presentano caratteristiche tecniche ed estetiche estremamente interessanti, derivanti dalla qualità delle materie prime utilizzate come cariche minerali e dal fatto che il legante, la resina poliestere insatura, è in grado di indurire sotto l'azione di particolari iniziatori di reazione e/o della temperatura in modo irreversibile.

Uno dei pochi, ma sicuramente significativi, svantaggi dovuti all'utilizzo delle resine poliestere quali leganti deriva dalla loro limitata resistenza, in determinate condizioni di impiego, all'attacco di sostanze alcaline, ossia sostanze chimiche con pH superiore a 7: tale fatto condiziona chiaramente anche la resistenza chimica dei manufatti risultanti dall'impiego delle resine poliestere insature quale materia prima.

Questo perché la sintesi di una resina poliestere insatura, come sarà meglio illustrato più avanti, può essere genericamente rappresentata dal prodotto di reazione tra un alcol superiore (come per esempio il propilenglicole) con un acido organico bifunzionale o un'anidride (ad esempio maleica o ftalica), come nello schema riportato di seguito.



Dove R è ad esempio il radicale arilico dell'anidride ftalica oppure il radicale $-\text{CH}=\text{CH}-$ dell'anidride maleica ed m è un valore dipendente dal peso molecolare desiderato per il polimero.

Il polimero così formato viene successivamente miscelato in un monomero (ad esempio stirolo) per dare un prodotto con le caratteristiche reologiche desiderate.

La reazione inversa a quella di esterificazione sopra descritta prende il nome di saponificazione (o più genericamente di idrolisi) e viene catalizzata da sostanze alcaline in presenza di acqua, portando alla distruzione del polimero per ritornare alle materie prime di partenza.

Tale comportamento della resina poliestere insatura rende di fatto i manufatti risultanti dal suo impiego quale materia prima di scadente resistenza chimica, in particolare all'attacco alcalino.

E' bene precisare che per resistenza all'attacco chimico si intende in questo caso la caratteristica che definisce il comportamento della superficie di un materiale da rivestimento a contatto con agenti chimicamente aggressivi, ossia potenzialmente in grado, per la loro composizione e caratteristiche chimiche, di reagire con la superficie stessa, corrodendola, penetrandovi in modo permanente o comunque alterandone l'aspetto estetico e le caratteristiche fisiche e meccaniche.

Aggressivi chimici, acidi o basici, possono essere versati sul pavimento in un ambiente industriale, come ad esempio nel caso di oli e

grassi in un'officina meccanica, o di reagenti chimici in un laboratorio di analisi, oppure costituire liquidi che entrano casualmente in contatto con un pavimento o un rivestimento in un abitazione privata, come ad esempio alimenti, inchiostri, eccetera; o ancora possono essere i costituenti di prodotti per la pulizia e l'igiene che vengono normalmente impiegati nella manutenzione ordinaria o straordinaria di un locale.

Non va dimenticato infine che la maggior parte dei collanti utilizzati per la posa in opera dei rivestimenti sopra menzionati può dar luogo a reazioni alcaline. In particolar modo il collante più tradizionalmente utilizzato, ossia la malta cementizia, indurisce come prodotto di reazione tra l'acqua e la polvere di cemento, sviluppando un ambiente basico (pH compreso tra 10 e 12). In determinate condizioni di impiego, come ad esempio la posa con eccessive quantità di acqua di reazione, oppure l'utilizzo di polveri di cemento di qualità scadente, la reazione alcalina che si sviluppa durante l'indurimento può intaccare il materiale agglomerato utilizzato come rivestimento, comportando un danneggiamento che dalla faccia di posa risale alla faccia a vista, con efflorescenze e scoloramenti superficiali.

Il danneggiamento che si crea nella struttura del materiale agglomerato, come conseguenza della reazione alcalina, può arrivare, in casi estremi, anche alla rottura ed al distacco del materiale di rivestimento dal sottofondo.

La presente invenzione è relativa a composizioni di resine poliestere insature epossidate utilizzabili per la fabbricazione di agglomerati lapidei o di sistemi costituiti da cariche minerali e resine in genere, con migliorate

caratteristiche di resistenza chimica, in particolare all'attacco alcalino.

Le composizioni dell'invenzione comprendono un poliestere insaturo epossidato come definito in seguito e un monomero insaturo copolimerizzabile con detto poliestere. L'invenzione riguarda inoltre un processo di preparazione di agglomerati lapidei per mezzo delle composizioni dell'invenzione e gli agglomerati lapidei così ottenuti.

L'invenzione, in un suo ulteriore aspetto, riguarda anche i nuovi poliesteri insaturi epossidati o epossipoliesteri.

Gli epossipoliesteri secondo l'invenzione sono prodotti di condensazione di una miscela comprendente acidi policarbossilici, in particolare bicarbossilici, ed alcoli poliossidrilici, in cui uno dei componenti è insaturo, che vengono successivamente epossidati con resine epossidiche.

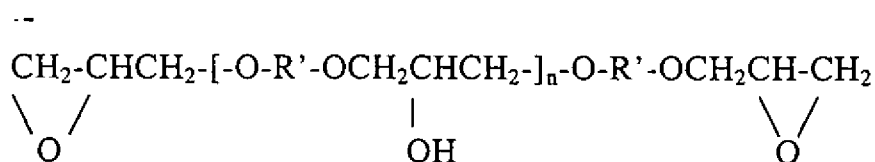
Gli acidi bicarbossilici insaturi, o loro anidridi, sono quelli normalmente impiegati nella produzione di poliesteri insaturi, quali acido fumarico, acido maleico, acido itaconico, acido citraconico, anidride maleica. Gli acidi bicarbossilici insaturi possono essere in parte sostituiti da acidi bicarbossilici saturi o aromatici, quali acido isoftalico, acido ftalico, acido tetraidroftalico, acido esaidroftalico, acido trimellitico, acido adipico, acido succinico, acido azelaico o loro anidridi.

Il rapporto tra acidi bicarbossilici insaturi, o loro anidridi, e gli acidi bicarbossilici saturi o aromatici, o loro anidridi, è in genere compreso tra 0.5 e 1.2.

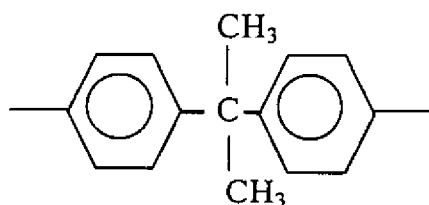
I glicoli utilizzati nella preparazione dei poliesteri dell'invenzione comprendono etilenglicole, propilenglicole, dietilenglicole, dipropilen-

glicole, bisfenolo propossilato, bisfenolo etossilato, trimetilolpropano, trimetilolpropano monoalliletere, trimetilolpropano dialliletere o loro miscele, ad esempio una miscela di dipropilenglicol, propilenglicol e etilenglicol in rapporti molari compresi tra 1/1/0,5 e 1,25/1/0,25.

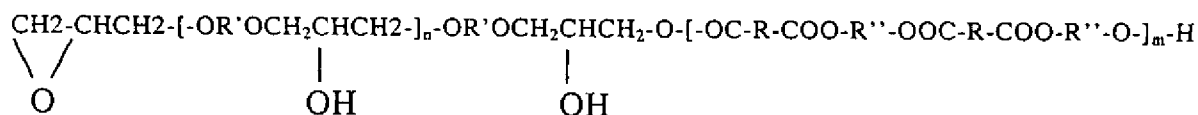
Le resine epossidiche impiegate per epossidare i poliesteri insaturi, attraverso la reazione dei gruppi carbossilici del poliestere con gruppi epossidici, sono quelle derivate dalla reazione bisfenolo A – epicloridrina, definite dalla formula generale seguente:



dove R' è il radicale bisfenile del bisfenolo A (secondo la formula chimica di seguito riportata) e n ha il valore compreso tra 0 e 10.



Se si rappresenta con R'' il gruppo -CHCH₃-CH₂- del glicole, la resina poliestere insatura epossidata viene ad assumere la seguente formula chimica.



La resina epossidica impiegata nell'epossidazione ha un valore n

preferibilmente compreso tra 0 e 3, corrispondente ad un peso molecolare compreso tra 360 e 900.

Sono pure impiegabili resine novolacche epossidate, derivate dalla reazione di novolacche con epicloridrina.

Buoni risultati di resistenza chimica all'idrolisi sono stati ottenuti anche addizionando il poliestere insaturo con addotti epossidici costituiti ad esempio da glicidil estere o glicidil etere, oppure anche con resine epossidiche alifatiche o cicloalifatiche, quali diepossido del butandiolo, del vinilcicloesene, del dicitlopentadiene e monoepossidi quali ad esempio il p-terziariobutilfenil epossido.

Le resine epossidiche preferibilmente impiegate nell'invenzione sono quelle derivate da bisfenolo A.

Le soluzioni di poliesteri epossidati in monomeri vinilici o acrilici, miscelate con cariche minerali e riempitivi, induriscono sotto l'azione di perossidi e generalmente in combinazione con acceleranti d'indurimento. Si ottengono agglomerati di buona resistenza meccanica ed elevata resistenza all'azione di agenti chimici, in particolare all'azione idrolitica di sostanze altamente alcaline, come dimostrato dagli esempi di seguito riportati, con valori di resistenza molto superiori a quelli ottenibili con normali resine poliestere.

I poliesteri oggetto della presente invenzione possono essere preparate facendo reagire i glicoli con gli acidi bicarbossilici saturi ed insaturi, con rapporti molari compresi tra 1 e 1,2, ad una temperatura di policondensazione compresa tra 180 e 200°C e fino ad un numero di gruppi carbossilici liberi di 0,35 - 0,45 per ogni 1000 parti in peso di

resina. In un secondo stadio, sotto l'azione di catalizzatori idonei (quali ad esempio sali di alchilammonio e sali di alchilfosfonio), si fa reagire a temperature comprese tra 150 e 200°C (preferibilmente tra 170 e 190°C) un numero di gruppi carbossilici con un numero di gruppi epossidici, tali da ottenere una resina contenente tra 0,06 e 0,13 di gruppi carbossilici liberi per 1000 parti in peso, pari ad un numero di acido compreso fra 3 e 7.

La quantità di resina epossidica a base di bisfenolo A è pari al 5 - 14% in peso del poliestere epossidato. Le percentuali in peso di bisfenolo A, presenti nella resina poliestere epossidata, prima della diluizione in monomeri insaturi, sono comprese tra 3 e 9%. Nella resina diluita con 35% di stirene, tali percentuali scendono a 2 - 5,8%.

I pesi molecolari media numerale M_n e media ponderale M_w sono calcolati in base alle equazioni:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_{e,i} \cdot M_{e,i} + \sum n_{g,i} \cdot M_{g,i} + \sum n_{a,i} \cdot M_{a,i} - 18 \cdot P \cdot \sum n_{a,i}}{\sum n_{e,i} + \sum n_{g,i} + \sum n_{a,i} - 2P \cdot \sum n_{a,i}}$$

$$\overline{M}_w = \overline{M}_n \cdot (1 + P)$$

Dove $n_{e,i}$, $n_{g,i}$, $n_{a,i}$ sono i numeri di moli delle resine epossidiche, dei glicoli e degli acidi rispettivamente, $M_{e,i}$, $M_{g,i}$, $M_{a,i}$ i pesi molecolari delle resine epossidiche, dei glicoli e degli acidi rispettivamente, P il grado di esterificazione. Il grado d'esterificazione è calcolato in base all'equazione:

$$P = \frac{\text{Numero d'acido iniziale} - \text{Numero d'acido finale}}{\text{Numero d'acido iniziale}}$$

I pesi molecolari media ponderale M_w , ricavati con analisi GPC (Gel Permeation Chromatography), così caratterizzata:

- Rivelatore..... UV 254 nm
- Flow rate..... 1 ml/min.
- Solvente..... tetraidrofurano
- Colonne..... I colonna 5 μ m Hypergel OP10

II colonna 5 μ m Hypergel OP25

Si ottengono per il poliestere epossidato valori circa 2 volte superiori a quelli possibili con resine poliestere non epossidate. Inaspettatamente, la viscosità del poliestere epossidato diluito in stirene è praticamente eguale, a parità di diluizione, alla viscosità del poliestere non epossidato.

I poliesteri epossidati della presente invenzione possono essere induriti a temperatura ambiente o a temperature relativamente alte come i normali poliesteri non epossidati, usando perossidi od idroperossidi, quali metiletilchetone perossido, cicloesano perossido, benzoile perossido, in quantità varianti da 0,5 a 4 parti per 100 parti in peso della somma del poliestere epossidato e del monomero o dei monomeri di diluizione. La quantità di monomeri di diluizione è compresa tra 0,25 e 0,7 parti per parte in peso del poliestere epossidato e preferibilmente tra 0,30 e 0,40.

Il monomero di diluizione è preferibilmente lo stirene od un altro monomero insaturo capace di reagire con i poliesteri insaturi normali, quali viniltoluene, α -metilstirene, metilmetacrilato, vinilcicloesene.

Esempi di idonei acceleranti di indurimento sono i sali metallici,

quali i sali di cobalto, vanadio, vanadile ed altri comunemente usati nella pratica d'indurimento dei poliesteri insaturi. Gli acceleranti metallici sono usati in ragione di 0,1 – 1 parti (come metallo) per 100 parti in peso del poliestere epossidato sciolto nel monomero.

I poliesteri insaturi in stirene a base di poliglicoli, anidride ftalica ed anidride maleica hanno resistenze agli alcali insoddisfacenti. Anche sostituendo l'anidride ftalica con acido isoftalico e l'anidride maleica con acido fumarico, non si hanno soddisfacenti miglioramenti. I poliesteri a base di bisfenolo propossilato ed acido fumarico hanno una buona resistenza agli alcali, ma sono non economici ed hanno viscosità elevate e tempi d'indurimento inadeguati per produrre agglomerati.

I poliesteri epossidati, sciolti in stirene ed opportunamente induriti, presentano caratteristiche meccaniche elevate e, sorprendentemente, resistenze agli alcali forti nettamente superiori rispetto ai poliesteri non epossidati.

Gli stessi risultati di resistenza agli alcali si ottengono per tutte le miscele induribili costituite da resina poliestere epossidata e cariche minerali, quali materie prime.

In particolare, ottimi risultati di resistenza chimica si ottengono per agglomerati ricavati impiegando come legante il poliestere epossidato, senza pregiudicare alcuna caratteristica fisico-meccanica nel prodotto finito.

Gli agglomerati possono essere preparati a partire da cariche minerali di origine carbonatica (quali marmo, calcare oppure pietra in genere) oppure silicea (quali granito o quarzo), miscelati con poliestere

epossidato, in percentuali in peso compresi tra il 4 e il 12%.

Gli eventuali additivi funzionali al processo e quelli in grado di conferire particolari proprietà al prodotto finito (quali ad esempio stabilizzanti U.V., promotori di adesione, eccetera) risultano compatibili con la resina poliestere epossidata così come per la resina poliestere insatura convenzionale.

I processi di miscelazione e di successivo indurimento degli impasti sono gli stessi di quelli utilizzabili con resine poliestere insature convenzionali, così come il processo di formatura, che può essere fatto avvenire per pressatura, per vibrazione, per vibro-compressione, sia a pressione atmosferica che sotto vuoto.

I seguenti esempi illustrano l'invenzione in maggior dettaglio.

Esempio n. 1

Si caricano nel reattore 787 parti in peso (moli 5,864) di dipropilenglicole, 341 parti in peso (moli 3,21) di dietilenglicole, 447 parti in peso (moli 5,866) di propilenglicole. In agitazione, 978 parti in peso (moli 6,599) di anidride ftalica, 687 parti in peso (moli 7,01) di anidride maleica. In atmosfera inerte, si riscalda la massa progressivamente, fino a raggiungere la temperatura d'esterificazione, compresa nell'intervallo 160 - 210°C. Si regola la salita di temperatura in modo da mantenere la temperatura in testa alla colonna tra 100 e 102°C, per evitare perdite di glicole. Quando il grado d'esterificazione raggiunge un valore pari a 84 - 86%, in corrispondenza del quale si ha uno sviluppo di acqua di reazione pari a 205 - 210 parti, la reazione viene condotta a 190 - 200°C, applicando una pressione di 10 - 20 mmHg (vuoto di 740 - 750 mmHg),

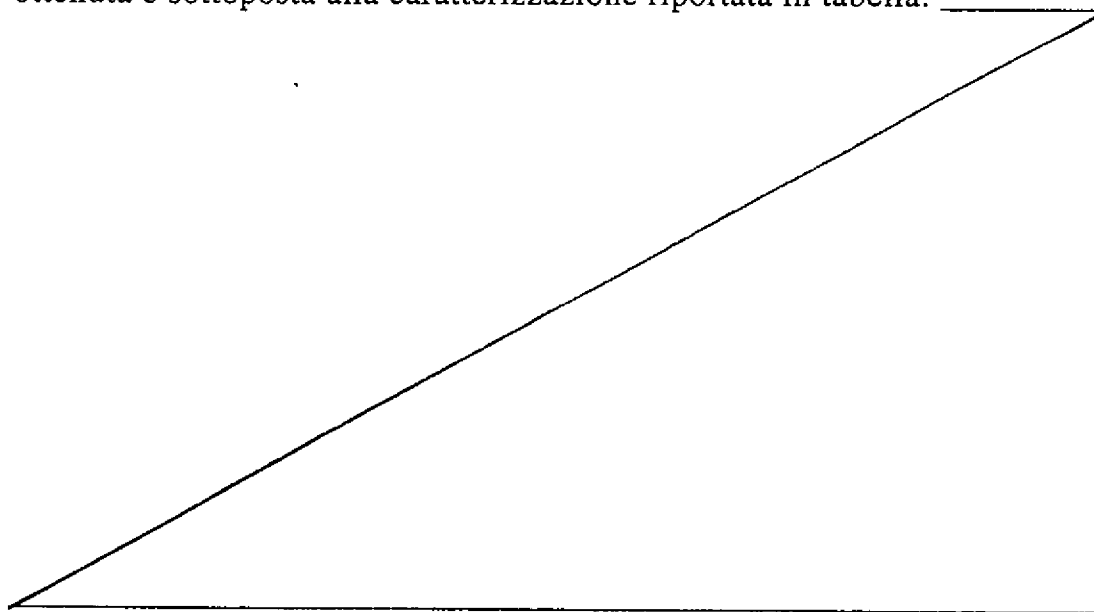
fino ad ottenere un grado d'esterificazione del 94,5 – 95,5%,
corrispondente a:

- Numero d'acido 22–25
- Quantità di H₂O di reazione (teorica) 231–234 parti
- Numero di gruppi carbossilici liberi (mmoli/g di resina) ... 0,39–0,45

Raggiunti tali valori, la pressione dell'apparecchiatura viene portata alla pressione atmosferica e la massa raffreddata a 170 – 190°C. A questa temperatura si caricano il catalizzatore, il sale di alchilammonio (0,03% della massa reagente) e 180 parti di resina epossidica (peso molecolare 380, nella formula generale $n = 0,13$), pari a 0,9473 gruppi epossidici.

La reazione viene condotta fino all'ottenimento di un numero di gruppi carbossilici liberi pari a 0,14 – 0,18, corrispondente ad un numero d'acido pari a 8 – 10.

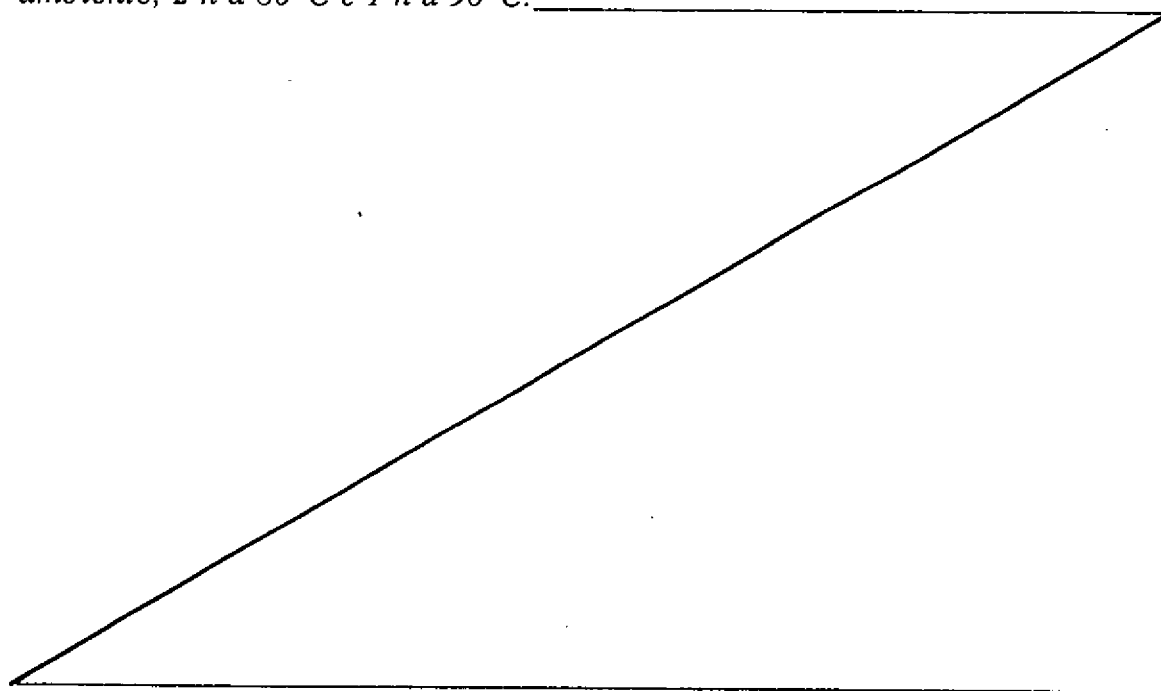
Dopo l'aggiunta di inibitori (toluenidrochinone o idrochinone, 100 ppm), si procede alla dissoluzione in stirene, in quantità tale da ottenere un contenuto di stirene del 35%. La resina epossidata sciolta in stirene così ottenuta è sottoposta alla caratterizzazione riportata in tabella.



<i>Esempio n. 1</i>	
<i>CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE</i>	
<i>Peso molecolare media numerale $\overline{M}_n$ ⁽¹⁾</i>	<i>3100</i>
<i>Peso molecolare media ponderale $\overline{M}_w$ ⁽¹⁾</i>	<i>6200</i>
<i>Peso molecolare media numerale $\overline{M}_n$ (sperimentale)</i>	<i>2698</i>
<i>Peso molecolare media ponderale $\overline{M}_w$ (sperimentale)</i>	<i>12533</i>
<i>Numero d'acido finale</i>	<i>6</i>
<i>% stirene</i>	<i>34</i>
<i>Viscosità a 25°C, mPa·s</i>	<i>580</i>
<i>CARATTERISTICHE DELLA RESINA INDURITA ⁽²⁾</i>	
<i>Resistenza a flessione (ASTM 790/92), MPa</i>	<i>94 ± 6</i>
<i>Modulo elastico, MPa</i>	<i>2900 – 3100</i>

⁽¹⁾ Valori calcolati in base alle formule riportate precedentemente.

⁽²⁾ Condizioni d'indurimento: resina parti 100, cobalto ottoato al 6% parti 0,2, metiletilchetone perossido parti 2. Post-indurimento: 24 h a temperatura ambiente, 2 h a 80°C e 1 h a 90°C.



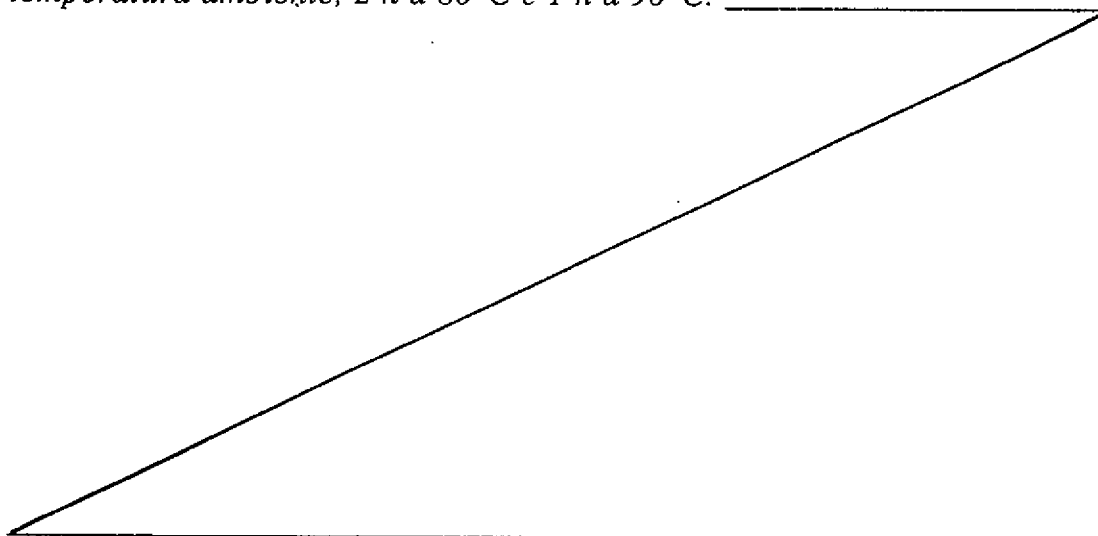
Esempio n. 2

Si opera come nell'esempio n. 1, ma si utilizza un rapporto molare glicoli/anidridi di 1,04.

<i>Esempio n. 2</i>	
<i>CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE</i>	
<i>Peso molecolare media numerale $\overline{M}_n$ ⁽¹⁾</i>	2800
<i>Peso molecolare media ponderale $\overline{M}_w$ ⁽¹⁾</i>	5600
<i>Peso molecolare media numerale $\overline{M}_n$ (sperimentale)</i>	2192
<i>Peso molecolare media ponderale $\overline{M}_w$ (sperimentale)</i>	8951
<i>Numero d'acido finale</i>	8
<i>% stirene</i>	36
<i>Viscosità a 25°C, mPa·s</i>	600
<i>CARATTERISTICHE DELLA RESINA INDURITA ⁽²⁾</i>	
<i>Resistenza a flessione (ASTM 790/92), MPa</i>	90±5
<i>Modulo elastico, Mpa</i>	2900-3200

⁽¹⁾ Valori calcolati in base alle formule riportate precedentemente.

⁽²⁾ Condizioni d'indurimento: resina parti 100, cobalto ottoato al 6% parti 0,2, metiletilchetone perossido parti 2. Post-indurimento: 24 h a temperatura ambiente, 2 h a 80°C e 1 h a 90°C.



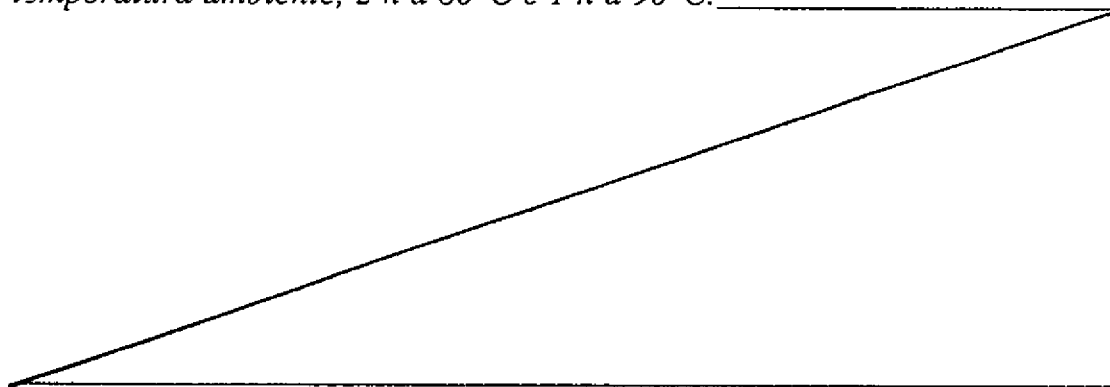
Esempio n. 3

Si opera come nell'esempio n. 1, ma si utilizza un rapporto molare glicoli/anidridi di 1,04 ed un rapporto molare tra acidi bicarbossilici, o loro anidridi, insaturi e saturi di 0,69. Raggiunto il valore desiderato di numero d'acido, si aggiungono 160 parti in peso di resina epossidica.

<i>Esempio n. 3</i>	
<i>CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE</i>	
<i>Peso molecolare media numerale $\overline{M}_n^{(1)}$</i>	<i>2900</i>
<i>Peso molecolare media ponderale $\overline{M}_w^{(1)}$</i>	<i>5700</i>
<i>Peso molecolare media numerale $\overline{M}_n$ (sperimentale)</i>	<i>2373</i>
<i>Peso molecolare media ponderale $\overline{M}_w$ (sperimentale)</i>	<i>11400</i>
<i>Numero d'acido finale</i>	<i>8</i>
<i>% stirene</i>	<i>36</i>
<i>Viscosità a 25°C, mPa·s</i>	<i>520</i>
<i>CARATTERISTICHE DELLA RESINA INDURITA ⁽²⁾</i>	
<i>Resistenza a flessione (ASTM 790/92), MPa</i>	<i>92 ± 2</i>
<i>Modulo elastico, MPa</i>	<i>2900 – 3100</i>

⁽¹⁾ Valori calcolati in base alle formule riportate precedentemente.

⁽²⁾ Condizioni d'indurimento: resina parti 100, cobalto ottoato al 6% parti 0,2, metiletilchetone perossido parti 2. Post-indurimento: 24 h a temperatura ambiente, 2 h a 80°C e 1 h a 90°C.



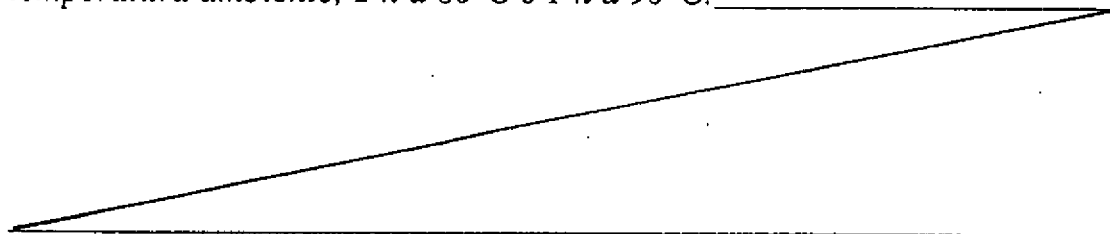
Esempio n. 4

Si opera come nell'esempio n. 1, ma si utilizza un rapporto molare glicoli/anidridi di 1,04 ed un rapporto molare tra acidi bicarbossilici, o loro anidridi, insaturi e saturi di 0,50. Raggiunto il valore desiderato di numero d'acido, si aggiungono 150 parti in peso di resina epossidica.

<i>Esempio n. 4</i>	
<i>CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE</i>	
<i>Peso molecolare media numerale $\overline{M}_n^{(1)}$</i>	<i>2900</i>
<i>Peso molecolare media ponderale $\overline{M}_w^{(1)}$</i>	<i>5700</i>
<i>Peso molecolare media numerale $\overline{M}_n$ (sperimentale)</i>	<i>2337</i>
<i>Peso molecolare media ponderale $\overline{M}_w$ (sperimentale)</i>	<i>10555</i>
<i>Numero d'acido finale</i>	<i>8</i>
<i>% stirene</i>	<i>35</i>
<i>Viscosità a 25°C, mPa·s</i>	<i>500</i>
<i>CARATTERISTICHE DELLA RESINA INDURITA ⁽²⁾</i>	
<i>Resistenza a flessione (ASTM 790/92), MPa</i>	<i>84 ± 4</i>
<i>Modulo elastico, MPa</i>	<i>2400 – 2800</i>

⁽¹⁾ Valori calcolati in base alle formule riportate precedentemente.

⁽²⁾ Condizioni d'indurimento: resina parti 100, cobalto ottoato al 6% parti 0,2, metiletilchetone perossido parti 2. Post-indurimento: 24 h a temperatura ambiente, 2 h a 80°C e 1 h a 90°C.



Caratteristiche degli agglomerati

Le resine poliestere epossidate ottenute negli esempi n. 1, n. 2, n. 3 e n. 4 sono state utilizzate per la produzione di agglomerati preparati mediante compattazione di una miscela con la formulazione di seguito riportata:

- resina poliestere epossidata.....7,6% (in peso)
- polvere di marmo.....29,0%
- graniglia di marmo.....63,3%
- pasta colorante.....0,1%

La sequenza di miscelazione è stata la seguente:

- graniglia di marmo
- resina poliestere epossidata + pasta colorante
- polvere di marmo.

Il processo di formatura è avvenuto per vibro-compressione sotto vuoto della miscela.

Le condizioni di reticolazione della resina sono state:

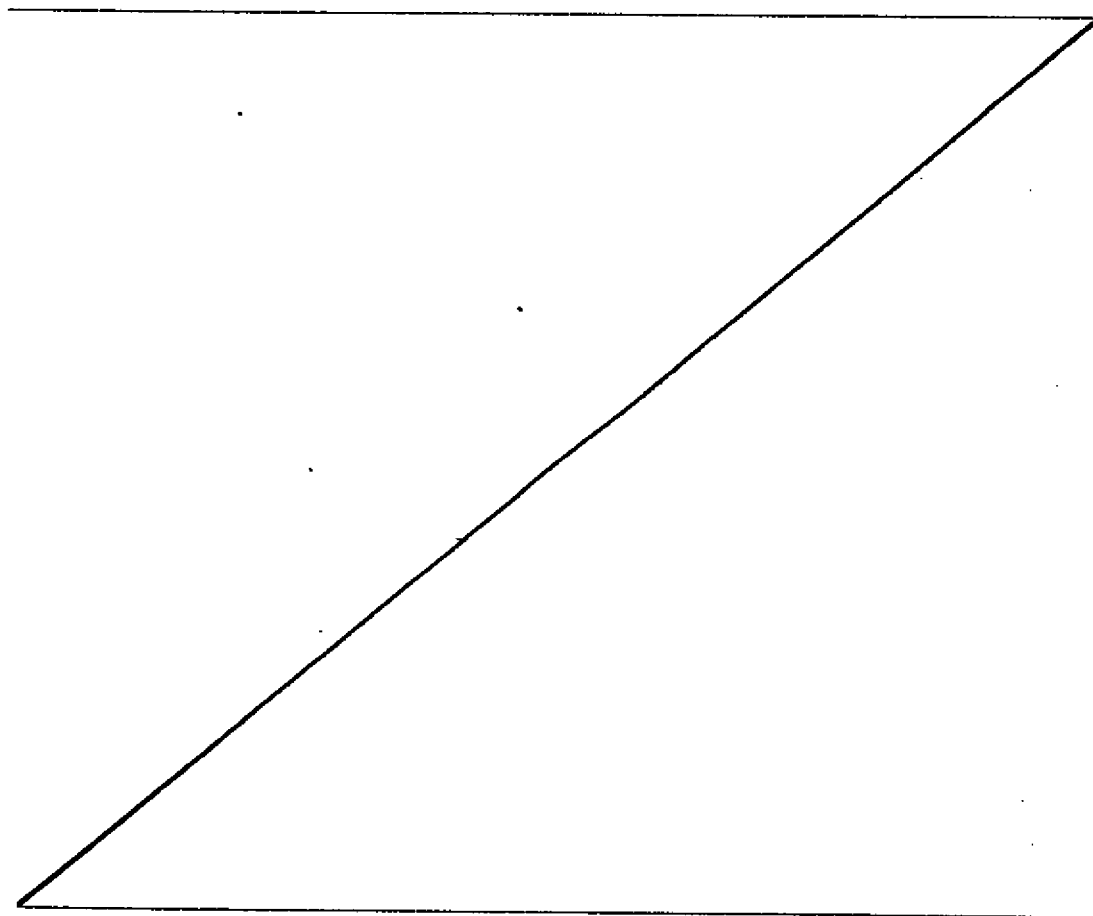
- resina epossidata parti 100
- cobalto ottoato al 6% parti 0,2
- miscela 1 a 1 di metiletil-chetone perossido e acetil-acetone perossido parti 2.

L'indurimento è stato condotto per 24 ore a temperatura ambiente; seguito da un post-indurimento per 2 ore a 80°C.

I risultati delle prove di resistenza agli alcali (valutate come decadimento delle proprietà meccaniche) sugli agglomerati preparati secondo la formulazione sopra descritta sono riportati nella seguente tabella,

dove, per confronto, nella prima colonna vengono raccolti i valori ricavati da un agglomerato preparato, nelle medesime condizioni, con una resina poliesteri insatura convenzionale.

Mpa	<i>Resina Poliesteri</i>	<i>Resina Esempio 1</i>	<i>Resina Esempio 2</i>	<i>Resina Esempio 3</i>	<i>Resina Esempio 4</i>
<i>Resistenza a flessione</i>	31±1	30±1	31±1	32±1	30±1
<i>Modulo elastico</i>	(30±2)×10 ³	(30±1)×10 ³	(30±1)×10 ³	(29±1)×10 ³	(28±1)×10 ³
<i>Resistenza a flessione dopo 72 ore in NaOH 10%</i>	18±1	27,0±0,5	26,5±0,5	27,9±0,5	25,7±0,2
<i>Resistenza a flessione dopo 192 ore in NaOH 10%</i>	10±1	21±2	20±1	21±1	19±1
<i>Resistenza a flessione dopo 500 ore in NaOH 10%</i>	2,5±0,1	14±1	12±1	13±1	11±1



RIVENDICAZIONI

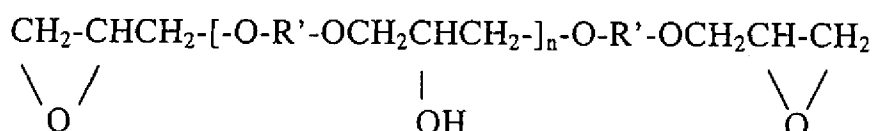
1. Una composizione induribile comprendente un poliestere insaturo, un monomero insaturo copolimerizzabile con detto poliestere insaturo in presenza di acceleranti e iniziatori di polimerizzazione caratterizzata dal fatto che il poliestere insaturo è un poliestere insaturo epossidato ottenibile per reazione fra i gruppi carbossi terminali di un poliestere comprendente unità monomeriche insature e i gruppi epossidi di una resina epossidica.
2. Una composizione secondo la rivendicazione 1, in cui le unità monomeriche insature del poliestere sono ottenute per reazione di un glicol con acidi o anidridi di acidi policarbossilici insaturi.
3. Una composizione secondo la rivendicazione 2 in cui gli acidi policarbossilici insaturi sono scelti fra acido maleico, fumarico, itaconico, citraconico.
4. Una composizione secondo le rivendicazioni 2 o 3 in cui parte degli acidi policarbossilici insaturi sono sostituiti da acidi policarbossilici saturi o aromatici.
5. Una composizione secondo la rivendicazione 4 in cui gli acidi policarbossilici saturi o aromatici sono scelti fra acidi succinico, adipico, azelaico, ftalico, isoftalico, tereftalico, tetraidroftalico, esaidroftalico, trimellitico.
6. Una composizione secondo la rivendicazione 4 o 5 in cui il rapporto ha acidi bicarbossilici insaturi e acidi bicarbossilici saturi o aromatici è compreso tra 0,5 e 1,2.
7. Una composizione secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 6 in cui i glicoli sono scelti fra etilenglicole, propilenglicole,

dietilenglicole, dipropilenglicole, bisfenolo propossilato, bisfenolo etossilato, trimetilolpropano, trimetilolpropano monoallilietere, trimetilolpropano diallilietere.

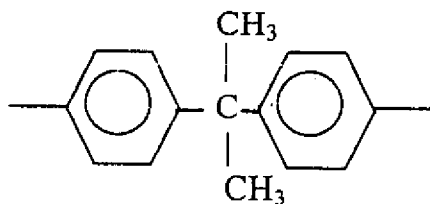
8. Una composizione secondo la rivendicazione 7 in cui i glicoli sono costituiti da una miscela di dipropilenglicol, propilenglicol e etilenglicol in rapporti molari compresi tra 1/1/0,5 e 1,25/1/0,25.

9. Una composizione secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 8 in cui la resina epossidica è una resina ottenibile da bisfenolo A e epicloridrina, resine novolacche epossidate ottenute da prodotti di condensazione di fenolo od alchilfenolo e formaldeide con epicloridrina, resine epossidiche cicloalifatiche od alifatiche ottenute per epossidazione con acido peracetico.

10. Una composizione secondo la rivendicazione 9 in cui la resina epossidica è una resina di epicloridrina - bisfenolo A di formula



dove R' è il radicale bisfenile del bisfenolo A (secondo la formula chimica di seguito riportata) e n ha il valore compreso tra 0 e 10.



11. Una composizione secondo la rivendicazione 10 in cui la resina ha un peso molecolare compreso tra 360 e 900.

12. Una composizione secondo la rivendicazione 11 in cui la resina ha

peso molecolare compreso tra 380 e 500.

13. Una composizione secondo una qualunque delle rivendicazioni 1-12 in cui il poliestere insaturo epossidato ha un numero di gruppi carbossilici liberi compreso tra 0,06 e 0,13 per 1000 parti in peso, pari ad un numero di acido compreso fra 3 e 7.

14. Una composizione secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 13 in cui il monomero insaturo è scelto fra stirene, viniltoluene, α -metilestirene, metilmetacrilato, vinilcicloesano.

15. Una composizione secondo la rivendicazione 14 in cui il monomero è stirene.

16. Una composizione secondo la rivendicazione 14 o 15, in cui il monomero è presente in quantità compresa tra 0,25 e 0,7 parti in peso per parte in peso di poliestere epossidato.

17. Un processo di preparazione di agglomerati lapidei per compattazione di polveri o graniglie di carbonato di calcio o silice con una composizione induribile delle rivendicazioni 1-16.

18. Un processo secondo la rivendicazione 17 in cui la compattazione avviene per vibrazione, vibro-compressione o pressatura, all'aria o sottovuoto.

19. Un processo secondo la rivendicazione 17 o 18 in cui il poliestere insaturo epossidato è usato in percentuali in peso comprese tra il 4 e 12% rispetto al materiale lapideo.

20. Agglomerati lapidei ottenibili con il processo delle rivendicazioni 17-19.

21. Un poliestere insaturo epossidato ottenibile per reazione fra i gruppi

carbossi terminali di un poliestere comprendente unità monomeriche insature e i gruppi epossidi di una resina epossidica.

22. Un poliestere insaturo epossidato secondo la rivendicazione 21 in cui gli acidi bicarbossilici insaturi sono scelti fra acido maleico, fumarico, itaconico, citraconico, i glicoli sono scelti fra etilenglicole, propilenglicole, dietilenglicole, dipropilenglicole, bisfenolo propossilato, bisfenolo etossilato, trimetilolpropano, trimetilolpropano monoalliletere, trimetilolpropano dialliletere e la resina epossidica è una resina ottenibile da bisfenolo A e epicloridrina, resine novolacche epossidate ottenute da prodotti di condensazione di fenolo o alchilfenolo e formaldeide con epicloridrina, resine epossidiche cicloalifatiche o alifatiche ottenute per epossidazione con acido peracetico.

Milano, 6 dicembre 2000.

Il Mandatario
(Minoja Fabrizio)
di Bianchetti Bracco Minoja S.r.l.

