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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900521748
Data Deposito	30/05/1996
Data Pubblicazione	30/11/1997

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA SINTESI DI RESINE CONTENENTI INSATURAZONI DI TIPO (MET)ACRILICO INDURIBILI MEDIANTE RADIAZIONI O CALORE E IMPIEGABILI NELLE VERNICI IN POLVERE.

...CADORI & CO.
...ni, 32

BI- 10648

MI 96 A 1097

Titolo:"PROCEDIMENTO PER LA SINTESI DI RESINE CONTENENTI INSATURAZIONI DI TIPO (MET)ACRILICO INDURIBILI MEDIANTE RADIAZIONI O CALORE E IMPIEGABILI NELLE VERNICI IN POLVERE".

della HOECHST SARA S.p.A.

a ROMANO D'EZZELINO (Vicenza)

Inventori: Silvestro FARRONATO, Sergio GAZZEA, Roberto CHINELLATO

✣✣✣✣✣✣✣✣✣✣

TESTO DELLA DESCRIZIONE

A causa della nota forte tendenza dei monomeri acrilici a omopolimerizzare, per produrre polimeri contenenti insaturazioni acriliche si opera generalmente a temperature relativamente basse (comprese tra 60 e 130°C, al massimo 150°C) e in presenza di opportune quantità di inibitori della polimerizzazione e con l'aggiunta di solventi, che hanno lo scopo di abbassare la viscosità dei polimeri: in questo modo si favorisce il riscaldamento uniforme della massa e si evitano surriscaldamenti locali che altrimenti causerebbero la polimerizzazione delle funzionalità insature.

Sono noti diversi procedimenti per produrre polimeri per vernici in polvere contenenti gruppi insaturi che operano o in presenza di solventi o a temperature relativamente basse con tempi di reazione brevi.

Nel documento EP 0249306 (Autotype Int. Appl.) il polimero insaturo viene ottenuto in soluzione di toluene, da cui è precipitato e filtrato, mentre nei documenti EP 0636669 e EP 0644905 (DSM) i polimeri sono ottenuti a temperature di 50-110°C in soluzione di butilacetato o di toluene/xilene con successivo stripping del solvente a 150°C. Nel documento EP 0650978 (BASF) i polimeri insaturi si ottengono in assenza di solvente, ma sono omogeneizzati estrudendo i composti reattivi insieme ai monomeri

UFFICIO BREVETTI RICCARDI & CO.
20129 MILANO-Via M. Melloni, 32

funzionali insaturi a temperature fino a 130°C per tempi brevi (7-15 min).

Queste limitazioni nelle temperature e nei tempi di reazione pregiudicano la possibilità di impiego della sintesi. Presso diversi produttori di resine per vernici in polvere è sentita d'altronde l'esigenza di continuare ad utilizzare anche per questi tipi di resine le tecnologie ed i cicli di lavorazione usati per le resine tradizionali, quali poliesteri ed acriliche, che vengono prodotte industrialmente a temperature superiori a 150°C, giungendo fino a 260°C, e che vengono scaricate a temperature tra 160 e 220°C in tempi relativamente lunghi (0,5-8 ore) in funzione della quantità di resina prodotta e della velocità di frantumazione della scagliettatrice: tuttavia, per i motivi sopra accennati, cio' non era finora possibile.

Si è ora sorprendentemente trovato che è possibile aggiungere ad una resina contenente gruppi funzionali reattivi, mantenuta a temperature comprese tra 150 e 200°C e additivata di un'opportuna quantità di inibitori, un monomero insaturo funzionale e farlo reagire con essa in tempi compresi tra 5 e 60 minuti senza che l'insaturazione di quest'ultima venga compromessa. Questo risultato viene raggiunto erogando calore alla massa di reazione in modo tale da evitare surriscaldamenti locali, il che avviene in pratica mantenendo la temperatura sui valori ottenuti nella reazione esotermica o leggermente superiori, senza necessità di aggiunta di solventi.

I polimeri di partenza utilizzabili ai fini dell'invenzione possono essere resine acriliche oppure poliesteri saturi o insaturi con gruppi reattivi quali ossidrili, carbossili, glicidili, isocianato, mentre come monomeri reattivi si impiegano in particolare derivati (met)acrilici contenenti i gruppi funzionali summenzionati.

Gli inibitori della polimerizzazione sono inibitori convenzionali, quali idrochinone, idrochinone-monometiletere, mono-ter.butil-idrochinone, fenotiazina, dietilidrossilammina, difenil-p-fenilen-diammina, isopropil-fenil-p-fenilendiammina,

isopropil-fenil-p-fenilendiammina, dimetil-butil-fenil-p-fenilendiammina, trifenilfosfito, etc.

L'invenzione viene descritta, ma non limitatata, dai seguenti esempi:

ESEMPIO 1

In un pallone a 4 colli, munito di termometro, agitatore, colonna di distillazione e gorgogliamento di gas inerte, sono state caricate 1500 parti di Alftalat AN 725 (poliestere carbossilato della HOECHST avente NA=30-38, viscosità cono-piatto 4000-7000 mPas/200°C, TG=63-69°C). La resina è stata fusa a 180°C, dopo di che sono state aggiunte goccia a goccia sotto agitazione in 20 min. 250 parti di glicidilmetacrilato additivato con 1 parte di idrochinone. Si è mantenuta questa temperatura con blando riscaldamento fino ad ottenere NA=3 e viscosità cono piatto =1120 mPas/200°C. La temperatura è stata quindi portata a 170°C e la massa vi è stata mantenuta per 3 ore senza avere gelificazione, dopo di che è stata scaricata e raffreddata. Il prodotto ottenuto è risultato avere NA=1.5, viscosità cono-piatto=1680 mPas/200°C, TG=40°C e grado di insaturazione di peso equivalente ≈ circa 1000.

ESEMPIO 2

Con lo stesso procedimento dell'esempio 1 sono state caricate 850 parti di Synthacryl VSC 1438 (resina glicidilica della HOECHST, avente EEW=360-400, viscosità cono-piatto=8000-12000 mPas/170°C, TG=46-52°C, a cui dopo fusione a 180°C sono state aggiunte 2.5 parti di trifenilfosfito, 8 parti di idrochinone e 1 parte di fenotiazina. Dopo omogeneizzazione sono state aggiunte goccia a goccia in 10 min. 150 parti di acido metacrilico. Dopo 10 min. dal termine dell'aggiunta è stato fatto un controllo e il prodotto aveva NA=1 e viscosità cono-piatto=2600 mPas/200°C. Si è mantenuto ancora 1 ora a 180°C, dopo di che si è scaricato. Il prodotto ottenuto aveva NA=0.5, viscosità cono-piatto=3400 mPas/200°C, punto di rammollimento=80-85°C,

UFFICIO BREVETTI RICCARDI & CO.
20129 MILANO-Via M. Melloni, 32

grado di insaturazione di peso equivalente ≈575.

ESEMPIO 3

In un reattore da 5 litri munito di termometro, agitatore e gorgogliamento di gas inerte sono state caricate 620 parti di glicole etilenico, 150 parti di neopentilglicole, 1328 parti di acido tereftalico e 2 parti di acido monobutilstannoico. La massa è stata riscaldata a 240°C fino ad ottenere un poliestere saturo ossidrilato con NOH≈200. Il poliestere è stato raffreddato a 170°C e sono state aggiunte 441 parti di anidride maleica e 0,4 parti di idrochinone, dopo di che si è riscaldato a 200°C fino ad ottenere un poliestere insaturo con NA=50, viscosità cono-piatto=1440 mPas/200°C e punto di rammollimento=80-85°C. Si è quindi raffreddato a 180°C e a questa temperatura sono state aggiunte in 10 min. 300 parti di glicidilmetacrilato additivate con 1 parte di idrochinone. Dopo 15 min. il prodotto è stato analizzato e si è rilevato un NA=0.8 e una viscosità cono-piatto=1000mPas/200°C. Si è mantenuto ulteriormente per 8 ore a 180°C e dopo raffreddamento il prodotto aveva NA=0.8, viscosità cono-piatto=1320 mPas/200°C, punto di rammollimento=80-85°C e grado di insaturazione di peso equivalente≈380.

ESEMPIO 4

In un reattore da 5 litri munito di termometro, agitatore, colonna di distillazione e gorgogliamento di gas inerte sono state caricate 1507 parti di 1,4-butandiolo, 2098 parti di acido fumarico e 2.7 parti di acido monobutilstannoico. La massa è stata quindi riscaldata a 210°C fino ad ottenere un poliestere insaturo con NA=108 e viscosità cono-piatto=160 mPas/200°C, dopo di che si è raffreddato a 170°C e sono state aggiunte 1,4 parti di idrochinone e 388 parti di glicidilmetacrilato. Dopo 10 min. è stato eseguito un controllo e si è trovato NA=51 e viscosità cono-piatto=160°C/200°C. Si è mantenuto a

UFFICIO BREVETTI RICCARDI & CO.
20129 MILANO-Via M. Melloni, 32

170°C per altre 4 ore, dopo di che si è scaricato, ottenendo un poliestere insaturo cristallino con PF=75-80, viscosità cono-piatto=140 mPas/200°C, NA=41 e peso equivalente insaturo≈90.

ESEMPIO 5

In un reattore da 5 litri munito di termometro, agitatore e condensatore di flusso sono state caricare 320 parti di dimetilmaleato e si è riscaldato a 150°C. Quindi in 6 ore è stata aggiunta goccia a goccia una miscela di 880 parti di stirene, 100 parti di acido metacrilico, 440 parti di metilmetacrilato, 300 parti di butilacrilato e 20 parti di di-ter.amil-perossido. Al termine il prodotto è stato mantenuto a 170°C per 1 ora, dopo di che è stato messo sotto vuoto fino ad ottenere un residuo solido >95%, NA=31.6, viscosità cono-piatto=21120 mPas/200°C e TG=55°C. Sono state quindi caricate 4 parti di trifenilfosfito, 10 parti di idrochinone e 1 parte di fenotiazina. Dopo omogeneizzazione sono state aggiunte in 10 min. 180 parti di glicidilmetacrilato. Il prodotto è stato mantenuto a 170°C e dopo 1 ora aveva NA=7 e viscosità cono-piatto=7040 mPas/200°C. Dopo altre 2 ore a 170°C il prodotto è stato scaricato e raffreddato. Si è trovato NA=2, viscosità cono-piatto=800 mPas/200°C, TG=44°C.

PROVE APPLICATIVE

1. Indurimento UV

Le resine preparate negli esempi di cui sopra sono state utilizzate nella seguente formulazione per vernici in polvere con indurimento a raggi UV:

Resina	92%
Promotore di fluidità*	5
Fotoiniziatore UV	3

*Master Additol XL 496 (85% PE ossidrilato+15% poliacrilato)

La vernice formulata con la resina dell'esempio 2 contiene il coreticolante LH 746(poliuretanacrilato HOECHST), con rapporto resina/coreticolante = 70/30.

Per le prove applicative è stato utilizzato un estrusore bivite con le seguenti condizioni:

- Temperatura zone (°C): 80-100-100
- Alimentazione(%): 20
- Velocità di rotazione (giri/min) 300

Le vernici ottenute vengono applicate con pistola a corona e il film viene indurito su forno IR-UV dinamico con 10 lampade IR 230 V/800 W e 2 lampade UV da 80 W/cm. Per le prove di collaudo si utilizzano lamierini in Al e pannelli in legno MDF.

Riassunto dei risultati di collaudo:

CARATTERISTICHE	ES. 1	ES. 2	ES. 3	ES. 4	ES. 5
Resistenza ad acetone	3	2	1	3	5
Stabilità 24 h a 35°C	2-3	2-3	5	1-2	5
Prova d'urto su pannello MDF. Joule	14	<6	10	<6	<6

5: Negativo, 4: Scarso, 3: Sufficiente, 2: Discreto, 1: Buono

2. Indurimento IR

Utilizzando come iniziatore termico il Perkadox SB, la resina dell'esempio 5 presenta un tempo di gelificazione di 58 s a 180°C. Lo stesso iniziatore è stato usato per valutare la resina dell'esempio 3 con la seguente formulazione:

Resina 92%

Promotore di fluidità 5

Catalizzatore IR 3

Le condizioni di estrusione sono uguali a quelle sopra riportate. Le condizioni di

reticolazione sono state di un singolo passaggio sulla zona delle lampade IR a 0.5 m/min. La resistenza all'acetone risulta discreta.

UFFICIO BREVETTI RICCARDI & CO.
20129 MILANO-Via M. Meltoni, 32

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la sintesi di resine contenenti insaturazioni di tipo (met)acrilico induribili mediante radiazioni o calore, caratterizzato dal fatto che dette resine vengono ottenute facendo reagire a temperatura superiore a 150°C, senza l'ausilio di solventi, in presenza di inibitori della polimerizzazione e in condizioni di scambio termico controllato:

a. polimeri o policondensati saturi e/o insaturi contenenti uno o più gruppi funzionali reattivi per molecola;

b. monomeri insaturi contenenti un gruppo funzionale in grado di reagire con i gruppi funzionali dei suddetti polimeri o policondensati.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che i polimeri o i policondensati rientrano nel gruppo delle resine acriliche, poliesteri saturi, poliesteri insaturi, resine viniliche, resine epossidiche.

3. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che i polimeri o i policondensati comprendono, in qualità di gruppi reattivi, gruppi ossidrilici, carbossilici, anidridici, glicidilici, isocianato.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che i monomeri insaturi sono (met)acrilati comprendenti, in qualità di gruppi reattivi, gruppi ossidrilici, carbossilici, anidridici, glicidilici, isocianato.

5. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 4, caratterizzato dal fatto che i monomeri insaturi sono glicidil(met)acrilato, acido (met)acrilico, metacrilisocianato, benzen-1-(1-isocianato-1-metil)-4,1-metenile, isocianatoetilmetacrilato o addotti isocianato insaturi.

6. Resine ottenute mediante il procedimento secondo le rivendicazioni 1-5.

7. Composizioni per vernici in polvere autoreticolanti o coreticolanti mediante

UFFICIO BREVETTI RICCARDI & CO.
20129 MILANO-Via M. Melloni, 32

radiazioni UV o mediante calore, contenenti resine secondo le rivendicazioni 1-6.

pp.HOECHST SARA S.p.A.

Il mandatario:

RICCARDI Sergio
Proprietà Industriale