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

UIBM

DOMANDA NUMERO	**101995900437464**
Data Deposito	**28/04/1995**
Data Pubblicazione	**28/10/1996**

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	28	D		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PROTEZIONE DELLE SUPERFICI LAPIDEE O DI RIVESTIMENTO

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano, Foro Buonaparte, 31.

* * * * *

La presente invenzione riguarda un procedimento per evitare gli effetti del degrado, provocati sui normali materiali per edilizia e rivestimenti dall'uso di inchiostri, vernici spray o a pennello, gessi colorati, ecc.

Il danno che viene provocato dal degrado di detti materiali è notevole soprattutto sugli edifici di rilevante interesse artistico: oltre ad un degrado estetico si ha in genere un danno di carattere normalmente irreversibile.

I metodi utilizzati per pulire le superfici da questi graffiti sono i seguenti: trattamenti a posteriori e trattamenti preventivi.

I trattamenti a posteriori delle superfici trattate comportano essenzialmente:

a) una loro ricopertura con vernice;

b) un trattamento abrasivo;

c) tentativi di lavaggio con solventi.

In ogni caso il risultato finale di ognuno di questi trattamenti porta a nuove superfici nettamente eterogenee, superfici ripulite diverse da quelle originali, non imbrattate.

In particolare si ha che:

28 APR.1995

a) il trattamento con vernice, che comporta l'applicazione di una pellicola impermeabile, contravviene ad uno dei principali criteri da adottare per la conservazione-protezione dei materiali lapidei e cioè il mantenimento su questi della possibilità di "respirare" con la conseguenza di possibili danni a medio-lungo termine;

b) il trattamento abrasivo risulta in un attacco vero e proprio del materiale e, ancorchè possibile e conveniente, non può ovviamente essere eseguito per ripetute puliture;

c) la pulizia con solvente porta all'imbibizione del materiale con la miscela solvente-vernice lasciando macchie evidenti e permanenti.

A questi inconvenienti va ovviamente aggiunto il costo economico di questi trattamenti di pulizia.

Per ovviare a questi svantaggi vengono utilizzati trattamenti preventivi mediante applicazione di sostanze filmanti e non che impediscono o rendono più facilmente asportabili i graffiti.

In una precedente domanda di brevetto della Richiedente domanda it. N.MI94A001584 è stata descritta l'arte nota nel campo degli antigraffiti e veniva descritta una composizione che permetteva di superare gli incovenienti dell'arte nota.

In particolare è stato descritto che l'uso di prodotti polimerici organici caratterizzati dal possedere un elevato numero di legami carbonio-idrogeno, quali ad esempio le resine

siliconiche, e le acriliche ha fornito una soluzione parziale del problema. Tuttavia, questi polimeri presentano degli svantaggi dovuti alla loro scarsa stabilità alla luce ed al degrado atmosferico. Si veda per le resine siliconiche G. Biscontin et al. pubblicato negli Atti del Convegno di Studi di Bressanone 24-27/11/1986, pag. 597.

Inoltre i materiali in commercio hanno una ulteriore limitazione: anche quelli che risultano più efficaci non hanno una durata elevata. In pratica basta una sola pulizia del graffito per rimuovere anche il trattamento protettivo. Per questo motivo si hanno costi troppo elevati che impediscono una loro applicazione su scala industriale.

Miglioramenti si sono ottenuti impiegando perfluoropolieteri (PFPE) a terminali perfluoroalchilici. Questi polimeri sono efficaci quando la porosità del materiale è inferiore al 10%; si veda il brevetto italiano N. 1161595.

Quando la porosità è superiore è noto l'impiego di perfluoropolieteri con terminali funzionali da soli o eventualmente in miscela con politetrafluoroetilene, o copolimeri del TFE, sotto forma di polveri fini da 0,05 a 0,5 micron in quantità dal 2 al 30% in peso; si veda il brevetto italiano N. 1233420.

Il vantaggio dei protettivi basati su PFPE consiste nel fatto che il materiale lapideo o di rivestimento sottostante ha la possibilità di lasciare evaporare l'acqua assorbita per

capillarità. Tuttavia anche questi prodotti non possono essere utilizzati industrialmente in quanto il graffito viene sì rimosso facilmente per il 90% della superficie trattata ma restano aloni o macchie che modificano l'aspetto estetico del materiale sottostante e che richiedono pertanto un trattamento ulteriore di tipo abrasivo per eliminare la parte restante. Pertanto si verificano gli stessi inconvenienti della pulizia a posteriori indicati sopra.

Nella domanda di brevetto della Richiedente, domanda di brevetto it. N. MI94A001584 citata sopra, sono stati descritti polimeri reticolati a base di (per)fluoropolieteri a terminazione polifunzionale ossidrilica che rendono possibile effettuare un trattamento preventivo sulla superficie dei materiali da proteggere contro i graffiti che ha elevata durata nel tempo senza lasciare nè aloni, nè macchie e senza modificare la superficie del materiale trattato. Il trattamento superficiale resisteva anche a 10 operazioni di pulizia per cui si evitava di ritrattare le superfici con frequenza mediante un nuovo trattamento protettivo. Questo ha evidenti vantaggi pratici sia economici che industriali, tuttavia si dovevano utilizzare elevate quantità di solvente con i relativi svantaggi per quanto riguarda il loro uso e smaltimento.

La Richiedente ha inaspettatamente e sorprendentemente trovato che è possibile utilizzare le composizioni ad alto secco, in cui la quantità di solvente è minore del 20% in peso

potendo raggiungere anche valori minori del 5-10%, descritti nella domanda di brevetto europeo N. 95101145.1 come antigraffiti che danno gli stessi ottimi risultati descritti nella domanda N. MI94A001548 ma che utilizzano minori quantità di solventi.

Sono inoltre adatti come composizioni utilizzabili come antigraffiti anche i prodotti ottenuti da detta domanda di brevetto europeo per ulteriore reazione dei gruppi terminali funzionali che portano prodotti sempre ad alto secco ma aventi superiore compatibilità con reticolanti e pigmenti e contemporaneamente dando film trasparenti con superiore gloss, adesione, durezza e resistenza alla piegatura.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione l'impiego come antigraffiti di polimeri fluorurati reticolati a base di fluoropolieteri in formulazione ad alto secco comprendenti una parte fluorurata R_F e opzionalmente una parte idrogenata R_H, i legami che uniscono la parte fluorurata derivata da (per)fluoropolieteri a quella idrogenata essendo di tipo semplice C-O etereo, i terminali T' essendo tali da rendere bi o polifunzionale la struttura e rendendo così possibile la reazione di reticolazione, la parte idrogenata R_H non contenendo gruppi capaci di legarsi mediante ponti a idrogeno ad accettori basici.

Più in particolare sono preferiti i prodotti fluorurati che si possono schematizzare secondo la formula

$$T'-(R_H)_x-R_F-(R_H)_x-T' \qquad (I)$$

dove

R_F è $O-CH_2-\underset{\underset{Y'}{|}}{CF}-OR_f-\underset{\underset{Y}{|}}{CF}-CH_2-O$,

in cui R_f è una catena fluoropolieterea; dove Y e Y' sono uguali o diversi fra loro ed essendo F o CF_3

x è un numero intero da 0 a 10, preferibilmente da 1 a 3;

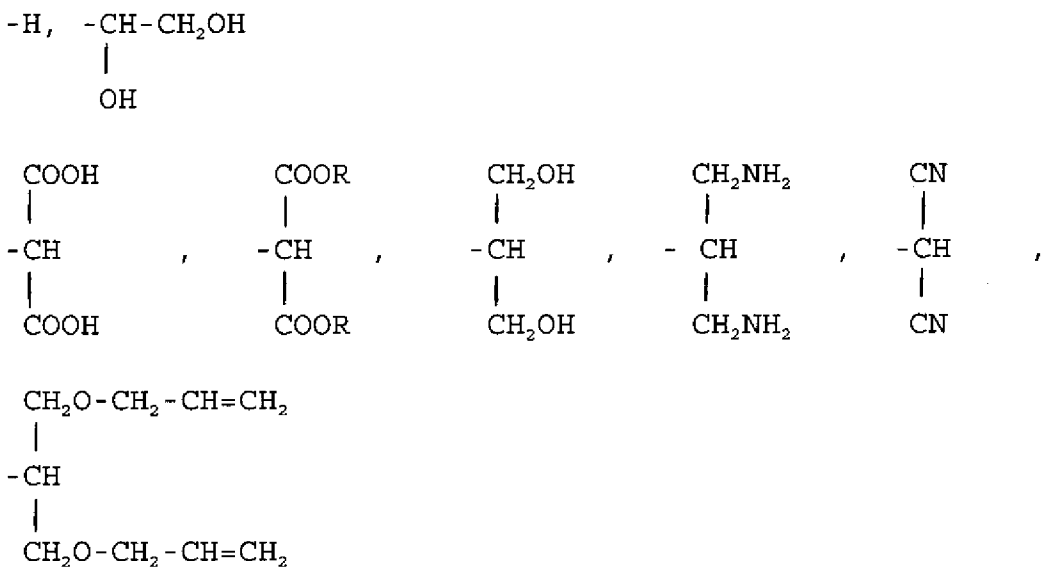
R_H è un radicale bivalente di collegamento di tipo alifatico lineare di tipo $-(CH_2)_m-$ in cui m è un intero da 1 a 20, oppure (alchilen)cicloalifatico, (alchilen)aromatico eventualmente avente anche eteroatomi sull'anello o in catena, il numero di atomi di carbonio dei composti cicloalifatici essendo da 3 a 20, per gli aromatici da 5 a 30; il gruppo R_H potendo anche essere un insieme dei tipi indicati;

T' = $-(CH_2CH_2O)_n-(R_H)_{x'}-T$, dove n è un intero da 0 a 6, preferibilmente da 1 a 2;

x' è un numero intero da 0 a 10, preferibilmente da 1 a 3, x' potendo essere diverso da x; e

T essendo idrogeno o un terminale capace di rendere bi- o polifunzionale la struttura tale da renderla reattiva verso gli agenti di reticolazione sia di tipo ionico che radicalico.

In particolare i terminali di tipo T preferiti sono del tipo:



In particolare si possono citare come gruppi che devono essere assenti dalla parte idrogenata R_H, ad esempio -COOH, -NH-COO-; -NH-CO-NH-; -OH; $-NH_2$; -NH-; -CO-NH-.

Il radicale R_f di peso molecolare compreso, preferibilmente fra 500 e 5000, più preferibilmente compreso fra 700 e 1500, rappresenta un radicale bifunzionale a catena fluoropolieterea comprendente come unità ripetitive sequenze di una o più unità ossifluoroalchileniche del tipo $-CF_2CF_2O-$, $-CR_4R_5CF_2CF_2O-$, $-CF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FO-$, $-\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{C}}FO-$.

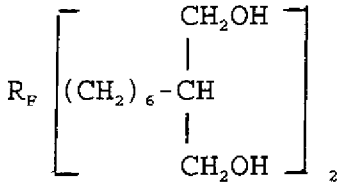
in cui R_4, R_5 hanno il significato sotto indicato.

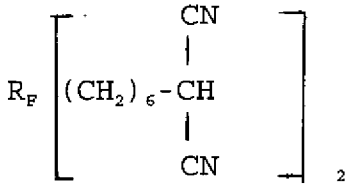
I polimeri fluorurati della presente invenzione per aggiunta di modeste quantità di solvente portano alla formazione di soluzioni di viscosità estremamente bassa, in generale dell'ordine di 50-300 cPoise a temperatura ambiente. Bastano quantità dell'ordine del 2-3% in peso di solventi, scelti tra quelli generalmente utilizzati nel campo delle vernici, per

ottenere soluzioni a viscosità estremamente basse tali da renderle facilmente utilizzabili.

I composti preferiti della formula I sono i seguenti:

$R_F(H)_2$, $R_F(CHCH_2OH)_2$ (H), $R_F(CH_2CHCH_2OH)_2$ (OH),





R_F $((CH_2)_6\text{-}CH(CH_2O\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2)_2)_2$

Questi prodotti e processi per il loro ottenimento sono descritti nella domanda di brevetto europeo N. 95101145.1, qui incorporata integralmente per riferimento.

Anche i prodotti ottenuti da questi polimeri fluorurati prima della reticolazione, come indicato sopra, costituiscono un oggetto della presente domanda di brevetto.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è l'impiego come antigraffiti di polimeri fluorurati reticolati a base di fluoropolieteri in formulazioni reticolabili ad alto secco comprendenti una parte fluorurata R_F e opzionalmente una parte idrogenata R_H non contenendo gruppi capaci di legarsi mediante ponti a idrogeno ad accettori basici, una parte idrogenata Rh_1 e Rh_2, dove Rh_1 è uguale o diverso da Rh_2, e Rh_1 e/o Rh_2 essendo

ponti di collegamento contenenti almeno un gruppo funzionale capace di legarsi mediante ponti a idrogeno con accettori basici, i legami che uniscono la parte fluorurata alla parte idrogenata essendo di tipo semplice C-O etereo, i terminali T'_a e T" essendo tali da rendere mono-, bi- o polifunzionale la struttura, e successiva reticolazione del polimero fluorurato, i prodotti monofunzionali essendo sempre in miscela con una resina a più alta funzionalità anche del tipo descritto.

I prodotti fluorurati preferiti, puri o in miscela hanno la formula

$$T" -(Rh_2)_y(R_H)_x-R_F-(R_H)_x-(Rh_1)_{y'} T'_a \qquad (II)$$

dove

Rh_1 e Rh_2, uguali o diversi fra loro, sono ponti di collegamento come R_H ma contenenti almeno un gruppo funzionale capace di legarsi mediante ponti a idrogeno con accettori basici;

y ed y' uguali o diversi fra di loro, sono interi da 0 a 1, almeno uno dei due essendo diverso da 0.

T'_a = $-(CH_2CH_2O)_n-(R_H)_{x'}-T_a$ dove n è un intero da 0 a 6, preferibilmente da 1 a 2;

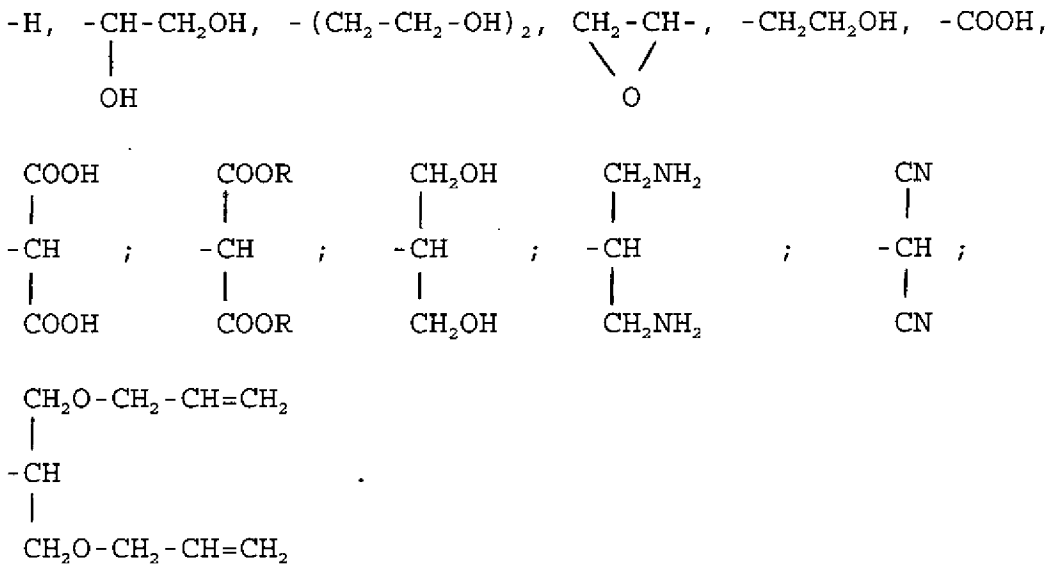
T" = $-(CH_2CH_2O)_n-(R_H)_{x'}-T_b$

T_a e T_b essendo idrogeno o un terminale reattivo, capaci di rendere mono o polifunzionale la struttura tali da rendere la resina reattiva verso gli agenti di reticolazione sia di tipo ionico che

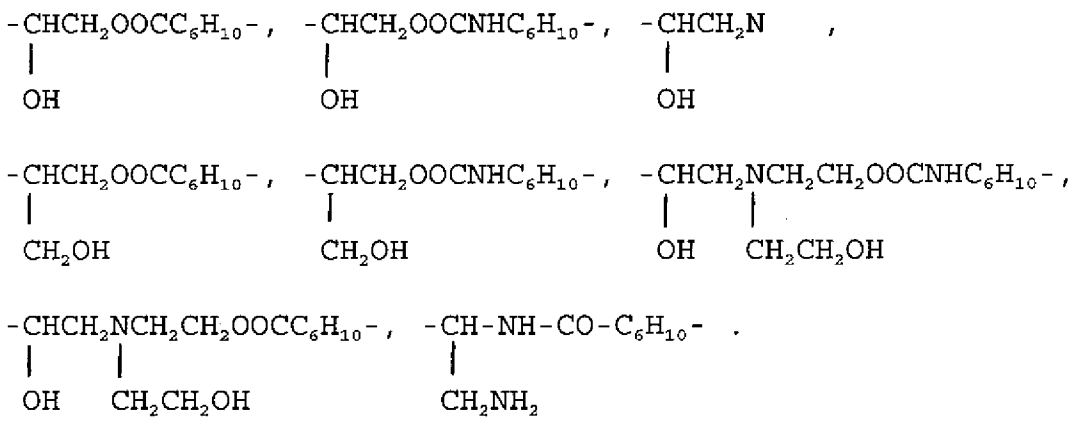
radicalico, e T_a essendo uguale o diverso da T_b tali che i gruppi terminali di T_a e T_b non essendo tutti contemporaneamente H.

Il significato degli altri gruppi è già stato riportato.

In particolare i terminali di tipo T_a e T_b preferiti sono del tipo:



I gruppi Rh_1 e Rh_2 preferiti sono del tipo:

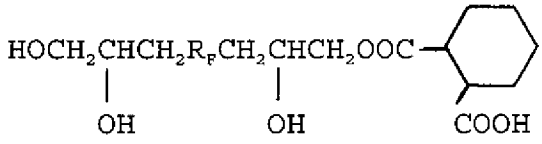


In particolare si possono citare come gruppi che devono essere assenti dalla parte idrogenata R_H, ad esempio -COOH, -NH-COO-; -NH-CO-NH-; -OH; $-NH_2$; -NH-; -CO-NH-.

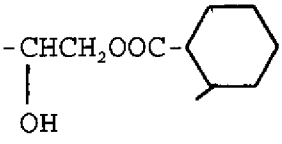
I polimeri fluorurati sopra descritti sono descritti in

una precedente domanda di brevetto della Richiedente, domanda di brevetto italiano N. MI94A000474, qui incorporata integralmente per riferimento. Questi polimeri fluorurati per aggiunta di quantità di solvente minore del 30% in peso sul formulato, portano alla formazione di soluzioni di viscosità estremamente bassa, in generale dell'ordine di 100-500 cPoise a temperatura ambiente. In pratica i polimeri fluorurati ad alto secco della precedente domanda di brevetto europeo a nome della Richiedente, N. 95101145.1 modificati come sopra indicato, presentano un leggero incremento della viscosità che viene ridotto per aggiunta di piccole quantità di solvente, in genere minore del 10% in peso rispetto alle formulazioni della citata domanda europea.

I composti preferiti della formula II sono i seguenti:

1) 

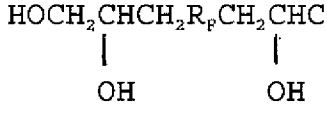
dove: $R_H = -CH_2-$, $x = 1$, $y = 0$

Rh_1 = ; $y' = 1$

$T_b = HOCH_2CH-$; $n = o$ e $x' = o$;



$T_a = -COOH$;

2) 

dove: $R_H = -CH_2-$, $x = 1$, $y = 0$

Rh_1 = -CHCH$_2$OOCNH-
|
OH

T_a = H, n = o e x' = o

T_b = HOCH$_2$CH-
|
OH

3) $CH_2CHCH_2R_FCH_2CHCH_2N(CH_2CH_2OH)_2$
\ /
O
|
OH

dove: R_H = -CH$_2$-, x = 1

Rh_1 = -CHCH$_2$, y' = 1,
|
OH

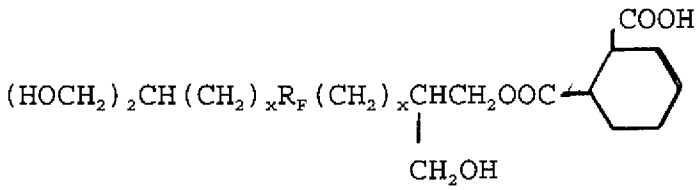
y = O,

n = o e x' = o

T_b = CH$_2$CH-
\ /
O

T_a = -N(CH$_2$CH$_2$OH)$_2$

Altre strutture preferite:

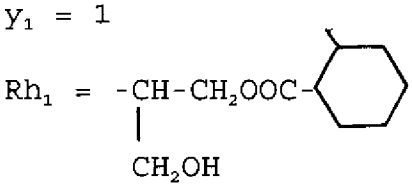


R_H = -CH$_2$-, x intero da 1 a 10,

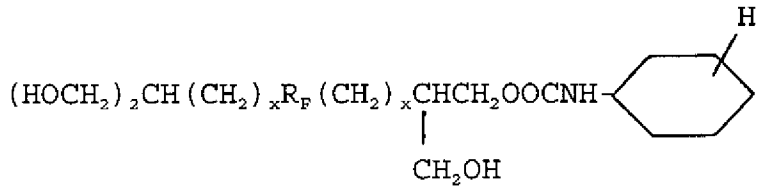
T_b = (HOCH$_2$)$_2$-CH-

y = o

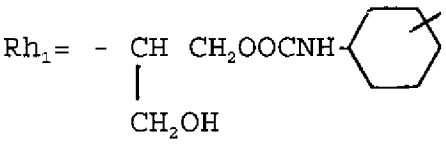
y_1 = 1



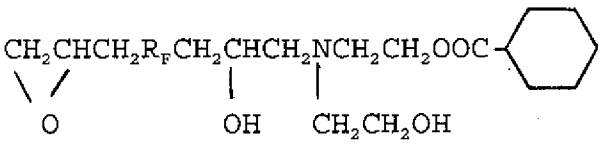
T_a = -COOH;



in cui il significato è uguale alla struttura sopra con la differenza che:



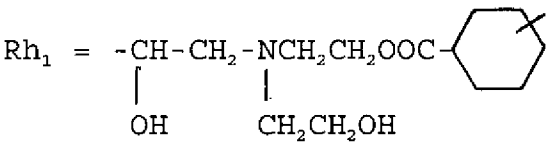
T_a = H-;

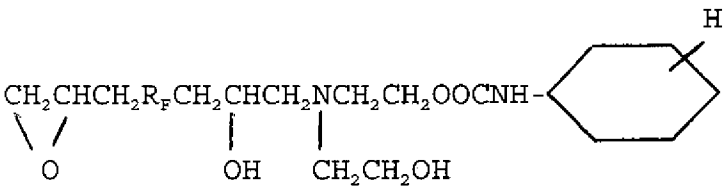


in cui:

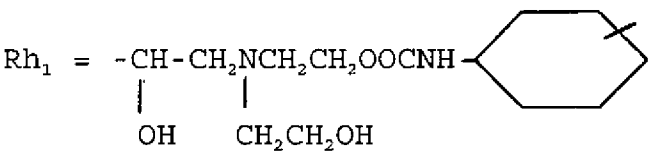
R_H = $-CH_2-$, x = 1;

T_b =  ; y' = 1

 ; T_a = H-;



come la formula sopra in cui



I solventi e reticolanti utilizzati con i polimeri fluorurati della presente invenzione vengono indicati qui di

seguito.

I solventi generalmente utilizzabili sono quelli ampiamente impiegati nel campo delle vernici, sono ad esempio del tipo: chetoni, esteri, esteri di eteroalcoli, alcoli, aromatici. Preferiti sono metiletilchetone (MEK), metilisobutilchetone (MIBK), acetato di etile o butile (ButAc), acetato di cellosolve, propilenglicolemetiletere acetato (PMA), xilolo, alogenati contenenti idrogeno tipo fluorocarburi HCFC, HFC e a struttura fluoropolieterea. Sono esclusi come solventi i clorofluorocarburi non contenenti idrogeno.

I reticolanti che vengono utilizzati sono quelli commerciali e quelli comunque ben noti per la reticolazione dei gruppi funzionali reticolabili. Ad esempio i prodotti poliossidrilati sono reticolabili con resine melamminiche, con rapporti in peso compresi fra 70:30 e 90:10, preferibilmente 80:20, fra composto poliossidrilato e melammina; la temperatura di reticolazione è intorno a 130-150°C.

I film ottenuti sono omogenei, trasparenti e resistenti all'idrolisi.

Alternativamente e preferibilmente i polimeri poliossidrilati sono reticolabili con poliisocianati contenenti anelli isocianurati, oppure utilizzando opportuni prepolimeri poliisocianici a base di isoforondiisocianato (IPDI), toluendiisocianato (TDI), esametilenidiisocianato (HDI), ecc. in presenza di catalizzatori metallici o amminici, a temperatura

ambiente o superiore, utilizzando un rapporto NCO/OH ad esempio da 1/1 a 1,5/1.

Si possono usare anche poliisocianati bloccati ottenibili dai poliisocianati sopra indicati per reazione, ad esempio, con fenoli o chetossime.

Altri tipi di reticolazione sono di tipo perossidico mediante l'impiego di perossidi organici convenzionali, ad esempio di-ter-butilperossido, lauroilperossido, benzoilperossido qualora la resina sia reticolabile per via radicalica. Si possono usare anche altri iniziatori radicalici non di tipo perossidico, quali ad esempio AIBN (aza bisisobutirronitrile).

Per le applicazioni della presente invenzione come antigraffiti sono preferite le reticolazioni che avvengono a temperatura ambiente. Questo in particolare è vero quando si tratta di protezione di costruzioni di grosse dimensioni in cui non è consigliabile utilizzare una reticolazione ad elevate temperature per le ovvie difficoltà pratiche. Nel caso invece di manufatti di dimensioni limitate o di lastre che possono essere trattate in stabilimento si possono utilizzare anche reticolazioni ad alte temperature.

In particolare i fluoropolieteri del tipo R_f utilizzabili secondo la presente invenzione, generalmente di peso molecolare medio numerico $\bar{M}n$ fra 500 e 7000, possono essere del tipo, indicando le unità ripetitive della catena:

a) $-(C_3F_6O)_{m'}(CFYO)_{n'}-$ dove l'unità (C_3F_6O) e (CFYO) sono

unità perfluoroossialchileniche statisticamente distribuite lungo la catena; m' ed n' sono interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato, e m'/n' è compreso fra 5 e 40, quando n' è diverso da 0; Y è uguale a F o CF_3; n' potendo anche essere 0;

b) $-(C_2F_4O)_{p'}(CFO)_{q'}-(C_3F_6O)_{t'}-$ (Y)

dove p' e q' sono interi tali che p'/q' varia fra 5 e 0,3, preferibilmente 2,7-0,5, e tali che il peso molecolare sia quello sopra indicato; t' essendo un intero con il significato di m', Y = F o CF_3; t' potendo essere 0 e q'/q'+p'+t' minore o uguale a 1/10 e il rapporto t'/p' è da 0,2 a 6;

c) $-CR_4R_5CF_2CF_2O-$ dove R_4 ed R_5 sono uguali o diversi tra di loro e scelti fra H, Cl, il peso molecolare essendo quello indicato sopra, un atomo di fluoro dell'unità perfluorometilene può essere sostituito da H, Cl o perfluoroalchile, ad esempio a 1-4 atomi di C.

I fluoropolieteri (R_f) indicati sono ottenibili con i processi ben noti nell'arte ad esempio i brevetti USP 3.665.041, 2.242.218, 3.715.378, e il brevetto europeo EP 0239123. I fluoropolieteri funzionalizzati con catena R_f si ottengono ad esempio secondo i brevetti EP 0148482, USP 3.810.874, oppure secondo quanto descritto nella domanda di brevetto Europeo 95101145.1.

I fluoropolieteri funzionalizzati di formula I o II possono essere miscelati fra loro in varie proporzioni oppure con altri prodotti di formula I o II e/o con monomeri o resine bi- o polifunzionali idrogenati. Di queste ultime preferite sono i polioli fra cui butandiolo, trimetilolpropano, pentaeritrolo, policaprolattoni, resine poliestere o acriliche a basso peso molecolare, il rapporto in equivalenti fra il monomero/resina idrogenata con il polimero fluorurato dell'invenzione varia, in genere, da 0,1 a 5, e con la condizione che il formulato sia una soluzione omogenea. In questo modo si ottengono blends aventi proprietà specifiche a seconda del tipo particolare di coating che si vuole ottenere.

Il rapporto fra le resine fluorurate di formula II e quelli di formula I sono ad esempio in equivalenti da 10:1 a 1:10.

Il processo per la preparazione dei polimeri fluorurati di formula II consiste nel fare reagire i prodotti di formula I con reagenti capaci di reagire con almeno un gruppo reattivo funzionale dei terminali T del composto di formula I e con la stechiometria tale da lasciare almeno uno dei gruppi reattivi contenuto nei terminali T di formula I.

Reagenti particolarmente idonei che si possono indicare appartengono alle seguenti classi:

anidridi: alifatiche da 2 a 18 atomi di C, ad esempio anidride butirrica; cicloalifatiche da 4 a 12 atomi di C, preferita

l'anidride esaidroftalica; aromatiche da 8 a 12 atomi di C, preferibilmente anidride ftalica;

cloruri acilici: da 2 a 18 atomi di C, ad esempio butirril cloruro;

isocianati: alifatici da 4 a 12 atomi di C, preferibilmente butil isocianato; cicloalifatici da 7 a 12 atomi di C, preferibilmente cicloesil isocianato; aromatici da 7 a 12 atomi di C, preferibilmente fenil isocianato;

aloidrine da 3 a 12 atomi di C, preferibilmente epicloridrina;

ammine secondarie NHR_1R_2, in cui R_1 ed R_2 contengono funzioni alcoliche, R_1 ed R_2, uguali o diversi fra loro, sono alifatici da 2 a 12 atomi di C, preferibilmente dietanol ammina;

ammino silani NH_2-R-$Si(OR_i)_3$ dove i è un intero da 1 a 3 con R e R_i, uguali o diversi tra loro, alifatici da 1 a 10 atomi di C, preferibilmente γ-amminopropiltrimetossisilano.

Il processo per la preparazione dei polimeri fluoruati a base di fluoropolieteri di formula I comprende:

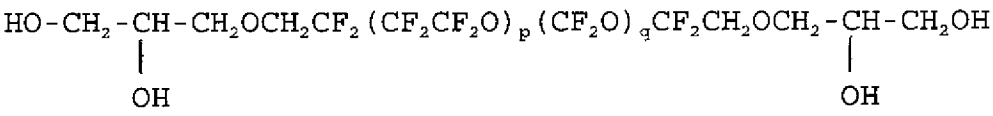
l'eterificazione del fluoropolietere a terminali ossidrilici mediante salificazione del fluoropolietere, e reazione nucleofila con dialogenuri o pseudoalogenuri alchilici o arilici, ottenendo un polimero fluorurato A') di formula corrispondente ad (I) in cui T' è sostituito da X), in cui il terminale X è suscettibile di ulteriore attacco nucleofilo; successiva funzionalizzazione mediante attacco nucleofilo di A') con composti contenenti carboanioni per ottenere il composto di formula

corrispondente ad (I) contenente il terminale T, quindi opzionalmente trasformazione dei gruppi funzionali T reticolabili mediante reazione di riduzione, o di estensione di catene con polioli, o ammonolisi o idrolisi in funzione del terminale del composto (I).

I fluoropolieteri a terminali ossidrilici, ad esempio del tipo Z^2, P^2 ed A^2 sono ottenibili secondo processi noti.

(A^2) $HO(CH_2CH_2O)_nCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_p(CF_2O)_qCF_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$, in cui per esempio p/q = 1, e n = 1,8 ed avente un peso molecolare medio numerico $\bar{M}n$ 1250 e funzionalità 1,95;

(Z^2) $HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_p(CF_2O)_qCF_2CH_2OH$ avente ad esempio p/q = 0,77, $\bar{M}n$ 1000 e funzionalità 1,96;

(P^2)


(si veda a titolo indicativo l'esempio 1).

Z^2 ad esempio si ottiene per riduzione del corrispondente diestere secondo il brevetto USP 3,810,874; A^2 è ottenibile per salificazione di Z^2 e reazione con ossido di etilene. Analogamente si ottengono i composti con unità fluoroossialchileniche specificate sopra per tutti i prodotti tipo Z^2, P^2 ed A^2.

Il processo per la preparazione dei prodotti di formula (I) è riportato nella domanda di brevetto europea N. 95101145.1, quelli di formula (II) nella domanda di brevetto italiana N. MI95A000474, entrambe le domande sono qui incorporate integralmente per riferimento.

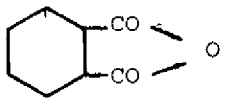
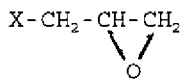
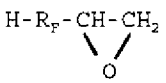
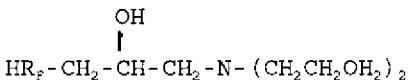
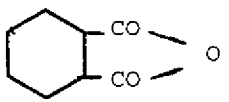
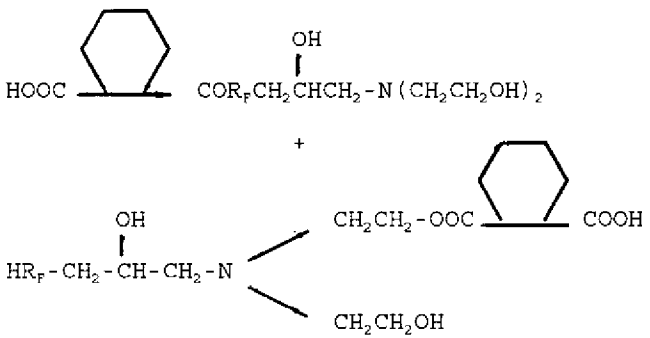
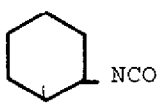
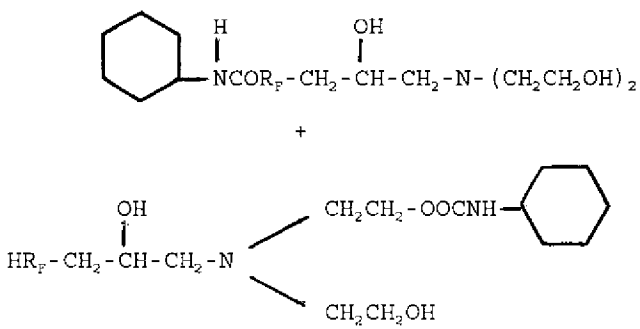
Dai prodotti di formula I così ottenuti, come già detto, si ottengono i prodotti di formula II mediante una parziale trasformazione dei gruppi funzionali reattivi dei terminali T per ottenere T_a e T_b come sopra definiti.

Ad esempio se T contiene gruppi reattivi di tipo -OH è possibile effettuare la reazione mediante condensazione con anidridi, acidi, esteri, cloruri acilici.

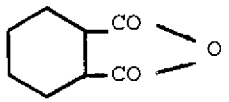
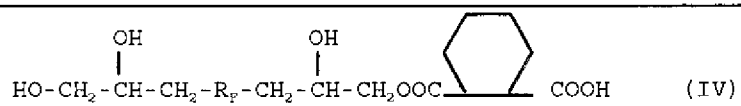
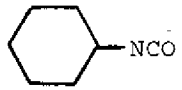
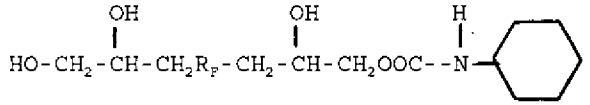
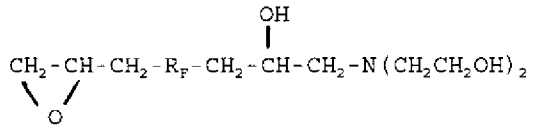
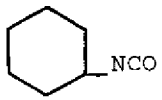
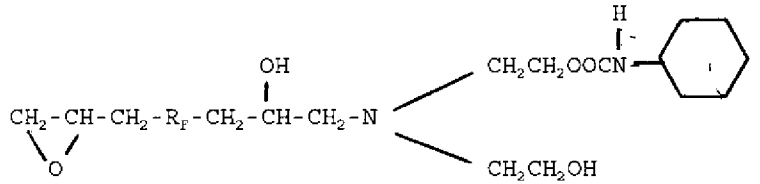
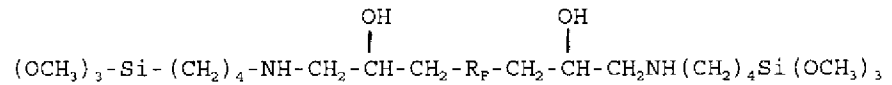
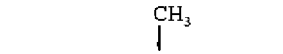
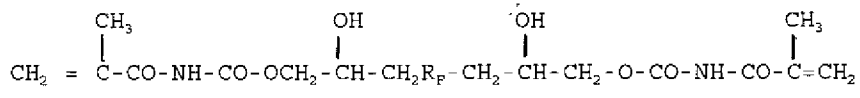
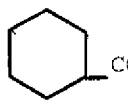
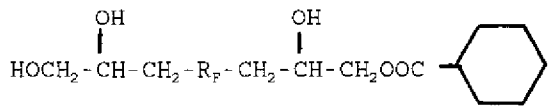
A seconda del rapporto stechiometrico utilizzato fra i composti di formula I e il reagente scelto, si possono ottenere direttamente le resine di formula II in miscela con le resine di formula I oppure miscele di prodotti di formula II. Se si vuole il prodotto di formula II puro questo si può ottenere direttamente in sintesi con il reagente, oppure per separazione chimico/fisica, ad esempio distillazione o cromatografia su colonna, o precipitazione frazionata.

Nel caso in cui i gruppi T contengano gruppi reattivi di tipo epossidico è possibile ottenere T_a e T_b ad esempio mediante reazione con nucleofili, quali ad esempio amine primarie o secondarie, acidi carbossilici in presenza di catalizzatori basici.

In tabella 1A sono riportati a titolo esemplificativo e non limitativo alcuni prodotti di formula II partendo dalle resine di formula I a dare T_a e T_b.

RESINA FLUORURATA	REAGENTE	PRODOTTO
Z DOL (A^2)		
Z DOL (A^2)	 X = Cl, Br, OTs, OMs	 (XI)
(XI)	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	 (XII)
(XII)		
(XII)		

SAMA PATENTS

Z TETRAOLO (P^2)		 (IV)
Z TETRAOLO (P^2)		 (V)
Z EPOX (VI)	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	 (VII)
(VII)		
Z EPOX (VI)	$H_2N(CH_2)_4-Si(OCH_3)_3$	
Z TETRAOLO (P^2)		
Z TETRAOLO (P^2)		

SAMA PATENTS

Alla vernice ottenuta possono essere aggiunti i normali additivi tipo pigmenti e cariche; questi ultimi devono essere prodotti inerti e cioè non devono contenere gruppi reattivi con i gruppi terminali del prodotto di formula (I) o (II).

I pigmenti e le cariche servono per migliorare le caratteristiche superficiali, come consistenza, durezza e resistenza all'umidità, stabilità del colore, ecc., della vernice dopo la spalmatura ed essiccamento sulla superficie trattata.

I pigmenti possono essere scelti fra quelli naturali, sintetici inorganici e sintetici organici. Si possono citare come esempio di pigmenti inorganici:
ossidi metallici: biossido di titanio, ossidi di ferro, ossidi misti di Ni, Co, Zn, Ti, oppure Cu, Cr oppure Fe, Ni, Cr, Mn, alluminati di cobalto; pigmenti organici: derivati da antrachinone, chinacridone, tetracloroisoindolinone, dicheto-perilene, ftalocianine, ecc.

I prodotti fluorurati utilizzati per preparare le vernici oggetto della presente invenzione sono sufficientemente fluororurati per essere compatibili con cariche tipo politetrafluoroetilene, polifluoroetilene-propilene, ecc.. Queste cariche possono essere aggiunte in quantità elevate come, ad esempio, fino al 50% in peso. Le cariche, come pure i pigmenti inerti e qualsiasi altro tipo di additivo, sono addizionati alla dispersione in forma molto fine, generalmente con dimensioni inferiori a 100 microns. Altri esempi di cariche sono: silici

colloidali, poliammidi dimensioni 20-100 μm, sfere vetro tipo zeoliti, ecc; altri additivi sono ad esempio: agenti tissotropici, disperdenti polimerici acrilici, siliconici, poliuretanici, poliamminici o a funzionalità carbossilica o nonionica; additivi distendenti, antischivanti, antistatici, antischiuma, ecc.; additivi per ridurre la fotoossidazione: UV adsorber (es. derivati da idrossibenzofenoni, idrossibenzotriazolo ecc) e HALS (ammine impedite es. derivati da tetrametil-piperidina ecc).

Le vernici oggetto della presente invenzione sono caratterizzate da elevata idrorepellenza, bassa tensione critica superficiale, e basso coefficiente d'attrito.

La quantità dei prodotti fluorurati dell'invenzione da applicare sulle superfici da proteggere varia in funzione del materiale da trattare, in particolare in funzione della sua porosità. Si usano ovviamente quantità maggiori per materiali porosi. Comunemente si usano quantitativi compresi fra 10 g e 50 g/m^2 di superficie da trattare.

L'applicazione delle vernici alla superficie del materiale o del manufatto da proteggere può essere effettuata con una qualsiasi tecnica normalmente usata a tale scopo: a pennello, o con una pistola ad aria compressa e con un metodo spray.

La reticolazione delle vernici della presente invenzione viene effettuata preferibilmente a temperatura ambiente per un tempo sufficiente per ottenere la reticolazione.

I seguenti esempi vengono dati solo a scopo illustrativo e non limitativo della presente invenzione.

ESEMPIO 1A: preparazione dei prodotti di formula I

100 g di un fluoropolietere di formula:

$HO(CH_2CH_2O)_nCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_p(CF_2O)_qCF_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$ (A^2) (ZDOL)

avente p/q = 0,84, n = 0, $\overline{Mn}$ 950 (peso molecolare medio numerico) e funzionalità 1,93 vengono caricati in un pallone di vetro a 4 colli munito di imbuto gocciolatore, termometro, refrigerante ed agitatore meccanico, si porta la temperatura interna a 70°C.

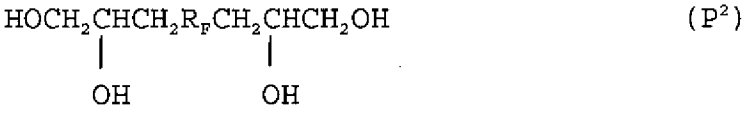
Sotto azoto vengono aggiunti 1,14 g di terbutilato di potassio, si ottiene una soluzione.

Dopo 15 minuti vengono gocciolati in 4 ore 15,82 g di glicidolo (CH_2CHCH_2OH) si mantiene la miscela di reazione a

70°C per altre 4 ore.

Si raffredda e si acidifica con HCl acquoso, si allontanano mediante filtrazione i sali, e si elimina l'acqua per distillazione a 100°C sotto vuoto.

Si ottengono 102 g di un prodotto che in base alle analisi risulta essere:



(P^2)

In accordo con la struttura sopra riportata il peso equivalente ossidrilico, determinato mediante analisi NMR ^{19}F risulta

essere di 280. La viscosità risulta essere a 20°C di 2500 cPs.

ESEMPIO 1B Preparazione dei prodotti di formula (II) a terminazione epossidica

100 g di fluoropolietere diolo di formula A^2 (dell'Esempio 1A) vengono aggiunti ad una soluzione contenente 23,95 g di terbutilato di potassio in 150 ml di terbutanolo sotto azoto.

La soluzione risultante viene quindi aggiunta in 4 ore, tramite imbuto gocciolatore, ad una soluzione di epibromidrina (100 g) sciolta in 20 ml di terbutanolo a 70°C. Quando il pH della soluzione diventa neutro si raffredda, si allontana mediante filtrazione il sale e si distilla il solvente di reazione, quindi in vuoto a 80°C si elimina l'eccesso di epibromidrina.

Si recuperano in tal modo 102 g di un prodotto di formula (VI):



(VI)

contenente prodotti oligomerici in quantità inferiore al 5% in peso; il peso equivalente epossidico è 550 e in viscosità di 120 cPs a 20°C.

La resina fluorurata di formula (VI) viene formulata con la poliammina, ad esempio DETA (dietilentriammina)

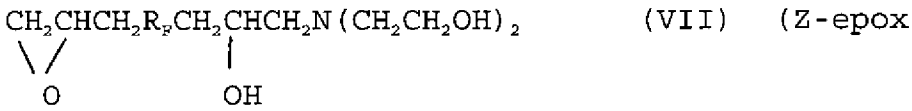
$NH_2CH_2CH_2NH\text{-}CH_2CH_2NH_2$ e reticolata.

Si ottiene un film trasparente di buona adesione e durezza.

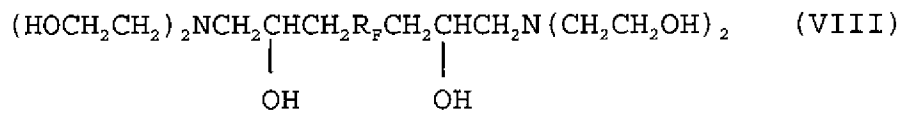
100 g del prodotto di formula (VI) vengono mescolati a 30 ml di isopropanolo anidro e a 10,1 g di dietanolammina preventivamente anidrificata in vuoto a 90°C per 2 ore.

Tale miscela viene scaldata a 80°C per 6 ore in un reattore a 3 colli munito di termometro, refrigerante ed agitatore meccanico.

Il prodotto di reazione risulta essere costituito dal prodotto di partenza (VI) (22%), dal mono addotto dell'ammina (VII) (56%) e dal bisaddotto (VIII) (22%), mediante separazione cromatografica in colonna si isolano i due prodotti di addizione di formula:



(VII) (Z-epox)



(VIII)

Il prodotto (VII) ha un peso equivalente epossidico di 1150, un peso equivalente ossidrilico di 350 ed una viscosità di 1100 cPs a 20°C.

Il prodotto di formula (VIII) ha un peso equivalente ossidrilico di 285 ed una viscosità a 25°C di 8000 cPs.

Esempio 1

La formulazione a base di polimeri fluorurati della classe del tipo I, formula I, ZDOL dell'esempio 1A avente peso molecolare medio 950 e funzionalità ossidrilica 1,93, descritta in tabella 1, è stata applicata a spruzzo (ugello 1,2 mm, 3

atm) su provini in cemento caricato polipropilene Cembonit della ditta SIL (densità 1,4 kg/dm^3, max assorbimento d'acqua 30% in peso) in quantità corrispondente a circa 100 g/m^2.

Tabella 1

	g	g componente secco
ZDOL	45,2	45,2
Polurene MC (Sapici) (60% in PMA/ButAc 30/70)	49,3	29,6
DBTDL (25% in ButAc)	1	0,25
	95,5	75,05

Polurene MC = addotto del trimetilolpropano con isoforondiisocianato

% secco totale = 78.6%

Il film è stato reticolato a temperatura ambiente per almeno 48 ore, il reticolante è il Polurene MC. Trascorso questo tempo le superfici dei provini sono state imbrattate con vernici commerciali come qui indicato: spray acriliche a solvente (Dupli Color) di colore nero, rosso e blu, vernici nitro (Color Matic) di colore rosso e verde, vernici fluorescenti a solvente (Dupli Color Fluo), vernici acriliche all'acqua (Dupli Color Aqua Lack) di colore nero tutte prodotte da Vogelsang (Cesano Boscone, Milano).

Si è quindi valutata la pulizia dei graffiti dopo 24 ore e 7 giorni di essiccamento utilizzando carta imbevuta dei seguenti solventi:

- etanolo (EtOH)

- n-MetilpirrolidonePy/Triton X100 (99,9/0,1) (MePy)
- miscela di toluene/xilene/MEK/etilenglicole/isopropanolo (28/13/10/2/47) (MIX)
- Solvente nitro (Sov. nitro)

I risultati ottenuti (Tabella 2) sono gli stessi per la pulizia effettuata a 24 ore e 7 giorni.

Nelle tabelle i significati sono i seguenti:

sì facile rimozione del graffito senza asportazione del coating;

off asportazione completa del rivestimento;

swell rimozione del graffito con rigonfiamento del rivestimento

Tabella 2

	EtOH	Solv.nitro	n-MePy	MIX
Acrilica solv. (nero/rosso/blu)	sì	sì	sì	sì
Nitro (rosso/verde)	sì	sì	sì	sì
Acrilica acqua (nero)	sì	sì	sì	sì
Fluorescente	sì	sì	sì	sì

In tutti i casi anche se il coating tende a rammollire per contatto con il solvente, dopo la sua evaporazione si ripristina la situazione originale.

Esempio 2

La formulazione dell'esempio 1 è stata applicata a spruzzo (ugello 1,2 mm, 3 atm) sui provini in fibrocemento dell'esempio 1 in quantità corrispondente a circa 100 g/m^2.

Il film è stato reticolato come nell'esempio 1.

Trascorso questo tempo le superfici dei provini sono state imbrattate con pennarelli commerciali indelebili di diversi colori Stabilo a punta fine, Staedtler nero a punta grossa e pennarelli ricaricabili Marker.

Si è quindi valutata la pulizia dei graffiti dopo 24 ore e 7 giorni di essiccamento utilizzando carta imbevuta dei seguenti solventi:

- etanolo
- solvente nitro

I risultati ottenuti (Tabella 3) sono gli stessi per la pulizia effettuata a 24 ore e 7 giorni.

Tabella 3

	EtOH	Solv. nitro
Pennarelli Stabilo	sì	sì
Pennarelli Staetdler	sì	sì
Pennarelli Marker	sì	sì

Esempio 3

I provini dell'esempio 1 imbrattati con vernice acrilica e nitro a solvente sono stati posti in stufa a 40°C per 3 giorni per simulare un invecchiamento accelerato e quindi puliti con carta imbevuta di etanolo. Tutti i campioni sono stati puliti con la stessa facilità dei provini non invecchiati in stufa.

Esempio 4

I provini dell'esempio 1 imbrattati con vernice acrilica e nitro a solvente sono stati sottoposti a cicli successivi di

imbrattamento/pulizia con etanolo per valutare la resistenza del film fluorurato alla rimozione.

La formulazione anche dopo 15 cicli di sporcamento/pulizia non risulta intaccata.

Esempio 5 (di confronto)

Una vernice commerciale antigraffiti Silko 31.70 (Chembau) è stata applicata a pennello su provini in cemento caricato polipropilene Cembonit della ditta SIL (densità 1,4 kg/dmc, max assorbimento d'acqua 30% in peso) in quantità corrispondente a circa 100 g/m^2.

Il film è stato essiccato a temperatura ambiente per almeno 48 ore. Trascorso questo tempo le superfici dei provini sono state imbrattate con vernici commerciali: spray acriliche a solvente (Dupli Color) di colore nero, rosso e blu, vernici nitro (Color Matic) di colore rosso e verde, vernici fluorescenti a solvente (Dupli Color Fluo), vernici acriliche all'acqua (Dupli Color Aqua Lack) di colore nero tutte prodotte da Vogelsang (Cesano Boscone, Milano).

Si è quindi valutata la pulizia dei graffiti dopo 24 ore e 7 giorni di essiccamento utilizzando carta imbevuta dei seguenti solventi:

- etanolo
- n-Metilpirrolidone/Triton X100 (99,9/0,1)
- miscela di toluene/xilene/MEK/etilenglicole/isopropanolo (28/13/10/2/47)

I risultati ottenuti (Tabella 4) sono gli stessi per la pulizia effettuata a 24 ore e 7 giorni.

Tabella 4

	EtOH	n-MePy	MIX
Acrilica solv. (giallo)	off	off	off
Nitro (rosso)	off	off	off
Acrilica acqua (nero)	sì	sì	sì
Fluorescente	sì	swell	swell
Metallizzata	off	off	

Esempio 6

La formulazione dell'esempio 1 è stata applicata a spruzzo (ugello 1,2 mm, 3 atm) su provini in pelle sintetica in quantità corrispondente a circa 40 g/m^2 senza un apprezzabile irrigidimento della superficie.

Il film è stato reticolato come nell'esempio 1.

Trascorso questo tempo le superfici dei provini sono state imbrattate con pennarelli commerciali: indelebili di diversi colori Stabilo a punta fine, Staedtler nero a punta grossa e pennarelli ricaricabili Marker.

Si è quindi valutata la pulizia dei graffiti dopo 24 ore e 7 giorni di essiccamento utlizzando carta imbevuta in etanolo.

I risultati ottenuti (Tabella 5) sono gli stessi per la pulizia effettuata a 24 ore e 7 giorni.

Tabella 5

	EtOH
Pennarelli Stabilo	sì
Pennarelli Staedtler	sì
Pennarelli Marker	sì

Esempio 7

La formulazione a base di polimeri fluorurati della classe appartenente alla formula II, derivato epossidico preparato secondo l'esempio 1B, Z-epox di formula VII, è stata applicata a spruzzo (ugello 1,2 mm, 3 atm) su provini in alluminio in quantità corrispondente a circa 40 g/m^2.

Tabella 6

	g	g componente secco
Z epossiderivato	40,4	40,4
Polurene MC (Sapici) (60% in PMA/ButAc 30/70)	45,5	27,3
Dibutilstagnodilaurato 25% in BuAc	0,54	0,14
	86.44	67.84

% secco totale = 78%

Il film è stato reticolato a temperatura ambiente per almeno 48 ore. Trascorso questo tempo le superfici dei provini sono state imbrattate con vernici commerciali: spray acriliche a solvente (Dupli Color) di colore nero, rosso e blu, vernici nitro (Color Matic) di colore rosso e verde, vernici fluorescenti a solvente (Dupli Color Fluo) vernici acriliche all'acqua (Dupli Color Aqua Lack) di colore nero tutte prodotte da Vogelsang (Cesano Boscone, Milano) e con pennarelli indelebili di diversi colori Stabilo a punta fine, Staedtler nero a punta grossa e pennarelli ricaricabili Marker.

Si è quindi valutata la pulizia dei graffiti dopo 24 ore e 7 giorni di essiccamento utilizzando carta imbevuta dei seguenti solventi:

- etanolo
- Solvente nitro

I risultati ottenuti (Tabella 7) sono gli stessi per la pulizia effettuata a 24 ore e 7 giorni.

Tabella 7

	EtOH	Solv.nitro
Acrilica solv.(nero/rosso/blu)	sì	sì
Nitro (rosso/verde)	sì	sì
Acrilica acqua (nero)	sì	sì
Fluorescente	sì	sì
Pennarelli Stabilo	sì	sì
Pennarelli Staedtler	sì	sì
Pennarelli Marker	sì	sì

Esempio 8

La formulazione a base di polimeri fluorurati dell'esempio 1A Z DOL avente peso molecolare medio numerico 950 e funzionalità ossidrilica 1,93, e della classe del Z TETRAOLO (P^2 dell'esempio 1A) avente peso molecolare medio numerico 1065 e peso equivalente ossidrilico 280, descritta in tabella 8, è stata applicata a spruzzo (ugello 1,2 mm, 3 atm) su provini in alluminio in quantità corrispondente a circa 40 g/m^2.

Tabella 8

	g	g componente secco
Z DOL	21,11	21,11
Z TETRAOLO	21,11	21,11
Polurene MC (Sapici) (60% in PMA/ButAc 30/70)	55,24	33,14
Dibutilstagnodilaurato (25% in ButAc)	2,53	0,63
	99,99	75,99

% secco totale = 76%

Il film è stato reticolato a temperatura ambiente per almeno 48 ore. Trascorso questo tempo le superfici dei provini sono state imbrattate con vernici commerciali: spray acriliche a solvente (Dupli Color) di colore nero, rosso e blu, vernici nitro (Color Matic) di colore rosso e verde, vernici fluorescenti a solvente (Dupli Color Fluo), vernici acriliche all'acqua (Dupli Color Aqua Lack) di colore nero tutte prodotte da Vogelsang (Cesano Boscone, Milano) e con pennarelli indelebili di diversi colori Stabilo a punta fine, Staedtler nero a punta grossa e pennarelli ricaricabili Marker.

Si è quindi valutata la pulizia dei graffiti dopo 24 ore e 7 giorni di essiccamento utilizzando carta imbevuta dei seguenti solventi:

- etanolo
- solvente nitro

I risultati ottenuti (Tabella 9) sono gli stessi per la pulizia effettuata a 24 ore e 7 giorni.

Tabella 9

	EtOH	Solv. nitro
Acrilica solv. (nero/rosso/blu)	sì	sì
Nitro (rosso/verde)	sì	sì
Acrilica acqua (nero)	sì	sì
Fluorescente	sì	sì
Pennarelli Stabilo	sì	sì
Pennarelli Staedtler	sì	sì
Pennarelli Marker	sì	sì

RIVENDICAZIONI

1. Uso come antigraffiti di polimeri fluorurati a base di fluoropolieteri in formulazione ad alto secco comprendenti una parte fluorurata R_F e opzionalmente una parte idrogenata R_H, i legami che uniscono la parte fluorurata derivata da (per)fluoropolieteri a quella idrogenata essendo di tipo semplice C-O etereo, i terminali T' essendo tali da rendere bi o polifunzionale la struttura e rendendo così possibile la reazione di reticolazione, la parte idrogenata R_H non contenendo gruppi capaci di legarsi mediante ponti a idrogeno ad accettori basici, e successiva reticolazione del polimero fluorurato.

2. Uso di polimeri reticolati fluorurati secondo la rivendicazione 1 in cui i polimeri fluorurati prima della reticolazione hanno formula

$$T'-(R_H)_x-R_F-(R_H)_x-T' \qquad (I)$$

dove

R_F è $O-CH_2-\underset{Y'}{CF}-OR_f-\underset{Y}{CF}-CH_2-O$,

in cui R_f è una catena fluoropolieterea; dove Y e Y' sono uguali o diversi fra loro ed essendo F o CF_3

x è un numero intero da 0 a 10, preferibilmente da 1 a 3;

R_H è un radicale bivalente di collegamento di tipo alifatico lineare di tipo $-(CH_2)_m-$ in cui m è un intero

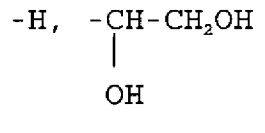
da 1 a 20, oppure (alchilen)cicloalifatico, (alchilen)aromatico eventualmente avente anche eteroatomi sull'anello o in catena, il numero di atomi di carbonio dei composti cicloalifatici essendo da 3 a 20, per gli aromatici da 5 a 30; il gruppo R_H potendo anche essere un insieme dei tipi indicati;

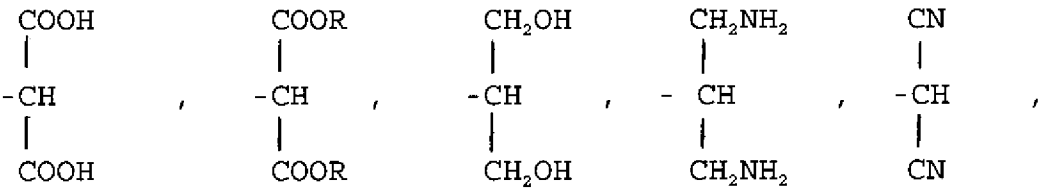
T' = $-(CH_2CH_2O)_n-(R_H)_{x'}-T$, dove n è un intero da 0 a 6, preferibilmente da 1 a 2;

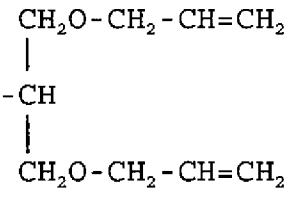
x' è un numero intero da 0 a 10, preferibilmente da 1 a 3, x' potendo essere diverso da x; e

T essendo idrogeno o un terminale capace di rendere bi- o polifunzionale la struttura tale da renderla reattiva verso gli agenti di reticolazione sia di tipo ionico che radicalico.

3. Uso secondo la rivendicazione 2 in cui i terminali di tipo T sono:

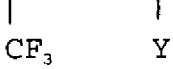






4. Uso dei polimeri fluorurati secondo le rivendicazioni 1-

3, in cui il radicale R_f di peso molecolare compreso fra 500 e 5000 rappresenta un radicale bifunzionale a catena fluoropolieterea comprendente come unità ripetitive sequenze di una o più unità ossifluoroalchileniche del tipo $-CF_2CF_2O-$, $-CR_4R_5CF_2CF_2O-$, $-CF_2CFO-$, $-CFO-$.



in cui R_4, R_5 uguale o diversi fra di loro, sono scelti fra H e Cl.

5. Uso dei polimeri fluorurati secondo la rivendicazioni 4, in cui R_f è scelto fra:

a) $-(C_3F_6O)_{m'}(CFYO)_{n'}-$ dove l'unità (C_3F_6O) e (CFYO) sono unità perfluoroossialchileniche statisticamente distribuite lungo la catena; m' ed n' sono interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato, e m'/n' è compreso fra 5 e 40, quando n' è diverso da 0; Y è uguale a F o CF_3; n' potendo anche essere 0;

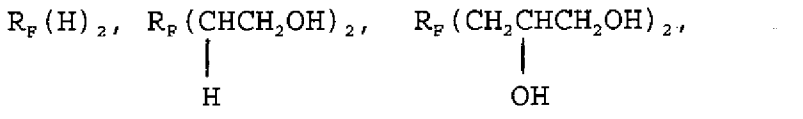
b) $-(C_2F_4O)_{p'}(CFO)_{q'}-(C_3F_6O)_{t'}$

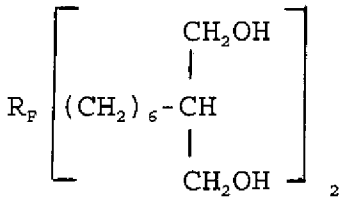
dove p' e q' sono interi tali che p'/q' varia fra 5 e 0,3, preferibilmente 2,7-0,5, e tali che il peso molecolare sia quello sopra indicato; t' essendo un intero con il significato di m', Y = F o CF_3; t' potendo essere 0 e q'/q'+p'+t' minore o uguale a 1/10 e il rapporto t'/p' è da 0,2 a 6;

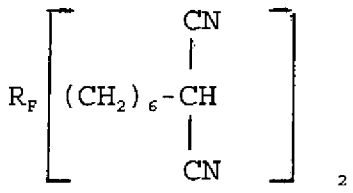
c) $-CR_4R_5CF_2CF_2O-$ dove R_4 ed R_5 sono uguali o diversi tra

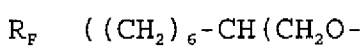
di loro e scelti fra H, Cl, il peso molecolare essendo quello indicato sopra, un atomo di fluoro dell'unità perfluorometilene può essere sostituito da H, Cl o perfluoroalchile, ad esempio a 1-4 atomi di C.

6. Uso dei polimeri fluorurati secondo le rivendicazioni 1-5, aventi formula









7. Uso come antigraffiti di polimeri fluorurati a base di fluoropolieteri in formulazione ad alto secco comprendenti una parte fluorurata R_F e opzionalmente una parte idrogenata R_H non contenendo gruppi capaci di legarsi mediante ponti a idrogeno ad accettori basici, una parte idrogenata Rh_1 e Rh_2, dove Rh_1 è uguale o diverso da Rh_2, e Rh_1 e/o Rh_2 essendo ponti di collegamento contenenti almeno un gruppo funzionale capace di legarsi mediante ponti a idrogeno con accettori basici, i legami che uni-

scono la parte fluorurata alla parte idrogenata essendo di tipo semplice C-O etereo, i terminali T'_a e T" essendo tali da rendere mono-, bi- o polifunzionale la struttura, e successiva reticolazione del polimero fluorurato, i prodotti monofunzionali essendo sempre in miscela con una resina a più alta funzionalità anche del tipo descritto.

8. Uso dei polimeri fluorurati secondo la rivendicazione 7, aventi formula

$$T" -(Rh_2)_y(R_H)_x-R_F-(R_H)_x-(Rh_1)_{y'} T'_a \qquad (II)$$

dove

Rh_1 e Rh_2, uguali o diversi fra loro, sono ponti di collegamento come R_H ma contenenti almeno un gruppo funzionale capace di legarsi mediante ponti a idrogeno con accettori basici;

y ed y' uguali o diversi fra di loro, sono interi da 0 a 1, almeno uno dei due essendo diverso da 0.

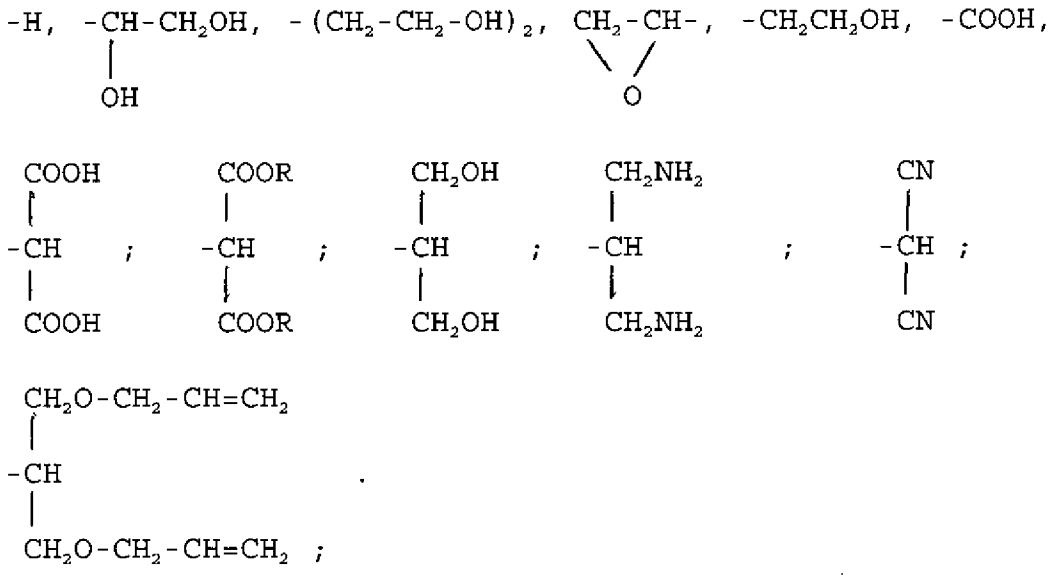
T'_a = $-(CH_2CH_2O)_n-(R_H)_{x'}-T_a$ dove n è un intero da 0 a 6, preferibilmente da 1 a 2;

T" = $-(CH_2CH_2O)_n-(R_H)_{x'}-T_b$

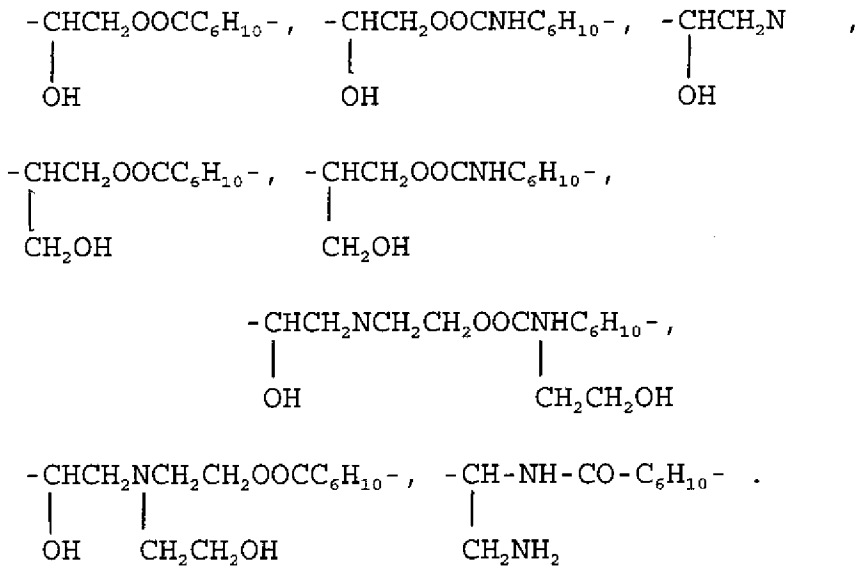
T_a e T_b essendo idrogeno o un terminale reattivo, capaci di rendere mono o polifunzionale la struttura tali da rendere la resina reattiva verso gli agenti di reticolazione sia di tipo ionico che radicalico, e T_a essendo uguale o

diverso da T_b tali che i gruppi terminali di T_a e T_b non essendo tutti contemporaneamente H, il significato degli altri gruppi essendo lo stesso della rivendicazione 1.

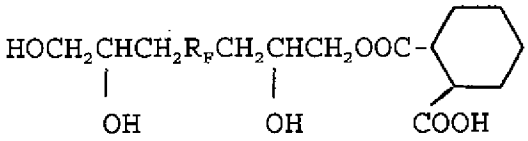
9. Uso secondo la rivendicazione 7-8 in cui i terminali T_a e T_b sono del tipo:



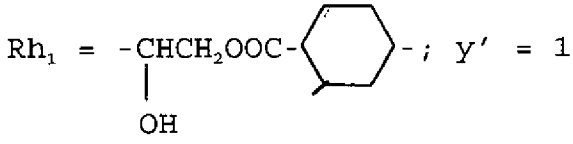
i gruppi Rh_1 e Rh_2 sono del tipo:



10. Uso dei polimeri fluorurati secondo le rivendicazioni 7-9, in cui i prodotti sono i seguenti:

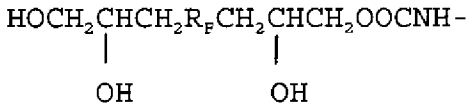
1) 

dove: R_H = $-CH_2-$, x = 1, y = 0

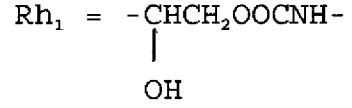
Rh_1 = ; y' = 1

T_b = $HOCH_2CH-$; n = o e x' = o;

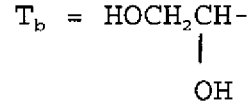
T_a = $-COOH$;

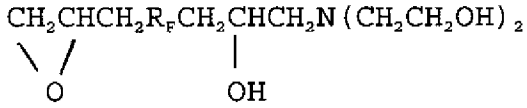
2) 

dove: R_H = $-CH_2-$, x = 1, y = O

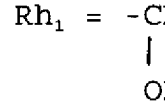
Rh_1 = 

T_a = H, n = o e x' = o

T_b = 

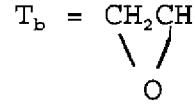
3) 

dove: R_H = $-CH_2-$, x = 1

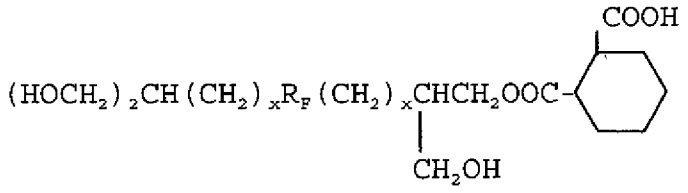
Rh_1 = , y' = 1,

y = O,

n = o e x' = o

T_b = 

$T_a = -N(CH_2CH_2OH)_2$;

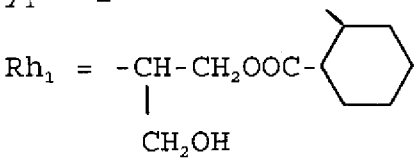


$R_H = -CH_2-$, x intero da 1 a 10,

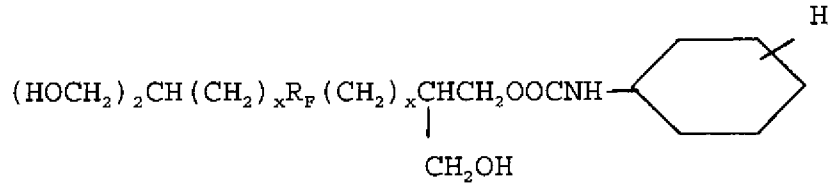
$T_b = (HOCH_2)_2-CH-$

y = o

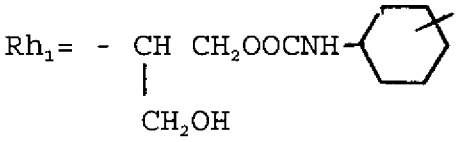
$y_1 = 1$



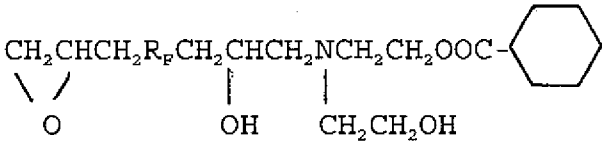
$T_a = -COOH$;



in cui il significato è uguale alla struttura sopra con la differenza che:



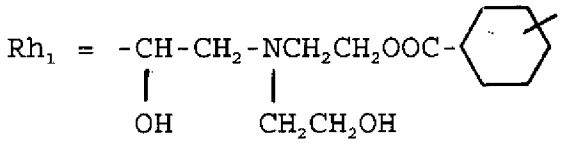
$T_a = H-$;

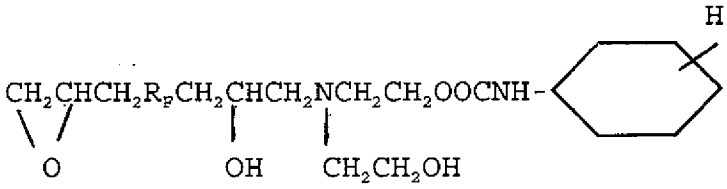


in cui:

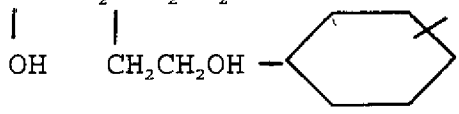
$R_H = -CH_2-$, x = 1;

$T_b = CH_2-CH-$; y' = 1

Rh_1 =  ; T_a = H- ;



come la formula sopra in cui

Rh_1 =  .

11. Uso dei polimeri fluorurati secondo le rivendicazioni 7-10, in cui R_f ha il significato riportato nelle rivendicazioni 4 e 5.

Milano, 28 aprile 1995

p. AUSIMONT S.p.A.

(Lucio Simeoni)

