# ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102011901932778A1

**Publication Date** 

20121006

**Applicant** 

TEUCO GUZZINI S.P.A.

Title

PROCEDIMENTO PER LA REALIZZAZIONE DI UN MATERIALE COMPOSITO

#### DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo: "PROCEDIMENTO PER LA REALIZZAZIONE DI UN MATERIALE COMPOSITO"

di TEUCO GUZZINI S.P.A.

di nazionalità italiana

con sede: VIA VIRGILIO GUZZINI, 2

MONTELUPONE (MC)

Inventore: GUZZINI Mauro

\* \* \*

## SETTORE TECNICO

La presente invenzione è relativa ad un procedimento per la realizzazione di un materiale composito, un materiale composito, un manufatto ed una miscela catalitica.

## CONTESTO DELL'INVENZIONE

Nel campo dei manufatti stampati (in particolare per la produzione di prodotti per l'arredamento di bagni e cucine) è sentita la necessità di fornire manufatti ottenuti con prodotti naturali o tradizionali come pietre e marmi. Di qui la tendenza a produrre materiali compositi di estetica pregiata ma con l'ausilio di tecnologie semplici come quelle utilizzate nella trasformazione delle materie plastiche.

Normalmente, questi manufatti vengono ottenuti per

polimerizzazione di dispersioni (liquide) di resine metacriliche e cariche minerali (in particolare alluminio triidrato). La polimerizzazione avviene successivamente ad un processo di stampaggio per colata ed (idealmente) dovrebbe richiedere iniziazione a temperatura ambiente e temperatura di picco non troppo elevate.

In passato sono stati proposti diversi sistemi catalitici, ciascuno dei quali presentava specifici problemi, quali ad esempio: bassa velocità di polimerizzazione, polimerizzazione non completa; sviluppo eccessivo di calore e/o produzione di manufatti di scarsa qualità.

In particolare, la domanda di brevetto con numero di pubblicazione W096/26977 descrive (si veda in particolare la Tabella 1 a pagina 5) un sistema catalitico comprendente un perossido (terbutilperossimaleato), un agente per il trasferimento di catena (glicole dimercapto acetato - GDMA) ed idrossido di Calcio.

Il brevetto US3362942 cita alcune alternative all'idrossido di Calcio ed, in particolare, carbonati di sodio, potassio o zinco; acetati di sodio, potassio, rame, stronzio, magnesio, manganese; ftalati acidi, bicarbonati, fosfati, solfati ecc. di sodio e potassio (colonna 3, righe 1-7).

Purtroppo anche i sistemi catalitici proposti da

questi due documenti presentano uno o più degli inconvenienti sopra citati. In particolare, il sistema proposto da W096/26977 porta alla formazione di difetti che deturpano significativamente il manufatto finito: si tratta di piccole formazioni tondeggianti di colore bianco candido che risultano vuote all'interno (si veda la figura 6 qui acclusa).

Nessuna dei sistemi catalitici proposti nello stato dell'arte sembra garantire dei risultati soddisfacenti.

Scopo della presente invenzione è quello di fornire un procedimento per la realizzazione di un materiale composito, un materiale composito, un manufatto ed una miscela catalitica, i quali permettano di superare, almeno inconvenienti dell'arte parzialmente, gli nota possibilmente siano, nel contempo, di facile ed economica implementazione.

### SOMMARIO

Secondo la presente invenzione viene fornito procedimento per la realizzazione di un materiale composito ed un materiale composito secondo quanto licitato nelle rivendicazioni indipendenti che seguono e, preferibilmente, in una qualsiasi delle rivendicazioni dipendenti direttamente 0 indirettamente dalle rivendicazioni indipendenti.

### BREVE DESCRIZIONE DEI DISEGNI

L'invenzione viene di seguito descritta con riferimento ai disegni annessi, che ne illustrano alcuni esempi d'attuazione non limitativi, in cui:

- la figura 1 illustra una fotografia al microscopio elettronico a scansione della superficie di un materiale ottenuto in accordo con la presente invenzione;
- la figure da 2 a 5 e da 7 a 9 illustrano campioni di materiale ottenuti con un metodi differenti da quello della presente invenzione; e
- la figura 6 è una fotografia al microscopio elettronico a scansione di un particolare di materiali ottenuti con un metodi differenti da quello della presente invenzione.

## FORME D'ATTUAZIONE DELL'INVENZIONE

Secondo un primo aspetto della presente invenzione viene fornito un procedimento per la realizzazione di un materiale composito; il procedimento comprende una fase di miscelazione di una composizione comprendente da 10% a 40% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di almeno un monomero organico polimerizzabile; almeno il 3% (in particolare, fino a 25%) in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di almeno un polimero organico; almeno 40% (in particolare da 45% a 75%) in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di particelle inorganiche, le quali presentano diametro

mediano (D[v,0.5]) inferiore a 1mm (in particolare, fino a 0,1mm); ed almeno 0,05% (in particolare almeno 0,1%) in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di almeno un reticolante. Il procedimento comprende, inoltre, una fase di polimerizzazione, durante la quale il monomero organico polimerizzabile polimerizza in modo da ottenere il materiale composito. In particolare il monomero organico polimerizza assieme al reticolante (e anche legandosi - almeno parzialmente - al polimero organico).

Vantaggiosamente, la composizione comprende almeno in peso, rispetto al peso complessivo composizione, di almeno un silano presentante almeno una funzionalità vinilica; almeno lo 0,04% (fino a 5%, in a 3%) particolare fino in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di almeno un agente di trasferimento di catena. Si noti che, durante la fase di polimerizzazione il monomero organico reagisce (almeno parzialmente) con il silano. Il silano permette legare più facilmente le inglobare e particelle inorganiche.

La composizione comprende anche almeno lo 0,1% (in particolare, almeno lo 0,2%) in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di un perossido organico; ed almeno lo 0,004% (in particolare, almeno lo0,005%) in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di

ZnO. Il perossido presenta una funzionalità carbossilica.

L'utilizzo di ZnO permette sorprendentemente di ottenere dei manufatti con pochi (sostanzialmente nessun) difetto superficiale (in particolare, i punti bianchi di cui sopra si è detto). A questo riguardo, è importante sottolineare che sono stati testati altri Sali di Zn, ma nessuno di essi ha mostrato le caratteristiche del ZnO.

Vantaggiosamente, la composizione comprende da 0,0015% a 0,05% (in particolare, fino allo 0,01%) in peso, rispetto al peso complessivo della miscela, di Ca(OH)<sub>2</sub>. L'idrossido di calcio agisce sorprendentemente in modo sinergico assieme all'ossido di zinco per velocizzare la polimerizzazione ed ottenere, quindi, un manufatto con buone caratteristiche meccaniche senza fare comparire i difetti superficiali di cui sopra.

Vantaggiosamente, la composizione comprende da 15% (più precisamente da 20%) a 35% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di almeno un monomero organico polimerizzabile. In particolare, la composizione comprende fino a 30% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, del monomero organico polimerizzabile.

Secondo alcune forme d'attuazione, il monomero organico polimerizzabile comprende almeno un monomero acrilico. In particolare, il monomero organico è almeno un monomero acrilico. Più in particolare, il monomero organico

è un monomero acrilico. In altre parole, in questi casi, la composizione comprende da circa 10% a circa 40% in peso di un monomero acrilico.

Il monomero acrilico è scelto tra esteri alchilici dell'acido acrilico o dell'acido metacrilico, in cui l'alchile presenta da uno a sei atomi di carbonio.

In particolare, il monomero acrilico è scelto nel di: consistente metilmetacrilato etilmetacrilato, propilmetacrilato, butilmetacrilato, metilacrilato, butilacrilato. La composizione può anche comprendere più di un tipo di monomeri acrilici esempio, la composizione può contenere sia etilmetacrilato); in questo caso, le percentuali in peso indicate di monomero acrilico rispetto sopra alla composizione sono riferite alla somma delle quantità dei diversi tipi di monomeri acrilici.

Possono, inoltre, essere utilizzati, in aggiunta al/i monomero/i acrilico/i, ulteriori monomeri organici polimerizzabili quali i monomeri vinilici come, ad esempio, stirolo, alfa-metil-stirolo, acrilonitrile (si veda a questo riguardo GB 1493393). In questo caso, le percentuali in peso sopra indicate di monomero acrilico rispetto alla composizione sono riferite alla somma delle quantità del/i monomero/i acrilico/i e dello/degli ulteriore/i monomero/i. La percentuale in peso dei monomeri vinilici rispetto al

peso totale del monomero acrilico è, vantaggiosamente, inferiore al 50%.

Secondo alcune forme d'attuazione, il monomero organico polimerizzabile comprende almeno un monomero metacrilico. In particolare, il monomero organico è almeno un monomero metacrilico. Più in particolare, il monomero organico è un monomero metacrilico. In altre parole, in questi casi, la composizione comprende da circa 10% a circa 40% in peso di un monomero metacrilico.

Il monomero metacrilico è scelto tra esteri alchilici dell'acido metacrilico, in cui l'alchile presenta da uno a sei atomi di carbonio.

In particolare, il monomero metacrilico è scelto nel gruppo consistente di: metilmetacrilato (MMA), etilmetacrilato, propilmetacrilato, butilmetacrilato. La composizione può anche comprendere più di un tipo di monomeri metacrilici (ad esempio, la composizione può contenere sia MMA che etilmetacrilato); in questo caso, le percentuali in peso sopra indicate di monomero organico polimerizzabile rispetto alla composizione sono riferite alla somma delle quantità dei diversi tipi di monomeri metacrilici.

Secondo specifiche forme d'attuazione, il monomero organico polimerizzabile è MMA.

Anche quando il monomero organico comprende un

monomero metacrilico, può/possono essere usato/i ulteriore/i monomero/i organico/i.

Vantaggiosamente, la composizione comprende fino a 20% (più specificamente da 5% a 18%) in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, del polimero organico. Secondo alcune forme d'attuazione la composizione comprende almeno il 6%, in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, del polimero organico. In particolare, la composizione comprende fino a 15% (più specificamente da 7% a 12%) in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, del polimero organica.

Secondo alcune forme d'attuazione, il polimero organico presenta un peso molecolare ( $PM_w$ ) da  $100X10^3$  a  $150X10^3$ .

Secondo alcune forme d'attuazione, il polimero organico comprende (in particolare, è) un polimero acrilico.

Nel presente testo, in particolare, per polimero acrilico si intende un polimero ottenuto dalla polimerizzazioni di (almeno) un monomero acrilico come sopra definito.

Secondo alcune forme di attuazione, il polimero acrilico è scelto nel gruppo consistente di: polimetilmetacrilato, polietilmetacrilato, copolimeri di metilmetacrilato-metilacrilato, copolimeri di

metilmetacrilato-stirene, copolimeri di metilmetacrilatobutilacrilato, copolimeri di metilmetacrilatometacrilossipropiltrimetossisilano.

Secondo alcune forme d'attuazione, il polimero organico comprende (in particolare, è) un polimero metacrilico.

Nel presente testo, in particolare, per polimero metacrilico si intende un polimero ottenuto dalla polimerizzazioni di (almeno) un monomero metacrilico come sopra definito.

Secondo alcune forme d'attuazione, il polimero organico è polimetilmetacrilato.

Vantaggiosamente, la composizione comprende da 50% (più precisamente, da 55%) a 70% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, delle particelle inorganiche. In particolare, la composizione comprende fino a 65% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, delle particelle inorganiche.

Vantaggiosamente, le particelle inorganiche presentano diametro mediano (D[v,0.5]) di almeno 6 $\mu$ m (in particolare, fino a 80 $\mu$ m). Si noti che il diametro mediano D[v,0.5] in letteratura a volte viene identificato come D<sub>50</sub>. Secondo alcune forme d'attuazione, le particelle inorganiche presentano diametro mediano (D[v,0.5]) da 10 $\mu$ m ad 65 $\mu$ m (in particolare da 9 $\mu$ m ad 60 $\mu$ m).

Secondo alcune forme di attuazione, le particelle inorganiche comprendono, in particolare consistono di, (particelle di) composti del silicio e/o marmo e/o particelle di ossido e/o triidrossido di alluminio.

I composti di silicio comprendono (in particolare consistono di) silcati, più specificamente almeno un materiale scelto nel gruppo consistente in: vetro, quarzo, cristobalite. La cristobalite può essere naturale o artificiale ottenuta per trattamento di sabbie di quarzo in forno a circa 1880°K.

Secondo alcune forme di attuazione, le particelle inorganiche comprendono, in particolare consistono di, (particelle di) ossido e/o triidrossido di alluminio, in particolare di corindone ( $Al_2O_3$ ).

Secondo alcune forme di attuazione, le particelle inorganiche comprendono, in particolare consistono di, particelle di marmo, le quali, a loro volta, contengono carbonati (in particolare di calcio) e/o silicati.

Secondo specifiche forme d'attuazione, le particelle inorganiche comprendono (in particolare consistono di) triidrossido di alluminio.

Vantaggiosamente, la composizione comprende fino a 5% (in particolare, fino a 2% e, più in particolare, fino a 1%) in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di almeno un reticolante. Più specificamente,

la composizione comprende almeno 0,2% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, del reticolante.

Si noti che basse quantità del reticolante provocano superfici lucide e poco resistenti, alte percentuali provocano squarci.

Secondo alcune forme d'attuazione, il reticolante comprende almeno un reticolante con almeno due funzionalità viniliche, in particolare gruppi metacrilici.

Secondo alcune forme d'attuazione, il reticolante presenta almeno due residui acrilici. In particolare, il reticolante presenta almeno due gruppi metacrilici.

Secondo alcune forme d'attuazione, il reticolante è scelto nel gruppo consistente di: etilenglicole metacrilato (EGDM), trietilenglicole di metacrilato (TEGDM), trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTM), e loro miscele.

Vantaggiosamente, la composizione comprende fino a 5% (in particolare, fino a 3%) in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, del silano. In particolare, la composizione comprende da 0,04% a 1% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, del silano. Più specificamente, la composizione comprende almeno lo 0,05% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, del silano.

Secondo alcune forme d'attuazione, il silano presenta almeno un residuo acrilico. In particolare, il silano è un

acrilossi trialcossi silano. Più in particolare, il silano presenta la seguente struttura,

 $A-Si-(OR)_3$ 

in cui A rappresenta un residuo acrilico e gli R rappresentano, ciascuno indipendentemente dagli altri, un alchile, in particolare un alchile  $C_1$ - $C_3$ .

Nel presente testo, a meno che non sia specificato il contrario, per residuo acrilico si intende una porzione molecolare che comprende un gruppo acrilico o metacrilico.

Secondo alcune forme di attuazione, il residuo acrilico è scelto nel gruppo consistente di: metilmetacrilico, etilmetacrilico, propilmetacrilico, butilmetacrilico, metilacrilico, butilacrilico.

Vantaggiosamente, il residuo acrilico è un gruppo metilmetacrilico.

A meno che non sia specificato esplicitamente il contrario, nel presente testo " $C_x-C_y$ " viene riferito ad un gruppo che si intende come presentante da x ad y atomi di carbonio.

Secondo alcune forme di attuazione, A rappresenta un gruppo metacrilico. Vantaggiosamente, ciascun R  $\grave{\text{e}}$  un metile.

In particolare, il gruppo matacrilico è scelto nel gruppo consistente di: metilmetacrilico, etilmetacrilico, propilmetacrilico, butilmetacrilico.

Vantaggiosamente, il silano è un 3-metacrilossitrimetossisilano (MEMO). Secondo specifiche forme di attuazione, il silano è trimetossisilil-propilmetacrilato (Dynasylan MEMO della Degussa®)

Vantaggiosamente, nella composizione è presente almeno un additivo bagnante, antibolla e/o tixotropico. Secondo alcune forme d'attuazione l'additivo bagnante, antibolla e/o tixotropico è scelto fra: BYK W 969, BYK A 515, BYK 410 (tutti della BYK Chemie®) (ed una loro combinazione). Più precisamente, l'additivo è scelto nel gruppo consistente di: BYK A 515, BYK 410 (ed una loro combinazione). Secondo alcune forme d'attuazione, l'additivo è BYK W 969.

La composizione comprende almeno lo 0,1% (in particolare, fino allo 5%) in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di tale additivo. Più precisamente, la composizione comprende almeno lo 0,2% (in particolare, fino al 3% - più precisamente, fino all'1%) in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di tale additivo.

La composizione comprende almeno lo 0,04% (in particolare, fino all'1%) in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di acqua. Più precisamente, la composizione comprende almeno lo 0,05% (in particolare, fino allo 0,5% - più precisamente, fino allo 0,3%) in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di acqua.

Vantaggiosamente, la composizione comprende da 0,05% a 1% (in particolare, 0,5%) in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di almeno un agente di trasferimento di catena.

Secondo alcune forme d'attuazione, l'agente di trasferimento di catena contiene (è) almeno un mercaptano, in particolare polifunzionalizzato.

Molti sono gli agenti di trasferimento di catena contenti mercaptani disponibili in commercio. Ad esempio l'azienda Arkema offre una grande varietà di questo tipo di prodotti.

Vantaggiosamente, l'agente di trasferimento di catena contiene (è) un composto comprendente più funzionalità -SH.

In particolare, l'agente di trasferimento di catena contiene (è) un composto presentate almeno un gruppo avente la sequente struttura:

in cui  $R^A$  è un alchile  $C_1-C_5$  (in particolare  $C_1-C_3$ ; più precisamente,  $R^A$  è  $CH_2-CH_2$ ).

Secondo particolari forme d'attuazione, l'agente di trasferimento di catena contiene (è) un composto presentate la seguente struttura:

$$(HS-R^{A}-CO-O-R^{B})_{n}-CH_{4-n}$$

in cui  $R^A$  è definito come sopra; n è un numero intero da 1 a 4;  $R^B$  è scelto nel gruppo consistente di: alchile

 $C_1-C_5$  (in particolare  $C_1-C_3$ ; più precisamente,  $CH_2$ ), un legame (diretto tra l'ossigeno ed il carbonio). Vantaggiosamente, n è 4.

Mediante le prove effettuate, si è verificato che il Tetrachis (3-mercaptopropionato) di pentaeritritolo (numero CAS 7575-23-7; ad esempio il CTA della AKZO Nobel) funziona in modo particolarmente efficiente.

Vantaggiosamente, la composizione comprende fino a 5% (in particolare, fino a 3%) in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, del perossido organico. Più precisamente, la composizione comprende fino a 1,5% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, del perossido organico

Vantaggiosamente, l'iniziatore comprende (in particolare, è) un additivo scelto nel gruppo consistente di: lauril perossido, miristil perossi di carbonato, TBPEH (terbutil-perossi-2-etilesanoato), R913, bis(-ter.butil cicloesil) - perossicarbonato, terbutil perossimaleato e loro miscele. Secondo specifiche forme di attuazione, catalizzatore comprende (in particolare, è) un additivo scelto nel gruppo consistente di: lauril perossido, miristil perossi di carbonato, bis(-ter.butil cicloesil)perossicarbonato, terbutil perossimaleato e loro miscele.

Secondo alcune forme d'attuazione, il perossido organico presenta una funzionalità carbossilica. La

funzionalità carbossilica può essere sia in forma protonata (-COOH) che deprotonata (-COOT). In pratica è possibile che si formi una miscela delle due forme (che sono tra loro in equilibrio).

In particolare, il perossido presenta formula: HO-CO-CH=CH-CO-O-O-R<sup>1</sup>

in cui  $R^1$  è un alchile  $C_1$ - $C_{10}$  (in particolare,  $C_1$ - $C_5$ ). In accordo con alcune specifiche forme d'attuazione,  $R^1$  è un alchile  $C_3$ - $C_5$  (in particolare,  $C_3$ - $C_4$ ). Vantaggiosamente,  $R^1$  è ramificato.

In questa formula si intende compresa anche la forma deprotonata  $^{-}\text{O-CO-CH=CH-CO-O-O-R}^{1}$ .

Vantaggiosamente, la composizione comprende fino a 1% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di ZnO. In particolare, la composizione comprende da 0,006% a 0,1% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di ZnO.

Vantaggiosamente, la composizione comprende fino a 0.05% (in particolare, 0.01%) in peso, rispetto al peso complessivo della miscela, di Ca(OH)<sub>2</sub>.

Secondo specifiche forme d'attuazione, viene predisposta una miscela catalizzatrice, la quale viene aggiunta e mescolata ad una miscela intermedia. La miscela catalizzatrice costituisce da 0,2% a 5% (in particolare, da 0,3% a 1%) in peso, rispetto al peso complessivo della

composizione, della composizione.

La miscela catalizzatrice comprende da 58% a 77% (più precisamente da 55% a 75%) in peso, rispetto al peso complessivo della miscela, del monomero organico; da 17% a 39% (più precisamente da 20% a 35%) in peso, rispetto al peso complessivo della miscela catalitica, del polimero organico; da 2% a 10% (più precisamente da 5% a 9%) in peso, rispetto al peso complessivo della miscela catalizzatrice, di ZnO; da 0,5% a 2% (più precisamente da 1% a 1,5%), in peso, rispetto al peso complessivo della miscela catalitica, di Ca(OH)<sub>2</sub>.

La miscela intermedia costituisce da 95% a 99,8% (in particolare, da 99% a 99,7%) in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, della composizione.

La miscela intermedia comprende il monomero organico, organico e gli altri componenti il polimero della composizione. Più precisamente, la miscela intermedia 20% 30% comprende da а in peso, rispetto al complessivo della composizione, del monomero organico; da 6% a 15% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, del polimero organico; da 0,05% a 1% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, silano; da 0,2% a 1% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, del reticolante; da 0,2 a 1,5% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, del perossido; da 0,05% a 0,5% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, dell'agente di trasferimento di catena.

La miscela intermedia viene vantaggiosamente ottenuta miscelando prima il perossido, poi l'agente di trasferimento di catena da una miscela di base comprendente gli altri componenti della miscela intermedia.

La miscela di base (e quindi anche la miscela intermedia) comprende da 0,2% a 1% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, del bagnante; e da 0,05% a 0,3% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di acqua.

A meno che non sia esplicitamente indicato il contrario, il contenuto dei riferimenti (articoli, testi, domande di brevetto ecc.) citati in questo testo è qui integralmente richiamato per completezza di descrizione. In particolare i menzionati riferimenti sono qui incorporati per riferimento.

Ulteriori caratteristiche della presente invenzione risulteranno dalla descrizione che segue di due esempi meramente illustrativi e non limitativi.

## Esempio 1

Il presente esempio descrive la preparazione di una pluralità di composizioni utilizzabili in processi di stampaggio per colata, e misurazioni termometriche della

polimerizzazione delle composizioni.

base).

È stata utilizzata una componente di base contenente una resina principalmente di MMA (metacrilato di metile) contenente il 25% di PMMA (polimetilmetacrilato - con un peso molecolare  $-PM_w$  - da circa  $90X10^3$  a circa  $150X10^3$ ), lo 0,4% di TEGDM (tetraetilen gligole dimetacrilato CH<sub>2</sub>=C (CH<sub>3</sub>) COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>di  $CH_2OOC(CH_3)C=CH_2)$ , 10 0,2% 3metacrilossipropiltrimetossisilano  $(H_2C=C (CH_3) COO (CH_2)_3-$ Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - prodotto commerciale Dynasylan Memo Degussa), lo 0,2% di BYK-W 995 (una soluzione di copilimero con gruppi acidi - un additivo bagnante della BYK-Chemie GmbH), lo 0,15% di acqua, il 65% di triidrossido di alluminio (alluminio triidrato) (le percentuali sono in peso rispetto al peso complessivo della componente di

Alla componente di base sopra identificata sono stati aggiunti e miscelati in sequenza: ter-butil perossimaleato (prodotto commerciale Peroxan PM-25 della Pergan Gmbh - (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-O<sub>2</sub>-CO-CH=CH-CO-OH); acceleratore CTA della AKZO Nobel (un mercaptano polifunzinale); ed una miscela catalitica contenente in percentuali variabili ZnO e Ca(OH)<sub>2</sub>. La miscela catalitica comprendeva una resina con il 75% (in peso rispetto al peso complessivo di questa resina) di MMA ed il 25% (in peso rispetto al peso

complessivo di questa resina) di PMMA.

Immediatamente dopo la preparazione di ciascuna composizione come sopra descritto, 0,5 Kg della composizione stessa sono stati inseriti in uno stampo di forma rettangolare simile a quello descritto nella domanda di brevetto italiano BO2007A000325 allo scopo di ottenere dei campioni di materiale polimerizzato di forma parallelepipeda.

Riportiamo qui di seguito, il contenuto di ciascuna composizione testata e le misurazioni effettuate mediante rilevatore sonde PLC durante la polimerizzazione.

# Composizione A

La composizione A aveva il contenuto riportato nella seguente tabella 1 (le percentuale sono in peso rispetto al peso complessivo della composizione).

Tabella 1

Resina al 25% PMMA	31,70%
TEGDM	0,13%
Silano	0,06%
BYK-W 995	0,06%
H <sub>2</sub> O	0,10%
Pasta colore	2%
alluminio triidrato	65%
perossido	0,40%
mercaptano	0,17%

miscela catalitica	0,44%

In cui la miscela catalitica comprendeva il 93% di resina (di MMA al 25% di PMMA) il 6% di ZnO e l'1% di  $Ca(OH)_2$  (sono percentuali in peso rispetto al peso complessivo della miscela catalitica).

La composizione ha mostrato le seguenti caratteristiche:

Tabella 1'

Tempo di gelo	4,5 min.
Temperatura di Picco	81,5°C
Tempo di picco	31 min.

Il tempo di gelo indica quanto tempo viene impiegato a che la composizione gelifichi e quindi non sia più maneggiabile (ad esempio per inserire in uno stampo). Idealmente il tempo di gelo non deve essere né troppo corto né troppo lungo; il tempo dovrebbe essere sufficiente ad inserire la composizione nello stampo ma non eccessivamente lungo per non dilatare i tempi di produzione.

La temperatura di picco è la temperatura massima che viene raggiunta dalla composizione durante la polimerizzazione.

### Composizione B

La composizione B aveva il contenuto riportato nella seguente tabella 2 (le percentuale sono in peso rispetto al peso complessivo della composizione).

Tabella 2

Resina al 25% PMMA	31,70%
TEGDM	0,13%
Silano	0,06%
BYK-W 995	0,06%
H <sub>2</sub> O	0,10%
Pasta colore	2%
alluminio triidrato	65%
perossido	0,40%
mercaptano	0,17%
miscela catalitica	0,44%

In cui la miscela catalitica comprendeva 1'85% di resina (di MMA al 25% di PMMA) il 7,5% di ZnO e il 7,5% di Ca(OH) $_2$  (sono percentuali in peso rispetto al peso complessivo della miscela catalitica).

La composizione ha mostrato le seguenti caratteristiche:

Tabella 2'

Tempo di gelo	5,5 min.
Temperatura di Picco	87,2°C
Tempo di picco	31 min.

## Composizione C

La composizione C aveva il contenuto riportato nella seguente tabella 3 (le percentuale sono in peso rispetto al peso complessivo della composizione).

Tabella 3

Resina al 25% PMMA	31,79%
TEGDM	0,13%
Silano	0,06%
BYK-W 995	0,06%
H <sub>2</sub> O	0,10%
Pasta colore	2%
alluminio triidrato	65%
perossido	0,40%
mercaptano	0,17%
miscela catalitica	0,35%

In cui la miscela catalitica comprendeva 1'85% di resina (di MMA al 25% di PMMA) il 7,5% di 2n0 e il 2n0 e il

La composizione ha mostrato le seguenti caratteristiche:

Tabella 3'

Tempo di gelo	5 min.
Temperatura di Picco	84,3°C
Tempo di picco	42 min.

### Composizione D

La composizione D aveva il contenuto riportato nella seguente tabella 4 (le percentuale sono in peso rispetto al peso complessivo della composizione).

Tabella 4

Resina al 25% PMMA	31,32%
TEGDM	0,13%
Silano	0,06%
BYK-W 995	0,06%
H <sub>2</sub> O	0,05%
Pasta colore	2%
alluminio triidrato	65%
perossido	0,40%
mercaptano	0,17%
miscela catalitica	0,88%

In cui la miscela catalitica comprendeva 1'85% di resina (di MMA al 25% di PMMA) il 7,5% di ZnO e il 7,5% di Ca(OH) $_2$  (sono percentuali in peso rispetto al peso complessivo della miscela catalitica).

La composizione ha mostrato le seguenti caratteristiche:

Tabella 4'

Tempo di gelo	4,5 min.
Temperatura di Picco	91,2°C
Tempo di picco	30 min.

# $\underline{\text{Composizione } E}$

La composizione E aveva il contenuto riportato nella seguente tabella 5 (le percentuale sono in peso rispetto al peso complessivo della composizione).

Tabella 5

Resina al 25% PMMA	31,53%
TEGDM	0,13%
Silano	0,06%
BYK-W 995	0,06%
H <sub>2</sub> O	0,05%
Pasta colore	2%
alluminio triidrato	65%
perossido	0,40%
mercaptano	0,17%
miscela catalitica	0,66%

In cui la miscela catalitica comprendeva 1'85% di resina (di MMA al 25% di PMMA) il 7,5% di 2n0 e il 2n0 e il

La composizione ha mostrato le seguenti caratteristiche:

Tabella 5'

Tempo di gelo	4 min.
Temperatura di Picco	89 <b>,</b> 2°C
Tempo di picco	39 min.

# <u>Composizione F</u>

La composizione F aveva il contenuto riportato nella seguente tabella 6 (le percentuale sono in peso rispetto al peso complessivo della composizione).

Tabella 6

Resina al 25% PMMA	31,69%
TEGDM	0,13%
Silano	0,06%
BYK-W 995	0,06%
H <sub>2</sub> O	0,05%
Pasta colore	2%
alluminio triidrato	65%
perossido	0,40%
mercaptano	0,17%
miscela catalitica	0,50%

In cui la miscela catalitica comprendeva l' 85% di resina (di MMA al 25% di PMMA) il 7,5% di ZnO e il 7,5% di Ca(OH) $_2$  (sono percentuali in peso rispetto al peso complessivo della miscela catalitica).

La composizione ha mostrato le seguenti caratteristiche:

Tabella 6'

Tempo di gelo	5,5 min.	
Temperatura di Picco	80,2°C	
Tempo di picco	37 min.	

# Composizione G

La composizione G aveva il contenuto riportato nella seguente tabella 7 (le percentuale sono in peso rispetto al peso complessivo della composizione).

Tabella 7

Resina al 25% PMMA	31,75%	
TEGDM	0,13%	
Silano	0,06%	
BYK-W 995	0,06%	
H <sub>2</sub> O	0,05%	
Pasta colore	2%	
alluminio triidrato	65%	
perossido	0,40%	
mercaptano	0,17%	
miscela catalitica	0,44%	

In cui la miscela catalitica comprendeva 1'85% di resina (di MMA al 25% di PMMA) il 7,5% di 2n0 e il 2n0 e il

La composizione ha mostrato le seguenti caratteristiche:

Tabella 7'

Tempo di gelo	7 min.	
Temperatura di Picco	91,9°C	
Tempo di picco	58 min.	

# <u>Composizione H</u>

La composizione H aveva il contenuto riportato nella seguente tabella 8 (le percentuale sono in peso rispetto al peso complessivo della composizione).

Tabella 8

Resina al 25% PMMA	31,75%	
TEGDM	0,13%	
Silano	0,06%	
BYK-W 995	0,06%	
H <sub>2</sub> O	0,05%	
Pasta colore	2%	
alluminio triidrato	65%	
perossido	0,50%	
mercaptano	0,17%	
miscela catalitica	alitica 0,44%	

In cui la miscela catalitica comprendeva 1'85% di resina (di MMA al 25% di PMMA) il 7,5% di ZnO e il 7,5% di Ca(OH) $_2$  (sono percentuali in peso rispetto al peso complessivo della miscela catalitica).

La composizione ha mostrato le seguenti caratteristiche:

Tabella 8'

Tempo di gelo	6,5 min.	
Temperatura di Picco	65,8°C	
Tempo di picco	1 ora 4 min.	

# Composizione I

La composizione A aveva il contenuto riportato nella seguente tabella 9 (le percentuale sono in peso rispetto al peso complessivo della composizione).

Tabella 9

Resina al 25% PMMA	31,24%	
TEGDM	0,13%	
Silano	0,06%	
BYK-W 995	0,06%	
H <sub>2</sub> O	0,05%	
Pasta colore	2%	
alluminio triidrato	65%	
perossido	0,50%	
mercaptano	0,17%	
miscela catalitica	italitica 0,85%	

In cui la miscela catalitica comprendeva il 94% di resina (di MMA al 25% di PMMA) ed il 6% di ZnO (sono percentuali in peso rispetto al peso complessivo della miscela catalitica).

La composizione ha mostrato le seguenti caratteristiche:

Tabella 9'

Tempo di gelo	6,5 min.	
Temperatura di Picco	61,6°C	
Tempo di picco	43 min.	

# Risultati ed analisi delle prove effettuate

Tutte le composizioni hanno polimerizzato.

I campioni così ottenuto hanno tutti mostrato la sostanziale assenza di difetti estetistici visibili ad

occhio nudo. La superficie dei campioni analizzata al microscopio SEM presentava la struttura riportata nella figura 1.

Le composizioni A-H hanno polimerizzato più velocemente della composizione I. Si noti, a questo riguardo, che un ridotto tempo di polimerizzazione implica generalmente migliori qualità meccaniche (ad esempio: modulo elastico per trazione e flessione, sigma di rottura per trazione e flessione dei campioni ottenuti.

Le proprietà meccaniche dei campioni ottenuti a seguito delle polimerizzazioni sono state testate e si sono dimostrate eccellenti ed assolutamente compatibili con l'uso per la produzione di manufatti per l'arredamento di bagni e cucine. Le caratteristiche meccaniche migliori si sono osservate per il materiale ottenuto dalla composizione G. I materiali ottenuti dalle composizioni D-H hanno mostrato caratteristiche meccaniche migliori rispetto ai materiali ottenuti dalle composizioni A-C, i quali hanno mostrato caratteristiche meccaniche migliori del materiale ottenuto dalla composizione I.

## Esempio 2

Il presente esempio descrive la preparazione di una pluralità di composizioni (composizioni di confronto non parte della presente invenzione) utilizzabili in processi di stampaggio per colata, e misurazioni termometriche

della polimerizzazione delle composizioni.

È stata utilizzata la medesima componente di base indicata nell'esempio precedente. Sono state effettuate quattro prove. Per ciascun prova, sono stati aggiunti e miscelati alla componente di base i componenti nell'ordine riportato nelle tabelle sotto indicate. Le percentuali riportate sono in peso rispetto al peso complessivo di ciascuna composizione ottenuta, che viene fatta polimerizzare.

Immediatamente dopo la preparazione di ciascuna composizione come sopra descritto, 0,5 Kg della composizione stessa sono stati inseriti in uno stampo di forma rettangolare simile a quello descritto nella domanda di brevetto italiano BO2007A000325 allo scopo di ottenere dei campioni di materiale polimerizzato di forma parallelepipeda.

Prova 1

Tabella 10

EDTA	0,1%
Ca(OH) <sub>2</sub>	0,1%
R913	0,2%
TBPM	0,3%

R913 indica l'acceleratore CTA della AKZO Nobel. TBPM indica il ter-butil perossimaleato.

Prova 2

Tabella 11

Ca (OH) 2	0,1%
R913	0,2%
TBPM	0,3%
EDTA	0,1%

Prova 3

Tabella 12

Acido Citrico	0,1%
Ca (OH) 2	0,1%
R913	0,2%
TBPM	0,3%

Prova 4

Tabella 13

Ca(OH) <sub>2</sub>	0,1%
R913	0,2%
TBPM	0,3%
Acido citrico	0,1%

La figura 2 mostra il campione ottenuto a seguito della polimerizzazione per la Prova 1.

La figura 3 mostra il campione ottenuto a seguito della polimerizzazione per la Prova 2.

La figura 4 mostra il campione ottenuto a seguito della polimerizzazione per la Prova 3.

La figura 5 mostra il campione ottenuto a seguito della polimerizzazione per la Prova 4.

Tutti i campioni ottenuti presentano dei punti bianchi (più chiari della parte rimanente del campione) visibili ad occhio nudo (anche se questo potrebbe non essere completamente percepibile dalle figure allegate). La figura 6 mostra una fotografia al SEM di un punto bianco.

L'utilizzo di EDTA riduce, ma non in modo soddisfacente, la formazione di punti bianchi.

## Esempio 3

Il presente esempio descrive la preparazione di una pluralità di composizioni (composizioni di confronto non parte della presente invenzione) utilizzabili in processi di stampaggio per colata, e misurazioni termometriche della polimerizzazione delle composizioni.

È stata utilizzata la medesima componente di base indicata nell'esempio precedente. Sono state effettuate diverse prove aggiungendo nell'ordine:

- 1. un reattivo (selezionato nella tabella 14 nella percentuale ivi indicata) miscelato per 10 minuti con agitazione verticale;
  - 2. R913 0,2% mescolato per 1,5 minuti con la spatola;
  - 3. TBPM 0,3% mescolato per 30 secondi con la spatola.

Tabella 14

N°. Prova	Reattivo	Percentuale
1+	Calcio D-Gluconato Monoidrato	0 <b>,</b> 1%
2+	Calcio Cloruro	0,1%

3+	Calcio Ossalato Monoidrato	0,1%
4	Calcio Carbonato	0,1%
5+	Calcio Acetato	0,1%
6	Calcio Acetato	1%
7+	Calcio Acetato	5%
8	Calcio Idrogeno Fosfato	0,1%
9*	Calcio Ossido	0,1%
10*	Calcio Ossido	0,2%
11*	Calcio Ossido	0,3%
12*	Calcio Ossido	0,5%
13	Calcio Diidrogeno Fosfato	0,1%
14	Sodio Idrossido	0,1%
15	Sodio Carbonato Monoidrato	0,1%
16	Sodio Carbonato Monoidrato	1%
17+	Sodio Cloruro	0,1%
18+	Sodio Cloruro	1%
19	Sodio Citrato	0,1%
20	Sodio Citrato	1%
21	Sodio Stearato	0,1%
22	Sodio Stearato	1%
23	Cobalto Ottanoato	0,1%
24+	Piombo Ottanoato	0,1%
25*	Magnesio Ottanoato	0,1%
26+	Zinco Ottanoato	0,1%
27	Stagno Ottanoato	0,1%

28	Calcio Ottanoato	0,1%
29*	Manganese Ottanoato	0,1%
30*	Zirconio Ottanoato	0,1%

Le percentuali sopra indicate sono in peso rispetto al peso complessivo delle composizioni finali.

Le composizioni indicate con il simbolo \* hanno dato polimerizzazione. Le composizioni indicate con il Simbolo + hanno dato polimerizzazione parziale. Le altre composizioni non hanno dato polimerizzazione.

Tutte le composizioni che hanno polimerizzato o parzialmente polimerizzato hanno portato ad ottenere dei campioni in cui erano presenti dei difetti di colore chiaro.

A scopo esemplificativo la figura 7 è una fotografia di una sezione del campione ottenuto durante la prova 9.

Le figure 8 e 9 sono relative a i campioni ottenuti a seguito delle prove 26 e 24, rispettivamente. Lo Zinco Ottanoato catalizza il campione in un tempo molto lungo e si hanno forti sbiancature lungo tutti i margini esterni della sezione oltre a molte chiazze bianche interne. Il campione ottenuto con il Piombo Ottanoato presenta un'evidente sbiancatura superficiale e la presenza di punti bianchi all'interno del campione.

## RIVENDICAZIONI

1.- Procedimento per la realizzazione di un materiale composito; il procedimento comprende

fase di miscelazione di una composizione 15% a 35% in peso, comprendente da rispetto al peso complessivo della composizione, di almeno un monomero organico polimerizzabile; da 5% a 18% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di almeno un polimero organico; da 50% a 70% in peso, rispetto complessivo della composizione, di particelle inorganiche, le quali presentano diametro mediano (D[v,0.5]) fino a 100 $\mu$ m; da 0,1% a 2% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di almeno un reticolante; da 0,04% a 3% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di almeno un silano presentante almeno una funzionalità vinilica; da 0,04% а 3 % in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di almeno un agente di trasferimento di catena; almeno lo 0,1% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di un perossido organico con una funzionalità carbossilica; ed almeno lo 0,005% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di ZnO;

ed una fase di polimerizzazione, durante la quale il monomero organico polimerizzabile polimerizza in modo da ottenere il materiale composito.

- 2.- Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la composizione comprende da 0,0015% a 0,05% in peso, rispetto al peso complessivo della miscela, di Ca(OH)<sub>2</sub>.
- 3.- Procedimento secondo la rivendicazioni 1 o 2, in cui il reticolante presenta almeno due funzionalità viniliche.
- 4.- Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, in cui il reticolante presenta almeno due residui acrilici; il silano presenta almeno un residuo acrilico; il monomero organico polimerizzabile comprende almeno un monomero acrilico; il polimero organico comprende almeno un polimero acrilico; l'agente per il trasferimento di catena è un mercaptano.
- 5.- Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui il monomero organico polimerizzabile è un monomero metacrilico; il polimero organico è un polimero metacrilico; il reticolante presenta almeno due gruppi metacrilici; il silano presenta almeno un gruppo metacrilico.
- 6.- Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui il monomero organico polimerizzabile è metacrilato di metile; il polimero organico è polimetilmetacrilato; il reticolante è scelto nel gruppo consistente di: etilenglicole metacrilato (EGDM), trietilenglicole di metacrilato (TEGDM), trimetilolpropano trimetacrilato

(TMPTM) e loro miscele;

7.- Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, in cui il silano è un acrilossi trialcossi silano presentante, in particolare, la seguente struttura,

$$A-Si-(OR)_3$$

in cui A rappresenta un residuo acrilico e gli R rappresentano, ciascuno indipendentemente dagli altri, un alchile, in particolare un alchile  $C_1$ - $C_3$ ; il perossido organico presenta formula

$$HO-CO-CH=CH-CO-O-O-R^1$$

in cui  $R^1$  è un alchile  $C_1$ - $C_5$ ; l'agente per il trasferimento di catena è un mercaptano con la seguente la seguente struttura:

$$(HS-R^{A}-CO-O-R^{B})_{n}-CH_{4-n}$$

in cui  $R^A$  è un alchile  $C_1$ - $C_5$ ; n è un numero intero da 1 a 4;  $R^B$  è scelto nel gruppo consistente di: alchile  $C_1$ - $C_5$  ed un legame (singolo tra l'ossigeno ed il carbonio).

- 8.- Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, in cui la composizione comprende da 0,2% a 1% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di un additivo bagnante; e da 0,05% a 0,3% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di acqua.
- 9.- Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, in cui la composizione comprende da 20% a 30% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione,

del monomero organico polimerizzabile; da 6% 15% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, del polimero organico; da 55% a 65% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, delle particelle presentano diametro inorganiche, le quali mediano (D[v, 0.5]) da 9 $\mu$ m a 60 $\mu$ m; da 0,2% a 1% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, del reticolante; da 0,05% a 1% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, del silano; da 0,05% a 0,5% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, dell'agente di trasferimento di catena; fino ad 1,0% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, del perossido organico; da 0,006% a 0,1% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, di ZnO; fino a 0,01% in peso, rispetto al peso complessivo della miscela, di Ca (OH) 2; le particelle inorganiche comprendendo triidrossido di alluminio.

10.- Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, in cui viene predisposto miscela catalizzatrice comprendente da 58% a 77% in peso, rispetto al peso complessivo della miscela, del monomero organico; da 17% a 39% in peso, rispetto al peso complessivo della miscela catalitica, del polimero organico; da 2% a 10% in peso, rispetto al peso complessivo della miscela catalizzatrice, di ZnO; da 0,5% a 2%, in peso, rispetto al peso complessivo

della miscela catalitica, di Ca(OH)2;

la miscela catalizzatrice viene aggiunta e mescolata ad una miscela intermedia comprendente il monomero organico, il polimero organico e gli altri componenti della composizione in modo ottenere la composizione; la miscela catalizzatrice costituisce da 0,2% a 5% in peso, rispetto al peso complessivo della composizione, della composizione.

11.- Materiale ottenuto secondo il procedimento di una delle rivendicazioni precedenti.

p.i. TEUCO GUZZINI S.P.A.

Simone MANGINI

## CLAIMS

1. A process for making a composite material; the process comprises:

a step of mixing a composition comprising from 15 wt% to 35 wt%, with respect to the overall weight of the composition, of at least one polymerisable organic monomer; from 5 wt% to 18 wt%, with respect to the overall weight of the composition, of at least one organic polymer; from 50 wt% to 70 wt%, with respect to the overall weight of the composition, of inorganic particles, which have a median diameter (D[v, 0.5]) up to 100  $\mu$ m; from 0.1 wt% to 2 wt%, with respect to the overall weight of the composition, of at least one crosslinker; from 0.04 wt% to 3 wt%, with respect to the overall weight of composition, of at least one silane having at least one vinyl moiety; from 0.04 wt% to 3 wt%, with respect to the overall weight of the composition, of at least one chain transfer agent; at least 0.1 wt%, with respect to the overall weight of the composition, of an organic peroxide with a carboxyl moiety; and at least 0.005 wt%, with respect to the overall weight of the composition, of ZnO.

and a polymerising step, during which the polymerisable organic monomer polymerises so as to obtain the composite material.

2. The process according to claim 1, wherein the composition comprises from 0.0015 wt% to 0.05 wt%, with respect

to the overall weight of the mixture, of  $Ca(OH)_2$ .

- 3. The process according to claim 1 or 2, wherein the crosslinker has at least two vinyl moieties.
- 4. The process according to one of the preceding claims, wherein the crosslinker has at least two acrylic residues; the silane has at least one acrylic residue; the polymerisable organic monomer comprises at least one acrylic monomer; the organic polymer comprises at least one acrylic polymer; the chain transfer agent is mercaptan.
- 5. The process according to claim 4, wherein the polymerisable organic monomer is a methacrylic monomer; the organic polymer is a methacrylic polymer; the crosslinker has at least two methacrylic groups; the silane has at least one methacrylic group.
- 6. The process according to claim 5, wherein the polymerisable organic monomer is methyl methacrylate; the organic polymer is polymethyl methacrylate; the crosslinker is selected from the group consisting of: ethylene glycol methacrylate (EGDM), triethylene glycol dimethacrylate (TEGDM), trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTM) and mixtures thereof.
- 7. The process according to any of the preceding claims, wherein the silane is acryloxy trialcoxy silane having, in particular, the following structure,

 $A-Si-(OR)_3$ 

wherein A is an acrylic residue and R each independently is an alkyl, in particular a  $C_1\text{-}C_3$  alkyl; the organic peroxide has formula

HO-CO-CH=CH-CO-O-O-R<sup>1</sup>

wherein  $R^1$  is a  $C_1$ - $C_5$  alkyl; the chain transfer agent is a mercaptan with the following structure:

 $(HS-R^A-CO-O-R^B)_n-CH_{4-n}$ 

wherein  $R^A$  is a  $C_1$ - $C_5$  alkyl; n is an integer from 1 to 4;  $R^B$  is selected from the group consisting of  $C_1$ - $C_5$  alkyl and a bond (a single bond between the oxygen and carbon atoms).

- 8. The process according to any of the preceding claims, wherein the composition comprises from 0.2 wt% to 1 wt%, with respect to the overall weight of the composition, of a wetting additive; and from 0.05 wt% to 0.3 wt%, with respect to the overall weight of the composition, of water.
- 9. The process according to any of the preceding claims, wherein the composition comprises from 20 wt% to 30 wt%, with respect to the overall weight of the composition, of the polymerisable organic monomer; from 6 wt% to 15 wt%, with respect to the overall weight of the composition, of the organic polymer; from 55 wt% to 65 wt%, with respect to the overall weight of the inorganic particles, which have a median diameter (D[v,0.5]) from 9 $\mu$ m to 60 $\mu$ m; from 0.2 wt% to 1 wt%, with respect to the overall weight of the composition, of the crosslinker; from 0.05 wt% to 1 wt%, with

respect to the overall weight of the composition, of silane; from 0.05 wt% to 0.5 wt%, with respect to the overall weight of the composition, of the chain transfer weight; up to 1.0 wt%, with respect to the overall weight of the composition, of the organic peroxide; from 0.006 wt% to 0.1 wt%, with respect to the overall weight of the composition, of ZnO; up to 0.01 wt%, with respect to the overall weight of the mixture, of Ca(OH)<sub>2</sub>; the inorganic particles comprising aluminium trioxide.

10. The process according to any of the preceding claims, wherein there is provided a catalyst mixture comprising from 58 wt% to 77 wt%, with respect to the overall weight of the mixture, of the organic monomer; from 17 wt% to 39 wt%, with respect to the overall weight of the catalyst mixture, of the organic polymer; from 2 wt% to 10 wt%, with respect to the overall weight of the catalyst mixture, of ZnO; from 0.5 wt% to 2 wt%, with respect to the overall weight of the catalyst mixture, of Ca(OH)<sub>2</sub>;

the catalyst mixture is added and mixed to an intermediate mixture comprising the organic monomer, the organic polymer and the other components of the composition so as to obtain the composition; the catalyst mixture forms from 0.2 wt% to 5 wt%, with respect to the overall weight of the composition, of the composition.

11. A material obtained according to the process of any of the preceding claims.

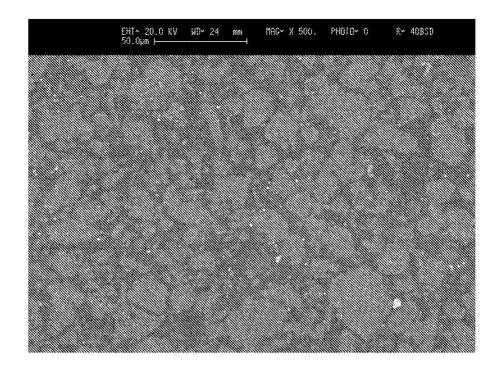
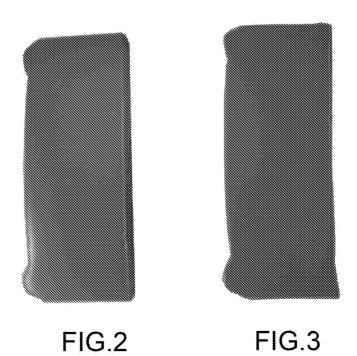
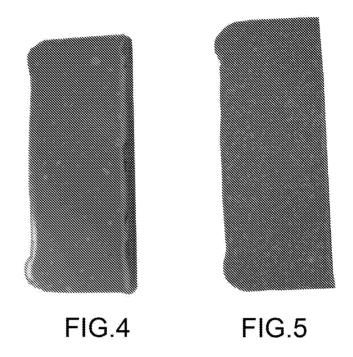


FIG.1



p.i.: TEUCO GUZZINI S.P.A. Simone MANGINI (Iscrizione Albo nr. 1001/B)



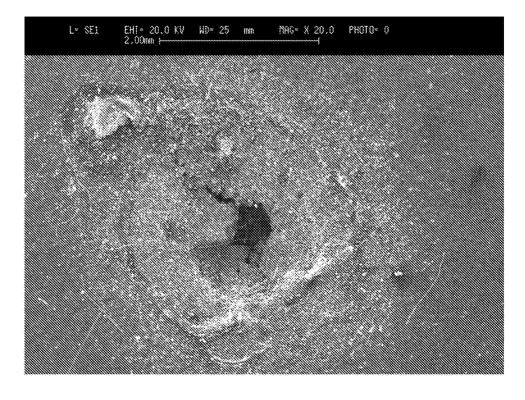


FIG.6

p.i.: TEUCO GUZZINI S.P.A. Simone MANGINI (Iscrizione Albo nr. 1001/B)

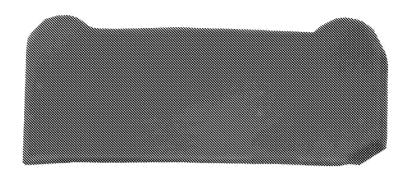


FIG.7

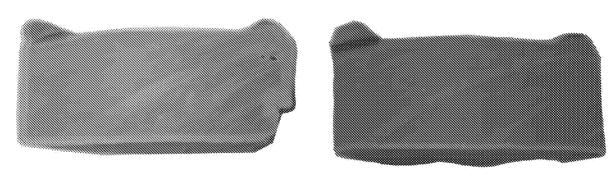


FIG.8 FIG.9