



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900565069
Data Deposito	20/12/1996
Data Pubblicazione	20/06/1998

Priorità	08/576523
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	G		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	D		

Titolo

COMPOSIZIONI DI ESTERI VINILICI DI NOVOLACCA
--

DESCRIZIONE

a corredo di una domanda di brevetto per invenzione
avente per titolo:

"Composizioni di esteri vinilici di novolacca"

a nome: SANDOZ A.G.

DESCRIZIONE

ANTEFATTO DELL'INVENZIONE

1. Campo dell'invenzione

La presente invenzione si riferisce a composizioni termoindurenti che polimerizzano a temperatura ambiente per fornire rivestimenti aventi eccezionale resistenza chimica ad acidi, alcali e solventi aggressivi come il cloruro di metilene. Più in particolare, l'invenzione è diretta ad una composizione di resina di estere vinilico di novolacca termoindurente, utile per la formulazione di rivestimenti, incamiciature e pavimentazioni protettive per proteggere acciaio, ferro, calcestruzzo o altre sostanze dalla corrosione.

2. Descrizione della tecnica anteriore

Le resine polimeriche termoindurenti di novolacca sono spesso utilizzate nella formulazione di rivestimenti anticorrosione, perché sono notevolmente più resistenti all'attacco chimico di molti altri tipi di polimeri termoindurenti. I tipi più comuni di resine

RM 96A 000 887A

ING. BARZANO & ZANARDO ROMA S.p.A.

di novolacca impiegati comprendono le resine epossidiche di novolacca e le resine di novolacca e le resine di esteri vinilici di novolacca.

Le resine epossidiche a base di novolacca vengono prodotte facendo reagire la resina di novolacca con un'epicloridrina. Sebbene queste resine termoindurenti, quando fatte polimerizzare con ammina a temperatura ambiente, diano materiali polimerizzati con un'eccellente resistenza agli alcali, ai sali, agli acidi deboli non ossidanti e ad alcuni deboli solventi, esse generalmente mostrano scarsa resistenza agli acidi organici, agli acidi inorganici concentrati (con l'eccezione dell'acido solforico al 98%), agli ossidanti e ai solventi aggressivi come il cloruro di metilene. Miglioramenti nella loro resistenza chimica possono essere ottenuti utilizzando temperature elevate durante il processo di polimerizzazione. Tuttavia, ciò non è pratico in molte situazioni per la difficoltà di riscaldare ampie aree in maniera uniforme, per non parlare del tempo e della spesa aggiuntivi associati con il processo di riscaldamento. Inoltre, basse velocità di polimerizzazione, brevi vite utili e alta viscosità sono inconvenienti addizionali associati con l'uso delle resine di novolacca epossidiche nella formulazione di rivestimenti anticorrosione.

Le resine di esteri vinilici di novolacca commercialmente disponibili sono resine di novolacca metacrilata prodotte dalla reazione di un acido metacrilico con una resina di novolacca epossidica. Queste resine vengono polimerizzate con un meccanismo a radicali liberi, normalmente innescato da perossidi, per produrre un materiale indurito. Le resine di esteri vinilici di novolacca sono state utilizzate per molti anni come rivestimenti resistenti alla corrosione, dato che esse mostrano generalmente una buona resistenza a molti agenti chimici compresi gli acidi, gli alcali, gli ipocloriti e molti solventi. Tuttavia, esse mostrano generalmente scarsa resistenza ai solventi organici, in particolare ai solventi organici clorurati come il cloruro di metilene, e all'acido solforico concentrato. Inoltre, le resine di esteri vinilici di novolacca sono materiali viscosi, cosa che le rende difficili da manipolare. Le resine di esteri vinilici di novolacca commercialmente disponibili sono generalmente disciolte in un monomero stirenico per ridurne la viscosità. Tuttavia, ciò dà come risultato composizioni con forte odore e infiammabili, che sono indesiderabili sia dal punto di vista della salute che da quello ambientale. Inoltre, le resine di esteri vinilici di novolacca hanno una breve durata in magaz-

zino, generalmente non più lunga di 6 mesi, e usualmente meno di 3 mesi.

I brevetti USA Ni. 4.363.889 e 4.443.503 descrivono composizioni di rivestimento anticorrosione comprendenti una resina poliestere insatura, fiocchi di vetro di una dimensione specifica, un perossido di chetone e un idroperossido e/o estere perossidico. Tutti i poliesteri insaturi noti vengono descritti come utili nelle composizioni di rivestimento, comprese le resine poliestere ottenute per reazione di una resina epossidica con un acido monocarbossilico α, β -etilenicamente insaturo (vedi colonna 4, righe 19-52). Le resine poliestere possono essere diluite con monomeri polimerizzabili che comprendono monomeri mono-, di- e multifunzionali, compresi il dimetacrilato di glicol etilenico e il trimetacrilato di trimetilolpropano (vedere il paragrafo a cavallo delle colonne 4 e 5), sebbene lo stirene sia l'unico monomero usato specificamente negli esempi. I brevetti non offrono alcun suggerimento alla specifica combinazione di una resina di estere vinilico di novolacca con un monomero di- o multifunzionale α, β -etilenicamente insaturo, o al fatto che una tale combinazione darebbe come risultato rivestimenti polimerizzati aventi proprietà anticorrosione migliorate in confronto con altre composizioni

di resina di poliestere insaturo/monomero.

Il brevetto USA No.4.083.890 descrive genericamente composizioni polimerizzabili comprendenti una resina poliestere insatura e un monomero copolimerizzabile. Tuttavia, non vi è alcun insegnamento circa la specifica combinazione di una resina di estere vinilico di novolacca con un monomero di- o multifunzionale α, β -etilenicamente insaturo, né alcun accenno o suggerimento al fatto che una tale combinazione offrirebbe proprietà superiori rispetto ad altre combinazioni insature di resina poliestere/monomero.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

Secondo la presente invenzione, si è trovata una composizione a base di resina di estere vinilico di novolacca che polimerizza a temperatura ambiente per fornire un materiale avente resistenza agli effetti dei solventi organici come l'acetone, il metanolo, i solventi clorurati, ad es. cloruro di metilene, nonché gli acidi come l'acido solforico concentrato e l'acido nitrico al 50%, migliorata in confronto ai materiali ottenibili dalla polimerizzazione di composizioni anticorrosione commercialmente disponibili a base di epossidi ed esteri vinilici di novolacca. Inoltre, le composizioni della presente invenzione hanno generalmente una vita utile più lunga (uno studio accelerato

di vita utile a 120°F (49°C) indicando una vita utile superiore a 9 mesi) in confronto con le composizioni tradizionali di esteri vinilici di novolacca. Inoltre, i componenti resina/monomero della presente invenzione mostrano basse viscosità senza la necessità di aggiungere stirene, e evitano gli inconvenienti tossicologici e ambientali delle resine di esteri vinilici di novolacca tradizionali (e quindi non richiedono etichette di pericolo per infiammabilità o corrosività).

In modo specifico, la presente invenzione fornisce una composizione polimerizzabile comprendente:

(i) una o più resine di estere vinilico di novolacca, la (le) resina(e) di estere vinilico di novolacca contenendo almeno due siti α,β -etilenicamente insaturi per molecola.

(ii) uno o più monomeri reattivi, i monomeri reattivi contenendo almeno due siti α,β -etilenicamente insaturi per molecola, e

(iii) un idroperossido organico, un perossido o miscele degli stessi.

In un'altra forma di realizzazione, l'invenzione fornisce una composizione formata combinando i materiali di cui sopra.

In un'ulteriore forma di realizzazione l'invenzione fornisce un metodo per formare un rivestimento

su un substrato comprendente le fasi di:

A) applicare una composizione polimerizzabile su un substrato, detta composizione polimerizzabile comprendendo

(i) una o più resine di novolacca, la (le) resina(e) di novolacca contenendo almeno due siti α,β -etilenicamente insaturi per molecola,

(ii) uno o più monomeri reattivi, i monomeri reattivi contenendo almeno due siti α,β -etilenicamente insaturi per molecola, e

(iii) un idroperossido organico, un perossido o miscele degli stessi; e

B) permettere a tale composizione polimerizzabile di indurire.

L'invenzione fornisce inoltre substrati, ad es. substrati di pavimentazione e substrati di rivestimento interno, ricoperti con un rivestimento prodotto con il metodo sopra menzionato.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Le resine di estere vinilico di novolacca utili nella presente invenzione hanno preferibilmente un peso molecolare calcolato da 300 a 5000 g/mole, preferibilmente da 1000 a 3000 g/mole, e contengono, in media, almeno due gruppi terminali α,β -etilenicamente insaturi per molecola. Se il peso molecolare è infe-

riore a 300 g/mole i materiali polimerizzati risultanti tendono ad essere fragili, ed è molto difficile raggiungere buone prestazioni a causa del fatto che i rivestimenti fragili sono soggetti a frattura e generalmente presentano scarsa resistenza all'impatto. Dato che un aumento del peso molecolare generalmente incrementa la viscosità della resina, rendendo i materiali meno lavorabili, è preferibile usare materiali con pesi molecolari di 5.000 g/mole o meno. La resina di estere vinilico di novolacca preferita ha un campo di peso molecolare calcolato di 2.300-3.000 g/mole, una funzionalità superiore a 2,5 e una viscosità maggiore a 90.000 cps quando misurata a 25°C (77°F) con un viscosimetro Brookfield.

Le resine di esteri vinilici di novolacca utili in questa invenzione vengono preparate facendo reagire un acido monocarbossilico α,β -etilenicamente insaturo con una resina epossidica di novolacca. La resina epossidica di novolacca può essere sintetizzata facendo reagire un fenolo o un fenolo sostituito, ad es. un alchilfenolo come un cresolo, con formaldeide in presenza di un catalizzatore acido o alcalino, e facendo ulteriormente reagire la novolacca o il composto di cresolo risultante con epicloridrina o metil-epicloridrina. Acidi monocarbossilici α,β -etilenicamente

insaturi utili comprendono l'acido acrilico, l'acido metacrilico, l'acido crotonico, i monoesteri di acidi policarbossilici insaturi e i monosteri dell'acido maleico. Gli acidi e i monoesteri insaturi possono essere utilizzati singolarmente o come miscela di due o più di essi.

La resina di estere vinilico di novolacca è presente nelle composizioni dell'invenzione in un quantità compresa tra il 20% e il 90%, preferibilmente tra il 30% e il 60%, in peso, basato sul peso dell'intera composizione.

I monomeri reattivi utili in questa invenzione sono acrilati e metacrilati contenenti almeno due siti α, β -etilenicamente insaturi per molecola, aventi bassa viscosità, generalmente inferiore a 500 cps misurata su un viscosimetro Brookfield a 25°C (77°F) e preferibilmente inferiore a 200 cps, e aventi un punto di infiammabilità superiore a 60°C (140°F), misurato con il metodo della coppa chiusa di Pensky-Martins. Monomeri reattivi preferiti hanno un peso molecolare calcolato da 150 a 1500 g/mole, più preferibilmente da 200 a 300 g/mole. Se il peso molecolare è inferiore a circa 150 g/mole, i monomeri tendono ad essere altamente tossici e volatili, e quindi sono indesiderabili da un punto di vista ambientale. Se il peso molecolare

è superiore a 1500 g/mole, i materiali tendono ad essere troppo viscosi, e di conseguenza i monomeri sono meno lavorabili ed hanno un ridotto potere solvente per la resina di estere vinilico di novolacca. Adatti monomeri comprendono, ma non sono ad essi limitati, diacrilato di 1,4-butandiolo, dimetacrilato di 1,4-butandiolo, diacrilato di 1,6-esandiolo, dimetacrilato di 1,6-esandiolo, triacrilato di trimetilolpropano, triacrilato di trimetilolpropano etossilato, dimetacrilato di glicol etilenico, diacrilato di 1,3-butilenglicol e dimetacrilato di glicol dietilenico. Questi monomeri possono essere usati singolarmente o come miscela di due o più di essi. I metacrilati sono generalmente preferiti rispetto agli acrilati perché i rivestimenti risultanti tendono a mostrare resistenze migliorate alla corrosione da parte degli alcali.

I monomeri reattivi possono contenere altri gruppi che impartiscono certe caratteristiche al materiale polimerizzato finale. Ad esempio, uretani o siliconi α, β -etilenicamente insaturi possono essere utilizzati per aumentare la flessibilità del materiale utilizzato; monomeri α, β -etilenicamente insaturi contenenti fluoro possono essere usati per impartire migliorata resistenza all'olio e all'acqua, minore energia superficiale e incrementata resistenza a certi

agenti chimici; e monomeri α,β -etilenicamente insaturi contenenti silani possono essere utilizzati per migliorare le proprietà di adesione e/o o di bagnabilità superficiale.

I monomeri reattivi sono presenti nelle composizioni in una quantità che varia dal 10% al 90%, preferibilmente dal 20% al 60% in peso, basato sul peso dell'intera composizione.

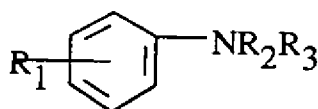
Gli agenti indurenti di perossidi o idroperossidi organici utili nella presente invenzione possono essere qualunque perossido o idroperossido organico noto nella tecnica. I perossidi e gli idroperossidi organici si decompongono producendo radicali liberi che innescano la reazione di polimerizzazione. Esempi specifici di perossidi e di idroperossidi utili sono quelli che contengono da 3 a 18 atomi di carbonio, come il perossido di benzoile, il perbenzoato di tert-butile, il perossido di metiletilchetone, il dilaurilperossido, il di(t-butilcicloesil)perossido, il bis(1-idrossicicloesil)perossido, l'idroperossido di t-butile, l'idroperossido di cumene, l'idroperossido di metiletilchetone, l'idroperossido di diisopropilbenzene e miscele degli stessi.

Il perossido, l'idroperossido o la loro combinazione, se utilizzata, sono presenti nella composizione

in una quantità compresa tra circa lo 0,2% e il 10,0%, preferibilmente tra l'1% e il 4%, in peso basato sul peso dell'intera composizione. L'agente indurente preferito è l'idroperossido di cumene.

La decomposizione degli agenti indurenti può essere effettuata per mezzo di calore o con l'uso di promotori e/o acceleranti, che accelerano la decomposizione ad una data temperatura. Quando le composizioni della presente invenzione vengono polimerizzate ad una temperatura al di sotto di 50°C (122°F), è generalmente preferito utilizzare promotori e/o acceleranti.

I promotori più comunemente utilizzati sono ammine aromatiche, sebbene qualunque altro promotore possa essere utilizzato. Esempi di adatti promotori di ammine aromatiche sono quelli aventi la formula



in cui R_1 è $-H$, $-CH_3$, $-CHO$ e R_2 e R_3 sono ciascuno indipendentemente scelto tra $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2OH$. Preferiti promotori amminici sono l'anilina, la N,N-dimetilanilina, la N,N-di-etilanilina, la N,N-di-(idrossietil)anilina, la N,N-dimetil-p-toluidina, la N,N-di(idrossietil)toluidina e la p-dimetilamminoben-

dimetilamminobenzaldeide.

Se presenti, i promotori sono generalmente utilizzati in quantità comprese tra lo 0,01% e il 2% in peso, basato sul peso dell'intera composizione.

Gli acceleranti sono generalmente composti metallici polivalenti, compresi sali e complessi, che accelerano l'azione di un idroperossido organico e promuovono la polimerizzazione superficiale ossidativa. Questi sali o complessi metallici sono generalmente noti nella tecnica come "siccativi" o "essiccanti" (acceleranti di indurimento). I sali metallici polivalenti più utili sono i sali metallici degli acidi nafenici, dell'acido resinico, dell'acido abietico o di acidi alifatici aventi da 7 a 30 atomi di carbonio come l'acido 2-etilesanoico, l'acido laurico, l'acido palmitico, l'acido stearico, l'acido oleico, l'acido linoleico e l'acido monotannico. Il componente metallico polivalente dei sali è generalmente scelto tra calcio, rame, zinco, magnesio, manganese, piombo, cobalto, ferro, vanadio e zirconio. Si può utilizzare un sale metallico polivalente singolo o miscele di essi. L'accelerante preferito è l'ottoato di cobalto.

Se presenti, gli acceleranti sono generalmente utilizzati in quantità comprese tra lo 0,01% e il 2% in peso basato sul peso dell'intera composizione.

In aggiunta ai componenti sopra menzionati, le composizioni della presente invenzione possono comprendere altri ingredienti noti agli esperti nel ramo. Questi includono, ma non sono limitati ad essi, pigmenti come il biossido di titanio, ritardanti come il 2,4-pentandione, inibitori di corrosione come il fosfato di zinco, additivi fluidificanti e livellanti, modificanti di reologia come il "silica fume", agenti bagnanti, disperdenti, antischiuma, stabilizzanti agli ultravioletti, rinforzi fibrosi come kevlar o vetro, inibitori come l'idrochinone, additivi antimicrobici, antiossidanti, cariche conduttive come grafite o carbonio, cariche inorganiche come sabbia, ceramica, mica, scaglie di vetro e particelle metalliche.

Le composizioni di esteri vinilici di novolacca della presente invenzione, dopo la polimerizzazione a temperatura ambiente, danno come prodotto dei materiali con eccellente resistenza chimica agli acidi, agli alcali e ai solventi aggressivi come il cloruro di metilene. Inoltre, le composizioni hanno viscosità adatte per una agevole formulazione in materiali resistenti alla corrosione, come adesivi, strutture di materiale plastico rinforzato con fibre, laminati, composizioni da stampaggio, incapsulati, rivestimenti protettivi, incamiciature e pavimentazioni per proteg-

gere acciaio, ferro, calcestruzzo e altri substrati dalla corrosione, senza i problemi tossicologici e ambientali associati con le composizioni contenenti monomeri stirenici. Le composizioni della presente invenzione sono particolarmente utili nella produzione di incamiciature protettive per il contenimento primario e secondario su substrati di acciaio e calcestruzzo.

Come sarà facilmente compreso dagli esempi e dai risultati sperimentali qui inclusi, le composizioni di resina della presente invenzione sono notevolmente migliori, per quanto riguarda la resistenza a corrosione, delle resine di novolacca convenzionali ad alta resistenza chimica. Si ritiene che questi effetti siano ottenuti per l'azione sinergica tra la resina di estere vinilico di novolacca α,β -etilenicamente insatura e il monomero multifunzionale α,β -etilenicamente insaturo.

Quelli che seguono sono esempi di composizioni della presente invenzione ma, naturalmente, non dovrebbero essere interpretati in alcun modo come limitativi dell'ambito della stessa.

ESEMPIO 1

Una composizione di resina comprendente i componenti della Tabella 1 viene preparata mescolando

IRR1022 (resina di estere vinilico di novolacca) con SR206 (un monomero metacrilato difunzionale) e COPAC (cobalto al 6%) utilizzando metodi di miscelazione convenzionali. L'agente indurente di idroperossido di cumene viene addizionato poco prima dell'applicazione.

TABELLA 1

<u>Componente di resina</u>	<u>Quantità</u>
resina di novolacca α,β -etilenicamente insatura (IRR1022, prodotta dalla UCB Chemical Co., Radcure Division)	64,74 grammi
dimetacrilato di glicol etilenico (SR206, prodotto dalla Sartomer)	34,86 grammi
COPAC (naftenato di cobalto al 6% prodotto dalla Huls America)	0,40 grammi
<u>Agente indurente:</u> idroperossido di cumene (all'80%, prodotto dalla Aztec)	2,0 grammi

Una composizione di confronto comprendente i componenti elencati nella Tabella 2 viene preparata mescolando il DERA KANE (resina di estere vinilico di novolacca), dimetilanilina, cobalto al 12% e MTBHQ (metil tert-butil idrochinone) utilizzando metodi di miscelazione convenzionali. L'idroperossido di cumene (2,0 g) viene aggiunto poco prima dell'applicazione.

(segue tabella)

TABELLA 2

<u>Componente di resina</u>	<u>Quantità</u>
resina di estere vinilico di novolacca contenente il 36% di stirene (DERAKANE 470.36 prodotta dalla Dow Chemical)	99,61 grammi
dimetilanilina (DMA)	0,07 grammi
metil tert-butilidrochinone (MTBHQ), al 20%	0,08 grammi
cobalto al 12%	0,24 grammi
<u>Agente indurente:</u> idroperossido di cumene (all'80%, prodotto dalla Aztec)	2,0 grammi

Getti di 38 mm di diametro e 3 mm di spessore vengono realizzati da ciascuna delle due composizioni di cui sopra. I getti vengono lasciati polimerizzare a temperatura ambiente per 7 giorni, quindi immersi in vari agenti chimici a diverse temperature per confrontare la resistenza chimica. Le variazioni percentuali di peso dopo 3, 7, 14 e 28 giorni a 21°C (70°F), 38°C (100°F) e 60°C (140°F) per i getti immersi nei vari agenti chimici sono riportate nella Tabella 3.

(segue tabella)

TABELLA 3						
	Esempio 1			Esempio di confronto 1		
21°C (70°F)	giorno 7	giorno 14	giorno 28	giorno 7	giorno 14	giorno 28
acetone	0,686	0,654	1,122	8,039	11,035	20,769
metanolo	1,467	1,721	2,428	5,380	7,890	13,367
cloruro di metilene	2,936	3,614	4,800	42,529	43,552	43,822
toluene	-0,033	0,125	0,336	0,141	0,217	0,447
N-metilpirrolidinone	0,137	0,241	0,409	1,522	1,682	2,041
acido nitrico 30%	0,527	0,735	1,145	1,404	1,554	1,715
acido nitrico 50%	0,887	0,938	1,001	1,740	0,848	1,170
idrossido di sodio 30%	-0,110	0,038	0,255	-0,037	0,045	0,101
idrossido di sodio 50%	-0,533	-0,642	-0,648	-0,336	-0,496	-0,562
acido solforico 30%	0,463	0,493	0,924	0,798	0,851	1,021
acido solforico 50%	0,020	-0,014	0,020	0,040	0,115	0,029
acido solforico 98%	-9,027	-11,899	-14,419	-38,974	-57,872	distrutto
38°C (100°F)	giorno 7	giorno 14	giorno 28	giorno 7	giorno 14	giorno 28
N-metilpirrolidinone	0,462	0,588	0,726	2,271	5,356	4,014
acido nitrico 30%	0,897	1,284	1,585	0,962	1,195	1,306
acido nitrico 50%	0,931	1,153	1,290	1,576	1,926	3,034
acido solforico 30%	0,687	1,184	1,481	0,538	0,837	1,113
acido solforico 50%	-0,016	0,259	0,447	0,017	0,232	0,243
acido solforico 98%	-18,881	-21,453	-21,653	distrutto		

ING. BARZANO & ZANARDO ROMA S.p.A.

(continua tabella)

	Esempio 1			Esempio di confronto 1		
60°C (140°F)	giorno 7	giorno 14	giorno 28	giorno 7	giorno 14	giorno 28
N-metilpirrolidinone	0,659	0,872	1,183	4,475	4,122	-7,729
acido nitrico 30%	1,338	1,617	1,680	0,901	1,061	1,010
acido nitrico 50%	0,958	1,080	1,401	4,002	9,541	25,322
acido solforico 30%	1,093	1,263	1,402	0,834	0,837	0,924
acido solforico 50%	-0,134	-0,043	0,230	-0,161	-0,093	-0,040
acido solforico 98%	-29,219	distrutto		distrutto		

Come può essere facilmente compreso da questo esempio, in particolare dai dati della Tabella 3, la composizione di resina della presente invenzione presenta una resistenza alla corrosione estremamente migliorata rispetto alle resine di esteri vinilici di novolacca tradizionali, nei confronti di solventi organici come acetone e metanolo, solventi clorurati come cloruro di metilene, acido solforico concentrato e acido nitrico al 50% a temperature elevate.

ESEMPIO 2

Una composizione di rivestimento secondo la presente invenzione comprendente i componenti della Tabella 4 è preparata come segue:

(segue tabella)

TABELLA 4

<u>Componente di resina</u>	<u>Quantità</u> (grammi)
resina di novolacca α, β -etilenicamente insatura (IRR1022)	48,85
dimetacrilato di 1,4-butandiolo (SR214B prodotto dalla Sartomer)	26,31
biossido di titanio	3,00
antischiuma (BYK A515, prodotto dalla BYK Chemie)	0,24
antischiuma (Coroc A-22-1-M, prodotto dalla Dow Corning)	0,36
silica fume	1,80
agente polare (BYK R 605, prodotto dalla BYK Chemie)	0,45
dispersione di pigmento (colorante nero CC844-9960, prodotto dalla American Colors)	0,20
alcool propossilato (Arcal AP 1375, prodotto dalla Arco Chemical Co.)	3,00
scaglie di vetro (1/64 di pollice(0,04 cm))	15,00
cobalto al 12%	0,40
2,4-pentandione	0,07
idrochinone	0,02
agente di accoppiamento silanico (Z-6030, prodotto dalla Dow Corning)	0,30
<u>Agente indurente</u> idroperossido di cumene (all'80%, prodotto dalla Aztec Industries)	2,00

La resina IRR 1032 viene conservata in una came-

ra calda a circa 90°F(32°C) per 24 ore per ridurne la viscosità, e caricata in un recipiente di miscelazione pulito e asciutto. Si aggiunge quindi un 15% della quantità totale di SR214B richiesta e la miscela viene mescolata fino all'omogeneità. Il biossido di titanio viene aggiunto lentamente e disperso fino ad ottenere una granulometria Hegman pari a 7. I seguenti materiali vengono quindi aggiunti sotto agitazione: Byk A515, Coroc A-2201-M, colorante nero CC844-9960, Arcal AP 1375, idrochinone, Z-6030 e silica fume. La miscela viene mescolata fino all'omogeneità. Quindi, si aggiunge il Byk R605 e si osserva un aumento nella viscosità e nella tissotropia nella resina. Vengono quindi aggiunte scaglie di vetro da 1/64 di pollice seguite da una miscela pre-mescolata del rimanente monomero SR214B, del cobalto al 12% in alcoolli minerali e del 2,4-pentandione. Nella miscela risultante viene mescolata fino all'omogeneità.

La viscosità del componente di resina è di 3200-3800 cps a 77°F (25°C) come misurata su un viscosimetro Brookfield. Una prova di vita utile accelerata a 120°F (49°C) suggerisce che il componente di resina ha una vita utile superiore a 9 mesi. La resistenza al cedimento della composizione, come misurata in un misuratore anti-cedimento della Gardner Co., è di 20-24

mils (500-600 micron). La composizione catalizzata viene versata in uno stampo e lasciata polimerizzare per sette (7) giorni. La resistenza a trazione della composizione polimerizzata è di 3600 psi (24,8 MPa), determinata secondo la norma ASTM D-638 e la resistenza a flessione è di 5200 psi (35,8 MPa), determinata secondo la norma ASTM D-790.

ESEMPIO 3

Una composizione di resina comprendente i componenti di cui alla Tabella 5 viene preparata come nell'esempio 1. Viene preparato un esempio comparativo comprendente i componenti di cui alla Tabella 6, nonché un confronto preparato utilizzando i componenti elencati nella Tabella 7.

TABELLA 5

<u>Componente di resina</u>	<u>Quantità (grammi)</u>
resina di novolacca α,β -etilenicamente insatura (IRR1022)	65,00
dimetacrilato di 1,4-butandiolo (SR214B prodotto dalla Sartomer)	35,00
cobalto al 12% in alcoli minerali	0,40
<u>Agente indurente:</u> idroperossido di cumene	2,00

(segue tabella)

TABELLA 6 (Esempio comparativo)

<u>Componente di resina</u>	<u>Quantità (grammi)</u>
resina di novolacca α,β -etilenicamente insatura (IRR1022)	65,00
stirene	35,00
cobalto al 12% in alcoli minerali	0,40
<u>Agente indurente:</u> idroperossido di cumene	2,00

TABELLA 7 (confronto)

<u>Componente di resina</u>	<u>Quantità (grammi)</u>
resina di novolacca α,β -etilenicamente insatura (IRR1022)	100,00
cobalto al 12% in alcoli minerali	0,40
<u>Agente indurente:</u> idroperossido di cumene	2,00

5 getti (38 mm di diametro per 3 mm di spessore) vengono realizzati da ciascuna formulazione di resina, lasciati polimerizzare a 21°C (70°F) per tre giorni, e quindi immersi in cloruro di metilene. I dati di cambiamento di peso percentuale medio sono riassunti nella Tabella 8 che segue.

(segue tabella)

TABELLA 8

	Giorno 3	Giorno 7	Giorno 14
Esempio 3	3,50%	3,88%	4,67%
Esempio comparativo 3	30,98%	45,67%	distrutto
Confronto	3,49%	4,78%	6,70%

I risultati dell'esempio 3, in particolare i dati della Tabella 8, dimostrano chiaramente che la composizione di resina della presente invenzione contenente il monomero difunzionale, cioè il dimetacrilato di 1,4-butandiolo, è superiore alla composizione comparativa che contiene il monomero monofunzionale, cioè lo stirene, per quanto riguarda la resistenza al cloruro di metilene. Sebbene le prestazioni del confronto (senza monomero reattivo) siano simili a quelle del prodotto della presente invenzione per quanto riguarda la resistenza al cloruro di metilene, la viscosità del componente di resina del confronto è stata superiore a 90.000 cps a 21°C (70°F) come misurata su un viscosimetro Brookfield, rendendone difficile l'applicazione per mezzo di attrezzature convenzionali, come rulli, pennelli o dispositivi da spruzzo, mentre la viscosità del componente di resina della composizione secondo la presente invenzione era inferiore a 1.000 cps a 21°C (70°F), come misurata su un viscosimetro Brookfield.

viscosimetro Brookfield.

ESEMPIO 4

Una composizione di resina secondo la presente invenzione viene preparata e prodotta in getti come nell'Esempio 3. Due getti di confronto vengono realizzati da composizioni di resina commercialmente disponibili. Il "Confronto A" è una composizione a base di resina di estere vinilico di novolacca e il "Confronto B" è una composizione a base di novolacca epossidica. I getti risultanti vengono immersi in vari agenti chimici a diverse temperature per confrontare la resistenza chimica. I cambiamenti di peso a 7, 14 e 28 giorni a 21°C (70°F), 38°C (100°F) e 60°C (140°F) per i getti immersi in vari agenti chimici sono riportati nella Tabella 9.

(segue tabella)

TABELLA 9

	Esempio 4			Confronto A			Confronto B		
	giorno 7	giorno 14	giorno 28	giorno 7	giorno 14	giorno 28	giorno 7	giorno 14	giorno 28
70°F (21°C)									
acetone	0,686	0,654	1,122	8,039	11,035	20,769	nessun dato		
metanolo	1,467	1,721	2,428	5,380	7,890	13,367	nessun dato		
cloruro di metilene	2,936	3,614	4,800	42,529	43,552	43,822	distrutto	al giorno 1	
toluene	-0,033	0,125	0,336	0,141	0,217	0,447	0,007	0,102	0,227
acido nitrico 50%	0,887	0,938	1,001	1,74	0,848	1,170	distrutto		
idrossido di sodio 50%	-0,533	-0,642	-0,648	-0,336	-0,496	-0,562	-0,142	-0,174	-0,199
acido solforico 50%	0,020	-0,014	0,020	0,040	0,115	0,029	0,852	1,313	1,828
acido solforico conc.	-9,027	-11,90	-14,42	-38,97	-57,87	distrutto	1,494	0,746	0,576
100°F (38°C)									
acido nitrico 50%	0,931	1,153	1,290	1,576	1,926	3,034	distrutto	al giorno 1	
idrossido di sodio 50%	-0,293	-0,210	nessun dato	0,288	-0,348	nessun dato	0,136	0,070	0,076
acido solforico 50%	-0,016	0,259	0,447	0,017	0,232	0,243	1,759	1,464	3,166
acido solforico conc.	-18,88	-21,45	-21,65	distrutto			0,351	-0,430	-0,906
140°F (60°C)									
acido nitrico 50%	0,958	1,080	1,401	4,002	9,541	25,322	distrutto	dopo 8 ore	
idrossido di sodio 50%	2,325	4,580	7,000	-0,209	-0,143	0,014	-0,215	-0,293	-0,334
acido solforico 50%	-0,134	-0,043	0,230	-0,161	-0,093	-0,040	2,047	2,697	3,309
acido solforico conc.	-29,22	distrutto		distrutto			-30,71	distrutto	

Come si può facilmente rilevare dall'esempio 4, in particolare dai dati della Tabella 9, i getti preparati dalle composizioni della presente invenzione sono ampiamente superiori ai getti preparati dalla resina di estere vinilico di novolacca commercialmente disponibile, in termini di resistenza alla corrosione da solventi organici, cioè acetone, metanolo e cloruro di metilene, nonché ai getti preparati dalla composizione a base di novolacca epossidica commercialmente disponibile, in termini di resistenza alla corrosione da cloruro di metilene e da acido nitrico al 50%. Mentre la resistenza alla corrosione dei getti preparati dalle composizioni secondo la presente invenzione è generalmente confrontabile con quella dei getti preparati sia dalla resina di estere vinilico di novolacca che dalla resina a base di novolacca epossidica in termini di resistenza agli acidi e alle basi, essa è ampiamente superiore in termini di resistenza alla corrosione da acido solforico concentrato, quando paragonata con i getti a base di esteri vinilici di novolacca.

UN MANDATARIO
per se e per gli altri
Antonio Taliercio
(N° d'iscr. 171)

Taliercio



ING. BARZANO & ZANARDO ROMA S.p.A.

RM 96A 000 887

RIVENDICAZIONI

1. Composizione polimerizzabile comprendente

(i) una o più resine di estere vinilico di novolacca, la (le) resina(e) di estere vinilico di novolacca contenendo almeno due siti α,β -etilenicamente insaturi per molecola,

(ii) uno o più monomeri reattivi, i monomeri reattivi contenendo almeno due siti α,β -etilenicamente insaturi per molecola, e

(iii) un idroperossido organico, un perossido o miscele degli stessi.

2. Composizione polimerizzabile secondo la ri-

vendicazione 1 in cui la resina di estere vinilico di novolacca ha un peso molecolare calcolato compreso tra 300 e 5.000 g/mole, preferibilmente tra 1.000 e 3.000 g/mole, più preferibilmente tra 2.200 e 3.000 g/mole.

3. Composizione polimerizzabile secondo la ri-

vendicazione 1 o la rivendicazione 2 in cui la resina di estere vinilico di novolacca ha una funzionalità superiore a 2,5.

4. Composizione polimerizzabile secondo ognuna

delle rivendicazioni 1-3 in cui il monomero reattivo è un acrilato o un metacrilato contenente almeno due siti α,β -etilenicamente insaturi per molecola.

5. Composizione polimerizzabile secondo ognuna

ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

delle rivendicazioni 1-4 in cui il monomero reattivo ha un peso molecolare calcolato compreso tra 150 e 1.500 g/mole, più preferibilmente tra 200 e 300 g/mole.

6. Composizione polimerizzabile formata dal combinare:

(i) una o più resine di estere vinilico di novolacca, la (le) resina(e) di estere vinilico di novolacca contenendo almeno due siti α,β -etilenicamente insaturi per molecola,

(ii) uno o più monomeri reattivi, i monomeri reattivi contenendo almeno due siti α,β -etilenicamente insaturi per molecola, e

(iii) un idroperossido organico, un perossido o miscele degli stessi.

7. Metodo per formare un rivestimento su un substrato comprendente le fasi di:

A) applicare una composizione polimerizzabile su un substrato, detta composizione polimerizzabile comprendendo:

(i) una o più resine di novolacca, la (le) resina(e) di novolacca contenendo almeno due siti α,β -etilenicamente insaturi per molecola,

(ii) uno o più monomeri reattivi, i monomeri reattivi contenendo almeno due siti α,β -etilenicamente

insaturi per molecola, e

(iii) un idroperossido organico, un perossido o miscele degli stessi; e

B) permettere a tale composizione polimerizzabile di indurire.

8. Metodo secondo la rivendicazione 7 in cui il substrato è un substrato di pavimentazione.

9. Metodo secondo la rivendicazione 7 in cui il substrato comprende acciaio, ferro o calcestruzzo.

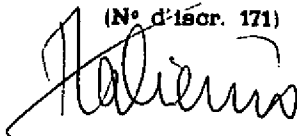
10. Substrato ricoperto con il rivestimento prodotto secondo il metodo della rivendicazione 7.

ROMA, 20 DIC. 1996

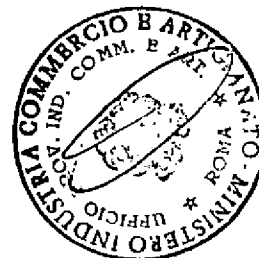
p.p. SANDOZ A.G.

ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

UN MANDATARIO
per se e per gli altri
Antonio Talierno
(N° d'iscr. 171)



A14375/FDI



ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.