



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00497**

(22) Data de depozit: **24/05/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2017** BOPI nr. **5/2017**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2012 BOPI nr. **11/2012**

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE MĂRINĂ GRIGORE ANTIPA CONSTANȚA, BD. MAMAIA NR. 300, CONSTANȚA, CT, RO;**
- **INSTITUTUL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU ECOLOGIE ACVATICĂ, PESCUIT ȘI ACVACULTURĂ GALAȚI, STR. PORTULUI NR. 54, GALAȚI, GL, RO**

(72) Inventatori:

- **MARIN CĂTĂLINA DANIELA, ALEEA GIURGENI NR. 4, BL. F13, SC. 5, AP. 59, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **MARIN LAURENȚIU, ALEEA GIURGENI NR.4, BL. F13, SC. 5, AP. 59, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **VELEA SANDA, STR.ZAMBILELOR NR.6, BL.60, ET.2, AP.5, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **PATRICHE NECULAI, STR. TECUCI NR. 32BIS, BL. CARPAȚI, SC. 3, AP. 25, GALAȚI, GL, RO;**

• **TALPEȘ MARILENA, STR. CONSTANTIN BRÂNCOVEANU NR. 2, BL. DL. 1, SC. 1, AP. 11, GALAȚI, GL, RO;**

• **TENCIU MAGDALENA, STR. REGIMENT 11 SIRET, NR. 8, BL. C12, SC. 1, AP. 11, GALAȚI, GL, RO;**

• **NICOLAEV SIMION, STR. ANGHEL SALIGNY NR. 18A, CONSTANȚA, CT, RO;**

• **PIESCU VICTORIA, STR. CISMELEI NR. 17, BL. 1A, SC. B, AP. 87, CONSTANȚA, CT, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

RO 112662 B1; IWAO OMAE, "GENERAL ASPECTS OF TIN-FREE ANTIFOULING PAINTS", CHEM. REV. VOL. 103, PP. 3431-3448, 2003

(54) **COMPOZIT ELASTOMERIC PENTRU PROTECȚIA SUPRAFEȚELOR METALICE DIN MEDIUL MARIN ȘI PROCEDEU DE OBTINERE**



RO 127956 B1

1 Invenția se referă la un compozit elastomeric pentru protecția suprafețelor metalice
din mediul marin și procedeul de obținere al acestuia.

3 Pentru orice material imersat, mediul marin exercită un efect agresiv, generat de
încărcătura semnificativă de săruri a apei și de epibioza ce se va fixa pe acesta. Fenomenul
5 de fixare, creștere și dezvoltare a micro și macroorganismelor pe structurile solide imersate
în apa mării poartă numele de fouling (fig. 1).

7 Foulingul este alcătuit din două componente:

9 a) componenta minerală, constituită din depunerile anorganice și de scheletele orga-
nismelor moarte;

11 b) componenta organică formată din:

13 b₁) componenta microscopică, respectiv, biofilmul creat prin fixarea microorganismelor,
bacterii, fungi și alge microscopice;

15 b₂) componenta macroscopică: moluște, crustacei, viermi, alge.

În paralel, suprafețele submerse sunt expuse unui proces intens de coroziune,
datorat:

17 - procesului electrochimic generat în condițiile salinității marine;

19 - proceselor enzimatice generate de epibioză.

Pentru protecția împotriva coroziunii chimice, electrochimice și biologice, precum și
împotriva fenomenului natural de dezvoltare a foulingului, suprafețele metalice submerse
sunt acoperite cu pelicule anticorozive și antivegetative.

21 Compozitul de protecție utilizat trebuie să aibă un dublu rol:

23 - rol de protecție anticorozivă;

25 - rol de protecție antifouling.

Rolul de protecție anticorozivă se manifestă împotriva acțiunii electrochimice, corozive,
a apei de mare, și se realizează datorită generării unei pelicule continue de compozit
polimeric, insolubilă în apă și care, în timp, nu reacționează chimic cu aceasta.

27 Rolul de protecție antifouling se manifestă prin împiedicarea apropierii, lipirii, creșterii
și dezvoltării micro- (prin apariția și dezvoltarea biofilmului) și macroorganismelor marine pe
suprafața structurii metalice, și se realizează prin modificarea recepturii compozitului cu
29 anumiți aditivi, care au rolul de a îndepărta sau de a distruge organismele care aderă la
suprafața metalică imersată.

31 În brevetul american **US 7285726**, inventatorii realizează izolația pentru cablurile sub-
merse de transport energie prin modificarea materialelor cu aditivi specifici pentru a le conferi
33 proprietăți de semiconductor.

35 Brevetul american **US 7285726** descrie un cablu de transport energie electrică sub-
marin, izolat cu materiale polimerice armate. Izolația este alcătuită din mai multe straturi de
37 material polimeric armat cu fibră de carbon, primul, de la suprafața conductorului electric, și
ultimul, cel care intră în contact cu mediul coroziv, fiind semiconductoare. Acest tip de soluție
39 poate induce un serios dezavantaj, complicând tehnologia de obținere a materialului de
protecție. De asemenea, tot un dezavantaj este și acela că un material ranforsat cu armătură
41 pentru rigidizare este mai greu de aplicat etanș pe suprafețe cu geometrii complicate.

43 Brevetul **US 7071278** descrie un material reticulabil, pe bază de compuși organo-
silicici, un material vulcanizabil, pornind de la un compus organosilicic ce conține cel puțin
45 două grupe hidrolizabile, un catalizator de reticulare provenit dintr-o serie de co-reactanți pe
bază de fosfor, sulf și staniu. Compoziția autoreticulabilă are rolul de a-și modifica în sens
crescător durata de viață, dar are dezavantajul utilizării unor materii prime scumpe (organo-
47 silani), care au tehnologii de obținere și aplicare complicate, incompatibile cu situația deter-
minată de condițiile de lucru de pe șantier. De asemenea, materialul are în compoziție staniu,
49 element interzis prin legislația în vigoare a fi utilizat în mediu marin.

RO 127956 B1

În brevetul **US 7651137**, se prezintă invenția referitoare la obținerea unor izolații pentru îmbinările neizolate ale conductelor de transport hidrocarburi. Soluția tehnică, conform revendicării 7, este așezarea în prealabil pe zona de îmbinare a conductelor a unei izolații pe bază de polimer termocontractibil. Această zonă a conductei, înainte de lansarea în operă, se supune unei proceduri termice, în urma căreia izolația își micșorează diametrul, realizând astfel izolarea, precum și contactul și etanșarea prin suprapunere cu izolația din zona mediană a conductelor.

Acest lucru constituie un dezavantaj deoarece complică tehnologia de izolare. De asemenea, un mare dezavantaj îl constituie și faptul că, la locul de montaj, trebuie transportate o serie de dispozitive, cum ar fi: surse de energie electrică, generatoare, dispozitive de încălzire.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este creșterea rezistenței la coroziune simultan cu îmbunătățirea caracteristicilor anti-vegetative pentru protecțiile aplicate structurilor metalice amplasate în mediu marin.

Compozitul elastomeric conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că este constituit din 100 părți cauciuc butadien-nitrilic cu 38...42% acrilonitril, 5...15 părți $Zn_3(PO_4)_2$, 3...10 părți 2-piridinetiol-1-oxid, 20...50 părți Cu_2O , 2...5 părți tiuram, 0,1...0,5 părți peroxid de hidrogen concentrat adsorbit pe suprafața granulelor de piritonat de cupru, scindabil prin mecanism redox catalizat de prezența ionilor de Fe^+ , părțile fiind exprimate în greutate, și prelucrat sub formă de benzi calandrate autoadezive.

Într-o variantă preferată, compozitul elastomeric este constituit din 100 părți cauciuc butadien-nitrilic cu 38...42% acrilonitril, 9 părți $Zn_3(PO_4)_2$, 7 părți 2-piridinetiol-1-oxid, 40 părți Cu_2O , 3 părți tiuram, 0,3 părți peroxid de hidrogen concentrat adsorbit pe suprafața granulelor de piritonat de cupru, scindabil prin mecanism redox catalizat de prezența ionilor de Fe^+ , părțile fiind exprimate în greutate, rezultând o pastă vâscoasă, utilizată ca mastic.

Procedeul de obținere a compozitului elastomeric conform invenției constă în malaxarea într-un malaxor de tip Banbury a componentelor recepturii, adăugate pe rând la intervale de 10 min, pentru omogenizare, astfel încât receptura să staționeze un timp total de 40 min, după care se calandrează, rezultând benzi cu grosime de 1...3 mm, pe care se depune, prin transfer de pe un suport antiaderent, un adeziv sensibil la presiune, rezultând banda adezivă cu proprietăți antivegetative, al cărui suport elastomeric este reticulabil prin procedeu redox.

Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:

- structura elastomerică a compozitului, caracterizată de spații intermoleculare mari, permite migrarea cu ușurință a aditivilor la suprafața compozitului, asigurând o protecție anti-vegetativă îndelungată;

- compozitul elastomeric se poate utiliza pe obiectele metalice imersate statice cu aceeași eficiență cu care se utilizează pe obiectele metalice în mișcare (corpurile navelor);

- este evitată utilizarea unor aditivi suplimentari toxici pentru îmbunătățirea conductivității electrice a compoziției antivegetative, întrucât elastomerul butadien acrilonitrilic (cauciucului nitrilic) are o conductivitate electrică intrinsecă ridicată, ceea ce conferă compoziției conform invenției caracteristici semiconductoare;

- procedeul de obținere a compozitelor elastomerice reticulate decurge fără aport de temperatură și presiune;

- reticularea se produce după izolarea pieselor și numai după imersarea acestora în mediul marin; la aplicare pe suport, compozitul nereticulat realizează o izolare de bună calitate, datorită capacității elastomerului nereticulat de a se mula și de a urmări întocmai geometria piesei izolate.

RO 127956 B1

1 *Descrierea figurilor*

- 3 - fig. 1 este o reprezentare a unei structuri solide, acoperite cu depuneri vegetative;
- 3 - fig. 2, formula structurală a agentului de reticulare, dimetiltiuram;
- 5 - fig. 3 reprezintă scindarea peroxidului printr-o reacție redox;
- 5 - fig. 4, reacția de inițiere a reticulării;
- 7 - fig. 5, atacul macromoleculei de cauciuc nitrilic;
- 7 - fig. 6, reacția de reticulare;
- 9 - fig. 7, reacția de încheiere a reticulării;
- 9 - fig. 8a, variația alungirii la rupere a polimerului aditivat antifouling;
- 9 - fig. 8b., variația alungirii la rupere a polimerului neaditivat antifouling;
- 11 - fig. 9a, variația rezistenței la rupere a polimerului aditivat antifouling;
- 11 - fig. 9b, variația alungirii la rupere a polimerului neaditivat antifouling;
- 13 - fig. 10a, variația durtății Shore a polimerului aditivat antifouling;
- 13 - fig. 10b, variația durtății Shore a polimerului neaditivat antifouling;
- 15 - fig. 11a, polimer modificat antifouling și reticulat;
- 15 - fig. 11b, polimer nemodificat antifouling și nereticulat.

17 În continuare, se prezintă un exemplu de reșezare, nelimitativ în legătură cu
19 fig. 1...11.

19 **Exemplu**

21 Matricea polimerică ce reprezintă suportul, respectiv, cauciucul nitrilic - sort 38...42%
23 acrilonitril, se prelucrează prin malaxare într-un utilaj tip Banbury, caracterizată prin
25 conținutul de cauciuc nitrilic ce constituie baza - 100 părți gravimetrice - față de care s-au
27 raportat celelalte elemente componente ale recepturilor.

25 Nr. Crt.	Component	Părți gravimetrice
27 1	Cauciuc nitrilic	100
29 2	$Zn_3(PO_4)_2$	42504
31 3	Cu(PY)	42438
33 4	Cu_2O	20-50
35 5	Tiuram	42404
37 6	Peroxid	0,1...0,5

39 După introducerea elastomerului și malaxarea acestuia timp de 5 min, în cuva utilajului se introduc, pe rând, aditivii de modificare, în următoarea ordine:

41 1. Aditivul anticoroziv - fosfat de zinc $Zn_3(PO_4)_2$; s-au realizat recepturi conținând
43 5...15 părți gravimetrice raportate la conținutul de cauciuc nitrilic. S-a constatat că un conținut
45 de 5 părți gravimetrice raportate la 100 părți gravimetrice elastomer nu asigură proprietăți
47 anticorozive recepturii. Proprietățile anticorozive determinate de prezența fosfatului de zinc
apar pe la un conținut de 7 părți gravimetrice și au o manifestare maximă la 9 părți
gravimetrice. După 9 părți gravimetrice, s-a constatat că proprietățile anticorozive nu se mai
modifică. În consecință, s-a optat pentru varianta de 9 părți gravimetrice aditiv anticoroziv
raportat la elastomer.

49 2. Aditivii antivegetativi - pe bază de compuși organometalici de cupru și oxid mono-
51 valent de cupru; compusul organic al cuprului începe să-și manifeste proprietățile antivege-
53 tative - verificate conform ASTM D 6990 - 05 "Standard Practice for Evaluating Biofouling
55 Resistance and Physical Performance of Marine Coating Systems" - de la un conținut de
57 3 părți gravimetrice raportate la elastomer, și numai în sinergie cu oxidul monovalent de

RO 127956 B1

cupru. Acesta din urmă va transmite proprietăți antivegetative compoziției începând cu 20 părți gravimetrice raportate la elastomer. S-a constatat că proprietățile antivegetative se îmbunătățesc o dată cu creșterea conținutului de compus organic de cupru și de oxid de cupru până la 7 părți gravimetrice CuPY, și 40 părți gravimetrice Cu₂O. Recepturile care aveau conținut mai ridicat de CuPY (s-a lucrat cu un conținut de maximum 10 părți gravimetrice) și de Cu₂O (s-a lucrat cu un conținut de maximum 50 părți gravimetrice) au prezentat aceleași proprietăți antifouling cu ale recepturii optime (7 p.g. CuPY și 40 Cu₂O).

3. Compusul organic cu sulf-tiuram; compusul organic de sulf adăugat în cantitate mai mică de 2 părți gravimetrice nu-și manifestă capacitatea de agent de reticulare. Reticularea începe de la un conținut de 3 părți gravimetrice și prezintă aceleași caracteristici - determinate prin măsurarea proprietăților fizice ale compoziției până la un conținut de 5 părți gravimetrice.

4. Peroxidul special scindabil în mediu redox s-a adăugat în cantitate foarte redusă. S-a constatat că o cantitate de 0,1 părți gravimetrice peroxid nu induce procesul de reticulare. Procesul de reticulare apare la 0,2 părți gravimetrice conținut de peroxid și este semnificativ la 0,3 părți gravimetrice peroxid. Peste această cantitate, peroxidul nu mai modifică substanțial procesul de reticulare.

Receptura optimă rezultată din încercările caracteristice efectuate a fost următoarea:

Nr. Crt.	Component	Parti gravimetrice
1	Cauciuc nitrilic	100
2	Zn ₃ (PO ₄) ₂	9
3	Cu(PY)	7
4	Cu ₂ O	40
5	Tiuram	3
6	Peroxid	3

După adăugarea fiecărei componente a recepturii se continuă malaxarea câte 10 min pentru omogenizare.

După omogenizarea recepturii - circa 40 min de malaxare la rece (cu răcirea la malaxor pornită) - se evacuează din malaxor și se calandrează sub forma unei benzi de cauciuc cu o grosime de 1...3 mm, în funcție de geometria reperului ce va fi izolat. Pe această bandă de cauciuc se depune, prin transfer, un adeziv sensibil la presiune, obținându-se o bandă de izolare autoadezivă, cu proprietăți anticorozive și antivegetative.

Adezivul sensibil la presiune este construit tot pe structura elastomerică pentru a avea o compatibilitate bună cu suportul de compozit elastomeric nitrilic pe care este depus. Cu această bandă se izolează obiecte metalice imersate în mediul marin.

Mecanismul chimic ce a stat la baza realizării invenției

Institutul Național de Cercetări Marine "Grigore Antipa" din Constanța a efectuat un studiu referitor la compoziția salină a apei Mării Negre.

Componentul principal al salinității este clorura de sodiu, căreia îi revine o pondere de aproximativ 80% din total, alături de care sunt clorura de Mg, sulfatii de Mg, de Ca, de K, carbonatul de Ca, bromura de Mg.

Componentii minori sau oligoelementele apelor marine sunt I, F, Fe, Ni, Ag, Au, Si, nitrații, fosfații, etc.

RO 127956 B1

1 Salinitatea medie a oceanelor este de 35%, variațiile obișnuite fiind cuprinse între
33...37%. Principalele fenomene care sunt responsabile pentru apariția variațiilor de salini-
3 tate sunt pe de o parte evaporarea, care determină creșterea salinității, și, pe de altă parte,
aportul apelor dulci (râuri, fluvii, topirea zăpezilor și a ghețurilor), care scade salinitatea.

5 Datorită faptului că, în apele marine, cantitatea cationilor (Na, K, Mg, Ca, Sr) este mai
mare decât cea a anionilor (Cl, Br, F, SO_4^{2-} , bicarbonați, acidul boric), aceste ape prezintă
7 o reacție alcalină (normal $\text{pH} = 8,2$) și o mare putere de tamponare.

9 Procedul chimic de reticulare, conceput luând în considerare rezultatele acestui
studiu, constă într-o reacție radicalică înlănțuită, inițiată de acțiunea sinergetică a unui per-
oxid organic special și un compus organic al sulfului într-un mediu redox, reprezentat de
11 soluția salină, ce conține cationi multivalenți. Studiul efectuat de ICM "Grigore Antipa" a pus
în evidență prezența cationilor multivalenți (Fe, Ni, Co, care prezintă stări de valențe 2 și 3)
13 într-o proporție îndestulătoare, chiar dacă este vorba de câteva zeci de ppm pentru inițierea
procesului redox.

15 Noutatea procedurii de reticulare adoptate rezultă din modalitatea de creare a punților
de reticulare între macromoleculele de elastomer. Agentul de reticulare nu este sulful liber,
17 ci un compus organic cu sulf, un tiuram redat în fig. 2. Acesta nu prezintă sulf liber, care să
inițieze procesul de reticulare, dar se va transforma într-o specie chimică activă, în urma unui
19 proces de scindare radicalică homolitică a legăturii chimice $\text{R}_1\text{-S-S-R}_2$, legătura chimică
simplă $\alpha\text{-S-S-}$ fiind una slabă. Această scindare va fi indusă de descompunerea peroxidului
21 (de fapt, scindarea legăturii simple $\text{R}_2\text{-O-O-R}_1$ din molecula acestuia). Scindarea peroxidului
va fi una de tip special, realizată în urma unei reacții redox și nu în urma unei reacții clasice
23 de descompunere termică cu scindare homolitică a legăturii $\alpha\text{-O-O-}$.

25 Mecanismul de obținere a speciei chimice cu caracter radicalic, sub influența oligoele-
mentelor multivalente, este redat în fig. 3.

27 Chimismul reacției de scindare al peroxidului în mediu hidrolitic este, de fapt, o reac-
ție de transfer electronic - redox - ce duce la formarea unor specii chimice cu sarcini electrice
într-o valență superioară și a unor specii chimice fără sarcini electrice, dar cu caracter
29 radicalic.

31 Suportul redox al reacției respective, donorul de electroni, îl reprezintă specia chimică
 Cat^{2+} cationi de metale multivalente, ce se găsesc în mediul electrolitic apa de mare. Aceștia
donează un electron și se transformă într-o specie chimică superior oxidată Cat^{3+} , electronul
33 donat transferându-se uneia din speciile chimice ce rezultă din scindarea heterolitică a
peroxidului. Acceptorul de electroni este peroxidul special, care se descompune prin dispro-
35 porționare cu formare a unei specii chimice încărcate electric R1-O^- și a uneia cu caracter
radicalic $\text{R}_2\text{-O}$. Aceasta din urmă reprezintă specia chimică ce inițiază reacția de scindare
37 homolitică, de această dată, a compusului organic cu sulf.

39 Ca orice reacție radicalică, reacția de reticulare a matricei elastomerice butadien-
nitrilice presupune un mecanism desfășurat în 3 etape, redat în fig. 4...7.

Confirmarea științifică a procedurii de reticulare redox

41 Studiile efectuate pentru verificarea ipotezelor științifice inițiale au constat în imersa-
rea în mediul marin a unor probe de compozit antivegetativ realizate conform invenției, în
43 paralel cu probe martor de compozit neaditivat, și urmărirea comportării acestora prin verifi-
carea unor parametri tehnici reprezentativi.

45 Rezultatele studiului, prezentate în fig. 8...11, au fost obținute după o perioadă de
urmărire de 12 luni. În fig. 8...11 sunt prezentate proprietățile mecanice și tehnologice ale
47 compozitului antivegetativ testat, comparativ cu un compozit similar neaditivat antifouling.

RO 127956 B1

Revendicări

1. Compozit elastomeric pentru protecția suprafețelor metalice din mediul marin, **caracterizat prin aceea că** este constituit din 100 părți cauciuc butadien-nitrilic cu 38...42% acrilonitril, 5...15 părți $Zn_3(PO_4)_2$, 3...10 părți 2-piridinetiol-1-oxid, 20...50 părți Cu_2O , 2...5 părți tiuram, și 0,1...0,5 părți peroxid de hidrogen concentrat, adsorbit pe suprafața granulelor de piritonat de cupru, scindabil prin mecanism redox catalizat de prezența ionilor de Fe^+ , părțile fiind exprimate în greutate, prelucrat sub formă de benzi calandrate autoadezive. 3 5 7
2. Compozit elastomeric conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este constituit din 100 părți cauciuc butadien-nitrilic cu 38...42% acrilonitril, 9 părți $Zn_3(PO_4)_2$, 7 părți 2-piridinetiol-1-oxid, 40 părți Cu_2O , 3 părți tiuram, și 0,3 părți peroxid de hidrogen concentrat, adsorbit pe suprafața granulelor de piritonat de cupru, scindabil prin mecanism redox catalizat de prezența ionilor de Fe^+ , părțile fiind exprimate în greutate, rezultând o pastă vâscoasă, utilizată ca mastic. 9 11 13
3. Procedeu de obținere a compozitului elastomeric definit în revendicarea 1, care constă în malaxarea, într-un malaxor de tip Banbury, a componentelor recepturii, adăugate pe rând la intervale de 10 min, pentru omogenizare, astfel încât receptura să staționeze un timp total de 40 min, după care se calandrează, rezultând benzi cu grosime de 1...3 mm, pe care se depune, prin transfer de pe un suport antiaderent, un adeziv sensibil la presiune, rezultând banda autoadezivă cu proprietăți antivegetative, al cărui suport elastomeric este reticulabil prin procedeu redox. 15 17 19 21

(51) Int.Cl.

C09D 133/20^(2006.01);

C23F 11/173^(2006.01);

F16L 58/10^(2006.01)



Fig. 1

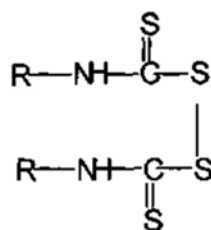


Fig. 2

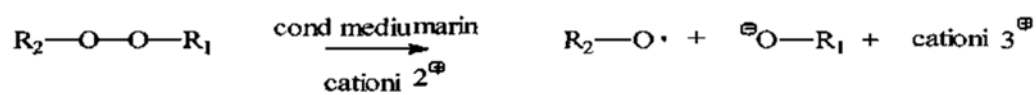


Fig. 3

(51) Int.Cl.

C09D 133/20 (2006.01);

C23F 11/173 (2006.01);

F16L 58/10 (2006.01)

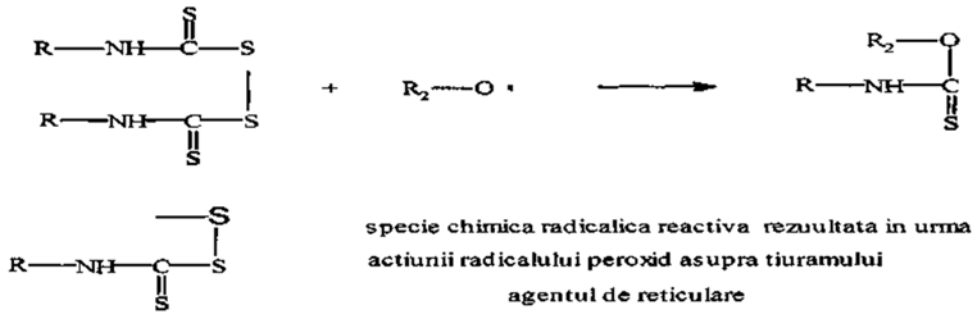


Fig. 4

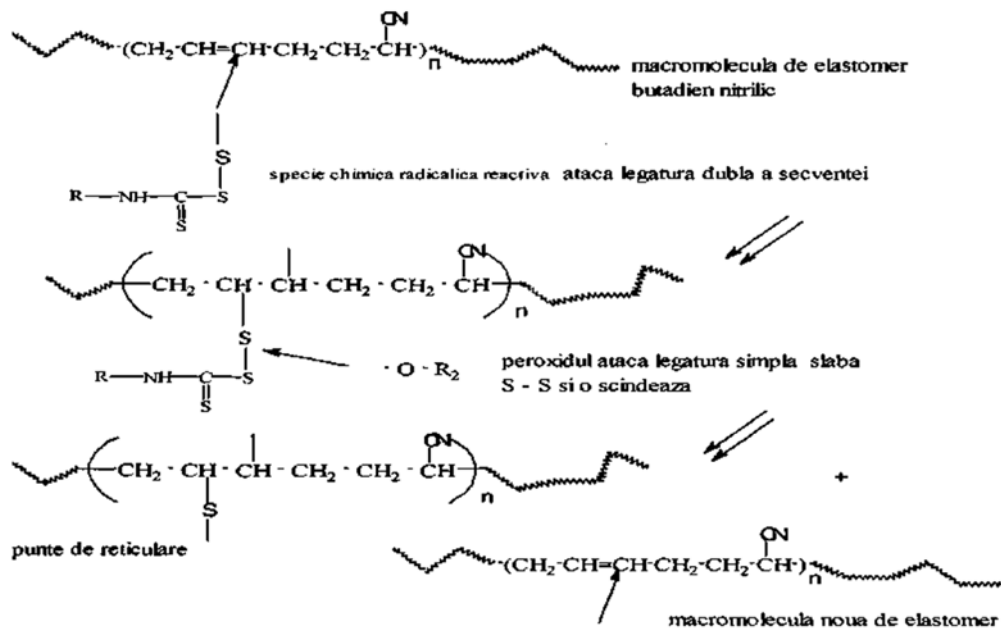


Fig. 5

(51) Int.Cl.

C09D 133/20 (2006.01);

C23F 11/173 (2006.01);

F16L 58/10 (2006.01)

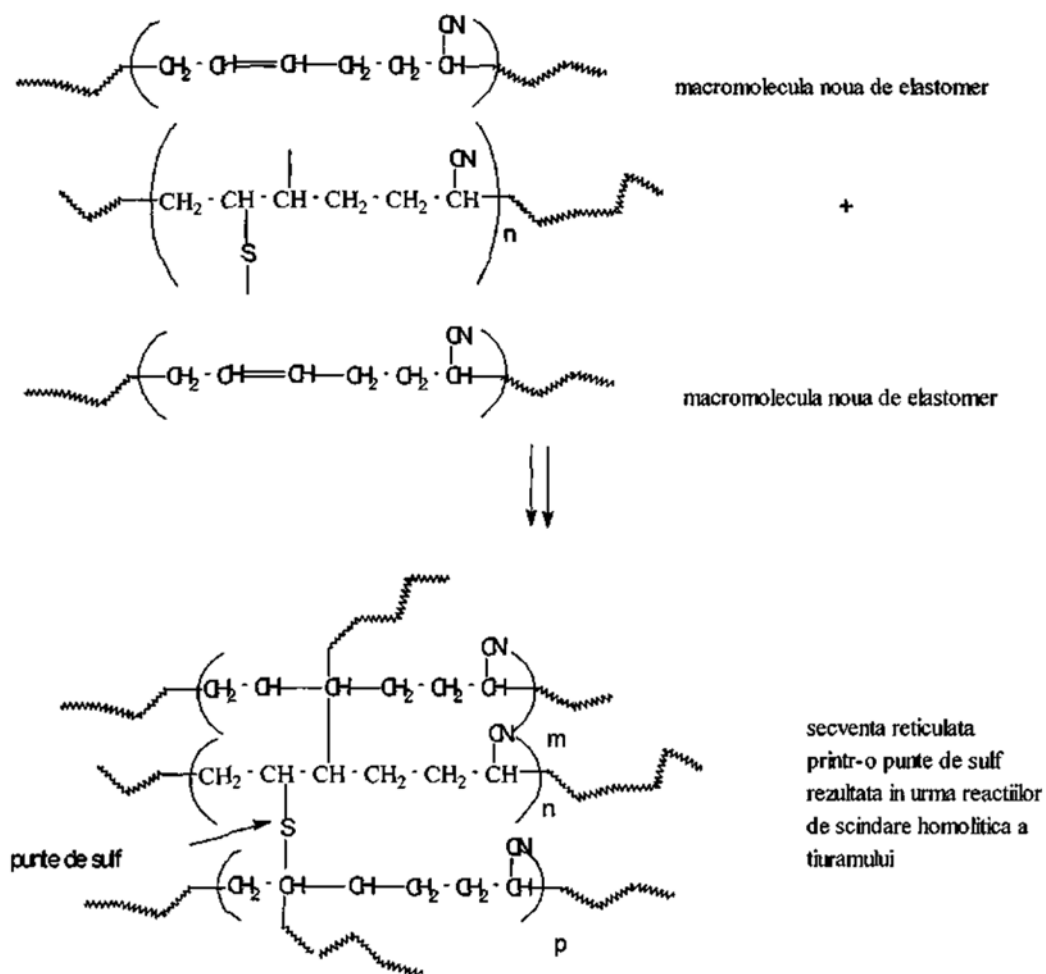


Fig. 6

(51) Int.Cl.

C09D 133/20 (2006.01);

C23F 11/173 (2006.01);

F16L 58/10 (2006.01)

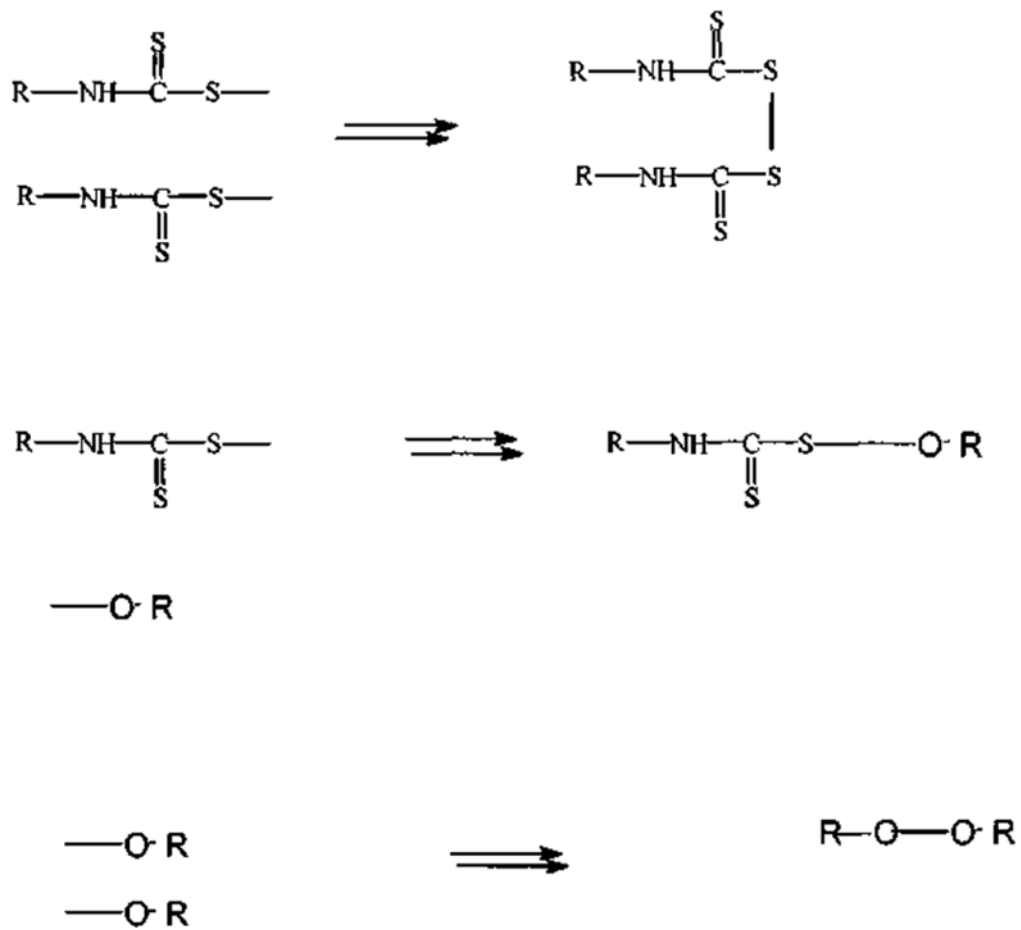


Fig. 7

(51) Int.Cl.

C09D 133/20 (2006.01);

C23F 11/173 (2006.01);

F16L 58/10 (2006.01)

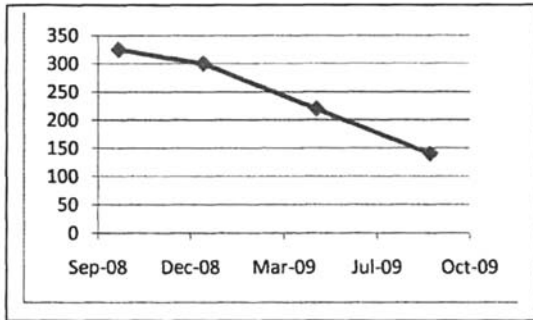


Fig. 8a

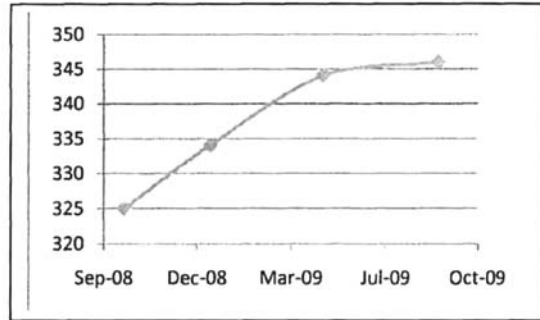


Fig. 8b

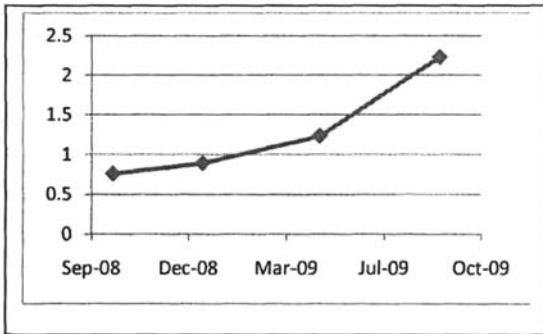


Fig. 9a

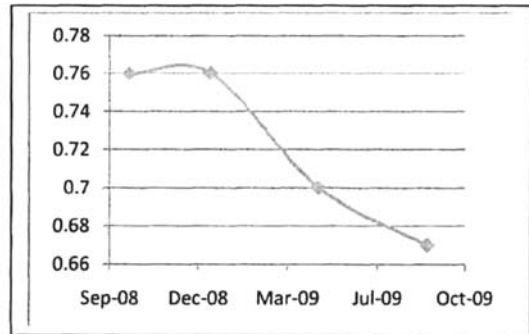


Fig. 9b

(51) Int.Cl.

C09D 133/20 (2006.01);

C23F 11/173 (2006.01);

F16L 58/10 (2006.01)

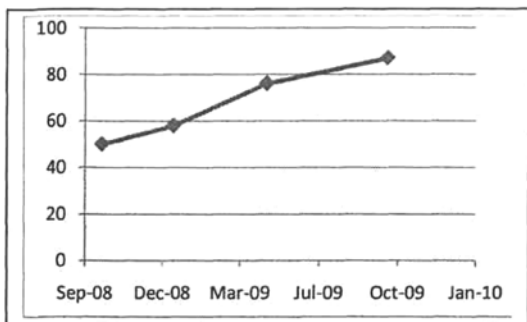


Fig. 10a

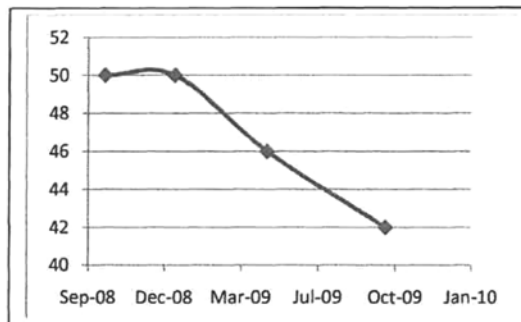


Fig. 10b

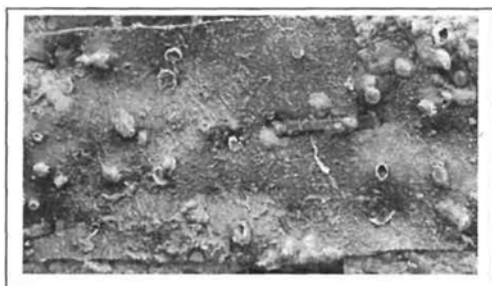


Fig. 11a



Fig. 11b

