



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900494188
Data Deposito	31/01/1996
Data Pubblicazione	31/07/1997

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	23	C		

Titolo

COMPOSIZIONE POLIOLEFINICA PER IL RIVESTIMENTO DI METALLI CON SPRUZZAGGIO A FIAMMA

GA

Descrizione dell'invenzione industriale avente per titolo:

"Composizione poliolefinica per il rivestimento di metalli con spruzzaggio a fiamma".

a nome di MONTELL NORTH AMERICA INC. di nazionalità americana,
con sede in 2801 Centerville Road - New Castle County -
Delaware, U.S.A..

* * * * *

La presente invenzione riguarda una composizione poliolefinica in polvere caricata con microsfere cave, adatta all'impiego in processi di rivestimento di superfici metalliche mediante spruzzaggio a fiamma.

Nella domanda di brevetto europeo pubblicata n. 603 906 si descrivono composizioni poliolefiniche in polvere comprendenti un omopolimero o un copolimero random cristallino del propilene, un polimero elastomerico etilene/propilene o etilene/1-butene, polipropilene modificato con gruppi polari ed eventualmente un agente nucleante e biossido di titanio.

Tali composizioni, aventi melt index da 15 a 150 g/10 minuti, sono adatte all'impiego in processi di rivestimento di superfici metalliche mediante diverse tecniche, tra cui lo spruzzaggio con pistola a fiamma.

Le tecniche di spruzzaggio con pistole o spruzzatori a fiamma permettono di ottenere rivestimenti di vario spessore e comprendono generalmente due stadi:

1) riscaldamento della superficie metallica con la fiamma o

GA

con altra tecnica;

- 2) spruzzaggio della polvere di composizione poliolefinica, mantenendo la fiamma accesa.

Tuttavia la resistenza alla penetrazione dei rivestimenti ottenuti con le suddette composizioni non è particolarmente elevata e per alcune applicazioni, come il rivestimento anticorrosivo di condotte sotterranee o sottomarine, risulta insufficiente.

D'altro canto è noto che la resistenza alla penetrazione può essere migliorata aggiungendo alle poliolefine opportune quantità di microsfere cave, per esempio microsfere di vetro. In particolare, nella domanda di brevetto europeo pubblicata n. 473 215 si descrive la preparazione di composizioni poliolefiniche contenenti le suddette microsfere, mediante trattamento delle microsfere con un agente degradante delle catene poliolefiniche e successiva miscelazione con le poliolefine.

Le composizioni così ottenute vengono impiegate, tra l'altro, per il rivestimento di tubi di acciaio mediante estrusione o avvolgimento ai tubi in forma di nastro preformato.

Rispetto alla suddetta soluzione tecnica, le composizioni poliolefiniche in polvere della presente invenzione comportano il vantaggio di non richiedere alcun trattamento delle microsfere per ottenere rivestimenti con buone proprietà fisico-meccaniche. Inoltre lo spruzzaggio a fiamma è più

GA

facilmente applicabile sul campo, per esempio per la riparazione di parti di rivestimento dei tubi danneggiate o asportate durante la posa, rispetto alle tecniche di rivestimento per estrusione.

Lo spruzzaggio a fiamma è anche assai meno complesso, in termini di apparecchiature e operazioni, rispetto al rivestimento per avvolgimento dei nastri preformati.

Nella domanda di brevetto pubblicata WO 93/19927 si descrive un processo di estrusione per la preparazione di materiali isolanti, comprendente i seguenti stadi:

- a) un primo stadio di fluidizzazione di una resina termoplastica, per esempio polipropilene;
- b) un secondo stadio in cui alla resina fluidizzata proveniente dal primo stadio si aggiungono microsfere cave in condizioni di basse forze di taglio.

I suddetti materiali isolanti possono essere applicati alla superficie esterna di tubature mediante estrusione o avvolgimento di nastri o altri corpi preformati, sostanzialmente costituiti dal prodotto ottenuto dallo stadio b).

La tecnica di ricopertura per estrusione non è dettagliatamente descritta nella suddetta domanda di brevetto, tuttavia, poichè l'uso di basse forze di taglio nello stadio b) è necessario per evitare la rottura delle microsfere di vetro, è inevitabile che tale accorgimento debba essere

mantenuto anche durante la ricopertura per estrusione. D'altro canto, come evidenziato nella domanda di brevetto europeo pubblicata n. 473 215, la ricopertura di tubi per estrusione è un processo che richiede normalmente forze di taglio elevate, per cui tale tecnica può risultare incompatibile con le composizioni descritte nella domanda WO 93/19927.

Inoltre nella suddetta domanda di brevetto WO 93/19927 si spiega chiaramente che la ricopertura per estrusione richiede l'uso di stampi in cui convogliare la composizione polimerica fusa.

In ogni caso è inevitabile che la fase di estrusione impiegata per la ricopertura dei tubi porti ad una degradazione delle proprietà del materiale impiegato per il rivestimento, tale degradazione essendo dovuta a ulteriori rotture delle microsferiche cave e alla ulteriore degradazione del polimero fuso.

Al contrario, le composizioni poliolefiniche in polvere della presente invenzione vengono applicate alla superficie metallica mediante semplice spruzzaggio a fiamma, senza richiedere l'uso di attrezzature complicate, come impianti di estrusione e stampi in cui immettere il materiale fuso, e di condizioni operative particolarmente delicate, come l'applicazione di basse forze di taglio. Inoltre la deposizione delle composizioni della presente invenzione mediante spruzzaggio a fiamma permette l'ottenimento di ricoperture finite aventi

buone proprietà fisico-meccaniche, come verrà mostrato negli esempi. Al contrario, le soluzioni tecniche descritte nei suddetti documenti di arte nota si limitano alla preparazione di composizioni isolanti aventi buone proprietà fisico-meccaniche, lasciando irrisolto il problema di come evitare la degradazione di tali proprietà in seguito alla deposizione delle composizioni isolanti sulla superficie da rivestire.

In considerazione della complessità delle soluzioni tecniche dell'arte nota, che tuttavia lasciano irrisolto il suddetto problema, risulta particolarmente sorprendente che impiegando le composizioni e il processo di rivestimento della presente invenzione si possano ottenere rivestimenti finiti con buone proprietà fisico-meccaniche, senza impiegare apparecchiature complicate o accorgimenti onerosi, come il pretrattamento delle microsfere cave.

Costituisce quindi oggetto della presente invenzione una composizione poliolefinica comprendente (percentuali in peso):

- 1) da 1% a 40%, preferibilmente da 10% a 25%, di microsfere cave;
- 2) da 60% a 99%, preferibilmente da 75% a 90%, di una composizione poliolefinica comprendente (percentuali in peso):
 - a) da 25% a 95%, preferibilmente da 50% a 90% di polipropilene omopolimero, polietilene omopolimero o di un copolimero random cristallino

propilene/etilene, propilene/alfa-olefina C_4-C_{10} o propilene/etilene/alfa-olefina C_4-C_{10} , o loro miscele;

- b) da 0% a 70%, preferibilmente da 5% a 34%, di un copolimero elastomerico etilene/propilene o etilene/alfa-olefina C_4-C_{10} , eventualmente contenente minori quantità di un diene;
- c) da 0,5% a 10%, preferibilmente da 2% a 6%, di polipropilene o polietilene modificato con gruppi polari in quantità da 0,1% a 10%, preferibilmente da 0,2% a 5%;
- d) da 0% a 10%, preferibilmente da 0,6% a 10%, di biossido di titanio;

detta composizione poliolefinica 2) avente inoltre MFRL (ASTM D-1238) da 2 a 150 g/10 min., preferibilmente da 4 a 30, più preferibilmente da 4 a 12 g/10 min., ed essendo in forma di polvere avente non più del 3% dei granuli con diametro superiore a 600 micrometri.

Esempi di alfa-olefine C_4-C_{10} eventualmente presenti nei componenti a) e b) sono: butene-1; esene-1; ottene-1; 4-metilpentene-1; 6,6-dimetilpentene-1.

Esempi di dieni eventualmente presenti nel componente b) sono: butadiene; 1,4-esadiene; 1,5-esadiene ed etiliden-norbornene-1.

Nel componente a) le alfa-olefine C_4-C_{10} , quando presenti,

GA

sono generalmente in quantità da 2% a 10% in peso.

Esempi di polimeri preferiti per il componente a) sono:

- i polipropilene isotattico, avente indice di isotattico fino a 99;
- ii copolimeri random cristallini propilene/etilene aventi un contenuto di etilene variabile da 1% a 7% in peso, più preferibilmente da 2% a 4,5%;
- iii copolimeri random cristallini propilene/etilene/1-butene con un contenuto di etilene da 1,5% a 3% in peso, più preferibilmente da 2% a 2,2%, e di 1-butene da 4% a 10% in peso;
- iv polietilene HDPE e LDPE.

Esempi di polimeri preferiti per il componente b) sono i copolimeri elastomerici etilene/propilene o etilene/alfa-olefina C_4-C_{10} aventi un contenuto di propilene o di alfa-olefina C_4-C_{10} da 30% a 80% in peso.

I dieni, quando presenti nel componente b), sono generalmente in quantità da 1 a 10% in peso.

I copolimeri elastomerici costituenti il componente b) possono essere aggiunti alla composizione poliolefinica come tali o in forma di masterbatch, per esempio impiegando un copolimero eterofasico propilene/etilene o propilene/etilene/1-butene, comprendente una matrice polipropilenica dello stesso tipo del componente a) e un copolimero elastomerico del tipo del componente b).

GA

Monte 1117 0/10

I copolimeri eterofasici possono essere ottenuti per miscelazione allo stato fuso della matrice e del copolimero elastomerico, o direttamente in sintesi, per copolimerizzazione sequenziale con catalizzatori Ziegler-Natta ad alta resa e alta stereospecificità.

Il componente c) è preferibilmente un polipropilene o polietilene a vario grado di cristallinità, modificato con anidride maleica o acido isoforonbismaleammico o acido acrilico. La modifica viene ottenuta operando secondo metodi noti miscelando, allo stato solido, in soluzione o allo stato fuso, il polipropilene o polietilene e l'agente modificante, preferibilmente in presenza di iniziatori radicalici, come i perossidi organici.

La composizione poliolefinica 2) viene generalmente preparata coestrudendo i vari componenti. Si adoperano a tale scopo estrusori di tipo noto, monovite o bivite, operando a temperatura tale da ottenere una massa fluida ed estrudibile. Generalmente la temperatura di estrusione varia da 170°C a 230°C.

Per ottenere i suddetti valori di MFRL, in particolare i valori superiori a 12 g/10 min., può essere opportuno aggiungere in estrusione un generatore di radicali liberi, preferibilmente un perossido organico. Esempi di perossidi organici sono: 1,1-bis(t-butilperossi) 3,5,5-trimetilcicloesano; t-butilperbenzoato; 2,2-bis(t-

A

butilperossi)butano; dicumilperossido; di-t-amilperossido; di-t-butilperossido; 1,3-bis(t-butilperossiisopropil)benzene; 2,5-dimetil-2,5-bis(t. butilperossi)esano.

I generatori di radicali liberi, quando richiesti, vengono generalmente impiegati in quantità tra 0,01% e 0,2% in peso rispetto alla somma dei componenti da a), b) e c).

I granuli ricavati dall'estrusione devono quindi essere ridotti in polvere avente la distribuzione granulometrica precedentemente descritta. A tale scopo si opera con tecniche note, in particolare mediante macinazione criogenica, impiegando mulini raffreddati per esempio con azoto liquido. La formazione, in macinazione, di frazioni di polvere particolarmente fini non rappresenta uno svantaggio agli effetti della presente invenzione.

La polvere poliolefinica così ottenuta viene quindi miscelata con le microsfere cave nelle proporzioni ponderali precedentemente specificate.

La miscelazione viene condotta secondo metodi noti, impiegando miscelatori operanti allo stato secco, come betoniere, miscelatori Battagion o impianti a letto fluido.

E' stato inoltre trovato che nei casi in cui si richieda una elevata resistenza dei rivestimenti alla degradazione indotta dall'invecchiamento, particolarmente nel caso di rivestimenti di condotte da adibire al trasporto di fluidi caldi, è conveniente aggiungere alla composizione poliolefinica

2) una formulazione stabilizzante che sia in grado di conferire alla suddetta composizione poliolefinica valori di tempo di induzione all'ossidazione (O.I.T.), misurati a 220°C ad una pressione di ossigeno di circa 1200 mbar, superiori o uguali a 25 minuti, preferibilmente superiori o uguali a 30 minuti.

Infatti si è sorprendentemente trovato che impiegando nello spruzzaggio a fiamma polveri di composizioni poliolefiniche 2) aventi i suddetti valori di O.I.T., si ottengono rivestimenti finiti in cui la componente poliolefinica mantiene valori di O.I.T. pressochè identici. Tali rivestimenti mantengono quindi proprietà fisico-meccaniche costanti anche in seguito a lunghi periodi di esposizione al calore e ad agenti ossidanti.

Quando invece si impiegano formulazioni stabilizzanti meno efficaci, ottenendo di conseguenza composizioni poliolefiniche 2) aventi valori di O.I.T. inferiori a quelli precedentemente detti, i rivestimenti finiti, preparati con tali composizioni poliolefiniche mediante spruzzaggio a fiamma, mostrano una sensibile diminuzione dei valori di O.I.T. rispetto a quelli delle polveri.

La resistenza all'invecchiamento dei rivestimenti risulta quindi ulteriormente ridotta in seguito allo spruzzaggio a fiamma.

I valori di O.I.T. superiori a 25 minuti nelle suddette condizioni possono essere ottenuti combinando additivi

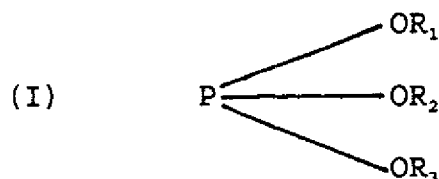
stabilizzanti noti in quantità opportune.

Esempi di composizioni poliolefiniche 2) aventi valori di O.I.T. superiori a 25 minuti sono quelle contenenti (percentuali in peso):

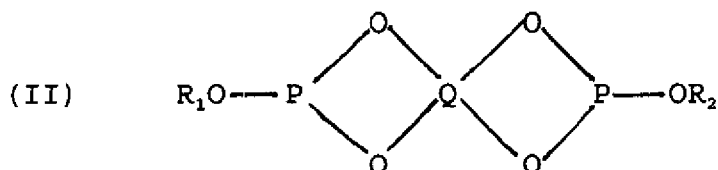
- e) da 0% a 1,5%, preferibilmente da 0,05% a 1% di un fosfito o fosfonito organico o loro miscele;
 - f) da 0,8% a 2% di un tioestere o un polisolfuro organico o loro miscele;
 - g) da 0,45% a 1% di uno stabilizzante fenolico;
- il rapporto in peso f/g essendo da 0,8 a 4,5, preferibilmente da 2 a 4.

Esempi di fosfiti organici impiegabili come stabilizzanti

e) secondo la presente invenzione sono i composti aventi le seguenti formule generali:

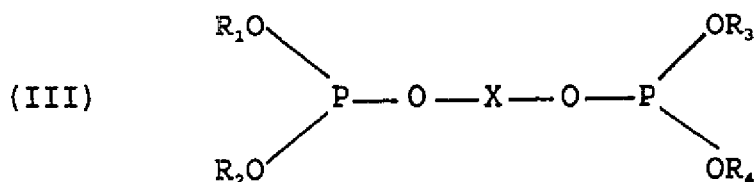


dove R_1 , R_2 , R_3 , uguali o diversi tra loro, sono radicali alchilici, arilici o arilalchilici aventi da 1 a 18 atomi di carbonio;



dove R_1 e R_2 , uguali o diversi tra loro, sono radicali aventi il significato sopra indicato;

Q è un radicale alchilico tetravalente;



dove R_1, R_2, R_3, R_4 uguali o diversi tra loro, sono radicali alchilici, arilici o arilalchilici aventi da 1 a 18 atomi di carbonio, X è un radicale bivalente alchilico, arilico, o arilalchilico.

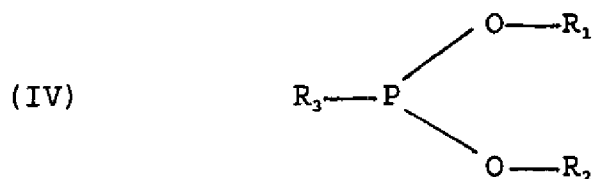
Esempi di fosfiti organici compresi nella formula generale (I) sono descritti nei brevetti U.S.A. n. 4.187.212 e n. 4.290.941.

Esempi specifici di composti compresi nelle formule generali (I), (II), (III) sono:

tris(2,4 di-ter-butilfenil)fosfito venduto dalla CIBA GEIGY con il marchio Irgafos 168; distearil pentaeritritol difosfito venduto dalla BORG-WARNER CHEMICAL con il marchio Weston 618; 4,4'butilidene bis(3-metil-6-ter-butilfenil-di-tridecil)fosfito venduto dalla ADEKA ARGUS CHEMICAL con il marchio Mark P; tris(mononil fenil)fosfito; bis(2,4-di-ter-butil)-pentaeritritol difosfito, venduto dalla BORG-WARNER CHEMICAL con il marchio Ultranox 626.

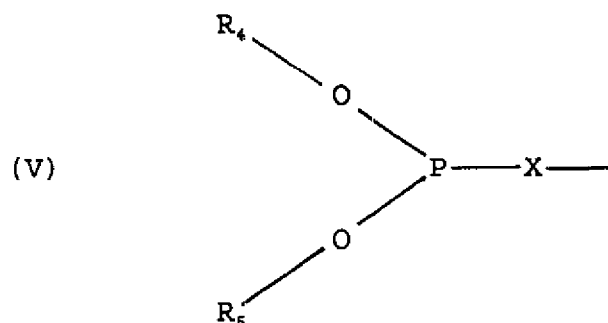
Esempi di fosfoniti organici impiegabili come stabilizzanti e) secondo la presente invenzione sono i composti

di formula generale:



in cui R_1 , R_2 , R_3 uguali o diversi tra loro, sono radicali alchilici, arilici o arilalchilici aventi da 1 a 18 atomi di carbonio.

Alternativamente il radicale R_3 può essere sostituito da un gruppo



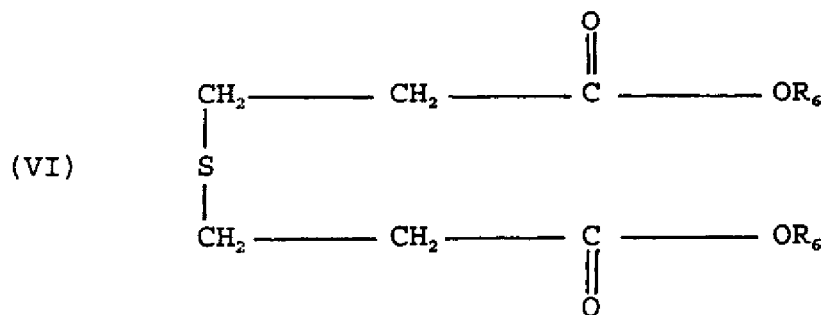
dove R_4 e R_5 , uguali o diversi, sono radicali alchilici, arilici o arilalchilici aventi da 1 a 18 atomi di carbonio e X è un radicale bivalente alchilico, arilico o arilalchilico.

Esempi di fosfoniti organici compresi nella formula generale (IV), sono descritti nel brevetto GB n. 1.372.528.

Un esempio specifico di composti compresi nella formula generale (IV) è il tetrakis(2,4-di-tert-butilfenil) 4,4'-difenililene difosfonito, venduto dalla Sandoz con il marchio Sandostab P-EPQ.

Esempi di tioesteri impiegabili come stabilizzanti f) secondo la presente invenzione sono i composti di formula

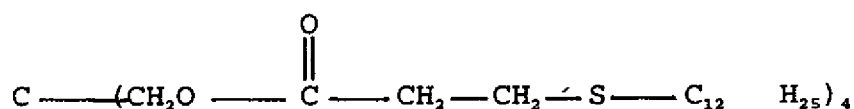
generale:



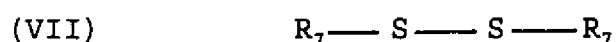
dove i radicali R_6 , uguali o differenti, sono radicali alchilici, lineari o ramificati, C_6-C_{20} .

Esempi di tioesteri compresi nella formula generale (VI) sono il dilauriltiodipropionato e il disteariltiodipropionato.

Un altro esempio di tioestere è il composto di formula



Esempi di polisolfuri organici impiegabili come stabilizzanti f) secondo la presente invenzione sono i composti di formula generale:



dove i radicali R_7 , uguali o differenti tra loro, sono radicali alchilici, arilici o arilalchilici aventi da 1 a 20 atomi di carbonio.

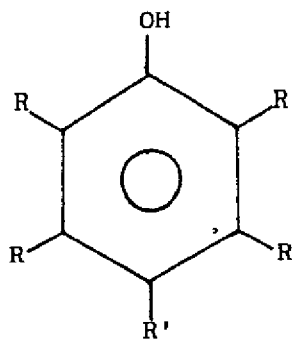
Particolarmente preferito è il composto di formula (VII) in cui R_7 è un radicale $-C_{18}H_{37}$, venduto dalla Hoechst con il marchio HOSTANOX SE 10.

Esempi di stabilizzanti fenolici impiegabili come stabilizzanti g) secondo la presente invenzione sono i composti

GA

di formula:

(VIII)



dove R' è un radicale $-CHR_2$ o $-OR$; i radicali R , sia in formula (VIII) che in R' , uguali o differenti, sono idrogeno o radicali alchilici, lineari o ramificati, C_{1-30} ; cicloalchilici C_{3-30} ; arilici C_{6-30} , alchilarilici o arilalchilici C_{7-30} ; alcossilici C_{1-30} ; uno o più di detti radicali R potendo eventualmente contenere gruppi funzionali, in particolare gruppi piperidinici o $-COOR''$; $-O-$; $-S-$; $-NHR''$; $-NHR''-NHR''$; $-OR''$, dove R'' è scelto tra idrogeno o radicali alchilici, lineari o ramificati, C_{1-30} ; cicloalchilici C_{3-30} ; arilici C_{6-30} ; alchilarilici o arilalchilici C_{7-30} ; oppure due o più dei radicali R e R' sono legati tra loro a formare strutture cicliche; a condizione che almeno uno dei due radicali R in posizione orto rispetto al gruppo $-OH$ in formula (VIII) sia diverso da idrogeno; oppure gli stabilizzanti fenolici costituiti da due o più unità strutturali di formula (VIII) in cui i radicali R e R' hanno il significato sopra descritto, con la differenza che almeno uno di essi è sostituito da un legame diretto o da un gruppo funzionale $-O-$ o $-S-$ o da un radicale polivalente alchilico, lineare o ramificato, C_{1-30} ; cicloalchilico C_{3-30} ; arilico

C_{6-30} ; alchilarilico o arilalchilico C_{7-30} , detti radicali polivalenti potendo eventualmente contenere gli anzidetti gruppi funzionali ed essendo tutte le valenze saturate da unità strutturali di formula (VIII).

Esempi specifici dei suddetti antiossidanti fenolici sono:

2,6-di-t-butil-4-metilfenolo; 2-t-butil-4,6-dimetilfenolo; 2,6-di-t-butil-4-etilfenolo; 2,6-di-t-butil-4-i-amilfenolo; 2,6-diciclopentil-4-metilfenolo; 2-t-butil-4,6-diisopropilfenolo; 2-t-butil-4,6-diottadecilfenolo; 2,6-di-t-butil-4-metossimetilfenolo; 2,5-di-t-butilidrochinone; 2,6-dicicloesilidrochinone; 2,6-di-t-butil-4-esadecilossifenolo; 4,4'-tiobis(6-t-butil-2-metilfenolo); 2,2'-metilene-bis(6-t-butil-4-metilfenolo); 4,4'-metilene-bis(2,6-di-t-butilfenolo); 1,1-bis(5-t-butil-4-idrossi-2-metilfenil)butano; 3(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil)propionato di metile ottadecile; 3(3,5-dicicloesil-4-idrossifenil)propionato di etile o ottadecile; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3',5'-di-t-butil-4-idrossibenzil)benzene; tetrakis [metilene(3,5-di-t-butil-4-idrossiidrocinnamato)]metano; 2,2-bis[4-(2(3,5-di-t-butil-4-idrossicinnamoilossi)etossifenil)]propano; pentaeritritil-tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil) propionato].

Le microsfere come impiegabili nelle composizioni della presente invenzione possono essere composte di materiali plastici o inorganici.

Preferibilmente sono di vetro inorganico, in particolare

di silice o di una miscela di silice, ossidi di metalli alcalini e B_2O_3 .

La densità delle microsfere è generalmente compresa tra 0,05 e 0,6 g/cm³, preferibilmente tra 0,1 e 0,5 g/cm³.

Il diametro delle microsfere è generalmente compreso tra 10 e 150 μ m, preferibilmente tra 30 e 70 μ m.

Per lo spruzzaggio a fiamma si usano pistole o spruzzatori di tipo noto.

Tipicamente tali pistole o spruzzatori possiedono un ugello centrale per lo spruzzaggio delle polveri e una o più corone di ugelli concentrici al foro centrale per la fiamma.

E' anche possibile alimentare un gas inerte, per esempio azoto, attraverso i suddetti ugelli, allo scopo di proteggere il polimero dall'ossidazione indotta dalla fiamma.

Lo spruzzaggio a fiamma viene condotto mediante tecniche note.

Come precedentemente detto, tali tecniche comprendono generalmente due stadi:

- 1) riscaldamento della superficie metallica con la fiamma o altri elementi riscaldanti, per esempio forni a induzione;
- 2) spruzzaggio della composizione poliolefinica caricata con le microsfere, mantenendo la fiamma accesa.

Nello stadio (1) si porta preferibilmente la superficie metallica ad una temperatura da 150 a 270°C; nello stadio (2)

si opera in modo tale da ottenere la fusione totale della massa polimerica. Preferibilmente nello stadio (2) si porta la massa polimerica ad una temperatura da 180 a 230°C.

Volendo ottenere rivestimenti di spessore elevato (per esempio da 2 a 20 mm) è possibile depositare successivamente più strati uguali o differenti delle suddette composizioni poliolefiniche.

Prima della deposizione della composizione poliolefinica, la superficie da rivestire può subire vari trattamenti, come la pulitura da sostanze grasse e incrostanti e la sabbiatura. Per migliorare l'adesione può anche essere opportuno applicare alla superficie metallica da rivestire un primer d'adesione. Esempi di primer sono le resine epossidiche, che possono essere applicate per spruzzaggio a fiamma o impiegate in soluzione in opportuni solventi, e le soluzioni acquose di cromati (per esempio al 10% in peso). In entrambi i casi il solvente viene eliminato per riscaldamento prima della deposizione della composizione poliolefinica.

Il suddetto processo di rivestimento mediante spruzzaggio a fiamma è particolarmente adatto al rivestimento della superficie esterna di tubi metallici, in particolare tubi di acciaio per oleodotti e condotti in genere.

I seguenti esempi sono dati a scopo illustrativo ma non limitativo della presente invenzione.

La composizione poliolefinica 2) impiegata per il

GA

rivestimento degli esempi è composta da (percentuali in peso):

- a) 73,52% di un copolimero random cristallino propilene/etilene/1-butene contenente 2% di etilene e 8% di 1-butene;
- b) 19,5% di un masterbatch costituito da un copolimero eterofasico contenente 50% di un copolimero random cristallino del propilene contenente 3,5% di etilene e 50% di un elastomero etilene/propilene contenente il 27% di etilene;
- c) 3,4% di un omopolimero del propilene modificato con anidride maleica, contenente 1,5% di anidride maleica innestata e 0,3% di anidride maleica libera;
- d) 0,68% di TiO_2 ;
- f) 1,5% di dilauritiodipropionato;
- g) 1,4% di Irganox B 225.

L'Irganox B 225 è una composizione stabilizzante contenente il 50% in peso di pentaeritritil-tetrakis[3-(3,5-di-t-butyl-4-idrossifenil)] propionato (Irganox 1010) e il 50% in peso di Sandostab P-EPQ, che è uno stabilizzante a base di tetrakis(2,4-di-tert-butylfenil)4,4'-difenililendifosfonito. La suddetta composizione poliolefinica ha MFRL (ASTM D1238, condizione L) di 10 g/10 min. ed è in forma di polvere avente non più del 3% in peso di granuli con diametro superiore a 600 micrometri.

Esempio 1

Si prepara una composizione caricata miscelando allo stato secco 80% in peso di composizione poliolefinica 2) e 20% in peso di microsfere di vetro cave 1).

Come microsfere di vetro 1) si usano le microsfere Scotchlite B 38/4000, commercializzate da 3M Italia e aventi densità media di 0,38 g/cm³ e spessore medio delle pareti di 1,07 micrometri. Si procede al rivestimento di una piastra di acciaio precedentemente sabbiata, operando con le seguenti modalità:

- la piastra di acciaio viene scaldata su una piastra riscaldante fino a 200°C;
- sulla superficie della piastra di acciaio da rivestire si applica con una pistola elettrostatica la resina epossidica in polvere Scotchkote 226 N slow commercializzata da 3M Italia;
- si deposita in strati successivi la composizione caricata sulla superficie ricoperta di resina epossidica, impiegando una pistola per flame-spraying MINI-SPRAY-JET della UTP (Germania), fino a raggiungere uno spessore del rivestimento di circa 5 mm.

La suddetta pistola possiede un foro centrale, da cui fuoriesce la composizione caricata, e una corona di ugelli concentrica al foro centrale, da cui fuoriesce la fiamma, alimentata da una miscela di ossigeno e propano. La temperatura a cui viene mantenuta la massa polimerica durante lo spruzzaggio è circa 200°C.

Si conduce sul rivestimento una prova di peeling a 120°C, secondo DIN 30678, ottenendo un valore di peeling superiore a 7N/mm.

Altre proprietà del rivestimento sono riportate in Tabella 1.

Esempio 2

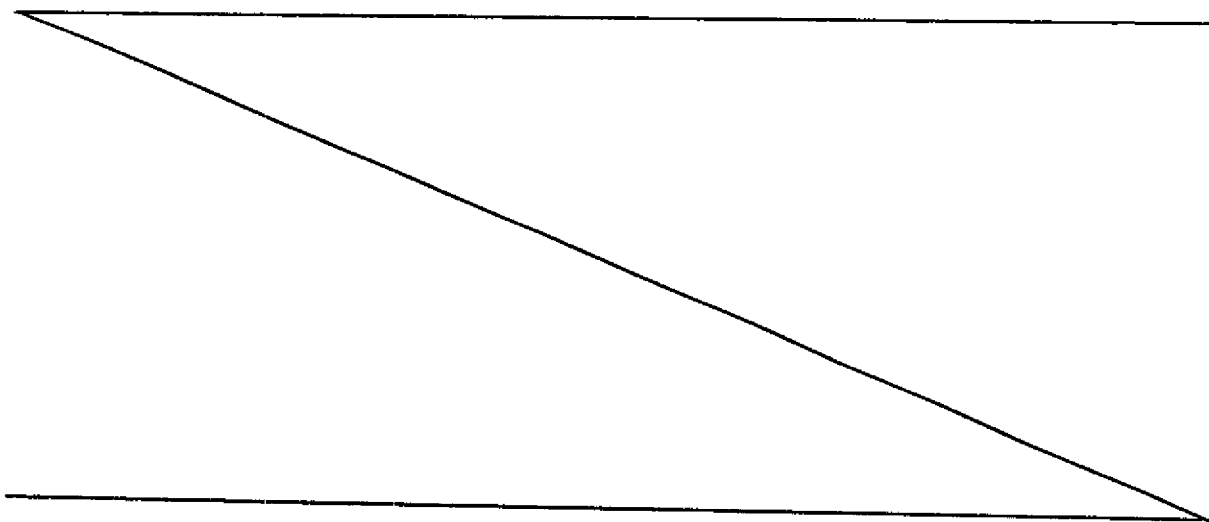
Si opera come nell'Esempio 1, con la differenza che si impiega una composizione caricata ottenuta miscelando allo stato secco 80% in peso della composizione poliolefinica 2) precedentemente descritta e 20% in peso di microsfere di vetro cave 1) Scotchlite K25, aventi densità media di 0.25 g/cm³ e uno spessore medio delle pareti di 0,95 micrometri.

Il rivestimento così prodotto ha uno spessore di 7-8 mm.

Le proprietà di tale rivestimento sono riportate in Tabella 1.

Dai valori di densità riportati in Tabella 1 si deduce che la maggior parte delle sfere di vetro non ha subito rottura.

Infatti i valori di densità calcolata per i rivestimenti degli Esempi 1 e 2 sono di 0,71 e 0,65 cm³/g rispettivamente.



CF

Metodo 300

TABELLA 1

	Es. 1	Es. 2
Densità (g/cm ³)	0,77	0,71
Conducibilità termica (W/mK)	0,16	0,15
Penetrazione a 23°C (mm)	0,09	0,06
Penetrazione a 100°C (mm)	0,5	0,5
Modulo di compressione al 5% di deformazione (MPa)	455	395

Le proprietà riportate in Tabella 1 sono misurate con i seguenti metodi.

Proprietà	Metodo
Densità	BS 4370
Conducibilità termica	ASTM C518
Penetrazione a 23°C e 100°C	DIN 30678
Modulo di compressione al 5% di deformazione	ASTM D 695

Esempio di controllo 1

La composizione poliolefinica 2) precedentemente descritta viene sottoposta ad una misura di tempo di induzione all'ossidazione (O.I.T.) con le seguenti modalità.

Si ricopre la superficie di una piastra di acciaio operando come nell'Esempio 1, ma impiegando la composizione poliolefinica 2) allo stato puro, cioè senza aggiungere le microsfere di vetro cave 1).

Dal rivestimento così ottenuto, che viene distaccato dal

metallo, si ricava un provino che viene introdotto in una provetta. La provetta viene collegata con un'apparecchiatura in grado di fare il vuoto per eliminare l'aria e di immettere ossigeno a pressione nella provetta stessa. In questo caso dopo aver fatto il vuoto si immette nella provetta ossigeno puro fino a raggiungere una pressione di circa 1200 mbar.

Si introduce quindi la provetta in un bagno termostatico e la si riscalda.

La provetta è collegata con un trasduttore di pressione che permette di registrare la pressione di ossigeno in funzione del tempo.

Si ottiene così un diagramma pressione/tempo che comprende due segmenti pressochè rettilinei:

- un segmento iniziale leggermente decrescente (la pressione subisce inizialmente un moderato decremento);
- un successivo tratto rapidamente decrescente col tempo.

Prolungando i due tratti suddetti si ottiene un punto di incrocio dei due prolungamenti, in corrispondenza del quale si legge sul diagramma il tempo di induzione all'ossidazione, cioè il tempo in corrispondenza del quale il polimero comincia ad assorbire significative quantità di ossigeno.

Il suddetto provino ottenuto dalla composizione poliolefinica 2) degli Esempi 1 e 2 mostra tempi di induzione all'ossidazione di 72 minuti a 210°C e 35 minuti a 220°C.

Conducendo la stessa prova sulla polvere di composizione (I)

tal quale, cioè non sottoposta a spruzzaggio a fiamma, si ottengono tempi di induzione all'ossidazione di 75 minuti a 210°C e di 34 minuti a 220°C.

E' quindi evidente che la suddetta composizione poliolefinica possiede un'elevata resistenza all'ossidazione ad alta temperatura, e che tale resistenza all'ossidazione non viene sostanzialmente ridotta in seguito allo spruzzaggio a fiamma.

Esempio di controllo 2

Si produce una composizione poliolefinica dello stesso tipo della composizione poliolefinica 2) degli Esempi 1 e 2, con la differenza che si introducono quantità inferiori di componenti f) e g). Tale composizione è quindi composta da (percentuali in peso):

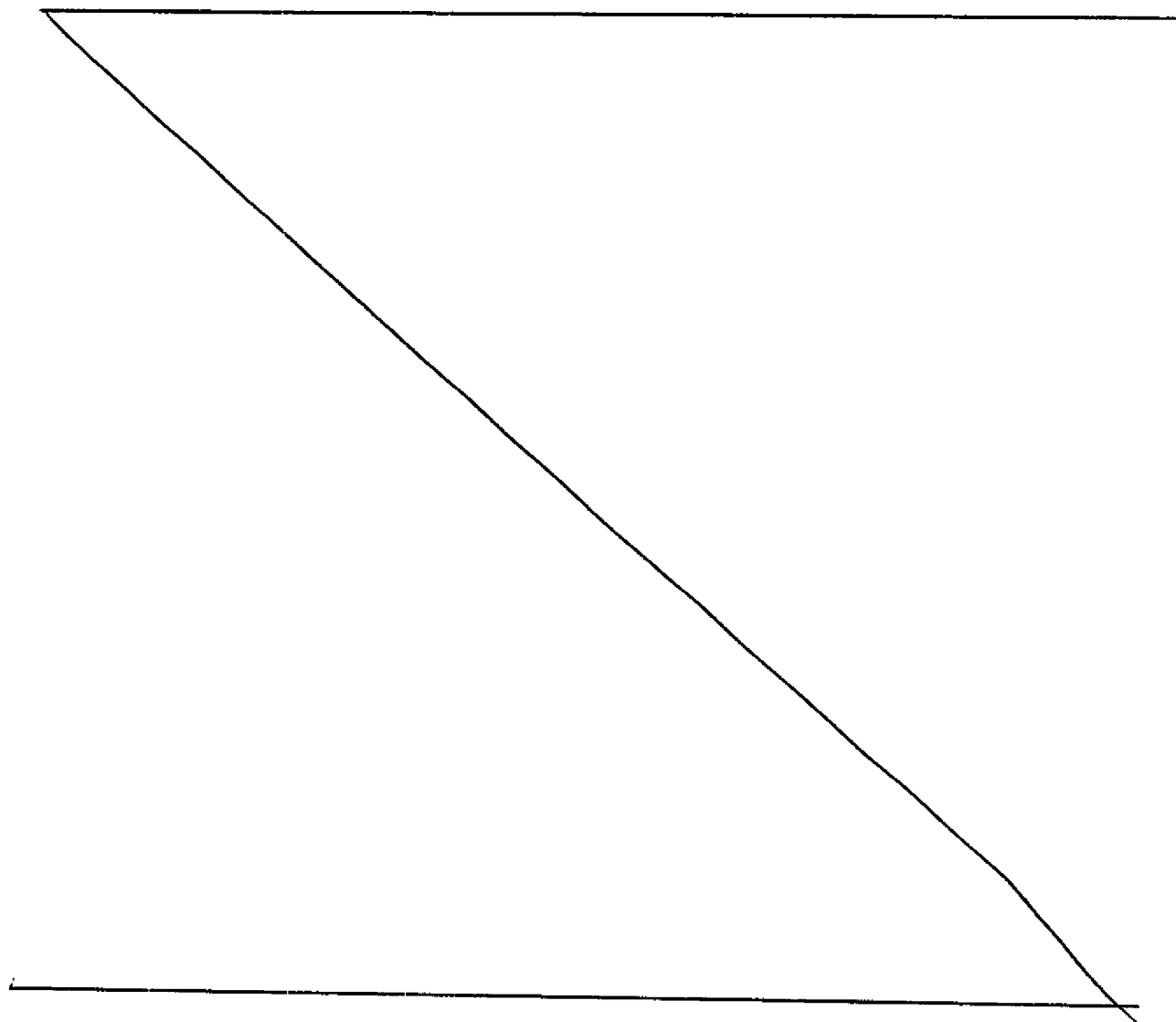
- a) 75,3% di un copolimero random cristallino propilene/etilene/1-butene contenente 2% di etilene e 8% di 1-butene;
- b) 20% di un masterbatch costituito da un copolimero eterofasico contenente 50% di un copolimero random cristallino del propilene contenente 3,5% di etilene e 50% di un elastomero etilene/propilene contenente il 27% di etilene;
- c) 3,5% di un omopolimero del propilene modificato con anidride maleica, contenente 1,5% di anidride maleica innestata e 0,3% di anidride maleica libera;
- d) 0,7% di TiO_2 ;

f) 0,3% di dilauriltiodipropionato;

g) 0,2% di Irganox B225.

La suddetta composizione ha MFRL di 9 g/10 minuti ed è in forma di polvere avente non più del 3% di granuli con diametro superiore a 600 micrometri.

Sottoponendo tale composizione alla prova dell'Esempio di controllo 1 si ottiene un tempo di induzione all'ossidazione a 200°C di 7,5 minuti per il provino derivante da spruzzaggio a fiamma e di 20 minuti per la polvere tal quale.



RIVENDICAZIONI

1. Composizione poliolefinica comprendente (percentuali in peso):

- 1) da 1% a 40% di microsfeere cave;
- 2) da 60% a 99% di una composizione poliolefinica comprendente (percentuali in peso):
 - a) da 25% a 95% di polipropilene omopolimero, polietilene omopolimero o di un copolimero random cristallino propilene/etilene, propilene/alfa-olefina C_4-C_{10} o propilene/etilene/alfa-olefina C_4-C_{10} , o loro miscele;
 - b) da 0% a 70% di un copolimero elastomerico etilene/propilene o etilene/alfa-olefina C_4-C_{10} , eventualmente contenente minori quantità di un diene;
 - c) da 0,5% a 10% di polipropilene o polietilene modificato con gruppi polari in quantità da 0,1% a 10%;
 - d) da 0% a 10% di biossido di titanio;

detta composizione poliolefinica 2) avente inoltre MFRL (ASTM D-1238) da 2 a 150 g/10 min. ed essendo in forma di polvere avente non più del 3% dei granuli con diametro superiore a 600 micrometri.

2. La composizione poliolefinica di rivendicazione 1, in cui

GA

INVENTARIATO

il componente a) comprende uno o più polimeri scelti nel gruppo consistente di:

- i polipropilene isotattico, avente indice di isotattico fino a 99;
- ii copolimeri random cristallini propilene/etilene aventi un contenuto di etilene variabile da 1% a 7% in peso;
- iii copolimeri random cristallini propilene/etilene/1-butene con un contenuto di etilene da 1,5% a 3% in peso e di 1-butene da 4% a 10% in peso;
- iv polietilene HDPE e LDPE.

- 3. La composizione di rivendicazione 1, in cui le microsfere cave 1) hanno densità compresa tra 0,05 e 0,6 g/cm³.
- 4. La composizione di rivendicazione 3, in cui le microsfere cave 1) sono di vetro inorganico.
- 5. La composizione di rivendicazione 1, in cui la composizione poliolefinica 2) possiede valori di tempo di induzione all'ossidazione, misurati a 200°C e ad una pressione di ossigeno di circa 1200 mbar, superiori o uguali a 25 minuti.
- 6. La composizione di rivendicazione 5, in cui la composizione poliolefinica 2) contiene (percentuali in peso):
 - e) da 0% a 1,5% di un fosfito o fosfonito organico o loro miscele;



- f) da 0,8% a 2% di un tioestere o un polisolfuro organico o loro miscele;
 - g) da 0,45% a 1% di uno stabilizzante fenolico;
- il rapporto in peso f/g essendo da 0,8 a 4,5.
- 7. Processo per il rivestimento di superfici metalliche, comprendente lo spruzzaggio a fiamma delle composizioni di rivendicazioni 1 e 5 sulle suddette superfici.
 - 8. Processo per il rivestimento di tubi metallici, comprendente lo spruzzaggio a fiamma delle composizioni di rivendicazioni 1 e 5 sulla superficie esterna dei suddetti tubi metallici.
 - 9. Tubi metallici ricoperti mediante il processo di rivendicazione 8.

Milano, 31/01/1996

p. MONTELL NORTH AMERICA INC.

Il Mandatario


Dr. Gaetano Gaverini

