



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900430047
Data Deposito	24/03/1995
Data Pubblicazione	24/09/1996

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	J		

Titolo

DISPERSIONI DI POLITETRAFLUOROETILENE IN UN SOLVENTE ORGANICO ED AGENTI
DISPERDENTI IVI IMPIEGATI

of

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

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

MI 95 A 000593

* * * * *

La presente invenzione si riferisce a dispersioni di politetrafluoroetilene in un solvente organico, ed agli agenti disperdenti ivi impiegati.

Sono note dispersioni di politetrafluoroetilene (PTFE) in un mezzo acquoso, le quali possono essere impiegate per il trattamento superficiale di vari materiali, ad esempio metalli, fibre di vetro e simili, allo scopo di ottenere un effetto protettivo, lubrificante ed anti-adesivo.

Un impiego tipico di tali dispersioni è come agente distaccante per lo stampaggio di polimeri termoplastici o resine termoindurenti (polivinilcloruro, resine epossidiche, poliuretani, poliesteri, ecc.). L'adesione del PTFE alla superficie dello stampo risulta, però, scarsa, per cui sono in genere necessari complessi e costosi pretrattamenti, ad esempio processi di sinterizzazione del PTFE, non attuabili nel caso di stampi che possono deformarsi alle alte temperature. Inoltre, la presenza di acqua nelle dispersioni comporta problemi di eliminazione, soprattutto nel caso in cui il materiale trattato richieda temperature di esercizio relativamente basse, e di possibile interazione con i componenti della resina da stampare (ad esempio con gli isocianati). Infine, tali dispersioni



presentano in genere scarsa stabilità, per cui si ha separazione irreversibile di coaguli di PTFE, sia per semplice invecchiamento che a seguito di sollecitazioni esterne (riscaldamento o raffreddamento, agitazione meccanica, aggiunta di elettroliti, ecc.).

Sono altresì note dispersioni di PTFE in vari mezzi organici. Ad esempio, nel brevetto US-3.631.141 si descrivono dispersioni di PTFE in mezzo organico, preparate secondo un metodo complesso, che prevede l'impiego di una dispersione acquosa di PTFE, a cui viene aggiunto un solvente organico il quale sia in grado di formare una miscela azeotropica con l'acqua (ad esempio terbutanolo oppure una miscela terbutanolo/cicloesano). Tramite distillazione continua dell'azeotropo viene eliminata l'acqua fino ad ottenere una dispersione sostanzialmente anidra. Evidenti sono gli svantaggi di un tale metodo di preparazione, sia per la sua complessità che per la limitata scelta di solventi che siano in grado di formare un azeotropo con l'acqua.

Altre dispersioni di PTFE note sono quelle in cui il mezzo organico è costituito da un clorofluorocarburo (CFC), in particolare CFC-113 ($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$). Come noto, però, i CFC hanno effetto distruttivo sull'ozono presente nella stratosfera, per cui il loro uso è bandito o comunque fortemente limitato. Tali dispersioni presentano inoltre scarsa stabilità e basso grado di adesione ai metalli. Questo fatto costituisce un no-



tevole inconveniente in particolare per l'impiego come agente distaccante dagli stampi. Infatti, il PTFE tende a trasferirsi sul pezzo stampato, modificandone le caratteristiche superficiali e rendendo difficoltose le successive lavorazioni (ad esempio incollaggio e verniciatura). Il trattamento ha inoltre bassa efficienza, in quanto deve essere ripetuto dopo un numero limitato di stampaggi.

Si è pertanto proposto di sostituire i CFC con altri solventi, ad esempio alcoli, ed in particolare isopropanolo, i quali presentano però elevata infiammabilità e forniscono dispersioni molto meno stabili che in CFC.

Nel brevetto della ex-Germania Orientale DD-138.986 è descritta la preparazione di dispersioni tramite miscelazione del PTFE in polvere in un solvente organico, ad esempio cicloesano, toluene o metilisobutilchetone, in presenza di un tensioattivo idrocarburico, ad esempio un oligomero dell'etilenossido con un alchilfenolo oppure un alcol a lunga catena. La dispersione di PTFE risulta però piuttosto instabile, per cui è necessario filtrare il PTFE non disperso.

Particolarmente sentita è dunque l'esigenza di trovare una dispersione di PTFE in solvente organico, da impiegarsi in particolare come agente distaccante dagli stampi, che presenti le seguenti caratteristiche:

- (a) impiego di solventi a basso grado di infiammabilità e bassa tensione superficiale, non inquinanti, facilmente

- allontanabili dopo l'applicazione sul substrato (i solventi non devono essere trattenuti per evitare formazione di vapori durante lo stampaggio e quindi difetti superficiali (bolle) sui pezzi stampati);
- (b) buona stabilità all'invecchiamento ed alle sollecitazioni esterne (variazioni di temperatura, agitazione meccanica, aggiunta di elettroliti o di altri solventi, ecc.);
 - (c) nel caso di separazione delle fasi, facile ridispersibilità del PTFE (ad esempio tramite semplice agitazione);
 - (d) elevata adesione al substrato trattato, per cui non si abbia trasferimento sul pezzo stampato e sia possibile effettuare stampaggi multipli;
 - (e) elevata inerzia chimica rispetto ai componenti della composizione polimerica da stampare, per cui non si abbia alterazione né del rivestimento né della superficie dei pezzi stampati;
 - (f) facilità di preparazione e di applicazione;
 - (g) reversibilità del trattamento, per cui esso possa essere facilmente rimosso dallo stampo.

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che dispersioni di PTFE in un solvente organico rispondenti ai requisiti sopra menzionati possono essere ottenute impiegando come agente disperdente un prodotto avente una catena non fluorurata legata ad una catena (per)fluoropolioossialchilénica, come qui di seguito definito.



Costituisce pertanto un primo oggetto della presente invenzione una dispersione di politetrafluoroetilene (PTFE) in un solvente organico, comprendente:

- (a) dal 2 al 40%, preferibilmente dal 15 al 30%, in peso di PTFE in forma di polvere;
- (b) dal 50 al 95%, preferibilmente dal 65 al 80%, in peso di un solvente organico;
- (c) dallo 0,5 al 10%, preferibilmente dall'1 al 5%, in peso di un agente disperdente di formula:



dove:

x è un intero da 1 a 3;

y è 0 oppure 1, con la condizione che quando y=1 allora x=1;

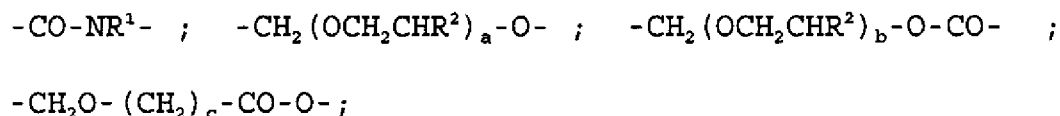
R_H è un radicale x-funzionale a struttura alchilica o cicloalchilica C_5-C_{70} oppure alchilarilica o arilalchilica $C_{10}-C_{50}$, lineare o ramificata, eventualmente contenente gruppi ossidrilici od alcossilici C_1-C_4 , oppure a struttura poliossialchilenica, in cui l'alchilene ha da 2 a 4 atomi di carbonio ed il numero di unità ossialchileniche è compreso tra 5 e 70, preferibilmente tra 10 e 50;

R_F è un radicale (per)fluoropoliossialchilenico avente un peso molecolare medio numerico M_n compreso tra 350 e 2.000, preferibilmente tra 400 e 1.000;

L è un gruppo organico divalente, pontante tra R_F e R_H ,

57

scelto tra:



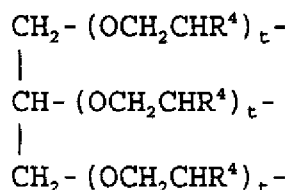
dove: R^1 è $-\text{H}$ oppure un alchile C_1-C_4 ; R^2 è $-\text{H}$ oppure un alchile C_1-C_2 ; a, b sono numeri da 0 a 6, preferibilmente da 0 a 2; c è un numero da 1 a 3.

Nel caso in cui $x=1$, R_H è un gruppo monovalente, scelto ad esempio tra:

- (i) $-(\text{CH}_2)_n\text{E}^1$, dove: n è un intero da 5 a 50, preferibilmente da 10 a 40; E^1 è $-\text{H}$;
- (ii) $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_p\text{CH}_2\text{CHR}^3\text{E}^2$, dove: p è un intero da 5 a 70, preferibilmente da 10 a 50; R^3 è scelto tra $-\text{H}$ e $-\text{CH}_3$; E^2 è scelto tra $-\text{OH}$, alcossi C_1-C_4 ;
- (iii) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{CH}_2\text{CH}_2\text{E}^3$, dove: q è un intero da 5 a 70, preferibilmente da 10 a 25; E^3 è scelto tra $-\text{OH}$, alcossi C_1-C_4 ;
- (iv) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_r(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_s\text{CH}_2\text{CHR}^3\text{E}^4$, dove: $r+s$ è un intero tra 5 e 70, preferibilmente tra 10 e 50; il rapporto r/s è compreso tra 0,1 e 10, preferibilmente tra 0,5 e 5; R^3 è scelto tra $-\text{H}$ e $-\text{CH}_3$; E^4 è scelto tra $-\text{OH}$, alcossi C_1-C_4 .

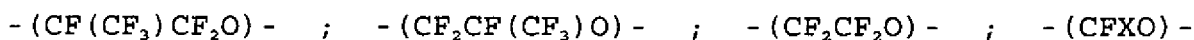
Nel caso in cui $x=2$, R_H è un gruppo divalente, e può essere scelto tra i gruppi indicati sopra dove $\text{E}^1, \text{E}^2, \text{E}^3, \text{E}^4$ indicano legami covalenti.

Nel caso in cui $x=3$, R_H è un gruppo trivalente, ad esempio un gruppo:

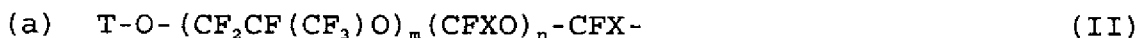
dove R^4 è -H oppure un alchile C_1-C_2 , t è un intero da 3 a 10.

Il gruppo (per)fluoropoliossialchilenico R_p è costituito da una o più unità ripetitive, distribuite statisticamente lungo la catena, scelte ad esempio tra:



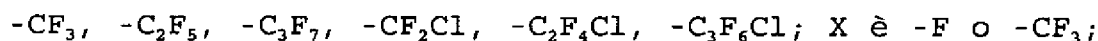
dove X è -F oppure - CF_3 ; $-(\text{CYZ}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})-$ dove Y e Z, uguali o diversi tra loro, sono F, Cl o H.

Quando $y = 0$, il gruppo R_p è monovalente, e può essere scelto in particolare tra le seguenti classi:

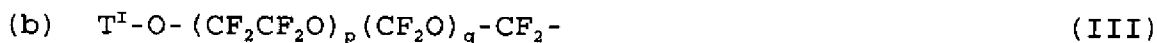


dove:

T è un gruppo (per)fluoroalchilico scelto tra:



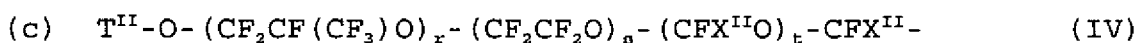
m e n sono numeri tali che il rapporto n/m sia compreso tra 0,01 e 0,5 ed il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;



dove:

T^I è un gruppo (per)fluoroalchilico scelto tra:

$-\text{CF}_3, -\text{C}_2\text{F}_5, -\text{CF}_2\text{Cl}, -\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl};$ p e q sono numeri tali che il rapporto q/p sia compreso tra 0,5 e 2 ed il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;

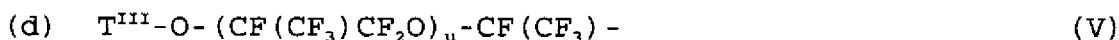



dove:

T^{II} è un gruppo (per)fluoroalchilico scelto tra:

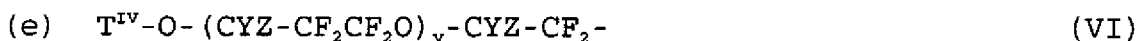
$-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, $-CF_2Cl$, $-C_2F_4Cl$, $-C_3F_6Cl$; X^{II} è $-F$ o $-CF_3$;

r , s e t sono numeri tali che $r + s$ sia compreso tra 1 e 50, il rapporto $t/(r+s)$ sia compreso tra 0,01 e 0,05 ed il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;



dove:

T^{III} è $-C_2F_5$ o $-C_3F_7$; u è un numero tale che il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;



dove:

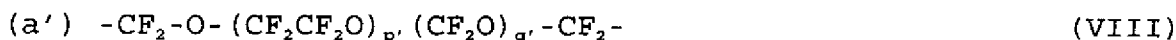
Y e Z , uguali o diversi tra loro, sono F , Cl o H ; T^{IV} è $-CF_3$, $-C_2F_5$ o $-C_3F_7$; v è un numero tale che il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;



dove:

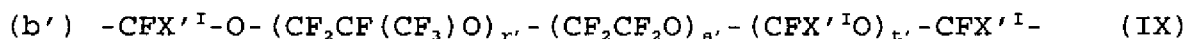
T^V è $-CF_3$ o $-C_2F_5$; w è un numero tale che il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato.

Quando $y = 1$, il gruppo R_f è divalente, e può essere scelto in particolare tra le seguenti classi:



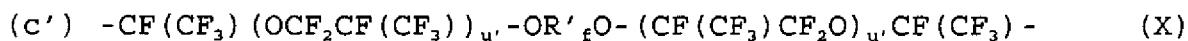
dove:

p' e q' sono numeri tali che il rapporto q'/p' sia compreso tra 0,5 e 2 ed il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;



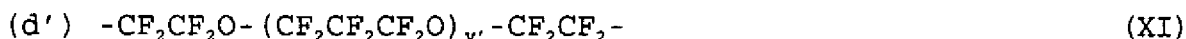
dove:

X'^I è -F o -CF₃; r', s' e t' sono numeri tali che r' + s' sia compreso tra 1 e 50, il rapporto t'/(r'+s') sia compreso tra 0,01 e 0,05 ed il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;



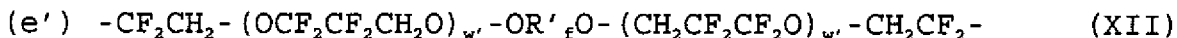
dove:

R'_f è un perfluoroalchilene C₁-C₈; u' è un numero tale che il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;



dove:

v' è un numero tale che il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;



dove:

R'_f è un perfluoroalchilene C₁-C₈; w' è un numero tale che il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;



dove:



x' è un numero tale che il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è costituito dagli agenti disperdenti di formula (I), come definiti sopra, ed dal relativo processo di preparazione.

Tali agenti disperdenti hanno una stabilità all'idrolisi elevata, per cui possono essere facilmente sintetizzati e conservati a lungo, e risultano sufficientemente stabili sia in ambiente acido che basico.

La loro preparazione può essere realizzata a partire dai corrispondenti (per)fluoropoliossialchileni mono- o di-funzionali. In particolare:

- (1) quando L è un gruppo $-\text{CO}-\text{NR}^1-$, si può far reagire il corrispondente (per)fluoropoliossialchilene funzionalizzato con gruppi $-\text{CO}-\text{B}$, dove B è $-\text{OR}^4$ (R^4 = alchile C_1-C_4) oppure $-\text{Cl}$ o $-\text{F}$, con una mono- o poli-ammina $\text{R}_\text{H}(\text{NHR}^1)_x$;
- (2) quando L è $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CHR}^2)_a-\text{O}-$, si può far reagire il corrispondente (per)fluoropoliossialchilene funzionalizzato con gruppi alcolato $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CHR}^2)_a\text{O}^-\text{Me}^+$ (Me = metallo alcalino) con un composto $\text{R}_\text{H}(\text{X})_x$ ($\text{X} = -\text{Cl}$, $-\text{Br}$, ione tosilato);
- (3) quando L è $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CHR}^2)_b-\text{O}-\text{CO}-$, si può effettuare una reazione di esterificazione tra il corrispondente (per)-fluoropoliossialchilene funzionalizzato con gruppi $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CHR}^2)_b-\text{OH}$ ed un alogenuro acilico di formula



$R_H(COY)_x$ ($Y = -F, -Cl$);

- (4) quando L è $-CH_2O-(CH_2)_c-CO-O-$, si può far reagire il corrispondente (per)fluoropoliossialchilene funzionalizzato con gruppi alcolato $-CH_2OMe^+$ ($Me =$ metallo alcalino) con un chetone alogenato di formula $R_H(O-CO-(CH_2)_c-Z)_x$ ($Z = -Cl, -Br$, ione tosilato).

I (per)fluoropoliossialchileni mono- o di-funzionali sono prodotti noti, e possono essere preparati a partire dai corrispondenti (per)fluoropoliossialchileni aventi terminali $-COF$ (vedi ad esempio i brevetti GB-1.104.482, US-3.715.378, US-3.242.218, US-4.647.413, EP-148.482, US-4.523.039, EP-340.740, WO 90/03357, US-3.810.874, EP-239.123, US-5.149.842, US-5.258.110).

Il PTFE in forma di polvere è costituito da particelle di dimensioni generalmente comprese tra 1 e 15 μm , preferibilmente tra 2 e 5 μm . Con PTFE si intende sia l'omopolimero del tetrafluoroetilene, sia i copolimeri di quest'ultimo con altri monomeri olefinici fluorurati in quantità compresa tra 0,1 e 10% in moli, quali esafluoropropene, perfluoroalchilvinil eteri, fluoruro di vinilidene, esafluoroisobutene, clorotrifluoroetilene, ecc.

Come solventi organici vengono preferibilmente impiegati prodotti aventi bassa tensione superficiale, generalmente inferiore a 30 dyne/cm, e punto di infiammabilità superiore a 10°C, preferibilmente superiore a 21°C. Essi possono essere



scelti ad esempio tra:

- (a) idrocarburi a catena lineare o ramificata, aciclici o ciclici, alifatici od aromatici, quali ad esempio n- od iso-paraffine con almeno 8 atomi di carbonio;
- (b) alcoli alifatici o cicloalifatici, a catena lineare o ramificata, aventi almeno 5 atomi di carbonio, ad esempio n-ottanolo;
- (c) chetoni alifatici o cicloalifatici, a catena lineare o ramificata, aventi almeno 6 atomi di carbonio, ad esempio metilisobutilchetone;

o loro miscele.

La preparazione delle dispersioni oggetto della presente invenzione può essere effettuata secondo tecniche convenzionali. Una modalità di preparazione preferita è la seguente. Si addiziona sotto agitazione l'agente disperdente allo stato fuso al solvente organico preventivamente scaldato ad una temperatura superiore alla temperatura di fusione dell'agente disperdente, in modo da ottenere una soluzione limpida. A tale soluzione si aggiunge gradualmente la polvere di PTFE, mantenendo sempre il sistema sotto vigorosa agitazione. La dispersione risultante può essere ulteriormente omogeneizzata, ad esempio tramite dispersore a pale o mulino a sfere.

Alle dispersioni oggetto della presente invenzione possono essere aggiunti altri componenti convenzionali, quali oli o resine siliconiche, tensioattivi non-ionici di tipo idrocarbu-

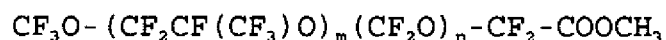
rico, ecc.

Le dispersioni oggetto della presente invenzione possono essere impiegate in genere per il trattamento superficiale di metalli, fibre di vetro, e simili, allo scopo di ottenere un rivestimento protettivo, lubrificante ed anti-adesivo. In particolare, tali dispersioni trovano impiego come agenti distaccanti per stampi (mould release agents), allo scopo di facilitare il distacco di materiali polimerici, sia di tipo termoplastico che termoindurente, quali polivinilcloruro, resine epossidiche, poliuretani, poliesteri, e simili.

Vengono qui di seguito riportati alcuni esempi di realizzazione della presente invenzione, il cui scopo è puramente illustrativo ma non limitativo della portata dell'invenzione stessa.

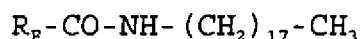
ESEMPIO 1

In un pallone da 2 l a 3 colli sono stati introdotti 340 g di stearilamina. Si è riscaldato fino a 70°C in modo da ottenere l'ammina allo stato fuso. Nel pallone sono stati quindi gocciolati lentamente (per 30 min) e sotto agitazione 950 g di un estere di formula:



avente rapporto m/n pari a 30 e peso equivalente di 720. Mantenendo la temperatura a 70°C, il sistema è stato fatto reagire per 4 ore fino ad ottenere una miscela limpida. L'analisi IR della miscela ha rivelato la presenza di due assorbimenti a

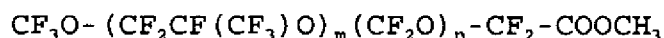
1800 e 1710 cm^{-1} , attribuibili ai carbonili dei gruppi estere ed ammidi rispettivamente. Non si è osservata reazione basica dovuta ad ammina libera. Il metanolo derivante dalla reazione e l'estere in eccesso sono stati quindi distillati a pressione ridotta (condizioni finali: 0,8-1 mmHg, 110-120°C). Il prodotto così ottenuto, avente formula:



dove $R_F = \text{CF}_3\text{O-(CF}_2\text{CF(CF}_3\text{)O)}_m\text{(CF}_2\text{O)}_n\text{-CF}_2\text{-}$, si presentava come una cera bianca, avente punto di fusione di 52°C. L'analisi IR mostrava una banda a 1710 cm^{-1} relativa al carbonile ammidico, mentre la banda a 1800 cm^{-1} relativa al carbonile estereo era assente.

ESEMPIO 2

In un pallone da 2 l a 3 colli sono stati mescolati 830 g di un estere di formula:

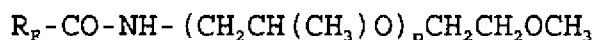


avente rapporto m/n pari a 30 e peso equivalente di 720, con 830 g di un'ammina, liquida a temperatura ambiente, di formula:



con peso equivalente pari a 575, commercializzata da Texaco Chem. Co. come Jeffamina^(R) M600. Mantenendo la temperatura a 70°C, il sistema è stato fatto reagire per 4 ore fino ad ottenere una miscela limpida. L'analisi IR della miscela ha rivelato la presenza di due assorbimenti a 1800 e 1710 cm^{-1} , at-

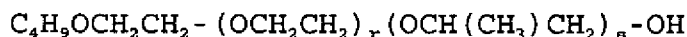
tribuibili ai carbonili dei gruppi estere ed ammido rispettivamente. Non si è osservata reazione basica dovuta ad ammina libera. Il metanolo derivante dalla reazione e l'estere in eccesso sono stati quindi distillati a pressione ridotta (condizioni finali: 0,8-1 mmHg, 110-120°C). Il prodotto così ottenuto, avente formula:



dove $R_F = CF_3O(CF_2CF(CH_3)O)_m(CF_2O)_nCF_2-$, si presentava come un olio di color paglierino, avente viscosità pari a 92 cSt e densità di 1,5 (a 20°C). L'analisi IR mostrava una banda a 1710 cm^{-1} relativa al carbonile ammidico, mentre la banda a 1800 cm^{-1} relativa al carbonile estereo era assente.

ESEMPIO 3

200 g di un alcol di formula:



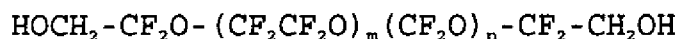
avente peso molecolare medio pari a 1040 e rapporto $q/r = 1$, ottenuto per reazione dell'alcol isobutilico in ambiente alcalino con ossido di etilene e di propilene, sono stati trattati con un eccesso (50 g) di cloroacetilcloruro a 70-80°C fino a cessazione dello sviluppo di HCl. Il cloroacetilcloruro in eccesso è stato quindi distillato a pressione ridotta (condizioni finali: 100 mmHg, 120°C). Si è così ottenuto un estere di formula:



il quale mostrava all'analisi IR un assorbimento a 1740 cm^{-1}

attribuibile al gruppo C=O estereo, e nessun assorbimento riferibile a gruppi -OH residui.

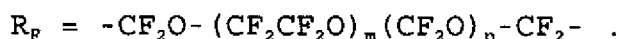
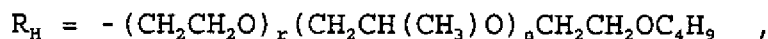
Si è preparata una soluzione in terbutanolo (500 ml) di un alcolato corrispondente al perfluoropoliossialchilene-diolo di formula:



dove il peso molecolare medio è 1600 ed il rapporto $m/n = 0,8$, mediante aggiunta stechiometrica di terbutilato di potassio $(\text{CH}_3)_3\text{C-O}^-\text{K}^+$ a 155 g di detto diolo. A tale soluzione è stato aggiunto l'estere preparato in precedenza. La miscela è stata fatta reagire per 16 ore a 50°C , sotto forte agitazione. Al termine della reazione, rivelata dall'assenza di base libera, la miscela è stata filtrata ed il terbutanolo allontanato tramite distillazione a pressione ridotta (condizioni finali: 0,5 mmHg, 120°C). All'analisi IR il prodotto così ottenuto non mostrava più gli assorbimenti tipici dei gruppi -OH, ma solo quelli dovuti al C=O estereo. Sulla base dell'analisi IR e ^{19}F -NMR, è stata determinata la seguente struttura:



dove:



Sono state valutate le proprietà di oleo- ed idro-repellenza degli agenti disperdenti della presente invenzione, tramite misure di angolo di contatto di una goccia d'acqua e di

SV

una goccia di esadecano depositate su una lastrina di acciaio trattata con il prodotto in esame sciolto in isopropanolo, in quantità pari a $0,5 \text{ mg/cm}^2$ di prodotto. I valori riportati in Tabella 1 sono la media delle misure effettuate su 4 punti diversi della superficie, su ciascuno dei quali sono state depositate 3 gocce. Come noto, tanto maggiore è il valore dell'angolo di contatto, tanto più elevate sono le proprietà di idro-od oleo-repellenza della superficie trattata.

Sono state valutate anche le proprietà di scorrimento tramite misure di coefficiente di attrito. Una testina di ottone di area $0,5 \times 2 \text{ cm}$ su cui è applicato un carico L (300 g) viene fatta scorrere su una lastrina di acciaio trattata con il prodotto in esame come descritto sopra. Il coefficiente di attrito è dato dal rapporto (adimensionale) tra forza di attrito F (espressa come grammi-forza) e carico L (in grammi) (vedi la norma ASTM D 4518). I risultati sono riportati in Tabella 1. A scopo di confronto, la Tabella 1 riporta i valori ottenuti a seguito dell'applicazione sulla lastrina di acciaio della stessa quantità di un perfluoropoliossialchilene (prodotto commerciale Fomblin^(R) Y 25). Nella Tabella 1 vengono riportate anche le misure effettuate impiegando la dispersione di PTFE dell'Esempio 6.

SV

TABELLA 1

PRODOTTO APPLICATO	ANGOLO DI CONTATTO (°)		COEFFICIENTE DI ATTRITO
	acqua	olio	
Es. 1	100	80	0,17
Es. 2	60	30	0,27
Es. 6	110	100	0,07
Fomblin ^(R) Y 25	95	60	0,18

ESEMPIO 4

Il prodotto sintetizzato secondo l'Esempio 1 è stato impiegato per preparare una dispersione di PTFE in solvente organico come segue.

In un reattore cilindrico della capacità di 15 l, dotato di camicia riscaldante, di agitatore a turbina tipo Rushton, di tramoggia e coclea per il caricamento di polveri, sono stati caricati 7,35 Kg (9,32 l) di isoparaffina Isopar^(R) J della ditta Exxon. Il solvente è stato portato a 60°C e mantenuto in agitazione con velocità di 1000 rpm. Sono stati quindi aggiunti 250 g dell'agente disperdente dell'Esempio 1 allo stato fuso (punto di fusione: 52°C), ottenendo in tal modo una soluzione limpida. A tale soluzione sono stati quindi aggiunti gradualmente, in un tempo di circa 3 ore, 2,40 Kg di polvere di PTFE Algoflon^(R) L 203 (TFE copolimerizzato con circa 3% in moli di esafluoropropene), avente dimensione media delle particelle inferiore a 5 µm e peso molecolare medio di circa 300.000. Terminata l'aggiunta del PTFE, la dispersione è stata



mantenuta sotto agitazione a 50-60°C per ulteriori 2 ore circa, e quindi ulteriormente omogeneizzata in un miscelatore tipo Silverson a temperatura ambiente per 10 min. E' stata così ottenuta una dispersione omogenea fluida, contenente il 2,5% in peso di agente disperdente.

Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, è stata valutata la stabilità del formulato secondo il seguente metodo.

In un cilindro graduato da 100 ml vengono posti 80 ml di dispersione di PTFE; mantenendo il campione a riposo, si misura la quantità di solvente limpido (espressa come % in volume) presente alla superficie dopo 4, 8, 24 e 48 ore. Sul campione lasciato a riposo per 48 ore è stata anche valutata la ridisperdibilità del PTFE: il test è positivo se dopo agitazione manuale e successivo travaso non si osserva residuo di PTFE sul fondo del cilindro.

I risultati sono riportati in Tabella 2.

ESEMPIO 5 (comparativo)

E' stata preparata una dispersione di PTFE come descritto nell'Esempio 4, utilizzando, al posto dell'agente disperdente fluorurato, un tensioattivo non-ionico commerciale Tween^(R) 80 (sorbitan-monooleato contenente unità propilenossidiche), in quantità tale da ottenere nella dispersione una concentrazione pari al 5% in peso. I risultati delle misure di stabilità, effettuate secondo quanto descritto sopra, sono riportati in Tabella 2.

ESEMPIO 6

E' stata preparata una dispersione di PTFE secondo le modalità descritte nell'Esempio 4, utilizzando come solvente 6,5 Kg di ragia minerale tipo D30 della ditta Exxon (miscela di paraffine C₉-C₁₂), mantenuto a 40°C, 500 g (5,0% in peso) dell'agente disperdente preparato come descritto nell'Esempio 1, e 3,0 Kg di polvere di PTFE Algoflon^(R) L 203. E' stata così ottenuta una dispersione omogenea fluida, contenente il 5% in peso di agente disperdente.

Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, la stabilità della dispersione è stata valutata come descritto sopra. I risultati sono riportati in Tabella 2.

La dispersione, diluita 1:4 con la medesima ragia minerale, è stata utilizzata per prove di stampaggio come segue.

La dispersione è stata applicata mediante tampone sulla superficie interna di uno stampo in acciaio riscaldato a 50°C, così da ottenere un film omogeneo e continuo. Dopo aver lasciato asciugare il solvente per circa 30 min, nello stampo è stata versata una resina epossidica Epikote^(R) 828, contenente accelerante Teta^(R) in rapporto in peso 100:8. La resina è stata reticolata per riscaldamento a 100°C per 2 ore. Lo stampo è stato quindi aperto e la resina rimossa; è stata esaminata la superficie sia del pezzo stampato, per controllare l'eventuale presenza di difetti, sia dello stampo, per verificare l'eventuale presenza di residui di resina e/o l'asportazione dell'a-

gente distaccante. Si è valutato il numero di stampaggi consecutivi possibili senza dover riapplicare l'agente distaccante e senza avere comparsa di difetti sul pezzo stampato. E' stato possibile effettuare 8 stampaggi senza osservare alcun inconveniente.

La stessa dispersione è stata inoltre utilizzata per una prova di stampaggio analoga alla precedente, utilizzando, al posto della resina epossidica, una miscela polivinilcloruro/poliuretano espanso a cella chiusa. La temperatura iniziale dello stampo era pari a 45°C. Dopo avervi versato la miscela polimerica, lo stampo è stato riscaldato per 12 min fino a raggiungere la temperatura di 180°C, e poi è stato mantenuto a tale temperatura per ulteriori 6 min. E' stato possibile effettuare 4 stampaggi senza dover riapplicare la dispersione. Lo stampo è stato utilizzato in continuo per 2 settimane senza dover interrompere il ciclo per la pulizia. Al contrario, una resina siliconica al 30% in solvente clorurato utilizzata per la stessa prova ha permesso un solo stampaggio, dopo il quale è stato necessario riapplicare il distaccante. Il ciclo di stampaggio è stato interrotto dopo una settimana per la pulizia meccanica dello stampo.

ESEMPIO 7 (comparativo)

L'Esempio 6 è stato ripetuto, senza però aggiungere alcun agente disperdente. Le misure di stabilità della dispersione sono riportate in Tabella 2. La dispersione, diluita 1:4, è



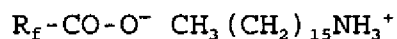
stata utilizzata per prove di stampaggio di resina epossidica come riportato sopra. Già al primo stampaggio, il pezzo stampato si presentava con una superficie biancastra, dovuta a deposito di polvere di PTFE, che è stato necessario rimuovere tramite lavaggio prima di procedere a lavorazioni successive. Non è stato possibile effettuare altri stampaggi senza riapplicare la dispersione.

ESEMPIO 8

L'Esempio 6 è stato ripetuto impiegando come agente disperdente il prodotto preparato secondo quanto descritto nell'Esempio 2, in quantità pari all'8% in peso. Le misure di stabilità della dispersione sono riportate in Tabella 2.

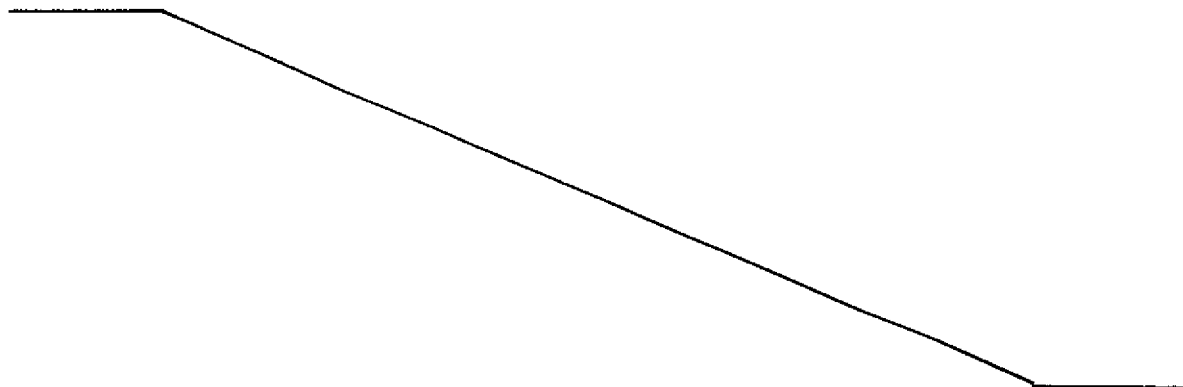
ESEMPIO 9 (comparativo)

L'Esempio 6 è stato ripetuto impiegando come agente disperdente un prodotto di formula:



(R_f = perfluoroalchile) in quantità pari al 2% in peso.

La dispersione risulta instabile, con formazione di coaguli di PTFE e separazione immediata di solvente.



TV

TABELLA 2

ES.	SOLVENTE SEPARATO (% vol)				RIDISPERDIBILITA'
	4 ore	8 ore	24 ore	48 ore	
4	0	0	0	0	sì
5 ^(*)	50	50	80	80	no
6	0	4	4	4	sì
7 ^(*)	50	50	80	80	no
8	4	10	50	50	no
9 ^(*)	80	80	80	80	no

(*) comparativi



RIVENDICAZIONI

1. Dispersioni di politetrafluoroetilene (PTFE) in un solvente organico, comprendenti:

- (a) dal 2 al 40% in peso di PTFE in forma di polvere;
- (b) dal 50 al 95% in peso di un solvente organico;
- (c) dallo 0,5 al 10% in peso, di un agente disperdente di formula:



dove:

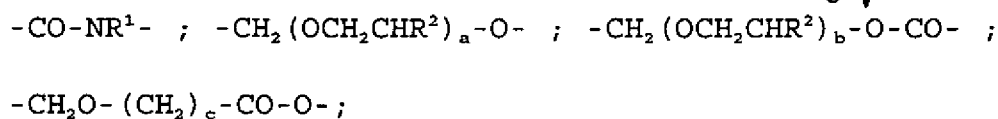
x è un intero da 1 a 3;

y è 0 oppure 1, con la condizione che quando y=1 allora x=1;

R_H è un radicale x-funzionale a struttura alchilica o cicloalchilica C_5-C_{70} oppure alchilarilica o ari-
lalchilica $C_{10}-C_{50}$, lineare o ramificata, eventualmente contenente gruppi ossidrilici od alcossilici C_1-C_4 , oppure a struttura poliossialchilenica, in cui l'alchilene ha da 2 a 4 atomi di carbonio ed il numero di unità ossialchileniche è compreso tra 5 e 70, preferibilmente tra 10 e 50;

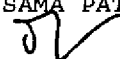
R_F è un radicale (per)fluoropoliossialchilenico avente un peso molecolare medio numerico M_n compreso tra 350 e 2.000;

L è un gruppo organico divalente, pontante tra R_F e R_H , scelto tra:

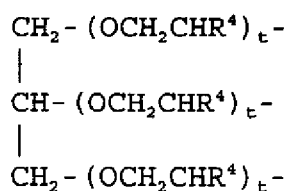
dove: R^1 è $-\text{H}$ oppure un alchile C_1-C_4 ; R^2 è $-\text{H}$ oppure un alchile C_1-C_2 ; a, b sono numeri da 0 a 6, preferibilmente da 0 a 2; c è un numero da 1 a 3.

2. Dispersioni secondo la rivendicazione 1, comprendenti:
 - (a) dal 15 al 30% in peso di PTFE in forma di polvere;
 - (b) dal 65 al 80% in peso di un solvente organico;
 - (c) dall'1 al 5% in peso, di un agente disperdente di formula (I).
3. Dispersioni secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui R_f ha un peso molecolare medio numerico M_n compreso tra 400 e 1.000.
4. Dispersioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3, in cui nella formula (I) $x=1$, e R_n è un gruppo monovalente scelto tra:
 - (i) $-(\text{CH}_2)_n\text{E}^1$, dove: n è un intero da 5 a 50, preferibilmente da 10 a 40; E^1 è $-\text{H}$;
 - (ii) $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_p\text{CH}_2\text{CHR}^3\text{E}^2$, dove: p è un intero da 5 a 70, preferibilmente da 10 a 50; R^3 è scelto tra $-\text{H}$ e $-\text{CH}_3$; E^2 è scelto tra $-\text{OH}$, alcossi C_1-C_4 ;
 - (iii) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{CH}_2\text{CH}_2\text{E}^3$, dove: q è un intero da 5 a 70, preferibilmente da 10 a 25; E^3 è scelto tra $-\text{OH}$, alcossi C_1-C_4 ;
 - (iv) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_r(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_s\text{CH}_2\text{CHR}^3\text{E}^4$, dove: $r+s$ è un in-



tero tra 5 e 70, preferibilmente tra 10 e 50; il rapporto r/s è compreso tra 0,1 e 10, preferibilmente tra 0,5 e 5; R^3 è scelto tra -H e -CH₃; E^4 è scelto tra -OH, alcossi C₁-C₄.

5. Dispersioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3, in cui nella formula (I) $x=2$, e R_H è un gruppo divalente scelto tra i gruppi (i) - (iv) della rivendicazione 2 dove E^1 , E^2 , E^3 , E^4 indicano legami covalenti.
6. Dispersioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3, in cui nella formula (I) $x=3$, e R_H è un gruppo trivalente di formula:



dove R^4 è -H oppure un alchile C₁-C₂, t è un intero da 3 a 10.

7. Dispersioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 6, in cui il gruppo (per)fluoropolioossialchilenico R_F è costituito da una o più unità ripetitive, distribuite statisticamente lungo la catena, scelte tra:

- (CF(CF₃)CF₂O) - ; - (CF₂CF(CF₃)O) - ; - (CF₂CF₂O) - ;
 - (CFXO) -, dove X è -F oppure -CF₃; - (CYZ-CF₂CF₂O) - dove Y e Z, uguali o diversi tra loro, sono F, Cl o H.
8. Dispersioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il PTFE è in forma di polvere con par-



- ticelle di dimensioni comprese tra 1 e 15 μm .
9. Dispersioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il solvente organico ha tensione superficiale inferiore a 30 dyne/cm, e punto di infiammabilità superiore a 10°C.
 10. Dispersioni secondo la rivendicazione 9, in cui il solvente organico è scelto tra:
 - (a) idrocarburi a catena lineare o ramificata, aciclici o ciclici, alifatici od aromatici;
 - (b) alcoli alifatici o cicloalifatici, a catena lineare o ramificata, aventi almeno 5 atomi di carbonio;
 - (c) chetoni alifatici o cicloalifatici, a catena lineare o ramificata, aventi almeno 6 atomi di carbonio;
 o loro miscele.
 11. Dispersioni secondo la rivendicazione 10, in cui il solvente organico è scelto tra n- od iso-paraffine con almeno 8 atomi di carbonio, o loro miscele.
 12. Agenti disperdenti di formula:

$$(\text{R}_\text{H}-\text{L})_\text{y}-(\text{R}_\text{F}-\text{L})_\text{x}-\text{R}_\text{H} \quad (\text{I})$$
 definita secondo le rivendicazioni da 1 a 7.
 13. Processo per la preparazione degli agenti disperdenti secondo la rivendicazione 12, che comprende:
 - (1) quando L è un gruppo $-\text{CO}-\text{NR}^1-$, far reagire il corrispondente (per)fluoropoliossialchilene funzionalizzato con gruppi $-\text{CO}-\text{B}$, dove B è $-\text{OR}^5$ ($\text{R}^5 = \text{al-$



chile C_1-C_4) oppure $-Cl$ o $-F$, con una mono- o poli-
ammina $R_H(NHR^1)_x$;

- (2) quando L è $-CH_2(OCH_2CHR^2)_a-O-$, far reagire il corrispondente (per)fluoropoliossialchilene funzionalizzato con gruppi alcolato $-CH_2(OCH_2CH(R^2))_aO^+Me^-$ (Me^- = metallo alcalino) con un composto $R_H(X)_x$ ($X = -Cl, -Br$, ione tosilato);
- (3) quando L è $-CH_2(OCH_2CHR^2)_b-O-CO-$, effettuare una reazione di esterificazione tra il corrispondente (per)fluoropoliossialchilene funzionalizzato con gruppi $-CH_2(OCH_2CHR^2)_b-OH$ ed un alogenuro acilico di formula $R_H(COY)_x$ ($Y = -F, -Cl$);
- (4) quando L è $-CH_2O-(CH_2)_c-CO-O-$, far reagire il corrispondente (per)fluoropoliossialchilene funzionalizzato con gruppi alcolato $-CH_2O^+Me^-$ (Me^- = metallo alcalino) con un chetone alogenato di formula $R_H(O-CO-(CH_2)_c-Z)_x$ ($Z = -Cl, -Br$, ione tosilato).

14. Uso delle dispersioni secondo le rivendicazioni da 1 a 11 per il trattamento superficiale di metalli, fibre di vetro, e simili.

15. Uso delle dispersioni secondo le rivendicazioni da 1 a 11
come agenti distaccanti per stampi (mould release
agents).

CBO

Milano, 24 marzo 1995

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

