



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900359247
Data Deposito	07/04/1994
Data Pubblicazione	07/10/1995

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	C		

Titolo

ENAMMINE COME ACCELERANTI DI VULCANIZZAZIONE PER GOMME NATURALI O SINTETICHE
--

* * * * *

07 APR. 1994

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda acceleranti di vulcanizzazione costituiti da composti appartenenti alla classe delle enammine.

Più in particolare la presente invenzione riguarda acceleranti di vulcanizzazione costituiti da composti, derivati da ammine secondarie, appartenenti alla classe delle enammine ed un procedimento per la loro preparazione.

E' noto che la vulcanizzazione delle gomme, naturali o sintetiche, avviene per reticolazione (cross-linking) tra le catene polimeriche grazie all'impiego di zolfo o di perossidi.

Il processo di vulcanizzazione in presenza di zolfo è stato ottimizzato mediante l'impiego di acceleranti in grado di contenere i tempi di vulcanizzazione e di garantire la riproducibilità dei risultati riguardanti le proprietà dei manufatti.

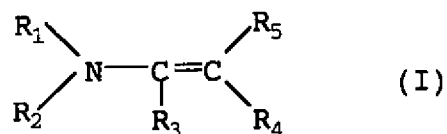
Molti sono i prodotti noti utilizzati quali acceleranti di vulcanizzazione come, ad esempio, descritto in Kirk-Othmer: "Enciclopedia of Chemical Technology", Vol. 20, pag. 337-364. Tra questi ricordiamo l'anilina ed i suoi derivati, il mercaptobenzotiazolo e le sue sulfenammidi, i ditiocarbammati ed i tiurami disolfuri. Spesso, per ottenere buoni risultati, tali prodotti non vengono utilizzati singolarmente ma in combina-

zione tra loro.

Tra gli acceleranti di vulcanizzazione esiste una classe di prodotti definiti come acceleranti secondari, utili quali attivatori di acceleranti primari a base tiazolica. Esempi di tali prodotti sono: la N,N'-difenilguanidina (DPG), la N,N'-di-orto-toluilguanidina (DOTG), il 2,4,6-tris-dimetilamminometilfenolo ed i prodotti di condensazione delle ammine aromatiche con aldeidi alifatiche.

La Richiedente ha ora trovato che composti, derivati da ammine secondarie, appartenenti alla classe delle enammine possono essere utilizzati quali acceleranti di vulcanizzazione.

Costituiscono pertanto oggetto della presente invenzione acceleranti di vulcanizzazione costituiti da composti appartenenti alla classe delle enammine aventi formula generale (I):



in cui:

- R_1 e R_2 , uguali o diversi tra loro, rappresentano un gruppo C_1-C_{18} alchilico lineare o ramificato; un gruppo C_2-C_{18} alchenilico; un gruppo C_3-C_8 cicloalchilico; un gruppo C_6-C_{18} arilico; un gruppo C_7-C_{20} alchilarilico o arilalchilico; oppure R_1 e R_2 , considerati congiuntamente all'atomo di azoto, rappresentano un gruppo C_3-C_8 eterociclico contenente

- 107
- un secondo eteroatomo scelto tra O, S e N;
- R_3 e R_4 , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno; un gruppo alchilico C_1-C_{18} lineare o ramificato; un gruppo C_2-C_{18} alchenilico; un gruppo C_6-C_{18} arilico; un gruppo C_7-C_{20} alchilarilico o arilalchilico; oppure R_3 e R_4 , considerati congiuntamente al doppio legame $C=C$ a cui sono legati, rappresentano un gruppo C_3-C_{12} cicloalchenilico;
 - R_5 rappresenta un atomo di idrogeno; un gruppo alchilico C_1-C_{18} lineare o ramificato; un gruppo C_2-C_{18} alchenilico; oppure, nel caso in cui R_3 rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo alchilico C_1-C_{18} lineare o ramificato, un gruppo C_2-C_{18} alchenilico, un gruppo C_6-C_{18} arilico o un gruppo C_7-C_{20} alchilarilico o arilalchilico, R_4 e R_5 , considerati congiuntamente all'atomo di carbonio che porta il doppio legame $C=C$, rappresentano un gruppo C_3-C_{12} cicloalchilenico.

Esempi di radicali R_1 e R_2 sono metile, etile, propile, pentile, esile, eptile, etilesile, butile, ottile, fenile, ecc.

Esempi di gruppi C_3-C_8 eterociclici, nel caso in cui R_1 e R_2 vengano considerati congiuntamente all'atomo di azoto, sono morfolina, pirrolidina, piperidina, piperazina, tiomorfolina, tiazolidina, benzotiazolidina, ecc.

Esempi di radicali R_3 e R_4 sono metile, etile, propile,

butile, fenile, ecc.

Esempi di gruppi C_3-C_{12} cicloalchenilici, nel caso in cui R_3 e R_4 vengano considerati congiuntamente al doppio legame $C=C$ a cui sono legati, sono ciclopentene, cicloesene, cicloeptene, cicloottene, ciclododecene, ecc.

Esempi di radicali R_5 sono metile, etile, propile, butile, esile, eptile, ecc.

Esempi di gruppi C_3-C_{12} cicloalchilenici, nel caso in cui R_4 e R_5 vengano considerati congiuntamente all'atomo di carbonio che porta il doppio legame $C=C$, sono cicloesilidene, cicloottilidene, ecc.

La capacità di agire quali acceleranti di vulcanizzazione dei composti aventi formula generale (I) è stata evidenziata mediante le curve reometriche riportate nelle Fig. 1-3 (in ascissa è riportato il tempo; in ordinata il momento torcente o torque; i significati delle lettere riportate sulle curve reometriche saranno specificati più avanti) ottenute misurando lo sforzo di un disco oscillante inglobato in un campione di gomma durante la vulcanizzazione. Le curve reometriche sono state determinate utilizzando il Reometro 100 della Monsanto.

Le curve reometriche ottenute da campioni di gomma naturale additivati con i composti aventi formula generale (I), sopra descritti, indicano che essi sono acceleranti di vulcanizzazione. Infatti, quando vengono utilizzati da soli, le curve reometriche riportate in Fig. 1 indicano che, nell'ambito di

11/1

pochi minuti, avviene la vulcanizzazione che altrimenti avverrebbe solo dopo alcune ore.

I composti aventi formula generale (I) possono anche essere utilizzati in combinazione con altri acceleranti di vulcanizzazione come, ad esempio, mercapto-benzotiazolo sulfenammidi.

Nelle Fig. 2 e 3, vengono riportate le curve reometriche ottenute utilizzando N-cicloesil-2-mercapto-benzotiazolo sulfenammide (CBS) da sola o in combinazione con un composto avente formula generale (I). Tali curve indicano che, quando si utilizza la CBS in combinazione con un composto avente formula generale (I), il tempo di raggiungimento del 90% del massimo della curva di vulcanizzazione $t_c(90)$, si abbrevia in modo notevole consentendo, quindi, una cinetica di vulcanizzazione più rapida se confrontata con la CBS da sola.

Un procedimento per la sintesi dei composti aventi formula generale (I) sopra descritti comprende la reazione di 1 mole di un'ammina secondaria avente formula generale (II):



in cui R_1 ed R_2 hanno lo stesso significato sopra descritto, con 0,5 moli di un'aldeide alifatica o aliciclica o di un chetone aperto o ciclico, aventi almeno un atomo di idrogeno in posizione α al gruppo carbonilico sull'aldeide o chetone in modo da assicurare la formazione del doppio legame $\text{C}=\text{C}$ nel composto avente formula generale (I) risultante.

///

La suddetta reazione avviene in presenza di un catalizzatore come, ad esempio, carbonato di potassio, a temperatura compresa tra 20°C e 120°C, preferibilmente tra 60°C e 80°C, a pressione atmosferica e per un tempo compreso tra 0,5 e 8 ore, preferibilmente tra 1 e 3 ore.

Al termine della reazione si raffredda la miscela così ottenuta a temperatura ambiente, si aggiunge un solvente organico inerte come, ad esempio, n-pentano, cicloesano e si separa la fase solida, contenente il carbonato di potassio impregnato di acqua, dalla fase organica contenente il composto avente formula generale (I), mediante filtrazione.

La fase organica così ottenuta viene purificata per distillazione frazionata sotto vuoto ad una pressione compresa tra 0,5 mm/Hg e 50 mm/Hg e ad una temperatura compresa 40°C e 200°C.

Il procedimento per la sintesi dei composti aventi formula generale (I) è comunque descritto in letteratura come, ad esempio, in Houben-Weil (1957), Vol. 11/1, pag. 171 e seguenti.

Ammine secondarie aventi formula generale (II) utili allo scopo della presente invenzione sono morfolina, piperidina, pirrolidina, dimetilammina, dipropilammina, dietilammina, dibutilammina, diisopropilammina, dibenzilammina, dicicloesilammina, N-alchil-aril ammine, piperazina, diallilammina, tiazolidina, tiomorfolina, ecc.

///

Aldeidi alifatiche o alicicliche utili allo scopo della presente invenzione sono butirraldeide, n-esaldeide, n-ep-taldeide, n-ottaldeide, cicloesilaldeide, cicloottilaldeide, ecc.

Chetoni aperti o ciclici utili allo scopo della presente invenzione sono ciclopentanone, cicloesanone, metil-etil-chetone, metil-butil-chetone, butirrofenone, ecc.

Gli acceleranti di vulcanizzazione aventi formula generale (I) possono essere utilizzati sia in gomme naturali che sintetiche quali, ad esempio, SBR, NBR, BR, EPDM, ecc.

Sono stati sottoposti a valutazione tecnologica anche composti aventi formula generale (I), reperibili sul mercato, prodotti dalla Aldrich.

La funzione enamminica dei composti aventi formula generale (I) sintetizzati tramite il procedimento sopra descritto, è confermata dall'analisi mediante spettroscopia FT-IR (ottenuta utilizzando uno spettrofotometro NICOLET MAGNA IR 550) riportata nelle Fig. 4 e 5 (in ascissa è riportata la lunghezza d'onda in cm^{-1} ; in ordinata la trasmittanza in %), eseguita sui campioni di elevata purezza ($\text{GC} > 95\%$ confermata tramite gascromatografia), in cui appare inequivocabile una netta banda di assorbimento alla lunghezza d'onda intorno a 3045 cm^{-1} e 1655 cm^{-1} che è presente anche nei prodotti acquistati.

In Fig. 4 è riportato lo spettro FT-IR del 1-morfolino-1-cicloesene prodotto dalla Aldrich.

M

In Fig. 5 è riportato lo spettro FT-IR della N-n-otten-(Δ^1)-il piperidina (corrispondente al composto No. 2 della presente invenzione successivamente riportato negli esempi).

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, vengono di seguito riportati alcuni esempi illustrativi da non ritenersi comunque in alcun modo restrittivi della portata dell'invenzione stessa.

ESEMPIO 1

Preparazione della N-n-esen-(Δ^1)-il piperidina (Composto No. 1).

In un reattore da 1 litro munito di agitatore meccanico, termometro, imbuto gocciolatore e tubo di riflusso, vengono caricati 85,15 g (1 mole) di piperidina e 25,23 g (0,182 moli) di potassio carbonato anidro.

La sospensione risultante viene riscaldata a 80°C e mantenuta sotto agitazione per 15 minuti a tale temperatura. Successivamente vengono aggiunti, in modo regolare e continuo, in un tempo di 20 minuti, 50,08 g (0,5 moli) di n-esaldeide.

Terminata l'aggiunta, la miscela così ottenuta presenta un aspetto lattiginoso dovuto alla liberazione di acqua che si lega al potassio carbonato. La suddetta miscela, viene mantenuta sotto agitazione per 3 ore a 80°C e, successivamente, raffreddata a temperatura ambiente.

Si aggiungono 150 g di n-pentano, si filtra la miscela per allontanare il catalizzatore impregnato di acqua (fase solida)

11/1

e si sottopone la fase organica così ottenuta a distillazione frazionata.

Tale distillazione viene condotta in un distillatore costituito da una caldaia da 500 ml munita di termometro, agitatore, colonna, condensatore e dispositivo per la raccolta di frazioni.

Dopo il recupero del solvente e dell'ammina in eccesso, viene raccolta una frazione di 71 g di prodotto distillato, corrispondente al Composto No. 1 operando alle seguenti condizioni:

- temperatura della testa: 70°C-79°C;
- temperatura della caldaia: 72°C-84°C;
- vuoto: 0,8 mm/Hg.

Il Composto No. 1 così ottenuto viene analizzato tramite gas-cromatografia (GC) ed è risultato essere puro al 99,2% con una resa di circa 84,9% riferita al composto carbonilico caricato (esaldeide).

Il Composto No. 1 viene caratterizzato mediante FT-IR. Lo spettro ottenuto mostra in modo evidente le bande di assorbimento tipiche delle enammine a 3047,5 cm⁻¹ e 1654,1 cm⁻¹, corrispondenti a vibrazioni di "stretching" del doppio legame di tipo enamminico.

In modo analogo all'esempio 1, vengono preparati gli altri composti (Composti No. 2-9) dei quali vengono riportate solo le condizioni di reazione e le caratteristiche.

ESEMPIO 2

Preparazione della N-n-otten-(Δ^1)-il piperidina (Composto No. 2).

Ammina: piperidina; 85,15 g (1 mole).

Composto carbonilico: n-ottaldeide; 64,11 g (0,5 moli).

Temperatura di reazione: 80°C.

Intervallo di distillazione: 72°C-84°C (testa); 87°C-92°C (caldaia); 0,5 mm/Hg (vuoto).

Resa riferita al composto carbonilico: 81,9%.

Purezza GC: 99,1%.

FT-IR (assorbimento a cm^{-1}): 3049,4 e 1654,7. Lo spettro

FT-IR del composto No. 2 è riportato in Fig. 5.

ESEMPIO 3

Preparazione della N-n-epten-(Δ^1)-il pirrolidina (Composto No. 3).

Ammina: pirrolidina; 71,12 g (1 mole).

Composto carbonilico: n-eptaldeide; 57,08 g (0,5 moli).

Temperatura di reazione: 80°C.

Intervallo di distillazione: 72°C-81°C (testa); 76°C-103°C (caldaia); 0,5 mm/Hg (vuoto).

Resa riferita al composto carbonilico: 73,0%.

Purezza GC: 98,5%.

FT-IR (assorbimento a cm^{-1}): 3045,2 e 1654,6.

ESEMPIO 4

Preparazione della N-n-epten-(Δ^1)-il morfolina (Composto No.

4).

Ammina: morfolina; 87,12 g (1 mole).

Composto carbonilico: n-eptaldeide; 57,09 g (0,5 moli).

Temperatura di reazione: 70°C-80°C.

Intervallo di distillazione: 80°C-82°C (testa); 87°C-101°C (caldaia); 0,4 mm/Hg (vuoto).

Resa riferita al composto carbonilico: 68,8%.

Purezza GC: 98,2%.

FT-IR (assorbimento a cm^{-1}): 3048,3 e 1655,7.

ESEMPIO 5

Preparazione della N-n-buten-(Δ^1)-il piperidina (Composto No.

5).

Ammina: piperidina; 85,15 g (1 mole).

Composto carbonilico: butirraldeide; 36,05 g (0,5 moli).

Temperatura di reazione: 60°C.

Intervallo di distillazione: 91°C-93°C (testa); 96°C-101°C (caldaia); 25 mm/Hg (vuoto).

Resa riferita alla aldeide: 60,6%.

Purezza GC: 99,1%.

FT-IR (assorbimento a cm^{-1}): 3049,0 e 1654,7.

ESEMPIO 6

Preparazione della N-n-buten-(Δ^1)-il morfolina (Composto No.

6).

Ammina: morfolina; 87,12 g (1 mole).

Composto carbonilico: butirraldeide 36,05 g (0,5 moli).

Temperatura di reazione: 80°C.

Intervallo di distillazione: 42°C-48°C (testa); 65°C-75°C (caldaia); 0,6 mm/Hg (vuoto).

Resa riferita al composto carbonilico: 67,6%.

Purezza GC: 99,5%.

FT-IR (assorbimento a cm^{-1}): 3049,4 e 1656,2.

ESEMPIO 7

Preparazione della N-n-otten-(Δ^1)-il morfolina (Composto No. 7).

Ammina: morfolina; 87,12 g (1 mole).

Composto carbonilico: n-ottaldeide 64,11 g (0,5 moli).

Temperatura di reazione: 80°C.

Intervallo di distillazione: 97°C-104°C (testa); 100°C-106°C (caldaia); 0,8 mm/Hg (vuoto).

Resa riferita al composto carbonilico: 86,1%.

Purezza GC: > 99,5%.

FT-IR (assorbimento a cm^{-1}): 3049,3 e 1655,6.

ESEMPIO 8

Preparazione della N-n-esen-(Δ^1)-il morfolina (Composto No. 8).

Ammina: morfolina; 87,12 g (1 mole).

Composto carbonilico: n-esaldeide 50,08 g (0,5 moli).

Temperatura di reazione: 80°C.

Intervallo di distillazione: 74°C-78°C (testa); 78°C-80°C (caldaia); 0,5 mm/Hg (vuoto).

Resa riferita al composto carbonilico: 87,2%.

Purezza GC: 99,4%.

FT-IR (assorbimento a cm^{-1}): 3048,3 e 1655,8.

ESEMPIO 9

Preparazione della 1-dibutilammino-1-eptene (Composto No. 9).

Ammine: 1-dibutilammina; 129,24 g (1 mole).

Composto carbonilico: n-eptaldeide 57,09 g (0,5 moli).

Temperatura di reazione: 70°C-80°C.

Intervallo di distillazione: 120°C-125°C (testa);

130°C-140°C (caldaia); 2 mm/Hg (vuoto).

Resa riferita al composto carbonilico: 82,3%.

Purezza GC: 96,8%.

FT-IR (assorbimento a cm^{-1}): 3048,4 e 1652,1.

ESEMPI 10-14

Sono state preparate mescole a base di gomma naturale i cui componenti sono riportati in Tabella 1.

MM

TABELLA 1

COMPONENTI	% IN PESO*
Gomma naturale SMR 10	100,00
Ossido di zinco	5,00
Stearina	1,00
Olio altamente aromatico	5,00
Nerofumo N 375	45,00
Zolfo	2,00
Composto di formula (I)**	1,00

*: % in peso rispetto alla gomma.

**: Composto di formula (I):

- ES. 10: (A) N-n-epten-(Δ^1)-il pirrolidina (Composto No. 3);
- ES. 11: (B) 1-dibutilammino-1-eptene (Composto No. 9);
- ES. 12: (C) N-n-otten-(Δ^1)-il piperidina (Composto No. 2);
- ES. 13: (D) N-n-esen-(Δ^1)-il piperidina (Composto No. 1);
- ES. 14: (E) 1-pirrolidino-1-cicloesene (Aldrich).

Il Reometro della Monsanto viene utilizzato alle seguenti condizioni operative:

- arco di oscillazione: $\pm 1^\circ$;
- temperatura: 160°C .

Sulle curve reometriche risultanti, riportate in Fig. 1 (le lettere riportata sulle curve reometriche corrispondono ai composti sopra riportati), sono stati calcolati i $t_c(90)$ i cui

valori sono riportati in Tabella 2. Le curve reometriche riportate in Fig. 1 mostrano, chiaramente, che i composti aventi formula generale (I), sono acceleranti di vulcanizzazione. Infatti, in caso contrario, le curve apparirebbero piatte in quanto la vulcanizzazione dovuta alla formazione di ponti di zolfo durerebbe svariate ore prima di raggiungere il 90% del massimo momento torcente.

TABELLA 2

ESEMPIO No.	COMPOSTO DI FORMULA (I)	$t_c(90)$
10	(A)	12'15"
11	(B)	12'30"
12	(C)	12'45"
13	(D)	12'00"
14	(E)	7'30"

ESEMPI 15-28

Gli esempi illustrano il comportamento dei composti di formula (I) come acceleranti di vulcanizzazione in combinazione con N-cicloesil-2-mercapto-benzotiazolo sulfenammide (CBS).

Sono state preparate mescole a base di gomma naturale i cui componenti sono riportati in Tabella 3.

MS

TABELLA 3

COMPONENTI	% IN PESO*
Gomma naturale SMR 10	100,00
Ossido di zinco	5,00
Stearina	1,00
Olio altamente aromatico	5,00
Nerofumo N 375	45,00
Zolfo	2,00
CBS	1,00
Composto di formula (I)**	0,50

*: % in peso rispetto alla gomma.

** : Composti No. 1-9 ed enammine commerciali (Aldrich).

Il Reometro della Monsanto viene utilizzato alle seguenti condizioni operative:

- arco di oscillazione: $\pm 1^\circ$;
- temperatura: 150°C .

Sulle curve reometriche risultanti, riportate nelle Fig. 2 e 3, sono stati calcolati i $t_c(90)$ i cui valori sono riportati in Tabella 4. Le curve reometriche riportate nelle Fig. 2 e 3, mostrano l'efficacia come acceleranti di vulcanizzazione dei composti aventi formula generale (I) in combinazione con la sulfenammide (CBS). Tale efficacia è anche dimostrata dai valori dei $t_c(90)$ riportati in Tabella 4 in cui, da un tempo di

M

vulcanizzazione $t_c(90)$ di 10 minuti, si scende ad un tempo di vulcanizzazione che varia da 7 a 4 minuti.

In Fig. 2 le lettere riportate sulle curve reometriche indicano i seguenti composti di formula (I):

- ES. 15: (F) CBS da sola;
- ES. 18: (G) 1-morfolino-1-ciclopentene (Aldrich);
- ES. 17: (E) 1-pirrolidino-1-cicloesene (Aldrich);
- ES. 19: (H) 1-pirrolidino-1-ciclopentene (Aldrich);
- ES. 21: (C) N-n-otten-(Δ^1)-il piperidina (Composto No. 2).

In Fig. 3 le lettere riportate sulle curve reometriche indicano i seguenti composti di formula (I):

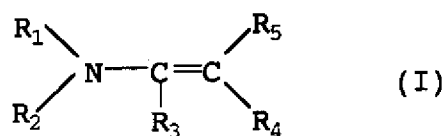
- ES. 15: (F) CBS da sola;
 - ES. 26: (I) N-n-otten-(Δ^1)-il morfolina (Composto No. 7);
 - ES. 27: (L) N-n-esen-(Δ^1)-il morfolina (Composto No. 8);
 - ES. 28: (M) 1-dibutilammina-1-eptene (Composto No. 9);
 - ES. 22: (A) N-n-epten-(Δ^1)-il pirrolidina (Composto No. 3);
 - ES. 20: (D) N-n-esen-(Δ^1)-il piperidina (Composto No. 1).
-
-
-
-
-
-
-
-

TABELLA 4

ESEMPIO No.	ENAMMINA	$t_c(90)$
15	assente	10'00"
16	1-morfolino-1-cicloesene	7'00"
17	1-pirrolidino-1-cicloesene	5'00"
18	1-morfolino-1-ciclopentene	6'00"
19	1-pirrolidino-1-ciclopentene	4'15"
20	Composto No. 1	4'30"
21	Composto No. 2	4'30"
22	Composto No. 3	4'00"
23	Composto No. 4	5'48"
24	Composto No. 5	4'48"
25	Composto No. 6	5'36"
26	Composto No. 7	6'00"
27	Composto No. 8	6'00"
28	Composto No. 9	4'40"

RIVENDICAZIONI

1. Acceleranti di vulcanizzazione costituiti da composti, derivati da ammine secondarie, appartenenti alla classe delle enammine.
2. Acceleranti di vulcanizzazione costituiti da composti appartenenti alla classe delle enammine aventi formula generale (I):



in cui:

- R_1 e R_2 , uguali o diversi tra loro, rappresentano un gruppo C_1-C_{18} alchilico lineare o ramificato; un gruppo C_2-C_{18} alchenilico; un gruppo C_3-C_8 cicloalchilico; un gruppo C_6-C_{18} arilico; un gruppo C_7-C_{20} alchilarilico o arilalchilico; oppure R_1 e R_2 considerati congiuntamente all'atomo di azoto rappresentano un gruppo C_3-C_8 eterociclico contenente un secondo eteroatomo scelto tra O, S e N;
- R_3 e R_4 , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno; un gruppo alchilico C_1-C_{18} lineare o ramificato; un gruppo C_2-C_{18} alchenilico; un gruppo C_6-C_{18} arilico; un gruppo C_7-C_{20} alchilarilico o arilalchilico; oppure R_3 e R_4 , considerati congiuntamente al doppio legame $C=C$ a cui sono legati, rappresentano un

gruppo C₃-C₁₂ cicloalchenilico;

- R₅ rappresenta un atomo di idrogeno; un gruppo alchilico C₁-C₁₈ lineare o ramificato; un gruppo C₂-C₁₈ alchenilico; oppure, nel caso in cui R₃ rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo alchilico C₁-C₁₈ lineare o ramificato, un gruppo C₂-C₁₈ alchenilico, un gruppo C₆-C₁₈ arilico o un gruppo C₇-C₂₀ alchilarilico o arilalchilico, R₄ e R₅, considerati congiuntamente all'atomo di carbonio che porta il doppio legame C=C, rappresentano un gruppo C₃-C₁₂ cicloalchilenico.

3. Acceleranti di vulcanizzazione secondo la rivendicazione 2, in cui R₁ e R₂ metile, etile, propile, pentile, esile, eptile, etilesile, butile, ottile, fenile.
4. Acceleranti di vulcanizzazione secondo la rivendicazione 2, in cui i gruppi C₃-C₈ eterociclici, nel caso in cui R₁ e R₂ vengano considerati congiuntamente all'atomo di azoto, sono morfolina, pirrolidina, piperidina, piperazina, tior-morfolina, tiazolidina, benzotiazolidina.
5. Acceleranti di vulcanizzazione secondo la rivendicazione 2, in cui i radicali R₃ e R₄ sono metile, etile, propile, butile, fenile.
6. Acceleranti di vulcanizzazione secondo la rivendicazione 2, in cui i gruppi C₃-C₁₂ cicloalchenilici, nel caso in cui R₃ e R₄ vengano considerati congiuntamente al doppio legame C=C a cui sono legati, sono ciclopentene, cicloesene,

cicloeptene, cicloottene, ciclododecene.

7. Acceleranti di vulcanizzazione secondo la rivendicazione 2, in cui i radicali R_5 sono metile, etile, propile, butile, esile, eptile.
8. Acceleranti di vulcanizzazione secondo la rivendicazione 2, in cui i gruppi C_3-C_{12} cicloalchilenici, nel caso in cui R_4 e R_5 vengano considerati congiuntamente all'atomo di carbonio del doppio legame $C=C$, sono cicloesilidene, ciclo-ottilidene.
9. Procedimento per la sintesi degli acceleranti di vulcanizzazione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, che comprende la reazione di 1 mole di un'ammina secondaria avente formula generale (II):



in cui R_1 ed R_2 hanno lo stesso significato sopra descritto, con 0,5 moli di un'aldeide alifatica o aliciclica o di un chetone aperto o ciclico, aventi almeno un atomo di idrogeno in posizione α al gruppo carbonilico sull'aldeide o chetone, in presenza di un catalizzatore, a temperatura compresa tra $20^\circ C$ e $120^\circ C$, a pressione atmosferica e per un tempo compreso tra 0,5 e 8 ore.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 9, in cui le ammine secondarie aventi formula generale (II) sono morfolina, piperidina, pirrolidina, dimetilammina, dipropilammina, dietilammina, dibutilammina, diisopropilammina, dibenzil-

///

ammina, dicicloesilammina, N-alchil-aril ammine, piperazina, diallilammina, tiazolidina, tiomorfolina.

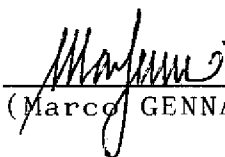
11. Procedimento secondo la rivendicazione 9, in cui le aldeidi alifatiche o alicicliche sono butirraldeide, n-esaldeide, n-eptaldeide, n-ottaldeide, cicloesilaldeide, cicloottilaldeide.
12. Procedimento secondo la rivendicazione 9, in cui i chetoni aperti o ciclici sono ciclopentanone, cicloesanone, metil-etil-chetone, metil-butil-chetone, butirrofenone.
13. Uso degli acceleranti di vulcanizzazione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 8, in gomme naturali o sintetiche.
14. Uso degli acceleranti di vulcanizzazione secondo la rivendicazione 13, in cui le gomme sintetiche sono scelte tra SBR, NBR, BR, EPDM.
15. Uso degli acceleranti di vulcanizzazione secondo la rivendicazione 13 o 14, da soli o in combinazione con altri acceleranti di vulcanizzazione.
16. Uso degli acceleranti di vulcanizzazione secondo la rivendicazione 15, in combinazione con mercapto-benzotiazolo sulfenammidi.

17. Manufatti ottenuti dalla vulcanizzazione di gomme naturali
o sintetiche in presenza degli acceleranti di vulcanizza-
zione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 8.

Milano, 5 7 APR. 1994

LM.lm

il mandatario


(Marco GENNARI)

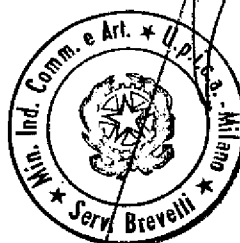
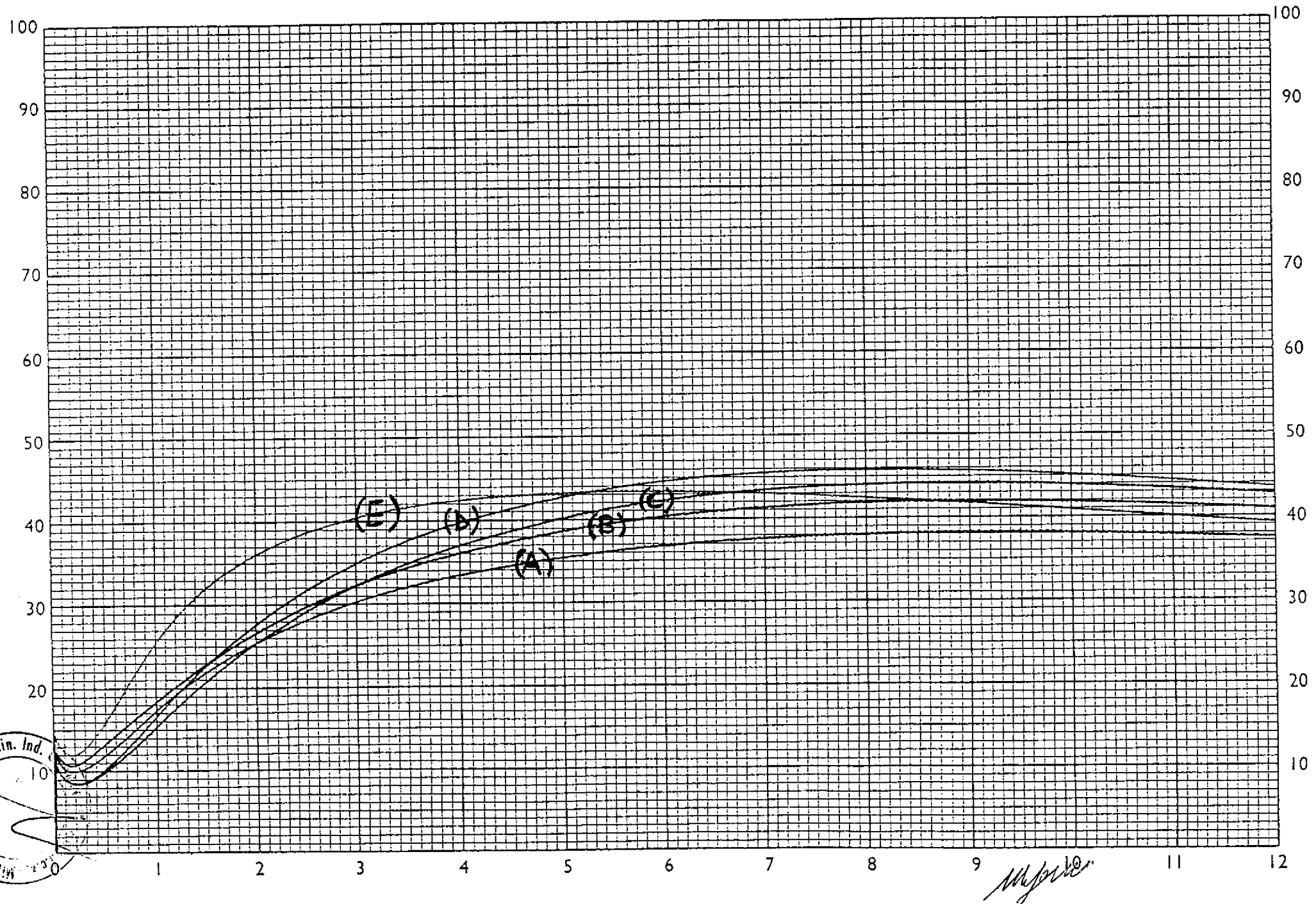
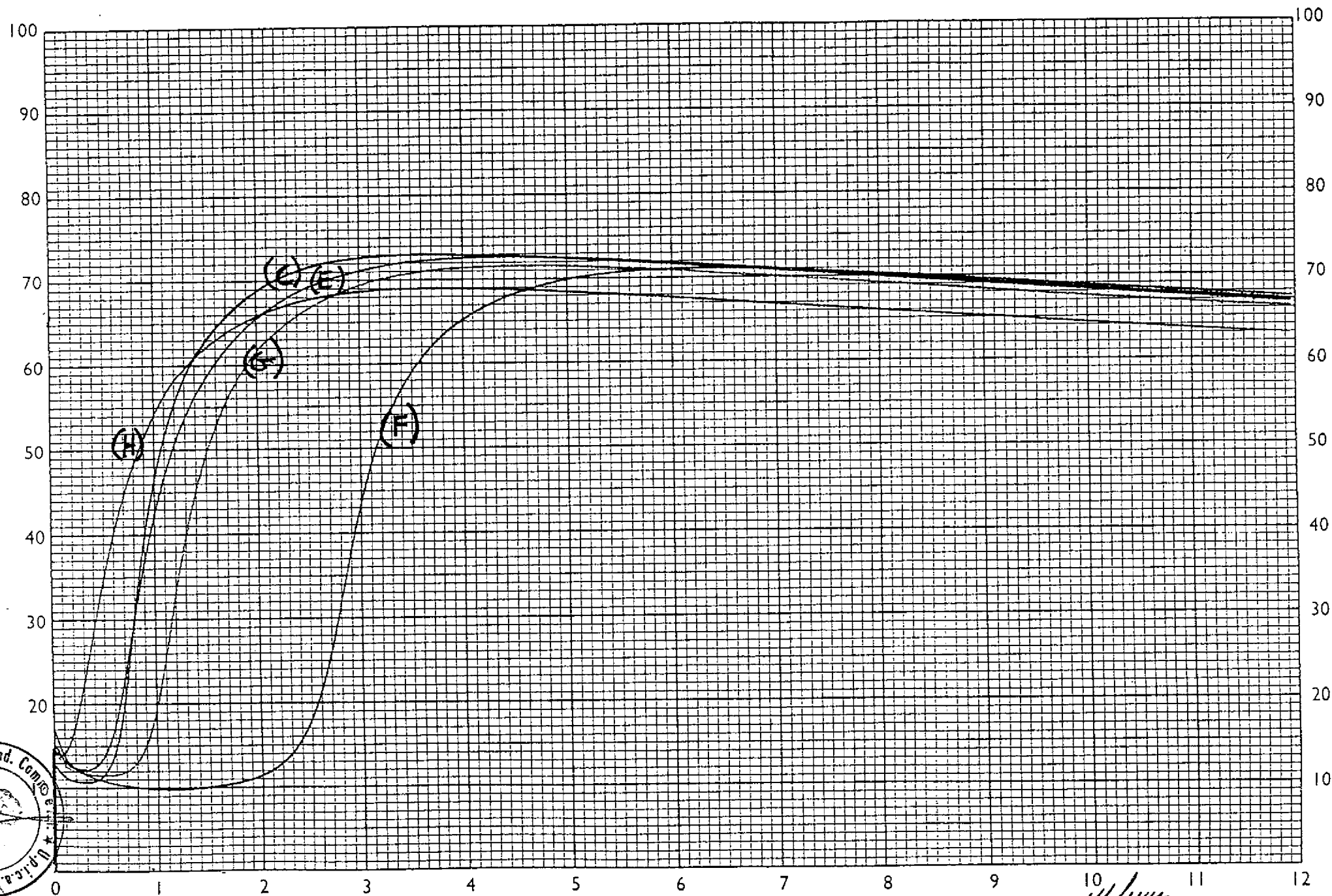


FIGURA 1 MI 94A000650

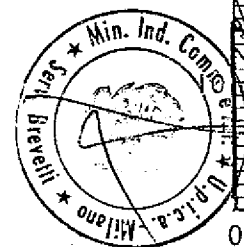


MI 94A000650

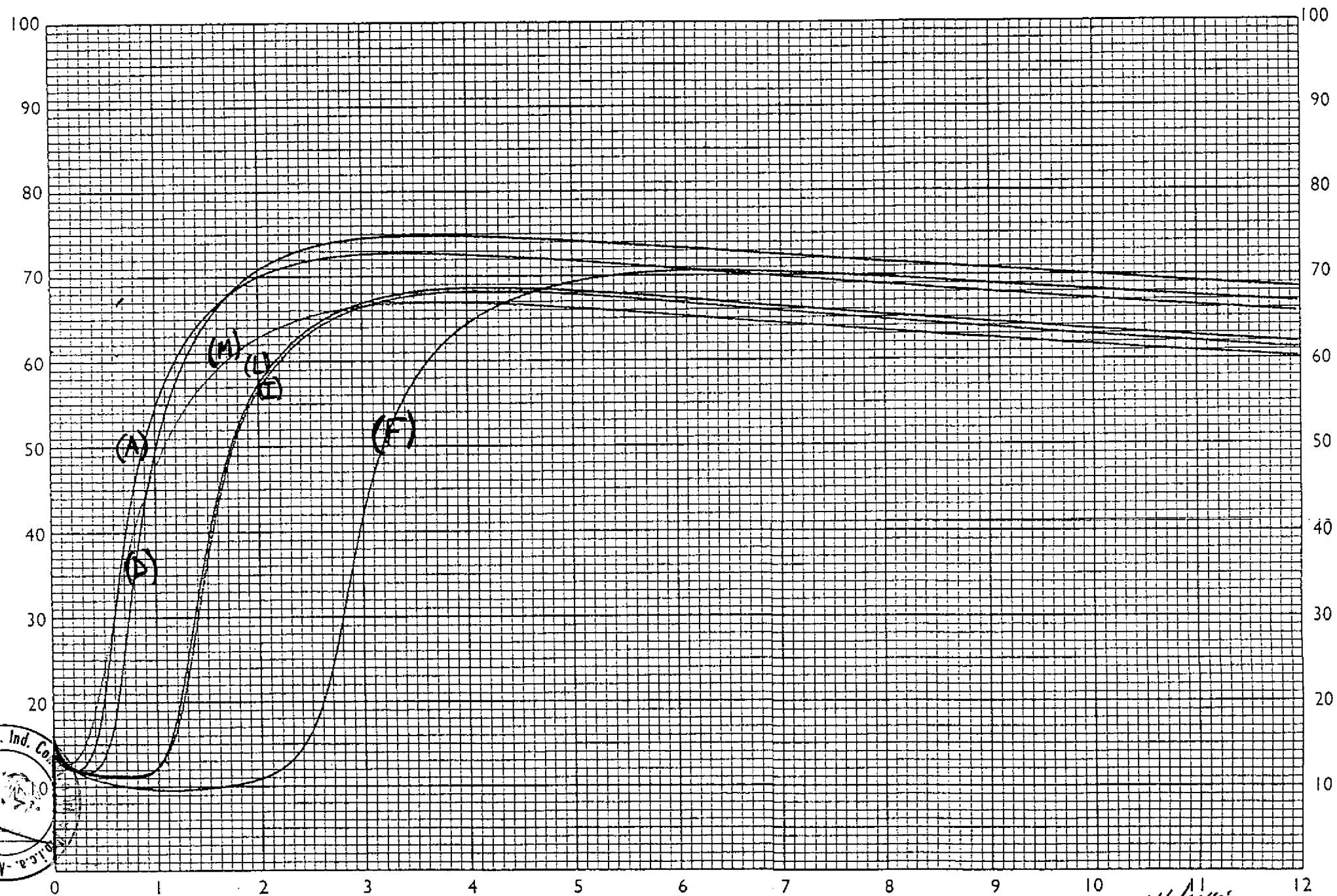
FIGURA 2



M. J. J.



MI 94A000650 FIGURA 3

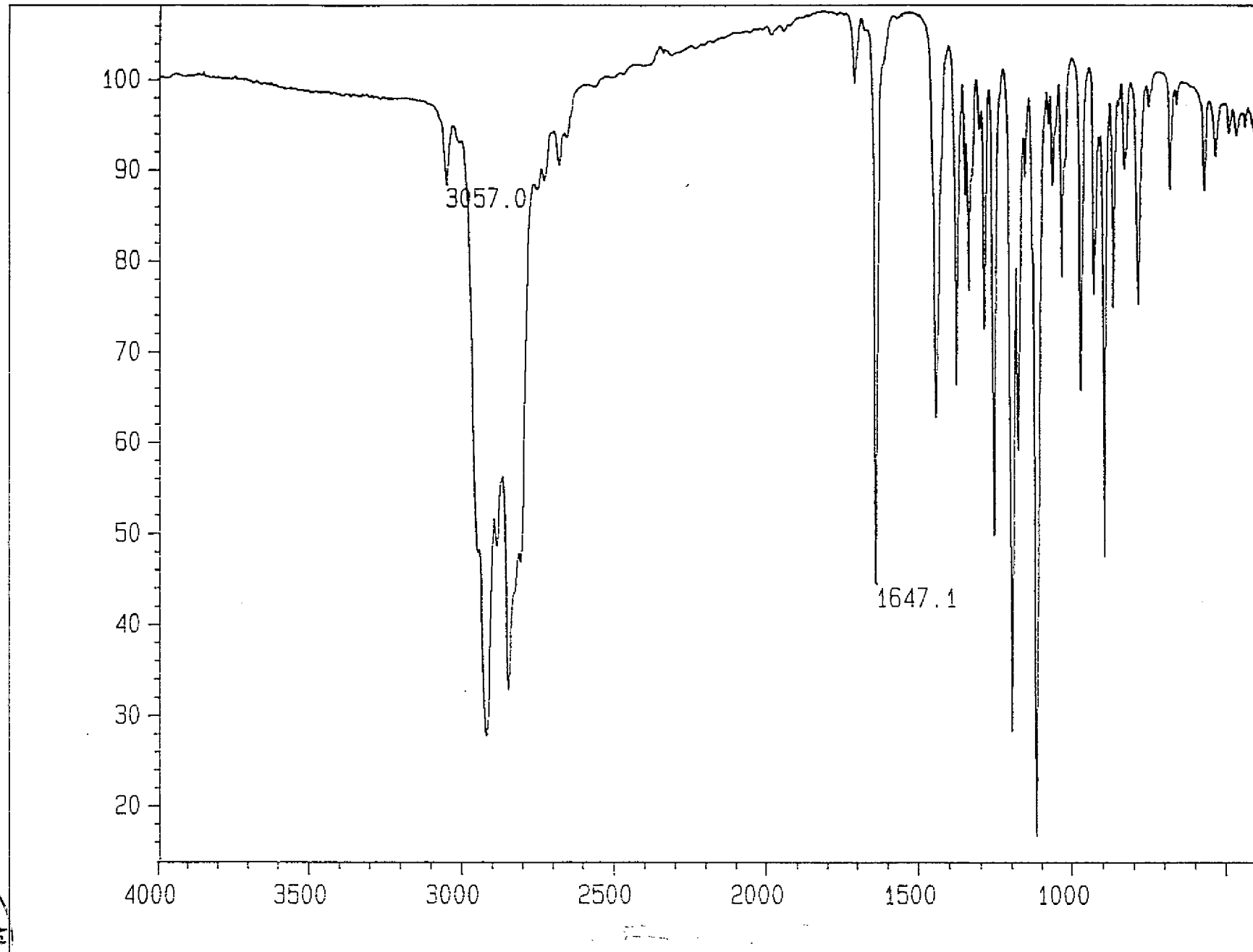


Handwritten signature



MI 94A000650

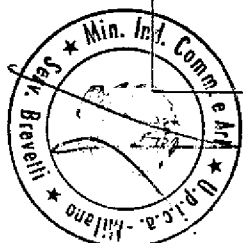
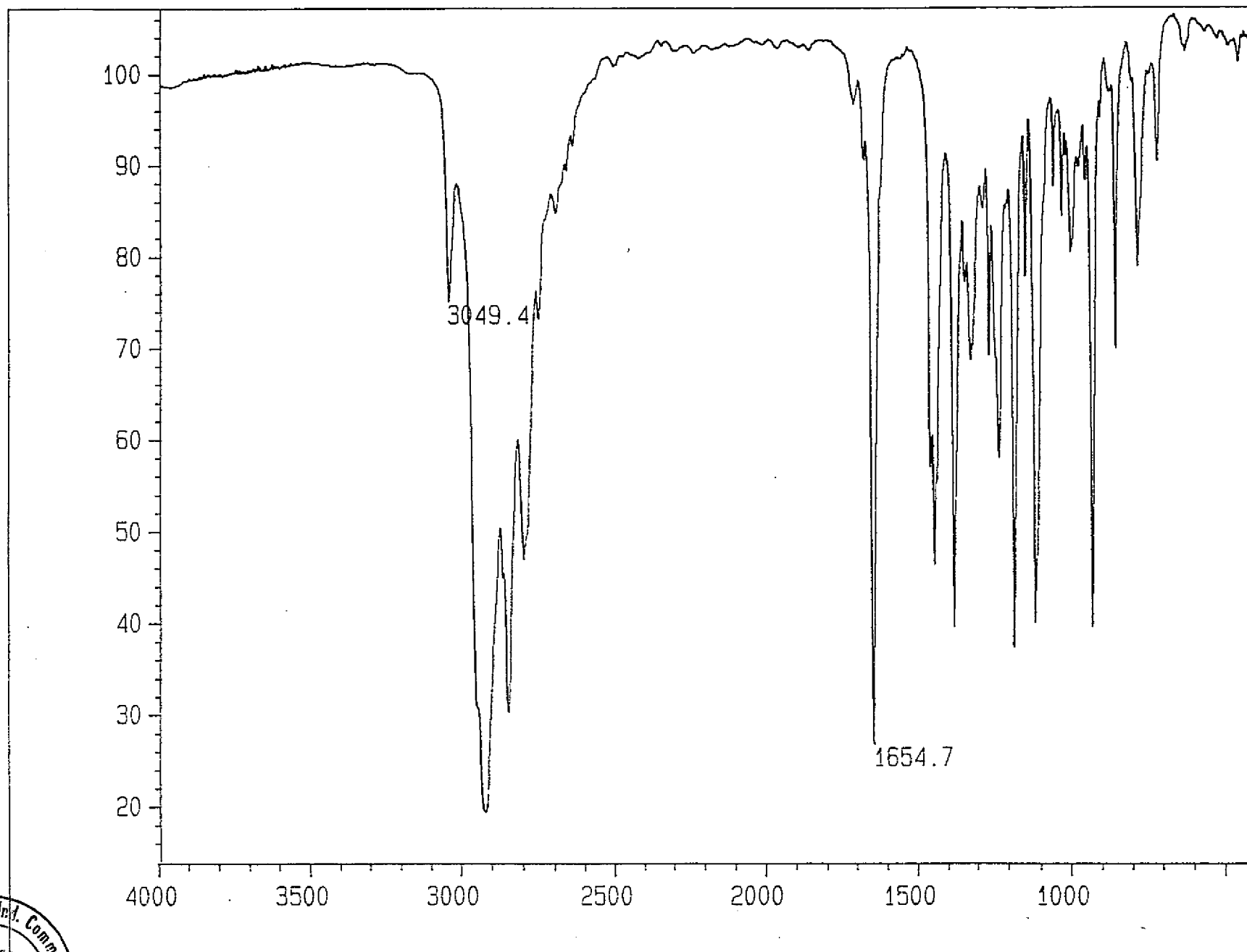
FIGURA 4



Handwritten signature

MI 94A000650

FIGURA 5



Handwritten signature or initials.