



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102008901672101
Data Deposito	28/10/2008
Data Pubblicazione	28/04/2010

Classifiche IPC

Titolo

USO DI POLIMERI TERMOPLASTICI FLUORURATI COME ADDITIVI PER POLIMERI IDROGENATI



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

SOLVAY SOLEXIS S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in
Milano, Via Turati 12.

MI 2008 A 001900

* * * * *

La presente invenzione si riferisce all'uso di polimeri comprendenti segmenti (per)fluoropolieterei come additivi per polimeri idrogenati per impartire loro buone proprietà superficiali, in particolare un basso coefficiente d'attrito.

Più in particolare la presente invenzione riguarda masterbatch comprendenti additivi, costituiti da polimeri termoplastici a blocchi comprendenti segmenti (per)fluoropolieterei e di catene non fluorurate e aventi almeno una temperatura di fusione (T_m) di almeno 25°C attribuibile alla fase non fluorurata, e resine idrogenate, le concentrazioni di additivo potendo essere anche molto elevate, dell'ordine del 50% in peso e anche superiori, utilizzando apparecchiature e procedure semplici.

E' noto nell'arte l'impiego di prodotti fluorurati per migliorare le caratteristiche superficiali dei polimeri idrogenati non fluorurati. Generalmente i prodotti fluorurati vengono applicati superficialmente sul manufatto finito. In alternativa i composti fluorurati vengono utilizzati come additivi da miscelare con i polimeri idrogenati per migliorarne sia le caratteristiche superficiali sia la processabilità. Questa seconda via è generalmente preferita in



quanto garantisce la permanenza dell'additivo fluorurato anche in condizioni d'uso severe. Infatti i coating potrebbero subire degradazione chimica o meccanica, ad esempio distacco dal substrato polimerico.

Il brevetto US 4.278.776 descrive l'impiego di poliammidi, ottenute per policondensazione di ammine bifunzionali con acidi bicarbossilici perfluoropolieterei, come additivi capaci di migliorare la scorrevolezza e il distacco dalla stampo di mescole di gomme fluorurate.

Il brevetto US 5.061.753 descrive perfluoropolieterei perfluorurati liquidi, opzionalmente contenenti bromo nel gruppo terminale, utili come additivi per gomme fluorurate vulcanizzabili per via perossidica, la quantità di additivo essendo compresa tra 0,5 e 1% in peso. Questi additivi migliorano la processabilità delle gomme fluorurate e il distacco dagli stampi.

I due brevetti citati non descrivono l'utilizzo di detti composti perfluoropolieterei come additivi per polimeri idrogenati in grado di ridurre il coefficiente d'attrito. Non si parla neanche di masterbatch dei composti perfluoropolieterei con resine idrogenate.

I brevetti US 5.143.963 e US 5.286.773 descrivono additivi fluorurati per polimeri termoplastici idrogenati capaci di conferire ai manufatti corrispondenti una tensione superficiale inferiore a quella del polimero termoplastico non



additivato, una più elevata idrofobicità, antiaderenza, un minore attrito e una superficie più liscia. Non viene menzionata la possibilità di preparare masterbatch con concentrazioni di additivo elevate, ad esempio dell'ordine del 50% in peso.

La domanda di brevetto WO 99/23.149 descrive la preparazione di manufatti resistenti al cigolio utilizzando quantità comprese tra 0,01% e 5% in peso di un additivo fluorurato in forma di olio, grasso o gomma, da miscelare con un polimero idrogenato, quale ad esempio poliuretani o resine termoplastiche o termoindurenti. Masterbatch con concentrazioni di additivo elevate, ad esempio dell'ordine del 50% in peso, non sono riportati.

La domanda di brevetto WO 99/23.148 descrive manufatti resistenti all'abrasione ottenuti da resine termoindurenti per additivazione di quantità comprese tra 0,01% e 1% in peso di uno degli additivi fluorurati descritti nella domanda di brevetto WO 99/23.149 sopra descritta. Questa domanda di brevetto non descrive masterbatch.

La domanda di brevetto WO 99/23.147 descrive polimeri lineari o reticolati con durezza Shore A da 10 a 90, modificati per aggiunta di additivi fluorurati in quantità compresa tra 1 e 10% in peso, per ottenere migliorata resistenza all'abrasione. Anche in questa domanda di brevetto non si descrivono masterbatch.

L'arte nota sopra riportata descrive additivi fluorurati come additivi di processo o per impartire migliorate proprietà superficiali al manufatto finale. La procedura di additivazione è complessa per la necessità di utilizzare dosatori speciali, ad esempio riscaldati, e mescolatori ad alta efficienza quali estrusori bivate. Con gli additivi fluorurati liquidi, grassi o gommosi dell'arte nota è possibile preparare masterbatch omogenei solo a basse concentrazioni di additivo, dell'ordine di 1-2% in peso. Questo è dovuto alla sostanziale immiscibilità dell'additivo (per)fluoropolietereo nei polimeri idrogenati. Utilizzando l'additivo a concentrazioni superiori si ottengono masterbatch non omogenei. Questi presentano lo svantaggio di portare all'ottenimento di manufatti che non hanno proprietà riproducibili.

In ogni caso nell'arte nota descritta non viene riportato né il coefficiente d'attrito dei polimeri additivati né la preparazione di masterbatch dell'additivo con polimeri idrogenati ad alto contenuto di additivo, superiore al 10% e fino al 50% o anche superiore.

E' anche noto che una delle proprietà desiderate nei polimeri termoplastici è un basso coefficiente d'attrito (CoF). Additivi fluorurati in grado di abbassare il CoF di polimeri idrogenati termoplastici e di permettere la preparazione di masterbatch anche ad elevate concentrazioni di additivo, maggiori del 20%, anche nell'ordine del 50% o superiori,

utilizzando processi di miscelazione semplici non sono descritti nell'arte nota sopra citata.

Era pertanto sentita l'esigenza di disporre di additivi fluorurati aventi la seguente combinazione di proprietà:

- capacità di impartire a polimeri idrogenati e ai manufatti da essi ottenuti un abbassamento del coefficiente d'attrito, preferibilmente maggiore del 25%, rispetto al polimero idrogenato tal quale e mantenere tale proprietà nel tempo;
- disponibilità in forma solida, granulare o pellets, e perciò dosabili con normali dosatori (tramogge), senza richiedere quindi l'utilizzo di dosatori particolari, ad esempio quelli per liquidi, eventualmente riscaldati, riducendo il fenomeno di eccessivo affioramento (exudation) tipico degli additivi liquidi fluorurati;
- facile compatibilità con polimeri idrogenati termoplastici in grado di dare masterbatch ad alte concentrazioni di additivo, preferibilmente maggiore del 10%, più preferibilmente maggiore del 20%, anche fino al 50% o superiore, utilizzando anche apparecchiature di miscelazione semplici;
- possibilità di avere una struttura chimica simile a quella del polimero idrogenato da additivare per garantire una migliorata compatibilità con il polimero idrogenato senza modificarne le proprietà di bulk;
- stabilità termica e temperatura di fusione simili a quelle



dei polimeri idrogenati da modificare, e comunque in un intervallo di temperature molto ampio, la temperatura di fusione variando preferibilmente da 25°C a temperature superiori a 300°C.

La Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente trovato una classe di additivi polimerici fluorurati termoplastici che permettono di risolvere il problema tecnico sopra descritto.

Costituisce un oggetto della presente invenzione l'uso di additivi polimerici termoplastici fluorurati per ridurre il coefficiente d'attrito di polimeri non fluorurati (idrogenati), gli additivi comprendenti segmenti (per)fluoropolieterei e segmenti di catene idrogenate non fluorurate, queste ultime avendo almeno una fase cristallina che fonde ad una temperatura di almeno 25°C, preferibilmente di almeno 50°C, gli additivi essendo ottenibili per reazione di policondensazione, poliaddizione a stadi o poliaddizione dei seguenti componenti:

- a) un (per)fluoropolietere avente due gruppi terminali funzionali in grado di dare reazioni di condensazione, addizione a stadi o addizione con co-reagenti idrogenati,
- b) un co-reagente idrogenato comprendente catene alchileniche, cicloalifatiche, aromatiche, avente gruppi terminali funzionali in grado di reagire con i gruppi funzionali del (per)fluoropolietere a) per dare polimeri aventi almeno

[Handwritten signature]

una fase cristallina idrogenata avente temperatura di fusione di almeno 25°C.

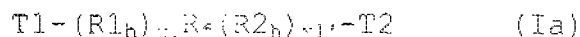
Come componente a) può essere usata una miscela di (per)fluoropolietteri con diversi gruppi funzionali. Preferibilmente i gruppi funzionali sono dello stesso tipo.

Nel componente b) le catene alchileniche, cicloalifatiche, aromatiche sono opzionalmente combinate fra loro, gli atomi di idrogeno potendo essere opzionalmente sostituiti da atomi di cloro e/o fluoro fino a circa il 30% in peso, preferibilmente fino al 20%. Opzionalmente dette catene contengono eteroatomi.

Come detto, il componente b), quando reagisce con il componente a), deve essere tale da portare alla formazione di almeno un blocco idrogenato con una temperatura di fusione uguale o maggiore di 25°C. Questo porta all'ottenimento di un polimero solido a temperatura ambiente, in genere di circa 25°C.

L'additivo preferibilmente non comprende segmenti idrogenati polimerici.

Il (per)fluoropoliettere a) ha preferibilmente formula



in cui

- x_1 e x_2 , uguali o diversi tra loro, sono numeri interi 0 o 1;
- R è una catena (per)fluoropolietterea comprendente una o



più unità (per)fluoroossialchileniche;

- $R1_n$, $R2_n$, uguali o diversi tra loro, rappresentano un radicale cicloalifatico da 3 a 20 atomi di carbonio, eventualmente sostituito; oppure un radicale alchilenico da 1 a 20 atomi di carbonio, lineare o ramificato; detti radicali contenenti opzionalmente uno o più eteroatomi, preferibilmente O, N, S; oppure uno o due gruppi aromatici, opzionalmente sostituiti, eventualmente condensati, eventualmente legati ai radicali alchilenici descritti sopra;
- $T1$, $T2$ sono gruppi funzionali in grado di dare reazioni di condensazione o addizione, o addizione a stadi, con il componente b). Preferibilmente $T1$ e $T2$ sono uguali tra loro; più preferibilmente sono scelti tra $-OH$, $-COOH$, $-COOR$, $-NH_2$, $-NCO$, $-CN$, $-CHO$, $-CH=CH_2$, $-SH$, epossido.

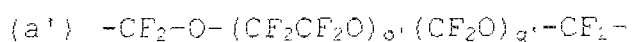
R_f comprende una o più delle seguenti unità, distribuite statisticamente lungo la catena, scelte tra: (C_3F_8O) ; (CF_2O) in cui Y è F oppure CF_3 ; (C_2F_4O) ; $(CF_2(CF_2)_xCF_2O)$ dove x è un intero uguale a 1 o 2; $(CR_4R_5CF_2CF_2O)$ in cui R_4 e R_5 , uguali o diversi, sono scelti tra H, Cl, (per)fluoroalchile avente, ad esempio, da 1 a 4 atomi di carbonio.

R_f ha preferibilmente peso molecolare medio numerico compreso fra 500 e 10.000, più preferibilmente 900-3.000.

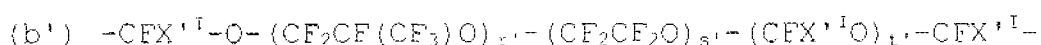
Preferibilmente i (per)fluoropolietteri a) comprendono



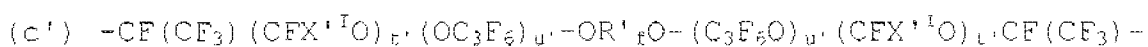
strutture scelte tra le seguenti:



dove p' e q' sono numeri interi tali che il peso molecolare medio numerico sia compreso nell'intervallo sopra indicato, q' potendo anche essere uguale a 0; quando p' è diverso da zero, il rapporto q'/p' è compreso tra 0,2 e 2;



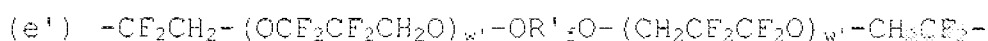
dove X'^{I} è $-\text{F}$ o $-\text{CF}_3$; r' , s' e t' sono numeri tali che $(r' + s')$ sia compreso tra 1 e 50, il rapporto $t'/(r' + s')$ sia compreso tra 0,01 e 0,05, essendo $(r' + s')$ diverso da zero, il peso molecolare medio numerico è compreso nell'intervallo sopra indicato;



dove R'_{f} è un perfluoroalchilene C_1-C_8 ; $(u' + t')$ è un numero tale che il peso molecolare medio numerico è compreso nell'intervallo sopra indicato; t' potendo essere anche uguale a zero; X'^{I} è come sopra indicato;



dove v' è un numero tale che il peso molecolare medio numerico è compreso nell'intervallo sopra indicato, x' è un intero uguale a 1 o 2;



dove R'_{f} è un perfluoroalchilene C_1-C_8 ; w' è un numero tale che il peso molecolare medio numerico è compreso nell'intervallo sopra indicato.

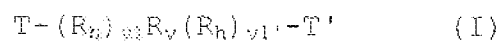


I (per)fluoropolietteri aventi struttura (a')-(e') sono prodotti noti e possono essere preparati a partire dai corrispondenti (per)fluoropoliossialchileni aventi terminali -COF. Si vedano, ad esempio, i brevetti GB 1.104.482, US 3.715.378, US 3.242.218, US 4.647.413, EP 148.482, US 4.523.039, EP 340.740,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

Come componente a) può essere usata una miscela di differenti (per)fluoropolietteri aventi formula (Ia).

Il componente a) può essere utilizzato in miscela con (per)fluoropolietteri (PFPE) monofunzionali. Questi hanno formula (Ia) in cui $x_1 = 0$ e T1 è F, C_1-C_3 perfluoroalchile. In genere la percentuale molare di monofunzionale nel componente a) può arrivare fino a circa il 30%, preferibilmente è inferiore al 10%. I (per)fluoropolietteri monofunzionali sono preparati secondo metodi noti, ad esempio per fotoossidazione di esafluoropropene secondo il procedimento descritto nel brevetto GB 1.104.482; oppure per telomerizzazione ionica di esafluoropropene epossido, si veda ad esempio il brevetto US 3.242.218; per fotoossidazione di miscele di C_3F_6 e C_2F_4 mediante i processi descritti nel brevetto US 3.665.041.

Il componente b) ha preferibilmente formula



in cui



- T e T', uguali o diversi, preferibilmente uguali, sono gruppi funzionali, preferibilmente scelti tra:
 - NHR₁ dove R₁ è H, C₁-C₅ alchile lineare o ramificato, benzile o fenile, opzionalmente sostituiti;
 - NCO, -OH, -COOR dove R è un radicale alchilico lineare o ramificato con un numero di atomi di carbonio da 1 a 5, anidride;
- R_n è una catena alchilenica C₁-C₂₀, lineare o ramificata, oppure cicloalifatica C₃-C₂₀, oppure un radicale aromatico, opzionalmente sostituiti;
- R_y è una catena cicloalifatica C₃-C₂₀, eventualmente sostituita, una catena alchilenica C₁-C₂₀, lineare o ramificata, uno o due gruppi aromatici, eventualmente sostituiti, eventualmente condensati, eventualmente legati a segmenti alchilenici contenenti un numero di atomi di carbonio compreso fra 1 e 12, eventualmente contenenti eteroatomi, preferibilmente O, N, S;
- y₁ e y₁', uguali o diversi, sono interi uguali a 0 o 1.

Il componente b) può essere formato da una miscela di composti di formula (I).

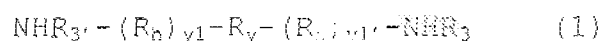
In miscela con il componente b) ci possono essere composti idrogenati non fluorurati aventi gruppi funzionali non reattivi con il componente a) ma capaci di reagire con quelli del componente b) e formare un composto in grado di reagire con il componente a).



Il componente b) può essere utilizzato in miscela con composti idrogenati non fluorurati monofunzionali. Questi ultimi possono avere, ad esempio, la struttura di formula (I) in cui T è uguale a H o alchile. In genere la percentuale molare di composti monofunzionali può arrivare fino a circa 30%, preferibilmente è inferiore a 10%.

Esempi del componente b) sono i seguenti:

(A) diammine di formula:



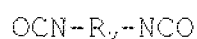
in cui y_1, y_1' sono interi uguali a 0 o 1;

R_3, R_3' , uguali o diversi, possono essere H, radicale alchilico $\text{C}_1\text{-C}_5$, lineare o ramificato;

R_h, R_y sono come sopra definiti.

Diammine preferite sono 1,12-diammino dodecano, p-xililendiammina, 1,4-fenilendiammina, 1,5-naftalendiammina, 1,2-bis(4-metossifenil)diamminoetano, 1,6-esametilendiammina.

(B) Isocianati di formula:

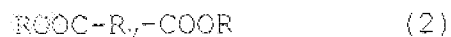


in cui R_y è come sopra definito nella formula (I).

Gli isocianati idrogenati bifunzionali preferiti sono metile difenildiisocianato (MDI), fenilendiisocianato, 1,5-naftalene diisocianato, bis-tolilendiisocianato, cicloesildiisocianato (CHDI), metilendicicloesilen diisocianato (H_{12}MDI), esametilendiisocianato (HDI).



(C) Esteri di formula:



in cui R e R_Y sono come definiti nella formula (I).

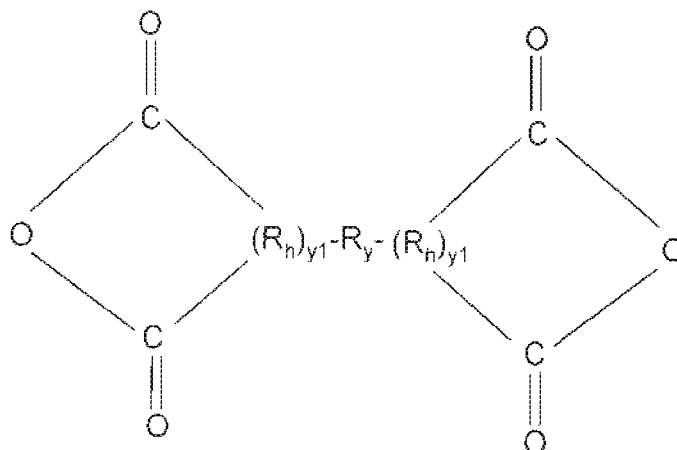
(D) Alcoli (dioli) di formula



in cui R_Y è come definito nella formula (I).

I dioli idrogenati preferiti sono 1,2-dodecandiolo, 1,2-tetradecandiolo, 1,2-ottandiolo, poli(1,4-butandiolo), 1,2-didrossinaftalene, 1,14-tetradecan diolo, 1,4-butan-diolo (BDO).

(E) Anidridi di formula



in cui R_n , R_Y , y_1 , y_1' sono come definiti in formula (I).

Anidridi preferite sono anidride piromellitica, anidride ftalica, ecc.

Ammine monofunzionali preferite sono octadecil ammina, N-metil octadecil ammina, dodecilammina, 1-ammino esadecano.

Un isocianato monofunzionale preferito è cicloesil isocianato.



Una temperatura di fusione di almeno 25°C di almeno una fase idrogenata dell'additivo è ottenibile utilizzando componenti b) che hanno un punto di fusione superiore a 25°C. In particolare sono preferiti i componenti b) che comprendono strutture costituite da:

- uno o più anelli aromatici o ciclici aventi sostituenti in posizione para;
- catene lineari alchileniche con almeno 12 atomi di carbonio;
- presenza di gruppi in grado di dare forti legami idrogeno, ad esempio ammidi e/o uretani.

Gli additivi della presente invenzione hanno generalmente un peso molecolare compreso tra 3.000 e 200.000, preferibilmente fra 5.000 e 50.000.

In generale la parte idrogenata nell'additivo è almeno 5% in peso, preferibilmente tra 10% e 50%, più preferibilmente tra 10% e 20%.

I processi per preparare l'additivo comprendono reazioni di policondensazione, poliaddizione a stadi o poliaddizione. Si veda, ad esempio, Journal Applied Polymer Science, 2003, Vol. 87, pagg. 2279-2294. In particolare, gli additivi sono ottenibili, ad esempio, con un processo che comprende le seguenti fasi:

- 1) reazione di condensazione o addizione fra i gruppi funzionali del (per)fluoropolietere (componente a)) con



quelli del co-reagente idrogenato (componente b)), ad una temperatura generalmente compresa fra 20° e 200°C, operando con un rapporto in equivalenti tra i gruppi funzionali reattivi dei composti a) e quelli del componente b) compreso tra 0,25 e 4;

- 2) allontanamento degli eventuali sottoprodotti di reazione, ad esempio acqua, alcoli e dei solventi, se presenti;
- 3) isolamento del prodotto ottenuto sotto forma di un polimero solido a temperatura ambiente di circa 25°C e avente una temperatura di fusione di almeno una fase cristallina idrogenata contenuta nel polimero di almeno 25°C.

Il componente a) può essere opzionalmente costituito da una miscela di differenti (per)fluoropolietteri. Il componente b) può essere opzionalmente costituito da una miscela di differenti composti b). La fase 1) può essere condotta opzionalmente in presenza di catalizzatori appartenenti, ad esempio, alla classe degli acidi o delle basi, organici ed inorganici, alla classe dei composti organometallici, oppure alla classe dei perossidi organici.

Si riportano, a titolo esemplificativo, esempi di preparazione di alcune classi di additivi.

Additivi poliuretanici

L'embodiment 1 è il seguente.

Si fa reagire un (per)fluoropolietere con terminali ossidrilici (componente a)) con un eccesso di diisocianato idrogenato (componente b)), ~~opzionalmente~~ in presenza di un catalizzatore metallico, ad esempio dibutilstagno dilaurato, (DBTDL).

Si lascia reagire ad una temperatura compresa fra 20° e 100°C fino a quando la titolazione dei gruppi isocianici residui mostra che tutti gruppi ossidrilici hanno reagito. Opzionalmente si aggiunge un chain-extender, preferibilmente un componente d) sopra menzionato, quale ad esempio butanodiol, idrochinone etossilato (HQE).

Si lascia reagire fino a che la massa diventa un liquido molto viscoso, preferibilmente avente viscosità >20.000 cPs a temperatura ambiente. Si scarica il prodotto ottenuto in uno stampo per completare la polimerizzazione in pressa ad una temperatura generalmente compresa fra 90° e 150°C, per un tempo dell'ordine di alcune ore. Si ottiene un polimero termoplastico fluorurato con temperatura di fusione che dipende dalla struttura chimica dei componenti a) e b) utilizzati e dal loro rapporto in equivalenti.

Un processo alternativo per preparare additivi poliuretani comprende la reazione di un macromero non fluorurato contenente gruppi ossidrilici, ad esempio politetrametilenglicole diolo (PTMEG), policaprolattone diolo (PCL), con un eccesso di diisocianato idrogenato, eventualmente in presenza



di catalizzatori metallici, ad esempio dibutilstagno dilaurato (DBTDL).

Si lascia reagire ad una temperatura generalmente compresa fra 20° e 100°C fino a quando la titolazione dei gruppi isocianici residui mostra che tutti i gruppi ossidrilici hanno reagito. Quindi si aggiunge il componente bifunzionale a) con funzionalità ossidrilica. In seguito si opera come indicato nell'embodiment 1.

Additivi poliammidici

Si fa reagire una diammina non fluorurata (componente b)) con un (per)fluoropolietere a funzionalità esterea o carbossilica (componente a)), in quantità in equivalenti di gruppi amminici uguale a quella dei gruppi funzionali del componente b) o in eccesso, ad una temperatura preferibilmente compresa tra 40° e 200°C, preferibilmente per un tempo compreso fra alcuni minuti e qualche ora. Si allontanano i sottoprodotti volatili di reazione. Il prodotto viene scaricato in uno stampo e stampato ad una temperatura che dipende dai reagenti utilizzati e dai relativi rapporti. In genere la temperatura è compresa fra 50° e 250°C.

Additivi poliammido-immidi

Si fa reagire una diammina (componente a)) con il componente b) a funzionalità estera o carbossilica in difetto rispetto al componente a).

Si lascia reagire ad una temperatura preferibilmente



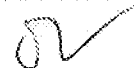
compresa tra 40° e 200°C, preferibilmente allontanando i sottoprodotti volatili di reazione, fino a quando all'analisi IR non viene più evidenziata la banda di assorbimento a 1.790-1.800 cm⁻¹ dei gruppi esterei/carbossilici del componente a). Si aggiunge un'anidride idrogenata non fluorurata (componente b)) in quantità pari ai gruppi amminici residui. Si lascia reagire ad una temperatura preferibilmente compresa fra i 100° ed i 300°C per un tempo preferibilmente compreso tra alcuni minuti e qualche ora. Il polimero viene scaricato in uno stampo e si procede come per gli additivi poliammidici.

Additivi poliimmidici

Si fa reagire un'anidride idrogenata non fluorurata bifunzionale (componente b)) con un (per)fluoropolietere a funzionalità amminica (componente a)), a una temperatura preferibilmente compresa tra 40°C e 200°C, per un tempo preferibilmente da alcuni minuti a qualche ora, allontanando i sottoprodotti volatili di reazione. Il polimero viene scaricato in uno stampo e si procede come indicato nella sintesi degli additivi poliammidici.

Additivi poliesteri

Si fa reagire un composto bicarbossilico/diestere idrogenato non fluorurato con un diolo idrogenato in modo che le moli di quest'ultimo siano in difetto rispetto a quelle del diacido/diestere. Si opera ad una temperatura preferibilmente compresa tra 100° e 200°C, fino a quando i gruppi ossidrilici



del diolo idrogenato non siano più rilevabili all'analisi $^1\text{H-NMR}$, preferibilmente in presenza di un catalizzatore metallico, allontanando i sottoprodotti di reazione. Si addiziona quindi il (per)fluoropolietere a funzionalità alcolica (componente a)) e si fa reagire ad una temperatura preferibilmente compresa tra 150° e 200°C fino a quando all'analisi $^1\text{H-NMR}$ non siano più determinabili i gruppi estere o i gruppi acidi. Il polimero viene scaricato in uno stampo e si procede come descritto per gli additivi poliammidici.

La Richiedente ha inaspettatamente e sorprendentemente trovato che gli additivi termoplastici della presente invenzione sono in grado di impartire a resine idrogenate bassi coefficienti d'attrito. Il coefficiente d'attrito è generalmente dell'ordine di circa il 25% rispetto a quello del polimero idrogenato non additivato. Questa riduzione si mantiene nel tempo.

Gli additivi dell'invenzione presentano in misura minore il fenomeno di migrazione o affioramento tipico degli additivi fluorurati e liquidi a temperatura ambiente, mostrano una bassissima tensione di vapore. Questo rappresenta un vantaggio rispetto agli additivi non polimerici noti nell'arte in quanto alle temperature di lavorazione e di utilizzo le perdite in peso di additivo sono inferiori.

E' stato anche inaspettatamente e sorprendentemente trovato che gli additivi della presente invenzione permettono



di ottenere masterbatch omogenei con resine idrogenate anche ad elevate concentrazioni di additivo, dell'ordine del 50% in peso e anche superiori.

Costituisce pertanto un ulteriore oggetto della presente invenzione masterbatch di resine idrogenate con gli additivi fluorurati termoplastici dell'invenzione.

Le resine idrogenate del masterbatch sono polimeri idrogenati (non fluorurati) termoplastici. Preferibilmente sono polimeri ottenuti per poliaddizione quali poliolefine, ad esempio polietilene, polipropilene; polimeri ottenuti per poliaddizione a stadi come i poliuretani; polimeri ottenuti per policondensazione quali poliesteri, poliammidi, poliammidoimmidi, poliimmidi, ecc. Come poliammidi si possono citare, ad esempio, PA6, PA66, PA12; come poliesteri si menzionano, ad esempio, polietilentereftalato (PET), polibutilentereftalato (PBT).

La quantità di additivo termoplastico nel masterbatch è compresa tra 0,5% e 50% in peso, o superiore. Preferibilmente l'additivo è maggiore o uguale al 5% in peso, più preferibilmente al 10%, ancora più preferibilmente al 20%, perfino più preferibilmente al 30%.

I masterbatch possono opzionalmente contenere altri componenti fluorurati quali oli, gomme o grassi. Si vedano su questo argomento i brevetti US 5.143.963, US 5.286.773. Preferibilmente si aggiungono oli (per)fluoropolieterei con



terminali perfluoroalchilici o funzionali (reattivi).

Esempi di composizioni di masterbatch (% in peso) sono:

additivo termoplastico	5%-50%
polimero idrogenato	50%-95%
composti fluorurati	
(olio e/o grasso e/o gomma)	0%-10%, pref. 0%-5%

la somma dei componenti del masterbatch essendo uguale a 100% in peso.

Nella preparazione dei masterbatch l'additivo utilizzato deve essere tale da avere una temperatura di fusione inferiore alla temperatura del processo utilizzato per la preparazione del masterbatch.

I masterbatch sono ottenibili anche con metodi ed apparecchiature semplici. E' possibile utilizzare, ad esempio, estrusori monovite in cui si alimenta nella tramoggia il polimero idrogenato additivato, in forma di polvere, pellets, granuli, opzionalmente in presenza composti fluorurati (oli e/o grassi e/o gomme). Si estrude secondo tecniche note. E' possibile alimentare l'estrusore monovite introducendo separatamente, in due tramogge distinte, il polimero idrogenato e l'additivo termoplastico fluorurato dell'invenzione, opzionalmente in presenza dei composti fluorurati indicati sopra.

Invece dell'estrusore monovite è possibile utilizzare una cella mescolatrice, ad esempio tipo Brabender, in cui



l'additivo fluorurato termoplastico viene mescolato con il polimero idrogenato, opzionalmente in presenza dei composti fluorurati sopra indicati.

Come detto, gli additivi termoplastici fluorurati dell'invenzione permettono di preparare masterbatch anche ad elevate concentrazioni di additivo, dell'ordine di 50% o superiori. Dal punto di vista industriale questo porta ai seguenti vantaggi:

- forte riduzione dei volumi di masterbatch da preparare, stoccare e movimentare, con notevole riduzione dei costi complessivi di lavorazione,
- riduzione della quantità di polimero idrogenato da utilizzare nella preparazione del masterbatch.

Pertanto nel polimero modificato finale, a parità di quantità di fluoro introdotta, si riducono gli eventuali effetti negativi legati alla presenza di due diverse strutture polimeriche idrogenate, il polimero idrogenato (polimero ospite) e il polimero idrogenato del masterbatch.

Un altro vantaggio degli additivi della presente invenzione è la possibilità di preparare un notevole numero di differenti masterbatch in funzione della parte idrogenata dell'additivo termoplastico. Quest'ultima può essere scelta in modo da avere la stessa struttura chimica del polimero idrogenato del masterbatch. Questo permette di ottenere



polimeri idrogenati modificati aventi un unico backbone idrogenato. Conseguentemente non si hanno indesiderate ed incontrollate variazioni delle proprietà di bulk e superficiali del manufatto finale. Questo rappresenta un notevole vantaggio industriale.

Un ulteriore vantaggio degli additivi termoplastici dell'invenzione è di permettere la preparazione di masterbatch aggiungendo l'additivo fluorurato al polimero idrogenato con metodi semplici, ad esempio mediante l'uso di estrusori monovite, senza richiedere l'uso di particolari dosatori o miscelatori. Ciò risulta vantaggioso in quanto permette una significativa diminuzione dei costi rispetto ai più complessi estrusori bivate.

I masterbatch dell'invenzione sono macroscopicamente omogenei. Ciò permette di ottenere manufatti omogenei.

Costituiscono un ulteriore oggetto della presente invenzione i materiali polimerici e manufatti ottenibili dai masterbatch dell'invenzione.

La quantità di additivo nei polimeri idrogenati (polimero ospite + polimero del masterbatch) è in genere compresa tra 0,1% e 10% in peso, preferibilmente tra 0,5% e 5%, più preferibilmente tra 1% e 2%.

Come detto, i materiali polimerici e i manufatti sono ottenibili mediante aggiunta del masterbatch ai polimeri idrogenati e successiva lavorazione mediante tecniche note, ad



esempio stampaggio a iniezione, a compressione.

I manufatti comprendenti gli additivi della presente invenzione presentano un basso coefficiente d'attrito, in particolare inferiore rispetto ai polimeri non additivati.

Gli additivi della presente invenzione sono anche capaci di impartire al polimero idrogenato ospite e al manufatto proprietà di idro- e oleo-repellenza.

Seguono alcuni esempi illustrativi ma non limitativi dell'invenzione.

ESEMPI

CARATTERIZZAZIONE

Peso equivalente amminico

Si determina per titolazione potenziometrica, sciogliendo circa 5 g di polimero in una soluzione 9:1 (v/v) H-GALDEN Grado A: metanolo e titolando con una soluzione alcolica di HCl 0,1N.

Temperatura di fusione

Si determina mediante calorimetria. Le transizioni termiche (T_m) sono state determinate con uno strumento Perkin Elmer[®] DSC usando tre riscaldamenti successivi con rampa da -170°C a $+250^{\circ}\text{C}$ alla velocità di $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. All'inizio e dopo ogni fase di riscaldamento si raffredda l'apparecchiatura con un gradiente di $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Angolo di contatto statico

Viene determinato con il metodo della goccia sessile



mediante strumento Kruss[®] G23 a temperatura ambiente vs esadecano ed acqua. La misura dell'angolo viene determinato su una fotografia presa dopo 30 secondi di contatto della goccia con la superficie.

Maggiore è l'angolo di contatto, maggiore è la repellenza rispetto al liquido utilizzato.

Coefficiente di attrito (CoF)

Viene determinato a 23°C secondo la norma ASTM D1894, utilizzando come superficie di contatto un piano quadrato d'acciaio avente un'area di 625 mm², con forza applicata di 11,79N e una velocità di trascinamento di 100 mm/min.

Minore è il CoF, minore è l'attrito della superficie.

Peso molecolare e struttura degli additivi

Vengono entrambi determinati mediante NMR, sia ¹H-NMR che ¹⁹F-NMR. Queste analisi vengono effettuate utilizzando uno strumento INOVA[®] 400 seguendo la procedura descritta in "Macromolecules" 1995, Vol. 28, 7271-7275 Turri, Barchiesi, Levi.

Titolo -NCO

Viene determinato secondo la norma ASTM D-2572, utilizzando THF e acido cloridrico disciolto in isopropanolo.

Numero d'acido

Viene determinato con il metodo ASTM D-1639. Il numero di acido è espresso come mg KOH/g poliestere.

Gruppi estere convertiti

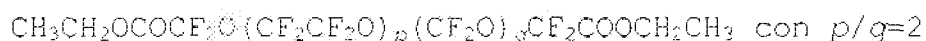
Vengono determinati mediante analisi IR alla banda di assorbimento a 1.792 cm^{-1} del gruppo estere.

ESEMPI DI PREPARAZIONE DELL'ADDITIVO

Esempio 1

Preparazione di un additivo poliammidico facendo reagire una diammina alifatica C_{12} e PVDF diestere

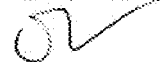
25,08 g (0,125 moli) di 1,12-diamminododecano e 187,5 g (0,125 moli) di diestere perfluoropolietere avente peso molecolare medio numerico 1.500 di formula:



sono alimentati in un reattore per policondensazione da 500 ml munito di agitatore.

La miscela di reazione viene scaldata in atmosfera di azoto per 4 ore a 90°C , distillando l'etanolo prodotto dalla reazione. Il reattore viene quindi collegato ad una pompa da vuoto (1 mm Hg) e scaldato a 100°C per 4 ore. Alla fine viene ripristinata la pressione iniziale mediante introduzione di azoto e scaricato il prodotto viene scaricato a caldo.

Nello spettro di assorbimento IR del polimero ottenuto non è presente la banda di assorbimento a 1.792 cm^{-1} del gruppo $-\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$. Questo conferma che tutti i gruppi esterei del perfluoropolietere sono stati convertiti in gruppi ammidici (banda di assorbimento all'IR a 1.710 cm^{-1}). L'analisi ^{19}F NMR e ^1H NMR conferma la struttura poliammidica del



polimero ottenuto.

Mediante analisi calorimetrica viene determinata una transizione del primo ordine (temperatura di fusione) a 25°C.

Esempio 2

Preparazione di un additivo poliammidico facendo reagire una diammina alifatica C₁₂ con PFPE diestere e con stearilammina

Si ripete l'esempio 1 ma utilizzando 13,73 g (0,069 moli) di 1,12-diamminododecano e 187 g (0,094 moli) di diestere α,ω -perfluoropolietereo come componente a), avente peso molecolare medio numerico 2.000.

Dopo che la miscela di reazione ha reagito per 4 ore a 90°C, distillando l'etanolo prodotto dalla reazione, vengono aggiunti 12,37 g (0,049 moli) di stearilammina. Si lascia reagire per altre 4 ore a 90°C. Quindi si opera come descritto nell'esempio 1.

Nello spettro IR del polimero ottenuto non è presente la banda di assorbimento a 1.792 cm⁻¹ del gruppo -CF₂COOCH₂CH₃, confermando che tutti i gruppi esterei del perfluoropolietere di partenza sono stati convertiti a gruppi ammidici.

Le analisi ¹⁹FNMR e ¹HNMR confermano la struttura poliammidica del polimero ottenuto.

Mediante analisi calorimetrica si determina un picco di fusione a 55°C.



Esempio 3

Preparazione di un additivo poliestere facendo reagire l'acido dodecandioico con 1,12-dodecandiolo e con PFPE diolo

28,75 g (0,125 moli) di acido dodecandioico e 16,63 g (0,082 moli) di 1,12-dodecandiolo sono stati alimentati in un reattore per policondensazione da 250 ml munito di agitatore. Si introducono nel reattore 0,8 g di FASCATTM 4100 come catalizzatore.

La miscela di reazione viene scaldata in flusso di azoto per 5 ore a 150°C allontanando per distillazione l'acqua di reazione che si forma. Quando l'analisi ¹H-NMR mostra che l'alcol idrogenato è stato completamente convertito a estere, vengono aggiunti 64,5 g (0,043 moli) di dialcol etossilato perfluoropolietere (PFPE diolo) con peso molecolare medio numerico di 1.500 e avente la seguente struttura:

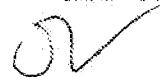


e avente $p/q=2$ $n=1,8$

Si lascia reagire per 23 ore a 170°C in flusso d'azoto per avere la conversione completa del dialcol etossilato perfluoropolietere ad estere. Il numero di acido è 5 mg KOH/g di polimero.

Le analisi ¹⁹F-NMR e ¹H-NMR confermano la struttura poliestere del polimero ottenuto.

Mediante analisi calorimetrica si determina la presenza di un picco di fusione a 57°C.



Esempio 4

Preparazione di un additivo a struttura poliammido-imide
facendo reagire una diammina C₆ con un PFPE diestere e con
anidride piromellitica

In un reattore per policondensazione da 250 ml munito di agitatore, vengono alimentati 8,66 g (0,075 moli) di 1,6-esametilendiammina e 100 g (0,067 moli) di diestere perfluoropolietereo uguale a quello dell'esempio 1.

Si scalda in atmosfera di azoto per 4 ore a 90°C distillando l'etanolo che si forma. Al termine delle 4 ore il reattore viene collegato ad una pompa da vuoto (1 mm Hg) e scaldato a 100°C per 4 ore. Quindi si ripristina la pressione iniziale mediante azoto.

Lo spettro IR del polimero poliammidico ottenuto non mostra la banda di assorbimento a 1.792 cm⁻¹ tipica dei gruppi -CF₂COOCH₂CH₃ a conferma che tutti i gruppi esteri del perfluoropolietere di partenza sono stati convertiti in gruppi ammidici. Il peso equivalente amminico è 6.750 g/eq.

Quindi si aggiungono 1,74 g (0,008 moli) di anidride piromellitica a 100°C e si lascia reagire per un'ora a 100°C. Si ottiene un polimero poliammidico recante gruppi acidi pendenti dal backbone. L'analisi ¹H-NMR e la titolazione diretta con n-butilammina confermano la presenza di gruppi acidi.

Si collega il reattore a ad una pompa da vuoto (1 mm Hg)



e si scalda a 150°C e si lascia reagire per 4 ore. Il polimero ottenuto mostra una struttura poliammido-immidica come mostrato dalle analisi ^{13}C NMR e ^1H NMR.

Mediante analisi calorimetrica si determina la presenza di un picco di fusione a 93°C.

Esempio 5

Preparazione di un additivo a struttura poliuretanica facendo reagire HDI con PFPE diolo e con 1,4-butandiolo

In un reattore da 250 ml munito di agitatore vengono alimentati 22,4 g (0,133 moli) di esametilendiisocianato (HDI) e 100 g (0,067 moli) di alcol perfluoropolietere (PFPE diolo) avente peso molecolare medio numerico 1.500 e con la seguente struttura:



e 0,007 g di dibutilstagno dilaurato (DBTDL) come catalizzatore.

Si scalda in atmosfera di azoto per 2 ore a 90°C. Si ottiene un polimero avente un contenuto residuo di gruppi -NCO di 2,27% in peso.

Quindi si aggiungono, sotto agitazione, 5,94 g (0,067 moli) di 1,4-butandiolo a 60°C. La reazione viene completata colando la massa di reazione in uno stampo a 90°C per 12 ore.

Nello spettro IR del polimero ottenuto è assente la banda di assorbimento a 2.262 cm^{-1} del gruppo -NCO, a conferma che tutti i gruppi -NCO di HDI sono stati convertiti a gruppi



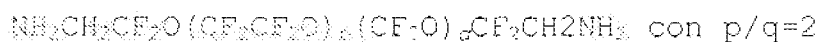
uretanici, che mostrano una banda di assorbimento a 1.723 cm^{-1} .

Le analisi ^{13}FMR e $^1\text{HNMR}$ confermano la struttura poliuretanica del polimero ottenuto. Mediante analisi calorimetrica si determina la presenza di un picco di fusione a 122°C .

Esempio 6

Preparazione di un additivo a struttura poliimmidica facendo reagire PFPE diammina con anidride piromellitica

In un reattore da 250 ml munito di agitatore, vengono alimentati 14,5 g (0,0067 moli) di anidride piromellitica e 100 g (0,067 moli) di diammina perfluoropolietere a peso molecolare medio numerico di 1.500 avente la seguente struttura:



Si scalda a 100°C per un'ora. L'analisi $^1\text{HNMR}$ e la titolazione dei gruppi acidi del polimero mostrano che il polimero poliimmidico ottenuto ha gruppi acidi pendenti dal backbone. Il reattore viene collegato al vuoto (1 mm Hg) e si scalda a 180°C per 4 ore.

Il polimero ottenuto ha struttura immidica come mostrato dalle analisi ^{13}FMR e $^1\text{HNMR}$.

Mediante analisi calorimetrica si determina la presenza di un picco di fusione a 95°C .



ESEMPI DI PREPARAZIONE DI MASTERBATCH E LORO USO

In Tabella 1 si riportano i risultati delle seguenti determinazioni effettuate sui polimeri stampati: angolo di contatto vs acqua e vs esadecano, e coefficiente d'attrito (CoF).

Esempio 7

Uso dell'additivo poliammidico dell'es. 1 per modificare di PA12

20 parti in peso dell'additivo dell'es. 1 vengono miscelate in una cella mescolatrice di tipo Brabender a 190°C per 20 minuti (15 rpm) con 80 parti peso di PA12.

Il masterbatch ottenuto, a temperatura ambiente, è un materiale plastico bianco ed omogeneo. Successivamente il masterbatch viene macinato in mulino a temperatura ambiente di 25°C.

Il masterbatch ottenuto viene poi utilizzato per additivare la poliammide idrogenata PA12 con 1% e 2% in peso, rispettivamente, dell'additivo dell'es. 1.

La miscelazione viene effettuata in una cella Brabender.

I polimeri additivati ottenuti sono stati stampati tra fogli di alluminio di 0,3 mm di spessore in una pressa a compressione a 230°C per 5 minuti.

Nelle stesse condizioni è stata stampata la PA 12 non additivata.

**Esempio 8**Uso dell'additivo polietere dell'es. 3 per modificare PET

Si ripete l'es. 7 ma utilizzando 30 parti in peso di additivo dell'es. 3, 70 parti peso di PET e una temperatura di cella di 250°C.

Il masterbatch ottenuto, a temperatura ambiente, appare come un materiale plastico bianco ed omogeneo che viene macinato in mulino a temperatura ambiente di 25°C.

Il masterbatch ottenuto è stato poi utilizzato per additivare il poliestere PET con 1% in peso dell'additivo dell'es. 3 operando come nell'es. 7.

Il polimero additivato ottenuto è stato stampato come nell'es. 7 ma impiegando una temperatura di 265°C.

Nelle stesse condizioni è stato stampato il PET non additivato.

Esempio 9Uso dell'additivo poliammidico dell'es. 1 per modificare PA 6,6

Si ripete l'es. 7 ma utilizzando 50 parti in peso dell'additivo dell'es. 1, che vengono miscelate in un estrusore monovite a 265°C e 50 rpm con 50 parti in peso di PA 6,6.

Il masterbatch ottenuto, a temperatura ambiente, appare come un materiale plastico bianco ed omogeneo.

Il masterbatch è stato poi utilizzato per additivare la

poliamide PA 6,6 con 1% in peso di additivo dell'es. 1 mediante estrusore monovite.

Il polimero additivato ottenuto è stato stampato come nell'es. 7.

Nelle stesse condizioni è stata stampata la PA 6,6 non additivata.

Esempio 10

Uso dell'additivo poliammidico dell'es. 2 per modificare PP

Si ripete l'es. 7 ma utilizzando per la preparazione del masterbatch 30 parti in peso dell'additivo dell'es. 1 e 70 parti peso di PP.

Il masterbatch ottenuto, a temperatura ambiente, appare come un materiale plastico bianco ed omogeneo, e viene poi macinato in mulino a temperatura ambiente.

Il masterbatch è stato poi utilizzato per additivare polipropilene PP con 1% in peso di additivo dell'es. 2, operando come nell'es. 7.

Il polimero ottenuto è stato stampato come nell'es. 7. Nelle stesse condizioni è stato stampato il PP non additivato.

Esempio 11

Uso dell'additivo poliuretano dell'es. 5 per modificare di un poliuretano idrogenato (HPU)

Si ripete l'es. 7 ma utilizzando per la preparazione del masterbatch 30 parti in peso dell'additivo dell'es. 5 e 70 parti peso di HPU (poliuretano a base PTMEG1000/BDO/HDI



1/1/2). La temperatura di cella è di 140°C.

Il masterbatch ottenuto, a temperatura ambiente, appare come un materiale plastico bianco ed omogeneo e viene macinato in mulino a temperatura ambiente.

Il masterbatch è stato poi utilizzato per additivare il poliuretano idrogenato HPU con 1% in peso di additivo dell'es. 5, operando come nell'es. 7. Il polimero ottenuto è stato stampato operando come nell'es. 7, ma utilizzando la temperatura di 120°C. Nelle stesse condizioni è stato stampato HPU non additivato.

Esempio 12

Uso dell'additivo poliammido-imide dell'es. 4 per modificare PP

Si ripete l'es. 7 ma utilizzando per la preparazione del masterbatch 30 parti in peso dell'additivo dell'es. 4 e 70 parti in peso di PP.

Il masterbatch, a temperatura ambiente, appare come un materiale plastico bianco ed omogeneo. Il masterbatch viene poi macinato in mulino a temperatura ambiente.

Il masterbatch è stato utilizzato per additivare polipropilene PP con 1% in peso di additivo dell'es. 4, operando come nell'es. 7.

Il polimero è stato stampato come nell'es. 7. Nelle stesse condizioni è stato stampato il PP non additivato.



Esempio 13

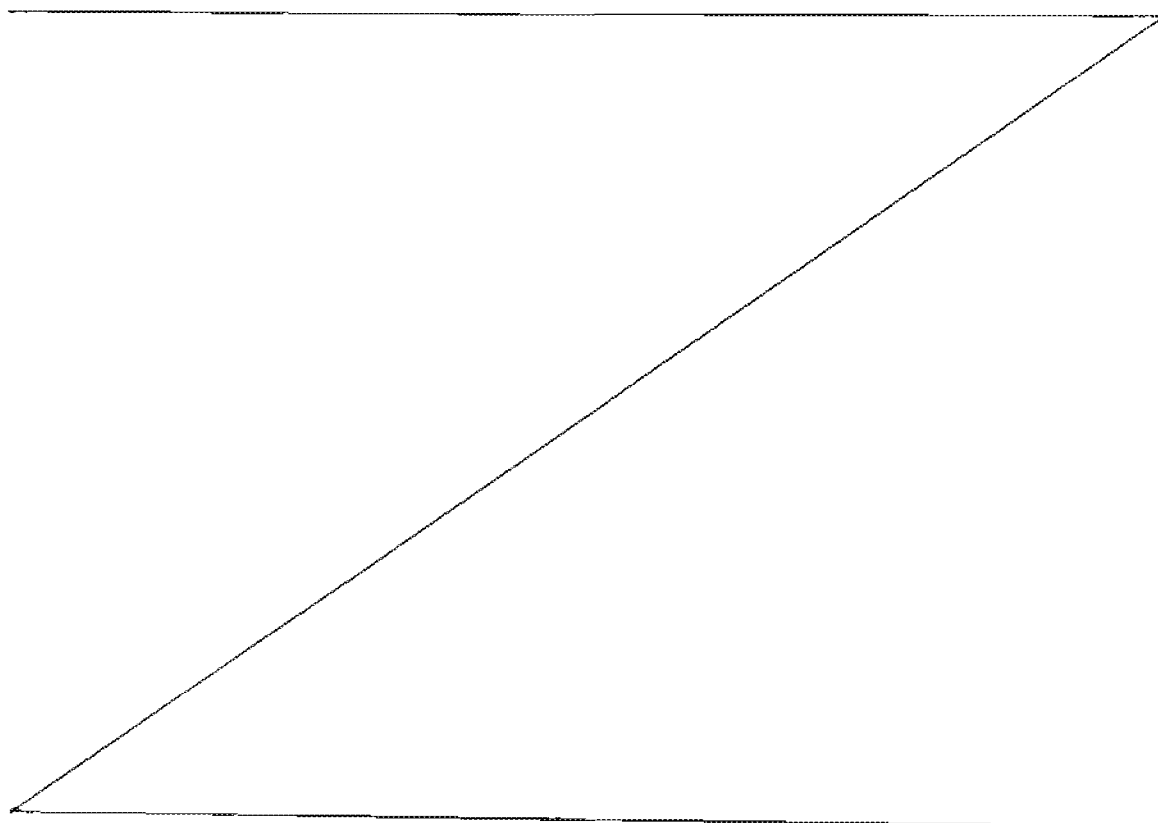
Uso dell'additivo polimmidico dell'es. 6 per modificare PP

Si ripete l'es. 7 ma utilizzando per la preparazione del masterbatch 15 parti in peso dell'additivo dell'es. 6 e 85 parti peso di PP.

Il masterbatch ottenuto, a temperatura ambiente, appare come un materiale plastico bianco ed omogeneo. Il masterbatch viene macinato in mulino a temperatura ambiente.

Il masterbatch viene poi utilizzato per additivare polipropilene PP con 1% in peso di additivo dell'es. 6, operando come nell'es. 7.

Il polimero ottenuto è stato stampato come nell'es. 7. Nelle stesse condizioni è stato stampato il PP non additivato.



di 14/1/71:

TABELLA 1

Esempio	Polimero idrogenato	Additivo	Additivo in masterbatch (% in peso)	Conc. additivo (% in peso)	CoF	Tm additivo (°C)	Angolo contatto vs acqua (°)	Angolo contatto vs esadecano (°)
7	PA12	-	-	-	0.26 ± 0.07	-	86 ± 2	Completo bagnamento
	PA12	Es. 1	20	1	0.33 ± 0.03	-	100 ± 3	47 ± 4
	PA12	Es. 1	-	2	0.27 ± 0.01	25	102 ± 5	43 ± 3
8	PE	-	-	-	0.30 ± 0.03	-	88 ± 2	Completo bagnamento
	PET	Es. 3	30	1	0.19 ± 0.02	57	113 ± 7	45 ± 3
9	PA6,6	-	-	-	0.30 ± 0.03	-	73 ± 2	Completo bagnamento
	PA6,6	Es. 1	50	1	0.22 ± 0.03	-	80 ± 3	36 ± 2
10	PP	-	-	-	0.27 ± 0.03	-	95 ± 2	Completo bagnamento
	PP	Es. 2	30	1	0.18 ± 0.02	-	110 ± 2	34 ± 2
11	PPU	-	-	-	0.60 ± 0.05	-	64 ± 5	40 ± 5
	PPU	Es. 5	1	1	0.35 ± 0.03	11	85 ± 5	54 ± 5
12	PP	Es. 4	30	1	0.18 ± 0.03	93	100 ± 2	36 ± 5
13	PP	Es. 6	15	1	0.18 ± 0.02	95	99 ± 2	32 ± 5

C.C.I.A.A. BREVETTI
28. OTT 2008
MILANO

SASA PATENTE



RIVENDICAZIONI

MI 2008 A 001900

1. Uso di additivi polimerici termoplastici fluorurati per ridurre il coefficiente d'attrito di polimeri non fluorurati, comprendenti segmenti (per)fluoropolieterei e segmenti di catene idrogenate non fluorurate, dette catene idrogenate non fluorurate avendo almeno una fase cristallina che fonde ad una temperatura di almeno 25°C, gli additivi essendo ottenibili per reazione di policondensazione, poliaddizione a stadi o poliaddizione dei seguenti componenti:

- a) un (per)fluoropolietere avente due gruppi terminali funzionali in grado di dare reazioni di condensazione o addizione con co-reagenti idrogenati;
- b) un co-reagente idrogenato contenente catene alchileniche, cicloalifatiche, aromatiche, e avente gruppi terminali funzionali in grado di reagire con i gruppi funzionali del (per)fluoropolietere a), per dare polimeri aventi almeno una fase cristallina idrogenata avente temperatura di fusione di almeno 25°C.

2. Uso secondo la rivendicazione 1, in cui l'additivo presenta almeno una fase cristallina che fonde ad una temperatura di almeno 50°C.

3. Uso secondo le rivendicazioni 1-2, in cui nel componente b) gli atomi di idrogeno delle catene alchileniche,

Handwritten signature

cicloalifatiche, aromatiche, sono sostituiti da atomi di cloro e/o fluoro fino a circa il 30% in peso, preferibilmente fino al 20%, opzionalmente dette catene contengono eteroatomi.

4. Uso secondo le rivendicazioni 1-3, in cui il (per)fluoropolietere a) ha formula



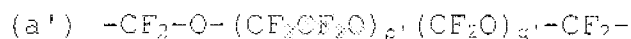
in cui

- x_1, x_2 , uguali o diversi tra loro, sono numeri interi 0 o 1;
- R_f è una catena (per)fluoropolieterea comprendente una o più unità (per)fluoroossialchileniche;
- $R1_n, R2_n$, uguali o diversi tra loro, rappresentano un radicale cicloalifatico da 3 a 20 atomi di carbonio, eventualmente sostituito, oppure un radicale alchilenico da 1 a 20 atomi di carbonio lineare o ramificato; detti radicali contenenti opzionalmente uno o più eteroatomi, preferibilmente O, N, S, uno o due gruppi aromatici, opzionalmente sostituiti, eventualmente condensati, eventualmente legati ai radicali alchilenici sopra definiti;
- $T1, T2$ sono gruppi funzionali in grado di dare reazioni di condensazione o addizione, o addizione a stadi con il componente b); preferibilmente $T1$ e $T2$ sono uguali tra loro, più preferibilmente scelti

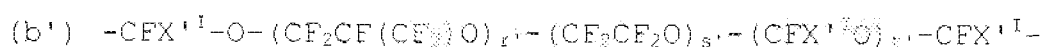


tra OH, COOH, COOR, NH₂, NCO, CN, C(O)H, -CH=CH₂,
-SH, epossido.

5. Uso secondo la rivendicazione 4, in cui R_f comprende una o più delle seguenti unità distribuite statisticamente lungo la catena scelte tra: (C₃F₆O); (CFYO) in cui Y é F oppure CF₃; (C₂F₄O); (CF₂(CF₂)_{x'}CF₂O) dove x' é un intero uguale a 1 o 2; (CR₄R₅CF₂CF₂O) in cui R₄ e R₅ uguali o diversi sono scelti tra H, Cl, (per)fluoroalchile da 1 a 4 atomi di carbonio.
6. Uso secondo la rivendicazione 5 in cui R_f ha un peso molecolare medio numerico compreso fra 500 e 10.000, preferibilmente tra 900 e 3.000.
7. Uso secondo le rivendicazioni 5-6, in cui i perfluoropolieterei a) comprendono strutture scelte tra:



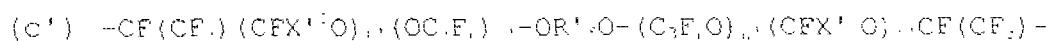
dove p' e q' sono numeri interi tali che il peso molecolare medio numerico sia compreso nell'intervallo sopra indicato, q' potendo anche essere uguale a 0; quando p' é diverso da 0, il rapporto q'/p' é compreso tra 0,2 e 2 ed il peso molecolare medio numerico é compreso nell'intervallo sopra indicato;



dove X'¹ é -F o -CF₃; r', s' e t' sono numeri tali che (r' + s') sia compreso tra 1 e 50, il rapporto



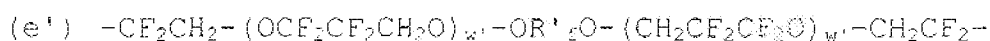
$t'/(r' + s')$ sia compreso tra 0,01 e 0,05, $(r' + s')$ essendo diverso da zero, ed il peso molecolare medio numerico è compreso nell'intervallo sopra indicato;



dove R'_z è un perfluoroalchilene $C_1\text{---}C_8$; $(u' + t')$ è un numero tale che il peso molecolare medio numerico è compreso nell'intervallo sopra indicato; t' potendo essere anche uguale a zero; X'^i è come sopra indicato;

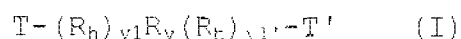


dove v' è un numero tale che il peso molecolare medio numerico è compreso nell'intervallo sopra indicato, x' è un intero uguale a 1 o 2;



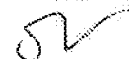
dove R'_z è un perfluoroalchilene $C_1\text{---}C_8$; w' è un numero tale che il peso molecolare medio numerico è compreso nell'intervallo sopra indicato.

8. Uso secondo le rivendicazioni 1-7, in cui il componente b) ha formula



in cui

- T , T' , uguali o diversi, preferibilmente uguali, sono gruppi funzionali, preferibilmente scelti tra:
- NHR_1 dove R_1 è H , $C_1\text{---}C_5$ alchile lineare o ramificato; benzile o fenile, opzionalmente



sostituiti,

- NCO, -OH, -COOR dove R è un radicale alchilico lineare o ramificato con un numero di atomi di carbonio da 1 a 5, anidride,
 - R_h è una catena alchilenica C_1-C_{20} , lineare o ramificata, oppure cicloalifatica C_3-C_{20} , oppure un gruppo aromatico, opzionalmente sostituito;
 - R_y è una catena cicloalifatica C_3-C_{20} , eventualmente sostituita, una catena alchilenica C_1-C_{20} , lineare o ramificata, uno o due gruppi aromatici, eventualmente sostituiti, eventualmente condensati, eventualmente legati a segmenti alchilenici contenenti un numero di atomi di carbonio compreso fra 1 e 12, eventualmente contenente eteroatomi, preferibilmente O, N, S;
 - y_1, y_1' , uguali o diversi tra loro, sono interi uguali a 0 oppure 1.
9. Uso secondo la rivendicazione 8, in cui il componente b) è scelto tra i seguenti composti:

(A) ammine di formula $NHR_3-(R_h)_{y_1}-R_y-(R_h)_{y_1'}-NHR_3$ (1)

in cui y_1 e y_1' sono interi uguali a 0 o 1,

R_3, R_3' , uguali o diversi, sono H, radicale alchilico C_1-C_5 lineare o ramificato,

R_h e R_y sono come sopra definiti;

(B) isocianati di formula $OCN-R_y-NCO$



in cui R_y è come definito in formula (I),

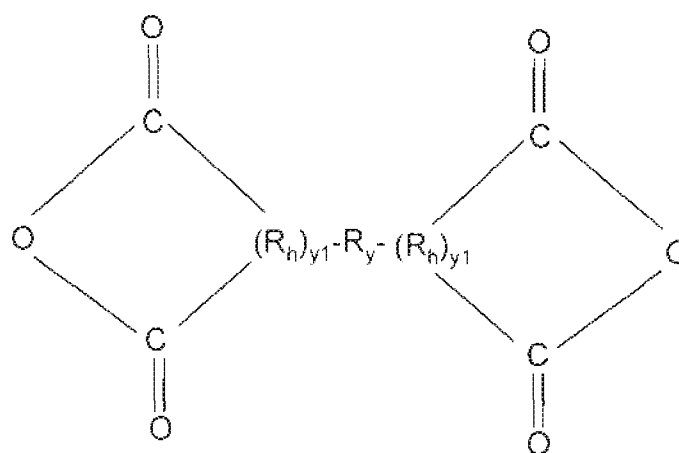
(C) esteri di formula $ROOC-R_y-COOR$ (2)

in cui R , R_y sono come definiti in formula (I);

(D) alcoli di formula $HO-R_y-OH$ (5)

in cui R_y è come definito in formula (I),

(E) anidridi



in cui R_h , R_y , y_1 , y_1' sono come definiti in formula (I).

10. Uso secondo le rivendicazioni 1-9, in cui l'additivo ha un peso molecolare compreso tra 3.000 e 200.000, preferibilmente fra 5.000 e 50.000.
11. Uso degli additivi fluorurati termoplastici definiti nelle rivendicazioni 1-10 nella preparazione di masterbatch di resine idrogenate.
12. Masterbatch di resine idrogenate comprendenti uno o più additivi come definiti nelle rivendicazioni 1-10.
13. Masterbatch secondo la rivendicazione 12, in cui le resine idrogenate sono polimeri ottenuti per

poliaddizione, poliaddizione a stadi e per policondensazione.

14. Masterbatch secondo le rivendicazioni 12-13, in cui le resine idrogenate sono scelte tra poliolefine, poliuretani, poliesteri, poliammidi, poliammido-immidi, poliimmidi.

15. Manufatti ottenibili dai masterbatch definiti nelle rivendicazioni 12-14.

Milano, 28 OTT. 2008

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

SAMA PATENTS

Daniele Sama

