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

UIBM

DOMANDA NUMERO	**101997900583887**
Data Deposito	**21/03/1997**
Data Pubblicazione	**21/09/1998**

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	10	M		

Titolo

GRASSI FLUORURATI

Descrizione dell'invenzione industriale a nome: AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano, Foro Buonaparte, 31.

* * * * *

MI 97 A 0656

La presente invenzione riguarda grassi o paste lubrificanti a base di perfluoropolieteri (PFPE) e di polimeri fluorurati, in particolare polimeri di tetrafluoroetilene (politetrafluoroetilene PTFE), o copolimeri del tetrafluoroetilene con altri monomeri etilenicamente insaturi totalmente o parzialmente fluorurati.

E' noto che un grasso fluorurato può essere preparato sospendendo un polimero di politetrafluoroetilene in un liquido perfluorurato, come ad esempio i perfluoropolieteri. Si vedano, ad esempio, J. Messina J. Am. Soc. of Lubr. Eng. (dec. 1969) 475-481 ed USP-4,472,290. Il polimero di PTFE che veniva utilizzato era normalmente in sospensione al 7% in peso in 1,1,2-triclorotrifluoroetano. Il metodo di formulazione del grasso consisteva nell'aggiungere lentamente il PFPE alla sospensione di PTFE al 7% evaporando contemporaneamente il solvente sotto vuoto.

Il processo è molto lungo e delicato ed in particolare la preparazione di un quantitativo di 30 Kg circa di grasso richiede l'utilizzo di un volume fino a circa 50 litri di sospensione di polimero. Il processo non è più utilizzabile a causa dei noti vincoli legislativi sull'uso dei clorofluoro-

carburi (CFC).

Attualmente i processi per la preparazione di grassi a base di polimeri di TFE si basano sulla dispersione nell'olio lubrificante PFPE di polvere secca del polimero fluorurato. Gli svantaggi di tali tecniche sono legati al fatto che la polvere secca è costituita da coaguli e quindi è necessario un passaggio di rifinitura per ridurre le dimensioni dei coaguli ed omogeneizzare il sistema al fine di ottenere le proprietà lubrificanti desiderate.

In particolare dal brevetto USP-4,472,290 è noto un processo per preparare grassi lubrificanti basati su PTFE e perfluoropolieteri che consiste nel riscaldamento della polvere di PTFE sotto vuoto, riscaldamento sotto vuoto di olio PFPE ed additivo, miscelamento lento a caldo e sotto vuoto, raffreddamento a temperatura ambiente e rifinitura in mulino a tre rulli al fine di ridurre i coaguli ed omogeneizzare il sistema.

Gli svantaggi di tale processo sono la laboriosità del metodo ed un controllo accurato delle condizioni operative del mulino a tre rulli, come ad esempio la velocità di rotazione e la distanza tra i rulli.

Il grasso ottenuto tramite il processo descritto in detto brevetto ha in generale la seguente composizione: dal 15% al 40% in peso di PTFE, dal 60% al 85% di un PFPE liquido, meno di 1% di tensioattivo perfluoroalchilico o poliossiperfluoroalchilico ed eventualmente additivi quali ad esempio agenti

stabilizzanti e anticorrosivi. E' noto che tali additivi modificano le proprietà dei grassi. Si veda, ad esempio, anche il brevetto USP-5,000,864.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione un grasso migliorato a base di (co)polimeri del TFE che mostrasse una combinazione di caratteristiche lubrificanti superiori, in particolare come valori di resistenza all'usura (WEAR), bassi valori di separazione dell'olio e bassa volatilità.

E' stato inaspettatamente e sorprendentemente trovato dalla Richiedente un grasso che, a parità di componenti con i grassi fluorurati noti nell'arte, presenta valori di diametro WEAR inferiori, come misurato secondo la norma ASTM D2266: 1 h a 75 °C; 40 Kg; 1200 rpm, pur mantenendo le ottime proprietà lubrificanti, in particolare quelle indicate sopra, dei grassi a base di (co)polimeri del TFE e di PFPE.

Un oggetto della presente invenzione è un grasso fluorurato comprendente almeno:

15%-50% in peso di un politetrafluoroetilene o copolimeri del tetrafluoroetilene con altri monomeri etilenicamente insaturi totalmente o parzialmente fluorurato;

30%-84,5% in peso di un olio perfluoropolietereo avente viscosità compresa tra 20 e 4000 cSt a 20 °C;

0,5%-10% in peso di tensioattivo o disperdente a catena perfluoropolieterea o perfluoroalchilica;

0%-10% in peso di un additivo anticorrosione e/o antiwear,

tale che le particelle del (per)fluoropolilmero a base di TFE o loro aggregati abbiano dimensioni medie inferiori al micron e che a parità di composizione presenti valori di diametro WEAR inferiori di almeno il 25% rispetto a quelli del corrispondente grasso fluorurato dell'arte nota a parità di componenti della formulazione.

Preferibilmente il grasso fluorurato oggetto della presente invenzione è caratterizzato dal fatto di contenere almeno il 15-30% in peso di politetrafluoroetilene o suoi copolimeri come sopra indicati.

Per copolimeri del tetrafluoroetilene si possono citare, ad esempio:

A) politetrafluoroetilene modificato contenente piccole quantità, generalmente comprese fra 0,01 e 3% in moli, preferibilmente comprese tra 0,05% e 0,5% in moli, di uno o più comonomeri scelti tra perfluroalchilperfluorovinileteri, come ad esempio metilviniletere e propilviniletere; fluoruro di vinilidene; esafluoroisobutene; clorotrifluoroetilene; perfluoroalchiletileni, come ad esempio perfluoropene;

B) copolimeri termoplastici del tetrafluoroetilene (TFE) contenenti da 0,5 a 8% in moli di almeno un perfluoroalchilviniletere, dove il radicale perfluoroalchilico ha da 1 a 6 atomi di carbonio, quali ad esempio, i copolimeri TFE/perfluoropropilviniletere, TFE/perfluorometilvi-

niletere, TFE/perfluoroetilviniletere, TFE/perfluoroalchiletilene;

C) copolimeri termoplastici del tetrafluoroetilene contenenti da 2 a 20% in moli di una perfluorolefina C_3-C_8, quali, ad esempio, il copolimero TFE/esafluoropropene, a cui possono essere aggiunte piccole quantità (inferiori a 5% in moli) di altri comonomeri a struttura perfluorovinileterea (come descritto, ad esempio, nel brevetto USP-4,675,380);

D) i copolimeri termoplastici del tetrafluoroetilene contenenti da 0,5 a 13% in peso di perfluorometilviniletere e da 0,05 a 5% in peso di uno o più monomeri fluorurati scelti nel gruppo costituito da:

1) $R_FO\text{-}CF = CF_2$ (II)

in cui R_F può essere:

i) un radicale perfluoroalchilico contenente da 2 a 12 atomi di carbonio;

ii) $-(CF_2\text{-}\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}}\text{-}O)_r\text{-}(CF_2)_{r'}\text{-}CF_3$ (III)

in cui r é un numero intero compreso fra 1 e 4 ed r'. è un numero intero compreso fra 0 e 3;

iii) $-Z(\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{OCF}})_q(\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{OCF_2\text{-}CF}})_{q'}\text{-}O\text{-}T$ (IV)

in cui le unità $\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{OCF}}$ e $\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{OCF_2\text{-}CF}}$ sono distri-

buite statisticamente lungo la catena; T è un radicale (per)fluoroalchilico da 1 a 3 atomi di C, opzionalmente contenente un atomo di H o un atomo di Cl; X e Y sono uguali a -F o $-CF_3$;

Z rappresenta $-(CFX)-$ o $-(CF_2-CFY)-$;

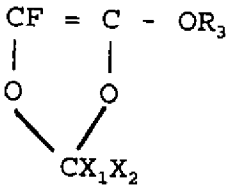
q e q', uguali o diversi fra loro, sono numeri interi compresi fra 0 e 10;

il peso molecolare numerico medio del monomero é compreso fra 200 e 2.000;

2) $R_F-CH = CH_2$ (VII)

in cui R_F ha il significato descritto in 1);

3) un perfluorodiossolo di formula:



(VIII)

in cui R_3 è un radicale perfluoroalchilico C_1 - C_5, preferibilmente CF3; X_1 e X_2 sono, indipendentemente l'uno dall'altro, un atomo di fluoro o un perfluoroalchile da uno a tre atomi di carbonio, preferibilmente un CF_3.

La proporzione in peso preferita delle tre classi di monomeri che formano i copolimeri termoplastici tetrafluoroetilene/perfluorometilvinileterie/monomeri fluorurati (D) é la seguente:

- perfluorometilvinileterе: 2-9%;

- monomeri fluorurati: 0,1-1,5%;
- tetrafluoroetilene: complemento a 100%.

Fra i comonomeri di formula (II) si possono citare, ad esempio, il perfluoroetilviniletere, il perfluoropropilviniletere e il perfluorobutilviniletere. Il comonomero preferito di questa classe é il perfluoropropilviniletere.

I comonomeri di formula (III) sono descritti, ad esempio, nella domanda di brevetto europeo pubblicata No. 75.312. Esempi di questi comonomeri sono quelli in cui r può essere 1 o 2 e r' é 2.

I comonomeri di formula (IV) si ottengono per declorurazione dei composti di formula:

$$CF_2Cl-CFCl-O-Z(CFO)_q-(OCF_2-CF)_{q'}-O-T$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad X\qquad\qquad\quad Y$$

che possono essere preparati come descritto nell'esempio 11 del brevetto USP-4.906.770.

Nei comonomeri di formula (VII) $R_F-CH = CH_2$, il radicale R_F contiene preferibilmente da 2 a 6 atomi di carbonio. Esempi di questi comonomeri sono il perfluorobutiletilene e il perfluoroesiletilene.

I comonomeri fluorurati da (1) a (3) sopra descritti possono essere copolimerizzati con il TFE ed il perfluorometilviniletere da soli per dare terpolimeri o in combinazione tra di loro per dare tetrapolimeri o copolimeri a più elevata complessità compositiva.

I copolimeri del tetrafluoroetilene possono essere preparati per polimerizzazione radicalica in mezzo acquoso. Particolarmente conveniente risulta condurre la polimerizzazione in fase acquosa utilizzando una dispersione o una microemulsione di perfluoropolietere secondo quanto descritto nella domanda di brevetto europea No. 247.379, o, preferibilmente, come descritto nel brevetto USP-4,864,006.

I (co)polimeri preferiti del TFE da utilizzarsi per la preparazione del grasso della presente invenzione sono gli omopolimeri del TFE (PTFE) o copolimeri del TFE con perfluorometilvinileteretere tra 0,05 e 8% in moli, questi ultimi sono noti come perfluoropolimeri MFA.

Il Melt Flow Index (MFI) è un comune indicatore del peso molecolare medio del polimero. Il MFI (norma ASTDM D1238-52T) del PTFE o suoi copolimeri può variare in genere tra 0,1 e 30. Sono comunque utilizzabili anche (co)polimeri del TFE con peso molecolare fino a 1000000.

Per olio perfluoropolietereo si intendono composti comprendenti unità fluoroossialchileniche scelte tra le seguenti: (CF_2CF_2O), (CF_2O), $(CF_2CF(CF_3)O)$, $(CF(CF_3)O)$, $(CF_2CF_2CF_2O)$, (CF2CF(OX_3)O) e (CF(OX_3)O), dove X_3 è $-(CF_2)_nCF_3$ ed n = 0,1,2,3,4, dette unità essendo statisticamente distribuite nella catena polimerica. I terminali sono di tipo fluoroalchilico opzionalmente contenenti 1 atomo di cloro e/o di H, ad esempio: $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$,

$ClCF_2CF(CF_3)$-, $CF_3CFClCF_2$-, $ClCF_2CF_2$-, $ClCF_2$-, $-CF_2H$, $-CF(CF_3)H$.

Per esempio si possono usare perfluoropolieteri di tipo "neutro", aventi cioè terminali perfluoroalchilici con viscosità a 20°C generalmente compresa tra 20 e 4000 cSt e pesi molecolari medi compresi tra 700 e 20000 scelti tra le seguenti classi:

(a_1) $T_1-O(CF(CF_3)-CF_2O)_a(CFXO)_b-T_2$

dove:

T_1 e T_2, uguali o diversi tra loro, possono essere gruppi $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, X è -F o $-CF_3$; a, b sono numeri tali che il peso molecolare è compreso nell'intervallo sopra indicato.

Questi perfluoropolieteri sono ottenuti secondo il processo descritto nel brevetto UK-1,104,482 e con successiva conversione dei gruppi terminali in gruppi non reattivi secondo il processo descritto nel brevetto UK-1,226,566.

(b_1) $CF_3-O(CF_2CF_2O)_c(CF_2O)_d-CF_3$

dove:

c, d sono numeri tali che il peso molecolare è compreso nell'intervallo sopra indicato.

Questi PFPE sono preparati mediante ossidazione fotochimica del C_2F_4 secondo il brevetto USP-3,715,378.

(c_1) $C_3F_7-O(CF(CF_3)-CF_2O)_e-T_3$

dove:

T_3 può essere $-C_2F_5$, $-C_3F_7$; e è un numero tale che il peso molecolare è compreso nell'intervallo sopra indicato;

Questi composti vengono preparati per oligomerizzazione ionica dell'epossido di esafluoropropene e successivo trattamento del fluoruro di acile (COF) con fluoro secondo il brevetto USP-2,242,218.

(d_1) $T_4-O(CF(CF_3)-CF_2O)_g(C_2F_4O)_h(CFXO)_i-T_5$

dove:

T_4 e T_5, uguali o diversi tra loro, sono gruppi perfluorurati $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$; X è -F o $-CF_3$; g, h, i, sono numeri tali che il peso molecolare è compreso nell'intervallo sopra indicato.

Questi prodotti sono ottenuti per fotoossidazione di miscele di C_3F_6 e C_2F_4 e successivo trattamento con fluoro secondo il processo descritto nel brevetto USP-3,665,041.

(e_1) $T_6-O(CF_2CF_2CF_2O)_l-T_7$

dove:

T_6 e T_7, uguali o diversi tra loro, sono gruppi $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$; l è un numero tale che il peso molecolare è compreso nell'intervallo sopra indicato.

Questi prodotti sono ottenuti secondo il brevetto EP-148.482.

(f_1) T_8-$O(CF_2CF_2O)_m$-T_9

dove:

T_8 e T_9, uguali o diversi tra loro, sono gruppi $-CF_3$, $-C_2F_5$; m è un numero tale che il peso molecolare è compreso nell'intervallo sopra indicato.

Questi prodotti sono ottenuti secondo il brevetto USP-4,523,039.

I (per)fluoropolieteri con terminali clorurati si possono ottenere ad esempio come descritto nel brevetto USP-5,051,158.

I (per)fluoropolieteri con terminali idrogenati sono preparati secondo il brevetto EP-695.775.

I (per)fluoropolieteri preferiti sono quelli delle classi (a_1), (b_1) e (d_1) aventi viscosità da 1000 a 3000 cSt, preferibilmente da 1200 a 2000 cSt.

Il tensioattivo fluorurato a catena perfluoropolieterea o perfluoroalchilica può essere sia di tipo ionico che nonionico. E' altresì possibile impiegare miscele di tensioattivi. In particolare, per quanto riguarda la parte funzionale opportunamente legata alla catena fluorurata si possono citare:

A') acidi mono e dicarbossililci e loro sali;

B') acidi solfonici e loro sali;

C') esteri fosforici e loro sali aventi 1 o 2 catene idrofobiche; si vedano ad esempio i brevetti europei EP-687.533 e EP-709.517.;

D') tensioattivi nonionici aventi catene fluorurate e catene

poliossialchileniche; si vedano ad esempio le domande di brevetto italiane MI96A001411, MI96A001412 e MI-96A001785, qui incorporate integralmente per riferimento;

E') tensioattivi cationici aventi 1, 2 o 3 catene idrofobiche.

Preferibilmente si impiegano tensioattivi carbossilici a catena perfluoropolietera aventi peso molecolare medio minore di 600, la catena perfluoropolieterea essendo preferibilmente del tipo (a_1).

Come agenti anticorrosione e/o antiwear si intendono quelli noti nell'arte come ad esempio quelli citati nei brevetti USP-4,472,290, USP-5,000,864 e nei brevetti europei EP-687.533 e EP-709.517.

Preferibilmente il grasso fluorurato della presente invenzione che mostra una combinazione di proprietà superiori è ottenibile con i processi qui di seguito descritti.

In particolare è stato trovato dalla Richiedente che i processi per produrre grassi fluorurati dell'invenzione riducono gli svantaggi citati nella preparazione dei grassi dell'arte nota, in particolare non utilizzano la rifinitura in un mulino a tre rulli. Questo rappresenta un ulteriore vantaggio dal punto di vista industriale perché semplifica notevolmente la tecnologia di produzione dei grassi fluorurati.

Costituisce pertanto un ulteriore oggetto della presente invenzione un processo per produrre i grassi fluorurati come

sopra definiti caratterizzato dal fatto di comprendere almeno i seguenti passaggi:

a') si parte dalle dispersioni così come ottenute dal processo di polimerizzazione in fase acquosa;

b') additivazione ad un (per)fluoropolimero a base di TFE in matrice acquosa di tensioattivi in una quantità da 50 a 500 mg per grammo di polimero, preferibilmente da 100 a 300 mg;

c') aggiunta alla matrice acquosa del punto b') di un olio perfuoropolietereo con viscosità minore di 5 cSt a 25 °C ed un punto di ebollizione non superiore a 150 °C, o ad un fluorocarburo con un punto di ebollizione minore di 150 °C, in maniera tale che il rapporto in peso polimero/olio sia minore di 0,5 preferibilmente compreso tra 0,3 e 0,1;

d') aggiunta di un olio perfluoropolietereo avente viscosità compresa tra 20 e 4000 cSt a 20 °C in quantità tali da ottenere nel grasso finale una percentuale in peso del polimero compresa tra 15% e 50% preferibilmente tra 22% e 30%;

e') evaporazione completa dei componenti basso bollenti sotto vuoto ad una temperatura compresa tra 50 °C e 90 °C.

Sono noti nell'arte additivi antirust e antiwear per migliorare queste proprietà ulteriormente, ad esempio si possono impiegare quelli citati in USP-4,472,290 e USP-5,000,864. Que-

sti additivi possono essere aggiunti in qualsiasi stadio del processo oggetto dell'invenzione. In particolare l'additivazione compiuta in uno qualsiasi degli stadi b')-d') è stato trovato che permette di avere una distribuzione più omogenea nel grasso finale.

I componenti basso bollenti, ossia acqua, perfluoropolietere basso bollente o altri (per)fluorocarburi ed eventualmente tensioattivi, possono venir recuperati tramite condensazione.

I tensioattivi o disperdenti utilizzati nel punto b') possono avere di per sè proprietà antiwear e/o antirust. In questo caso non è necessario introdurre altri additivi.

Per (per)fluoropolimero in matrice acquosa si intendono i lattici ottenuti dai processi di polimerizzazione che utilizzano acqua come mezzo di reazione, preferibilmente lattici ottenuti da processi in emulsione, più preferibilmente processi da microemulsione: si vedano ad esempio i brevetti USP-4,864,006 e USP-4,789,717.

E' stato verificato, e ciò costituisce un ulteriore oggetto di invenzione, che se si utilizzano dispersioni di fluoropolimeri ottenute da processi in sospensione, cioè che impiegano solventi fluorurati o comunque miscibili con i perfluoropolieteri, il processo sopra indicato può essere semplificato e gli step da a') a c') sono omessi.

I tensioattivi del punto b') possono essere aggiunti puri

o in soluzione e/o sospensione idroalcolica.

Per olio perfluoropolietereo al punto c') e d') si intendono i composti aventi una struttura come definita sopra, con viscosità compresa tra i valori indicati in detti step di processo.

Al posto del perfluoropolietere del punto c') si possono utilizzare anche le corrispondenti strutture in cui uno o entrambi i terminali contengono un atomo di idrogeno. Per queste strutture si veda la domanda di brevetto MI 96A000442 a nome della Richiedente, in cui vengono descritte strutture di vari composti con terminali idrogenati. Al posto dei perfluoropolieteri del punto c') si possono anche utilizzare perfluorocarburi, opzionalmente contenenti eteroatomi quali O e N, aventi valori di volatilità simili a quelli dei perfluoropolieteri del punto c').

Dopo l'aggiunta dell'olio perfluoropolietereo al punto c') a seconda del tensioattivo usato si può ottenere o una dispersione in fase mista acqua/olio oppure una dispersione di polimero in olio con acqua surnatante che può essere eventualmente separata. L'esperto dell'arte sa selezionare i tensioattivi in base all'arte nota per minimizzare l'emulsificazione dell'acqua nell'olio e viceversa, e per rendere più facile il suo recupero. Questo comunque non influenza il processo della presente invenzione.

Tramite light scattering, sui campioni opportunamente di-

luiti con lo stesso olio del punto c'), è stato accertato che il trasferimento in fase olio o comunque l'ottenimento di sistemi in fase mista acqua/olio, non comporta sostanziale variazione delle dimensioni degli aggregati di polimero rispetto alla dispersione acquosa del punto b').

Il fatto di ottenere al punto c') una emulsione o una separazione acqua olio non influenza comunque le proprietà del grasso ottenuto. Il processo può comunque essere portato avanti anche nel caso di una completa emulsificazione del sistema.

Preferibilmente la matrice acquosa di (per)fluoropolimero al punto b') viene ottenuta tramite un processo di gelificazione, neutralizzazione, dispersione del gel, dei lattici acquosi del punto a').

Il processo è caratterizzato dal fatto di comprendere almeno i seguenti passaggi:

a'') formazione del gel mediante aggiunta di elettroliti. Nel caso di elettroliti inorganici uni-univalenti la concentrazione necessaria per avere gelificazione completa è maggiore di 10^{-3} molare nel gel. Preferibilmente vengono usati elettroliti inorganici uni-univalenti, ad esempio acido nitrico o preferibilmente sodio-nitrato. Con acido nitrico la gelificazione avviene preferibilmente a pH compreso tra 0,5 e 2.

La formazione del gel può essere condotta depositando la soluzione di elettrolita sulla superficie del lattice in

condizioni statiche o comunque in condizioni di blanda agitazione per evitare fenomeni di coagulazione .

b'') neutralizzazione del gel con soluzioni alcaline diluite (es. NaOH 10^{-4}M), pH finale 6-7, e successivo lavaggio con acqua;

c'') ridispersione del gel con i tensioattivi descritti, preferibilmente sali carbossilici di Na o K, esteri fosforici, più preferibilmente sali carbossilici di sodio e potassio a peso molecolare medio non superiore a 600.

I tensioattivi possono essere aggiunti al gel sia tal quali, se liquidi, che in soluzione e/o dispersione acquosa o idroalcolica a concentrazione compresa tra il 10 e il 90 % in peso.

Il quantitativo necessario alla ridispersione del gel è compreso tra 50 e 500 mg per grammo di polimero.

L'impiego di tensioattivi carbossilici a catena perfluoropolieterea a peso molecolare medio non superiore a 600 consente di limitarne il contenuto nel grasso finale (<3.5% in peso), sfruttandone la capacità di ripartirsi prevalentemente in acqua nel corso dello stadio c') di preparazione e di rendere pressoché completa la separazione della fase acquosa dall'olio fluorurato a bassa viscosità nel punto c').

L'uomo dell'arte sa selezionare in base all'arte nota i tensioattivi più adatti a seconda dei casi.

La dispersione ottenuta da gel costituisce il (per)fluo-

ropolimero in matrice acquosa descritto al punto b') per il processo di formazione dei grassi descritto precedentemente.

Quando nel processo si utilizza lo stadio di gelificazione si è trovato che si ottengono rese superiori nel trasferimento del polimero a base di TFE dalla fase acquosa a quella organica fluorurata (stadio c')).

Infatti nel processo generale al punto c') si ha il trasferimento parziale o totale delle particelle di polimero dalla fase acquosa alla fase fluorurata.

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

ESEMPI

a. DISPERSIONI ACQUOSE DA RIDISPERSIONE GEL

Esempio 1

Il lattice utilizzato conteneva un terpolimero costituito da TFE-FMVE-FPVE in rapporto molare 96,15:3,5:0,35 e preparato secondo il processo descritto nell'Esempio 1 del brevetto EP-633.274. Le dimensioni delle particelle di polimero erano di 75 nm di diametro medio. Il lattice ottenuto aveva una concentrazione del 30.8% peso di polimero.

220 g di lattice sono stati posti in una colonna di vetro (lunghezza 22 cm; diametro 4 cm) con setto poroso sul fondo (classe G2; diametro pori 40-100 micron), preventivamente bagnato con una soluzione 0,32M di HNO_3, e quindi acidificati per deposizione dall'alto di 6,8 ml di acido nitrico 6,8 M,

con formazione di 200 ml ca. di una fase gel a pH 1. Il fondo della colonna era quindi collegato con un serbatoio contenente una soluzione di NaOH 10^{-3}M. La soluzione di NaOH veniva flussata attraverso la colonna mediante una pompa dosatrice a ricarica (volume 50 ml) operante a 60 ml/ora. La testa della colonna era collegata con un serbatoio per il recupero delle soluzioni flussate dal basso attraverso la pompa.

La fase gel è stata neutralizzata con la soluzione di NaOH 10^{-3} M (27 flussaggi da 50 ml) per avere un pH finale pari a 6, e quindi lavata con 250 ml di acqua bidistillata fino ad un contenuto di ioni NO_3^- di 5 ppm, determinato via cromatografia ionica. Il contenuto di polimero nella fase gel era del 30% peso.

La fase gel è stata additivata con 81,2 g di una soluzione acquosa al 25% in peso del tensioattivo disperdente nonionico S1:

$$R_{F3}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CHCH_3CH_2(OCHCH_3CH_2)_s\text{-}$$

$$\text{-}(OCH_2CH_2)_{40,5}\text{-}(OCH_2CHCH_3)_t\text{-}NH\text{-}CO\text{-}R_{F3}$$

dove: s+t=2,5 e

R_{F3} è $R_{F2}O(CFCF_3\text{-}CF_2O)_{n'}(CFCF_3O)_{p'}(CF_2O)_{m'}CF_2$

R_{F3} ha un peso molecolare medio =650 e R_{F2} è perfluoroalchile da 1 a 3 atomi di carbonio;

in modo da ottenere una dispersione di aggregati di particelle di polimero in fase acquosa con diametro medio inferiore ai 400 nm, con ampia distribuzione dimensionale che comprende

anche le particelle primarie di polimero da 75 nm. La composizione della dispersione ottenuta è tale da avere 300 mg di tensioattivo S1 per grammo di polimero.

L'Esempio 1 è stato ripetuto sostituendo nella fase di gelificazione le soluzioni di HNO_3 con soluzioni ad analoga concentrazione di $NaNO_3$, riducendo il numero di cicli di flussaggio di NaOH 10^{-3}M ed ottenendo un gel a pH 6,7.

Esempio 2

Si ripete l'Esempio 1 utilizzando lo stesso lattice, sostituendo la soluzione acquosa di tensioattivo nonionico S1 con 27,2 g di una soluzione acquosa al 25% in peso del sale sodico di un carbossilato a catena perfluoropolieterea R_{F3} del tipo definito sopra, con terminale $R_{F4}=ClC_3F_6$ in sostituzione del terminale R_{F2}. Tale tensioattivo, a peso molecolare medio di 426, viene definito come S2. La composizione della dispersione ottenuta è tale da avere 100 mg di tensioattivo S2 per grammo di polimero.

Esempio 3

Si ripete l'Esempio 1 utilizzando lo stesso lattice, sostituendo la soluzione acquosa di tensioattivo nonionico S1 con 34 g di una dispersione acquosa al 20% in peso del sale ammonico di un carbossilato a struttura e terminale analoghi a S2, ma avente peso molecolare medio di 530. Il tensioattivo impiegato nell'Esempio 3 viene definito come S3. La composizione della dispersione ottenuta è tale da avere 100 mg di tensioat-

tivo S3 per grammo di polimero.

Esempio 4

E' stato utilizzato un lattice di PTFE preparato secondo il processo di polimerizzazione in microemulsione secondo il brevetto USP-4,864,006.

Il contenuto di polimero nel lattice era del 14,4% peso e le particelle avevano diametro medio di 70 nm.

216 g di lattice sono stati trattati come negli Esempi 1-3. La fase gel finale, a pH 7, aveva un contenuto di polimero del 17,6% peso.

La fase gel è stata additivata con 37,2 g di soluzione acquosa al 25% del tensioattivo nonionico S1 definito sopra, in modo da avere 300 mg di tensioattivo per grammo di polimero, ottenendo una dispersione in fase acquosa di aggregati di particelle di polimero con diametro medio inferiore a 400 nm, con ampia distribuzione dimensionale che comprende anche le particelle primarie da 70 nm .

Esempio 5

E' stato utilizzato un lattice di PTFE preparato per polimerizzazione in dispersione acquosa secondo il brevetto USP-4,789,717 senza utilizzare il perfluoropolietere.

Il lattice era costituito da particelle di diametro equivalente di circa 0,2 micron ed aveva una concentrazione di secco di 27,2% peso.

300 g di lattice sono stati trattati come negli Esempi 1-3. La

fase gel finale, a pH 7,5, aveva un contenuto di polimero del 37,5% peso.

La fase gel è stata additivata con 97,9 g di una soluzione acquosa al 25% peso del tensioattivo nonionico S1 definito sopra, ottenendo una dispersione in fase acquosa di aggregati di particelle con diametro medio inferiore al micron, con ampia distribuzione dimensionale che comprende anche le particelle primarie di polimero.

b. DISPERSIONI IN OLI FLUORURATI A VISCOSITA' E b.p. BASSI:

Esempio 6

307,1 g di una dispersione acquosa ottenuta secondo quanto indicato nell'Esempio 1 sono stati additivati con 271 g di Galden® HT 70 (Ausimont) appartenente alla classe a_1), con b.p. di 70 °C e viscosità di 0,5 cSt a 25 °C. Il rapporto polimero/olio era di 0,25 peso/peso.

Per agitazione manuale, le particelle di polimero si trasferivano dalla fase acquosa all'olio fluorurato. La fase acquosa surnatante veniva prelevata dopo 4 ore ca. di decantazione.

La dispersione di polimero in olio ottenuta conteneva il 19.4% peso di polimero (corrispondenti al 99,8% del polimero iniziale), lo 0,8% peso del tensioattivo nonionico S1 definito sopra (corrispondenti al 13% del quantitativo iniziale di S1), un'aliquota di acqua residua (titolazione Karl Fischer) pari al 2% peso e il 77,8% peso di Galden® HT 70.

La dispersione finale era costituita da particolato avente

diametro medio inferiore a 500 nm, con ampia distribuzione dimensionale che comprendeva anche le particelle primarie di polimero da 75 nm.

La fase acquosa separata veniva essiccata a 80 °C recuperando l'87% ca. del quantitativo iniziale di tensioattivo nonionico S1.

Esempio 7

In un imbuto separatore in vetro da 1 l venivano posti 279,2 g dello stesso lattice acquoso degli Esempi 1-3 al 30,8% peso di polimero e 103.2 g di una soluzione acquosa al 25% peso del tensioattivo nonionico S1 definito precedentemente.

Dopo omogeneizzazione, la dispersione acquosa veniva additivata con 344 g dello stesso olio Galden dell'Esempio 6 ed agitata manualmente. Il rapporto (peso/peso) polimero/olio era di 0,25.

La dispersione acqua/olio/polimero veniva lasciata decantare per 20 ore, separando così: una fase più pesante, costituita prevalentemente dal Galden® HT 70 e contenente il 20% del quantitativo di polimero inizialmente nel lattice acquoso; una fase acquosa surnatante con concentrazione di polimero del 29% peso, molto vicina a quella iniziale nel lattice.

L'efficienza del trasferimento del polimero da acqua ad olio fluorurato risulta accettabile, ma è molto inferiore a quella ottenuta via gelificazione dello stesso lattice nell'Esempio 6. La fase olio separata, al 5% peso di polimero, conteneva lo

0,9% del tensioattivo nonionico S1, corrispondente al 13,9% del quantitativo del tensioattivo nel lattice iniziale.

Esempio 8

Una dispersione acquosa ottenuta secondo quanto descritto nell'Esempio 2 è stata additivata con 271 g di olio Galden® HT 70.

Operando come nel caso dell'Esempio 6, si sono ottenute dispersioni di polimero in olio contenenti il 19,5% peso di polimero (corrispondenti al 99,4% del polimero iniziale), lo 0,6% peso del tensioattivo carbossilico S2 definito precedentemente (corrispondente al 30% del quantitativo di S2 iniziale), un'aliquota di acqua residua (titolazione Karl Fischer) pari a 1,.2% peso e il 78,7% peso di olio fluorurato. La fase acquosa surnatante separata veniva essiccata a 80 °C recuperando il 70% ca. del quantitativo di tensioattivo S2 aggiunto inizialmente.

Esempio 9

Una dispersione acquosa ottenuta secondo quanto descritto nell'Esempio 3 è stata additivata con 271 g di olio Galden® HT 70.

Operando come nel caso dell'Esempio 6, si sono ottenute dispersioni di polimero in olio contenenti il 19,5% peso di polimero (corrispondenti al 99,4% del polimero iniziale), lo 0,6% peso del tensioattivo carbossilico S3 definito precedentemente (corrispondente al 30% del quantitativo di S3 ini-

ziale), un'aliquota di acqua residua (titolazione Karl Fischer) pari a 1,2% peso e il 78,7% peso di olio fluorurato.

La fase acquosa surnatante separata veniva essiccata a 80 °C recuperando il 70% ca. del quantitativo di tensioattivo S3 aggiunto inizialmente.

Esempio 10

Una dispersione acquosa ottenuta secondo quanto indicato dall'Esempio 4 è stata additivata con 155,5 g di Galden® HT 70, corrispondenti ad un rapporto polimero/olio di 0,2 (peso/peso).

Operando come nel caso dell'Esempio 6 si è ottenuta una dispersione di polimero in olio contenente il 16,2% di polimero (corrispondente al 99,8% del polimero iniziale), lo 0,7% peso di tensioattivo nonionico S1 (corrispondente al 14% del quantitativo iniziale di S1), un'aliquota di acqua residua (titolazione Karl Fischer) pari a 1,8% peso e l'81,3% peso di olio fluorurato.

La fase acquosa surnatante separata veniva essiccata a 80 °C recuperando l'86% ca. del quantitativo di tensioattivo aggiunto inizialmente.

Esempio 11

315,5 g di una dispersione acquosa ottenuta secondo quanto indicato dall'Esempio 5, contenente il tensioattivo nonionico S1 definito sopra, è stata additivata con 408 g di Galden® HT 70, corrispondenti ad un rapporto polimero/olio di 0,2 (peso/pe-

so).

Operando come nel caso dell'Esempio 6, ma prelevando la fase acquosa dopo 12 ore ca. di decantazione, si è ottenuta una dispersione di polimero in olio contenente il 13,4% peso di polimero (corrispondente all'80% del polimero iniziale), l'1% peso del tensioattivo S1 (corrispondente al 20% del quantitativo iniziale di S1), l'83,6% peso di olio fluorurato ed una aliquota di acqua residua (titolazione Karl Fischer) pari al 2% peso.

c. PREPARAZIONE GRASSI

Esempio 12

Una dispersione di polimero in olio Galden® HT 70, preparata secondo quanto indicato nell'Esempio 6 a partire dai materiali dell'Esempio 1 e contenente 67,62 g di polimero e 2,64 g di tensioattivo nonionico S1, è stata additivata con 141,05 g dell'olio Fomblin® YR (Ausimont), appartenente alla classe a_1) e caratterizzato da una viscosità di 1500 cSt a 20 °C, in modo da avere il 32% in peso di polimero rispetto alla somma dei pesi di polimero, olio Fomblin® YR e tensioattivo.

La dispersione ottenuta è stata versata in un pallone da 2 l. Collegando il pallone ad un rotavapor Heidolph-2001 operante a 130-160 rpm, pressione residua di 10 mmHg e con un bagno termostatico a 55 °C, la frazione di dispersione costituita dall'olio Galden® HT 70 basso bollente ed il residuo di acqua nella dispersione sono stati allontanati dal campione e ricon-

densati. Il recupero dell'olio Galden® HT 70, così come la rimozione di acqua (verifica tramite titolazione Karl Fischer), sono risultati completi.

La fase omogenea rimasta nel pallone, costituita dal 32% peso di polimero, dall'1,3% peso di tensioattivo nonionico S1 e dal 66,7% di olio Fomblin® YR, è stata portata a temperatura ambiente e quindi prelevata per la valutazione in lubrificazione.

I risultati sono riportati in Tabella 1, dove tutti i valori riportati si riferiscono a tests condotti nelle condizioni standard di seguito riportate:

- diametro wear: norma ASTM D2266 (1 ora a 75 °C o 250 °C; carico 40 Kg; 1200 rpm);
- separazione di olio: norma FTMS 791-321 (204 °C per 30 ore);
- volatilità: ASTM D972 (204 °C per 22 ore).

L'Esempio 12 è stato ripetuto sostituendo il Fomblin® YR con un olio avente la stessa viscosità, ma struttura b_1).

Esempio 13

E' stato ripetuto l'Esempio 12, ma la stessa dispersione di polimero e tensioattivo nonionico S1 in olio Galden® HT 70 è stata additivata con una maggiore quantità (171,2 g) dello stesso olio Fomblin® YR, in modo da avere il 28% in peso di polimero rispetto alla somma dei pesi di polimero, Fomblin® YR e tensioattivo S1.

La dispersione ottenuta è stata trattata secondo le indicazioni dell'Esempio 12 recuperando completamente l'olio Galden® HT 70, eliminando l'acqua residua ed ottenendo una fase omogenea costituita dal 28% peso di polimero, dall'1,1% peso di tensioattivo nonionico S1 e dal 70,9% peso di olio Fomblin® YR.

I risultati della caratterizzazione del grasso sono riportati in Tabella 1.

Un'aliquota del campione è stata anche sottoposta a test EP secondo la norma standard IP239 ottenendo 117 Kg quale valore di mean Hertz load e 200 Kg quale valore di carico inizio saldatura.

Esempio 14

E' stato ripetuto l'Esempio 13, nelle medesime condizioni e con gli stessi materiali, aumentando la temperatura di evaporazione dei componenti basso bollenti a 90 °C.

E' stata ottenuta una dispersione omogenea costituita dal 28% peso di polimero, dall'1,1% peso di tensioattivo nonionico S1 e dal 70,9% di olio Fomblin® YR.

L'eliminazione dei componenti basso bollenti è risultata completa e più veloce rispetto all'Esempio 13.

I dati relativi alla caratterizzazione della grasso ottenuto sono riportati in Tabella 1 ed evidenziano la sostanziale invarianza del diametro Wear rispetto all'Esempio 13.

Esempio 15

Una dispersione di polimero in olio Galden® HT 70 preparata

secondo quanto indicato nell'Esempio 8 a partire dai materiali dell'Esempio 2, contenente 67,35 g di polimero e 2,04 g di tensioattivo carbossilico S2, è stata additivata con 159,1 g dello stesso olio Fomblin® YR ad elevata viscosità degli Esempi 12-14.

La dispersione ottenuta è stata versata in un pallone da 2 l ed additivata con 12 g dell'additivo Fomblin ® DA305 con le proprietà descritte in USP-5,000,864 della Richiedente.

Operando esattamente come nell'Esempio 12, i componenti basso bollenti sono stati completamente allontanati ottenendo un grasso costituito dal 28% peso di polimero, dallo 0,9% peso di tensioattivo carbossilico S2, dal 5% di additivo Fomblin® DA305 e dal 66,1% di olio Fomblin® YR. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente il campione è stato sottoposto ai tests in lubrificazione, i cui risultati sono riportati in Tabella 1.

Un'aliquota del campione è stata anche sottoposta a test Emchor secondo la norma DIN 51802 ottenendo classificazione 0, che corrisponde a totale assenza di corrosione.

Esempio 16

E' stato ripetuto l'Esempio 15, operando con gli stessi materiali e nelle medesime condizioni, ma sostituendo l'additivo Fomblin® DA305 con la stessa quantità (12 g) di un additivo a catena perfluoropolieterea di tipo estere fosforico con le proprietà descritte in EP-687.533 ed avente struttura genera-

le:

$R_{F5}-CH_2-(OCH_2CH_2)_{1,5}-O-PO-(OH)_2$ (A1)

dove: R_{F5} è $R_{F2}O(CFCF_3-CF_2O)_{n'}(CFCF_3O)_{p'}(CF_2O)_{m'}CF_2$

R_{F5} ha un peso molecolare medio di 2900 e R_{F2} è perfluoroalchile da 1 a 3 atomi di carbonio.

Operando come nell'Esempio 15, il recupero dei componenti basso bollenti è risultato completo, ed è stato ottenuto un grasso costituito dal 28% peso di polimero, dallo 0,9% peso di tensioattivo carbossilico S2, dal 5% dell'additivo (A1) e dal 66,1% di olio Fomblin® YR. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, il campione è stato sottoposto ai tests in lubrificazione, i cui risultati sono riportati in Tabella 1.

Un'aliquota del campione è stata anche sottoposta a test Emchor secondo la norma DIN 51802 ottenendo classificazione 0, che corrisponde a totale assenza di corrosione.

Esempio 17

E' stato ripetuto l'Esempio 15 operando con gli stessi materiali e nelle medesime condizioni, ma sostituendo all'additivo Fomblin® DA305, 9,54 g di una soluzione di benzotriazolo al 25,2% peso in miscela 1:1,4 (peso/peso) di isopropanolo e di un olio perfluoropolietere della classe a_1) basso bollente con un contenuto di terminali idrogenati corrispondente a 9050 ppm di H e con peso molecolare medio di 220. Operando come nell'Esempio 15, il recupero dei basso bollenti, incluso isopropanolo, è risultato completo ed è stato ottenuto un grasso costi-

tuito dal 27,8% peso di polimero, dallo 0,8% peso di tensioattivo carbossilico S2, dall'1% di benzotriazolo e dal 70,4% di olio Fomblin® YR. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, il campione è stato sottoposto ai tests in lubrificazione, i cui risultati sono riportati in Tabella 1.

Il benzotriazolo è un anticorrosivo di tipo idrocarburico, noto nell'arte, insolubile in olio Fomblin® YR e chimicamente incompatibile con l'acqua. Nel grasso oggetto dell'invenzione, la veicolazione di benzotriazolo, come sopra indicato, viene facilmente ottenuta allo stadio c') della preparazione, dopo separazione del surnatante acquoso, migliorandone l'uniformità di dispersione rispetto ad analoghi grassi dell'arte nota.

Esempio 18

La dispersione di polimero in olio Galden® HT 70 preparata secondo l'Esempio 9 a partire dai materiali dell'Esempio 3 e contenente 67,35 g di polimero e 2,04 g di sale ammonico del tensioattivo S3 definito sopra, è stata additivata con 171,1 g dell'olio Fomblin® YR. In pratica si è ripetuto l'Esempio 13 con un diverso tensioattivo.

Operando come nel caso dell'Esempio 12, i componenti basso bollenti sono stati completamente allontanati dal campione.

Il grasso ottenuto era costituito dal 28% peso di polimero, dallo 0,9% peso di tensioattivo carbossilico S3 e dal 71,1% peso di olio Fomblin® YR. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, il campione è stato sottoposto ai tests in lubrifi-

cazione, i cui risultati sono riportati in Tabella 1.

Esempio 19 (confronto)

8,11 Kg dello stesso lattice utilizzato nell'Esempio 1, sono stati coagulati per Shear, la polvere ottenuta è stata lavata con acqua bidistillata fino a pH 6 e quindi essiccata in stufa a 220 °C per 20 ore.

2 Kg della polvere secca sono stati trattati secondo le indicazioni dell'Esempio 1 di USP-4,472,290 impiegando lo stesso olio Fomblin® YR dell'Esempio 12, in quantità tale da ottenere il 32% in peso di polimero nel grasso di confronto. A meno del tensioattivo la composizione qui ottenuta è la stessa del grasso oggetto dell'invenzione dell'Esempio 12.

Come evidenziato dal risultato della prova Wear in Tabella 1, questo grasso preparato secondo l'arte nota determina diametro Wear nettamente superiore a quello del grasso preparato nell'Esempio 12. Dai dati di Tabella 1, si dimostra quindi che il grasso secondo l'invenzione determina un miglioramento del 48% del potere lubrificante.

Esempio 20 (confronto)

2 Kg della stessa polvere essiccata dell'Esempio 19, sono stati trattati secondo le indicazioni dell'Esempio 1 di USP-4,472,290 impiegando lo stesso olio Fomblin® YR dell'Esempio 13 ed il tensioattivo nonionico S1, in quantità tali da ottenere il grasso di composizione (% peso): 28 polimero, 1,1 tensioattivo e 70,9 Fomblin® YR. La composizione qui ottenuta

secondo lo stato dell'arte è identica a quella preparata secondo l'invenzione nell'Esempio 13.

Come evidenziato dai risultati della prova Wear in Tabella 1, questo grasso di confronto determina diametro Wear nettamente superiore a quello del grasso preparato nell'Esempio 13. Dai dati di Tabella 1, si dimostra che il grasso secondo l'invenzione determina un miglioramento del 113% del potere lubrificante.

Esempio 21 (confronto)

2 Kg della stessa polvere essiccata dell'Esempio 19, sono stati trattati secondo le indicazioni dell'Esempio 1 di USP-4,472,290 impiegando lo stesso olio Fomblin® YR, lo stesso tensioattivo carbossilico S2 ed il medesimo additivo Fomblin® DA305 dell'Esempio 15, in quantità tali da ottenere la seguente composizione (% peso): 28 polimero, 0,9 tensioattivo S2, 5 additivo Fomblin® DA305 e 66,1 Fomblin® YR.

Il campione qui ottenuto secondo lo stato dell'arte, a composizione identica a quella preparata secondo l'invenzione dell'Esempio 15, ha viscosità molto inferiore a quella della preparazione dell'Esempio 15 e in generale a quelle dei grassi oggetto dell'invenzione. Tale campione risulta anche nettamente meno stabile rispetto alla separazione del corrispettivo preparato secondo l'invenzione (Esempio 15), come mostrato dal risultato della prova di separazione d'olio secondo la norma ASTM-D972 (204 °C per 22 ore) che rileva il 30% peso di olio

separato dal campione preparato secondo l'arte nota, rispetto al valore di 11,2% relativo al grasso dell'Esempio 15.

La prova Wear pertanto non viene effettuata in quanto il campione non risulta stabile in seguito all'elevata separazione di olio.

Esempio 22

185,2 g di una dispersione di polimero in olio Galden® HT 70 preparata secondo quanto indicato nell'Esempio 10 a partire dai materiali dell'Esempio 4, e contenente 30 g di omopolimero e 1,29 g di tensioattivo nonionico S1, sono stati additivati con 75 g di olio Fomblin® YR.

Operando come nell'Esempio 12, i componenti basso bollenti sono stati completamente eliminati.

La fase omogenea ottenuta, costituita dal 24% peso di polimero, dal 1% peso di tensioattivo nonionico S1 e dal 75% peso di olio Fomblin® YR, è stata raffreddata a temperatura ambiente e valutata in lubrificazione. I risultati sono riportati in Tabella 1.

Esempio 23 (confronto)

6,94 Kg dello stesso lattice di omopolimero usato nell'Esempio 4 e che costituisce anche il materiale di partenza per il grasso dell'Esempio 22, sono stati coagulati per Shear. La polvere ottenuta è stata lavata con acqua bidistillata fino a pH 6,8 e quindi essiccata in stufa a 220 °C per 20 ore.

500 g della polvere secca sono stati trattati secondo le indi-

cazioni dell'Esempio 1 di USP-4,472,290 impiegando 1,56 Kg dello stesso olio Fomblin® YR dell'Esempio 22 e 20,8 g di tensioattivo nonionico S1, ottenendo un grasso avente la stessa composizione finale dell'Esempio 22.

Il grasso ottenuto secondo le indicazioni dell'arte nota è stato valutato in lubrificazione, con i risultati riportati in Tabella 1.

Rispetto al grasso dell'invenzione dell'Esempio 22, il campione a pari composizione preparato secondo l'arte nota presenta una riduzione di capacità lubrificante, in termini di maggiore diametro Wear, di ca. 30%.

Esempio 24

450 g di una dispersione di omopolimero in Galden® HT 70, preparata secondo l'Esempio 11 a partire dai materiali dell'Esempio 5, e contenente il 13,4% peso di omopolimero e l'1% peso di tensioattivo nonionico S1, sono stati additivati con 68,2 g di olio Fomblin® YR. Questo esempio utilizza omopolimero avente dimensione delle particelle primarie nettamente superiore rispetto al caso dell'Esempio 22.

Seguendo la procedura preparativa dell'Esempio 12, dopo la completa rimozione dei componenti basso bollenti, è stato ottenuto un grasso costituito dal 45,3% peso di omopolimero, dal 3,4% peso di tensioattivo nonionico S1 e dal 51,3% peso di olio Fomblin® YR. I risultati dei tests di lubrificazione del grasso finale sono riportati in Tabella 1.

Esempio 25 (confronto)

3,68 Kg dello stesso lattice di omopolimero avente particelle primarie di diametro equivalente 0,2 micron utilizzato nell'Esempio 5 e che costituisce lo stesso materiale di partenza per la preparazione del grasso dell'Esempio 24, è stato coagulato e la polvere ottenuta è stata trattata ed essiccata come quella dell'Esempio 23.

500 g della polvere secca sono stati trattati secondo le indicazioni dell'Esempio 1 di USP-4,472,290 impiegando 566,2 g di olio Fomblin® YR e 37,5 g di tensioattivo nonionico S1, ottenendo un grasso con la stessa composizione di quello dell'Esempio 24.

Come risulta dai dati in Tabella 1, la capacità lubrificante in termini di diametro Wear del grasso ottenuto secondo l'arte nota, risulta inferiore del 100% rispetto a quella del grasso preparato nell'Esempio 24.

Esempio 26

280 g di una dispersione di polimero in Galden® HT 70, preparata secondo l'Esempio 7 a partire dallo stesso lattice dell'Esempio 1, e contenente 14 g di polimero e 2,52 g di tensioattivo nonionico S1, sono stati additivati con 33,5 g di olio Fomblin® YR.

La dispersione ottenuta è stata versata in un pallone da 1 l, trattata secondo quanto indicato nell'Esempio 12, fino a rimozione completa dei componenti basso bollenti.

Il grasso ottenuto, costituito dal 28% peso di polimero, dal 5% peso di tensioattivo nonionico S1 e dal 67% di olio Fomblin® YR, è stato valutato in lubrificazione, con i risultati riportati in Tabella 1.

Esempio 27 (confronto)

Questo esempio illustra la necessità di utilizzare un tensioattivo come disperdente nello stadio b') della preparazione secondo l'invenzione, nonostante il trasferimento del polimero da fase acquosa ad olio fluorurato sia comunque possibile anche senza tensioattivo.

In un recipiente in vetro da 20 l venivano posti 3,37 Kg dello stesso lattice dell'Esempio 1 al 30,8% in peso di polimero e 10,32 Kg di olio Galden® HT 70 per avere un rapporto in peso polimero/olio di 0,1.

Dopo blanda agitazione, si otteneva una dispersione che veniva lasciata decantare per 20 ore. Si separavano così 3 fasi: la più pesante, costituita prevalentemente dal Galden® HT 70, contenente il 15,3% del polimero inizialmente nel lattice; un'emulsione centrale ed una fase acquosa surnatante contenenti il 27,2% peso di polimero sul peso complessivo delle 2 fasi. La concentrazione di polimero nella fase Galden® HT 70 separata era di 1,6% in peso.

12,5 Kg di tale dispersione sono stati additivati con 14,9 g del tensioattivo nonionico S1 e con 478,6 g di olio Fomblin® YR.

Opportune aliquote della dispersione così ottenuta sono state trattate come nell'Esempio 12 ed anche in questo caso la rimozione dei componenti basso bollenti è risultata completa.

Il grasso ottenuto era costituito dal 28% in peso di polimero, dal 5% peso di tensioattivo S1 e dal 67% peso di olio Fomblin® YR.

I risultati in Tabella 1, relativi al test Wear, dimostrano una diminuzione di capacità lubrificante del 120% ca. rispetto al grasso dell'Esempio 26, a pari composizione, ma ottenuto secondo il processo oggetto dell'invenzione, dove è previsto l'utilizzo del tensioattivo allo stadio b').

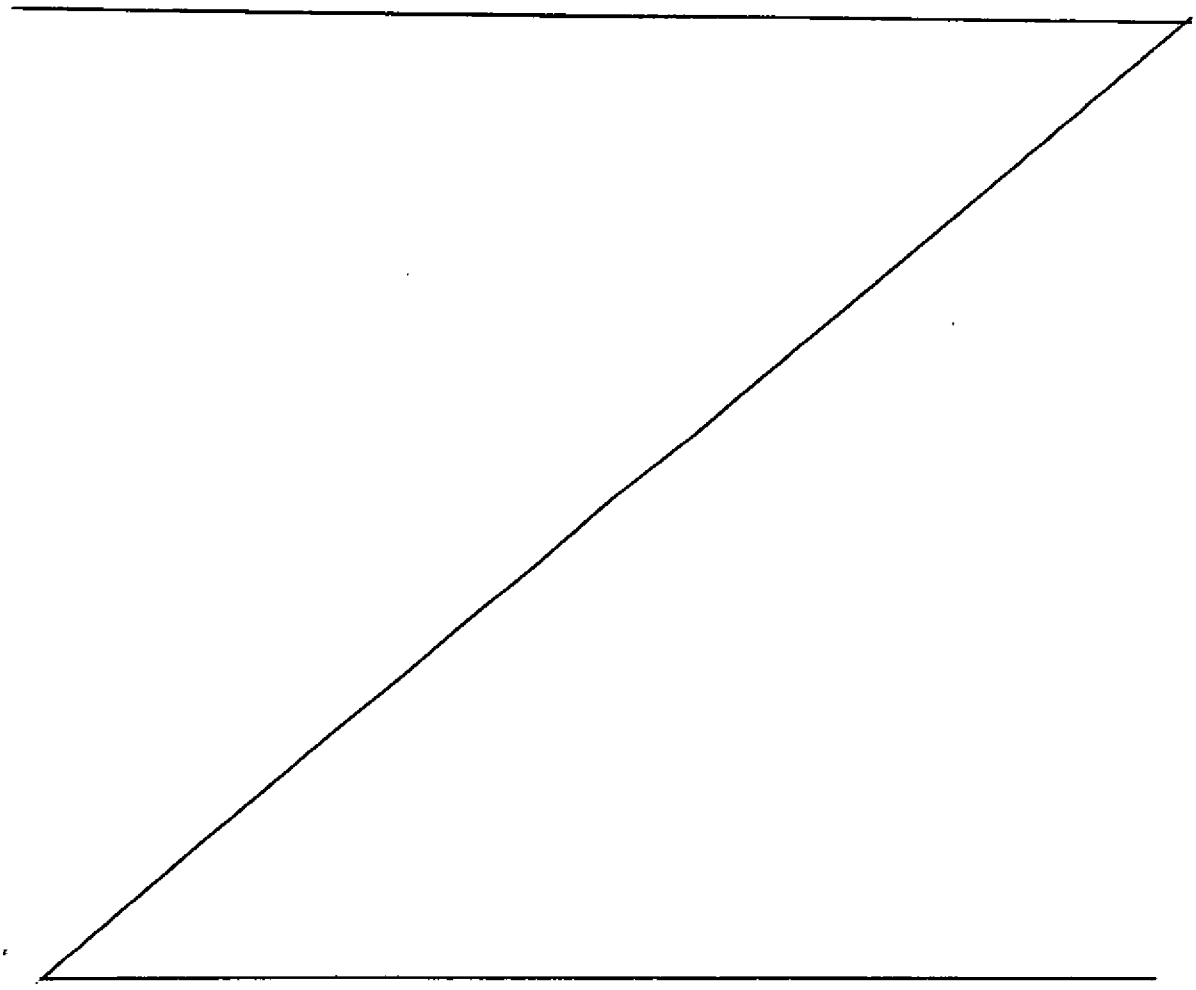


TABELLA 1

Esempi	Tensioattivo disperdente S	Additivo	Conc. polimero (% peso)	Conc. Fomblin® YR (% peso)	Conc. S (% peso)	Conc. additivo (% peso)	WEAR (mm)	Separaz. olio (% peso)	Volatilità olio (% peso)
12	S1	nessuno	32	66,7	1,3	0	1,08	6,2	6
13	S1	nessuno	28	70,9	1,1	0	0,8	8,5	2,8
14	S1	nessuno	28	70,9	1,1	0	1	12	2,3
15	S2	Fomblin® DA305	28	66,1	0,9	5	0,64	11,2	2,7
16	S2	A1	28	66,1	0,9	5	0,72	18	2,1
17	S2	benzo-triazolo	27,8	70,4	0,8	1	1,1	-	-
18	S3	nessuno	28	71,1	0,9	0	0,93	8,1	4,1
19 (cfr.)	nessuno	nessuno	32	68	0	0	1,6	7,7	-
20 (cfr.)	S1	nessuno	28	70,9	1,1	0	1,7	7,2	0,6
22	S1	nessuno	24	75	1	0	1,08	10,9	1,5
23 (cfr.)	S1	nessuno	24	75	1	0	1,4	9,9	1,3
24	S1	nessuno	45,3	51,3	3,4	0	1	11,2	11
25 (cfr.)	S1	nessuno	45,3	51,3	3,4	0	2	-	-
26	S1	nessuno	28	67	5	0	0,85	2,6	7,7
27 (cfr.)	S1	nessuno	28	67	5	0	1,85	12	2,3

EUROPEAN PATENTS

RIVENDICAZIONI

1. Grassi fluorurati comprendenti almeno:

15%-50% in peso di un politetrafluoroetilene o copolimeri del tetrafluoroetilene con altri monomeri etilenicamente insaturi totalmente o parzialmente fluorurato;

30%-84,5% in peso di un olio perfluoropolietereo avente viscosità compresa tra 20 e 4000 cSt a 20 °C;

0,5%-10% in peso di tensioattivo o disperdente a catena perfluoropolieterea o perfluoroalchilica;

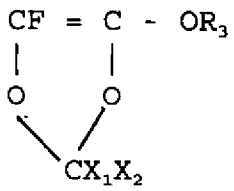
0%-10% in peso di un additivo anticorrosione e/o antiwear,

tali che le particelle del (per)fluoropolilmero a base di TFE o loro aggregati abbiano dimensioni medie inferiori al micron e che a parità di composizione presentino valori di diametro WEAR inferiori di almeno il 25% rispetto a quelli dei corrispondenti grassi fluorurati noti a parità di componenti della formulazione.

2. Grassi fluorurati secondo la rivendicazione 1 caratterizzati dal fatto di contenere almeno il 15-30% in peso di politetrafluoroetilene o suoi copolimeri come sopra indicati.

3. Grassi fluorurati secondo le rivendicazioni 1-2 in cui si utilizza un omopolimero del TFE o un copolimero del TFE scelto tra:

- politetrafluoroetilene modificato contenente piccole quantità, generalmente comprese fra 0,01 e 8% in moli, di uno o più comonomeri scelti tra perfluoroalchilperfluorovinileteri, fluoruro di vinilidene, perfluoropene, clorotrifluoroetilene;
- copolimeri termoplastici del tetrafluoroetilene contenenti da 0,5 a 13% in peso di perfluorometilvinileteree e da 0,05 a 5% in peso di uno o più monomeri fluorurati scelti tra perfluoropropilvinileteri e/o perfluorodiossoli di formula:



in cui R_3 è un radicale perfluoroalchilico C_1 - C_5, preferibilmente CF3; X_1 e X_2 sono, indipendentemente l'uno dall'altro, un atomo di fluoro o un perfluoroalchile da uno a tre atomi di carbonio, preferibilmente un CF_3.

4. Grassi fluorurati secondo le rivendicazioni 1-3 in cui si utilizza un copolimero termoplastico tetrafluoroetilene-/perfluoroalchilviniletere, preferibilmente perfluorometilviniletere/monomeri fluorurati avente composizione:
   - perfluorometilviniletere: 2-9%;
   - monomeri fluorurati scelti tra perfluopropilvinileteree perfluorodiossoli tra 0 e 1,5%;

- tetrafluoroetilene: complemento a 100%.

5. Grassi fluorurati secondo le rivendicazioni 1-4 in cui l'omopolimero o i copolimeri del tetrafluoroetilene sono preparati per polimerizzazione radicalica in mezzo acquoso.

6. Grassi fluorurati secondo la rivendicazione 5 in cui l'omopolimero o i copolimeri del tetrafluoroetilene sono preparati per polimerizzazione radicalica in mezzo acquoso utilizzando una dispersione di perfluoropolieteri o una microemulsione di perfluoropolietere.

7. Grassi fluorurati secondo le rivendicazioni 1-6 in cui l'olio perfluoropolietereo comprende unità fluoroossialchileniche scelte tra:

(CF_2CF_2O), (CF_2O), $(CF_2CF(CF_3)O)$, $(CF(CF_3)O)$, $(CF_2CF_2CF_2O)$, (CF2CF(OX_3)O) e ($CF(OX_3)O$),

dove X_3 è $-(CF_2)_nCF_3$ ed n = 0,1,2,3,4, dette unità essendo statisticamente distribuite nella catena polimerica, i terminali essendo di tipo fluoroalchilico opzionalmente contenenti 1 atomo di cloro e/o di H scelti tra: $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, $ClCF_2CF(CF_3)-$, $CF_3CFClCF_2-$, $ClCF_2CF_2-$, $ClCF_2-$, $-CF_2H$, $-CF(CF_3)H$.

8. Grassi fluorurati secondo la rivendicazione 7 in cui i terminali sono di tipo perfluoroalchilico e viscosità compresa tra 20 e 4000 cSt.

9. Grassi fluorurati secondo le rivendicazioni 7-8 in cui i

perfluoropolieteri sono scelti tra le seguenti classi:

(a_1) $T_1\text{-}O(CF(CF_3)\text{-}CF_2O)_a(CFXO)_b\text{-}T_2$

dove:

T_1 e T_2, uguali o diversi tra loro, possono essere gruppi $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, X è -F o $-CF_3$; a, b sono numeri tali che il peso molecolare è compreso nell'intervallo di viscosità sopra indicato;

(b_1) $CF_3\text{-}O(CF_2CF_2O)_c(CF_2O)_d\text{-}CF_3$

dove:

c, d sono numeri tali che il peso molecolare è compreso nell'intervallo di viscosità sopra indicato;

(c_1) $C_3F_7\text{-}O(CF(CF_3)\text{-}CF_2O)_e\text{-}T_3$

dove:

T_3 può essere $-C_2F_5$, $-C_3F_7$; e è un numero tale che il peso molecolare è compreso nell'intervallo di viscosità sopra indicato;

(d_1) $T_4\text{-}O(CF(CF_3)\text{-}CF_2O)_g(C_2F_4O)_h(CFXO)_i\text{-}T_5$

dove:

T_4 e T_5, uguali o diversi tra loro, sono gruppi perfluorurati $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$; X è -F o $-CF_3$; g, h, i, sono numeri tali che il peso molecolare è compreso nell'intervallo di viscosità sopra indicato.

(e_1) T_6-$O(CF_2CF_2CF_2O)_l$-T_7

dove:

T_6 e T_7, uguali o diversi tra loro, sono gruppi $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$; l è un numero tale che il peso molecolare è compreso nell'intervallo di viscosità sopra indicato;

(f_1) T_8-$O(CF_2CF_2O)_m$-T_9

dove:

T_8 e T_9, uguali o diversi tra loro, sono gruppi $-CF_3$, $-C_2F_5$; m è un numero tale che il peso molecolare è compreso nell'intervallo di viscosità sopra indicato.

10. Grassi fluorurati secondo la rivendicazione 9 in cui i (per)fluoropolieteri sono quelli della classe (a_1) aventi viscosità da 1000 a 3000 cSt, preferibilmente da 1200 a 2000 cSt.

11. Grassi fluorurati secondo le rivendicazioni 1-10 in cui i tensioattivi fluorurati a catena perfluoropolieterea o perfluoroalchilica sono di tipo ionico o nonionico, in cui la parte funzionale della catena fluorurata è scelta tra:

- acidi mono e dicarbossililci e loro sali;
- acidi solfonici e loro sali;
- esteri fosforici e loro sali aventi 1 o 2 catene idrofobiche;
- tensioattivi nonionici aventi catene fluorurate e catene poliossialchileniche;

- tensioattivi cationici aventi 1, 2 o 3 catene idrofobiche.

12. Grassi fluorurati secondo la rivendicazione 11 in cui il tensioattivo è un tensioattivo carbossilico a catena perfluoropolietera avente peso molecolare medio minore di 600, la catena perfluoropolieterea essendo preferibilmente del tipo (a_1).

13. Processo per la preparazione dei grassi fluorurati secondo le rivendicazioni 1-12 caratterizzato dal fatto di comprendere almeno i seguenti passaggi:

a') si parte dalle dispersioni così come ottenute dal processo di polimerizzazione in fase acquosa;

b') additivazione ad un (per)fluoropolimero a base di TFE in matrice acquosa di tensioattivi in una quantità da 50 a 500 mg per grammo di polimero, preferibilmente da 100 a 300 mg;

c') aggiunta alla matrice acquosa del punto b') di un olio perfuoropolietereo con viscosità minore di 5 cSt a 25 °C ed un punto di ebollizione non superiore a 150 °C, o ad un fluorocarburo con un punto di ebollizione minore di 150 °C, in maniera tale che il rapporto in peso polimero/olio sia minore di 0,5 preferibilmente compreso tra 0,3 e 0,1;

d') aggiunta di un olio perfluoropolietereo avente viscosità compresa tra 20 e 4000 cSt a 20 °C in quan-

tità tali da ottenere nel grasso finale una percentuale in peso del polimero compresa tra 15% e 50% preferibilmente tra 15% e 30%;

e') evaporazione completa dei componenti basso bollenti sotto vuoto ad una temperatura compresa tra 50 °C e 90 °C.

14. Processo per la preparazione dei grassi fluorurati secondo la rivendicazione 13 caratterizzato dal fatto di comprendere un additivo antiwear e/o antirust aggiunti in qualsiasi stadio del processo, in particolare l'additivazione è compiuta in uno qualsiasi degli stadi b')-d').

15. Processo per la preparazione dei grassi fluorurati secondo la rivendicazione 14 in cui i tensioattivi o dispersenti utilizzati nel punto b') sono additivi antiwear e/o antirust.

16. Processo per la preparazione dei grassi fluorurati secondo le rivendicazioni 13-15 in cui i (per)fluoropolimeri in matrice acquosa sono lattici ottenuti da processi di polimerizzazione che utilizzano acqua come mezzo di reazione, preferibilmente lattici ottenuti da processi in emulsione, più preferibilmente processi da microemulsione o dispersione.

17. Processo per la preparazione dei grassi fluorurati secondo le rivendicazioni 1-12 in cui si utilizzano dispersioni di fluoropolimeri ottenute da processi in sospensione

e comprendenti almeno i seguenti passaggi:

d') aggiunta di un olio perfluoropolietereo avente viscosità compresa tra 20 e 4000 cSt a 20 °C in quantità tali da ottenere nel grasso finale una percentuale in peso del polimero compresa tra 15% e 50% preferibilmente tra 15% e 30%;

e') evaporazione completa dei componenti basso bollenti sotto vuoto ad una temperatura compresa tra 50 °C e 90 °C.

18. Processo per la preparazione dei grassi fluorurati secondo le rivendicazioni 13-16 in cui la matrice acquosa di (per)fluoropolimero al punto b') viene ottenuta tramite un processo di gelificazione, neutralizzazione, dispersione del gel, dei lattici acquosi del punto a') e comprendente almeno i seguenti passaggi:

a'') formazione del gel mediante aggiunta di elettroliti,

b'') neutralizzazione del gel con soluzioni alcaline e successivo lavaggio con acqua,

c'') ridispersione del gel con i tensioattivi sopra descritti.

19. Grassi secondo le rivendicazioni 1-12 ottenibili secondo i processi delle rivendicazioni 13-18.

Milano, 21 MAR. 1997

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)