



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

**UIBM**

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101996900502733</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>07/03/1996</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>07/09/1997</b>

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	C		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	D		

**Titolo**

DIIDROPIRIDINE COME ACCELERANTI DI VULCANIZZAZIONE PER GOMME NATURALI O SINTETICHE

MAY

GREAT LAKES CHEMICAL ITALIA S.r.l.

\* \* \* \* \*

MI 96 A 0441

DESCRIZIONE

67 MAR 1996

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

Più in particolare la presente invenzione riguarda acceleranti di vulcanizzazione costituiti da composti appartenenti alla classe delle diidropiridine, il loro utilizzo in gomme naturali o sintetiche ed i manufatti ottenuti dalla vulcanizzazione di gomme naturali o sintetiche in presenza di detti composti.

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

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

Molti sono i prodotti noti utilizzati quali acceleranti di vulcanizzazione come, ad esempio, descritto in Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical

MM

Technology", Vol. 20, pagg. 337-364. Tra questi ricordiamo il mercaptobenzotiazolo e le sue sulfenamidi, i ditiocarbammati ed i tiurami disolfuri. Spesso, per ottenere buoni risultati, tali prodotti non vengono utilizzati singolarmente ma in combinazione tra loro.

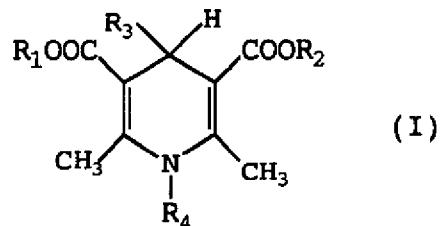
Tra gli acceleranti di vulcanizzazione esiste una classe di prodotti definiti come acceleranti secondari, utili quali attivatori di acceleranti primari a base tiazolica. Esempi di tali prodotti sono: la N,N'-difenilguanidina (DPG), la N,N'-diorto-toluilguanidina (DOTG), il 2,4,6-tris-dimetilamminometilfenolo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

La Richiedente ha ora trovato che composti appartenenti alla classe delle diidropiridine, alcune delle quali sono note nell'arte come stabilizzanti alla luce, al calore ed ai raggi ultravioletti per un'ampia varietà di substrati polimerici come descritto, ad esempio, nel brevetto USA 5,124,456, possono essere utilizzati quali acceleranti di vulcanizzazione.

Costituiscono pertanto oggetto della presente invenzione acceleranti di vulcanizzazione costituiti da composti appartenenti alla classe delle di-

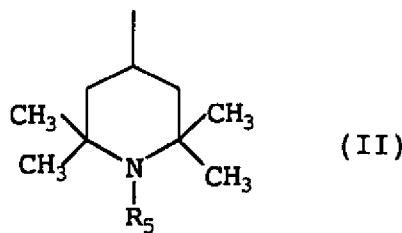
M

idropiridine aventi formula generale (I):



in cui:

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> ed R<sub>4</sub>, uguali o diversi tra loro, rappresentano un gruppo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alchilico lineare o ramificato; un gruppo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> alchenilico lineare o ramificato; un gruppo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> cicloalchilico eventualmente contenente un eteroatomo scelto tra ossigeno, azoto e zolfo; un gruppo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> arilalchilico;
- oppure, R<sub>1</sub> ed R<sub>2</sub>, uguali o diversi tra loro, rappresentano un gruppo avente formula generale (II):



- in cui R<sub>5</sub> rappresenta un atomo di idrogeno oppure un gruppo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alchilico lineare o ramificato;
- oppure, R<sub>3</sub> ed R<sub>4</sub>, uguali o diversi tra loro,

MF

rappresentano un gruppo  $C_6-C_{18}$  arilico oppure un gruppo  $C_7-C_{20}$  alchilarilico.

Esempi di gruppi  $C_1-C_{18}$  alchilici sono metile, etile, propile, butile, ottile, ecc.

Esempi di gruppi  $C_2-C_{18}$  alchenilici sono propilene, butilene, ecc.

Esempi di gruppi  $C_3-C_8$  cicloalchilici sono ciclopentile, cicloesile, cicloheptile, ecc.

Esempi di gruppi  $C_7-C_{20}$  arilalchilici sono benzile, feniletile, ecc.

Esempi di gruppi  $C_6-C_{18}$  arilici sono fenile, naftile, ecc.

Esempi di gruppi  $C_7-C_{20}$  alchilarilici sono toluiile, xilile, etilfenile, ecc.

La capacità di agire quali acceleranti di vulcanizzazione dei composti aventi formula generale (I) è stata evidenziata mediante le curve reometriche riportate nelle Fig. 1-2 (in ascissa è riportato il tempo; in ordinata il momento torcente o torque; i significati delle lettere riportate sulle curve reometriche saranno specificati più avanti) ottenute misurando lo sforzo di un disco oscillante inglobato in un campione di gomma durante la vulcanizzazione. Le curve reometriche sono state determinate utilizzando il Reometro 100 della Monsanto.

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

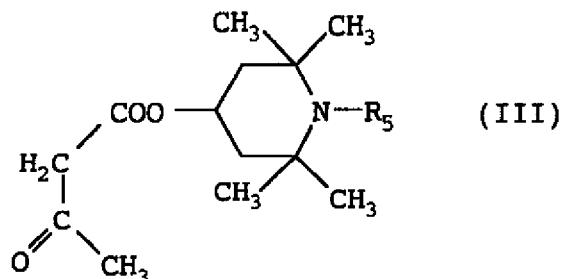
Nelle Fig. 1 e 2 vengono riportate la curve reometriche ottenute utilizzando N-cicloesil-2-mercapto-benzotiazolo sulfenammide (CBS) da sola od in combinazione con un composto avente formula generale (I). Tali curve indicano che, quando si utilizza la CBS in combinazione con un composto avente formula generale (I), il tempo di raggiungimento del 90% del massimo della curva di vulcanizzazione  $t_c(90)$ , si abbchia in modo notevole consentendo, quindi, una cinetica di vulcanizzazione più rapida se confrontata con la CBS da sola.

I composti aventi formula generale (I) sopra descritti sono composti commerciali oppure possono essere ottenuti per riduzione delle piridine corrispondenti come descritto, ad esempio, in "Chemical Review" (1972), Vol. 72, pagg. 5-16, oppure attraverso il ben noto procedimento di Hantzsch descritto, ad esempio, da L. ed M. Fieser in "Organische Chemie" (1975), pag. 1452, Verlag Chemie Ed. ed in "Chemical Review" (1972), Vol. 72, pagg. 16-21.

Nel caso in cui  $R_1$  e/o  $R_2$  rappresentano un

gruppo avente formula generale (II), le diidropiridine oggetto della presente invenzione possono essere preparate secondo i seguenti procedimenti:

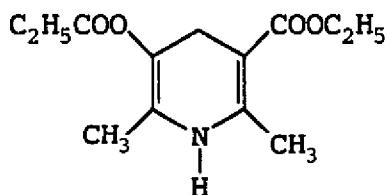
(A) procedimento comprendente la reazione di ammoniaca, formaldeide ed un composto avente formula generale (III):



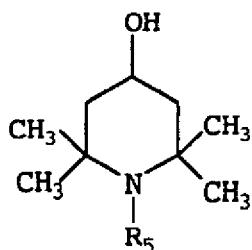
in cui  $R_5$  ha lo stesso significato sopra descritto. Detto procedimento viene condotto secondo il ben noto procedimento di Hantzsch descritto, ad esempio, da L. ed M. Fieser in "Organische Chemie" (1975), pag. 1452, Verlag Chemie Ed. ed in "Chemical Review" (1972), Vol. 72, pagg. 16-21, oppure secondo il procedimento descritto nel brevetto USA No. 5,124,456;

(B) procedimento comprendente la reazione di transesterificazione di una mole di 3,5-dietil-dicarbossilato-2,6-dimetil-1,4-diidropiridina avente formula:

MMY



con due moli di 4-idrossi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina avente formula:



in cui  $R_5$  ha lo stesso significato sopra descritto.

La suddetta reazione viene condotta in presenza di un catalizzatore di transesterificazione quale, ad esempio, sodio ammide ( $NaNH_2$ ), e di un solvente organico, preferibilmente un idrocarburo, in particolare xilene.

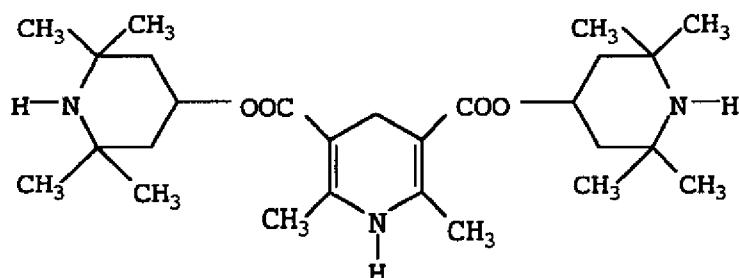
Gli acceleranti di vulcanizzazione aventi formula generale (I) possono essere utilizzati sia in gomme naturali che sintetiche quali, ad esempio, SBR, NBR, BR, EPDM, ecc.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, vengono di seguito riportati alcuni esempi illustra-

tivi da non ritenersi comunque in alcun modo restrittivi della portata dell'invenzione stessa.

ESEMPIO 1

Preparazione della 1,4-diidro-2,6-dimetilpiridin-3,5-dicarbossil-di-[4-(2,2,6,6-tetrametilpiperidina)] (Composto No. 2) avente formula:



In un reattore da 0,5 litri a 4 colli, munito di agitatore meccanico, termometro e condensatore, vengono caricati 5 g (0,0198 moli) di 2,6-dimetil-3,5-dicarbossil-dietilestere-1,4-diidropiridina, 65 g (0,0414 moli) di 4-idrossi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina, 100 ml di xilene e 0,3 g di sodio ammide.

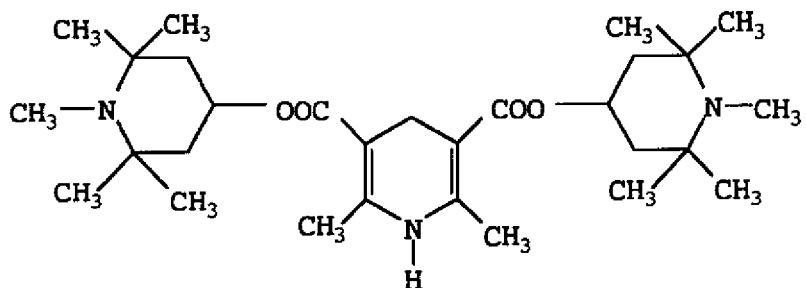
Si scalda la massa di reazione fino a riflusso e si distilla xilene fino a scomparsa di alcool etilico, che si libera nel corso della reazione, nel distillato.

Al termine della reazione si filtrano, a caldo, gli insoluti formati dalla sodio ammide e si cristallizza il prodotto per raffreddamento a tempera-

tura ambiente. Dopo filtrazione, lavaggio con xilene ed essicamento, si ottengono 8,5 g di prodotto cristallino giallo (resa 85%) corrispondente alla 1,4-diidro-2,6-dimetilpiridin-3,5-di-carbossil-di-[4-(2,2,6,6-tetrametilpiperidina)] (Composto No. 2). Lo spettro NMR conferma la struttura.

ESEMPIO 2

Preparazione della 1,4-diidro-2,6-dimetilpiridin-3,5-dicarbossil-di-[4-(2,2,6,6-tetrametil-N-metil-piperidina)] (Composto No. 3) avente formula:



In modo analogo all'Esempio 1 viene preparata la 1,4-diidro-2,6-dimetilpiridin-3,5-dicarbossil-di-[4-(2,2,6,6-tetrametil-N-metil-piperidina)] (Composto No. 3).

ESEMPI 3-7

Gli esempi 3-7, illustrano il comportamento dei composti aventi formula generale (I) in combinazione con N-cicloesil-2-mercaptobenzotiazolo sulfonamide (CBS).

Sono state preparate mescole a base di gomma

naturale i cui componenti sono riportati in Tabella 1.

Il Composto No. 1 è un composto commerciale della Aldrich corrispondente alla 2,6-dimetil-3,5-dicarbossil-dietilestere-1,4-diidropiridina avente formula:

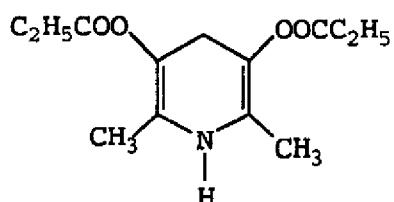


TABELLA 1

COMPONENTI	% IN PESO*
Gomma naturale SMR 10	100,00
Ossido di zinco	5,00
Stearina	1,00
Olio altamente aromatico	5,00
Nerofumo N 375	45,00
Zolfo	2,00
CBS	0,80
Composto di formula (I)**	0,50

\*: % in peso rispetto alla gomma.

\*\*: Composti No. 1-3.

Il Reometro della Monsanto viene utilizzato

alle seguenti condizioni operative:

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

Sulle curve reometriche risultanti, riportate nelle Fig. 1-2, sono stati calcolati i  $t_c(90)$  i cui valori sono riportati in Tabella 2 e 3. Le curve reometriche riportate in Fig. 1 e 2 mostrano, chiaramente, l'efficacia dei composti aventi formula generale (I) quali acceleranti di vulcanizzazione. Tale efficacia è dimostrata anche dai valori dei  $t_c(90)$  riportati in Tabella 2 e 3 in cui si vede che, i valori dei  $t_c(90)$  delle mescole contenenti la CBS ed i composti di formula generale (I), sono sempre inferiori rispetto al  $t_c(90)$  della mescola contenente la sola CBS.

In Fig. 1 sono riportate le curve reometriche della CBS da sola e del Composto No. 1.

In Fig. 2 sono riportate le curve reometriche della CBS da sola e dei Composti No. 2 e No. 3.

Le lettere riportate sulle curve reometriche in Fig. 1 indicano i seguenti composti:

(A): CBS da sola;

(B): Composto No. 1.

Le lettere riportate sulle curve reometriche in Fig. 2 indicano i seguenti composti:

- (A): CBS da sola;  
(B): Composto No. 2;  
(C): Composto No. 3.

TABELLA 2

ESEMPIO No.	DIIDROPIRIDINA	$t_c(90)$
3	assente	10,36
4	Composto No. 1	8,24

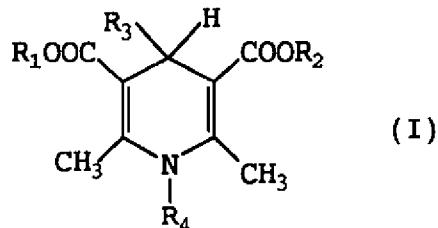
TABELLA 3

ESEMPIO No.	DIIDROPIRIDINA	$t_c(90)$
5	assente	9,36
6	Composto No. 2	8,36
7	Composto No. 3	9,00

RIVENDICAZIONI

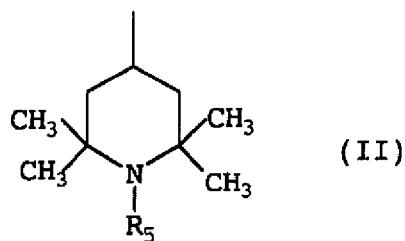
MM

1. Acceleranti di vulcanizzazione costituiti da composti appartenenti alla classe delle di-idropiridine aventi formula generale (I):



in cui:

- $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  ed  $R_4$ , uguali o diversi tra loro, rappresentano un gruppo  $C_1-C_{18}$  alchilico lineare o ramificato; un gruppo  $C_2-C_{18}$  alchenilico lineare o ramificato; un gruppo  $C_3-C_8$  cicloalchilico eventualmente contenente un eteroatomo scelto tra ossigeno, azoto e zolfo; un gruppo  $C_7-C_{20}$  arilalchilico;
- oppure,  $R_1$  ed  $R_2$ , uguali o diversi tra loro, rappresentano un gruppo avente formula generale (II):



in cui  $R_5$  rappresenta un atomo di idrogeno

- oppure un gruppo  $C_1-C_{18}$  alchilico lineare o ramificato;
- oppure,  $R_3$  ed  $R_4$ , uguali o diversi tra loro, rappresentano un gruppo  $C_6-C_{18}$  arilico oppure un gruppo  $C_7-C_{20}$  alchilarilico.
2. Acceleranti di vulcanizzazione secondo la rivendicazione 1, in cui i gruppi  $C_1-C_{18}$  alchilici sono metile, etile, propile, butile, ottile.
3. Acceleranti di vulcanizzazione secondo la rivendicazione 1, in cui i gruppi  $C_2-C_{18}$  alchenilici sono propilene, butilene.
4. Acceleranti di vulcanizzazione secondo la rivendicazione 1, in cui i gruppi  $C_3-C_8$  cicloalchilici sono ciclopentile, cicloesile, cicloheptile.
5. Acceleranti di vulcanizzazione secondo la rivendicazione 1, in cui i gruppi  $C_7-C_{20}$  arilalchilici sono benzile, feniletile.
6. Acceleranti di vulcanizzazione secondo la rivendicazione 1, in cui i gruppi  $C_6-C_{18}$  arilici sono fenile, naftile.
7. Acceleranti di vulcanizzazione secondo la rivendicazione 1, in cui i gruppi  $C_7-C_{20}$  alchilarilici sono toluile, xilile, etilfenile.
8. Uso degli acceleranti di vulcanizzazione secon-

do una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in gomme naturali o sintetiche.

9. Uso degli acceleranti di vulcanizzazione secondo la rivendicazione 8, in cui le gomme sintetiche sono scelte tra SBR, NBR, BR, EPDM.

10. Uso degli acceleranti di vulcanizzazione secondo le rivendicazioni 8 e 9, da soli od in combinazione con altri acceleranti di vulcanizzazione.

11. Uso degli acceleranti di vulcanizzazione secondo la rivendicazione 10, in combinazione con mercapto-benzotiazolo sulfenammidi.

12. Manufatti ottenuti dalla vulcanizzazione di gomme naturali o sintetiche in presenza degli acceleranti di vulcanizzazione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 7.

Milano, 07 MAR 1996

LM.lm

il mandatario Dr.  Marco GENNARI

III 96 A 0441

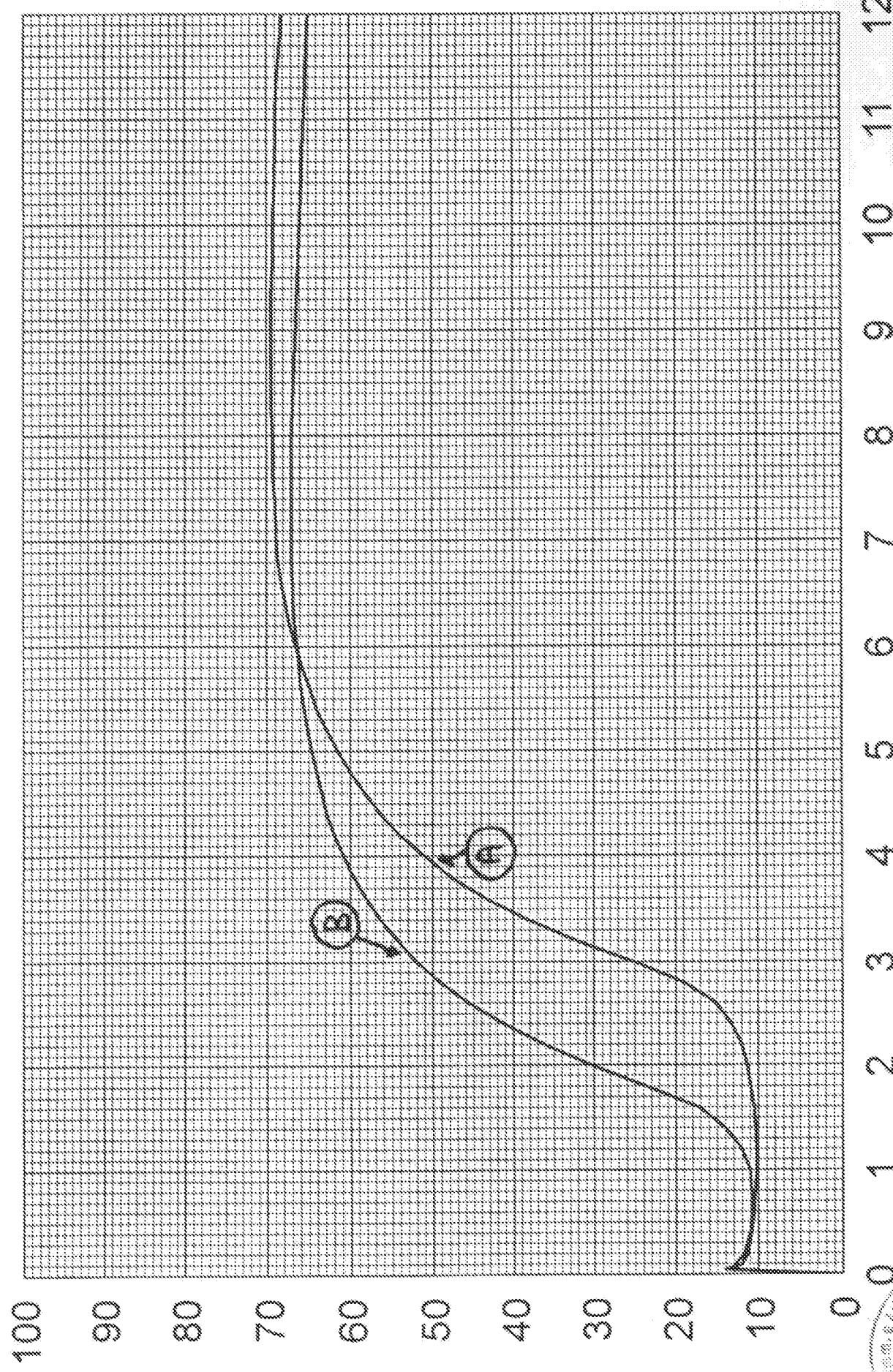
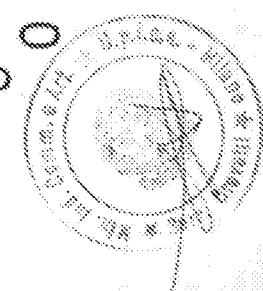
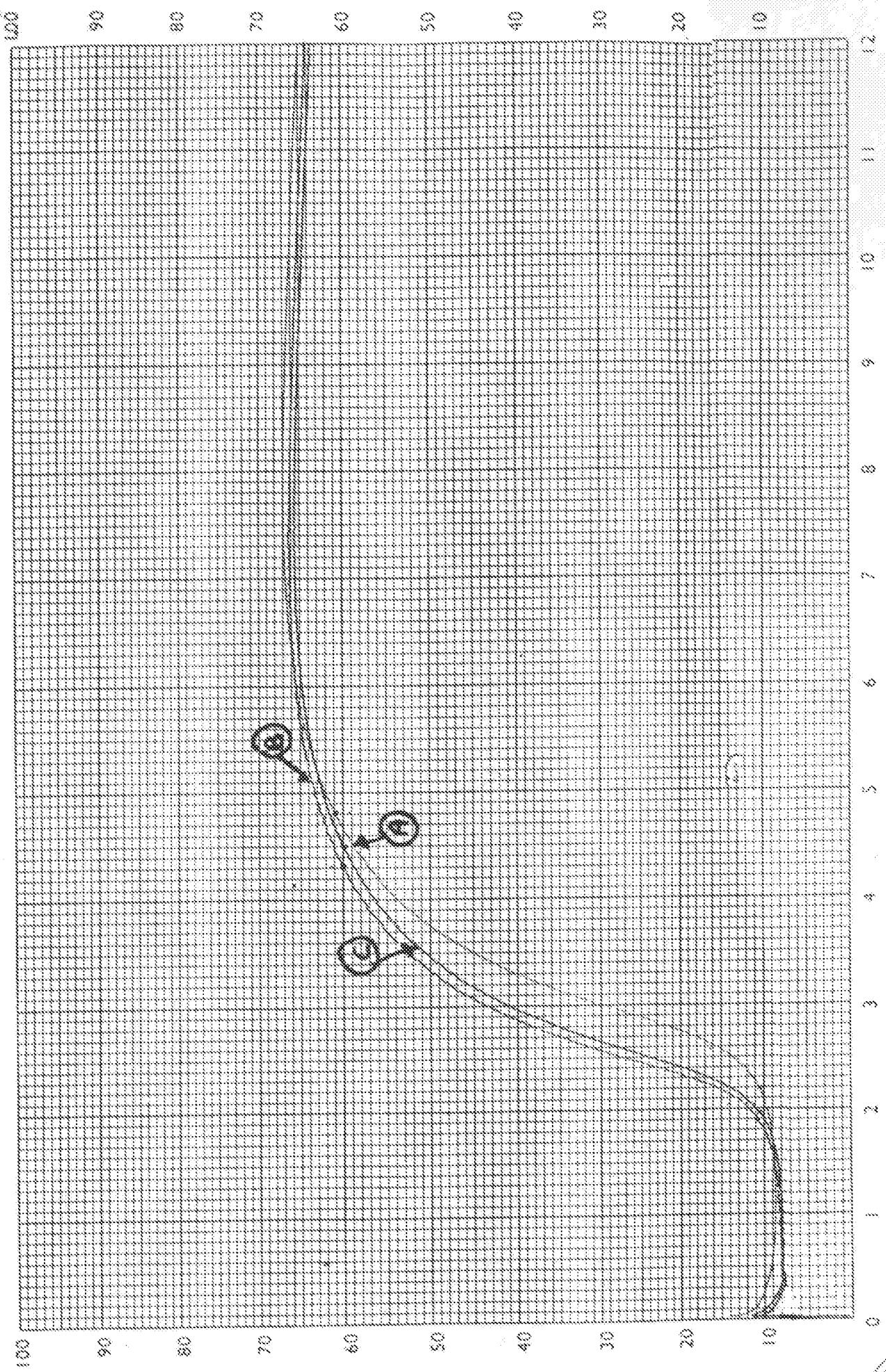


FIGURA 1





MI 96 A 0441

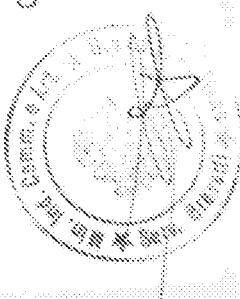


FIGURE 2