



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101997900629840
Data Deposito	15/10/1997
Data Pubblicazione	15/04/1999

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C		

Titolo

COMPOSIZIONI PEROSSIDICHE

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

ELF ATOCHEM ITALIA S.r.l., di nazionalità italiana, con sede
in Milano, Via degli Artigianelli, 10.

MI 97A 2326

15 OTT. 1997

* * * * *

La presente invenzione riguarda composizioni perossidiche utilizzabili per la reticolazione di elastomeri e poliolefine in generale, aventi una migliorata resistenza allo scorch e una maggiore efficienza di reticolazione.

Più in particolare riguarda composizioni aventi un più lungo tempo di scorch come mostrato dai valori di t_{85} e t_{810} combinato con una densità di reticolazione più elevata come mostrato dai valori MH. Inoltre è da osservare che inaspettamente i valori elevati di MH si ottengono con tempi ridotti di reticolazione come mostrato da t_{90} .

E' ben noto che i perossidi organici sono impiegati per la reticolazione di elastomeri e poliolefine. Tuttavia è desiderabile avere a disposizione composizioni con tempi di scorch più elevati al fine di incrementare la lavorabilità dei compound evitando fenomeni di prereticolazione.

Per risolvere questo problema tecnico si potrebbero utilizzare perossidi organici aventi un tempo di dimezzamento più lungo, tuttavia questo ha lo svantaggio di allungare anche i tempi di reticolazione a scapito quindi della produttività.

E' noto anche aggiungere additivi alle composizioni perossidiche per incrementare il tempo di scorch. Si vedano ad

esempio i brevetti DE 2.553.145 e 2.553.094 in cui si mescolano perossidi con differente tempo di scorch ma lo svantaggio è che si allungano i tempi di reticolazione con gli inconvenienti indicati sopra.

Sono noti anche additivi a base di ammine, ma oggi non si possono più utilizzare perchè sono ritenute tossicologicamente pericolose per i loro effetti cancerogeni.

Sono noti gli idrochinoni, e.g. di-t-butile o di-t-amile, composti a base di zolfo, o antiossidanti in genere come ritardanti di scottatura nella reticolazione perossidica, in questo modo tuttavia le proprietà finali del vulcanizzato sono scadenti.

Sono anche noti sistemi di reticolazione perossidica contenenti promotori, tipo TAIC (triallilisocianurato) in combinazione con derivati della tiourea per incrementare il tempo di scorch. Si veda il brevetto GB 1.535.038.

Nei brevetti USP 5.292.791 e 5.245.084 è descritta una composizione perossidica avente proprietà ritardanti allo scorch comprendenti

- (a) un perossido
- (b) un derivato dell'idrochinone
- (c) un promotore di reticolazione.

E' anche noto dal brevetto europeo 785.229 a nome della Richiedente una composizione scorch resistant stabile allo stoccaggio in cui un perossido in polvere o sotto forma di granulo

o masterbatch è miscelato al momento dell'uso con una masterbatch comprendente un inibitore e un promotore di reticolazione. Queste composizioni della domanda di brevetto europeo e dei brevetti USP '791 e '084 hanno tuttavia lo svantaggio di utilizzare due additivi in cui uno funziona prevalentemente da inibitore (scorch resistant) e l'altro ha lo scopo di aumentare il grado di reticolazione.

Sono note dal brevetto EP 533.089 composizioni perossidiche in cui un perossido solido bis (alfa t-butil-perossi-isopril)-benzene, noto come PEROXIMON® F, è miscelato con bis (alfa t-amil perossi-isopropil)-benzene, noto come PEROXIMON® 180. Dette composizioni erano liquide anche a temperature di 15°C o minori e presentavano una bassa volatilità. Il vantaggio di dette composizioni era costituito dal fatto di avere a disposizione composizioni liquide particolarmente desiderate in applicazione di compounding secondo processi continui (non a batch) o in addizioni di perossido eseguite per assorbimento diretto sui polimeri. Lo svantaggio di queste composizioni è che i valori di MH non venivano incrementati e inoltre le composizioni non risultavano scorch resistant.

Uno dei problemi tecnici che si pone quando si usano perossidi solidi, quale ad esempio PEROXIMON® F e PEROXIMON® DC (dicumilperossido) nella reticolazione di polimeri è rappresentato dal fatto che è necessario mantenere detti perossidi solidi allo stato fuso per avere un dosaggio uniforme. E' noto

nell'arte aggiungere additivi che hanno la funzione di abbassare il punto di solidificazione al di sotto della temperatura ambiente. Si vedano per esempio i brevetti USP 4.202.790 e 4.239.644 in cui il dicumilperossido viene solubilizzato con cumilisopropilcumil-perossido o perossidi di formula generale simile. Tuttavia per ottenere valori di MH elevati nella reticolazione dei polimeri sotto specificati, in particolare polietilene, occorrono quantitativi elevati di cumilisopropilcumil-perossido. Questo rappresenta un inconveniente dal punto di vista industriale.

E' noto anche dal brevetto USP 5.298.564 una composizione utilizzabile per la reticolazione di polimeri a base di etilene con migliorata efficienza di reticolazione e tempo più lungo di scorch. Queste composizioni comprendono un perossido organico solido o liquido, addittivato con il dimero dell'alfa-metilstirene (2,4-difenil-4-metil-1-pentene).

La Richiedente ha inaspettatamente e sorprendentemente trovato composizioni per la reticolazione di polimeri che danno il complesso di proprietà sopra indicate comprendenti:

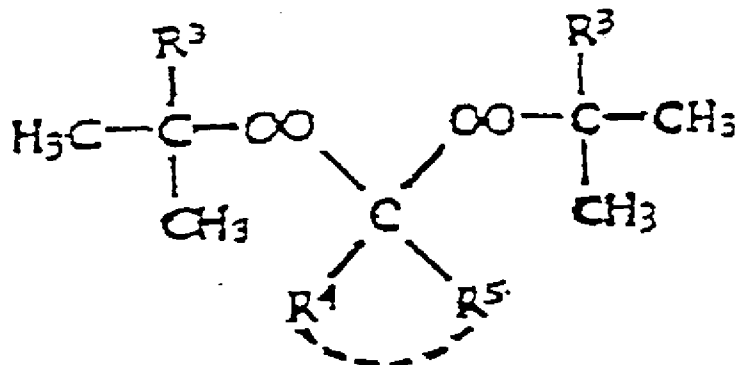
- a) uno o più perossidi organici scelti fra le seguenti formule generali:



dove R^1 è un gruppo alchilico, arilico, e aril-alchil-sostituito aventi da 1 a 9 atomi di carbonio; R^2 è scelto fra fenilene, etilene, $-C=C-$, $-C\equiv C-$, gruppo alchilico,

gruppo arilico e aril-alchil-sostituito; detti gruppi aventi da 1 a 9 atomi di carbonio; n è un intero uguale a 1 o 2;

(II)



dove i due sostituenti R^3 sono indipendentemente gruppi alchilici, arilici, aril-alchil-sostituiti aventi da 1 a 9 atomi di carbonio, R^4 e R^5 sono indipendentemente gruppi alchilici lineari o ramificati, quando possibile, aventi da 1 a 6 atomi di carbonio o

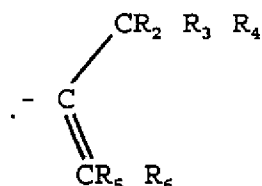
$-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})\text{OR}^6$ dove R^6 è un gruppo alchilico da 1 a 4 atomi di carbonio; m è un intero da 1 a 3, o congiuntamente formano un anello cicloesano o ciclododecano non sostituito o sostituito con 1 sino a 3 gruppi alchilici aventi da 1 a 4 atomi di carbonio;

e

b) uno o più composti aventi formula generale:



in cui B è



in cui:

B è un gruppo alchilenico come sopra indicato,

m è un'intero da 2 a 6, preferibilmente 2 o 3,

i gruppi alchilenici B essendo uniti tra di loro da un ponte di collegamento R_1 scelto tra:

- alchilenico da 1 a 18 atomi di carbonio, lineare o ramificato quando possibile, preferibilmente da 2 a 6, opzionalmente contenente uno o più insaturazioni di tipo alchenico e/o alchinico;
- cicloalchilenico in cui l'anello ciclico ha 5 o 6 atomi di carbonio, eventualmente l'anello contiene insaturazioni, i carboni dell'anello potendo essere sostituiti da gruppi alchilici aventi da 1 a 4 atomi di carbonio, lineare o ramificato quando possibile;
- aromatico o poliaromatico, gli anelli aromatici potendo anche essere condensati, i poliaromatici essendo legati tra loro da una valenza o da un radicale alchilenico C_1-C_6 , eventualmente sostituiti; i carboni che non sono saturati dai gruppi B potendo avere gruppi alchilici da C_1-C_4 lineare o ramificato quando possibile, al posto dell'idrogeno;
- R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 , uguali o diversi tra loro, sono idrogeno, alchile da C_1 a C_6 , lineari o ramificati quando possibile, preferibilmente scelti fra idrogeno o CH_3 , ancora più preferibilmente H.

I gruppi alchilenici B preferiti sono quelli in cui

$R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6$ uguale a H.

Preferiti sono anche i composti b) in cui i doppi legami dei gruppi alchilenici B sono in posizione tale da dare risonanza con gli eventuali doppi legami o anelli aromatici del ponte di collegamento R_1 , preferibilmente R_1 contiene almeno un gruppo aromatico.

I gruppi B possono essere legati sullo stesso atomo di C del gruppo R_1 oppure su atomi diversi. Nel caso R_1 sia fenile, i gruppi B possono essere in posizione orto, meta o para, preferibilmente meta.

Si possono anche utilizzare oligomeri dei composti di formula R_1-B_m , in particolare dimeri e trimeri. Come già detto, si possono utilizzare miscele di uno o più composti b).

Esempi di composti b) sono i seguenti:

1,3,5 triisopropenilbenzene

1,4 diisopropenilbenzene

1,4 diisopropenilnaftalene

4,4' diisopropenildifenile

m,m' diisopropenildifenilmetano,

2,4 dimetil, 1,4 pentadiene

2,5 dimetil, 1,5 esadiene

1,2 diisopropenilacetilene

2,5 dimetilen 3 eptino

3,6 dimetilen 4 ottino

1,4 diisopropenilcicloesano

1,4 diisopropenilcicloesadiene.

Preferiti sono i composti b) che presentano bassa volatilità, per esempio hanno un punto di ebollizione a pressione atmosferica superiore a 130°C.

I processi per la preparazione dei componenti b) sono ben noti nell'arte e utilizzano reazioni classiche della chimica organica.

I componenti di tipo a) preferiti sono:

dicumilperossido (PEROXIMON® (DC)), t-butyl-cumilperossido (PEROXIMON® 801), bis(α -t-butylperossiisopropil)benzene (PEROXIMON® F), 2,5-di(t-butylperossi)-2,5-dimetilesano (Luperox® 231), 2,5-di(t-butylperossi)-2,5-dimetilesino-3 (Luperox® 130), diterbutylperossido (Luperox® DI), 1,1-di(terbutylperossi)-3,3,5-trimetilcicloesano (Luperox® 101), n-butyl-4,4-di(terbutylperossi)valerato (Luperox® 230), 1,1-di-terbutylperossicicloesano (Luperox® 331), isopropilcumilterbutylperossido (PEROXIMON® DC 60), bis(α -teramilperossiisopropil)benzene (PEROXIMON® 180). Tutti questi perossidi sono commercializzati da Elf Atochem.

Il rapporto in peso preferito è il seguente:

componente b)	1-50% del peso totale della miscela (a+b)
perossido(comp.a)	50-99% del peso totale della miscela (a+b).

La miscela (a+b) per la reticolazione dei polimeri va da 0,1%

al 30% della miscela (a+b+ polimero da reticolare) preferibilmente da 0,5 a 8%.

E' anche possibile preparare formulazioni (in cariche inerti e/o predispersioni in un polimero) contenenti la miscela (a+b) in tenore maggiore o uguale al 30% da utilizzarsi a loro volta come additivi da disperdersi nel polimero da reticolare. Il range preferito per queste formulazioni è da 30 a 70% di miscela (a+b).

Dette formulazioni sono ben note e possono essere preparate secondo il brevetto EP 785.229 qui incorporato integralmente per riferimento.

I polimeri che possono essere reticolati secondo la presente invenzione sono polimeri a base di etilene. Più in particolare si possono citare polietilene a media, bassa, alta densità, poli-butene-1, copolimeri etilene/vinil-acetato, copolimeri estere acrilico/etilene, copolimeri etilene/propilene, copolimeri etilene/butene-1, copolimeri etilene/4-metil-pentene-1 e copolimeri propilene/butene-1; inoltre polimeri o copolimeri elastomerici etilene/propilene di tipo EP o EPDM, la gomma butilica, il polietilene clorurato e il copolimero propilene/butene-1. Si possono utilizzare anche miscele di due o più polimeri.

Il compound finale pronto per la reticolazione (polimero + perossido + additivo b) + cariche minerali e non, antiossidanti, coagenti di reticolazione, ecc, si veda il brevetto EP

785.229 citato sopra) viene preferibilmente utilizzato per produrre manufatti estrusi in continuo e/o stampati ad iniezione e/o stampati a compressione.

La reticolazione può essere effettuata per effetto del calore e può essere realizzata direttamente nello stampaggio nel caso di stampaggio a compressione o iniezione; nel caso di estrusione continua con le note tecniche, per esempio linee di vulcanizzazione a vapore, azoto, bagni a sali fusi, autoclavi, ecc.

La caratterizzazione dei polimeri in termini di resistenza allo scorch, velocità di reticolazione e proprietà meccaniche finali del vulcanizzato viene riportata nell'Esempio 1.

I seguenti esempi vengono dati a titolo esemplificativo e non limitativo della presente invenzione.

ESEMPIO 1

Si è preparata una mescola miscelando 100 g di polietilene a bassa densità (prodotto della ELF ATOCHEM, commercializzato come LACOTENE® 1020 FN 24), sotto forma di polvere fine, e 1,9 g di dicumilperossido e 0,2 g di 1,3,5-triisopropenilbenzene.

La mescola è stata preparata in un turbo mescolatore a circa 50°C per 30 minuti.

La mescola risultante è stata caratterizzata utilizzando un reometro (α -Technologies e commercializzato come ODR 2000) e un viscosimetro Mooney per le prove di scorch (MV 2000

α -Technologies).

MH e t_{90} sono stati ricavati dalla curva ODR a 180°C (arco di oscillazione 3°, frequenza di oscillazione 100 cicli/min.). I tempi di scorch ts_5 e ts_{10} sono stati ottenuti dalla curva di scottabilità eseguita con il viscosimetro MV 2000 a 160°C.

Il termine t_{90} indica il tempo necessario per raggiungere una reticolazione pari al 90% rispettivamente del massimo della curva di reticolazione. MH rappresenta la coppia massima sulla medesima curva.

Con tempo di scorch ts_5 e ts_{10} si intende il tempo necessario per ottenere un incremento della viscosità di 5 o 10 unità Mooney, rispetto al valore minimo.

I risultati sono mostrati in tabella 1.

ESEMPIO 1A (DI CONFRONTO)

La procedura dell'esempio 1 è stata ripetuta senza utilizzare il componente b).

I risultati sono riportati in Tabella 1.

Dal confronto dell'esempio 1 con l'esempio 1A si nota che il tempo di scorch è nettamente superiore con le composizioni dell'invenzione, il valore del t_{90} è inferiore, e il valore di MH è quasi raddoppiato.

ESEMPIO 2

E' stato ripetuto l'esempio 1 ma utilizzando una quantità circa tripla del componente b).

I risultati sono mostrati nella Tabella 1.

I dati sono simili a quelli dell'esempio 1, con un miglioramento del tempo di scorch.

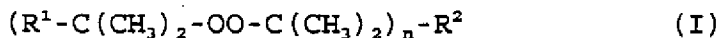
Tabella 1

Es. No.	Perossido (comp a)) (g)	Comp. b) (g)	t_{s_5} (s)	$t_{s_{10}}$ (s)	$t_{s_{20}}$ (s)	MH (lb·inch)
1	DC 1,9	0,2	281	320	361	17,11
1A	DC 1,9	-	225	263	385	9,90
2	DC 1,9	0,63	326	366	384	19,76

RIVENDICAZIONI

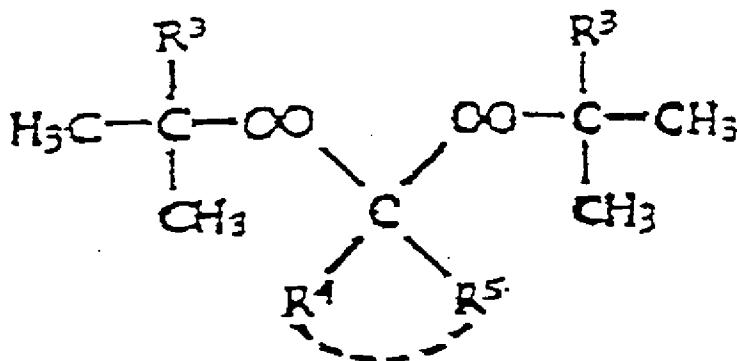
1. Composizioni per la reticolazione di polimeri comprendenti:

a) uno o più perossidi organici scelti fra le seguenti formule generali:



dove R^1 è un gruppo alchilico, arilico, e aril-alchil-sostituito aventi da 1 a 9 atomi di carbonio; R^2 è scelto fra fenilene, etilene, $-C=C-$, $-C\equiv C-$, gruppo alchilico, gruppo arilico e aril-alchil-sostituito; detti gruppi aventi da 1 a 9 atomi di carbonio; n è un intero uguale a 1 o 2;

(II)



dove i due sostituenti R^3 sono indipendentemente gruppi alchilici, arilici, aril-alchil-sostituiti aventi da 1 a 9 atomi di carbonio, R^4 e R^5 sono indipendentemente gruppi alchilici lineari o ramificati, quando possibile, aventi da 1 a 6 atomi di carbonio o

$-(CH_2)_m-C(O)OR^6$ dove R^6 è un gruppo alchilico da 1 a 4 atomi di carbonio; m è un intero da 1 a 3, o congiunta-

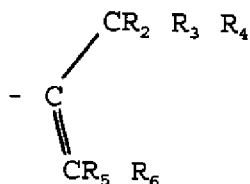
mente formano un anello cicloesano o ciclododecano non
sostituito o sostituito con 1 sino a 3 gruppi alchilici
aventi da 1 a 4 atomi di carbonio;

e

b) uno o più composti aventi formula generale:



in cui B è



in cui:

B è un gruppo alchilenico come sopra indicato,

m è un'intero da 2 a 6, preferibilmente 2 o 3,

i gruppi alchilenici B essendo uniti tra di loro da un
ponte di collegamento R_1 scelto tra:

- alchilenico da 1 a 18 atomi di carbonio, lineare o
ramificato quando possibile, preferibilmente da 2 a
6, opzionalmente contenente uno o più insaturazioni
di tipo alchenico e/o alchinico;
- cicloalchilenico in cui l'anello ciclico ha 5 o 6
atomi di carbonio, eventualmente l'anello contiene
insaturazioni, i carboni dell'anello potendo essere
sostituiti da gruppi alchilici aventi da 1 a 4 atomi
di carbonio, lineare o ramificato quando possibile;
- aromatico o poliaromatico, gli anelli aromatici po-

tendo anche essere condensati, i poliaromatici essendo legati tra loro da una valenza o da un radicale alchilenico C_1-C_6 , eventualmente sostituiti; i carboni che non sono saturati dai gruppi B potendo avere gruppi alchilici da C_1-C_4 lineare o ramificato quando possibile, al posto dell'idrogeno;

- R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 , uguali o diversi tra loro, sono idrogeno, alchile da C_1 a C_6 , lineari o ramificati quando possibile, preferibilmente scelti fra idrogeno o CH_3 , ancora più preferibilmente H.
- 2. Composizioni secondo la rivendicazione 1 in cui i gruppi alchilenici B sono quelli in cui
 $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6$ uguale a H.
- 3. Composizioni secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui i composti b) hanno i doppi legami dei gruppi alchilenici B sono in posizione tale da dare risonanza con gli eventuali doppi legami o anelli aromatici del ponte di collegamento R_1 , preferibilmente R_1 contiene almeno un gruppo aromatico.
- 4. Composizioni secondo le rivendicazioni da 1 a 3 in cui i gruppi B sono legati sullo stesso atomo di C del gruppo R_1 oppure su atomi diversi.
- 5. Composizioni secondo le rivendicazioni da 1 a 4 in cui R_1 è fenile e i gruppi B sono in posizione orto, meta o para, preferibilmente meta.

6. Composizioni secondo le rivendicazioni da 1 a 5 in cui si utilizzano gli oligomeri dei composti di formula R_1-B_m , in particolare dimeri e trimeri.
7. Composizioni secondo le rivendicazioni da 1 a 6 in cui si utilizzano miscele di uno o più composti b) e/o loro oligomeri.
8. Composizioni secondo le rivendicazioni da 1 a 7 in cui i composti b) sono scelti tra: 1,3,5 triisopropenilbenzene, 1,4 diisopropenilbenzene, 1,4 diisopropenilnaftalene, 4,4' diisopropenildifenile, m,m' diisopropenildifenilmetano, 2,4 dimetil, 1,4 pentadiene, 2,5 dimetil, 1,5 esadiene, 1,2 diisopropenilacetilene, 2,5 dimetilen 3 eptino, 3,6 dimetilen 4 ottino, 1,4 diisopropenilcicloesano, 1,4 diisopropenilcicloesadiene.
9. Composizioni secondo la rivendicazione 8 in cui i composti b) sono scelti tra: 1,3,5 triisopropenilbenzene, 1,4 diisopropenilbenzene.
10. Composizioni secondo le rivendicazioni da 1 a 9 in cui i composti b) presentano bassa volatilità, preferibilmente hanno un punto di ebollizione a pressione atmosferica superiore a 130°C.
11. Composizioni secondo le rivendicazioni da 1 a 10 in cui i componenti di tipo a) sono: dicumilperossido (PEROXIMON® (DC)), t-butyl-cumilperossido (PEROXIMON® 801), bis(α -t-butylperossiisopropil)benzene (PEROXIMON® F), 2,5-di(t-

butilperossi)-2,5-dimetilesano (Luperox® 231), 2,5-di(t-butilperossi)-2,5-dimetilesino-3 (Luperox® 130), diterbutilperossido (Luperox® DI), 1,1-di(terbutilperossi)-3,3,5-trimetilcicloesano (Luperox® 101), n-butyl-4,4-di(terbutilperossi)valerato (Luperox® 230), 1,1-di-terbutilperossicicloesano (Luperox® 331), isopropilcumilterbutilperossido (PEROXIMON® DC 60), bis(α -teramilperossiisopropil)benzene (PEROXIMON® 180).

12. Composizioni secondo le rivendicazioni da 1 a 11 in cui il rapporto in peso preferito è il seguente:

componente b) 1-50% del peso totale della miscela (a+b)
perossido(comp.a) 50-99% del peso totale della miscela
(a+b);

la miscela (a+b) per la reticolazione dei polimeri va da 0,1% al 30% della miscela (a+b+ polimero da reticolare) preferibilmente da 0,5 a 8%.

13. Composizioni secondo le rivendicazioni da 1 a 11 in cui il rapporto in peso preferito è il seguente:

componente b) 1-50% del peso totale della miscela (a+b)
perossido(comp.a) 50-99% del peso totale della miscela
(a+b);

la miscela (a+b) è maggiore o uguale al 30% preferibilmente 30%-70% ed è sotto forma di formulazioni in cariche inerti e/o predispersioni di un polimero, dette formulazioni sono additivate sotto forma dispersa nel polimero

da reticolare.

14. Composizioni secondo le rivendicazioni da 1 a 13 in cui i polimeri da reticolare sono polimeri a base di etilene, preferibilmente polietilene a media, bassa, alta densità, poli-butene-1, copolimeri etilene/vinil-acetato, copolimeri estere acrilico/etilene, copolimeri etilene/propilene, copolimeri etilene/butene-1, copolimeri etilene/4-metil-pentene-1 e copolimeri propilene/butene-1; inoltre polimeri o copolimeri elastomerici etilene/propilene di tipo EP o EPDM, la gomma butilica, il polietilene clorurato e il copolimero propilene/butene-1; potendosi utilizzare anche miscele di due o più polimeri.
15. Composizioni secondo le rivendicazioni da 1 a 14 in cui il compound pronto per la reticolazione (polimero + perossido + additivo b) + cariche minerali e non, antiossidanti, coagenti di reticolazione, ecc.,) viene utilizzato per produrre manufatti estrusi in continuo e/o stampati ad iniezione e/o stampati a compressione.

Milano, 15 OTT. 1997

p. ELF ATOCHEM ITALIA S.r.l.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

[Handwritten signature]

