

19



CONFEDERAZIONE SVIZZERA

ISTITUTO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

11 CH 693 033 A5

51 Int. Cl.⁷: C 09 G 003/00
 C 07 C 017/23
 C 07 C 017/269
 C 07 C 019/08
 C 10 M 105/52

Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein
 Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

12 FASCICOLO DEL BREVETTO A5

21 Numero della domanda: 00495/98

22 Data di deposito: 03.03.1998

24 Brevetto rilasciato il: 31.01.2003

45 Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 31.01.2003

73 Titolare/Titolari:
Maflon S.p.A., via A. Moro 80/82,
24060 Castelli Calepio (BG) (IT)

72 Inventore/Inventori:
1 inventore ha rinunciato alla menzione

74 Mandatario:
Dipl.-Ing. Carlo Gaggini, Via Madonna della Salute 5,
6900 Massagno (CH)

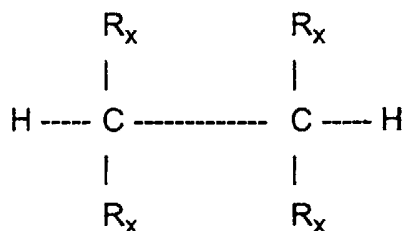
54 Prodotto lubrificante per aumentare la capacità di scivolamento degli sci e sua utilizzazione.

57 La presente invenzione concerne un prodotto lubrificante per aumentare la capacità di scivolamento degli sci ed il suo impiego nella pratica dello sci.

Scopo dell'invenzione è di proporre un prodotto lubrificante dotato di peso molecolare elevato ma dotato di punto di fusione molto basso. Inoltre il prodotto deve cristallizzare con difficoltà e rimanere così oleoso o ceroso anche a basse temperature.

Per ottenere questi scopi il prodotto lubrificante inventivo è costituito da quattro catene perfluorate attaccate ad un nucleo idrogenato in modo simmetrico, formando così un tetrakis derivato secondo la formula seguente

Sono indicati alcuni esempi di sintesi del prodotto inventivo nonché i risultati di alcune prove pratiche di scorrimento sulla neve.



Descrizione

La presente invenzione concerne un prodotto lubrificante per aumentare la capacità di scivolamento degli sci, secondo il preambolo della rivendicazione 1, e sua utilizzazione nella pratica dello sci secondo il preambolo della rivendicazione 7.

La soletta dello sci è costituita prevalentemente da polietilene ad alta e media densità e, per aumentare la scorrevolezza, si usano prodotti lubrificanti (scioline), in genere paraffine che hanno una tensione superficiale più bassa del polietilene.

Queste scioline contengono normalmente sostanze quali oli animali, vegetali, cere paraffiniche, alcoli di acidi grassi, esteri di alcoli e acidi grassi, e altre sostanze chimiche ancora, generalmente in miscele più o meno complesse.

Nel settore sono stati descritti anche agenti di tipo non tradizionale che conferiscono caratteristiche di scivolamento agli sci, con caratteristiche migliori rispetto alle scioline tradizionali. In particolare il brevetto europeo n. 132 879 descrive un agente solido, per conferire caratteristiche di scivolamento agli sci, costituito essenzialmente da perfluoroparaffine lineari contenenti da 10 a 20 atomi di carbonio nella propria molecola, e che possono essere usate anche in miscela con cere paraffiniche e in generale con le scioline tradizionali. L'inconveniente di questi agenti di scivolamento perfluorurati consiste in genere nella loro scarsa compatibilità con le cere paraffiniche, per cui generalmente è necessario usare un agente che favorisca tale compatibilità, in particolare una sostanza tensioattiva fluorurata.

Successivamente sono state brevettate nuove miscele costituite da catene solo parzialmente fluorurate per cui possono sciogliersi nelle comuni paraffine: vedi il brevetto tedesco n. 3 925 525 rilasciato il 07.02.1991 alla ditta Hoechst, dove si rivendicano i metodi di sintesi di prodotti tipo $R_f-R_H-R_G$ ed il brevetto U.S.P. n. 5 202 041 del 13.04.1993 che riporta la sintesi ed i test di velocità sulla neve con prodotti del tipo R_f-R_H .

Esistono poi altri brevetti della Ashai Glass e precisamente i brevetti giapponesi n. 03 157 497 e 03 157 494 del 1991, che rivendicano miscele costituite da: paraffine, fluoroalcani e fluorografite.

Le perfluoroparaffine di uso noto, che hanno una bassa tensione superficiale e perciò un ottimo potere di scorrimento, hanno d'altronde i seguenti svantaggi:

- Punto di fusione molto elevato anche a relativamente bassi pesi molecolari, già il composto $C_{16}F_{34}$ fonde a 125° e perciò non può essere applicato da solo sulla soletta dello sci senza che si abbia scolatura di quest'ultima.

- Notevole tensione di vapore anche in fase solida per cui possono lentamente evaporare.

- Insolubilità nella soletta dello sci (usualmente in polietilene ad alta densità) per cui vengono assorbite solo fisicamente su solette porose e non contenenti altri tipi di cere paraffiniche.

Le cere miste R_f-R_H e quelle $R_f-R_H-R_f$ sono note soprattutto come tensioattivi per subilizzare le perfluoroparaffine nelle paraffine idrocarburiche.

Possono trovare inoltre impiego da sole poiché hanno tensioni di vapore molto più basse e così pure i punti di fusione.

Il vantaggio dei composti oggetto della presente invenzione rispetto a tutti i composti noti dallo Stato della Tecnica consistono nei punti seguenti:

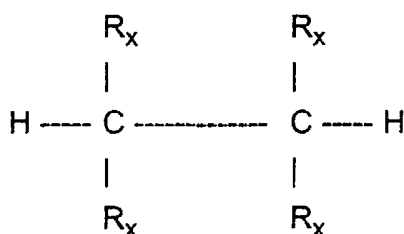
- Prodotti a peso molecolare elevato (e quindi con tensione di vapore ridotta) ma che hanno un punto di fusione molto basso (sono in pratica degli olii a cere bassofondenti).

- Poiché il peso molecolare del nucleo centrale idrogenato è molto ridotto rispetto alle quattro catene perfluorurate che lo circondano, le caratteristiche di tensione superficiale sono praticamente identiche a quelle delle paraffine perfluorurate.

Inoltre, data la loro configurazione spaziale, cristallizzano con difficoltà e rimangono quindi liquidi oleosi o cere bassofondenti anche a bassa temperatura.

In altre parole questi prodotti riuniscono le caratteristiche migliori delle perfluoroparaffine (bassa tensione superficiale e basso coefficiente d'attrito) con quelle dei composti R_f-R_H e $R_f-R_H-R_f$, che hanno un alto punto di ebollizione, un basso punto di fusione e possono solubilizzarsi, anche se parzialmente, nelle paraffine idrogenate.

I composti oggetto della presente invenzione possono essere rappresentati come derivati tetrasostituiti dell'etano con la formula seguente:

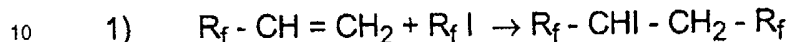


dove

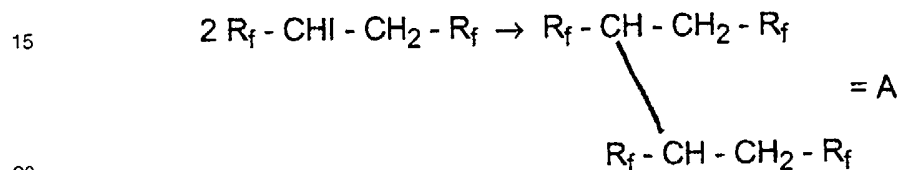
 $R_X = R_f = C_6F_{13}, C_8F_{17}, C_{10}F_{21}, C_{12}F_{25}, C_{14}F_{29}$ o $R_X = R_f - CH_2 = C_6F_{13}CH_2, C_8F_{17}CH_2, C_{10}F_{21}CH_2, C_{12}F_{25}CH_2, C_{14}F_{29}CH_2$ o $R_X = R_f - CH_2 - CH_2 = C_6F_{13}CH_2 - CH_2, C_8F_{17}CH_2 - CH_2, C_{10}F_{21}CH_2 - CH_2, C_{12}F_{25}CH_2 - CH_2, C_{14}F_{29}CH_2 - CH_2$

5 La via di sintesi di questi prodotti può essere la seguente:

Cat.



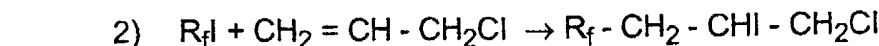
Zn



A = 1,2,3,4-Tetrakis(perfluoroalchil)butano

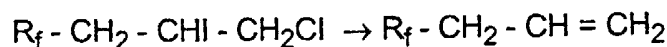
25

Cat.



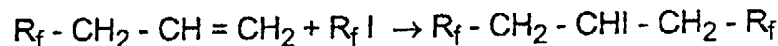
30

H + Zn



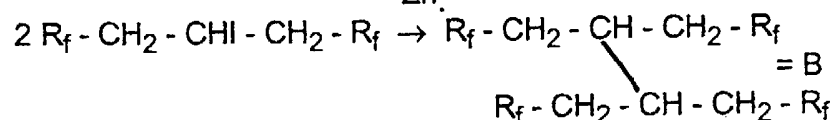
35

Cat.



40

Zn.



B = 1,1,2,2-Tetrakis(perfluoroalchil-metilen)etano

Dove la catena $R_f = C_4F_9, C_6F_{13}, C_8F_{17}, C_{10}F_{21}, C_{12}F_{25}$

Diamo ora alcuni esempi pratici di fabbricazione dei prodotti oggetto della presente invenzione.

Esempio n. 1

55 Sintesi del tetrakis 1,2 perfluoroetil-1,2-perfluoroetilmetilenetano o
1,2,3,4-Tetrakis(perfluoroetil)butano, composto (A)

In una piccola autoclave della capacità di 250 cc vengono caricati 65 g di $C_6F_{13}-CH=CH_2$ (0,19 moli);
179 g di $C_6F_{13}I$ (0,39 moli) e 4 g di azobisisobutirronitrile.

60 Dopo aver raffreddato il tutto a $-40^\circ C$ si lava ripetutamente l'autoclave con N_2 dopo aver fatto prima
un debole vuoto.

L'autoclave viene quindi richiusa e la temperatura portata progressivamente a $80^\circ C$ e mantenuta così
per 8 ore con bagno termostatico.

65 Dopo raffreddamento si vuota l'autoclave e si recuperano 229 g di miscela che all'analisi cromatogra-
fica risultano contenere solo 19% in peso dell'addotto.

Questi 229 g vengono dapprima sottoposti a distillazione a pressione atmosferica e si ferma questa prima parte quando in caldaia si raggiungono i 180°C e si sono raccolti in testa 169 g mentre in caldaia sono rimasti ~ 60 g.

Questi 60 g vengono quindi sottoposti a distillazione sotto vuoto e ad una pressione assoluta di 25 mm di Hg.

A 114°C in caldaia e 77°C in testa inizia la distillazione che si completa quando in caldaia si raggiungono i 120°C.

Si raccolgono così 52 g di un liquido vischioso semisolido che all'analisi cromatografica risulta essere $C_6F_{13}-CHI-CH_2-C_6F_{13}$ (B) al 93,2%.

Successivamente in un pallone a 4 colli munito di agitatore, termometro, imbuto gocciolatore e refrigerante a ricadere, si caricano 120 cc di anidride acetica e 20 g di Zn portando il tutto a 70°C con bagno termostatico.

Si inizia quindi il gocciolamento dei 52 g di B reso fluido per riscaldamento a 55°–60°C.

Dopo 15' l'alimentazione è terminata e si mantiene così a 70°C per 2 ore.

Il termine della reazione è controllato mediante analisi gas-cromatografica.

Si versa quindi il tutto, dopo raffreddamento, in acqua e ghiaccio e si separa l'organico dopo aggiunta di 50 cc di cloruro di metilene.

La fase organica separata, viene sottoposta a distillazione e dopo il recupero del cloruro di metilene a pressione atmosferica, il prodotto finale (A) viene raccolto a 185–190°C con un vuoto di 745 mm di Hg. Si sono ottenuti così 46 g di prodotto al 96% di purezza.

Esempio n. 2

Sintesi del 1,1-2,2(tetrakisperfluoroesilmetilen)etano

a) Preparazione del $C_6F_{13}-CH_2-CHI-CH_2Cl$

In un autoclave da 1 litro vengono caricati 525 g di $C_6F_{13}I$, 7,5 g di Azobisisobutirronitrile e 160 g di cloruro di allile.

Dopo aver lavato con azoto, l'autoclave viene chiusa e posta in bagno termostatico. La temperatura del bagno viene innalzata progressivamente fino ad 80°C e lasciata così per 8 ore.

Dopo raffreddamento l'autoclave viene scaricata e mediante distillazione si recupera l'eccesso di cloruro di allile ed il $C_6F_{13}I$ che non ha reagito.

In caldaia rimangono 430 g di prodotto $C_6F_{13}-CH_2-CHI-CH_2Cl$ con un titolo del 85%.

b) Preparazione dell'olefina $C_6F_{13}-CH_2-CH=CH_2$

I 430 g rimasti in caldaia vengono addizionati del 750 cc di etanolo e di 150 cc di HCl al 35%.

Il tutto viene caricato in un pallone di vetro munito di termostato, di agitatore meccanico, di refrigerante a ricadere e di un'apertura per la carica di Zn in polvere.

Dopo aver riscaldato il tutto a 35°C si inizia l'alimentazione dello Zn in polvere controllando che la temperatura non superi i 40°C. Si alimentano così in circa 1 ora 70 g di Zn.

Dopo oltre 2 ore di agitazione alla stessa temperatura il tutto viene versato in un imbuto separatore e si recuperano così 310 g di un liquido bianco incolore che contiene circa il 73% del prodotto desiderato.

Mediante distillazione frazionata si recuperano 215 g di $C_6F_{13}-CH_2-CH=CH_2$ al 98,5% con intervallo di ebollizione 118°–120°C.

c) Preparazione dell'addotto $C_6F_{13}-CH_2-CHI-CH_2-C_6F_{13}$

Operando come descritto in a) i 215 g di olefina prodotta in b) vengono addizionati con 300 g di $C_6F_{13}I$ e 5 g di Azobisisobutirronitrile.

Dopo aver tenuto il reattore a 80°C per 8 ore si scarica il tutto mediante distillazione sotto un vuoto di 745 mm di Hg. Si arriva fino ad avere in caldaia una temperatura di 145°C. Si recuperano così in testa 53 g di prodotto non reagito mentre in caldaia rimangono 460 g contenenti il 93% dell'addotto desiderato.

d) Preparazione del 1,1-2,2(tetrakisperfluoroesil-metilene)etano

I 460 g di addotto ottenuto in c) vengono addizionati a 800 cc di anidride acetica e posti in un pallone munito di agitatore, termometro, refrigerante e apertura di carico per lo zinco in polvere.

Dopo aver posto il pallone in un bagno termostatico si inizia il carico di 45 g di Zn in polvere mantenendo la temperatura tra i 35° e 40°C.

Dopo 5 ore di reazione si separa in imbuto separatore l'anidride acetica dal liquido denso sul fondo che pesa 403 g.

Questo liquido viene rimesso nel reattore e vi si aggiungono 250 cc di H_2O e 100 g di HCl al 35%,

si porta il tutto sotto agitazione fino all'ebollizione in modo da asportare lo zinco non reagito e poi si travasa il tutto in un bicchiere lasciando raffreddare.

Si recupera così sul fondo un solido (intervallo di fusione 40–45°C) che pesa 350 g.

Questo solido viene fuso e sottoposto a distillazione frazionata con colonna di Vigreux con un vuoto di 750 mm di Hg. Dopo la separazione di alcune frazioni di testa il prodotto desiderato distilla fra i 218° e 222°C.

Si raccolgono così 271 g che ne contengono il 95% ed hanno un punto di fusione di 75°–76°C.

In allegato si riportano le analisi di conferma del prodotto: I.R., N.M.R. del protone e spettro di massa ottenuto in condizioni electro-spray.

Seguono ora i risultati di prove di scorrimento sulla neve, atte a dimostrare le proprietà di scivolamento dei prodotti inventivi.

I composti chiamati A e B della presente invenzione sono stati impiegati quali scioline ed è stata valutata la loro efficacia di scorrevolezza sugli sci. In alcuni di essi i prodotti A e B sono stati utilizzati con miscele di perfluoroparaffine ad alto punto di fusione che vanno da C₁₆ a C₂₄ e che sono perfettamente solubili nei tetrakis ed hanno la stessa tensione superficiale.

In questa maniera è possibile abbassare il punto di fusione di queste miscele fino ad un massimo di 100°–105°C così da poter essere stese sulle solette degli sci senza pericolo di scollatura delle solette stesse.

20 PROVA N. 1

La valutazione della sciolina è stata fatta in questa maniera: due maestri di sci specialisti in questo tipo di prove, e muniti dello stesso tipo di sci (Stokli) effettuavano due discese a testa con la sciolina di nostra produzione e, dopo una perfetta pulitura delle solette, ripetevano le prove impiegando delle scioline della concorrenza che si ritenevano le migliori attualmente in commercio per quel tipo di neve.

Le prove sono state fatte ad un'altitudine di circa 1950 metri con neve invernale.

La pista di prova era lunga 285 metri e con un dislivello di 70 metri era stata percorsa prima diverse volte in modo che la neve fosse battuta.

Prima di entrare nel tratto cronometrato i testatori si lanciavano da un pendio ripido lungo 115 metri.

Le condizioni ambientali erano le seguenti:

- Neve fresca
- Tempo sereno
- Temperatura aria –5°C
- Temperatura neve –7°C
- Umidità relativa 58%

La sciolina era costituita dal composto A

I risultati delle prove sono riportati nella tabella seguente.

Sciolina	1° Testatore		2° Testatore		Media	Diff. %
	1° pr.	2° pr.	1° pr.	2° pr.		
CAMPIONE	13,62	13,61	13,62	13,63	13,62	0,000
TOKO STREAMLINE	13,62	13,63	13,85	13,89	13,75	0,130
45 FLUORAG 5	13,66	13,67	13,77	13,81	13,73	0,111
SWIX FL 200	13,69	13,75	13,82	13,86	13,785	0,160
START FC 33	13,62	13,75	13,76	13,78	13,775	0,107

50 PROVA N. 2

Operando con le stesse modalità come descritto nella prova n. 1 è stata testata una sciolina formata dal composto B.

Le condizioni ambientali erano le seguenti:

- Neve fresca
- Tempo nuvoloso
- Temperatura aria –11,6°C
- Temperatura neve –9,1°C
- Umidità relativa 90%

I risultati delle prove sono riportati in tabella.

	Sciolina	1° Testatore		2° Testatore		Media	Diff. %
		1° pr.	2° pr.	1° pr.	2° pr.		
5	CAMPIONE	10,79	10,70	10,74	10,72	10,72	0,000
	COLD 10	10,59	11,77	10,86	10,92	10,90	0,181
	FLUORAG 5	11,77	10,95	11,70	11,15	11,44	0,720
10	COLD 9 + FLUORAG 5	10,90	13,75	10,84	10,87	10,89	0,17
	COLD 9	10,94	11,05	11,06	11,30	11,09	0,367

PROVA N. 3

15 Questo test è stato effettuato come descritto nella prova n. 1 impiegando però una sciolina formata dal:

COMPOSTO B = 70%

Le condizioni ambientali erano le seguenti:

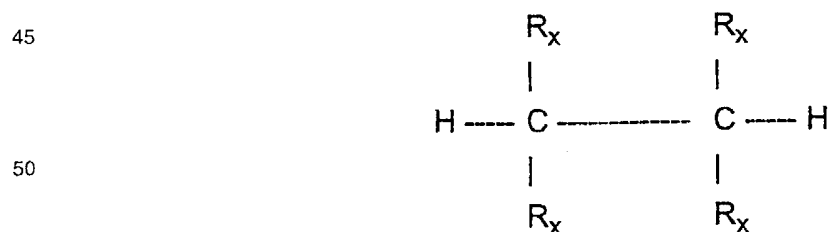
- 20 - Neve trasformata
 - Tempo sereno
 - Temperatura aria -22°C
 - Temperatura neve -17°C
 - Umidità relativa 70%

25 I risultati delle prove sono stati i seguenti

	Sciolina	1° Testatore		2° Testatore		Media	Diff. %
		1° pr.	2° pr.	1° pr.	2° pr.		
30	CAMPIONE	11,07	11,01	11,00	11,05	11,03	0,000
	FLUORAG 5	11,77	11,77	11,24	11,21	11,125	0,095
	COLD 8 + HPFI	11,00	11,26	11,150	11,16	11,144	0,114
35	ARTICPLUS 2	11,21	11,12	11,17	11,16	11,165	0,135

Rivendicazioni

40 1. Prodotto lubrificante per aumentare la capacità di scivolamento degli sci sulla neve, caratterizzato dal fatto di essere costituito da quattro catene perfluorate R_x attaccate ad un nucleo idrogenato in maniera simmetrica, così da formare un tetrakis derivato secondo la formula



55 2. Prodotto lubrificante secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che R_x è costituito da un gruppo selezionato tra: R_f , R_f-CH_2 , $-R_f-CH_2-CH_2-$.

3. Prodotto lubrificante secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che R_f è costituito da un gruppo selezionato tra: C_4F_9 , C_6F_{13} , C_8F_{17} , $C_{10}F_{21}$, $C_{12}F_{25}$, $C_{14}F_{29}$.

60 4. Prodotto lubrificante secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che i gruppi indicati con R_x sono tutti e quattro uguali.

5. Prodotto lubrificante secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che i gruppi indicati con R_x sono diversi a due a due per i numeri di atomi C del gruppo R_f .

65 6. Prodotto lubrificante secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che due gruppi R_x sono gruppi R_f , e due gruppi R_x sono due gruppi R_f-CH_2- o due gruppi $R_f-CH_2-CH_2-$.

7. Utilizzazione del prodotto lubrificante secondo una delle rivendicazioni da 1 a 6 nella pratica dello sci, caratterizzato dal fatto che esso è addizionato a perfluoroparaffine lineari ad alto punto di fusione del tipo C_{16} - C_{24} , così da ottenere miscele con ottime proprietà di scivolamento a temperature di fusione inferiori a 105°C .

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65