



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **324545**

(13) **B1**

NORGE

(51) **Int Cl.**

C08K 5/098 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20044563	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr
(22)	Inng.dag	2004.10.22	(85)	Videreføringsdag
(24)	Løpedag	2004.10.22	(30)	Prioritet
(41)	Alm.tilgj	2006.04.24		
(45)	Meddelt	2007.11.19		
(73)	Innehaver	Nor-X Industry AS, Almestad, 6082 GURSKEN		
(72)	Oppfinner	Kåre Roger Rødseth, 6082 GURSKEN Ferdinand Männle, Fjordveien 13, 0139 OSLO Roger P Hauge, Vågen, 6082 GURSKEN Emil Arne Kleppe, Gurskebotn, 6082 GURSKEN		
(74)	Fullmektig	Curo AS, Industriveien 53, 7080 HEIMDAL		

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte ved fremstilling av termoplaster med regulerbar levetid, blanding av tilsetningsmidler til bruk ved utførelse av fremgangsmåten samt slik fremstilt termoplast.
(56)	Anførte publikasjoner	20031820, US-5 352 716, US-6 482 872
(57)	Sammendrag	

Fremgangsmåte ved fremstilling av termoplaster med gode plastbearbeidingssegenskaper og regulerbar levetid, inneholdende minst en prodegradant og minst en stabilisator. Prodegradanten har form av en fettløselig metallforbindelse fremstilt ved at man lar et metallsalt reagere med en sur, organisk forbindelse i en prosess hvor det ved hjelp av et egnet oksidasjonsmiddel sikres at alt metallet i sluttproduktet befinner seg på sitt høyeste stabile oksidasjonstrinn. Stabilisatoren eller stabilisatorblandingen er valgt blant kjente stabilisatorer som er kjemisk stabile i nærvær av prodegradanten. Det anvises også en blanding av prodegrant og stabilisator til bruk ved fremstillingen og termoplaster fremstilt ved fremgangsmåten og/ eller blandingene.

Fremgangsmåte ved fremstilling av termoplaster med regulerbar levetid, blanding av tilsetningsmidler til bruk ved utførelse av fremgangsmåten samt slik fremstilt termoplast

- Foreliggende oppfinnelse angår i henhold til et første aspekt en fremgangsmåte for å
- 5 fremstille termoplast med gode bearbeidingssegenskaper og justerbar levetid i forskjellige anvendelsesområder ved bruk av oksidasjonshemmende tilsetningsstoffer og oksidasjonsfremmende tilsetningsstoffer i en egnet sammensetning. Oppfinnelsen angår i henhold til et annet aspekt en blanding av oksidasjonshemmende tilsetningsstoffer og oksidasjonsfremmende tilsetningsstoffer som er egnet til å gi termoplaster gode
- 10 bearbeidingssegenskaper og justerbar levetid i forskjellige anvendelsesområder. Videre angår oppfinnelsen i henhold til et tredje aspekt termoplast fremstilt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsens første aspekt.

Bakgrunn

- Plastprodukter som lages av termoplaster spiller en viktig rolle i vårt daglige liv. Vannrør,
- 15 bildeler og plastemballasje er bare noen få eksempler. Plastprodukter oppfyller strenge krav med hensyn til utslipp av uønskete stoffer. Imidlertid oppfattes plastprodukter som lages av termoplaster ofte som lite miljøvennlig. Årsaken er delvis at levetiden av termoplasten som plastproduktene består av, ofte er dårlig tilpasset til deres anvendelsesområde. Plastposer som ligger i årevis i naturen er like uønsket som varmtvannsrør som slår sprekker etter
- 20 noen få år. En industrielt og bredt anvendbar teknologi for å tilpasse levetiden av termoplastprodukter til forskjellige anvendelse er per dags dato ikke i bruk. Det er derfor et mål å kunne fremstille plastprodukter hvis levetid kan tilpasses til forskjellige anvendelser hvor forskjellig levetid av plastproduktet er ønskelig. Dette gjelder spesielt anvendelser hvor termoplastproduktet må utøve en funksjon i en bestemt tidsperiode og etterpå
- 25 degradere raskt. Et eksempel er landbruksfolie som skal dekke unge potetplanter i 4-6 uker, deretter penetreres lett av potetplantene og så løse seg raskt opp.

- En rekke kommersielle termoplastprodukter som er nedbrytbare og dermed har en begrenset levetid er på markedet. Felles for dem er at levetiden i liten grad er forutsigbar eller at de kun egner seg til et begrenset anvendelsesområde. Anvendelse av slike
- 30 termoplastprodukter på forskjellige anvendelsesområder hvor forskjellig levetid av plastproduktet er ønskelig er lite aktuelle.

Kommersielt tilgjengelige og biologisk nedbrytbare termoplaster baseres ofte på hydrolyserbare polymerer så som maisstivelsebaserte polymerer eller laktidbaserte

polymerer. Nedbrytbare laktidpolymerer bl.a. er f.eks. beskrevet i U.S. 5,908,918. Fordeler og ulemper med laktidbaserte polymerer generelt er beskrevet i litteraturen (f.eks. R. Leaversuch, *Plastics Technology*, march 2002, 50). Ulemper med laktidbaserte polymerer sammenlignet med syntetiske polymerer, som f.eks. polypropylen, er dårligere bruddstyrke, høyere tetthet, dårligere egenskaper ved høye temperaturer, dårligere barriereegenskaper og ikke minst høyere pris. En fordel med denne type polymerer er muligheten for å lage transparente produkter og at nedbrytningen kan skje raskt også i fravær av lys.

En annen strategi for å lage termoplaster med betydelig økt nedbrytbarhet på er å tilsette nedbrytningsakselererende tilsetningsmidler til kommersielle termoplaster som polypropylen eller polyetylen. Tilsatsene tilsettes den kommersielle termoplasten som regel i form av konsentrerte formuleringer av et eller flere tilsetningsmidler i et egnet matriksmateriale. Slike konsentrerte formuleringer kalles for masterbatcher. I det vesentlige kan man skille to typer av slike masterbatcher som akselererer nedbrytningen av kommersielle termoplaster.

Ved én slik metode brukes det hydrolyserbart materiale i masterbatchen, så som modifiserte stivelse eller esterbaserte stoffer (*Plastics Technology*, oktober 2002, 60; U.S. 5,461,093 og U.S. 5,091,262). Masterbatcher med slikt hydrolyserbart materiale komponderes inn i kommersielle termoplaster. Når disse modifiserte termoplaster utsettes for varme og fuktighet i lengre tid, vil det innblandete hydrolyserbare materiale hydrolyseres og dermed gjøre termoplasten mekanisk instabil, noe som fører til økt nedbrytning av termoplasten. Eksempler er PolyStarch N (Willow Ridge Plastics Inc., USA) og Mater-Bi AF05H (Novamont, USA). Fordelen med denne metoden er at nedbrytningen skjer uavhengig av lys og at materialet dermed kan brukes under tørre betingelser i forholdsmessig lang tid, mens nedbrytningen forløper raskt, f.eks. ved kompostering. Ulempen er at det innblandede hydrolyserbare materiale i den kommersielle termoplasten ofte fører til dårligere materialkvaliteter så som dårligere bruddstyrke, dårligere egenskaper ved høye temperaturer, og dårligere barriereegenskaper.

Ved en annen metode kan kommersielle termoplaster tilsettes masterbatcher med ett eller flere tilsetningsmidler som under innvirkning av lys og / eller varme katalyserer en oksidativ nedbrytning av termoplastene. Slike oksidasjonsfremmende tilsetningsstoffer kalles for prodegradanter. I motsetning til masterbatcher med hydrolyserbart materiale løser slike tilsetningsmidler seg som regel godt i kommersielle termoplaster. Dermed viser de modifiserte termoplastene materialeegenskaper som tilsvarer egenskapene i de umodifiserte

termoplastene. En utfordring med denne metoden er å finne et tilsetningsmiddelsystem som er kompatibelt med bearbeidingsprosessen av termoplastmaterialet (filmblåsing, ekstrudering, sprøytestøping, formblåsing). En eventuell nedbrytning under bearbeidingsprosessen må utelukkes eller begrenses, slik at produktet besitter de forventete materialegenskapene. En utfordring i tillegg er at den oksidative nedbrytningsprosessen skjer mye raskere når lys (spesielt med UV-andel) er til stede enn når nedbrytningen skjer under mørke betingelser. Dermed må tilsetningsmiddelet eller blandingen av tilsetningsmidlene velges på en måte slik at produktet beholder egenskapene sine innenfor et lagrings og / eller anvendelsestidsrom, mens nedbrytningen forløper raskt nok etter at produktet er kastet.

Kjente tilsetningsmidler som fører til akselerert nedbrytning av termoplaster er metallsalter eller komplekse metallforbindelser hvor metallet kan reversibelt endre sin oksidasjonstilstand (I.I. Eyenga et. al., *Macromol. Symp.*, **178**, 139-152 (2002)). Mest anvendt er fettløslige forbindelser av overgangsmetaller så som stearater av kobolt, cerium eller jern (US 20010003797; US 5,384,183; US 5,854,304; US 5,565,503; DE 2244801 B2; US 5,212,219), eller så som formuleringer av overgangsmetallsalter med forskjellige vokstyper (US 5,155,155). Eksempler på kontrollert nedbrytbare termoplaster hvor det brukes en kombinasjon av hydrolyserbart materiale og metallsalter eller komplekse metallforbindelser er beskrevet i US 5,135,966. I tillegg til metallsalter eller komplekse metallforbindelser kan det også brukes stoffer, som under innvirkning av lys danner radikaler, såkalte fotoinitiatorer (US 4,517,318; US 4,038,227; US 3,941,759).

Synteser av stearater så som jernstearat er beskrevet i tidsskrifter (H.B. Abrahamson, H.C. Lukaski, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **54**, 115-130 (1994)) og patentpublikasjoner (US 5,434,277).

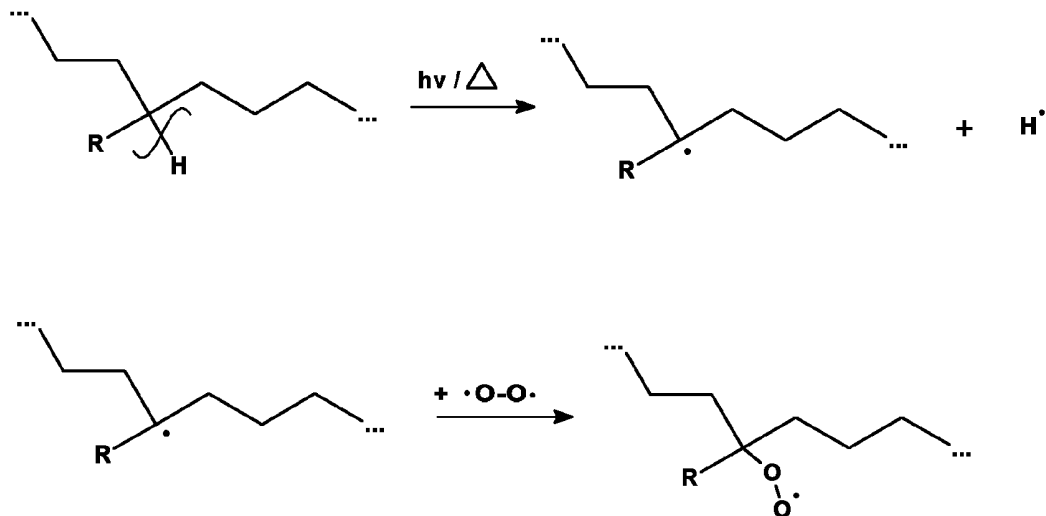
Anvendelse av jernstearat framfor andre overgangsmetallforbindelser i kontrollert nedbrytbare termoplaster fører ikke til utslipp av stoffer som kan oppfattes som belastende for miljøet. Med hensyn til godkjenning av kontrollert nedbrytbar termoplast for indirekte kontakt med næringsmidler er restriksjonene for jernforbindelser mindre krevende enn for andre overgangsmetallforbindelser.

En utfordring ved fremstilling av produkter basert på nedbrytbare termoplaster er at bearbeidingsprosessen skjer ved høy temperatur, typisk mellom 180°C og 280°C. Typiske bearbeidingsprosesser er ekstrudering, filmblåsing, formblåsing, termoforming, rotasjonsstøping eller sprøytestøping. Det vil være et mål å danne en tilstrekkelig stor

mengde stabile radikaler med en gang termoplasten blir varmet opp. Slike stabile radikaler hemmer oksidativ nedbrytning under bearbeiding av termoplasten, også under nærvær av prooksidanter.

- 5 En annen utfordring er å være i stand til å justere levetiden av et plastprodukt som er basert på nedbrytbar termoplast nøyaktig nok til at produkter basert på den nedbrytbare termoplasten kan brukes i anvendelser hvor en bestemt levetid er ønskelig.

- 10 Nedbrytningsprosessene i en termoplast så som polyolefin forgår i det vesentlige iht. mekanismene som f.eks. er beskrevet i Hans Zweifel (ed.), "Plastic additives handbook", Hanser, München, 2000, s. 4 og s. 18. Opptak av luftoksygen fører til dannelse av hydroperoksider og etterfølgende oksidativ nedbrytning av termoplasten ved dekomponering av hydroperoksidene. Tilstedeværelse av metallforbindelser så som jernstearat akselererer dekomponering av hydroperoksider. Typiske trinn i den oksidative nedbrytningen av polyolefiner er vist i formel 1a – 1c:



polyetylen: $R = H$; polypropylen $R = CH_3$; $h\nu$ = foton (lys); Δ = varme

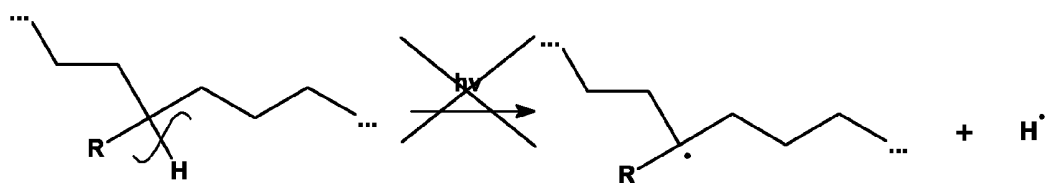
Formel 1a

Tabell 1

Stabilisatorer	prodegradanter
fenoliske antioksidanter	overgangsmetaller
radikalfangere	organiske redokssystemer
organiske fosfitter	peroksider
UV-absorbere	

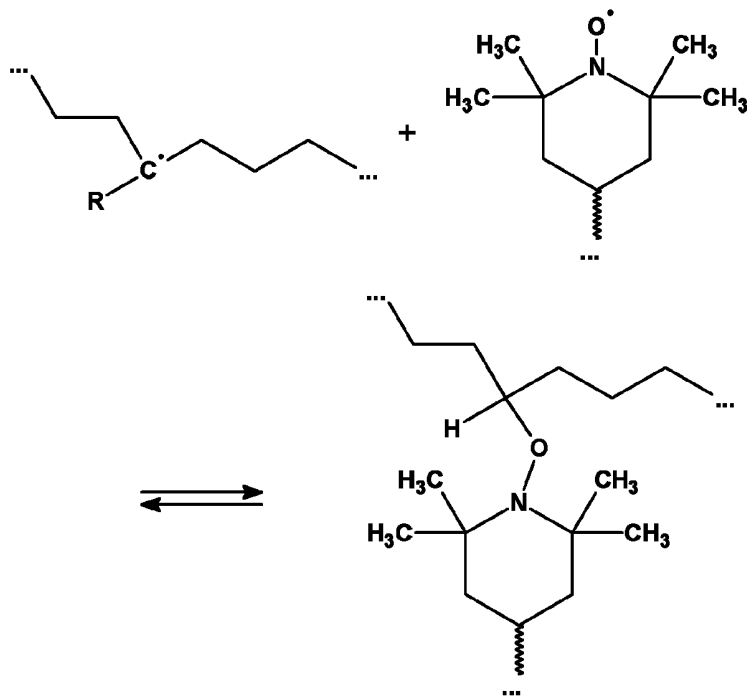
Virkningen av stabilisatorene baserer påbidrar til å hindre eller dempe reaksjoner som vist i formel 1a og 1b. Et viktig fellestrekk i virkningen av stabilisatorene er at konsentrasjonen av reaktive radikaler så som hydroksylradikaler og/ eller polymerradikaler reduseres.

- 5 Dermed hindres eller hemmes typiske nedbrytningsreaksjoner så som vist i formel 1a og 1b. Typiske reaksjoner av utvalgte stabilisatorer er vist i formel 2a – 2d.



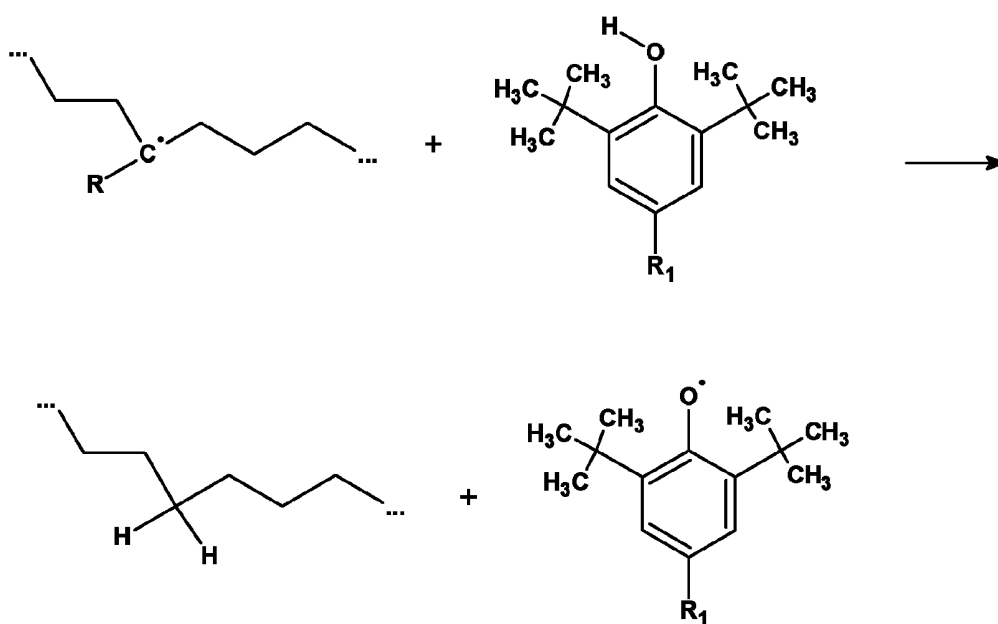
Formel 2a

UV-absorbere absorberer UV-lys med typiske bølgelengder $\lambda < 380$ nm. Dermed hemmes dannelsen av karbonsentrerte polymerradikaler (se formel 1a).



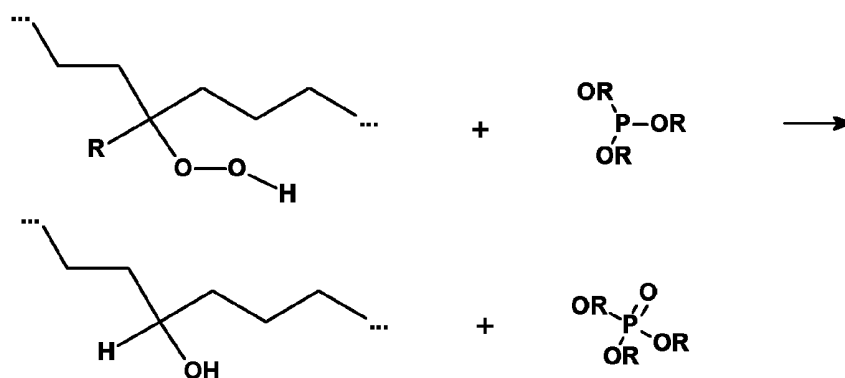
Formel 2b

Radikalfangere så som forbindelser basert på derivater av tetrametylpiperidin, såkalte hindrede aminer, kombinerer reversibelt med forskjellige typer reaktive radikaler. Dermed reduseres konsentrasjonen av reaktive radikaler så som karbonsentrerte polymerradikaler.



Formel 2c

Fenoliske antioksidanter så som forbindelser basert på derivater av 2,6-di-tert-butylfenol, såkalte hindrede fenoler, reagerer i et første trinn med forskjellige typer reaktive radikaler så som karbonsentrerte polymerradikaler. Radikaler som dannes av hindrede fenoler er stabile radikaler. Disse radikalene kan kombinere reversibelt med forskjellige typer reaktive radikaler på samme måte som radikalfangere (se formel 2b). Antioksidanter basert på benzofuranonderivater og hydroksylaminer reagerer på lignende måte som hindrede fenoler..



Formel 2d

Organiske fosfitter dekomponerer hydroperoksidgrupper i polymerkjeden. Det dannes ikke radikale forbindelser. Organiske fosfitter reagerer støkiometrisk med hydroperoksidgrupper i polymerkjeden, dvs. dekomponering av én mol hydroperoksidgrupper krever én mol organisk fosfitt.

Stabilisatorer spiller en viktig rolle i industrielle bearbeidingsprosesser av termoplastmaterialer, så som filmblåsing, ekstrudering, sprøytstøping, formlåsing, termoforming og rotasjonsstøping. Termoplastmaterialer må ha gode bearbeidings-egenskaper ved temperaturer som er typiske for slike bearbeidingsprosesser. Det må derfor sørges for at termolasten ikke nedbrytes i nevneverdig grad under bearbeidingsprosessen. Egnete stabilisatorer, såkalte prosesstabilisatorer, holder konsentrasjonen av reaktive radikaler så som hydroksylradikaler eller polymerradikaler på et lavt nivå, hovedsakelig ved slike reaksjoner som beskrevet i formel 2c og 2d. Typiske prosesstabilisatorer er blandinger av hindrede fenoler og organiske fosfitter. I tillegg brukes det benzofuranonderivater eller hydroksylaminer, delvis i kombinasjon med organiske fosfitter og / eller hindrede fenoler.

Tilsetning av et egnet peroksid ville i utgangspunktet startet herdeprosessen ved at metallforbindelsen dekomponerer peroksider og dermed danner frie radikaler som polymeriserer umettede dobbelbindinger i polyesterharpiksen. En umiddelbar start av herdeprosessen etter tilsetning av peroksidet er imidlertid uønsket fordi viktige egenskaper så som viskositet vil endre seg kontinuerlig under utherden, hvilket ville vanskeliggjøre påføringen av polyesterharpiksen på en overflate. Derfor tilsettes det som regel en antioksidant som reagerer effektivt med peroksidet og hindrer utherden av polyesterharpiksen i en tilpasset tidsperiode. Denne tidsperioden kalles som regel for geltid eller induksjonstid. Etter denne tidsperioden er antioksidanten brukt opp og utherden av polyesterharpiksen skjer som regel raskt.

På tilsvarende måte kunne tenkes brukt en slik antioksidant for å utsette nedbrytningsprosessen i en termoplast som er tilsatt metallforbindelser så som jernstearat. US 5,212,219 nevner bruk av en antioksidant i kombinasjon med et organisk salt av en overgangsmetallforbindelse i en termoplast for å muliggjøre en induksjonstid før stivheten av termoplasten reduseres raskt. US 5,212,219 beskriver ikke bruk av forskjellige antioksidanter eller forskjellige konsentrasjoner av en bestemt type antioksidant for å ta innflytelse på nedbrytningstiden. Flere eksempler med noe forskjellig nedbrytningstid av termoplastblandinger er vist. Det kommer imidlertid ikke frem om eller hvordan en antioksidant måtte ha innflytelse på nedbrytningstiden. Eksemplene viser også at det kun brukes antioksidanter som er vanlige å benytte som prosessstabilisator i alle kommersielle termoplastkvaliteter.

En kjent måte å fremstille termoplastprodukter med variabel levetid på er å bruke forskjellige stabilisatorer og kombinasjoner av stabilisatorer i en gitt termoplast. Ulempen med denne metoden er at levetiden av slike termoplastprodukter som fremstilles under kontrollerte og stabile plastbearbeidingsbetingelser som regel er minst flere måneder og opp til flere år. En annen ulempe er at tidsperioden fra termoplastproduktet er blitt ubrukelig og inntil termoplastproduktet går i oppløsning kan ta 6-12 måneder eller mer. En typisk definisjon for tidsperioden hvor termoplastproduktet er brukbar er at bruddstyrken (tensile strength, ISO 527-3) forblir minst 50% av den opprinnelige verdien. En typisk definisjon for levetiden av termoplastproduktet, er tiden frem til at bruddstyrken er blitt mindre enn 10% av den opprinnelige verdien. Typiske diagrammer med bruddstyrke versus levetid av polypropylen tape som er stabilisert med forskjellige stabilisatorer vises i Hans Zweifel (ed.), "Plastic additives handbook", Hanser, München, 2000, s. 249. Spesielt for termoplastprodukter som inneholder stabilisatorer som bevirker en lang brukstid er

tidsperioden fra termoplastproduktet er blitt ubrukelig og inntil termoplastproduktet går i oppløsning signifikant lang. Dermed er termoplastprodukter med variabel levetid som kun er basert på bruk av forskjellige stabilisatorer og / eller kombinasjoner av stabilisatorer i termoplasten, lite egnet for å unngå forsøpling etter at brukstiden av termoplastproduktet er
5 over.

US patent nr. 6 428 872 omhandler en nedbrytbar syntetisk polymerkomposisjon som inneholder følgende komponenter:

- a) en termoplast
- b) en i seg selv biologisk nedbrytbar komponent
- 10 c) en oksiderbar komponent valgt blant fettsyrederivater med minst en dobbelbinding
- d) en første overgangsmetallforbindelse som starter oksidasjonen av komponenter nevnt under c)
- e) en annen overgangsmetallforbindelse som virker synergistisk med overgangsmetallforbindelsen under d)
- 15 f) en oksidasjonsakselerator i form av et aromatisk keton
- g) en stabilisator i form av en hindret fenol som utsetter begynnelsen av nedbrytningen.

Patentet viser ikke noen eksempler som viser hvordan oppfinnelsen virker. Det er dermed heller ikke vist hvordan type og mengde av komponentene a) – g) har innflytelse på nedbrytbarheten av den syntetiske polymerkomposisjon. Spesielt er det ikke vist hvordan
20 nedbrytbarheten av den syntetiske polymerkomposisjonen kan styres ved valg av stabilisatoren under g).

US patent nr. 5 352 716 beskriver fremstilling av en polymerkomposisjon i det en degradant tilsettes rett etter fremstillingen av basispolymeren mens basispolymeren er i smeltet tilstand. I patentet er det ikke vist noen eksempler som viser hvordan oppfinnelsen
25 virker. Det er dermed heller ikke vist hva som er fordelen med å tilsette en degradant rett etter fremstillingen av basispolymeren mens basispolymeren er i smeltet tilstand og dermed før basispolymeren har størknet.

Formål

Det er et formål med foreliggende oppfinnelse å komme frem til en fremgangsmåte for å
30 fremstille termoplast med gode bearbeidingssegenskaper og justerbar levetid i forskjellige anvendelsesområder ved bruk av oksidasjonshemmende tilsetningsstoffer og oksidasjonsfremmende tilsetningsstoffer i en egnet sammensetning.

Det er videre et formål å komme frem til kombinasjoner av oksidasjonshemmende tilsetningsstoffer og oksidasjonsfremmende tilsetningsstoffer som kan gi termoplaster gode bearbeidingssegenskaper og justerbar levetid i forskjellige anvendelsesområder.

Oppfinnelsen

- 5 Med termoplast med justerbar levetid menes i denne oppfinnelsen termoplastiske materialer og produkter laget derav som ved en gitt temperatur mellom 0°C og 30°C har en justerbar levetid fra 3 dager til 5 år. Med "levetid" slik det er brukt her, menes tiden frem til bruddstyrken (tensile strength, ISO 527-3) er blitt mindre enn 10% av den opprinnelige verdien.
- 10 Oppfinnelsen består i henhold til et første aspekt i en fremgangsmåte for å fremstille termoplast med gode bearbeidingssegenskaper og justerbar levetid i forskjellige anvendelsesområder ved bruk av oksidasjonshemmende tilsetningsstoffer og oksidasjonsfremmende tilsetningsstoffer i en egnet sammensetning, idet fremgangsmåten er kjennetegnet ved de trekk som fremgår av den karakteriserende del av patentkrav 1.
- 15 I henhold til et annet aspekt omfatter oppfinnelsen blandinger av oksidasjonshemmende tilsetningsstoffer og oksidasjonsfremmende tilsetningsstoffer som kan gi termoplaster og termoplastblandinger gode bearbeidingssegenskaper og justerbar levetid i forskjellige anvendelsesområder som angitt i patentkrav 13.

- I henhold til et tredje aspekt angår oppfinnelsen som angitt i patentkrav 24 termoplaster fremstilt ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsens første aspekt og/ eller med blandingen i henhold til oppfinnelsens andre aspekt.
- 20

Foretrukne utførelsesformer av oppfinnelsen fremgår av de uselvstendige patentkrav.

- Som kjent er virkningen av stabilisatorer i termoplaster i hovedsak motsatt til virkningen av prodegradanter i termoplaster. Tilsetning av stabilisatorer til en termoplast øker som regel levetiden av termoplasten, mens tilsetning av en prodegradanter som regel reduserer levetiden av termoplasten. Ved bruk av egnete kombinasjoner av stabilisatorer og prodegradanter i en gitt termoplast eller termoplastblanding er det derfor mulig å fremstille termoplastmaterialer med justerbar levetid i forskjellige anvendelsesområder. For å kunne fremstille slike termoplastmaterialer i industrielle plastbearbeidingsprosesser så som
- 25
- 30 filmblåsing, ekstrudering, sprøytstøping, formblåsing, termoforming og rotasjonsstøping, må termoplastmaterialer ha gode bearbeidingssegenskaper ved temperaturer som er typiske for slike bearbeidingsprosesser. Dette forutsetter at prodegradanten ikke overstyrer

5 virkningen av en tilsatt prosesstabilisator før plastbearbeidingsprosessen er avsluttet. Ved foreliggende oppfinnelse oppnås nettopp dette. En slik overstyring kunne forekomme hvis aktiviteten av prodegradanten er betydelig større enn aktiviteten av prosesstabilisatoren eller hvis konsentrasjonen av prodegradanten er betydelig større enn konsentrasjonen av prosesstabilisatoren. Viktige momenter i fremstillingen av termoplastmaterialer med gode bearbeidsegenskaper og justerbar levetid i forskjellige anvendelsesområder ved bruk av kombinasjoner av oksidasjonshemmende tilsetningsstoffer (prosesstabilisatorer og langtidstabilisatorer) og oksidasjonsfremmende tilsetningsstoffer (prodegradant) er derfor aktivitet, stabilitet og konsentrasjon av prosesstabilisatoren, aktivitet, stabilitet og konsentrasjon av langtidstabilisatoren, aktivitet, stabilitet og konsentrasjon av prodegradanten og sammensetningen av det termoplastiske materiale.

10 I henhold til foreliggende oppfinnelse sikres de ovenfor nevnte egenskaper og fordeler gjennom å fremstille prodegradanten som en fettløselig metallforbindelse fra et metallsalt og en sur organisk forbindelse som tilsettes i et støkiometrisk overskudd i forhold til metallsaltet og mer bestemt et støkiometrisk overskudd med en faktor i området 2-100. Et vanlig støkiometrisk overskudd av den sure forbindelse er av faktor 3.

Metallsaltet kan være salt av mange typer organiske eller uorganiske syrer, så som saltsyre, hvorved metallsaltet har form av et klorid. Den sure, organiske forbindelse kan ha mange ulike former. Fettsyrer og fettsyrederivater er funnet å være godt egnet, og spesielt egnet er $C_8 - C_{24}$ mettede eller umettede fettsyrer eller fettsyrederivater.

Tabell 2 viser den typiske egnetheten av forskjellige typer stabilisatorer som prosesstabilisator og / eller langtidstabilisator.

Stabilisatorstype	egnet som langtidstabilisator	egnet som prosesstabilisator
hindret fenol	ja	ja
hindret aminer	ja	nei
organisk fosfitt	nei	ja
hydroksylamin	nei	ja
Lakton	nei	ja
alpha-tocoferol	nei	ja

25 Den vesentlige forskjellen mellom en prosesstabilisator og en langtidstabilisator er beskrevet i det følgende.

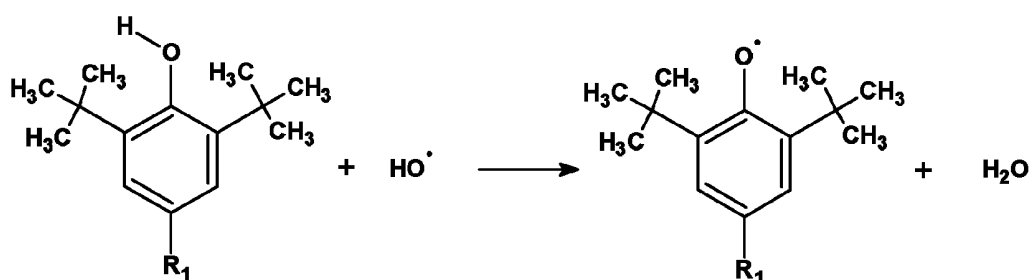
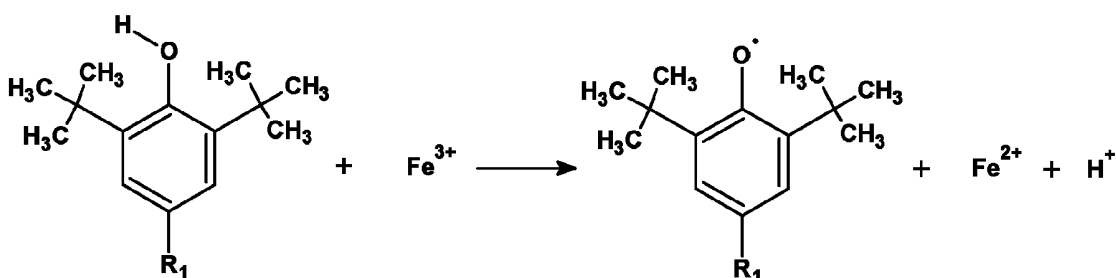
En egnet prosesstabilisator danner hurtig stabile radikaler når en termoplast varmes opp og smeltes. Radikalkonsentrasjonen som dannes av en egnet prosesstabilisator er stor nok og stabil nok for å hindre nedbrytning av termoplasten så lenge bearbeidingsprosessen varer. En ren prosesstabilisator er brukt opp eller inaktiv, dvs. ikke lenger radikaldannende etter at den bearbeidede termoplasten er avkjølt, typisk til romtemperatur. Typiske stabilisatorer som kun brukes som prosesstabilisatorer er organiske fosfitter, hydroksylaminer, laktoner og alpha-tocoferol.

En egnet langtidsstabilisator danner i motsetning til en ren prosesstabilisator radikaler når bearbeidingsprosessen er over og den bearbeidede termoplasten er avkjølt, typisk til romtemperatur. En ren langtidsstabilisator danner som regel under bearbeidingsprosessen ikke hurtig nok en tilstrekkelig mengde stabile radikaler for å hindre nedbrytning av termoplasten under bearbeidingsprosessen. Typiske stabilisatorer som kun brukes som langtidsstabilisatorer, er hindrede aminer.

Hindrede fenoler kan være egnet både som prosesstabilisatorer og langtidsstabilisator fordi hindrede fenoler danner stabile radikaler både under bearbeidingsprosessen og etter at den bearbeidede termoplasten er avkjølt, typisk til romtemperatur. I tilfelle en hindret fenol kun brukes som prosesstabilisator må alt hindret fenol være brukt opp og nedbrutt til ikke radikaldannende produkter når den bearbeidede termoplasten er avkjølt.

En enkel måte å måle aktivitet og stabilitet av en prosesstabilisator er å måle intensitet og stabilitet over tid av radikalene som dannes av prosesstabilisatoren i bearbeidingsprosessen (se formel 1c) med hjelp av elektronspinnresonans (ESR). Metoden med å bestemme aktivitet og stabilitet av prosesstabilisatorer eller langtidsstabilisatorer med hjelp av elektronspinnresonans, kalles i denne oppfinnelsen for ESR-metoden og er blant annet beskrevet i "Electron spin resonance imaging of polymer degradation and stabilization", Marco Lucarini, Gian Franco Pedulli, Mikhail V. Motyakin and Shulamith Schlick, Progress in Polymer Science, Vol. 28 (2), 2003, s. 331-340. Resultater oppnådd med ESR-metoden er som regel i godt samsvar med andre metoder som kartlegger aktivitet og stabilitet av prosesstabilisatorer som for eksempel gjentatt ekstrudering og som beskrives av Hans Zweifel (ed.), "Plastic additives handbook", Hanser, München, 2000, s. 23-28. Høy intensitet av ESR-signalet betyr høyt antall stabile radikaler. Dermed viser et ESR-signal av høy intensitet med god stabilitet over tid at en prosesstabilisator har høy aktivitet og stabilitet.

- Prodegradanter kan bidra til å øke aktiviteten av en prosesstabilisator, hvilket umiddelbart kan synes litt underlig, men som ikke trenger å være uønsket. Slik økning i aktivitet kan forekomme hvis mengden stabile radikaler som dannes under gitte bearbeidingsbetingelser av en gitt konsentrasjon prosesstabilisator i nærvær av en prodegradant er større enn om prodegradanten er fraværende. Typiske reaksjoner så som vist i formel 3 er av betydning i slike tilfeller.



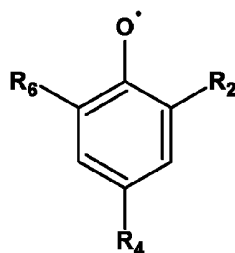
Formel 3

- Istedenfor Fe^{3+} kan andre metallioner med oksiderende egenskaper eller andre oksiderende stoffer så som kinoner brukes. Hydroksylradikaler dannes for eksempel ved innvirkning av en prodegradant på egnete kjemiske forbindelser (se formel 2e). Istedenfor hydroksylradikaler kan også andre radikaler som dannes ved innvirkning av en prodegradant være aktive. På lignende måte som hindrede fenoler reagerer antioksidanter basert på benzofuranonderivater og hydroksylaminer og radikalfangere basert på tetrametylpiperidinderivater.

- Resultater av ESR-metoden på innvirkningen av en type prodegradant på to typer prosesstabilisator, er vist i eksempel materialet.

Stabiliteten av et radikal som dannes av en prosesstabilisator er avhengig av radikalets kjemiske struktur. I tilfelle prosesstabilisatoren er en fenolisk antioksidant, er stabiliteten

som kjent avhengig av substituentene i 2- og 6-stilling av den fenoliske gruppen (Hans Zweifel (ed.), "Plastic additives handbook", Hanser, München, 2000, s. XX). Dette vises i formel 4.



R₄ ikke H, konstant

R₂ H, CH₃, tert-butyl

R₆ H, CH₃, tert-butyl

Stabiliteten av radikalet øker i følgende rekkefølge av kombinasjoner R₂ / R₆:

H / H < CH₃ / CH₃ < tert-butyl / CH₃ < tert-butyl / tert-butyl

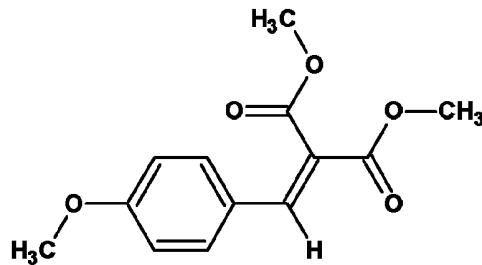
Formel 4

- 5 Stabilitetsrekkefølgen forklares med den steriske størrelsen av substituentene. Tert-butylgruppene skjærer det oksygenbaserte radikalsenteret best fra å reagere videre til termodynamisk stabilere, ikke radikaliske produkter. Slike reaksjoner fører som regel til oksidasjonsprodukter av prosesstabilisatoren og kan derfor betegnes som oksidativ nedbrytning av prosesstabilisatoren.
- 10 I tilfelle R₂ og R₆ i to forskjellige hindrede fenoler er lik og R₂ / R₆ enten er metyl eller tert-butyl, har R₄ avgjørende betydning på aktivitet og stabilitet av radikalet som dannes under bearbeidingsprosessen. Dermed kan det velges prosesstabilisatorer basert på hindrede fenoler som på bakgrunn av sin R₄-substituent har forskjellig aktivitet og levetid som prosesstabilisator. Dette gjelder også hvis det brukes en eller flere prosesstabilisatorer i
- 15 kombinasjon med en eller flere prodegradanter. Dermed kan det oppnås termoplaste med tilstrekkelig gode bearbeidingssegenskaper ved bruk av prosesstabilisatorer med egnet stabilitet og prodegradanter i en egnet sammensetning.

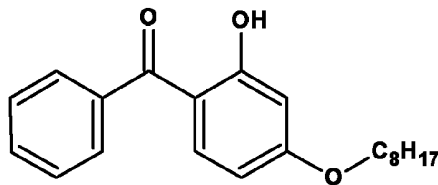
- Levetiden av et termoplastmateriale etter avsluttet plastbearbeiding er avhengig av typen termoplast eller termoplastblanding, aktivitet, stabilitet og konsentrasjon av
- 20 langtidsstabilisator eller langtidsstabilisatorblanding, aktivitet og konsentrasjon av prodegradanter og lagrings- / bruksbetingelser. Ved en gitt type termoplast eller

termoplastblanding, en gitt aktivitet og konsentrasjon av langtidsstabilisator eller langtidsstabilisatorblanding, en gitt aktivitet og konsentrasjon av prodegradanter og gitte lagrings- / bruksbetingelser, er levetiden av termoplastmaterialet hovedsakelig avhengig av stabiliteten av langtidsstabilisatoren eller langtidsstabilisatorblandingen.

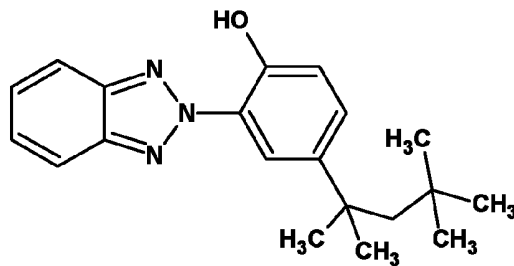
- 5 Eksempelvis kan stabilitet mot oksidativ nedbrytning av forskjellige UV-absorbere klassifiseres innbyrdes som følger: Sanduvor PR-25 < Chimassorb 81 \approx Cyasorb UV 5411 < Tinuvin 326 < Tinuvin 1577. Kjemisk struktur av disse UV-absorbere er vist i formel 5.



Sanduvor PR-25 (Clariant AG, Sveits), CAS nr. 7443-25-6

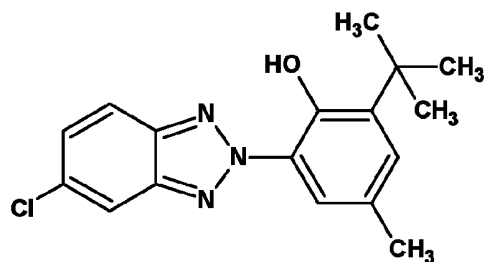


Chimassorb 81 (Ciba Specialty Chemicals, Sveits), CAS nr. 1843-05-6

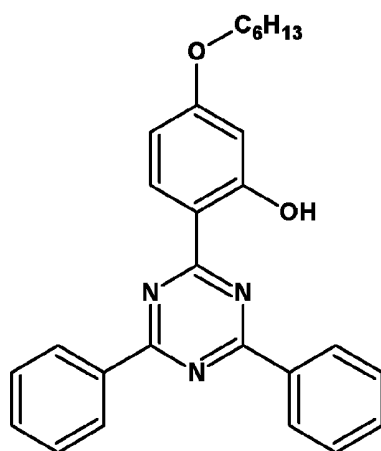


Cyasorb UV-5411 (Cytac Industries, USA), CAS nr. 3147-75-9

Formel 5 (del 1)



Tinuvin 326 (Ciba Specialty Chemicals, Sveits), CAS nr. 3896-11-5

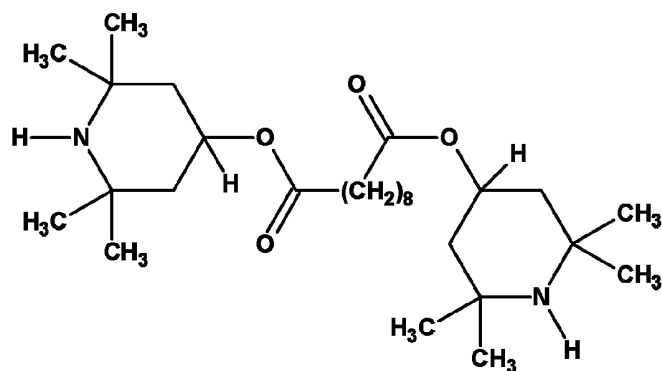


Tinuvin 1577 (Ciba Specialty Chemicals, Sveits), CAS nr. 147315-50-2

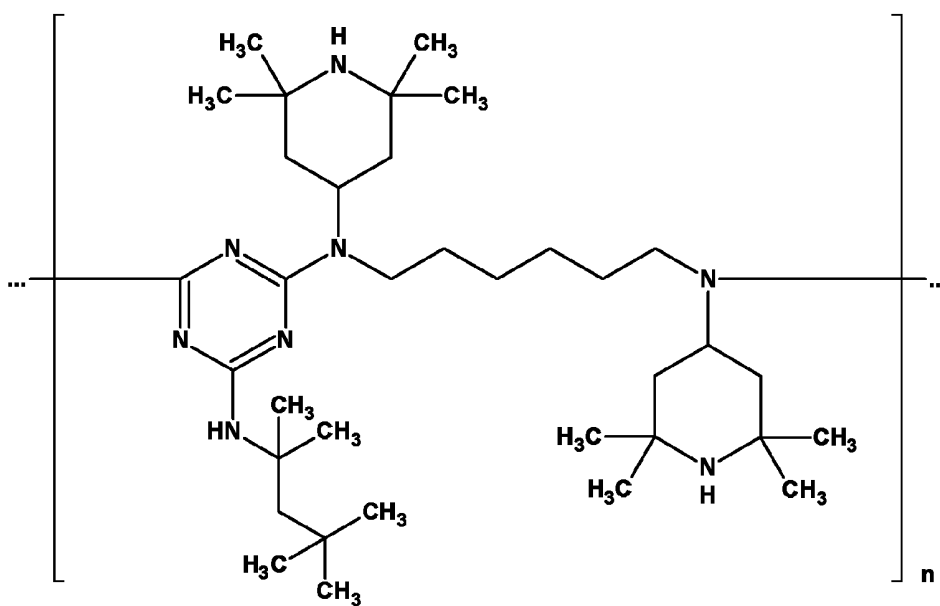
Formel 5 (del 2)

- Bruk av slike UV-absorbere i kombinasjon med prodegradanter ifølge foreliggende oppfinnelse, gir en modifisert nedbrytningstid som er avhengig av stabiliteten av den aktuelle UV-absorber mot oksidativ nedbrytning. Det er videre funnet at ved
- 5 hensiktsmessige kombinasjoner av prodegradanter og stabilisatorer som her nevnt, er det mulig i stor grad å tilpasse nedbrytningstidene for en gitt termoplast etter ulike behov, da den hurtige nedbrytning som forårsakes av prodegradanten lar seg kontrollere eller modifisere av type og mengde av UV-absorber som blir tilsatt, idet UV-absorbere som isolert sett har høyest stabilitet mot oksidativ nedbrytning, øker nedbrytningstiden mer enn
- 10 hva UV-absorbere med lavere stabilitet gjør. Således gir kombinasjonen av prodegradanten og Tinuvin 1577 ifølge oppfinnelsen en vesentlig lengre nedbrytningstid enn en kombinasjon av tilsetningsmiddelet ifølge oppfinnelsen med Sanduvor PR 25.

Mange radikalfangere som er basert på 2,2,6,6-tetrametylpiperidinderivater. Kjemisk struktur av noen slike radikalfangere er vist i formel 6.

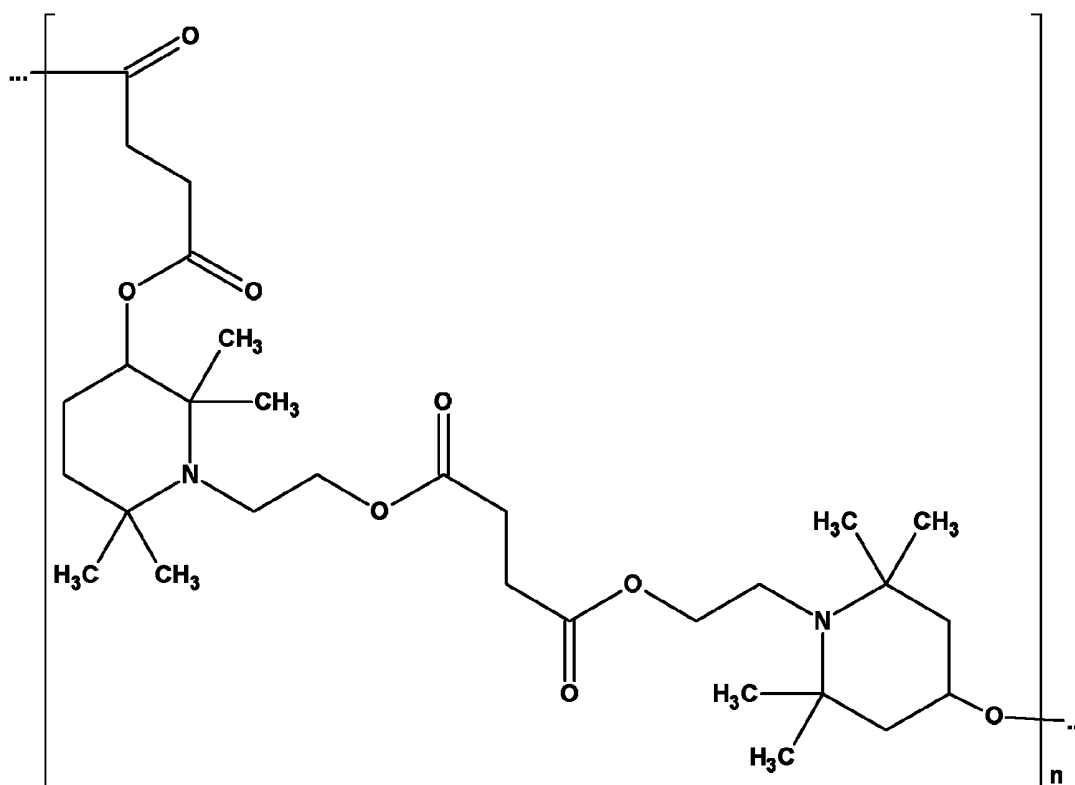


Tinuvin 770 (Ciba Specialty Chemicals, Sveits)



Chimassorb 944 (Ciba Specialty Chemicals, Sveits)

Formel 6 (del 1)



Tinuvin 622 (Ciba Specialty Chemicals, Sveits)

Formel 6 (del 2)

Stabiliteten mot oksidativ nedbrytning av Tinuvin 770, Chimassorb 944 og Tinuvin 622 er i og for seg kjent og kan klassifiseres innbyrdes som følger: Tinuvin 770 < Chimassorb 944
 5 < Tinuvin 622. Forskjellig stabilitet av hindrede aminer skyldes forskjellig molvekt av det hindrede aminet og måten den 2,2,6,6-tetrametylpiperidingruppen er knyttet til en basisstruktur.

Stabiliteten mot oksidativ nedbrytning av Tinuvin 770, Chimassorb 944 og Tinuvin 622 kan dermed også i nærvær av en prodegradant klassifiseres Tinuvin 770 < Chimassorb 944
 10 < Tinuvin 622. Dermed er det mulig å oppnå termoplast med justerbar levetid i forskjellige anvendelsesområder ved bruk av prodegradanter og radikalfangere basert på 2,2,6,6-tetrametylpiperidinderivater i en egnet sammensetning.

Som vist i tabell 2 kan hindrede fenoler brukes som langtidsstabilisatorer. Stabiliteten av hindrede fenoler som brukes som langtidsstabilisatorer følger i det vesentlige de samme kriteriene som gjelder for stabiliteten av hindrede fenoler som brukes som prosesstabilisatorer. Dermed er det mulig å oppnå termoplast med justerbar levetid i

- 5 forskjellige anvendelsesområder ved bruk av prodegradanter og hindrede fenoler i en egnet sammensetning.

Eksempler for stabilisatorer som i kombinasjon med prodegradant kan gi termoplaster med kontrollerbar levetid er nevnt i det følgende:

Fosfitter:

- | | | |
|----|--|---------------|
| 10 | tetrakis(2,4-di-tert-butylfenyl)[1,1-bifenyl]-4,4'-diylbisfosfonit | [119345-01-6] |
| | tris(2,4-ditert-butylfenyl)fosfit | [31570-04-4] |
| | fosforsyremonoetyl-bis[2,4-bis(1,1-dimetyletyl)-6-metylfenyl-ester | [145650-60-8] |

Thiosynergister:

dodecyl-3,3'-dithiopropionat [123-28-4]

15 *Hindrede fenoler:*

- | | | |
|--|---|-------------|
| | tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroksyfenyl)propionylpentaerytrit | [6683-19-8] |
| | 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroksyfenyl)methyl-2,4,6-trimetylbenzen | [1709-70-2] |
| | 6,6'-di-tert-butyl-2,2'-thiodi-p-kresol | [90-66-4] |

Hydrokinonforbindelser:

- | | | |
|----|-----------------------------|------------|
| 20 | 2,5-di-tert-butylhydrokinon | [88-558-4] |
|----|-----------------------------|------------|

C-H acide radikalfangere:

3-xylyl-5,7-di-tert-butyl-benzofuranon [181314-48-7]

Hyroksylaminer:

distearylhydroksylamin [143925-92-2]

25 *Hindrede aminer:*

N,N''-[1,2-etan-diyl-bis [[4,6-bis-[butyl (1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidiny]amino]-1,3,5-triazin-2-yl] imino]-3,1-propandiy]]-bis[N',N''-dibutyl-N',N''-bis(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidinyl)-2,4,6-triamino-1,3,5-triazine [106990-43-6]

- | | | |
|----|---|--------------|
| 30 | Bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)sebeacat | [52829-07-9] |
|----|---|--------------|

UV-absorbere:

2-hydroxy-4-(octyloxy)-benzofenon [1843-05-6]

2-benzotriazol-2-yl-4,6-di-tert-butylfenol [3846-71-7]

Hver av de ovennevnte kan, alene eller i kombinasjoner med andre, utgjøre foretrukne stabilisatorer ved fremgangsmåten og kombinasjonen ifølge foreliggende oppfinnelse, avhengig av applikasjon og ønsket levetid.

- 5 Typiske brukstider og totalt levetid som kan oppnås med et termoplastprodukt fremstilt med en blanding av 50% polypropylen homopolymer (PP-homo) og 50% lineær lavtetthets polyetylen (LLDPE) og som inneholder prosesstabilisator, 0,5% prodegradant iht. oppfinnelsen og egnet langtidsstabilisator vises i tabell 3. Brukstiden er basert på at bruddstyrken (tensile strength, ISO 527-3) i termoplasten forblir minst 50% av den opprinnelige verdien og referer til vanlig utendørsbruk i Norge i månedene mars –
- 10 september. Levetiden (nedbrytningstiden) er basert på at termoplastproduktet går i oppløsning og at bruddstyrken er blitt mindre enn 10% av den opprinnelige verdien.

Tabell 3

langtidsstabilisator	brukstid	levetid
ingen	1-2 uker	6-8 uker
UV-absorber	6-8 uker	10-12 uker
fenolisk antioksidant	10-12 uker	20-25 uker
hindret amin lav molekylvekt	20-25 uker	30-35 uker
hindret amin høy molekylvekt	12-14 måneder	16-18 måneder

- Flere levetidsområder kan oppnås ved å blande forskjellige typer langtidsstabilisator, f. eks.
- 15 UV-absorber og hindret amin.

Utfyllende om foretrukne utførelsesformer

- Valget av oksidasjonsmiddel er ikke kritisk, men hydrogenperoksid er et eksempel på et meget velegnet oksidasjonsmiddel, og da gjerne fortynnede løsninger av hydrogenperoksid i vann, så som spesielt 0,1 – 5 % hydrogenperoksidløsning i vann. Andre egnede
- 20 oksidasjonsmidler er organiske peroksider og hydroperoksider, samt luft og oksygenanriket luft.

- Metallsaltet kan som nevnt være salt av mange typer organiske eller uorganiske syrer, så som saltsyre, hvorved metallsaltet har form av et klorid. Den sure, organiske forbindelse kan ha mange ulike former. Fettsyrer og fettsyrederivater er funnet å være godt egnet, og
- 25 spesielt egnet er C₈ – C₂₄ mettede eller umettede fettsyrer eller fettsyrederivater.

Spesielt gunstige resultater er blitt nådd når den fettløselige metallforbindelse vaskes med en vandig løsning av hydrogenperoksid for å fjerne eventuelle rester av ikke reagert metallsalt, dispergeres i en vandig fortynnet løsning av hydrogenperoksid ved 35–55 °C i 1 til 3 timer, vaskes med vann og tørkes i varmluftsovn.

5 Metall i metallsaltet er nesten ikke begrenset, bortsett fra at det av praktiske grunner ikke bør være et metall som er altfor kostbart eller som utgjør en potensiell miljøtrussel. Egnede metaller for metallsaltet kan være Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, As, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hg, Sn, Sb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pb og Bi. Det metall som foretrekkes i dag er jern.

10 Stabilisatorene er allerede detaljert omtalt, og foretrukne slike omfatter fosfitter, thiosynergister, hindrede fenoler, hydrokinonforbindelser, C-H sure radikalfangere, hydroksylaminer, hindrede aminer, UV-absorbere.

Det kan benyttes termoplaster og blandinger av slike innen et bredt spekter av typer, så lenge deres egenskaper generelt er tilpasset den aktuelle applikasjon. Således kan det 15 benyttes en hvilken som helst termoplast eller blanding av termoplaster som alene eller i blanding har bearbeidingssegenskaper som tillater forming av produkter gjennom ekstrudering, filmblåsing, formblåsing, termoforming, rotasjonsstøping eller sprøytstøping. Polyetylen (PE) og polypropylen (PP) av ulike kvaliteter er spesielt foretrukket.

20 En spesielt gunstig prodegradant til bruk ifølge oppfinnelsen er slike som er fremstilt fra jern(III)klorid som metallsalt, stearinsyre som sur organisk forbindelse og med hydrogenperoksid som oksidasjonsmiddel.

Stabilisatorblandingen kan variere innen rekken av kjente stabilisatorer og blandinger av slike. En sammensetning som er funnet å være spesielt velegnet for enkelte applikasjoner 25 består av omtrent 200 ppm fenolisk antioksidant og omtrent 600 ppm organisk fosfitt.

Denne blandingen muliggjør fremstilling av termoplaster med en levetid regulerbar i området fra omtrent 5 til omtrent 25 uker beregnet fra akselerert aldring iht. ISO 4892-3 (som vist i eksempel materialet), avhengig av mengde og type stabilisator. . Velges den fenoliske antioksidant kvalitativt og kvantitativt med hensyn til et ønske om kortest mulig 30 levetid, kan den imidlertid opptre utelukkende som en prosessstabilisator, det vil si uten langtidsvirkning av betydning. Det kan da være aktuelt å benytte så lave konsentrasjoner som 50-200 ppm.

En annen velegnet stabilisator er lakton 2 i eksempel materialet, 3-xylyl-5,7-di-tert-butyl-benzofuranon, som utelukkende har virkning som prosesstabilisator, ikke som langtidsstabilisator, hvilket er hensiktsmessig ved særlig korte levetider for produktene.

5 For produkter med noe lengre levetid utgjør stabilisatorer helt eller delvis basert på UV-absorber en foretrukket klasse, jfr. tabell 3. Eksempler er Sanduvor PR-25, Chimassorb 81, Cyasorb UV 5411, Tinuvin 326 og Tinuvin 1577. For ytterligere lengre levetid kan det som stabilisator benyttes helt eller delvis fenoliske antioksidanter, når det velges en type og en mengde som også gir langtidsstabilitet.

10 Hindrede aminer gir stabilitet over et lengre tidsrom enn de ovenfor nevnte stabilisatorer, jfr. tabell 3, og de med høy molekylvekt gir betydelig bedre stabilitet enn de med lav molekylvekt. Disse er velegnede som stabilisatorer ifølge oppfinnelsen n

r det skal fremstilles produkter med en levetid på inntil 18 måneder, det vil si med en effektiv brukstid på inntil ca. 14 måneder.

15 Blandingene ifølge oppfinnelsen kan leveres i mange ulike former, og konsentrater eller masterbatcher er en spesielt hensiktsmessig form for et slikt mellomprodukt.

Eksempler

Eksempel 1. Syntese av fettløselig jernholdig tilsetningsstoff

20 a) Syntesen gjennomføres i en oppvarmbar 5-liters-glassreaktor med to tilsetningstraktere, en mekanisk drevet glassrører, et glassommantlet termometer, en destillasjonskjøler, et regulerbart luftinntak og en bunnventil. 2.180 kg (7.66 mol) stearinsyre smeltes i reaktoren. Luftinntaket innstilles til ca. 200 ml luft per minutt og temperaturen i reaktoren justeres til 120°C. 600 g (2.22 mol) jern(III)kloridheksa-

25 hydrat løses i 600 ml vann for å fremstille ca. 900 ml vandig jern(III)kloridløsning. Fra den ene tilsetningstrakten tilsettes den vandige jern(III)kloridløsning med ca. 20 ml per minutt til smeltet stearinsyre. Tilførselen av vandig jern(III)kloridløsning justeres slik at mengden destillert vann og hydrogenklorid tilsvarer mengden tilført vandig jern(III)kloridløsning. Kontinuerlig tilførsel av luft og tilsetning av 2 ml per

30 minutt av en 3% vandig hydrogenperoksidløsning fra den andre tilsetningstrakten, sørger for at oksidasjonstrinnet (III) av jern(III)ionene opprettholdes. Etter avsluttet tilsetning av vandig jern(III)kloridløsning, kokes og destilleres blandingen under kontinuerlig tilførsel av luft og tilsetning av 25 ml per minutt av en 3% vandig

hydrogenperoksidløsning i to timer. Deretter helles jernstearatproduktet gjennom bunnventilen i 10 liter 3% vandig hydrogenperoksidløsning. Etter at den påfølgende gassutviklingen nærmer seg slutten filtreres jernstearatproduktet fra væskefasen og vaskes grundig med vann for å fjerne eventuelle rester av jern(III)klorid.

5 Jernstearatproduktet dispergeres så i 1% vandig hydrogenperoksidløsning ved 45°C i 2 timer ved hjelp av en dispergerstav. Det dispergerte jernstearatproduktet filtreres fra væskefasen, vaskes grundig med vann og tørkes i et varmluftsovn ved 50°C.

b) Syntesen gjennomføres i en oljetermostatisert 20-liters-dobbelskrogglassreaktor med tilsetningstraktere, en mekanisk drevet teflonbelagt stålrører, et glassommantlet
10 termometer, en destillasjonskjøler og en bunnventil. 3.238 kg (11.38 mol) stearinsyre smeltes i reaktoren. Temperaturen i oljetermostaten settes til 160°C. 854 g (3.16 mol) jern(III)kloridheksahydrat løses i 1383 ml vann for å fremstille ca. 1800 ml vandig jern(III)kloridløsning. Fra den ene tilsetningstrakten tilsettes den vandige jern(III)kloridløsning med ca. 10-15 ml per minutt til smeltet stearinsyre. Tilførselen
15 av vandig jern(III)kloridløsning justeres slik at mengden destillert vann og hydrogenklorid tilsvarer mengden tilført vandig jern(III)kloridløsning. Tilsetning av 2 ml per minutt av en 3% vandig hydrogenperoksidløsning fra den andre tilsetningstrakten, sørger for at oksidasjonstrinnet (III) av jern(III)ionene opprettholdes. Etter avsluttet tilsetning av vandig jern(III)kloridløsning, kokes og
20 destilleres blandingen under kontinuerlig tilsetning av 25 ml per minutt av en 3% vandig hydrogenperoksidløsning 1 time. Deretter helles jernstearatproduktet gjennom bunnventilen i 20 liter 1% vandig hydrogenperoksidløsning. Etter at den påfølgende gassutviklingen nærmer seg slutten filtreres jernstearatproduktet fra væskefasen og vaskes grundig med vann for å fjerne eventuelle rester av jern(III)klorid.

25 Jernstearatproduktet dispergeres så i 1% vandig hydrogenperoksidløsning ved 45°C i 2 timer ved hjelp av en dispergerstav. Det dispergerte jernstearatproduktet filtreres fra væskefasen, vaskes grundig med vann og tørkes i et varmluftsovn ved 50°C.

Eksempel 2. Syntese av fettløselig tilsetningsstoff basert på andre metaller enn jern

I en 100 ml glasskolbe med oljebadoppvarming, destillasjonskjøler og tilsetningstrakt ble
30 ceriumtetrahydroksid (4.16 g, 0.02 mol) varmet opp med 2-etylheksansyre (13.84 g, 0.096 mol) og en blanding av 15.1 g vann, 0,2 g saltsyre (37%) og 0.3 ml hydrogenperoksid (2%). Oljebadet ble satt til 160°C og blandingen ble destillert under kontinuerlig tilførsel av 2% hydrogenperoksidløsning med ca. 3 ml/minutt. Etter at mer

enn 80% av det totalt tilsatte vannet var avdestillert ble produktet helt i 200 ml 3% hydrogenperoksidløsning og rørt ved 45°C-50°C i 2 timer. Produktet ble vasket filtrert, vasket med vann og tørket ved 50°C.

Eksempel 3. Analyse av jerninnholdet i fettløslig jernprodukt

5 Det lages en reagensløsning, hvor 1000 ml reagensløsning består av:

1,10-fenantrolin	5,40 g
natriumsulfat	18,90 g
natriumdihydrogenfosfat-monohydrat	20,70 g
etanol	250 ml
10 vann	ad 1000 ml

Ca. 20 mg fettløslig jernprodukt fra eksperiment 1a) – 1b), 25 ml reagensløsning og 5 ml xylene varmes opp under tilbakeløp og kraftig røring i 10 min. Blandingen farges rød og fargedybden er avhengig av jernkonsentrasjonen. 5 ml av vannfasen i reaksjonsblandingen skilles ut og sentrifugeres. Fargedybden av denne vannfasen etter sentrifugering bestemmes med en UV-VIS spektrofotometer med diodarraydetektor (Hewlett Packard HP 8453). Jerninnholdet i vektprosent bestemmes ved å analysere og sammenligne de kjente forbindelsene jern(II)sulfat, jern(III)klorid og jern(II)stearat (ABCR).

20 For bedre sammenligning filtreres eller sentrifugeres hele eller deler av vannfasen.

Tabell 4

Fettløslig jernforbindelse fra	Jerninnhold i prosent vekt
Eksperiment 1a)	1.6 %
Eksperiment 1b)	1.8 %

Eksempel 4. Analyse av det relative oksygeninnholdet i fettløslig jernprodukt

Ren jern(III)stearat har følgende elementsammensetning:

25 C(71.57%) H(11.68%) Fe(6.16%) O(10.59%).

For å fremstille referansematerialer til de fettløslige jernprodukter i eksperiment 1a) og 1b) ble jern(III)stearat blandet med en beregnet mengde stearinsyre slik at referansematerialet har det samme jerninnholdet som jernproduktet i eksperiment 1a) eller 1b).

Referanseproduktene og jernproduktene fra eksperiment 1a) og 1b) er analysert mht. relativ oksygenmengde i produktet. Resultatene er vist i tabell 5.

Tabell 5

Jernforbindelse	Relativ oksygen mengde [% v/v]
Fettløslig jernforbindelse eksp. 1a)	14-16%
Fettløslig jernforbindelse eksp. 1b)	13-15%
referanseprodukt eksp. 1a)	11.1 %
referanseprodukt eksp. 1b)	11.0 %

- 5 Det kommer klart frem at fettløslig jernforbindelse fremstilt i henhold til oppfinnelsen i eksperiment 1a) og 1b) ved bruk av en oksidasjonsmiddel inneholder mer oksygen enn referanseprodukter som fremstilles uten oksidasjonsmiddel.

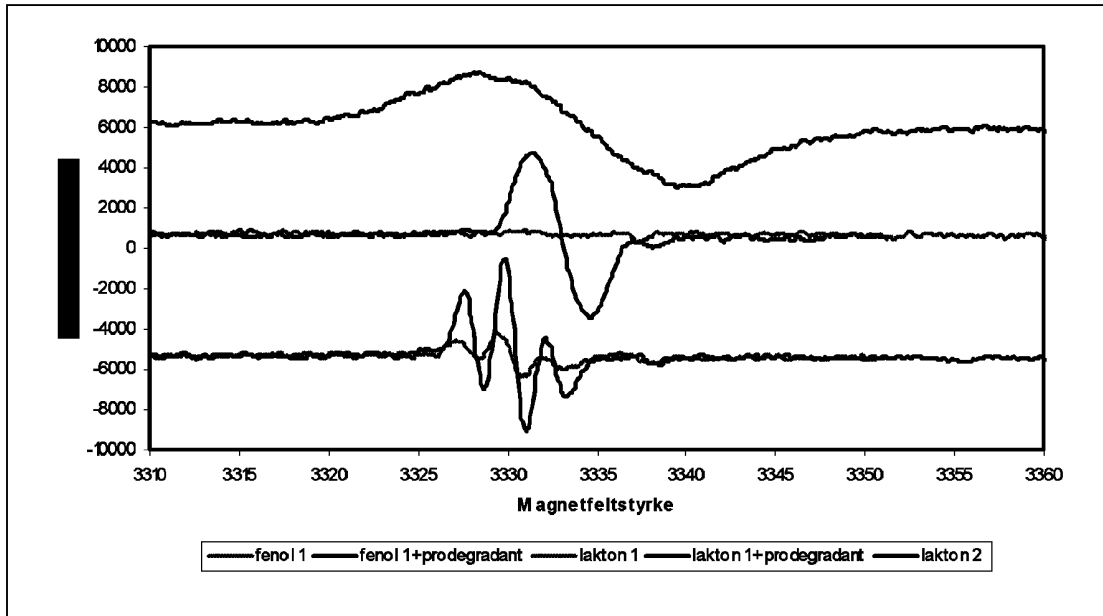
Eksempel 5. Fremstilling av masterbatch: ekstrudering av fettløslig jernprodukt fra 1a) og LLDPE

- 10 10% fettløslig jernprodukt fra 1a). blandes med 90% PP-homopolymer av typen HE125MO (Borealis AS, Rønningen) i en dobbelskrueekstruder (Clextral) ved 150°C og en oppholdstid på 60-70 sekunder. Den slik fremstilte masterbatchen har en jevn, rødbrun farge og viser ikke tegn av nedbrytning.
- På samme måte ble det laget masterbatch av kommersielle polymertilsetningsmidler og LLDPE.
- 15

Eksempel 6. ESR-analyse av stabilisatorer og blandinger av stabilisatorer og prodegradanter

- En enkel måte å måle aktivitet og stabilitet av en prosesstabilisator er å måle intensitet og stabilitet over tid av radikalene som dannes av prosesstabilisatoren i bearbeidingsprosessen (se formel 1c) med hjelp av elektronspinnresonans (ESR). Høy intensitet av ESR-signalet betyr høyt antall stabile radikaler. Dermed viser et ESR-signal av høyre intensitet at en prosesstabilisatoren har høyre aktivitet.
- 20

ESR-spektrer av 0.5% løsninger av laktoner og fenoler med 0.5% prodegradant og uten prodegradant i poly-(1-deken) ved 250°C er vist nedenfor:



fenol 1	3,5-di-t-butyl-4-hydroksybenzoesyrehexadecylester [067845-93-6]
prodegradant	som fremstilt i eksp. 1a)
lakton 1	3-xylyl-4,6-di-tert-butyl-benzofuranon
lakton 2	3-xylyl-5,7-di-tert-butyl-benzofuranon [181314-48-7]

- 5 Lakton 2 er som kjent en meget effektiv og velegnet prosesstabilisator. Lakton 1 er ikke egnet som prosesstabilisator og fenol 1 er begrenset egnet som prosesstabilisator. Blandinger av lakton 1 og prodegradant er velegnet som prosesstabilisator og blandinger av fenol 1 og prodegradant er velegnet som prosesstabilisator.

Eksempel 7. Fremstilling av filmprøver ved folieblåsing

- 10 blandinger av PP-homopolymer (HE125MO, Borealis AS), LLDPsE (FG5190, Borealis AS) og fettløslig jernprodukt fra eksperiment 1a) (som masterbatch 10% i HE125MO) ble komponentert i en dobbelskrueekstruder og granulert. Fra granulatet ble det blåst film på en laborfilmblåsemaskin. Ingen antioksidant ble tilsatt til compounds ut over det som HE125MO og FG5190 inneholder på forhånd (små mengder fenol/fosfittblanding, typisk 200 ppm hindret fenol og 600 ppm fosfitt). Titandioksid masterbatchen ble levert av
- 15 Kunststoff teknikk Norge AS og består av 60 % titandioksid (rutil) og 40 % PP-

homopolymer). Foliene hadde en tykkelse av 30 – 40 µm. Tabell 6a viser filmkvalitetene som ble laget.

Tabell 6a

Folie nr.	jernforbindelse (MB)	PP	LLDPE	annet tilsetningsstoff (MB)
FG-1H	5 %	82 %	10 %	3% titandioksid
FG-1	5 %	85 %	10 %	---
FG-2	5 %	75 %	20 %	---
FG-3	5 %	55 %	40 %	---
FG-4	5 %	35 %	60 %	---
FG-5	5 %	15 %	80 %	---

5

- a) På tilsvarende måte ble det laget folier med en tykkelse av 30 – 40 µm ved å tørreblende masterbatch av fettløslig jernforbindelse (10% jernforbindelse fra eksperiment 1a) i HE125MO), PP-homopolymer (HE125MO), LLDPE (FG5190) og masterbatch annet tilsetningsstoff rett i filmblåsemaskinen. Masterbatchene Irgafos XP 60 – 1 til Irgafos XP 60 – 4 inneholder henholdsvis 8%, 6%, 4% og 2% Irgafos XP 60 i FG5190. Alle andre masterbatchene inneholder 5% tilsetningsstoff. I masterbatchen med peroksidet Perkadox BC ble FG5190-granulat impregnert med en løsning av Perkadox BC. Denne masterbatchen ble ikke komponentert.

10

Tabell 6b

Folie nr.	jernforbindelse	PP	LLDPE	annet tilsetningsstoff (MB)	leverandør annet tilsetningsstoff
40416-01	1 %	49 %	50 %	---	---
40416-02	3 %	47 %	50 %	---	---
40416-03	5 %	45 %	50 %	---	---
40416-04	10 %	40 %	50 %	---	---
40416-05	5 %	45 %	45 %	5% Tinuvin 770	Ciba Special. Chem.
40416-06	8 %	42 %	42 %	8% Irgafos XP 60 - 1	Ciba Special. Chem.
40416-07	6 %	44 %	44 %	6% Irgafos XP 60 - 2	Ciba Special. Chem.
40416-08	4 %	46 %	46 %	4% Irgafos XP 60 - 3	Ciba Special. Chem.
40416-09	2 %	48 %	48 %	2%Irgafos XP 60 - 4	Ciba Special. Chem.
40416-10	5 %	45 %	45 %	5% Sanduvor PR-25	Clariant
40416-11	5 %	45 %	45 %	5% Cyasorb UV-541	Cytec Industries
40416-12	5 %	45 %	45 %	5% Chimasorb 81	Ciba Special. Chem.
40416-13	5 %	45 %	45 %	5% Tinuvin 1577	Ciba Special. Chem.
40416-14	5 %	45 %	45 %	5% stearylamin	Aldrich Chemicals
40416-15	5 %	45 %	45 %	5% Armostat 300	AkzoNobel
40416-16	1 %	49 %	49 %	1% Perkadox BC	AkzoNobel
40416-17	5 %	45 %	45 %	5% Chimasorb 944	Ciba Special. Chem.
40416-18	5 %	45 %	45 %	5% Irganox B 921	Ciba Special. Chem.
40416-19	5 %	45 %	45 %	5% Tinuvin 783	Ciba Special. Chem.

15

Tinuvin 770	s. formel 6
Irgafos XP 60	1:2 blanding av lakton 2 [181314-48-7] og fosfitt [26741-53-7]
Sanduvor PR-25	s. formel 5
Cyasorb UV-5411	s. formel 5
Chimassorb 81	s. formel 5
Tinuvin 1577	s. formel 5
stearylamin	1-aminooktadekan
Armostat 300	etoksylert alkylamin (alkyl = C ₁₆ - C ₁₈)
Perkadox BC	dikumylperoksid
Chimassorb 944	s. formel 6
Irganox B921	1:2 blanding av hindret fenol [2082-79-3] og fosfitt [31570-04-4]
Tinuvin 783	1:1 blanding av Chimassorb 944 og Tinuvin 622 (s. formel 6)
CAS-nr. oppgis i []-parantes	

Karakterisering og testing:

5

a) Akselerert aldring av folier

Folie laget som under "Eksempel 7." ble utsatt for akselerert aldring

Akselerert aldring av filmprøver fra eksperiment 7 iht. ISO 4892

Filmprøvene fra eksperiment 9 ble utsatt for akselerert aldring iht. ISO 4892-3.

10

Testinstrumentet var en Atlas UVCON weather-o-meter (Atlas Inc., USA) som var utstyrt med UVA-340 fluorescenslamper. Testsyklusen besto av 4 timer UV-bestråling ved tørr oppvarming til 60°C, 30 minutter vannspray ved 10-12°C og 3 timer og 30 minutter kondensasjon ved 40°C.

15

Nedbrytningsforløpet ble karakterisert ved å vurdere duktiliteten og tilstanden av folien med en enkel test. En skruetrekker med vekt 87.0 g og en rektangulær spiss med bredde 6.5 med mer og dybde 1 med mer ble sluppet fra 10 cm høyde på filmprøvene som var spent inn i tilpassete standardprøveholdere tilhørende Atlas UVCON weather-o-meter (Atlas Inc., USA). Tilpasningen besto av 3 mm tykke polyetylenplater som sikret at folien ikke satte seg fast på metallplaten tilhørende prøveholderen. Duktilitet og

20

tilstanden av prøvene ble vurdert med følgende karakterer:

1 filmprøven er i ferd med å løse seg opp; deler mangler

2 filmprøven viser synlige sprekker uten falltest

3 filmprøven viser sprekke i mer enn 3 av 10 falltester

4 filmprøven viser sprekke i mindre enn 3 av 10 falltester.

5 filmprøven viser ingen tegn til sprekke etter 10 falltester.

5

Resultatene vises i tabell 7, tabell 8 og tabell 9a-d

tabell 7						
Folie nr.	aks. aldring i 0 timer	aks. aldring i 18 timer	aks. aldring i 40 timer	aks. aldring i 67 timer	aks. aldring i 93 timer	
40416-01	5	5	5	5	4	
40416-02	5	5	5	4	3	
40416-03	5	5	5	4	3	
40416-04	5	5	5	2	1	
40416-06	5	5	5	2	1	
40416-07	5	5	5	4	3	
40416-08	5	5	5	4	4	
40416-09	5	5	5	5	5	
40416-14	5	5	5	4	4	
40416-15	5	5	5	4	3	
40416-16	5	5	5	5	5	
40416-18	5	5	5	5	4	
tabell 8						
Folie nr.	aks. aldring i 0 timer	aks. aldring i 18 timer	aks. aldring i 40 timer	aks. aldring i 67 timer	aks. aldring i 93 timer	
FG-1H	5	4	3	2	1	
FG-1	5	3	2	1	---	
FG-2	5	4	2	1	---	
FG-3	5	5	5	3	2	
FG-4	5	5	5	4	3	
FG-5	5	5	5	5	4	
tabell 9a						
Folie nr.	aks. aldring i 0 timer	aks. aldring i 67 timer	aks. aldring i 85 timer	aks. aldring i 107 timer	aks. aldring i 134 timer	aks. aldring i 160 timer
40416-05	5	5	5	5	5	5
40416-10	5	5	4	2	1	1
40416-11	5	5	4	3	2	1
40416-12	5	5	4	3	2	1
40416-13	5	5	5	4	4	3
40416-17	5	5	5	5	5	5
40416-19	5	5	5	5	5	5

tabell 9b						
	aks. aldring i 205 timer	aks. aldring i 275 timer	aks. aldring i 298 timer	aks. aldring i 324 timer	aks. aldring i 344 timer	aks. aldring i 389 timer
40416-05	5	4	4	4	4	3
40416-10						
40416-11	1	1				
40416-12	1	1				
40416-13	2	1				
40416-17	5	5	5	5	5	5
40416-19	5	5	5	5	5	5
tabell 9c						
	aks. aldring i 413 timer	aks. aldring i 435 timer	aks. aldring i 605 timer	aks. aldring i 772 timer	aks. aldring i 940 timer	aks. aldring i 1064 timer
40416-05	2	2	1			
40416-10						
40416-11						
40416-12						
40416-13						
40416-17	5	5	5	5	5	5
40416-19	5	5	5	5	5	5
tabell 9d						
	aks. aldring i 1324 timer	aks. aldring i 1540 timer				
40416-05						
40416-10						
40416-11						
40416-12						
40416-13						
40416-17	3	1				
40416-19	5	5				

5 Det kommer tydelig frem at nedbrytningstiden av termoplastblandinger som utsettes for akselerert aldring iht. ISO 4893-2 er meget godt kontrollerbar ved variasjon av mengde tilsatt fettløslig jernforbindelse, type og mengde annet tilsetningsstoff og sammensetningen av termoplastblandingen. Nedbrytningstiden av termoplastblandinger som utsettes for naturlig aldring, vil være tilsvarende meget godt kontrollerbar.

b) Akselerert aldring av filmprøver fra eksempel 7 i varmluftsovn med luftsirkulasjon

10 Flere filmprøvene fra eksperiment 9 ble utsatt for akselerert aldring i en varmluftsovn med luftsirkulasjon ved 120°C. Nedbrytningsforløpet ble karakterisert ved å vurdere duktiliteten og tilstanden av folien med den enkel testen som er beskrevet under a). Resultatene vises i tabell 10 og tabell 11.

tabell 10				
Folie nr.	aks. aldring i 0 timer	aks. aldring i 14 timer	aks. aldring i 37 timer	aks. aldring i 67 timer
40416-01	5	5	5	3
40416-02	5	5	4	3
40416-03	5	5	4	4
40416-04	5	2	1	---
40416-05	5	5	4	3
40416-06	5	5	3	2
40416-07	5	5	4	4
40416-08	5	5	4	4
40416-09	5	5	4	4
40416-14	5	2	1	---
40416-15	5	5	4	3
40416-16	5	5	5	5
40416-17	5	5	5	5
40416-18	5	5	5	4
40416-19	5	5	5	5
tabell 11				
Folie nr.	aks. aldring i 0 timer	aks. aldring i 14 timer	aks. aldring i 37 timer	aks. aldring i 67 timer
FG-1H	5	2	1	---
FG-1	5	2	1	---
FG-2	5	5	3	3
FG-3	5	5	4	3
FG-4	5	5	4	3
FG-5	5	5	4	4

- 5 Det kommer tydelig frem at nedbrytningstiden av termoplastblandinger som utsettes for akselerert aldring i et varmluftsovn med luftsirkulasjon er meget bra kontrollerbar ved variasjon av mengde tilsatt fettløslig jernforbindelse, type og mengde annet tilsetningsstoff og sammensetningen av termoplastblandingen. Nedbrytningstiden av termoplastblandinger som utsettes for aldring ved oppvarming under naturlige betingelser, vil være tilsvarende meget godt kontrollerbar.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av termoplaster med gode plastbearbeidingssegenskaper og regulerbar levetid av produkter basert på termoplasten, hvilken termoplast inneholder minst ett oksidasjonsfremmende tilsetningsmiddel (prodegradant) og minst ett
5 nedbrytningshemmende tilsetningsmiddel (stabilisator), omfattende å benytte en prodegradant i form av en fettløselig metallforbindelse fremstilt ved at man lar et metallsalt reagere med en sur, organisk forbindelse i en prosess hvor det ved hjelp av et egnet oksidasjonsmiddel sikres at alt metallet i sluttproduktet befinner seg på sitt høyeste stabile oksidasjonstrinn, og at det benyttes en stabilisator eller blanding av stabilisatorer med egnet
10 kjemisk stabilitet i nærvær av prodegradanten, **karakterisert ved** at den sure, organiske forbindelse tilsettes i et støkiometrisk overskudd med en faktor 2-100.
2. Fremgangsmåte som angitt i patentkrav 1, **karakterisert ved** at nevnte oksidasjonsmiddel omfatter hydrogenperoksid, og for eksempel består av en 0,1 – 5 % hydrogenperoksidløsning i vann.
- 15 3. Fremgangsmåte som angitt i patentkrav 1, **karakterisert ved** at nevnte oksidasjonsmiddel omfatter organiske peroksider og hydroperoksider.
4. Fremgangsmåte som angitt i patentkrav 1, **karakterisert ved** at nevnte oksidasjonsmiddel omfatter luft eller oksygenanriket luft.
5. Fremgangsmåte som angitt i patentkrav 1 - 4, **karakterisert ved** at nevnte metallsalt er
20 et klorid.
6. Fremgangsmåte som angitt i patentkrav 1-5, **karakterisert ved** at den sure, organiske forbindelse er valgt blant C₈ – C₂₄ mettede eller umettede fettsyrer eller fettsyrederivater.
7. Fremgangsmåte som angitt i patentkrav 1 – 2 eller 4-6, **karakterisert ved** at den fettløselige metallforbindelse vaskes med en vandig løsning av hydrogenperoksid for å
25 fjerne eventuelle rester av ikke reagert metallsalt, dispergeres i en vandig fortynnet løsning av hydrogenperoksid ved 35–55 °C i 1 til 3 timer, vaskes med vann og tørkes i varmluftsovn.
8. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående patentkrav, **karakterisert ved** at metallet i metallsaltet er valgt blant Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, As, Y, Zr,
30 Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hg, Sn, Sb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pb og Bi.

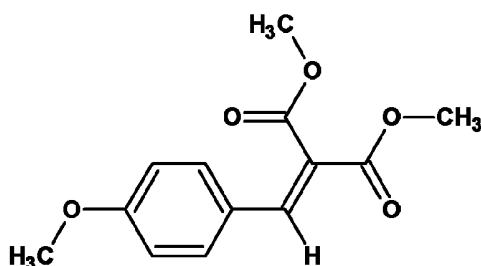
9. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående patentkrav, **karakterisert ved** at metallsaltet er et jernsalt, idet jernets høyeste stabile oksidasjonstrinn er 3.
10. Fremgangsmåte som angitt i patentkrav 1, **karakterisert ved** at nevnte sure, organiske forbindelse tilsettes i et støkiometrisk overskudd med en faktor på omtrent 3, idet det
5 støkiometriske oksygeninnholdet i sluttproduktet utgjør omtrent 6 til 9 vekt-% mer av totalvekten enn oksygeninnholdet i referanseproduktet.
11. Fremgangsmåte som angitt i et hvilket som helst av de foregående patentkrav, **karakterisert ved** at stabilisatoren består av eller omfatter minst én komponent valgt blant fosfitter, thiosynergister, hindrede fenoler, hydrokinonforbindelser, C-H sure
10 radikalfangere, hydroksylaminer, hindrede aminer, UV-absorbere.
12. Fremgangsmåte som angitt i et hvilket som helst av de foregående patentkrav, **karakterisert ved** at det som termoplast benyttes en hvilken som helst termoplast eller blanding av termoplaster som alene eller i blanding har bearbeidingsegenskaper som tillater forming av produkter gjennom ekstrudering, filmblåsing, formlåsing, termoforming,
15 rotasjonsstøping eller sprøytstøping, spesielt alle bearbeidbare kvaliteter av PE og PP og blandinger av slike.
13. Blanding av tilsetningsmidler til termoplaster inneholdende minst ett oksidasjonsfremmende tilsetningsmiddel (prodegradant) og minst ett nedbrytnings-
20 hemmende tilsetningsmiddel (stabilisatorer), **karakterisert ved** at prodegradanten har form av en fettløselig metallforbindelse fremstilt ved at man lar et metallsalt reagere med en sur, organisk forbindelse i en prosess hvor det ved hjelp av et egnet oksidasjonsmiddel sikres at alt metallet i sluttproduktet befinner seg på sitt høyeste stabile oksidasjonstrinn og at det støkiometriske oksygeninnholdet i sluttproduktet er høyere enn i et referanseprodukt fremstilt av samme metallsalt og samme sure, organiske forbindelse uten bruk av
25 oksidasjonsmiddel, og at stabilisatoren eller blandingen av stabilisatorer valgt blant slike som oppviser egnet kjemisk stabilitet i nærvær av prodegradanten.
14. Blanding som angitt i patentkrav 13, **karakterisert ved** at prodegradanten er fremstilt fra jern(III)klorid som metallsalt, stearinsyre som sur organisk forbindelse og med hydrogenperoksid som oksidasjonsmiddel.
- 30 15. Blanding som angitt i patentkrav 13 eller 14, for produkter basert på en typisk polypropylen homopolymer, **karakterisert ved** at prosesstabilisatoren er en typisk prosesstabilisatorblanding med omtrent 200 ppm fenolisk antioksidant og omtrent 600 ppm

organisk fosfitt, egnet til fremstilling av produkter med levetid i området 5-25 uker iht. ISO 4892-3 (60 °C/ 40 °C).

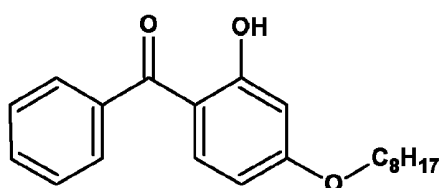
16. Blanding som angitt i patentkrav 13-14, **karakterisert ved** at det som stabilisator benyttes 3-xylyl-5,7-di-tert-butyl-benzofuranon, egnet til fremstilling av produkter med
5 levetid i området 2-8 uker iht. ISO 4892-3 (60 °C/ 40 °C

17. Blanding som angitt i patentkrav 13-14, **karakterisert ved** at stabilisatoren i nevnte blanding i hovedsak består av én UV absorber når det skal fremstilles produkter med levetid i området 10-12 uker iht. ISO 4892-3 (60 °C/ 40 °C).

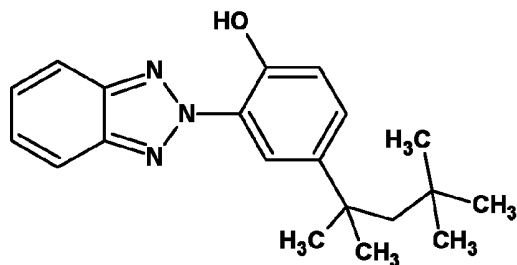
18. Blanding som angitt i patentkrav 17, **karakterisert ved** at nevnte UV absorber er valgt
10 blant følgende forbindelser:



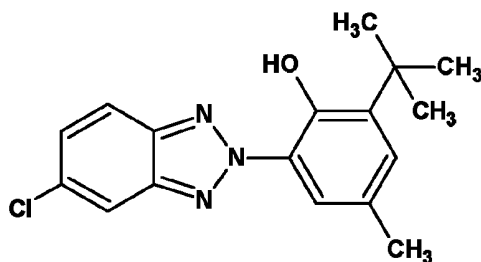
(Sanduvor PR-25 (Clariant AG, Sveits), CAS nr. 7443-25-6),



(Chimassorb 81 (Ciba Specialty Chemicals, Sveits), CAS nr. 1843-05-6),

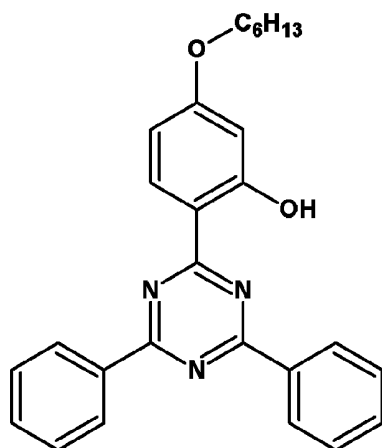


(*Cyasorb UV-5411 (Cytex Industries, USA), CAS nr. 3147-75-9*),



(*Tinuvin 326 (Ciba Specialty Chemicals, Sveits), CAS nr. 3896-11-5*)

og



(*Tinuvin 1577 (Ciba Specialty Chemicals, Sveits), CAS nr. 147315-50-2*)

- 5 19. Blanding som angitt i patentkrav 13-14, **karakterisert ved** at stabilisatoren i nevnte blanding i hovedsak består av én fenolisk antioksidant når det skal fremstilles produkter med levetid i området 20-25 uker iht. ISO 4892-3 (60 °C/ 40 °C).

20. Blanding som angitt i patentkrav 13-14, **karakterisert ved** at stabilisatoren i nevnte blanding i hovedsak består av én eller flere hindrede aminer med lav molekylvekt når det skal fremstilles produkter med levetid i området 30-35 uker iht. ISO 4892-3 (60 °C/ 40 °C).
21. Blanding som angitt i patentkrav 13-14, **karakterisert ved** at stabilisatoren i nevnte
5 blanding i hovedsak består av én eller flere hindrede aminer med høy molekylvekt når det skal fremstilles produkter med levetid i området 16-18 måneder iht. ISO 4892-3 (60 °C/ 40 °C).
22. Blanding som angitt i patentkrav 13 eller 14, for produkter basert på en typisk polypropylen homopolymer, **karakterisert ved** at prosesstabilisatoren består av fra omtrent
10 50 til omtrent 200 ppm hindret fenol.
23. Blanding som angitt i et hvilket som helst av kravene 13-21, **karakterisert ved** at blandingen har form av et konsentrat eller en masterbatch.
24. Termoplast, **karakterisert ved** at den er fremstilt i henhold til et hvilket som helst av patentkravene 1-12 eller med en hvilken som helst av blandingene angitt i patentkravene
15 13-23.