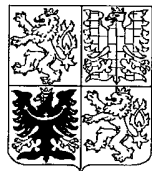


# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **18.12.1997**  
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **19.12.1996**  
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1996/96203624**  
(33) Země priority: **NL**  
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.06.2000**  
(Věstník č. 6/2000)  
(86) PCT číslo: **PCT/NL97/00709**  
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/27148**

(21) Číslo dokumentu:

**1999 - 2183**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**C 08 K 5/15**

**C 08 L 57/08**

(71) Přihlašovatel:  
AKCROS CHEMICALS, Manchester,  
GB;

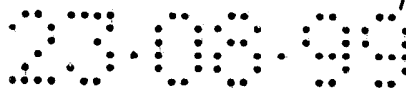
(72) Původce:  
Van Haveren Jacco, Wageningen, NL;  
Luitjes Hendrikus, Ede, NL;  
Schmets Gerard Hubert Frans, Horn, NL;  
Peters Frans Jeanette Maria Leonardus,  
Eygelshoven, NL;  
Kroon Erica Gertruda Arnolda, Swalmen, NL;  
Van der Waal Johannes Albertus, Roermond,  
NL;

(74) Zástupce:  
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,  
140 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:  
**Použití polyalkoholů jako stabilizátorů  
polymerů**

(57) Anotace:  
Přírodní cyklické polyalkoholy jako polyfruktosy a dehydratační produkty cukerných alkoholů se používají pro stabilizaci termoplastických polymerů v poměru 0,001-5 hmotn. dílů polyolu na 100 hmotn. dílů polymeru, přičemž cyklický polyol je zejména inulin a sorbitan, stabilizovaný polymer je zejména PVC, PE, PP nebo halogenovaný kaučuk.

CZ 1999 - 2183 A3



## Použití polyalkoholů jako stabilizátorů polymerů

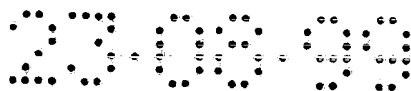
### Oblast techniky

Předložený vynález se týká použití polyalkoholů pro stabilizaci polymerů především polymeru vinylchloridu a pro polymery, které jsou stabilizovány polyalkoholy.

### Dosavadní stav techniky

Výroba plastického zboží z organických termoplastických polymerů vyžaduje vysoké teploty (160 °C a výše), což vede k částečné degradaci polymeru a tím k poklesu mechanické chování a změně barvy produktu. Problém je obzvláště vážný u polymerů vinyl halogenidů jako je PVC. Stabilizátory a ko-stabilizátory jsou běžně používány jako prevence termo-oxidativní degradace polymerů. Takovéto stabilizátory také chrání výsledné zboží, založené na polymeru, před způsoby degradace, které jsou důsledkem působení tepla, kyslíku a /nebo (UV) světla. Vhodné stabilizátory by neměli být pouze prevencí degradace polymeru, ale musí být také kompatibilní s dalšími různými sloučeninami ve směsi polymeru, které zabraňují uvolňování těkavých nebo dalších komponent, které jsou důsledkem dehomogenizace látky, a které by mohli omezit použití polymeru nebo ohrožují zdraví.

Takzvané primární PVC stabilizátory byly často založeny na sloučeninách, které obsahují těžký kov, jako jsou sloučeniny kadmia, baria, cínu a olova. Tyto primární stabilizátory jsou schopné ireversibilně vázat chlorovodík. Teprve nedávno byly vyvinuty anorganické stabilizátory založené na např. vrstvených strukturách vápníku, zinku, hliníku nebo hořčíku. Avšak jejich účinek je nedostatečný k plnému nahrazení stabilizátorů s těžkými kovy. Dále je stabilizace dosažena sekundárními stabilizátory, které neobsahují kovy, jako jsou epoxy sloučeniny, organické fosfity, antioxidanty a světečné stabilizátory. Je známo, že chlorovodík, ale zcela jistě také chloridy kovů jako chlorid zinečnatý, katalyzuje degradaci PVC. Tento nepříznivý účinek chloridů kovů může být potlačen reakcí se sloučeninami kovů jako je stearát vápenatý nebo např. komplexací s polyalkoholy a/nebo s organickými fosfity nebo  $\beta$ -



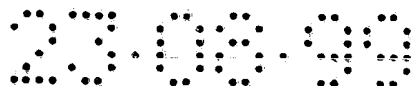
diketosloučeninami. Polyalkoholy jako sorbit, manit, laktit, (di)pentaerythritol a tris(2-hydroxyethyl)isokyanurat (THEIC) byly navrženy jako (ko)stabilizátory pro organické polymery.

Různé patenty popisují použití polyalkoholů jako stabilizátorů pro PVC. Příkladem těchto patentů je DE-A-2728865, který popisuje použití, manitu, sorbitu nebo xylitolu, společně se stearáty vápníku a zinku a stearylbenzoylmetanem pro stabilizaci PVC. VO 93/07208 objevuje systém stabilizátoru pro PVC tvořený oxidem zinečnatým a pentaerythritolem. Použití manitu a laktitu jako stabilizátorů je popsáno v EP-A-677549. Částečné estery mastné kyseliny s dlouhým řetězcem s polyoly jako jsou polyglukosa nebo sorbit byly navrženy jako stabilizátory PVC v DE-A-3536936 a DE-A-3643968. SU patent 863602 určuje použití xylitanu pro zlepšení termické a mechanické stability butadien/styrén latexu a podobných latexů.

Známé stabilizátory jako sorbit, manit a xylitol vykazují nevýhody v tom že, ačkoli poskytují dobrou tepelnou stabilitu, mají negativní účinek na změnu barvy polymeru během výroby. Ty efektivnější jako THEIC jsou dosti drahé.

#### Podstata vynálezu

Bylo objeveno, že termoplastické polymery jako polymery vinyl chloridu mohou být efektivně stabilizovány přidavkem zejména přírodních cyklických polyalkoholů, tyto cyklické polyalkoholy zvyšují tepelnou stabilitu polymerů a zároveň výrazně nepřispívají ke změně barvy. Cyklické polyalkoholy jsou netoxické a potravinářský nezávadné karbohydráty. Vhodné karbohydráty zahrnují neredukující oligo- a polysacharidy, di- a oligo- sacharidy, jejichž redukující skupina byla zredukována, produkty kyseliny katalyzované dehydratace cukerných alkoholů. Neredukující polysacharidy mají s výhodou délku řetězce méně než sto monosacharidových jednotek. Příklady cyklických polyalkoholů jsou polyfruktosy jako inulín, levan a produkty cyklické monodehydratace cukerných alkoholů, které zahrnují xylitol, arabinitol, sorbit (glucitol), galaktit (dulcitol), manit, iditol a vyšší analogy. Monodehydratované produkty hexitolu jsou obvykle 2-(1,2-dihydroxyethyl)-3,4-dihydroxy-oxolany nebo (méně běžně) isomerické 2,5-bis(hydroxymethyl)-3,4-dihydroxy-oxolany nebo jsou obvykle 2-hydroxymetyl-3,4,5-trihydroxy-oxany a pentitolů obvykle 2-hydroxymetyl-3,4-dihydroxy-oxolany. Anhydrohexytoly jsou



výhodné. Produkty monodehydratace xylitolu, sorbitu a galaktitu jsou známy také jako xylitan, sorbitan a respektive galaktitan. Tam kde je dále v textu odkaz na anhydro-polyoly nebo sorbitan, tak tyto termíny také zahrnují anhydro-deriváty dalších cukerných derivátů, zejména galaktitan. Směsi anhydropolyolů mohou být také výhodně použity, a to proto, že komponenty mají často komplementární stabilizující účinek. S výhodou je alespoň jedna z komponent anhydrohexitol. Příklady užitečných směsí jsou sorbitan/xylitan, sorbitan/anhydrolaktitol, manitan/galaktitan, sorbitan/inulin a především směs sorbitanu a galaktitanu, např. v poměrech 1:3 a 3:1.

Cyklické neredukující karbohydráty jako inulin a sorbitan mohou být použity v polymerních sloučeninách způsobem známým jako per se. Stabilizátory mohou být smíchány s dalšími aditivami, jako s modifikátorem pevnosti pro neměkčené prostředky (např. chlorovaný polyethylen nebo butadien/styren/(akrylonitril) ko- nebo terpolymery), s plastifikátorem pro měkčené prostředky (např. estery kyseliny ftalové jako dibutyl ftalát nebo dioktylftalát, alifatické monobazické nebo dibazické estery jako butyloléát, etoxylovaný sójový olej, dioktyladipát), s plnidlem, s pigmenty, s modifikátory toku (např. akryláty), s lubrikanty (např. stearát vápenatý, stearát zinečnatý, mastné estery a amidy), se samozhášejícími přísadami (např. hydroxid hlinitý, oxid antimonný), s fosfity (např. trialkyl fosfity nebo aryl-alkyl fosfity), s antioxidanty (např. sterický bráněné fenoly) s HALS (sterický bráněné aminové světelné stabilizátory) sloučeninami, s UV absorberem (např. benzofenony jako 2-hydroxy-4-methoxybenzofenon, benzotriazoly, salicyláty), s ketoestery a s ketony jako N-fenyl-3-acetyl-2,4-pyrrolidin-2,4-dion; s dalšími stabilizátory jako  $\beta$ -diketony a  $\beta$ -ketoestery,  $\beta$ -aminokrotonáty včetně dihydropyridin-3,5-dikarboxylové kyseliny, uracily, s dalšími polyolovými ko-stabilizátory jako pentaerythritol, tris-(hydroxyethyl isokyanurát), manit apod. a tyto látky mohou být také použity ve snížených dávkách. Příklady vhodných prostředků jsou níže uvedeny jako směs komponent A, B a C.

Výhodně byly polyolové stabilizátory použity v kombinaci s vápenatou solí jako stearát vápenatý a/nebo zinečnatou solí jako stearát zinečnatý nebo oxid zinečnatý, inulin a anhydropolyoly byl výhodně použity v množství 0,001 – 5%, ještě výhodněji 0,01-2% a nejvýhodněji 0,05-1 % vztaženo na termoplastický polymer. Další třídou (ko)stabilizátorů výhodně použitých v kombinaci s polyoly jsou anionaktivní jíly jako alumosilikáty alkalických kovů a další sloučeniny typu zeolitů a



vrstvené multi soli, běžně nazývané hydro mastkové jíly. Hydro mastkové jíly jsou považovány za anionaktivní jíly se souhrnným chemickým složením:  $M^{2+}_xM^{3+}_y(OH)_{2x+3y-2}CO_3$ , kde  $M^{2+}$  je dvojjvalentní kation jako Mg, Zn, Ni atd. a  $M^{3+}$  je trojjvalentní kation hlavně Al. Uhličitanová skupina může být zaměněna za jiné anionty nebo aniontické komplexy jako hydroxid, dusičnan, síran, jodid, bromid, fluorid, oxalát a další (di)karboxyláty, oxid, chloristan a křemičitan, Typickými příklady jsou  $Al_2Mg_6(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  a  $Al_2Mg_4(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ . Hmotnostní poměr mezi polyolem a vápenatou solí nebo zinečnatou sloučeninou nebo hydro mastkovým jílem nebo jiným anionaktivním jílem je obecně mezi 10 : 1 a 1 : 100 a hlavně mezi 3: 1 a 1 :10. Tyto kombinace stabilizátorů jako takové jsou součástí vynálezu.

Termoplastický polymer může být např. polyethylen, polypropylen, polystyren, halogenovaný kaučuk, polymery obsahující fluor jako poly(vinylidenfluorid), poly(vinylidenchlorid) a zvláště poly(vinylchlorid). Podle vynálezu jsou výhodné PVC, nevinylové polymery ( polyethylen a polypropylen) a halogenovaný kaučuk a další polymery obsahující halogen jako PVDC stejně jako (i) kopolymery s dalšími monomery a směsí s dalšími polymery.

#### Příklady provedení vynálezu

Tepelná stabilita polymeru, jako je PVC, může být vyjádřena časem zahřívání při vybrané teplotě (např. 200 °C) do té doby, dokud polymer degraduje, což je určeno změnou barvy na hnědou až černou. Test může být proveden Matthisovy peci použitím 25 cm pásu polymeru, který je postupně vytahován z pece.

Nevinylované polymery jako PE jsou zkoumány multiextručními testy po prvním, třetím a pátém cyklu, kdy jsou měřeny barevné vlastnosti a index rychlosti tání. Polyolefiny jsou velmi citlivé na UV světlo, proto byly provedeny stabilitní UV testy.

Barevné vlastnosti jako jasnost podle Bergera ( $W_b$  (%)) tak i index žlutosti ( $Y_i$  (%)) mohou být určeny např. použitím Minolta Chromameter s DP301 datovým procesorem. Rychlost měření byla podle CIE L-a-b systém (CIE: Commission International d'Eclairage). Bílá/černá(L), zelená/červená(a) a žlutá/modrá(b) hodnoty byly převedeny na  $W_b$  a  $Y_i$  hodnoty. Pro optimální účinek by měly být hodnoty tepelné stability a jasnosti vysoké, jak jen to je možné, a index žlutosti by měl být nízký, jak jen to je možné.



Příznivé vlastnosti sorbitanu jsou ilustrovány v tabulkách 1 a 2. Sorbit a sorbitan byly inkorporovány do směsí komponent A a B respektive v množství, jak je uvedeno níže (phr=počet částí na 100 částí polymeru). Jak vyplývá z těchto tabulek sorbit zvyšuje tepelnou stabilitu, ale zároveň výrazně zhoršuje barevné vlastnosti v porovnání se slepým pokusem. V závislosti na konkrétní směsi sorbitan má trochu nižší (A) nebo něco vyšší (B) stabilizační účinek, ale barevné vlastnosti zůstávají nedotčené. Zatímco nižší stabilizační účinek sorbitanu, jestliže je vůbec zastoupen, může být kompenzován použitím dalších aditiv, špatné barevné vlastnosti sorbitu nemohou být jednoduše kompenzovány použitím dalších komponent.

Příznivé vlastnosti inulinu jsou ilustrovány v tabulkách 3 a 4. Inulin (frakcionalizovaný inulin z čekanky obecné, průměr DP 21,4) byl inkorporován v různých množstvích do směsí polymeru A a B respektive. Zatímco tepelná stabilita značně vzrostla, jak index jasnosti tak i index žlutosti se nemění. Tabulka 5 ukazuje vliv průměrného stupně polymerace (DP) inulinu na stabilizující vlastnosti. Výhodně je DP mezi 5 – 40, výhodněji mezi 10 – 25. S výhodou je inulin prostý mono- a disacharidů. Příznivý účinek anhydrohexitolů a hydro mastkového jílů na tepelnou stabilitu je presentován tabulkou 6.

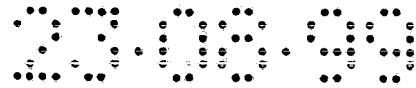
#### Směs A (neměkčené PVC)

Polyvinylchlorid	S-PVC (K-68)	100 částí
Modifikátor pevnosti	akrylovaté sloučeniny	2-15 phr
Plnidlo	křída	2-12 phr
Pigment	TiO <sub>2</sub>	1-10 phr
Modifikátor toku	homopolymer akrylátového esteru	0,1-3 phr
Kovový stabilizátor	Vápenatý/zinečnatý stabilizátor	0,1-5 phr
lubrikant	PE vosk	0,01-2 phr

#### Směs B (neměkčené PVC)

##### Směs A+

Polyol	THEIC	0 -1 phr
Polyol	Lakton	0,01-2 phr
Polyol	Částečný ester	0,01-1 phr
Vrstvený jíl	Anionický jíl	0,01-2 phr
Kostabilizátor	β-diketon	0,01-2 phr



Organický fosfit

Organický difosfit

0,01-2 phr

**Směs C (měkčené PVC)**

Polyvinylchlorid	S-PVC (K-68)	100 částí
Plastifikátor	Dioktylfthalát	10-50 phr
Epoxidový plastifikátor	Epoxidovaný sójový olej	0,3-10 phr
Lubrikant	PE vosk	0,01-2 phr
Organická zinečnatá sůl	Kapalný zinečnatý stabilizátor	0,01-2 phr
Anorganický stabilizátor	Aniontaktivní jíl	0,01-5 phr

Tabulka 1: Tepelná stabilita neměkčeného PVC (směs A) stabilizovaného sorbitem nebo sorbitanem

	Tepelná stabilita (min)	Wb (%)	Yi (%)
Slepý pokus	21,4	46,5	15,1
Sorbit 0,5 phr	34,9	16,5	26,3
Sorbitan 0,5 phr	27,0	42,0	16,8

Tabulka 2: Tepelná stabilita neměkčeného PVC (směs B) stabilizovaného sorbitem nebo sorbitanem

	Tepelná stabilita (min)	Wb (%)	Yi (%)
Slepý pokus	58,5	62,2	9,6
Sorbit 0,5 phr	70,2	37,6	18,8
Sorbitan 0,5 phr	75,0	62,9	9,5



Tabulka 3: Tepelná stabilita PVC stabilizovaného inulinem (směs A)

	Tepelná stabilita (min)	Wb (%)	Yi (%)
Slepý pokus	21,4	46,5	15,1
inulin 0,1 phr	23,4	43,7	15,9
inulin 0,5 phr	27,0	37,1	17,7
inulin 1,0 phr	29,7	27,7	20,7

Tabulka 4: Tepelná stabilita PVC stabilizovaného inulinem (směs B)

	Tepelná stabilita (min)	Wb (%)	Yi (%)
Slepý pokus	58,5	62,2	9,6
Inulin 0,1 phr	67,5	61,1	9,9
Inulin 0,5 phr	69,8	56,7	11,0
Inulin 1,0 phr	72,0	52,5	12,1

Tabulka 5: Vliv délky řetězce inulinu na stabilitu a barevné vlastnosti

DP Inulin (0,5 phr)	Tepelná stabilita (min)	Wb (%)	Yi (%)
-(slepý pokus)	57,6	62,3	9,5
3,4	65,3	44,7	14,3
6,6	68,9	45,2	13,8
10,3	71,6	52,0	12,4
13,3	72,0	54,5	11,6
21,4	72,0	54,1	11,8
25,0	70,7	53,3	11,9



Tabuika 6: Tepelná stabilita měkčeného PVC (směs C) stabilizovaného hydrotalcitem (Alc 4) a sorbitan/galaktitanem

stabilizátor			Tepelná stabilita (min)	Wb (%)	Yi (%)
Alc 4	Sorbitan	galaktitan			
Žádný (slepý pokus)			24,8	42,0	13,4
0,15	-	-	29,8	31,7	17,8
-	0,3	-	27,0	40,8	14,0
0,15	0,15	-	32,4	28,4	19,8
-	0,15	0,15	27,9	33,2	15,9
0,15	0,075	0,075	42,3	20,9	22,2

#### Průmyslová využitelnost

Prostředky podle vynálezu jsou použitelné pro zpracování do tvarovaného zboží pomocí kalandrování, tváření v duté otáčivé formě, nátěru, tváření zvrtným výklopným litím, průtlačným lisováním, vstřikováním, vyfukováním a dalšími běžnými technikami.

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Použití cyklických polyolu, které se vyberou z polyfruktos a dehydratačních produktů cukerných alkoholů, pro stabilizaci termoplastických polymerů.
2. Použití podle nároku 1, kde se použije 0,001 – 5 částí polyolu na 100 částí polymeru.
3. Použití podle nároku 2, kde se použije 0,01 – 5 částí polyolu na 100 částí polymeru.
4. Použití podle nároků 1 až 3, kde polyfruktosa je inulin, který má průměrnou délku řetězce 3-60 anhydrofruktosových jednotek, s výhodou 5-40 anhydrofruktosových jednotek a nejvýhodněji 10-25 anhydrofruktosových jednotek.
5. Použití podle nároku 4, kde inulin obsahuje méně než 1% glukosy a fruktosy, s výhodou obsahuje méně než 1% glukosy, fruktosy a sacharosy.
6. Použití podle nároků 1 až 3, kde dehydratační produkty cukerných alkoholů obsahují alespoň jeden anhydrohexitol.
7. Použití podle nároků 1 až 6, kde termoplastický polymer je vybrán z polymerů obsahující halogen, polyethylenu a polypropylenu a zejména polymerů vinylchloridu a kopolymerů.
8. Použití podle nároků 1 až 7, kde je cyklický polyol kombinován s alespoň jednou organickou solí vápníku a/nebo se zinečnatou sloučeninou a/nebo s anionaktivním jílem.
9. Stabilizující prostředek *vyznačující se tím*, že obsahuje jeden nebo více cyklických polyolů, které jsou vybrány z polyfruktos a dehydratačních produktů

cukerných alkoholů, a kombinuje je s jedním nebo více anorganickými stabilizátory, které se vyberou z anionaktivních jílu.

10. Stabilizující prostředek podle nároku 10 *vyznačující se tím*, že obsahuje alespoň jeden anhydrohexitol a hydro mastkový jíl.
11. Stabilizující prostředek podle nároku 10 nebo 11 *vyznačující se tím*, že hmotnostní poměr cyklického polyolu a anorganického stabilizátoru je mezi 10:1 a 100:1, s výhodou mezi 3:1 a 1:10.
12. Směs komponent na termoplastický polymer *vyznačující se tím*, že obsahuje 0,01 – 2 částí cyklických polyolů na 100 částí polymeru, které jsou vybrány z inulinu, sorbitanu a galaktitanu.
13. Směs komponent podle nároku 9 *vyznačující se tím*, že obsahuje 0,01 – 2 části organické soli vápníku a/nebo zinečnaté sloučeniny a/nebo anionaktivního jílu na 100 částí polymeru.
14. Tvarované zboží z termoplastického polymeru, který je stabilizován podle nároků 1 až 8.