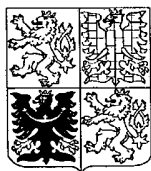


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22.12.1997**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **27.12.1996**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1996/349920**
(33) Země priority: **JP**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.08.2000**
(Věstník č. 8/2000)
(86) PCT číslo: **PCT/JP97/04758**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/29510**

(21) Číslo dokumentu:
1999 - 2328

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:
C 08 L 59/00
C 08 K 5/3445

(71) Přihlašovatel:
POLYPLASTICS CO., LTD., Osaka-shi, CZ;

(72) Původce:
Harashina Hatsuhiko, Fuji-shi, JP;
Kurita Hayato, Fujinomiya-shi, JP;
Yamada Tatsuya, Ihara-gun, JP;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Kompozice polyacetalových polymerů, způsob její výroby a tvarované předměty

(57) Anotace:

Kompozice polyacetalového polymeru obsahuje asi 1,01 až 10 dílů hmotnostních glyoxyldiureidové sloučeniny na 100 dílů polyacetalového polymeru, přičemž glyoxyldiureidová sloučenina zahrnuje glyoxyldiureid a jeho deriváty např. kovové soli. dále případně obsahuje 0,01 až 10 dílů hmotnostních bazické dusíkaté sloučeniny, např. melaminu, melaminové pryskyřice a polyamidové pryskyřice, vztaženo na 100 hmotn. dílů polyacetalového polymeru, a ještě může obsahovat antioxidant. Způsob výroby kompozice polyacetalového polymeru zahrnuje smíchání polyacetalového polymeru s glyoxyldiureidovou sloučeninou a dále se může přidat bazická dusíkatá sloučenina a/nebo antioxidant. při tvarování a lisování výrobků z těchto kompozic se zlepšenou tepelnou stabilitou jsou výrazně omezeny vznikající emise formaldehydu. Tvarované předměty vyrobené z těchto kompozic se používají pro součástky motorových vozidel, lékařských přístrojů apod.

CZ 1999 - 2328 A3

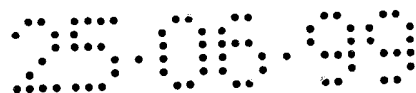
Kompozice polyacetalových polymerů, způsob její výroby a tvarované předměty

Oblast techniky

Tento vynález se týká kompozic polyacetalových polymerů, které jsou účinně inhibovány proti emisi (nebo vytváření) formaldehydu během procesu tvarování a po tomto procesu tvarování a které mají vynikající tvarovatelnost, postupu jejich výroby a tvarovaných předmětů, vylisovaných z těchto kompozic polyacetalových polymerů.

Dosavadní stav techniky

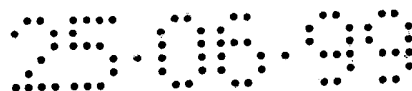
Svími vynikajícími mechanickými vlastnostmi, odolností proti únavě, odolností vůči tření a otěru, odolností vůči chemikáliím a schopností lisování, našly polyacetalové polymery použití v řadě oborů, jako jsou například součásti automobilů, elektrické a elektronické součástky, jiné přesné součástky strojů, architektonické dílce a složky potrubí, součásti pro domácnosti a kosmetiku a součástky pro lékařské přístroje. Avšak se vzrůstajícím rozsahem a diverzifikací použití se požaduje, aby polymery splňovaly stále složitější požadavky. Potřebnou charakteristikou vlastností polyacetalových polymerů je to, že nevykazují ztrátu mechanické pevnosti během zpracování, jako je například extrudování, nebo jiné metoda tvarování, nelepí se na lisovací nástroj, nebo formu (žádné úsady na formě), plně uchovávají své mechanické charakteristiky po delším zahřívání (žádné tepelné stárnutí), nevyvolávají závady na výliscích, jako jsou pruhy nebo dutiny, a po vytvarování neuvolňují formaldehyd. Jedním z faktorů, který vyvolává



tyto jevy je rozklad polymeru při zahřívání. Zejména vlivem své chemické struktury je polyacetalový polymer vrozeně nestabilní v oxidační atmosféře při zvýšené teplotě nebo v kyselém nebo alkalickém prostředí. Proto zásadním požadavkem, který musí být u polyacetalových polymerů splněn, je zajištění vysoké tepelné stability a minimální emise (nebo tvorby) formaldehydu v průběhu zpracování tohoto materiálu a u vytvarovaných předmětů. Formaldehyd je chemicky aktivní a snadno se oxiduje na kyselinu mravenčí a tím nepříznivě ovlivňuje tepelnou odolnost polymeru, přičemž pokud je polymer použit jako elektrická nebo elektronická součástka vyvolává korozi kovových kontaktů, nebo jejich zbarvení vlivem organických úsad, což způsobuje vadný dotek. Dále formaldehyd jako takový znečišťuje pracovní prostředí při sestavování součástek a prostředí při používání konečných produktů.

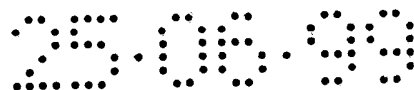
Jako prostředek pro stabilizaci chemicky aktivních koncových skupin homopolymeru je známa metoda, která zahrnuje esterifikaci koncových skupin polymeru, například acetylací, přičemž v případě kopolymeru je známa metoda, která zahrnuje kopolymerizaci trioxanu s monomerm, který má sousedící uhlíkovou vazbu, jako je například cyklický ether, nebo cyklický formal, ve stadiu polymerizace a pak odštěpení nestálých koncových skupin, aby vznikly neaktivní a stálé koncové skupiny. Polymer však rovněž trpí štěpením a rozkladem hlavního řetězce při zahřívání a žádná z výše uvedených technologií není dostatečně účinná, aby tomuto rozkladu zabránila. Proto se nyní považuje za podstatné přidávání antioxidantů a jiných stabilizátorů.

Jako prostředek pro zabránění emisí z polyacetalových polymerů je známo přidávání antioxidantu, jako je například



blokovaný fenol, nebo blokovaný amin, jakož i jiných stabilizátorů, jako jsou například dusíkaté sloučeniny, například deriváty močoviny, deriváty guanidinu, deriváty melaminu, deriváty amidinu, polyamidy, polyakrylamid, atd., hydroxidy alkalických kovů, hydroxidy kovů alkalických zemin, organické, nebo anorganické soli, a tak dále. Z výše uvedených stabilizátorů jsou deriváty melaminu relativně účinnější. Navíc se antioxidanty obecně používají v kombinaci s jinými stabilizátory.

Avšak i s takovými přísadami je obtížné úplně zabránit rozkladu polyacetalového polymeru nebo dodat dostatečně vysokou tepelnou stabilitu polymeru, aby se potlačila emise formaldehydu v jakékoliv významné míře. Ve skutečnosti je v extrudéru nebo ve válcovém prostoru tvarovacího zařízení během zpracování taveniny polymer vystaven působení tepla a kyslíku, jako například při procesu extrudování, kdy je cílem příprava kompozic nebo výrobu tvarovaných předmětů. Proto je formaldehyd neodvratně vytvářen vlivem rozkladu hlavního řetězce nebo z koncových skupin, které nebyly dostatečně stabilizovány, takže je pracovní prostředí při extrudování nepříznivě ovlivněno. Navíc při delším lisování jemné částice a dehtové látky lnou k formě (úsady ve formě) a snižují výkonnost a ovlivňují stav povrchu výlisku. Navíc, vzhledem k jejich sklonu ke zvýšení rizika vzniku úsad ve formě a vykvétání (nebo vypocování), se tyto přísady nemohou přidávat v dostatečně velkých množstvích. Dále rozklad polymeru vede ke snížení mechanické pevnosti a vyvolává zbarvení. Výše uvedená technologie není dostatečně účinná k zábraně emisí formaldehydu z kompozic polyacetalového polymeru nejen v průběhu jeho zpracovávání, ale i z předmětů z něj vyrobených. Proto v oblasti motorových vozidel, elektrických a elektronických přístrojů, architektonických



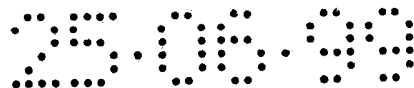
dílců a součástí potrubí, součástí pro domácnosti a kosmetiku a součástí lékařských přístrojů, které jsou úzce spojeny s lidským životem a činností, musí průmysl dále snižovat emise formaldehydu z tvarovaných předmětů, které představují konečné výrobky. Vzhledem k předcházejícímu bylo vynaloženo velké úsilí nalézt účinnější stabilizační sloučeninu pro polyacetalový polymer.

Zveřejněný japonský patent č. 50502/1980 (JP-B-55-50502) a zveřejněná japonská patentová přihláška č. 73267/1994 (JP-A-6-73267) navrhuje použití supermakromolekulárních derivátů melaminu, získatelných polykondenzací melaminu a formaldehydu, pro zvýšení tepelné stability a snížení rizika vzniku úsad na formě a vzniku výkvětů. Avšak i s takovými supermakromolekulárními deriváty melaminu je stále obtížné docílit nějaké významnější zabránění emisí formaldehydu.

Ve zveřejněné japonské přihlášce patentu č. 88136/1973 (JP-A-48-88136) se popisuje polyacetalová kompozice obsahující stabilizátor, tvořený fenolickou sloučeninou a dusíkatou sloučeninou, jako je například hydantoin nebo jeho deriváty, pro zlepšení tepelné stability a odolnosti proti oxidaci u polyacetalu. Avšak ani i při aplikaci tohoto přídatku takové sloučeniny hydantoinu je stále obtížné udržet emisi formaldehydu z polyacetalového polymeru na dostatečně nízké úrovni.

Podstata vynálezu

Tento vynález má za cíl poskytnout kompozici polyacetalového polymeru, upravenou pro zajištění zlepšené tepelné stability polyacetalového polymeru, zejména



stabilitu taveniny polymeru při tvarování, a způsob její výroby.

Dalším cílem vynálezu je poskytnout kompozici polyacetalového polymeru, přispívající k výraznému omezení emisí formaldehydu při nízké hladině přídavku, a přispívající ke zlepšení životního a pracovního prostředí, způsob její výroby a tvarované předměty z ní vyrobené.

Dalším cílem vynálezu je poskytnout kompozici polyacetalového polymeru, uzpůsobenou k zábraně emisí formaldehydu i za těžkých podmínek, k potlačení usazování rozkladných produktů na formě a vykvétání nebo vypocování takovýchto produktů z tvarovaného předmětu, a k zábraně tepelného stárnutí nebo zhoršování vlastností konečného předmětu, tedy přispívající ke zlepšení tvarovatelnosti a kvality výlisků, a způsob její výroby.

Ještě dalším cílem vynálezu je poskytnout tvarované předměty z polyacetalového polymeru, kde je výrazně zabráněno emisím formaldehydu.

Dalším cílem vynálezu je poskytnout výlisky, nebo předměty z polyacetalového polymeru, vhodné pro použití v oblasti motorových vozidel, elektrických a elektronických součástek, architektonických dílů a součástí potrubí, výrobků pro domácnost a kosmetiku a lékařských přístrojů, kde je emise formaldehydu podrobena zvláště přísným regulačním opatřením.

K dosažení výše uvedených cílů byla podle předmětného vynálezu vyhodnocena řada derivátů močoviny ve spojení se stabilitou (zejména s tepelnou stabilitou) polyacetalových



polymerů, přičemž bylo zjištěno :

(1) že glyoxyldiureidová sloučenina, která má definovanou chemickou strukturu, je výrazně účinná jako stabilizátor (nebo tepelný stabilizátor) polyacetalového polymeru pro použití lisování a zpracování, a že

(2) kombinované použití glyoxyldiureidové sloučeniny a zásadité dusíkaté sloučeniny vede k významnému zlepšení tepelné stability, zejména tvarovatelnosti, a napomáhá k udržení emisí formaldehydu na velmi nízké úrovni i při drsných podmínkách. Vynálezci tedy zpracovali tyto poznatky do předmětného vynálezu.

Kompozice polyacetalového polymeru podle tohoto vynálezu tedy obsahuje polyacetalový polymer a glyoxyldiureidovou sloučeninu. Ke glyoxyldiureidovým sloučeninám patří glyoxyldiureid a kovové soli glyoxyldiureidu. Podíl glyoxyldiureidové sloučeniny může být například v rozmezí od asi 0,01 až 10 dílů hmotnostních na každých 100 dílů hmotnostních polyacetalové pryskyřice. Kompozice polyacetalové pryskyřice podle tohoto vynálezu může dále obsahovat zásaditou dusíkatou sloučeninu. Mezi tyto zásadité dusíkaté sloučeniny je možno zahrnout řadu sloučenin, jako je například melamin, melaminová pryskyřice, polyamidová pryskyřice, atd. Podíl zásadité dusíkaté sloučeniny může například činit 0,01 až 10 dílů hmotnostních na každých 100 dílů hmotnostních polyacetalového polymeru. Uvedená kompozice může dále obsahovat antioxidant.

Při provádění postupu podle vynálezu se polyacetalový polymer a glyoxyldiureidová sloučenina, případně spolu se zásaditou dusíkatou sloučeninou, smíchají na kompozici polyacetalové pryskyřice, která má zlepšenou stabilitu při zpracování.

Dále tento vynález zahrnuje tvarované předměty, vytvarované z této kompozice polyacetalové pryskyřice.

Výraz "glyoxyldiureidová sloučenina" se v tomto popisu používá v tom smyslu, že neznámá pouze glyoxyldiureid, ale rovněž derivát glyoxyldiureidu.

Kompozice polymeru podle tohoto vynálezu zahrnuje polyacetalovou pryskyřici a glyoxyldiureidovou sloučeninu. Případně kompozice podle tohoto vynálezu obsahuje bazickou dusíkatou sloučeninu.

Polyacetalová pryskyřice je makromolekulární sloučenina, obsahující oxymethylenovou skupinu ($-\text{CH}_2\text{O}-$) jako převažující složku a dále zahrnuje homopolymery polyacetalu (například DerlinTM, vyráběný firmou Dupont, USA; TenacTM4010, vyráběný firmou Asahi Chemical Industry Co., Ltd., atd.) a kopolymery polyacetalu, obsahující alespoň jednu další jednotku komonomeru vedle oxymethylenové jednotky (například DuraconTM, vyráběný firmou Polyplastic Co., Ltd.). U takových kopolymerů komonomerní jednotka zahrnuje oxyalkylenové jednotky se 2 až 6 atomy uhlíku (výhodně se 2 až 4 atomy uhlíku), například jednotky oxyethylenové ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), oxypropylenové a oxytetramethylenové. Podíl takového komonomeru může být malý a může být zvolen v rozmezí od asi 0,01 do 20 mol%, výhodně asi 0,03 do 10 mol% (například 0,05 až 5 mol%), výhodněji asi 0,1 až 5 mol%, vztaženo na celkový podíl polyacetalové pryskyřice.

Polyacetalovým kopolymerem může být například dvousložkový kopolymer, terpolymer, atd. Polyacetalovým

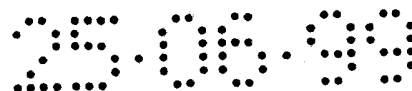
kopolymerem rovněž může být statistický kopolymer, blokový kopolymer nebo roubovaný kopolymer. Navíc tato polyacetalová pryskyřice může být lineární nebo rozvětvená a může mít rovněž zesíťnou strukturu. Navíc mohou být koncové skupiny polyacetalového polymeru stabilizovány esterifikací karboxylovou kyselinou, jako je například kyselina octová, kyselina propionová nebo jiné další látky. Stupeň polymerizace, stupeň větvení, nebo stupeň zesíťnění není nijak zvláště omezen, pouze zde platí podmínka, že tavenina tohoto polymeru může být tvarována.

Polyacetalový polymer může být vyráběn polymerizací alespoň jedné složky, zvolené ze skupiny zahrnující aldehydy (jako je například formaldehyd, paraformaldehyd) a trioxan, nebo kopolymerizací alespoň jedné složky takto zvolené s cyklickým etherem, nebo cyklickým formalem, jako je ethylenoxid, propylenoxid, 1,3-dioxoran, nebo podobné jiné látky.

Tento vynález je charakterizován přidavkem glyoxyldiureidové sloučeniny, což je specifický derivát močoviny, pro dosažení výrazného zlepšení stability polyacetalového polymeru při zpracování a tedy výrazného potlačení emisí formaldehydu. Používání glyoxyldiureidové sloučeniny vede ke stabilizačnímu účinku daleko překračujícímu účinek běžných stabilizátorů, a tedy poskytuje kompozici polyacetalové pryskyřice s vynikající zpracovatelností.

Ke glyoxyldiureidovým sloučeninám patří glyoxyldiureid (tj. allantoin) a jeho deriváty. Pokud se týká derivátů glyoxyldiureidu, je možno poukázat na publikaci : *Dictionary of Organic Compounds, Vol. 1, s. 60 (1965, Eyre &*

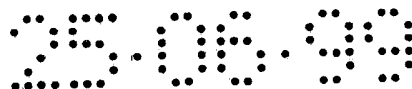
Spottiswoode Publishers, Ltd.). Uvedená publikace je zde uvedena jako odkazový materiál. Mezi glyoxyldiureidové deriváty je tedy například možno zahrnout substituované glyoxyldiureidové deriváty, které jsou substituovány řadou substitučních skupin, jako je například alkylová skupina, cykloalkylová skupina a arylová skupina (například sloučeniny substituované monoalkylovými skupinami, dialkylovými skupinami nebo trialkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, jako je například 1-methylová sloučenina, 3-methylová sloučenina, 3-ethylová sloučenina, 5-methylová sloučenina, 1,3-dimethylová sloučenina, 1,6-dimethylová sloučenina, 1,8-dimethylová sloučenina, 3,8-dimethylová sloučenina, 1,3,6-trimethylová sloučenina, 1,3,8-trimethylová sloučenina, a sloučeniny substituované arylovými skupinami (jako jsou například 5-fenylové deriváty), soli glyoxyldiureidu s kovy [například soli s alkalickými kovy (periodická tabulka prvků, skupina 1A), jako je lithium Li, sodík Na, draslík K, atd.; soli s kovy alkalických zemin (periodická tabulka skupina 2A), jako je hořčík Mg, vápník Ca, stroncium Sr, baryum Ba, atd.; soli s kovy skupiny 1B jako je měď Cu a stříbro Ag; soli s kovy skupiny 2B, jako je zinek Zn; soli s kovy skupiny 3B, jako je hliník Al, galium Ga a indium In; soli s kovy skupiny 4B, jako je cín Sn a olovo Pb; a soli s kovy skupiny 8, jako je železo Fe, kobalt Co, nikl Ni, paládium Pd a platina Pt], reakční produkty glyoxyldiureidu s dusíkatými sloučeninami (například sloučeninami obsahujícími aminoskupiny nebo iminoskupiny) [například sloučeniny s 2-pyrrolidon-5-karboxyláty (soli, molekulární sloučeniny (komplexy), nebo jiné formy), sloučeniny s bazickými aminokyselinami (arginin, lysin, ornithin, nebo jiné formy) (soli, molekulární sloučeniny (komplexy), nebo jiné formy), sloučeniny glyoxyldiureidu s imidazolovými sloučeninami



(soli, molekulární sloučeniny (komplexy), nebo jiné formy)] a soli s organickými kyselinami.

Informace o glyoxyldiureidových sloučeninách s 2-pyrrolidon-5-karboxyláty je možno nalézt ve zveřejněné japonské patentové přihlášce č. 36453/1976 (JP-A-51-36453); a pokud se týče reakčních produktů glyoxyldiureidu s bazickými aminokyselinami je možno odkázat na zveřejněné japonské patentové přihlášky č. 102412/1977 (JP-A-52-102412), 25771/1977 (JP-A-52-25771, 25772/1977 (JP-A-52-25772), 31072/1977 (JP-A-52-31072) a 19771/1976 (JP-A-51-19771), a na jinou literaturu. Informace o reakčních produktech glyoxyldiureidu s imidazolovými sloučeninami je možné nalézt například ve zveřejněné japonské patentové přihlášce 118569/1982 (JP-A-57-118569). Použitelná stereochemická konfigurace glyoxyldiureidu a jeho derivátů není zvláště omezena, může se však používat jakákoliv d-forma, l-forma nebo dl-forma. Uvedené druhy glyoxyldiureidu a jeho derivátů se mohou používat samostatně, nebo v kombinaci.

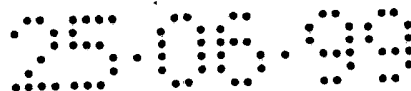
K výhodným glyoxyldiureidovým sloučeninám patří glyoxyldiureid, kovové soli glyoxyldiureidu [soli alkalických kovů, soli kovů alkalických zemin, soli kovů skupiny 1B, soli kovů skupiny 2B, soli kovů skupiny 3B, soli kovů skupiny 4B, soli kovů skupiny 8, atd. zejména soli kovů vícemocných (například přibližně dvojmocných až čtyřmocných) a reakční produkty glyoxyldiureidu se sloučeninami obsahujícími aminoskupiny a iminoskupiny. Jako specifický příklad kovových solí glyoxyldiureidu je možné zmínit následující látky : dihydroxyallantoinát hlinitý a chlorhydroxyallantoinát hlinitý (vyráběné firmou Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.). Jako reakční produkt se



sloučeninou obsahující aminoskupinu nebo iminoskupinu je možno uvést allantoindipyrrolidonkarboxylát sodný (vyrábí Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.), přičemž ovšem tímto příkladem není rozsah nijak omezen.

Úroveň přídavku glyoxyldiureidové sloučeniny na 100 hmotnostních dílů polyacetalového polymeru může činit například 0,01 až 10 hmotnostních dílů (například 0,01 až 5 dílů), výhodně asi 0,03 až 5 hmotnostních dílů, a výhodněji 0,05 až 2,5 hmotnostních dílů (zejména 0,05 až 2 díly), přičemž emise formaldehydu mohou být dobře kontrolovány i při úrovni přídavku asi 0,05 až 1,5 hmotnostních dílů (například 0,1 až 1,5 dílu). Pokud je podíl glyoxyldiureidové sloučeniny menší než 0,01 hmotnostního dílu, bude obtížné účinně potlačit emise formaldehydu. Naopak, v případě, kdy podíl přesahuje 10 hmotnostních dílů, budou nepříznivě ovlivněny jak tvarovatelnost, tak i barevný tón produktu a navíc vzroste sklon k vypocování.

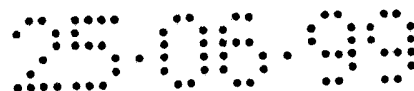
Samotná glyoxyldiureidová sloučenina je ve značné míře schopná stabilizovat polyacetalový polymer, ale když se použije v kombinaci se zásaditou dusíkatou sloučeninou je tvorba formaldehydu potlačena úspěšněji. Je tedy možno konstatovat, že přídavkem glyoxylureidové sloučeniny, což je druh derivátu močoviny, a bazické dusíkaté sloučeniny v kombinaci je možno ve značné míře minimalizovat emisi formaldehydu i za nepříznivých podmínek a zlepšit tepelnou stabilitu a stabilitu při zpracování této polyacetalové pryskyřice. Tato kombinace glyoxyldiureidové sloučeniny a zásadité dusíkaté sloučeniny vede ke vzniku mimořádně vysoké úrovně stability, kterou nelze v žádném případě očekávat u běžných stabilizátorů, a tím poskytuje kompozici



polyacetalového polymeru, která má vynikající zpracovatelnost.

Výše zmíněná zásaditá dusíkatá sloučenina může být sloučeninou s nízkou molekulovou hmotností nebo sloučenina s vysokou molekulovou hmotností (dusíkaté polymery). K dusíkatým sloučeninám s nízkou molekulovou hmotností patří například alifatické aminy, jako je monoethanolamin, diethanolamin, atd., aromatické aminy (například aromatické sekundární, nebo terciární aminy, jako je o-toluidin, p-toluidin, p-fenylendiamin, atd.), amidové sloučeniny (amidy polykarboxylových kyselin, například malonamid, isoftaldiamid, atd., p-aminobenzamid, atd.), hydrazin a jeho deriváty (například hydraziny, hydrazony a hydrazidy, jako jsou hydrazidy polykarboxylových kyselin, atd.), guanidin a jeho deriváty (například 3,5-diamino-1,2,4-triazol, amidin, dikyandiamid, a jejich deriváty), sloučeniny močoviny (například močovina, ethylenmočovina, thiomčovina a jejich deriváty), polyaminotriaziny (například guanaminy, jako je guanamin, acetoguanamin, benzoguanamin, atd. a jejich deriváty), uracil a jeho deriváty (například uracil, uridin, atd.) a cytosin a jeho deriváty (například cytosin, cytidin, atd.).

K dusíkatým polymerům patří například aminové pryskyřice získatelné reakcí monomerů obsahujících amin s formaldehydem (kondenzační polymery, jako jsou močovinové pryskyřice, thiomčovinové pryskyřice, guanaminové pryskyřice, melaminové pryskyřice, guanidinové pryskyřice, atd. a ko-kondenzační pryskyřice, jako je močovino-melaminová pryskyřice, močovino-benzoguanaminová pryskyřice, fenol-melaminová pryskyřice, benzoguanamin-melaminová pryskyřice, aromatický

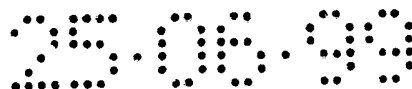


polyamin-melaminová pryskyřice, atd.), aromatický amin-formaldehydová pryskyřice (anilinová pryskyřice, atd.), polyamidové pryskyřice (například homopolymerizované, nebo kopolymerizované polyamidy, jako je nylon 3, nylon 6, nylon 66, nylon 11, nylon 12, nylon MXD6, nylon 4-6, nylon 6-10, nylon 6-11, nylon 6-12, nylon 6-66-610, atd., substituované polyamidy obsahující methylolové skupiny nebo alkoxy-methylové skupiny, atd.), polyesteramidy, polyamidimidy, polyakrylamid a polyaminothioether.

Takové dusíkaté sloučeniny se mohou používat samostatně nebo v kombinaci dvou nebo více druhů.

Mezi výhodné dusíkaté sloučeniny je možno zahrnout močoviny (močovina a její deriváty), polyaminotriaziny (melamin a jeho deriváty) a dusíkaté pryskyřice (aminové pryskyřice, jako jsou močovinové pryskyřice, melaminové pryskyřice, atd., polyamidové pryskyřice, atd.). Výhodnější jsou melaminové pryskyřice a aminové pryskyřice (melaminové pryskyřice) a polyamidové pryskyřice. Nejvýhodnější jsou aminové pryskyřice a zejména zesítené aminové pryskyřice. Dále melaminové pryskyřice (melamin-formaldehydové pryskyřice) a zejména jsou výhodné zesítené melaminové pryskyřice. Kromě toho jsou zesítené aminové pryskyřice a zejména zesítené melaminové pryskyřice obecně nerozpustné v horké vodě při 40 až 100 °C (zejména od 50 do 80 °C).

Melaminové pryskyřice se mohou získávat reakcí alespoň melaminu, případně spolu s ko-kondenzovatelným monomermem (například fenolovými sloučeninami, močovinou, thiomčovinou, guanaminy, atd.), s formaldehydem. Melaminovými pryskyřicemi mohou být předkondenzáty melaminu s formaldehydem. Rovněž to mohou být methylolmelaminové



polymery obsahující methylolové skupiny, nebo alkoxyethylmelaminové pryskyřice získatelné esterifikací alespoň některých z dostupných methylolových skupin alkoholem (například methanolem, ethanolem, propanolem, isopropylalkoholem, butanolem, atd.).

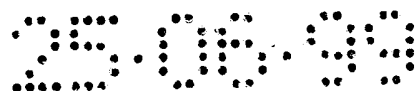
Uvedenou melaminovou pryskyřicí může být ve vodě rozpustná melaminová pryskyřice, výhodná je však melaminová pryskyřice nerozpustná ve vodě. Melaminové pryskyřice mají obvykle alespoň jednu zbývající aminoskupinu nebo iminoskupinu na jedno melaminové jádro.

Ke zvláště výhodným melaminovým pryskyřicím patří zesíťené melaminové pryskyřice s vysokým stupněm kondenzace a obsahující více volných aminoskupin nebo iminoskupin, na jednom melaminovém jádře, například

(1) melaminová pryskyřice, který je nerozpustná v horké vodě, ale rozpustný v dimethylsulfoxidu (melamin-formaldehydový kondenzát) a

(2) melaminová pryskyřice, který je nerozpustná v horké vodě a v dimethylsulfoxidu (zesíťený melamin-formaldehydový kondenzát). Podle analýzy pomocí $^1\text{H-NMR}$ je melaminová pryskyřice (1) specifická tím, že průměrný počet melaminových jednotek (průměrný stupeň polymerizace, nebo kondenzace) na mol melamin-formaldehydového kondenzátu je asi 2 až 10 (výhodně 2 až 5 a výhodněji 2,2 až 3,8) a průměrný počet vodíkových atomů, vázaných na 3 aminoskupiny v melaminové jednotce (průměrné NH číslo) je minimálně 3 (výhodně 3,5 nebo více).

Melaminová pryskyřice (1) je popsána ve zveřejněné japonské patentové přihlášce č. 73267/1994 (JP-A-6-73267), přičemž tuto látku je možno vyrobit reakcí asi 0,8 až 10



molů (výhodně 0,8 až 5 molů, výhodněji 1 až 3 molů, a zejména 1 až 2 molů) formaldehydu s jedním molem melaminu ve vodném roztoku nebo ve vodné disperzi. Takže například směs melaminu s vodným roztokem formaldehydu reaguje při pH asi 8 až 9 a při teplotě asi 50 až 90 °C a jakmile se při probíhající kondenzační reakci v roztoku vytvoří zákal, kondenzační reakce se ve vhodném stadiu zastaví, například ochlazením. Tato reakční směs se suší rozprašováním, nebo jiným způsobem, aby se získal částicovitý surový melamin-formaldehydový kondenzát. Tento částicovitý surový melamin-formaldehydový kondenzát se promývá horkou vodou (asi 50 až 70 °C) po vhodnou dobu (například po 10 minut až 3 hodiny, výhodně po dobu asi 10 minut až 1 hodinu), načež se tento produkt zfiltruje. Zbytek se rozpustí v dimethylsulfoxidu. Roztok v dimethylsulfoxidu se filtruje, aby se odstranily nerozpustné látky a filtrát se nalije do velkého přebytku acetonu. Sraženina se oddělí filtrací a potom se vysuší za vzniku vyčištěného melamin-formaldehydový polykondenzátu ve formě bílého prášku.

Výše uvedená melaminová pryskyřice (2) je popisována ve zveřejněné japonské patentové přihlášce č. 50502/1980 (JP-B-55-50502), přičemž tuto látku je možno získat postupem, který zahrnuje reakci asi 0,8 až 10 molů (výhodně 1 až 5 molů, výhodněji 1 až 3 molů, zejména 1 až 2 molů) formaldehydu s jedním molem melaminu ve vodném roztoku nebo v disperzi v alkalické oblasti pH stejným způsobem, jak bylo popsáno výše, přičemž se připraví předkondenzát (rozpustný kondenzát), načež se potom tento předkondenzát podrobí další kondenzaci (zesítnění) za acidických podmínek a za míchání, zejména při pH v rozmezí od asi 5 do 6,9 při teplotě v rozmezí od asi 70 do asi 100 °C. Melaminová pryskyřice



(2) se může nakonec čistit a izolovat promýváním částicovitého melaminového polymeru, získaného výše uvedeným způsobem, teplou vodou, smícháním zbytku po filtraci s dimethylsulfoxidem, promytím frakce nerozpustné v dimethylsulfoxidu rozpouštědlem, jako je například aceton, a sušením sraženiny.

Bazická dusíkatá sloučenina se obvykle používá v částicovité formě.

Podíl této bazické dusíkaté sloučeniny je možno libovolně volit, kromě jiných faktorů, podle množství glyoxyldiureidové sloučeniny, přičemž podíl této sloučeniny, vztažený na 100 hmotnostních dílů polyacetalového polymeru, může například činit asi 0,01 až 10 dílů hmotnostních (například 0,01 až 5 dílů hmotnostních), výhodně asi 0,03 až 5 dílů hmotnostních a výhodněji asi 0,05 až 2,5 dílů hmotnostních (zejména 0,1 až 1 díl hmotnostní), a tvorba formaldehydu se může zcela potlačit i při množství této sloučeniny asi 0,1 až 0,5 dílu hmotnostního.

Poměr glyoxylureidové sloučeniny k bazické dusíkaté sloučenině se může volit v širokém rozmezí, a sice v rozmezí obecně od 5/95 do 95/5 (hmotnost/hmotnost), výhodně v rozmezí od 10/90 do 90/10 (hmotnost/hmotnost) a výhodněji v rozmezí od 20/80 do 80/20 (hmotnost/hmotnost). Zejména, když je podíl glyoxylureidové sloučeniny velký, dosáhne se výrazného zlepšení kontrolování emisí formaldehydu. Proto je výhodný poměr (první k druhé uvedené látce, vyjádřený jako hmotnost/hmotnost) asi 0,5 až 10, výhodně asi 0,7 až 8 a výhodněji 1 až 5.

Celkové množství glyoxyldiureidové sloučeniny

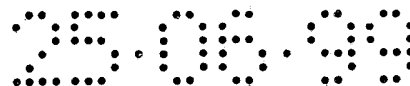


a bazické dusíkaté sloučeniny se obecně může volit v rozmezí od 0,02 do 10 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních polyacetalového polymeru, přičemž toto množství činí asi 0,02 až 5 dílů hmotnostních (například 0,1 až 5 dílů hmotnostních), výhodně asi 0,05 až 3 díly hmotnostní (například 0,2 až 3 díly hmotnostní), výhodněji asi 0,1 až 2 díly hmotnostní a zejména asi 0,1 až 1,5 dílů hmotnostních (například 0,3 až 1,5 dílu hmotnostního) na 100 dílů hmotnostních polyacetalového polymeru.

Stabilizátor obsahující glyoxyldiureidovou sloučeninu, případně v kombinaci s bazickou dusíkatou sloučeninou, dodává polyacetalovému polymeru vynikající stabilitu i při malém přidávaném množství, přičemž se může používat v další kombinaci s antioxidantem.

Mezi právě zmíněné antioxidanty je možno zahrnout například antioxidanty fenolové řady (například blokové fenoly), antioxidanty aminové řady, antioxidanty fosforové řady, antioxidanty sirné řady, antioxidanty hydrochinonové řady a antioxidanty chinolinové řady.

K antioxidantům fenolové řady patří blokové fenoly, jako je například
2,2'-metylen-bis(4-methyl-6-t-butylfenol),
4,4'-metylen-bis(2,6-di-t-butylfenol),
4,4'-butyliden-bis(3-methyl-6-t-butylfenol),
2,6-di-t-butyl-p-kresol,
1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzen,
1,6-hexandiol-bis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)-propionát],
pentaerythritol-tetrakis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)-



propionát],
triethylenglykol-bis[3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyfenyl)-
propionát], n-oktadecyl-3-(4',5'-di-t-butylfenol)propionát,
n-oktadecyl-3-(4'-hydroxy-3',5'-di-t-butylfenol)propionát,
stearyl-2-(3,5-di-t-butyl-hydroxyfenol)propionát,
distearyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl fosfonát,
2-t-butyl-6-(3-t-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-
methylfenylakrylát,
N,N'-hexamethylen-bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydro-
cinnamid,
3,9-bis-{2-[3-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl]propionyl-
oxy]-1,1-dimethyl}-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undekan,
4,4'-thio-bis(3-methyl-6-t-butylfenol)
a 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylfenol)butan a jiné
další látky.

Mezi antioxidanty aminové řady je možno zahrnout
stericky bráněné aminy, jako je například
4-methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,
4-benzoxyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,
4-fenoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,
bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)oxalát,
bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)malonát,
bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)adipát,
bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebakát.
bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebakát,
bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)tereftalát,
1,2-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyloxy)ethan,
fenyl-1-naftylamin, fenyl-2-neftylamin,
N,N'-difenyl-1,4-fenylendiamin
a N-fenyl-N'-cyklohexyl-1,4-fenylendiamin a jiné.

Antioxidanty fosforové řady zahrnují například



triisodecylfosforitan, trifenylfosforitan,
tris(nonylfenyl)fosforitan, difenylisodecylfosforitan,
fenyldiisodecylfosforitan, 2,2-methylenbis(4,6-di-t-butyl-
fenyl)oktylfosforitan,
4,4'-butyliden-bis(3-methyl-6-di-t-butylfenyl)ditridecyl-
fosforitan, tris(2,4-di-t-butylfenyl)fosforitan,
tris(2-t-butyl-methylfenylfosforitan,
tris(2,4-di-t-amylfenyl)fosforitan,
tris(2-t-butylfenylfosforitan,
bis(2-t-butylfenyl)fenylfosforitan,
tris[2-(1,1-dimethylpropyl)fenyl]fosforitan,
tris[2,4-di(1,1-dimethylpropyl)fenyl]fosforitan,
tris(2-cyklohexylfenyl)fosforitan
a tris(2-t-butyl-4-fenylfenyl)fosforitan.

Antioxidanty hydrochinonové řady zahrnují například 2,5-di-t-butylhydrochinon, přičemž mezi tyto antioxidanty chinolinové řady patří například 6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin; a k antioxidantům sirné řady patří například dilaurylthiodipropionát a distearylthiodipropionát, avšak tímto není rozsah předmětného vynálezu nijak omezen.

Tyto antioxidanty se mohou používat samostatně nebo v kombinaci dvou nebo více druhů. K výhodným antioxidantům patří antioxidanty fenolové řady (zejména stericky bráněné fenoly). Mezi výhodné látky ze skupiny stericky bráněných fenolů patří C₂-C₁₀-alkylendiol-bis[3-5-di-větvený-C₃-C₆-alkyl-4-hydroxyfenyl)propionát], jako například 1,6-hexandiol-bis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)-propionát]; di- nebo trioxy-C₂-C₄-alkylendiol-bis[3-(3,5-di-větvený-C₃-C₆-alkyl-4-hydroxyfenyl)-propionát], jako je například triethylenglykol-bis[3-(3-

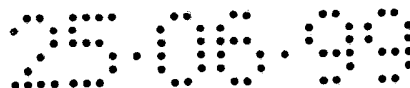


t-butyl-5-methyl-4-hydroxyfenyl) propionát];
C₃-C₆-alkylen-triol-bis[3-(3,5-di-větvený-C₃-C₆-alkyl-4-hydroxyfenyl)propionát] jako je glycerin-tris[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)propionát];
a C₄-C₈-alkylen-tetraol-tetrakis[3-(3,5-di-větvený-C₃-C₆-alkyl)-4-hydroxyfenyl)propionát] jako je pentaerythritol-tetrakis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)-propionát].

Tyto antioxidanty se mohou používat samostatně, nebo v kombinaci dvou nebo více druhů. Podíl antioxidantu na 100 dílů hmotnostních polyacetalového polymeru se může například zvolit v rozmezí od asi 0,01 až 5 dílů hmotnostních, výhodně od asi 0,05 do 2,5 dílů hmotnostních a výhodněji od asi 0,1 do 1 dílu hmotnostního.

Navíc hmotnostní poměr glyoxyldiureidové sloučeniny k antioxidantu se může například zvolit v takovém rozmezí, aby poměr první sloučeniny k druhé činil asi 0,1 až 10, výhodně asi 0,2 až 10 a výhodněji asi 0,5 do 7 (zejména 1 až 7). Zlepšení kontrolování emisí formaldehydu se dosáhne zejména v případech, kdy je podíl glyoxyldiureidové sloučeniny velký. Proto je výhodný poměr (hmotnostní) uvedené první sloučeniny k druhé sloučenině asi 1,0 do 10, výhodněji 1,2 do 10, nejvýhodněji asi 1,5 do 5 a zejména asi 1,7 do 5 (například 2 až 5).

Celkové množství glyoxyldiureidové sloučeniny a antioxidantu, které se používají ve výše uvedeném poměru, může být obecně voleno v rozmezí od asi 0,1 do 10 dílů hmotnostních na každých 100 dílů polyacetalového polymeru, a činí výhodně asi 0,1 až 5 dílů hmotnostních, výhodněji asi 0,1 až 3 díly hmotnostními (například 0,2 až 3 díly



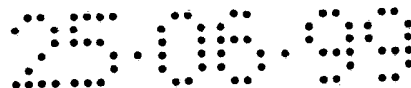
hmotnostní) a nejvýhodněji asi 0,1 až 2 díly hmotnostní (zejména asi 0,1 až 1,5 dílu hmotnostního (například asi 0,5 až 1,5 dílu hmotnostního) na 100 dílů hmotnostních polyacetalového polymeru.

Výše uvedený antioxidant a bazická dusíkatá sloučenina se mohou používat v kombinaci.

Kompozice polymeru podle tohoto vynálezu může být doplněna dalšími stabilizátory, jako jsou například hydroxidy alkalických kovů, hydroxidy kovů alkalických zemin, oxidy kovů, soli organických karboxylových kyselin, mastné kyseliny s dlouhým řetězcem, nebo jejich soli, a estery mastných kyselin s vícesytnými alkoholy a jiné další látky.

V případě potřeby může být kompozice pryskyřice podle tohoto vynálezu dále doplněna kteroukoliv z celé řady přísad, jako jsou například barvicí činidla, včetně barviv a pigmentů, nebo činidla pro snadné vyjímání z formy nebo proti ulpívání na formě, nukleační činidla, antistatická činidla, retardanty hoření, povrchově aktivní látky, různá polymery a plnidla, samostatně, nebo v kombinaci dvou nebo více druhů.

Kompozice polyacetalové pryskyřice podle tohoto vynálezu se může získávat jako částicovitá kompozice nebo jako slinutá kompozice (pelety, atd.). Kompozice polymeru se může vyrábět obvyklým způsobem smícháním polyacetalového pryskyřice a glyoxyldiureidové sloučeniny, případně spolu s přísadami. Rovněž je možné přidat alespoň jednu složku, zvolenou ze skupiny bazických dusíkatých sloučenin a výše uvedených antioxidantů. Tvarování takovéto kompozice



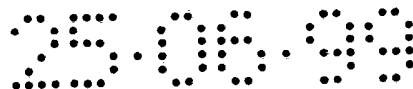
polyacetalového pryskyřice se může provádět běžně

(1) způsobem, který zahrnuje hnětení a extrudování směsi látek tvořících tuto kompozici pomocí extrudéru s jedním šnekem nebo se dvěma šneky, přičemž se takto připraví pelety, a následuje tvarování těchto pelet,

(2) způsobem, který zahrnuje přípravu pelet o různém složení (předsměsí), smíchání pelet v předem určeném množství (ředění) a jejich tvarování na výrobek určeného složení, nebo

(3) způsobem, který zahrnuje nanášení glyoxyldiureidové sloučeniny nebo bazické dusíkaté sloučeniny na pelety polyacetalového pryskyřice, například naprašováním a tvarováním této hmoty na předmět o předepsaném složení. Při přípravě kompozice pro tvarování je výhodné pro zlepšení dispergovatelnosti přísad smíchat základní částicovitý polyacetalový polymer (například prášek, získatelný drcením části nebo celého množství polyacetalového polymeru) s dalšími složkami (například glyoxyldiureidovou sloučeninou, bazickou dusíkatou látkou, atd.) a za tavení hníst směs.

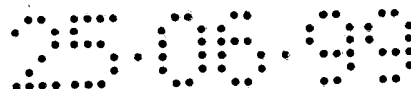
Kompozice polymeru podle tohoto vynálezu přispívá ke zlepšení pracovního prostředí, protože při tvarování (zejména při tvarování taveniny) výrazně zabraňuje emisím formaldehydu vyvolaným oxidací nebo pyrolýzou polyacetalového polymeru. Navíc tato kompozice přispívá k významnému potlačení usazování rozkladných produktů na kovových maticích nebo formách (usazenina na formě), vykvétání, nebo vypocování rozkladných produktů na tvarovaném předmětu, a tepelného rozkladu předmětu, jako je stárnutí teplem, a zabezpečuje zbavení se různých problémů, spojených s tvarováním. Proto se kompozice polymeru podle tohoto vynálezu výborně používá při výrobě řady tvarovaných



předmětů takovými technologiemi, jako je vstřikování, extrudování, lisování, vyfukování, vakuové tvarování, expanzní tvarování nebo napěňování, a rotační tvarování.

Tvarované předměty na bázi polyacetalového polymeru podle tohoto vynálezu, které jsou tvarované z kompozic obsahující polyacetalovou pryskyřici, obsahují alespoň glyoxyldiureidovou sloučeninu a jako takové uvolňují jen minimální množství formaldehydu. Jinak řečeno, tvarované předměty vyrobené z běžných polyacetalových pryskyřic, obsahujících antioxidanty a jiné stabilizátory, uvolňují relativně velká množství formaldehydu, což vyvolává korozi a zbarvení, a kromě toho tato látka znečišťuje pracovní prostředí. Například emise formaldehydu z komerčních předmětů z obyčejných polyacetalových pryskyřic činí asi 2 až 5 μg (obvykle 2 μg) na cm^2 povrchové plochy za suchých podmínek (v suché atmosféře s konstantní teplotou) a asi 3 až 6 μg na cm^2 povrchové plochy za vlhka (v atmosféře, nasycené vlhkostí za konstantní teploty). Navíc je obtížné i za kontrolovaných podmínek, při kterých se provádí tvarování, vyrábět tvarovaný předmět uvolňující méně než 1,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ formaldehydu za suchých podmínek, nebo méně než 2,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ za vlhka.

Naproti tomu emise formaldehydu z tvarovaného předmětu z polyacetalové pryskyřice podle vynálezu nejsou vyšší než 1,5 μg (0 až asi 1,5 μg), výhodně maximálně 1,2 μg (0 až asi 1,2 μg), výhodněji maximálně 1 μg (0 až asi 1 μg), a nejvýhodněji asi 0,01 až 1 μg na cm^2 povrchové plochy předmětu za suchých podmínek. Podobně jejich emise formaldehydu za vlhka nejsou vyšší než 2,5 μg (0 až asi 2,5 μg), výhodně maximálně 2 μg (0 až asi 2 μg), výhodněji maximálně 1,5 μg (0 až asi 1,5 μg) a nejvýhodněji asi 0,01



až 1,2 μg (například asi 0,01 až 1 μg).

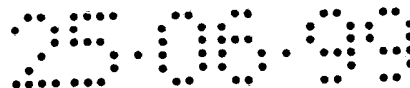
Tvarované předměty z polyacetalové pryskyřice podle tohoto vynálezu musejí vykazovat výše uvedené emise formaldehyd buď za suchých podmínek nebo za vlhkých podmínek, ale obvykle vykazují výše uvedenou úroveň emisí za obojích podmínek.

Emise formaldehydu za suchých podmínek se mohou stanovit takto.

Po odříznutí tvarovaného předmětu z polyacetalového polymeru a po případném změření jeho povrchové plochy, se vhodná část předmětu (například část, odpovídající ploše povrchu 10 až 50 cm^2) umístí do hermeticky uzavřené nádoby (objem 20 mililitrů) a nechá se stát po dobu 24 hodin při teplotě 80 °C. Pak se do této nádoby přidá 5 mililitrů vody, přičemž formaldehyd ve vodném roztoku se stanoví podle normy JIS K0102, 29 (pod záhlavím Formaldehyd) a vypočte se emise formaldehydu na jednotku plochy ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) povrchu tvarovaného předmětu.

Emise formaldehydu se za vlhkých podmínek stanoví následujícím způsobem.

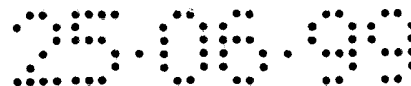
Po odříznutí tvarovaného předmětu z polyacetalového polymeru a po případném změření jeho povrchové plochy, se vhodná část předmětu (například část, odpovídající ploše povrchu 10 až 100 cm^2) zavěsí na víčko uzavíratelné nádoby (objem 1 litr), obsahující 50 mililitrů destilované vody. Po uzavření nádoby se nádoba nechá stát v termostatu při teplotě 60° C po 3 hodiny. Pak se nádoba nechá stát při teplotě místnosti po dobu 1 hodiny a formaldehyd ve vodném



roztoku v nádobě se stanoví podle normy JIS K0102, 29 (pod záhlavím Formaldehyd) a vypočte se emise formaldehydu na jednotku plochy ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) povrchu tvarovaného předmětu.

Výše uvedená kvantitativní vymezení emise formaldehydu v tomto vynálezu platí nejen pro tvarované předměty z kompozic polyacetalové pryskyřice obsahujících alespoň polyacetalovou pryskyřici a glyoxyldiureidovou sloučeninu s běžnými přísadami (běžný stabilizátor, činidlo pro snadné vyjímání z formy) nebo bez těchto přísad, ale též pro tvarované předměty z porovnatelných kompozic polymerů obsahujících anorganická plnidla a/nebo jiné polymery, ovšem pouze v případech, kdy je větší část povrchu předmětu (například 50 až 100 % celkové plochy povrchu) tvořena polyacetalovým polymerem (například vícebarevné předměty nebo povlékané předměty), kdy předmět obsahuje alespoň polyacetalový polymer a glyoxyldiureidovou sloučeninu.

Kompozice polyacetalového polymeru podle tohoto vynálezu obsahuje alespoň některou glyoxyldiureidovou sloučeninu a jako taková se vyznačuje značným zlepšením stability a tepelné stability (zejména stability taveniny během zpracování) polyacetalové pryskyřice. Dále i při nízkých hladinách přídavku glyoxyldiureidové sloučeniny se dosáhne významného potlačení emise formaldehydu a tedy pach formaldehydu z tvarovaných předmětů, což vede k výraznému zlepšení pracovního prostředí. Zejména se může zlepšit stabilita polyacetalového polymeru a prudce se mohou snížit emise formaldehydu. V kompozicích polyacetalové pryskyřice podle tohoto vynálezu je nejen potlačena tvorba emisí formaldehydu i za přísných podmínek, ale u těchto pryskyřic je rovněž podstatně omezen problém spojený s usazováním rozkladných produktů na kovových maticích a formách (úsady



ve formách), vykvétání nebo vypocování rozkladných produktů na tvarovaných předmětech a tepelný rozklad předmětů, takže přispívá ke kvalitě tvarovaných předmětů a k tvarovatelnosti.

Tvarované předměty podle tohoto vynálezu nacházejí použití v kterékoliv oblasti, kde formaldehyd je na závalu (například knoflíky a páčky jako součástky automobilů) a rovněž se mohou výhodně používat jako součástky a články v řadě oblastí, včetně součástí automobilů, elektrických a elektronických součástek (hnací složky a hnané složky), architektonických složek a součástí pro montáž potrubí, součástek pro domácnost a kosmetiku a pro lékařské přístroje (pro diagnostické a terapeutické účely).

K automobilovým součástkám zejména patří, přičemž ovšem tímto není rozsah nijak omezen, součásti vnitřku vozu, jako jsou vnitřní držadla, otvíradla palivových nádrží, přezky bezpečnostních pásů, pomocné záklopy, spínače, knoflíky, páčky, spony, atd., součásti elektrických systémů, jako jsou měřidla a konektory, elektrické a elektronické součástky nebo opěrky audiovybavení a zařízení pro řízení vozu, součástky ve styku s kovy, například nosné desky otvíračů oken, součásti ovládačů dveřních zámků, součásti zrcátek, součástky motorků stíračů a součásti palivového systému.

Mechanické části v elektrické nebo elektronické oblasti zahrnují například součástky nebo díly tvořené předměty z polyacetalového polymeru a vybavené řadou kovových kontaktů (například audiopřístroje, jako jsou magnetofony, video přístroje, jako jsou videorekordéry (VTR), osmimilimetrové a jiné videokamery atd., zařízení pro



kanceláře, jako jsou kopírky, faxy, textové editory, počítače, atd., hračky poháněné elektrickým motorkem nebo pérem, telefonní přístroje, klávesnice jako příslušenství k počítačům a podobné). Konkrétně je možno sem zařadit rámy, ozubená kolečka, páčky, vačky, kladky, nebo ložiska. Dále je vynález použitelný v součástkách pro optické účely a jako části magnetických snímacích prostředků, alespoň z části vyrobených z tvarované polyacetalové pryskyřice (například kovová fólie kazety magnetofonového pásku, pouzdra magnetických disků, pouzdra optickomagnetických disků, atd.) a zejména magnetofonové hudební kazety, digitální audiokazety, videokazety 8 mm, pouzdra na diskety, pouzdra na minidisky, atd. Jako specifické součásti optických a magnetických prostředků je možné zmínit součástky magnetofonových kazet (tělesa magnetofonových kazet, navíjecí bubínky, hlavy, válečky, zarážky, víčka, atd.) a součástky pouzder disků, těleso pouzdra disku (pouzdro), závěry, spojovací destičky, atd.).

Navíc se tvarované předměty z polyacetalového polymeru podle tohoto vynálezu mohou používat s výhodou k přípravě širokého spektra produktů týkajících se denního života, kosmetických produktů a lékařských přístrojů, například architektonické díly a součásti potrubí, jako jsou součásti osvětlovacích zařízení, vnitřní architektonické díly, trubky, kohouty, ventily, součásti toalet, atd., kancelářské potřeby, pouzdra na krémy a rtěnky, čističe vody, sprchové trysky, rozprašovací ústrojí nebo nádoby, nádoby na aerosoly, běžné nádoby, držáky injekčních stříkaček a tak dále.



Příklady provedení vynálezu

Následující příklady jsou určeny k podrobnějšímu vysvětlení předmětného vynálezu, přičemž tyto příklady jsou pouze ilustrativní a nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu.

Polyacetalové pryskyřice, glyoxyldiureidové sloučeniny, bazické dusíkaté sloučeniny, antioxidanty a další stabilizátory, používané v těchto příkladech a v srovnávacích příkladech jsou tyto:

1. Polyacetalová pryskyřice

(a-1): polyacetalový kopolymer ("DuraconTM" vyráběný firmou Polyplastic, Co., Ltd.)

(a-2): polyacetalový homopolymer ("TenacTM 4010", vyráběný firmou Asahi Chemical Industry Co., Ltd.)

2. Glyoxyldiureidová sloučenina

(b-1): glyoxyldiureid

(b-2): dihydroxyallantoinát hlinitý (výrobce Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.)

3. Bazická dusíkatá sloučenina

(c-1) - (c-5): melamin-formaldehydové pryskyřice

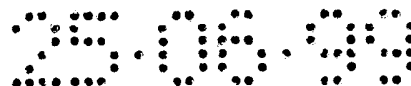
(c-1): Při použití 1 molu formaldehydu na mol melaminu se prováděla reakce ve vodě při pH 8,5 a teplotě 75 °C. Po vzniku bílého zákalu v tomto reakčním systému se reakční směs nechala chvíli stát a pak se ochladila, aby se reakce



zastavila. Reakční produkt se usušil a poskytl částicovitý surový melaminový polymer. Tento zrnitý polymer se promýval vodou o teplotě 60 °C po dobu 30 minut a odfiltroval. Zbytek se promýval acetonem a sušil při teplotě místnosti. Tento produkt se rozpouštěl v dimethylsulfoxidu na koncentraci 0,5 % hmotnostních po dobu 2 hodin a nerozpustný zbytek se odfiltroval. Filtrát se nalil do dvacetinásobku své hmotnosti acetonu a sraženina se shromáždila filtrací a sušila při teplotě místnosti, přičemž byl získán bílý prášek čištěné melaminové pryskyřice. Metodou $^1\text{H-NMR}$ byl určen průměrný stupeň kondenzace, průměrné číslo NH a obsah monomeru v této melaminové pryskyřici, přičemž tyto hodnoty byly 2,51, případně 4,26, a 4,1 % hmotnostních.

(c-2): S tím rozdílem, že se na mol melaminu použily 2 moly formaldehydu, se opakoval výše uvedený postup dle (c-1) a tímto způsobem byl získán bílý prášek čištěné melaminové pryskyřice (průměrný stupeň kondenzace 2,71, průměrné číslo NH 3,62, obsah monomeru 3,5 % hmotnostních).

(c-3): Za použití 1,1 molu formaldehydu na mol melaminu se reakce prováděla ve vodě při pH 8 a teplotě 70 °C po dobu nepostačující ke vzniku bílého zákalu, aby se připravil melamin-formaldehydový předpolymer, který je rozpustný ve vodě. Pak se tento reakční systém za stálého míchání upravil na pH 6,5 a v míchání se pokračovalo, aby vznikla melaminová pryskyřice ve formě sraženiny. Tato sraženina se usušila na částicovitý surový melaminový polymer. Částice se promývaly po dobu 30 minut teplou vodou o teplotě 60 °C, načež se sfiltrovaly a zbytek se promýval acetonem a sušil při teplotě místnosti. Usušený polymer se dispergoval po dobu 2 hodin v dimethylsulfoxidu na koncentraci 0,5 % hmotnostních a pak se zfiltroval, aby se



odstranily rozpustné látky. Zbytek se promýval acetone
a sušil při teplotě místnosti na bílý prášek čištěné
melaminové pryskyřice (vzhledem k nerozpustnosti
a netavitelnosti nebylo možné stanovit jeho průměrný stupeň
kondenzace a průměrné číslo NH; obsah monomeru činil 0,05 %
hmotnostních).

(c-4): S tím rozdílem, že se na mol melaminu použilo
1,2 molu formaldehydu, se opakoval výše uvedený postup dle
(c-3), přičemž byl získán částicovitý surový melaminový
polymer. Částice se promývaly po dobu 30 minut teplou vodou
o teplotě 60 °C, načež se zfiltrovaly. Zbytek se promýval
acetone a pak sušil při teplotě místnosti na bílý prášek
čištěného melaminového polymeru (vzhledem k nerozpustnosti
a netavitelnosti nebylo možné stanovit jeho průměrný stupeň
kondenzace a průměrné číslo NH; obsah monomeru činil 0,03 %
hmotnostních).

(c-5): S tím rozdílem, že se na mol melaminu použily
2,0 moly formaldehydu, se opakoval výše uvedený postup dle
(c-4), přičemž tímto způsobem byl získán bílý prášek čištěné
melaminové pryskyřice (vzhledem k nerozpustnosti
a netavitelnosti nebylo možné stanovit jeho průměrný stupeň
kondenzace a průměrné číslo NH; obsah monomeru činil 0,01 %
hmotnostních).

(c-6): melamin

(c-7): nylon 6

(c-8): nylon 6-66-610

4. Antioxidant

(d-1): pentaerythritol-tetrakis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)propionát

5. Jiné stabilizátory

(e-1): ethylenmočovina

(e-2): melamin

(e-3): hydantoin

(e-4): nylon 12

(e-5): kyanoguanidin

(e-6): 5,5-dimethylhydantoin

Pokud se týče dále uvedených příkladů podle předmětného vynálezu a srovnávacích příkladů byly výše emisí formaldehydu z roztaveného polymeru, výše emisí formaldehydu z tvarovaného předmětu za suchých a vlhkých podmínek, tvarovatelnost, pach v prostředí tvarování, pach z tvarovaného předmětu a kvalita stárnutí teplem hodnoceny následujícími metodami.

Výše tvorby formaldehydu z roztaveného polymeru

Ekvivalent 5 gramů pelet se přesně odvážil a udržoval se v kovové nádobě při teplotě 200 °C po dobu 5 minut. Pak se vnitřní atmosféra v nádobě nechala absorbovat do destilované vody. Obsah formaldehydu ve výsledném vodném



roztoku se stanovil podle JIS K0102, 29 (pod záhlavím Formaldehyd) a vypočítala se tvorba plynného formaldehydu z pelet (ppm).

Výše emisí formaldehydu z tvarovaného předmětu v suchém prostředí

Každý vzorek polymeru, tvořený 10 zkušebními tělísky (2 mm x 2 mm x 50 mm; celková plocha povrchu asi 40 cm²), se umístil do uzavřené nádoby (objem 20 mililitrů) a zahříval se v termostatu při teplotě 80 po dobu 24 hodin. Po ochlazení na vzduchu na teplotu místnosti se do nádoby vstříklo 5 mililitrů destilované vody pomocí injekční stříkačky. Obsah formaldehydu v tomto vodném roztoku se stanovil podle JIS K0102, 29 (pod záhlavím Formaldehyd) a vypočítala se emise plynného formaldehydu (μg) na cm² povrchové plochy předmětu.

Výše emisí formaldehydu z tvarovaného předmětu ve vlhkém prostředí

Zkušební tělísko (100 mm x 40 mm x 2 mm; celková plocha povrchu 85,6 cm²) se zavěsila na zátku, nebo víčko, polyethylenové láhve (objem 1 litr), obsahující 50 mililitrů destilované vody. Láhev se zazátkovala, nebo uzavřela, a ponechala se stát v termostatu při teplotě 60 °C po dobu 3 hodiny a pak jednu hodinu při teplotě místnosti. Obsah formaldehydu v tomto vodném roztoku se stanovil podle JIS K0102, 29 (pod záhlavím Formaldehyd) a vypočítala se emise plynného formaldehydu (μg) na cm² povrchové plochy předmětu.

Tvarovatelnost (kvantitativní vyhodnocení úsad na formě)

a pach v prostředí tvarování

Z pelet každé zkušební kompozice polyacetalové pryskyřice se na vstřikovacím zařízení kontinuálně (po dobu 24 hodin) vyráběly tvarované předměty za následujících podmínek, přičemž pach formaldehydu okolo vstřikovacího zařízení během kontinuálního provozu a množství úsad na formě po 24 hodinách provozu se vyhodnocoval následujícím způsobem.

Podmínky tvarování

Vstřikovací zařízení: Toshiba IS30 EPN (výrobce Toshiba Machine Co., Ltd.)

Teplota válce: 200 °C

Vstřikovací tlak: 75 000 kPa

Doba vstřikování: 4 sekundy

Doba chlazení: 3 sekundy

Teplota formy: 30 °C

Vyhodnocení pachu formaldehydu okolo vstřikovacího zařízení během kontinuálního provozu

A: Prakticky žádný pach

B: Mírný pach formaldehydu

C: Středně silný pach formaldehydu, vyvolávající podráždění hrdla a očí

D: Silný pach formaldehydu, zabraňující přítomnosti

Vyhodnocení kovových úsad při kontinuálním tvarování

A. Mírné množství úsad

B: Malé množství úsad

C: Velké množství úsad; ještě ne tak velké, aby pokrylo celý povrch formy

D: Velké množství úsad, pokrývajících celý povrch formy

Pach formaldehydu z lisovaných předmětů

Pach formaldehydu se vyhodnocoval takto: Každý vzorek polymeru, tvořený 20 zkušebními tělísky (každé 2 mm x 2 mm x 50 mm; celková plocha povrchu asi 80 cm²) se umístil do uzavřené nádoby (objem 200 mililitrů) a zahříval se v termostatu při teplotě 40 ° C po dobu 1 hodiny. Nádobka se pak otevřela a pach se ihned vyhodnotil.

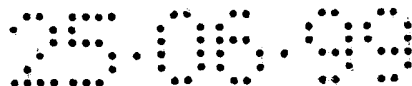
Navíc pro vyhodnocení pachu formaldehydu při vyšší teplotě se každý vzorek polymeru, tvořený 10 zkušebními tělísky (každé 2 mm x 2 mm x 50 mm; celková plocha povrchu asi 40 cm²) umístil do uzavřené nádoby (objem 20 mililitrů) a zahříval se v termostatu při teplotě 80 ° C po dobu 24 hodin. Nádobka se pak otevřela a pach se ihned vyhodnotil.

Pach formaldehydu se vyhodnocoval organolepticky podle následující stupnice s pěti stupni.

- A: Bez pachu
- B: Slabý pach
- C: Střední pach
- D: Intenzivní pach
- E: Prudký pach

Kvalita při tepelném stárnutí (výkvěty na výlisku)

Výlisek se nechal stát při teplotě 70 ° C a 80 % relativní vlhkosti po dobu tří dnů a pak přes noc při



teplotě 120 °C. Pak se povrch předmětu prohlédl prostým okem na stupeň výkvětu a vyhodnotil podle stupnice se čtyřmi body:

- A: Žádný výkvět
- B: Místní výkvěty
- C: Tenký výkvět po celém povrchu
- D. Bohatý výkvět po celém povrchu

Kvalita po tepelném stárnutí (vyhodnocení praskání povrchu vylisku)

Ploché tělísko vylisku (120 mm x 120 mm x 2 mm) se nechalo teplem stárnout v Geerově sušárně při teplotě 140 °C po dobu 30 dní a povrch zkušebního tělíska se zkoumal prostým okem na stupeň praskání a vyhodnocoval se pomocí stupnice se 3 body.

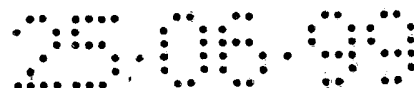
- A. Vůbec žádné praskání
- B. Místní praskání
- C. Praskání po celém povrchu

P ř í k l a d y 1 až 7
Srovnávací příklady 1 až 7

Polyacetalový polymer se smíchal s antioxidantem a glyoxyldiureidovou sloučeninou v poměrech, vyznačených v tabulce 1 a takto získané směsi byly potom extrudovány pomocí extrudéru se dvěma šneky na kompozici ve formě pelet. Z těchto pelet se na vstřikovacím zařízení vyráběla zkušební tělíska. Pelety a zkušební tělíska se vyhodnocovaly na emise formaldehydu z roztaveného polymeru, pach formaldehydu během kontinuálního tvarování, tvarovatelnost a kvalitu po tepelném stárnutí (výkvěty). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

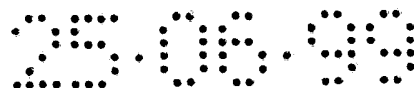
25.05.99

Pro srovnání byly podobně vyhodnocovány vzorky,
připravené bez přídavku glyoxyldiureidové sloučeniny
a s přidáním běžného stabilizátoru a bez tohoto přídavku.



T A B U L K A 1 (část 1)

	Vzorky						
	1	2	3	4	5	6	7
Polyacetalový polymer (dílů hmotnostních)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-2 100
Glyoxyldiureidová slouč. (dílů hmotnostních)	b-1 0,5	b-1 0,3	b-1 0,5	b-1 1,0	b-2 0,3	b-2 1,0	b-2 0,2
Antioxidant (dílů hmotnostních)	-	d-1 0,5	d-1 0,5	d-1 0,5	d-1 0,5	d-1 0,5	-
Jiné stabilizátory (dílů hmotnostních)	-	-	-	-	-	-	-
Tvorba formaldehydu. (tavenina, ppm)	17	14	10	6	12	4	2
Pach formaldehydu (kont. lisování)	A	A	A	A	A	A	A
Lisovatelnost (množství úsad)	A	A	A	-	A	A	A
Stárnutí teplem (stupeň výkvětů)	A	A	A	B	A	A	A



T A B U L K A 1 (část 2)

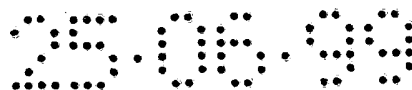
	Srovnávací vzorky						
	1	2	3	4	5	6	7
Polyacetalový polymer (dílů hmotnostních)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-2 100
Glyoxyldiureidová slouč (dílů hmotnostních)	-	-	-	-	-	-	-
Antioxidant (dílů hmotnostních)	d-1 0,5	d-1 0,5	d-1 0,5	d-1 0,5	d-1 0,5	-	-
Jiné stabilizátory (dílů hmotnostních)	-	e-1 0,3	e-2 0,3	e-2 1,0	e-3 0,5	e-6 0,5	-
Tvorba formaldehydu (tavenina, ppm)	343	82	68	70	98	425	45
Pach formaldehydu (kont. lisování)	D	C	C	C	C	D	C
Lisovatelnost (množství úsad)	D	D	D	D	D	D	B
Stárnutí teplem (stupeň výkvětů)	C	D	D	D	D	D	B

Z tabulky 1 je patrné, že z porovnání kompozic polymerů ve srovnávacích vzorcích a kompozic polymerů podle předmětného vynálezu lze vyvodit, že vzorky podle předmětného vynálezu mají velmi nízkou hladinu emisí formaldehydu a velmi malá množství úsad na formě a velmi malé výkvěty na lisovaných předmětech.

P ř í k l a d y 8 až 14
Srovnávací příklady 8 až 13

Polyacetalový polymer se smísil s antioxidantem a s glyoxyldiureidovou sloučeninou v poměrech, uvedených v tabulce 2, a směsi se podrobily extrudování taveniny na extrudéru se dvěma šneky, aby se připravily peletizované kompozice polymeru. Z těchto pelet se pomocí vstřikovacího zařízení zhotovila zkušební tělíska a hodnotila se výše emisí formaldehydu z každého zkušebního tělíska a pach formaldehydu ze zkušebního tělíska. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Pro srovnání se podobným způsobem hodnotily vzorky, které byly připravené bez přidání glyoxyldiureidové sloučeniny a s přidáním běžného stabilizátoru k polyacetalovému polymeru, nebo bez tohoto přidání.

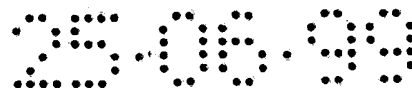


T A B U L K A 2 (část 1)

	Vzorky						
	8	9	10	11	12	13	14
Polyacetalový polymer (dílů hmotnostních)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-2 100
Glyoxyldiureidová slouč. (dílů hmotnostních)	b-1 0,5	b-1 0,3	b-1 0,5	b-1 1,0	b-2 0,3	b-2 1,0	b-2 0,1
Antioxidant (dílů hmotnostních)	-	d-1 0,5	d-1 0,5	d-1 0,5	d-1 0,5	d-1 0,5	-
Jiné stabilizátory (dílů hmotnostních)	-	-	-	-	-	-	-
Emise formaldehydu ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)							
suché prostředí	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2
vlhké prostředí	0,8	0,6	0,6	0,5	0,6	0,4	0,6
Pach formaldehydu (lisovaný předmět)							
80° C x 24 hod.	A	A	A	A	A	A	A
40° C x 1 h	A	A	A	-	A	A	A

T A B U L K A 2 (část 2)

	Srovnávací vzorky					
	8	9	10	11	12	13
Polyacetalový polymer (dílů hmotnostních)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-2 100
Glyoxyldiureidová slouč (dílů hmotnostních)	-	-	-	-	-	-
Antioxidant (dílů hmotnostních)	d-1 0,5	d-1 0,5	d-1 0,5	d-1 0,5	-	-
Jiné stabilizátory (dílů hmotnostních)	-	e-1 1,0	e-2 5,0	e-4 1,0	e-6 0,5	-
Emise formaldehydu ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)						
suché prostředí	18	2,8	2,1	5,0	5,8	2,3
vlhko prostředí	8,5	3,5	2,9	4,6	8,6	2,7
Pach formaldehydu (lisovaný předmět)						
80° C x 24 hod.	E	E	E	E	E	E
40° C x 1 h	E	D	C	D	D	C

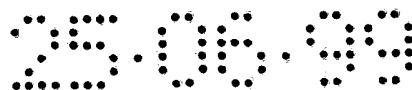


Z tabulky 2 je patrné, že předměty z polymeru v případě srovnávacích vzorků uvolňují velké množství formaldehydu a vyvolávají intenzivní pach při testu na pach. Naproti tomu předměty z polymeru odpovídající příkladům podle předmětného vynálezu uvolňují jen velmi malá množství formaldehydu a jsou v podstatě bez pachu.

P ř í k l a d y 15 až 25
Srovnávací příklady 14 až 18

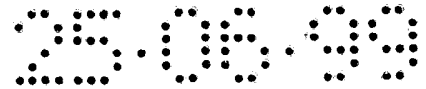
Sto hmotnostních dílů polyacetalového polymeru, 0,3 hmotnostního dílu antioxidantu [pentaerythritol-tetrakis-[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)propionát] a různá množství glyoxyldiureidové sloučeniny a bazické dusíkaté sloučeniny (melamin-formaldehydová pryskyřice, melamin, nebo polyamidový polymer) se smísily, jak uvedeno v tabulce 3, a získaná kompozice byla potom ve formě taveniny extrudována v extrudéru se dvěma šneky za účelem přípravy peletizované kompozice polymeru. Z těchto pelet se pomocí vstřikovacího zařízení vyrobila zkušební tělíska. Pelety a zkušební tělíska se hodnotily na výši emise formaldehydu z roztavené kompozice a z tvarovaného výrobku, dále na pach formaldehydu během kontinuálního tvarování a na kvalitu po tepelném stárnutí (praskání povrchu předmětu). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Pro srovnání se podobně hodnotily vzorky připravené bez přídavku glyoxyldiureidové sloučeniny a s přídavkem melamin-formaldehydové pryskyřice nebo bez tohoto přídavku.



T A B U L K A 3 (část 1)

	Vzorky							
	15	16	17	18	19	20	21	22
Polyacetalový polymer (dílů hmotnostních)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100
Glyoxyldiureidová slouč. (dílů hmotnostních)	b-1 0,3	b-1 0,3	b-1 0,5	b-1 0,5	b-1 0,5	b-1 1,0	b-2 0,3	b-2 1,0
Zásaditá N-sloučenina (dílů hmotnostních)	c-1 0,3	c-2 0,3	c-3 0,3	c-4 0,1	c-4 0,3	c-4 0,3	c-4 0,3	c-5 0,3
Jiné stabilizátory (dílů hmotnostních)	-	-	-	-	-	-	-	-
Emise formaldehydu Tavenina (ppm)	7	8	5	7	6	3	13	5
suché prostředí ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,5	0,4
vlhké prostředí ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,9	0,8
Pach formaldehydu (kont. lisování)	A	A	A	A	A	A	A	A
Stárnutí teplem (140° C/30 dnů)	A	A	A	B	A	A	A	A



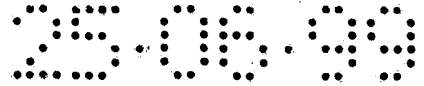
T A B U L K A 3 (část 2)

	Vzorky			Srovnávací vzorky				
	23	24	25	14	15	16	17	18
Polyacetalový polymer (dílů hmotnostních)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100
Glyoxyldiureidová slouč (dílů hmotnostních)	b-1 0,3	b-1 0,5	b-1 0,5	-	-	-	-	-
Zásaditá N-sloučenina (dílů hmotnostních)	c-6 0,1	c-7 0,3	c-8 0,3	-	c-2 0,3	c-4 0,3	-	c-4 0,3
Jiné stabilizátory (dílů hmotnostních)	-	-	-	-	-	-	e-5 0,5	e-6 0,5
Emise formaldehydu								
Tavenina (ppm)	9	13	10	265	61	77	130	145
suché prostředí ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0,4	0,4	0,2	19	2,8	3,1	3,1	2,4
vlhké prostředí ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0,3	0,6	0,5	20	2,9	3,4	3,6	7,2
Pach formaldehydu (kont. lisování)	A	A	A	D	B	B	C	C
Stárnutí teplem (140° C/30 dnů)	A	A	A	C	A	A	A	A

25.08.99

Jak je patrné z tabulky 3, ve srovnání s kompozicemi polymerů ze srovnávacích příkladů mají kompozice polymerů podle vynálezu minimální emise formaldehydu a vysokou kvalitu po stárnutí teplem.

Kompozice polyacetalových pryskyřic podle tohoto vynálezu jsou dobře inhibovány proti emisím formaldehydu, takže zajišťují výrazné zlepšení pracovního prostředí a tvarovatelnost. Dále tyto kompozice vykazují snížené emise formaldehydu z tvarovaných předmětů s tedy znamenají značné zlepšení životního prostředí.



JUDr. MILOŠ VŠETECŇKA
advokát
120 00 PRAHA 2, HÁJKOVA 2

P A T E N T O V É · N Á R O K Y

1. Kompozice polyacetalového polymeru, vyznačující se tím, že obsahuje polyacetalový polymer a glyoxyldiureidovou sloučeninu.

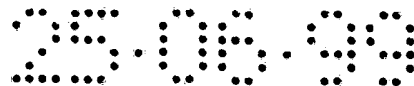
2. Kompozice polyacetalového polymeru podle nároku 1, vyznačující se tím, že glyoxyldiureidová sloučenina je glyoxyldiureid nebo jeho kovová sůl.

3. Kompozice polyacetalového polymeru podle nároku 1, vyznačující se tím, že glyoxyldiureidovou sloučeninou je sůl glyoxyldiureidu s alespoň jedním kovem zvoleným ze skupiny, tvořené alkalickými kovy, kovy alkalických zemin, kovy skupiny 1B, skupiny 2B, skupiny 3B, skupiny 4B a skupiny 8 periodické tabulky prvků.

4. Kompozice polyacetalového polymeru podle nároku 1, vyznačující se tím, že glyoxyldiureidovou sloučeninou je dihydroxyallantoinát hlinitý.

5. Kompozice polyacetalového polymeru podle nároku 1, vyznačující se tím, že obsahuje glyoxyldiureidovou sloučeninu v poměru 0,01 až 10 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních polyacetalové pryskyřice.

6. Kompozice polyacetalového polymeru podle nároku 1, vyznačující se tím, že dále obsahuje bazickou dusíkatou sloučeninu v poměru od 0,01 do 10 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních polyacetalového polymeru.



7. Kompozice polyacetalového polymeru podle nároku 6, vyznačující se tím, že bazickou dusíkatou sloučeninou je melamin, polymer melaminu, polymer polyakrylamidu, nebo polyamidu.

8. Kompozice polyacetalového polymeru podle nároku 6, vyznačující se tím, že obsahuje 0,03 až 5 dílů hmotnostních glyoxyldiureidové sloučeniny a 0,03 až 5 dílů hmotnostních bazické dusíkaté sloučeniny na 100 dílů hmotnostních polyacetalové pryskyřice.

9. Kompozice polyacetalového polymeru podle nároku 1, vyznačující se tím, že dále obsahuje antioxidant.

10. Kompozice polyacetalového polymeru podle nároku 9, vyznačující se tím, že hmotnostní poměr uvedené glyoxyldiureidové sloučeniny a antioxidantu je 0,5 až 10.

11. Kompozice polyacetalového polymeru podle nároku 1, vyznačující se tím, že obsahuje alespoň jednu glyoxyldiureidovou sloučeninu zvolenou ze skupiny tvořené glyoxyldiureidem, derivátem glyoxyldiureidu a jejich kovovou solí, a alespoň jednu složku, zvolenou ze skupiny tvořené antioxidantem a bazickou dusíkatou sloučeninou, přičemž bazickou dusíkatou sloučeninou je alespoň jedna látka, zvolená ze skupiny tvořené melaminem, melaminovou pryskyřicí, polyakrylamidem a polyamidem, a kdy uvedená kompozice polymeru obsahuje 0,05 až 2,5 dílu hmotnostního glyoxyldiureidové sloučeniny, 0,05 až 2,5 dílů hmotnostního antioxidantu, a 0,05 až 2,5 dílu hmotnostního bazické dusíkaté sloučeniny, vždy vztaženo na 100 dílů hmotnostních polyacetalového polymeru.



12. Kompozice polyacetalového polymeru podle nároku 11, vyznačující se tím, že kovovou solí glyoxyldiureidu nebo jeho derivátu je sůl dvojmocného až čtyřmocného kovu.

13. Kompozice polyacetalového polymeru podle nároku 11, vyznačující se tím, že glyoxyldiureidem nebo jeho derivátem je alespoň jedna látka zvolená ze skupiny tvořené glyoxyldiureidem, glyoxyldiureidem substituovaným alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, glyoxyldiureidem substituovaným arylovou skupinou a reakčním produktem glyoxyldiureidu se sloučeninou obsahující aminoskupinu nebo iminoskupinu.

14. Způsob výroby kompozice polyacetalového polymeru, vyznačující se tím, že zahrnuje smíchání polyacetalového polymeru s glyoxyldiureidovou sloučeninou.

15. Způsob výroby kompozice polyacetalového polymeru podle nároku 14, vyznačující se tím, že se dále přidá alespoň jedna složka zvolená ze skupiny tvořené bazickou dusíkatou sloučeninou a antioxidantem.

16. Tvarovaný předmět, vyformovaný z (a) kompozice polyacetalového polymeru, obsahující polyacetalový polymer a glyoxyldiureidovou sloučeninu, nebo (b) kompozice polyacetalového polymeru obsahující polyacetalový polymer, glyoxyldiureidovou sloučeninu a bazickou dusíkatou sloučeninu, ze kterého emise formaldehydu při stání po 24 hodinách v uzavřeném prostoru při teplotě 80 °C nejsou vyšší než 1,5 μg na cm^2 povrchové plochy předmětu.

17. Tvarovaný předmět z polyacetalového polymeru podle nároku 16. vyznačující se tím, že emise formaldehydu z něj

25.06.99

po stání 3 hodiny v uzavřeném prostoru, nasyceném vlhkostí, při teplotě 60 °C nejsou vyšší než 2,5 µg na cm² povrchové plochy předmětu.

18. Tvarovaný předmět z polyacetalového polymeru podle nároku 16, vyznačující se tím, že je alespoň jedním dílem, zvoleným ze skupiny tvořené součástkami motorových vozidel, elektrickými nebo elektronickými součástkami, architektonickými prvky nebo součástmi potrubí, součástkami pro domácnost a kosmetiku a součástkami lékařských přístrojů.

Zastupuje :

Dr. Miloš Všetečka