



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **324368**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C08G 63/48 (2006.01)

C08G 63/68 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

C08F 8/06 (2006.01)

C07F 15/02 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20031820	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr
(22)	Inng.dag	2003.04.23	(85)	Videreføringsdag
(24)	Løpedag	2003.04.23	(30)	Prioritet
(41)	Alm.tilgj	2004.10.25		
(45)	Meddelt	2007.10.01		

(73)	Innehaver	NorMors AS, Almestad, 6082 Gursken
(72)	Oppfinner	Ferdinand Männle, Fjordveien 13, 0139 OSLO Jest Beylich, Treschowgate 17B, 0470 OSLO Nicolas Lecerf, Dalsveien 66 B, 0775 Oslo Kjell Olafsen, Frysjaeveien 5, 0883 Oslo
(74)	Fullmektig	Curo AS, Industriveien 53, 7080 HEIMDAL

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for fremstilling av tilsetningsmiddel til termoplaster og slik fremstilt tilsetningsmiddel samt termoplast inneholdende slikt tilsetningsmiddel.
(56)	Anførte publikasjoner	US-A-2001/0003797, US-A-3 865767, US-A-5 135 966, US-A-5 212 219, US-A-5 434 277
(57)	Sammendrag	

Fremgangsmåte for å fremstille et tilsetningsmiddel til termoplaster som gir kontrollert nedbrytning av slike termoplaster, samtidig som de lar seg fremstille med svært lys farge. Termoplastene kan likevel bearbeides med metoder som filmblåsing, ekstrudering og sprøytetøping. Ved fremgangsmåten lar man et jern(III)salt reagere med en C₈-C₂₄ fettsyre eller et C₈-C₂₄ fettsyrederivat, under dannelse av en fettløselig jern(III)-forbindelse, i en prosess i hvor det ved hjelp av et egnet oksidasjonsmiddel sikres at alt jernet i sluttproduktet holdes på treverdig form. Oppfinnelsen angår videre selve tilsetningsmiddelet, samt en fremgangsmåte for å fremstille modifiserte termoplaster med dette, samt således fremstilte termoplaster.

Foreliggende oppfinnelse angår i henhold til et første aspekt en fremgangsmåte for å lage tilsetningsstoffer til termoplaster som gir kontrollert nedbrytbare materialer med svært lys farge. Oppfinnelsen angår i henhold til et annet aspekt tilsetningsstoffer fremstilt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsens første aspekt. Videre angår oppfinnelsen i henhold til et tredje aspekt

5 termoplaster inneholdende et tilsetningsmiddel i henhold til oppfinnelsens andre aspekt.

Bakgrunn

Plastprodukter så som plastposer eller plastemballasje lages som regel av termoplaster. Etter engangsbruk havner slike plastprodukter ofte i naturen eller omverden for øvrig. Ved sine høye overflate/ volum-forhold og ofte påfallende farge utgjør disse plastprodukter en synlig og uønsket

10 miljøforurensing. Samtidig er slike plastprodukter ofte svært motstandsdyktige mot nedbrytning slik at de kan bli liggende i f. eks. skogsområder i flere år. Det er derfor et mål å kunne fremstille plastprodukter så som plastposer eller annen plastemballasje som er stabil under anvendelsesperioden, men nedbrytes kort tid etter at de er kastet.

Kommersielt tilgjengelige og biologisk nedbrytbare termoplaster baseres ofte på hydrolyserbare

15 polymerer så som maisstivelsebaserte polymerer eller laktidbaserte polymerer. Degraderbare laktidpolymerer bl.a. beskrevet i 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

20 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 tilsetningsstoffer til kommersielle termoplaster som polypropylen eller

25 polyetylen. Tilsatsene tilsettes den kommersielle termoplasten som regel i form av konsentrerte formuleringer av et eller flere tilsetningsstoffer 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.

På den ene siden 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). Masterbatchen med slikt hydrolyserbart materiale komponeres 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

35 *Plastics Inc.*, USA) og Mater-Bi AF05H (Novamont, USA). Fordelen med denne metoden er at nedbrytningen skjer uavhengig av lys og at materiale 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.

- 5 På den annen side kan kommersielle termoplaster tilsettes masterbatcher med et eller flere tilsetningsstoffer som under innvirkning av lys og / eller varme katalyserer en oksidativ nedbrytning av termoplastene. I motsetning til masterbatcher med hydrolyserbart materiale løser slike tilsetningsstoffer seg som regel godt i kommersielle termoplaster. Dermed viser de modifiserte termoplastene materialegenskaper som tilsvarer egenskapene i de umodifiserte termoplastene. Utfordringen med denne metoden er å finne et tilsetningsstoffsysteem som er kompatibel med bearbeidingsprosessen av termoplastmaterialet (filmblåsing, ekstrudering, sprøytestøping). En eventuell degradering under bearbeidingsprosessen må utelukkes eller begrenses, slik at produktet innfrir 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 tilsetningsstoffet eller blandingen av tilsetningsstoffene 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 tilsetningsstoffer som fører til akselerert nedbrytning av termoplaster er metallsalter eller 20 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 25 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.

Utfordringen med kontrollert nedbrytbare termoplaster basert på jernforbindelser så som jernstearat er at fargen av jernstearatet dominerer fargen av den kontrollert nedbrytbare termoplasten. Det må derfor være et mål å kunne fremstille en type jernstearat, som er så lys at fargen av den kontrollert nedbrytbare termoplasten ikke eller i liten grad er forskjellig fra den tilsvarende umodifiserte termoplasten. Kjente jernforbindelser så som kommersielt tilgjengelig jernstearat, gir den modifiserte termoplasten en gulbrun eller mørkbrun farge. Den modifiserte termoplasten kan derfor ikke brukes til anvendelser, hvor hvite eller ikke fargete produkter er ønsket. I tillegg er en gulbrun eller mørkbrun termoplast et lite egnet utgangspunkt hvis definerte fargetoner i termoplasten skal oppnås ved tilsetning av fargestoffer eller pigmenter.

En annen utfordring er å fremstille tilsetningsstoffer som er basert på en lys type jernstearat og som er kompatibel med bearbeidingsprosessen av det kontrollert nedbrytbar termoplastmateriale ved f.eks. filmblåsing, ekstrudering eller sprøytetøping. Her er det behov for å supplere jernstearatet med en egnet antioksidant som moderator.

En tredje utfordring er at produkter som lages av jernstearatholdig kontrollert nedbrytbar termoplastmateriale beholder egenskapene sine innenfor et lagrings og / eller anvendelsestidsrom, mens nedbrytningen forløper raskt nok etter at produktet er kastet.

Formål

Det er et formål med foreliggende oppfinnelse å komme frem til en fremstillingsprosess for tilsetningsstoffer til termoplaster som gir modifiserte termoplaster med svært lys farge og kontrollert nedbrytbarhet.

Det er videre et formål å tilveiebringe kommersielle termoplaster og produkter av termoplaster ved bruk av slike tilsetningsstoffer i kombinasjon med egnete antioksidanter, slik at de således modifiserte termoplaster får svært lys farge, beholder tilstrekkelig bearbeidingsmulighet i vanlige plastbearbeidingsprosesser, samt at slike produkter vil ha lys farge og kontrollerbar nedbrytbarhet.

Oppfinnelsen

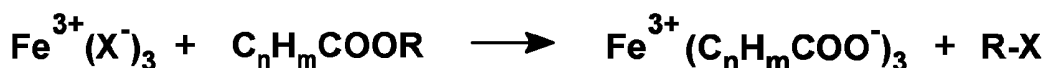
Oppfinnelsen består i henhold til et første aspekt av en fremstillingsprosess for tilsetningsstoffer til termoplaster som gir modifiserte termoplaster med svært lys farge og med kontrollert nedbrytbarhet og hvor fremstillingsprosessen er kjennetegnet ved de trekk som fremgår av den karakteriserende del av patentkrav 1.

I henhold til et annet aspekt omfatter oppfinnelsen et tilsetningsmiddel for regulering av nedbrytningstiden i produkter som termoplaster, olje og lignende som angitt i patentkrav 9.

Endelig angår foreliggende oppfinnelse i henhold til et tredje aspekt, som angitt i patentkrav 11, termoplast som inneholder et tilsetningsmiddel i henhold til oppfinnelsens andre aspekt. .

Foretrukne utførelsesformer av oppfinnelsen fremgår av de uselvstendige patentkrav.

- I henhold til et første aspekt angår oppfinnelsen en fremgangsmåte for fremstilling av
- 5 tilsetningsstoffer til termoplaster som gir modifiserte termoplaster med svært lys farge og med kontrollert nedbrytbarhet. I sine vesentlige trekk består prosessen av en kjemisk omsetning av som regel lite fettløselig jern(III)forbindelse med en fettløselig karboksylsyre eller karboksylsyrederivat, noe som gir en fettløselig jern(III)forbindelse som produkt. Omsetningen kan beskrives med følgende reaksjonsligning I.:



- 10 hvor X er et hvilket som helst egnet anion som Cl^- , CH_3COO^- , NO_3^- , R er en gruppe valgt blant alkyl og H og hvor R-X kan fjernes fra reaksjonsblandingen ved destillasjon.

- En foretrukket fettsyre for anvendelse ved fremgangsmåtene ifølge oppfinnelsens første aspekt, er stearinsyre, og prosessen er i stor grad eksemplifisert ved stearinsyre. Blant jernsaltene nevnt ovenfor er jern(III)klorid en foretrukket variant. Prosessen gjennomføres for eksempel ved å
- 15 tilsette langsomt en vannbasert jern(III)kloridløsning til smeltet stearinsyre. Kontinuerlig tilførsel av luft og porsjonsvis tilsettelse av små mengder av en 2-5% hydrogenperoksidløsning i vann sørger for at oksidasjonstrinnet (III) av jern(III)ionene opprettholdes. Dette er avgjørende for fargen av jernstearatproduktet. Jo mer jern(II)forbindelser som finnes i jernstearatproduktet, desto mørkere blir fargen. Etter omsetningen helles jernstearatproduktet i et overskudd av 1-3%
- 20 hydrogenperoksidløsning i vann. 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. Jernstearatproduktet dispergeres så i 0,5-1% hydrogenperoksidløsning i vann 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 eller på annen egnet
- 25 måte ved 25-50°C.

- Oppfinnelsens andre aspekt utgjøres av det tilsetningsmiddel man fremstiller gjennom fremgangsmåten eksemplifisert ovenfor, ifølge oppfinnelsens første aspekt. Dette gjelder også blandinger og formuleringer som inneholder tilsetningsmiddelet som f.eks. masterbatcher. Slike masterbatcher kan forenkle prosessen med å innblande tilsetningsmiddelet i termoplaster, olje og
- 30 lignende. Slike masterbatcher kan også inneholder stoffer som vekselvirker med

tilsetningsmiddelet og dermed kan ta innflytelse på nedbrytningstiden av termoplaster, olje og lignende som masterbatchene blandes inn i.

- . Allerede i konsentrasjoner på 0,1% tilsetningsmiddel i form av et jernstearatprodukt kan det oppnås hurtig nedbrytbare termoplaster.. Konsentrasjoner av tilsetningsmiddelet lavere enn ca. 0,03 vekt-% er imidlertid ikke funnet å gi ønsket effekt på nedbrytningsegenskapene. Ved bruk av jernstearat som tilsetningsmiddel i henhold til oppfinnelsens andre aspekt, er det ved en konsentrasjon på 0,5 vekt-% løsning i poly(1-deken), gjennom gjentatte forsøk vist at løsningen har et Gardner Color Number iht. ASTM 1544, som er lik 4 eller lavere enn 4. I praksis betyr dette at tilsetningsmiddelet innen de aktuelle konsentrasjonsgrenser ikke gir noen observerbar farging av sluttproduktet, selv når dette er et helt lyst produkt av en egnet termoplast, for eksempel en ufarget plastpose.

- Nedbrytningsprosessene 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. For å sikre en tilstrekkelig stabilitet av termoplasten under bearbeidingen (filmblåsing, ekstrudering, sprøytestøping) må tilsetningsmiddelet kombineres med en egnet antioksidant eller en egnet antioksidantblanding. En eventuell degradering under bearbeidingsprosessen må utelukkes eller begrenses, slik at produkter som er laget av de omtalte modifiserte termoplaster innfrir de ønskede materialeegenskapene. Egnete antioksidanter er først og fremst såkalte prosessstabilisatorer så som fosfitter, thiosynergister, C-H-acide radikalfangere og fenolbaserte antioksidanter eller kombinasjoner av dem. I tillegg kan radikalfangere basert på såkalte hindrede aminer (hindered amine stabilizers = HAS) og UV-absorbere brukes for å justere lagringsstabilitet og / eller nedbrytningshastighet. Også radikaldannende stoffer så som fotoinitiatorer, peroksider aromatisk substituerte hydrokarboner kan brukes for å justere nedbrytningshastigheten. Utover det kan fargestoffer og pigmenter brukes aktivt for å justere nedbrytningshastigheten.

- Vekselvirkningen mellom tilsetningsmiddelet ifølge oppfinnelsens andre aspekt og de ovennevnte tilsetningsstoffer i polymerprodukter kan deles inn i tre faser: 1) bearbeiding av plastproduktet (bl.a. filmblåsing, ekstrudering, sprøytestøping), 2) lagring / bruk av plastproduktet og 3) kontrollert nedbrytning av plastproduktet. Forskjellige typer tilsetningsstoffer som vekselvirker med et tilsetningsmiddel i form av en fettløselig jern(III)forbindelse i de ulike faser, er vist i tabell 1.

Tabell 1

Bearbeiding av plastproduktet	Lagring / bruk av plastproduktet	Kontrollert nedbrytning av plastproduktet
<i>Antioksidanter og prosessstabilisatorer:</i> fosfitter, thiosynergister, hindrede fenoler, hydrokinonforbindelser, C-H-acide radikalfangere, hydroksylaminer	<i>Langtidsstabilisatorer:</i> hindrede fenoler, HAS, UV-absorbere	<i>Tisetningsstoffer som tar innflytelse på nedbrytnings-hastigheten:</i> hindrede fenoler, HAS, UV-absorbere, aminer, peroksider, peroksiddannende stoffer, fotoiniatorer, fargestoffer, pigmenter

De fleste tisetningsstoffene betegnes også som stabilisatorer eller polymeradditiver. Egnete eksempler på de forskjellige typer tilsetningsstoffer som vekselvirker med **det** fettløselige jern(III)

5 tilsetningsmiddel, er gitt i det følgende.

Fosfitter:

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]

10 *Thiosynergister:*

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

Hindrede fenoler:

tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroksyfenyl)propionyl)pentaerytrit [6683-19-8]
1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroksyfenyl)methyl-2,4,6-trimetylbenzen [1709-70-2]
15 6,6'-di-tert-butyl-2,2'-thiodi-p-kresol [90-66-4]

Hydrokinonforbindelser:

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

C-H acide radikalfangere:

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

20 *Hyroksylaminer:*

distearylhydroksylamin [143925-92-2]

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-propandiyl]-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]

	Bis(2,2,6,6,-tetrametyl-4-piperidyl)sebacat	[52829-07-9]
	<i>UV-absorbere:</i>	
	2-hydroxy-4-(octyloxy)-benzofenon	[1843-05-6]
	2-benzotriazol-2-yl-4,6-di-tert-butylfenol	[3846-71-7]
5	<i>Aminer:</i>	
	stearylamin	[124-30-1]
	dodecylamin	[124-22-1]
	<i>Peroksider:</i>	
	dicumylperoksid	[80-43-3]
10	didecanoylperoksid	[762-12-9]
	<i>Peroksiddannende stoffer:</i>	
	3,4-dimetyl-3,4-difenylheksan	[10192-93-5]
	dietylglykoldietyleter	[112-36-7]
	<i>Fotoinitiatorer:</i>	
15	2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morfolinofenyl)-butanone-1	[119313-12-1]
	Bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)-fenylfosfinoksid	[162881-26-7]
	<i>Fargestoffer:</i>	
	rhodamine B base	[509-34-2]
	<i>Pigmenter:</i>	
20	pigment red 3	[2425-85-6]

- Oppfinnelsens tredje aspekt består av de termoplaster som inneholder tilsetningsmiddelet i henhold til oppfinnelsens andre aspekt. . Slike termoplaster kan benyttes for å skreddersy plastprodukter med kontrollert nedbrytbarhet, for bruk til for eksempel kontrollert nedbrytbar emballasje så som
- 25 plastposer, kockstrudert matvareemballasje eller søppelposer. I tillegg kan det lages nedbrytbare produkter som er tenkt til engangsbruk, så som engangssprøyter eller engangsbestikk. Utover det kan de ovennevnte kontrollert nedbrytbare termoplaster brukes for å lage produkter hvor kontrollert nedbrytning i løpet av produktets anvendelse er vesentlig. Eksempler er landbruksfolier for å hindre gressvekst i en periode eller film / termoplastbelegg som skal beskytte et
- 30 underliggende sjikt i en begrenset periode. Flytende blandinger av det jernholdige tilsetningsstoffet kan finne en anvendelse i nedbrytning av oljesøl under innvirkning av luft og sollys. I den sammenhengen er jernholdige tilsetningsstoffer produsert iht. reaksjonsligning I. med $n \leq 8$ og løst i peroksiddannende vann- og fettløslige løsningsmidler som mono- eller polyglykoletere, spesielt interessant.
- 35 Den vesentlige forskjellen mellom foreliggende oppfinnelsen og metodene og produktene tidligere beskrevet, er beskrevet i det følgende. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gir et tilsetningsmiddel med betydelig lysere farge enn de kjente jernstearatprodukter. Innblandet i kommersielle termoplaster er tilsetningsmiddelet ifølge foreliggende oppfinnelse svært aktiv som

nedbrytningskatalysator. Allerede i konsentrasjoner på 0.1% kan det oppnås hurtig nedbrytbare termoplaster. Nedbrytning under termoplastbearbeidingen og en justering av lagringstid eller nedbrytningstid oppnås ved bruk av egnete mengder av egnete antioksidanter og andre hjelpestoffer. Nøyaktig tilpasning av konsentrasjonen av antioksidanter, eventuelle andre

5 tilsetningsstoffer samt av tilsetningsmiddelet ifølge oppfinnelsen, gjør det mulig å lage kontrollert nedbrytbare termoplastprodukter med skreddersydd lagringstid og nedbrytningstid, spesielt hvis nedbrytningen foregår i tilstedeværelse av lys.

Så langt oppfinnerne kjenner til, finnes det ikke noen tidligere publikasjoner som omtaler jernstearatprodukter eller andre fettløselige produkter av jern og fettsyrer med høy aktivitet som

10 nedbrytningskatalysatorer i termoplaster og samtidig med svært lys farge. Oppfinnerne kjenner heller ikke til publikasjoner hvor et nøyaktig justert samspill mellom en fettløselig jern(III) forbindelse og antioksidanter samtidig sørger for skreddersydd bearbeidingstid, lagringstid og nedbrytningstid.

Foretrukne utførelsesformer

Oksidasjonsmiddelet som benyttes ved framgangsmåten ifølge det første aspekt av oppfinnelsen,

15 kan variere, men hydrogenperoksid er funnet å være et meget velegnet oksidasjonsmiddel. Oksidasjonsmiddelet kan benyttes innen vide konsentrasjonsgrenser, avhengig av bruksområde, produkt, bruk av andre tilsetningsstoffer og ønskede sluttegenskaper. Lavere konsentrasjoner enn ca. 0,1 % vandig løsning er som regel uønsket lav virkning, mens konsentrasjoner større enn 5 % som regel gir uønsket forbruk av oksidasjonsmiddelet og innebærer faren av kraftige og

20 ukontrollerbare reaksjonsforløp.

Andre foretrukne oksidasjonsmidler er organiske peroksider og hydroperoksider samt oksygenanriket luft.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsens første aspekt, er det foretrukket å tilsette et visst støkiometrisk overskudd av den organiske fettsyre eller derivat av fettsyre i forhold til

25 jern(III)saltet, for eksempel et overskudd på 20%. Derved hindres eller begrenses utfelling av mørke jernoksidforbindelser som ville ha en uønsket effekt på det jernholdige tilsetningsmiddelets farge. Det er videre foretrukket at den fettløselige jern(III) forbindelse (produktet) vaskes med en vandig løsning av hydrogenperoksid for å fjerne eventuelle rester av ikke reagert jern(III) salt, og at produktet deretter dispergeres i en fortynnet løsning av hydrogenperoksid ved 35-55 °C, vaskes

30 med rent vann og til slutt tørkes i varmluftsovn.

Eksempler

1. Syntese av fettløselig jernholdig tilsetningsstoff

5 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)kloridheksahydrat løses i 600 ml vann for å

10 oppnå 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 minutt av en 3% vandig hydrogenperoksidløsning fra den andre

15 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 5 ml per minutt av en 3% vandig hydrogenperoksidløsning inntil den tydelige gule fargen av vandig jern(III)kloridløsning ikke er observerbar. Deretter helles jernstearatproduktet gjennom bunnventilen i 10 liter

20 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. 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

25 varmluftsovn 50°C.

2. Gardner Color Number (ASTM 1544)

Det ble laget 0.5% løsninger i poly(1-deken) av forskjellige fettløslige jernprodukter. Gardner Color Number av alle løsninger ble bestemt iht. ASTM 1544. Resultatene vises i tabell 2:

Tabell 2

Fettløslig jernprodukt	Gardner Color Number
Fettløslig jernprodukt som laget i 1.	4
Jern(II)stearat fra ABCR (Karlsruhe, Tyskland)	12
Jern(II)stearat fra OM-Group (Ohio, USA)	18

3. Fremstilling av masterbatch: ekstrudering av fettløslig jernprodukt fra 1. og eten-/okten-kopolymer (LLDPE)

5 10% fettløslig jernprodukt fra 1. blandes med 90% LLDPE av typen 0230 (eten-/okten-kopolymer; Exxon) i en dobbelskrueekstruder (Clextral) ved 130°C og en oppholdstid på 60-70 sekunder. Den slik fremstilte masterbatchen har en jevn, lysbrun farge og viser ikke tegn av nedbrytning.

10 På samme måte ble det laget masterbatch av kommersielle polymertilsetningsstoffer og LLDPE. Tabell 3 viser en oversikt over de fremstilte masterbatchene:

Tabell 3: Fremstilte masterbatcher

Navn	Basispolymer	Tilsatt polymeradditiv
Masterbatch A	LLDPE 0230	2% Irgafos XP 60
Masterbatch B	LLDPE 0230	2% Irganox HP 2215
Masterbatch C	LLDPE 0230	2% Irganox B220
Masterbatch D	LLDPE 0230	10% fettløselig jernprodukt som laget i 1
Masterbatch E	LLDPE 0230	20% fettløselig jernprodukt som laget i 1
Masterbatch F	LLDPE 0230	uten tilsetningsstoff

Irgafos XP 60 er et produkt fra Ciba Specialty Chemicals (Basel, Sveits) og består av 33% arylbenzofuranonstabilisator [181314-48-7] og 67% fosfittstabilisator [26741-53-7].

15 Irganox HP 2215 er et produkt fra Ciba Specialty Chemicals (Basel, Sveits) og består av 57% fosfittstabilisator [31570-04-4], 28% hindred fenolstabilisator [6683-19-8] og 15% arylbenzofuranonstabilisator [181314-48-7].

Irganox B220 er et produkt fra Ciba Specialty Chemicals (Basel, Sveits) og består av 75% fosfittstabilisator [31570-04-4] og 25% hindred fenolstabilisator [6683-19-8]

4. Fremstilling av forskjellige polymerkvaliteter

Forskjellige polymerkvaliteter ble fremstilt ved ekstrudering av polypropylen-homopolymerkvalitetene HG430MO og HC115MO (Borealis, Stathelle) og masterbatchene i tabell 3. De fremstilte polymerkvaliteter (komponents) er vist i tabell 4:

Tabell 4: Fremstilte polymerkvaliteter

Komponent nr.	Polypropylen-homopolymerkvalitet	Masterbatch(er) (s. tabell 3)
10	HG430MO	4.0% C + 5.0% F
11	HG430MO	4.0% C + 5.0% D
20	HC115MO	2.5% A + 2.5% F
21	HC115MO	2.5% A + 2.5% E
22	HC115MO	2.5% A + 0.5% E
30	HC115MO	2.5% B + 2.5% F
31	HC115MO	2.5% B + 2.5% E
32	HC115MO	7.5% B + 0.5% E
33	HC115MO	7.5% B + 1.5% E
34	HC115MO	7.5% B + 2.5% E

10

5. Fremstilling av prøvestaver til strekktesting

Basert på de forskjellige komponents i tabell 4 ble det laget prøvestaver i henhold til ASTM D3641. Prøvestavene ble senere brukt til strekkprøving.

6. Fremstilling av filmprøver

Basert på noen komponents i tabell 4 ble det presset filmprøver ved varmpressing. Filmprøvene hadde en tykkelse på 20 – 40 µm.

Karakterisering og testing:*a) Akselerert aldring av strekkprøver og folier*

- 5 Prøvestaver laget som under "Eksempler 5." og folie laget som under "Eksempler 6." ble utsatt for akselerert aldring iht. ISO 4892-3. 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.

b) Strekktesting iht. ASTM D638 av prøvestaver før og etter UVCON-eksponering

- 10 Prøvestaver laget som under "Eksempler 5." og delvis utsatt for akselerert aldring som beskrevet under "Karakterisering og testing a)" ble strekktestet iht. ASTM D638. Resultatene fra strekktestingen beskrives ved E-modul [MPa], maksimal strekkstyrke [MPa] og bruddforlengelse [%]. Tabell 5 og tabell 6 viser resultatene fra strekktestingen.

Tabell 5: Resultater fra strekktesting

Kompound nr:	Akselerert aldring [timer]	E-modul [Mpa]	Maksimal strekkstyrke [Mpa]	Bruddforlengelse [%]
Kompound 11:	0	1347 ± 49	31,9 ± 0,3	472 ± 94
Kompound 11:	48	1275 ± 80	30,0 ± 0,5	18 ± 5
Kompound 10:	0	1345 ± 216	33,1 ± 0,5	393 ± 185
Kompound 10:	48	1372 ± 116	33,2 ± 0,6	337 ± 134
Kompound 31	0	1364 ± 162	32 ± 1	275 ± 51
Kompound 31	48	1533 ± 54	28 ± 1	11 ± 8

Tabell 6: Resultater fra strekktesting

Kompound nr:	Akselerert aldring [timer]	E-modul [Mpa]	Maksimal strekkstyrke [Mpa]	Brudd-forlengelse [%]
Kompound 20:	0	1599 ± 52	35,1 ± 0,4	186 ± 51
Kompound 20:	75	1382 ± 53	36,0 ± 0,4	63 ± 8
Kompound 21	0	1353 ± 20	32,2± 0,3	409 ± 101
Kompound 21	26	1371 ± 59	29,8 ± 0,6	12 ± 1
Kompound 21	75	1222 ± 56	28,2 ± 0,6	7 ± 1
Kompound 22	0	1432 ± 51	34,0± 0,1	143 ± 14
Kompound 22	26	1314 ± 71	31,0 ± 3,0	6 ± 6
Kompound 22	273	1293 ± 69	26,8 ± 1,1	6 ± 1
Kompound 30:	0	1624 ± 124	35,1 ± 0,4	107 ± 60
Kompound 30:	75	1442 ± 141	35,0 ± 2,4	50 ± 37
Kompound 32	0	1160 ± 143	31,0± 0,3	686 ± 175
Kompound 32	26	1229 ± 61	33,0 ± 0,4	412 ± 132
Kompound 32	75	1321 ± 21	23,2 ± 3,9	2 ± 0
Kompound 32	273	962 ± 62	21,5 ± 0,2	4 ± 1
Kompound 33	0	1249 ± 51	31,3± 0,6	709 ± 129
Kompound 33	26	1214 ± 57	31,3 ± 1,1	235 ± 191
Kompound 33	75	1097 ± 88	26,3 ± 0,2	6 ± 2
Kompound 33	273	928 ± 65	21,7 ± 0,2	5 ± 1
Kompound 33	0	1137 ± 114	30,8± 0,6	804 ± 107
Kompound 33	26	1177 ± 78	28,7 ± 1,5	9 ± 4
Kompound 33	75	1022 ± 49	25,6 ± 0,3	62 ± 35
Kompound 33	273	953 ± 33	21,8 ± 0,7	7 ± 1

Resultatene i tabell 5 og tabell 6 viser at plastbearbeidingssegenskaper og nedbrytningshastigheten
5 av polymermaterialer er i tilstrekkelig grad kontrollerbar ved egnet valg av polymerblanding, type

og konsentrasjon polymeradditiv (stabilisator) og konsentrasjon fettløselig jernholdig tilsetningsstoff fra "Eksempler 1".

- 5 Det går klart fram at bruddforlengelsen i strekkstaver som inneholder fettløselig jernholdig tilsetningsstoff fra "Eksempler 1" viser en betydelig redusert bruddforlengelse allerede etter 26 timer eller 48 timer akselerert aldring. Strekkstaver uten fettløselig jernholdig tilsetningsstoff fra "Eksempler 1." viser ingen signifikant forskjell i bruddforlengelsen før og etter akselerert aldring under tilsvarende betingelser. Akselerert aldring i perioder av 26 timer eller 48 timer under de beskrevne betingelser må anses som ekstrem korte aldringsperioder. Det kan dermed konkluderes at jernstearatproduktet er svært aktiv som nedbrytningskatalysator i termoplaster.

10 *c) Strekkprøver i varmeskap*

Prøvestaver som var laget av polymerkvalitetene komponent 10, 11 og 31 ble lagret i et varmluftsovn ved 70°C i 4 uker. Ingen av kvalitetene viste synlige tegn for nedbrytning etter denne behandlingen.

d) Filmprøver etter akselerert aldring og etter naturlig aldring

- 15 Varmpressefilmprøver av komponent 31 med en tykkelse av 20µm – 40µm er ufarget, fleksibel og strekksterke.

Etter 70 timer akselerert aldring som beskrevet i a) er filmprøvene gulbrun, sprø og uten nevneverdig strekkstyrke.

- 20 Etter 5 uker naturlig aldring under innflytelse av sol, luft og regn på Gursken, Sunnmøre ble filmprøvene sprø og begynte å gå i oppløsning. Dette tilsvarer ca. en faktor 12 mellom akselerert aldring som beskrevet i a) og den nevnte naturlige aldringen i Norge, noe som kan anses som en vanlig akselereringsfaktor.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for å fremstille et tilsetningsmiddel til termoplaster som gir kontrollert nedbrytning av nevnte termoplaster, samtidig som disse lar seg fremstille med svært lys farge og ikke blir degradert hurtigere enn at tradisjonelle bearbeidingsmetoder for plast, som filmblåsing, ekstrudering og sprøytetøping kan anvendes, **karakterisert ved** at man lar et jern(III)salt reagere med en $C_8 - C_{24}$ fettsyre eller et $C_8 - C_{24}$ fettsyrederivat, under dannelse av en fettløselig jern(III)-forbindelse, i en prosess hvor det ved hjelp av et egnet oksidasjonsmiddel sikres at alt jernet i sluttproduktet holdes på treverdig form.
2. Fremgangsmåte som angitt i patentkrav 1, **karakterisert ved** at nevnte oksidasjonsmiddel omfatter hydrogenperoksid, og fortrinnsvis består av en 0,1 – 5 % hydrogenperoksidløsning i vann.
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 jern(III)salt er jern(III)klorid.
6. Fremgangsmåte som angitt i patentkrav 1 - 5, **karakterisert ved** at nevnte $C_8 - C_{24}$ fettsyre eller $C_8 - C_{24}$ fettsyrederivat tilsettes i et visst støkiometrisk overskudd, for eksempel et 20% overskudd, i forhold til jern(III)saltet.
7. Fremgangsmåte som angitt i patentkrav 1 - 2 eller 5-6, **karakterisert ved** at den fettløselige jern(III)forbindelse vaskes med en vandig løsning av hydrogenperoksid for å fjerne eventuelle rester av ikke reagert jern(III)salt, 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 patentkrav 1 - 7, **karakterisert ved** at nevnte $C_8 - C_{24}$ fettsyre eller $C_8 - C_{24}$ fettsyrederivat er stearinsyre.
9. Tilsetningsmiddel for regulering av nedbrytningstiden i termoplaster, **karakterisert ved** at det er fremstilt som angitt i et hvilket som helst av patentkravene 1- 8.
10. Anvendelse av tilsetningsmiddel som angitt i patentkrav 9 i en masterbatch som kan være skreddersydd for et gitt anvendelsesområde.
11. Termoplast med svært lys farge som lar seg filmblåse, ekstrudere og/ eller sprøytetøpe, og som likevel lar seg bryte ned i løpet av mindre enn ett år under påvirkning av lys, **karakterisert ved** at termoplasten henholdsvis produktet inneholder et tilsetningsmiddel som angitt i patentkrav 9.