ICC INDUSTRIES INC.

- ✔ Основана в 1952 как торговая фирма
- ✔ Частная фирма,штаб квартира -N.Y.
- ✔ Производство в 23 местах
  - ü США
  - ý Европа
  - þ Израиль
  - þ Китай
  - þ Турция

ICC INDUSTRIES INC.

Мировой Лидер в

- ✔ Производстве
- ✔ Маркетинге
- ✔ Трэйдинге
  - ü Химических продуктов
  - ý Пластиков
  - þ Фармацевтических продуктов

Объем продаж > $ 2 млрд.

Dover Chemical?

- Крупнейший мировой производитель хлорпарафинов, олефинов и эфиров
- Единственный в США производитель твердого ХП
- Второй по величине производитель жидких и твердых органофосфитов
- Ведущий производжитель присадок к СОЖ
- Сертифицикация ISO 9001

США

MAPQUEST
North America
©2001 MapQuest.com, Inc.; ©2001 AND Data Solutions B.V.

РЫНКИ

- **Антипирены**
  - ПС ударопрочный
  - Каучуки
  - Полиолефины
  - Краски
  - Полиэфиры

- **Антиоксиданты/ Стабилизаторы**
  - Полиолефины
  - Поликарбонаты
  - Каучуки
  - АБС/ПСУП

- **Стеараты металлов**
- **PHOSBOOST**
- **Компл. Не содерж. Ме стабил. ПВХ**

Hordaresin используется как

- **АНТИПИРЕН в**
  - **Пластиках**
  - **Каучуке**
- **Технологическая Добавка**
- **Добавка Для Улучшения Совместимости с Наполнителем**

Продукция Hordaresin®

- ***Широко используется в качестве***
  - антипиренов для покрытий, красок, пластиков, пенопластов, адгезивов, бумаги и текстильной продукции
- ***Совместима с***
  - полимерами,каучуками, пластификаторами, воском и осушителями
- ***Для улучшения цвета, термической***
- ***стабильности используется в***
  - полиолефинах, ненасыщенных полиэфирах и полистиролах

Свойства Антипиренов

Hordaresin работает как антипирен посредством отщепления HCl, которая гасит пламя. В системах, содержащих триоксид сурьмы, HCl вступает в следующие реакции, которые также ингибируют возгорание:

$$Sb_2O_3 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,SbOCl + H_2O \quad 250°C$$
$$5\,SbOCl \longrightarrow Sb_4O_5Cl_2 + SbCl_3 \quad 245 - 280°C$$
$$4\,Sb_4O_5Cl_2 \longrightarrow 5\,Sb_3O_4Cl + SbCl_3 \quad 410 - 475°C$$
$$3\,Sb_3O_4Cl \longrightarrow 4\,Sb_2O_3 + SbCl_3 \quad 475 - 565°C$$

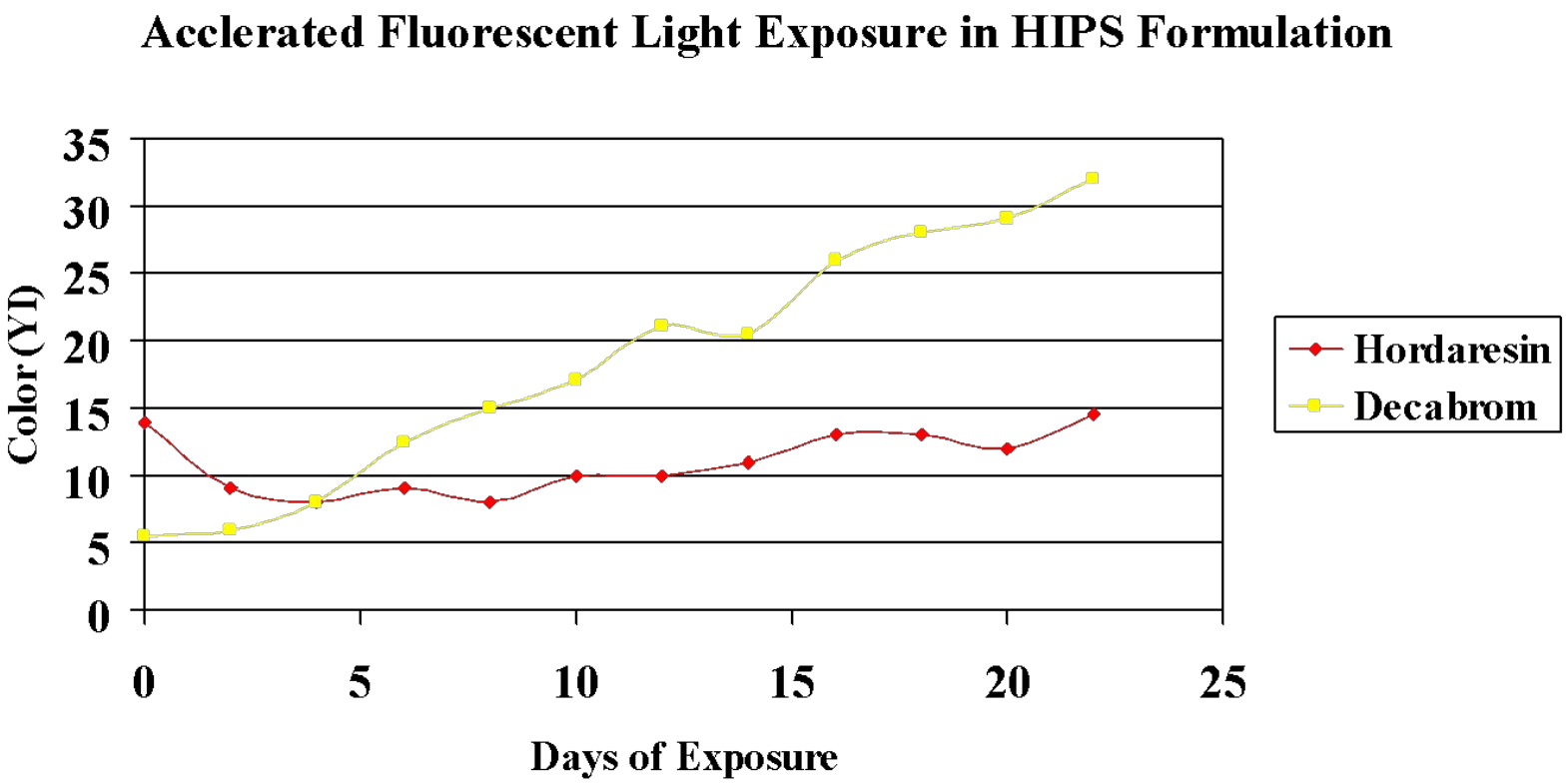
Эти реакции являются эндотермическими и приводят к охлаждению системы. В дополнение к этому, $SbCl_3$ образует тяжелый пар, который способствует подавлению пламени.

Hordaresin как Антипирен в Пластиках

- ***Более ценосберегающий , чем бромсодержащие антипирены***

- ***Однако менее термостойкие кроме случаев низких сдвиговых нагрузок и рабочих температур***
- ***УППС, пленка ПЭВД, вспененный ПЭ, каучук***

УФ стабильность Hordaresin против Decabrom



DOVERPHOS®органофосфиты

< **Используются как**

– *Стабилизаторы при производстве ПВХ и полиолефинов для улучшения эксплуатационных показателей*

< **Для улучшения цветовых показателей и термической стабильности в**

– ***ПВХ и полиолефинах***

Жидкие Органофосфиты
Арил Органо Фосфиты

Продукт	Химическое название	Цвет (мг КОН/)	Кислотное число @ 25°C	Удельный вес	% P	Вязкость спз @ 25°C
DOVERPHOS® 4 (TNPP)	Тринонилфенилфосфит	75 max. APHA	0.1 max.	0.980-0.992	4.3	4600
DOVERPHOS® 4-HR (TNPP)	Тринонилфенилфосфит (+ 0.75% триизопропаноламина)	75 max. APHA	0.3 max.	0.980-0.992	4.3	4900
DOVERPHOS® 4-HR Plus (TNPP)	Тринонилфенилфосфит (+1.00% триизопропаноламина)	75 max. APHA	0.3 max.	0.980-0.992	4.3	5900
DOVERPHOS® HIPURE 4 (TNPP)	Тринонилфенилфосфит*	75 max. APHA	0.1 max.	0.980-0.997	4.3	7800
DOVERPHOS® HIPURE 4-HR (TNPP)	Тринонилфенилфосфит* (+ 0.75% триизопропаноламин)	75 max. APHA	0.2 max.	0.980-0.997	4.3	8600
DOVERPHOS® 10 (TPP)	Трифенилфосфит	50 max. APHA	0.5 max.	1.180-1.186	10.0	17
DOVERPHOS® 10-HR (TPP)	Трифенилфосфит (+ 0.50% триизопропаноламин)	50 max. APHA	0.5 max.	1.180-1.186	10.0	18
DOVERPHOS® 213 (DPP)	Дифенилфосфит	150 max. APHA	15 Max.	1.210-1.230	13.3	12

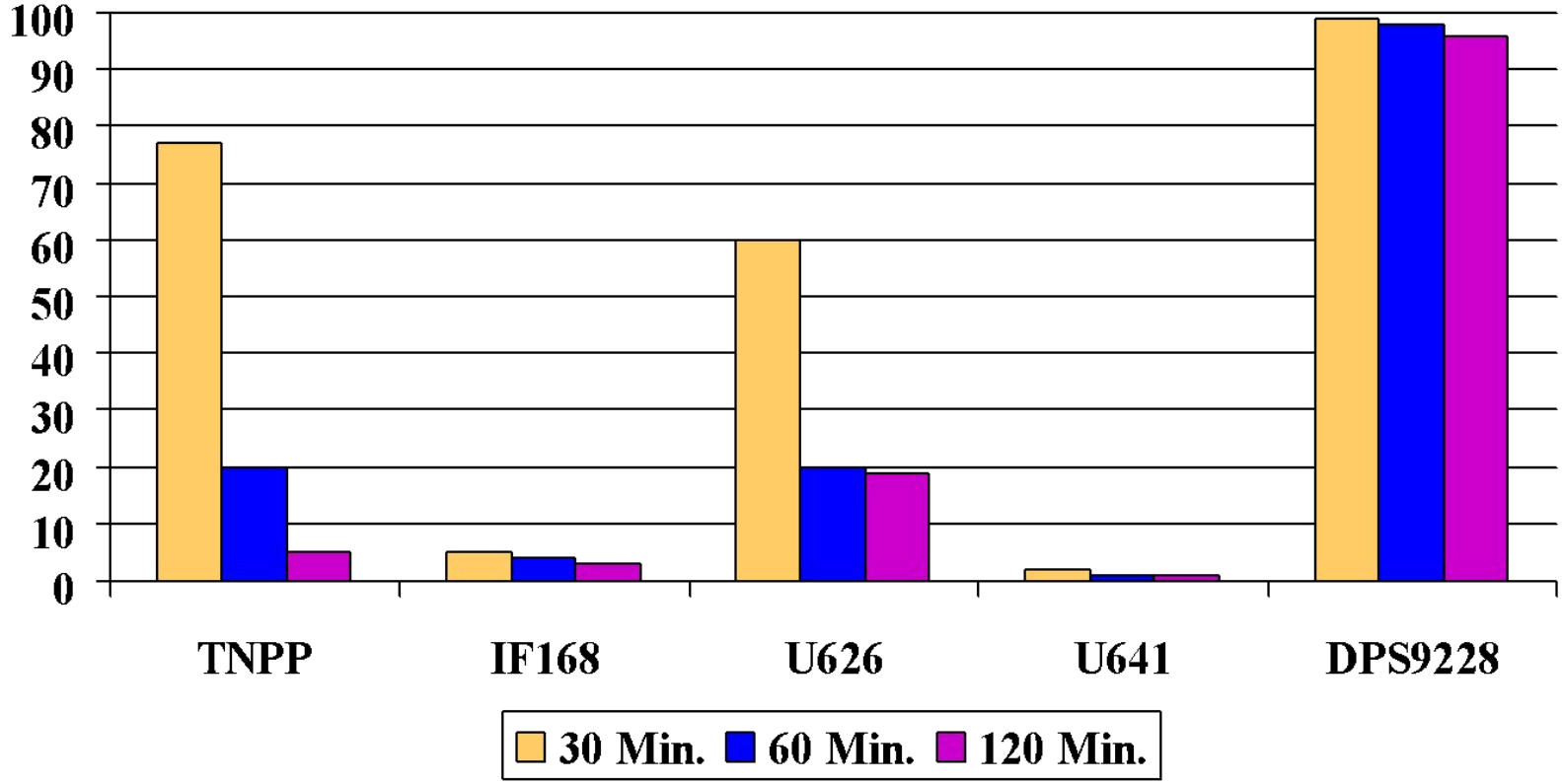
DOVERPHOS HiPure 4, наш высокочистый сорт TNPP, располагает:

- Самой низкой концентрацией свободного алкифенола среди промышленных аналогов
- Одобрение FDA для использования в широком спектре ВМС, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами
- Кошерный сертификат

DOVERPHOS S-9228, наш запатентованный, сыпучий, твердый фосфитный антиоксидант, и его характеристики:

- **Сверхвысокая Термическая Стабильность**
  - *один из самых высокомолекулярных среди всех промышленно производимых фосфитов*
- **Превосходная Гидролитическая Стабильность**
  - *сверхстабилен при испытаниях на ускоренное старение*
- **Отличная Технологическая Защита**
  - *против изменения цвета и деградации*

Данные TGA ISO Термической Стабильности Фосфитов при 280 С



Термостабильность при 280°C
30 Минут

P9228 **U626** **TNPP** **PPQ** **P16 8** **P36**

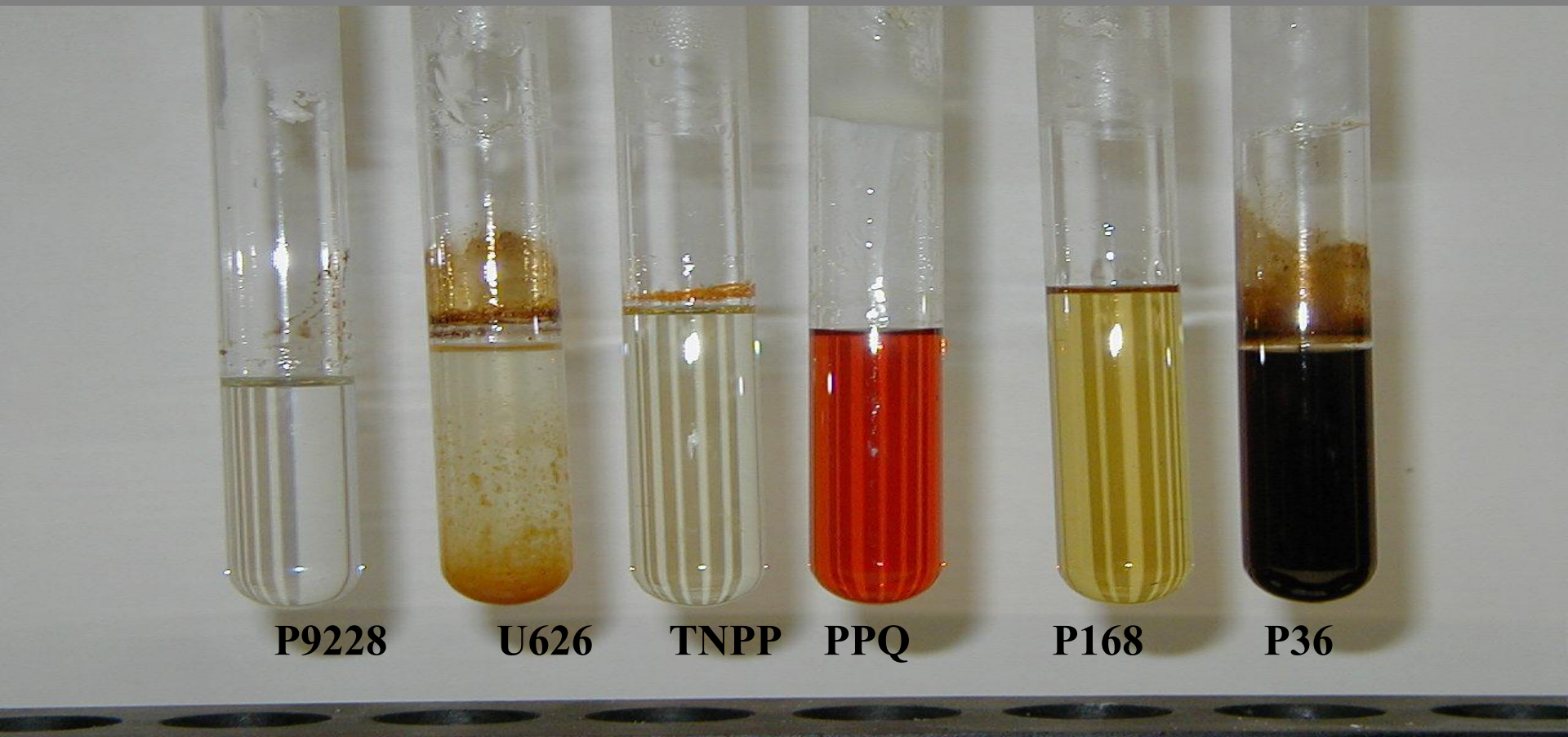
Термостабильность при 280°C
60 Минут

P9228 **U626** **TNPP** **PPQ** **P168** **P36**

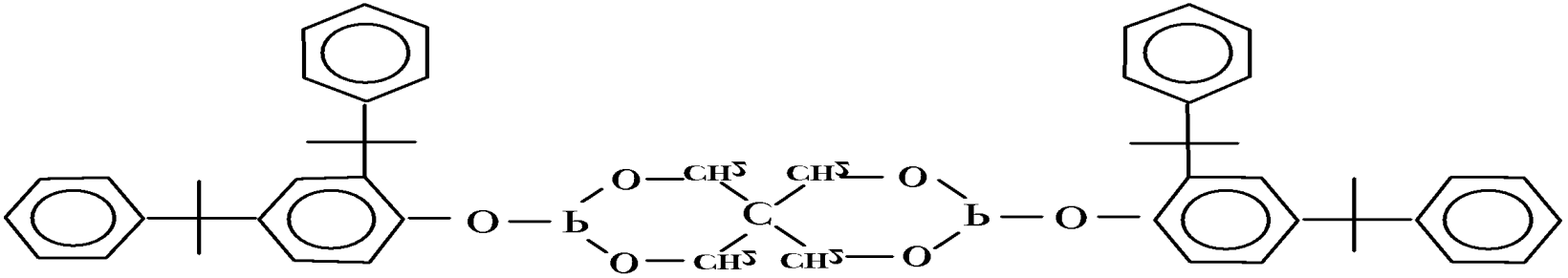
Термостабильность при 280°C
90 Минут

P9228 U626 TNPP PPQ P168 P36

Термостабильность при 280°C
120 Минут



Doverphos S-9228 -Твердый Фосфитный Антиоксидант



Бис (2,4-дикумилфенилI)пентаэритритол дифосфит

Регистрационный номер CAS 154862-43-8

Патенты США №№ 5,364,895 и 5,438,086

Характерные свойства

Физическая форма	Сыпучий порошок
Цвет	Белый
Мол. вес	852
% Фосфора	7.3
Температура плавления, °C	225 Мин.

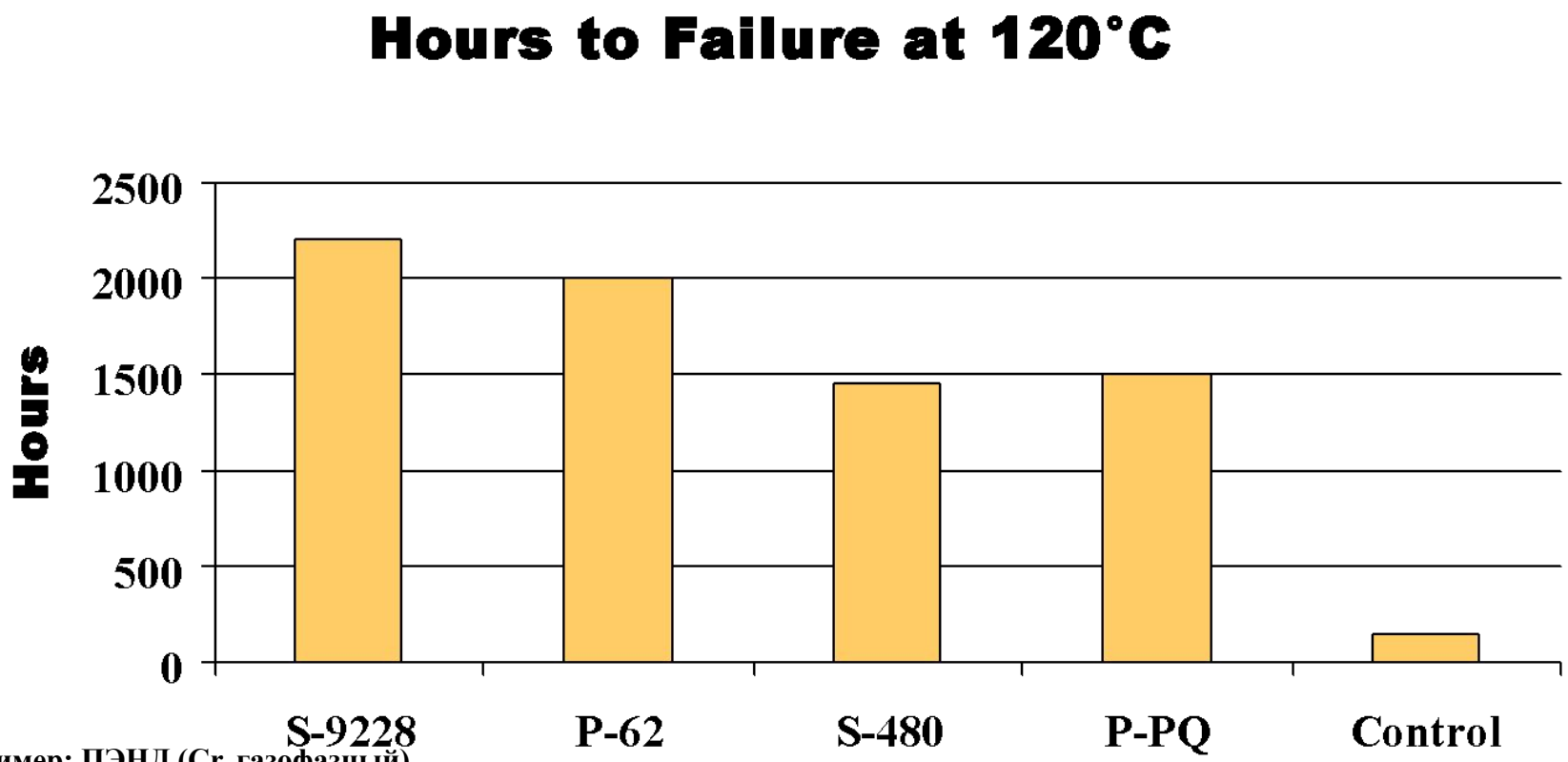
Свойства S-9228

- Сыпучий твердый порошок с высокой температурой плавления
- Высокая молекул. масса и процент содержания фосфора
- Отличная гидролитическая стабильность
  - **При Хранении и**
  - **В процессе**
- Отличный технологический и цветовой стабилизатор
- Отличный токсикологический профиль

Application of S-9228

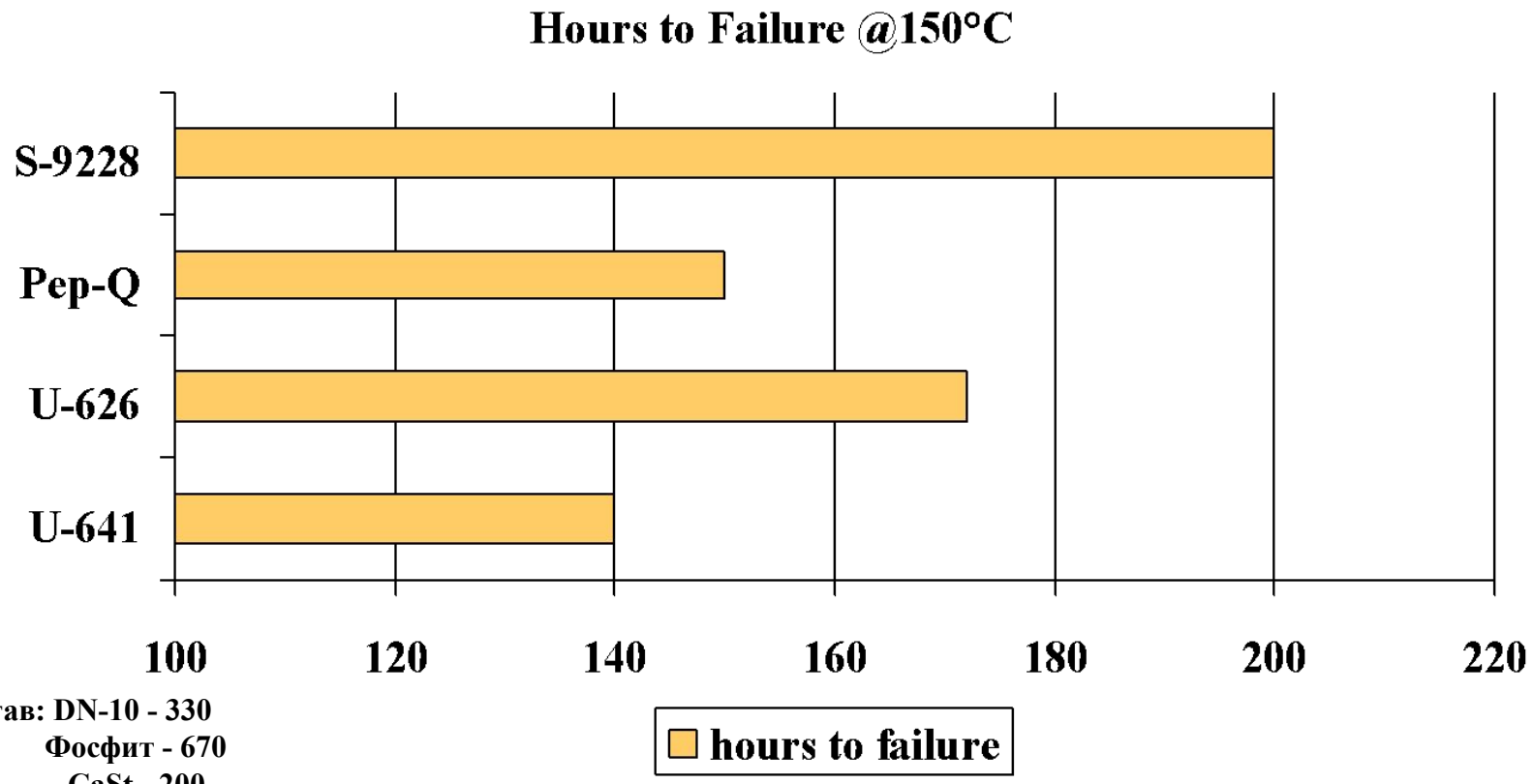
- Любая область применения где необходим хороший цвет в присутствие синергистов фенольного типа
- ПЭНД – Cr катализатор
- Широко применятся для изделий ПП получаемых дутьем
- Полипропилен
- Волокна
- Полипропиленовая пленка
- Стабильность при длительном воздействии высоких температур
- Способность сохранять активность и эффективность других присадок в пакете , таких как УФ-стабилизаторов, присадок фенольного типа и др.

Эффективность Фосфитов как Стабилизаторов Пролонгированного Действия



Полимер: ПЭНД (Cr, газофазный),
Фосфит 0.05%, DN-10 0.05%, Образец: пластины (1мм)
Оценка: Время до охрупчивания (ч) в муфеле при 120°C.

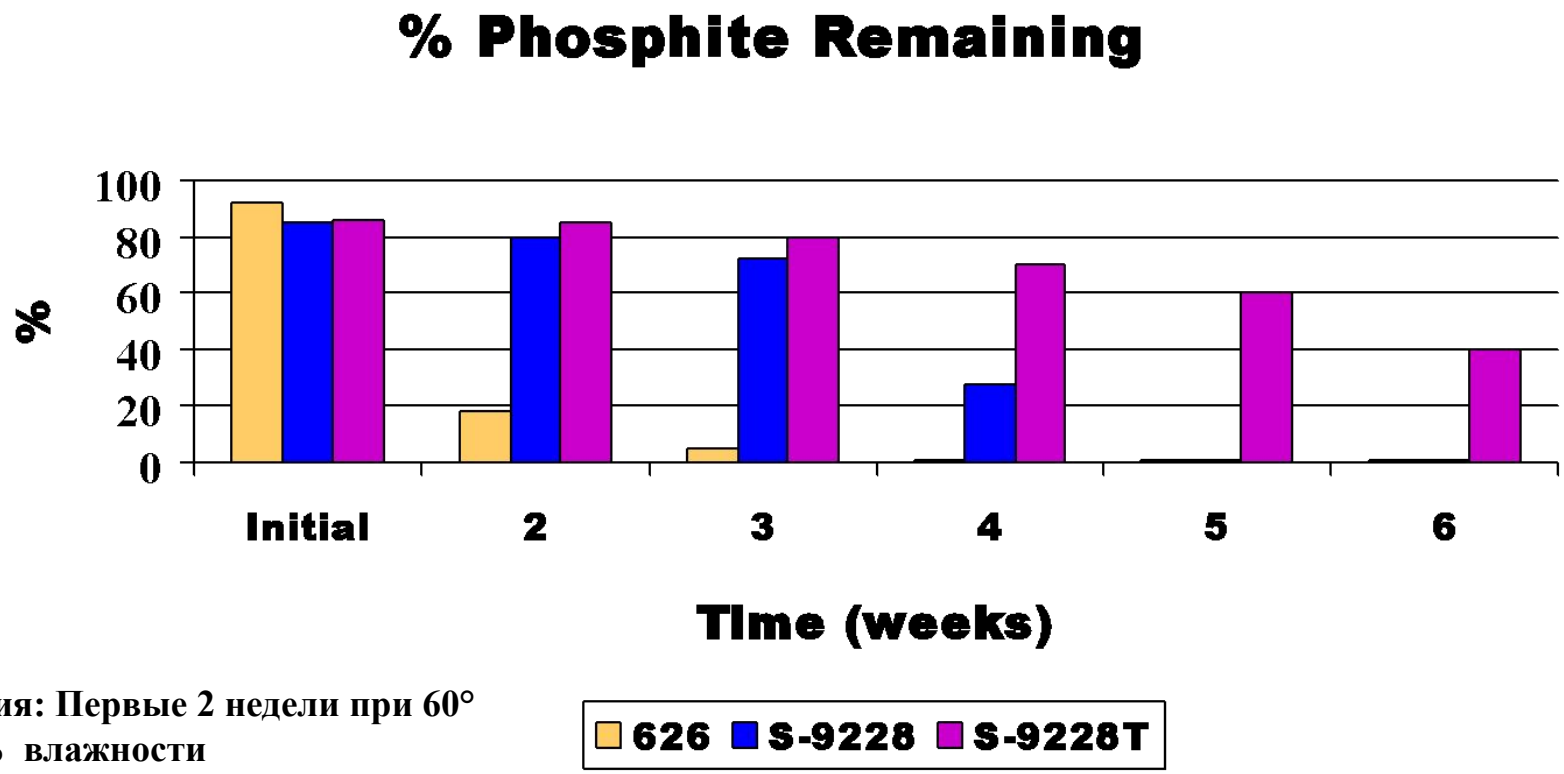
S-9228 Имеет Отличные LTHA in Polypropylene (MFI=4)



Состав: DN-10 - 330
Фосфит - 670
CaSt - 200

Старение под Воздействием Влаги и Температуры в ПЭНД

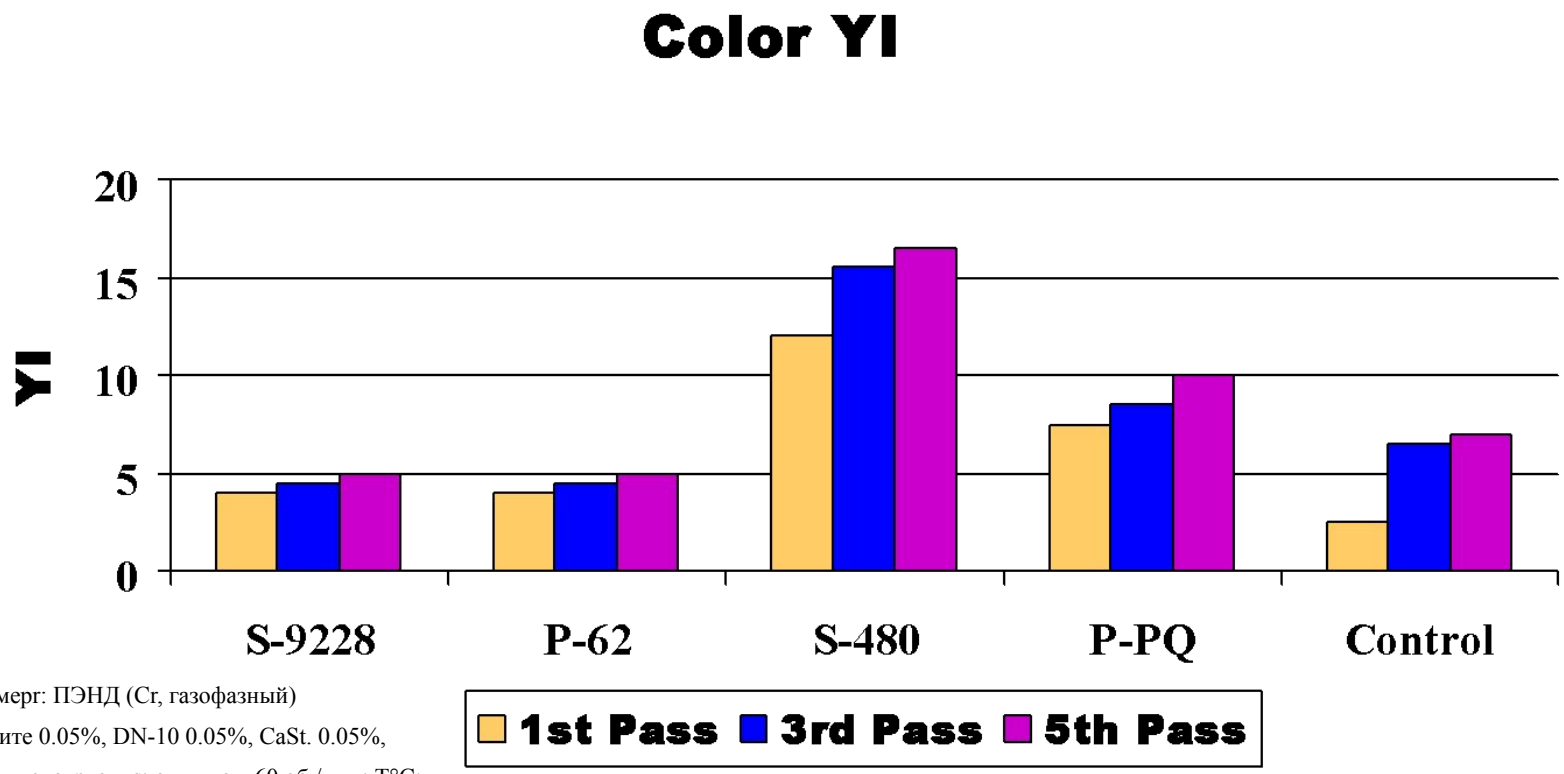
(процент остаточного фосфита)



Условия: Первые 2 недели при 60° C/20% влажности

Последующие недели при 60°C/85% ОВ

Технологическая Стабилизирующая Активность Фосфитов в ПЭНД



Полимерг: ПЭНД (Cr, газофазный)

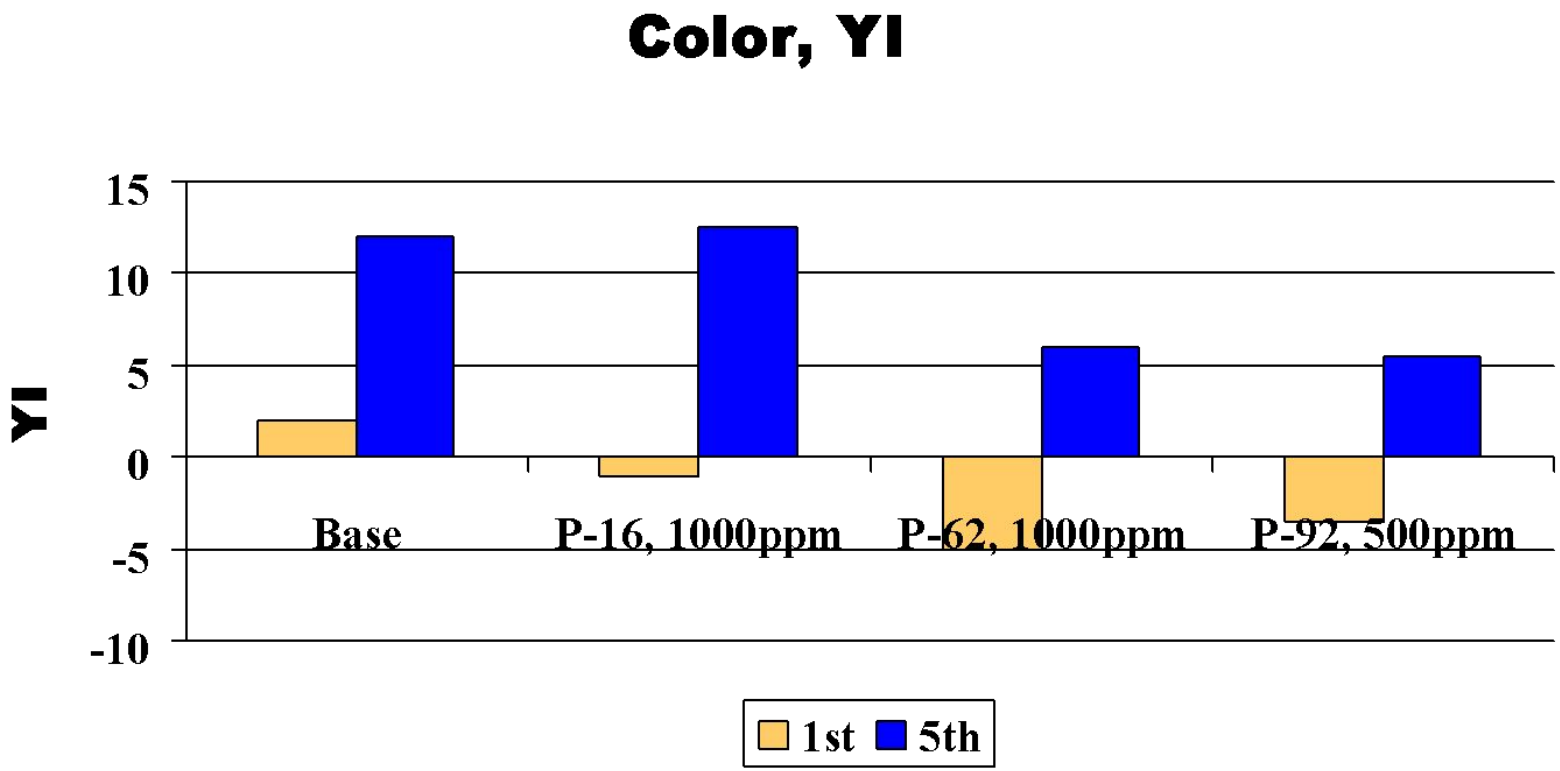
Фосфите 0.05%, DN-10 0.05%, CaSt. 0.05%,

Условия экструзиис: ед. шнек, 60 об./мин; T°C: 190,220,260,260

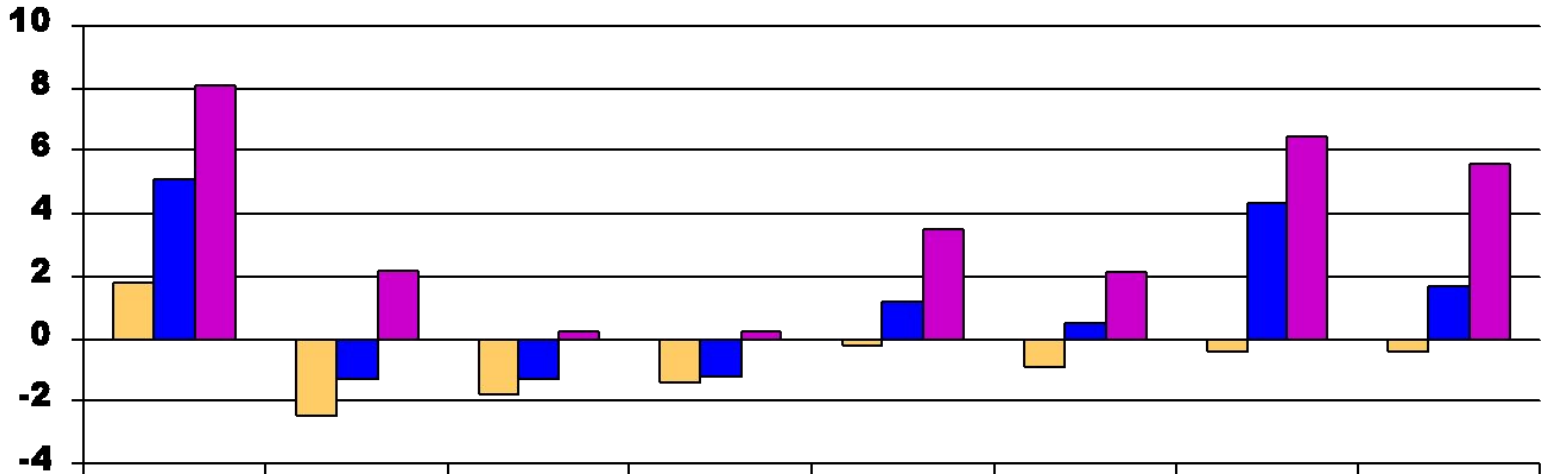
Оценка: ИТР (190°с; 2.16 кг) после многоступенчатой экструзии

Стабилизация ПЭНД при230°С

(данные индекса желтизны)



ЛПЭВД Цвет (ИЖ)



	Control	S-9228T (500)	S-9228T (800)	Pep-Q (800)	I-168 (1200)	I-168 (1600)	HP4-HR (1200)	HP4-HR (1600)
1st	1,8	-2,5	-1,8	-1,4	-0,2	-0,9	-0,4	-0,4
3rd	5,1	-1,3	-1,3	-1,2	1,2	0,5	4,3	1,7
5th	8,1	2,2	0,2	0,2	3,5	2,1	6,5	5,6

TNPP

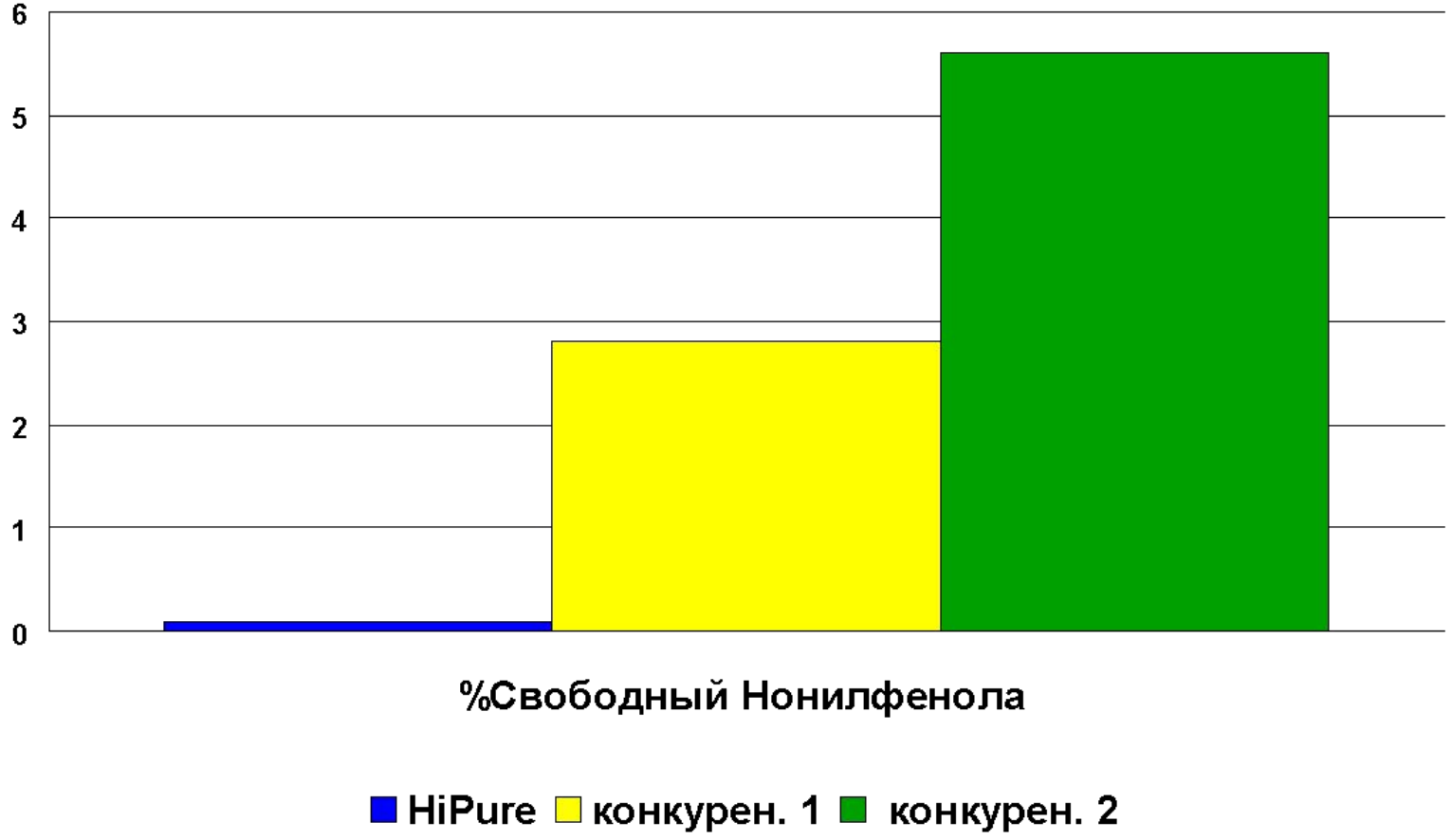
- TNPP используется в течение многих лет в качестве вторичного антиоксиданта для различных полимеров и каучуков

- Полимеры/ВМС присменяемые для контакта с пищевыми продуктами:
  - УППС, ЭВА,ПВХ,ЛПЭВД, Каучук

- Санкции FDA
  - TNPP обладает широким допуском (21 C.F.R. 178.2010)
  - Нет ограничений по типу полимера, концентрациии, типу пищивых продуктов и температуре

- TNPP также разрешен SCF (Комитет по безопасности продуктов питания)для использования в полимерах вступающих в контакт с пищевыми продуктами в странах ЕЭС

Сравнение По Уровню Остаточного Нонилфенола В TNPP



Гидролитическая стабильность TNPP

%Свободный Нонилфенола

при 35°C и 85% Относительной Влажности

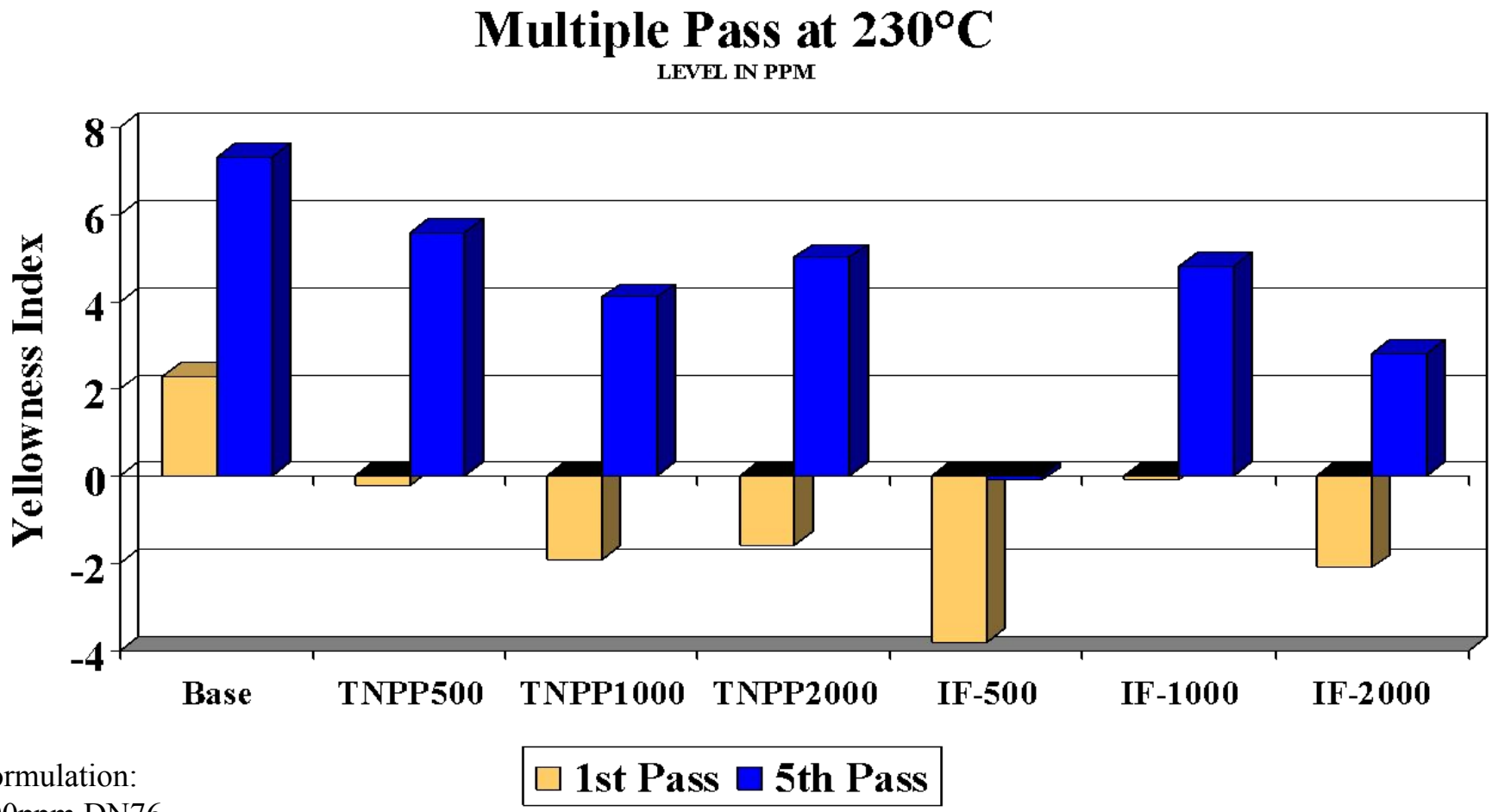
Образец						
	Исх	4ч	7ч	12ч	24ч	8 дней
HiPure	0.06	0.15	0.18	0.98	14.1	
Standard	2.5	6.2	7.0	12.9	19.8	
HiPure HR	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.09
Standard	4.0	4.3	4.6	5.4	5.5	
TNPP конкурен.	1.6	3.4	8.0	19.0	34.0	

HR=Стойкий к ггидролизу

Гидролитическая стабильность эмульсий TNPP

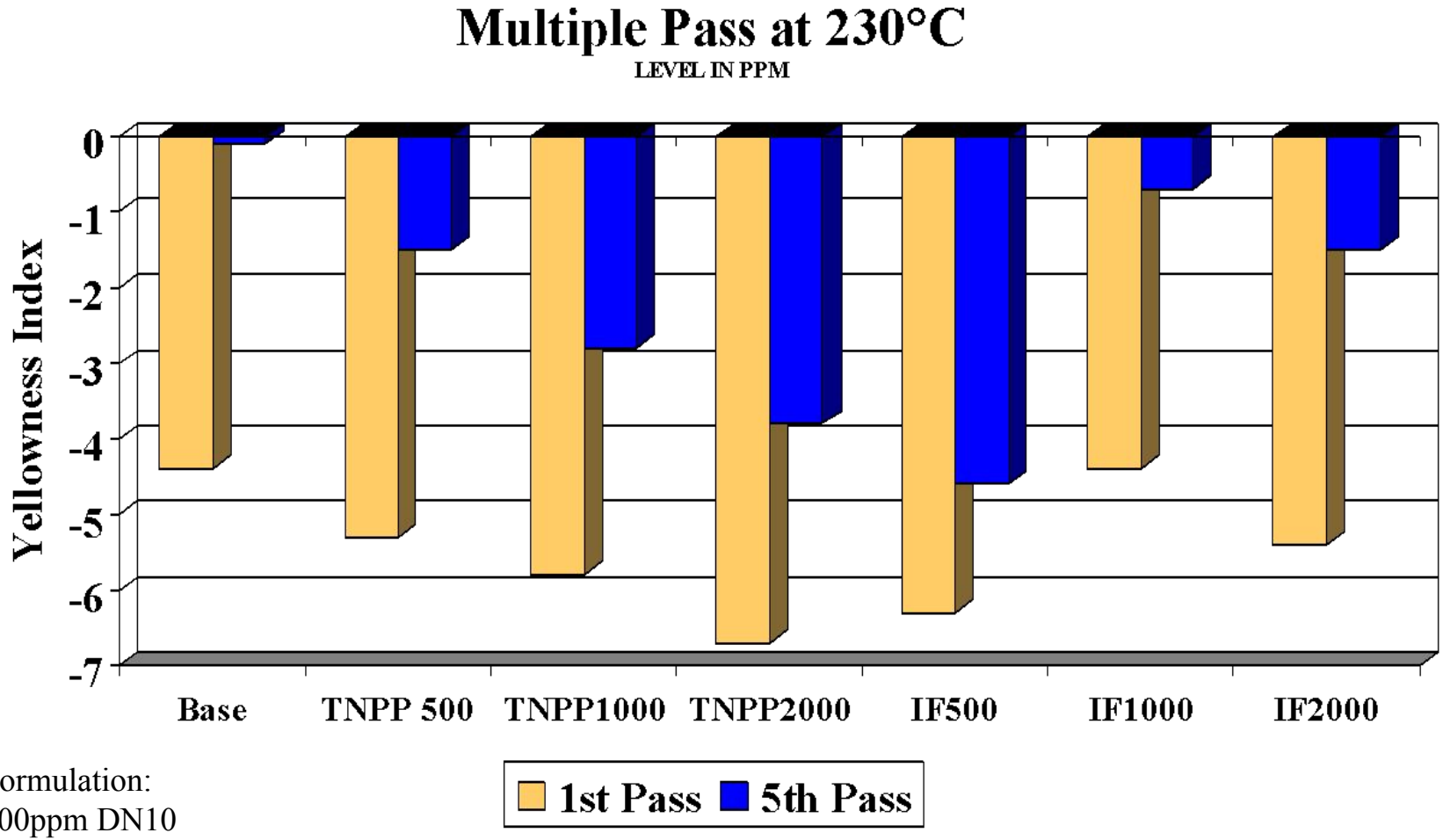
Образец	Продолж., ч	Нач. зн. pH	Кон.зн. pH
HiPure	171	11-12	1
Standard	127	11-12	1
HiPure HR	263	11-12	1
Standard HR	94	11-12	1
Конкурентн.	96	11-12	1

Индекс Желтизны при сравнении TNPP и IF168 в линейном ПЭВД



Formulation:
500ppm DN76
500ppm CaSt

Индекс Желтизны при сравнении TNPP и IF168 в ПЭНД



Formulation:
500ppm DN10
400ppm ZnSt

SPI Миграционное Исследование образцов линейного ПЭВД

Table 1. TNPP and *P*-Nonylphenol Content of LLDPE Test Articles

LLDPE Sample[a]	Level (ppm)			
	P-Nonylphenol	TNPP[b]	TNPP-Phosphate[c]	TNPP-Total[d]
Resin - 001	58	819	360	1237
Film - 001	10	631	526	1167
Resin - 002	14	847	350	1211
Film - 002	5	891	370	1266

[a] 001 samples prepared using TNPP containing 1.5% *p*-nonylphenol
002 samples prepared using TNPP with <0.1% *p*-nonylphenol.

Оценка Подверженности Человека Нонилфенолу
(Согласно методикам FDA)

- Согласноо SPI миграционному исследованию потенциальная диетическая подверженность действию нонилфенола за счет применения TNPP содержащих полимеров для уапаковки пищевых продуктов составило менее **19.8 ppb**
- Это эквивалентно оцененному ежедневному поглощению (EDI) менее **0.00099 мг НФ/кг веса тела/день**
- Потенциальный уровень поглощения НФ как следствие соприкасания пищевых продуктов с полимерами содержащими TNPP НЕ ЯВЛЯЕТСЯ предметом озабоченности в отношение ущерба здоровью, поскольку значение EDI по крайней мере в **15,000 раз** меньше чем уровень необратимого воздействия (NOAEL)

Заключение

- В 1998 исполнительное заявление было направлено юридической фирмой Keller&Heckman, от имени SPI, в агенство FDA --- ”…по нашему мнению НФ не является проблемой озабоченности в отношении здоровья”

- Данные SPI были рассмотрены повторно официальным спикером Великобритании для Европейского Сообщества и было сделано заключение , что никаких дополнительных и дальнейших мер предосторожности не должно предприниматься , поскольку уровень поглощения намного ниже значения NOAEL.

Другие продукты с добавленной Стоимостью от Dover Chemical

- **Стеараты - DOVERLUBE**
  - Кальция и Цинка

    Порошок и Гранулы
  - Упаковка по Указанию Заказчика
  - Смеси Стеаратов под Заказ
  - Сверхщелочной Trical 30 для более быстрого изготовления труб из ПВС
  - Trical 40 для случая стабилизатора с низкой концентрацией Sn

Dover Chemical Corp.

PhosBoosters для Гибких Компаундов ПВХ

СВОБОДНЫ ОТ СМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ

1937

Первые стабилизаторы на основе металлов были твердыми

<u>Типовой Состав стабилизатора</u>

	<u>%</u>
Стеарат бария	45
Лаурат кадмия	45
Бисфенол А	10

Ограниченные возможности(проблемы):

Совместимость

Раннее изменение цвета

Потеря прозрачность

Сверх маслянистость

*Фосфиты еще не используются

1948

DuPont патентует Вторичные Стабилизаторы

Фосфитные Эфиры

Эпоксидированое Соевое масло

<u>Типовой Состав Стабилизатора</u>

	<u>PHR</u>
Порошки металлов	2
Фосфитный Эфир	1
Эпоксидированное соевое масло	3

*Фосфитные жидкости добавляются отдельно

1951

Argus Chemical Патентует и Поставляет на Рынок Первые Промышленные Стабилизаторы на основе Жидких х Смесей Металлосодержащи Компонентов Соли Металлов Растворимые в Фосфитных Эфирах

Типовой Состав Стабилизатора

	%
Нонилфенолят бария	**25**
Октоат кадмия	**20**
Октоат цинка	**5**
Природные спирты	**25**
Дифенилдецил фосфит	**25**
	100

***Фосфит на уровне t 25%**

1951 to 1968

Жидкие системы смесей металлов Заменяют Порошковые Смеси Металлов как Предпочтительный Стабилизатор для Улучшения Цвета и Прозрачности

<u>Типовые уровни нагружения</u>

	<u>Соотн:</u>
Жидкость на основе Ме-сод. Соед.	**2**
Эпоксидированное соевое масло (ЭСМ)	**3**
или	
Смесь Ме/ЭСМ	**5**

***Производители Стабилизационных смесей подчеркивают преимущества смеси как таковой и не обращают внимания на роль фосфитов**

1970-е

Экологические Моменты По Причине Выбросов Растворителей В Атмосферу Диктуют Необходимость Повышения Эффективности Жидких Стабилизаторов На Основе Смесей Металлов

Типовой состав стабилизатора

	%
Сверхщелочной Нонилфенолят бария	33
Октоат кадмия	20
Октоат цинка	7
Дифенилдецил Фосфит	40
	100

*Фосфиты добавлятся на уровне 40%

1980s

По Экологическим Соображением Кадмий Исключают Из Большинства Жидких Составов На Основе Смесей Металлосодержащих Жидкостей

Типовой Состав Стабилизирующей Композиции

	%
Сверхщелочной Нонилфенолят бария	33
Октоат цинка	10
Дибензилметан	2
Смесь Децилфенил Фосфитов	55
	100

***Концентрация фосфитов превышает 50%.**

1990-е и до настоящего времени
Усилия в направлении Замены Токсичных Ме и Снижения Затрат, Дилемма для производителей стабилизаторов.Застой в технологии их получения

	%
Октоат Кальция	15
Октоат Цинка	10
Комплексная смесь фосфитов	75
	100

*Фосфиты становятся основным компонентом стабилизаторов.

Ассортимент марок PhosBooster

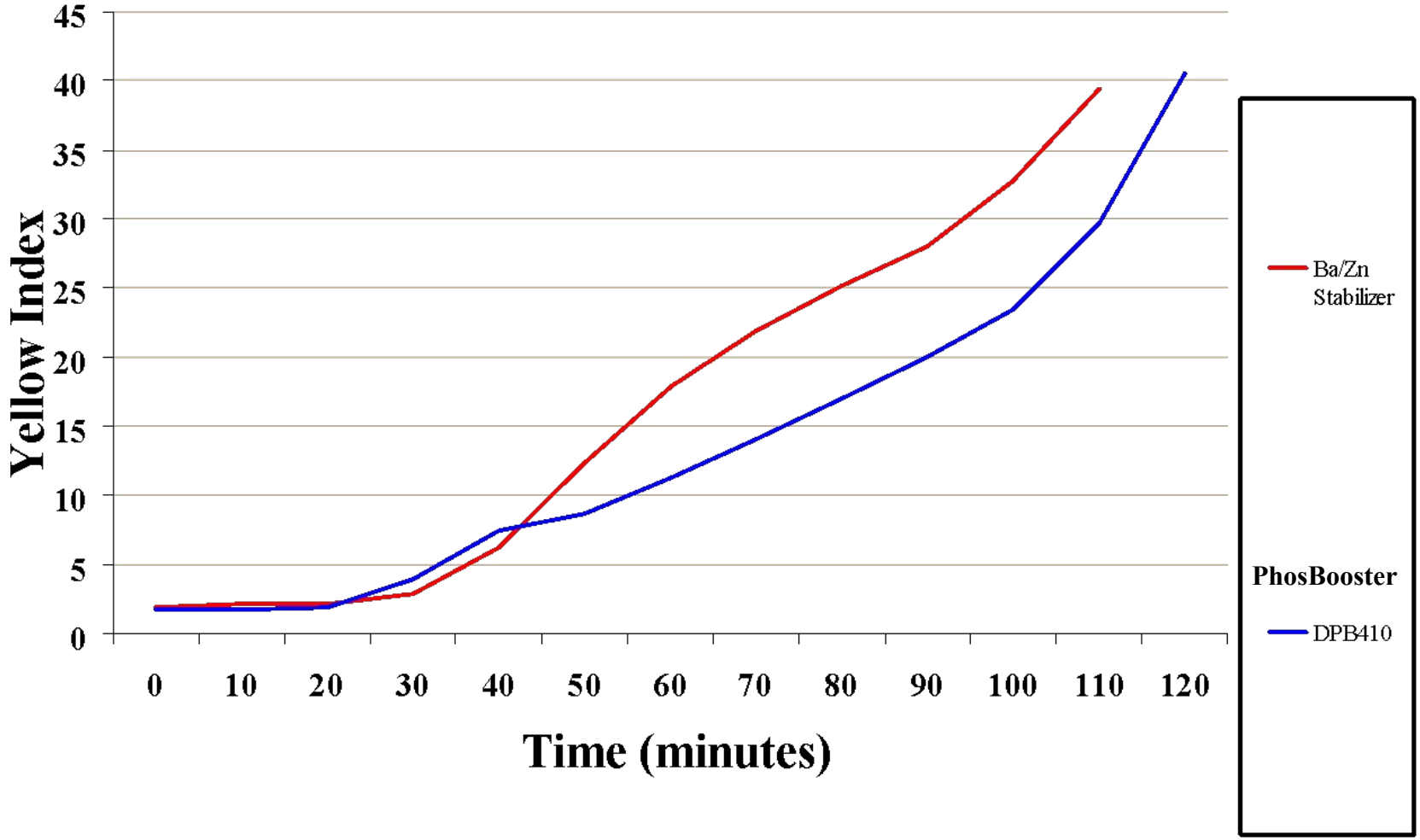
- DP100---Общего назначения, частичное замещение
- DP200---Частичное замещение, повышенная термостабильность
- DP300---Частичное замещение
- DP400---Частичное или полное замещение, отличная защита от обесцвечивания
- DP500---Частичное или полное замещение, улучшенные показатели длительной термостабильности
- DP700---Частичное замещение, для использования с системой Ba/Zn
- DP800---Для условий контакта с пищей по FDA

Преимущества PhosBooster

- Повышенная термостабильность
- Защита от раннего изменеия цвета
- Повышенная прозрачность
- Повышенная влагостойкость
- Сниженное выпотевание
- Отсутствие тяжелых металлов
- Отсутствие растворителей
- Снижение концетрации летучих компонентов
- Меньшие затраты

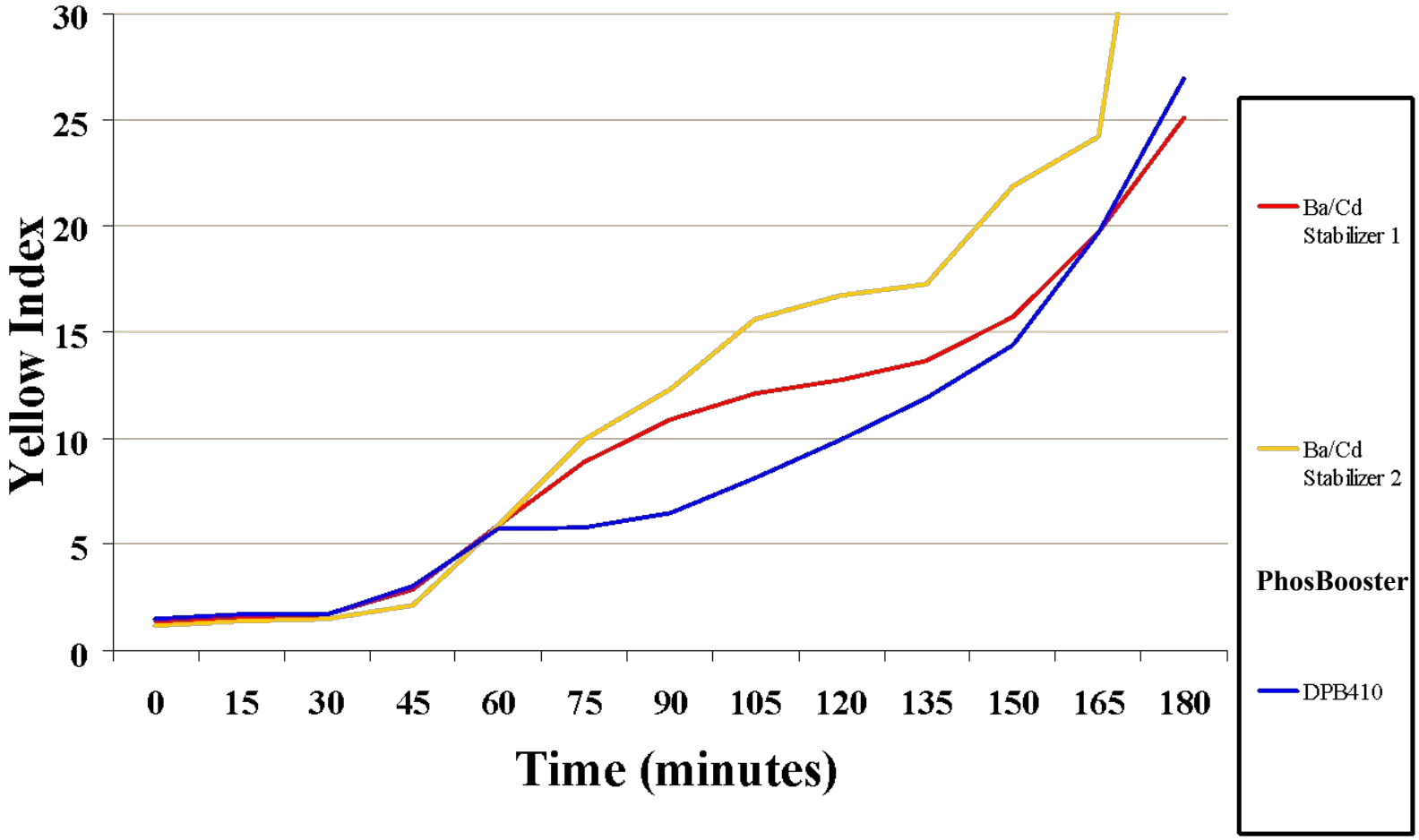
ПОЛНАЯ ЗАМЕНА Ba/Zn системы:

Суперконцентрат: 100 част. Полимера, 25 част. ДОФ, 25 част. $CaCO_3$
3.0 част. ЭСМ, 7.0 част. TiO_2, .5 част. HSt,
4.0 част. Стабилизатора (как указано)



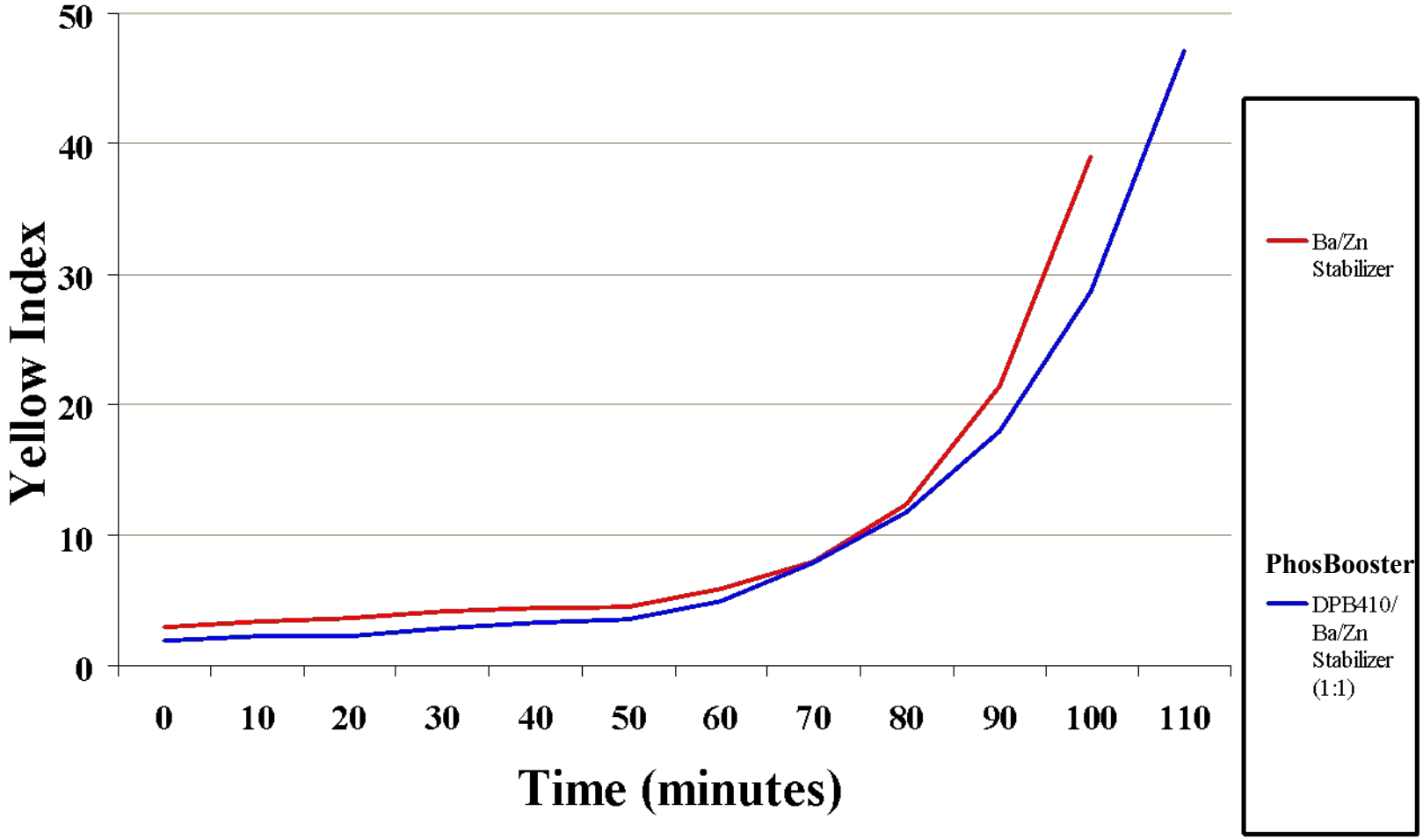
ПОЛНАЯ ЗАМЕНА Ba/Cd системы:

Суперконцентрат: 100 част. Полимера, 60 част. 7-11, 3.0 част. ЭСМ, 13.0 част. TiO_2, .3 част. HSt, 4.5 част. Стабилизатора (как указано)



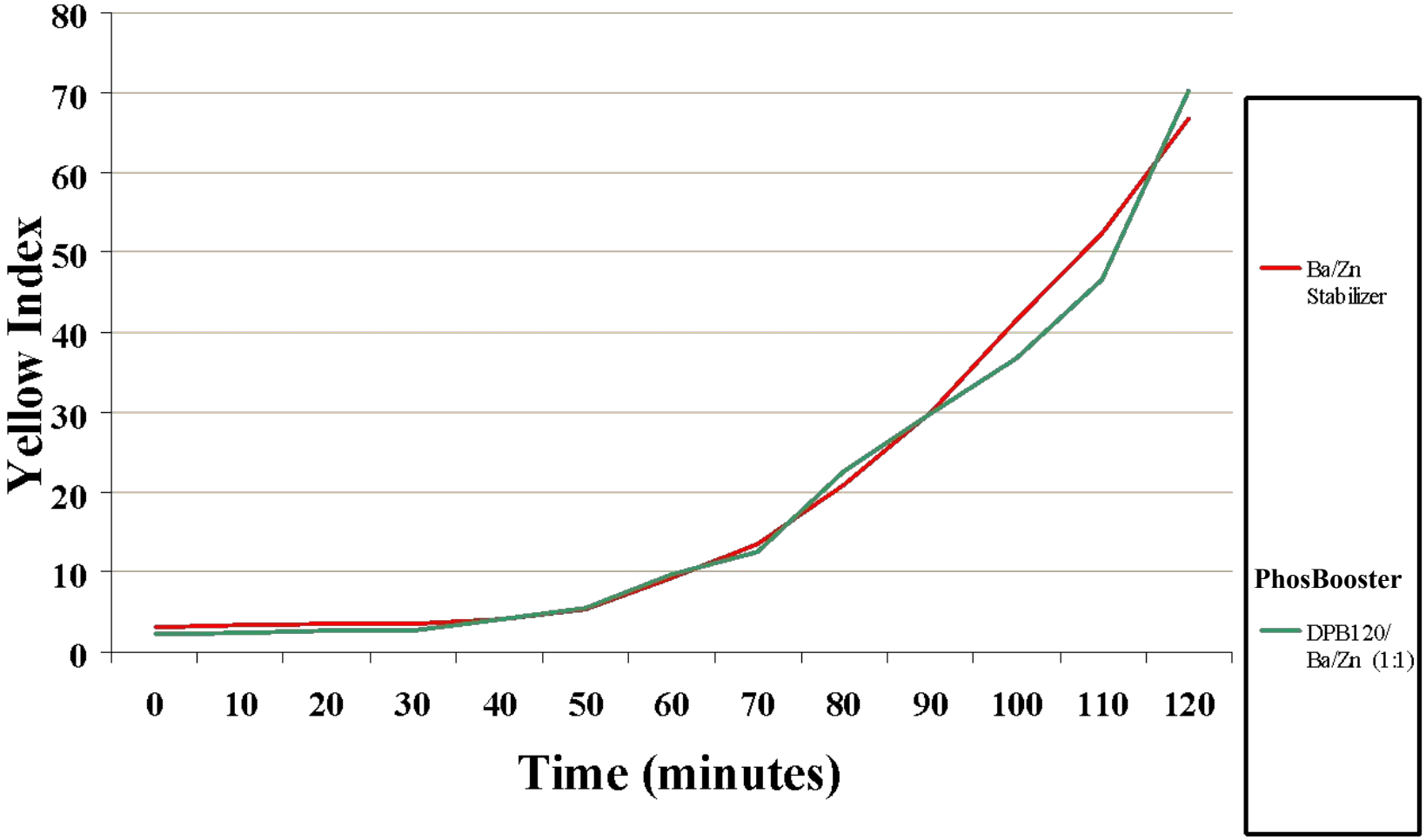
ЧАСТИЧНАЯ ЗАМЕНА системы Ba/Zn :

Суперконцентрат: 100 част. полимера, 45 част. ДНФ, 3.5 част. ЭСМ,
.3phr HSt,
2.5 част. Стабилизатора (как указано)



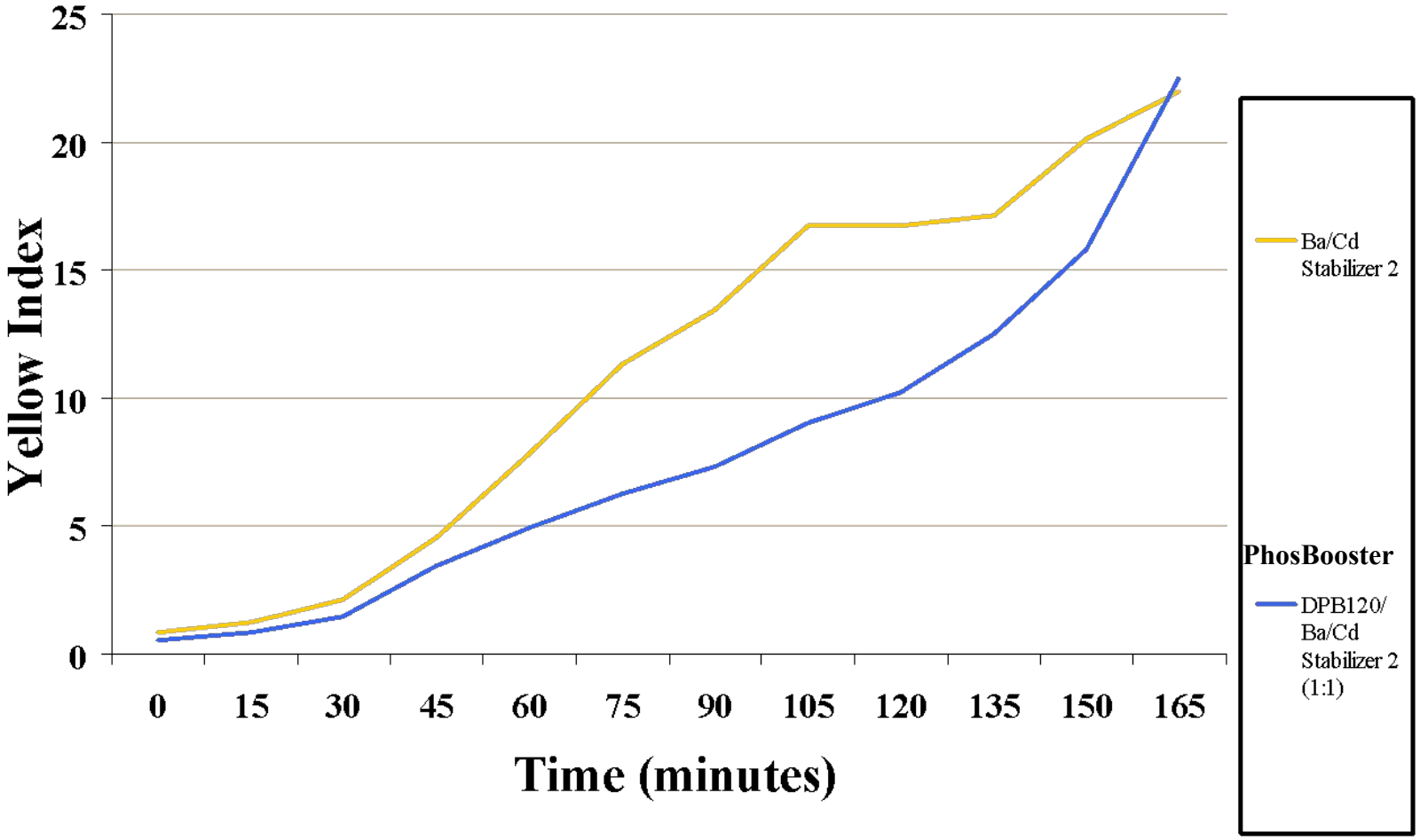
Частичное Замещение системы Ba/Zn:

Суперконцентрат: 100 част. Полимера, 20 част. 7-11, 5 част.ЭСМ, .2част.U
Белое минер. масло .5 част., .2 част. HSt,
3.2 част. Стабилизатора (как указано)



ЧАСТИЧНАЯ ЗАМЕНА системы Ba/Cd :

Суперконцентрат: 100 част. Полимера, 60 част. 7-11, 3.0 част. ЭСМ, 13.0 част. TiO_2, .3 част. HSt, 4.5 част. Стабилизатора (как указано)



•Статическая Термостабильность

Ba/Zn #1 **Ba/Cd #1** **Ba/Zn#2** **DPB 410**

Композиция :100 част. полимера, 60 част. 7-11, 3 част. ЭСМ, 13 част. TiO_2, 0.3 част. HSt, 4.5 част. Стабилизатора

Шаровая мельницал:175ºC/ 5minutes

Mathis Oven: 190ºC/ 15 minute intervals

•Статическая Термостабильность

Ba/Cd #1 DPB 410 Ba/Cd #2 DPB410:
Ba/Cd #1 (1:1) Ba/CD #2 (1:1)

Композиция:100 част. полимера, 55 част. 7-11, 3 част. ЭСМ, 7 част. TiO_2, 0.3 част.HSt, 3.5 част. Стабилизатора

Шаровая мельница:175ºC/ minutes

Mathis Oven: 185ºC/ 10 minute intervals

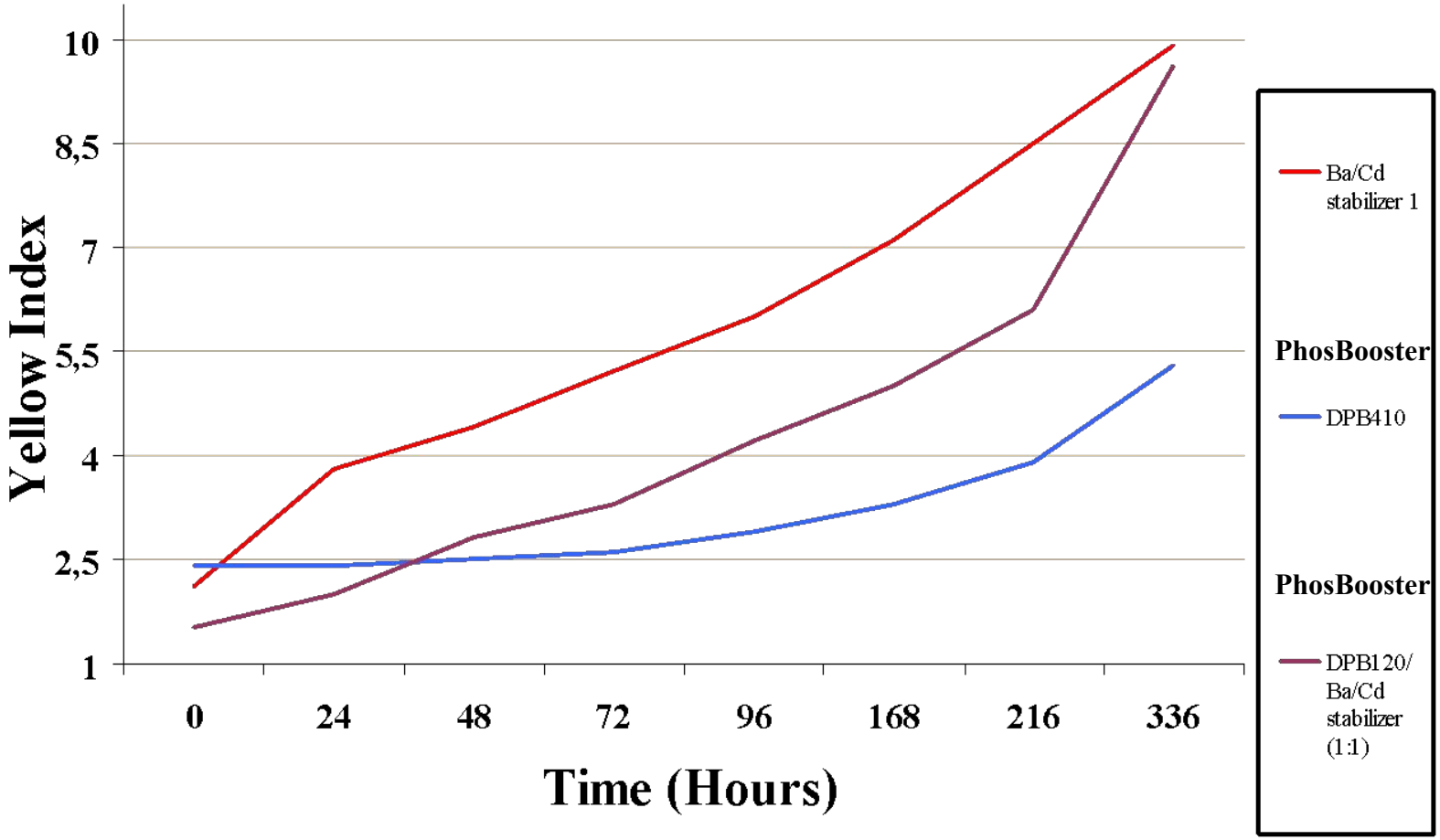
Ba/Zn

Композиция:100 част полимера, 38 част. ДОФ, 5 част. ЭСМ, 0.4 част. HSt, 3.0 част. Стабилизатора

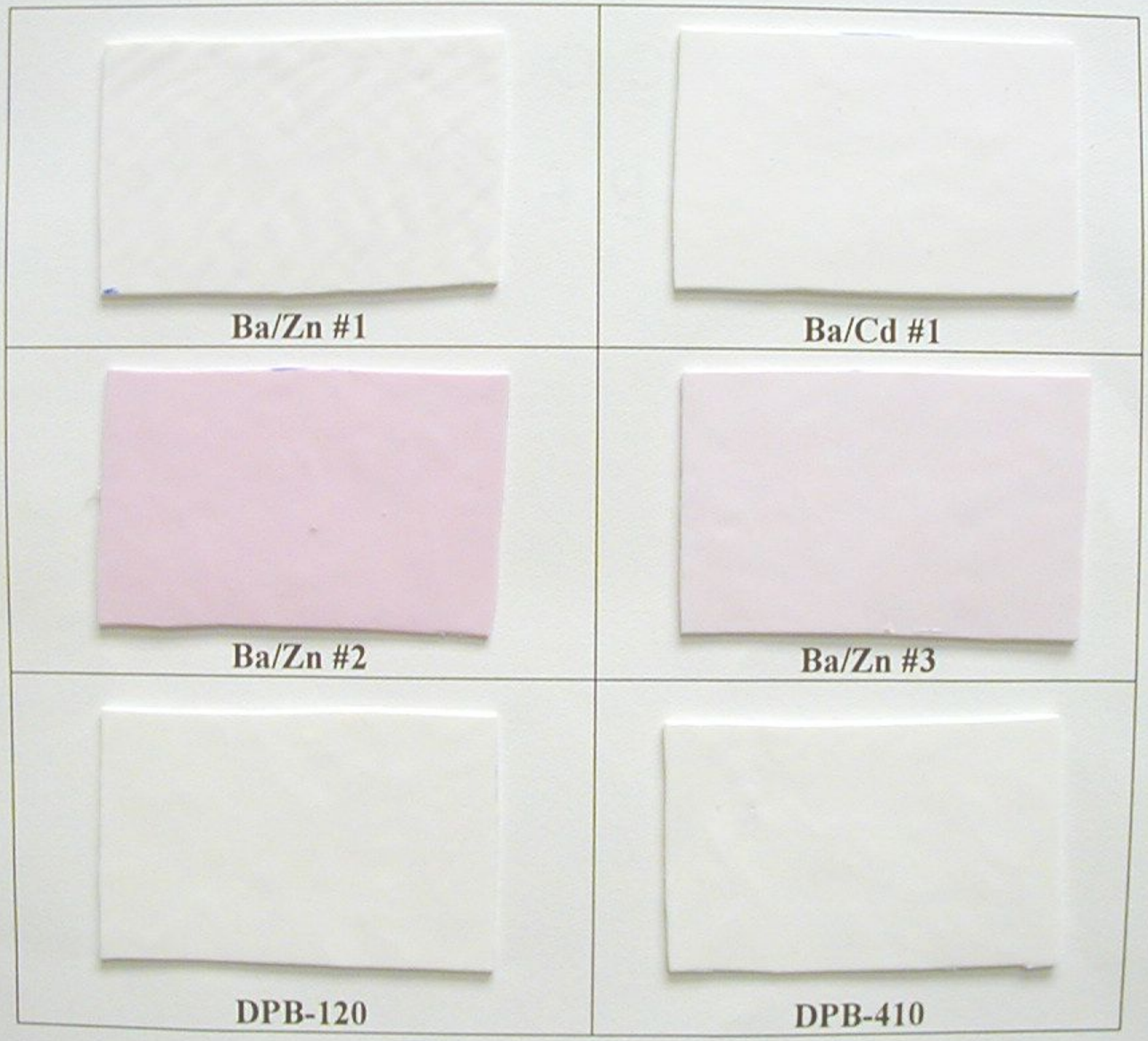
- **Динамическая Термостабильность**

Ускоренное старение под воздействием УФ

Суперконцентрат: 100 част. Полимера, 60 част. 7-11, 3.0 част. ЭСМ, 13.0 част. TiO_2, 3 част. HSt, 4.5 част. Стабилизатора (как указано)



•PhosBooster Испытание на выпотевание

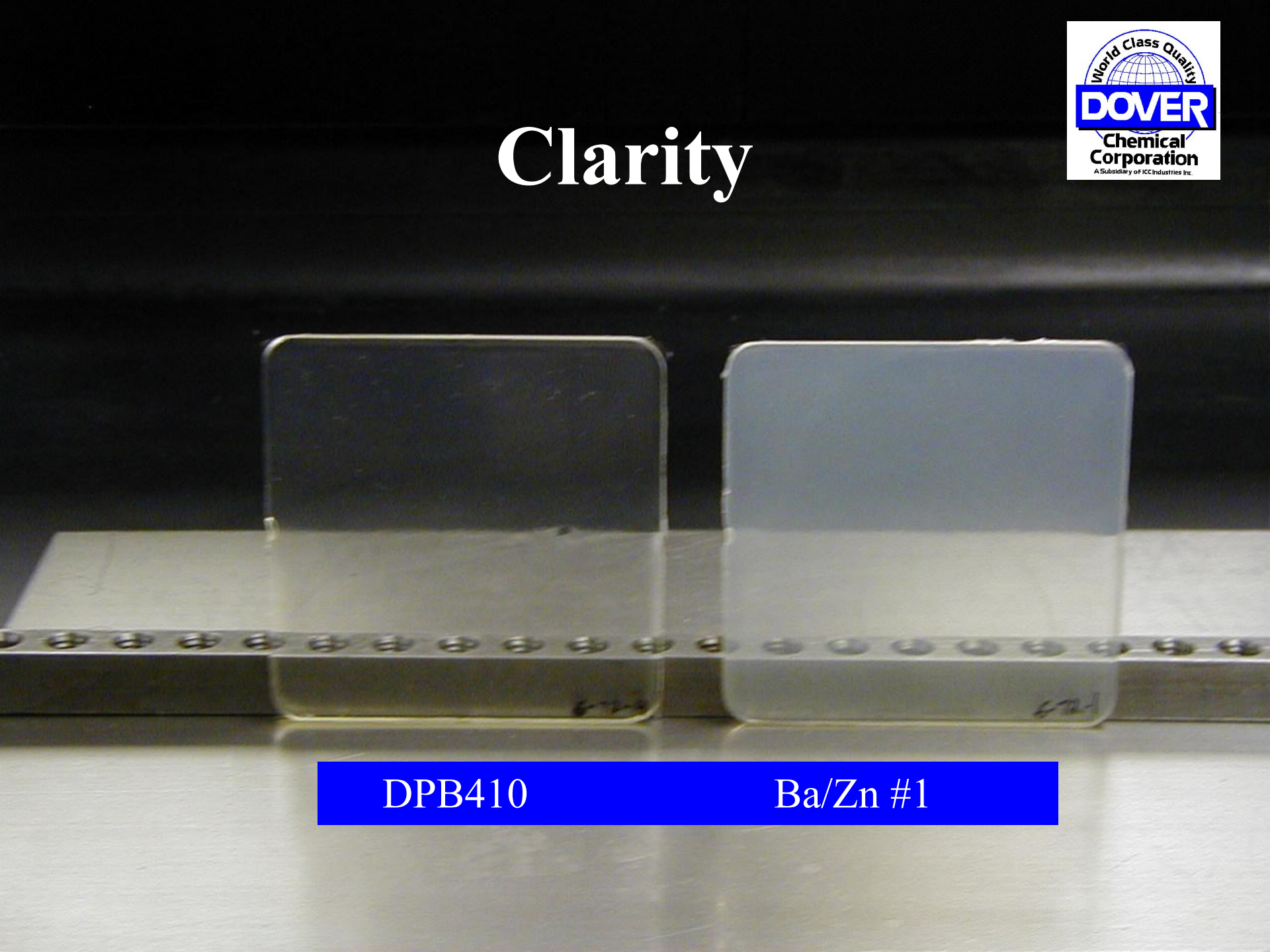


•Образцы обкатывались при 180*F в течение 5 минут

PhosBooster Сравнение показателей начальной цветности

Ba/Cd System PhosBooster 710 PhosBooster 120 Ba/Zn System

Clarity

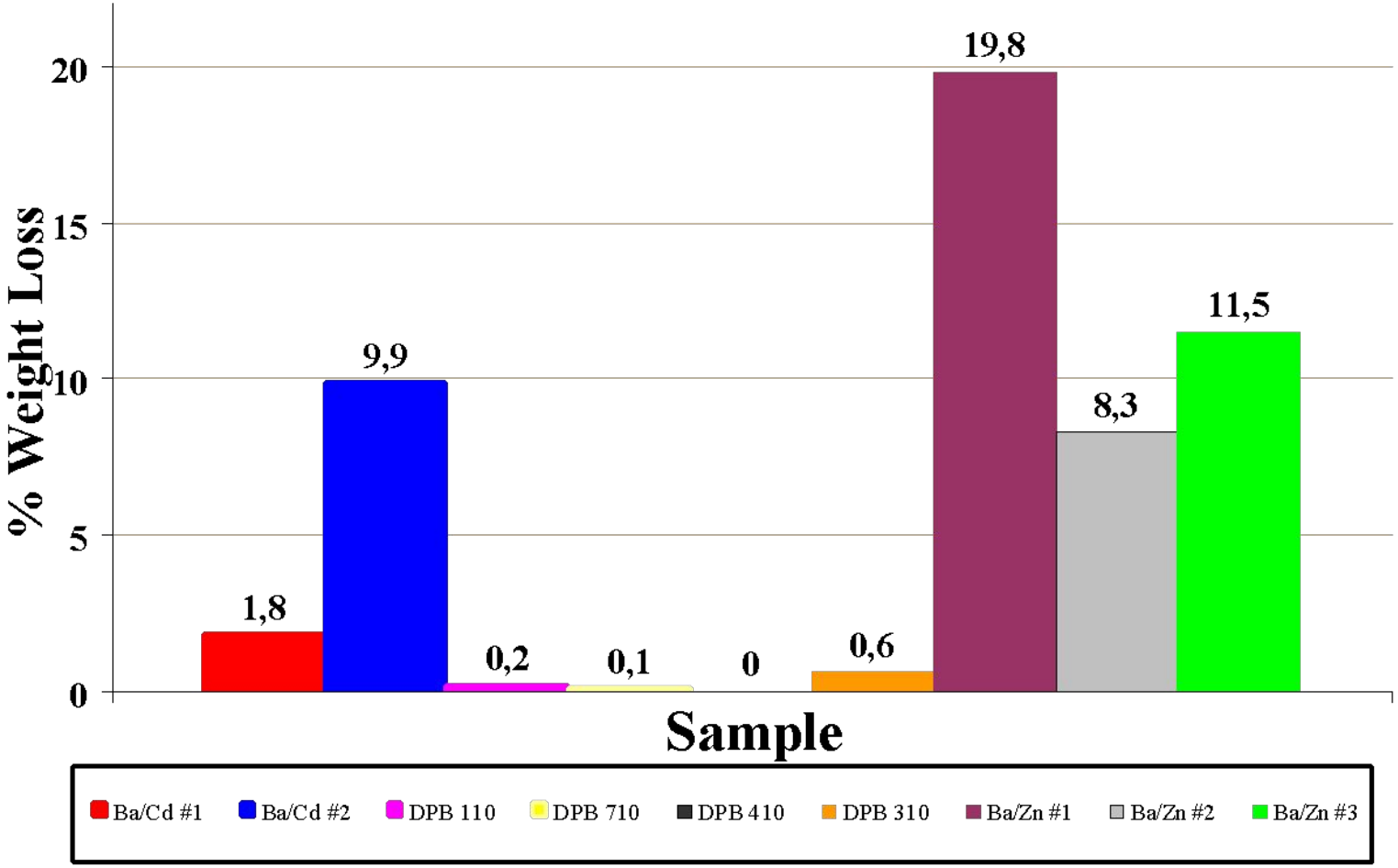


PhosBooster Срок хранения – 4 месяца

Dover PhosBooster 120 Ba/Zn Mixed Metal System

Летучесть PhosBooster

2 часа при 110ºC



ICC – DOVER CHEMICALS

ИЗЛОЖЕНИЕ

- **ICC – трэйдинг химической продукции**
- ICC Trading –торговля химической прордукцией и пластиками
- **DOVER CHEMICAL CORP – Присадки к Полимерам**
- Антипирены для каучуков, полуолефинов и покрытий
- Doverphos S9228 –лучший стабилизатор для полиолефинов
- Doverphos 4 HiPure – Высокочистый TNPP, наиболее эффективный стабилизатор с точки зрения проиводственных затрат и качества получаемых полимеров
- Phosboost – не содержащий металлов стабилизатор для ПВХ