NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **309097** (13) B1

(51) Int Cl[7] C 08 L 75/04

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19955081	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1995.12.14		
(24) Løpedag	1995.12.14	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	1996.06.17	(30) Prioritet	1994.12.15, DE, 4444710
(45) Meddelt dato	2000.12.11		

(71) Patenthaver Elastogran GmbH, D-49448 Lemförde, DE
(72) Oppfinner Frank Prissok, Lemförde, DE
Friedhelm Lehrich, Grosse Ile, MI, US
Patrick Chang, Flat Rock, MI, US
Aleksander Glinka, Osnabrück, DE
(74) Fullmektig Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse **Stabiliserte, termoplastiske polyuretaner**

(56) Anførte publikasjoner EP A 340040, EP A 334186, DE 3725926, EP A 214292

(57) Sammendrag

Oppfinnelsen angår stabiliserte, termoplastiske polyuretaner som inneholder råstoffer og stabilisatorer som er tillatt anvendt i næringsmidler, idet det anvendes en stabilisatorkombinasjon av N,N'-heksametylen-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksy-hydrokanelsyreamid) og pentaerytrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionat].

Oppfinnelsen angår stabiliserte, termoplastiske polyuretaner, som inneholder en spesiell stabilisatorkombinasjon.

Fremstillingen av termoplastiske polyuretaner (TPU) er kjent og beskrevet i tallrike patent- og litteraturpublikasjoner.

Som eksempel skal det nevnes Kunststoff-Handbuch, bd. VII, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag, München, 1. opplag, 1966, utgitt av Dr. R. Vieweg og Dr. A. Höchtlen, samt 2. opplag, 1983, og 3. opplag, 1993, utgitt av Dr. G. Oertel.

De kjente TPU på basis av diisocyanater, høyeremolekylære polyhydroksylforbindelser og lavmolekylære kjedeforlengelsesmidler er kjennetegnet ved et avbalansert egenskapsbilde, og har derfor vist seg å være utmerket egnet for en rekke anvendelsesområder. Til tross for fordelene når det gjelder de mekaniske egenskaper, så som fasthet og slitasjeforhold, oppviser imidlertid de kjente TPU fremdeles forskjellige mangler, spesielt med henblikk på termisk, hydrolytisk og kjemisk langtidsstabilitet ved forhøyede temperaturer og aggresiv miljøpåvirkning, noe som i vesentlig grad innskrenker eller fullstendig forhindrer anvendelse innenfor næringsmiddelområdet, samt i medisin og farmasi.

Produkter som anvendes innenfor næringsmiddelområdet, i medisin og i farmasi, underkastes strenge godkjenningskrav. Hvert av råstoffene som anvendes for fremstilling av produktene må være toksikologisk ufarlig og være tillatt anvendt i næringsmidler. De nasjonale bestemmelser for godkjenning varierer til dels også i stor grad. Den amerikanske Food and Drugs Administration, FDA, er ansett som førende institusjon på dette område.

For elastomerer anvendes for tiden FDA-normene:

- CFR 21 Part 177.1680, "Polyuretanharpikser", ("Polyurethane Resins"),
- CFR 21 Part 177.2600, "Gummiartikler ment for gjentatt anvendelse" ("Rubber Articles Intended for Repeated Use"), og
- CFR 21 Part 178.2010 "Antioksydanter og/eller stabilisatorer for polymerer" ("Antioxidants and/or Stabilizers for Polymers"),

samt EU-retningslinjen

- EU-retningslinje 90/128 "Kommisjonens retningslinje vedrørende materialer og gjenstander av plast som er beregnet på å komme i kontakt med næringsmidler" ("Richtlinie der Kommission über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen").

Polyuretaner, spesielt TPU på basis av polyeterdioler, utsettes ved bearbeiding, ved lagring ved forhøyede temperaturer og ved ytre værpåvirkninger med UV-bestråling og oppvarming for en oksydativ nedbryting, som viser seg i

form av en misfarving av materialet og en forringelse av de mekaniske egenskaper.

Alt etter polymerens art kan det i tillegg til misfarving også oppstå krittdannelse og overflatesprekker, som i forbindelse med tapet av mekaniske egenskaper kan føre til at et byggeelement blir fullstendig ubrukelig.

For å motvirke disse uønskede prosesser er det bl.a. kjent å anvende antioksydanter mot den termo-oksydative nedbryting, på basis av fosfitter og fosfonater, tioetere og fenoliske antioksydanter. Sterisk hindrede aminer, benzofenoner, benztriazoler, samt nikkelorganiske forbindelser, fungerer som UV-stabilisatorer og radikalfangere, og kan også - selv om dette er i minsket grad - bidra til termostabilisering.

Grunnleggende beskrivelser av dette emne finnes i den allerede nevnte Kunststoff-Handbuch, bd. VII, eksempelvis på sidene 120-122, 3. opplag. I forbindelse med denne problematikk er det dessuten offentliggjort et stort antall patenter eller patentsøknader. Eksempelvis kan det nevnes US-A 4 408 020, EP-A 125 049, EP-A 281 905, EP-A 376 674, EP-A 399 272, JP-A 57 202 320, JP-A 61 126 149, JP-A 63 179 917, JP-A 01 145 110 og JP-A 01 261 456. Det er også vanlig at de råstoffer som anvendes for fremstilling av TPU, spesielt diisocyanatene, gjennomgår en stabilisering for forbedring av lagringsstabiliteten, noe som f.eks. er beskrevet i US-A 2 957 903, US-A 3 585 229 eller DE-A 2 249 375.

De i hvert tilfelle anvendte stabilisatorer hører ikke til de stoffer som er tillatt anvendt i næringsmidler, eller de anvendes i kombinasjon med stoffer som ikke er tillatt anvendt i næringsmidler eller anvendes i for høye doseringer.

Uten en egnet stabilisering ødelegges TPU i løpet av kort tid ved forhøyede temperaturer.

Det var derfor foreliggende oppfinnelses oppgave å utvikle et TPU som kan anvendes såvel innenfor næringsmiddelområdet som i medisin og farmasi, og som i tillegg til gode mekaniske egenskaper har en god lagringsstabilitet, spesielt en god bestandighet mot varmealdring, varmt vann, UV- og røntgenbestråling.

Denne oppgave ble i henhold til oppfinnelsen løst ved at man for stabilisering av TPU anvender en kombinasjon av fra 0,05 til 1,0 vekt% N,N'-heksametylen-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksy-hydrokanelsyreamid) og fra 0,05 til 1,0 vekt% pentaerytrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionat].

Gjenstand for oppfinnelsen er derfor et stabilisert TPU som inneholder en kombinasjon av N,N'-heksametylen-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksy-hydrokanelsyreamid) og pentaerytrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionat] som stabilisator.

Når det gjelder TPU, dreier det seg om i og for seg kjente, i det vesentlige lineære, termoplastisk bearbeidbare polyuretaner. Ifølge oppfinnelsen er prinsipielt alle TPU egnet som kan fremstilles ifølge de i og for seg vanlige fremgangsmåter. Spesielt fordelaktige resultater er blitt oppnådd med TPU på basis av polyeterpolyoler. For anvendelse av TPU i produkter som anvendes innenfor næringsmiddelområdet, i medisin og i farmasi, må alle råstoffer som anvendes for fremstillingen av TPU oppfylle de tilhørende normer.

TPU ifølge oppfinnelsen kan fremstilles på i og for seg kjent måte gjennom polyaddisjon av én eller flere diisocyanater, én eller flere høyeremolekylære polyhydroksylforbindelser, samt eventuelt én eller flere lavmolekylære dioler som kjedeforlengere. Det er mulig å anvende ytterligere tilsetningsstoffer og/eller hjelpemidler. For oppbyggingskomponentene i TPU skal det detaljert angis følgende:

Som diisocyanater kommer prinsipielt alle organiske og/eller modifiserte organiske diisocyanater, spesielt alifatiske eller fortrinnsvis aromatiske diisocyanater, i betraktning. For anvendelse innenfor næringsmiddelområdet, i medisin og farmasi, er ifølge dagens normer spesielt følgende egnet:

Alifatiske diisocyanater, så som heksametylen-diisocyanat-1,6, cykloalifatiske diisocyanater, så som bis(isocyanatometyl)-cykloheksan, 4,4-metylenbis-cykloheksyl-isocyanat, 4,4'-, 2,4'- og 2,2'-dicykloheksylmetan-diisocyanat, samt de tilhørende isomerblandinger, og aromatiske diisocyanater, så som 2,4-toluylen-diisocyanat, blandinger av 2,4- og 2,6-toluylen-diisocyanat, 4,4'-, 2,4' og 2,2'-difenylmetan-diisocyanat, blandinger av 2,4'- og 4,4'-difenylmetan-diisocyanat, uretanmodifiserte flytende 4,4'- og/eller 2,4'-difenylmetan-diisocyanat, difenyleter-4,4'-diisocyanat og 1,5-naftylen-diisocyanat.

Spesielt foretrukket er 4,4'-, 2,4'- og 2,2'-difenylmetan-diisocyanat (MDI), samt blandinger av disse.

De organiske diisocyanater kan eventuelt erstattes i underordnede mengder, f.eks. i mengder inntil 3 mol%, fortrinnsvis inntil 1 mol%, beregnet på det organiske diisocyanat, av et tripolyisocyanat, eller et polyisocyanat med høyere funksjonalitet, idet mengden av dette må begrenses således at det fremdeles oppnås termoplastisk bearbeidbare polyuretaner. En større mengde av slike mer enn difunksjonelle isocyanater utlignes på hensiktsmessig måte gjennom medanvendelse av mindre enn difunksjonelle forbindelser med reaktive hydrogenatomer, slik at det unngås en for vidtgående kjemisk tverrbinding av polyuretanet.

Som høyeremolekylære polyhydroksylforbindelser med molekylvekter fra 500 til 8000 er polyesterdioler og spesielt polyeterdioler egnet. I tillegg kommer det i betraktning også andre hydroksylgruppeholdige polymerer med eter- eller

estergrupper i polymerkjeden, eksempelvis polyacetaler, så som polyoksymetylen, og vannuløselige formaler, f.eks. polybutandiolformal. Polyhydroksylforbindelsene bør i det minste i overveiende grad være lineære og må med henblikk på isocyanatreaksjonen i det vesentlige være difunksjonelt oppbygget. De nevnte polyhydroksylforbindelser kan anvendes som enkeltkomponenter eller i form av blandinger.

Egnede polyeterdioler kan fremstilles ifølge kjente fremgangsmåter, eksempelvis ved anionisk polymerisasjon av alkylenoksyder med alkalihydroksyder, så som natrium- eller kaliumhydroksyd, eller alkalialkoholater, så som natriummetylat, natrium- eller kaliumetylat eller kaliumisopropylat, som katalysatorer og under tilsetning av minst ett startmolekyl som inneholder 2 til 3, fortrinnsvis 2, reaktive hydrogenatomer i bundet form, eller ved kationisk polymerisasjon av én eller flere alkylenoksyder med 2 til 4 karbonatomer i alkylenresten og med Lewis-syrer som katalysatorer.

Egnede alkylenoksyder er eksempelvis tetrahydrofuran, 1,3-propylenoksyd og spesielt foretrukket etylenoksyd og 1,2-propylenoksyd. Alkylenoksydene kan anvendes enkeltvis, alternerende etter hverandre eller i form av blandinger. Som startmolekyler kommer eksempelvis følgende i betraktning: Vann, organiske dikarboksylsyrer, så som ravsyre, adipinsyre og fortrinnsvis toverdige alkoholer, som eventuelt inneholder eterbroer i bundet form, så som f.eks. etandiol, propandiol-1,2, butandiol-1,4, dietylenglykol, heksandiol-1,6 og 2-metylpetandiol-1,5. Startmolekylene kan anvendes enkeltvis eller som blandinger.

Spesielt egnet og foretrukket er de hydroksylgruppeholdige polytetrahydrofuraner (PTHF).

De i det vesentlige lineære polyeteroler har vanligvis molekylvekter fra 500 til 8000, fortrinnsvis 600 til 6000, idet PTHF oppviser en foretrukket midlere molekylvekt fra 500 til 2500, spesielt fra 800 til 1200. De kan anvendes såvel enkeltvis som også i form av blandinger med hverandre.

Egnede polyesterdioler kan f.eks. fremstilles av dikarboksylsyrer med 2 til 12, fortrinnsvis 4 til 6, karbonatomer og dioler. Som dikarboksylsyrer kommer eksempelvis følgende i betraktning: Alifatiske dikarboksylsyrer, så som ravsyre, adipinsyre, korksyre, azelainsyre og sebacinsyre, og aromatiske dikarboksylsyrer, så som ftalsyre, isoftalsyre og tereftalsyre. Dikarboksylsyrene kan anvendes enkeltvis eller som blandinger, f.eks. i form av en blanding av ravsyre og adipinsyre. For fremstilling av polyesterolene kan det eventuelt være fordelaktig i stedet for dikarboksylsyrer å anvende de tilhørende dikarboksylsyrederivater, så som dikarboksylsyremono- eller -diester med 1 til 4 karbonatomer i alkoholresten, dikarboksylsyreanhydrider eller dikarboksylsyrediklorider.

Eksempler på diolene er glykoler med 2 til 10, fortrinnsvis 2 til 6 karbonatomer, så som etylenglykol, butandiol-1,4, heksandiol-1,6, propandiol-1,3 og di-propylenglykol. Alt etter de ønskede egenskaper kan diolene anvendes alene eller eventuelt i blandinger med hverandre.

Som polyesterdioler anvendes fortrinnsvis etandiol-polyadipater, 1,4-butandiol-polyadipater, etandiol-1,4-butandiol-polyadipater, 1,6-heksandiol-neopentylglykol-polyadipater, 1,6-heksandiol-1,4-butandiol-polyadipater og poly-kaprolaktoner.

Polyesterdiolene har vanligvis midlere molekylvekter fra 500 til 6000, fortrinnsvis fra 800 til 3500.

Som kjedeforlengelsesmidler med midlere molekylvekter som generelt er fra 60 til 400, fortrinnsvis 60 til 300, kommer fortrinnsvis alifatiske dioler med 2 til 12 karbonatomer, fortrinnsvis med 2, 4 eller 6 karbonatomer, så som f.eks. etandiol og heksandiol-1,6 og spesielt butandiol-1,4, i betraktning. Egnet er imidlertid også diestere av tereftalsyre med glykoler med 2 til 4 karbonatomer, så som f.eks. tereftalsyre-bis-etylenglykol eller -butandiol-1,4- og polytetra-metylenglykoler med midlere molekylvekter fra 162 til 378.

For innstilling av hardhet og smelteindeks for TPU kan de anvendte mengder av høyeremolekylære polyhydroksylforbindelser og kjedeforlengelses-midler varieres innenfor relativt brede molare forhold, idet hardhet og smelte-viskositet med tiltagende innhold av kjedeforlengelsesmidler stiger, mens smelteindeksen avtar.

For fremstilling av mykere TPU, f.eks. slike med en hardhet Shore A på mindre enn 95, fortrinnsvis fra 95 til 75 Shore A, kan eksempelvis de i det vesentlige difunksjonelle polyhydroksylforbindelser og kjedeforlengere med fordel anvendes i molforhold fra 1:1 til 1:5, fortrinnsvis 1:1,5 til 1:4,5, slik at de resulterende blandinger av høyeremolekylære polyhydroksylforbindelser og kjedeforlengelsesmidler har en hydroksylekvivalentvekt på mer enn 200, og spesielt fra 230 til 450, mens det for fremstilling av hardere TPU, f.eks. slike med en hardhet Shore A større enn 98, fortrinnsvis fra 55 til 75 Shore D, anvendes molforhold høyeremolekylære polyhydroksylforbindelser til kjedeforlengelsesmidler i området fra 1:5,5 til 1:15, fortrinnsvis fra 1:6 til 1:12, slik at de oppnådde blandinger av høyeremolekylære polyhydroksylforbindelser og kjedeforlengelsesmidler oppviser en hydroksylekvivalentvekt fra 110 til 200, fortrinnsvis fra 120 til 180.

For stabilisering av TPU, spesielt for å unngå eller å minske den termiske og oksydative nedbryting av TPU, anvendes ifølge oppfinnelsen en stabilisator-kombinasjon av N,N'-heksametylen-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksy-hydro-

kanelsyreamid) og pentaerytrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionat].

Stabilisatorkombinasjonen inneholder, beregnet på det anvendte TPU, 0,05 til 1,0 vekt%, fortrinnsvis 0,1 til 0,5 vekt%, N,N'-heksametylen-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksy-hydrokanelsyreamid) og 0,05 til 1,0 vekt%, fortrinnsvis 0,1 til 0,5 vekt%, pentaerytrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionat]. Stabilisatorkombinasjonen anvendes, beregnet på det anvendte TPU, i en mengde på ialt 0,1 til 2 vekt%.

For å unngå misfarving av de anvendte diisocyanater og høyeremolekylære hydroksylforbindelser under lagring har det vist seg å være fordelaktig å for-stabilisere disse produkter. Ifølge oppfinnelsen anvendes for dette formål som stabilisatorer fortrinnsvis - spesielt ved anvendelse av MDI som diisocyanat og PTHF som polyhydroksylforbindelse - tri(blandet mono-dinonylfenyl)-fosfitt og/eller 2,6-di-tert.-butyl-p-kresol. De nevnte stabilisatorer anvendes i en mengde på i hvert tilfelle ialt opptil 0,25 vekt%, fortrinnsvis fra 0,1 til 0,2 vekt% ved anvendelse av tri(blandet mono-dinonylfenyl)-fosfitt, eller 0,05 til 0,2 vekt% dersom det anvendes 2,6-di-tert.-butyl-p-kresol. Denne for-stabilisering av utgangskomponentene muliggjør fremstilling av et vesentlig lysere TPU i sluttproduktet.

Alle anvendte stabilisatorer oppfyller i mengde og sammensetning FDA-normene CFR 21 Part 177.2600 og CFR Part 178.2010 og "Synoptic Document nr. 6 for EU (EU-retningslinje 90/128).

Overraskende har det vist seg at et TPU som er fremstilt av råstoffer som er tillatt anvendt i næringsmidler, så som spesielt med tri(blandet mono-dinonylfenyl)-fosfitt og/eller 2,6-di-tert.-butyl-p-kresol for-stabilisert MDI og PTHF, butandiol-1,4, samt stabilisatorene N,N'-heksametylen-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksy-hydrokanelsyreamid) og pentaerytrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionat] i tillegg til gode mekaniske egenskaper har svært god bestanddighet mot varmealdring, varmt vann, UV- og røntgen-stråling.

Det kunne derfor heller ikke forutsees på noen som helst måte at den stabiliserende effekt ligger betydelig høyere ved anvendelse av stabilisatorkombinasjonen ifølge oppfinnelsen enn ved anvendelse av en enkelt stabilisator i samme mengde. De stabilisatorkomponenter som skal anvendes ifølge oppfinnelsen oppviser i sin kombinasjonsvirkning en synergistisk effekt.

I tillegg til de nevnte sammensetningskomponenter kan det også ved fremstilling av TPU tilsettes ytterligere hjelpemidler og/eller tilsetningsstoffer. Det skal eksempelvis nevnes katalysatorer, flammebeskyttelsesmidler, glidemidler, inhibitorer, farvestoffer, pigmenter, fyllstoffer og forsterkningsmidler. Også disse hjelpemidler og tilsetningsstoffer må oppfylle de tilhørende normer dersom de

TPU hvor de anvendes ifølge målsetningen for denne oppfinnelse skal anvendes i produkter innenfor næringsmiddelområdet, i medisin eller farmasi. Det har f.eks. vist seg å være fordelaktig å tilsette produktene bearbeidingshjelpemidler som er tillatt anvendt i næringsmidler, så som kalsiumstearat eller N,N'-etylen-bis-stearylamid.

Disse hjelpemidler og/eller tilsetningsstoffer kan føres inn i oppbygningskomponentene eller i reaksjonsblandingen for fremstilling av TPU. Ifølge en annen fremgangsmåtevariant kan disse hjelpemidler og/eller tilsetningsstoffer blandes med TPU og deretter smeltes, eller de blandes direkte inn i smelten.

Anvendbare hjelpemidler eller tilsetningsstoffer er å finne i faglitteraturen, eksempelvis i monografien av J.H. Saunders og K.C. Frisch "High Polymers", bd. XVI, Polyurethane, del 1 og 2 (forlag Interscience Publishers, hhv. 1962 og 1964), i Kunststoff-Handbuch, bd. 7, Polyurethane, 1. og 2. opplag (Carl Hanser Verlag, hhv. 1966 og 1983) eller i DE-A 2 901 774.

TPU ifølge oppfinnelsen tilsvarer ved utvelgelse av egnede utgangsprodukter som anvendes i tillegg til de oppfinnelsesvesentlige stabilisatorer kravene fra FDA og de for tiden gjeldende næringsmiddelrettslige EU-normer.

Et i egenskaper sammenlignbart, næringsmiddelrettslig tillatt, stabilisert TPU er inntil nå ikke kjent.

Det spesielle med det ifølge oppfinnelsen stabiliserte TPU ligger i den svært gode termiske, hydrolytiske og kjemiske langtidsstabilitet for produktet, noe som for første gang muliggjør en anvendelse over tid av et næringsmiddelekte TPU ved forhøyede temperaturer, også i varmt vann og under aggresive miljøpåvirkninger.

Produktene har gode mekaniske egenskaper, også etter en lengre lagring ved 130°C. Etter en røntgen- eller γ-bestråling opptrer det i motsetning til ustabilisert produkt bare en svært liten misfarving og påvirkning av materialet. Produktene er således egnet for alle vanlige steriliseringsmetoder, noe som er svært viktig for anvendelse innenfor det medisinske og farmasøytiske område.

Oppfinnelsen skal forklares nærmere med grunnlag i de følgende eksempler og et sammenligningseksempel.

De i eksemplene angitte deler er vektdeler.

Det ble fremstilt TPU etter følgende grunnreseptur:

1000 deler polytetrahydrofuran med en midlere molekylvekt på 1000
600 deler 4,4'-MDI
121 deler butandiol-1,4

Til dette ble de i tabell 1 angitte stabilisatorer tilsatt i de angitte anvendelsesmengder, idet forkortelsene har følgende betydning:

Stab 1 = N,N'-Heksametylen-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksy-hydrokanel-syreamid)

Stab 2 = Pentaerytrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionat]

Stab 3 = Tri(blandet mono-dinonylfenyl)-fosfitt

Stab 4 = 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol

De i hvert tilfelle anvendte stabilisatorer, samt anvendelsesmengdene av disse, er angitt i tabell 1.

TABELL 1

Eks. nr.	Stab 1	Stab 2	Stab 3 i MDI	Stab 4 i MDI	FDA-god-kjenning
Sammenlign. 1	-	-	-	-	ja
Sammenlign. 2	1 %	-	-	0,065%	nei
Sammenlign. 3	0,5%	-	0,5%	-	ja
Eksempel 1	0,5%	0,5%	0,2%	0,065%	ja
Eksempel 2	0,2%	0,2%	0,2%	0,065%	ja
Eksempel 3	0,3%	0,3%	0,1%	0,030%	ja

De målte mekaniske egenskaper for TPU er angitt i tabell 2.

TABELL 2

Mekaniske egenskaper for sprøytestøpte plater

Eks. nr.	SF/MPa	BF/%	RS/N/mm	Slit./mm^3
Sammenligning 1	56	520	72	30
Sammenligning 2	55	650	71	32
Sammenligning 3	44	480	75	26
Eksempel 1	51	580	73	22
Eksempel 2	53	590	73	24
Eksempel 3	52	580	74	24

SF = strekkfasthet DIN 53 504
BF = bruddforlengelse DIN 53 504
RS = rivestryke DIN 53 515
Slit. = slitasje DIN 53 516

På TPU ble de i tabell 3 angitte farvemålinger foretatt.

TABELL 3

Produktenes egenfarve

Eks. nr.	YI	L*	A*	B*
Sammenligning 1	15,1	89,5	0,4	7,7
Sammenligning 2	3,0	99,5	-0,9	3,5
Sammenligning 3	6,9	96,4	-0,8	4,2
Eksempel 1	2,8	95,5	-0,2	1,6
Eksempel 2	4,3	95,9	-0,5	2,6
Eksempel 3	3,6	96,0	-0,4	2,2

YI = gulhetsindeks (Yellowness Index)
L*A*B* = farveverdier i CEILAB-systemet

Prøvelegemene ble lagret i 500 timer ved 130°C i en ovn med ompumping av luft. Deretter ble de mekaniske egenskaper og farveverdiene bestemt på nytt (tabell 4).

TABELL 4

Egenskaper etter 500 timers lagring ved 130°C i omluftovn

Eks. nr.	SF/MPa	BF/%	DE*	YI
Sammenligning 1	9	370	90,9	196,0
Sammenligning 2	14	720	101,0	128,0
Sammenligning 3	9	540	105,1	176,8
Eksempel 1	23	830	68,8	96,0
Eksempel 2	17	590	104,1	147,3
Eksempel 3	18	730	100,0	137,8

SF = strekkfasthet DIN 53 504
BF = bruddforlengelse DIN 53 504
DE* = Delta E* ifølge LAB* farvesystemet (farveendring i forhold til ikke-belyst prøve)
YI = gulhetsindeks
(Lave verdier for DE* og YI viser en liten misfarving eller gulning.)

I tabell 5 er farveverdiene etter bestråling av TPU-testlegemene angitt.

TABELL 5

Misfarving etter γ-bestråling med en dose på 25,8 kGy

Eks. nr.	DE*	YI
Sammenligning 1	21,4	47,8
Sammenligning 2	**	**
Sammenligning 3	12,9	22,4
Eksempel 1	2,8	7,3
Eksempel 2	3,2	8,8
Eksempel 3	3,2	8,4

DE* = Delta E* ifølge LAB* farvesystemet
YI = gulhetsindeks
** = ikke målt

(Lave verdier for DE* og YI viser en liten misfarving eller gulning.)

Sammenligningseksempel som beskriver effekten av Stab 2 uten Stab 1, og sammenligningseksemplene er utført ifølge beskrivelsen i foreliggende patentsøknad.

TABELL 6

Eksempel nr.	Stab 1	Stab 2	Stab 3 i MDI	Stab 4 i MDI	FDA godkjenning
Sammenlign. 2b	-	1%	-	0,065%	Nei
Sammenlign. 2c	-	1%	0,1%	0,065%	Nei

Mengden av stabilisator som anvendes i disse nye eksemplene er høyere enn i eksempel 2 og eksempel 3.

TABELL 7

Eksempel nr.	ZF/Mpa	Bd/%	WF/N/mm	Abr./mm^3
Sammenlign. 2b	48	540	70	30
Sammenlign. 2c	45	530	67	28

Eksemplene ifølge foreliggende oppfinnelse (eksemplene 1-3) viser en bedre ytelse vedrørende disse egenskapene.

TABELL 8

Eksempel nr.	YI	L*	A*	B*
Sammenlign. 2b	20,8	84,2	1,3	9,9
Sammenlign. 2c	22,3	85,0	1,1	10,9

TABELL 9

Eksempel nr.	ZF/Mpa	Bd/%	DE*	YI
Sammenlign. 2b	14	680	91,2	157,9
Sammenlign. 2c	13	620	87,8	148,1

Sammenligning av eksemplene viser klart at det er bedre egenskaper ved TPU ifølge foreliggende oppfinnelse med en mindre mengde av stabilisatorer. Sammenligningseksempel 2b eller 2c fremstilt med 1% av stabilisator 2 antyder en strekkfasthet og bruddforlengelse signifikant lavere enn eksempel 3 fremstilt med samlet mengde av Stab 1 og 2 på 0,6%.

Disse ulikhetene viser klart den synergistiske effekt ved kombinasjon av stabilisatorene noe som ikke var åpenbart ifølge litteraturen.

P a t e n t k r a v :

1. Stabiliserte, termoplastiske polyuretaner, k a r a k t e r i s e r t v e d at de som stabilisator inneholder en kombinasjon av fra 0,05 til 1,0 vekt% N,N'-heksametylen-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksy-hydrokanelsyreamid) og fra 0,05 til 1,0 vekt% pentaerytrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionat].

2. Stabiliserte, termoplastiske polyuretaner ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det når det gjelder det termoplastiske polyuretan dreier seg om et polyaddisjonsprodukt av ett eller flere diisocyanater, én eller flere høyeremolekylære polyhydroksylforbindelser, samt eventuelt én eller flere lavmolekylære dioler som kjedeforlengere.

3. Stabiliserte, termoplastiske polyuretaner ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det ved fremstillingen anvendes difenylmetandiisocyanat som diisocyanat.

4. Stabiliserte, termoplastiske polyuretaner ifølge krav 2, karakterisert ved at det ved fremstillingen som diisocyanat anvendes et med tri(blandet mono-dinonylfenyl)-fosfitt og/eller 2,6-di-tert.-butyl-p-kresol stabilisert difenylmetandiisocyanat.

5. Stabiliserte, termoplastiske polyuretaner ifølge krav 2, karakterisert ved at det ved fremstillingen anvendes polytetrahydrofuran som høyeremolekylær hydroksylforbindelse.

6. Stabiliserte, termoplastiske polyuretaner ifølge krav 2, karakterisert ved at det ved fremstillingen anvendes polybutylenadipat som høyeremolekylær polyhydroksylforbindelse.

7. Stabiliserte, termoplastiske polyuretaner ifølge krav 2, karakterisert ved at det ved fremstillingen som høyeremolekylær polyhydroksyforbindelse anvendes et polytetrahydrofuran som er stabilisert med et tri(blandet mono-di-nonylfenyl)-fosfitt og/eller 2,6-di-tert.-butyl-p-kresol.