(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 956059 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 956059

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08K 5/00
C08L 75/04
C08K 5:103
C08K 5:20

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **15.12.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **15.12.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **16.06.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

15.12.1994 DE 4444710

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •**Elastogran GmbH,** 49448 Lemförde, Germany, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •**Prissok, Frank,** Germany, SAKSA, (DE)
2 •**Lehrich, Friedhelm,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 •**Chang, Patrick,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 •**Glinka, Aleksander,** Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Stabiloituja, lämpömuovautuvia polyuretaaneja

Stabiliserade, termoplastiska polyuretaner

Stabiloituja, lämpömuovautuvia polyuretaaneja

Selitys

Keksintö koskee stabiloituja, lämpömuovautuvia polyuretaaneja, jotka sisältävät valikoitua stabilointiaineyhdistelmää.

Lämpömuovautuvien polyuretaanien (TPU) valmistus on tunnettu ja selitetty lukuisissa patentti- ja kirjallisuusjulkaisuissa.

Esimerkkeinä mainittakoon Kunststoff-Handbuch, osa VII, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag, München, 1. painos. 166, julkaisijat Dr. R. Vieweg ja Dr. A. Höchtlen, sekä 2. painos, 1983, ja 3. painos 1993, julkaisija Dr. G. Oertel.

Tunnetuille TPU-yhdisteille, jotka pohjautuvat diisosyanaatteihin, suurimolekyylisiin polyhydroksyyliyhdisteisiin ja pienimolekyylisiin ketjunpidennysaineisiin, on ominaista hyvin tasapainotettu ominaisuusprofiili ja ne ovat tästä syystä osoittautuneet erinomaisiksi varsin monilla käyttöaloilla. Mekaanisiin ominaisuuksiin kuten lujuuteen ja kulumiskestävyyteen liittyvistä eduista huolimatta tunnettuihin TPU-yhdisteisiin liittyy kuitenkin erilaisia varjopuolia, erityisesti niiden termisen, hydrolyyttisen ja kemiallisen pitkäaikaisstabiilisuuden suhteen kohotetussa lämpötilassa ja aggressiivisessa ympäristössä, jotka rajoittavat olennaisesti tai jopa estävät niiden käytön elintarvikealalla sekä lääketieteessä ja farmasiassa.

Elintarvikealalla, lääketieteessä ja farmasiassa käytettäviin tuotteisiin liittyy ankaria lupaehtoja. Jokaisen niiden valmistuksessa käytettävän raaka-aineen on oltava toksikologisesti moitteeton ja sillä on oltava lupa elintarvikkeissa käyttöä varten. Kansalliset lupamääräykset vaihtelevat osittain erittäin paljon. Tämän alan joh-

tavana laitoksena pidetään yhdysvaltalaista Food and Drugs Administrationia, FDA.

Tällä hetkellä sovelletaan elastomeereihin FDA-normeja

CFR 21 Part 177.1680 "Polyurethane Resins",

CFR 21 Part 177.2600 "Rubber Articles Intended for Repeated Use", ja

CFR 21 Part 178.2010 "Antioxidants and/or Stabilizers for Polymers",

sekä EY-direktiiviä

EWG-Richlinie 90/128 "Richtlinie der Kommission über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen".

Polyuretaaneissa, erityisesti polyeetteridioleihin pohjautuvissa TPU-yhdisteissä ilmenee työstettäessä, varastoitaessa kohotetussa lämpötilassa ja UV-valon ja lämmön vaikutuksesta ulkona hapettumishajoamista, joka ilmenee materiaalin värjäytymisenä ja mekaanisten ominaisuuksien huononemisena.

Polymeerilajista riippuen voi värjäytymisen ohella ilmetä liituamista ja pinnan säröilyä, jotka mekaanisten ominaisuuksien häviämisen kanssa voivat tehdä rakenneosasta täysin kelvottoman.

Näiden haitallisten prosessien torjumiseksi tunnetaan mm. hapettumisen estoaineiden, jotka pohjautuvat fosfiitteihin ja fosfonaatteihin, tioeettereihin ja fenolisiin hapettumisen estoaineisiin, käyttö lämmöstä ja hapettumisesta johtuvan hajoamisen estämiseksi. Steerisesti estetyt amiinit, bentsofenonit, bentstriatsolit sekä nikkeliorgaaniset yhdisteet toimivat UV-stabilointiaineina ja radikaalien sieppaajina, jotka samalla tavoin, joskin vähäisemmässä määrin, voivat edistää lämmönkestävyyttä.

Tätä koskevaa perustavaa laatua olevaa tietoa löytyy jo mainitussa teoksessa Kunststoff-Handbuch, osa VII, esim. 3. painoksen sivuilla 120 - 122. Tämän lisäksi on

julkistettu lukuisia tätä problematiikkaa koskevia patentteja tai patenttihakemuksia. Esimerkkeinä mainittakoon US-patentti 4 408 020, EP-patenttihakemus 125 049, EP-patenttihakemus 281 905, EP-patenttihakemus 376 674, EP-patenttihakemus 399 272, julkaisut JP-A-57 202 320, JP-A-61 126 149, JP-A-63 179 917, JP-A-01 145 110 ja JP-A-01 261 456. On myös tavallista stabiloida TPU-yhdisteiden valmistuksessa käytettäviä raaka-aineita, erityisesti diisosyanaatteja, niiden varastoinninkestävyyden parantamiseksi, kuten on selitetty esim. US-patentissa 2 957 903, US-patentissa 3 585 229 tai julkaisussa DE-A-2 249 375.

Kulloinkin käytetyt stabilointiaineet eivät kuulu elintarvikkeissa sallittuihin aineisiin tai niitä käytetään yhdistelmänä elintarvikkeissa ei-sallittujen aineiden kanssa tai niitä käytetään liian suurina annoksina.

Ilman asianmukaista stabilointia TPIT-yhdisteet hajoavat kohotetussa lämpötilassa lyhyessä ajassa.

Käsiteltävänä olevan keksinnön tehtävänä on siten ollut TPU-yhdisteen kehittäminen, jota voidaan käyttää elintarvikealalla sekä lääketieteessä ja farmasiassa ja joka hyvien mekaanisten ominaisuuksien lisäksi omaa hyvän varastoinninkestävyyden, erityisesti hyvän lämpövanhenemis-, kuumavesi-, UV- ja röntgensäteilykestävyyden.

Tämä tehtävä on keksinnön mukaisesti ratkaistu siten, että TPU-yhdisteen stabiloimiseksi käytetään N,N'-heksametyleenibis(3,5-di-tert-butyyli-4-hydroksihydrokanelihappoamidin) ja pentaerytrityylitetrakis[3-(3,5-di-tertbutyyli-4-hydroksifenyyli)propionaatin] yhdistelmää.

Keksinnön kohteena on siten stabiloitu TPU-yhdiste, joka sisältää stabilointiaineena N,N-heksametyleenibis-(3,5-di-tert-butyyli-4-hydroksihydrokanelihappoamidin) ja pentaerytrityylitetrakis[3,(3,5-di-tert-butyyli-4-hydroksifenyyli)propionaatin] yhdistelmää.

TPU-yhdisteet ovat sinänsä tunnettuja, olennaisesti lineaarisia, lämpömuovautuvasti työstettäviä polyuretaane-

ja. Keksinnön mukaisesti sopivia ovat periaatteessa kaikki TPU-yhdisteet, jotka voidaan valmistaa tavanomaisten menetelmien avulla. Tulokset ovat osoittautuneet erityisen edullisiksi käytettäessä polyeetteripolyoleihin pohjautuvia TPU-yhdisteitä. TPU-yhdisteiden käyttämiseksi tuotteissa, joita aiotaan käyttää elintarvikealalla, lääketieteessä ja farmasiassa, on kaikkien TPU-yhdisteiden valmistuksessa käytettävien raaka-aineiden oltava vastaavien normien mukaisia.

Keksinnön mukaiset TPU-yhdisteet voidaan valmistaa sinänsä tunnettuun tapaan yhden tai useamman di-isosyanaatin, yhden tai useamman suurimolekyylisen polyhydroksyyliyhdisteen ja valinnaisesti ketjunpidennysaineena yhden tai useamman pienimolekyylisen diolin polyaddition avulla. Tällöin voidaan käyttää muita lisäaineita ja/tai apuaineita. Seuraavassa esitetään TPU-yhdisteiden rakennekomponentteihin liittyviä yksityiskohtia.

Di-isosyanaatteina tulevat periaatteessa kysymykseen kaikki orgaaniset ja/tai modifioidut orgaaniset di-isosyanaatit, erityisesti alifaattiset, sykloalifaattiset tai edullisesti aromaattiset di-isosyanaatit. Käytettäviksi elintarvikealalla, lääketieteessä ja farmasiassa ovat nykynormien mukaiset di-isosyanaatit erityisen sopivia: alifaattiset di-isosyanaatit kuten heksametyleenidi-isosyanaatti-1,6, sykloalifaattiset di-isosyanaatit kuten bis(isosyanatometyyli)sykloheksaani, 4,4-metyleenibissykloheksyyli-isosyanaatti, 4,4'-, 2,4'- ja 2,2'-disykloheksyylimetaanidi-isosyanaatti sekä vastaavat isomeeriseokset ja aromaattiset di-isosyanaatit kuten 2,4-toluyleenidi-isosyanaatti, 2,4- ja 2,6-toluyleenidi-isosyanaatin seokset, 4,4'-, 2,4'- ja 2,2'-difenyylimetaanidi-isosyanaatti, 2,4'- ja 4,4'difenyylimetaanidi-isosyanaatin seokset, uretaanimodifioidut, nestemäiset 4,4'- ja/tai 2,4'-difenyylimetaanidi-isosyanaatit,difenyylieetteri-4,4'di-isosynaatti ja 1,5-naftyleenidi-isosyanaatti.

Erityisen edullisia ovat 4,4'-, 2,4'- ja 2,2'-difenyylimetaanidi-isosyanaatti (MDI) ja niiden seokset.

Vähäinen määrä orgaanisista di-isosyanaateista, esim. määränä 3 mooliprosenttiin saakka, edullisesti 1 mooliprosenttiin saakka orgaanisesta di-isosyanaatista laskettuna, voidaan valinnaisesti korvata kolme- tai monifunktionaalisella polyisosyanaatilla, jolloin polyisosyanaatin määrä on kuitenkin pidettävä niin pienenä, että saadaan vielä lämpömuovautuvasti työstettäviä polyuretaaneja. Suurempi määrä tällaisia isosyanaatteja, joiden funktionaalisuus on suurempi kuin kaksi, voidaan sopivasti tasapainottaa käyttämällä samalla yhdisteitä, joiden funktionaalisuus on pienempi kuin kaksi ja joissa on reaktiokykyisiä vetyatomeja, jolloin voidaan välttää polyuretaanin liian voimakas silloittuminen.

Sopivia suurimolekyylisiä polyhydroksyyliyhdisteitä, joiden molekyylipaino on 500 - 8 000, ovat polyesteridiolit ja erityisesti polyeetteridiolit. Näiden lisäksi kysymykseen tulevat myös muut hydroksyyliryhmäpitoiset polymeerit, joiden polymeeriketjussa on eetteri- tai esteriryhmiä, esim. polyasetaalit kuten polyoksimetyleenit ja veteen liukenemattomat formaalit kuten polybutaanidioliformaali. Polyhydroksyyliyhdisteiden on oltava ainakin suurimmaksi osaksi lineaarisia ja niiden on oltava isosyanaattireaktiota ajatellen olennaisesti kaksifunktionaalisia. Mainittuja polyhydroksyyliyhdisteitä voidaan käyttää yksittäiskomponentteina tai seosten muodossa.

Sopivat polyeetteripolyolit voidaan valmistaa tunnettujen menetelmien avulla esim. polymeroimalla alkyleenioksideja anionisesti käyttäen katalyyttinä alkalihydroksideja kuten natrium- tai kaliumhydroksidia tai alkalialkoholaatteja kuten natriummetylaattia, natrium- tai kaliumetylaattia tai kaliumisopropylaattia ja lisäten vähintään yhtä käynnistysmolekyyliä, johon on sitoutunut 2 - 3, edullisesti 2 reaktiokykyistä vetyatomia, tai polymeroi-

malla kationisesti käyttäen katalyyttinä Lewis-happoja yksi tai useampi alkyleenioksidi, joiden alkyleenitähteessä on 2 - 4 hiiliatomia.

Sopivia alkyleenioksideja ovat esim. tetrahydrofuraani, 1,3-propyleenioksidi ja erityisen edullisesti etyleenioksidi ja 1,2-propyleenioksidi. Alkyleenioksideja voidaan käyttää yksinään, vuorotellen peräkkäin tai seoksina. Käynnistysmolekyyleinä tulevat kysymykseen esim. vesi, orgaaniset dikarboksyylihapot kuten meripihkahappo, adipiinihappo ja edullisesti kaksiarvoiset, valinnaisesti sitoutuneita eetterisiltoja sisältävät alkoholit kuten etaanidioli, propaanidioli-1,2, butaanidioli-1,4, dietyleeniglykoli, heksaanidioli-1,6 ja 2-metyylipentaanidioli-1,5. Käynnistysmolekyylejä voidaan käyttää yksinään tai seoksina.

Erityisen sopivia ja edullisia ovat hydroksyyliryhmäpitoiset polytetrahydrofuraanit (PTHF).

Olennaisesti lineaaristen polyeetteridiolien keskimääräinen molekyylipaino on tavallisesti 500 - 8 000, edullisesti 600 - 6 000, jolloin PTHF:n keskimääräinen molekyylipaino on edullisesti 500 - 2 500, erityisesti 800 - 1 200. Niitä voidaan käyttää sekä yksinään että myös keskinäisinä seoksina.

Sopivat polyesteridiolit voidaan valmistaa esim. 2 - 12, edullisesti 4 - 6 hiiliatomia sisältävistä dikarboksyylihapoista ja dioleista. Dikarboksyylihappoina tulevat kysymykseen esim. alifaattiset dikarboksyylihapot kuten meripihkahappo, adipiinihappo, korkkihappo, atselaiinihappo ja sebasiinihappo ja aromaattiset dikarboksyylihapot kuten ftaalihappo, isoftaalihappo ja tereftaalihappo. Dikarboksyylihappoja voidaan käyttää yksinään tai seosten, esim. meripihkahapon ja adipiinihapon seoksen muodossa. Polyesteridiolien valmistuksessa voi valinnaisesti olla eduksi käyttää dikarboksyylihappojen asemasta vastaavia dikarboksyylihappojohdannaisia kuten dikarboksyylihappo-

mono- tai -diestereitä, joiden alkoholitähteessä on 1 - 4 hiiliatomia. Diolien esimerkkejä ovat 2 - 10, edullisesti 2 - 6 hiiliatomia sisältävät glykolit kuten etyleeniglykoli, butaanidioli-1,4, heksaanidioli-1,6, propaanidioli-1,3 ja dipropyleeniglykoli. Halutuista ominaisuuksista riippuen voidaan dioleja käyttää yksinään tai valinnaisesti keskinäisinä seoksina.

Polyesteridioleina käytetään edullisesti etaanidiolipolyadipaatteja, 1,4-butaanidiolipolyadipaatteja, etaanidioli-1,4-butaanidiolipolyadipaatteja, 1,6-heksaanidiolineopentyyliglykolipolyadipaatteja, 1,6-heksaanidioli-1,4-butaanidiolipolyadipaatteja ja polykaprolaktoneja.

Polyesteridiolien keskimääräinen molekyylipaino on yleensä 500 - 6 000, edullisesti 800 - 3 500.

Ketjunpidennysaineina, joiden keskimääräinen molekyylipaino on yleensä 60 - 400, edullisesti 60 - 300, tulevat edullisesti kysymykseen 2 - 12 hiiliatomia, edullisesti 2, 4 tai 6 hiiliatomia sisältävät alifaattiset diolit kuten etaanidioli ja heksaanidioli-1,6 ja erityisesti butaanidioli-1,4. Sopivia ovat kuitenkin myös tereftaalihapon ja 2 - 4 hiiliatomia sisältävien glykolien diesterit kuten tereftaalihappo-bis-etyleeniglykoli tai -butaanidioli-1,4 ja polytetrametyleeniglykolit, joiden keskimääräinen molekyylipaino on 162 - 378.

TPU-yhdisteiden kovuuden ja sulavirran säädössä käytettävien suurimolekyylisten polyhydroksyyliyhdisteiden ja ketjunpidennysaineiden käyttömäärät voivat vaihdella suhteellisen laajalla moolisuhdealueella, jolloin kovuus ja sulaviskositeetti kasvavat ketjunpidennysaineen pitoisuuden kasvaessa, mutta sulavirta pienenee.

Pehmeämpien TPU-yhdisteiden valmistamiseksi, esim. sellaisten, joiden Shore A -kovuus on alle 95, edullisesti 95 - 75, voidaan käyttää esim. olennaisesti kaksifunktionaalisia polyhydroksyyliyhdisteitä ja ketjunpidennysaineita edullisesti moolisuhteessa 1:1 - 1:5, erityisesti

1:1,5 - 1:4,5 siten, että suurimolekyylisistä polyhydroksyyliyhdisteistä ja ketjunpidennysaineista muodostuvien seosten hydroksyyliekvivalenttipaino on yli 200, erityisesti 230 - 450, ja kovempien TPU-yhdisteiden valmistamiseksi, esim. sellaisten, joiden Shore A -kovuus on yli 98 ja Shore D -kovuus on edullisesti 55 - 75, suurimolekyylisten polyhydroksyyliyhdisteiden ja ketjunpidennysaineiden moolisuhde on alueella 1:5,5 - 1:15, edullisesti 1:6 - 1:12 siten, että suurimolekyylisistä polyhydroksyyliyhdisteistä ja ketjunpidennysaineista muodostuvien seosten (hydroksyyliekvivalenttipaino on 110 - 200, edullisesti 120 - 180.

TPU-yhdisteiden stabiloimiseksi, erityisesti TPU-yhdisteiden termisen ja hapettumisesta johtuvan hajoamisen välttämiseksi tai vähentämiseksi käytetään keksinnön mukaisesti N,N'-heksametyleenibis(3,5-di-tert-butyyli-4-hydroksihydrokanelihappoamidin) ja pentaerytrityylitetrakis[3-(3,5-di-tertbutyyli-4-hydroksifenyyli)propionaatin stabilointiaineyhdistelmää.

Käytetystä TPU-yhdisteestä laskettuna stabilointiaineyhdistelmä sisältää 0,05 - 1,0 paino-%, edullisesti 0,1 - 0,5 paino-% N,N'-heksametyleenibis(3,5-di-tert-butyyli-4-hydroksihydrokanelihappoamidia) ja 0,05 - 1,0 paino-% pentaerytrityylitetrakis[3-(3,5-di-tert-butyyli-4-hydroksifenyyli)propionaattia]. Käytetystä TPU-yhdisteestä laskettuna stabilointiaineyhdistelmää käytetään määränä yhteensä 0,1 - 2 paino-%.

Käytettyjen di-isosyanaattien ja suurimolekyylisten polyhydroksyyliyhdisteiden värjäytymisen välttämiseksi varastoinnin aikana on osoittautunut edulliseksi esistabiloida nämä tuotteet. Tällöin käytetään keksinnön mukaisesti stabilointiaineina edullisesti, ja erityisesti käytettäessä MDI:tä di-isosyanaattina ja PTHF:ää polyhydroksyyliyhdisteenä, tri(sekamonodinonyylifenyyli)fosfiittia ja/tai 2,6-di-tert-butyyli-p-kresolia. Mainittujen stabi-

lointiaineiden kokonaiskäyttömäärä on kulloinkin 0 - 0,25 paino-%, edullisesti 0,1 - 0,2 paino-% käytettäessä tri-(sekamonodinonyylifenyyli)fosfiittia ja vastaavasti 0,05 - 0,2 paino-% käytettäessä 2,6-di-tert-butyyli-pkresolia. Tämä lähtökomponenttien esistabilointi mahdollistaa TPU-yhdisteen valmistuksen, joka on lopputuotteessa huomattavasti vaaleampi.

Kaikki käytetyt stabilointiaineet vastaavat määrältään ja koostumukseltaan FDA-normeja CFR 21 Part 177.2600 ja CFR 21 Part 178.2010 ja EY:n asiakirjaa Synoptic Document Nr. 6 (EWG-Richtlinie 90/128).

On havaittu yllättäen, että TPU-yhdiste, joka on valmistettu elintarvikkeissa sallituista raaka-aineista, kuten erityisesti tri(sekamonodinonyylifenyyli)fosfiitilla ja/tai 2,6-di-tert-butyyli-p-kresolilla esistabiloidusta MDI:stä ja PTHF:stä, butaanidioli-1,4:stä sekä stabilointiaineista N,N'heksametyleenibis(3,5-di-tert-butyyli-4-hydroksihydrokanelihappoamidista) ja pentaerytrityylitetrakis[3-(3,5-di-tert-butyyli-4-hydroksifenyyli)propionaatista], omaa hyvien mekaanisten ominaisuuksien lisäksi erittäin hyvän lämpövanhenemis-, kuumavesi-, UV- ja röntgensäteilykestävyyden.

Niinpä ei myöskään ollut mitenkään ennakoitavissa, että käytettäessä keksinnön mukaista stabilointiaineyhdistelmää stabiloiva vaikutus on selvästi suurempi kuin käytettäessä yhtä ainoata stabilointiainetta samana määränä. Kun keksinnön mukaisia stabilointikomponentteja käytetään yhdessä, niillä on synergistinen vaikutus.

TPU-yhdisteiden valmistuksessa voidaan lisätä mainittujen rakennekomponenttien lisäksi muitakin apuaineita ja/tai lisäaineita. Esimerkkeinä mainittakoon katalyytit, palonestoaineet, liukastusaineet, inhibiitit, väriaineet, pigmentit, täyteaineet ja lujiteaineet. Käytettäessä vastaavia, tämän keksinnön mukaisia TPU-yhdisteitä tuotteissa, joita aiotaan käyttää elintarvikealalla, lääketietees-

sä ja farmasiassa, on myös näiden apuaineiden ja lisäaineiden oltava ko. normien mukaisia. On esim. osoittautunut hyväksi lisätä tuotteisiin elintarvikkeissa sallittuja työstölisäaineita kuten kalsiumsteraattia tai N,N'-etyleenibisstearyyliamidia.

Nämä apuaineet ja/tai lisäaineet voidaan TPU-yhdisteiden valmistamiseksi lisätä rakennekomponentteihin tai reaktioseokseen. Erään menetelmämuunnoksen mukaisesti voidaan sekoittaa nämä apuaineet ja/tai lisäaineet ja TPU-yhdisteet ja sulattaa tämän jälkeen tai ne lisätään suoraan sulaan.

Käyttökelpoisia apuaineita tai lisäaineita löytyy ammattikirjallisuudesta, esim. J.H. Saundersin ja K.C. Frischin monografiasta "High Polymers", osa XVI, Polyurethane, osa 1 ja 2 (kustantaja Interscience Publishers 1962 tai 1964), teoksessa Kunststoff-Handbuch, osa 7, Polyurethane, 1. ja 2. painos (Carl Hanser Verlag, 1966 tai 1983), tai julkaisusta DE-A-29 01 774.

Valitsemalla lähtötuotteet sopivasti vastaavat keksinnön mukaiset TPU-yhdisteet, joita käytetään keksinnön kannalta olennaisten stabilointiaineiden ohella, FDA:n ja elintarvikkeita koskevien tämänhetkisten EY-normien vaatimuksia.

Tähän saakka tiedossa ei ole ollut ominaisuuksiltaan vertailukelpoista, elintarvikkeissa sallittua, stabiloitua TPU-yhdistettä. Keksinnön mukaisen, stabiloidun TPU-yhdisteen erikoispiirteenä on tuotteiden erittäin hyvä terminen, hydrolyyttinen ja kemiallinen pitkäaikaiskestävyys, joka ensimmäisen kerran mahdollistaa elintarvikkeissa sallitun TPU-yhdisteen käytön kohotetussa lämpötilassa, myös kuumassa vedessä, ja aggressiivisessa ympäristössä.

Tuotteiden mekaaniset ominaisuudet ovat hyviä pitkänkin varastoinnin jälkeen 130 °C:ssa. Stabiloimattomiin tuotteisiin verrattuna aiheuttaa röntgen tai gammasäteily

vain hyvin vähäistä värjäytymistä ja materiaalin huononemista. Tuotteet sopivat siten steriloitaviksi kaikilla tavanomaisilla tavoilla, mikä on lääketieteessä ja farmasiassa erittäin tärkeää.

Seuraavat esimerkit selventävät keksintöä. Esimerkeissä mainitut osat ovat paino-osia.

Valmistettiin TPU-yhdisteitä seuraavan perusreseptuurin mukaan:

1 000 osaa polytetrahydrofuraania, keskimääräinen molekyylipaino 1 000

600 osaa 4,4'-MDI:tä

121 osaa butaanidioli-1,4:ää.

Tähän seokseen lisättiin taulukossa 1 mainitut stabilointiaineet mainittuina määrinä, jolloin

Stab 1 = N,N'-heksametyleenibis(3,5-di-tert-butyyli-4-hydroksihydrokanelihappoamidi)

Stab 2 = pentaerytrityylitetrakis[3-(3,5-di-tert-butyyli-4-hydroksifenyyli)propionaatti]

Stab 3 = tri(sekamonodinonyylifenyyli)fosfiitti

Stab 4 = 2,6-di-tert-butyyli-p-kresoli

Kulloinkin käytetyt stabilointiaineet ja niiden käyttömäärät ilmenevät taulukosta 1.

Taulukko 1

Esimerkin numero	Stab 1	Stab 2	Stab 3 MDI:ssä	Stab 4 MDI:ssä	FDA-sopivuus
Vertailu 1	-	-	-	-	kyllä
Vertailu 2	1 %	-	-	0,065 %	ei
Vertailu 3	0,5 %	-	0,5 %	-	kyllä
Esimerkki 1	0,5 %	0,5 %	0,2 %	0,065 %	kyllä
Esimerkki 2	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,065 %	kyllä
Esimerkki 3	0,3 %	0,3 %	0,1 %	0,030 %	kyllä

TPU-yhdisteistä mitatut mekaaniset ominaisuudet ilmenevät taulukosta 2.

Taulukko 2

Ruiskuvalulevyjen mekaaniset ominaisuudet

Esimerkin numero	ZF/MPa	BD/%	WF/N/mm	Abr./mm^3
Vertailu 1	56	520	72	30
Vertailu 2	55	650	71	32
Vertailu 3	44	480	75	26
Esimerkki 1	55	580	73	22
Esimerkki 2	53	590	73	24
Esimerkki 3	52	580	74	24

ZF	Vetolujuus	DIN 53 504
BD	Murtovenymä	DIN 53 504
WF	Jatkorepimislujuus	DIN 53 515
Abr.	Kulumisenkestävyys	DIN 53 516

TPU-yhdisteistä mitatut väriarvot ilmenevät taulukosta 3.

Taulukko 3

Tuotteiden ominaisväri

Esimerkin numero	YI	L*	A*	B*
Vertailu 1	15,1	89,5	0,4	7,7
Vertailu 2	3,0	99,5	-0,9	3,5
Vertailu 3	6,9	96,4	-0,8	4,2
Esimerkki 1	2,8	95,5	-0,2	1,6
Esimerkki 2	4,3	95,9	-0,5	2,6
Esimerkki 3	3,6	96,0	-0,4	2,2

YI Keltaisuusindeksi

L*A*B* CIELAB Systemsin väriarvot

Koekappaleita varastoitiin 500 tuntia 130 °C:ssa kiertoilmalämpökaapissa. Tämän jälkeen määritettiin toistamiseen mekaaniset ominaisuudet ja väriarvot (taulukko 4).

Taulukko 4

Ominaisuudet 500 tuntisen varastoinnin jälkeen 130 °C:ssa kiertoilmalämpökaapissa

Esimerkin numero	ZF/MPa	BD/%	DE*	YI
Vertailu 1	9	370	90,9	196,0
Vertailu 2	14	720	101,0	128,0
Vertailu 3	9	540	105,1	176,8
Esimerkki 1	23	830	68,8	96,0
Esimerkki 2	17	590	104,1	147,3
Esimerkki 3	18	730	100,0	137,8

ZF Vetolujuus DIN 53 504

BD Murtovenymä DIN 53 504

DE* LAB*-värisysteemin delta E* (värinmuutos verrattuna valottamattomaan näytteeseen)

YI Keltaisuusindeksi

(pienet DE*- ja YI-arvot ovat osoituksena vähäisestä värjäytymisestä tai kellastumisesta)

Taulukosta 5 ilmenevät väriarvot TPU-koekappaleiden säteilyttämisen jälkeen.

Taulukko 5

Värjäytyminen gammasäteilytyksen jälkeen annoksena 25,8 kGy

Esimerkin numero	DE*	YI
Vertailu 1	21,4	47,8
Vertailu 2	*	*
Vertailu 3	12,9	22,4
Esimerkki 1	2,8	7,3
Esimerkki 2	3,2	8,8
Esimerkki 3	3,2	8,4

* Ei mitattu

DE* LAB*-väriysteemin delta E*

YI Keltaisuusindeksi

(pienet DE*- ja YI-arvot ovat osoituksena vähäisestä värjäytymisestä tai kellastumisesta.)

Patenttivaatimukset

1. Stabiloituja, lämpömuovautuvia polyuretaaneja, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät stabilointiaineena N,N'-heksametyleenibis(3,5-di-tertbutyyli-4-hydroksihydrokanelihappoamidin) ja pentaerytrityylitetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyyli-4-hydroksifenyyli)propionaatin] yhdistelmää.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia stabiloituja, lämpömuovautuvia polyuretaaneja, t u n n e t u t siitä, että stabilointiaineyhdistelmä sisältää lämpömuovautuvasta polyuretaanista laskettuna 0,05 - 1,0 paino-% N,N'-heksametyleenibis(3,5-di-tert-butyyli-4-hydroksihydrokanelihappoamidia) ja 0,05 - 1,0 paino-% pentaerytrityylitetrakis[3-(3,5-di-tert-butyyli-4-hydroksifenyyli)propionaattia].

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisia stabiloituja, lämpömuovautuvia polyuretaaneja, t u n n e t u t siitä, että lämpömuovautuva polyuretaani on yhdestä tai useammasta di-isosyanaatista, yhdestä tai useammasta suurimolekyylisestä polyhydroksyyliyhdisteestä sekä valinnaisesti ketjunpidennysaineena yhdestä tai useammasta pienimolekyylisestä diolista muodostuva polyadditiotuote.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukaisia stabiloituja, lämpövuovautuvia polyuretaaneja, t u n n e t u t siitä, että niiden valmistuksessa käytetään di-isosyanaattina difenyylimetaanidi-isosyanaattia.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukaisia stabiloituja, lämpömuovautuvia polyuretaaneja, t u n n e t u t siitä, että niiden valmistuksessa käytetään di-isosyanaattina tri(sekamonodinonyylifenyyli)fosfiitilla ja/tai 2,6-di-tert-butyyli-p-kresolilla stabiloitua difenyylimetaanidi-isosyanaattia.

6. Patenttivaatimuksen 3 mukaisia stabiloituja, lämpömuovautuvia polyuretaaneja, t u n n e t u t siitä,

että niiden valmistuksessa käytetään suurimolekyylisenä polyhydroksyyliyhdisteenä polytetrahydrofuraania.

7. Patenttivaatimuksen 3 mukaisia stabiloituja, lämpömuovautuvia polyuretaaneja, t u n n e t u t siitä, että niiden valmistuksessa käytetään suurimolekyylisenä polyhydroksyyliyhdisteenä polybutyleeniadipaattia.

8. Patenttivaatimuksen 3 mukaisia stabiloituja, lämpömuovautuvia polyuretaaneja, t u n n e t u t siitä, että niiden valmistuksessa käytetään suurimolekyylisenä polyhydroksyyliyhdisteenä tri(sekamonodinonyylifenyyli)-fosfiitilla ja/tai 2,6-di-tert-butyyli-p-kresolilla stabiloitua polytetrahydrofuraania.

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS **TUTKIMUSRAPORTTI**

Patentti- ja innovaatiolinja

HAKEMUSNUMERO	LUOKITUS C 08K 5/00, C 08L 75/04 // (C 08K 5/00, 5:103, 5:20)
956059	
	□ jatkuu kääntöpuolella

TUTKITTU AINEISTO
Patenttivirastojen julkaisut FI, SE, NO, DK
C 08K 5/00, 5/103, 5/134, 5/20, C 08L 75/04, C 08G 18/66
□ jatkuu kääntöpuolella
Muu aineisto
□ jatkuu kääntöpuolella

VIITEJULKAISUT

Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
A	EP A 334 186 C 08G 18/66	
A	EP A 340 040 C 08L 77/00	

□ jatkuu kääntöpuolella

*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna
Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu
A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este

Päiväys	Tutkija
26.11.2001	Erkki Koistinen