

2665/35

U

IPVÉDELMI
PÉLDÁNY

A

73071

1555M

Kivonat

Kopoliamidok, *alkalmazásuk, csomagolásuk, záróréteg*

EMS-INVENTA AG, Zürich, CH

A bejelentés napja: 1995. 09. 13.

Elsőbbsége: 1994. 09. 29. (P 44 34 899.1) DE

A találmány olyan új, részben aromás kopoliamidokra vonatkozik, amelyek amin komponensként metaxililén-diamint és hexametilén-diamint, adipinsavat és legalább egy - a 7-10 szénatomos alifás dikarbonsavak közé tartozó - dikarbonsavat és szükség esetén további adalékanyagokat tartalmaz, ahol a kopoliamid komponensei

- a. 5 - 30 tömeg% hexametilén-diamin,
- b. 10 - 40 tömeg% metaxililén-diamin,
- c. 15 - 50 tömeg% adipinsav,
- d. 5 - 45 tömeg% legalább egy, 7-10 szénatomos alifás dikarbonsav, előnyösen szebacin- és/vagy azelainsav, ahol

az a - d. komponensek összesen 100 tömeg%-ot tesznek ki és a sav- és amincsoportok aránya lényegében ekvimoláris. Ezeket az új kopoliamidokat egy- vagy többretegű kompozíciók zárórétegeként használják olyan termékeknél, mint a fóliák vagy konténerek, infúziós- vagy osztómiás zacskók, hús, hal és sajt csomagolások vagy kolbászbőr, ahol a kopoliamid tisztán vagy más polimerekkel összekeverve van jelen.

WV

2665/95

4773

1555M

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY **A**

Képviselő: Gödölle, Kékes, Mészáros & Szabó
Szabadalmi és Védjegy Iroda
1024 Budapest, Keleti Károly u. 13/b.

Kopoliamidok, *acrylamidok, akrilamidok, akrilamidok, akrilamidok*

EMS-INVENTA AG, Zürich, CH

Feltalálók: dr. HEWEL, Manfred, Rodels, CH
dr. PRESENZ, Ulrich, Trins, CH

A bejelentés napja: 1995. 09. 13.

Elsőbbsége: 1994. 09. 29. (P 44 34 899.1) DE

A találmány amin komponensként metaxililén-diaminból és hexametilén-diaminból, ezen kívül adipinsavból és legalább egy - a 7-10 szénatomos alifás dikarbonsavak csoportjába tartozó - további dikarbonsavból, valamint szükség esetén további adalékanyagokból előállított, részben aromás kopoliamidra vonatkozik.

A részben aromás anyagok általában speciális kombinált mechanikai (többek között például szívósság és rugalmasság)

és termikus tulajdonságokkal (többek között például olvadáspont és sterilizálhatóság) és határeffektussal rendelkező, részben kristályos kopoliamidok.

A csomagoló- és élelmiszeriparban, valamint a gyógyszeriparban már régóta egyre nő az igény az üveg- és fémedények megfelelő műanyagokkal történő helyettesítésére. Ez főként az élelmiszerekre, italokra és gyógyszertermékekre érvényes. Ezekben a területeken általában különböző polimerek, például polietilén, polipropilén, polivinilklorid és -fluorid, polivinilalkohol, poliakrilát és egyéb polimereknek, ezek elegyének és keverékének a rétegeiből álló, többrétegű csomagoló-rendszereket alkalmaznak.

Az említett csomagolórendszerek az élelmiszerek, italok és orvosi, vegyi, biológiai és gyógyszertermékek védelmére szolgálnak. Tágabb értelemben ezek a csomagoló-rendszerek magukban foglalják a tömlőket, csöveket, palackokat, tartályokat, csomagolófóliákat és hasonlókat.

A felsorolt területeken alkalmazott műanyagokkal szemben azonban követelmény az oxigénre, szén-dioxidra, vízgőzre és egyéb gázokra vonatkozó határréteg-effektus a jó feldolgozhatóságon és a jó mechanikai tulajdonságokon kívül. Ezen túlmenően követelmény még a színezékek és illatok, vagy mérgező és/vagy nem mérgező gázok elleni védelem is.

A szabadalmi irodalomban sok olyan laktám-tartalmú kopoliamidot ismertetnek, amelyeknek hátrányos tulajdonsága az, hogy a monomer kivándorol a kopoliamid-rétegből, ez élelmiszerek csomagolóanyagaként történő alkalmazás esetén toxikológiai okokból megengedhetetlen és kétséges.

Metaxililén-diamin (MXDA) mellett komonomerként aromás dikarbonsavakat - főként izoftálsavat és tereftálsavat - tartalmazó kopoliamidokkal elég sokat foglalkoznak többek között az EP-A-411 791, EP-A-288 972, GB-A-1.575.801, JP-A-01 319531, JP-A-02 089643, JP 05 064866, JP 52-135352 számú szabadalmi leírásokban. A feldolgozáshoz szükséges magas hőmérséklet és a kialakuló nagy olvadék viszkozitás miatt az ilyen típusú kopoliamidok előállítására nehéz. A kapott

anyagok igen merevek és törékenyek.

A DE-AS-18 12 018, JP 52-135353, US-A 4.826.955 számú szabadalmi leírásokban és a WO 93/21276 számon közzétett nemzetközi bejelentésben leírt, csomagolás céljára használatos MXDA és kaprolaktám alapú kopoliamidokat a laktámmaradék migrációjának csökkentése érdekében extrahálni kell. Ez az utólagos extrakciós lépés csökkenti az anyag gazdaságosságát. A kapott anyag azonban nem elégíti ki az összes követelményt, például orvosi alkalmazás esetén.

Az EP-A-355 017 és a JP-A-05 295313 számú szabadalmi leírás MXDA-ból és dimer zsírsavakból előállított kopoliamidokat ír le. Az ilyen összetételű kopoliamidok záró tulajdonságai a zsírsav komponens hosszú szénláncának következtében nem kielégítőek.

A találmány tárgya metaxililén-diamin (MXDA) monomert tartalmazó, a többrétegű csomagolóanyagokban záróréteggént felhasználandó, olyan kopoliamid biztosítása, amely kiküszöböli a technika állásában említett hátrányokat, különösen

a magas olvadási viszkozitást,
nagy merevséget,
nagy törékenységet

és amely szükségtelenné teszi

a magas kondenzációs hőmérsékletet és
az utólagos extrakciót.

Ebben az esetben a mechanikai, termikus tulajdonságok és a záróképeség kombinációja van előtérben.

Ezt a célt az 1. igénypont szerinti, részben aromás kopoliammal vagy az 5. igénypont szerinti alkalmazással, vagy a 7. igénypont szerinti záróréteggel vagy a 8. igénypont szerinti, többrétegű csomagolás segítségével érjük el. A találmány előnyös kiviteli alakjait a megfelelő igénypontok tartalmazzák.

A találmány tárgyát képezik különösen a metaxililén-diamin-ból (MXDA) és legalább három további monomerből álló kopoliamid kompozíciók és ezek többrétegű összetételekben záróréteggént történő alkalmazása.

Az amin-komponensként MXDA-t és hexametilén-diamin-t (HMDA) tartalmazó, valamint adipinsavból és legalább egy további - a 7-10 szénatomos alifás dikarbonsavak közé tartozó - dikarbonsavból álló kopoliamidok olyan anyagok, amelyek nem rendelkeznek az előbb említett hátrányokkal.

A találmány az alábbi komponensek kombinációját nyújtja:

- a. 5 - 30 tömeg% HMDA,
- b. 10 - 40 tömeg% MXDA,
- c. 15 - 50 tömeg% adipinsav,
- d. 5 - 45 tömeg% legalább egy további 7-10 szénatomos alifás dikarbonsav.

Az a. - d. monomer összetevők összesen 100 tömeg%-ot tesznek ki, ahol az amin és sav komponensek körülbelül ekvimoláris mennyiségben vannak jelen.

A szakember számára ismert, hogy meghatározott polimerizációfokhoz, vagy végcsoportokhoz, vagy gyártástechnológia alkalmazásához a poliamid előállítás során az amin- vagy sav-komponenseket csak csekély - általában 5 mol%-ot meg nem haladó - fölöslegben alkalmazzák.

Egy különösen előnyös kompozíció

- a. 8 - 27 tömeg% HMDA-ból,
- b. 13 - 39 tömeg% MXDA-ból,
- c. 19 - 47 tömeg% adipinsavból,
- d. 7 - 41 tömeg% szebacinsavból vagy azelainsavból

vagy

ezek keverékéből áll, ahol az a.-d. monomerek összesen 100 tömeg%-ot tesznek ki.

A találmány szerinti, részben aromás kopoliamidok az irodalomból ismert szokásos adalékanyagokat, így láncszabályozókat (előnyösen aminokat és diaminokat), stabilizátorokat, habzástgátló anyagokat, kristályosodás-gyorsítókat és hasonlókat tartalmazhatnak.

A részben aromás kopoliamidok előállítását a találmány szerint ismert módon, olvadék kondenzációs eljárással állítjuk elő.

Az alkalmazástól függően a találmány szerinti kopoli-

amidok relatív viszkozitása (0,5%-os m-krezolos oldatban, 20°C-on mérve) előnyösen 1,6 és 2,5 közötti. Azonban magasabb vagy alacsonyabb viszkozitású kopoliamidok előállítása sem jelent problémát.

A többrétegű kompozíciókhoz több, szükség esetén eltérő, záróréteget és több további polimerréteget használhatunk. Előnyös további polimerrétegek olyan védő- és hordozórétegek, amelyek a többrétegű kompozíció meghatározott célokra való felhasználhatóságát segítik elő. Zárórétegek használatára van szükség, hogy a többrétegű kompozíció hővel lezárható legyen. Előnyösen használhatunk kapcsoló anyag rétegeket is.

Védő- és hordozórétegekhez előnyös polimerek azok, amelyek poliamidokból, poliolefinekből vagy poliészterekből állnak.

Előnyös kapcsoló anyagok a funkcióssá alakított poliolefinek, azaz a funkciós csoportokkal ellátott poliolefinek.

A zárórétegek előnyösen alacsony olvadáspontú polimerekből állnak. A poliolefinek mellett előnyösek az úgynevezett inomerek.

A többrétegű kompozíció előállítását előnyösen koextruderekkel végezzük, de előállíthatók laminálással is.

A találmány szerinti, részben aromás kopoliamidok alkalmazási területe a többrétegű kompozíciók, többek között az orvosi célú ilyen kompozíciók előállítása, például egyetlen vagy további záróréteggént infúziókhöz és a osztómiához használt zacskóknak, vagy húsok, halak és sajtok csomagolóanyagainak vagy kolbászbőröknek az előállításakor.

Speciális alkalmazásként megemlítjük az etilén-vinilalkoholok keverékeiben keverő komponensként történő alkalmazást, amely arra szolgál, hogy javítsa az etilénvinilalkoholok mélyhúzhatóságát és rugalmasságát, ekkor a záróhatás viszonylag kismértékben romlik. Az ilyen típusú keverékek konténerek előállítására használhatók.

A találmány szerinti kopoliamidok felhasználhatók továbbá egy- vagy többrétegű kolbászbőr előállítására. Erre

a célra a találmány szerinti, részben aromás kopoliamid tiszta állapotban vagy más polimerekkel - például poliamidokkal, előnyösen poliamid 6-tal - összekeverve használhatjuk.

A találmány szerinti kopoliamidokat az összes alkalmazási területen orientálatlan, vagy mono-axiálisan vagy bi-axiálisan orientált állapotban alkalmazhatjuk.

A találmány szerinti kopoliamidok sterilizálhatók is, részben mechanikai tulajdonságaik romlása nélkül és átlátszóságuk csak nagyon csekély mértékű csökkenésével.

A találmányt az alábbi példán mutatjuk be.

Részletes leírás

Jól keverhető autoklávba bemérjük az 1. táblázat összetételének megfelelő monomereket. Az autoklávban a nyomó fázisban 18-20 bar nyomás alakul ki körülbelül 270°C hőmérsékleten. Ezt az ezt követő expanziós fázisban kieresztjük. A végső polikondenzáció az ezt követő gáztalanító lépésben megy végbe. Az olvadék hőmérséklete nem haladhatja meg a 275°C-ot. A teljes folyamat 6-9 óra alatt megy végbe.

A terméket olvadékszivattyú segítségével szál formájában kapjuk, vízfürdőben lehűtjük, granuláljuk, majd ezt követően szárítjuk.

1. táblázat
Összetétel tömeg%-ban

	HMDA	MXDA	Adipinsav	Szebacinsav
Példa	24,28	18,97	35,63	21,12

A találmány szerinti, részben aromás kopoliamidok tulajdonságait, valamint a fólia-extruderrel előállított kopoliamid fóliák tulajdonságait a 2. és 3. táblázatban mutatjuk be.

A 3. táblázatban bemutatott oxigén és szén-dioxid áteresztőképességet a DIN 53380 (ISO 2556) szabvány szerinti gázáteresztő-képesség mérő készülékkel mértük.

Továbbá, a találmány szerinti, fúvással előállított filmek (50 mm) húzószilárdságát az ISO 1184 szerint a húzási irányra merőlegesen mértük. A találmány szerintikopoliamid fólia mért húzószilárdsága 60 és 80 N/mm² között volt.

2. táblázat
Tulajdonságok

Olvadék viszkozitás (275 °C/5kg)	(Pa s)	100 - 600
Ütőpróba, hornyolt Charpy, 23 °C	(kJ/m ²) **	*
Rugalmassági E-modulus	** (N/mm ²)	500
TG DSC (inflexiós pont)	(°C)	57
Olvadáspont	(°C)	181

* a vizsgálatot törés nélkül végeztük (DIN 53453 szerint)

** kondicionált mintán végeztük a mérést

3. táblázat
Tulajdonságok

A fúvott film vastagsága 50 μ

Átszivárgás	(cm ³ /m ² d bar)	
Oxigén	0% rel.nedv.	50
	85% rel.nedv.	20
Szén-dioxid	0% rel.nedv.	140
	85% rel.nedv.	190

Permeáció:

mérőberendezés	0% rel.nedv.	Lissy L 100
	85% rel.nedv.	Mocon Oxtran Twin

Szabadalmi igénypontok

1. Amin komponensekként metaxililén-diamint és hexametilén-diamint, valamint adipinsavat és legalább egy további - a 7-10 szénatomos alifás dikarbonsavak csoportjába tartozó - dikarbonsavat és szükség esetén további adalékanyagokat tartalmazó, részben aromás kopoliamid, azzal jellemezve, hogy a kopoliamid az alábbi komponensekből áll:

- a. 5 - 30 tömeg% hexametilén-diamin,
- b. 10 - 40 tömeg% metaxililén-diamin,
- c. 15 - 50 tömeg% adipinsav,
- d. 5 - 45 tömeg% legalább egy, 7-10 szénatomos alifás dikarbonsav, előnyösen szebacinsav és/vagy azelainsav,

ahol az a-d. komponensek összmenyisége 100 tömeg% és a sav- és amincsoportok közel ekvimoláris arányban vannak jelen.

2. Az 1. igénypont szerinti kopoliamid, azzal jellemezve, hogy

- a. 8 - 27 tömeg% hexametilén-diaminból,
- b. 13 - 39 tömeg% metaxililén-diaminból,
- c. 19 - 47 tömeg% adipinsavból,
- d. 7 - 41 tömeg% legalább egy, 7-10 szénatomos alifás dikarbonsavból, előnyösen szebacinsavból és/vagy azelainsavból áll, ahol

az a-d. komponensek mennyisége összesen 100 tömeg% és a sav- és amincsoportok közel ekvimoláris arányban vannak jelen.

3. Az 1. és 2. igénypont szerinti kopoliamid, azzal jellemezve, hogy körülbelül 24 tömeg% hexametilén-diaminból, körülbelül 19 tömeg% metaxililén-diaminból, körülbelül 35 tömeg% adipinsavból és körülbelül 21 tömeg% szebacinsavból áll.

4. Az előző igénypontok bármelyike szerinti kopoliamid,

azzal jellemezve, hogy relatív viszkozitása (20°C-on, 0,5%-os m-krezolos oldatban mérve) 1,6 és 2,5 közötti.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti kopoliamid alkalmazása keverékek előállítására más hőre lágyuló polimerekkel, különösen etilén-vinil-alkohol polimerekkel.

6. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti kopoliamid alkalmazása többrétegű kompozíciók, így fóliák vagy konténerek, infúziós vagy osztómiás zacskók, hús, hal és sajt zsugorcsoomagolására szolgáló anyagok vagy egy- vagy többrétegű kolbászbőr - zárórétegeinek az előállítására, azzal jellemezve, hogy a kopoliamidok tisztán vagy más polimerekkel összekeverve lehetnek jelen, különösen további polimerrétegekkel kombinálva.

7. Részben aromás kopoliamidból előállított záróréteg, különösen többrétegű csomagolás céljára, azzal jellemezve, hogy a záróréteg átlátszó és a kopoliamid egy, az 1-4. igénypontok szerinti, részben aromás kopoliamid.

8. Egy- vagy többrétegű csomagolóanyag, azzal jellemezve, hogy legalább egy, az 1 - 4. igénypontok bármelyike szerinti, részben aromás kopoliamidból előállított záróréteget és/vagy legalább egy, az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti, részben aromás kopoliamid és más hőre lágyuló polimerek, különösen etilén-vinilalkohol polimerek keverékéből előállított záróréteget tartalmaz.

9. A 8. igénypont szerinti csomagolóanyag, azzal jellemezve, hogy a legalább egy zárórétegen kívül további polimer rétegeket, különösen hordozó- vagy védőrétegeket és/vagy záró rétegeket és/vagy kapcsoló anyag rétegeket tartalmaz.

10. A 8. vagy 9. igénypont szerinti csomagolóanyag, azzal jellemezve, hogy a polimereket vagy polimer rétegeket

a polivinilalkoholból, poliakrilátból, poliolefinből, poliészterből, kopoliészterből, poliamidból, kopoliamidból, polikarbonátból vagy más polimerekből álló csoportból, ezek elegyeiből vagy keverékeiből választjuk ki.

11. A 8-10. igénypontok bármelyike szerinti csomagolóanyag, azzal jellemezve, hogy az 1 - 4. igénypontok bármelyike szerinti, részben aromás kopoliamid és más polimerek, különösen poliamidok, különösen előnyösen poliamid 6 keverékeiből előállított záróréteget tartalmaz.

12. A 8-11. igénypontok bármelyike szerinti csomagolóanyag, azzal jellemezve, hogy ez fólia, konténer, infúziós vagy osztómiás zacskó, hús, hal és sajt zsugorcsomagoló anyaga vagy kolbászbőr.

13. A 8-12. igénypontok bármelyike szerinti csomagolóanyag, azzal jellemezve, hogy koextrudálással vagy olvadékfúvó eljárással vagy fröccs-fúvással van előállítva, kívánt esetben mélyhúzással kombinálva.

Holczerai ügyintéző

lv

A meghatalmazott

GÖDÖLLE, KÉKES, MÉSZÁROS & TÁRSASÁG
 Szabadalmi és Védjegy Iroda
 1024 Budapest, Keleti Károly u. 13/b
 Mészáros Enikő
 szabadalmi ügyvivő