

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 954574 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **954574**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
**C08G 69/26**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **27.09.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **27.09.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **30.03.1996**

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

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

29.09.1994 DE 4434899

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 • EMS Inventa AG**, Selnaustrasse 16, 8002 Zürich, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 • Hewel, Manfred**, Switzerland, SVEITSI, (CH)

**2 • Presenz, Ulrich**, Switzerland, SVEITSI, (CH)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Leitzinger Oy**, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Kopolyamidit**

**Kopolyamider**

Kopolyamidit. - Kopolyamider.

Keksintö koskee osaksi aromaattista kopolyamidia metaksylyleenidiamiinin ja heksametyleenidiamiinin pohjalta amiinikomponentteina ja adipiinihapon ja ainakin yhden muun dikarboksylihapon, joka on alifaattisia dikarboksylihappoja, joissa on 7 - 10 hiiliatomia, samoin kuin, tarvittaessa, muiden lisäaineiden pohjalta.

Osaksi aromaattisesta, yleensä osaksi kiteisestä kopolyamidistä tehdyillä materiaaleilla on erityinen yhdistelmä mekaanisista ominaisuuksista (mm. sitkeys ja joustavuus), lämpöominaisuuksista (kuten mm. sulamispiste ja steriloitavuus) ja sulkuvaikutuksia.

Pakkaus- ja elintarviketeollisuudessa samoin kuin farmaseuttisessa teollisuudessa on pitkään ollut kasvavaa tarvetta sopiville muovimateriaaleille lasi- ja metalliastioiden korvaamiseksi. Tämä pätee erityisesti elintarvikkeille, juomille ja farmaseuttisille tuotteille. Yleensä näillä aloilla käytetyt monikerrospakkausjärjestelmät ekäsittävät useita kerroksia eri polymeereistä, kuten polyetyleenistä, polypropyleenistä, polyvinyylidikloridista ja -fluoridista, polyvinyylialkoholista, polyakrylaatista ja muista polymeereistä, niiden sekoituksista ja niiden seoksista.

Edellä mainitut pakkausjärjestelmät on tarkoitettu elintarvikkeiden, juomien ja lääketieteellisten, kemiallisten, biologisten ja farmaseuttisten tuotteiden suojaamiseen. Laajimmassa mielessä näihin pakkausjärjestelmiin luetaan mukaan letkut, putket, pullot, astiat, pakkauskalvot ja vastaavat.

Eräs edellä mainittujen käyttöalojen vaatimus on kuitenkin, että käytetyillä muovimateriaaleilla on sulkukerrosvaikutukset kaasujen kuten hapen, hiilidioksidin, vesihöyryn ja muiden kaasujen suhteen, hyvien käsittelyominaisuuksien ja hyvi-

en mekaanisten ominaisuuksien suhteen. Tarkoitus on myös aikaansaada sulku aromeja ja tuoksuja tai toksisia ja/tai eitoksisia kaasuja vastaan.

Patenttikirjallisuudessa on tähän mennessä kuvattu useita laktaamia sisältäviä kopolyamideja, joilla on haitta, että monomeerit kulkeutuvat kopolyamidikerrokseen, mikä on elintarvikealan pakkauksen yhteydessä toksikologisista syistä luvatonta ja epäilyttävää.

Kopolyamidit, joissa on komponentteina metaksylyleenidiamiinia (MXDA), on kuvattu melko usein, mm. julkaisuissa 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 aromaattisten dikarboksyylihappojen, pääasiassa isoftaalihapon ja tereftaalihapon kanssa komonomeereinä. Tämän tyyppisten kopolyamidien tuottaminen on vaikeaa vaadittujen korkeiden kondensointilämpötilojen ja esiintyvien korkeiden sulaviskositeettien vuoksi. Tulokseksi saaduilla materiaaleilla on hyvin suuri jäykkyys ja hauraus.

MXDA:n ja kaprolaktaamin kopolyamidit, kuten ne, jotka on kuvattu julkaisuissa DE-AS-18 12 018, JP 52-135353, US-A 4,826,955 ja WO 93121276, on uutettava pakkauslalla käyttöä varten laktaamijäännöksen vaelluksen vähentämiseksi. Lisäautovaihe alentaa materiaalin kannattavuutta. Siitä huolimatta saadut materiaalit eivät tyydytä kaikkia vaatimuksia, esimerkiksi lääketieteellisellä sektorilla.

MXDA:sta ja dimeerisistä rasvahapoista tehdyt kopolyamidit on kuvattu julkaisuissa EP-A355 017 ja JP-A-05 295313. Rasvahapokomponenttien pitkien hiiliketjujen vuoksi tämän koostumuksen omaavilla kopolyamideilla on riittämättömät sulkuominaisuudet kaasuja vastaan.

Sen vuoksi keksinnön kohteena on aikaansaada metaksylyleenidiamiinia (MXDA) monomeerikomponenttina sisältäviä kopolyami-

deja käytettäväksi sulkukerroksena monikerroksisissa pakkausmateriaaleissa, jotka voittavat mainitut tekniikan tason haitat, erityisesti

korkean sulaviskositeetin  
suuren jäykkyyden  
suuren haurauden

ja välttävät

korkeat kondensointilämpötilat ja  
lisäuuttovaiheen.

Tässä tapauksessa etualalla on mekaanisten ominaisuuksien, termisten ominaisuuksien ja sulkuvaikutuksen yhdistelmä.

Tämä kohde saavutetaan patenttivaatimuksen 1 mukaisella osaksi aromaattisella kopolyamidilla tai patenttivaatimuksen 5 mukaisella käytöllä tai patenttivaatimuksen 7 mukaisella sulkukerroksella tai patenttivaatimuksen 8 mukaisella monikerroksisella pakkauksella. Keksinnön edulliset suoritusmuodot sisältyvät riippuviin patenttivaatimuksiin.

Kopolyamidikoostumukset metaksylyleenidiamiinista (MXDA) ja ainakin kolmesta muusta monomeeristä ja niiden käyttö sulkukerroksena monikerroksisissa komposiiteissa ovat keksinnön eräänä erityisenä kohteena.

Kopolyamidit MXDA:sta ja heksametyleenidiamiinista (HMDA) aminokomponenttina samoin kuin adipiinihaposta ja ainakin yhdestä muusta dikarboksyylihaposta, joita ovat alifaattiset dikarboksyylihapot, joissa on 7 - 10 hiiliatomia, ovat materiaaleja, joilla ei ole mainittuja haittoja.

Keksinnön mukaisesti aikaansaadaan yhdistelmä, jossa on seuraavat komponentit:

- a. 5 - 30 paino-% HMDA:ta
- b. 10 - 40 paino-% MXDA:ta
- c. 15 - 50 paino-% adipiinihappoa
- d. 5 - 45 paino-% ainakin yhtä muuta alifaattista

dikarboksyylihappoa, jossa on 7 - 10 atomia.

Monomeeriosuudet a. - d. tekevät yhteensä 100 paino-%, jolloin amiini- ja happokomponentteja on läsnä suunnilleen ekvivaalariset osuudet.

Ammattimiehen tiedossa on, että määritettyjen polymerointias- teiden tai pääteryhmien luomiseksi tai tuotantoteknisistä syistä amiini- tai happokomponentteja käytetään polyamidi- tuotannon aikana vähäinen ylimäärä, yleensä enintään 5 mol-%.

Eräs erityisen edullinen keksinnön mukainen koostumus sisältää

- a. 8 - 27 paino-% of HMDA
- b. 13 - 39 paino-% of MXDA
- c. 19 - 47 paino-% of adipiinihappo
- d. 7 - 41 paino-% sebaasiinihappoa ja/tai atselaiini-

happoa, jolloin monomeeriosuudet a. - d. te-  
kevät 100 paino-%. Keksinnön mukaiset osaksi aromaattiset kopolyamidit voivat sisältää tekniikan alan tavallisia lisä-  
aineita, kuten ketjunsäätöaineita (edullisesti amiineja tai diamiineja), stabilointiaineita, vaahtoamisenestoaineita, kiterytyksennopeuttajia ja vastaavia.

Keksinnön mukainen osaksi aromaattisten kopolyamidien tuotan-  
to suoritetaan tunnetulla tavalla sulakondensointimenetelmän  
mukaan.

Käytöstä riippuen keksinnön mukaisen kopolyamidin suhteelli-  
sen viskositeetin edullinen alue (mitattuna 0,5-%:isena  
liuoksena m-kresolissa 20 °C:ssa) on välillä 1,6 ja 2,5. On-  
gelmitta voidaan kuitenkin tuottaa myös sekä korkeampia että  
alhaisempia viskositeetteja.

Monikerroskomposiitteihin voidaan käyttää useita, vaadittaes-  
sa erilaisia sulkukerroksia ja useita muita polymeerikerrok-  
sia. Edullisia muita polymeerikerroksia ovat suoja- ja tuki-

kerrokset, jotka antavat monikerroskomposiitille määritellyt käyttöominaisuudet. Tiivistyskerrosten käyttöä vaaditaan monikerroskomposiitin tekemiseksi kuumatiivistyksellä tiivistettäväksi. Edullisesti voidaan käyttää myös kiinnitysainekerroksia.

Edullisia polymeerejä suoja- ja tukikerrokseen ovat polyamideista, polyolefiineista tai polyestereistä.

Edullisia kiinnitysainekerroksia ovat funktionalisoidut polyolefiinit, ts. polyolefiinit, jotka on varustettu funktionaalisilla ryhmillä.

Tiivistyskerrokset koostuvat edullisesti alhaisessa lämpötilassa sulavista polymeereistä. Polyolefiinien ohella ovat edullisia nk. inomeerit.

Monikerroskomposiitin tuottaminen suoritetaan edullisesti koekstruusioasennuksilla, mutta se voidaan suorittaa myös laminoimalla.

Keksinnön mukaisten osaksi aromaattisten kopolyamidien käyttöaloja ovat mm. monikerroskomposiiteilla lääketieteellinen ala, esimerkiksi ainoana - tai lisäsulkerroksena infuusio- ja suoliavannepusseissa tai liha-, kala- ja juustopakkausten kutistuvissa kääreissä tai makkarankeuorissa.

Käyttö sekoituskomponenttina seoksiin etyleeni/vinyylialkoholien kanssa olisi mainittava eräänä erikoiskäyttönä, joka toimii etyleeni/vinyylialkoholien syväveto-ominaisuuksia ja joustavuutta parantaen, ja johon liittyy suhteellisen pieni sulkuvaikutuksen menetys. Tämän tyyppisiä selpotuksia voidaan käyttää säiliöiden tuottamiseen.

Edelleen eräs mahdollisuus aikaansaadaan käyttämällä keksinnön mukaisia kopolyamideja yksi- ja monikerroksisten makkarankeuorien valmistukseen. Tähän tarkoitukseen keksinnön mu-

kaista osaksi aromaattista kopolyamidia voidaan käyttää puhtaassa muodossa tai seoksena muiden polymeerien, esimerkiksi polyamidien, edullisesti polyamidi-6:n kanssa.

Keksinnön mukaisia kopolyamideja voidaan käyttää kaikilla käyttöaloilla orientoitumattomassa tai uniakksiaalisesti tai biakksiaalisesti orientoituneissa tiloissa.

Keksinnön mukaisten kopolyamidien sterilointi on myös mahdollista, osaksi ilman mekaanisten ominaisuuksien menetyksiä ja vain hyvin vähäisellä läpinäkyvyyden menetyksellä.

Keksintöä seliytetään seuraavan esimerkin avulla.

#### Yksityiskohtainen kuvaus

Autoklaaviin, joka on hyvin sekoitettavissa, lisätään monomeerejä, jotka vastaavat taulukon 1 koostumusta. Muodostuu paine 1,8 - 2,0 MPa painevaiheessa lämpötilassa noin 270 °C. Tämä poistuu seuraavassa laajenemisvaiheessa. Lopullinen polykondensointi tapahtuu kaasunpoistovaiheessa, joka seuraa. Sulan lämpötila ei saisi kohota yli 275 °C:seen. Koko prosessin kesto on välillä 6 ja 9 tuntia.

Tuota vapautetaan nauhan muodossa sulapumpun avulla, jäähdytetään vesihauteessa, granuloidaan seuraavaksi kuivataan.

**Taulukko 1**

Koostumus yksikössä paino-%

	HMDA	MXDA	Adipiinihappo	Sebasiinihappo
Esimerkki	24,28	18,97	35,63	21,12

Taulukoissa 2 ja 3 esitetään keksinnön mukaisen osaksi aromaattisen kopolyamidin ominaisuudet samoin kuin kalvosuulakepuristimessa tuotettujen kopolyamidikalvojen ominaisuudet.

Taulukossa 3 esitetyt happi- ja hiilidioksidiläpäisyt mitattiin DIN 53380 (ISO 2556)-standardin mukaisessa kaasunläpäisevyyslaitteessa.

Lisäksi keksinnön mukaisten puhallettujen kalvojen (50-mm) vetolujuus mitattiin ISO 1184:n mukaan poikkisuunnassa koneen suuntaan nähden. Keksinnön mukaisille kopolyamidikalvoille mitattiin menetelmässä arvoja välillä 60 - 80 N/mm<sup>2</sup>.

**Taulukko 2**  
Ominaisuudet

Sulaviskositeetti [Pa·s] (275 °C/5 kg)	100 - 600
Isku, lovettu [kJ/m <sup>2</sup> ] Charpy, 23 °C **	*
Veto E-moduuli [N/mm <sup>2</sup> ]	500
TG [°C] DSC (käännepiste)	57
Sulamispiste [°C]	181

\* Testisauvat murtumatta (DIN 53453:n mukaan)

\*\* Mitattu konditioiduilla testisauvoilla

**Taulukko 3**  
Ominaisuudet

Puhallettu kalvo, jonka paksuus on 50 µm		
Läpäisy	[cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·d·bar]	
Happi	0 % rh	50
	85 % rh	20
Hiilidioksidi	0 % rh	140
	85 % rh	190

Läpäisy: Mittauslaitteet    0 % rh    Lissy L 100  
                                  85 % rh    Mocon Oxtran Twin

rh = suhteellinen kosteus

Patenttivaatimukset

1. Osaksi aromaattinen kopolyamidi, joka perustuu metaksylyleenidiamiiniin ja heksametyleenidiamiiniin amiinikomponentteina ja adipiinihappoon ja ainakin yhteen muuhun dikarboksyyliahappoon, joka on alifaattisia dikarboksyyliahappoja, joissa on 7 - 10 hiiliatomia, samoin vaadittaessa muihin lisäaineisiin, t u n n e t t u siitä, että kopolyamidi käsittää seuraavat komponentit:

- a. 5 - 30 paino-% heksametyleenidiamiinia
- b. 10 - 40 paino-% metaksylyleenidiamiinia
- c. 15 - 50 paino-% adipiinihappoa
- d. 5 - 45 paino-% ainakin yhtä alifaattista dikarboksyyliahappoa, jossa on 7 - 10 hiiliatomia, edullisesti sebasiinihappoa ja/tai aselaiinihappoa, jolloin komponentit a. - d. tekevät yhteensä 100 paino-%, ja happoryhmiä ja amiiniryhmiä on läsnä suunnilleen ekvimolaariset osuudet.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kopolyamidi, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

- a. 8 - 27 paino-% heksametyleenidiamiinia
- b. 13 - 39 paino-% metaksylyleenidiamiinia
- c. 19 - 47 paino-% adipiinihappoa
- d. 7 - 41 paino-% ainakin yhtä alifaattista dikarboksyyliahappoa, jossa on 7 - 10 hiiliatomia, edullisesti sebasiinihappoa ja/tai aselaiinihappoa, jolloin komponentit a. - d. tekevät yhteensä 100 paino-%, ja happoryhmiä ja amiiniryhmiä on läsnä suunnilleen ekvimolaariset osuudet.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen kopolyamidi, t u n n e t t u siitä, että se koostuu noin 24 paino-%:ista heksametyleenidiamiinia, noin 19 paino-%:ista metaksylyleenidiamiinia, noin 35 paino-%:ista adipiinihappoa ja noin 21 paino-%:ista sebasiinihappoa.

4. Jonkin edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen kopolyamidi, t u n n e t t u siitä, että sen suhteellinen visko-

siteetti (mitattu 0,5-%:isena liuoksena m-kresolissa 20 °C:ssa) on välillä 1,6 ja 2,5.

5. Jonkin edeltävistä patenttivaatimuksista 1 - 4 mukaisen kopolyamidin käyttö sekoitusten tuottamiseksi muiden lämmössä muovautuvien polymeerien, erityisesti etyleeni/vinyylialkoholi-polymeerien kanssa.

6. Jonkin edeltävistä patenttivaatimuksista 1 - 4 mukaisen kopolyamidin käyttö sulkukerroksen tuottamiseksi monikerros-komposiitteja kuten kalvoja tai astioita, infuusio - tai suo-liavannepusseja, kutistuvia kääreitä liha-, kala- ja juustopakkauksia varten tai yksi- tai monikerroksisia makkarankuoria varten, t u n n e t t u siitä, että kopolyamidit voivat olla läsnä puhtaassa muodossa tai seoksena muiden polymeerien kanssa, erityisesti yhdistelmänä muiden polymeerikerrosten kanssa.

7. Sulkukerros, joka koostuu osaksi aromaattisesta kopolyamidista, erityisesti monikerrospakkauksia varten, t u n n e t t u siitä, että sulkukerros on läpinäkyvä ja kopolyamidi on patenttivaatimusten 1 - 4 mukaista osaksi aromaattista kopolyamidia.

8. Yksi- tai monikerroksinen pakkaus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää ainakin yhden sulkukerroksen, joka on tehty jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukaisesta osaksi aromaattisesta kopolyamidista ja/tai ainakin yhdestä sulkukerroksesta, joka on tehty jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukaisen osaksi aromaattisen kopolyamidin seoksista muiden lämmössä muovautuvien polymeerien, erityisesti etyleeni/vinyylialkoholi-polymeerien kanssa.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen pakkaus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää ainakin yhden sulkukerroksen lisäksi muita polymeerikerroksia, erityisesti tuki- tai suojakerroksia ja/tai tiivistyskerroksia ja/tai kiinnitysainekerroksia.

10. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen pakkaus, t u n -  
n e t t u siitä, että polymeerit tai polymeerikerrokset ovat  
polyvinyylialkoholia, polyakrylaattia, polyolefiinia, polyes-  
teriä, kopolyesteriä, polyamidia, kopolyamidia, polykarbo-  
naattia tai muita polymeerejä, niisen sekoituksia ja/tai nii-  
den seoksia.

11. Jonkin patenttivaatimuksista 8 - 10 mukainen pakkaus,  
t u n n e t t u siitä, että se koostuu sulkukerroksesta,  
joka on tehty jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukaisen  
osaksi aromaattisen kopolyamidin seoksista muiden polymeeri-  
en, erityisesti polyamidien, erityisen edullisesti polyamidi-  
6:n kanssa.

12. Jonkin patenttivaatimuksista 8 - 11 mukainen pakkaus,  
t u n n e t t u siitä, että se on kalvo, astia, infusio-  
tai suoliavannepussi, kutistuva kääre liha-, kala- ja juusto-  
pakkausta varten tai makkarankuori.

13. Jonkin patenttivaatimuksista 8 - 12 mukainen pakkaus,  
t u n n e t t u siitä, että se on tuotettu koekstruusiolla  
tai puhallusmuovauksella tai injektiovenytyspuhallusmuovauk-  
sella, haluttaessa yhdistelmänä syvävedon kanssa.