(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 935633 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 935633

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08G 69/02

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **15.12.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **15.12.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **25.06.1994**

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

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

24.12.1992 CH 03956/92

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Dalla Torre, Hans, Switzerland, SVEITSI, (CH)
2 • Hewel, Manfred, 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, joissa on pitkäketjuisia polyamidiyksiköitä

Kopolyamider med långkedjiga polyamidenheter

Kopolyamidit, joissa on pitkäketjuisia polyamidiyksiköitä.- Kopolyamider med långkedjiga polyamidenheter.

Keksinnön kohteena ovat termoplastiset muotokappaleet läpinäkyvästä kopolyamideista, joissa on pitkäketjuisia monomeerirakenneyksiköitä. Kohteena on erityisesti kopolyamidit, joilla on erinomaisen läpinäkyvyyden lisäksi erityisen suuri sitkeys, erinomainen liuottimenkestävyys ja hyvin vähäinen veden absorptio.

Keksinnön mukaisille muotokappaleille on käyttöä onttoina kappaleina, levyinä, tankoina, putkina, pinnoitteina, kalvoina tai kuituina, esimerkiksi suoja- tai peiteosina tai johtoina laitteissa ja instrumenteissa, laitteistoissa ja ohjauslaitesysteemeissä (Leitungssystemen), nesteiden ja kaasujen painesäiliöinä, kulutuksen- ja iskunkestävinä pinnoitteina tai päällysteinä käyttötarvikkeissa ja urheiluvarusteissa tai mekaanisesti kestävinä rakenneosina lääketieteellisissä tarvikkeissa ja muotitavaroissa tai sellaisina elintarvikekäytössä kuten kalvoina ja kuituina.

EP 313436:n kohteena on läpinäkyvät termoplastiset polyamidit, jotka valmistetaan suurimmaksi osaksi pitkäketjuisesta laktaamista, tereftaalihaposta ja/tai isoftaalihaposta ja suurimmaksi osaksi substituoidusta sykloalifaattisesta diamiinista. Nämä kopolyamidit ovat suhteellisen jäykkiä, niillä on suuri lämpömitanpysyvyys, mutta ne ovat vain vähän sitkeitä ja liuottimenkestäviä. Sitä paitsi niillä on suuri sulaviskositeetti, mikä vaikeuttaa työstöä.

Erästä toista läpinäkyvää kopolyamidia kuvataan EP 423 472:ssa; Tällä kopolyamidilla on hyvä kestävyys alkoholeja ja kiehuvaa vettä vastaan ja se polykondensoidaan dekametyleenidiamiinista, trimetyyliheksametyleenidiamiinista, disykaanista ja tereftaalihaposta ja/tai isoftaalihaposta. Myös tämän kopolyamidin

käyttö on rajoitettua sen riittämättömän iskusitkeyden ennen kaikkea alhaisissa lämpötiloissa ja käytettyjen kalliiden raaka-aineiden vuoksi.

GB patentissa GB 2129370 A kuvataan elintarvikepakkauksiin tarkoitettua monikerroskalvoa, jonka yksi kerros koostuu vinyylialkoholi-kopolymeereistä ja toinen kerros kansikerroksena koostuu enimmäkseen alifaattisista polyamideista, jotka valmistetaan eri monomeereistä kuten laktaameista, pitkäketjuisista alifaattisista dihiilihapoista ja/tai tereftaalihaposta tai isoftaalihaposta ja alifaattisista diamiineista, tai ksylileenidiamiinista. Nämä polyamidit ovat joustavia, mutta osittain kiteisiä, siten läpinäkymättömiä, ja soveltuvat erityisesti elintarvikkeiden pakkaamiseen, koska niillä on hyvä hapenläpäisyn estokyky vastakohtana PA 12 -pohjaisille tuotteille.

J 63120645 A käsittelee 3-kerros-laminaattia, jossa yksi kerros on polykarbonaatista ja toinen osittain kiteisestä polyamidista, joka on valmistettu 100 - 60 %:sesti alifaattisista diamiineista ja tereftaalihaposta tai isoftaalihaposta ja 40 %:sesti laktaameista tai alifaattisista diamiineista ja alifaattisista dihiilihapoista, jota voidaan käyttää juomapulloihin hyvän hapen ja hiilihapon läpäisyn estokyvyn vuoksi. Nämä tuotteet on tehty enimmäkseen kaprolaktaamista ja heksametyleenidiamiinista ja tereftaalihaposta tai isoftaalihaposta ja niillä täytyy olla polykarbonaatin korkeat sulaviskositeetit saavuttaakseen juomapulloissa vaadittavan mekaanisen lujuuden. Ne eroavat huomattavasti jäljempänä kuvatuista läpinäkyvistä kopolyamideista.

J 62290725 A:ssa suojataan onttoja kappaleita pakkauksia varten, jotka ovat polyamideista, jotka polykondensoidaan 75 - 100 %:sesti alifaattisista diamiineista, isoftaalihaposta tai tereftaalihaposta ja 25 - 0 %:sesti laktaameista tai alifaattisista diamiineista ja alifaattisista dihiilihapoista. Käytettävät monomeerit heksametyleenidiamiini, tereftaalihappo, iso-

ftaalihappo ja kaprolaktaami antavat polyamidille hyvät läpäisyn esto-ominaisuudet (Barriereeigenschaften), kuitenkin monomeerien migraation on häiritsevä, sitä paitsi tuotteilla on suhteellisen suuri kosteuden absorptio.

Sama koskee J 62143969 A:a, joka käsittelee puhallusmuovattuja, läpinäkyviä kalvoja polyamidista, jotka koostuvat 10 - 100 %:sesti alifaattisista diamiineista, isoftaalihapoista tai tereftaalihaposta ja 90 - 0 %:sesti polyamideista, jotka muodostuvat lyhytketjuisista laktaameista tai alifaattisista diamiineista tai alifaattisista dihiilihapoista.

Tärkeä vaatimus amorfisille hyvin läpinäkyville polyamideille ovat suuri sitkeys ja jännityshalkeamakestävyys (Spannungsrissbeständigkeit) vesipitoisia ja orgaanisia liuottimia vastaan. Näitä ominaisuuksia ei ole tähän mennessä suuren lujuuden ja jäykkyyden ohella saavutettu tyydyttävissä määrin.

Siksi tämän keksinnön tehtävänä oli valmistaa muotokappaleita läpinäkyvästä polyamidista, joka on toisaalta erityisen jäykkä, luja ja kylmäiskusitkeä, toisaalta hyvin liuottimia kestävä ja sitä paitsi pienen veden absorption vuoksi mekaanisissa ominaisuuksissa tapahtuu merkityksettömiä muutoksia ilmastoidussa olotilassa.

Tehtävä ratkaistiin patenttivaatimuksessa 1 kuvattujen tunnusmerkkien mukaisilla muotokappaleilla. Se ratkaistiin erityisesti siten, että muotokappaleet koostuvat kopolyamidista, joka polykondensoitiin pitkäketjuisten ja lyhytketjuisten monomeerien valitusta yhdistelmästä, ja että niillä on toisaalta hyvä läpinäkyvyys, toisaalta riittävä jäykkyys, lujuus ja suuri sitkeys, jotka muuttuvat vain vähän ilmastoidussa olotilassa.

Keksinnön mukaisiin muotokappaleisiin käytettyjen kopolyamidien edullisia monomeerejä ovat toisaalta pitkäketjuiset C_9-C_{12}-lak-

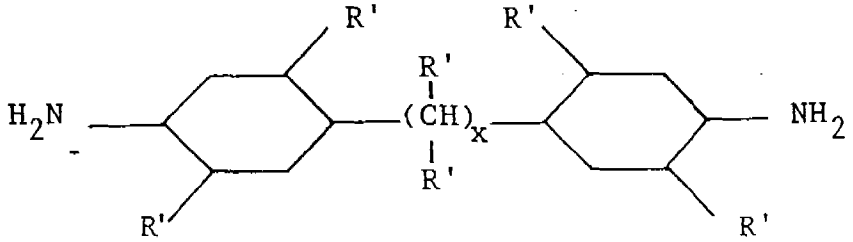
taamit kuten esim. lauriinilaktaamit tai vastaavat ω-aminohiilihapot kuten esim. ω-aminolauriinihappo tai pitkäketjuisten diamiinien yhdistelmä dihiilihappojen, joissa on 9 - 12 C-atomia, kanssa kuten esim. dodekaanidiamiini/dodekaanidihappo tai dodekaanidiamiini/sabakiinihappo tai dodekaaniamiini/C_{36}-dimeerihappoja tai toisaalta monomeerejä osittain aromaattisia polyamideja varten 4-80 paino-osaa, jolloin vähintään yksi diamiini

$H_2N - R - NH_2$,

jossa R voi olla suoraketjuinen tai haaroittunut alifaattinen ryhmä, jossa on 2 - 12 C-atomia tai aralifaattinen ryhmä, jossa on 7 - 10 C-atomia tai sykloalifaattinen ryhmä, jossa on 6 - 42 C-atomia,

on yhdistynyt melkein ekvimolaarisessa suhteessa vähintään yhden aromaattisen dihiilihapon kanssa, joka voidaan korvata korkeintaan 15 mol-%:lla pitkäketjuista alifaattista dihiilihappoa, jossa on 9 - 36 C-atomia.

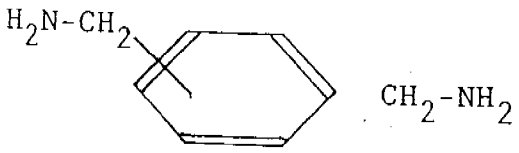
Edullisia diamiineja ovat sykloalifaattiset diamiinit, joissa on paljon tilaa vievästi järjestäytyneitä substituentteja tai funktionaalisia lisäryhmiä kuten 3,3'-dimetyyli-4,4'-diaminodisykloheksyyli-metaania tai 4,4'-diamino-disykloheksyyli-metaania tai 1,3- ja 1,4-bis-aminometyyli-sykloheksaania, eli sellaiset, jotka voivat järjestäytyä yleisen kaavan I mukaisesti, sellaiset yleisen kaavan II mukaiset



I

jossa x = 0 - 6 ja

R'= toisistaan riippumatta H-, CH_3-, C_2H_5-, isopropyyli-, t-butyyli-



II

ja/tai alifaattiset C_6-C_{12}-diamiinit, joissa on haarautumattomia tai haarautuneita ketjuja, jotka ovat yhdistettyjä aromaattisten dihiilihappojen kuten isoftaalihapon, tereftaalihapon, 2.6-naftaliinidihiilihapon, 5-t-butyyli-isoftaalihapon kanssa lähes ekvimolaarisessa suhteessa.

Edullisissa sovellutusmuodoissa monomeerien suhde a : b on 95-40 : 60-5, erityisesti 90-45 : 55-10.

Keksinnön mukaisissa kopolyamideissa ilmenee monomeerirakenneyksiköiden tilastollista jakautumista. Niillä on hyvä läpinäkyvyys, vaikka niillä on osittain sulamispiste. Toisaalta lasiutumispiste on 30 - 130 °C. Niillä on erittäin suuri sitkeys huoneenlämpötilassa ja lämpötiloissa -40 °C:een asti ja ilmeisen hyvä kestävyys liuottimia kuten metanolia, isopropanolia, asetonia, n-heksaania, toluolia tai neutraaleja sekä happamia ja emäksisiä vesipitoisia liuoksia vastaan.

Lujuus ja jäykkyys ovat laajojen rajojen sisällä säädettävissä, siten esim. vetokimmomoduli (DIN 53457) voi vaihdella alueella 1000 - 2300 N/mm² tai lämpömitanpysyvyys voi vaihdella alueella 50 °C - 100 °C.

Keksinnön mukaisten muotokappaleiden kopolyamideja voidaan tietenkin seostaa tavallisilla tavoilla muilla homopolyamideilla, edullisesti PA 6:lla, PA 11:lla tai PA 12:lla tai elastomeerisillä kopolyamideilla, mutta myös muilla kaupallisilla polyamideilla edullisesti läpinäkyviksi blendeiksi, jolloin saavutetaan edullisella tavalla parempi muotin poistettavuus ja taipuisuus. Niissä voi olla myös tekniikan tasosta tunnettuja käy-

tön edellyttämiä lisäaineita, esim. pigmenttejä, stabilisaattoreita, täyteaineita ym.

Keksinnön mukaiset muotokappaleet on valittu edullisesti ryhmistä ontot kappaleet, levyt, tangot, putket, kalvot, suojakerrokset ja kuidut.

Kuvattuja läpinäkyviä kopolyamideja selvitetään seuraavilla esimerkeillä:

Esimerkki 1

Autoklaaviin, joka on tilavuudeltaan 150 l, kaadettiin 30,0 kg lauriinilaktaamia, 12,3 kg 3,3'-dimetyyli-4,4'-diaminodisykloheksyylimetaania, 8,4 kg tereftaalihappoa, 0,090 kg etikkahappoa, 0,015 kg fosforihapoketta ja 5 kg vettä esilämmitetyn typellä huuhdellun esiastian kautta. Autoklaavi kuumennettiin 295 °C - 305 °C:een ja paine laskettiin 4 bar:iin. Kaasun poisto 0 bar:iin tehtiin 270 °C:ssa. Sulapumpulla ja lämmitetyllä reikäsuuttimella vedettiin lanka, johdettiin 2 m pitkän kylmävesikylvyn läpi ja leikattiin yhdenmukaisiksi granulaateiksi granulointilaitteella.

Läpinäkyvää granuloitua tuotetta kuivattiin 100 °C:ssa 15 tuntia vakuumissa ja puristettiin Arburg-tyyppisellä ruiskupuristimella koekappaleiksi lämpötiloissa n. 250 °C.

Tuotteella oli suhteellinen liuosviskositeetti, 0,5 %:nen m-kresolissa, 1,77 ja sulaviskositeetti 270 °C/122,6 N:ssa 1830 Pa.s.

Koekappaleiden kokeessa saatiin seuraavat arvot:

iskusitkeys,	23 °C/kuiva		(DIN 53453):	ei murtunut
lovettu iskusitkeys,	23 °C/kuiva	kJ/m²	(DIN 53453):	12
lovettu iskusitkeys,	-40 °C/kuiva	kJ/m²	(DIN 53453):	5,3
murtolujuus,	23 °C/kuiva	N/mm²	(DIN 53455):	42
murtovenymä,	" "	%	(DIN 53455):	220
vetokimmomoduli,	" "	N/mm²	(DIN 53457):	1850

Esimerkki 2

Samalla tavoin kuten esimerkissä 1 kaadetaan autoklaaviin 30,5 kg lauriinilaktaamia, 4,6 kg 3,3'-dimetyyli-4,4'-diaminodisykloheksyylimetaania, 3,1 kg tereftaalihappoa, 0,15 kg etikkahappoa, 0,025 kg fosforihapoketta ja 10 l vettä ja polykondensoidaan 300 °C:ssa. Kuivaamisen jälkeen tuotteesta ruiskupuristetaan koekappaleita.

Ominaisuudet olivat seuraavat:

suht. viskositeetti		(0,5% m-kresoli)		1,73
sulaviskositeetti (270 °C/122,6 N)			Pa.s	200
T_g ja sulamispiste			°C	50 ja 151
iskusitkeys,		(DIN 53453):		OB
lovettu iskusitkeys,	23 °C/kuiva,	(DIN 53453)	kJ/m²	17
murtolujuus,	" "	(DIN 53455)	N/mm²	48
murtovenymä,	" "	(DIN 53455)	%	310
vetokimmomoduli,	" "	(DIN 53457)	N/mm²	1550

Esimerkki 3

Eräässä toisessa sovellutusmuodossa kaadetaan samaan autoklaaviin 17,5 kg lauriinilaktaamia, 5,0 kg heksametyleenidiamiinia, 7,0 kg terefataalihappoa, 0,120 kg etikkahappoa ja 0,10 kg fosforihapoketta yhdessä 5 kg:n vettä kanssa ja kuumennetaan paineessa 295 °C:een. Paineen laskemis- ja kaasunpoistovaiheen

jälkeen tuote vedettiin langaksi kehruupumpulla, jäähdytettiin ja granuloitiin. Kuivatusta, läpinäkyvästä granuloidusta tuotteesta ruiskupuristimella valmistetuilla koekappaleilla oli seuraavia ominaisuuksia:

suht. viskositeetti	(0,5% m-kresoli)		1,57
sulaviskositeetti (270 °C/122,6 N)		Pa.s	460
T_g ja sulamispiste		°C	65 ja 223
iskusitkeys,	(DIN 53453):		40% OB
		kJ/m²	60% 24
lovettu iskusitkeys, 23 °C/kuiva,	(DIN 53453)	kJ/m²	6,2
murtolujuus, " "	(DIN 53455)	N/mm²	56
murtovenymä, " "	(DIN 53455)	%	75
vetokimmomoduli, " "	(DIN 53457)	N/mm²	1900

Esimerkit 4 - 6

Seuraavassa taulukossa on kolme polykondensatiota erilaisin raaka-aineyhdistelmin. Mitattiin liuotinviskositeetti ja vetosauvojen avulla lujuusarvot.

Taulukko I:

Esimerkki no.	mol-% laurii-nilaktaami	mol-% diamiini	mol-% dihiilihappo	suht. visk. 0,5%:nen m-kreso-lissa	veto-kimmo-moduli N/mm²
4	60 %	20 % 3,3'-dimetyyli-4,4'-diamino-disykloheksyy-limetaani	10 % dodekaani-dihappo 10 % tereftaali-happo	1,68	1640
5	60 %	10 % 3,3'-dimetyyli-4,4'-diamino-disykloheksyy-limetaani 10 % 2-metyylipenta-metyleeni-diamiini	20 % tereftaali-happo	1,82	1890
6	60 %	20 % 3,3'-dimetyyli-4,4'-diamino-disykloheksyy-limetaani	10 % C-36-di-meeri-happo 10 % tereftaali-happo	1,74	1780

Taulukko II:

Esi-merkki	Monomeerien koostumus (mol-%)						suht. viskositeetti	sulaviskositeetti Pa.s (270°/122.6 N)
	laurii-nilakt-aami	heksame-tyleeni-diamiini (1,4)	3,3'-di-metyyli-4,4'-di-amino-disyklo-heksyyli-metaani	m-ksyli-leeni-di-amiini	tere-ftaali-happo	iso-ftaali-happo		
7	80	10	-	-	5	5	1,92	360
8	75	10	2,5	-	6,5	6,0	1,89	260
9	50	10	15	-	25	-	1,74	814
10	50	15	10	-	25	-	1,78	702
11	50	-	25	-	25	-	1,72	1092
12	50	10	-	15	25	-	1,83	3502

Taulukko III:

Amorfisten kopolyamidien ominaisuuksien vertailu					
	Grilamid	Trogamit	Christamid	PA12	KoPA 12/6
	Tyyppi TR 55 EMS-CHEMIE AG	Tyyppi T Dynamit/Nobel nyt Hüls AG	Tyyppi HS 1100 HS 1100 ATO Chem	Tyyppi: L20G EMS-CHEMIE AG	keksinnön mukainen
lovettu iskusitkeys 23°C/kuiva (DIN 53453)	5 kg/m^2	3-4	2-3	15	013-10
lovettu iskusitkeys -40°C/kuiva (DIN 53453)	3 kg/m^2	2-3	1.5-2	8	30-8
vetokimmomoduli 23°C /kuiva(DIN 53455)	2300 N/mm^2	3200	1800	1300	1000-2300
murtovenymä 23°C/kuiva (DIN 53455)	50-150 %	60	60-170	270	200-230
jännitysmurtumakestävyys etanolissa (100%) ja isopropanolissa (DIN 53449 T_3)	ei kestävä *	ei kestävä *	ei kestävä *	kestävä **	kestävä **

*muutaman sekunnin jälkeen murtuma **yli 60 sekunnin jälkeen ei murtumaa

Esimerkit 7 – 12

Myös nämä testit tehdään esimerkin 1 menetelmän vaiheiden mukaisesti. Taulukossa II on annettu testimateriaaleilla saadut tulokset sekä niiden koostumukset. Eri polyamidien fysikaaliset ominaisuudet on annettu vertailun vuoksi taulukossa III.

Patenttivaatimukset:

1. Muotokappaleet läpinäkyvistä kopolyamideista, joissa on pitkäketjuisia monomeerirakenneyksiköitä, t u n n e t t u siitä, että kopolyamideissa on

a) 96 - 20 paino-osaa monomeeriä, jossa on 9 - 12 C-atomia, pitkäketjuisina rakenneyksiköinä ja

b) 80 - 4 paino-osaa monomeeriä osittain aromaattisiin polyamideihin,

jolloin vähintään yksi diamiini

$H_2N - R - NH_2$,

jossa R voi olla suoraketjuinen tai haaroittunut alifaattinen ryhmä, jossa on 2 - 12 C-atomia tai aralifaattinen ryhmä, jossa on 7 - 10 C-atomia tai sykloalifaattinen ryhmä, jossa on 6 - 42 C-atomia,

on yhdistynyt melkein ekvimolaarisessa suhteessa vähintään yhden aromaattisen dihiilihapon kanssa, joka voidaan korvata korkeintaan 15 mol-%:lla pitkäketjuista alifaattista dihiilihappoa, jossa on 9 - 36 C-atomia.

2. Muotokappaleet läpinäkyvistä kopolyamideista, joissa on pitkäketjuisia monomeerirakenneyksiköitä, t u n n e t t u siitä, että kopolyamideissa on

a) 96 - 30 paino-osaa monomeeriä, jossa on 9 - 12 C-atomia, pitkäketjuisina rakenneyksiköinä ja

b) 70 - 4 paino-osaa monomeeriä osittain aromaattisiin polyamideihin,

jolloin vähintään yksi diamiini

$H_2N - R - NH_2$,

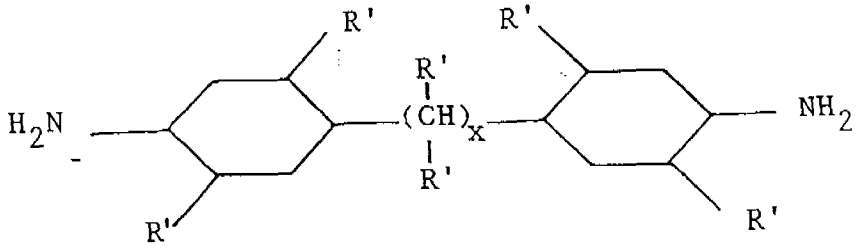
jossa R voi olla suoraketjuinen tai haaroittunut alifaattinen ryhmä, jossa on 2 - 12 C-atomia tai aralifaattinen ryhmä, jossa on 7 - 10 C-atomia tai sykloalifaattinen ryhmä, jossa on 6 - 42 C-atomia,

on yhdistynyt melkein ekvimolaarisessa suhteessa vähintään yhden aromaattisen dihiilihapon kanssa, joka voidaan korvata korkeintaan 15 mol-%:lla pitkäketjuista alifaattista dihiilihappoa, jossa on 9 - 36 C-atomia.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset muotokappaleet, t u n n e t t u siitä, että pitkäketjuiset monomeerit valitaan ryhmästä

laktaameja, joissa on 9 - 12 C-atomia, omega-amino-hiilihappoja, joissa on 9 - 12 C-atomia, alifaattisia diamiineja, joissa on 9 - 12 C-atomia
ja
alifaattisia dihiilihappoja, joissa on 9- 12 C-atomia.

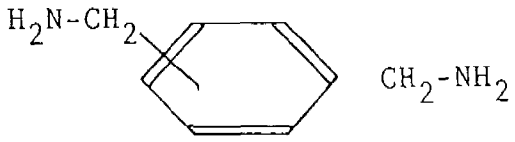
4. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset muotokappaleet, t u n n e t t u siitä, että diamiini on kaavan I tai II mukainen



I

jossa x = 0 - 6 ja

R'= toisistaan riippumatta H-, CH_3-, C_2H_5-, isopropyyli-, t-butyyli-



II

5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukaiset muotokappaleet, t u n n e t t u siitä, että monomeerien suhde a : b on kuten 95-40 : 60-5.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukaiset muotokappaleet, t u n n e t t u siitä, että suhde a : b on kuten 90-45 : 55-10.

7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukaiset muotokappaleet, t u n n e t t u siitä, että vähintään yksi aromaattinen dihiilihappo valitaan ryhmästä isoftaalihappo, tereftaalihappo, substituoitu aromaattinen dihiilihappo ja naftaliinidihiilihappo.

8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukaiset muotokappaleet, t u n n e t t u siitä, että ne valitaan ryhmistä ontot kappaleet, levyt, tangot, putket, kalvot, suojakerrokset ja kuidut.

Hak.n:o 935633

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH P 667 462 (C08G 69/36, EMS - Inventa)

DE H 1965 479 (C08g 20/06; Wolff Walsrode)

DK

FR

GB H 2006 797 (C08G 69/26; Ciba-Geigy)

NO

SE

US P 4239 145 (C08G 69/36; Inventa)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Käännä Vänd

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Allekirjoitus