(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 906006 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 906006

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08J 9/14
C08L 75:04

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **05.12.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **05.12.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **08.06.1991**

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

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

07.12.1989 DE 3940447 14.03.1990 DE 4008041

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Solvay (Société Anonyme),** rue de Ransbeek, 310 1120 Bruxelles, Belgium, BELGIA, (BE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Behme, Klaus-Jürgen,** Germany, SAKSA, (DE)
2 • **Deger, Hans-Matthias,** BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Menetelmä vaahtomuovien valmistamiseksi
Förfarande för framställning av skumplaster

Menetelmä vaahtomuovien valmistamiseksi

Keksintö koskee menetelmää polyisosyanaattipohjaisten vaahtomuovien, erityisesti polyuretaani- ja polyisosyanuraattivaahtojen, valmistamiseksi. Sellaisten vaahtomuovien valmistus on tunnettua, ja sitä kuvataan esimerkiksi teoksessa Kunststoff-Handbuch, osa VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1983, sivuilla 246 - 331 sekä EP-hakemusjulkaisussa 0 077 964, EP-hakemusjulkaisussa 0 334 059 ja DE-kuulutusjulkaisussa 1 694 138 (GB-patenttijulkaisu 1 209 243).

Teoksessa Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, osa 19, 1980, s. 301 - 341, on esitetty yhteenveto käyttökelpoisista raaka-aineista ja mahdollisista menetelmistä kovien polyuretaanivaahtojen valmistamiseksi.

Vastaavia tietoja löytyy lisäksi teoksesta Kirk-Othmer, Encycl. of Chem. Technology, osa 11, 1980, s. 87 - 89 ja osa 23, 1980, s. 576 - 607.

Tavanomaisia polyuretaaneille soveltuvia vaahtoutusaineita ovat hiilidioksidi, jota syntyy polyuretaanien valmistuksessa polyisosyanaateista ja reaktiivista vetyä sisältävistä yhdisteistä vettä lisättäessä, ja/tai niin kutsutut "fysikaaliset vaahtoutusaineet", so. helposti haihtuvat orgaaniset aineet, kuten asetoni, etyyliasetaatti, halogeenisubstituoidut alkaanit, kuten metyleenikloridi, kloroformi, etylideenikloridi, vinylideenikloridi ja diklooridifluorimetaani, butaani, heksaani, heptaani ja dietyylieetteri. Fluorattujen hiilivetyjen käyttökelpoisuus lämpöä eristävien polyuretaanivaahtojen valmistuksessa on tunnettua esimerkiksi DE-patenttijulkaisun 1 111 381 perusteella. Myös epäorgaaniset vaahtoutusaineet, esimerkiksi ilma, CO_2 ja N_2O tulevat kysymykseen. Lisää yksityiskohtia vaahtoutusaineiden käytöstä on esitetty teoksessa Kunststoff-Handbuch, osa VII, Carl Hanser Verlag, München,

1966, esimerkiksi sivuilla 108 ja 109, 453 - 455 ja 507 - 510.

Polyuretaanivaahdoille tarkoitetuille fysikaalisille vaahtoutusaineille asetetaan tiettyjä vaatimuksia. Vaahtoutusaineilta edellytetään hyvää sekoittuvuutta tavanomaisten raaka-aineiden kanssa, mutta niiden tulee olla syntyvään polyuretaaniin liukenemattomia vaahtomuovien hyvän materiaalisen laadun varmistamiseksi. Lisäksi vaahtoutusaineelta odotetaan vaahtoutuksessa kehittyvän reaktiolämmön vuoksi, joka saattaa johtaa suurikokoisia osia vaahtoutettaessa lämpötilan kohoamiseen noin 200 °C:seen, hyvää lämmönkestävyyttä. Vaahtoutusaineiden olisi lisäksi edullisesti oltava palamattomia. Nämä kaikki vaatimukset ovat polyuretaanivaahtotekniikan kehittyessä johtaneet siihen, että fysikaalisina vaahtoutusaineina käytetään fluorattuja kloorihiilivetyjä (CFC, saksaksi FCKW), erityisesti trikloorifluorimetaania (CFC 11).

CFC-yhdisteiden epäillään kuitenkin vahingoittavan maapallon otsonikerrosta. Siksi on välttämätöntä luopua mahdollisimman pian näiden yhdisteiden käytöstä ja käyttää niiden sijasta fysikaalisina vaahtoutusaineina muita aineita, jotka eivät pysty vahingoittamaan otsonikerrosta.

Siitä, että luovuttaisiin CFC-yhdisteiden käyttämisestä vaahtoutusaineina CO_2:n hyväksi, jota - kuten edellä mainittiin - syntyy vettä lisättäessä polyisosyanaateista tapahtuvassa polyuretaanien valmistuksessa, käydään keskustelua. Tämä menetelmä on kyllä puolustettavissa monien vaahtomuovien tapauksessa, mutta erityisesti kovien vaahtojen ollessa kysymyksessä sillä on suuria puutteita, koska siten valmistettujen vaahtojen lämmönjohtavuus on suurempi ja lämmöneristyskyky sen vuoksi pienempi kuin CFC:n avulla valmistettujen vaahtojen.

Nyt on yllättäen todettu, että fluoratut eetterit soveltuvat polyisosyanaattipohjaisten solumuovien vaahtoutukseen yhtä hyvin kuin CFC:t ja että niillä vaahtoutettu-

jen kovien vaahtojen lämmönjohtavuus on olennaisesti pienempi kuin CO_2:lla vaahtoutettujen. Erityisesti on todettu, että näitä fluorattuja eettereitä ja CO_2:a voidaan käyttää vaahtoutusaineina samanaikaisesti, jolloin jo suhteellisen pienellä fluorattujen eettereiden osuudella (ja vastaavasti suurella CO_2-osuudella ja siis kovavaahtoformulan suurella vesisisällöllä) saavutetaan huomattava lämmöneristyskyvyn paraneminen.

Keksintö koskee menetelmää polyisosyanaattipohjaisten vaahtomuovien valmistamiseksi polyisosyanaattien, vähintään kaksi isosyanaattiryhmien kanssa reaktiokykyistä vetyatomia sisältävien yhdisteiden, vaahtoutusaineiden ja mahdollisesti muiden lisäaineiden reaktiolla, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että käytetään vaahtoutusainetta, joka sisältää vähintään 10 mooli-% yhtä tai useampaa fluorattua eetteriä, joka vastaa yleiskaavaa I,

$$C_aH_bF_c - O - C_dH_eF_f$$

jossa a = 1 - 6, b = 1 - 12, c = 1 - 12, d = 1 - 2, e = 0 - 5 ja f = 0 - 5.

Edullisesti vähintään 20 mooli-%, erityisesti 50 - 80 mooli-%, vaahtoutusaineesta koostuu yhdestä tai useammasta mainitunlaisesta fluoratusta eetteristä. Periaatteessa vaahtoutusaine voi kuitenkin koostua myös 100-%:isesti näistä eettereistä. Mikäli vaahtoutusaine ei kuitenkaan koostu kokonaan näistä eettereistä, niin kuin asia yleensä onkin, loppuosan muodostaa jokin edellä mainituista konventionaalisista vaahtoutuskaasuista. Loppuosa koostuu silloin edullisesti ainakin osaksi CO_2:sta, joka tuotetaan lisäämällä polyisosyanaattien reagoidessa vaahtoihin sopiva määrä vettä. "Sopiva" vesimäärä on silloin sellainen määrä, joka tuottaa tulokseksi toivotun CO_2:n osuuden. Erityisen edullinen on sellainen vaahtoutuskaasu, joka koostuu pelkästään yhdestä tai useammasta mainitunlaisesta

eetteristä ja (vettä lisäämällä tuotetusta) CO_2:sta, so. vaahtoutuskaasu, josta edellä mainitun "loppuosan" muodostaa pelkkä CO_2.

Fluoratuista eettereistä, jotka vastaavat kaavaa I, edullisia ovat sellaiset, joissa a = 1 - 5, b = 1 - 6, c = 5 - 10, d = 1 - 2, e = 1 - 3 ja f = 2 - 4. Erityisen edullisia ovat sellaiset, joissa a = 1 - 3, b = 1 - 4, c = 1 - 6, d = 1 - 2, e = 1 - 3 ja f = 2 - 4.

Fluorattujen eettereiden valmistusta kuvataan seuraavissa lähteissä: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, osa A 11, 1988, s. 349 - 389, erityisesti s. 367; A. M. Lovelace et al., Aliphatic Fluorine Compounds, 1958; H. Liebig ja K. Ulm., Herstellung und Anwendung aliphatischer Fluorverbindungen II, Chemiker-Zeitung 1976, s. 3 - 13.

Keksintö koskee lisäksi polyisosyanaattipohjaisia vaahtomuoveja, joita voidaan valmistaa edellä esitetyllä menetelmällä.

Mainittuja fluorattuja eettereitä käytettäessä voidaan tähän saakka tavanomaiset vaahtojen raaka-aineet vaihtaa toisiin ja, niin kuin edellä mainittiin, pienentää suuresti veden tai konventionaalisen fysikaalisen vaahtoutusaineen osuutta tai jopa luopua niistä kokonaan.

Sopivia polyisosyanaatteja keksinnön mukaiseen menetelmään ovat tähän tarkoitukseen tavanomaisesti käytetyt alifaattiset, sykloalifaattiset ja aromaattiset di- tai polyisosyanaatit. Edullisia ovat 2,4- ja 2,6-toluyylidiisosyanaatti, difenyylimetaanidi-isosyanaatti, polymetyleenipolyfenyyli-isosyanaatti sekä niiden seokset. Voidaan myös käyttää karbodi-imidi-, uretaani-, allofanaatti-, isosyanuraatti-, urea- tai biureettiryhmiä sisältäviä polyisosyanaatteja, joista käytetään nimityksiä "muunnetut polyisosyanaatit" ja "isosyanaattiesipolymeerit".

Polyisosyanaattien annetaan reagoida yhdisteiden kanssa, jotka sisältävät vähintään kaksi isosyanaattiryh-

mien kanssa reaktiokykyistä vetyatomia, esimerkiksi hydroksyyliryhmiä sisältävien polyeetteri-, polyesteri- tai amiinipohjaisten yhdisteiden tai amino- ja/tai karboksyyli- ja/tai tioliryhmiä sisältävien yhdisteiden kanssa. Nämä yhdisteet sisältävät yleensä 2 - 8 isosyanaattien suhteen reaktiivista vetyatomia.

Katalysaattoreina tässä reaktiossa käytetään, kuten tavallista, tertiaarisia amiineja, jotka voivat mahdollisesti myös sisältää isosyanaattiryhmien suhteen aktiivisia vetyatomeja, ja/tai orgaanisia metalliyhdisteitä, edullisesti karboksyylihappojen tinasuoloja.

Lisäksi mukana käytetään yleensä pinta-aktiivisia lisäaineita, kuten emulgaattoreita ja vaahdonstabilointiaineita. Emulgaattoreina tulevat kysymykseen esimerkiksi rasvahappojen suolat. Vaahdonstabilointiaineina käytetään usein polyeetterisiloksaaneja.

Seuraavat esimerkit 1 - 7 valaisevat keksintöä. Niissä ovat kysymyksessä tyypilliset kovavaahtoformulat, jotka sisältävät vaihtelevia määriä erilaisia fluorattuja eettereitä. Vertailuesimerkissä sitä vastoin käytetään vaahtoutusaineena yksinomaan vedestä muodostunutta CO_2:a. Kun CO_2:n ohella käytetään keksinnön mukaisia fluorattuja eettereitä, jo suhteellisen pienillä eetteriosuuksilla (esim. 25 mooli-% koko vaahtoutusainemäärästä) ilmenee selvä vaahtomuovien lämmönjohtokyvyn pieneneminen. Tämä vaikutus kasvaa vielä pitemmän varastointiajan myötä.

Fluoratut eetterit soveltuvat myös pehmeiden, rakenteeltaan avosoluisten vaahtomuovien vaahtoutukseen ja vaahtomuovimuotokappaleiden, joilla on huokoinen ydin ja tiivis pinta, valmistamiseen DE-kuulutusjulkaisun 1 694 138 (joka vastaa GB-patenttijulkaisua 1 209 243) mukaisesti.

Seuraavissa esimerkeissä valmistettujen vaahtomuovien ominaisuudet on esitetty niitä seuraavassa taulukossa.

Vertailuesimerkki (CO_2:n käyttö ainoana vaahtoutusaineena)

85 g sakkaroosi-propyleenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 380, 15 g etyleenidiamiini-propyleenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 480, 1 g vaahdonstabilointiainetta (tyyppi DC 193, Dow Corning Corp.), 1,5 g dimetyylisykloheksyyliamiinia ja 3,8 g vettä sekoitettiin perusteellisesti 15 sekunnin aikana sekoittimella, jonka kierrosnopeus oli 2500 min^{-1}, seokseen sekoitettiin sitten 10 sekunnin aikana hyvin 192 g raakaa difenyylimetaanidiisosyanaattia (MDI, tavanomainen kaupallinen laatu), ja seos kaadettiin sen jälkeen paperimuottiin. Seoksen vaahtoutuminen alkoi noin 15 sekunnin kuluttua ja päättyi noin 75 sekunnin kuluttua. Tuloksena oli kova vaahto, jolla oli taulukossa ilmoitetut ominaisuudet.

Esimerkki 1

Meneteltiin samoin kuin vertailuesimerkissä mutta sillä erotuksella, että käytettiin 2,0 g dimetyylisykloheksyyliamiinia, 2,0 g vettä, 15 g (1-hydrotetrafluorietyyli)metyylieetteriä (CHF_2-CF_2-O-CH_3) ja 165 g MDI:tä.

Esimerkki 2

Meneteltiin samoin kuin esimerkissä 1, mutta veden määrä nostettiin 3,0 g:aan ja MDI:n määrä 180 g:aan ja 15 g (1-hydrotetrafluorietyyli)metyylieetteriä korvattiin 10 g:lla (2-hydroheksafluoripropyyli)metyylieetteriä (CF_3-CHF-CF_2-O-CH_3).

Esimerkki 3

Meneteltiin samoin kuin esimerkissä 2, mutta veden määrä nostettiin 3,4 g:aan ja MDI:n määrä 186 g:aan ja (2-hydroheksafluoripropyyli)metyylieetterin sijasta käytettiin 4,5 g (1-hydrotetrafluorietyyli)etyylieetteriä (CHF_2-CF_2-O-CH_2-CH_3).

Esimerkki 4

15 g glyseroli-etyleenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 750, 50 g sakkaroosi-propyleenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 490, 15 g etyleenidiamiini-propy-

leenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 480, 20 g tetrabromiftalaattidiolia, jonka OH-luku oli 220 (PHT-4-dioli, Great Lakes Chemical), 20 g trikloorietyylifosfaattia, 1 g vaahdonstabilointiainetta, 1,5 g dimetyylisykloheksyyliamiinia, 1 g vettä, 28 g (1-hydrotetrafluorietyyli)metyylieetteriä (CHF_2-CF_2-O-CH_3) ja 147 g MDI:tä vaahtoutettiin samalla tavalla kuin vertailuesimerkissä.

Esimerkki 5

Meneteltiin samoin kuin esimerkissä 4 käyttäen kuitenkin 15 g:n sijasta ainoastaan 10 g glyseroli-etyleenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 750, ja 50 g:n sijasta sakkaroosi-propyleenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 490, 55 g sorbitoli-glyseroli-propyleenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 560, ja korvaten vaahtoutusaine (1-hydrotetrafluorietyyli)metyylieetteri 40 g:lla (1,1,2,2-tetrafluorietyyli)(1,1,1-trifluorietyyli)eetteriä (CHF_2-CF_2-O-CH_2-CF_3).

Esimerkki 6

15 g:aan polyeetteriä, joka oli valmistettu etyleenidiamiinista ja yhtä suurista osuuksista etyleenioksidia ja propyleenioksidia ja jonka OH-luku oli 630, sekoitettiin 45 g sorbitoli-glyseroli-propyleenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 560, 20 g glyseroli-propyleenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 160, 20 g tetrabromiftalaattidiolia, jonka OH-luku oli 220, 20 g trikloorietyylifosfaattia, 1,0 g vaahdonstabilointiainetta, 1,0 g dimetyylisykloheksyyliamiinia, 2,2 g vettä, 13 g (1,1,2,2-tetrafluorietyyli)etyylieetteriä (CHF_2-CF_2-O-CH_2-CH_3) sekä 137 g MDI:tä esimerkin 1 mukaisesti ja seos vaahtoutettiin.

Esimerkki 7

Meneteltiin kuten esimerkissä 4 mutta 28 g (1-hydrotetrafluorietyyli)metyylieetteriä korvattiin 35 g:lla (1,1,1,2,3,3-heksafluoripropyyli)metyylieetteriä (CF_3-CHF-CF_2-O-CH_3).

TAULUKKO

	Veden ja fluoratun eetterin moolisuhde	Vaahtomuovin ominaisuudet		
		Raakatiheys (kg/m^3)	Lämmönjohtavuus [23 °C, mW/(m·K)]	
			1 vrk:n kuluttua	6 viikon kuluttua
Vertailuesimerkki	100/0	37	25,8	34,7
Esimerkki 1	49/51	36	23,0	26,4
Esimerkki 2	75/25	37	22,8	26,4
Esimerkki 3	86/14	34	23,9	29,0
Esimerkki 4	21/79	32	22,1	23,8
Esimerkki 5	22/78	26	21,0	21,9
Esimerkki 6	58/42	32	23,1	26,3
Esimerkki 7	22/78	35	21,3	22,1

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä polyisosyanaattipohjaisten vaahtomuovien valmistamiseksi polyisosyanaattien, vähintään kaksi isosyanaattiryhmien kanssa reaktiokykyistä vetyatomia sisältävien yhdisteiden, vaahtoutusaineiden ja mahdollisesti muiden lisäaineiden reaktiolla, t u n n e t t u siitä, että käytetään vaahtoutusainetta, joka sisältää vähintään 10 mooli-% yhtä tai useampaa fluorattua eetteriä, jolla on kaava CF_3-CHF-CF_2-O-CH_3, CHF_2-CF_2-O-CH_2-CH_3 tai

$$C_aH_bF_c - O - C_dH_eF_f$$

jossa a = 1 - 5, b = 1 - 6, c = 5 - 10, d = 1 - 2, e = 1 - 3 ja f = 2 - 4 tai a = 1 - 3, b = 1 - 4, c = 1 - 6, d = 1 - 2, e = 1 - 3 ja f = 2 - 4 lukuunottamatta CHF_2-O-CHF_2, CF_3-CH_2-O-CHF_2, CHF_2-CF_2-O-CHF_2, CF_3-CHF-O-CHF_2, CHF_2-CHF-O-CHF_2, CF_3-CF_2-CH_2-O-CHF_2, CHF_2-CF_2-CHF-O-CHF_2, CF_3-CF_2-CHF-O-CHF_2, CHF_2-CF_2-O-CHF-CHF_2 ja CHF_2-CF_2-O-CF_2-CHF_2.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään vaahtoutusainetta, joka sisältää vähintään 20 mooli-% yhtä tai useampaa mainituista fluoratuista eettereistä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään vaahtoutusainetta, joka sisältää 50 - 80 mooli-% yhtä tai useampaa mainituista fluoratuista eettereistä.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että loppuosa vaahtoutusaineesta koostuu ainakin osaksi CO_2:sta, joka muodostetaan vettä lisäämällä polyisosyanaattien reagoidessa.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että loppuosa vaahtoutusaineesta koostuu CO_2:sta, joka muodostetaan vettä lisäämällä polyisosyanaattien reagoidessa.

6. Menetelmä polyisosyanaattipohjaisten vaahtomuovien valmistamiseksi polyisosyanaattien, vähintään kaksi isosyanaattiryhmien kanssa reaktiokykyistä vetyatomia sisältävien yhdisteiden, vaahtoutusaineiden ja mahdollisesti muiden lisäaineiden reaktiolla, t u n n e t t u siitä, että käytetään vaahtoutusainetta, joka sisältää vähintään 51 mooli-% yhtä tai useampaa fluorattua eetteriä, joka vastaa yleiskaavaa I,

$$C_aH_bF_c - O - C_dH_eF_f$$

jossa a = 1 - 6, b = 1 - 12, c = 1 - 12, d = 1 - 2, e = 0 - 5 ja f = 0 - 5.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään vaahtoutusainetta, joka sisältää 51 - 80 mooli-% yhtä tai useampaa mainituista fluoratuista eettereistä.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 6 tai 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että loppuosa vaahtoutusaineesta koostuu ainakin osaksi CO_2:sta, joka muodostetaan vettä lisäämällä polyisosyanaattien reagoidessa.

9. Jonkin patenttivaatimuksista 6 tai 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että loppuosa vaahtoutusaineesta koostuu CO_2:sta, joka muodostetaan vettä lisäämällä polyisosyanaattien reagoidessa.

10. Jonkin patenttivaatimuksista 6 - 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään yhtä tai useampaa fluorattua eetteriä, joka vastaa kaavaa I, jossa a = 1 - 5, b = 1 - 6, c = 5 - 10, d = 1 - 2, e = 1 - 3 ja f = 2 - 4.

11. Jonkin patenttivaatimuksista 6 - 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään yhtä tai useampaa fluorattua eetteriä, joka vastaa kaavaa I, jossa a = 1 - 3, b = 1 - 4, c = 1 - 6, d = 1 - 2, e = 1 - 3 ja f = 2 - 4.

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
Patentti- ja innovaatiolinja

TUTKIMUSRAPORTTI

PATENTTIHAKEMUS NRO	LUOKITUS
906006	

TUTKITTU AINEISTO
Patenttijulkaisukokoelma (FI, SE, NO, DK, DE, CH, EP, WO, GB, US), tutkitut luokat
Tiedonhaut ja muu aineisto

VIITEJULKAISUT

Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
	GB patenttijulkaisu 1193122 (C07C 43/02) FI hakemusjulkaisu 904314 (C08G 18/08)	

*) 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

Päivämäärä	Tutkija
14.9.2000	Ruth Jolkkonen