

①9



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

①1 1004855

①2 C OCTROOI²⁰

②1 Aanvraag om octrooi: 1004855

⑤1 Int.Cl.⁶
C08L33/12, C08L35/06

②2 Ingediend: 20.12.96

④1 Ingeschreven:
23.06.98

④7 Dagtekening:
23.06.98

④5 Uitgegeven:
03.08.98 I.E. 98/08

⑦3 Octrooihouder(s):
DSM N.V. te Heerlen.

⑦2 Uitvinder(s):
Joseph Paulus Hubertus Boyens te Schinnen
Valerie Melville Christy Reid te Maastricht

⑦4 Gemachtigde:
Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s. te 6160 MA
Geleen.

⑤4 Polymeersamenstelling.

⑤7 Polymeersamenstelling die bestaat uit:

- a. 5–95 gew.% van een copolymeer van 90–99,5 gew.% methylmetacrylaat 10–0,5 gew.% ethylacrylaat
- b. 95–5 gew.% van een copolymeer van 72–80 gew.% styreen 20–28 gew.% maleïnezuuranhydride
- c. 0–5 gew.% verwerkingshulpstoffen en/of stabilisatoren en/of kleurstoffen.

De polymeersamenstelling bezit goede optische eigenschappen.

De componenten a, b en eventueel c kunnen bijvoorbeeld bij temperaturen tussen 200 en 270° C in de smelt-fase met elkaar worden gemengd.

De samenstelling kan worden gebruikt voor de vervaardiging van vormdelen.

NL C 1004855

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

POLYMEERSAMENSTELLING

5

De uitvinding heeft betrekking op een
polymeersamenstelling die bestaat uit een copolymeer
van styreen- en maleïnezuuranhydridemonomeereenheden,
10 een copolymeer dat methylmethacrylaatmonomeereenheden
bevat en eventueel verwerkingshulpstoffen,
stabilisatoren en/of kleurstoffen.

Uit de Duitse octrooiaanvraag DE-A-2024940 is
een polymeersamenstelling bekend, bevattende:

- 15 1. 10-90 gewichtsdelen van een copolymeer van
70-90 gew.% styreen
10-30 gew.% maleïnezuuranhydride
2. 10-90 gewichtsdelen van een copolymeer van
60-100 gew.% methylmetacrylaat
20 30-0 gew.% styreen
10-0 gew.% van een 1-4 C-alkylacrylaat
3. 0-50 gewichtsdelen van een copolymeer van
60-90 gew.% styreen
40-10 gew.% acrylonitril

25

Beschreven is verder in bovengenoemde
octrooiaanvraag dat de polymeersamenstelling glashelder
zou zijn, omdat de lichtbrekingsindices van de
verschillende componenten van de polymeersamenstelling
30 onderling slechts gering in waarde verschillen. Als de
lichtbrekingsindices van de aparte componenten van
belang zijn voor de transparantie van het mengsel, dan
betekent dit dat de componenten van de samenstelling
niet of onvoldoende moleculair zijn gemengd. De
35 transparantie van de bekende polymeersamenstelling is
daarom niet erg hoog en ook andere optische
eigenschappen, zoals bijvoorbeeld de haze, laten te

wensen over. Verder kan de polymeersamenstelling slechts in een klein gebied van temperaturen en afschuifsnelheden, de zogenaamde "processing window", worden verwerkt. Indien de bekende polymeer-
5 samenstelling buiten de kleine "processing window" wordt verwerkt, treedt een nog verdere ontmenging op van de componenten en wordt zelfs een melkachtig produkt verkregen met een zeer lage of geheel afwezige transparantie.

10 Doel van de uitvinding is een polymeer-samenstelling te verschaffen met een zeer goede transparantie.

Verrassenderwijs wordt dit doel bereikt, doordat de polymeersamenstelling bestaat uit de
15 componenten:

- a. 5-95 gewichts % van een copolymeer van
90-99,8 gew.% methylmethacrylaat
10-0,2 gew.% ethylacrylaat en/of
methylacrylaat
- 20 b. 95-5 gew.% van een copolymeer van
72-80 gew.% styreen
20-28 gew.% maleïnezuuranhydride
- c. 0-5 gew.% van een of meer verwerkingshulpstoffen
en/of stabilisatoren en/of kleurstoffen.

25 De componenten van de polymeersamenstelling blijken verrassenderwijs zeer goed mengbaar, terwijl de componenten van de bekende polymeersamenstelling niet of althans in mindere mate mengbaar zijn. De polymeersamenstelling volgens de uitvinding bezit niet
30 alleen een zeer hoge transparantie, maar bezit verrassenderwijs ook een zeer lage haze.

Nog een verder voordeel is dat de polymeersamenstelling volgens de uitvinding een grote processing window bezit. Zo is het bijvoorbeeld niet
35 alleen goed mogelijk de polymeersamenstelling bij hoge afschuifsnelheden en hoge temperaturen te spuitgieten, maar is het ook mogelijk de polymeersamenstelling bij

gematigde temperatuur en lage afschuifsnelheden te extruderen, terwijl de goede optische eigenschappen behouden blijven.

5 Tevens beschikt de polymeersamenstelling over een hoge warmtevormbestendigheid.

Nog een verder voordeel is dat de polymeersamenstelling volgens de uitvinding een goede bestendigheid tegen chemicaliën bezit, zoals bijvoorbeeld isopropylalcohol.

10 In G.R. Brannock c.s., Journal of Pol. Sci., Part B: Pol. Phys., Vol. 29, Nr. 4, March 30, 1991 zijn mengsels beschreven van acrylaatpolymeren en copolymeren van styreen en maleïnezuuranhydride (voortaan SMA copolymeren genoemd). Uit het artikel
15 blijkt weliswaar dat polymethylmethacrylaat met SMA copolymeren moleculair mengbaar is, maar het blijkt tevens dat polyacrylaten met name polyacrylaten o.b.v. methylacrylaat en ethylacrylaat niet met SMA mengbaar zijn. Het is daarom des te verrassender dat in de
20 polymeersamenstelling volgens de uitvinding, waarin een copolymeer wordt gebruikt dat juist methylacrylaat en/of ethylacrylaat monomeereenheden bevat, de goede resultaten worden bereikt. Verder doet Brannock geen uitspraak over de samenstelling van het SMA copolymeer
25 en de optische eigenschappen van het mengsel.

Uit WO 86/1525 is weliswaar een polymeersamenstelling bekend die SMA en een copolymeer van methylmethacrylaat en ethylacrylaat bevat, maar in tegenstelling tot de polymeersamenstelling volgens de
30 uitvinding is een van beide componenten uit WO 86/1525 gemodificeerd met een rubber.

Bij voorkeur bestaat de polymeersamenstelling volgens de uitvinding uit 90-50 gew.% component a., 10-50 gew.% component b. en 0-5 gew.% component c.

35 Nog meer bij voorkeur bestaat de polymeersamenstelling volgens de uitvinding uit 85-70 gew.% component a., 15-30 gew.% component b. en 0-5

gew.% component c.

Bij voorkeur is component a. van de polymeersamenstelling een copolymeer van 92-99,7 gew.% methylmetacrylaat en 8-0,3 gew.% methylacrylaat en/of ethylacrylaat. Hierdoor bezit de polymeersamenstelling volgens de uitvinding een nog beter vloeigedrag. Nog meer bij voorkeur is component a. een copolymeer van 98-99,6 gew.% methylmetacrylaat en 2-0,4 gew.% methylacrylaat en/of ethylacrylaat.

- 10 Component a. kan bijvoorbeeld worden bereid door polymerisatie in massa of in oplossing, volgens de daartoe bekende werkwijzen. Component a kan afhankelijk van de bereidingswijze a-tactisch of syndiotactisch zijn. Bij voorkeur is component a. a-tactisch.
- 15 Component a., bezit bijvoorbeeld een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van 30.000 - 300.000 kg/kmol. Voor spuitgiettoepassingen wordt bij voorkeur een component a. gebruikt met een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van 30.000 - 200.000 kg/kmol. Voor extrusietoepassingen
- 20 wordt bij voorkeur een component a. met een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van 100.000 - 300.000 kg/kmol gebruikt.

- Bij voorkeur is component b. van de polymeersamenstelling volgens de uitvinding een
- 25 copolymeer van 79-73 gew.% styreen en 21-27 gew.% maleïnezuuranhydride. Hierdoor bezit de polymeersamenstelling volgens de uitvinding een groter proccessing window. Component b. kan worden bereid door een mengsel dat relatief veel styreen en weinig
- 30 maleïnezuuranhydride bevat, al of niet in samen met een oplosmiddel, onder sterk roeren en bij hoge temperatuur in een polymerisatievat te brengen en tegelijkertijd dezelfde gewichtshoeveelheid van het mengsel uit het polymerisatievat te verwijderen. Een dergelijke
- 35 werkwijze is bijvoorbeeld beschreven in A.W. Hansen en R.L. Zimmerman, Industrial Engineering Chemistry 49, P. 1803 etc. (1957).

Bij voorkeur bezit de polymeersamenstelling volgens de uitvinding een haze van ten hoogste 10 %.

Verrassenderwijs wordt een polymeer-samenstelling met een haze van ten hoogste 5%
5 verkregen, indien tijdens de polymerisatie van component b. zeer sterk wordt geroerd. Het is door nog sterker te roeren zelfs mogelijk dat de haze van de polymeersamenstelling ten hoogste 3% bedraagt. Een werkwijze waarbij component a. kan worden bereid door
10 sterk te roeren is bekend uit EP-A-202.706. Nog verdere verbeteringen worden bereikt door de aan het reactiemengsel toegevoerde monomeren styreen en maleïnezuuranhydride snel met het reactiemengsel te mengen en door het onderling mengen van de monomeren
15 alvorens aan het reactiemengsel te worden toegevoerd. Het snel mengen van de monomeren met het reactiemengsel kan bijvoorbeeld worden bereikt door de toevoer van de monomeren dicht bij de roerder te laten plaats vinden.

De haze wordt gemeten volgens de norm ASTM D
20 1003.

Component b. bezit bijvoorbeeld een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van 50.000 - 250.000 kg/kmol. Bij voorkeur bezit component b. een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van 60.000 - 110.000
25 kg/kmol. Hierdoor bezit de samenstelling volgens de uitvinding een optimale combinatie van goede eigenschappen, zoals bijvoorbeeld chemische resistentie, warmtevormbestendigheid, optische eigenschappen en verwerkbaarheid. Als component
30 c. kunnen bijvoorbeeld in principe de voor polymethylmethacrylaat en styreen maleïnezuuranhydride copolymeren bekende verwerkingshulpstoffen, stabilisatoren en kleurstoffen worden gebruikt. Belangrijk daarbij is wel de component c. en
35 hoeveelheid daarvan zodanig te kiezen dat de optische eigenschappen niet of zo min mogelijk nadelig worden beïnvloed.

De componenten a. , b. en eventueel c. kunnen bijvoorbeeld bij temperaturen tussen 200 en 270°C in de smeltfase met elkaar worden gemengd, bij voorkeur door gebruik te maken van een continue kneder, zoals
5 bijvoorbeeld een dubbelschroefkneder of een Buss (TM) cokneder.

De samenstelling volgens de uitvinding kan zeer goed worden gebruikt voor de vervaardiging van vormdelen, waaraan hoge eisen worden gesteld aan de
10 optische eigenschappen. Zo kan de samenstelling volgens de uitvinding zeer goed worden gebruikt voor het spuitgieten van bijvoorbeeld achterlichten van auto's, beglazing van straatlantaarns, tuinlampen en andere lichtarmaturen. Ook is het goed mogelijk de
15 samenstelling volgens de uitvinding te extruderen tot platen, waarna uit de platen eindprodukten kunnen worden vervaardigd volgens de daartoe bekende werkwijzen. Voorbeelden van dergelijke eindprodukten zijn afdekplaten voor bill boards en lichtkoepels.

20 De uitvinding wordt verder toegelicht aan de hand van de voorbeelden, zonder zich daartoe te beperken.

Gebruikte componenten:

Als component a. werd een copolymeer van 98 gew.%
25 methylmethacrylaat en 2 gew.% ethylacrylaat, met een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van 110.000 kg/kmol gebruikt, aangeduid met PMMA-EA of een copolymeer van 99 gew.% methylmetacrylaat, 1 gew.% methylacrylaat en een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van 100.000
30 kg/kmol, aangeduid met PMMA-MA. Componenten a. zijn beide a-tactisch copolymeren.

De volgende copolymeren van styreen en maleïnezuuranhydride (SMA-copolymeren) werden gebruikt:
-SMA 32.110, copolymeer van 32 gew.%
35 maleïnezuuranhydride en 68 gew.% styreen, met een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van 110.000 kg/kmol.
-SMA 28.110 copolymeer van 28 gew.%

maleinezuuranhydride en 72 gew.% styreen, met een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van 110.000 kg/kmol.

-SMA 26.080 copolymeer van 26 gew.%

maleinezuuranhydride en 74 gew.% styreen, met een

5 gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van 80.000 kg/kmol.

-SMA 22.110, copolymeer van 22 gew.%

maleinezuuranhydride en 78 gew.% styreen, met een

gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van 110.000 kg/kmol.

10 Voorbeelden I-VI en Vergelijkend Experiment A

Verskillende mengsels van PMMA 98.110 en de SMA-copolymeren werden bereid met behulp van een dubbelschroefskneder, type ZSK 30, geleverd door de firma Werner en Pfleiderer uit Duitsland. De

15 smelttemperatuur was 260°C, het schroeftoerental was 200 omwentelingen per minuut en de opbrengst was 5 kg/uur.

De mengsels werden met behulp van een spuitgietmachine met een sluitkracht van 80 ton,

20 geleverd door de firma Engel uit Duitsland, gespuitsgiet tot platen van 80*80*3,2 mm. De smelttemperatuur bedroeg 245°C en de injectietijd was 2,5 sec.

Aan de platen werden de haze en de transparantie gemeten volgens ASTM 1003 en de

25 yellowness-index volgens ASTM 1925.

In tabel 1 worden de samenstelling van de mengsels en de resultaten van de metingen gegeven.

Tabel 1

Voorbeeld/ Verg. Exp.	Samenstelling				Eigenschappen		
	Copol.	gew.%	Copol.	gew.%	Haze (%)	Transparantie %	yellowness
I	PMMA-EA	80	SMA 28.110	20	29,0	72,3	20
II	PMMA-MA	70	SMA 28.110	30	25,2	79,8	17
III	PMMA-EA	80	SMA 26.080	20	17,0	88.5	4,1
IV	PMMA-MA	70	SMA 25.080	30	16,0	86,7	3,8
V	PMMA-EA	80	SMA 22.110	20	25,9	89,6	4,49
VI	PMMA-MA	70	SMA 22.110	30	16,0	88.2	3,2
A	PMMA-EA	80	SMA 32.110	20	>30 ¹⁾	-	-

¹⁾ Indien de haze een waarde bezit >30, dan kunnen haze en transparantie

15 niet meer gemeten worden volgens ASTM D1003

Uit tabel 1 blijkt dat de samenstelling volgens de uitvinding (voorbeelden I-III) een hoge transparantie bezitten. De samenstelling van het vergelijkend experiment (A) daarentegen bezit een zeer lage haze en
5 een zeer lage transparantie.

Voorbeelden VII-XII en vergelijkend experiment B

De mengsels werden bereid en getest zoals hierboven beschreven. De SMA-copolymeren werden nu
10 echter bereid, terwijl het roerder-toerental van de reactor was verdubbeld van 20 naar 40 omwentelingen per minuut.

De resultaten zijn weergegeven in Tabel 2 en 3.

Tabel 2

Voorbeeld/ Verg. Exp.	Samenstelling				Eigenschappen		
	Copol.	gew.%	Copol.	gew.%	Haze (%)	Transparantie %	yellowness
VII	PMMA-EA	80	SMA 28.110	20	27,0	76,2	16
VIII	PMMA-EA	80	SMA 26.080	20	0,7	91,9	1,7
IX	PMMA-EA	80	SMA 22.110	20	4,7	91,5	1,9
B	PMMA-EA	80	SMA 32.110	20	>30 ¹⁾	-	-

1) zie opmerking onder tabel 1

Tabel 3

Voorbeeld/ Verg. Exp.	Samenstelling				Eigenschappen		
	Copol.	gew.%	Copol.	gew.%	Haze (%)	Transparantie %	yellowness
X	PMMA-MA	70	SMA 28.110	30	7,7	90,8	2,6
XI	PMMA-MA	70	SMA 26.080	30	2,1	90,9	2,5
XII	PMMA-MA	70	SMA 22.110	30	1,9	91,1	2,3

- Het blijkt uit een vergelijking tussen enerzijds tabel 1 en anderzijds tabel 2 en 3 dat door sterker roeren tijdens de polymerisatie van het SMA-copolymeer, dat van de samenstellingen volgens de uitvinding de
- 5 optische eigenschappen, met name de haze, nog verder verbeteren, terwijl dit voor de samenstelling van vergelijkende experimenten A en B nauwelijks het geval is.

C O N C L U S I E S

1. Polymeersamenstelling die bestaat uit:
 - 5 a. 5-95 gewichts % van een copolymeer van
90-99,8 gew.% methylmethacrylaat
10-0,2 gew.% ethylacrylaat en/of
methylacrylaat
 - 10 b. 95-5 gew.% van een copolymeer van
72-80 gew.% styreen
20-28 gew.% maleïnezuuranhydride
 - c. 0-5 gew.% verwerkingshulpstoffen en/of
stabilisatoren en/of kleurstoffen.
2. Polymeersamenstelling volgens conclusie 1, met het
15 kenmerk, dat de polymeersamenstelling bestaat uit
90-50 gew.% component a., 10-50 gew.% component b.
en 0-5 gew.% component c.
3. Polymeersamenstelling volgens conclusie 1 of 2,
met het kenmerk, dat component a. van de
20 polymeersamenstelling een copolymeer van 92-99,7
gew.% methylmethacrylaat en 8-0,3 gew.%
methylacrylaat en/of ethylacrylaat is.
4. Polymeersamenstelling volgens een der conclusies
1-3, met het kenmerk, dat component b. van de
25 polymeersamenstelling een copolymeer van 79-73
gew.% styreen en 21-27 gew.% maleïnezuuranhydride
is.
5. Polymeersamenstelling volgens een der conclusies
1-4, met het kenmerk, dat de polymeersamenstelling
30 volgens de uitvinding een haze van ten hoogste 10%
bezit.
6. Polymeersamenstelling volgens een der conclusies
1-4, met het kenmerk, dat de polymeersamenstelling
volgens de uitvinding een haze van ten hoogste 5 %
35 bezit.

7. Vormdelen geheel of gedeeltelijk vervaardigd van de polymeersamenstelling volgens een der conclusies 1-6.

1004055

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde 9004NL
Nederlandse aanvraag nr. 1004855	Indieningsdatum 20 december 1996
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) DSM N.V.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 28756 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de Internationale classificatie (IPC) Int. Cl. ⁶ : C 08 L 35/06, C 08 L 33/12	
II. ONDERZOChte GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int. Cl. ⁶	C 08 L
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	