

①9



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

①1 1004094

①2 C OCTROOI²⁰

②1 Aanvraag om octrooi: 1004094

②2 Ingediend: 23.09.96

⑤1 Int.Cl.⁶
D06P3/00, C08J3/20, C08K5/20,
D06P3/79, C08K5/00, C07C233/36

④1 Ingeschreven:
24.03.98

④7 Dagtekening:
24.03.98

④5 Uitgegeven:
02.06.98 I.E. 98/06

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

⑦2 Uitvinder(s):
Peter Ernst Fröhling te Sittard
Ellen Marleen Monique de Brabander-van den
Berg te Schinnen
Hubertus Anthonius Maria Mostert te Geleen

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

⑤4 Werkwijze voor het opnemen van een actieve stof in een kunststofvormdeel.

⑤7 Werkwijze voor het opnemen van een actieve stof in een kunststofvormdeel, door het vormdeel in contact te brengen met een actieve stof, waarbij het kunststofvormdeel uit een kunststofsamenstelling bestaat die een dendrimeer bevat met eindgroepen die compatibel zijn met de kunststof. De werkwijze is bijvoorbeeld geschikt om te worden gebruikt voor het kleuren van vezels.

NL C 1004094

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

5 WERKWIJZE VOOR HET OPNEMEN VAN EEN AKTIEVE
 STOF IN EEN KUNSTSTOFVORMDEEL

De uitvinding heeft betrekking op een
10 werkwijze voor het opnemen van een aktieve stof in een
 kunststofvoorwerp, door het kunststofvoorwerp in
 kontakt te brengen met de aktieve stof.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit Kirk
Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8
15 (1993), blz 672-753. Beschreven hierin is het kleuren
 van kunststofvezels in een bad met een oplossing van
 een kleurstof, waarbij de kleurstof, in dit geval de
 aktieve stof, in de vezel dringt.

Een nadeel van de bekende werkwijze is dat de
20 aktieve stof moeilijk wordt opgenomen in het
 kunststofvoorwerp. Zo is bijvoorbeeld het kleuren van
 polypropeenvezels niet goed mogelijk, omdat de
 kleurstof niet of zeer moeilijk in de polypropeenvezel
 dringt.

25 Doel van de uitvinding is te voorzien in een
 werkwijze die bovengenoemd nadeel niet bezit.

Verrassenderwijze is nu gevonden dat de
aktieve stof zeer goed wordt opgenomen indien het
kunststofvoorwerp uit een kunststofsamenstelling
30 bestaat die een dendrimeer bevat met eindgroepen die
 compatibel zijn met de kunststof.

Een verder voordeel is dat er nieuwe
combinaties van aktieve stoffen en polymeren mogelijk
zijn geworden, omdat aktieve stoffen die niet of in het
35 geheel niet worden opgenomen in de kunststof zelf, wel
 worden opgenomen in de kunststofsamenstelling die het
 dendrimeer bevat.

Door de uitvinding ontstaan nieuwe, verrassende mogelijkheden. Zo is het bijvoorbeeld mogelijk om een goed werkzame, actieve stof, die het verwerkingsproces van de kunststofsamenstelling tot het
5 vormdeel niet kan doorstaan, bijvoorbeeld omdat de actieve stof bij de temperaturen die tijdens het verwerkingsproces heersen degradeert, na afloop van het verwerkingsproces op te nemen in de samenstelling.

In het kader van de uitvinding worden onder
10 dendrimeren verstaan drie-dimensionele, sterk vertakte oligomere of polymere moleculen. De dendrimeren volgens de uitvinding kunnen een kern, een aantal generaties vertakkingen en eindgroepen bevatten. Een generatie vertakkingen is opgebouwd uit structuur eenheden AB_x,
15 waarbij $x \geq 2$, die radiaal aan de kern of aan de structuureenheden van de vorige generatie gebonden zijn en zich naar buiten toe uitstrekken. Een volgende generatie kan ontstaan, doordat bijvoorbeeld de groepen A met de groepen B van de vorige generatie reageren.

20 De structuureenheden kunnen ofwel steeds hetzelfde zijn (zich repeteren) bij elke volgende generatie ofwel verschillen. Dendrimeren kunnen worden gekarakteriseerd aan de hand van een vertakkingsgraad. Onder vertakkingsgraad van een dendrimeer van een
25 bepaalde generatie wordt hier verstaan de verhouding tussen het aantal aanwezige vertakkingen en het maximaal mogelijke aantal vertakkingen in een volledig vertakt dendrimeer van dezelfde generatie.

De vertakkingen kunnen met meer of minder
30 regelmaat optreden. Zo kan het in de dendrimeren die in het kader van de uitvinding gebruikt worden, voorkomen dat de vertakkingen aan het buitenoppervlak van het dendrimeer alle van dezelfde generatie zijn maar het is ook mogelijk dat de vertakkingen aan het
35 buitenoppervlak van verschillende generaties zijn. Dit laatste kan bijvoorbeeld optreden als de synthese van de dendrimeren minder gecontroleerd verloopt.

Onder dendrimeren worden volgens de uitvinding begrepen volledig vertakte dendrimeren, dendrimeren met defecten in de vertakkingsstructuur, dendrimeren met een onvolledige vertakkingsgraad, 5 asymmetrisch vertakte dendrimeren, sterpolymeren, hoogvertakte polymeren, hoogvertakte copolymeren en/of blokcopolymeren van hoogvertakte en niet-hoogvertakte polymeren. Bij voorkeur bedraagt de vertakkingsgraad ten minste 50%, nog meer bij voorkeur ten minste 75%.

10 Bij voorkeur worden volledig vertakte dendrimeren, dendrimeren met defecten in de vertakkingsstructuur, dendrimeren met een onvolledige vertakkingsgraad, of asymmetrisch vertakte dendrimeren gebruikt.

15 Door de drie-dimensionele structuur van het dendrimeer zijn tussen de vertakkingen holten aanwezig. De vorm en de afmetingen van deze holten variëren met de generatie, met de chemische samenstelling van de structuureenheden en de vertakkingsgraad. Het is 20 mogelijk om tijdens de bereiding van het dendrimeer de vertakkingsgraad en de vorm en afmetingen van de holten tussen de vertakkingen te beïnvloeden. Dit kan onder meer bereikt worden door bijvoorbeeld de chemische samenstelling te variëren, het molecuulgewicht van de 25 structuureenheden te variëren, door de vertakkingsgraad te verhogen of te verlagen of door de regelmaat in de opbouw van de vertakkingen te verstoren.

Door de vorm en afmetingen van de holtes te variëren kan de mate en de snelheid waarmee de actieve 30 stof in het vormdeel wordt opgenomen worden beïnvloed.

De eindgroepen van de dendrimeren worden gevormd door de niet-gereageerde groepen B van de structuureenheden ABx. Het is mogelijk dat de eindgroepen B zelf compatibel zijn met de kunststof van 35 het vormdeel dat in contact wordt gebracht met de actieve stof. Indien de eindgroepen B zelf niet of onvoldoende compatibel zijn met de kunststof, dan

kunnen de eindgroepen B worden gemodificeerd met een modificerende verbinding tot gemodificeerde eindgroepen, die compatibel zijn met de kunststof.

Doordat de eindgroepen compatibel met de kunststof zijn kan het dendrimeer goed worden gedispergeerd in de kunststof.

Indien de kunststof van het vormdeel a-polair is, wordt als modificerende verbinding een eveneens a-polaire verbinding gebruikt. Indien de kunststof polair is, wordt een eveneens polaire verbinding gebruikt.

De keus voor de soort modificerende verbinding, zal in grote mate bepaald worden door de reaktiviteit van de modificerende verbinding ten aanzien van de eindgroep B van het dendrimeer. Bij voorkeur wordt een verbinding gekozen die een zo volledig mogelijke reactie aangaat met de eindgroep van het dendrimeer.

Geschikte modificerende verbindingen om apolaire groepen aan te brengen aan eindgroepen van het dendrimeer, zijn bijvoorbeeld alifatische halogeniden, alifatische alcoholen, fenolen, alifatische en aromatische carbonzuren, vetzuren, esters van alifatische carbonzuren en aromatische of alifatische alcoholen, esters van aromatische carbonzuren en aromatische of alifatische alcoholen, alifatische of aromatische epoxiden, alifatische of aromatische isocyanaten, alifatische of aromatische amiden, alifatische of aromatische aminen, volledig of onvolledig gefluoreerde alifatische verbindingen, sulfonzuren en derivaten van sulfonzuren, fosforbevattende verbindingen of siliciumbevattende verbindingen. Ook mengsels van dergelijke verbindingen zijn geschikt om te worden toegepast. Bij voorkeur wordt als apolaire verbinding gebruik gemaakt van een verbinding die de eindgroep modificeerd met een alkylgroep, omdat hiermee over het algemeen een zeer goede compatibiliteit met apolaire kunststoffen, zoals

bijvoorbeeld polyolefinen wordt bereikt. Voorbeelden van modificerende verbindingen die de eindgroepen modificeren met een alkylgroep zijn vetzuren, alcoholen die afgeleid zijn van een vetzuur, aminen die afgeleid zijn van een vetzuur, met een vetzuur overeenkomende isocyanaten, met een vetzuur overeenkomende epoxiden, met een vetzuur overeenkomende halogeniden. Voorbeelden zijn stearylalkohol, dodecylfenol, 4,4,5,5,5-pentafluor-n-pentanol-1, stearamide, palmitylisocyanaat, palmitoylchloride, stearoylchloride, pentafluorpropionylchloride, laurinezuur, myristinezuur, palmitinezuur, stearinezuur, perfluornonaanzuur en het mengsel van alkaancarbonzuren bekend als "Montanwachs". Met meer voorkeur wordt gebruik gemaakt van een verzadigd of (enkel- of meervoudig) onverzadigd vetzuur.

Bij voorkeur wordt een modificerende verbinding gebruikt die de eindgroep modificeert met een alkylgroep met 6-50 C-atomen, met meer voorkeur met een alkylgroep met 12-30 atomen, met nog meer voorkeur met een alkylgroep met 16-20 atomen.

Andere geschikte verbindingen om de eindgroepen te modificeren met apolaire groepen zijn oligo- en/of polymeerketens, die met de kunststofmatrix waar het dendrimeer in ingemengd moet worden, compatibel zijn.

Geschikte verbindingen om de eindgroepen van het dendrimeer te modificeren met polaire groepen zijn bijvoorbeeld polyacrylaten, polymethacrylaten, polyvinylalcoholen, polyvinylesters, polyvinylethers, polyurethanen, polyurea, polyisocyanaten, polyvinylpyridines, polyvinylpyrrolidonen, polyethyleenglycolen, polyethyleenimines, polycarbonaten, polycaprolactonen, nylons, styreen-acrylonitril copolymeren (SAN), styreen-maleïnezuuranhydride copolymeren (SMA), polyfenyleenoxides (PPO), Jeff-amines, telechelen van

polyesters, copolymeren van alkenen met koolstofmonoxide, copolymeren van styreen, polymeren van acrylzuur en polymeren van methacrylzuur.

Bij voorkeur worden dendrimeren toegepast
5 waarbij ten minste 30% van de eindgroepen van het dendrimeer gereageerd heeft met een modificerende verbinding, meer bijvoorkeur heeft 40-75% van de eindgroepen gereageerd met een modificerende verbinding. Hierdoor wordt bereikt dat het dendrimeer
10 goed mengbaar is in de kunststofsamenstelling van het vormdeel en dat de actieve stof snel wordt opgenomen.

De bereiding van regelmatig opgebouwde dendrimeren kan plaatsvinden via een divergente methode, waarbij opeenvolgende generaties
15 dendrimeermoleculen worden gegenereerd door herhaalde reaktiesequenties uitgaande van een multifunctionele kern, waarbij de vertakkingen op systematische wijze worden aangebracht. Een dergelijke werkwijze is bijvoorbeeld beschreven in EP-A-575 596. Ook is het
20 mogelijk om via een convergente werkwijze eerst regelmatig vertakte segmenten te synthetiseren en deze in een laatste stap aan een multifunctionele kern te koppelen. Daarnaast is het mogelijk om combinaties van convergente en divergente werkwijzen te gebruiken.

25 De bereiding van minder regelmatig opgebouwde dendrimeren kan bij voorbeeld plaatsvinden via polycondensatie, ringopeningspolymerisatie of additiepolymerisatie.

Een mogelijkheid voor de bereiding van
30 hoogvertakte polymeren is de radicalaire of anionische of kationische ketenpolymerisatie van monomeren van het type AB, waarbij A een vinylgroep is en B een groep die via een voor ketenpolymerisatie gebruikelijke initiatie wordt geactiveerd. Een dergelijke polymerisatie is
35 bijvoorbeeld beschreven in J.M.J. Fréchet, Science 269 (1995) blz. 1080-1083.

Een andere mogelijkheid voor de bereiding van

een hoogvertakt polymeer is de kationische polymerisatie van ethyleenimine. Het hierbij gevormde sterk vertakte polymeer draagt vele reaktieve functionele eindgroepen.

5 In het kader van de uitvinding geschikte dendrimeren zijn dendrimeren op basis van bijvoorbeeld een polyester, polyether, polythioether, polyamide, polyetherketon, polyalkyleenimine, polyamidoamine, polyetheramide, polyaryleen, polyalkaan,
10 polyalkyleenaromaat, polyarylacetyleen en/of een fosfor- of silicium bevattend dendrimeer, of een combinatie daarvan. Bij voorkeur wordt gebruik gemaakt van een dendrimeer op basis van polyalkyleenimine of polyamidoamine. Ook kan gebruik gemaakt worden van een
15 hoogvertakte polyester.

 Bij gebruik van die dendrimeren volgens de uitvinding waarbij generaties vertakkingen aanwijsbaar zijn, worden bij voorkeur dendrimeren van de 2e tot en met de 5e, nog meer bij voorkeur van de 3e of 4e
20 generatie gebruikt.

 Aktieve stoffen, die in de werkwijze volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt, zijn bijvoorbeeld antistatica, plakmiddelen, geurstoffen, brandwerende middelen, vlamdovende middelen, antioxidantia, UV-
25 stabilisatoren en kleurstoffen. Bij voorkeur worden kleurstoffen gebruikt.

 Voorbeelden van geschikte typen kleurstoffen zijn bijvoorbeeld azo-, azine-, perinon-, anthrachinon-, xantheen-, ftalocyanine-,
30 triarylmethaan-, indofenol-, coumarine- en diazomethinekleurstoffen. Ook mengsels van kleurstoffen zijn geschikt. Criteria bij de keuze van de kleurstof zijn bijvoorbeeld de gewenste kleur en de thermische en UV-bestendigheid van de kleurstof.

35 De aktieve stoffen kunnen door toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding opgenomen worden in vormdelen van velerlei kunststoffen. Zowel

thermoplasten, thermoharders als rubbers komen in
aanmerking. De uitvinding is geschikt voor zowel homo-
als copolymeren. Ook mengsels van kunststoffen kunnen
worden gebruikt. Voorbeelden van geschikte kunststoffen
5 zijn polyolefinen, zoals bijvoorbeeld lage dichtheid
polyetheen (LDPE), hoge dichtheid polyetheen (HDPE),
vLDPE, LLDPE, polypropeen (PP), waaronder PP-
homopolymeren en PP-copolymeren, zoals bijvoorbeeld
random etheen/propeen copolymeren en PP-blokcopolymeren
10 met een etheen/propeen fase worden verstaan,
vinylpolymeren, styreenpolymeren, acrylpolymeren,
fluorhoudende polymeren, polyamiden, polycarbonaten,
polyoxyalkylenen, polyimiden, polybenzimidazolen,
polyfenyleenoxyden, polyacrylonitrillen, polyesters,
15 fenol-formaldehyden, aminoplasten, epoxyharsen,
polyurethanen, styreen-butadieenrubber, butylrubber,
chlorbutylrubber, chloropreenrubber, nitrilrubber,
butadieenrubber, isopreenrubber, etheen-propeenrubbers
(EPM, etheen-propeen-monomeer en EPDM etheen-propeen-
20 dieen monomeer), siliconenrubbers, urethaanrubbers,
acrylaatrubbers, fluorhoudende rubbers en/of
cyclopenteenrubbers.

In de werkwijze volgens de uitvinding kan het
kunststofvormdeel op verschillende manieren in contact
25 worden gebracht met de actieve stof. Zo is het mogelijk
het vormdeel onder te dompelen of te bestrijken met een
vloeibare actieve stof of het vormdeel op deze manier
te behandelen met een oplossing, een smelt, een slurry,
of een emulsie van een actieve stof. Het is ook
30 denkbaar dat een vormdeel in contact wordt gebracht met
een gasvormige actieve stof of met een actieve stof in
vaste fase.

In een voorkeursuitvoeringsvorm betreft de
uitvinding een werkwijze waarin als kunststof in de
35 kunststofsamenstelling van het vormdeel een
polyolefine, nog meer bij voorkeur polypropeen wordt
gebruikt.

Dergelijke vormdelen kunnen met behulp van de werkwijze volgens de uitvinding zeer goed worden bedrukt, zonder dat het oppervlak van het vormdeel een speciale behandeling, zoals bijvoorbeeld een corona
5 behandeling, behoeft te ondergaan. Ook kunnen dergelijke vormdelen zeer goed worden gekleurd, door de vormdelen in een bad met een oplossing van een kleurstof te dompelen. Op deze manier kunnen vormdelen van een polyolefine worden verkregen met zeer diepe en
10 intense kleuren, terwijl dit met de bekende werkwijzen niet of zeer moeilijk te bereiken is.

De voordelen van de uitvinding komen zeer goed naar voren indien de werkwijze volgens de uitvinding wordt toegepast bij het kleuren van vezels,
15 in het bijzonder polypropeenvezels.

Voor al het kleuren van vezels, in het bijzonder polypropeenvezels, levert volgens de bekende werkwijzen problemen op, in verband met de slechte opname van de kleurstoffen in de vezels. Het is niet
20 mogelijk het oppervlak van de vezels te modificeren om de opname van kleurstof te verbeteren, zoals etsen van het vezeloppervlak, omdat door deze modificaties van de vezels de mechanische eigenschappen van de vezels, zoals treksterkte en stijfheid over het algemeen
25 nadelig worden beïnvloed.

Vezels die zijn gekleurd met behulp van de werkwijze volgens de uitvinding kunnen heldere en diepe kleuren bezitten en er doen zich geen problemen voor met de mechanische eigenschappen van de vezels.

30 De uitvinding wordt toegelicht aan de hand van de voorbeelden, zonder zich daartoe te beperken. In onderstaande voorbeelden worden polypropyleenimine-dendrimeren toegepast. De bereiding van dergelijke dendrimeren is beschreven in EP-A-575 596 en EP-A-707
35 611. Amine-eindstandige polypropyleenimine-dendrimeren volgens voornoemde aanvragen hebben in de derde generatie 16 amine-eindgroepen en in de vierde

generatie 32 amine-eindgroepen.

Voorbeeld I

4,84 gram van een amine-eindstandig
5 polypropyleenimine-dendrimeer van de vierde generatie
(overeenkomend met 44,0 milliequivalenten NH_2), 12,50
gram stearinezuur (overeenkomend met 43,9
milliequivalenten) en 20 ml xyleen werden in een
driehalskolf van 250 ml inhoud gedurende een half uur
10 geroerd en verwarmd tot 180°C . De driehalskolf was
voorzien van een Dean-Stark opzetstuk met
terugvloekoeler. Daarna werd de nog warme
xyleenoplossing uitgegoten in 250 ml methanol, waarbij
een neerslag werd gevormd. Het neerslag werd
15 afgefiltreerd, gewassen met methanol, en in vacuo
gedroogd bij 45°C . De opbrengst was 12,8 gram van een
geelachtig wit poeder. Uit infrarood- en
kernspinresonantiespectra blek dat alle aminegroepen
van het dendrimeer met stearinezuur tot amide waren
20 omgezet. Het met stearinezuur gemodificeerde dendrimeer
had een smeltpunt van $82-83^\circ\text{C}$.
In een mini-extrusie-apparaat werd telkens een mengsel
geextrudeerd van 4,5 g van een isotactisch polypropreen
met een smeltindex van 20 g/10 min. (230°C , 2,16 kg) en
25 het dendrimeer in hoeveelheden van respectievelijk 1, 2
en 4 gewichtsprocent. Via de aftapopening van de
extruder werd een draad verkregen, welke via een snel
draaiende opwikkelmachine werd verstrekt tot vezels met
een dikte van ongeveer 70 micrometer.

30

Voorbeeld II

4,24 gram van een amine-eindstandig
polypropyleenimine-dendrimeer van de vierde generatie
(overeenkomend met 38,6 milliequivalenten NH_2) en 5,48
35 gram stearinezuur (overeenkomend met 19,3
milliequivalent, dat is de helft van het ingezette
aantal aminegroepen) werden in een tweehalskolf van 250

ml, welke was voorzien van een destillatieopzet met koeler, gedurende 1 uur verwarmd tot 150°C bij een verminderde druk van 20 mm kwik. Na afkoelen was een geelwitte vaste stof gevormd, die blijkens
5 spectroscopisch onderzoek geen vrij stearinezuur meer bevatte en een smeltpunt had van 74-76°C. Polypropeenvezels werden bereid zoals beschreven onder voorbeeld I.

10 Voorbeeld III

10,56 gram van een amine-eindstandig polypropyleenimine-dendrimeer van de derde generatie (overeenkomend met 100,2 milliequivalenten NH₂) en 28,44 gram stearinezuur (overeenkomend met 100,0
15 milliequivalent) werden in een tweehalskolf van 250 ml, welke was voorzien van een destillatieopzet met koeler, gedurende 1 uur verwarmd tot 150°C bij een verminderde druk van 20 mm kwik. Na afkoelen was een geelwitte vaste stof gevormd, die geen vrij stearinezuur meer
20 bevatte. Het produkt had een smeltpunt van 81-82°C. Polypropeenvezels werden bereid zoals beschreven onder voorbeeld I.

Voorbeeld IV

25 14,19 gram van een amine-eindstandig polypropyleenimine-dendrimeer van de derde generatie (overeenkomend met 134,6 milliequivalenten NH₂) en 19,11 gram stearinezuur (overeenkomend met 67,2 milliequivalent, dat is de helft van het ingezette
30 aantal aminegroepen) werden in een tweehalskolf van 250 ml, welke was voorzien van een destillatieopzet met koeler, gedurende 1 uur verwarmd tot 150°C bij een verminderde druk van 20 mm kwik. Na afkoelen was een geelwitte vaste stof gevormd, die geen vrij
35 stearinezuur meer bevatte. Polypropeenvezels werden bereid zoals beschreven onder voorbeeld I.

Vergelijkend experiment A

Polypropeenvezel zonder dat daar een gemodificeerd
dendrimeer aan was toegevoegd werd verkregen door
5 extrusie bij 220°C van het polypropeen gebruikt in
voorbeeld I, verder zoals beschreven onder voorbeeld I.

Voorbeeld V

Een zuur verfbad bevattende de kleurstof Tectilon Blue
10 GC-G (Acid Blue 344) werd bereid door 1 gram van deze
kleurstof op te lossen in een oplossing van 2,8 ml
geconcentreerd zwavelzuur in 1 liter water, dat een pH
van ongeveer 1,6 bezat. Bundels polypropeenvezels met
een lengte van ongeveer 50 mm, bereid volgens voorbeeld
15 I-IV en vergelijkend experiment A, werden geplaatst in
10 ml van de kleurstofoplossing. Terwijl de oplossing
werd geroerd via een magnetische roerder, werd deze in
een waterbad in een periode van ca. 30 minuten verwarmd
tot 80°C, en gedurende twee uur op deze temperatuur
20 gehouden. Daarna werd de vezelbundel uit de
kleurstofoplossing gehaald, en twee maal in stromend
water van ca. 20°C gewassen gedurende ongeveer tien
seconden. Vervolgens werd de vezelbundel aan de lucht
gedroogd.
25 De mate van kleurstofopname door de vezels werd visueel
beoordeeld. Hierbij werden de volgende predikaten
toegekend:

- 0 kleurloos, gelijk aan het
uitgangsmateriaal
- 30 1 lichte kleuring
- 2 matige kleuring
- 3 diepe kleuring
- 4 zeer diepe kleuring

35 De resultaten van de kleurbeoordeling voor de
verschillende vezels zijn weergegeven in tabel 1.

Tabel 1

Kleurbeoordeling van vezels gekleurd met Tectilon Blue GC-G (Acid Blue 344)

5

vezel volgens	1 gew.%	2 gew.%	4 gew.%
voorbeeld I	1	2	2
voorbeeld II	2	3	4

Vezel volgens vergelijkend experiment A: 0.

10

Hieruit blijkt dat de resultaten verkregen met de vezels, bereid uit de samenstellingen volgens de uitvinding, aanzienlijk betere resultaten worden verkregen dan met vezels uit polypropeen zonder dat daaraan het gemodificeerde dendrimeer is toegevoegd. De beste resultaten worden verkregen met vezels bereid uit de samenstelling volgens voorbeeld II, waarin 50 % van de eindgroepen van het dendrimeer zijn gemodificeerd.

20

Voorbeeld VI

De werkwijze volgens voorbeeld VI werd herhaald met de kleurstof Tectilon Blue 4R-01 (Ciba-Geigy). De kleurbeoordeling van de resulterende vezels is gegeven in tabel 2.

25

Tabel 2

Kleurbeoordeling van vezels gekleurd met Tectilon Blue 4R-01

30

vezels volgens	1 gew.%	2 gew.%	4 gew.%
voorbeeld I	1	2	2
voorbeeld II	1	3	4

Vezels volgens vergelijkend experiment A: 0.

De helft van de diep gekleurde vezelbundel met 4 %
gemodificeerd dendrimeer volgens voorbeeld II werd
5 onder roeren gedurende 2 uur in 10 ml water van 40°C
geplaatst. Na drogen was de visuele beoordeling van de
kleuring onveranderd.

Voorbeeld VII

10 De werkwijze volgens voorbeeld V werd herhaald met de
kleurstof Tectilon Red 2B (Ciba-Geigy). De visuele
beoordeling van de kleuring is gegeven in tabel 3.

Tabel 3

15 Kleurbeoordeling van vezels gekleurd met Tectilon Red
2B.

vezel volgens	1 gew. %	2 gew. %	4 gew. %
20 voorbeeld I	1	3	3
voorbeeld II	2	3	4

Vezel volgens vergelijkend experiment A: 0.

De helft van de diep gekleurde vezelbundel met 4 %
25 additief volgens voorbeeld II werd onder roeren
gedurende 2 uur in 10 ml water van 40°C geplaatst. Na
drogen was de visuele beoordeling van de kleuring
onveranderd.

30 Voorbeeld VIII

De werkwijze volgens voorbeeld V werd herhaald met de
kleurstoffen Tectilon Yellow 2G 200 en Erionyl Blue RL.
De kleuring van de vezels met 2 en 4 gewichtsprocent
dendrimeer volgens de voorbeelden 2 tot en met 4 was
35 zeer diep. Met 1 % van het dendrimeer werd reeds een

matige tot diepe kleuring verkregen.

Bij behandeling met water van 40°C zoals beschreven in voorbeeld VIII van de diep gekleurde vezels met 4 % dendrimeer volgens voorbeeld II vond geen kleurverlies
5 plaats.

Voorbeeld IX

Een zuur verfbad met de kleurstof Erionyl Red 2B werd verkregen door oplossen van 1 gram van deze kleurstof
10 in een oplossing van azijnzuur in water met een pH van 3,1. Vezels werden aangeverfd op de wijze zoals is beschreven in voorbeeld VIII. De visuele beoordeling van de kleuring is gegeven in tabel 4. Bij behandeling met water van 40°C zoals beschreven in voorbeeld VI van
15 de diep gekleurde vezels met 4 % gemodificeerd dendrimeer volgens voorbeeld II vond geen kleurverlies plaats.

Tabel 4

20 Kleurbeoordeling van vezels gekleurd met Erionyl Red 2B in verdund azijnzuur

vezel volgens	1 gew. %	2 gew. %	4 gew. %
25 voorbeeld I	2	3	3
voorbeeld II	2	3	4
voorbeeld III	-	2	3
voorbeeld IV	-	4	4

Vezel volgens vergelijkend experiment A: 1.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het opnemen van een actieve stof in
5 een kunststofvoorwerp, door het voorwerp in
contact te brengen met een actieve stof, met het
kenmerk, dat het kunststofvoorwerp uit een
kunststofsamenstelling bestaat die een dendrimeer
10 bevat met eindgroepen die compatibel zijn met de
kunststof.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat als dendrimeer wordt gebruikt een volledig
vertakt dendrimeer, een dendrimeer met defecten in
de vertakkingsstructuur, een dendrimeer met een
15 onvolledige vertakkingsgraad of een asymmetrisch
vertakt dendrimeer.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het
kenmerk, dat de eindgroepen van het dendrimeer
zijn gemodificeerd met een modificerende
20 verbinding tot gemodificeerde eindgroepen, die
compatibel zijn met het polymeer.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk,
dat de modificerende verbinding de eindgroepen
modificeert met een alkylgroep.
- 25 5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk dat
de alkylgroep 6-50 C-atomen bevat.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 3-5, met het
kenmerk, dat ten minste 30% van de eindgroepen
gereageerd heeft met de modificerende verbinding.
- 30 7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het
kenmerk, dat een dendrimeer van de 2e tot en met
5e generatie wordt gebruikt.
8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-7, met het
kenmerk dat als kunststof in de
35 kunststofsamenstelling van het kunststofvormdeel
polypropeen wordt gebruikt.

9. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat als vormdelen vezels wordt gebruikt.
10. Kunststofvormdeel om te gebruiken in de werkwijze volgens conclusie 3-8.
- 5 11. Kunststofsamenstelling van het kunststof vormdeel om te gebruiken in de werkwijze volgens een der conclusies 3-8.

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde 8683NL
Nederlandse aanvraag nr. 1004094	Indieningsdatum 23 september 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 28132 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de Internationale classificatie (IPC) Int. Cl.⁶: D 06 P 3/79, D 06 P 3/00, D 01 F 6/46, D 01 F 1/02, C 08 L 23/02	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int. Cl.⁶	D 06 P, D 01 F, C 08 L
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

16

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1004094

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP

IPC 6 D06P3/79 D06P3/00 D01F6/46 D01F1/02 C08L23/02
C08L79/02

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)

IPC 6 D06P D01F C08L

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	GB 960 798 A (MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA) 17 Juni 1964 zie het gehele document ---	1
A	US 3 361 843 A (MILLER ROBERT ET AL) 2 Januari 1968 zie het gehele document ---	1
A	REVIEW OF PROGRESS IN COLORATION & RELATED TOPICS, deel 19, 1 Januari 1989, bladzijden 7-19, XP000105445 GUPTA B D ET AL: "DYEABLE POLYPROPYLENE COMPOSITION" zie bladzijde 9, alinea 2.3 - bladzijde 17 --- -/--	1



Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.



Leden van dezelfde octroofamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

"A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

"E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

"L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

"O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

"P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

"T" later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

"X" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

"Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octroofamilie

1

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid 10 Juni 1997	Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type
Naam en adres van de instantie European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	De bevoegde ambtenaar Blas, V

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1004094

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	US 5 527 524 A (TOMALIA DONALD A ET AL) 18 Juni 1996 ---	
A	EP 0 672 703 A (DSM NV) 20 September 1995 ---	
A	WO 95 02008 A (DSM NV) 19 Januari 1995 & EP 0 707 611 A in de aanvraag genoemd ---	
A	US 4 631 337 A (TOMALIA DONALD A ET AL) 23 December 1986 -----	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1004094

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
GB 960798 A		DE 1254288 B	13-03-64
		FR 1346029 A	
		NL 288212 A	

US 3361843 A	02-01-68	AT 296217 A	15-01-72
		BE 665403 A	01-10-65
		DE 1569507 A	28-08-69
		DE 1719278 A	13-04-72
		DE 1769363 A	30-10-69
		FR 1450593 A	30-11-66
		GB 1104632 A	
		GB 1104633 A	
		LU 48825 A	17-08-65
		NL 6507660 A	16-12-65

US 5527524 A	18-06-96	US 5338532 A	16-08-94
		WO 9524221 A	14-09-95
		US 5560929 A	01-10-96
		CA 1316456 A	20-04-93
		CA 1316524 A	20-04-93
		CA 1316364 A	20-04-93
		AU 609051 B	26-04-91
		AU 7715987 A	03-03-88
		AU 638153 B	17-06-93
		AU 8139191 A	03-10-91
		DE 3786000 A	01-07-93
		EP 0271180 A	15-06-88
		ES 2054678 T	16-08-94
		HK 54396 A	03-04-96
		HU 209252 B	28-04-94
		IE 61356 B	02-11-94
		JP 6220190 A	09-08-94
		JP 6219966 A	09-08-94
		JP 7108860 B	22-11-95
		JP 6009778 A	18-01-94
		JP 7057735 B	21-06-95
		JP 63502350 T	08-09-88
JP 7057736 B	21-06-95		
JP 63501876 T	28-07-88		
JP 7002840 B	18-01-95		

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1004094

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 5527524 A		JP 63501878 T	28-07-88
		NO 176306 B	05-12-94
		WO 8801178 A	25-02-88
		WO 8801179 A	25-02-88
		WO 8801180 A	25-02-88

EP 0672703 A	20-09-95	BE 1008134 A	23-01-96
		JP 7268096 A	17-10-95

WO 9502008 A	19-01-95	BE 1007260 A	02-05-95
		AU 7391494 A	06-02-95
		BR 9407013 A	13-08-96
		CN 1129455 A	21-08-96
		CZ 9600038 A	17-04-96
		EP 0707611 A	24-04-96
		FI 960080 A	08-01-96
		HU 72476 A	29-04-96
		JP 8512345 T	24-12-96
		NO 960006 A	06-03-96
		NZ 269602 A	28-10-96
		PL 312435 A	29-04-96
		SK 1696 A	05-03-97
		US 5530092 A	25-06-96

US 4631337 A	23-12-86	US 4507466 A	26-03-85
		AT 119177 T	15-03-95
		AU 560604 B	09-04-87
		AU 2435484 A	02-08-84
		BR 8307680 A	11-12-84
		CA 1244586 A	08-11-88
		DE 3486372 D	06-04-95
		DE 3486372 T	29-06-95
		DE 608908 T	14-06-95
		DE 671429 T	15-02-96
		EP 0115771 A	15-08-84
		EP 0608908 A	03-08-94
		EP 0671429 A	13-09-95
		JP 6093097 A	05-04-94
		JP 7042352 B	10-05-95
JP 6070132 B	07-09-94		

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1004094

In het rapport genoemd octrooigescrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 4631337 A		WO 8402705 A	19-07-84
		US 4558120 A	10-12-85
		US 4568737 A	04-02-86
		US 4737550 A	12-04-88
