



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLICATIENUMMER : 1005747A3

INDIENINGSNUMMER : 09200255

Internat. klassif. : C08L

Datum van verlening : 11 Januari 1994

---

De Minister van Economische Zaken,

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien  
inzonderheid artikel 22;  
Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen,  
verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;

Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op  
13 Maart 1992 te 10u00

## BESLUIT :

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekend aan : DSM N.V.  
Het Overloon 1, NL-6411 TE HEERLEN(NEDERLAND)

vertegenwoordigd door : SALVERDA Jacob, OCTROOIBUREAU DSM, Postbus 9 - 6160 MA  
Geleen THE NETHERLANDS.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van  
de jaartaksen voor : THERMOPLASTISCHE POLYMEERSAMENSTELLING.

UITVINDER(S) : Fairley Gary Robert Gerard, Margrietlaan 46, NL-6151 AJ Sittard  
(NL); Reid Valerie Melville Chrystie, Observantenweg 75, NL-6212 EP Maastricht  
(NL); Maag Louis Richard, Raadhuisstraat 13A, NL-6161 GA Geleen (NL)

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn  
octrooieerbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van de juistheid van  
de beschrijving der uitvinding en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel , 11 Januari 1994  
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

WUYTS L  
Directeur

THERMOPLASTISCHE POLYMEERSAMENSTELLING

De uitvinding heeft betrekking op een polymeer-samenstelling omvattende de componenten:

- 5 a. een thermoplastische polyester en  
b. een polymeer omvattende vinylaromatische monomeer-eenheden en dicarbonzuuranhydride monomeereenheden en/of daarvan afgeleide imideverbindingen.

10 Een dergelijke polymeersamenstelling is bekend uit EP-B-0.273.897. Hierin wordt een polymeersamenstelling beschreven van polyethyleentereftalaat en een styreen-maleïnezuuranhydride copolymeer. Een nadeel van de bekende polymeersamenstelling is dat deze een te geringe slagvastheid heeft.

15 De uitvinding stelt zich ten doel een polymeer-samenstelling te verschaffen die bovengenoemd nadeel niet bezit.

Dit wordt bereikt doordat component b. tenminste 1 gew.-% spirodilacton monomeereenheden bevat. Dit is 20 verrassend daar component b. op zichzelf een relatief bros polymeer is. Bij voorkeur bevat component b. tenminste 2 gew.-% spirodilacton monomeereenheden en meer bij voorkeur bevat component b. tenminste 4 gew.-% spirodilacton monomeereenheden.

25 Een verder voordeel van de polymeersamenstelling volgens de uitvinding is dat deze naast een verbeterde slagvastheid ook een hogere warmtevormbestendigheid (Vicat) heeft. Hierdoor kan de polymeersamenstelling volgens de uitvinding worden toegepast in artikelen die 30 aan hogere temperaturen worden blootgesteld.

Nog een verder voordeel van de polymeersamenstelling volgens de uitvinding is dat deze een grotere temperatuurbestendigheid heeft dan de bekende polymeersamenstelling. Hierdoor kunnen vormstukken die zijn

vervaardigd uit deze polymeersamenstelling worden  
toegepast in artikelen die gedurende langere tijd worden  
5 blootgesteld aan verhoogde temperaturen, zoals  
bijvoorbeeld automobielonderdelen die in de nabijheid van  
de motor zijn aangebracht.

Nog een verder voordeel van de polymeer-  
samenstelling volgens de uitvinding is dat een vormstuk  
10 dat is vervaardigd uit een polymeersamenstelling volgens  
de huidige uitvinding minder snel delamineert dan een  
vormstuk dat is vervaardigd uit de bekende polymeer-  
samenstelling.

Geschikte thermoplastische polyesters om als  
15 component a. te worden toegepast kunnen op bekende wijze  
worden bereid door verestering van monomeren met twee  
zuurfunctionele groepen en diolen en/of monomeren met één  
zuurfunctionele groep en een hydroxyl groep, waarbij met  
een zuurfunctionele groep wordt bedoeld een functionele  
20 groep, gekozen uit zuurgroep, zuurchloridegroep en  
anhydridegroep. In een voorkeursuitvoering van de  
uitvinding wordt de thermoplastische polyester bereid uit  
tereftaalzuur en alkaandiolen.

Bij voorkeur worden als thermoplastische  
25 polyesters polybutyleentereftalaat (PBT) of  
polyethyleentereftalaat (PET) toegepast in de  
polymeersamenstelling volgens de uitvinding.

Component b. kan worden bereid uit een copolymeer  
c. Copolymeer c. wordt op zichzelf bereid door op bekende  
30 wijze een mengsel dat vinylmonomeren en dicarbonzuur-  
anhydride monomeereenheden en/of daarvan afgeleide imide-  
verbindingen bevat te laten polymeriseren. Copolymeer c.  
heeft bij voorkeur een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht  
dat ligt tussen de 30.000 en 200.000 g/mol. Imide  
35 monomeereenheden kunnen na de polymerisatie van copolymeer  
c. worden geïntroduceerd door copolymeer c. onder  
verhoogde temperatuur en druk te imidiseren met  
bijvoorbeeld een waterige ammoniakoplossing. Deze  
werkwijze is bijvoorbeeld bekend uit US-A-4.129.619. De

imidisatie vindt bij voorkeur plaats na de omzetting van copolymeer c. tot component b.

5 Een copolymeer c. dat minder dan 50 mol-% dicarbonzuuranhydride monomeereenheden en/of daarvan afgeleide imideverbindingen bevat, berekend naar de totale hoeveelheid monomeereenheden waaruit copolymeer c. is opgebouwd, kan worden bereid door bij een continue  
10 copolymerisatie een mengsel van weinig onverzadigd dicarbonzuuranhydride in veel vinylmonomeer onder sterk roeren en een verhoogde temperatuur in een polymerisatievat te brengen en tegelijkertijd een zelfde hoeveelheid van het polymerisatiemengsel uit het polymerisatievat te  
15 verwijderen. Zoals bijvoorbeeld wordt beschreven in US-A-2.971.939.

Vervolgens wordt copolymeer c. gedurende een bepaalde tijd verhit tot een temperatuur van bij voorkeur 200 tot 270°C, zoals bekend is uit WO 90/06956. Bij  
20 voorkeur vindt de verhitting plaats in aanwezigheid van een katalysator, zodat de reactie sneller en bij lagere temperaturen verloopt. Bij grote voorkeur is dit een sterke basische katalysator die vluchtig is, zodat deze na afloop van de reactie kan worden afgedampt. De katalysator  
25 kan zowel onverdund als verdund, bijvoorbeeld als onderdeel van een buffer, worden toegepast. Voorbeelden van geschikte katalysatoren zijn tertiaire amines. Bijzonder geschikt zijn triethylamine en 1,4-diazobicyclo-  
[2,2,2]octaan (DABCO). Tijdens het verhitten vindt in de  
30 keten van het polymeer een omzetting plaats, waarbij een structurelement dat is opgebouwd uit twee dicarbonzuuranhydride monomeereenheden en één vinylaromatische monomeereenheid (Formule I) reageert tot spirodilacton (Formule II) volgens de onderstaande reactievergelijking:



hiervan. Bij voorkeur wordt als dicarbonzuuranhydride monomeereenheid maleïnezuur anhydride toegepast.

5 Als imide monomeereenheden kunnen bijvoorbeeld toegepast worden N-fenylmaleïmide, maleïmide, citraconimide, itaconimide, aconimide, N-methylmaleïmide, N-butylmaleïmide en mengsels hiervan. Bij voorkeur wordt als imide monomeereenheid N-fenylmaleïmide toegepast.

10 In een voorkeursuitvoering van de uitvinding wordt in copolymeer c. als vinylaromatische monomeereenheid styreen toegepast en als dicarbonzuuranhydride monomeereenheid maleïnezuur anhydride, bij voorkeur in een hoeveelheid van 18-50 mol-%, berekend naar  
15 de totale hoeveelheid monomeereenheden waaruit copolymeer c. is opgebouwd.

Naast de genoemde monomeereenheden kan component b. ook nog kleine hoeveelheden andere monomeereenheden bevatten, zoals bijvoorbeeld (meth)acrylzuur en (meth)-  
20 acrylaatverbindingen, alkenen, zoals bijvoorbeeld etheen of propeen en onverzadigde carbonzuren en/of daarvan afgeleide verbindingen.

Ook kan aan de polymeersamenstelling volgens de uitvinding een elastomeer als slagvastheidsverbeteraar  
25 worden toegevoegd. Over het algemeen wordt hiervoor een elastomeer gebruikt met een glasovergangstemperatuur van minder dan  $-10^{\circ}\text{C}$ , bij voorkeur minder dan  $-40^{\circ}\text{C}$ . Voorbeelden van geschikte elastomeren zijn butadieenrubber, EPDM-rubber, acrylaatrubber en  
30 siliconenrubber. Bij voorkeur is het elastomeer geënt met component a. of b. of met polymeren die met component a. en/of b. mengbaar zijn.

Ook kan aan een polymeersamenstelling volgens de uitvinding nog een hoeveelheid van een starre polymeer-  
35 samenstelling worden toegevoegd, zoals bijvoorbeeld styreen-maleïmide copolymeer teneinde een verdere verhoging van de warmtevormbestendigheid (Vicat) te bewerkstelligen.

Bij voorkeur ligt de mengverhouding component a. : component b. in de polymeersamenstelling tussen 1:6 en

6:1 en meer bij voorkeur ligt deze mengverhouding tussen 1:3 en 3:1, waarbij de verhoudingen zijn gebaseerd op de gewichten van de samenstellende componenten. Uiteraard kunnen aan de polymeersamenstelling volgens de uitvinding de gebruikelijke additieven worden toegevoegd, zoals bijvoorbeeld pigmenten, stabilisatoren, verwerkingshulpstoffen, vlamvertragers en (versterkende) vulmiddelen.

De eigenschappen van de polymeersamenstelling kunnen nog verder verbeterd worden door een kleine hoeveelheid polyacrylaat aan de polymeersamenstelling toe te voegen.

De uitvinding wordt verder verduidelijkt aan de hand van de volgende voorbeelden zonder zich daartoe te beperken.

#### VOORBEELD I-IV

Verschillende componenten b. werden bereid door styreen-maleïnezuur anhydride copolymeren (copolymeer c.) met een anhydride monomeergehalte van respectievelijk 18, 22, 28 en 32 gew.-% en een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van 110.000 g/mol te extruderen in een coroterende W&P ZSK 40 dubbelschroefsextruder, geleverd door Werner en Pfleiderer uit Duitsland. De doorzet bedroeg 20 kg/h bij een smelttemperatuur van 250°C. In de extruder werd continu TEA geïnjecteerd en met het gesmolten polymeer gemengd. Door de aldus aan het polymeer toegevoegde hoeveelheden TEA te variëren werden de monsters 1-6 van component b. verkregen met een variërend gehalte aan monomeereenheden spirodilacton.

Het gehalte maleïnezuur anhydride in de monsters en in de copolymeren c. werd bepaald met behulp van een Perkin Elmer FT-IR-apparaat van het type 1760 FT-IR. Hieruit werd het gehalte aan monomeereenheden spirodilacton in de monsters berekend, uitgaande van de reactievergelijking zoals eerder gegeven in de tekst van deze aanvraag en onder de aanname dat er geen nevenreacties optraden. De glasovergangstemperatuur ( $T_g$ ) werd bepaald met behulp

van een Perkin Elmer DSC-apparaat van het type DSC 7. De monstergrootte bedroeg 10-15 mg en de opwarmingsnelheid was 10°C/min. De resultaten zijn vermeld in tabel I.

TABEL I

	monster	MZA in c (gew.-%)	geh. TEA (gew.-%)	MZA in b (gew.-%)	spirodil (gew.-%)	Tg (°C)
10	1	18	0	18	0	147
	2	28	0.5	18	10	171
	3	32	0.3	18	14	185
15	4	22	0	22	0	150
	5	28	0.1	21	7	167
	6	32	0.1	21	11	182

20

Mengsels werden bereid van de monsters 1-6 van component b. met PBT of PET als component a. door granulaat van de beide componenten te mengen in een mengverhouding van 50:50 gew.-%, berekend naar het gewicht van de totale hoeveelheid granulaat, en deze vervolgens te extruderen via bovengenoemde dubbelschroefsextruder met een doorzet van 20 kg/h bij een smelttemperatuur van 250°C.

25

Het gebruikte PBT was ARNITE T06-200 en het gebruikte PET was ARNITE A04-900, beide geleverd door BASF uit

30

Duitsland.

De verwerkingstemperatuur (Vicat, ISO 306/B) en de slagvastheid (IZOD, ISO 180) van de mengsels werden bepaald. De resultaten hiervan zijn weergegeven in tabel II:

TABEL II

5

	monster	comp. b	poly-	IZOD	Vicat
		monster	ester	(kJ/m <sup>2</sup> )	(°C)
	A	1	PBT	4.3	118.9
10	I	2	PBT	8.6	131.4
	II	3	PBT	7.0	134.2
	B	1	PET	6.2	111.9
	III	2	PET	11.3	120.1
15	IV	3	PET	8.8	122.7

De conclusie is dus dat bij het toepassen van spirodilacton monomeereenheden de slagsterkte aanzienlijk  
 20 toeneemt en dat ook de Vicat stijgt. Bovendien trad er duidelijk minder delaminatie op in het breukvlak van de op slagvastheid beproefde monsters met spirodilacton monomeereenheden.

#### 25 VOORBEELD V-VIII

Mengsels werden bereid van de monsters 1-3 van component b. met PBT of PET als component a. en een core shell rubber door granulaat van de verschillende componenten te mengen in een mengverhouding van 40:40:20  
 30 gew.-%, berekend naar het gewicht van de totale hoeveelheid granulaat, en deze vervolgens te extruderen via bovengenoemde dubbelschroefsextruder onder de zelfde condities als in voorbeeld I-IV.

Het gebruikte PBT was ARNITE T06-200 en het gebruikte PET  
 35 was ARNITE A04-900, beide geleverd door BASF uit Duitsland. Het gebruikte core shell rubber was PARALOID EXL 3647, geleverd door Röhm & Haas uit Frankrijk.

De verwerkingstemperatuur (Vicat, ISO 306/B) en de slagvastheid (IZOD, ISO 180, echter zonder inkeping) van

de mengsels werden bepaald. De resultaten hiervan zijn weergegeven in tabel III:

5

TABEL III

	monster	comp. b	poly- monster	ester	IZOD (kJ/m <sup>2</sup> )	Vicat (°C)
10	C	1	PBT	--	125.2	
	V	2	PBT	--	144.3	
	VI	3	PBT	--	148.7	
15	D	1	PET	30.0	121.6	
	VII	2	PET	48.8	141.9	
	VIII	3	PET	53.6	142.9	

Ook hieruit blijkt duidelijk dat bij het toepassen van spirodilacton monomeereenheden de slagsterkte verbetert en dat ook de Vicat aanzienlijk stijgt.

#### VOORBEELD IX-XII

Mengsels werden bereid van de monsters 4-6 van component b. met PBT of PET als component a. en ABS door granulaat van de verschillende componenten te mengen in een mengverhouding van 20:50:30 gew.-%, berekend naar het gewicht van de totale hoeveelheid granulaat, en deze vervolgens te extruderen via bovengenoemde dubbelschroefextruder onder de condities van voorbeeld I-IV.

Het gebruikte PBT was ARNITE T06-200 en het gebruikte PET was ARNITE A04-900, beide geleverd door BASF uit Duitsland. Het gebruikte ABS was RONFALIN TZ 220, geleverd door DSM uit Nederland.

De verwerkingstemperatuur (Vicat, ISO 306/B) en de slagvastheid (IZOD, ISO 180) van de mengsels werden bepaald.

De resultaten hiervan zijn weergegeven in tabel IV:

5 TABEL IV

	monster	comp. b	poly-	IZOD	Vicat
		monster	ester	(kJ/m <sup>2</sup> )	(°C)
10	E	4	PBT	5.4	123.3
	IX	5	PBT	7.9	131.1
	X	6	PBT	6.8	135.1
15	F	4	PET	10.6	117.1
	XI	5	PET	12.4	119.2
	XII	6	PET	9.7	119.0

Ook hier is te zien dat bij het toepassen van  
spirodilacton monomeereenheden de slagsterkte toeneemt en  
20 dat ook de Vicat stijgt.



**SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN**

Verslag betreffende het onderzoek van het internationale type  
opgesteld krachtens artikel 21 § 9 van de Belgische wet op de  
uitvindingsoctrooien van 28 maart 1984

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE 7340 BE	
Belgische nationale aanvraag nr. 9200255		Datum van indiening 13 maart 1992	
		Ingeroepen voorrangdatum	
Aanvrager (Naam) DSM N.V.			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type 6 mei 1992		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 19868 BE	
<b>I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP</b> (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale octrooi classificatie (CIB) of terzelfdertijd volgens de nationale classificatie en de CIB  Int.Cl. <sup>5</sup> C 08 L 67/02, C 08 L 35/06			
<b>II. ONDERZOCHE TE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK</b>			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen		
Int.Cl. <sup>5</sup>	C 08 L		
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III. <input type="checkbox"/> MEN IS VAN OORDEEL DAT BEPAALDE CONCLUSIES NIET HET ONDERWERP KONDEN UITMAKEN VAN EEN ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)			
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING EN/OF VASTSTELLING BETREFFENDE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)			

V. VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR		
° Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of tekeningen.	Van belang voor conclusie(s) Nr.
A	WO,A,9 006 956 (STAMICARBON B.V.) 28 Juni 1990 in de aanvraag genoemd zie conclusies 1-15	1-5
	---	
A	EP,A,0 042 724 (ETHYL CORPORATION) 30 December 1981 zie conclusies 1-10	1-10
	---	
A	EP,A,0 042 737 (ETHYL CORPORATION) 30 December 1981 zie conclusies 1-12	1-10
	-----	
<p>° Speciale categorieën van vermelde literatuur :</p> <p>A : literatuur die de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang</p> <p>E : eerdere literatuur, maar gepubliceerd op de datum van indiening of na deze datum</p> <p>L : literatuur die het invoeren van een voorrang in twijfel kan trekken of vermeldt om de publicatiedatum van een andere vermelding te bepalen of om een speciale reden (zoals aangegeven)</p> <p>O : literatuur die betrekking heeft op een mondelinge bekendmaking, een gebruik, een tentoonstelling of elk ander middel</p> <p>P : literatuur gepubliceerd voor de indieningsdatum, maar na de ingeroepen voorrangdatum</p> <p>T : niet tijdig gepubliceerde literatuur vermeldt ter verduidelijking van het principe of een theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt</p> <p>X : literatuur op zichzelf van bijzonder belang : de geclaimde uitvinding is niet nieuw of mist uitvinderswerkzaamheid</p> <p>Y : literatuur van bijzonder belang : de geclaimde uitvinding mist uitvinderswerkzaamheid wanneer de literatuur in samenhang gelezen wordt met andere literatuur van de categorie Y. immers, dergelijke combinatie is voordehandliggend voor een man van het vak</p> <p>&amp; : literatuur die deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie</p>		
<b>VI. VERKLARING</b>		
Datum waarop het onderzoek van het internationale type werd voltooid		Verzenddatum van het verslag van het onderzoek van het internationale type
06 NOVEMBER 1992		
Administratie belast met het internationaal onderzoek		Handtekening van de bevoegde ambtenaar
		DECOCKER L.

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE  
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAL TYPE,  
UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR.**

BE 9200255  
SN 19868

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.  
De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per 06/11/92.  
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd.  
De gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
WO-A-9006956	28-06-90	NL-A- 8803069	02-07-90
		EP-A- 0400139	05-12-90
		JP-T- 3503183	18-07-91
-----			
EP-A-0042724	30-12-81	CA-A- 1203036	08-04-86
		JP-B- 1021182	20-04-89
		JP-C- 1545014	15-02-90
		JP-A- 57061048	13-04-82
		US-A- 4346195	24-08-82
		US-A- 4526923	02-07-85
-----			
EP-A-0042737	30-12-81	CA-A- 1150879	26-07-83
		JP-B- 1027102	26-05-89
		JP-C- 1548776	09-03-90
		JP-A- 57061047	13-04-82
		US-A- 4388446	14-06-83
		US-A- 4472553	18-09-84
-----			