



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLIKATIENUMMER : 1008593A3
INDIENINGSNUMMER : 09400719
Internat. klassif. : C08L C08K
Datum van verlening : 04 Juni 1996

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
29 Juli 1994 te 14u45

BESLUIT :

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

vertegenwoordigd door : HOOGSTRATEN Willem, OCTROOIBUREAU DSM, Postbus 9 - 6160 MA
Geleen NEDERLAND.

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

UITVINDER(S) : Morato Via Josep Antoni, c/Disset 3, ES-08739 Les Cabanyes / Barcelona
(ES)

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, 04 Juni 1996
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

L. WUYTS
ADVISEUR

PERSSAMENSTELLING

5

De uitvinding heeft betrekking op een perssamenstelling omvattend een thermohardend polymeer, eventueel een thermoplastisch polymeer, een of meer peroxide katalysatoren, vezelvormig versterkingsmateriaal en een mengsel van verschillende typen vulstoffen, 10 omvattend een eerste type, vulstof I, dat een deeltjesgrootte kleiner dan $250\mu\text{m}$ heeft en een MOHS hardheid tussen 2 en 5 en een tweede type, vulstof II, dat een MOHS hardheid heeft tussen 6 en 10.

15

Een dergelijke perssamenstelling is reeds bekend uit WO-A- 9307102. De perssamenstelling als beschreven in WO-A-9307102 wordt gebruikt voor decoratieve doeleinden. Dergelijke perssamenstellingen beschreven in WO-A-9307102 bevatten twee verschillende typen vulstoffen. Het tweede 20 type vulstof heeft een deeltjesgrootte tussen de $20\mu\text{m}$ en 5 mm en een MOHS hardheid tussen 6 en 10. Door de aanwezigheid van dit tweede type vulstof in deze samenstelling kan een marmerachtig, granietachtig effect worden verkregen in het eindproduct. Dit tweede type 25 vulstof wordt gebruikt om kleureffecten in de perssamenstelling te bewerkstelligen. Er wordt gebruik gemaakt van rivierzand, glasparels of glasschilfers. Het nadeel van dergelijke vulstoffen is dat de kleur slechts in geringe mate gevarieerd kan worden en dat men beperkt 30 is tot de kleuren waarin het tweede type vulstof verkrijgbaar is. Een ander nadeel van de perssamenstelling als beschreven in WO-A-9307102 is dat tijdens het persen van een perssamenstelling die een dergelijk tweede type vulstof bevat, de mal, waarin de 35 perssamenstelling tot een vormdeel wordt geperst, wordt beschadigd. Er treedt krasvorming op waardoor de mal ongeschikt is voor veelvuldig gebruik. Aangezien

dergelijke mallen over het algemeen erg duur zijn is het zaak dat zo'n mal zo lang mogelijk meegaat.

Het doel van de uitvinding is een perssamenstelling te verschaffen die bovengenoemde nadelen
5 niet heeft.

Dit wordt bereikt doordat vulstof II een deeltjesgroote kleiner dan $20\ \mu\text{m}$ heeft en dat de perssamenstelling eveneens een derde type vulstof III bevat dat een kleurvulstof is met een MOHS hardheid tussen
10 2 en 5 en een deeltjesgroote $\leq 1,25\ \text{mm}$.

Hierdoor wordt bereikt dat de mal waarin de perssamenstelling geperst wordt krasvrij blijft. Wanneer de perssamenstelling volgens de uitvinding tot een eindproduct is verwerkt heeft het bovendien een beter
15 uiterlijk, er is een mooie dieptewerking, die niet optreedt in de perssamenstelling volgens WO-A-9307102 waar men enkel de deeltjes aan het oppervlak waar kan nemen.

Vulstof II heeft bij voorkeur een deeltjesgroote kleiner dan $15\ \mu\text{m}$ en in het bijzonder
20 kleiner dan $10\ \mu\text{m}$.

Vulstof II kan worden gekozen uit verschillende soorten silica. De voorkeur gaat uit naar cristoballiet dat al dan niet voorzien kan zijn van een laagje (de zgn. 'sizing'), meestal van silaanachtige verbindingen zoals
25 bijvoorbeeld methacrylsilaan. Een methacrylchroomchloridecomplex kan ook als sizing worden gebruikt. Vulstof III vervult de functie van kleurvulstof en is een uitgehard deeltje van een thermohardend hars met daarin gedispergeerd een pigment en een vulstof A.

30 Als thermohardend polymeer ten behoeve van de vervaardiging van vulstof III kunnen onverzadigde polyesters, vinylesters, acrylaatharsen en/of melamineformaldehydesharsen worden gebruikt. Bij voorkeur wordt een onverzadigd polyester toegepast.

35 Elk pigment komt voor deze toepassing in vulstof III in aanmerking.

Als vulstof A voor de vervaardiging van vulstof

III kunnen dezelfde verbindingen worden gebruikt die ook als vulstof I in aanmerking komen. Bij voorkeur wordt aluminiumtrihydraat toegepast als vulstof A.

Deze uitgeharde deeltjes van vulstof III kunnen
5 worden bereid door de componenten eerst te mengen en vervolgens met behulp van bijvoorbeeld een peroxidekatalysator uit te laten harden in de vorm van bijvoorbeeld een plaat. De plaat kan daarna worden vermalen tot deeltjes met een deeltjesgrootte van maximaal
10 1,25 mm en bij voorkeur maximaal 750 μm .

Het gebruik van vulstof III in de perssamenstelling volgens de uitvinding brengt een aantal grote voordelen met zich mee. Dergelijke uitgeharde deeltjes met daarin een pigment staan garant voor
15 uitstekende kleurstabiliteit. Er is een grote kleurvariatie in de perssamenstelling mogelijk omdat er geen beperking is t.a.v het gebruikte pigment. Er kan uiteraard gebruik worden gemaakt van verschillend gekleurde deeltjes. Het eindproduct heeft mede door het
20 gebruik van vulstof III een mooie dieptewerking. Hetgeen wil zeggen dat niet alleen de deeltjes direct aan het oppervlak te zien zijn maar ook dieper gelegen deeltjes.

Om dieper gelegen deeltjes te kunnen zien dient er een zekere transparantie in het eindproduct te zijn.
25 Deze transparantie van het eindproduct wordt mede bewerkstelligd door het feit dat de brekingsindex van het thermohardend hars en vulstof I min of meer gelijk zijn.

Vulstof I, maar ook vulstof A, kan worden gekozen uit bijvoorbeeld aluminiumtrihydraat,
30 calciumcarbonaat, calciumsulfaat, talk, kaolien. Bij voorkeur wordt aluminiumtrihydraat gebruikt. In het bijzonder wordt een vulstof I gebruikt die een bimodale deeltjesgrootteverdeling heeft. Door toepassen van een vulstof I met een bimodale deeltjesgrootteverdeling wordt
35 een betere pakking van de vulstof I bereikt en daardoor een hoog vulstofgehalte in de perssamenstelling. Het voordeel van deze bimodale verdeling van vulstof I is dat

de viscositeit van de totale perssamenstelling verlaagd kan worden met als gevolg een betere verwerkbaarheid. Bij voorkeur bevat vulstof I hoofdzakelijk 2 soorten deeltjes met verschillende deeltjesgrootte, namelijk deeltjes met
5 een grootte van 1-3 μm en deeltjes met een grootte van 7-15 μm .

Als thermohardend hars komen de volgende harsen in aanmerking, te weten, onverzadigde polyesters, vinylesters en/of acrylaatharsen.

10 De onverzadigde polyesters zijn bij voorkeur condensatieproducten van een onverzadigd dicarbonzuur of dizuuranhydride en een of meer dialcoholen.

Een onverzadigd dicarbonzuur is bijvoorbeeld maleïnezuur, fumaarzuur, etc. Eventueel kunnen ook kleine
15 hoeveelheden verzadigde dicarbonzuren aanwezig zijn zoals daar zijn, tereftaalzuur, adipinezuur, isoftaalzuur, barnsteenzuur etc.

Als dialcoholen worden in het algemeen glycolen, zoals propyleenglycol, dipropyleenglycol, diethyleenglycol
20 of 1,4- butaandiol gebruikt.

De vinylesters die in de perssamenstelling volgens de uitvinding gebruikt kunnen worden worden in het algemeen verkregen door reactie van een acrylmonomeer en een epoxyhars.

25 Acrylharsen die kunnen worden toegepast zijn in het algemeen opgebouwd uit een prepolymeer van polyacrylaat-urethaan of een polymethacrylaat-urethaan en een acrylmonomeer, -dimeer en/of -trimeer.

Katalysatoren om het thermohardend polymeer uit
30 te kunnen harden zijn ook aanwezig in de perssamenstelling. Dit zijn in de regel organische peroxiden, zoals bijvoorbeeld benzoylperoxide, tertiair butylperoxide, dicumylperoxide, tertiair butylperbenzooat, etc.

35 Om ervoor te zorgen dat de uithardingsreactie voortijdig van start gaat is er vaak ook een radicaalvanger aanwezig zoals bijvoorbeeld

parabenzochinon, hydrochinon, chloranil, nitrobenzeen e.d.

Het thermoplastische polymeer dat geschikt is voor de perssamenstelling kan polyetheen, polypropreen, styreenbutadieen- rubber, polyvinylacetaat, polymethylmethacrylaat, polystyreen e.d. zijn. Bij voorkeur wordt gebruik gemaakt van polyetheen.

Perssamenstellingen zoals hierboven beschreven omvatten tevens een vezelvormig versterkingsmateriaal. Meestal zijn dat glasvezels. Het kunnen echter ook synthetische vezels zijn, zoals polyamidevezels of polyestervezels bijvoorbeeld. De lengte van de gebruikte vezels ligt gemiddeld tussen 2 en 50 mm.

Om het mogelijk te maken dat een perssamenstelling gemakkelijk loslaat van een mal wordt in de regel gebruik gemaakt van een of meer lossingsmiddelen. Voorbeelden daarvan zijn calcium- en zinkstearaat.

Uiteraard kan de perssamenstelling ook nog andere additieven bevatten zoals kleurstoffen etc.

De gewichtsverhoudingen van de componenten van de perssamenstelling t.o.v. het totaalgewicht zijn bij voorkeur als volgt:

thermohardend polymeer	15	-	25	gew. %
thermoplastisch polymeer	2	-	10	gew. %
lossingsmiddel	0,5	-	1,5	gew. %
peroxide	0,2	-	0,5	gew. %
vezelvormig versterkingsmateriaal	5	-	25	gew. %
vulstof I	20	-	40	gew. %
vulstof II	10	-	30	gew. %
vulstof III	5	-	30	gew. %

Het totaal aan gewichtsdelen van de perssamenstelling is 100.

Om de perssamenstelling te bereiden worden de componenten met elkaar gemengd. Het thermoplastisch polymeer kan als poeder worden toegevoegd. Ook is het mogelijk om het thermoplastisch polymeer eerst op te lossen in een monomeer of een monomeermengsel. Het

monomeer is meestal styreen of vinyltolueen eventueel
gemengd met methacrylzuur of acrylzuur. Door het
thermoplastisch polymeer eerst op te lossen wordt een
eventueel incompatibiliteits- en/of dispergatieprobleem
5 voorkomen.

De deegachtige massa die, nadat alle componenten
gemengd zijn, is ontstaan, dit wordt een 'bulk moulding
compound', in sommige gevallen ook wel een 'dough moulding
compound' genoemd, kan later tot het de definitieve
10 eindproduct worden verwerkt. Het is eveneens mogelijk de
massa door twee walsrollen te voeren, zodat een zogenaamde
'sheet moulding compound' ontstaat, welke 'sheet moulding
compound' vervolgens tot een eindproduct geperst kan
worden. De perssamenstelling kan ook door middel van
15 spuitgieten tot een eindproduct worden verwerkt.

Dergelijke perssamenstellingen volgens de
uitvinding kunnen tot voorwerpen worden verwerkt met zowel
een glanzend als een dof oppervlak. Het grote voordeel bij
een dof oppervlak is dat het voorwerp bij een beschadiging
20 onzichtbaar, zelfs met gewoon schuurpapier, gerepareerd
kan worden.

De eindproducten vervaardigd uit de
perssamenstelling volgens de uitvinding vinden met name
hun toepassing in sanitair en keuken, zoals bijvoorbeeld
25 wastafels, keukenbladen, etc. Ook dienbladen, tuintafels,
etc. kunnen echter uitstekend uit de perssamenstelling
volgens de uitvinding worden verkregen.

Voorbeeld I

30 De perssamenstelling werd vervaardigd uit:
18,2 gew.% Synolite® 7223-N-1 van de firma DSM Resins,
dit is een onverzadigd polyester
2,7 gew.% coathyleen® HA 1681 van de firma Plastlabor,
een lage-dichtheidpolyetheen (LDPE), met een
35 dichtheid van 916 kg/m³, een smeltindex van 70
en een deeltjesgrootte tussen 5 en 75 µm
1,7 gew.% styreen

- 0,32 gew.% Trigonox® C een peroxide katalysator van de firma AKZO
- 0,05 gew.% parabenzochinon van de firma Merck
- 1,3 gew.% zinkstearaat als lossingsmiddel
- 5 10,5 gew.% glasvezels
- 13,2 gew.% Galaxy White® 200-800 van de firma SAFAS, als vulstof III
- 1,5 gew.% Galaxy Black® 200-800, als vulstof III
- 18 gew.% Martinal® ON-310, van de firma Martinswerk, dit is aluminiumtrihydraat met een gemiddelde deeltjesgrootte van 9-13 μm , als vulstof I
- 10 9 gew.% Martinal® OL-104, dit is aluminiumtrihydraat met een gemiddelde deeltjesgrootte van 1,3-2,6 μm , als vulstof I
- 15 23,5 gew.% critoballiet, van de firma Quarzwerke, dit is een silica met een gemiddelde deeltjesgrootte <20 μm , als vulstof II.

Deze componenten werden gemengd in een Z-blad mixer van de firma Werner & Pfleiderer en daarna in een pers tot een keukenblad geperst met een dof oppervlak.

Het keukenblad had een uitstekende dieptewerking. Beschadigingen waren onzichtbaar weg te werken m.b.v. schuurpapier. Er waren geen krassen ontstaan op de gebruikte mal in de pers.

25

Vergelijkend experiment A

In een Z-blad mixer als gebruikt in voorbeeld I werden de volgende componenten gemengd:

- 13,6 gew.% onverzadigd polyester van het isoftaaltype opgelost in styreen
- 30 9,1 gew.% polymethylmethacrylaat in een 30%-ige oplossing in styreen
- 0,2 gew.% titaandioxide
- 0,3 gew.% tertiair butylperbenzooat
- 35 1,6 gew.% zinkstearaat
- 38,5 gew.% aluminiumtrihydraat (vulstof I)
- 10,9 gew.% cristoballiet (vulstof II)

15,7 gew.% zwart siliciumkwarts (vulstof II)

10,0 gew.% glasvezel van 6 mm

Dit mengsel werd in dezelfde pers als in voorbeeld I
geperst hetgeen in een keukenblad resulteerde met een dof
5 oppervlak.

Dit keukenblad echter had geen dieptewerking,
alleen de deeltjes aan het oppervlak van het blad waren
zichtbaar. Bijwerking met behulp van schuurpapier na
beschadiging liet witte vlekken achter op het blad.

10 Bovendien zaten er krassen op de mal van de pers.

C O N C L U S I E S

1. Perssamenstelling omvattend een thermohardend
5 polymeer, eventueel een thermoplastisch polymeer, een
of meer peroxide katalysatoren, vezelvormig
versterkingsmateriaal en een mengsel van
verschillende typen vulstoffen, omvattend een eerste
type, vulstof I, dat een deeltjesgrootte kleiner dan
250 μ m heeft en een MOHS hardheid tussen 2 en 5 en een
10 tweede type, vulstof II, dat een MOHS hardheid heeft
tussen 6 en 10, met het kenmerk, dat vulstof II een
deeltjesgrootte kleiner dan 20 μ m heeft en dat de
perssamenstelling eveneens een derde type vulstof III
bevat dat een kleurvulstof is met een MOHS hardheid
15 tussen 2 en 5 en een deeltjesgrootte $\leq 1,25$ mm.
2. Perssamenstelling volgens conclusie 1, met het
kenmerk, dat vulstof III een uitgehard deeltje is van
een thermohardend hars met daarin gedispergeerd een
pigment en een vulstof A.
- 20 3. Perssamenstelling volgens conclusie 1 of 2, met het
kenmerk, dat vulstof II een deeltjesgrootte kleiner
dan 15 μ m heeft.
4. Perssamenstelling volgens conclusie 3, met het
kenmerk, dat vulstof II een deeltjesgrootte kleiner
25 dan 10 μ m heeft.
5. Perssamenstelling volgens een der conclusies 1-4, met
het kenmerk, dat vulstof I een bimodale
deeltjesgrootteverdeling heeft.
6. Perssamenstelling volgens conclusie 5, met het
30 kenmerk, dat vulstof I aanwezig is in deeltjes met
een grootte van 1-3 μ m en deeltjes met een grootte
van 7-15 μ m.
7. Product verkregen uit de perssamenstelling volgens
een der conclusies 1-6.
- 35 8. Perssamenstelling en product als hoofdzakelijk
beschreven in de beschrijvingsinleiding en de
voorbeelden.

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 8136BE
Belgische nationale aanvraag nr. 9400719	Datum van indiening 29 juli 1994
	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 24315 BE
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (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.6: C 08 L 67/06, C 08 K 13/04, C 08 K 13/06, //(C 08 K 13/04,5:14,7:00,3:00,3:00,3:00)	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl.6:	C 08 L, C 08 K
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. ☐ MEN IS VAN OORDEEL DAT BEPAALDE CONCLUSIES NIET HET ONDERWERP KONDEN UITMAKEN VAN EEN ONDERZOEK (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING EN/OF VASTSTELLING BETREFFENDE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

BE 9400719

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP

IPC 6 C08L67/06 C08K13/04 C08K13/06 //(C08K13/04,5:14,7:00,
3:00,3:00,3:00)

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 C08L C08K

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	WO,A,93 07102 (MENZOLIT) 15 April 1993 in de aanvraag genoemd -----	1

☐ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie 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 octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

28 Februari 1995

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

Schueler, D

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

BE 9400719

WO-A-9307102	15-04-93	FR-A- 2682117	09-04-93
		EP-A- 0607330	27-07-94