



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLICATIENUMMER : 1009903A3
INDIENINGSNUMMER : 09501088
Internat. klassif. : C08L
Datum van verlening : 07 Oktober 1997

De Minister van Economische Zaken,

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooen
inzonderheid artikel 22;

Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen,
verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooen, inzonderheid artikel 28;

Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op
29 December 1995 te 24u00

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 : RUBBER GEMODIFICEERDE POLYMEERSAMENSTELLING.

UITVINDER(S) : Bruls Wilhelmus Gerardus Marie, Graaf Wolterhoenstraat 32, NL-6243 BE
Meerssen (NL); Buntinx Robbie Alphons Maria, Schachtstraat 121, NL-6432 AT Heerlen
(NL); Reid Valerie Melville Chrystie, Observantenweg 75, NL-6212 EP Maastricht (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 07 Oktober 1997
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

RUBBER GEMODIFICEERDE POLYMEERSAMENSTELLING

5

De uitvinding heeft betrekking op een
polymeersamenstelling bevattende (A) een entcopolymeer
van vinylaromatische en vinylcyanide monomeereenheden
op een rubber, (B) een thermoplastisch polymeer met
10 polaire groepen, en (C) een polymeer dat een
vinylaromatisch monomeer, acrylonitril, en een
 α,β -onverzadigde dicarbonzuuranhydride-houdende
verbinding bevat.

Een dergelijke polymeersamenstelling is
15 bekend uit EP-B-0,202,214. In EP-B-0,202,214 wordt een
polymeersamenstelling van een polyamide, een
acrylonitril-butadiëen-styreen entcopolymeer (ABS), en
een terpolymeer, verkregen door polymerisatie van
styreen, acrylonitril en maleïnezuuranhydride
20 beschreven. Polyamide polymeren en entcopolymeren van
het type ABS zijn niet mengbaar en vormen daarom bij
menging twee separate fasen. De slechte mengbaarheid
resulteert in een polymeersamenstelling met relatief
slechte mechanische eigenschappen. Het hierboven
25 beschreven terpolymeer functioneert als
compatibiliteitsverhogend middel tussen het polyamide
en het ABS polymeer, en de toepassing ervan in de
samenstelling resulteert in een verhoogde slagvastheid.

Het nadeel van de bekende polymeer-
30 samenstelling is dat haar slagvastheid sterk
afhankelijk is van de temperatuur. Zo is de
slagvastheid bij lage temperaturen, bijvoorbeeld bij -
20°C (de zogenaamde "koude slagvastheid") laag. Voor
toepassing van de bekende polymeersamenstelling in
vormdelen voor bijvoorbeeld de automobiellindustrie is
35 dit een groot nadeel. Zo is bijvoorbeeld een hoge koude
slagvastheid vereist voor polymeersamenstellingen die
in bumpers worden toegepast.

Het doel van de uitvinding is een polymeersamenstelling te verschaffen die het genoemde nadeel niet bezit.

De polymeersamenstelling volgens de
5 uitvinding heeft daartoe het kenmerk dat de molmassa van het polymeer (C) begrepen is tussen 160000 g/mol en 230000 g/mol.

In het kader van deze aanvraag wordt met molmassa bedoeld het gewichtsgemiddelde moleculair
10 gewicht.

In EP-B-0,202,214 wordt op pagina 4, lijnen 14-16 gesteld dat de molmassa van het bekende compatibiliteitsverhogend terpolymeer kan variëren van 40000 g/mol tot beduidend meer dan 200000 g/mol, doch
15 dat de molmassa bij voorkeur lager is dan 100000 g/mol. Terpolymeren met molmassa's hoger dan 100000 g/mol zijn minder goed in te mengen in de te compatibilizeren polymeren, bereiken minder gemakkelijk het grensvlak tussen de - in fasen gescheiden - polymeren en oefenen
20 daardoor hun compatibilizerende werking niet of in mindere mate uit.

Gegeven het bovenstaande is het verrassend dat de toepassing van het polymeer (C) van de onderhavige uitvinding in een polymeersamenstelling die
25 een ABS en een polymeer van het polyamide type bevat, de polymeersamenstelling een bijzonder hoge koude slagvastheid geeft.

In EP-A-0,402,528 wordt eveneens een polymeersamenstelling van een polyamide, een
30 acrylonitril-butadieen-styreen entcopolymeer (ABS), en een terpolymeer verkregen door polymerisatie van styreen, acrylonitril en maleïnezuuranhydride beschreven. Om de gewenste hoge slagvastheid te verkrijgen bij temperaturen lager dan 0°C wordt een
35 specifiek type ABS gebruikt met een gemiddelde deeltjesgrootte van de polybutadieenrubber tussen 0.2 en 1.0 μm , een entgraad van 40 tot 80 % en een molmassa

van 220000 tot 450000 g/mol. Bij gebruik van de gangbare types ABS in de polymeersamenstelling wordt een hoge koude slagvastheid niet bereikt. Bovendien vertoont een polymeersamenstelling, zoals beschreven in
5 EP-A-0,402,528 een beperkte vloeï.

Een verder voordeel van de polymeer-samenstelling volgens de uitvinding is het feit dat deze een uitstekende vloeï vertoont. Hiermee wordt bedoeld dat, in tegenstelling tot wat zou worden
10 verwacht op basis van de relatief hoge molmassa van het terpolymeër, de vloeï van de polymeersamenstelling, zoals gemeten door middel van de Melt Flow Index (MFI) niet noemenswaardig verschilt van de MFI van de bekende polymeersamenstelling. Een goede vloeï is van groot
15 belang bij het vervaardigen van grote vormdelen door middel van processen als spuitgieten.

Bij voorkeur wordt de polymeersamenstelling volgens de uitvinding gekenmerkt doordat de molmassa van het polymeër (C) begrepen is tussen 190000 g/mol en
20 215000 g/mol. Hierdoor wordt een verder verhoogde koude slagvastheid verkregen.

Het entcopolymeër in de polymeersamenstelling volgens de uitvinding omvat een entcopolymeër van een vinylaromatische verbinding, een vinylcyanide en
25 eventueel een derde monomeër op een rubber. Geschikt toe te passen vinylaromatische verbindingen worden bijvoorbeeld gekozen uit de groep styreen, α -methylstyreen, o-vinyltolueen, m-vinyltolueen en/of p-vinyltolueen, vinylnaftaleen, dimethylstyreen,
30 t-butylstyreen en gehalogeneerde styreenderivaten, zoals bijvoorbeeld chlorostyreen of bromostyreen. Bij voorkeur is de toegepaste vinylaromatische verbinding styreen en/of α -methylstyreen. Geschikt toe te passen vinylcyanideverbindingen worden bijvoorbeeld gekozen
35 uit de groep gevormd door acrylonitril en cyanoalkyleenverbindingen, die 4-7 koolstofatomen bevatten, zoals bijvoorbeeld methacrylonitril. Bij voorkeur is de

- toegepaste vinylcyanideverbinding acrylonitril en/of methacrylonitril. Geschikt toe te passen derde monomeren worden bijvoorbeeld gekozen uit de groep van acrylaten en methacrylaten, zoals bijvoorbeeld
- 5 methylmethacrylaat en ethylacrylaat, en van al dan niet gesubstitueerde imidederivaten van α, β -onverzadigde dicarbonsuren en α, β -onverzadigde dicarbonsuuranhydriden, zoals bijvoorbeeld maleïmide en N-fenylmaleïmide.
- 10 De rubber, die wordt toegepast in het entcopolymeer kan worden gekozen uit de bekende rubbers. In het algemeen hebben deze rubbers een glasovergangstemperatuur lager dan -10°C . Geschikt toe te passen rubbers worden bijvoorbeeld gekozen uit de
- 15 groep van butadiëenrubbers en etheen-propeen copolymeren, die desgewenst een derde copolymeriseerbaar diëenmonomeer bevatten, zoals bijvoorbeeld 1,4-hexadiëen, dicyclopentadiëen, dicyclooctadiëen, methyleennorborneen, ethylideennorborneen en
- 20 tetrahydroindeen. Desgewenst bevat het entcopolymeer tevens een ondergeschikte hoeveelheid natuurlijk rubber en/of een elastomeer, dat in hoofdzaak is opgebouwd uit 1,3-diëenverbindingen, zoals bijvoorbeeld butadiëen-1,3, isopreen en 2,3-dimethylbutadiëen-1,3.
- 25 De voorkeur wordt gegeven aan polybutadiëen-homopolymeren of aan butadiëen-copolymeren met een butadiëen-gehalte van 60-90 gew.%. Bijzonder geschikte entcopolymeren in de polymeersamenstelling volgens de uitvinding zijn acrylonitril-styreen-butadiëen (ABS),
- 30 acrylonitril-styreen-acrylaat (ASA) en een etheen-propeen-diëen rubber, gepolymeriseerd met styreen en acrylonitril (AES). Met de meeste voorkeur wordt een acrylonitril-butadiëen-styreen (ABS) entcopolymeer toegepast in de samenstelling volgens de
- 35 uitvinding.
- De hoeveelheid rubber in het entcopolymeer is bij voorkeur gelegen tussen 20-70 gew.%, met meer voorkeur

tussen 35-65 gew.-%. Met de meeste voorkeur ligt het percentage rubber tussen 40-50 gew.-%. De gemiddelde deeltjesgrootte van het polybutadieenrubber kan binnen brede grenzen worden gekozen. Bij voorkeur ligt de

5 gemiddelde deeltjesgrootte tussen 0.1 en 0.5 μm . Het is mogelijk rubberdeeltjes toe te passen met een bimodale deeltjesgrootte verdeling, i.e. een deeltjesgrootte verdeling waarbij de deeltjesgroottes gegroepeerd zijn rond twee van elkaar verschillende gemiddelden.

10 Het entcopolymeer kan met behulp van algemeen bekende werkwijzen worden gesynthetiseerd. Voorbeelden van dergelijke werkwijzen zijn processen voor massa-

15 polymerisatie, emulsiepolymerisatie, suspensiepolymerisatie en massa-suspensiepolymerisatie. Bij voorkeur wordt emulsiepolymerisatie gebruikt. Verder wordt bij voorkeur de polymerisatie dusdanig uitgevoerd dat een entefficiëntie (de monomeerfractie die wordt geënt op de rubber) van tenminste 20 gew.-% wordt bereikt. Met

20 meer voorkeur is de entefficiëntie tenminste 40 gew.-%. De wijze waarop dit kan worden bereikt is de vakman bekend.

Bij de polymerisatie kunnen de gebruikelijke hulpstoffen worden toegepast. Voorbeelden van dergelijke stoffen zijn ketenregelaars, emulgatoren, en

25 vrije radicalen leverende verbindingen. De molmassa van het entcopolymeer kan binnen brede grenzen worden gekozen. Het is bijvoorbeeld mogelijk molmassa's tussen 80000 g/mol en meer dan 200000 g/mol toe te passen in de polymeersamenstelling. Bij voorkeur wordt de

30 molmassa van het entcopolymeer hoger dan 80000 g/mol gekozen omdat anders de mechanische eigenschappen van de polymeersamenstelling verslechteren. Het heeft verder voordelen de polymerisatie dusdanig uit te voeren dat de molmassa van het entcopolymeer lager is

35 dan 200000 g/mol, met meer voorkeur lager dan 170000 g/mol. Met de meeste voorkeur bedraagt de molmassa van het entcopolymeer tenhoogste 130000 g/mol. Hierdoor

wordt de vloei van de polymeersamenstelling volgens de uitvinding verder verbeterd, zonder dat de hoge koude slagvastheid van de samenstelling noemenswaardig achteruitgaat.

- 5 Desgewenst kan aan het entcopolymeer een separaat verkregen copolymeer van vinylaromatische en vinylcyanide monomeereenheden, bij voorkeur styreen en acrylonitril, worden toegevoegd.

- De thermoplastische polymeren met polaire
10 groepen die kunnen worden toegepast in de polymeersamenstelling volgens de uitvinding zijn algemeen bekende polymeren zoals bijvoorbeeld polycarbonaten, polyacetalen, vinylaromatische polymeren, vinylchloride polymeren, polyamiden,
15 polyesteren of mengsels van deze polymeren. Bij voorkeur is het thermoplastisch polymeer met polaire groepen een polyamide polymeer.

- Met polyamiden worden de conventionele polyamide harsen bedoeld, die onder de naam nylon
20 bekend zijn, inclusief de alifatische polylactams. Polyamiden worden verkregen door polycondensatie van alifatische, alicyclische en aromatische diaminen en dicarbonsuren. Geschikte polyamides zijn bijvoorbeeld nylon 6 (polycaprolactam), nylon 11, nylon 12
25 (polylauryllactam), nylon 4.6, nylon 6.6 (polyhexamethyleen adipamide), nylon 6.10 (polyhexamethyleen sebaccamide), nylon 6.9 (polyhexamethyleen azelamide), en random copolymeren van nylon 6 en 6.6, nylon 6.6 en 6.10 en nylon 6 en 11.
30 Bij voorkeur is het polyamide een nylon 6, nylon 6,6 en/of een random copolymeer van nylon 6,6 en nylon 6. De molmassa van het polyamide bedraagt bij voorkeur tenminste 20000 g/mol. Eveneens geschikt toe te passen polyamiden in de polymeersamenstelling volgens de
35 uitvinding zijn stervormig vertakte polyamiden, bijvoorbeeld verkrijgbaar door ringopeningspolymerisatie van een lactam met een multifunctioneel kernmolecule,

zoals bijvoorbeeld beschreven in J.M. Waratomski, Chem. Mater. 4, 1000-04, (1992). Deze stervormig vertakte polyamiden zijn bijzonder geschikt omdat zij een uitstekende eigenschappen/vloeibalans vertonen.

5 Polymeren worden in het kader van deze aanvraag mengbaar geacht als ze een samenstelling vormen bestaande uit één enkele fase. Zijn polymeren niet of slechts gedeeltelijk mengbaar dan vormen zij in hun samenstelling separate fasen. De specifiek gevormde
10 morfologie hangt af van de relatieve hoeveelheden en van de aard van de samenstellende polymeren. Wordt een overmaat van één polymeer gebruikt dan zal dit polymeer over het algemeen een continue fase vormen, waarin het andere polymeer is gedispergeerd. Bij toepassen van
15 ongeveer gelijke hoeveelheden van de polymeren kan een morfologie met een cocontinue structuur ontstaan. Polymeren worden compatibel geacht indien ze een stabiele meerfazige samenstelling vormen met bruikbare en synergistische mechanische eigenschappen, voor de
20 samenstelling volgens de uitvinding in het bijzonder een hoge slagvastheid en/of rek bij breuk. Incompatibele polymeren daarentegen vormen een meerfazige samenstelling met inferieure eigenschappen ten opzichte van de polymeren afzonderlijk.

25 Polyamides zijn over het algemeen noch mengbaar, noch compatibel met koolwaterstofharsen, zoals bijvoorbeeld polystyreen of acrylonitril-butadieen-styreen entcopolymeren.

 Een compatibele samenstelling van polyamide
30 en entcopolymeren van het ABS type wordt verkregen door toepassing van terpolymeer (C) dat als compatibilizerend middel werkt. Het polymeer (C) in de samenstelling volgens de uitvinding bevat typisch (C1) een vinylaromatisch monomeer, (C2) tenminste een
35 monomeer gekozen uit de groep van C1 tot C4 alkyl methacrylaten, C1 tot C4 alkyl acrylaten, methacrylonitril en acrylonitril, en (C3) een

α,β -onverzadigde dicarbonzuuranhydride-houdende verbinding.

Bij voorkeur wordt de polymeersamenstelling volgens de uitvinding gekenmerkt doordat component (C) van de
5 polymeersamenstelling een terpolymeër is van styreen, acrylonitril en maleïnezuuranhydride. Dit terpolymeër verbeterd de koude slagvastheid van de in de aanhef genoemde polymeersamenstellingen in hoge mate.
De hoeveelheid maleïnezuuranhydride in het terpolymeër
10 kan binnen brede grenzen worden gekozen. Het heeft echter voordelen de polymeersamenstelling volgens de uitvinding te kenmerken doordat de hoeveelheid maleïnezuuranhydride in component (C) van de polymeersamenstelling begrepen is tussen 0,2 en 5 mol%.
15 Met de meeste voorkeur is de hoeveelheid maleïnezuuranhydride in component (C) van de polymeersamenstelling begrepen tussen 0,5 en 1,5 mol%.
Hierdoor wordt een goede balans bereikt tussen enerzijds de slagvastheid en koude slagvastheid, en
20 anderszijds de verwerkbaarheid van de polymeersamenstelling.

Het terpolymeër kan op gebruikelijke wijze worden bereid. Een geschikte werkwijze bestaat erin de monomeren waaruit het terpolymeër is opgebouwd,
25 bijvoorbeeld styreen, maleïnezuuranhydride en acrylonitril, op te lossen in een geschikt oplosmiddel, bijvoorbeeld methylethylketon (MEK). Aan deze oplossing worden één of, indien gewenst, meerdere chemische initiatoren toegevoegd. Geschikte initiatoren zijn
30 bijvoorbeeld peroxides. Vervolgens wordt het mengsel bij verhoogde temperatuur gedurende een aantal uren gepolymeriseerd, waarna het restgehalte aan oplosmiddel en niet omgezette monomeren wordt verwijderd op bekende wijze. De molmassa van het terpolymeër kan op een de
35 vakman bekende wijze worden ingesteld, bijvoorbeeld door instellen van de reaktietemperatuur of door keuze van de aard en hoeveelheid van de chemische initiator.

De verhouding tussen het styreen monomeer en het acrylonitril monomeer in het terpolymeer volgens de uitvinding is bij voorkeur gelegen tussen 80:20 en 50:50. Om de mengbaarheid van het terpolymeer met het entcopolymeer (A) te verbeteren wordt bij voorkeur de relatieve hoeveelheid styreen monomeer in het terpolymeer nagenoeg gelijk genomen aan de relatieve hoeveelheid styreen monomeer in het entcopolymeer (A).

De relatieve hoeveelheid terpolymeer in de samenstelling volgens de uitvinding is gelegen tussen 1 en 50 gew.-%, bij voorkeur tussen 1 en 15 gew.-%, met meer voorkeur tussen 3 en 10 gew.-%. Met de meeste voorkeur is de relatieve hoeveelheid terpolymeer in de samenstelling volgens de uitvinding gelegen tussen 5 en 7 gew.-%.

De polymeersamenstelling volgens de uitvinding kan op bekende wijze thermoplastisch worden aangemaakt en vervolgens verwerkt tot vormdeel. Voor de aanmaak geschikte apparatuur is bijvoorbeeld een enkel- of dubbelschroefsextruder. Voor de verwerking tot vormdeel kan gebruik worden gemaakt van een spuitgietmachine. Ook is het mogelijk de samenstelling te persen tot eindprodukt. Door de uitstekende verwerkbaarheid van de samenstelling volgens de uitvinding is deze uitermate geschikt voor het vervaardigen van allerlei voorwerpen. Wegens het uitstekend vloeigedrag van de polymeersamenstelling volgens de uitvinding is deze met name geschikt voor het spuitgieten van grote vormdelen, waarbij over het algemeen lange vloeiwegen optreden. Voorbeelden van grote vormdelen zijn bumpers, spatborden, front facia's, dashboard's, binnendeurpanelen en middenconsoles van automobielen.

Aan de polymeersamenstelling volgens de uitvinding kunnen desgewenst additieven worden toegevoegd. Voorbeelden van gebruikelijke additieven zijn stabilisatoren, antioxydantia, glijmiddelen,

vulmiddelen, kleurstoffen, pigmenten, vlamvertragers, geleidende vezels en versterkende vezels, zoals glasvezel of koolstofvezel. De additieven kunnen desgewenst voor of tijdens de verwerkingsstap worden
5 toegevoegd.

De uitvinding wordt verder verduidelijkt aan de hand van de onderstaande voorbeelden zonder daartoe te worden beperkt.

10 VOORBEELDEN EN VERGELIJKENDE EXPERIMENTEN

Gebruikte componenten

ABS - verkregen door enten van styreen en acrylonitril op polybutadiëenrubber door middel van
15 emulsiepolymerisatie. De gewichtsverhouding styreen/acrylonitril bedraagt 70:30. Het rubbergehalte is 40 gew.-%. Deze ABS is verkrijgbaar bij de firma DSM te Nederland onder de handelsnaam Ronfalin™ TZ220.

PA - een polyamide 6 verkrijgbaar bij de
20 firma DSM te Nederland onder de handelsnaam Akulon™ K123.

COM - een terpolymeër van styreen, acrylonitril, en MZA. Het terpolymeër wordt verkregen door styreen en acrylonitril in een verhouding van 2,2
25 : 1, en een variabele hoeveelheid MZA op te lossen in methylethylketon (MEK). Dit mengsel wordt vervolgens bij verhoogde temperatuur gepolymeriseerd waarna het oplosmiddel wordt verdampt. De molmassa van het terpolymeër werd bepaald door middel van de hieronder
30 beschreven GPC-methode. Het molpercentage MZA in het terpolymeër werd berekend uit de polymerizatieconversie en de hoeveelheid aan de oplossing toegevoegd MZA. De aangemaakte terpolymeren zijn beschreven in de volgende tabel.

Terpolymeer COM	Mol% MZA	Molmassa (g/mol)
COM-1	0,9	204000
COM-2	0,7	116000
COM-3	1,1	100000
COM-4	0,5	100000
COM-5	0,8	50000

Van de hierboven vermelde componenten werden
10 polymeersamenstellingen vervaardigd op volgende wijze.
Aan een SchwabenthanTM enkelschroefsextruder werden de
componenten (ABS, PA en COM) toegevoegd bij een
toerental van 60 rpm. De insteltemperatuur over de
lengte van de extruder bedroeg
15 50/150/190/230/245/245/245°C. De smelttemperatuur was
ongeveer 270°C. Enkel het polyamide werd voorgedroogd.
Het verkregen granulaat werd gedurende 16 uur
voorgedroogd onder vacuum bij 80°C. Vervolgens werden
van het granulaat proefstaven gespuitsgiet op een
20 standaard ArburgTM spuitgietmachine, waarbij de
temperatuur van de smelt ongeveer 260°C bedroeg. De
matrijstemperatuur bedroeg 70°C.
De aangemaakte polymeren hadden de volgende
samenstelling.

25

5

Voor- beeld	ABS	PA	COM-1	COM-2	COM-3	COM-4	COM-5
1	54,8	39,2	6,0	-	-	-	-
A	56,8	39,2	-	4,0	-	-	-
B	54,8	39,2	-	-	6,0	-	-
C	54,8	39,2	-	-	-	6,0	-
D	54,8	39,2	-	-	-	-	6,0
E	54,8	39,2	-	6,0	-	-	-
F	52,8	39,2	-	8,0	-	-	-

10

Gebruikte test- en karakterisatiemethodes

De molmassa werd bepaald door middel van gel permeatie chromatografie (GPC). Er werd gebruik gemaakt van een Hewlett Packard™ HP1090 chromatograaf, gekoppeld aan een differentiaal viscosimeter (Viscotek™ model 200).

De experimentele condities waren de volgende :
Oplosmiddel/eluens : Tetrahydrofuraan waaraan 5 gew.-% azijnzuur is toegevoegd.

Uitgangskoncentratie
polymeer : 0,2 gew.-%.
Oplostijd/temperatuur : 2 uur bij kamertemperatuur.
Kolommenset : 5 kolommen in serie met ultra Styragel™ (firma Waters) met nominale exclusielimiet van resp. 50, 100, 1000, 10000 en 10 nm.

30 Detectoren : Refractometer,
Ultravioletdiode array en
differentiaal viscosimeter.

Calibratie : Polystyreen standaarden (van
de firma Polymer Laboratories)
met molmassa's van 0,58 t/m.
2880 kg/mol.

5

De werkwijze was verder zoals beschreven in ASTM
Methode D 3536-91.

De Izod kerfslagvastheid werd gemeten volgens
ASTM D-256 bij temperaturen van -20°C, -10°C en 23°C.

10 De proefstaafdikte bedroeg 6,4 mm.

Buigmodulus en -sterkte werden gemeten
volgens ASTM D-790 bij 23°C.

De geïnstrumenteerde valenergiemeting (VEM of
"falling dart impact test") werd uitgevoerd bij 23 °C
15 en -20 °C op vierkante, ingeklemde testplaatjes met een
dikte van 3.2 mm. Een vallichaam (dart) met bolle punt
en een diameter van 10 mm werd gebruikt. De valsnelheid
bedroeg 4,4 m/s. Bepaald werden het breukgedrag (met of
zonder splintervorming) en de totaal opgenomen energie
20 bij -20 °C en 23 °C.

Als maat voor de vloeï werd de Melt Flow
Index (MFI) gemeten overeenkomstig ASTM D 1238.

De temperatuurbestendigheid van de monsters
werd gemeten door middel van Vicat B50 methode volgens
25 ASTM D 1525.

De verkregen testresultaten zijn opgenomen in
tabel 1.

De totale gedissipeerde energie in de VEM test bij 23°C
bedroeg voor Voorbeeld 1 en Vergelijkende Experimenten
30 A t/m F resp. 44,3 J/42,8 J/44,2 J/45,0 J/44,2 J/44,6 J
en 44,6 J. De buigmodulus bij 23°C bedroeg resp. 1865
MPa/1760 MPa/1750 MPa/1700 MPa/1750 MPa/ 1800 MPa en
1850 MPa. De Vicat bedroeg resp. 106,2°C/106,0°C/106,7
°C/107,0°C/107,0°C/106,2°C en 107,0°C.

35

Tabel 1 : test resultaten

5

10

Exp. Nr.	Izod 23°C (kJ/m ²)	Izod - 10°C (kJ/m ²)	Izod - 20°C (kJ/m ²)	MFI (dg/10 min)
1	79,2	61,5	50,4	4,7
A	82,6	-	19,5	5,2
B	80,7	-	28,5	5,1
C	82,2	-	18,3	6,5
D	84,5	30,1	22,8	7,2
E	82,1	63,0	26,1	5,7
F	79,9	-	29,6	5,9

C O N C L U S I E S

1. Polymeersamenstelling bevattende :
 - (A) 5 tot 79 gew.-% van een entcopolymeer van vinylaromatische monomeereenheden en monomeereenheden gekozen uit de groep van C1 tot C4 alkyl methacrylaten, C1 tot C4 alkyl acrylaten, methacrylonitril en acrylonitril op een rubber;
 - (B) 90 tot 20 gew.-% van een thermoplastisch polymeer met polaire groepen; en
 - (C) 1 tot 50 gew.-% van een polymeer bevattende (C1) een vinylaromatisch monomeer, (C2) tenminste een monomeer gekozen uit de groep van C1 tot C4 alkyl methacrylaten, C1 tot C4 alkyl acrylaten, methacrylonitril en acrylonitril, en (C3) 0,2 tot 5 mol% van een α,β -onverzadigde dicarbonzuuranhydridehoudende verbinding;
- 20 waarbij de gew.-% van de componenten (A), (B) en (C) zijn betrokken op het totale gewicht van de componenten (A), (B) en (C), met het kenmerk, dat de molmassa van component (C) begrepen is tussen 160000 g/mol en 230000 g/mol.
- 25 2. Polymeersamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de molmassa van component (C) begrepen is tussen 190000 g/mol en 215000 g/mol.
3. Polymeersamenstelling volgens één der conclusies 1-2, met het kenmerk, dat component (B) van de
- 30 polymeersamenstelling een polyamide polymeer is.
4. Polymeersamenstelling volgens één der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat component (B) van de polymeersamenstelling een nylon 6 polymeer is.
5. Polymeersamenstelling volgens één der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de molmassa van
- 35 component (B) van de polymeersamenstelling tenminste 20000 g/mol bedraagt.

6. Polymeersamenstelling volgens één der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat component (A) van de polymeersamenstelling een acrylonitril-butadieen-styreen entcopolymeer is.
- 5 7. Polymeersamenstelling volgens één der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de molmassa van component (A) van de polymeersamenstelling tenhoogste 130000 g/mol bedraagt.
8. Polymeersamenstelling volgens één der conclusies
10 1-7, met het kenmerk, dat de hoeveelheid component (C) in de polymeersamenstelling begrepen is tussen 1 en 15 gew.-% betrokken op het totale gewicht van componenten (A), (B) en (C).
9. Polymeersamenstelling volgens conclusie 8, met het
15 kenmerk, dat de hoeveelheid component (C) in de polymeersamenstelling begrepen is tussen 3 en 10 gew-% betrokken op het totale gewicht van componenten (A), (B) en (C).
10. Polymeersamenstelling volgens één der conclusies
20 1-9, met het kenmerk, dat component (C) van de polymeersamenstelling een terpolymeer is van styreen, acrylonitril en maleïnezuuranhydride.
11. Polymeersamenstelling volgens conclusie 10, met
25 het kenmerk, dat de hoeveelheid maleïnezuuranhydride in component (C) van de polymeersamenstelling begrepen is tussen 0,5 en 1,5 mol%.
12. Vormdeel, geheel of gedeeltelijk verkregen uit de
30 polymeersamenstelling volgens één der conclusies 1-11.
13. Polymeersamenstelling, zoals geheel en/of gedeeltelijk is beschreven in de beschrijvingsinleiding en/of 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
	8387BE
Belgische nationale aanvraag nr.	Datum van indiening
9501088	29 december 1995
	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 26853 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 77/00, C 08 L 55/02, C 08 L 51/04, C 08 L 35/06, C 08 L 25/12, C 08 L 25/12, C 08 L 25/14	
II. ONDERZOCHETE 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. ☐ 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 9501088

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP

IPC 6 C08L77/00 C08L55/02 C08L51/04 C08L35/06 C08L25/08
C08L25/12 C08L25/14

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

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	EP,A,0 068 132 (BASF AG) 5 Januari 1983 ---	
A	EP,A,0 202 214 (MONSANTO CO) 20 November 1986 in de aanvraag genoemd -----	



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

12 September 1996

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

Leroy, A

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE
Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
BE 9501088

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP-A-0068132	05-01-83	DE-A- 3120803	16-12-82
EP-A-0202214	20-11-86	US-A- 4713415	15-12-87
		AU-B- 572728	12-05-88
		AU-A- 5732286	13-11-86
		CA-A- 1262582	31-10-89
		DE-D- 3689672	07-04-94
		DE-T- 3689672	15-09-94
		JP-B- 7084549	13-09-95
		JP-A- 62011760	20-01-87
		US-A- 5227428	13-07-93