(19) Bureau voor de Industriële Eigendom Nederland

(11) **1009846**

(12) C **OCTROOI**[20]

(21) Aanvrage om octrooi: **1009846**

(22) Ingediend: **12.08.1998**

(51) Int.Cl.[7]
C08G69/26, C08G69/28

(41) Ingeschreven:
15.02.2000

(47) Dagtekening:
15.02.2000

(45) Uitgegeven:
03.04.2000 I.E. 2000/04

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

(72) Uitvinder(s):
Gerardus Johannes Maria de Koning te Beek
Cornelis Eme Koning te Schinnen
Lilian Jeanne Teuwen te Houthalen

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

(54) **Polyamide voortbrengsel uit polytetramethyleendizuuramide.**

(57) De uitvinding heeft betrekking op een polyamide voortbrengsel waarbij het polyamide in hoofdzaak is opgebouwd uit eenheden afgeleid van een C_8 tot C_{14}-dizuur en 1,4-butaandiamine. Een dergelijk voortbrengsel heeft kan met een hoge productiesnelheid bereid worden, het polyamide kristalliseert snel uit en het heeft een hoger smeltpunt dan de polyamiden volgens de stand der techniek. Het heeft mechanische eigenschappen die vergelijkbaar zijn met die van voortbrengsels waarbij het polyamde in hoofdzaak is opgebouwd uit eenheden afgeleid van een alifatisch C_8 tot C_{14}-dizuur en 1,6-hexaandiamine.
Bij voorkeur wordt als dizuur 1,10-decaandizuur of 1,12-dodecaandizuur gekozen.
De uitvinding heeft ook betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een polyamide dat in hoofdzaak is opgebouwd uit eenheden afgeleid afgeleid van een alifatisch C_8 tot C_{14}-dizuur en 1,4-butaandiamine waarbij achtereenvolgens een eerste polymerisatie van het C_8 tot C_{14}-dizuur en 1,4 butaandiamine waarbij achtereenvolgens een eerste polymerisatie van het C_8 tot C_{14}-dizuur en 1,4-butaandiamine wordt uitgevoerd in de vloeibare fase, waarbij een laag moleculair polymeer wordt verkregen, gevolgd door een napolymerisatie van het aldus verkregen laag-moleculair polymeer in de vaste fase, alsmede op een polyamide dat in hoofdzaak is opgebouwd uit eenheden afgeleid van een alifatisch C_8 tot C_{14}-dizuur en 1,4 butaandiamine en waarbij de aantalgemiddelde molmassa ten minste 15.000 g/mol bedraagt.

NL C 1009846

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

POLYAMIDE VOORTBRENGSEL UIT POLYTETRAMETHYLEENDIZUURAMIDE

De uitvinding heeft betrekking op een polyamide voortbrengsel waarbij het polyamide in hoofdzaak is opgebouwd uit eenheden afgeleid van een alifatisch C_8 tot C_{14}-dizuur en een alifatisch diamine.

In het kader van deze aanvrage wordt onder voortbrengsel verstaan een zich in 1, 2 of 3 dimensies uitstrekkend voorwerp, bij voorbeeld een vezel, een monofilament, een folie, een film, een plaat of een vormdeel.

Als vezel wordt een dergelijk polyamide voortbrengsel toegepast in toepassingen waar een hoge slijtweerstand vereist is, bijvoorbeeld in tapijten, textielvezels of technische garens. Een bekende monofilamenttoepassing is bijvoorbeeld de toepassing als visdraad of als tandenborstelhaar. Als folie wordt een dergelijk polyamide voortbrengsel toegepast bijvoorbeeld als verpakkingsmateriaal voor levensmiddelen, bijvoorbeeld worst of kaas. Als vormdeel wordt een dergelijk polyamide voortbrengsel bijvoorbeeld toegepast in de automobielindustrie, in het bijzonder ter vervanging van metalen onderdelen, teneinde het gewicht van een auto te verlagen of voor "onder de motorkap" toepassingen. Ook in de E&E-industrie wordt een polyamide vormdeel veelvuldig toegepast, bijvoorbeeld als behuizing voor electrische of electronische componenten en voor "surface mounted device" componenten.

Bij genoemde toepassingen staat voorop dat het genoemde polyamide voortbrengsel uitstekende mechanische eigenschappen bezit, in het bijzonder een hoge stijfheid, in het bijzonder een hoge stijfheid in

geconditioneerde toestand, een hoge taaiheid en slagvastheid en een geringe kruip. Het polyamide voortbrengsel moet vormbestendig zijn bij hoge temperaturen, chemisch bestand zijn tegen allerlei chemicalien, bijvoorbeeld strooizout, olie en vet en het moet een lage vochtabsorptie hebben, zodat een goede dimensiestabiliteit verkregen kan worden.

Voor een dergelijk polyamide voortbrengsel zijn de meest veelvuldig toegepaste polyamiden polyamiden waarbij als alifatisch amine 1,6-diaminohexaan gekozen wordt, meer in het bijzonder die polyamiden waarbij als alifatisch amine 1,6-diaminohexaan gekozen wordt en als alifatisch C_8 tot C_{14}-dizuur 1,10-decaandizuur (Nylon 6,10) of 1,12-dodecaandizuur (Nylon 6,12) gekozen wordt.

Een dergelijk polyamide voortbrengsel kan met een werkwijze bereid worden waarbij een smelt van het polyamide in een bepaalde vorm wordt afgekoeld. Vezels en monofilamenten worden bijvoorbeeld bereid via de smeltspinmethode; folies worden bereid via de extrusiemethode en vormdelen worden bijvoorbeeld bereid met de spuitgietmethode. Genoemde methoden om polyamide voortbrengsels te bereiden hebben onder andere gemeenschappelijk dat de productiesnelheid van de methode, bijvoorbeeld het aantal voortbrengsels dat per tijdseenheid kan gemaakt worden of bijvoorbeeld de lengte van de gesponnen vezel of geextrudeerde folie per tijdseenheid met technische middelen niet onbeperkt kan worden opgevoerd en de grens lijkt bereikt te hebben die inherent is aan het toegepaste polyamide. Dit betreft in het bijzonder een werkwijze om een dik vormdeel te bereiden, i.e. een vormdeel met een wanddikte van meer dan 2 mm en een werkwijze om een vezel te bereiden die gesponnen wordt met een snelheid van meer dan 5.000 m/min (de zogenoemde hoge-snelheid

spinvezel).

Het voortbrengsel volgens de stand der techniek heeft het nadeel dat de productiesnelheid van de werkwijze waarbij een smelt van het polyamide in ee bepaalde vorm wordt afgekoeld betrekkelijk langzaam is. Een lage productiesnelheid is niet gewenst en de noodzaak bestaat aldus om het voortbrengsel te bereiden met een hogere productiesnelheid.

De uitvinders hebben nu gevonden dat de productiesnelheid in hoge mate afhankelijk is van de kristallisatiesnelheid van het polyamide, waarmee het polyamide voortbrengsel bereid wordt. Een conventioneel middel dat toegepast wordt om de kristallisatiesnelheid van polymeren in het algemeen te verhogen, is het toevoegen aan de smelt van heterogene additieven, bij voorbeeld talk en metaalzouten, bij voorbeeld natriumbenzoaat. Echter, dit heeft als nadeel dat in bepaalde gevallen een extra verwerkingsstap vereist is.

Het doel van de uitvinding is het verschaffen van een polyamide voortbrengsel dat kan worden bereid met een hoge productiesnelheid, waarbij het polyamide in hoofdzaak is opgebouwd uit eenheden afgeleid van een alifatisch C_8 tot C_{14}-dizuur en een alifatisch diamine.

Dit doel werd bereikt door als alifatisch amine 1,4-butaandiamine te kiezen.

Verrassenderwijze werd gevonden dat door als alifatisch amine 1,4-butaandiamine te kiezen, de kristallisatiesnelheid van het polyamide voortbrengsel werd verhoogd, waardoor het voorwerp kon worden bereid met een hoge productiesnelheid.

Een verder voordeel van het polyamide voortbrengsel volgens de uitvinding is de hogere smelttemperatuur van het polyamide, in vergelijking met een polyamide voortbrengsel, waarbij het polyamide in

hoofdzaak is opgebouwd uit eenheden afgeleid van een alifatisch C_8 tot C_{14}-dizuur en 1,6-hexaandiamine, waardoor het polyamide voortbrengsel volgens de uitvinding kan worden toepast in hoge-temperatuur toepassingen.

Een verder voordeel van het voortbrengsel volgens de uitvinding zijn de vergelijkbare mechanische eigenschappen, een vergelijkbare slijtvastheid in geconditioneerde toestand en een vergelijkbare vochtabsorptie, in vergelijking met een polyamide voortbrengsel, waarbij het polyamide in hoofdzaak is opgebouwd uit eenheden afgeleid van een alifatisch C_8 tot C_{14}-dizuur en 1,6-hexaandiamine, zodat het voortbrengsel volgens de uitvinding in principe geschikt is voor dezelfde toepassingen.

Uit DE-1669657 is een voortbrengsel bekend dat bestaat uit 95 gewichts% polypropyleen en 5 gewichts% van een polyamide, bereid uit 1,4-butaandiamine en decamethyleendicarbonzuur. Een dergelijk voortbrengsel vertoont, in vergelijking met een voortbrengsel dat uitsluitend uit polypropyleen bestaat, een verhoogde rek.

Het polyamide voortbrengsel volgens de uitvinding bestaat voor 6 - 100 gewichts% uit polyamide dat in hoofdzaak is opgebouwd uit eenheden afgeleid van een alifatisch C_8 tot C_{14}-dizuur en 1,4 butaandiamine, bij voorkeur voor 50 - 100 gewichts%, bij meer voorkeur voor 60 - 100 gewicht%, met de meeste voorkeur voor 70 - 100 gewichts%.

Als alifatisch C_8 tot C_{14}-dizuur wordt een dicarbonzuur gekozen uit de groep van 1,8-octaandizuur, 1,9-nonaandizuur, 1,10-decaandizuur, 1,11-undecaandizuur, 1,12-dodecaandizuur, 1,13-tridecaandizuur en 1,14-tetradecaandizuur. Bij voorkeur wordt 1,10-decaandizuur of 1,12-dodecaandizuur gekozen.

Het polyamide voortbrengsel kan ook andere polymeren bevatten, alsmede conventionele additieven, bijvoorbeeld vlamdovers, kiemvormers, vulstoffen, bijvoorbeeld glasvezels, kleurstoffen en verwerkingshulpstoffen.

Het voortbrengsel is geschikt voor alle toepassingen waar de voortbrengsels volgens de stand der techniek worden toegepast, bijvoorbeeld als vezel, monofilament, folie, film, plaat of vormdeel.

Verder kan het voortbrengsel worden toegepast in alle toepassingen waar voortbrengsels worden toegepast die in hoofdzaak bestaan uit eenheden afgeleid van caprolactam (Nylon-6) of uit eenheden afgeleid van 1,6-hexaandizuur en 1,6-hexaandiamine (Nylon-6,6).

In het bijzonder wordt het voortbrengsel toegepast als dik vormdeel met een wanddikte van meer dan 2 mm en als vezel, in het bijzonder als een hoge-snelheidspinvezel.

De uitvinding heeft ook betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een polyamide, dat in hoofdzaak bestaat uit eenheden die zijn afgeleid van een C_8 tot C_{14}-dizuur en 1,4-butaandiamine.

Een dergelijke werkwijze is gekend uit Dreyfuss, Journal of Polymer Science, Vol 11(2), 201-216 (1973). Hierin wordt een werkwijze beschreven, waarbij de polymerisatie wordt uitgevoerd in een mengsel van twee niet-mengbare oplosmiddelen (water en perchloroethyleen) met behulp van het dizuurchloride van 1,12-dodecaandizuur en 1,4-butaandiamine.

Het nadeel van genoemde methode is dat ze geen hoog rendement heeft, geen polymeer oplevert met een aantalgemiddelde molmassa groter dan 15.000, erg corrosief is en aldus noch milieutechnisch, noch commercieel aantrekkelijk is om op grote schaal toe te

passen.

De uitvinders hebben nu gevonden dat een polyamide, dat in hoofdzaak bestaat uit eenheden die zijn afgeleid van een C_8 tot C_{14}-dizuur en 1,4-butaandiamine kan worden bereid door achtereenvolgens een eerste polymerisatie van het C_8 tot C_{14}-dizuur en 1,4-butaandiamine uit te voeren in de vloeibare fase, waarbij een laag-moleculair polymeer wordt verkregen (M_n = 1.000 - 4.000 g/mol), gevolgd door een napolymerisatie van het aldus verkregen laag-moleculair polymeer in de vaste fase tot een polymeer verkregen wordt met het gewenste molgewicht.

In het bijzonder wordt een polyamide bereid dat in hoofdzaak bestaat uit eenheden die zijn afgeleid van een C_8 tot C_{14}-dizuur en 1,4-butaandiamine dat een aantalgemiddelde molmassa heeft van ten minste 15.000 g/mol. Een vormdeel dat met een dergelijk polyamide bereid wordt, heeft het voordeel dat het met een verhoogde productiesnelheid kan worden bereid.

In een voorkeursuitvoering wordt een prepolymeer bereid in een waterig mengsel van ongeveer 85-90 gewichts% zout van het dizuur en het diamine, bij een temperatuur van 180-240°C en bij een druk van 10-15 bar. De nakondensatie van dit prepolymeer vindt vervolgens plaats onder het overleiden van een N_2/waterdamp-mengsel en bij een temperatuur welke ongeveer 10-50°C onder het smeltpunt van het polymeer ligt, en wel zo lang totdat de gewenste molmassa wordt bereikt (typisch is M_n = 15,000-30,000 g/mol).

De uitvinding zal nu verder worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden zonder daartoe te zijn beperkt.

Voorbeelden

Voorbeeld I : Bereiding van Nylon 4,10

a. Prepolymerisatie

350 gram 1,10-decaandizuur (Acros Organics), 235 gram 1,4-butaandiamineoplossing (67 gewichts% in water)(DSM N.V.) en 338 gram water worden in een 1,4 liter autoclaaf gedurende 30 minuten bij 90 °C geroerd zodat een 55 gewichts% zoutoplossing werd verkregen. Vervolgens wordt water afgedestilleerd door de temperatuur eerst in 10 minuten te verhogen tot 180 °C, de helft van de hoeveelheid water af te destilleren en vervolgens de temperatuur te verhogen tot 200 °C en een hoeveelheid water af te destilleren tot een 90 gewichts% waterige zoutoplossing wordt verkregen. Vervolgens wordt de reactor geheel afgesloten, de destillatie gestopt en de temperatuur verhoogd tot 227 °C en begint de prepolymerisatie. Door het aanwezige water en de hoge temperatuur wordt langzaam een druk opgebouwd. De druk aan het einde van de polymerisatie bedroeg 12 bar. Bij constante temperatuur wordt vervolgens een half uur gepolymeriseerd, waarna de inhoud van de autoclaaf wordt geflashed onder stikstof. Het prepolymeer wordt onder stikstof afgekoeld.

b. Nakondensatie

De prepolymeerkorrels, verkregen volgens a) worden gezeefd zodat de fractie met een diameter tussen 1 en 2 mm verkregen wordt. Deze fractie wordt hetzij in een static bed (capaciteit ongeveer 50 g vaste stof), hetzij in een tuimeldroger (capaciteit ongeveer 10 liter) gebracht en bij verhoogde temperatuur (ongeveer 25 °C onder het smeltpunt van het polymeer) in een stikstof/waterdamp (75/25 volume%) atmosfeer gedurende

24 uur nagecondenseerd. Vervolgens werden de polymeerkorrels afgekoeld tot kamertemperatuur.

Voorbeeld II : Bereiding van Nylon 4,12

Analoog aan Voorbeeld I werd een analoge hoeveelheid Nylon 4,12 bereid uitgaande van eenzelfde molverhouding aan 1,4 -butaandiamine (DSM N.V.) en 1,12-dodecaandizuur (Acros Organics).

Voorbeeld III : Bereiding van Nylon 4,8

Analoog aan Voorbeeld I werd een analoge hoeveelheid Nylon 4,8 bereid uitgaande van eenzelfde molverhouding aan 1,4 -butaandiamine (DSM N.V.) en 1,8-octaandizuur (Acros Organics).

Vergelijkend Voorbeeld A : Bereiding van Nylon 6,10.

Analoog aan Voorbeeld I werd een hoeveelheid Nylon 6,10 bereid uitgaande van eenzelfde molverhouding aan 1,6-hexaandiamine (Acros Organics) en 1,10-decaandizuur (Acros Organics).
Nylon 6,10 is commercieel ook verkrijgbaar onder andere bij Nyltech (F).

Vergelijkend Voorbeeld B : Bereiding van Nylon 6,12.

Analoog aan Voorbeeld 1 werd een hoeveelheid Nylon 6,12 bereid uitgaande van eenzelfde molverhouding aan 1,6-hexaandiamine (Acros Organics) en 1,12-dodecaandizuur (Acros Organics).
Nylon 6,12 is commercieel ook verkrijgbaar onder andere bij DuPont (VSA).

Moleculaire karakterisering van de polyamiden uit Voorbeelden I-III en uit Vergelijkende Voorbeelden A-B.

De moleculaire karakteristieken van de polyamiden uit Voorbeelden I-III en uit Vergelijkende

Voorbeelden A-B werden als volgt bepaald.

Het viscositeitsgetal werd bepaald in mierenzuur (c = 0,005 g/ml) bij 25 °C met behulp van een Ubbelohde (Schott type 530-10/1).

De relatieve viscositeit werd bepaald in H_2SO_4 bij 25 °C met behulp van een Ubbelohde (Schott type 530-10/1).

De carboxyl-eindgroepen zijn potentiometrisch bepaald in o-cresol middels een titratie met tetrabutylammoniumhydroxyde.

De amino-eindgroepen zijn potentiometrisch bepaald in fenol middels een titratie met zoutzuur.

Het totaal pyrrolidine eindgroepengehalte van de polyamiden op basis van 1,4-butaandiamine is bepaald met een doorstroomfluorimeter door middel van detectie van een fluorescerende verbinding die ontstaat door reactie van pyrrolidine met NBD-chloride (4-chloro-7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazool). De moleculaire karakteristieken van de polyamiden zijn samengevat in Tabel 1. Uit Tabel 1 blijkt dat alle polyamiden in Tabel 1 ongeveer vergelijkbare molmassa's hebben.

Tabel 1 : Moleculaire karakterisering van de polyamiden uit Voorbeelden I-III en uit Vergelijkende Voorbeelden A-B.

Eigenschap	Eenheid	Voorbeeld I	Voorbeeld II	Voorbeeld III	Vergelijkend Voorbeeld A	Vergelijkend Voorbeeld B
Polyamide		Nylon 4,10	Nylon 4,12	Nylon 4,8	Nylon 6,10	Nylon 6,12
Molmassa (M_n)	gram/mol	17.200	19.200	26.000	18.900	16.400
Viscositeitsgetal	ml/gram	-	-	206	-	-
Relatieve viscositeit		3,40	2,58	3,61	2,99	2,35
gehalte amine eindgroepen	meq/gram	0,020	0,047	0,014	0,021	0,036
gehalte carbonzure eindgroepen	meq/gram	0,058	0,026	0,054	0,085	0,086
gehalte pyrrolidine eindgroepen	meq/gram	0,038	0,031	0,009	0	0

1009846

Bepaling van de kristallisatie-eigenschappen

De thermische karakterisering van de polyamiden werd uitgevoerd op een Perkin Elmer DSC-7. De metingen werden uitgevoerd onder N_2-atmosfeer met een bloktemperatuur van het DSC-apparaat van -10 °C.

Dynamische metingen

De smelt- en kristallisatietemperatuur (T_c) werden bepaald door middel van dynamische metingen met een opwarm- en afkoelsnelheid van 20 °C/min. Een polyamide werd achtereenvolgens opgewarmd tot boven zijn smelttemperatuur, afgekoeld tot beneden de kristallisatietemperatuur en een tweede keer opgewarmd. Het verschil tussen de de smelttemperatuur zoals bepaald uit de tweede opwarmcurve en de kristallisatietemperatuur, de onderkoeling ($T_{m2}-T_c = \Delta T$), is een maat voor de kristallisatiesnelheid van een polyamide. De resultaten zijn samengevat in Tabel 2. Uit Tabel 2 blijkt dat een minder grote onderkoeling nodig is voor Nylon 4,10 en Nylon 4,12 om te kristalliseren in vergelijking met respectievelijk Nylon 6,10 en Nylon 6,12. Ter vergelijking : voor Nylon 6 bedraagt de benodigde onderkoeling bij een afkoelsnelheid van 20 °C/min 47 °C, voor Nylon 6,6 bedraagt deze 43 °C. duidelijk is dat de vervanging van 1,6-hexaandiamine door 1,4-butaandiamine in Nylon 6,10 en Nylon 6,12 resulteert in een kleinere onderkoeling, en dus in een snellere kristallisatie.

1009846

Tabel 2 : Dynamische kristallisatie voor de polyamiden uit Voorbeelden I-III en uit Vergelijkende Voorbeelden A-B.

Eigenschap	Eenheid	Voorbeeld I	Voorbeeld II	Voorbeeld III	Vergelijkend Voorbeeld A	Vergelijkend Voorbeeld B
Polyamide		Nylon 4,10	Nylon 4,12	Nylon 4,8	Nylon 6,10	Nylon 6,12
T_{m1}	°C	249	237	261	225	217
T_{m2}	°C	249	238	262	223	215
T_c	°C	210	205	222	179	181
$T_{m2}-T_c$ (ΔT)	°C	39	33	40	44	34

Kinetische metingen

De halfwaardetijd voor kristallisatie ($t_{1/2}$), de tijd welke nodig is om de helft van de totaal te behalen kristallisatie te verkrijgen, werd bepaald via isotherme kristallisatie. Een monster polyamide werd opgewarmd onder N_2-atmosfeer tot ongeveer 40 °C boven zijn smeltpunt. Bij deze temperatuur werd het polyamide een half uur gehouden zodat alle resten van de kristallijne fase kunnen verdwijnen, waarna de temperatuur snel tot een temperatuur tussen de glastemperatuur en de smelttemperatuur werd teruggebracht. Bij deze temperatuur, de kristallisatietemperatuur werd het monster een uur gehouden zodat het kon uitkristalliseren, waarbij met een DSC de warmtestroom werd gemeten. Dit experiment werd vier maal herhaald voor vier verschillende kristallisatietemperaturen. Uit de aldus bekomen meetwaarden werd de halfwaardetijd voor kristallisatie ($t_{1/2}$) berekend. Deze parameter karakteriseert het vermogen van het polymeer om te kristalliseren. Een lagere waarde duidt op een groter vermogen om te kristalliseren. De resultaten zijn samengevat in Tabel 3. Uit Tabel 3 blijkt dat Nylon 4,10 en Nylon 4,12 voor vergelijkbare waarden voor de onderkoeling sneller kristalliseren dan respectievelijk Nylon 6,10 en Nylon 6,12.

Tabel 3 : Kinetische kristallisatie voor de polyamiden uit Voorbeelden I-III en uit Vergelijkende Voorbeelden A-B.

Voorbeeld I Nylon 4,10			Vergelijkend Voorbeeld A Nylon 6,10			Voorbeeld II Nylon 4,12			Vergelijkend Voorbeeld B Nylon 6,12			Voorbeeld III Nylon 4,8		
T (°C)	ΔT (°C)	$T_{1/2}$ (min)	T (°C)	ΔT (°C)	$T_{1/2}$ (min)	T (°C)	ΔT (°C)	$T_{1/2}$ (min)	T (°C)	ΔT (°C)	$T_{1/2}$ (min)	T (°C)	ΔT (°C)	$T_{1/2}$ (min)
230	19	2,2	202	21	3,0	223	15	1,8	194	21	4,4	241	21	3,2
233	16	3,6	205	18	6,1	225	13	3,2	198	17	7,3	243	19	6,6
237	12	7,9	208	15	10,5	227	11	7,1	200	15	9,9	245	17	8,5
240	9	19	210	13	18,5	229	9	11,2	202	13	14,7	247	15	10,4

Bepaling van de mechanische eigenschappen

Voor het bepalen van de mechanische eigenschappen van de polymeren werd het polymeer eerst gedroogd bij 105 °C onder een N_2-atmosfeer bij verminderde druk gedurende 16 uur. Trek- en IZODstaafjes werden gespuitgiet op een Arburg 5, bij een spuitgiettemperatuur tussen 245 en 290 °C. De matrijstemperatuur was 80 °C.
De mechanische eigenschappen werden bepaald aan droge of geconditioneerde (conditioneercondities : 50 % relatieve vochtigheid bij 23 °C tot evenwicht) trekstaafjes. De resultaten zijn samengevat in Tabel 4. Ter vergelijking (Vergelijkend Voorbeeld C) zijn ook de eigenschappen van Nylon 6 vermeld, zoals bepaald aan het commerciele type Akulon 123 (DSM N.V., Nederland). Uit Tabel 4 blijkt dat de polyamide trekstaafjes volgens de uitvinding tenminste vergelijkbare mechanische eigenschappen vertonen als die volgens de stand der techniek.

1009846

Tabel 4 : Mechanische eigenschappen van de polyamiden uit Voorbeelden I-III en uit Vergelijkende Voorbeelden A-B.

n.b. = niet bepaald.

Eigenschap	Eenheid	Norm	Voorb. I	Voorb. II	Verg. Voorb. A	Verg. Voorb. B	Verg. Voorb. C
Polyamide			Nylon 4,10	Nylon 4,12	Nylon 6,10	Nylon 6,12	Nylon 6
Droog							
E-Modulus	MPa	ISO 527/1A	3.180	2.790	2.450	2.570	3.000
Treksterkte	MPa	ISO 527/1A	77	49	48	62	78
Rek bij breuk	%	ISO 527/1A	9,8	36	29	4	80
IZOD gekerfd	kJ/mm^2	ISO 179/1eA	3,2	5,4	5,5	5,4	5,5
IZOD ongekerfd	kJ/mm^2	ISO 179/1eU	45	186	188	43	n.b.
Geconditioneerd							
E-Modulus	MPa	ISO 527/1A	1.680	n.b.	n.b.	n.b.	800
Treksterkte	MPa	ISO 527/1A	56	n.b.	n.b.	n.b.	41
Rek bij breuk	%	ISO 527/1A	114	n.b.	n.b.	n.b.	> 300
IZOD gekerfd	kJ/mm2	ISO 179/1eA	6,9	n.b.	n.b.	n.b.	36

Bepaling van de "stress-cracking" -weerstand.

De "stress-cracking" - weerstand van de polyamiden werd bepaald door een polyamide persplaat van 1 mm dikte bij 75 °C te onderwerpen aan een druk van 3 N/mm^2 , terwijl de persplaat in een waterige $ZnCl_2$-oplossing (50 gewichts%) ondergedompeld is. Gemeten wordt de tijd dat de plaat nodig heeft om te breken (breuktijd).

Voor de test werd de polyamide persplaat werden eerst 24 uur gedroogd onder vacuum bij 90 °C. Uit de test bleek dat een persplaat uit Nylon 4,12 een minstens even grote "stress-cracking"-weerstand vertoonde als een persplaat uit Nylon 6,12. Ter vergelijking : de breuktijd voor een persplaat uit Nylon 6 was beduidend lager dan die voor zowel Nylon 4,12 als Nylon 6,12.

C O N C L U S I E S

1. Polyamide voortbrengsel waarbij het polyamide in hoofdzaak is opgebouwd uit eenheden afgeleid van een alifatisch C_8 tot C_{14}-dizuur en een alifatisch diamine, met het kenmerk, dat het diamine 1,4-butaandiamine is.

2. Polyamide voortbrengsel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het voortbrengsel bestaat uit 6 - 100 gewichts% polyamide.

3. Polyamide voortbrengsel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het voortbrengsel bestaat uit 50 - 100 gewichts% polyamide.

4. Polyamide voortbrengsel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het voortbrengsel bestaat uit 70 - 100 gewichts% polyamide.

5. Polyamide voortbrengsel volgens één der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat als alifatisch C_8 tot C_{14}-dizuur wordt gekozen een dicarbonzuur uit de groep van 1,8-octaandizuur, 1,9-nonaandizuur, 1,10-decaandizuur, 1,11-undecaandizuur, 1,12-dodecaandizuur, 1,13-tridecaandizuur en 1,14-tetradecaandizuur.

6. Polyamide voortbrengsel volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat als alifatisch C_8 tot C_{14}-dizuur 1,10-decaandizuur of 1,12-dodecaandizuur gekozen wordt.

7. Polyamide voortbrengsel volgens één der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat het voortbrengsel een vezel, monofilament, folie, film, plaat of vormdeel is.

8. Polyamide voortbrengsel volgens één der conclusies 1-7, met het kenmerk, dat het vervaardigd werd door afkoelen van een polyamide smelt.

9. Werkwijze voor de bereiding van een polyamide dat in hoofdzaak is opgebouwd uit eenheden afgeleid afgeleid van een alifatisch C_8 tot C_{14}-dizuur en 1,4 butaandiamine , met het kenmerk, dat achtereenvolgens een eerste polymerisatie van het C_8 tot C_{14}-dizuur en 1,4-butaandiamine wordt uitgevoerd in de vloebare fase, waarbij een laag-moleculair polymeer wordt verkregen, gevolgd door een napolymerisatie van het aldus verkregen laag-moleculair polymeer in de vaste fase.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat een polyamide bereid wordt met een aantal-gemiddelde molmassa van ten minste 15.000 g/mol.

11. Polyamide dat in hoofdzaak is opgebouwd uit eenheden afgeleid van een alifatisch C_8 tot C_{14}-dizuur en 1,4 butaandiamine, met het kenmerk, dat de aantalgemiddelde molmassa ten minste 15.000 g/mol bedraagt.

12. Polyamide voortbrengsel en werkwijze, zoals beschreven en toegelicht in de voorbeelden.

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)

RAPPORT BETREFFENDE

NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde 9757 NL
Nederlandse aanvrage nr. 1009846	Indieningsdatum 12 augustus 1998
	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 31669 NL

I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)

Volgens de Internationale classificatie (IPC)

Int.Cl.[6]: C 08 G 69/26, C 08 G 69/28, C 08 G 69/30

II. ONDERZOCHTE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie

Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl.[6]:	C 08 G

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

III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)

IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)

19

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1009846

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C08G69/26 C08G69/28 C08G69/30

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

B. ONDERZOCHTE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte miminum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 6 C08G

Onderzochte andere documentatie dan de mimimum 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.
X	NL 6 505 371 A (CHEMISCHE WERKE WITTEN) 7 Februari 1966 zie voorbeelden 5,6	1-6,9
X	DE 16 69 657 A (BASF AG) 6 Mei 1971 in de aanvraag genoemd zie voorbeeld 2D	1
A	JOURNAL OF POLYMER SCIENCE. POLYMER PHYSIC EDITION, deel 11, nr. 2, 1973, bladzijden 201-216, XP002099708 in de aanvraag genoemd zie bladzijde 203, alinea 3 - bladzijde 205, alinea 4	

☐ 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 aanvrage, 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	Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type
14 April 1999	
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

3

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1009846

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
NL 6505371 A	07-02-1966	BE 667876 A	01-12-1965
		DE 1495375 A	27-03-1969
		FI 42756 B	30-06-1970
		FR 1442049 A	24-08-1966
		GB 1100375 A	
		SE 309496 B	24-03-1969
		US 3459714 A	05-08-1969
DE 1669657 A	06-05-1971	BE 702263 A	05-02-1968
		FR 1533021 A	22-11-1968
		GB 1187380 A	08-04-1970