

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1010397

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1010397

51 Int.Cl.7
C08L67/02, C08K5/34, C08K5/3435

22 Ingediend: 26.10.1998

41 Ingeschreven:
27.04.2000

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

47 Dagtekening:
27.04.2000

72 Uitvinder(s):
Geert Imelda Valere Bonte te Diepenbeek (BE)
Pieter Gijsman te Sittard

45 Uitgegeven:
03.07.2000 I.E. 2000/07

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

54 Licht-stabiele copolyetherestersamenstelling.

57 De uitvinding heeft betrekking op een tegen de invloed van licht beschermde copolyetherestersamenstelling bevattende

- (1) een copolyetherester;
- (2) een UV-licht absorberende verbinding;
- (3) een gehinderd amine fotostabilisator;
- (4) desgewenst een thermisch-oxidatieve stabilisator gekozen uit de groep van fenolische verbindingen;
- (5) desgewenst verdere toeslagstoffen

met het kenmerk dat de gehinderd amine fotostabilisator gekozen wordt uit een groep verbindingen met de algemene formule (1).
De samenstelling volgens de uitvinding vertoont een zeer geringe verkleuring bij veroudering onder invloed van licht.

NL C 1010397

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

LICHT-STABIELE COPOLYETHERESTERSAMENSTELLING

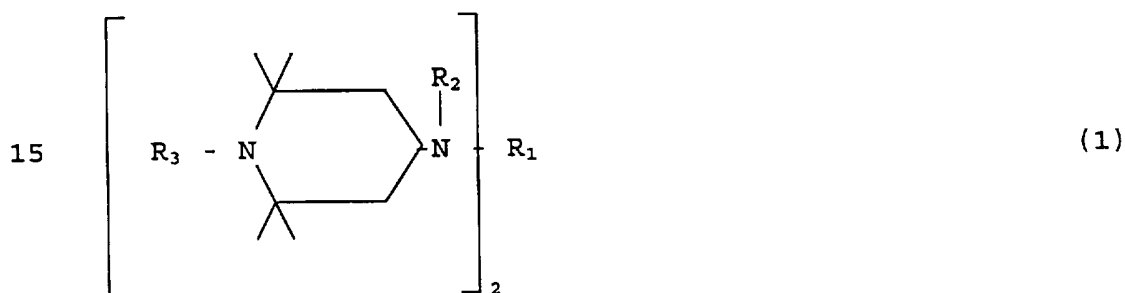
5

De uitvinding heeft betrekking op een tegen de invloed van licht beschermde copolyetherester-samenstelling die een combinatie van een gehinderd amine fotostabilisator (HALS) en een UV-licht
10 absorberende organische verbinding bevat. Een dergelijke copolyetherestersamenstelling is bekend en in de handel verkrijgbaar onder de naam Hytrel UV20® van Du Pont De Nemours, USA; deze samenstelling bevat 70 gew% van een copolyetherester, gebaseerd op butyleen
15 tereftalaat en polytetamethyleenoxide, 10 gew% van een gehinderd amine fotostabilisator uit de groep van 2,2,6,6-tetramethylgesubstitueerde piperidylesters van dicarbonsuren (Tinuvin 144®, van Ciba-Geigy,
Zwitserland) en 10 gew% van een UV-licht absorberende
20 verbinding, een optineel gechlloreerd 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butyl-fenyl) benzotriazol. Verder bevat deze samenstelling ook nog 10 gew% van een fenolische thermisch-oxidatieve stabilisator, nl. IRGANOX 1010®, van Ciba-Geigy, Zwitserland. De samenstelling wordt in
25 het algemeen als masterbatch toegepast en dient in de gewenste concentratie ingemengd te worden in copolyetherestersamenstellingen die toegepast worden in voorwerpen die aan de inwerking van licht worden
blootgesteld. Een zeer interessante toepassing van een
30 dergelijke samenstelling is bijvoorbeeld in skischoenen. Aan deze laatste toepassing worden naast hoge mechanische eisen tevens zeer hoge esthetische eisen gesteld. Zo is bijvoorbeeld verkleuring onder invloed van licht absoluut ongewenst.

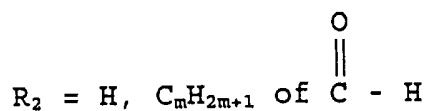
De bekende samenstelling volgens de stand der techniek komt vooral op het punt van retentie van kleur bij veroudering onder invloed van licht tekort.

Doel van de uitvinding is derhalve een
5 copolyetherestersamenstelling met een geringere verkleuring.

De uitvinders hebben dit doel bereikt door als gehinderd amine fotostabilisator te kiezen voor een verbinding uit de groep verbindingen met de algemene
10 formule 1



20 waarin $R_1 = C_nH_{2n}$



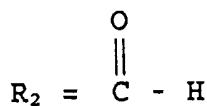
$R_3 = H$ of alkylgroep met 1 tot 12 koolstofatomen

25

waarin $n = 1, 2, 3, 4, 5$ of 6

$m = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$ of 12 .

Bij voorkeur kiest men n tenminste gelijk
30 aan 2. De beste resultaten worden verkregen wanneer $n=6$ en

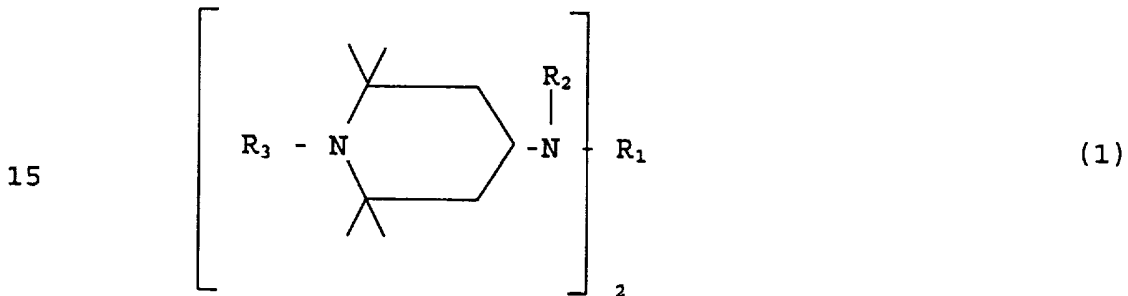


35

De copolyetherestersamenstelling volgens de uitvinding bevat aldus volgende componenten:

- (1) een copolyetherester;
 - (2) een UV-licht absorberende verbinding;
 - (3) een gehinderde amine fotostabilisator;
 - (4) desgewenst een thermisch-oxidatieve stabilisator
 - 5 gekozen uit de groep van fenolische verbindingen;
 - (5) desgewenst verdere toeslagstoffen;
- met het kenmerk dat de gehinderd amine fotostabilisator (component (3)) gekozen wordt uit de groep verbindingen met de algemene formule

10



20

waarin $R_1 = C_nH_{2n}$

$R_2 = H, C_mH_{2m+1}$ of $\begin{array}{c} O \\ || \\ C - H \end{array}$

$R_3 = H$ of alkylgroep met 1 tot 12 koolstofatomen

25

waarin $n = 1, 2, 3, 4, 5$ of 6

$m = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$ of

12.

30 Wanneer de gehinderde aminefotostabilisator van de uitvinding in combinatie met een UV-licht absorberende verbinding wordt toegepast blijkt bovendien de aanwezigheid van de fenolische thermisch-oxidatieve stabilisator volgens de stand der techniek niet noodzakelijk te zijn voor retentie van kleur bij

35 veroudering onder invloed van licht.

De samenstelling volgens de uitvinding kan met de gangbare methoden verkregen worden. Bijvoorbeeld door het oppaneren van de componenten (2) tot (5) in de gewenste concentratie op de korrels van het

5 copolyetherester (component (1)) voordat deze korrels, bijvoorbeeld met spuitgieten, verwerkt worden tot de aan de invloed van licht blootstaande voorwerpen. Door gebruik te maken van de zogenaamde masterbatch

10 techniek, waarin eerst korrels met een hoge concentratie stabilisatoren worden geproduceerd, welke korrels daarna in de gewenste concentratie worden ingemengd met copolyetheresterkorrels die de componenten (2) tot (3) niet bevatten kan een

15 samenstelling verkregen worden met een nauwkeurige concentratie aan componenten (2) en (3).

De concentraties waarin de componenten (2) en (3) in de copolyetherestersamenstelling volgens de uitvinding aanwezig zijn, kan binnen zeer ruime grenzen variëren en worden mede bepaald door de condities

20 waaraan de voorwerpen verkregen uit de samenstelling zullen worden blootgesteld. In het algemeen zullen deze concentraties variëren tussen 0,05-1 gew% betrokken op het copolyetherester. Daarbij kan afhankelijk van de gewenste eigenschappen en toegepast copolyetherester de

25 verhouding tussen de verschillende stabiliserende componenten (2) en (3) in de samenstelling binnen ruime grenzen variëren, bijvoorbeeld tussen 0,1 en 10. Wordt de samenstelling toegepast als mastermatch dan zijn

30 vanzelfsprekend de concentraties ongeveer tenminste een factor 10 hoger dan in de samenstelling voor de eindtoepassing. Bij voorkeur liggen de concentraties dan tussen 0,5 en 20 gew%.

Als copolyetherester voor de samenstelling volgens de uitvinding komen in principe in aanmerking

alle copolyetheresters met harde segmenten opgebouwd uit repeterende eenheden afgeleid van tenminste één alkyleen glycol en tenminste één aromatisch of cycloalifatisch dicarbonzuur en zachte segmenten afgeleid van tenminste één polyalkyleenoxide glycol. Voorbeelden van alkyleenglycolen zijn ethyleenglycol, propyleenglycol en butyleenglycol. Voorbeelden van aromatische dicarbonzuren zijn tereftaalzuur, isoftaalzuur, 2,6-naftaleendicarbonzuur en 4,4-difenyldicarbonzuur. Voorbeelden van polyalkyleenoxideglycolen zijn polyethyleenoxideglycol, polypropyleenoxideglycol, polytetramethyleenoxideglycol of combinaties daarvan, bijvoorbeeld met ethyleenoxide getermineerd polypropyleenoxideglycol.

De bereiding en eigenschappen van copolyetheresters zijn bekend aan de vakman en bijvoorbeeld in detail beschreven in Thermoplastic Elastomers, 2nd Ed., Chapter 8, Carl Hanser Verlag (1996) ISBN 1-56990-205-4, Handbook of Thermoplastics, Ed. O. Otabisi, Chapter 17, Marcel Dekker Inc., New York 1997, ISBN 0-8247-9797-3 en de Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 12, p. 75-117 (1988), John Wiley and Sons, en de daarin vermelde referenties.

De samenstelling kan verder de gangbare toelagstoffen, kleurstoffen en verwerkingshulpstoffen bevatten. De uitvinding wordt thans verder toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden en vergelijkende experimenten, zonder hiertoe te worden beperkt.

Voorbeelden

Toegepaste materialen:

- (1) copolyetherester Arnitel EM 740 (74 Shou.D)
- (2) UV-licht absorberende verbinding:
- 5 * Tinuvin®234, een benzotriazol van Ciba-Geigy, Zwitserland;
- * Tinuvin®1577, een met 3 fenylingen gesubstitueerd triazine van Ciba-Geigy, Zwitserland;
- * Tinuvin®237, een chloor-gesubstitueerd
- 10 benzotriazol van Ciba Geigy, Zwitserland;
- (3) gehinderd amine fotostabilisatoren (HALS)
- * Uvimil®FK4145: N,N,N',N'-bis(formyl)-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4 piperidyl)-1,6-hexaandiamine van BASF, Duitsland,
- 15 * HMBTAD®: N,N'-bis-(2,2,6,6,-tetramethyl-4-piperidyl)-1,6-hexaandiamine van Huels, Duitsland.
- * Tinuvin 144®: Bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-piperidyl)-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxybenzyl)-butylmalonaat van Ciba Geigy, Zwitserland.
- 20 (4) Fenolische thermisch oxidatieve stabilisator: Irganox®1010 van de firma Ciba-Geigy, Zwitserland.

Testmethoden:

De copolyetherestersamenstellingen werden tot

25 proefstaafjes gespuitsgiet ten behoeve van trekproeven volgens ISO R527.

Veroudering werd tot stand gebracht door de proefstaafjes in een Atlas WOM 65A (Weather-o-meter) apparaat uitgerust met een Xenon lichtbron onder de

30 volgende condities te belichten:

Intensiteit: 0,55 W/m² by 340 nm

blackstandard: 80°C

ruimtetemperatuur: 50°C

relatieve vochtigheid: 50%
droog/nat cyclus: 102/18 minuten

Op geregelde tijdstippen werden monsters uitgenomen en
5 mechanisch beproefd; tevens werd de verkleuring
nagegaan.

Mechanische beproeving

Van de proefstaafjes werd de rek bij breuk (R.B.B.)
10 bepaald volgens ISO R527. (50 mm/min)

Kleurmetingen werden verricht met een "Macbeth 1500
plus" apparaat met een D65 invallend licht onder een
hoek van 10°; volgens de CIE-LAB techniek werd

15 $\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$ als functie van de tijd
bepaald.

Samenstelling en resultaten

Voor- beeld	Stabilisa- toren	Gewichts%	ΔE uren			R.B.B. [%] uren			
			20	100	500	0	100	300	600
I	HMBTAD + Tinuvin®234*	0,5/1	1,4	2,3	2,7	900	860	760	670
II	FK4145 + Tinuvin®234*	0,25/0,25	2,3	3,3	3,1	900	600	240	180
III	FK4145 + Tinuvin®234	0,25/0,25	2,4	3,6	2,9	900	600	200	150
IV	HMBTAD + Tinuvin®1577*	0,25/0,25	2,0	2,6	2,8	900	650	350	150
A	Tinuvin®144 + Tinuvin®234	0,25/0,25	3,2	5,1	6,3	850	680	320	150
B	Tinuvin®144 + Tinuvin®234*	0,25/0,25	4,2	5,9	5,6	880	570	230	100
C	UV20 2,5%	0,25/0,25	4,3	6,2	6,3	870	610	130	130
D	UV20 10%	1,0/1,0				930	880	860	800
E	Tinuvin®144 + Tinuvin®327*	0,25/0,25				900	610	360	200

Verklaring bij tabel:

(../..): gewichtspercentage berekend t.o.v. gewicht
copolyetherester.

- 5 Met uitzondering van C en D, alle samenstellingen
bereid door oppaneren van de stabilisatoren op de
copolyetheresterkorrels.

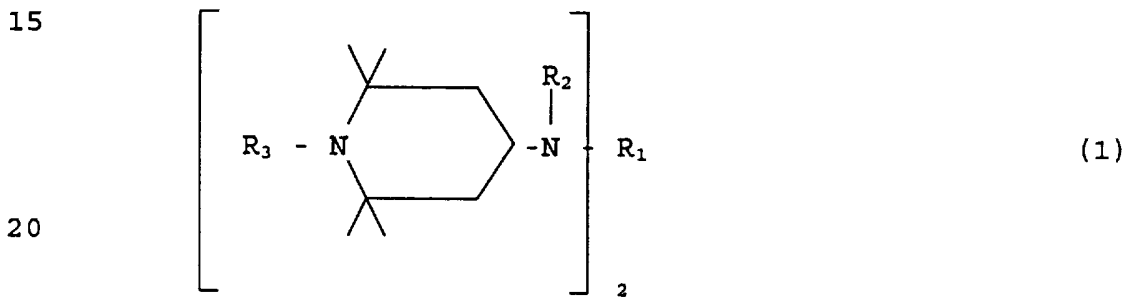
C en D masterbatch van Hytrel UV20[®] (volgens stand der
techniek)

- 10 E : simulatie van C met opgepaneerde stabilisator
* : in aanwezigheid van 0,25 gew% Irganox 1010[®].

Uit de bovenstaande resultaten blijkt dat
de kleurstabiliteit van de samenstellingen volgens de
15 uitvinding een aanmerkelijk betere kleurstabiliteit
(ΔE) vertonen (Voorbeeld I t/m IV) dan de
samenstellingen volgens de stand van de techniek
(Vergelijkend Voorbeeld A-E). De mechanische
veroudering (R.B.B.) ligt op ongeveer hetzelfde niveau.

C O N C L U S I E S

1. Copolyetherestersamenstelling bevattende
(1) een copolyetherester;
5 (2) een UV-licht absorberende verbinding;
(3) een gehinderd amine fotostabilisator;
(4) desgewenst een thermisch-oxidatieve
stabilisator gekozen uit de groep van
fenolische verbindingen;
10 (5) desgewenst verdere toeslagstoffen
met het kenmerk dat de gehinderd amine
fotostabilisator gekozen wordt uit een groep
verbindingen met de algemene formule



waarin $R_1 = C_nH_{2n}$

25

$R_2 = H, C_mH_{2m+1}$ of $\begin{array}{c} O \\ || \\ C - H \end{array}$

$R_3 = H$ of alkylgroep met 1 tot 12
koolstofatomen

30

waarin $n = 1, 2, 3, 4, 5$ of 6
 $m = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$
of 12 .

2. Copolyetherestersamenstelling volgens conclusie 1
met het kenmerk dat n tenminste gelijk is aan 2.

3. Copolyetherester samenstelling volgens één der conclusies 1-2

5 met het kenmerk dat $n = 6$ en $R_2 = \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H}$

4. Samenstelling volgens één der conclusies 1-3 met het kenmerk dat de concentraties van componenten (2) en (3) liggen tussen 0,05 en 1 gew% betrokken op de copolyetherester (component (1)).

- 10 5. Samenstelling volgens een der conclusies 1-4 met het kenmerk dat de gehinderd amine fotostabilisator (component(3)) gekozen wordt uit de groep van N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,6 hexaandiamine en N,N,N',N'-bis-(formyl)-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,6
15 hexaandiamine.

6. Samenstelling volgens één der conclusies 1-5 met het kenmerk dat tevens een thermisch-oxidatieve stabilisator gekozen uit de groep van fenolische
20 verbindingen aanwezig is.

7. Samenstelling volgens conclusie 6 met het kenmerk dat de fenolische verbinding Irganox 1010® is.

8. Werkwijze voor de bereiding van de samenstelling volgens één der conclusies 1-7 door het mengen van
25 korrels van een copolyetherestersamenstelling die de componenten (2) en (3) in een concentratie van 0,5 - 20 gew% bevat en copolyetheresterkorrels die de componenten (2) en (3) niet bevatten.

9. Voorwerpen verkregen met de samenstelling volgens
30 één der conclusies 1-7.

10. Skischoen verkregen met de samenstelling volgens één der conclusies 1-7.

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
 RAPPORT BETREFFENDE
 NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde 9422NL
Nederlandse aanvraag nr. 1010397	Indieningsdatum 26 oktober 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 32185 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de Internationale classificatie (IPC) Int.Cl. ⁶ : C 08 K 5/00, C 08 L 67/02	
II. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl. ⁶ :	C 08 K
Onderzocht te andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1010397

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C08K5/00 C08L67/02

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

B. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 6 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	DE 196 07 187 A (SUMITOMO) 29 Augustus 1996 zie bladzijde 5, regel 20 - regel 22; conclusies 1,22 ---	1,6
A	US 4 524 165 A (MUSSE ET AL.) 18 Juni 1985 zie conclusies 1,2,18 ---	1,4,6,9
A	US 4 426 471 A (BERNER) 17 Januari 1984 zie bladzijde 3, regel 53 - bladzijde 4, regel 8; conclusies 1,7,16 ---	1-6
	-/--	

Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C. Leden van dezelfde octroofamilie zijn vermeld in een bijlage

° Speciale categorieën van aangehaalde documenten

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octroofamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid
29 Juni 1999

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
Engel, S

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1010397

In het rapport genoemd octrooigeschrift		Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
DE 19607187	A	29-08-1996	CN 1137546 A	11-12-1996
			JP 8295800 A	12-11-1996
			NL 1002434 C	20-11-1996
			NL 1002434 A	29-08-1996

US 4524165	A	18-06-1985	GEEN	

US 4426471	A	17-01-1984	CA 1149534 A	05-07-1983
			EP 0006213 A	09-01-1980
			HK 87085 A	15-11-1985
			JP 1676819 C	26-06-1992
			JP 2033736 B	30-07-1990
			JP 55003498 A	11-01-1980
			US 4344876 A	17-08-1982
