



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

Nr 901.357

Internat. Klassif: C08F~C08K

Ter inzage
gelegd op:

21-06-1985

De Minister van Economische Zaken,

*Gezien de octrooiwet van 24 mei 1854.**Gezien het Unieverdrag tot bescherming van de nijverheidseigendom**Gezien het proces-verbaal op 21 december 1984 te 14 uur 55*

bij de Dienst voor de Nijverheidseigendom opgemaakt

BESLUIT :

Artikel 1. - *Er wordt aan* : STAMICARBON B.V. (Licensing subsidiary of DSM)
Postbus 10, Geleen, (Nederland).

vert. door de Bureaus Vander Haeghen te Brussel

een uitvindingsoctrooi verleend voor Slagvast etheen-propeen-blokcopolymeer
en werkwijze voor de bereiding van een dergelijk blok-
copolymeer

dewelke zij verklaart het voorwerp uitgemaakt te hebben
van een octrooiaanvraag ingediend in Nederland op 24
december 1983 onder nr. 83 04439

Artikel 2. - *Dit octrooi wordt hem verleend zonder vooronderzoek, op zijn eigen verantwoording, zonder
waarborg hetzij voor de wezenlijkheid, de nieuwheid of de verdiensten der uitvinding, hetzij voor de nauw-
keurigheid der beschrijving, en onverminderd de rechten van derden.*

*Bij dit besluit moet het dubbel gevoegd blijven van de beschrijving en van de tekeningen der uitvinding, door
de belanghebbende getekend, en tot staving van zijn octrooiaanvraag ingediend.*

Brussel, de 21 juni 1985

BIJ SPECIALE MACHTIGING

De Directeur

L. WUYTS

90137

3527 BE
B. 76 038 DS - 21714

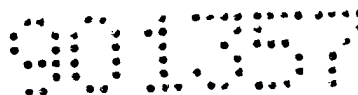
BELGISCH OCTROOI

Ten name van : STAMICARBON B.V.
(Licensing subsidiary of DSM)

Betreffende : Slagvast etheen-propeen-blokcopolymeer en werkwijze
voor de bereiding van een dergelijk blokcopolymeer

Voorgestelde benaming: UITVINDINGSOCTROOI

Prioriteit van de Nederlandse octrooiaanvraag nr. 83 04439 ingediend
op 24 december 1983



SLAGVAST ETHEEN-PROPEEN-BLOKOPOLYMEER EN WERKWIJZE VOOR
DE BEREIDING VAN EEN DERGELIJK BLOKOPOLYMEER

De uitvinding betreft een nieuw slagvast etheen-propeen-blok-copolymeer, gekenmerkt doordat het tenminste bestaat uit een tenminste nagenoeg homopolymeer propeendeel en een copolymeer etheen-propeendeel, waarbij de gewichtsverhouding tussen het tenminste nagenoeg homopolymere propeendeel en het copolymere etheen-propeendeel ligt tussen 3 : 2 en 4 : 1, bij voorkeur tussen 7 : 3 en 4 : 1, doordat het in totaal 14-20 gew.% etheengroepen bevat, doordat het een Izod-waarde gemeten volgens ISO-R-180 bij 296 K heeft van tenminste 30 kJ/m², bij voorkeur tenminste 40 kJ/m² en in het bijzonder tenminste 50 kJ/m², bijvoorbeeld 50-100 kJ/m², doordat het een E-modulus gemeten volgens ASTM-D-790 bij 296 K heeft van tenminste 900 N/mm², bij voorkeur tenminste 1000 N/mm² en in het bijzonder tenminste 1100 N/mm², bijvoorbeeld 1100-1300 N/mm², en doordat het een smeltindex gemeten volgens ASTM-D-1238 bij 503 K en 21,6 N heeft van 4-20 dg/min, bij voorkeur 4-12 dg/min. in het bijzonder 4-9 dg/min.

Het etheengehalte wordt bepaald m.b.v. IR analyse van het polymeer in gesmolten toestand. De Izod-waarde wordt bepaald aan een gespuitsgiet testplaatje en de E-modulus aan een geperst testplaatje met een dikte van 1,6 mm.

Onder een tenminste nagenoeg homopolymeer propeendeel wordt hier verstaan een gedeelte van het blokpolymeer dat voor tenminste 98 gew.% bestaat uit propeengroepen. Onder een copolymeer etheen-propeendeel wordt hier verstaan een gedeelte van het blokpolymeer dat voor tenminste 90 gew.% bestaat uit in hoofdzaak willekeurig verdeelde etheengroepen en propeengroepen.

Deze zeer bijzondere combinatie van en hoge slagvastheid, en hoge stijfheid, en goede vloeieigenschappen was tot nu toe voor etheen-propeen-blokcopolymeren onbekend.

Bij voorkeur bevat het slagvaste etheen-propeen-blok-copolymeer volgens de uitvinding per 10⁶ gew. dln. blokcopolymeer tenminste 50 gew. dln. van één of meer zink- en/of cadmiumverbindingen, berekend als atomen zink en/of cadmium. Voorkeur bestaat voor de aanwezigheid van zinkverbindingen. Zeer geschikte zinkverbindingen zijn hierbij zinkstearaat en zinkhexanoaat.

De uitvinding omvat tevens een werkwijze voor de bereiding van het bovenbeschreven slagvaste etheen-propeen-blokcopolymeer, gekenmerkt

doordat men in een eerste polymerisatiestap vervaardigt een propeenprepolymeer, dat voor tenminste 98 gew.% uit propeengroepen, met een smeltindex gemeten volgens ASTM-D-1238 bij 503 K en 21,6 N van 4 - 40 dg/min, bij voorkeur 5 - 15 dg/min,

doordat men in een tweede polymerisatiestap etheen en propeen polymeriseert in aanwezigheid van het in de eerste polymerisatiestap vervaardigde propeenprepolymeer op een zodanige wijze dat een uitgangs-etheen-propeen-blokcopolymeer ontstaat dat tenminste bestaat uit een tenminste nagenoeg homopolymeer propeendeel en een copolymeer etheen-propeendeel, waarbij de gewichtsverhouding tussen het tenminste nagenoeg homopolymere propeendeel en het copolymere etheen-propeendeel ligt tussen 3 : 2 en 4 : 1, bij voorkeur tussen 7 : 3 en 4 : 1, dat in totaal 14-20 gew.% etheengroepen bevatten, dat een smeltindex gemeten volgens ASTM-D-1238 bij 503 K en 21,6 N heeft tussen 0,1 en 3,5 dg/min, bij voorkeur tussen 0,5 en 3,5 dg/min, en

doordat men vervolgens dit uitgangs-etheen-propeen-blokcopolymeer onderwerpt aan een kneedbehandeling, bestaande uit één of meer kneedbewerkingen, welke kneedbehandeling plaatsvindt in aanwezigheid van vrije radicalen bij een temperatuur van tenminste 450 K, bij voorkeur bij 470-570 K.

De kneedbehandeling kan op diverse manieren worden uitgevoerd. Ze houdt het uitoefenen van mechanische krachten op het uitgangs-etheen-propeen-blokcopolymeer in bijvoorbeeld m.b.v. een kneed- en/of transportschroef van bijvoorbeeld extrudeer- of spuitgietapparatuur of m.b.v. een wals. Voorkeur bestaat voor enkel-of meerschroefskneden, welke kneedbewerking meerdere malen herhaald kan

worden en waarbij één of meer van de kneedbewerkingen gevolgd kan worden door extrusie. De duur van de kneedbehandeling bedraagt bij voorkeur tenminste $\frac{1}{2}$ minuut, in het bijzonder tenminste 1 minuut.

Indien de kneedbehandeling uit meer dan één kneedbewerking bestaat, mag tussen twee kneedbewerkingen een langere tijd liggen. Zo kan men in een eerste kneedbewerking een voorproduct (bijvoorbeeld een granulaat) vervaardigen, dit voorproduct vervolgens naar een andere plaats vervoeren en tenslotte dit voorproduct in een tweede kneedbewerking volgens de uitvinding verwerken tot een eindproduct volgens de uitvinding.

De aanwezigheid van vrije radicalen bij de werkwijze volgens de uitvinding kan op elke geschikte wijze bewerkstelligd worden. Een geschikte manier bestaat uit het voor en/of tijdens de genoemde kneedbehandeling per 10^6 gew. dln. uitgangs-ethen-propeen-blokcopolymeer toevoegen aan de stof of de stoffen die de kneedbehandeling ondergaan of zullen ondergaan van in totaal 10-20000 gew. dln. van één of meer peroxiden. Bij voorkeur gebruikt men peroxiden die bij de gemiddelde temperatuur van een kneedbewerking een halfwaardetijd hebben, welke minder dan $\frac{1}{5}$ deel bedraagt van de duur van de betreffende kneedbehandeling. Geschikte peroxiden zijn di-(t-butylperoxyisopropyl)-benzeen, 1,1-di-t-butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexaan, 1,1-di-t-butylperoxycyclohexaan, t-butylperoxyisopropylcarbonaat, t-butylperoxybenzoaat, di-cumylperoxide, di-t-butylperoxide, 2,2-di-t-butylperoxybutaan, di-benzoylperoxide, 2,5-di-methylhexaan-2,5-di-t-butylperoxide en 2,5-di-methylhexyn-2,5-di-t-butylperoxide.

Een andere geschikte wijze om de aanwezigheid van vrije radicalen te bewerkstelligen is de bestraling van het uitgangs-ethen-propeen-blokcopolymeer, dat de kneedbehandeling ondergaat of zal ondergaan, bij voorkeur in nagenoeg volledige afwezigheid van stabilisatoren, met energierijke straling, bijvoorbeeld electronenstraling of gamma-straling, in een dosis van 0,1-4 Mrad.

Ook zijn allerlei combinaties van het gebruik van peroxiden en van de genoemde bestraling geschikt.

0157

De kneedbehandeling volgens de uitvinding wordt bij voorkeur geheel of gedeeltelijk uitgevoerd in aanwezigheid van tenminste 50 gew. dln. van één of meer zink- en/of cadmiumverbindingen, berekend als atomen zink en/of cadmium, per 10^6 gew. delen uitgangsetheen-propeen-blokcopolymer. Ook andere additieven mogen aanwezig zijn of toegevoegd worden tijdens deze kneedbehandeling, bijvoorbeeld thermische stabilisatoren, UV-stabilisatoren en kiemvormers.

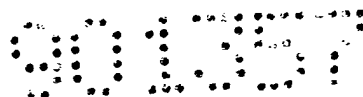
Zeer geschikte vulstoffen voor slagvaste etheen-propeen-blokcopolymeren volgens de uitvinding zijn krijt, met bij voorkeur een gemiddelde deeltjesgrootte beneden $2 \mu\text{m}$, en talk, met bij voorkeur een gemiddelde deeltjesgrootte beneden $5 \mu\text{m}$. Geschikt zijn hoeveelheden vulstof beneden 25 gew.%. Een hoger gewichtspercentage vulstof leidt snel tot zeer slechte mechanische eigenschappen van het copolymer-vulstofmengsel t.o.v. de mechanische eigenschappen van het zuivere copolymer.

De slagvaste etheen-propeen-blokcopolymeren volgens de uitvinding zijn zeer geschikt voor toepassing in autobumpers, zgn. front-ends, spoilers, zgn. liners, onderkantbekleding voor auto's en wielkastbekleding voor auto's.

De uitvinding wordt verder toegelicht aan de hand van de navolgende voorbeelden en het vergelijkende experiment.

Voorbeeld I

Men vervaardigt een homopolymer propeenprepolymer met een smeltindex gemeten volgens ASTM-D-1238 bij 503 K en 21,6 N van 11,9 dg/min. Vervolgens wordt etheen en propeen gepolymeriseerd in aanwezigheid van dit propeenprepolymer tot een poedervormig uitgangsetheen-propeen-blokcopolymer met een gewichtsverhouding tussen het homopolymere propeendeel en het copolymere etheen-propeendeel van 27 : 10, met een totaalgehalte aan etheengroepen van 15 gew.% en met een smeltindex gemeten volgens ASTM-D-1238 bij 503 K en 21,6 N van 0,85 dg/min. Dit uitgangsetheen-propeen-blokcopolymer wordt daarna voorzien van, berekend t.o.v. het uiteindelijke mengsel, 0,05 gew.% zinkstearaat, 0,05 gew.% calciumstearaat, 0,1 gew.% Irganox B 225 (een merk en handelsprodukt van Ciba-Geigy) en 0,024 gew.% di-(t-butylperoxyisopropyl)-benzeen. Het van deze additieven vooziene



uitgangs-etheen-propeen-blokcopolymeer wordt vervolgens bij 523 K gedurende 1,5 minuten gekneet in een enkelschroefskneder en daarna geëxtrudeerd tot granulaat.

Dit granulaat heeft:

- een Izod-waarde gemeten volgens ISO-R-180 bij 296 K van 64,3 kJ/m²,
- een E-modulus gemeten volgens ASTM-D-790 bij 296 K van 1170 N/mm², en
- een smeltindex gemeten volgens ASTM-D-1238 bij 503 K en 21,6 N van 5,4 dg/min.

Vergelijkend Experiment

Men vervaardigt een homopolymeer propeenprepolymeer met een smeltindex gemeten volgens ASTM-D-1238 bij 503 K en 21,6 N van 64,6 dg/min. Vervolgens wordt etheen en propeen gepolymeriseerd in aanwezigheid van dit propeenprepolymeer tot een uitgangs-etheen-propeen-blokcopolymeer met een gewichtsverhouding tussen het homopolymere propeendeel en het copolymere etheen-propeendeel van 27 : 10, met een totaalgehalte aan etheengroepen van 15 gew.% en met een smeltindex gemeten volgens ASTM-D-1238 bij 503 K en 21,6 N van 5,2 dg/min. Dit uitgangs-etheen-propeen-blokcopolymeer wordt daarna voorzien van, berekend t.o.v. het uiteindelijke mengsel, 0,05 gew.% zinkstearaat, 0,05 gew.% calciumstearaat, 0,1 gew.% Irganox B 225 (een merk en handelsprodukt van Ciba-Geigy). Het van deze additieven voziene uitgangs-etheen-propeen-blokcopolymeer (nu zonder peroxide) wordt vervolgens bij 523 K gedurende 1,5 minuten gekneet in een enkelschroefskneder en daarna geëxtrudeerd tot granulaat.

Dit granulaat heeft:

- een Izod-waarde gemeten volgens ISO-R-180 bij 296 K van slechts 20,8 kJ/m²,
- een E-modulus gemeten volgens ASTM-D-790 bij 296 K van 1100 N/mm², en
- een smeltindex gemeten volgens ASTM-D-1238 bij 503 K en 21,6 N van 5,4 dg/min.

CONCLUSIES

1. Slagvast etheen-propeen-blokcopolymeer, met het kenmerk, dat het tenminste bestaat uit een tenminste nagenoeg homopolymeer propeendeel en een copolymeer etheen-propeendeel, waarbij de gewichtsverhouding tussen het tenminste nagenoeg homopolymere propeendeel en het copolymere etheen-propeendeel ligt tussen 3 : 2 en 4 : 1, dat het in totaal 14-20 gew.% etheen groepen bevat, dat het een Izod-waarde gemeten volgens ISO-R-180 bij 296 K heeft van tenminste 30 kJ/m², dat het een E-modulus gemeten volgens ASTM-D-790 bij 296 K heeft van tenminste 900 N/mm², en dat het een smeltindex gemeten volgens ASTM-D-1238 bij 503 K en 21,6 N heeft van 4-20 dg/min.
2. Slagvast etheen-propeen-blokcopolymeer, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding tussen het tenminste nagenoeg homopolymere propeendeel en het copolymere etheen-propeendeel ligt tussen 7 : 3 en 4 : 1.
3. Slagvast etheen-propeen-blokcopolymeer volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de genoemde Izod-waarde 50-100 kJ/m² bedraagt.
4. Slagvast etheen-propeen-blokcopolymeer volgens één der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de genoemde E-modulus 1100-1300 N/mm² bedraagt.
5. Slagvast etheen-propeen-blokcopolymeer volgens één der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de genoemde smeltindex 4-12 dg/min bedraagt.
6. Slagvast etheen-propeen-blokcopolymeer volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de genoemde smeltindex 4-9 dg/min bedraagt.
7. Slagvast etheen-propeen-blokcopolymeer volgens één der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat het per 10⁶ gew. dln. blokpolymeer tenminste 50 gew. dln. van één of meer zink- en/of cadmiumverbindingen, verbindingen, berekend als atomen zink en/of cadmium, bevat.
8. Werkwijze voor de bereiding van een slagvast etheen-propeen-blokpolymeer, met het kenmerk,

dat men in een eerste polymerisatiestap vervaardigt een propeenprepolymeer, dat voor tenminste 98 gew.% bestaat uit pro-

peengroepen, met een smeltindex gemeten volgens ASTM-D-1238 bij 503 K en 21,6 N van 4-40 dg/min,

dat men in een tweede polymerisatiestap etheen en propeen polymeriseert in aanwezigheid van het in de eerste polymerisatiestap vervaardigde propeenprepolymeer op een zodanige wijze dat een uitgangs-etheen-propeen-blokcopolymeer ontstaat dat tenminste bestaat uit een tenminste nagenoeg homopolymeer propeendeel en een copolymeer etheen-propeendeel, waarbij de gewichtsverhouding tussen het tenminste nagenoeg homopolymere propeendeel en het copolymere etheen-propeendeel ligt tussen 3 : 2 en 4 : 1, dat in totaal 15-20 gew.% etheengroepen bevat, en dat een smeltindex gemeten volgens ASTM-D-1238 bij 503 K en 21,6 N heeft van 0,1 - 3,5 dg/min, en

dat men vervolgens dit uitgangs-etheen-propeen-blokcopolymeer onderwerpt aan een kneedbehandeling, bestaande uit één of meer kneedbewerkingen, welke kneedbehandeling plaatsvindt in aanwezigheid van vrije radicalen bij een temperatuur van tenminste 450 K.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat men in de eerste polymerisatiestap een propeenprepolymeer vervaardigt met een smeltindex gemeten volgens ASTM-D-1238 bij 503 K en 21,6 N van 5 - 15 dg/min.
10. Werkwijze volgens conclusie 8 of 9, met het kenmerk, dat men in de tweede polymerisatiestap een uitgangs-etheen-propeen-blokcopolymeer vervaardigt met een smeltindex gemeten volgens ASTM-D-1238 bij 503 K en 21,6 N van 0,5-3,5 dg/min.
11. Werkwijze volgens één der conclusies 8-10, met het kenmerk, dat men in de tweede polymerisatiestap een uitgangs-etheen-propeen-blokcopolymeer vervaardigt, waarvan de gewichtsverhouding tussen het tenminste nagenoeg homopolymere propeendeel en het copolymere etheen-propeendeel ligt tussen 7 : 3 en 4 : 1.
12. Werkwijze volgens één der conclusies 8-11, met het kenmerk, dat men de kneedbehandeling uitvoert bij 470-570 K.
13. Werkwijze volgens één der conclusies 8-12, met het kenmerk, dat men de kneedbehandeling geheel of gedeeltelijk uitvoert in aan-

00137

wezigheid van tenminste 50 gew. dln. van één of meer zink- en/of cadmiumverbindingen, berekend als atomen zink en/of cadmium, per 10^6 gew. dln. uitgangs-etheen-propeen-blokcopolymeer.

14. Werkwijze volgens één der conclusies 8-13, met het kenmerk, dat men voor en/of tijdens de genoemde kneedbehandeling 10-20000 gew. dln. van één of meer peroxiden per 10^6 gew. dln. uitgangs-etheen-propeen-blokcopolymeer toevoegt aan de stof of de stoffen die de kneedbehandeling ondergaan of zullen ondergaan.
15. Werkwijze volgens één der conclusies 8-14, met het kenmerk, dat men het uitgangs-etheen-propeen-blokcopolymeer, dat de kneedbehandeling ondergaat of zal ondergaan, bestraalt met energierijke straling.
16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat men bij de bestraling een stralingsdosis toepast van 0,1-4 Mrad.
17. Slagvast etheen-propeen-blokcopolymeer volgens één der conclusies 1-7 zoals in hoofdzaak is beschreven en door het voorbeeld en het vergelijkende experiment is toegelicht.
18. Werkwijze volgens één der conclusies 8-16 zoals in hoofdzaak is beschreven en door het voorbeeld en het vergelijkende experiment is toegelicht.
19. Slagvast etheen-propeen-blokcopolymeer vervaardigd met een werkwijze volgens één der conclusies 8-16 of 18.
20. Voorwerp geheel of gedeeltelijk vervaardigd uit een slagvast etheen-propeen-blokcopolymeer volgens één der conclusies 1-7, 17 of 19.

BRUSSEL, 21 DEC. 1984
Namens *Stamicarbon NV*
(Licensing subsidiary of DSM)
Namens BUREAU VANDER HAEGHEN
J. J. J. J.