



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLICATIENUMMER : 1010792A3
INDIENINGSNUMMER : 09601020
Internat. klassif. : C08G
Datum van verlening : 02 Februari 1999

De Minister van Economische Zaken,

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien
inzonderheid artikel 22;
Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen,
verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;

Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op
06 December 1996 te 10u10

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 : COPOLYESTER ELASTOMEER.

UITVINDER(S) : Berendse Henk Wouterus, Arnemuidenhoek 4, 6845 CN Arnhem (NL);
Werumeus Buning Gerard Hidde, Past. Meulenbergstraat 20, 6438 HZ Schinnen (NL);
Schröder Christiaan, Kummenaedestraat 13, 6165 BS Geleen (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 02 Februari 1999
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

L. WUYTS
ADVISEUR

COPOLYESTER ELASTOMEER

5

De uitvinding heeft betrekking op een thermoplastisch elastomeer met een combinatie van zowel zeer goede mechanische eigenschappen als een zeer goede thermische en hydrolyse bestendigheid. Thermoplastische
10 copolyester elastomeren zijn polymeren met elastomere eigenschappen die een duidelijk gedefinieerd smeltpunt en kristallisatiepunt bezitten en daardoor verwerkbaar zijn in de smeltfase en ondermeer vorm gegeven kunnen worden door spuitgieten en extrusie.

15 Deze combinatie van eigenschappen ontleen copolyesters aan de moleculaire opbouw van de lineaire ketens uit harde segmenten met kristalliene eigenschappen en zachte segmenten met elastische eigenschappen. Voor een goede bruikbaarheid dienen de
20 harde segmenten een smeltpunt te bezitten dat tenminste hoger dan 100°C bij voorkeur hoger dan 150°C en met nog meer voorkeur hoger dan 175°C is. Voor behoud van elastische eigenschappen bij lagere temperaturen bezitten de zachte segmenten een glasovergangs-
25 temperatuur lager dan 20°C, bij voorkeur lager dan 0°C met nog grotere voorkeur lager dan -20°C.

In de gangbare thermoplastische copolyester elastomeren volgens de stand van de techniek, die ondermeer uitgebreid beschreven is in Encyclopedia of
30 Polymer Science and Engineering Vol. 12, p.75 e.v. (1988) en de daarin vermelde referenties, zijn de harde segmenten over het algemeen opgebouwd uit eenheden afgeleid van een aromatisch dicarbonzuur en een alifatisch diol en de zachte segmenten uit
35 polyestereenheden afgeleid van alifatische dicarbonzuren en alifatische diolen of van lactonen of zachte segmenten uit alifatische polyether eenheden.

Deze gangbare thermoplastische copolyester elastomeren met goede mechanische eigenschappen en eenvoudige verwerkbaarheid bezitten echter enkele specifieke nadelen. Zo zijn de copolyesters met zachte
5 polyether segmenten minder goed voor wat betreft de thermische stabiliteit en zijn de copolyester-
elastomeren gevoelig voor hydrolyse.

Doel van de uitvinding is een copolyester elastomeer dat zowel superieure thermisch oxidatieve
10 als hydrolysestabiliteit vertoont.

De uitvinders zijn er in geslaagd een dergelijk copolyester elastomeer te vinden dat hoofdzakelijk opgebouwd is uit:

A) harde polyestersegmenten opgebouwd uit repeterende
15 eenheden afgeleid van een alifatisch diol en een aromatisch dicarbonzuur.

B) zachte polyestersegmenten opgebouwd uit repeterende eenheden afgeleid van

B1) een alifatisch carbonaat
20 en desgewenst tot 60 gew.% van B
B2) een alifatisch diol en een alifatisch dicarbonzuur of

B3) een lacton

waarbij genoemde harde en zachte segmenten via
25 esterbindingen gebonden zijn tot copolyestereenheden en deze copolyestereenheden met elkaar verbonden zijn door

C) een urethaangroep met de formule

30 $[R_1NHCO]_p$

waarin $p = 2$ of 3 en $R_1 =$ een alkyl, aryl of aralkylgroep.

35 Het copolyester elastomeer van de uitvinding, bezit bij behoud van de goede mechanische eigenschappen, zoals treksterkte en tension set, een

superieure thermische en hydrolyse stabiliteit ten opzichte van de gangbare copolyesterester en copolyetheresters. Dit resultaat is zeer verrassend omdat copolyesterester-urethaan elastomeren, zoals
5 ondermeer bekend uit EP-A-102115 en in de markt verkrijgbaar onder de merknaam Arnitel U® van de firma DSM een beperkte hydrolyse bestendigheid hebben, en copolyestercarbonaten bekend uit A. Lila-onitkul et al., Rubber Chemistry and Technology, 50, March-April
10 1977, p.3 en JP-B-95-39480 echter inferieure mechanische eigenschappen bezitten en slechts een marginale verbetering van de hydrolyse bestendigheid vertonen.

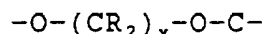
De repeterende estereenheden van de harde
15 polyestersegmenten A zijn afgeleid van tenminste één aromatisch dicarbonzuur en tenminste één alifatisch diol. Geschikte aromatische dicarbonzuren zijn ondermeer zuren gekozen uit de groep van iso- of tereftaalzuur, naftaleendicarbonzuren en
20 difenyldicarbonzuren. Bij voorkeur is het dicarbonzuur tereftaalzuur, 2,6-naftaleendicarbonzuur of 4,4'-difenyl dicarbonzuur. Zeer geschikt is ook een mengsel van 4,4'-difenyl dicarbonzuur en 2,6'-naftaleendicarbonzuur of een mengsel van 4,4'-
25 difenyldicarbonzuur en tereftaalzuur. De mengverhouding tussen de twee dicarbonzuren kiest men daarbij bij voorkeur tussen 40:60 en 60:40 op gewichtsbasis.

Geschikte alifatische diolen voor de harde segmenten A zijn ondermeer de alkyleenglycolen. Bij
30 voorkeur is daarbij het aantal C-atomen in de alkyleenrest 2-6. Ethyleenglycol, propyleenglycol of butyleenglycol worden geprefereerd. Het butyleenglycol heeft de grootste voorkeur.

Als hard polyestersegment heeft een polyester met zich
35 repeterende butyleentereftalaateenheden de meeste voorkeur.

Het zachte polyestersegment B is opgebouwd

uit repeterende eenheden afgeleid van tenminste één alkyleencarbonaat en, desgewenst tot 60 gew.% van B, opgebouwd uit zich repeterende eenheden afgeleid van een alifatisch diol en een alifatisch dicarbonzuur of
5 zich repeterende eenheden afgeleid van een lacton. Het alkyleencarbonaat kan worden voorgesteld met de formule



10 waarin

R = H, alkyl of aryl

x = 2-20

Bij voorkeur is R=H en x=6 en het alkyleencarbonaat derhalve hexamethyleencarbonaat.

15 De repeterende eenheden van B2) zijn bij voorkeur afgeleid van een alkyleendiol met 2-20 C-atomen, bij voorkeur 3-15 C-atomen, in de keten en een alkyleendicarbonzuur met 2-20 C-atomen, bij voorkeur 4-15 C-atomen. Het butyleenadipaat wordt geprefereerd als
20 repeterende eenheid voor B2). Voor het geval B repeterende eenheden afgeleid van een lacton bevat wordt de voorkeur gegeven aan polycaprolacton.

De gehalten van A en B kunnen binnen ruime grenzen variëren en worden vooral bepaald door de gewenste
25 mechanische eigenschappen. Zo vertonen copolyester elastomeren met een hoog gehalte A een grotere stijfheid en hoger smeltpunt. Daarentegen zijn copolyester elastomeren met een hoog gehalte B veel
30 smeltpunt. Over het algemeen zal de gew. verhouding A:B in het copolyester elastomeer variëren tussen 20:80 en 90:10. Bij voorkeur tussen 30:70 en 80:20.

Het gehalte C ligt gewoonlijk tussen 0,1 en 10 gew.% betrokken op A + B, bij voorkeur tussen 1 en 8 gew.%.
35 Gewoonlijk bedraagt het gehalte C ca. 5 gew.% betrokken op A + B.

Gebruikelijke difunctionele isocyanaten zijn ondermeer

paratolueendiisocyaanaat, difenylmethaandiisocyaanaat, xylyleendiisocyaanaat, hexamethyleendiisocyaanaat of isophorondiisocyaanaat.

Het copolyester elastomeer volgens de
5 uitvinding kan ondermeer worden bereid door
achtereenvolgens

1. de polyester A, een aromatisch dicarbonzuur, een
alifatisch polycarbonaatdiol en desgewenst een
alifatische polyester of een polylacton in
10 aanwezigheid van een katalysator bij verhoogde
temperatuur gedurende een beperkte tijdsduur met
elkaar te laten reageren, en eventueel ontstane
vluchtige reactieproducten af te voeren.
2. De katalysator geheel of gedeeltelijk te
15 deactiveren.
3. Aan de onder 1 verkregen blokcopolyester een di-
of trifunctioneel isocyaanaat toe te voegen en de
reactie voort te zetten.

De eerste reactiestap wordt bij voorkeur uitgevoerd bij
20 een temperatuur tussen 180 en 260°C. Als katalysator
kan daarbij toegepast worden een of meer van de
gangbare katalysatoren die toegepast worden bij de
produktie van polyesters, bijvoorbeeld
tetrabutyltitanaat en/of mangaanacetaat. De katalysator
25 kan reeds aanwezig zijn in de polyester A of een der
andere reactanten en hoeft in een dergelijk geval niet
meer toegevoegd te worden. Afhankelijk van de gekozen
reactietemperatuur en de concentratie katalysator kan
de reactieduur tussen enige minuten tot ca. 2 uur
30 variëren. Bij hoge temperatuur en/of katalysator-
concentratie verdient de korte tijdsduur de voorkeur;
bij lagere temperatuur en/of katalysatorconcentratie
kan een langere tijdsduur worden toegelaten. De
beperkte tijdsduur wordt gekozen om het
35 omesteringsproces tijdig te onderbreken zodat onder 1.
een blokcopolyester ontstaat, die nog het smeltpunt
vertoont dat in de orde van dat van de polyester A is.

De doorsnee vakman zal met systematisch experimenteren de voor zijn situatie gewenste combinatie van reactietemperatuur, katalysatorconcentratie en reactieduur kunnen bepalen. De polyester A heeft in het algemeen een aantal gemiddeld mol. gewicht tussen 5000 en 35.000, het alifatisch polycarbonaatdiol, kan een mol gewicht tussen ongeveer 500 en 5000 bezitten, bij voorkeur tussen 800 en 3000. Het alifatisch polyesterdiol of het polylactondiol heeft een mol-gewicht dat bij voorkeur van dezelfde orde is als dat van het alifatisch carbonaatdiol.

De hierboven genoemde diolen kunnen ondergeschikte hoeveelheden hogere polyolen bevatten. Evenzo kunnen bij de synthese van de polyester A hogere functionele verbindingen toegepast zijn, bijvoorbeeld trimethylolgroepen, of zijn dergelijke verbindingen additioneel aanwezig in het reactiemengsel onder 1. De onder 2 aangegeven deactivatie van de katalysator wordt met de daarvoor gangbare middelen uitgevoerd. Tetrabutyltitanaat kan bijvoorbeeld uitstekend gedeactiveerd worden met een equivalente hoeveelheid van een fosforverbinding bijvoorbeeld orthofosforig zuur, fosforzuur, trifenylfosfiet, trifenylfosfaat, tristriethyleenglycolfosfaat of carbetoxymethyl-diethylfosfonaat. Deactivering gebeurt bij voorkeur in de smelt van de blokcopolyester; de hiervoor benodigde tijdsduur is in het algemeen kort en in de orde van 5 minuten, waarna vervolgens aan de smelt het diisocyaanaat, dat desgewenst enig mono- en triisocyaanaat kan bevatten, wordt toegevoegd. De hoeveelheid toegevoegd diisocyaanaat is in het algemeen zodanig dat de verhouding $\text{NCO:OH} = \text{ca. } 1$ waarbij OH staat voor de hoeveelheid hydroxyleindgroepen in de blokcopolyester, die uit 1 verkregen is, en NCO staat voor isocyaanaatgroep.

De voortgang van reactiestap 3 kan op eenvoudige wijze gevolgd worden door de

smeltviscositeit van het reactiemengsel te meten met behulp van het koppel van het roerorgaan dat gewoonlijk wordt toegepast voor een goede menging van het isocyanaat met het blokcopolymeer. Bij het bereiken van
5 een maximaal koppel aan de roerder is de reactie volledig en kan, desgewenst na nog verdere verwijdering van vluchtige bestanddelen uit het reactiemengsel, het copolyester-elastomeer van de uitvinding uit de reactor verwijderd worden.

10 Het copolyester-elastomeer volgens de uitvinding kan verder de gangbare additieven en vulstoffen bevatten, bijvoorbeeld stabilisatoren, kleurstoffen en pigmenten, verwerkingshulpmiddelen, bijvoorbeeld lossingsmiddelen, kiemvormers, vlamdovers
15 en vulstoffen.

Geschikte thermo-oxdatieve stabilisatoren zijn bijvoorbeeld sterisch gehinderde fenolen of secundaire aminen; zeer geschikt zijn amide bevattende polyfenolen. Gehinderde fenolen zijn bijvoorbeeld van
20 de firma Ciba-Geigy, Irganox® 1010, Irganox® 1330 en Irganox® 1098 een veel toegepast amine is Naugard® 445 van de firma Uniroyal.

Toe te passen vlamdovers zijn ondermeer melamine, melamine condensaten en melamineverbindingen,
25 bijvoorbeeld melam, melaminefosfaat en melaminecyanuraat, en gehalogeneerde organische verbindingen, bijvoorbeeld polybroomstyreen. Het gebruik van halogeenvrije verbindingen, bij voorkeur melaminecyanuraat, heeft vooral voor elektrische
30 toepassingen de voorkeur. Bij voorkeur worden vulstoffen in ondergeschikte hoeveelheden, dat wil zeggen minder dan 50 gew.% van de totale samenstelling toegepast. Vulstoffen zijn bijvoorbeeld roet, talk en klei. In enkele toepassingen biedt het gebruik van
35 (glas)vezelversterking specifieke voordelen.

Het copolyester-elastomeer volgens de uitvinding kan met de gebruikelijke

vormgevingstechnieken vanuit de smelt vormgegeven worden, bijvoorbeeld door middel van spuitgieten, vlakextrusie, blaasextrusie, coextrusie.

Toepassingen waarin het copolyester elastomeer volgens de uitvinding bijzondere voordelen boven de gangbare copolyester elastomeren vertoont, zijn ondermeer buizen, slangen, kabelommanteling, in het bijzonder voor toepassingen in de automobielsector, balgen en afdichtingen.

De uitvinding wordt thans nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden en vergelijkende experimenten, echter zonder daartoe beperkt te zijn.

Experiment 1 (Vergelijkend voorbeeld A)

476 g Polyhexamethyleencarbonaatdiol, Desmophen® 2020 E Schuppen van Bayer, 388 g dimethyltereftalaat, 217 g butaandiol werden met 194 mg tetrabutyltitanaat in een glazen reactor verhit. In het temperatuurtraject van 150°C tot 210°C werd onder gereduceerde druk, minimaal ca. $20 \cdot 10^3$ Pa, methanol afgedestilleerd. Hierna werd verder doorverwarmd tot 242°C en 1,4 butaandiol afgedestilleerd bij een druk $0,1-0,2 \cdot 10^3$ Pa. Na het begin van de polymerisatie bij ongeveer 225°C en $0,2 \cdot 10^3$ Pa werd nog 100 minuten doorgepolymeriseerd. De verkregen copolyester vertoont een smeltpunt van 48°C en is zeer moeilijk te kristalliseren. De elastomere eigenschappen o.a. tension set zijn inferieur.

Experiment 2 (Voorbeeld I en II, Vergelijkend voorbeeld B, C en D)

In een glazen autoclaaf van 1 liter werd polybutyleentereftalaat met een aantal gemiddeld molgewicht van 16.500 gesynthetiseerd bij de condities vermeld onder experiment 1, uit 394 gram dimethyltereftalaat, 278 gram butaandiol en 160 mg

- tetrabutyltitanaat. Aan de gesmolten reactor inhoud werd vervolgens 0,4 mmol TEGPA, tristriethyleen-glycolfosfaat toegevoegd en 20 minuten geroerd. Vervolgens werd de hoeveelheid polyhexamethyleen-
- 5 carbonaatdiol (voorbeeld I en II) en desgewenst polybutyleenadipaatdiol (voorbeeld II en vergelijkend voorbeeld B), benodigd voor de gewenste samenstelling toegevoegd en gedurende 35 minuten bij 220-240°C gereageerd. Daarna werd nogmaals 300 mg TEGPA en na 5
- 10 minuten roeren 39,4 gram l-MDI (Isonate® M143 van de firma Dow) gedoseerd. De reactie werd doorgezet tot een maximaal koppel op de roerder werd bereikt. De reactor werd daarna ontgast bij ca. $10 \cdot 10^3$ Pa en de reactorinhoud vervolgens afgetapt en na koelen tot
- 15 korrels gehakt. Van de verkregen korrels werden plaatjes geperst voor het bepalen van de hydrolysestabiliteit en thermooxidatieve stabiliteit en enige fysische eigenschappen.
- De resultaten hiervan staan vermeld in tabel 1.
- 20 De experimenten werden herhaald met polycaprolactondiol i.p.v. polyhexamethyleencarbonaatdiol (verg. voorbeeld C).

Tabel 1

		T _m °C	T _c °C	T _g	Hydr. stab. uren	Ox. stab. %
B	PBT/PBA/U 62,5/37,5	203	140	-3	48	38
1	PBT/PHMC/U 62,5/37,5	199	134	-13	>>216*	64
2	PBT/PBA/PHMC/U 62,5/18,75/18,75	181	121	-20	150	50
C	PBT/PCL/U 62,5/37,5	204	164	-6	48	1**)
D	ARNITEL E 55®	202	165	-45	550	1**)
E	Pelprene S2002®	212	167	-25	145	1**)

* De retentie van de rek bij breuk was na 216 uur nog 123%.

** Het materiaal was bros.

Het gehalte U was in alle gevallen ca. 5 gew.% van (PBT + zacht segment).

Verklaring afkortingen:

- PBT polybutyleentereftalaat, $t_m = 225^\circ\text{C}$
PBA polybutyleenadipaat, $t_m = 55^\circ\text{C}$, $t_g = -68^\circ\text{C}$
U urethaangroepen afgeleid van 1-MDI
- 5 difenylmethyldiisocyaan, Isonate®-M143, van Dow
PHMC polyhexamethyleencarbonaat PHMC 2000 Desmophen®
2020 van Bayer, $t_m = 62^\circ\text{C}$, $t_g = -47^\circ\text{C}$
PCL polycaprolacton, PCL 2000 van Solvay Chem, $t_m = 60^\circ\text{C}$, $t_g = -65^\circ\text{C}$.
- 10 ARNITEL® E55, polyetherester op basis van PBT en
polytetramethyleenoxide met Shore D hardheid 55,
overeenkomend met de overige samenstellingen uit Tabel
1, van DSM.
Pelprene S2002® copolyester op basis van
- 15 polybutyleentereftalaat en polycaprolacton, produkt van
Toyobo, Japan.

- De hydrolysebestendigheid werd bepaald als de tijd, bij
onderdompeling in kokend water, waarbij de breukrek
- 20 beneden 50% van de oorspronkelijke waarde daalde. De
waarde voor ARNITEL E55 is ontleend aan de betreffende
productbrochure.

- De copolyester elastomeren volgens de uitvinding
vertonen een belangrijke verbetering van de
- 25 hydrolysebestendigheid t.o.v. de overige
copolyesterester samenstellingen, bekend uit de stand
van de techniek.

- De thermoxidatieve bestendigheid werd bepaald als de
retentie van de breukrek na blootstelling gedurende 125
- 30 dagen in een oven bij een temperatuur van 150°C onder
luchtcirculatie.

- De smelttemperatuur, T_m , en kristallisatietemperatuur,
 T_c , werden bepaald met differentiële aftast-
calorimetrie, DSC, met een aftastsnelheid van $10^\circ\text{C}/\text{min}$.
- 35 De glasovergangstemperatuur, T_g , werd verkregen uit
torsiedempingsmetingen (DMTA).

Parallel aan de bovengenoemde metingen werd de

relatieve oplosviscositeit, in m-cresol, van de geteste monsters bepaald. Hierbij bleek dat de teruggang in mechanische eigenschappen synchroon verliep met de teruggang in relatieve viscositeit. Bij een relative
5 viscositeit van ca. 1,6 en lager is sprake van een zeer sterke afname van de mechanische eigenschappen. In volgende tests is daarom het verloop van de relatieve viscositeitsafname als maat voor de hydrolyse bestendigheid genomen. Beneden een waarde van ca. 1,6
10 voor de relatieve viscositeit wordt in het algemeen de retentiewaarde van 50% voor de mechanische eigenschappen onderschreden.

Experiment 2

15 In dit experiment is granulaat van een aantal copolyester elastomeren in water van 80°C ondergedompeld en is het verloop van de relatieve viscositeit als functie van de tijd gemeten. In tabel 2 worden de resultaten voor de verschillende
20 copolyester elastomeren gegeven (dagen voordat $\eta_{rel} = 1,6$ wordt bereikt).

Tabel 2

Hydrolyse gevoeligheid van diverse copolyester elastomeren bij 80°C in water.

5

10

15

copolyester- elastomeer	dagen	$\eta_{rel.start.}$
PBT/PBA/U 62,5 37,5	16	3,20
PBT/PBA/U*) 62,5 37,5	33	2,89
PBT/PBA/PHMC/U 62,5 18,75 18,75	60	2,01
PBT/PHMC/U 62,5 37,5	290	2,29
Pelprene® S2002	45	2,56
Arnitel® E55	100	2,80

*) gestabiliseerd met 1,6 gew.% Stabaxol® P100 een
20 poly(carbodiïmide) van de firma Rheinchemie

Experiment 3

25 Van een aantal copolyester elastomeren uit de voorgaande experimenten werd de oliebestendigheid in ASTM3-olie bij 100°C bepaald aan ISO 2 teststaven (2 mm). De resultaten zijn de volgende voor wat betreft de retentie van de treksterkte en de volumetoename na een blootstelling gedurende 4 weken.

	retentie treksterkte [%]	volume toename [%]
Arnitel® E55	96	9,5
PBT/PHMC/U 62,5/37,5	123	4,9

5

Experiment 4

Voor een beproeving van de copolyester elastomeren volgens de uitvinding als

10 kabelommantelingsmateriaal werd een grotere hoeveelheid geproduceerd in een reactor op ca. 50 kg schaal. De reactie omstandigheden waren daarbij vergelijkbaar met die uit experiment 1. De verkregen copolyester elastomeren hadden dezelfde fysische karakteristieken

15 als in tabel 1.

De copolyester elastomeren zijn als 0,3 mm dikke ommanteling op draden van 0,5 mm² aangebracht. In het algemeen konden de samenstellingen zonder problemen

20 met een snelheid van 500 m/min op een laboratoriumkabellijn worden verwerkt. De ommantelde draden zijn vervolgens aan de volgende tests onderworpen:

25 1. Hydrolysebestendigheid bij 80°C in waterdamp (99% relatieve vochtigheid).

Ommantelde kabels, verouderd onder bovengenoemde omstandigheden bij verschillende verblijftijden, werden gewikkeld om een doorn (diameter overeenkomstig de

30 draaddiameter). Vervolgens werd op deze gewikkelde kabels een elektrisch spanningverschil van 1000 Volt aangebracht gedurende 30 minuten. De specifieke elektrische weerstand werd berekend op basis van de gemeten elektrische lekstroom. Daarna werd het

spanningsverschil binnen enkele seconden opgevoerd tot 5000 Volt. Het criterium is: wel of geen elektrische doorslag (DIN norm 72551).

In Tabel 3 zijn de resultaten van een aantal
5 copolyester-elastomeren weergegeven.

Tabel 3: Hydrolyse test bij 80°C in waterdamp
Wikkeltest met elektrisch spanning na
veroudering

10

	dagen tot elektrische doorslag	specifieke elektr. weerstand (Ohm/cm)
PBT/PBA/U 62,5/37,5	14	$> 10^{10}$
PBT/PBA/PHMC/U 62,5/18,75/18.75	24	$> 10^{10}$
PBT/PHMC/U 62,5/37,5	> 54	$> 10^{10}$
PBT/PBA/U*) 62,5/37,5	20	$> 10^{10}$
Pelprene S2002	20	$> 10^{10}$

15

20

*) gestabiliseerd met poly(carbodiïmide) (Stabaxol®)

25 2. Thermo-oxidatieve bestendigheid bij 150°C in omgevingslucht (23°C, 50% RH).

Ommantelde kabels, verouderd onder bovengenoemde omstandigheden bij verschillende verblijftijden, zijn gewikkeld om een doorn (diameter overeenkomstig de draaddiameter). Vervolgens werd op deze gewikkelde
30 kabels een elektrisch spanningsverschil van 1000 Volt aangebracht gedurende 30 minuten. Daarna werd het

spanningsverschil binnen enkele seconden opgevoerd tot 5000 Volt. Het criterium is: wel of geen doorslag.

In Tabel 4 zijn de resultaten van een aantal copolyester elastomeren weergegeven.

5

Tabel 4: Thermo-oxidatieve verouderingstest bij 150°C in omgevingslucht (23°C, 50% RH)
Wikkeltest met elektrisch spanning na veroudering

10

	uren tot elektrische doorslag	specifieke elektr. weerstand (Ohm/cm)
PBT/PBA/U 62,5/37,5	> 3000	> 10 ¹⁰
PBT/PBA/PHMC/U 62,5/18,75/18.75	> 3000	> 10 ¹⁰
PBT/PHMC/U 62,5/37,5	> 3000	> 10 ¹⁰
PBT/PBA/U*) 62,5/37,5	> 3000	> 10 ¹⁰
Pelprene S2002	> 3000	> 10 ¹⁰

15

20

*) gestabiliseerd met poly(carbodiimide) (Stabaxol®, 1,6 gew.%)

25

3. Trekeigenschappen

Aan gestripte kabelcoatings (d.w.z. na verwijdering van de koperkern) van een aantal copolyester-elastomeren werden enkele trekeigenschappen gemeten.

De resultaten hiervan staan vermeld in Tabel 5.

30

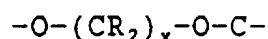
Tabel 5: Trekeigenschappen van enkele copolyester elastomeren.

	Breukrek (%)	Breukspanning (MPa)
5	PBT/PBA/U 62,5/37,5	690 36
	PBT/PBA/PHMC/U 62,5/18,75/18,75	630 30
10	PBT/PHMC/U 62,5/37,5	590 32

C O N C L U S I E S

1. Copolyester elastomeer hoofdzakelijk opgebouwd uit
 - 5 A: harde polyestersegmenten, opgebouwd uit repeterende eenheden afgeleid van een alifatisch diol en een aromatisch dicarbonzuur en
 - 10 B: zachte polyestersegmenten opgebouwd uit repeterende eenheden afgeleid van
 - B1: een alifatisch carbonaat en desgewenst tot 60 gew.% van B,
 - B2: een alifatisch diol en een alifatisch dicarbonzuur of
 - 15 B3: een lactonwaarbij genoemde harde en zachte segmenten via esterbindingen gebonden zijn tot copolyester eenheden en deze copolyestereenheden met elkaar verbonden zijn door
 - 20 C: een urethaangroep met de formule
$$[R_1NHCO]_p$$
waarin $p = 2$ of 3 en R_1 = een alkyl, aryl of
 - 25 aralkylgroep.
2. Copolyester elastomeer volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de polyester van het harde segment een smeltpunt van tenminste 100°C , bij voorkeur tenminste 150°C met nog meer voorkeur tenminste 175°C bezit.
- 30 3. Copolyester elastomeer volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de polyester van het zachte segment B een glasovergangstemperatuur van minder dan 20°C bij voorkeur minder dan 0°C met nog
- 35 grotere voorkeur minder dan -20°C bezit.
4. Copolyester elastomeer volgens conclusie 1 met het kenmerk, dat het aromatisch dicarbonzuur waarvan

- de zich repeterende estereenheden van de harde polyestersegmenten A zijn afgeleid, een dicarbonzuur gekozen uit de groep van iso- of tereftaalzuur, naftaleendicarbonzuren, difenyldicarbonzuren of een mengsel van 2 of meer daarvan is.
- 5
5. Copolyester elastomeer volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het dicarbonzuur tereftaalzuur is.
- 10
6. Copolyester elastomeer volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het aromatische dicarbonzuur een mengsel van 2,6-naftaleendicarbonzuur en 4,4'-difenyldicarbonzuur is.
7. Copolyester elastomeer volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het aromatische dicarbonzuur een mengsel van 4,4'-difenyldicarbonzuur en tereftaalzuur is.
- 15
8. Copolyester elastomeer volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het alifatisch diol, waarvan de zich repeterende estereenheden van de harde polyestereenheden A zijn afgeleid, een diol is, gekozen uit de groep van alkyleenglycolen met 2-6 koolstofatomen in de alkyleenrest of een mengsel van 2 of meer daarvan.
- 20
9. Copolyester elastomeer volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat het alifatische diol gekozen wordt uit de groep gevormd door ethyleenglycol, propyleenglycol en butyleenglycol.
- 25
10. Copolyester elastomeer volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het harde polyestersegment A is opgebouwd uit zich repeterende eenheden van butyleentereftalaat.
- 30
11. Copolyester elastomeer volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat B1 een alkyleencarbonaat is met de formule
- 35



waarin

$R_2 = H$, alkyl of arylrest

$x = 2-20$.

- 5 12. Copolyester elastomeer volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat het alkyleencarbonaat hexamethyleencarbonaat is.
- 10 13. Copolyester elastomeer volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat B2 is afgeleid van een alkyleendiol met 2-20 C atomen in de keten en een alkyleendicarbonzuur met 2-20 C atomen in de keten.
14. Copolyester elastomeer volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat B2 is butyleenadipaat.
- 15 15. Copolyester elastomeer volgens een der conclusies 1-12, met het kenmerk, dat B3 caprolacton is.
- 20 16. Copolyester elastomeer volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de urethaangroep is afgeleid van de verbindingen gekozen uit de groep van 4,4'-difenylmethaandiisocyaanaat tolueendiisocyaanaat, xyleendiisocyaanaat, hexamethyleendiisocyaanaat of isophorondiisocyaanaat.
- 25 17. Copolyester elastomeer volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat C 4,4'-difenylmethaandiisocyaanaat is.
- 30 18. Copolyester elastomeer hoofdzakelijk opgebouwd uit
A: harde segmenten van polybutyleentereftalaat
B: zachte segment en van
B1: polyhexamethyleencarbonaat en desgewenst tot 60 gew.% van B
B2: polybutyleenadipaat
en genoemde harde en zachte polyestersegmenten via esterbindingen gebonden zijn tot copolyester eenheden en deze copolyestereenheden met elkaar
35 zijn verbonden door
C: een urethaangroep afgeleid van 4,4'-difenylmethaandiisocyaanaat.

19. Vlamdovende copolyesterelastomeer samenstelling
omvattende tenminste één copolyester elastomeer
volgens één der voorgaande conclusies en tenminste
5 een verbinding uit de groep van melamine,
melaminecondensaten en melamineverbindingen.
20. Vlamdovende copolyester elastomeer samenstelling
volgens conclusie 19, waarin de melamineverbinding
melaminecyanuraat is.
21. Vormlichaam geheel of gedeeltelijk bestaande uit
10 het copolyester elastomeer volgens een der
conclusies 1-18.
22. Werkwijze voor de produktie van het copolyester
elastomeer volgens een der conclusies 1-18, in
hoofdzaak omvattende achtereenvolgens
- 15 1. reactie van de polyester A, een aromatisch
dicarbonzuur of een ester daarvan, een
alifatisch polycarbonaatdiol en desgewenst
een alifatische polyesterdiol of polylacton
diol in aanwezigheid van een katalysator en
20 bij verhoogde temperatuur, waarbij eventueel
ontstane vluchtige reactieproducten,
desgewenst onder verlaagde druk, worden
afgevoerd, gedurende een zodanige tijdsduur
dat een blokcopolyester wordt verkregen,
- 25 2. gehele of gedeeltelijke deactivatie van de
katalysator
3. reactie van de onder 1. verkregen
blokcopolyester met een di- of tri-
functioneel isocyanaat.
- 30 23. Copolyester elastomeer, vormlichamen geheel of
gedeeltelijk bestaande daaruit en een werkwijze
voor de bereiding ervan zoals omschreven in de
beschrijving en de voorbeelden.

SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN

Verslag betreffende het onderzoek van het internationale type
opgesteld krachtens artikel 21 § 9 van de Belgische wet op de
uitvindingsoctrooiën van 28 maart 1984

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE	
Belgische nationale aanvraag nr. 9601020		8954BE Datum van indiening 6 december 1996	
		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 28463 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 G 63/685, C 08 G 18/42, C 08 G 18/44			
II. ONDERZOCHE 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. ☐ 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 9601020

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C08G63/685 C08G18/42 C08G18/44

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 C08G

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	US 4 465 793 A (BRENNAN MICHAEL E ET AL) 14 Augustus 1984 zie conclusies 1,9 ---	1
A	US 4 468 483 A (YEAKEY ERNEST L ET AL) 28 Augustus 1984 zie conclusies 1,2,7 ---	1
A	EP 0 102 115 A (AKZO NV) 7 Maart 1984 in de aanvraag genoemd zie conclusies 1,7 -----	1

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

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- * "A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- * "E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- * "L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- * "O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- * "P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

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

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

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

* "&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

29 Juli 1997

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

Van Puymbroeck, M

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

BE 9601020

In het rapport genoemd octrooigescrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 4465793 A	14-08-84	GEEN	
US 4468483 A	28-08-84	GEEN	
EP 0102115 A	07-03-84	JP 8259656 A	08-10-96
		JP 3076329 B	05-12-91
		JP 59049220 A	21-03-84
		US 4483970 A	20-11-84