

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1016799

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1016799

51 Int.Cl.⁷
C08L23/16

22 Ingediend: 05.12.2000

41 Ingeschreven:
06.06.2002

47 Dagtekening:
06.06.2002

45 Uitgegeven:
01.08.2002 I.E. 2002/08

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

72 Uitvinder(s):
Jacobus Wilhelmus Maria Noordermeer te
Nieuwstadt
Michiel Jan Dees te Bunde

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

54 Polymeersamenstelling, werkwijze voor de bereiding van de polymeersamenstelling en vormdelen hiervan.

57 De onderhavige uitvinding betreft een polymeersamenstelling die een copolymeer bevat, welk copolymeer monomeereenheden van etheen, een α -olefine en een niet-geconjugerd dieen bevat waarbij de polymeersamenstelling ten minste copolymeer A en copolymeer B bevat welke copolymeren monomeereenheden van etheen, α -olefine en een niet-geconjugerd dieen bevatten waarbij het gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van copolymeer A hoger is dan dat van copolymeer B en waarbij tenminste copolymeer A, voldoet aan de relatie:
 $M_w/M_n < -0,066 \cdot \Delta\delta + a$ (1)
waarbij
Mw is het gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van het copolymeer,
Mn is het aantalgemiddeld molecuulgewicht van het polymeer,
a = 4,8
 $\Delta\delta$ is, uitgedrukt in graden, het verschil tussen de verlieshoeken, bepaald bij 0,1 rad/s en 100 rad/s, uit het quotient van G''/G' , waarbij G' de opslagmodulus is en G'' de verliesmodulus is, gemeten met behulp van mechanisch, dynamische spectrometrie.
De uitvinding betreft eveneens betrekking op een polymeersamenstelling waarbij tenminste copolymeer A gepolymeriseerd wordt met een Ziegler-Natta katalysator bevattende een overgangsmetaal uit groep 3, 4, 5 of 6, een organometaal uit groep 1, 2, 12 of 13 en een verbinding volgens formule I waarbij polymeer A en copolymeer B na polymerisatie met elkaar gemengd worden.

NL C 1016799

De inhoud van dit octrooi wijkt af van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en). De oorspronkelijk ingediende stukken kunnen bij het Bureau voor de Industriële Eigendom worden ingezien.

POLYMEERSAMENSTELLING, WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN DE

5 POLYMEERSAMENSTELLING EN VORMDELEN HIERVAN

De uitvinding heeft betrekking op een polymeersamenstelling die een copolymeer bevat, welk copolymeer monomeereenheden van etheen, een α -olefine en een niet-geconjugerd dieen bevat. De uitvinding heeft eveneens
10 betrekking op een werkwijze voor de bereiding van de polymeersamenstelling en vormdelen hiervan.

Een dergelijke polymeersamenstelling is bijvoorbeeld bekend uit "Rubber Technology Handbook W. Hofmann"; Carl Hanser Verlag (1989), pagina's 93-100. Uit deze referentie is een polymeersamenstelling bekend die een
15 copolymeer bevat van etheen, propheen en een niet-geconjugerd dieen, hierna EPDM genoemd. EPDM wordt over het algemeen verder gemengd met bijvoorbeeld weekmakers, versterkende vulstoffen en vulcanisatiemiddelen tot een EPDM compound. Het is van belang voor de verwerking tot een vormdeel dat het EPDM compound goede verwerkingseigenschappen bezit, zoals bijvoorbeeld
20 een goede vloeit. Voor het gebruik in een vormdeel is het van belang dat de uit een compound gevormde rubber goede fysische en mechanische eigenschappen bezit, bijvoorbeeld een hoge rek, een hoge treksterkte en een lage compressieset. De vakman staan verschillende, uit de vakliteratuur bekende en theoretisch onderbouwde mogelijkheden ter beschikking om de
25 verwerkingseigenschappen, de fysische en de mechanische eigenschappen te sturen. Een probleem daarbij is echter dat indien één van de eigenschappen wordt verbeterd, één van de andere eigenschappen wordt verslechterd.

Zo bezit een EPDM compound een goede vloeit, indien het EPDM een laag gewichtsgemiddeld molecuulgewicht bezit, maar heeft het hieruit
30 gevormde rubber minder goede mechanische eigenschappen. Omgekeerd bezit het uit het EPDM compound gevormde rubber goede mechanische eigenschappen indien het EPDM een hoog gewichtsgemiddeld molecuulgewicht bezit, maar in dat geval bezit het EPDM compound een minder goede vloeit. Verder bezit een EPDM compound een goede vloeit indien het EPDM een brede
35 of zelfs bimodale molecuulgewichtsverdeling bezit of indien het EPDM compound

een EPDM met een hoog gewichtsgemiddeld molecuulgewicht en een EPDM met een laag gewichtsgemiddeld molecuulgewicht bevat. Echter bezit het daaruit gevormde rubber opnieuw minder goede mechanische eigenschappen. Er zijn eveneens nog andere mogelijkheden om de verwerkingseigenschappen, de fysische eigenschappen en de mechanische eigenschappen te beïnvloeden, bijvoorbeeld door de moleculaire eigenschappen van de EPDM of EPDM compound te veranderen. Over het algemeen blijft echter het nadeel dat indien een eigenschap verbetert, een andere eigenschap verslechtert.

Doel van de uitvinding is het verschaffen van een polymeersamenstelling die een copolymeer bevat, welk copolymeer monomeereenheden van etheen, een α -olefine en een niet-geconjugerd dieen bevat, welke polymeersamenstelling zowel goede verwerkingseigenschappen als goede fysische en mechanische eigenschappen bezit.

Verrassenderwijze wordt dit doel bereikt, doordat de polymeersamenstelling ten minste copolymeer A en copolymeer B bevat welke copolymeren monomeereenheden van etheen, een α -olefine en een niet-geconjugerd dieen bevatten waarbij het gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van copolymeer A hoger is dan dat van copolymeer B en waarbij tenminste copolymeer A, voldoet aan de relatie:

20

$$M_w/M_n < -0,066 \cdot \Delta\delta + a \quad (1)$$

waarbij

M_w is het gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van het copolymeer,

25 M_n is het aantalgemiddeld molecuulgewicht van het polymeer,

$a = 4,8$

$\Delta\delta$ is, uitgedrukt in graden, het verschil tussen de verlieshoeken, bepaald bij 0,1 rad/s en 100 rad/s, uit het quotient van G''/G' , waarbij G' de opslagmodulus is en G'' de verliesmodulus is, gemeten met behulp van mechanisch, dynamische spectrometrie.

30

Weliswaar is uit Keltec, Technical Information Bulletin, maart 1998 pag.1-7 een EPDM bekend dat aan formule (1) voldoet, en op zich zowel redelijk goede mechanische als redelijk goede verwerkingseigenschappen bezit. Het is echter zeer onverwacht dat een mengsel van een dergelijke EPDM met een

EPDM met een lager gewichtsgemiddeld molecuulgewicht zowel nog verder verbeterde verwerkingseigenschappen alsook nog verder verbeterde mechanische en fysische eigenschappen bezit, terwijl dit bij een mengsel van twee willekeurige EPDM's juist niet het geval is.

5 Nog een verder voordeel van de polymeersamenstelling volgens de uitvinding is dat de polymeersamenstelling zeer goede compoudeer eigenschappen bezit. Dit blijkt met name uit een goede roetdispersie die wordt bereikt tijdens het mengen en kneden van de polymeersamenstelling tot een compound. Verrassenderwijze is gebleken dat door het mengen van copolymeer
10 A met copolymeer B en roet een synergetisch effect optreedt dat zeker niet voorspelbaar is op basis van de roetdispersies van de individuele copolymeren A en B. Bovendien is gebleken dat wanneer de polymeersamenstelling met roet gedispergeerd wordt, er minder mengenergie nodig is.

In formule 1 is $a = 4,8$, meer bij voorkeur is $a=4,5$ nog meer bij
15 voorkeur is $a=4,3$, met de meeste voorkeur is $a=4,1$.
 $\Delta\delta$ uit formule 1 en de meetmethode daarvoor is geïntroduceerd door H.C.Booij, Kautschuk Gummi Kunststoffe 44, 128 (1991).

Copolymeren A en B in de samenstelling volgens de uitvinding bevatten monomeereenheden van etheen en een α -olefine bij voorkeur in een
20 molaire verhouding tussen 85/15 (mol/mol) tot 20/80 (mol/mol). Meer bij voorkeur ligt de verhouding tussen 75/25 en 40/60, nog meer bij voorkeur tussen 65/35 en 45/55.

Het α -olefine bevat bijvoorbeeld 3 – 20 C-atomen. Bij voorkeur bevat het α -olefine 3 – 10 C-atomen. Zeer geschikte α -olefinen zijn bijvoorbeeld
25 propyleen, buteen-1, penteen-1, 4-methylpenteen-1, hexeen-1 en octeen-1. Met de meeste voorkeur is het α -olefine propyleen.

Copolymeer A in de polymeersamenstelling volgens de uitvinding bezit bijvoorbeeld een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht (M_w) gelegen tussen 200000-500000. Bij voorkeur bezit copolymeer A een M_w gelegen
30 tussen 250000-450000. Nog meer bij voorkeur bezit copolymeer A een M_w gelegen tussen 300000-400000.

De molecuulgewichtsverdeling (M_w/M_n) van copolymeer A kan bijvoorbeeld gelegen zijn tussen 2 en 10. Bij voorkeur is de M_w/M_n gelegen tussen 2 en 4, meer bij voorkeur tussen 2,5 en 3,8.

Copolymeer A volgens de uitvinding bevat naast monomeereenheden van etheen en het α -olefine ook een of meerdere monomeereenheden afgeleid van een polyeen. Bij voorkeur bevat copolymeer A 0,1-4 mol % niet-geconjugerd polyeen waarvan bij voorkeur 0,01-1 mol% wordt

5 uitgemaakt door een of meer polyenen die ten minste twee dubbele koolstof-koolstofbindingen bezitten die copolymeriseerbaar zijn met behulp van een Ziegler-Natta katalysator en het overige wordt uitgemaakt door een of meer polyenen die één dubbele koolstof-koolstof binding bezitten die copolymeriseerbaar is met behulp van een Ziegler-Natta katalysator. Meer bij

10 voorkeur bevat copolymeer A 0.03 – 0,5 mol. % polyeen dat ten minste twee dubbele koolstof-koolstofbindingen bezit die copolymeriseerbaar zijn met behulp van een Ziegler-Natta katalysator. Nog meer bij voorkeur bevat copolymeer A 0,1-0,3 mol % polyeen dat ten minste twee dubbele koolstof-koolstofbindingen bezit die copolymeriseerbaar zijn met behulp van een Ziegler-Natta katalysator.

15 Voorbeelden van niet-geconjugeerde polyenen die ten minste twee onverzadigde koolstof-koolstof bindingen bezitten die beiden copolymeriseerbaar zijn met behulp van een Ziegler-Natta katalystor zijn 1,4-pentadien, vinylnorborneen (VNB), 1,5-hexadien en dicyclopentadien (DCPD). Copolymeer A bevat bij voorkeur vinylnorborneen als polyeen die ten minste twee dubbele koolstof-

20 koolstofbindingen bezit die copolymeriseerbaar zijn met behulp van een Ziegler-Natta katalysator.

Bij voorkeur bevat copolymeer A 1,5-2,8 mol% niet-geconjugerd dieen dat één dubbele koolstof-koolstof binding bezit die copolymeriseerbaar is met een Ziegler-Natta katalysator, met meer voorkeur

25 bevat copolymeer A 1,7-2,4 mol% niet-geconjugerd dieen dat één dubbele koolstof-koolstof binding bezit die copolymeriseerbaar is met een Ziegler-Natta katalysator. Voorbeelden van geschikte polyenen die één dubbele binding bezitten die copolymeriseerbaar is met behulp van een Ziegler-Natta katalysator, worden beschreven in "Ziegler-Natta catalyst and polymerizations" van J. Boor,

30 Jr., Academic Press 1979, hoofdstuk 19. Voorbeelden zijn ethylideennorborneen en 1,4-hexadien. Copolymeer A volgens de uitvinding bevat bij voorkeur ethyleennorborneen (ENB) als niet-geconjugerd dieen dat één dubbele koolstof-koolstof binding bezit die copolymeriseerbaar is met een Ziegler-Natta katalysator.

Copolymeer B in de polymeersamenstelling volgens de

uitvinding bezit bijvoorbeeld een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht (Mw) gelegen tussen 40000-200000. Bij voorkeur bezit copolymeer B een Mw gelegen tussen 100000 en 200000, meer bij voorkeur tussen 125000-175000.

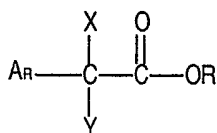
5 De molecuulgewichtsverdeling (Mw/Mn) van copolymeer B kan bijvoorbeeld gelegen zijn tussen 2 en 10. Bij voorkeur is de Mw/Mn gelegen tussen 2 en 5, meer bij voorkeur tussen 2,5 en 3,8.

Copolymeer B bevat naast monomeereenheden van etheen en het α -olefine ook een of meerdere monomeereenheden afgeleid van een polyeen. Bruikbare polyenen zijn bijvoorbeeld deze die in het molecuul een C-C dubbele
10 binding bevatten die polymeriseerbaar is met een Ziegler-Natta katalysator naast minimaal een andere C-C dubbele binding, dewelke dienst doet bij een navolgende vulcanisatie van het copolymeer. Voorbeelden van geschikte polyenen worden beschreven in "Ziegler-Natta catalyst and polymerizations" van J. Boor, Jr., Academic Press 1979, hoofdstuk 19. Voorbeelden zijn
15 ethylideennorborneen en 1,4-hexadieen. Bij voorkeur bevat copolymeer B ethylideennorborneen als niet-geconjugueerd polyeen. Bij voorkeur bevat copolymeer B 0,5 -6 mol. % van een niet-geconjugueerd polyeen. Meer bij voorkeur bevat copolymeer B tussen 1,5 - 5 mol. % niet-geconjugueerd polyeen, nog meer bij voorkeur tussen 2 - 4 mol % niet-geconjugueerd polyeen.

20 Copolymeer B kan naast het bovengenoemd polyeen bijvoorbeeld ook een of meer polyenen bevatten die ten minste twee dubbele koolstof-koolstofbindingen bezitten die copolymeriseerbaar zijn met behulp van een Ziegler-Natta katalysator. Voorbeelden hiervan zijn 1,4-pentadieen, vinylnorborneen (VNB), 1,5-hexadieen en dicyclopentadieen (DCPD). Copolymeer
25 B bevat bij voorkeur vinylnorborneen. Bij voorbeeld bevat copolymeer B 0.02 - 2 mol. % polyeen dat ten minste twee dubbele koolstof-koolstofbindingen bezit die copolymeriseerbaar zijn met behulp van een Ziegler-Natta katalysator. Bij voorkeur bevat copolymeer B 0.06 - 1 mol. % polyeen dat ten minste twee dubbele koolstof-koolstofbindingen bezit die copolymeriseerbaar zijn met behulp
30 van een Ziegler-Natta katalysator. Nog meer bij voorkeur bevat copolymeer B 0,2-0,6 mol % polyeen dat ten minste twee dubbele koolstof-koolstofbindingen bezit die copolymeriseerbaar zijn met behulp van een Ziegler-Natta katalysator.

Copolymeer A en copolymeer B bezitten bij voorkeur een kristalliniteit van ten hoogste 5% bij kamertemperatuur en temperaturen daarboven, gemeten met behulp van DSC (differential scanning calorimetrie).

- De uitvinding heeft tevens betrekking op een
- 5 polymeersamenstelling waarbij tenminste copolymeer A verkregen is door polymerisatie met een Ziegler-Natta katalysator bevattende een overgangsmetaal uit groep 3, 4, 5 of 6, een organometaal uit groep 1, 2, 12 of 13 en een verbinding volgens formule 2;



10

(formule 2)

waarbij

X=een chloor atoom

Y= een H-atoom of een chloor atoom, fenyl

- 15 R= H, een alkyl groep met 1-30 C-atomen of een aromatische groep met 6-30 C-atomen

Ar= een aromatische groep met 6-30 C-atomen

- De aromaatgroep (Ar) in de verbindingen volgens formule 2 kan gesubstitueerd zijn. Voorbeelden van dergelijke substituenten zijn alkyl-,
20 gesubstitueerde alkyl-, alkoxy-, halogeen-, amino-, cyanide-, nitro-, thiol- en carboxylgroepen. Voorkeur gaat uit naar een fenyl- of p-tolyl-groep.

R is bij voorkeur een methyl-, ethyl-, propyl-, isopropyl-, butyl-, isobutyl-, hexyl-, octyl-, fenyl- of tolyl-groep. Met meer voorkeur is R een ethyl-groep.

- Y is bij voorkeur een chloor atoom of een fenyl groep. Bij
25 voorkeur worden monochloordifenylazijnzure esters of dichloorfenylazijnzure esters volgens formule 2 toegepast.

- Het katalysatorsysteem dat gebruikt wordt in de synthese van ten minste copolymeer A omvat een overgangsmetaalverbinding en een organometaalverbinding. Tevens kunnen nog andere componenten aanwezig zijn,
30 zoals Lewis-basen. Voorbeelden van geschikte Lewis basen zijn: amines, pyridines, ethers en esters.

De overgangsmetaalverbinding bevat een metaal gekozen uit de groepen 3, 4, 5 of 6 van het Periodiek Systeem der Elementen. Er kan meer dan één (1) overgangsmetaalverbinding in het katalysatorsysteem aanwezig zijn.

Voorkeur gaat uit naar een metaal uit groep 5 van het Periodiek Systeem der Elementen, nog meer voorkeur gaat uit naar vanadium. Voorbeelden van geschikte vanadium-verbindingen zijn VOCl_3 , VCl_4 , VCl_3 , $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{THF}$, (waarbij THF een tetrahydrofurangroep is), $\text{V}(\text{acac})_3$, (waarbij acac een acetylacetonaatgroep is), $\text{VO}(\text{acac})_2$, Cp_2VCl , (waarbij Cp een al of niet gesubstitueerde cyclopentadienyl-, indenyl-, tetrahydroindenyl-, of fluorenylgroep is), $\text{VOCl}_2\text{OR}'$, (waarbij R' een al of niet gesubstitueerde alkylgroep met 1-20 C-atomen is).

De organometaalverbinding bevat een metaal gekozen uit de groepen 1, 2, 12, of 13 van het Periodiek Systeem der Elementen. Er kan meer dan één (1) organometaalverbinding in het katalysatorsysteem aanwezig zijn. Bij voorkeur bevat minstens een van de organometaalverbindingen aluminium. Deze organoaluminium-verbinding voldoet bij voorkeur aan de formule $\text{R}'_{3-n}\text{AlCl}_n$, waarbij $0 \leq n \leq 2$ en R' een al of niet gesubstitueerde alkylgroep is met 1-20 C-atomen. Voorbeelden van geschikte organoaluminiumverbindingen zijn triethylaluminium, triisobutylaluminium, trioctylaluminium, methylaluminiumoxaan, diethylaluminiummethoxyde, diisobutylaluminiumchloride, dimethylaluminiumchloride, diethylaluminiumchloride, methylaluminiumdichloride, ethylaluminiumdichloride, isobutylaluminiumdichloride, isobutylaluminiumsesquichloride, ethylaluminiumsesquichloride etc. Voorkeur gaat uit naar diethylaluminiumchloride en ethylaluminiumsesquichloride.

De verbinding volgens formule 2 en de andere componenten van het katalysatorsysteem kunnen zowel in opgeloste toestand aan een polymerisatiereactor worden toegevoegd (waarbij bij voorkeur een oplosmiddel wordt gekozen dat ook bij de bijbehorende vloeistoffase-polymerisatie wordt gebruikt) als ook in een vorm waarbij tenminste een der componenten van het katalysatorsysteem op een drager zijn aangebracht. Voor de vakman zijn voor het aanbrengen op een drager meerdere, op zichzelf bekende technieken bekend. Als dragermateriaal kan bv. dienst doen: silica, alumina, zeoliet, MgCl_2 enz.

De polymerisatiereactie voert men bijvoorbeeld uit bij een temperatuur tussen -40 en 200°C , bij voorkeur bij een temperatuur tussen 10 en 80°C . De druk bedraagt bijvoorbeeld $3-30$ MPa. Bij voorkeur voert men de

werkwijze continu uit, doch deze kan ook semi-continu of ladingsgewijs worden uitgevoerd.

De verblijftijd kan daarbij variëren van enkele seconden tot enkele uren. Over het algemeen zal men de verblijftijd kiezen tussen enkele
5 minuten en een uur.

De polymerisatie kan bijvoorbeeld worden uitgevoerd in een oplosmiddel dat inert is ten opzichte van het katalysatorsysteem, bijv. een of meer verzadigde alifatische koolwaterstoffen, zoals butaan, pentaan, hexaan, heptaan, pentamethylheptaan of petroleum-fracties; aromatische koolwaterstoffen, bijv.
10 benzeen of toluen, of gehalogeneerde alifatische of aromatische koolwaterstoffen, bijv. tetrachloorethyleen. Men kan bij een zodanige temperatuur en druk werken, dat een of meer van de toegepaste monomeren, in het bijzonder het α -olefine, bijv. propene, vloeibaar is en in zo grote hoeveelheid aanwezig is dat dit als oplosmiddel fungeert. Een ander oplosmiddel is dan niet nodig. De
15 polymerisatie kan men zowel uitvoeren in een met gas en vloeistof gevulde polymerisatiereactor, als in een geheel met vloeistof gevulde reactor. Copolymeer B kan eveneens worden verkregen met bovenbeschreven werkwijze. Copolymeer A en copolymeer B worden na polymerisatie met elkaar gemengd.

Het is mogelijk dat de polymeersamenstelling naast copolymeer
20 A en copolymeer B, een weekmaker, een versterkende vulstof, vulcanisatiemiddelen en verdere voor het componderen van rubber gebruikelijke toevoegingen bevat. Voorbeelden van geschikte weekmakers zijn minerale oliën, paraffinische oliën of naftenische oliën. Voorbeelden van versterkende vulstoffen zijn roet en silica deeltjes. Voorbeelden van geschikte vulcanisatiemiddelen zijn
25 zwavel, zwavelhoudende verbindingen en peroxiden. Voorbeelden van verdere gebruikelijke toevoegingen zijn stearinezuur en calcium zepen van vetzuren.

Een dergelijke polymeersamenstelling kan worden bereid door de copolymeren A en B of een mengsel van de copolymeren A en B en de overige hierboven genoemde componenten te mengen en te kneden, bijvoorbeeld in een
30 continue of een discontinue kneder zoals bijvoorbeeld een Banbury mixer.

De onderhavige uitvinding heeft tevens betrekking op vormdelen geheel of gedeeltelijk vervaardigd op basis van de polymeersamenstelling volgens de uitvinding. Hierin kan het copolymeer A en/of B ge vulcaniseerd zijn.

De polymeersamenstelling volgens de uitvinding is voor velerlei toepassingen geschikt, bijvoorbeeld voor de vervaardiging van profielen met een schuimstructuur, slangen, afdichtingsprofielen, afdichtingsringen zoals bijvoorbeeld O-ringen en dakfolie.

5 De uitvinding zal verder worden beschreven aan de hand van de navolgende voorbeelden en vergelijkende experimenten, zonder hiertoe beperkt te zijn.

Om de verwerkingseigenschappen en de mechanische eigenschappen van de polymeersamenstellingen te evalueren werden volgende
10 testen uitgevoerd:

- De roetdispersie werd bepaald waarin de mengtijden op 90sec en 180sec worden uitgezet tov de volumevolumeweerstand (VR) volgens ASTM D 257; (k Ω.cm)
- De compressieset (CS) werd gemeten volgens ISO 815 type B, bij 100°C
15 gedurende 24u
- De copolymeren zijn gekarakteriseerd aan de hand van hun Mw en Mn die werden berekend uit de molecuulgewichtsverdeling van de copolymeren, wat kan worden bepaald met behulp van Gel Permeation Chromatografie (GPC) volgens de hieronder beschreven methode;
- 20 De apparatuur en experimentele condities voor deze SEC-DV "Size Exclusion Chromatography and Differential Viscosimetry" waren als volgt:

Apparatuur:

- Waters M150C "Gel Permeation Chromatograph" (GPC) Chromatografie.
- 25 - Internal heated differential refractive index DRI detector (Waters)
- External differential viscometer DV detector (Viscotek) connected via a heated transfer line
- 0,300 ml injectievolume
- Kolommen : 4 TSK GMHxL-HT mixed bed kolommen
- 30 Solvent : 1,2,4-trichlorobenzeen gestabiliseerd met DBPC
- Software : Viscotek TriSEC versie 2.7
- Calibratie : Universele calibratie met lineair polyethyleen (PE) standaard molecuulgewicht
- 0,4-4000 kg/mol

- Mark-Houwink PE a:0.725
Log K:-3.391

Bereiding van een monster:

- 5 - Concentratie 0.01-0.15 mg/ml
- Oplossen gedurende 4 uur bij 150 °C onder stikstof

Daarna filtreren over een geregenereerde cellulose filter bij 150 °C.

Deze methode wordt verder uitvoerig beschreven in "Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography by W.W.Yau, J.J.Kirkland, and D.D. Bly, John Wiley & Sons, N.Y. (1979)".

- Copolymeersamenstellingen zoals toegepast in de voorbeelden;

| | Mw | Mw/Mn | $\Delta\delta$ | a | Mol% ethyleen | Mol% ENB | Mol% VNB |
|--------|--------|-------|----------------|-----|------------------|-------------|-------------|
| EPDM1 | 225000 | 3,0 | 36 | 5,4 | 59,5 | 1,4 | |
| EPDM2 | 175000 | 2,9 | 36 | 5,3 | 59,5 | 1,4 | |
| EPDM A | 290000 | 2,9 | 16 | 4,0 | 67,3 | 1,7 | 0,15 |
| EPDM B | 150000 | 2,7 | 16 | 3,8 | 65,4 | 1,7 | 0,30 |

15 Vergelijkend experiment 1

100 delen EPDM1 zijn samen met 80 delen paraffinische olie, 30 delen CaCO₃ en 70 delen roet gemengd en gekneed in een Banbury mixer gedurende 180 sec. Vervolgens is het compound gedumpt op een wals bij 50°C waarna 8 delen van een standaard vulcanisatiesysteem zijn toegevoegd. Dit geheel is verder gemengd gedurende 1 minuut.

Het aldus verkregen compound werd ge vulcaniseerd in een pers bij 180°C gedurende 12 minuten. De compressieset werd gemeten zoals bovenbeschreven, bij 100°C gedurende 24 u. De volumeweerstand (VR) werd gemeten bij 90 sec en 180 sec.

- 25 De resultaten zijn weergegeven in tabel 1

Vergelijkend experiment 2

Idem als vergelijkend experiment 1, echter in plaats van 100 delen EPDM1 werd een mengsel van 50 delen EPDM1 en 50 delen EPDM2 toegepast.

- 5 Van het ge vulcaniseerde compound obv EPDM1 en EPDM2 werd de compressieset gemeten. De volumeweerstand werd gemeten bij 90 sec en 180 sec.

De resultaten zijn weergegeven in tabel 1.

10 Vergelijkend experiment 3

Idem als vergelijkend experiment 1, echter in plaats van 100 delen EPDM1 werden 100 delen EPDM A toegepast. Van het ge vulcaniseerde compound obv EPDM A werd de compressieset gemeten. De volumeweerstand werd gemeten bij 90 sec en 180 sec.

- 15 De resultaten zijn weergegeven in tabel 1.

Voorbeeld 1

- 20 Idem als in vergelijkend experiment 1 echter in plaats van 100 delen EPDM1 werd een mengsel van 50 delen EPDM copolymeer A en 50 delen EPDM copolymeer B toegepast. Van het ge vulcaniseerde compound obv de EPDM copolymeren A en B werd de compressieset gemeten. De volumeweerstand werd gemeten bij 90 en 180 sec. De resultaten zijn weergegeven in tabel 1.

| Tabel 1 | CS | VR 90 sec | VR 180 sec |
|---------------------------------------|----|-----------|------------|
| Vergelijkend Experiment 1 EPDM1 | 30 | 12500 | 12900 |
| Vergelijkend Experiment 2 EPDM1+EPDM2 | 32 | 4360 | 29700 |
| Vergelijkend Experiment 3 EPDM A | | 26300 | 39500 |

| | | | |
|--------------------|----|-------|-------|
| Voorbeeld 1 | 25 | 28100 | 74500 |
| EPDM A + EPDM B | | | |

Uit tabel 1 blijkt dat een polymeersamenstelling op basis van twee willekeurige EPDM copolymeren 1 + 2 (vergelijkend voorbeeld 2) na 90 sec mengen een minder goede roetdispersie vertoont dan het individuele EPDM copolymeer 1 (vergelijkend experiment 1). Bij langere mengtijd, na 180 sec, wordt de roetdispersie van het mengsel EPDM 1 en EPDM 2 beter. (vergelijkend experiment 2)

De polymeersamenstelling op basis van EPDM copolymeer A (vergelijkend voorbeeld 3) vertoont weliswaar een betere roetdispersie tov het EPDM copolymeer 1 (vergelijkend voorbeeld 1) of een mengsel van EPDM copolymeren 1 en 2 (vergelijkend voorbeeld 2). Wanneer EPDM copolymeer A echter gemengd wordt met EPDM copolymeer B (voorbeeld 1) wordt reeds bij korte mengtijden een goede roetdispersie verkregen. Na een mengtijd van 180 sec wordt een exellente roetdispersie verkregen. Bovendien blijkt dat eveneens de compressieset van het mengsel aanzienlijk beter wordt.

CONCLUSIES

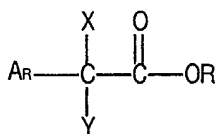
1. Polymeersamenstelling die een copolymeer bevat, welk copolymeer monomeereenheden van etheen, een α -olefine en een niet-geconjugueerd dieen bevat met het kenmerk dat de polymeersamenstelling ten minste copolymeer A en copolymeer B bevat welke copolymeren monomeereenheden van etheen, een α -olefine en een niet-geconjugueerd dieen bevatten waarbij het gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van copolymeer A hoger is dan dat van copolymeer B en waarbij tenminste copolymeer A, voldoet aan de relatie:

$$M_w/M_n < -0,066 \cdot \Delta\delta + a \quad (1)$$

waarbij

- 15 M_w is het gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van het copolymeer,
 M_n is het aantalgemiddeld molecuulgewicht van het polymeer,
 $a = 4,8$
 $\Delta\delta$ is, uitgedrukt in graden, het verschil tussen de verlieshoeken, bepaald bij 0,1-1 rad/s en 100 rad/s, uit het quotient van G''/G' , waarbij G' de opslagmodulus is en G'' de verliesmodulus is, gemeten met behulp van mechanisch, dynamische spectrometrie.
- 20 2. Polymeersamenstelling volgens conclusie 1 met het kenmerk dat $a = 4,3$.
3. Polymeersamenstelling volgens een der conclusies 1-2 met het kenmerk dat $a = 4,1$.
- 25 4. Polymeersamenstelling volgens een der conclusies 1-3 met het kenmerk dat copolymeer A tenminste een niet-geconjugueerd dieen bevat dat twee of meer C=C bindingen bezit die met een Ziegler-Natta katalysator polymeriseerbaar zijn.
- 30 5. Polymeersamenstelling volgens conclusie 4 met het kenmerk dat copolymeer A vinylnorborneen bevat.
6. Polymeersamenstelling volgens een der conclusies 1-5 met het kenmerk dat de hoeveelheid vinylnorborneen in copolymeer A 0,01-1 mol% bedraagt.
7. Polymeersamenstelling volgens een der conclusies 1-6 met het kenmerk

- dat copolymeer A een Mw/Mn bezit die kleiner is dan 3,5.
8. Polymeersamenstelling volgens conclusie 1 met het kenmerk dat copolymeer B een Mw/Mn bezit die kleiner is dan 3,5.
9. Polymeersamenstelling volgens een der conclusies 1-8 met het kenmerk dat copolymeer B een molecuulgewicht bezit van 100000-200000 en copolymeer A een molecuulgewicht bezit van 200000-500000.
- 5
10. Polymeersamenstelling volgens een der conclusies 1-9 met het kenmerk dat tenminste copolymeer A verkregen is door polymerisatie met een Ziegler-Natta katalysator bevattende een overgangsmetaal uit groep 3, 4, 5 of 6, een organometaal uit groep 1, 2, 12 of 13 en een verbinding volgens formule 2;
- 10



(formule 2)

- 15
- waarbij
X=een chloor atoom
Y= een H-atoom of een chloor atoom, fenyl
R= H, een alkyl groep met 1-30 C-atomen of een aromatische groep met 6-30 C-atomen
- 20
- Ar= een aromatische groep met 6-30 C-atomen
11. Polymeersamenstelling volgens conclusie 10 met het kenmerk dat het overgangsmetaal vanadium is.
12. Polymeersamenstelling volgens conclusie 10 met het kenmerk dat de organometaalverbinding de formule $\text{R}'_{3-n}-\text{Al}-\text{Cl}_n$ heeft, met $0 \leq n \leq 2$, en waarbij R' een al of niet gesubstitueerde alkylgroep is met 1-20 C-atomen.
- 25
13. Polymeersamenstelling volgens conclusie 10 met het kenmerk dat verbinding volgens formule 2 gekozen wordt uit monochloordifenylazijnzure esters of dichloorfenylazijnzure esters.
- 30
14. Vormdeel, geheel of gedeeltelijk vervaardigd van een polymeersamenstelling volgens één der conclusies 1-13.

15. Vormdeel volgens conclusie 14 met het kenmerk dat copolymeer A en/of copolymeer B ge vulcaniseerd is.

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)

RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

| | | | |
|---|------|---|--|
| IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE | | KENMERK VAN DE AANVRAGER OF VAN DE GEMACHTIGDE 9133NL | |
| Nederlands aanvraag nr. 1016799 | | Indieningsdatum 05 december 2000 | |
| | | 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 36310 NL | |
| I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven) | | | |
| Volgens de internationale classificatie (IPC) Int.Cl.7: C08L23/16 | | | |
| II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK | | | |
| Onderzochte minimum documentatie | | | |
| Classificatiesysteem | | Classificatiesymbolen | |
| Int.Cl.7: | C08L | | |
| Onderzochte 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 1016799

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 7 C08L23/16

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

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 7 C08L

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

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

| Categorie * | Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages | Van belang voor conclusie nr. |
|-------------|--|-------------------------------|
| X | EP 0 801 084 A (ENICHEM SPA) 15 Oktober 1997 (1997-10-15) samenvatting; conclusies 1-14 bladzijde 2, regel 29-40 bladzijde 3, regel 22-36,39,40 bladzijde 4, regel 9,18,24 bladzijde 6; tabel 1 --- | 1-8,10, 11,14 |
| X | EP 0 446 573 A (TOYODA GOSEI KK) 18 September 1991 (1991-09-18) samenvatting; conclusies 1-8 bladzijde 3, regel 2,3,21-30,36-38,45 bladzijde 6, regel 18,35,40; tabel 1 bladzijde 7, regel 18; tabel 1 --- | 1-3,5-8, 14 |
| | -/-- | |

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

8 document dat deel uitmaakt van dezelfde octroofamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

23 Juli 2001

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

Bergmans, K

| C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN | | |
|--|---|-------------------------------|
| Categorie ° | Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages | Van belang voor conclusie nr. |
| X | <p>US 5 804 661 A (ALEXANDER BRIAN S ET AL) 8 September 1998 (1998-09-08) samenvatting; conclusies 1-23 kolom 4, regel 10-61 kolom 5, regel 48 kolom 6, regel 12-22 kolom 9; tabel 2</p> | 1-3 |
| A | <p>US 5 710 218 A (NAKAHAMA HIDENARI ET AL) 20 Januari 1998 (1998-01-20) samenvatting; conclusies 1-16 kolom 3, regel 41-56 kolom 4, regel 8-15,27 kolom 5, regel 26-34 kolom 7, regel 1,14</p> | 1-14 |
| A | <p>GB 1 339 061 A (MONTEDISON SPA) 28 November 1973 (1973-11-28) samenvatting; conclusies 1-7 kolom 2, regel 55-75</p> | 1-14 |
| A | <p>US 5 973 017 A (MIZUSHIMA TAKASHI ET AL) 26 Oktober 1999 (1999-10-26) samenvatting; conclusies 1-16 kolom 2, regel 44-62</p> | 1-14 |

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN

INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1016799

| In het rapport genoemd octrooigeschrift | | Datum van publicatie | Overeenkomend(e) geschrift(en) | Datum van publicatie |
|--|------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| EP 0801084 | A | 15-10-1997 | IT MI960692 A | 13-10-1997 |
| | | | BR 9701770 A | 10-11-1998 |
| | | | CN 1171406 A | 28-01-1998 |
| | | | JP 11001518 A | 06-01-1999 |
| | | | KR 222448 B | 01-10-1999 |
| | | | US 5780570 A | 14-07-1998 |
| EP 0446573 | A | 18-09-1991 | JP 3210383 A | 13-09-1991 |
| | | | JP 8032868 B | 29-03-1996 |
| | | | CA 2034290 A,C | 17-07-1991 |
| | | | DE 69111858 D | 14-09-1995 |
| | | | DE 69111858 T | 21-12-1995 |
| | | | US 5162441 A | 10-11-1992 |
| US 5804661 | A | 08-09-1998 | CA 2197531 A | 21-08-1997 |
| | | | JP 10001577 A | 06-01-1998 |
| US 5710218 | A | 20-01-1998 | JP 2850963 B | 27-01-1999 |
| | | | JP 3122147 A | 24-05-1991 |
| | | | US 5698639 A | 16-12-1997 |
| | | | AT 167216 T | 15-06-1998 |
| | | | CA 2042607 A,C | 06-04-1991 |
| | | | DE 69032399 D | 16-07-1998 |
| | | | DE 69032399 T | 17-12-1998 |
| | | | EP 0446380 A | 18-09-1991 |
| | | | WO 9105010 A | 18-04-1991 |
| | | | JP 2851939 B | 27-01-1999 |
| | | | JP 3200854 A | 02-09-1991 |
| KR 9501637 B | 27-02-1995 | | | |
| GB 1339061 | A | 28-11-1973 | BE 761531 A | 13-07-1971 |
| | | | DE 2101183 A | 22-07-1971 |
| | | | ES 387199 A | 01-05-1973 |
| | | | FR 2075541 A | 08-10-1971 |
| | | | NL 7100517 A | 16-07-1971 |
| US 5973017 | A | 26-10-1999 | JP 10204201 A | 04-08-1998 |