

19



Bureau voor de  
Industriële Eigendom  
Nederland

11 1008862

12 C OCTROOI<sup>20</sup>

21 Aanvraag om octrooi: 1008862

51 Int.Cl.<sup>6</sup>  
C08L71/12, C08L25/00, C08L53/02

22 Ingediend: 09.04.98

30 Voorrang:  
09.04.97 US 43416

41 Ingeschreven:  
12.10.98 I.E. 98/12

47 Dagtekening:  
26.01.99

45 Uitgegeven:  
01.04.99 I.E. 99/04

73 Octrooihouder(s):  
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V. te Den Haag.

72 Uitvinder(s):  
Michael John Modic te Houston, Texas (US)

74 Gemachtigde:  
Ir. A.W.J. Zeestraten c.s. te 2501 CJ Den Haag.

54 Polyfenyleenether/polystyreenmengsels met een verbeterde verwerkbaarheid.

57 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een polymere samenstelling omvattende: een polyfenyleenether/polystyreenmengsel; en een modifierende stof omvattende gehydrogeneerd elastomeer blokcopolymeer met ten minste twee harsachtige eindblokken van een gepolymeriseerde monovinylaromatische verbinding, en een elastomeer middenblok van gepolymeriseerd geconjungeerd dieen, en een polyolefine met een dichtheid kleiner dan 0,92 g/cc. De uitvinding heeft voorts betrekking op een werkwijze voor het verbeteren van de verwerkbaarheid van een polyfenyleenether/polystyreenmengsel en op voorwerpen die de polymere samenstelling bevatten.

NL C 1008862

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.

POLYFENYLEENETHER/POLYSTYREENMENGSELS  
MET EEN VERBETERDE VERWERKBAARHEID

Polyfenyleenether/polystyreen(PPE/PS)mengsels zijn aantrekkelijk voor gebruiksdoeleinden waarbij sterkte vereist is. Niet-gemodificeerde PPE/PS-mengsels hebben echter een geringe slagvastheid. De meest veelbelovende  
5 slagvastheidsverbeteraar voor PPE/PS-mengsels was tot nu toe een styreenblokcopolymeer met een hoog molecuulgewicht. Het hoge molecuulgewicht van het modificerende copolymeer leidt echter tot PPE/PS-mengsels met een verminderde stroming van de smelt en derhalve een  
10 slechtere verwerkbaarheid. Een modificerende stof die de slagvastheid van PPE/PS-mengsels kan verbeteren en die kan zorgen voor een goede handhaving van de stroming van de smelt, zou derhalve zeer gewenst zijn.

Het is een doel van de uitvinding om te voorzien in  
15 een gemodificeerd PPE/PS-mengsel met een uitstekende taaiheid en een verbeterde verwerkbaarheid.

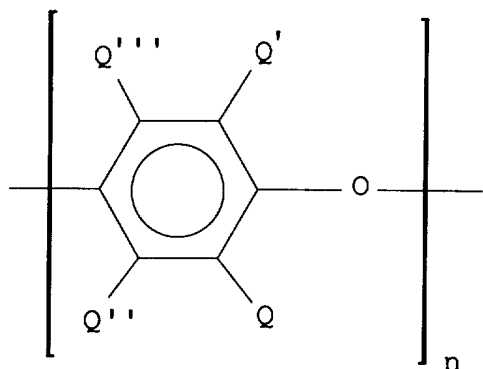
Volgens de onderhavige uitvinding wordt daarin voorzien door een polymere samenstelling van een polyfenyleenether/polystyreenmengsel en een modificerende  
20 stof. De modificerende stof omvat een gehydrogeneerd elastomeer blokcopolymeer met ten minste twee harsachtige eindblokken die in hoofdzaak bestaan uit een gepolymeriseerde monovinylaromatische verbinding, en een elastomeer middenblok dat in hoofdzaak bestaat uit gepolymeriseerd

geconjugueerd dieen, en een polyolefine met een dichtheid kleiner dan of gelijk aan 0,912 g/cc, en waarbij het polyolefine de eigenschap heeft dat het bij 190 °C/5 kg een stromingssnelheid van de smelt van minder dan 10 g/10 min heeft.

In deze beschrijving betekent in hoofdzaak bestaat uit in relatie tot de harsachtige eindblokken dat het harsachtige eindblok tot 15 gew.%, bij voorkeur niet meer dan 5 gew.%, met meer voorkeur niet meer dan 1 gew.%, van een ander gepolymeriseerd monomeer, in het algemeen een gepolymeriseerd geconjugueerd dieen, kan bevatten. In hoofdzaak bestaand uit betekent in relatie tot het elastomere middenblok dat het elastomere middenblok tot 15 gew.%, bij voorkeur niet meer dan 5 gew.%, met meer voorkeur niet meer dan 1 gew.%, van een ander gepolymeriseerd monomeer, in het algemeen een gepolymeriseerde monovinylaromatische verbinding, kan bevatten.

In het bijzonder is verrassenderwijs gevonden dat een modificerende stof die een combinatie is van een uit drie blokken bestaand styreenbevattend blokcopolymeer met bij voorkeur een hoog gewichtsgemiddeld molecuulgewicht, en een hierboven beschreven polyolefine gebruikt kan worden om taaigemaakte PPE/PS-mengsels te bereiden met vergeleken met die mengsels die alleen maar met het styreenbevattende blokcopolymeer gemodificeerd zijn, verbeterde eigenschappen op het gebied van stromen.

Polyfenyleenether(PPE)harsen die bij deze uitvinding gebruikt worden, zijn in de handel verkrijgbaar en worden bereid volgens technieken die in het vakgebied goed bekend zijn, zoals door het oxideren van een fenol met een zuurstofbevattend gas in aanwezigheid van een katalysatorsysteem omvattende een koper(I)zout en een tertiair amine. Voorbeelden van geschikte PPE/harsen zijn homo- en copolymeren met zich herhalende eenheden met de formule



waarbij Q, Q', Q'' en Q''', onafhankelijk van elkaar  
 worden gekozen uit de groep bestaande uit waterstof,  
 koolwaterstofgroepen, halogeenkoolwaterstofgroepen met ten  
 minste twee koolstofatomen tussen het halogeenatoom en de  
 fenolkern, halogeenkoolwaterstofoxygroepen en  
 halogeenkoolwaterstofoxygroepen met ten minste twee  
 koolstofatomen tussen het halogeenatoom en de fenolkern.  
 Daarnaast kunnen Q', Q'' en Q''' halogeen zijn, met dien  
 verstande dat als Q', Q'' en Q''' halogeen zijn, Q en Q'  
 bij voorkeur geen tertiaire koolstofatomen bevatten. Het  
 totale aantal monomeerresten wordt weergegeven door n,  
 waarbij n een geheel getal van ten minste 50 is. Een PPE-  
 hars die in het bijzonder de voorkeur heeft, is poly(2,6-  
 dimethyl-1,4-fenyleen)ether.

De gebruikte polystyreenhars kan uit styreen zelf  
 bereid worden of uit elk van de analoge of homologe  
 verbindingen ervan die geschikt zijn om bij de polyme-  
 risatie van styreen gebruikt te worden. Tot de voorbeelden  
 behoren onder andere alfa-methylstyreen, para-  
 methylstyreen, 2,4-dimethylstyreen, chloorstyreen, di-  
 chloorstyreen, broomstyreen, dibroomstyreen, para-tert-  
 butylstyreen en para-ethylstyreen.

De in het polyfenyleenether/polystyreenmengsel te  
 gebruiken polystyreen is in het algemeen een polysty-  
 reenhars of een met rubber gemodificeerde polystyreenhars  
 (in het algemeen aangeduid als slagvast polystyreen).

Alle rubbers waarvan bekend is dat zij gebruikt kunnen  
 worden in de samenstellingen van met rubber gemodificeerd  
 slagvast polystyreen (HIPS), kunnen gebruikt worden,

waaronder polybutadieen, polyisopreen, ethyleen-propyleencopolymeren (EPR), ethyleen-propyleendieen (EPDM) rubber en styreen-butadieencopolymeren (SBR).

5 Tot de kenmerkende eigenschappen van het slagvaste polystyreen (of HIPS) behoren onder andere een rubbergehalte van 5 tot 20 gew.%. Bij voorkeur bestaat de rubberbevattende modificerende stof uit een uit deeltjes bestaande rubberbevattende modificerende stof waarvan de gemiddelde grootte van de deeltjes zich in het gebied  
10 bevindt met een diameter van 0,5 tot 4,0 micron.

De relatieve verhoudingen van PPE en polystyreen in de samenstelling kunnen over een groot gebied variëren. In het algemeen kan de gewichtsverhouding van PPE ten opzichte van polystyreen variëren van 95:5 tot 5:95. Bij  
15 voorkeur wordt polyfenyleenether/polystyreen gemengd in een gewichtsverhouding van 75:25 tot 25:75, met meer voorkeur van 1:1.

De in de samenstelling volgens de uitvinding te gebruiken modificerende stof is bij voorkeur een uit drie  
20 blokken bestaand gehydrogeneerd elastomeer blokcopolymeer met ten minste twee harsachtige eindblokken van een gepolymeriseerde monovinylaromatische verbinding en een elastomeer middenblok van een gepolymeriseerd geconjugueerd dieen. Dergelijke elastomere blokcopolymeren zijn in het  
25 vakgebied bekend en worden bijvoorbeeld geopenbaard in het Amerikaanse octrooischrift 5.194.530 van Stevens c.s. (16 maart 1993). De copolymeren kunnen lineaire copolymeren, A-B-A-copolymeren of radiale copolymeren zijn. Het is ook mogelijk om een mengsel van blokcopolymeren te gebruiken,  
30 zoals een combinatie van een copolymeer met een hoog molecuulgewicht (een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van bij voorkeur 180.000-250.000) en een copolymeer met een doorsnee molecuulgewicht (een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht dat zich bij voorkeur tussen 100.000 en  
35 180.000 bevindt).

Voorbeelden van geschikte monovinylaromatische verbindingen zijn die met 8 tot 20 koolstofatomen, zoals

bijvoorbeeld styreen en styreenhomologen zoals alfa-methylstyreen en para-methylstyreen. Styreen heeft in het bijzonder de voorkeur. Tot de voorbeelden van geschikte geconjugeerde dienen behoren onder andere die met 4 tot 8 koolstofatomen. Illustratief voor dergelijke geconjugeerde dienen zijn 1,3-butadien, (butadien), 2-methyl-1,3-butadien (isopreen), 1,3-pentadien (piperyleen), 1,3-octadien en 2-methyl-1,3-pentadien. Geconjugeerde dienen die de voorkeur hebben, zijn butadien en isopreen, waarbij butadien de grootste voorkeur heeft.

Het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht van het copolymeer bedraagt over het algemeen ten minste 50.000. Voor lineaire A-B-A-copolymeren bevindt het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht zich over het algemeen in het gebied van 50.000 tot 500.000. In feite wordt de bovengrens bepaald door viscositeitsoverwegingen en kan deze zo hoog zijn als voor het verwerken aanvaardbaar is. Het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht dat voor lineaire A-B-A-copolymeren de grootste voorkeur heeft, bedraagt 60.000 tot 250.000. Bij radiale polymeren kan het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht veel hoger zijn omdat deze polymeren bij een gegeven totaal molecuulgewicht een lagere viscositeit hebben. Voor radiale polymeren bevindt het molecuulgewicht zich derhalve over het algemeen in het gebied van 50.000 tot 1 miljoen, bij voorkeur van 100.000 tot 500.000.

Het molecuulgewicht van lineaire polymeren of niet-samengestelde lineaire segmenten van polymeren, zoals uit één, twee of drie blokken bestaande polymeren etc., armen van stervormige polymeren voor het koppelen, wordt geschikt gemeten door middel van gelpermeatie-chromatografie (GPC), waarbij het GPC-systeem op geschikte wijze geijkt is. Bij anionisch gepolymeriseerde lineaire polymeren is het polymeer in hoofdzaak monodispers (verhouding gewichtsgemiddeld molecuulgewicht/aantalgemiddeld molecuulgewicht nadert één) en het is zowel gemakkelijk als een goede manier van beschrijven

om het "piek"molecuulgewicht weer te geven van de  
waargenomen geringe spreiding van het molecuulgewicht.  
Gewoonlijk bevindt de piekwaarde zich tussen het aan-  
talgemiddelde en het gewichtsgemiddelde. Het piekmole-  
5 cuulgewicht is het molecuulgewicht van het belangrijkste  
deeltje dat op het chromatogram is te vinden. Voor  
polydisperse polymeren dient het gewichtsgemiddelde  
molecuulgewicht aan de hand van het chromatogram berekend  
te worden en gebruikt te worden. Wat betreft de in de  
10 kolommen van de GPC te gebruiken materialen, styreen-  
divinylbenzeengels of silicagels worden gewoonlijk  
gebruikt en zijn uitstekende materialen. Tetrahydrofuran  
is een uitstekend oplosmiddel voor de polymeren van de in  
dit octrooischrift beschreven soort. Er kan een  
15 brekingsindexdetector gebruikt worden.

Het werkelijke molecuulgewicht van het uiteindelijke  
gekoppelde radiale of stervormige polymeer kan  
gebruikmakend van GPC niet even duidelijk of gemakkelijk  
gemeten worden. Dit wordt veroorzaakt door het feit dat de  
20 radiale of stervormige moleculen niet op dezelfde wijze  
als de lineaire polymeren die voor het ijken gebruikt  
worden, door de gepakte GPC-kolommen gescheiden en  
geëluëerd worden en dat derhalve de tijd die zij nodig  
hebben om een UV- of brekingsindexdetector te bereiken  
25 geen goede aanwijzing voor het molecuulgewicht is. Een  
goede methode om bij radiale of stervormige polymeren te  
gebruiken is het meten van het gewichtsgemiddelde  
molecuulgewicht door lichtverstrooiingstechnieken. Het  
monster wordt in een concentratie van minder dan 1,0 gram  
30 monster per 100 milliliter oplosmiddel in een geschikt  
oplosmiddel opgelost en met behulp van een injectiespuit  
en poreuze membraanfilters met een poriëngrootte van  
minder dan 0,5 micron, direct door filtreren in de  
lichtverstrooiingscel gebracht. De meting van de  
35 lichtverstrooiing vindt volgens standaardprocedures plaats  
als functie van de verstrooiingshoek en van de  
concentratie polymeer. De differentiële brekingsindex

(DRI) van het monster wordt gemeten bij dezelfde golflengte en in hetzelfde oplosmiddel als gebruikt wordt voor de lichtverstrooiing. Het bovenstaande wordt in de volgende referenties meer gedetailleerd besproken:

- 5 1. Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography, W.W. Yau, J.J. Kirkland, D.D. Bly, John Wiley & Sons, New York, NY, 1979.
2. Light Scattering from Polymer Solution, M.B. Huglin, ed., Academic Press, New York, NY, 1972.
- 10 3. W. Kaye en A. J. Havlik, Applied Optics, 12, 541 (1973).
4. M.L. McConnell, American Laboratory, 63, mei 1978.

De elastomere blokcopolymeren die bij deze uitvinding gebruikt worden, worden in een zodanige mate gehydrogeneerd dat de onverzadiging van het elastomere blok sterk  
15 afneemt zonder dat de onverzadiging van het harsachtige blokbestanddelen wezenlijk verandert. Over het algemeen wordt ten minste 90% van de onverzadiging van het dieen-middenblok gehydrogeneerd en wordt niet meer dan 25%, bij  
20 voorkeur minder dan 10%, van de aromatische onverzadiging gehydrogeneerd. Dergelijke hydrogeneringstechnieken zijn in het vakgebied bekend en worden bijvoorbeeld geopenbaard in het opnieuw verleende Amerikaanse octrooischrift nr. 27.145 (22 juni 1971). Aangezien de blokcopolymeren die  
25 bij deze uitvinding gebruikt worden, gehydrogeneerd worden om de alifatische onverzadiging te verwijderen, kunnen zij worden gezien als S-EB-S-polymeren, waarbij S betrekking heeft op de monovinyларомatische, over het algemeen styreen, eindblokken en EB staat voor ethyleen/buthyleen,  
30 welke structuur ontstaat bij het hydrogeneren van gepolymeriseerd 1,3-butadien.

Elk polyolefine met een dichtheid kleiner dan of gelijk aan 0,912 g/cc en een stromingsindex van de smelt van niet groter dan 10 g/10 min. (bij 190 °C/5 kg) kan  
35 gebruikt worden als bestanddeel van de polymeersamenstelling. ATTANE 4601 (Dow Chemical) met een dichtheid van 0,912 g/cc, een

stromingsindex van de smelt van 1,0 g/10 min., is een polyolefine dat goed heeft voldaan als bestanddeel van de PPE/PS modificerende stof (ATTANE is een handelsmerk). Het polyolefine dat de voorkeur heeft, wordt gekatalyseerd met  
5 metalloceen, zoals een ethyleen-alfa-olefine op basis van metalloceen. EXACT 3025 (Exxon) met een dichtheid van 0,91 g/cc en een stromingsindex van de smelt van 1,2 g/10 min., en EXACT 4033 (Exxon) met een dichtheid van 0,88 g/cc en een stromingsindex van de smelt van  
10 0,8 g/10 min., zijn voorbeelden van een dergelijk polyolefine op basis van metalloceen (EXACT is een handelsmerk). Een ethyleen-alfa-olefine op basis van metalloceen met een dichtheid kleiner dan 0,88 g/cc en een stromingsindex van de smelt van 1-10 g/10 min. geeft een  
15 zachter polymeerproduct. Tot de voorbeelden van dergelijke polyolefinen met een lagere dichtheid behoren onder andere ENGAGE 8100 (DuPont-Dow) met een dichtheid van 0,87 g/cc en een stromingsindex van de smelt van 1,0 g/10 min., en ENGAGE 8200 (DuPont-Dow) met een dichtheid van 0,87 g/cc  
20 en een stromingsindex van de smelt van 5,0 g/10 min (ENGAGE is een handelsmerk).

Over het algemeen worden het uit drie blokken bestaande gehydrogeneerde blokcopolymeer en het polyolefine samengebracht in een gewichtsverhouding in het gebied van  
25 99:1 tot 40:60, bij voorkeur van 75:25 tot 40:60, met de meeste voorkeur van 50:50. De polymere samenstelling omvat bij voorkeur 80 tot 90 gew.% polyfenyleenether/polystyreenmengsel en 20 tot 10 gew.% modificerende stof, betrokken op het totale gewicht van de polymere samen-  
30 stelling. Met meer voorkeur maakt de modificerende stof ongeveer 12 gew.% van het totale gewicht van de polymere samenstelling uit. Als het gebruikte polystyreen een slagvast polystyreen is, omvat de polymere samenstelling met meer voorkeur 80 tot 95 gew.% polyfenyleen/polystyreenmengsel en 20 tot 5 gew.% modificerende stof.  
35

Voor het samenbrengen van de bestanddelen van de polymere samenstelling volgens deze uitvinding kan elke

techniek gebruikt worden die in het vakgebied bekend is voor het mengen van polymere bestanddelen. Tot de geschikte mengtechnieken behoren onder andere fysisch mengen in de vaste toestand, mengen in gesmolten toestand, 5 extrusiemengen, mengen door walsen, schroefextrusie en dergelijke. Een mengtechniek die de voorkeur heeft, is dubbelschroefsextrusie met een sterke mate van mengen door afschuiven. Over het algemeen zal bij temperaturen in het gebied van 230 °C tot 310 °C een mengsel in een gesmolten 10 fase verkregen worden, maar er kunnen, ten minste in enkele gevallen, hogere en lagere temperaturen gebruikt worden.

De polymeersamenstellingen volgens deze uitvinding kunnen worden gebruikt voor alle toepassingen waarvan 15 bekend is dat er taaigemaakte polyfenyleenether/polystyreenmengsels voor gebruikt kunnen worden. Tot dergelijke gebruiksdoeleinden behoren onder andere de vervaardiging van vormstukken, mechanische goederen en geëxtrudeerde materialen. De polymere samenstellingen 20 volgens deze uitvinding kunnen bijvoorbeeld worden gebruikt bij spuitgietbewerkingen, blaasvormbewerkingen en persvormbewerkingen. De polymere samenstellingen volgens deze uitvinding kunnen ook worden geëxtrudeerd of gecoëxtrudeerd. Vanwege de uitstekende slagsterkte en 25 verwerkbaarheid van de materialen volgens de uitvinding kunnen de polymeersamenstellingen worden gebruikt voor het vervaardigen van instrumentenpanelen, behuizingen van machines en verschillende onderdelen waarvoor taaiheid vereist is, zoals onderdelen van auto's.

30 Afhankelijk van de toepassing of het eindgebruik van de samenstellingen volgens deze uitvinding kunnen deze worden samengesteld met andere bestanddelen die in het vakgebied bekend zijn, waaronder synthetische en natuurlijke versterkende vulmiddelen zoals roet, asbest, 35 vezels zoals glasvezels; pigmenten zoals titaandioxide, ijzerblauw, cadmiumpigmenten, chroomgeel, molybdaatoranje, ultramarijnblauw, molybdaatrood, zinkchromaat,

ultramarijngroen, verschillende zure verven, basische verven, antrachinonen, Red Lake C, Red 23, benzidinegeel, benzidineoranje en roetsoorten; verschillende weekmakers; middelen die contactadhesie tegengaan; antioxidantia zoals gehinderd fenol; smeermiddelen en vlamvertragende middelen. Over het algemeen zullen deze stoffen, als zij gebruikt worden, gebruikt worden in een effectieve concentratie die volgens de stand van de techniek goed bekend is. Bovendien kunnen deze stoffen volgens technieken die volgens de stand van de techniek goed bekend zijn, aan de polymere samenstelling worden toegevoegd.

#### Voorbeelden

Er werden in een verhouding van 44 gew.% polyfenyleenether:44 gew.% polystyreen:12 gew.% modifierende stof mengsels van polyfenyleenether/polystyreen/modifierende stof bereid. De gebruikte matrixpolymeren waren PPO 646 (GE Plastics) en PS 210 (Huntsman Chemical) (PPO is een handelsmerk). De eigenschappen van de uit polyolefine bestaande modifierende stoffen zijn weergegeven in Tabel 1.

Alle bestanddelen van het mengsel werden gezamenlijk in een tuilmenginrichting droog gemengd voordat zij in de toevoeropening van de extruder werden gebracht. Alle mengsels werden bereid met een dubbelschroefs Berstoff-extruder van 25 mm die gezamenlijk ronddraaiende volledig samenwerkende schroeven had en bestond uit twee menggedeeltes. De smelttemperatuur van de mengsels was ongeveer 290 °C en de schroefsnelheid was 300 tpm. Aan elk mengsel werd als antioxidans 0,1 gew.% Irganox 1010 (tetrakis-[methyleen-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxycinna-maat)]methaan van Ciba Geigy toegevoegd (Irganox is een handelsmerk). Om de fysische eigenschappen te meten, werden de pellets met een Arburg-spuitsgietinrichting van 25 ton in de vorm van testmonsters gebracht.

Van de testmonsters werd volgens ASTM D256 bij kamertemperatuur en -40 °C de Izod gekerfde taaiheid

bepaald, werd volgens ASTM D790 de buigmodulus bepaald en werd volgens ASTM D1238 de stroming van de smelt bij 250 °C/10 kg bepaald. Van bepaalde mengsels werd ook volgens ASTM D648 de verwekingtemperatuur bij 66 psi (4,55 x 10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>) bepaald. De resultaten van de tests zijn weergegeven in Tabel 2.

Tabel 1. Dichtheid van het polyolefine en stromingsindex van de smelt

|    | Polyolefine | Dichtheid<br>(g/cc) (g/ml) | Stromingsindex<br>van de smelt<br>bij 190 °C/5 kg<br>(g/10 min.) |
|----|-------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 10 | PO-1        | 0,912                      | 1,0                                                              |
|    | PO-2a       | 0,91                       | 1,2                                                              |
| 15 | PO-2b       | 0,887                      | 2,2                                                              |
|    | PO-2c       | 0,882                      | 35,0                                                             |
|    | PO-2d       | 0,88                       | 0,8                                                              |
|    | PO-2e       | 0,873                      | 4,5                                                              |
|    | PO-2f       | 0,87                       | 5,0                                                              |
| 20 | PO-2g       | 0,87                       | 1,0                                                              |
|    | PO-2h       | 0,865                      | 20,0                                                             |

waarbij:

PO-1 = polyethyleen (ATTANE 4601 - Dow Chemical)

PO-2 = ethyleencopolymer op basis van metallocen  
(EXACT 3025, 4011, 4023, 4033, 4049 of 5009 (Exxon) of  
ENGAGE 8100, 8200 (DuPont-Dow)  
(ATTANE, EXACT en ENGAGE zijn handelsmerken.)

Tabel 2. Taaiheid en stromingsindex van de smelt van mengsels

| Mengsel # | Modificeren-<br>de stof<br>(SBC/PO) | Verhou-<br>ding<br>SBC/PO | Gekerfde Izod<br>bij omgevings-<br>temp. (voet-<br>pound/inch)<br>[J/cm] | Gekerfde Izod<br>bij -40 °C<br>(voet-<br>pound/inch)<br>[J/cm] | Buigmodu-<br>lus (1000<br>psi =<br>68,5 x<br>10 <sup>5</sup> N/m <sup>2</sup> ) | Stroming<br>van de<br>smelt bij<br>250 °C/<br>10 kg<br>(g/10 min.) | HDT bij<br>66 psi<br>(4,55 *<br>10 <sup>5</sup> )<br>N/m <sup>2</sup><br>(°C) |
|-----------|-------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| MG-857    | SBC-1                               | 100/0                     | 6,6 D                                                                    | [22,7]                                                         | 2,0 B                                                                           | [6,9]                                                              | 123                                                                           |
| MG-913    | SBC-1/PO-1                          | 75/25                     | 6,3 D                                                                    | [21,7]                                                         | 1,7 B                                                                           | [5,9]                                                              |                                                                               |
| MG-917    | SBC-1/PO-1                          | 50/50                     | 4,4 D                                                                    | [15,2]                                                         | 1,2 B                                                                           | [4,1]                                                              |                                                                               |
| MG-918    | SBC-1/PO-2a                         | 50/50                     | 3,2 B                                                                    | [11,0]                                                         |                                                                                 |                                                                    |                                                                               |
| MG-919    | SBC-1/PO-2b                         | 50/50                     | 4,9 D                                                                    | [16,9]                                                         | 1.15 B                                                                          |                                                                    |                                                                               |
| MG-920    | SBC-1/PO-2c                         | 50/50                     | 1,5 B                                                                    | [5,2]                                                          | [3,96]                                                                          |                                                                    |                                                                               |
| MG-921    | SBC-1/PO-2d                         | 50/50                     | 3,3 B                                                                    | [11,4]                                                         |                                                                                 |                                                                    |                                                                               |
| MG-869    | SBC-1/PO-2e                         | 75/25                     | 6,7 D                                                                    | [23,1]                                                         |                                                                                 |                                                                    | 126                                                                           |
| MG-870    | SBC-1/PO-2e                         | 50/50                     | 5,5 D                                                                    | [18,9]                                                         | 2,1 B                                                                           | [7,2]                                                              | 127                                                                           |
| MG-912    | SBC-1/PO-2f                         | 75/25                     | 6,7 D                                                                    | [23,1]                                                         | 1,6 B                                                                           | [5,5]                                                              |                                                                               |
| MG-916    | SBC-1/PO-2f                         | 50/50                     | 4,3 D                                                                    | [14,8]                                                         | 1,7 B                                                                           | [5,9]                                                              |                                                                               |
| MG-911    | SBC-1/PO-2g                         | 75/25                     | 6,1 D                                                                    | [21,0]                                                         |                                                                                 |                                                                    |                                                                               |
| MG-915    | SBC-1/PO-2g                         | 50/50                     | 4,6 D                                                                    | [15,8]                                                         |                                                                                 |                                                                    |                                                                               |
| MG-910    | SBC-1/PO-2h                         | 75/25                     | 6,1 D                                                                    | [21,0]                                                         |                                                                                 |                                                                    |                                                                               |
| MG-914    | SBC-1/PO-2h                         | 50/50                     | 2,1 B                                                                    | [7,2]                                                          | 1,8 B                                                                           | [6,2]                                                              |                                                                               |
| MG-866    | SBC-2                               | 100/0                     | 0,65 B                                                                   | [2,2]                                                          |                                                                                 |                                                                    |                                                                               |
| MG-867    | SBC-2/PO-2e                         | 75/25                     | 0,80 B                                                                   | [2,8]                                                          |                                                                                 |                                                                    |                                                                               |
| MG-868    | SBC-2/PO-2e                         | 50/50                     | 0,80 B                                                                   | [2,8]                                                          |                                                                                 |                                                                    |                                                                               |

5

10

15

20

25

1008862

waarbij:

HDT = verwekingstemperatuur

SBC-1 = uit drie blokken bestaand S-EB-S-copolymeer met een molecuulgewicht van ongeveer 181.000

5 SBC-2 = uit twee blokken bestaand S-EP-copolymeer met een molecuulgewicht van ongeveer 123.000

D = vervormbaarheidsfout

B = brosheidsfout

Opgemerkt kan worden dat het gebruik van een modi-  
10 ficerende stof die een uit drie blokken bestaand styreen-  
bevattend blokcopolymeer en een polyolefine met een  
dichtheid kleiner dan/of gelijk aan 0,912 g/cc en een  
stromingsindex van de smelt van minder dan 10 g/10 min.  
bevat, een samenstelling geeft die bij het meten van de  
15 vervormbaarheidsfout een goede kerftaaiheid bij  
kamertemperatuur geeft. Voorts kan worden opgemerkt dat  
door het vervangen van ongeveer 50 gew.% van het uit drie  
blokken bestaande copolymeer door een polyolefine op basis  
van metallocceen, de verwerkbaarheid verbeterd kan worden  
20 ten opzichte van mengsels die slechts met het uit drie  
blokken bestaande copolymeer gemodificeerd zijn. Er worden  
in het bijzonder goede resultaten op het gebied van de  
slagvastheid en goede verwerkbaarheidsparameters gevonden  
als er een polyolefine op basis van metallocceen wordt  
25 gebruikt met een dichtheid kleiner dan 0,88 g/cc en een  
stromingsindex van de smelt in het gebied van ongeveer 1  
tot ongeveer 10 g/10 min. Het gebruik van een polyolefine  
met een hoge stromingsindex van de smelt (mengsels MG-910  
en MG-914) geeft een mengsel met een goede verwerkbaarheid  
30 die echter ten koste gaat van de slagsterkte.

Hoewel de uitvinding is beschreven en is geïllustreerd  
onder verwijzing naar bepaalde uitvoeringsvormen ervan,  
zal het de vakman duidelijk zijn dat de uitvinding goed  
geschikt is voor variaties die niet noodzakelijkerwijs in  
35 dit octrooischrift beschreven of geïllustreerd zijn. Om  
deze reden dienen voor het bepalen van het werkelijke

kader van de uitvinding slechts de bijgevoegde conclusies geraadpleegd te worden.

C O N C L U S I E S

1. Polymere samenstelling omvattende;  
een polyfenyleenether/polystyreenmengsel; en  
een modificerende stof omvattende gehydrogeneerd  
elastomeer blokcopolymeer met ten minste twee harsachtige  
5 eindblokken van een gepolymeriseerde monovinyларomatische  
verbinding, en een elastomeer middenblok van gepolymeri-  
seerd geconjugerd dieen, en een polyolefine met een  
dichtheid kleiner dan of gelijk aan 0,912 g/cc, en waarbij  
het polyolefine de eigenschap heeft dat het bij  
10 190 °C/5 kg een stromingssnelheid van de smelt van minder  
dan 10 g/10 min. heeft.
2. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij het  
polyfenyleenether/polystyreenmengsel een gewichtsverhou-  
ding polyfenyleenether/polystyreen in het gebied van 95:5  
15 tot 5:95 heeft.
3. Samenstelling volgens conclusie 1 of 2, waarbij de  
gewichtsverhouding van het elastomere blokcopolymeer ten  
opzichte van het polyolefine zich in het gebied van 99:1  
tot 40:60 bevindt.
- 20 4. Samenstelling volgens één van de voorgaande conclu-  
sies, waarbij het polyolefine een elastisch ethyleenco-  
polymeer op basis van metallocen is.
5. Samenstelling volgens conclusie 4, waarbij het poly-  
olefine een dichtheid kleiner dan 0,88 g/cc heeft.
- 25 6. Samenstelling volgens één van de voorgaande conclu-  
sies, waarbij de gewichtsverhouding van het elastomere  
blokcopolymeer ten opzichte van het polyolefine zich in  
het gebied van 99:1 tot 40:60 bevindt.
- 30 7. Samenstelling volgens één van de voorgaande conclu-  
sies, waarbij het polyfenyleenether/polystyreenmengsel  
aanwezig is in een concentratie van 80 tot 90 gewichts

**1008862**

delen en de modificerende stof aanwezig is in een concentratie van 20 tot 10 gewichtsdelen.

5 8. Samenstelling volgens één van de conclusies 1-6, waarbij het polystyreen een slagvast polystyreen is, het polyfenyleenether/polystyreenmengsel aanwezig is in een concentratie van 80 tot 95 gewichts% en de modificerende stof aanwezig is in een concentratie van 20 tot 5 gewichts%.

10 9. Werkwijze voor het verbeteren van de verwerkbaarheid van een polyfenyleenether/polystyreenmengsel, welke werkwijze het mengen met het polyfenyleenether/polystyreenmengsel omvat van een modificerende stof omvattende gehydrogeneerd elastomeer blokcopolymeer met ten minste 15 twee harsachtige eindblokken van een gepolymeriseerde monovinyларомatische verbinding, en een elastomeer middenblok van gepolymeriseerd geconjugeerd dieen, en een polyolefine met een dichtheid kleiner dan of gelijk aan 0,912 g/cc en waarbij het polyolefine de eigenschap heeft dat het bij 190 °C/5 kg een stromingssnelheid van de smelt 20 van minder dan 10 g/10 min. heeft.

10. Voorwerpen die de samenstelling volgens één van de conclusies 1-9 bevatten.



# RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octroolaanvraag Nr.:

NO 134219

NL 1008862

## VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR

| Categorie | Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages                                    | Van belang voor conclusie(s)Nr.: | Internationale classificatie (toegekend door de Octrooiraad) |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| X         | EP 0 095 098 A (BASF AG) 30 November 1983<br>* tabel 1 *<br>* conclusie 1 *<br>* bladzijde 10, regel 20 - regel 24 *                  | 1-4,7-11                         | C08L71/12<br>C08L53/02                                       |
| X         | US 5 059 645 A (OSTERMAYER BERTRAM ET AL) 22 Oktober 1991<br>* voorbeeld 1; tabel 5 *                                                 | 1-4,7-11                         |                                                              |
| X         | US 4 079 099 A (GERGEN WILLIAM P ET AL) 14 Maart 1978<br>* conclusie 1 *<br>* kolom 5, regel 42 *<br>* kolom 6, regel 43 - regel 61 * | 1-11                             |                                                              |
| X         | EP 0 389 949 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 3 Oktober 1990<br>* bladzijde 6, regel 47 - regel 50 *<br>* comparative example 2 *             | 1-11                             |                                                              |
| P,X       | US 5 705 556 A (DJIAUW LIE KHONG ET AL) 6 Januari 1998<br>* conclusies 1,4,5 *<br>* kolom 4, regel 56 - regel 57 *                    | 1-11                             | Onderzochte gebieden van de techniek                         |
| A         | EP 0 352 057 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 24 Januari 1990<br>* conclusie 1 *                                                              | 1-11                             | C08L                                                         |

Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op : .....

Plaats van onderzoek

Datum waarop het onderzoek werd voltooid

Vooronderzoeker (EOB)

'S-GRAVENHAGE

30 Oktober 1998

O'Sullivan, T

### CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR

X : op zichzelf van bijzonder belang  
Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie  
A : achtergrond van de stand van de techniek  
O : verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek  
P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum

T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding  
E : andere octrooi-publicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum  
D : in de aanvraag genoemd  
L : om andere redenen vermelde literatuur  
& : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE  
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,  
UITGEVOERD IN DE OCTROOIAANVRAGE NR.**

NO 134219  
NL 1008862

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ;  
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

30-10-1998

| In het rapport<br>genoemd octrooigeschrift | Datum van<br>publicatie | Overeenkomend(e)<br>geschrift(en) | Datum van<br>publicatie |
|--------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| EP 0095098 A                               | 30-11-1983              | DE 3219048 A                      | 24-11-1983              |
| US 5059645 A                               | 22-10-1991              | DE 3714710 A                      | 17-11-1988              |
|                                            |                         | DE 3882086 A                      | 05-08-1993              |
|                                            |                         | EP 0292714 A                      | 30-11-1988              |
| US 4079099 A                               | 14-03-1978              | AU 2585377 A                      | 14-12-1978              |
|                                            |                         | BE 855421 A                       | 06-12-1977              |
|                                            |                         | BR 7703667 A                      | 18-04-1978              |
|                                            |                         | CA 1111987 A                      | 03-11-1981              |
|                                            |                         | CH 646986 A                       | 28-12-1984              |
|                                            |                         | DE 2725663 A                      | 15-12-1977              |
|                                            |                         | FR 2354368 A                      | 06-01-1978              |
|                                            |                         | GB 1581167 A                      | 10-12-1980              |
|                                            |                         | JP 1330054 C                      | 14-08-1986              |
|                                            |                         | JP 52150464 A                     | 14-12-1977              |
|                                            |                         | JP 60057463 B                     | 14-12-1985              |
|                                            |                         | NL 7706196 A, B,                  | 09-12-1977              |
|                                            |                         | SE 421928 B                       | 08-02-1982              |
|                                            |                         | SE 7706573 A                      | 08-12-1977              |
|                                            |                         | US 4081424 A                      | 28-03-1978              |
|                                            |                         | US 4080403 A                      | 21-03-1978              |
|                                            |                         | US 4101605 A                      | 18-07-1978              |
|                                            |                         | US 4088711 A                      | 09-05-1978              |
|                                            |                         | US 4079100 A                      | 14-03-1978              |
|                                            |                         | US 4096204 A                      | 20-06-1978              |
|                                            |                         | US 4090996 A                      | 23-05-1978              |
|                                            |                         | US 4111895 A                      | 05-09-1978              |
|                                            |                         | US 4088626 A                      | 09-05-1978              |
|                                            |                         | US 4088627 A                      | 09-05-1978              |
|                                            |                         | US 4080356 A                      | 21-03-1978              |
|                                            |                         | US 4111896 A                      | 05-09-1978              |
|                                            |                         | US 4080357 A                      | 21-03-1978              |
|                                            |                         | US 4110303 A                      | 29-08-1978              |
|                                            |                         | US 4102854 A                      | 25-07-1978              |
|                                            |                         | US 4107130 A                      | 15-08-1978              |
|                                            |                         | US 4111894 A                      | 05-09-1978              |
|                                            |                         | US 4107131 A                      | 15-08-1978              |
| EP 0389949 A                               | 03-10-1990              | JP 2247240 A                      | 03-10-1990              |

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE  
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,  
UITGEVOERD IN DE OCTROOIAANVRAGE NR.**

NO 134219  
NL 1008862

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per  
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ;  
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

30-10-1998

| In het rapport<br>genoemd octrooigeeschrift | Datum van<br>publicatie | Overeenkomend(e)<br>geschrift(en) | Datum van<br>publicatie |
|---------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| EP 0389949 A                                |                         | JP 2683823 B                      | 03-12-1997              |
|                                             |                         | JP 2247241 A                      | 03-10-1990              |
|                                             |                         | JP 2683824 B                      | 03-12-1997              |
|                                             |                         | JP 2247242 A                      | 03-10-1990              |
|                                             |                         | JP 2683825 B                      | 03-12-1997              |
|                                             |                         | JP 2248444 A                      | 04-10-1990              |
|                                             |                         | JP 2683826 B                      | 03-12-1997              |
|                                             |                         | JP 2248445 A                      | 04-10-1990              |
|                                             |                         | JP 2683827 B                      | 03-12-1997              |
|                                             |                         | CA 2011756 A                      | 22-09-1990              |
|                                             |                         | DE 69020931 D                     | 24-08-1995              |
|                                             |                         | DE 69020931 T                     | 30-11-1995              |
|                                             |                         | US 5061753 A                      | 29-10-1991              |
| US 5705556 A                                | 06-01-1998              | GEEN                              |                         |
| EP 0352057 A                                | 24-01-1990              | JP 2070750 A                      | 09-03-1990              |
|                                             |                         | JP 2124915 A                      | 14-05-1990              |
|                                             |                         | US 5071911 A                      | 10-12-1991              |