



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLIKATIENUMMER : 1009072A3
INDIENINGSNUMMER : 09500082
Internat. klassif. : C08G
Datum van verlening : 05 November 1996

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
03 Februari 1995 te 10u00

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 : COPOLYETHERESTER.

UITVINDER(S) : Werumeus Buning Gerard Hidde, Pastoor Meulenbergstraat 20, NL-6438 HZ
Oirsbeek (NL); Vulic Ivan, Reinierstraat 2, NL-6191 SH Beek (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 05 November 1996
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

D. DUMONT DE CHASSIORT
BESTUURSGECRETAIRIS

COPOLYETHERESTER

5 De uitvinding heeft betrekking op een
copoly(etherester) met verbeterde eigenschappen bij hoge
temperatuur.

Copoly(etherester)s worden bij motorrijtuigen op
diverse plaatsen onder de motorkap toegepast. Door
10 voortschrijdende eisen op het gebied van stroomlijning en
grotere binnenruimte bij gelijkblijvende buitenafmetingen,
is steeds minder ruimte onder de motorkap beschikbaar.
Hierdoor kan door gebrek aan afdoende
koelingsmogelijkheden lokaal de temperatuur sterk oplopen.
15 Tengevolge hiervan is het noodzakelijk dat de onder de
motorkap toegepaste materialen tegen steeds hogere
temperatuur bestand moeten zijn en bij deze hoge
temperaturen hun specifieke eigenschapppen dienen te
behouden. Daarnaast dienen vanzelfsprekend de
20 eigenschappen bij lagere temperaturen tenminste op
hetzelfde niveau te blijven. De thans commercieel
verkrijgbare copoly(etherester)s hebben het nadeel dat
deze niet aan alle verhoogde eisen kunnen voldoen.

Doel van de uitvinding is derhalve een
25 copoly(etherester) met verbeterde eigenschappen bij hoge
temperatuur zonder de eigenschappen bij lage
temperatuur nadelig te beïnvloeden.

Het doel van de uitvinding wordt bereikt met een
copoly(etherester) met harde segmenten afgeleid van
30 tenminste één laagmoleculair glycol en tenminste twee
dicarbonsuren, of esters daarvan, gekozen uit de groep van
2,6-naftaleendicarbonsuur, 4,4'-difenyldicarbonsuur en
tereftaalzuur, dat desgewenst isoftaalzuur bevat, en met
zachte segmenten afgeleid van de groep van
35 poly(alkyleenoxiden).

Bij voorkeur zijn de tenminste twee
dicarbonsuren 2,6-naftaleen dicarbonsuur en 4,4'-

difenyldicarbonzuur of 4,4'-difenyldicarbonzuur en tereftaalzuur.

Het laag moleculaire glycol heeft een molecuulgewicht dat ligt beneden ongeveer 300. Bij voorkeur is het laagmoleculaire glycol een alkyleenglycol met 2-6 koolstofatomen in de alkyleenketen. Zeer verrassende resultaten worden bereikt als het alkyleenglycol ethyleenglycol is.

De zachte segmenten zijn bij voorkeur opgebouwd uit polyetherdiolen waarvan de zich repeterende ether eenheden, -R-O-, gekozen zijn uit de groep met $R = (CH_2)_2$,

$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ (CH_2-CH) \end{array}$, $(CH_2)_3$ of $(CH_2)_4$ of een combinatie daarvan. Bij voorkeur is $R = (CH_2)_4$.

Het molgewicht van de zachte segmenten kan binnen ruime grenzen variëren bijvoorbeeld tussen 400 en 6000, bij voorkeur tussen 400 en 3000 en met nog grotere voorkeur tussen 500 en 2000. De meeste voorkeur heeft een molgewicht tussen 600 en 1500.

Het gehalte zachte segmenten kan binnen ruime grenzen variëren, bijvoorbeeld tussen 10 en 90 gew.% bij voorkeur tussen 15 en 70 gew.% met meer voorkeur tussen 25 en 60 gew.%.

Streeft men, in het geval de tenminste twee dicarbonsuren tereftaalzuur en 2,6-naftaleendicarbonzuur zijn, een hoge kristallisatiesnelheid na, dan kiest men bij voorkeur het tereftaalzuurgehalte beneden 50 mol% betrokken op het totaal van de tenminste twee dicarbonsuren. Het biedt verder voordeel het gehalte 2,6-naftaleendicarbonzuur lager te kiezen dan 70 mol%.

US-A-3775375 beschrijft copoly(etherester)s op basis van 2,6-naftaleendicarbonzuur en een alkyleenglycol en poly(alkyleenoxide glycol). Naast het 2,6-naftaleendicarbonzuur kan tevens in een ondergeschikte hoeveelheid een tweede dicarbonzuur aanwezig zijn. Onder de ruim 40 met name genoemde mogelijke tweede

dicarbonsuren zijn 4,4'-difenyldicarbonzuur en tereftaalzuur. De voorbeelden zijn alle beperkt tot 2,6-naftaleendicarbonzuur. In de beschrijving wordt geen enkele indicatie gegeven van een mogelijk effect door de
5 aanwezigheid van een tweede dicarbonzuur.

De copoly(etherester) volgens de uitvinding kan met de bekende werkwijzen voor poly(etherester)blok-copolymeren verkregen worden. De poly(etherester)blok-copolymeren worden in het algemeen bereid door een
10 tweestaps smelt- transesterificatie van het dicarbonzuur of de dimethylester daarvan, het poly(alkyleenether)glycol en het laagmoleculaire diol. Werkwijzen voor zowel laboratoriumschaal als commerciële produktieschaal zijn ondermeer beschreven in Encyclopedia of Polymer Science
15 and Technology Vol. 12, p. 77-79 en p. 84-85 blz. (1988) en de daarin vermelde referenties.

Bij de bereiding van de copoly(etherester) volgens de uitvinding wordt inplaats van één dizuur uitgegaan van de combinatie van tenminste twee
20 dicarbonsuren in de gewenste stoichiometrie.

De gangbare katalysatoren, bijvoorbeeld Sb_2O_3 of titanaten, worden toegepast, evenals de gangbare stabilisatoren, bijvoorbeeld gehinderde fenolen of secundaire aromatische aminen.

25 Voor een verhoging van de smeltviscositeit kan desgewenst een ondergeschikte hoeveelheid van een verbinding met meer reactieve groepen, bijvoorbeeld trimethylolpropan of pentaerythritol of een di-isocyaan of trimellietzuuranhydride, worden toegevoegd op het einde
30 van de polymerisatie.

Voorbeeld I

Voor de synthese van copoly(etherester)s op basis van tereftaalzuur en 4,4'-difenyldicarbonzuur werden
35 in een glazen reactor 0,5 mol dimethyltereftalaat (DMT), (99%, $T_m = 140-142^\circ C$

van Hüls AG)

0,75 mol dimethyl-4,4'-difenyldicarboxylaet (DMBE), (99%,
 $T_m = 217^\circ\text{C}$ van Monsanto Technical Center)

0,097 mol poly(tetramethyleenoxide) (PTMO), (Polymer® 1000
5 met een gemiddelde molmassa van 950-1050 van Quaker Oats
Chemicals)

2,79 mol ethyleenglycol (EG), (vezelkwaliteit, $T_{kpt} = 196-$
198°C van BASF)

0,50% Irganox® 1330 van de firma Ciba Geigy en
10 350 ppm $\text{MnOAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

gedurende ongeveer 2 uur bij 200°C verhit, waarbij de
gevormde methanol werd afgedestilleerd.

Fosforethyleenglycoletherester, 0,12 g, en
antimoontrioxide, 0,09 g, opgelost in ethyleenglycol
15 werden toegevoegd en de temperatuur verhoogd tot 278°C . De
druk werd geleidelijk verlaagd tot 1,6 mbar en de
polymerisatie over een totale periode van ongeveer 1,5 uur
uitgevoerd. Het moment gemeten aan de roerder nam toe van
0,01 tot 1Nm.

20 Vervolgens werd de heldere visceuse smelt uit de
reactor verwijderd door middel van overdruk via een
afsluiter in de bodem. De heldere polymeerdraad werd
gekoeld in een waterbad en in stukjes gehakt.

Na droging werd ongeveer 260 gram
25 copoly(etherester) verkregen.

Voorbeelden II-VI

Op dezelfde wijze werden copoly(etherester)s
bereid met verschillende verhoudingen tussen de
30 samenstellende monomeren.

De samenstellingen worden vermeld in Tabel 1.

Van de samenstellingen werden proefstaafjes geperst voor
dynamisch mechanische analyse over een traject -150°C tot
het smeltpunt en een opwarmsnelheid van $2^\circ\text{C}/\text{min}$. en 0,2 Hz
35 met een torsie-pendulum apparaat. Het smeltpunt en
kristallisatietemperatuur werden bepaald aan resp. de

eerste en tweede opwarmcurve en de eerste afkoelcurve bij een opwarm resp. afkoelsnelheid van 20°C/min. Shore D-hardheid werd gemeten volgens ISO-R868 met een Zwick Shore D apparaat (type 1008.56a).

Tabel 1

	Voor- beeld	DMT/DMB mol/mol	zacht- segment gew. %	η^*_{rel}	T_m^1 °C	T_c °C	T_m^2 °C	T_g °C	Shore D
5	I	4/6	25	1,91	239	210	243	-57	53
	II	4/6	35	1,87 2,32**	238	216	233	-60	41,5
	III	4/6	45	2,34	211	193	209	-58	34,5
	IV	3/7	40	1,79	239	215	240	-64	39
	V	3/7	45	2,26	225	199	226	-61	37,0
10	VI	3/7	50	2,17	213	201	211	-67	29

* 1 g in 100 g m-cresol bij 25°C

** na 24 uur nacondensatie bij 215°C bij 3,7 mbar onder N_2

15

Uit tabel 1 blijkt zeer verrassend dat T_m^2 en T_c gemiddeld slechts 21°C verschillen waardoor in spuitgiettoepassingen grote voordelen optreden t.o.v. de gangbare op poly(butyleentereftalaat) en poly(tetramethyleenoxide) gebaseerde copoly(etherester)s, waarbij $T_m - T_c$ in de orde van 60°C is. Te verwachten is ondermeer een geringere nakrimp.

De smelttemperatuur van de copoly(etherester) volgens de uitvinding uit Tabel 1 ligt 25 tot 40°C hoger dan van op PBT en PTMO gebaseerde copoly(etherester)s met een vergelijkbaar gehalte zacht segment. Om eenzelfde Shore D hardheid te bereiken lijkt in de copoly(etherester) volgens de uitvinding minder zacht segment nodig, hetgeen een positief effect heeft op de chemische bestendigheid.

30

Een en ander wordt aangegeven in figuur 1.

De curves met de open cirkels hebben betrekking op de voorbeelden I-III, de gevulde cirkels op de

voorbeelden IV-VI en de open vierkanten op het handelsprodukt Arnitel E® van de firma DSM dat een copoly(etherester) op basis van PBT/PTMO is.

5 Uit de torsiedempingsmetingen blijkt verder dat in veel gevallen een goede stijfheid behouden blijft tot temperaturen boven 175°C voor copoly(etherester)s van de uitvinding met een PTMO gehalte van 45 gew.%.
10

Voorbeeld VII-XIII

10 Op dezelfde wijze als beschreven onder voorbeeld I werden copoly(etherester)s bereid, waarbij in plaats van het dimethyltereftalaat dimethyl-2,6-naftaleendicarboxylaate, NDC, (> 99,9%, $T_m = 190^\circ\text{C}$) van Amoco Chemical Company werd gebruikt.

15 De mol verhouding NDC/DMB werd 1 : 1 gekozen, de hoeveelheden PTMO en EG of butaandiol (BD) werd gevarieerd zodat copoly(etherester)s met verschillend gehalte aan zacht segment werden gevormd. Van deze copoly(etherester)s werden eveneens proefstaafjes geperst en op dezelfde wijze
20 als bij Voorbeeld I-VI de eigenschappen bepaald.

De verschillende copoly(etherester)samenstellingen en de eigenschappen zijn vermeld in Tabel 2.

Tabel 2

	Voor- beeld	zacht- segment gew. %	η_{rel}	T_m^1 °C	T_c °C	T_m^2 °C	T_g °C	Shore D
5	VII	25	1,951	253	204	248	-65/+44	58
	VIII	35	1,78	231	204	234	-59	48
	IX	40	1,89	225	196	227	-58	44
			3,53	240	194	235	n.b.**	n.b.**
	X	46	2,03	216	184	221	-60	39
	XI	50	2,30	206	179	209	-62	33
10	XII	55	2,51	189	131	197	-60	30
	XIII*	43	2,92	176	126	180	-61	32

* In de harde segmenten eenheden gebaseerd op
butaandiol i.p.v. ethyleenglycol

15 ** niet bepaald

*** IX nagecondenseerd bij 205°C en 5 mbar, N₂, gedurende
24 uur.

In voorbeeld VIII treedt een breed
20 glasovergangsgebied op tussen -65 en +44°C in de andere
voorbeelden is een goed gedefiniëerde glasovergang, die
slechts in zeer geringe mate van het gehalte aan zacht
segment afhankelijk is.

In Fig. 2 is op dezelfde wijze als in fig. 1 een
25 vergelijking met een copoly(etherester) ARNITEL E van DSM
gemaakt.

In een vergelijkend experiment werd de
samenstelling van US-A-3775375 gebaseerd op 2,6-
naftaleendicarbonzuur als enige dizuur, butaandiol en
30 poly(tetramethyleenoxide)glycol geproduceerd met 20 en 35
gew.% zachtsegment.

Het verschil $T_m - T_c$ bedraagt hier resp. ca. 45 en
65°C, waarmee deze copoly(etherester)s minder geschikt

zijn voor spuitgiettoepassingen.

Ook blijkt deze copoly(etherester) naast een hoog smeltpunt een hogere glasovergangstemperatuur te bezitten, waardoor de eigenschappen bij lage temperatuur
5 inferieur zijn t.o.v. de thans gangbare poly(etherester)s.

De copoly(etherester)s van de uitvinding combineren een hoog smeltpunt met uitstekende eigenschappen bij lage temperatuur. In vergelijking met copoly(etherester)s, gebaseerd op
10 poly(butyleentereftalaat) als hard segment en poly(etherpolyol)en als zacht segment vertonen de copoly(etherester)s volgens de uitvinding een betere thermo-oxidatie-, een betere hydrolyse- en een betere UV-stabiliteit.

15 De copoly(etherester) volgens de uitvinding kan worden toegepast voor het spinnen van vezels, het maken van films en het vormgeven vanuit de smelt bijvoorbeeld d.m.v. spuitgieten en extrusie.

Hiertoe kan de poly(etherester) diverse gangbare
20 toeslagstoffen, bijvoorbeeld stabilisatoren, kleurmiddelen, vlamdovende materialen, vulstoffen, bijvoorbeeld talk, mica of klei, versterkende materialen, bijvoorbeeld vezels van ondermeer glas, koolstof en aramides; en desgewenst andere polymeren bevatten.

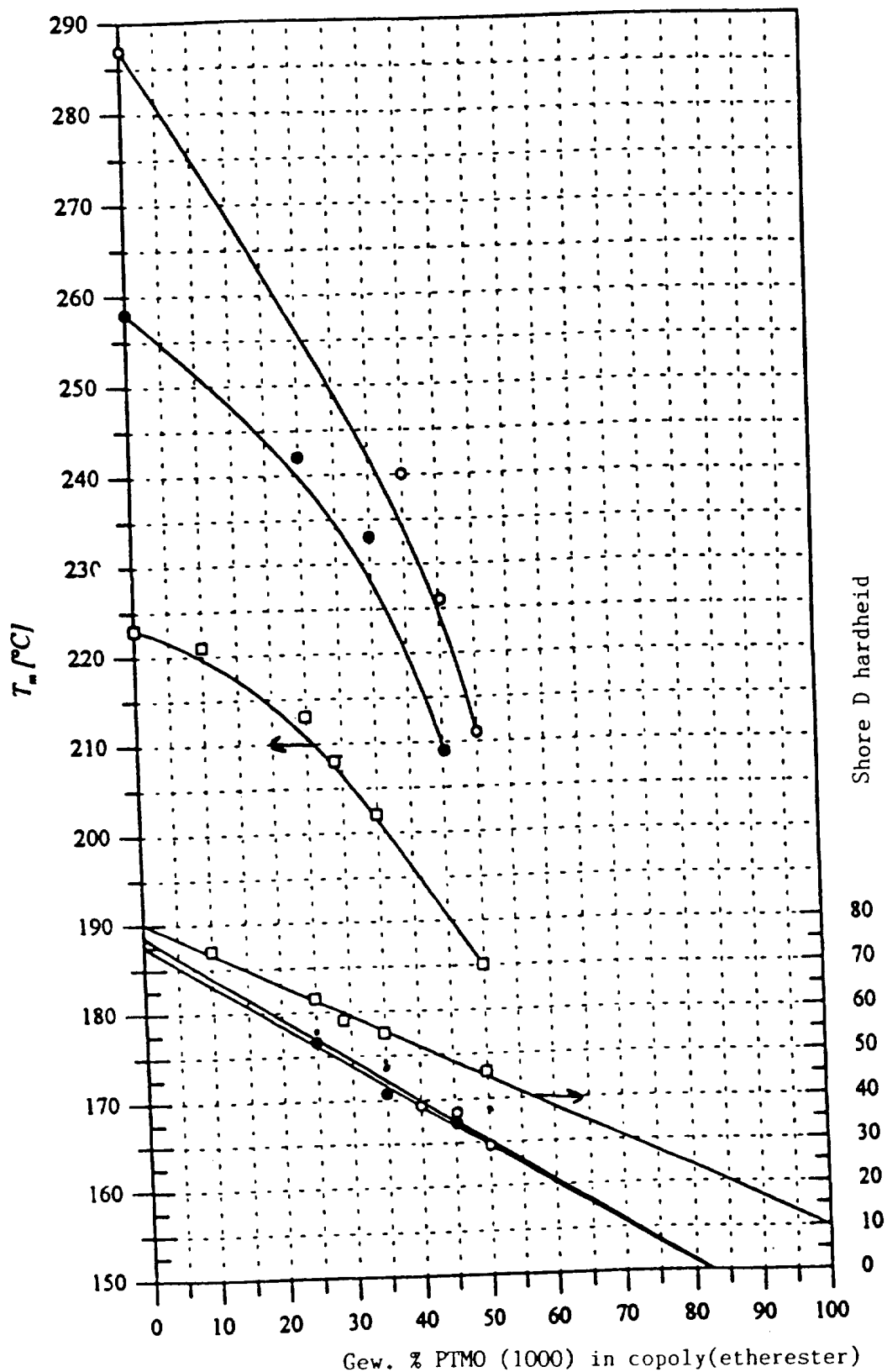
C O N C L U S I E S

1. Copoly(etherester) met harde segmenten afgeleid van
5 tenminste één laagmoleculair glycol en tenminste twee
dicarbonsuren of esters daarvan, gekozen uit de groep
van 2,6-naftaleendicarbonsuur, 4,4'-
difenyldicarbonsuur en tereftaalzuur, dat desgewenst
isofthaalzuur bevat, en met zachte segmenten afgeleid
10 van de groep van poly(alkyleenoxide)n.
2. Copoly(etherester) volgens conclusie 1, met het
kenmerk, dat het gehalte van ieder van de
dicarbonsuren minder dan 70 mol% van het totaal
dicarbonsuurgehalte bedraagt.
- 15 3. Copoly(etherester) volgens conclusie 1 of 2, met het
kenmerk, dat het laag moleculair glycol een
alkyleenglycol is.
4. Copol(etherester) volgens conclusie 3, met het
kenmerk, dat het alkyleenglycol ethyleenglycol is.
- 20 5. Copoly(etherester) volgens één der voorgaande
conclusies, met het kenmerk, dat het
poly(alkyleenoxide) poly(tetramethyleenoxide) is.
6. Copoly(etherester) volgens één der voorgaande
conclusies, met het kenmerk, dat de tenminste twee
25 dicarbonsuren 2,6-naftaleendicarbonsuur en 4,4'-
difenyldicarbonsuur zijn.
7. Copoly(etherester) volgens één der conclusies 1-5,
met het kenmerk, dat de tenminste twee dicarbonsuren
tereftaalzuur en 4,4'-difenyldicarbonsuur zijn.
- 30 8. Voortbrengsel bevattend de copoly(etherester) volgens
een der voorgaande conclusies.
9. Copoly(etherester) zoals omschreven in de
beschrijving en de voorbeelden.

Figuur 1

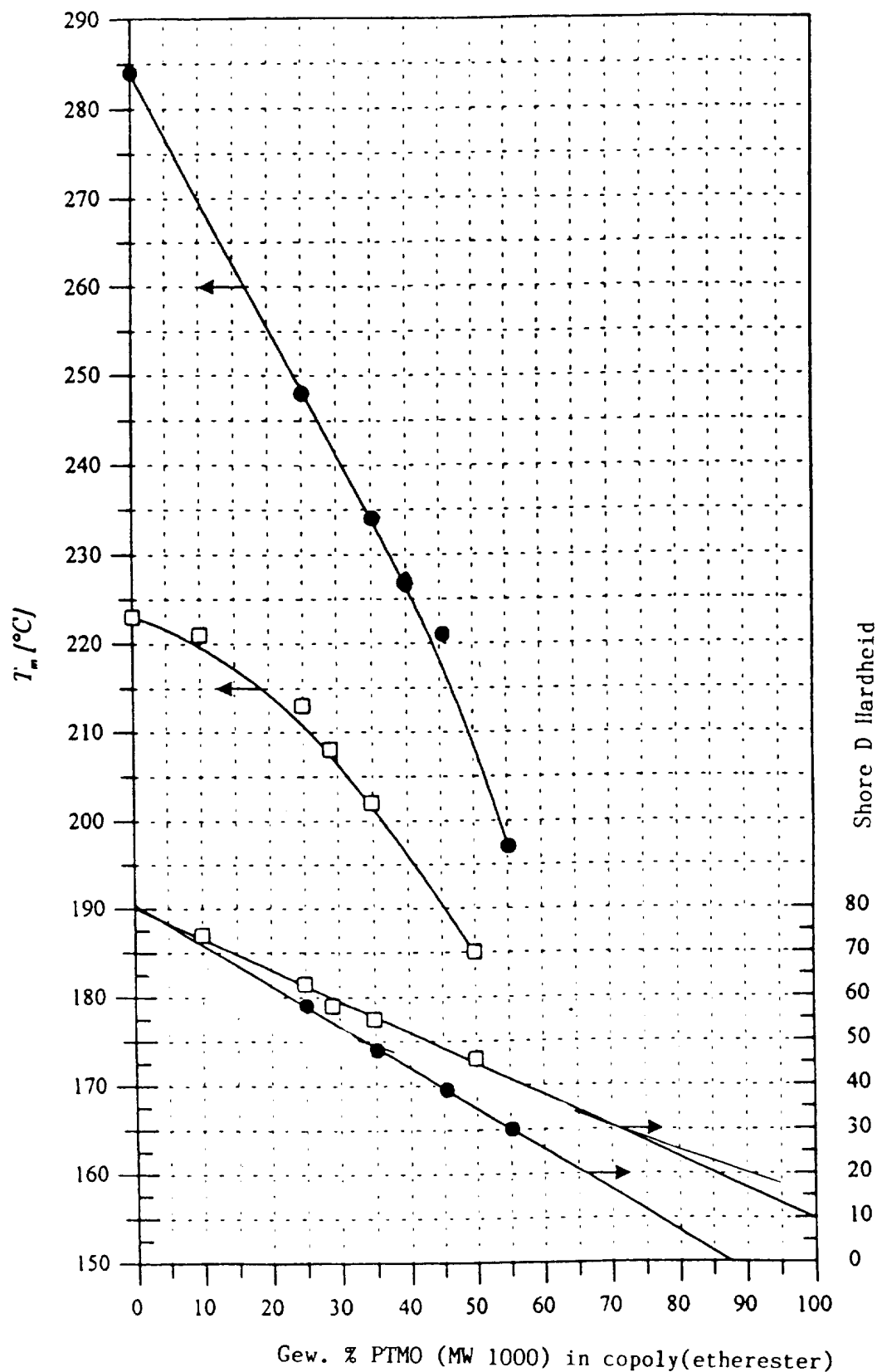
Smelt temperatuur en Shore D hardheid als functie van het gew. % PTMO met molar mass 1000 in copoly(etherester)s met DMT/DMB=4/6 (-●-), met DMT/DMB=3/7 (-○-) en in Arnitel E (-□-).

5



Figuur 2

Smelt temperatuur en Shore D hardheid als functie van het gew.% PTMO met molar mass 1000 in copoly(etherester)s met DMB en NDC (-●-) en in Arnitel E (-□-).



SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN

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

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE 8207BE	
Belgische nationale aanvraag nr. 9500082		Datum van indiening 03-02-1995	
		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 25219 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 63/672			
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 9500082

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C08G63/672

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 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.
X	DE,A,29 22 486 (TORAY INDUSTRIES, INC) 13 December 1979 zie conclusies 1-5 ---	1-3,5, 7-9
X	US,A,3 775 375 (J. R. WOLFE, JR.) 27 November 1973 in de aanvraag genoemd zie kolom 3, regel 34 - regel 46; conclusies 1-8 ---	1,3-6,8, 9
A	WO,A,93 02122 (HOECHST CELANESE CORPORATION) 4 Februari 1993 zie conclusies 1-11 -----	1,2

☐ 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 September 1995

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

Decocker, L