

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1006936

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1006936

51 Int.Cl.⁶
C08L67/00, C08K5/3492, C09K21/12

22 Ingediend: 04.09.97

41 Ingeschreven:
05.03.99

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

47 Dagtekening:
05.03.99

72 Uitvinder(s):
Richerdes Johanna Mathilda Hulskotte te
Schinnen
Johanna Gertruda Kersjes te Born
Renier Henricus Maria Kierkels te Heel

45 Uitgegeven:
03.05.99 I.E. 99/05

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

54 Vlamdovende polyestersamenstelling.

57 Vlamdovende, versterkte, thermoplastische polyestersamenstelling waarbij de polyester-samenstelling 5-50 gew.% (berekend op de totale samenstelling) van een zout van 1,3,5-triazine-derivaat en polyfosforzuur (derivaat) als vlamdover bevat.
Het 1,3,5-triazinederivaat is bij voorkeur melamine, melam, melem of een mengsel hiervan.
Bij voorkeur is de thermoplastische polyester polyethyleentereftalaat (PET) of polybutyleentereftalaat (PBT).
De vlamdovende, versterkte, thermoplastische polyestersamenstelling heeft een verbeterde thermische stabiliteit.

NL C 1006936

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

VLAMDOVENDE POLYESTERSAMENSTELLING

5

De uitvinding heeft betrekking op een vlamdovende, versterkte, thermoplastische polyester-samenstelling.

Een dergelijke samenstelling is bekend uit
10 US-A-5618865. Deze publicatie beschrijft onder andere het gebruik van melaminefosfaat in combinatie met een koolvormende katalysator of het gebruik van melaminepyrofosfaat als vlamdover in versterkte, thermoplastische polyestersamenstellingen. Een nadeel van
15 melaminefosfaat en -pyrofosfaat is dat de thermische stabiliteit ervan laag is. Hierdoor zijn de bereiding (compounding) en de verwerking van de vlamdovende samenstelling gelimiteerd.

Het doel van de uitvinding is een
20 vlamdovende, versterkte, thermoplastische polyester-samenstelling met verbeterde thermische stabiliteit.

Dit doel wordt bereikt doordat de polyestersamenstelling 5-50 gew.% (berekend op de totale samenstelling) van een zout van een 1,3,5-
25 triazinederivaat en polyfosforzuur(derivaat) als vlamdover bevat.

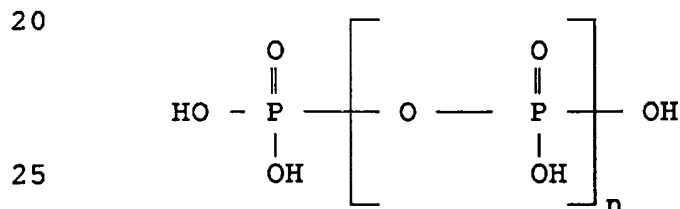
Gebleken is dat de thermische stabiliteit van de samenstelling volgens de uitvinding sterk verbeterd is t.o.v. de samenstelling volgens de stand der
30 techniek. Onverwachts is gebleken dat het polyester in de samenstelling volgens de uitvinding minder onderhevig is aan degradatie, hetgeen van voordeel is voor de mechanische eigenschappen van de samenstelling. Een verder voordeel van de samenstelling van de
35 uitvinding is de verbeterde verwerkingsstabiliteit. Een ander voordeel van de samenstelling van de uitvinding is de uitstekende vlamdovendheid.

1006936

De vlamdover in de samenstelling volgens de uitvinding is een zout van een 1,3,5-triazinederivaat en polyfosforzuur(derivaat).

Voorbeelden van geschikte 1,3,5-
5 triazinederivaten zijn 2,4,6-triamine-1,3,5-triazine (melamine), melam, melem, melon, ammeline, ammelide, 2-ureidomelamine, acetoguanamine, benzoguanamine, diaminefenyltriazine of mengsels hiervan. Melamine, melam, melem of mengsels hiervan verdienen de voorkeur.
10 Melam en melem kunnen eenvoudig verkregen worden door melamine te laten condenseren in aanwezigheid van een katalysator. Ruw melamine bevat in de regel kleine hoeveelheden melam en/of melem.

Het polyfosforzuur(derivaat), van het zout
15 van het 1,3,5-triazinederivaat is bijvoorbeeld een (partieel) ester van polyfosforzuur, een zout van polyfosforzuur of polyfosforzuur zelf. Polyfosforzuur verdient de voorkeur. Polyfosforzuur kan voorgesteld worden door de volgende algemene formule:



waarbij $n \geq 2$. Bij voorkeur is n gelegen tussen 2 en 200, met de meeste voorkeur is n gelegen tussen 2 en
30 100. Commercieel verkrijgbaar polyfosforzuur wordt gekarakteriseerd door een P_2O_5 -gehalte groter dan 68 gew.%. Polyfosforzuur met een P_2O_5 -gehalte gelegen tussen 70 en 90 gew.% verdient de voorkeur. De grootste voorkeur gaat uit naar polyfosforzuur met een P_2O_5 -
35 gehalte gelegen tussen 74 en 87 gew.%.
Voorbeelden van commercieel verkrijgbare polyfosforzuren zijn ALBRITE® polyfosforzuur 105, 111, 113 of 116.

Het zout van het 1,3,5-triazinederivaat en

het polyfosforzuur(derivaat) kan eenvoudig bereid worden door polyfosforzuur te laten reageren met het triazinederivaat zoals beschreven in PL 143704. Op deze wijze kan melaminepolyfosfaat eveneens worden bereid
5 door uit te gaan van fosforzuur i.p.v. polyfosforzuur en het verkregen melaminezout de beschreven warmtebehandeling te laten ondergaan.

De concentratie van de vlamdover in de samenstelling van de uitvinding is in het algemeen
10 gelegen tussen 5 en 50 gew.% (berekend op de totale samenstelling), bij voorkeur gelegen tussen 10-40 gew.% en met de meeste voorkeur gelegen tussen 15-35 gew.%

Het thermoplastisch polyester van de samenstelling van de uitvinding kan gekozen worden uit
15 de groep van thermoplastische homopolyesters, thermoplastische copolyesters en/of thermoplastische polyesterelastomeren.

De thermoplastische homo- en copolyesters kunnen verkregen worden door zelf-polycondensatie van
20 hydroxycarbonsuren of door polycondensatie van één of meer alkyleenglycolen en één of meer dicarbonsuren, bij voorkeur aromatische dicarbonsuren. De aromatische dicarbonsuren worden bij voorkeur gekozen uit de groep van ftaalzuren, bijvoorbeeld iso- en tereftaalzuur,
25 naftaleendicarbonsuren, bijvoorbeeld 2,6-naftaleen-dicarbonsuur en difenyldicarbonsuren, bijvoorbeeld 4,4'-difenyldicarbonsuur. Zeer geschikt is tereftaalzuur. Bij voorkeur is de thermoplastische polyester polyethyleentereftalaat (PET) of
30 polybutyleentereftalaat (PBT). De grootste voorkeur gaat uit naar PBT. Andere thermoplastische polyesters die zeer goed toepasbaar zijn in de samenstelling volgens de uitvinding zijn polyalkyleenadipaten; poly(ϵ -caprolacton); polyethyleennaftalaat (PEN);
35 copolyester van ethyleenglycol, tereftaalzuur en isfotaalzuur en copolyesters van ethyleenglycol, 2,6-naftaleendicarbonsuur en 4,4'-difenyldicarbonsuur. Voor

een verdere beschrijving van deze polyesters en hun bereiding zij verwezen naar "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volume 12, pagina's 1-75 (1988)" en de daarin vermelde referenties.

5 Thermoplastische polyesterelastomeren die voor de uitvinding in aanmerking komen zijn de gangbare thermoplastische copolyesterelastomeren volgens de stand van de techniek, die ondermeer uitgebreid beschreven is in Encyclopedia of Polymer Science and
10 Engineering Vol. 12, p.75 e.v. (1988) en de daarin vermelde referenties. In deze thermoplastische copolyesterelastomeren zijn de harde segmenten over het algemeen opgebouwd uit eenheden afgeleid van een aromatisch dicarbonsuur en een alifatisch diol en de
15 zachte segmenten uit polyestereenheden afgeleid van alifatische dicarbonsuren en alifatische diolen of van lactonen of zachte segmenten uit alifatische polyether eenheden.

Het gehalte aan versterkingsmaterialen in de
20 samenstelling van de uitvinding kan tussen ruime grenzen variëren en wordt mede bepaald door het niveau van mechanische eigenschappen dat men wenst te bereiken. In het algemeen zal het gehalte aan versterkingsmaterialen niet meer bedragen dan 60 gew.%.
25 Bij voorkeur zal de samenstelling van de uitvinding 5-50 gew.% versterkingsmateriaal bevatten, met meer voorkeur 15-35 gew.%. Het versterkingsmateriaal wordt gekozen uit de groep van anorganische versterkingsmaterialen, bijvoorbeeld mica of glasvezels; of
30 koolstofvezels. De voorkeur gaat uit naar glasvezels.

De vlamdovende werking van de samenstelling kan verder versterkt worden door aanwezigheid van een voor de vlamdover synergistische verbinding. In het algemeen kan het gehalte van het triazinederivaat-
35 polyfosfaat hierdoor lager worden gekozen. Hiervoor komen in principe alle bekende stoffen in aanmerking die de werking van de triazinederivaatpolyfosfaat-

vlamdoover versterken. In het algemeen is de synergist een verbinding met meerdere radicalen die kunnen veresteren met het polyfosforzuur. Voorbeelden hiervan zijn zetmeel, glucose en verbindingen met tenminste
5 twee hydroxylgroepen. Voorbeelden van verbindingen met tenminste twee hydroxylgroepen zijn alcoholen met tenminste twee hydroxylgroepen, bijvoorbeeld pentaerythritol, dipentaerythritol, tripentaerythritol en mengsels hiervan. De concentratie van de voor de
10 vlamdoover synergistische verbinding is in het algemeen gelegen tussen 0 en 15 gew.%, bij voorkeur gelegen tussen 0,1 en 10 gew.%.

De vlamdovende werking van de samenstelling kan verder versterkt worden door aanwezigheid van een
15 tweede vlamdovende component. Hiervoor komen in principe alle bekende vlamdoovers in aanmerking. Voorbeelden hiervan zijn antimoonoxide, bij voorkeur antimoontrioxide; aardalkalimetaaloxiden, bijvoorbeeld magnesiumoxide en andere metaaloxiden, bijvoorbeeld
20 alumina, silica, ijzeroxide en mangaanoxide; metaalhydroxiden, bijvoorbeeld aluminiumhydroxide; metaalboraten, bijvoorbeeld zinkboraat; en fosforhoudende verbindingen. Voorbeelden van fosforhoudende verbindingen zijn zinkfosfaat, ammoniumfosfaat,
25 ammoniumpyrofosfaat, ammoniumpolyfosfaat, ethyleendiaminefosfaat, piperazinefosfaat, piperazinepyrofosfaat, melaminefosfaat, dimelaminefosfaat, melaminepyrofosfaat, melaminemetafosfaat, guanidinefosfaat, dicyanodiamidefosfaat en/of
30 ureumfosfaat. Het gehalte hiervan kan tussen ruime grenzen variëren doch bedraagt in het algemeen niet meer dan het gehalte van het zout van 1,3,5-triazine-derivaat en polyfosforzuur.

De samenstelling kan verder de andere
35 gebruikelijke additieven bevatten, bijvoorbeeld stabilisatoren, lossingsmiddelen, vloeimiddelen, disperseermiddelen, kleurstoffen en/of pigmenten, in

hoeveelheden die algemeen toepasbaar zijn voor deze
additieven voorzover de eigenschappen niet nadelig
worden beïnvloed.

De samenstelling volgens de uitvinding kan
5 worden bereid met de op zich bekende, conventionele
technieken, door bijvoorbeeld alle of een aantal
componenten droog te mengen in een tuimelmenger, gevolg
door opsmelten in een smeltmenger, bijvoorbeeld een
Brabendermenger of een enkel- of
10 dubbelschroefsextruder. Bij voorkeur wordt een
dubbelschroefsextruder toegepast.

De verschillende componenten van de
samenstelling van de uitvinding kunnen tesamen aan de
keel van de extruder gedoseerd worden of kunnen op
15 verschillende plaatsen in de extruder gedoseerd worden.
Wanneer glasvezels in de samenstelling aanwezig zijn,
worden deze bij voorkeur niet aan de keel van de
extruder gedoseerd teneinde glasvezelbreuk te
voorkomen. Een aantal van de componenten, bijvoorbeeld
20 kleurstoffen en stabilisatoren, kan toegevoegd worden
in de vorm van een masterbatch in het thermoplastisch
polyester of een ander polymeer.

De samenstelling volgens de uitvinding kan
met voor de vakman bekende technieken, bijvoorbeeld
25 spuitgieten, worden verwerkt tot halffabrikaten of
eindprodukten.

C O N C L U S I E S

- 5 1. Vlamdovende, versterkte, thermoplastische polyestersamenstelling, met het kenmerk, dat de polyestersamenstelling 5-50 gew.% (berekend op de totale samenstelling) van een zout van een 1,3,5-triazinederivaat en polyfosforzuur(derivaat) als vlamdover bevat.
- 10 2. Vlamdovende, versterkte, thermoplastische polyestersamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het 1,3,5-triazinederivaat melamine is.
- 15 3. Vlamdovende, versterkte, thermoplastische polyestersamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het 1,3,5,-triazinederivaat melam is.
- 20 4. Vlamdovende, versterkte, thermoplastische polyestersamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het 1,3,5-triazinederivaat melem is.
- 25 5. Vlamdovende, versterkte, thermoplastische polyestersamenstelling volgens één der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de samenstelling 15-35 gew.% vlamdover bevat.
- 30 6. Vlamdovende, versterkte, thermoplastische polyestersamenstelling volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de samenstelling 15-35 gew.% versterkingsmateriaal bevat.
- 30 7. Vlamdovende, versterkte, thermoplastische polyestersamenstelling volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het versterkingsmateriaal glasvezel is.
- 35 8. Vlamdovende, versterkte, thermoplastische polyestersamenstelling volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat een voor de vlamdover synergistische verbinding aanwezig is.

1006936

9. Vlamdovende, versterkte, thermoplastische polyestersamenstelling volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat de synergistische verbinding een alcohol met tenminste twee hydroxylgroepen is.
- 5 10. Vlamdovende, versterkte, thermoplastische polyestersamenstelling volgens één der conclusies 8-9, met het kenmerk, dat de samenstelling 0,1-10 gew.% van de synergistische versterkende verbinding bevat.
- 10 11. Vlamdovende, versterkte, thermoplastische polyestersamenstelling volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het thermoplastisch polyester polyethyleenterephtalaat, polybutyleenterephtalaat
15 of een polyesterblokcopolymeer is.
12. Vlamdovende, versterkte, thermoplastische polyestersamenstelling volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het thermoplastisch polyester polybutyleenterephtalaat
20 is.
13. Vlamdovende, versterkte, thermoplastische polyestersamenstelling zoals in hoofdzaak omschreven in de beschrijving en de voorbeelden.

1006936

**SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
 RAPPORT BETREFFENDE
 NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE**

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde 9256NL
Nederlandse aanvraag nr. 1006936	Indieningsdatum 4 september 1997
	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 30028 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de Internationale classificatie (IPC) Int.Cl.⁶: C 08 K 5/3492, C 08 L 67/02	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl.⁶:	C 08 K
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 1006936

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C08K5/3492 C08L67/02

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 C08K

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

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

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	EP 0 025 082 A (HÜLS) 18 Maart 1981 zie bladzijde 3, regel 31 - regel 38 zie bladzijde 5, regel 18 - regel 20; conclusies 1,2; voorbeeld 4 ---	1,10,12
A	EP 0 241 605 A (MARUBISHI) 21 Oktober 1987 zie bladzijde 3, regel 46 - regel 57; conclusies 1,5 --- -/--	1,3

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 publicatiedatum 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

Z document dat deel uitmaakt van dezelfde octroofamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

18 Mei 1998

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

Engel, S

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN		
Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 6, 5 Februari 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 37343, MUSZKO ET AL.: "Preparation of melamine polyphosphate" XP002065260 in de aanvraag genoemd zie samenvatting & PL 143 704 B (INST. CHEM. NIEORG.) ---	1-4
E	WO 97 44377 A (NISSAN CHEM. INDS.) 27 November 1997 zie bladzijde 5, alinea 2 - alinea 3 zie bladzijde 43, alinea 3; voorbeelden ---	1,2,8
A	WO 96 09344 A (CHEMIE LINZ) 28 Maart 1996 zie bladzijde 2, alinea 1 - alinea 2 zie bladzijde 3, alinea 3 zie bladzijde 4, alinea 1; conclusies 1,2 -----	1,4,6

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1006936

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP 25082	A	18-03-1981	DE 2928349 A 15-01-1981
			JP 1401814 C 28-09-1987
			JP 56016554 A 17-02-1981
			JP 62007226 B 16-02-1987
			US 4265806 A 05-05-1981

EP 241605	A	21-10-1987	JP 1842774 C 12-05-1994
			JP 61106643 A 24-05-1986
			US 4719045 A 12-01-1988

WO 9744377	A	27-11-1997	AU 2791397 A 09-12-1997
			JP 10081691 A 31-03-1998

WO 9609344	A	28-03-1996	AU 686456 B 05-02-1998
			AU 3523095 A 09-04-1996
			CA 2200576 A 28-03-1996
			EP 0782599 A 09-07-1997
			PL 319306 A 04-08-1997
			ZA 9507978 A 18-04-1996
