

(19)



**Octrooi centrum
Nederland**

(11)

2014667

(12) B1 OCTROOI

(21)

Aanvraagnummer: **2014667**

(51)

Int. Cl.:
C08J 3/24 (2006.01) C08L 67/02 (2016.01)

(22)

Aanvraag ingediend: **17/04/2015**

(43)

Aanvraag gepubliceerd:
19/12/2016

(73)

Octrooihouder(s):
Nuplex Resins B.V. te Bergen op Zoom.

(47)

Octrooi verleend:
30/12/2016

(72)

Uitvinder(s):
**Jurgen Kalis te Bergen op Zoom.
Elwin Aloysius Cornelius Adrianus de Wolf
te Hoogerheide.**

(45)

Octrooischrift uitgegeven:
15/03/2017

(74)

Gemachtigde:
drs. W.H.P. Derks te Amsterdam.

(54)

Een RMA vernetbare samenstelling met verminderde vergeling.

(57)

De uitvinding heeft betrekking op een RMA vernetbare samenstelling omvattende een component A met ten minste twee zure protonen C-H in geactiveerde methyleen-of methinegroepen, een component B met ten minste twee geactiveerde onverzadigde C=C groepen, een katalysator C, in staat om een RMA vernettingsreactie tussen component A en B te activeren, optioneel omvattende reactiviteitsmoderatoren en optioneel omvattende één of meer organische oplosmiddelen of een mengsel van organische oplosmiddelen, waarbij vergeling verbeterd wordt door hogere C=C tot C-H verhoudingen en lagere hoeveelheden van de gespecificeerde katalysator en bepaalde keuzes voor moderator D.

EEN RMA VERNETBARE SAMENSTELLING
MET VERMINDERDE VERGELING

5 **[0001]** De uitvinding heeft in het algemeen betrekking op RMA vernetbare samenstellingen, in het bijzonder coatingsamenstellingen, met verminderde vergeling.

10 **[0002]** RMA vernetbare samenstellingen zijn samenstellingen die ten minste één vernetbare component omvatten die reactieve componenten A en B omvat, die elk ten minste 2 reactieve groepen omvatten waarbij de ten minste 2 reactieve groepen van component A zure protonen (C-H) zijn in geactiveerde methyleen- of methine-groepen (*RMA donorgroep*) en de ten minste 2 reactieve groepen van component B geactiveerde onverzadigde groepen (C=C) (*RMA acceptorgroep*) zijn. Deze reactieve
15 groepen reageren om te crosslinken door Real Michael Additie (RMA) reactie tussen genoemde ten minste één vernetbare component in aanwezigheid van een basische katalysator (C).

20 **[0003]** Dergelijk RMA vernetbare samenstellingen worden beschreven in EP 2 556 108 van dezelfde aanvrager. Hierin wordt een speciale katalysator C beschreven die een gesubstitueerde carbonaatkatalysator is die ontbindt in een coatinglaag om koolstofdioxide te genereren dat verdampt uit de aangebrachte uithardende coatinglaag en een sterke base die de RMA vernettingsreactie start. De katalysator zorgt voor een lange houdbaarheid in de pot en tegelijkertijd een hoge reactiviteit.

25 **[0004]** EP 2 764 035 van dezelfde aanvrager beschrijft gelijkaardige samenstellingen die verder een X-H groep omvatten die reactiviteitsmodererende component (D) omvat die ook een Michael Additie-donor is die kan reageren met component B onder de werking van katalysator C, waarbij X C, N, P, O of S is. Deze reactiviteitsmodererende component
30 verbetert de open tijd en hardheidontwikkeling van de coating. Voorbeel-

den van componenten D beschreven in de stand der techniek die de voorkeur genieten zijn acetoacetaat, succinimide, triazool en benzotriazool.

5 **[0005]** Voor de huidige aanvraag zijn de beschrijving van RMA vernetbare samenstelling, in het bijzonder de componenten A, B, C en D, definities en meettechnieken in EP 2 556 108 en EP 2 764 035 van toepassing en zijn deze hierin opgenomen door verwijzing.

10 **[0006]** Het onderliggende probleem van de uitvinding is dat gekende RMA vernetbare samenstellingen kunnen te lijden hebben onder ongewenste vergeling, zowel bij opwarming (thermische of donkervergeling) als tijdens blootstelling aan UV-straling (UV-vergeling). Tijdens de toepassingslevensduur van een coating, is een coating onderworpen aan warmtestraling van de zon of aan thermische verwarming, bijvoorbeeld wanneer de coating in de buurt van bijvoorbeeld verbrandingsmotoren of elektrische motoren is. Bovendien kan de coating ook blootgesteld zijn
15 aan UV-straling indien deze wordt blootgesteld aan zonlicht. Al deze externe invloeden kunnen niet alleen vergeling veroorzaken maar kunnen ook de coating beschadigen en de glanswaarde doen dalen en/of het oppervlak doen barsten.

20 **[0007]** Aldus is er een bepaalde behoefte aan RMA vernetbare samenstelling die deze genoemde problemen niet heeft, of ten minste minder uitgebreid heeft. Aanvaardbare vergelingsniveaus zouden vergelijkbaar of lager moeten zijn dan bestaande urethaanreferentiesystemen. Het meest bij voorkeur is het totale kleurverschil ΔE lager dan 1 en de vergelingsindex Δb ook lager dan 1.
25

30 **[0008]** Echter, aan de andere kant kan een lage vergelings-formulering niet het beste evenwicht verschaffen tussen vergeling, chemische weerstand en mechanische eigenschappen en het objectief is om een verbetering te vinden waarbij genoemde prestatieparameters niet substantieel gecompromitteerd worden door de lage vergelings-RMA-samenstelling.

[0009] Volgens de uitvinding wordt ten minste één van de problemen opgelost door een vernetbare samenstelling te verschaffen, omvattende:

- a. een component A met ten minste twee zure protonen C-H in geactiveerde methyleen- of methinegroepen,
 - 5 b. een component B met ten minste twee geactiveerde onverzadigde C=C groepen,
 - c. een katalysator C, in staat om een RMA vernettingsreactie tussen component A en B te activeren,
 - d. optioneel omvattende één of meer organische oplosmiddelen
10 of een mengsel van organische oplosmiddelen,
- waarbij vergeling verbeterd wordt door één of meer kenmerken gekozen uit de groep van kenmerken i) tot iv)
- i. de molverhouding van geactiveerde onverzadigde C=C groepen van component B tot C-H in geactiveerde methyleen- of methinegroepen van component B is hoger dan 0,8, bij voorkeur hoger dan 0,85, 0,9 of 0,92 en minder dan 1,2, bij voorkeur minder dan 1,1 of 1, en
15
 - ii. de katalysator C is
 - quaternair ammoniumzout of bicarbonaat of alkylcarbonaat, of
20
 - een zout of een basisch anion X⁻ van een zure X-H groep-bevattende verbinding waarbij X N, P, O, S, of C is, anion X⁻ een Michael Additie donor is die kan reageren met component B en anion X⁻ gekenmerkt wordt door
25 een pKa (C) van het corresponderende zuur X-H van meer dan twee eenheden lager dan de pKa (A) van de hoofdcomponent A,
 - iii) de hoeveelheid katalysator C ligt tussen 0,03 en 0,08, meer bij voorkeur tussen 0,04 en 0,06 en het meest bij voorkeur 0,045
30 en 0,055 meq/g vaste hars en

- iv) optioneel een reactiviteitsmoderator D aanwezig is die een X-H groep omvat die ook een Michael Additie-donor is die kan reageren met component B onder de werking van katalysator C, waarbij X C, N, P, O of S is, waarbij in het geval van acetoacetaat de hoeveelheid minder dan 7, 5, 3 of zelfs 1 mg/g vaste stof is en in het geval van benzotriazool de hoeveelheid minder dan 6, 4, 3, 2, 1 of zelfs 0,5 mg/g vaste stof is.

[0010] Er werd gevonden dat de vergelingsweerstand aanzienlijk vermindert kan worden en er werd gevonden dat dE in verschillende vergelijkingstesten vermindert was voor samenstellingen volgens de huidige stand der techniek, beschreven in EP 2 556 108 van 2 – 20 naar 0,5 – 1 of voor toplagen zelfs in het bereik van 0,2 en 1. Bij voorkeur is het totale kleurverschil dE lager dan 1, bij voorkeur lager dan 0,7, of zelfs 0,5. Bij voorkeur is de vergelingsindex db lager dan 1,5, bij voorkeur lager dan 1,2 of meer bij voorkeur lager dan 1 en het meest bij voorkeur zelfs lager dan 0,7.

[0011] Er werd gevonden dat binnen de beschreven smalle bereiken goede vergelingsweerstand met goede mechanische en chemische coatingeigenschappen verkregen konden worden. Natuurlijk kunnen variaties binnen de bereiken gebruikt worden om bepaalde eigenschappen te optimaliseren, zodat de katalysatorhoeveelheid hoger gekozen kan worden indien de C=C/C-H verhouding voldoende hoog gekozen wordt, etc. Er wordt de voorkeur gegeven, met het oog op vergelingsweerstand, dat acetoacetaat of benzotriazool volledig weggelaten wordt, maar omdat dit een negatieve impact heeft op het aanzicht, zeker wanneer dikke lagen aangebracht worden, wordt er de voorkeur aan gegeven om andere reactiviteitsmoderatoren D toe te voegen, bijvoorbeeld 1, 2,4 triazool of succinimide die geen negatief vergelingseffect hebben.

[0012] Volgens de uitvinding is de C=C/C-H reactiviteitsgroepenverhouding, het meest bij voorkeur de acryloyl tot malonaatverhouding, tussen

0,8 en 1,5. De verhouding die normaal gebruikt wordt (ongeveer 0,75) wordt bij voorkeur verhoogd tot ten minste 0,8 of 0,9 en het meest bij voorkeur tot 0,95 en bij voorkeur ook tot minder dan 1,5, 1,3 of zelfs 1,1. De bovenlimiet wordt voornamelijk bepaald door de geactiveerde C=C component B, in het bijzonder omdat de acryloyl-component duur is en omdat de XLD naar beneden gaat wegens gerelateerde mechanische nadelen.

[0013] Het is verbazend dat een relatief hoge verhouding en dus hoge hoeveelheden onverzadigde C=C groepen de vergeling verminderen omdat vergeling normalerwijze geassocieerd wordt met de aanwezigheid van onverzadigde C=C groepen maar in de huidige uitvinding werd het omgekeerde gevonden.

Korte beschrijving van de tekeningen

[0014] Figuur 1: toont de meting van de Hardheid (65 micron) na één dag RT (rood) en thermische vergeling (na 24 uur 120 °C) afhankelijk van de verhouding tussen acryloylgroepen en malonaatwaterstof in RMA vernetsbare samenstelling.

[0015] Figuur 1 toont dat om thermische (donker) vergeling van de coating te vermijden, de acryloyl/malonaatverhouding bij voorkeur tussen 0,8 en meer bij voorkeur > 0,9, bij verhouding tussen 0,8 en 1,2 is de hardheid ook zeer goed en de RMA samenstelling overtreft zelfs de isocyaatgebaseerde systemen.

[0016] Zeer goede vergelingsniveaus kunnen verkregen worden in RMA formuleringen (dE = 0,4 na 1 dag bij 120 °C) vergelijkbaar met (urethaan) referentiesystemen (dE = 3,66 voor een commerciële heldere coat na 1 dag bij 120 °C, of dE = 1,1 na 150 h bij 120 °C voor een witte basislaag).

[0017] De afhankelijkheid van vergeling en mechanische en chemische eigenschappen is afhankelijk van de verhouding van acryloyl ten opzich-

te van malonaat en wordt getoond in Tabel 2. De resultaten tonen duidelijk een optimale balans van elkaar tegenwerkende eigenschappen voor de verhouding tussen 0,8 en 1,2.

[0018] Tabel 2. Invloed van acryloyl/CH-verhouding op RMA coating** eigenschappen.

Acryloyl / CH	MEK-weerstand [#]	Persoz hardheid ^{\$}	dE (24u @ 120 °C)
0,6	1	70	4,47
0,7	1	114	2,68
0,8	1	149	1,47
0,9	3	165	1,08
1,0	5	170	0,85
1,1	5	164	0,76
1,2	5	140	0,69

** katalysator = 0,05 meq/g, succinimide / kat. = 1, 1,2,4-triazool /

kat = 4, P/B = 0,6;

[#] 1 = zeer slecht, 5 = zeer goed;

* uitgevoerd op panelen bij een veroudering van 24 u bij 120 °C;

^{\$} na 2 dagen

[0019] Er werd vastgesteld dat om de vergelingsweerstand te verbeteren de voorkeur gegeven wordt aan het verminderen van de hoeveelheid katalysator tot hoeveelheden lager dan 0,06 meq per g vaste hars, bij voorkeur onder 0,055, 0,05, 0,045 of zelfs lager dan 0,04, maar rekening houdend met katalysatoractiviteit is de hoeveelheid bij voorkeur ten minste 0,01, 0,02 of 0,03 meq per g vaste hars.

[0020] Bij het optimaliseren van de vergelingsweerstand moet men opletten, gezien de chemische weerstand (MEK-weerstandstest), dat de omzetting van de reactieve groepen bij uitharding ten minste 60 % is, bij voorkeur 65, 70 of zelfs 75 gewichts% is om voldoende vernetting te verkrijgen. IR-spectroscopiemetingen en PCA-analyse kunnen gebruikt worden om te bevestigen dat voldoende omzetting van de formulering heeft

plaatsgevonden. Bij een te lage omzetting worden veel positieve verbeteringen die RMA kan bieden, opgeofferd.

[0021] Een hogere omzetting kan bijvoorbeeld behaald worden bij hogere katalysatorgehaltenes maar ook bij langere reactietijden en temperaturen.

5 Omdat uitharding bij voorkeur bij kamertemperatuur uitgevoerd wordt en langere reactietijd niet gewenst is in de praktijk, wordt er de voorkeur gegeven aan een grotere hoeveelheid katalysator. Om voldoende omzetting te verkrijgen, wordt er de voorkeur aan gegeven dat de hoeveelheid katalysator ten minste 0,04 meq/g is, bij voorkeur ten minste 0,05, meer bij
10 voorkeur ten minste 0,06, of zelfs 0,07 meq/g. Bij katalysatorniveaus van 0,05 of zelfs 0,04 meq/g wordt een betere vergelingsweerstand verkregen maar dit kan een te lage omzetting veroorzaken. Een goed evenwicht is daarom tussen 0,04 en 0,06, bij voorkeur tussen 0,045 en 0,055 meq/g in het bijzonder in de malonaat/acryloylsystemen.

15 **[0022]** Resultaten worden getoond in Tabel 1 die een trend aangeven dat meer katalysator resulteert in meer vergeling, hardere films, hogere omzetting en dus betere MEK-weerstand in het malonaat/acryloylsysteem.

[0023] Tabel 1. Invloed van hoeveelheid katalysator op RMA coating** eigenschappen

Hoef. kat. (meq/g)	MEK- weerstand [#]	Omzetting (%)*	Persoz hardheid ^{\$}	dE (24u @ 120 °C)
0,040	1	61,7	131	0,70
0,045	3	67,0	157	0,74
0,050	4	72,1	175	0,88
0,055	5	73,6	181	1,27
0,060	5	76,5	195	1,56

20 ** acryloyl / CH = 0,95, succinimide / kat. = 1, 1,2,4-triazool /

kat = 6, P/B = 0,8;

[#] 1 = zeer slecht, 5 = zeer goed;

* bepaald d.m.v. PCA op de 1410 cm⁻¹ piek;

^{\$} na 2 dagen

[0024] Er werd vastgesteld dat sommige reactiviteitsmoderatoren D resulteren in vergeling en andere niet ; in het bijzonder werd er vastgesteld dat afname van het gehalte aan acetoacetaat de thermische vergeling

5 reduceert, dat afname van het gehalte aan benzotriazool de UV-vergeling reduceert en dat triazolen en succinimiden goede reactiviteitsmodererende eigenschappen hebben zonder vergeling.

[0025] In het bijzonder wordt er de voorkeur aan gegeven om benzotriazool-niveaus te reduceren tot onder 6, 4, 3, 2, 1 of zelfs 0,5 mg/g

10 vaste stof. In het licht van het modereren van de reactiviteit van de ver-nettingsreactie wordt bij voorkeur 1,2,4-triazool gebruikt dat dat vergelingsprobleem niet heeft maar wel het voordeel van de moderator D met een verbeterde open tijd.

[0026] Verder werd er gevonden dat acetoacetaat gebruikt kan worden

15 als moderator D en dat betere resultaten verkregen worden als de hoeveelheid acetoacetaat die normaal gebruikt wordt als moderator tussen 10 en 30 mg/g vaste stof, gereduceerd wordt tot 0, dus bij voorkeur lager dan 7, 5, 3 of zelfs 1 mg/g vaste stof).

20 **Beschrijving van de illustratieve uitvoeringsvormen**

[0027] Hetgeen volgt is een beschrijving van bepaalde uitvoeringsvormen van de uitvinding, enkel gegeven bij wijze van voorbeeld.

[0028] De malonaat functionele hars PE is een polyesterhars die trans-

25 veresterd werd met diëthylmalonaat. Deze hars wordt bereid als volgt: in een reactor met een distillatiekolom gevuld met Raschig-ringen werd 382 g neopentylglycol, 262,8 g hexahydroftaalzuuranhydride en 0,2 g butyltinhydroxyoxide gebracht. Het mengsel werd gepolymeriseerd bij 240 °C onder stikstof tot een zuurgetal van 0,2 mg KOH/g. Het mengsel werd

30 afgekoeld tot 130 °C en 355 g diëthylmalonaat werd toegevoegd. Het

- reactiemengsel werd opgewarmd tot 170 °C en ethanol werd verwijderd onder verminderde druk. Succinimide die een malonaat functionele groep PE bevat in Tabel 1 werd bereid door succinimide toe te voegen aan de hierboven beschreven werkwijze; wanneer de viscositeit bij 100 °C 0,5 Pa.s bereikt heeft werd het materiaal afgekoeld tot 140 °C en 11,2 g vast succinimide werd toegevoegd. Dit mengsel werd geroerd tot alle succinimide opgelost is. De producten (met en zonder succinimide) werden verder afgekoeld en verdund met butylacetaat tot 85 % vast stof.
- 5
- [0029]** De FCT-katalysator is een mengsel van tetrabutylammonium-bicarbonaat, diëthylcarbonaat en n-propanol met een concentratie van 10 0,928 bereid zoals beschreven in EP 2 556 108 (katalysator C5).

Voorbeelden 1 – 3 en vergelijkend experiment 1 - 3

- 15 **[0030]** Formuleringen 1 – 6 van voorbeelden 1 – 3 en vergelijkend experimenten 1 – 3 werden bereid zoals beschreven in Tabel 1.

[0031] Tabel 1

Component	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6
Deel 1						
malonaat functionele PE	139,4	328,9	234,5	309,9	327,0	341,9
succinimide bevatten- de malonaat functione- le PE	192,2	0	96,2	0	0	0
pigmentpasta 1*	565,5	565,5	566,3	529,2	558,5	0
pigmentpasta 2**	0	0	0	0	0	472,0
Vooroplossing:						
Succinimide	0	2,3	0	3,9	4,8	2,1
1, 2, 4-triazool	4,8	4,8	4,8	0	0	4,4
Benzotriazool	0	0	0	5,9	8,2	0
Butylacetaat	55,3	45,7	0	23,2		48,2
n-propanol	27,0	65,9	27,0	65,9	69,4	65,9
Voeg vervolgens toe:						
Miramer M410	0	0	0	0	0	25,1
Byk 310: 315 1:4	2,8	2,8	2,8	2,6	2,8	2,8
Tinuvin 292	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
Deel 2						
Katalysator	24,9	24,9	25,8	38,4	24,7	23,1
n-propanol	38,9	0	41,4	16,4	0	9,9

[0032] * meng 32,0 % Miramer M410 met 65,1 % Kronos 2310 en 2,9 % disperbyk 163 en maal tot de deeltjesgrootte kleiner is dan 10 µm

5 **[0033]** ** meng 24,0 % Miramer M410 met 72,7 % Kronos 2310 en 3,3 % disperbyk 163 en maal tot de deeltjesgrootte kleiner is dan 10 µm

[0034] Een verf werd bereid door Deel 1 in Tabel 1 van de formuleringen F1 – F6 te mengen kort voor toepassing op een substraat met Deel 2 dat de katalysator omvat. Ditrimehylolpropaantetra-acrylaat (di-TMPTA: Miramer M410) werd gebruikt als component B in een zodanige hoeveelheid dat de specifieke C=C/C-H verhouding verkregen werd en werd afzonderlijk toegevoegd en/of met de pigmentpasta.

[0035] De verkregen verf werd aangebracht op een metalen paneel met een droge filmdikte van 60 µm. Na drogen werd de kleur gemeten. Vervolgens werd het paneel opgewarmd bij 120 °C voor 1 dag. Na afkoeling werd de kleur opnieuw gemeten wat een zekere graad van vergeling aantoonde. Voor formuleringen F1, F2 en F5 werd een tweede paneel van dezelfde verf en dezelfde laagdikte blootgesteld aan UV-B straling in UVCON voor 100 en 600 u en de vergeling werd bepaald door gekende technieken. De resultaten worden getoond in Tabel 2.

[0036] Vergeling werd gemeten met behulp van Hunterlab colorie-meter met behulp van Hunter L, a, b kleurenschaal vóór en na de vergelingstest om de db te evalueren als afwijking tot vergeling en de dE afwijking als maat voor totaal kleurverschil, db is vergelijkbaar met dE zoals hierboven vermeld en wordt bepaald.

[0037] Tabel 2 toont de voorbeelden 1 – 3 (formuleringen F1 – F3) tonen lage vergeling (db) waarbij in vergelijkende voorbeelden (formuleringen F4 – F6) er verhoogde thermische vergeling getoond wordt; in F4 wordt deze veroorzaakt door hogere hoeveelheid katalysator en in F6 door een lagere acryloyl/malonaat verhouding. In F5 was de thermische vergeling nog aanvaardbaar maar de UV-vergeling niet.

[0038] Tabel 2

	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6
Droogtijd (min)	40	39	20			57
Pendulum hardheid	189	185	140			121
db – 1d@120 °C	0,6	0,6	0,7	1,9	1,0	2,6
db – UV-B 100 u	0,5	0,5			1,8	
db – UV-B 600 u	1,2	1,2				

Voorbeeld 4 en vergelijkende voorbeelden 4 en 5

5

[0039] Een formulering F1, zoals beschreven in Tabel 1, werd bereid (vermeld als Acure in Tabel 1) en vergeleken met aspartaat en isocya-

naatpolyol-systemen volgens de stand der techniek. Men spitste zich toe op uitmiddelingsscontrole van de uithardingschemie in systemen met rela-

tief hoge concentraties van functionele groepen. Dientengevolge werden

coatings met zeer hoge vernettingsdichtheden (XLD) van typisch 2,5 – 3

mmol/cc verkregen. Deze XLDs zijn een factor 3 hoger relatief ten op-

zichte van hoge zijde, e.g. op 4 % OH – isocyaanaat-gebaseerde sys-

temen, zelfs als er hoge isocyaanaathoeveelheden gebruikt worden (zie

Tabel 4 die isocyaanaathoeveelheden vergelijkt in deze studie).

15

[0040] Tabel 3. Aanzicht onmiddellijk na aanbrengen en na veroudering van 24 u bij 120 °C (DFT: 45 ± 4 µm op Q-paneel)

	Acure	Aspartaat	4 % OH- NCO A	4 % OH- NCO B	4 % OH- NCO C
Sproeiviscositeit	30	24	20	20	25
SC@toegep.visc(g/l)	81	83	71	72	76
NCO gewichts% op vaste stoffen	-	29,0	17,4	17,4	22,0
NCO : OH, NH	-	1,05	1,1	1,1	1,05
Uithardingstemp.	RT	RT	RT	60	80
Lange golf	12	4	21	4	6
Korte golf	8	3	5	2	4
DOI	91	93	94	94	94
Troebelheid (HU)	11	10	10	21	16
Glans 20° (GU)	80	85	90	88	90
Glans 60° (GU)	90	93	95	95	97
Schuimlimiet (µm)	> 240	> 240	> 160	~ 100	~ 110
Troebelheid * (HU)	34	314	63	78	32
Glans 20° * (GU)	78	49	83	81	85
Glans 60° * (GU)	90	83	94	99	95

* 24 uren 120 °C

5

[0041] Tabel 3 vergelijkt de gegevens qua aanzicht, inclusief het effect van thermische (donker) veroudering. Merk op dat de RMA vernetbare verf (Acure) werd toegepast bij de hoogste sproeiviscositeit (DIN-4). De aspartaatcoating verslechterde significant over tijd wanneer 24u blootgesteld bij 120 °C. Een bijkomend voordeel van de RMA vernetbare verf is zijn relatieve ongevoeligheid qua aanzicht in functie van de aangebrachte

10

dikte van de laag. In tegenstelling tot OH-isocyanaat-bevattende systemen, zijn er geen schuimgenererende reacties met water en daaropvolgend risico op kleine gaatjes.

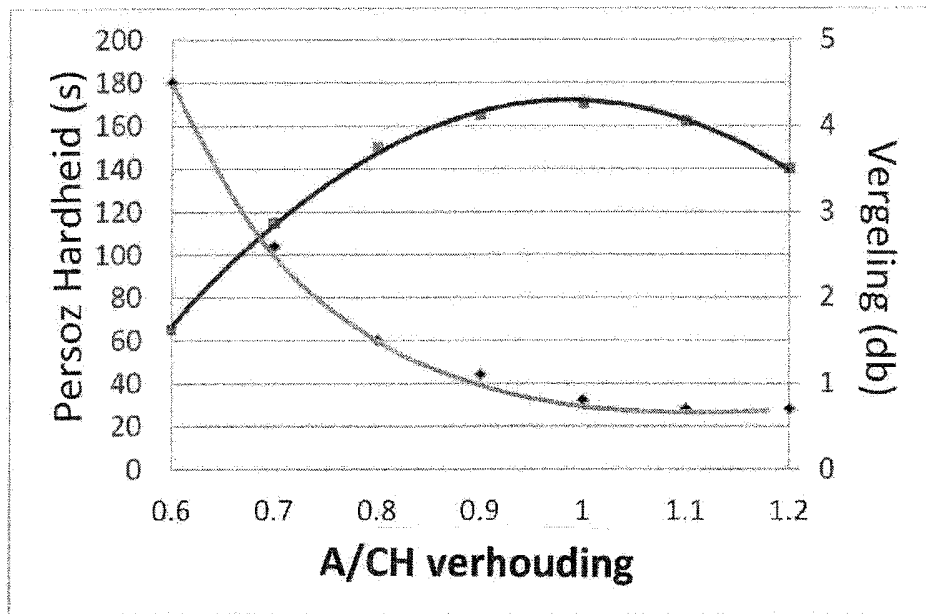
[0042] De uitvinding werd aldus beschreven met verwijzing naar bepaalde uitvoeringsvormen zoals hierboven besproken. Het wordt erkend dat
5 deze uitvoeringsvormen onderhevig zijn aan verschillende modificaties en alternatieve vormen goed bekend bij de vakman. Varianten die kunnen gebruikt worden, worden in detail beschreven in de stand der techniek die hierin vermeld wordt van dezelfde uitvinders of aanvrager Nuplex
10 en zijn hierbij opgenomen als referentie.

CONCLUSIES

1. Een vernetbare samenstelling omvattende:
 - a. een component A met ten minste twee zure protonen C-H in geactiveerde methyleen- of methinegroepen,
 - b. een component B met ten minste twee geactiveerde onverzadigde C=C groepen,
 - c. een katalysator C, in staat om een RMA vernettingsreactie tussen component A en B te activeren,
 - d. optioneel omvattende één of meerdere organische oplosmiddelen of een mengsel van organische oplosmiddelen, waarbij vergeling verbeterd wordt door één of meerdere kenmerken, gekozen uit de groep van kenmerken i) tot iv)
 - i. de molverhouding van geactiveerde onverzadigde C=C groepen van component B tot C-H in geactiveerde methyleen- of methinegroepen van component B is hoger dan 0,8, bij voorkeur hoger dan 0,85, 0,9 of 0,92 en minder dan 1,2, bij voorkeur minder dan 1,1 of 1, en
 - ii. de katalysator C is
 - een quaternair ammoniumzout van bicarbonaat of alkylcarbonaat of
 - een zout of een basisch anion X⁻ van een zure X-H groep-bevattende verbinding waarbij X N, P, O, S, of C is, anion X⁻ een Michael Additie donor is die kan reageren met component B en anion X⁻ gekenmerkt wordt door een pK_a (C) van het corresponderende zuur X-H van meer dan twee eenheden lager dan de pK_a (A) van de hoofdcomponent A,

- iii. de hoeveelheid katalysator C ligt tussen 0,03 en 0,08, meer bij voorkeur tussen 0,04 en 0,06 en het meest bij voorkeur 0,045 en 0,055 meq/g vast hars en
- iv. optioneel een reactiviteitsmoderator D is aanwezig die een X-H groep omvat die ook een Michael Additie-donor is die kan reageren met component B onder de werking van katalysator C is, waarbij X C, N, P, O of S is, waarbij in het geval van acetoacetaat de hoeveelheid < 7, 5, 3 of zelfs 1 mg/g vaste stof is en in het geval van benzotriazool de hoeveelheid minder dan 6, 4, 3, 2, 1 of zelfs 0,5 mg/g vaste stof is.

TEKENINGEN



Figuur 1

UITTREKSEL

De uitvinding heeft betrekking op een RMA vernetbare samenstelling
omvattende een component A met ten minste twee zure protonen C-H in
5 geactiveerde methyleen- of methinegroepen, een component B met ten
minste twee geactiveerde onverzadigde C=C groepen, een katalysator C,
in staat om een RMA vernettingsreactie tussen component A en B te
activeren, optioneel omvattende reactiviteitsmoderatoren en optioneel
omvattende één of meer organische oplosmiddelen of een mengsel van
10 organische oplosmiddelen, waarbij vergeling verbeterd wordt door hogere
C=C tot C-H verhoudingen en lagere hoeveelheden van de
gespecificeerde katalysator en bepaalde keuzes voor moderator D.



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octrooiaanvraag 2014667

Classificatie van het onderwerp ¹ : C08J3/24, C08L67/02	Onderzochte gebieden van de techniek ¹ : C08J, C08L, C09D
Computerbestanden: EPODOC, WPI	Omvang van het onderzoek: Volledig
Datum van de onderzochte conclusies: 6 augustus 2015	Niet onderzochte conclusies: -

Van belang zijnde literatuur

Categorie ²	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) nr.:
D, X	EP 2374836 A (NUPLEX RESINS BV) 12 oktober 2011 * conclusies 1, 2, 10-12 * -----	1
Datum waarop het onderzoek werd voltooid: 11 februari 2016		De bevoegde ambtenaar: Dr. R.B. Boers Octrooiencentrum Nederland, onderdeel van Rijksdienst voor Ondernemend Nederland

¹ Gedefinieerd volgens International Patent Classification (IPC).

² Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad.

Categorie van de vermelde literatuur:

- X: op zichzelf van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- Y: in samenhang met andere geciteerde literatuur van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- A: niet tot de categorie X of Y behorende van belang zijnde stand van de techniek
- O: verwijzend naar niet op schrift gestelde stand 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: octrooliteratuur gepubliceerd op of na de indieningsdatum van de onderhavige aanvraag en waarvan de indieningsdatum of de voorrangsdatum ligt voor de indieningsdatum van de onderhavige aanvraag.
- D: in de aanvraag genoemd
- L: om andere redenen vermelde literatuur
- &: lid van dezelfde octrooifamilie; corresponderende literatuur



Rijksdienst voor Ondernemend
Nederland

SCHRIFTELIJKE OPINIE

Octrooiaanvraag 2014667

Indieningsdatum: 17 april 2015	Vorrangsdatum: -
Classificatie van het onderwerp ¹ : C08J3/24, C08L67/02	Aanvrager: Nuplex Resins B.V.

Deze schriftelijke opinie bevat een toelichting op de volgende onderdelen:

- ☒ Onderdeel I Basis van de schriftelijke opinie
- ☐ Onderdeel II Voorrang
- ☐ Onderdeel III Vaststelling nieuwheid, inventiviteit en industriële toepasbaarheid niet mogelijk
- ☐ Onderdeel IV De aanvraag heeft betrekking op meer dan één uitvinding
- ☒ Onderdeel V Gemotiveerde verklaring ten aanzien van nieuwheid, inventiviteit en industriële toepasbaarheid
- ☐ Onderdeel VI Andere geciteerde documenten
- ☐ Onderdeel VII Overige gebreken
- ☐ Onderdeel VIII Overige opmerkingen

De bevoegde ambtenaar:

Dr. R.B. Boers

Octrooiencentrum Nederland,

onderdeel van Rijksdienst voor Ondernemend Nederland

¹ Gedefinieerd volgens International Patent Classification (IPC).

Onderdeel I Basis van de schriftelijke opinie

Deze schriftelijke opinie is opgesteld op basis van de op 6 augustus 2015 ingediende conclusies.

Onderdeel V Gemotiveerde verklaring ten aanzien van nieuwheid, inventiviteit en industriële toepasbaarheid

1. Verklaring

Nieuwheid	Ja : Conclusie(s) - Nee : Conclusie(s) 1
Inventiviteit	Ja : Conclusie(s) - Nee : Conclusie(s) -
Industriële toepasbaarheid	Ja : Conclusie(s) 1 Nee : Conclusie(s) -

2. Literatuur en toelichting

D1: EP 2374836 A (NUPLEX RESINS BV) 12 oktober 2011

De optionele maatregelen d) en iv) en de de voorkeur hebbende maatregelen onder i) en iii) zijn niet beperkend voor conclusie 1.

Aangenomen is dat onder i) met de tweede keer "component B" "component A" bedoeld is, zodat er staat: i. de mol verhouding ... C=C van component B tot C-H ... van component A ...

D1 openbaart een vernetbare samenstelling omvattende dezelfde componenten A en B (zie conclusie 2) als in de onderhavige aanvraag, en een katalysator (zie conclusie 1).

- De mol verhouding tussen component A tot component B ligt in D1 bij voorkeur tussen 1,5 en 0,8 (zie conclusie 10), wat inhoudt dat de mol verhouding component B tot component A ligt tussen 0,7 en 1,3. Aangezien de overlap tussen het uit D1 bekende traject en het nu geclaimde traject van 0,8 -1,2 vrijwel volledig is en de nadruk in beide trajecten in het midden ligt, kan hierin geen keuze uitvinding gewaardeerd worden.

De materie van conclusie 1 waarbij gekozen is uit kenmerk i) wordt daardoor niet nieuw bevonden.

- In D1 wordt een katalysator geopenbaard dat een quaternair ammoniumzout van bicarbonaat of alkylcarbonaat is (zie conclusie 12).

De materie van conclusie 1 waarbij gekozen is uit kenmerk ii) wordt daardoor eveneens niet nieuw bevonden.

- In D1 wordt een hoeveelheid katalysator gebruikt van bij voorkeur 0,02-0,1 meq/g vast hars (zie conclusie 11). Aangezien de overlap tussen het uit D1 bekende traject en het nu geclaimde traject van 0,03-0,08 vrijwel volledig is en de nadruk in beide trajecten in het midden ligt, kan er ook hier van een keuze uitvinding geen sprake zijn.

Schriftelijke Opinie

Octrooiaanvraag **2014667**

De materie van conclusie 1 waarbij gekozen is uit kenmerk iii) wordt daardoor eveneens niet nieuw bevonden.

De gehele conclusie 1 wordt niet nieuw bevonden aangezien er minimaal een van de te kiezen maatregelen i) tot iii) niet nieuw is bevonden.

Opgemerkt wordt dat gezien de vrijwel volledige overlap tussen elk van de uit D1 bekende trajecten voor maatregelen i) en iii) en de nu geclaimde trajecten en gezien dat de nadruk daarin in het midden ligt, en gezien de zeer ruime definitie van de eerstgenoemde katalysator in maatregel ii), kan er ook bij een combinatie van deze 3 maatregelen geen keuze uitvinding gewaardeerd worden. Het wordt niet inventief bevonden om binnen de nu geclaimde trajecten te blijven en om voor een reeds geopenbaarde katalysator te kiezen.