



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLIKATIENUMMER : 1007263A3
INDIENINGSNUMMER : 09300711
Internat. klassif. : C09D C08G
Datum van verlening : 02 Mei 1995

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
09 Juli 1993 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 THE NETHERLANDS.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van
de jaartaksen voor : ALKYDHARS EN EMULSIES DAARVAN.

UITVINDER(S) : Hofland Adriaan, Chopinstraat 49, NL-8031 ZH Zwolle (NL);Nabuurs Tijs,
Sammelinkstraat 5, NL-6512 JR Nijmegen (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, 02 Mei 1995
BIJ SPECIALE MACHTIGING :


WUYTS L.
Directeur.

ALKYDHARS EN EMULSIES DAARVAN

5

De uitvinding betreft een alkydhars, emulsies van in hoofdzaak een alkydhars en emulsies van een alkydhars en een acrylaathars. Meer in het bijzonder betreft de uitvinding een emulsie van een alkydhars met
10 een olielengte van 20-90% in water, waarbij de emulsie is gestabiliseerd door zoutgroepen van een zuur, waarbij de zuurgroep gebonden is aan de alkydhars.

Een dergelijke alkydharsemulsie is beschreven in US-A-4122051. Volgens US-A-4122051 worden dergelijke
15 emulsies gemaakt door de vrije carboxylgroepen van de alkydhars te neutraliseren met een amine, en de hars onder toepassing van een significante hoeveelheid organisch oplosmiddel (10-20 vol%) dat mengbaar is met zowel de hars als water (co-solvent) en extra dispergeermiddelen zoals
20 ionische of non-ionische emulgatoren, te emulgeren in water. Een stabiele emulsie met deeltjes kleiner dan 300 nm wordt dan verkregen door homogeniseren.

Een alkydharsemulsie volgens US-A-4122051 heeft als bezwaar, dat amines, co-solvents en emulgatoren nodig
25 zijn om stabiele emulsies te verkrijgen. Amines en co-solvents komen bij droging van de alkydhars vrij en zijn daardoor milieu-belastend. De emulgatoren hebben een nadelige invloed op hardheid, vuilaanhechting en watergevoeligheid van de film.

30 In EP-A-267562 wordt voorgesteld, om carboxylgroepen van (meth)acrylzuur, geënt op vetzuurketens, als met amines te neutraliseren groepen toe te passen. Hierdoor wordt weliswaar voorkomen, dat extra emulgatoren moeten worden toegepast, maar de emulsies
35 bevatten wel amines en co-solvents.

In EP-A-02488 wordt voorgesteld een alkydhars met polyethyleenglycol groepen te modificeren. Hierdoor kunnen stabiele emulsies worden verkregen.

Polyethyleenglycol groepen hebben echter als nadeel dat de uiteindelijk verkregen verflaag of film relatief zacht is. Tevens wordt door toepassing van een samenstelling volgens
5 EP-A-02488 het gebruik van amines en co-solvents niet vermeden.

In EP-A-353477 wordt, ter vermindering van amines, voorgesteld om een emulsie te maken op basis van een alkydhars door toepassen van significante hoeveelheden co-
10 solvent (alcoholen), nitrocellulose, en nog andere niet ingebouwde emulgatoren. In de emulsie zoals beschreven in EP-A-353477 worden dus weliswaar geen amines toegepast, volgens de voorbeelden echter is er zeker 50 vol% organisch oplosmiddel nodig om een stabiele emulsie te
15 verkrijgen.

Er is dus nog steeds niet voorzien in de behoefte aan alkydharsemulsies, waarbij minder danwel geen amines of co-solvents nodig zijn en waarbij het gebruik van niet-ingebouwde emulgatoren is verminderd of geheel is
20 vermeden.

De uitvinding voorziet in deze behoefte door een emulsie te verschaffen van een alkydhars met een olielengte van 20-90% in water, waarbij de emulsie gestabiliseerd is door zoutgroepen van een zuur, waarbij
25 de zuurgroep gebonden is aan de alkydhars waarbij als zoutgroepen het zout van een zuur wordt toegepast waarbij het zuur is afgeleid van een zuur met een pKa kleiner dan 3.

Het blijkt dat met een alkydhars met zoutgroepen
30 van dergelijke sterke zuren, stabiele emulsies kunnen worden verkregen zonder co-solvents of niet inbouwbare emulgatoren, en desgewenst ook zonder amines.

De hoeveelheid zoutgroepen wordt in de regel zo gekozen dat een effectieve stabilisering van de emulsie
35 wordt verkregen en is in een dergelijke emulsie zo laag dat relatief weinig ionen - zoals bijvoorbeeld kationen van amines - nodig zijn. Indien als kation een metaalion wordt toegepast kan het gebruik van amines geheel

voorkomen worden.

In de regel zijn er per 100 g alkyd tussen de 0,1-100 meq zoutgroepen aanwezig. Bij voorkeur zijn er
5 meer dan 0,5 meq, in het bijzonder meer dan 1,5 meq zoutgroepen aanwezig om een stabiele dispersie te verkrijgen. Bij voorkeur zijn er minder dan 40 meq zoutgroepen, om een zo laag mogelijke watergevoeligheid te bereiken.

10 De zoutgroepen zijn zouten van een zuur waarbij het zuur een pK_a heeft kleiner dan 3. Een dergelijk zuur is in de regel afgeleid van zwavel of fosfor.

Bij voorkeur is het zuur een zuur met een $pK_a < 2$. Bijvoorbeeld worden sulfonzuren, fosfonzuren,
15 fosfinezuren, zwavelzuren en fosforzuren groepen toegepast.

Door toepassing van zouten van sterk zure groepen blijkt het goed mogelijk stabiele emulsies te verkrijgen met bijvoorbeeld een pH tussen 2-10, bij voorkeur tussen 2,5-8, en in het bijzonder tussen 3-8. Het
20 minder basische karakter van deze emulsies is van groot voordeel omdat de emulsie minder corrosief is waarbij de emulsie zelf zeer stabiel is. De emulsies volgens de stand der techniek worden in de regel met amines op een pH van 9-11 gebracht om voldoende stabiele emulsies te
25 verkrijgen.

Hoewel het in de regel niet de voorkeur heeft kan de emulsie volgens de uitvinding ondergeschikte hoeveelheden co-solvents, amines en/of niet inbouwbaar emulgatoren bevatten.

30 Een verder voordeel van de alkydharsemulsie volgens de uitvinding is, dat de alkydhars een willekeurig gewenste olielengte kan hebben. De alkydhars kan een lange-olie alkyd zijn met een oliegehalte (ofwel olielengte) van ongeveer 60-90%, een middellange olie-alkyd,
35 met een oliegehalte van ongeveer 40-60% of een korte-olie alkyd met een oliegehalte van ongeveer 20-40%.

Emulsies van alkydharsen met een olielengte van 40-90% worden in de regel als zodanig voor lucht-drogende

systemen toegepast. Emulsies van alkydharsen met een korte olielengte (20-45%), waarbij de emulsie tevens een aminohars omvat, worden in de regel uitgehard bij
5 verhoogde temperatuur (100-200°C). Als aminohars kan bijvoorbeeld een al dan niet veretherde melamine-formaldehyde hars worden toegepast zoals bijvoorbeeld Cymel® produkten. Ook andere vernettende componenten kunnen worden toegepast, zoals bijvoorbeeld (geblokte)
10 polyisocyanaten zoals bijvoorbeeld Desmodur® produkten.

Het blijkt dat met de alkydemulsies volgens de uitvinding eenvoudig verfsamenstellingen zijn te verkrijgen die tevens gebruikelijke pigmenten, vulstoffen, siccatieven en additieven bevatten. De samenstellingen
15 zijn voor de gebruikelijke toepassingen van alkydhars-gebaseerde verven zeer geschikt.

De alkydharsemulsie volgens de uitvinding wordt vervaardigd door een alkydhars met zoutgroepen met water te mengen en te emulgeren tot een emulsie verkregen is met
20 deeltjes die de gewenste grootte hebben. De uiteindelijke emulsie heeft in de regel deeltjes met een aantalgemiddelde deeltjesgrootte kleiner dan 1000 nm, bij voorkeur kleiner dan 500 nm, in het bijzonder kleiner dan 400 nm. Kleinere deeltjes hebben de voorkeur omdat deze in
25 de regel een stabielere emulsie geven. Het verkrijgen van kleine deeltjes kost echter energie, vandaar dat het aantalgemiddelde deeltjesgrootte in de regel groter is dan 50 nm, en meestal groter is dan 100 nm.

In de regel wordt een emulsie met dergelijke
30 kleine deeltjes verkregen door eerst een zogenaamde pre-emulsie te maken door de vloeibare alkydhars, die in de regel geen oplosmiddel bevat, met water te mengen in een vat met een roerwerk met een hoog toerental. De pre-emulsie heeft in de regel alkydharsdeeltjes met een
35 grootte van 1-50 µm. Een dergelijke pre-emulsie wordt dan vervolgens in een hoge druk homogenisator verder geëmulgeerd. Als emulgeerapparatuur voor het verkrijgen van de stabiele emulsie kan bijvoorbeeld een Nanojet®

(Nanojet Engineering GmbH), of een microfluidizer (zie bijvoorbeeld US-A-4533254 of US-A-4908154) worden toegepast, maar ook andere hoge druk homogenisatoren, 5 membraansonolators of een ultra-sonificator zijn geschikt als emulgeerapparatuur.

Alkydemulsies met alkydharsen met zoutgroepen kunnen op verschillende wijzen gemaakt worden.

Het is mogelijk een alkydhars met zuurgroepen te 10 maken met een $pK_a < 3$, en die te emulgeren zodat een emulsie met een hars met zoutgroepen ontstaat, of het is mogelijk een alkydhars met zoutgroepen te maken en die te emulgeren.

Zo kan een alkydhars met sulfonzuurgroepen 15 gemaakt worden (zoals beschreven in JP-A-185355/83) door in een eerste stap een korte-olie alkyd te maken, en die in een tweede stap met een waterige oplossing van 5-sulfonzuur-isoftaalzuur en desgewenst andere monomeren te veresteren.

20 Voorts kan een alkydhars gemaakt worden op basis van gebruikelijke componenten, waarna de hars met sulfonzuren, zwavelzuur of zwaveligzuur behandeld kan worden zoals bijvoorbeeld beschreven in DE-A-2506156.

Alkydharsen met fosfor- of fosfonzure groepen 25 kunnen bijvoorbeeld gemaakt worden door fosforzuur mee te veresteren of bij voorkeur door fosfor- of fosfonzuur met een epoxygroep bevattende verbinding te laten reageren, en het verkregen addukt met een alkydhars, of uitgangsverbindingen voor de alkydhars te veresteren, 30 zoals bijvoorbeeld beschreven in EP-A-131721.

Tevens is het mogelijk eerst een alkydhars te maken, en dan de hydroxylgroepen van de hars met P_2O_5 te laten reageren.

In het geval dat de alkydharsen sterk zure 35 groepen hebben, wordt bij voorkeur de alkydhars gedispergeerd in een basische oplossing van een metaalhydroxide of eventueel een amine. Indien een hars sulfonzure groepen bevat is een stabiele emulsie te

verkrijgen zonder de toepassing van basen. Bij voorkeur is er zoveel base in het water aanwezig dat de uiteindelijke emulsie een pH heeft tussen 3-8. Het is echter ook
5 mogelijk meer base toe te passen, en de emulsie of bij voorkeur de pre-emulsie, te neutraliseren.

Het heeft de voorkeur om een alkydhars met zoutgroepen te emulgeren in water.

Alkydharsen met een olielengte van 20-90% met
10 zoutgroepen van zuren met een $pK_a < 3$ in een niet-waterig of a-polair medium zijn nieuw, en vormen tevens onderdeel van de uitvinding.

Alkydharsen met dergelijke zoutgroepen kunnen worden gemaakt door eerst een in hoofdzaak olievrije alkyd
15 te vervaardigen met monomeren die zoutgroepen dragen, en vervolgens de olievrije alkyd met olie of vetzuur en desgewenst andere monomeren te veresteren tot het gewenste produkt.

Het blijkt, dat onder toepassing van monomeren
20 die zoutgroepen dragen, alkyden kunnen worden verkregen met een betere kleur. Indien een hars toch nog verkleuring geeft tijdens de bereiding, bleek het van voordeel een ondergeschikte hoeveelheid base toe te voegen zoals bijvoorbeeld lithiumhydroxide, natriumhydroxide,
25 kaliumhydroxide. De hoeveelheid base ligt dan in de regel tussen 0,05 en 2 gew.% ten opzichte van de toegevoegde monomeren.

Op deze wijze wordt een alkydhars met zoutgroepen verkregen, die zeer voordelig zonder verdere
30 emulgeermiddelen, co-solvents of amines direct in water emulgeerbaar is. De verkregen emulsie is zonder verdere toevoeging van zuren of basen vrijwel neutraal of licht zuur, wat een voordeel is.

Bij voorkeur heeft de emulsie een pH tussen 2,5
35 en 4. Een dergelijke pH wordt verkregen door de hars met zoutgroepen te emulgeren in water. De veelal aanwezige carboxylgroepen in de alkydhars veroorzaken het licht zure karakter van de emulsie. Een dergelijke pH is van voordeel

omdat schimmelvorming nauwelijks optreedt en desgewenst door toevoeging van een kleine hoeveelheid fungicide geheel kan worden voorkomen. Een verfsamenstelling
5 vervaardigd met een dergelijke emulsie zal in de regel uiteindelijk op een pH van 6-8 worden gebracht.

Het is ook mogelijk met behulp van een base de pH van de emulsie op een waarde tussen 5-8 te brengen, waarbij de carboxylgroepen ten minste ten dele worden
10 geneutraliseerd.

Een dergelijke alkydhars in een a-polair medium, bij voorkeur zonder oplosmiddel, heeft een olielengte van 20-90% en heeft 0,1-100 meq zoutgroepen van een zuur dat gebonden is aan de alkydhars, waarbij het zuur een pKa
15 heeft kleiner dan 3.

Bij voorkeur wordt een alkydhars met sulfonaat- of fosfonaatgroepen toegepast, omdat deze groepen stabiel zijn voor hydrolyse-acties. Bijzondere voorkeur heeft de toepassing van sulfonaatgroepen, aangezien die een pKa
20 hebben < 1, en dientengevolge zeer stabiele emulsies geven.

Alkydharsen worden vervaardigd uit polyalcoholen, polycarbonzuren en oliën en/of vetzuren, waarbij de vetzuurketens verzadigd, onverzadigd, en
25 desgewenst voor een deel meervoudig onverzadigd zijn.

Als polycarbonzuur worden in de regel ftaalzuur(anhydride), isoftaalzuur, tereftaalzuur, maleïnezuur(anhydride), fumaarzuur, itaconzuur, barnsteenzuur, adipinezuur, sebacinezuur, azalainezuur,
30 trimellietzuur(anhydride), pyromellietzuur(anhydride), tetrahydroftaalzuur(anhydride), endomethyleen-tetrahydroftaalzuur(anhydride), cyclohexaandicarbonzuur, en dergelijke toegepast. Het is niet ongebruikelijk om naast de vetzuren, andere monocarbonzuren toe te passen
35 zoals bijvoorbeeld benzoëzuur en para-t-butylbenzoëzuur. De zuren kunnen desgewenst ook als methylester toegepast worden.

Als polyalcohol worden in de regel

pentaeritritol, glycerol, trimethylolpropan, glycol, 1,3-propaandiol, 1,4-butaandiol, 1,6-hexaandiol, diethyleenglycol, tri-ethyleenglycol, di-propyleenglycol, 1,2-propaandiol, 1,2-butaandiol, 1,3-butaandiol, neopentylglycol, polyethyleenglycol, polypropyleenglycol, met 2-12 eenheden ethyleenoxide geëthoxyleerd bisfenol-A, met 2-12 eenheden gepropoxyleerd bisfenol-A toegepast. Polyalkyleenglycolen kunnen mede worden toegepast als polyalcohol om aan emulsiestabilisatie bij te dragen.

Als vetzuren of oliën daarvan worden bij voorkeur plantaardige of dierlijke vetzuren of oliën toegepast. In de regel zijn lijnzaadolie, tallolievetzuur, sojabonenolie, katoenzaadolie, saffloerolie, oiticicaolie, karwijzaadolie, raapzaadolie, kokosolie, gedehydrateerde castorolie, houtolie, vernoniaolie, zonnebloemolie en/of visolie en de overeenkomstige vetzuren zeer geschikt.

Middellange en lange olie-alkyden bevatten onverzadigde en meervoudig onverzadigde vetzuurketens om oxidatieve droging te bewerkstelligen. Korte olie-alkyden kunnen ook slechts verzadigde vetzuren zoals bijvoorbeeld stearinezuurketen bevatten als oliecomponent, omdat in dit geval de harding door extra vernettende componenten en moffelen wordt verkregen.

De alkydhars volgens de uitvinding kan verder op op zich bekende wijze gemodificeerd zijn met bijvoorbeeld (poly)acrylaten, (poly)styreen, polyisocyanaten zodat urethaangroepen worden verkregen, siliconenharsen, fenolharsen, colofoniumharsen, epoxyesters en epoxyharsen.

De monomeren met zuurgroepen met een $pK_a < 3$ die bij voorkeur in de zoutvorm worden toegepast, worden met bijzondere voorkeur als alkalimetaalzout toegepast. Geschikte alkalimetalen zijn lithium, natrium en kalium. Het is echter ook mogelijk zoutgroepen toe te passen met ammonium of alkylammonium verbindingen als tegenion. Voorts zijn tevens magnesium- of calcium- barium-, ijzer- en andere metaalionen geschikt.

Als sulfonzure verbindingen zijn alifatische en

aromatisch monomeren zeer geschikt, bij voorkeur worden aromatische sulfonzuren zouten toegepast. De monomeren met sulfonzuren of -zout groepen hebben verder tenminste een
5 maar bij voorkeur twee voor een veresteringsreactie reactieve groepen.

Bij voorkeur zijn deze voor de veresteringsreactie reactieve groepen hydroxyl-, carbonzuur- of carbonzuren estergroepen.

10 Geschikte sulfonzuren, waarvan bij voorkeur de zouten worden toegepast, zijn bijvoorbeeld: sulfonbarnsteenzuur, 4-sulfon-ftaalzuur (anhydride), 2-sulfon-tereftaalzuur, 5-sulfon-isoftaalzuur, 5-sulfon-dimethoxyesterisoftaalzuur, 5-sulfonsalicylzuur,
15 gesulfoneerd en geëthoxyleerd bisfenol-A, sulfon-naftaleendicarbonzuur en dergelijke. Esters van sulfondicarboxylzuren zijn bijvoorbeeld beschreven in US-A-2028091.

Als fosfonzuurgroepen dragende monomeren kunnen
20 verbindingen worden toegepast die aan de hierboven beschreven sulfonzuur groepen dragende monomeren analoog zijn.

Als fosfaatgroepen dragende monomeren kunnen bij voorbeeld hydroxyalkylester verbindingen met P_2O_5 worden
25 omgezet in fosfaatgroepen dragende alkylester verbindingen.

De monomeren met zoutgroepen lossen over het algemeen slecht op in oliën of vetzuren die voor de alkydharssynthese worden gebruikt. Toepassing van de vrije
30 zuren tijdens de alkydharssynthese leidt echter vaak tot ongewenste verkleuring van de hars. Daarom wordt volgens de uitvinding de alkydhars vervaardigd in meerdere stappen.

Tijdens de alkydharssynthese, die op
35 gebruikelijke wijze kan plaatsvinden, wordt in de regel een organisch oplosmiddel toegepast dat een azeotroop vormt met water, zodat het tijdens de reactie ontstane water eenvoudig kan worden afgedestilleerd. Voorts worden

er in de regel veresteringskatalysatoren toegepast zoals bijvoorbeeld n-butylchlorotin(IV)dihydroxide (fascat®).

Aan het einde van de alkydharssynthese - dat
5 in de regel wordt gesignaleerd aan de hand van het
zuurgetal -, wordt eventueel nog aanwezig oplosmiddel
verwijderd, en wordt de alkydhars afgekoeld tot 20 à
150°C, waarbij de hars in water geëmulgeerd kan worden.
De toegepaste temperatuur zal in de regel afhankelijk zijn
10 van de viscositeit van de alkydhars. Een lager visceuze
hars kan makkelijker worden geëmulgeerd, dus in de regel
is een wat hogere temperatuur van voordeel.

De alkydhars met zoutgroepen heeft in de regel
een zuurgetal kleiner dan 50 mg KOH/g hars en bij voorkeur
15 kleiner dan 20. Het zuurgetal is hier gerelateerd aan het
aantal carboxylgroepen, welke een pKa hebben groter dan 3.
Het is van voordeel dat de alkydhars zo'n laag zuurgetal
kan hebben, omdat de verouderings-eigenschappen daardoor
positief beïnvloed worden. De alkydhars heeft in de regel
20 een OH-getal kleiner dan 100, en bij voorkeur kleiner dan
50. Het OH-getal is in de regel groter dan 5. Bij korte-
olie alkydharsen is het OH-getal bij voorkeur groter dan
20 waardoor een goede uitharding met bijvoorbeeld een
melaminehars mogelijk is.

25 De alkydhars volgens de uitvinding is tevens
zeer geschikt om zogenaamde "hybride" emulsies te maken,
waarbij de alkydhars is gecombineerd met een acrylaathars.

Emulsies van alkydhars en acrylaathars zijn op
zich bekend, bijvoorbeeld uit WO 83/00151. Volgens WO
30 83/00151 wordt een hybride emulsie verkregen door een
alkydhars te mengen met acrylaatmonomeren en een
ethylenisch onverzadigde emulgator, die met de
acrylaatmonomeren gecopolymeriseerd moet worden. WO
83/00151 heeft als nadeel, dat een specifieke ethylenisch
35 onverzadigde emulgator moet worden toegepast, en dat
slechts olie-vrije polyesters of alkyden met korte
olielengte worden toegepast.

Volgens EP-A-072979 kunnen alkydacrylaathybriden

zonder vluchtige amines worden vervaardigd door inbouwbare amines toe te passen. Ook EP-A-072979 beschrijft geen toepassing van alkyden met een middellange of lange olielengte.

Volgens EP-A-083137 kan een alkydacrylaathybride worden vervaardigd, door acrylaatmonomeren te polymeriseren in aanwezigheid van een opgeloste alkydhars en een alkydemulsie. Hierbij is het nadelig dat een oplosbare alkyd moet worden toegepast, waardoor de watergevoeligheid van de uiteindelijke film wordt verhoogd.

Het blijkt eenvoudig mogelijk alkyd-acrylaathybride emulsies volgens de uitvinding te vervaardigen zonder een ethylenisch onverzadigde emulgator waarbij de hybrides een zeer lage watergevoeligheid hebben. Het blijkt tevens mogelijk, desgewenst een olievrije alkyd toe te passen, hoewel dit niet de voorkeur heeft.

De emulsie van een alkydhars en een acrylaathars omvat een acrylaathars en een alkydhars waarbij de alkydhars een olielengte heeft van 0-90% in water, en waarbij de emulsie gestabiliseerd is door zoutgroepen van een zuur, waarbij de zuurgroep gebonden is aan de alkydhars waarbij als zoutgroepen het zout van een zuur wordt toegepast waarbij het zuur een pKa heeft kleiner dan 3. Bij voorkeur heeft de alkydhars een olielengte van 20-90%.

De harsdeeltjes in deze hybride-emulsie bestaan uit zogenaamde "interpenetrating networks" van alkyd polymeer en acrylaat polymeer. Dit blijkt uit (Transmissie electronen microscopie, TEM) foto's gemaakt van de emulsie, waarbij de alkyd-polymeren zijn gekleurd met osmiumtetroxide. De deeltjes blijken alle homogeen grijs, wat duidt op de aanwezigheid van zowel alkyd- als acrylaatpolymeer in de deeltjes.

Een in hoofdzaak olievrije alkydhars (met een olielengte kleiner dan 5%) kan op gebruikelijke wijze vervaardigd worden met in hoofdzaak de polycarbonzuren en

polyalcoholen zoals hiervoor beschreven voor de bereiding van olie bevattende alkydhars.

De alkyd-acrylaat hybride deeltjes kunnen
5 eenvoudig worden gemaakt door acrylaatmonomeren met alkydhars te mengen, en dit mengsel in water te emulgeren. Dit emulgeren kan op eenzelfde wijze geschieden als het emulgeren van de alkydhars zelf. Het is dus mogelijk een
10 of een alkyd met zoutgroepen in een vrijwel neutrale waterfase te brengen.

De emulsie van een alkydhars en een acrylaathars volgens de uitvinding wordt bij voorkeur bereid door eerst een preemulsie die alkydhars en ethylenisch onverzadigde
15 monomeer bevat, in aanwezigheid van de bij emulsiepolymerisatie gebruikelijke initiatoren, in water bij temperaturen lager dan 100°C, te bereiden. Vervolgens wordt de preemulsie door emulgeerapparatuur geleid waarna een emulsiepolymerisatie onder gebruikelijke condities
20 wordt uitgevoerd.

Ook is het mogelijk om de emulsiepolymerisatie in een continu proces, bijvoorbeeld in een loopreactor, uit te voeren.

De gewichtsverhouding alkydhars: ethylenisch
25 onverzadigd monomeer ligt meestal tussen 10:90 en 90:10, en ligt bij voorkeur tussen 20:80 en 50:50.

De deeltjesgrootte (aantalgemiddelde) van de preemulsiedeeltjes ligt vóór de behandeling in de emulgeerapparatuur vaak tussen 10 en 1000 μm en ligt na
30 behandeling in de emulgeerapparatuur vaak tussen 100 en 300 nm.

Tijdens de bereiding van de preemulsie, voor de behandeling in de emulgeerapparatuur, wordt aan de oplossing van de hars in de monomeren in de regel water
35 toegevoegd. Het water kan tevens aniogene verbindingen bevatten, hoewel dit niet de voorkeur heeft.

Als ethylenisch onverzadigde monomeren worden bij voorkeur mengsels van acrylaatmonomeren en styreen

toegepast. In de regel is het acrylaatpolymeer opgebouwd uit ten minste 30 gew.% acrylaatmonomeren.

- Geschikte acrylaatmonomeren zijn bijvoorbeeld
- 5 alkyl(meth)acrylaten. Bij voorkeur worden (C_1-C_8) acrylaten zoals bijvoorbeeld methyl(meth)acrylaat, ethylacrylaat, cyclohexylacrylaat, ethylhexylacrylaat en butyl(meth)-acrylaat toegepast. Bij voorkeur worden mengsels toegepast van styreen, methylmethacrylaat en C_2-C_8 (meth)acrylaat.
- 10 Andere geschikte ethylenisch onverzadigde monomeren zijn bijvoorbeeld dialkylmaleaten, dialkylfumaraten, vinylesters zoals vinylacetaat, vinylpropionaat, vinylbutyraat, vinylpivalaat, vinyl-2-ethylhexoaat, vinylstearaat, vinylauraat,
- 15 vinylversataat, vinylethers, vinylchloride, alkenen zoals etheen, propheen, isobuteen, butadieen, vinyltolueen, α -methylstyreen, p-methylstyreen en/of (meth)acrylonitril. Meestal worden di(C_1-C_8)alkylmaleaten, vinylacetaat, acrylonitril, di(C_1-C_8)alkylfumaraten, zoals bijvoorbeeld
- 20 diethylhexylfumaraat, en vinylesters toegepast.

Afhankelijk van de monomeren worden hardere of zachtere acrylaatharsen verkregen, hetgeen aan de vakman bekend is. In de regel kan voor het polyacrylaatdeel in de hybride dispersie een samenstelling gekozen worden zoals

25 bekend voor de normale polyacrylaatdispersies zonder alkydhars.

- De emulsiepolymerisatie vindt plaats in aanwezigheid van voor deze reactie geschikte katalysatoren, bijvoorbeeld persulfaten, waterstof-
- 30 peroxide, peroxiden en azoverbindingen, al dan niet in combinatie met reductiemiddelen. De reaktietemperatuur ligt meestal tussen 20°C en 90°C, maar kan ook tussen -15°C en 100°C liggen, waarbij bij temperaturen beneden 0°C antivriesmiddelen zullen moeten worden toegevoegd.
- 35 Tijdens de polymerisatie kunnen ook andere verbindingen, bijvoorbeeld ketenregelaars zoals mercaptanen of buffers zoals bijvoorbeeld een bicarbonaat aanwezig zijn.

De dispersie kan eventueel - hoewel dit niet de

voorkeur heeft - verder nog emulsiestabilisatoren en/of emulgatoren bevatten in hoeveelheden tussen 0,2 en 10,0 gew.%, bij voorkeur tussen 0,5 en 5,0 gew.%. Indien
5 toegepast worden bij voorkeur anionische of non-ionische verbindingen gebruikt. Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn zouten van alkylcarbonzuren, alkylsulfaten, alkylsulfonaten, alkylfosfaten, alkylaminen, alkylarylsulfonaten, alkylpolyethyleen-
10 glycolethers, alkylarylpolyethyleenglycolethers. Voor een optimale emulgerende werking worden bij voorkeur mengsels van non-ionische en anionische verbindingen toegepast.

Het molekuulgewicht van bijvoorbeeld de acrylaathars wijkt niet substantieel af van de bij
15 emulsiopolymersatie gebruikelijk verkregen molekuulgewichten (tussen ongeveer 10^5 en 10^6 Dalton) omdat nagenoeg geen enting van de groeiende acrylaatketen op de alkydhars optreedt.

De conversie van de ethylenische onverzadigde
20 monomeren is in de regel hoger dan 90%, bij voorkeur hoger dan 95%.

Het blijkt dat met de hybride-emulsies volgens de uitvinding eenvoudig verfsamenstellingen zijn te verkrijgen die tevens -desgewenst - gebruikelijke
25 pigmenten, vulstoffen, siccatieven en additieven bevatten. De samenstellingen zijn voor de gebruikelijke toepassingen van alkydhars-en/of latex-gebaseerde verven zeer geschikt.

De verkregen hybride-emulsies kunnen bijvoorbeeld worden toegepast als basis voor beitsen en
30 verven in de doe-het-zelf sector en de bouwsector. De alkyd/acrylaat gewichtsverhouding ligt dan meestal tussen 25:75 en 75:25.

Bij alkyd/acrylaat-gewichtsverhoudingen tussen 10:90 en 40:60 kunnen de bindmiddelen bijvoorbeeld worden
35 toegepast als basis voor primers voor 24-uurs systemen en dompelprimers.

De uitvinding zal worden toegelicht aan de hand van de volgende niet-beperkende voorbeelden.

Voorbeelden I-V

Een 3-hals rondbodemkolf werd gevuld met neopentylglycol en 5-natriumsulfonaat isoftaalzuur in
 5 hoeveelheden zoals in tabel 1 gegeven. De kolf was voorzien van een condensor, een dean-stark opvangvat, een vigreux en een verwarmingsmantel. In de regel werden er per 1000 g alkyd 0,5 g Fascat 4101® als katalysator en 0,5 g trinonyl-fenylfosfiet als anti-oxidant toegepast. Het
 10 mengsel werd verhit tot 230°C onder doorleiden van stikstof. Na 1 uur was het zuurgetal ongeveer 0, en werd er - na afkoelen tot 150°C adipinezuur toegevoegd. Na 2 uur reactie bij 230°C werd het reactieprodukt van tallolie vetzuur en trimethylolpropan toegevoegd. Hierbij werd de
 15 inhoud van de kolf niet verder afgekoeld dan tot 200°C en werd er voor gezorgd dat de inhoud homogeen gemengd bleef. Tijdens dit derde stadium werd xyleen als azeotropisch oplosmiddel toegevoegd, zodra de viscositeit van de alkydhars zo hoog was dat het water niet meer goed door
 20 stikstof doorleiden kon worden verwijderd. Nadat een gewenst zuurgetal was bereikt (in de regel kleiner dan 10), werd het xyleen onder vacuüm afgedestilleerd. De resulterende alkydhars was lichtgeel, en had de in tabel 1 gegeven karakteristieken.

25

TABEL 1

Voorbeeld	I	II	III	IV	V
30 Samenstelling (gew.delen)					
neopentylglycol	133	133	133	133	133
5-natriumsulfonato- isoftaalzuur	8,5	17	58	84	172
adipinezuur	450	447	423	409	363
35 trimethylolpropan	332	332	332	332	332
tall-olie vetzuur	884	884	884	884	884
karakteristieken					
zuurgetal	18	<10	<10	<10	<10
zoutgroepen (meq/100 g)	1,9	3,9	13	19	37
40 SSIPA (w/w%)	0,5	1,0	3,5	5,0	10

Voorbeelden VI-VIII

De alkydharsen (II, IV en V) werden afgekoeld tot 140°C en in water bij een druk van 7 atm geëmulgeerd tot een olie in water emulsie met deeltjes van 1-25 µm. De pre-emulsie werd vervaardigd met behulp van een IKA ULTRA-TURRAX® T25 disperser met een roersnelheid tussen 2800 en 24000 toeren per minuut.

De uiteindelijke emulsies (VI-VIII) werden bereid met hoge-druk emulgeerapparatuur, (een microfluidizer M110Y) bij 700 bar bij 140°C. In enkele gevallen bleek het nodig, om de gewenste deeltjesgrootte te bereiken, om de emulsie twee keer met de microfluidizer te behandelen.

De zo verkregen emulsies van een middel-lange olie alkyd met een olielengte van ongeveer 55% bleken volledig stabiel bij opslag bij kamertemperatuur. De pH van de emulsies was 2,8 à 2,9. Na toevoegen van siccatieven werden de emulsies op een glasplaat gegoten, en de uitharding werd bepaald met een BYK König hardheidmeter (hardheid na 1 dag), zoals gegeven in tabel 2. De hardheid is weergegeven in (sec); een hardere film geeft een hogere waarde.

25

Tabel 2

Voorbeeld	VI	VII	VIII
hars	II	IV	V
30 water (%)	40	40	40
deeltjesgrootte (nm) ¹	320	205	260
filmhardheid (sec)	45	50	20

¹ De deeltjesgrootte is in de voorbeelden gegeven als het aantal gemiddelde

Uit bovenstaande resultaten blijkt, dat stabiele alkydemulsies vervaardigd kunnen worden met uitstekende

verfeigenschappen zonder dat amines, co-solvents of niet-
ingebouwde emulgatoren nodig zijn.

5 Voorbeelden IX-XI

Alkydharsen I, II en III (400 g) werd gemengd
met 400 g butylmethacrylaat. Hierna werd 800 g water
toegevoegd en het mengsel werd gepre-emulgeerd bij
kamertemperatuur. Vervolgens werd in hoge druk
10 emulgatorapparatuur zoals beschreven bij Voorbeeld VI het
mengsel geëmulgeerd. De verkregen deeltjes hadden een
aantal gemiddelde deeltjesgrootte van 150-400 nm. De
preëmulsie werd verwarmd tot 80°C en 2,2'-azo-bis-
isobutyronitril werd in 3 porties van 1 g in 3 uur
15 toegevoegd. Na 6 uur werd kaliumpersulfaat toegevoegd,
waarna de polymerisatie werd beëindigd bij 95% conversie.

De alkyd-acrylaathybride emulsie werd met TEM
geobserveerd na kleuring met osmiumtetroxide. De deeltjes
waren homogeen grijs, wat duidde op aanwezigheid van alkyd
20 en acrylaatpolymeren in de deeltjes.

De verkregen emulsies bevatte ~ 2,5 gew.%
caogulum en de emulsies waren zeer stabiel bij een pH van
6. Verdere resultaten staan in tabel 3.

25

Tabel 3

Voorbeeld	IX	X	XI
alkyd	I	II	III
30 deeltjesgrootte (nm)	364	228	176
filmhardheid (sec)	7	14	nb

Voorbeeld XII-XVI

35 Op analoge wijze als in voorbeelden I-V werden
de volgende alkydharsen gemaakt, alle met een zuurgetal
kleiner dan 10.

Tabel 4

Voorbeeld	XII	XIII	XIV	XV	XVI
5 samenstelling (delen)					
neopentylglycol	150	104	295	221	70
5-SSIPa	14	30	51	55	40
ftaalzuuranhydride ⁽¹⁾		325	635		446
10 isoftaalzuur ⁽¹⁾	375				
adipinezuur ⁽¹⁾				730	
pentaeritritol	170	232	310		
trimethylolpropaan				553	430 ⁽²⁾
tallolie vetzuur	780	800	1470	1474	1145
15 karakteristieken:					
OH getal	24	58	17	23	20
olie-lengte	60	60	59	56	60
zoutgroepen (meq/100 g)	3,9	8,0	7,4	7,5	7,5
20 ⁽¹⁾ dit zuur werd in een 2e stap toegevoegd					
⁽²⁾ 214 gew.delen TMP werden met neopentylglycol en SSIPa veresterd in een 1e stap					

25 Voorbeelden XVII-XXI

Op analoge wijze als in voorbeelden VI-VII werden emulsies gemaakt van de in voorbeelden XII-XVI verkregen alkydharsen. Resultaten staan in tabel 5.

Tabel 5

Voorbeeld	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI
Alkydhars	XII	XIII	XIV	XV	XVI
35 %water	40	40	40	40	40
pH	2,7	2,8	2,9	2,8	2,9
deeltjesgrootte (nm)	290	390	488	415	211
filmhardheid (sec)	n.b.	50	11	58	20

Voorbeelden XXII-XXIV

Van alkydharsen XII, XV en XVI zijn stabiele hybride emulsies gemaakt, analoog aan de bij voorbeelden IX-XI beschreven werkwijze, waarbij bij voorbeeld XXIV methylmethacrylaat is toegepast in plaats van butylmethacrylaat. Resultaten staan in tabel 6.

Tabel 6

10	Voorbeeld	XXII	XXIII	XXIV
	alkydhars	XII	XV	XVI
	deeltjesgroote (nm)	540	193	445
15	hardheid (sec)	38	7	55

Voorbeeld XXV-XXIX

Op analoge wijze als in voorbeelden I-V werden alkydharsen gemaakt, alle met een zuurgetal < 10. Het 5-SSIPA werd bij de verschillende voorbeelden met 1,6-hexaandiol, neopentylglycol en ethyleenglycol in een eerste stap veresterd. Uitgangsstoffen en karakteristieken van de verkregen alkydharsen staan in tabel 7.

25 Tabel 7

	Voorbeeld	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX
	samenstelling (gew.delen)					
30	1,6-hexaandiol			90		
	neopentylglycol	80	160		60	160
	ethyleenglycol				60	
	5-SSIPA	36	36	28	30	50
	ftaalzuuranhydride	330		296		435 ⁽¹⁾
35	adipinezuur		210		400	
	isoftaalzuur		210			
	pentaeritritol	275	275	210	130	275
	tallolie vetzuur	1200		840	850	

Tabel 7 (vervolg)

	Voorbeeld	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX
5	soja vetzuur		1200			1000
	trimethylolpropaan				100	
	karakteristieken					
10	OH getal	24	40	24	20	42
	olielengte	70	66	64	60	58
	zoutgroepen (meq/100 g)	7,5	7,0	7,6	7,6	10,4
15	(1) samen met ftaalzuuranhydride werd 4 g LiOH.H ₂ O toegevoegd, waardoor de hars zeer licht van kleur bleef					

Voorbeelden XXX-XXXIII

Van alkydharsen XXV en XXVII-XXIX werden
20 emulsies vervaardigd analoog aan voorbeeld VI-VIII.
Resultaten staan in tabel 8.

Tabel 8

25	Voorbeeld	XXX	XXXI	XXXII	XXXIII
	hars	XXV	XXVII	XXIII	XXIX
	deeltjesgroote (nm)	449	175	nb	152
	filmhardheid (sec)	18	20	27	6

30

Voorbeelden XXXIV-XXXVIII

Van alkydharsen XXV en XXVII-XXIX werden hybride
emulsies gemaakt analoog aan de bij voorbeelden IX-XI
35 beschreven werkwijze, waarbij bij voorbeeld XXXV styreen
in plaats van butylmethacrylaat werd toegepast. Resultaten
staan in tabel 9.

Tabel 9

5	Voorbeeld	XXXIV	XXXV	XXXVI	XXXVII	XXXVIII
	hars	XXV	XXVII	XXVII	XXVIII	XXIX
	deeltjesgrootte (nm)	380	363	387	nb	nb
	filmhardheid (sec)	n.d.	60	29	18	17
10	<u>Voorbeeld XXXIX</u>					
15	Een olie-vrije alkydhars werd bereid door 660 gew. delen neopentylglycol, 35 gew. delen SSIPA en 0,8 gew. delen katalysator in een eerste stap te veresteren, en dit produkt vervolgens met 200 gew. delen trimethylolpropan, 700 gew. delen isoftaalzuur en 400 gew. delen adipinezuur verder te veresteren. Met 200 g polyester en 600 g butylmethacrylaat werd met 800 g water een hybride emulsie gemaakt, analoog aan de bij voorbeelden IX-XI beschreven werkwijze. De verkregen emulsie had een volume-gemiddelde deeltjesgrootte van 386 nm. Met de emulsie werd een film verkregen met een König hardheid (na een dag) van 31 sec.					
25						

C O N C L U S I E S

1. Emulsie van een alkydhars met een olielengte van 20-90% in water, waarbij de emulsie gestabiliseerd is door zoutgroepen van een zuur, waarbij de zuurgroep gebonden is aan de alkydhars, met het kenmerk, dat als zoutgroepen het zout van een zuur wordt toegepast waarbij het zuur een pKa heeft kleiner dan 3.
2. Emulsie volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat 0,1-100 meq zoutgroepen per 100 g alkyd aanwezig zijn.
3. Emulsie volgens een der conclusies 1-2, met het kenmerk, dat het zuur is afgeleid van zwavel of fosfor.
4. Emulsie volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de dispersie een pH heeft tussen 2,5-8.
5. Emulsie volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de zoutgroepen zouten zijn van sulfonzuur, fosfonzuur, zwavelzuur, fosforzuur, zwaveligzuur, fosforig zuur of mengsels hiervan.
6. Emulsie volgens een der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de alkydhars een olielengte heeft van 20-45%, en dat de emulsie tevens een aminohars omvat.
7. Verfsamenstelling in hoofdzaak gebaseerd op een emulsie volgens een der conclusies 1-6, die tevens gebruikelijke pigmenten, vulstoffen, siccatieven en additieven bevat.
8. Alkydhars in een a-polair medium met een olielengte van 20-90% met 0,1-100 meq zoutgroepen per 100 g van een zuur, waarbij de zuurgroep gebonden is aan de alkydhars, met het kenmerk, dat als zoutgroepen het zout van een zuur wordt toegepast waarbij het zuur is afgeleid van een zuur met een pKa kleiner dan 3.
9. Alkydhars volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat het zuur is afgeleid van zwavel of fosfor.

10. Alkydhars volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de zoutgroepen zouten zijn van sulfonzuur, zwavelzuur, fosfonzuur, fosforzuur, zwavelig zuur of fosforig zuur.
11. Alkydhars volgens een der conclusies 8-10, met het kenmerk, dat de hars een zuurgetal heeft kleiner dan 20 mg KOH/g hars, en een OH-getal kleiner dan 100 mg KOH/g hars.
12. Werkwijze voor het bereiden van een alkydhars met een olielengte van 20-90% met zoutgroepen door eerst een in hoofdzaak olie-vrije alkydhars met zoutgroepen te maken en deze hars vervolgens met olie en/of vetzuur en desgewenst andere monomeren te veresteren tot het gewenste produkt.
13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de zoutgroepen zouten zijn van een zuur, waarbij de zuurgroep gebonden is aan de alkydhars.
14. Werkwijze volgens een der conclusies 12-13, met het kenmerk, dat de zoutgroepen zouten zijn van een zuur, waarbij het zuur een pKa heeft kleiner dan 3.
15. Emulsie van een alkydhars en een acrylaathars in water omvattende een acrylaathars en een alkydhars waarbij de alkydhars een olielengte heeft van 0-90% en waarbij de emulsie gestabiliseerd is door zoutgroepen van een zuur, waarbij de zuurgroepen gebonden zijn aan de alkydhars, met het kenmerk, dat als zoutgroepen het zout van een zuur wordt toegepast waarbij het zuur een pKa heeft kleiner dan 3.
16. Emulsie volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de alkydhars een olielengte heeft van 20-90%.
17. Emulsie volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de alkydhars een olielengte heeft kleiner dan 5%.
18. Emulsie volgens een der conclusies 15-17, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding alkydhars : acrylaatpolymeer tussen 10:90 en 90:10 ligt.

19. Verfsamenstelling in hoofdzaak gebaseerd op een
emulsie volgens een der conclusies 15-18, die tevens
gebruikelijke pigmenten, vulstoffen, siccatieven en
5 additieven bevat.
20. Hars, emulsie, werkwijze en verfsamenstelling, zoals
in hoofdzaak is vervat in de beschrijving en
voorbeelden.

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 7804BE	
Belgische nationale aanvraag nr. 09300711		Datum van indiening 9 juli 1993	
		Ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam) DSM N.V.			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type 2 december 1993		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 22679 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. ⁵ : C 09 D 167/08, C 08 G 63/49			
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem		Classificatiesymbolen	
Int.Cl. ⁵ :		C 09 D, 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 9300711

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 5 C09D167/08 C08G63/49

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

B. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 5 C09D 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	EP,A,0 548 728 (HOECHST AG) 30 Juni 1993 zie bladzijde 2, regel 25 - bladzijde 3, regel 52; conclusies 1-4 ---	1-14
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8251, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 82-10592J & JP,A,57 185 355 (NIPPON SYNTH CHEM IND) 15 November 1982 in de aanvraag genoemd zie samenvatting ---	1-14
A	WO,A,93 06149 (EASTMAN KODAK COMPANY) 1 April 1993 zie bladzijde 1, regel 1 - bladzijde 5, regel 3; conclusies 1-18 ---	1-14
	--- -/--	

☒ 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

7 Maart 1994

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

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
BE 9300711

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN		
Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	EP,A,0 364 331 (EASTMAN KODAK COMPANY) 18 April 1990 zie conclusies 1-32 ---	1-14
A	EP,A,0 259 681 (VIANOVA KUNSTHARZ AG) 16 Maart 1988 zie conclusies 1-3 ---	1-14
A	WO,A,83 00151 (DULUX AUSTRALIA LTD) 20 Januari 1983 in de aanvraag genoemd zie conclusie 1 -----	15-20

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE
Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
BE 9300711

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP-A-0548728	30-06-93	DE-A- 4222012 AU-A- 3020692 CA-A- 2085326	24-06-93 24-06-93 22-06-93
WO-A-9306149	01-04-93	US-A- 5218042	08-06-93
EP-A-0364331	18-04-90	US-A- 4910292 AU-B- 626938 AU-A- 4488289 EP-A- 0409916 JP-T- 4501280 WO-A- 9003994 US-A- 4973656 US-A- 4990593	20-03-90 13-08-92 01-05-90 30-01-91 05-03-92 19-04-90 27-11-90 05-02-91
EP-A-0259681	16-03-88	AT-A- 385764 DE-A- 3772494 JP-A- 63068673	10-05-88 02-10-91 28-03-88
WO-A-8300151	20-01-83	CA-A- 1183979 EP-A, B 0094386 US-A- 4413073 AU-B- 553364	12-03-85 23-11-83 01-11-83 10-07-86