

(12) BELGISCH UITVINDINGSOCTROOI

(47) Publicatiedatum : 17/08/2021

(21) Aanvraagnummer : BE2019/5766

(22) Indieningsdatum : 05/11/2019

(62) Afsplitst van basisaanvraag :

(62) Indieningsdatum basisaanvraag :

(51) Internationale classificatie : B01J 31/02, B01J 37/02, C08G 12/12, C08J 3/24, C08K 9/10

(30) Voorrangsgegevens :

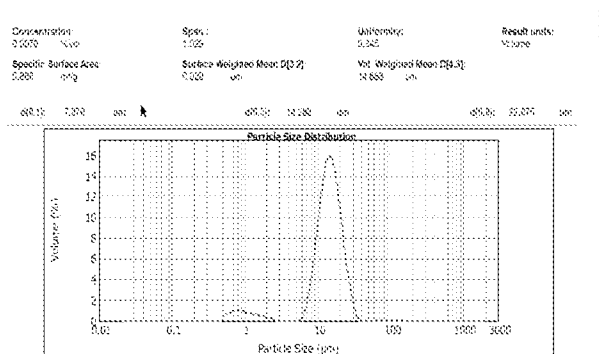
(73) Houder(s) :

DEVAN CHEMICALS Naamloze Vennootschap9600, RONSE
België**DEVAN-MICROPOLIS SA**4470-605, MOREIRA DA MAIA
Portugal

(72) Uitvinder(s) :

BEIRÃO Humberto Alexandre Vieira
4450-159 MATOSINHOS
Portugal**PAIS Ivo**
4470-605 MOREIRA DA MAIA
Portugal**SOENS Hugo Stefaan G**
8572 KASTER
België**TEIXEIRA Roberto Fernando Almeida**
3700-703 MACIEIRA DE SARNES
Portugal**(54) PRODUCTIEPROCES VAN DE KATALYSATOR**

(57)De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een verbeterde katalysator voor aminoplastharsen die doorgaans op een zuurkatalysator vertrouwen, om de reactie van het vernetten te initiëren. De verbeterde katalysator biedt volgens de uitvinding, een betere controle over het uitharden, dat wil zeggen de reactie van het vernetten, waardoor de kwaliteit van de verkregen hars na uitharden wordt verbeterd. De verbeterde katalysator is gebaseerd op de inkapseling van genoemde zuurkatalysatoren in microcapsules, met een regelbare afgifte van genoemde zuurkatalysator onder bepaalde omgevingsreactieomstandigheden. De onderhavige uitvinding biedt verder werkwijzen voor het verkrijgen van een dergelijke verbeterde katalysator evenals de toepassingen daarvan.



PRODUCTIEPROCES VAN DE KATALYSATOR

GEBIED VAN DE UITVINDING

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een verbeterde katalysator voor aminoplastharsen die doorgaans op een zuurkatalysator vertrouwen, om de reactie van het vernetten te initiëren. De verbeterde katalysator biedt volgens de uitvinding, een betere controle over het uitharden, dat wil zeggen de reactie van het vernetten, waardoor de kwaliteit van de verkregen hars na uitharden wordt verbeterd. De verbeterde katalysator is gebaseerd op het inkapselen van genoemde zuurkatalysatoren in microcapsules, met een regelbare afgifte van genoemde zuurkatalysator onder bepaalde omgevingsreactieomstandigheden. De onderhavige uitvinding biedt verder werkwijzen voor het verkrijgen van een dergelijke verbeterde katalysator evenals de toepassingen daarvan.

15 ACHTERGROND VAN DE UITVINDING

Aminoplastharsen, ureum-formaldehyde (UF) harsen, melamine-formaldehyde (MF) harsen vinden brede industriële toepassing. Vanwege hun karakteristieke treksterkte en waterafstotendheid wordt het gebruik ervan vermeld als bindmiddelen voor cellulose-, glasvezel- en polymere materialen, evenals samengestelde mengsels daarvan. Aminoplastharsen zijn thermohardende harsen, gemaakt door de reactie van een voorloper van een aminoplasthars (bijvoorbeeld een amine zoals melamine, ureum of een amide) met een aldehyde (bijvoorbeeld formaldehyde). De harsen kunnen worden gebruikt in een verscheidenheid aan toepassingen, waaronder gieten, beschermende coatings, ionenwisselaar harsen en kleefstoffen, om er maar een paar te noemen. Gebruikelijke thermohardende aminoplastharsen zijn trimethylolmelamine, methylolureum, dimethylolureum, ethyleendiamine, benzoguanamine, volledig gealkyleerde melamine en gedeeltelijk gealkyleerde melamine. Aminoplastharsen zijn ook zeer nuttig als vernettingsmiddelen voor andere polymeren, zoals acrylpolymeren (bijvoorbeeld amino- of hydroxyl-functioneel: acrylpolymeren, polyesters, epoxiden, fenolen en urethanen). Voor het vernetten van aminoplastharsen wordt vaak een uithardingsreactiekatalysator gebruikt, in het bijzonder voor ureum-formaldehyde (UF) harsen. Uithardingsreactiekatalysatoren zijn typisch zuurkatalysatoren, waaronder fosforzuur uithardingskatalysator, sulfonzuurverbinding uithardingskatalysatoren zoals tolueensulfonzuur en dodecylbenzeensulfonzuur. Dergelijke zuurkatalysatoren worden vaak gebruikt, in het bijzonder voor ureum-formaldehyde (UF) harsen. Wanneer het op de conventionele manier aan de harssamenstelling wordt toegevoegd, zou het vernetten al tijdens het mengen beginnen en de neiging hebben te resulteren in ongelijkmatige uitharding van de hars, wat zou kunnen resulteren in een defect eindproduct. Het is een doel van de onderhavige uitvinding om een verbeterd proces te bieden bij de vervaardiging van dergelijke harsen, met verbeterde controle over de reactie van het vernetten.

SAMENVATTING VAN DE UITVINDING

In een eerste uitvoeringsvorm biedt de onderhavige uitvinding een aminoplasthars-katalysator met het kenmerk dat deze een ingekapselde zuurkatalysator omvat; in het bijzonder omvattende
5 een micro-ingekapselde zuurkatalysator.

In een uitvoeringsvorm volgens de uitvinding is de zuurkatalysator in genoemde aminoplasthars-katalysator ingekapseld in een polymeer bolvormig omhulsel. In een bijzondere uitvoeringsvorm is de zuurkatalysator ingekapseld in een cel van aminoplast-polymeer; meer in het bijzonder in
10 een melamine-formaldehyde (MF) omhulsel.

In een uitvoeringsvorm volgens de uitvinding is de zuurkatalysator ingekapseld in bolvormige cellen van polymeer, met een bereik van ongeveer 5 μm tot ongeveer 30 μm ; in het bijzonder met een volumegewicht gemiddelde deeltjesgrootte van ongeveer 10 μm tot ongeveer 20 μm .
15

In een uitvoeringsvorm volgens de uitvinding is de zuurkatalysator die wordt gebruikt in de aminoplasthars-katalysator, volgens de uitvinding de in water onoplosbare zuurkatalysatoren die bekend zijn bij de vakman en die worden gebruikt bij de vervaardiging van aminoplastharsen. In een bijzondere uitvoeringsvorm zijn de zuurkatalysatoren in water onoplosbare carbonzuren, zoals bijvoorbeeld gekozen uit de groep bestaande uit pentaanzuur, hexaanzuur, heptaanzuur, octaanzuur en linolzuur; meer in het bijzonder is de zuurkatalysator die wordt gebruikt in de aminoplasthars-katalysator volgens de uitvinding heptaanzuur.
20

In een uitvoeringsvorm volgens de uitvinding is de aminoplasthars-katalysator, bestaande uit de ingekapselde zuurkatalysator, een vloeibare samenstelling, met name een waterige samenstelling die tot ongeveer 50% aan gewicht van de ingekapselde zuurkatalysator bevat, met name tot ongeveer 40% aan gewicht, meer in het bijzonder van ongeveer 10% tot ongeveer 30% aan gewicht van de ingekapselde zuurkatalysator. In een uitvoeringsvorm volgens de uitvinding is de aminoplasthars-katalysator een vloeibare samenstelling die ongeveer 30% aan
25 gewicht van de ingekapselde zuurkatalysator bevat.
30

De ingekapselde zuurkatalysator die in een dergelijke aminoplasthars-katalysatorsamenstelling wordt gebruikt, bestaat uit een micro-ingekapselde zuurkatalysator, zoals deze is gedefinieerd vóór de stabiele verspreiding in genoemde samenstelling. Vandaar dat de huidige uitvinding in
35 een verdere uitvoeringsvorm een emulsie biedt voor gebruik als een aminoplasthars-katalysator, bestaande uit een micro-ingekapselde zuurkatalysator, zoals eerder gedefinieerd.

In een alternatieve uitvoeringsvorm wordt de aminoplasthars-katalysator die de ingekapselde zuurkatalysator omvat, geproduceerd als semi-vaste stof, bijvoorbeeld als een natte koek

waarbij de waterige samenstelling die de ingekapselde zuurkatalysator bevat wordt gemengd met een vaste stof, zoals bijvoorbeeld harsbindmiddelen, die bij de vervaardiging worden gebruikt van producten op harsbasis, zoals vochtbestendig MDF (vezelplaten van gemiddelde dichtheid), of samengestelde palletblokken. Het is dienovereenkomstig een doel van de

5 onderhavige uitvinding om een semi-vaste stof te bieden, voor gebruik als een aminoplasthars-katalysator bestaande uit de waterige samenstelling die de ingekapselde zuurkatalysator volgens de uitvinding bevat, in het bijzonder een semi-vaste, bestaande uit tot 75%, met name tussen en ongeveer 60-75% van vaste stoffen.

- 10 In een verder aspect biedt de onderhavige uitvinding een werkwijze voor het uitharden van een aminoplasthars, welke werkwijze het gebruik van een aminoplasthars-katalysator zoals hierin beschreven omvat; in het bijzonder omvattende de stap van het mengen van de aminoplasthars-katalysator met de componenten die typisch worden gebruikt bij de vervaardiging van een aminoplasthars die goed bekend is bij de vakman. In één uitvoeringsvorm van genoemde
- 15 werkwijze, omvat verder de stap van het aanbrengen van een dergelijk mengsel op een te coaten of te lamineren oppervlak met de aminoplasthars en het blootstellen van genoemd oppervlak aan druk van ten minste twee bar; of tot een druk van ten minste twee bar en een verhoogde temperatuur, d.w.z. tenminste boven de glasovergangstemperatuur (Tg) van de omhulsels die de zuurkatalysator inkapselen. In het bijzonder bij een druk van ten minste 30
- 20 bar; meer in het bijzonder ten minste 50 bar; nog meer in het bijzonder ten minste 70 bar. In een voorkeursuitvoeringsvorm tot een druk van ongeveer 75 bar en een temperatuur van ongeveer 200° C.

- Het is ook een doel van de onderhavige uitvinding om een werkwijze te bieden voor het
- 25 vervaardigen van de aminoplast-katalysatorhars zoals hierin geboden, welke werkwijze een grensvlak-polymerisatieproces omvat om de zuurkatalysator in te kapselen. In één uitvoeringsvorm van genoemde werkwijze voor het inkapselen van de zuurkatalysator, hierna aan te duiden als "De eerste zuurkatalysator of de ingekapselde zuurkatalysator" omvat;
- het bieden van een waterige oplossing van een pre-condensaat van een omhulsel materiaal;
- 30 - het vermengen van discrete druppeltjes van de eerste zuurkatalysator door de genoemde waterige oplossing, door discrete druppeltjes van de eerste zuurkatalysator aan de genoemde oplossing toe te voegen;
- het toevoegen van een tweede zuurkatalysator aan de aldus verkregen oplossing voor het katalyseren van de polymerisatie van het opgeloste pre-condensaat, en
- 35 - het agiteren van de aldus verkregen oplossing tijdens de polymerisatiereactie, om de inkapseling van de eerste zuurkatalysator op te leveren.

In een bijzondere uitvoeringsvorm wordt de vervaardigingswerkwijze gekenmerkt, doordat de eerste zuurkatalysator een in water onoplosbare zuurkatalysator is die bekend is bij de vakman

en die bij de vervaardiging van aminoplastharsen wordt gebruikt. In een bijzondere uitvoeringsvorm zijn de genoemde zuurkatalysatoren in water onoplosbare carbonzuren, zoals bijvoorbeeld gekozen uit de groep bestaande uit pentaanzuur, hexaanzuur, heptaanzuur, octaanzuur en linolzuur; meer in het bijzonder is de eerste zuurkatalysator die volgens de
5 uitvinding wordt gebruikt in de aminoplasthars-katalysator, heptaanzuur.

In één uitvoeringsvorm wordt de productiewerkwijze gekenmerkt doordat de waterige oplossing van een pre-condensaat uit ongeveer en tussen 3 tot 30% van het gewicht van het pre-condensaat bestaat. Bij de werkwijzen volgens de uitvinding is het pre-condensaat een
10 urethaanprepolymeer; in het bijzonder met ten minste twee -NCO-groepen aan moleculaire uiteinden daarvan. In een voorkeursuitvoeringsvorm is het pre-condensaat methyllolureum.

In één uitvoeringsvorm wordt de vervaardigingsmethode gekenmerkt, doordat de oplossing tijdens de polymerisatiereactie tussen 20 en 90° C wordt gehouden.
15

KORTE BESCHRIJVING VAN DE TEKENINGEN

- Afbeelding 1** - Grootteverdelingsdiagram van de hepataanzuurcapsules verkregen in het voorbeeld van de onderhavige aanvraag. In genoemd voorbeeld is hepataanzuur ingekapseld in melamine-formaldehyde (MF) omhulsels.
- 20 **Afbeelding 2** - Het scannen van elektro-microscopie (SEM) afbeeldingen van hepataanzuur MF-capsules verkregen in het voorbeeld van de onderhavige aanvraag.

GEDETAILEERDE BESCHRIJVING VAN DE UITVINDING

25 *Micro-inkapseling:*

Micro-inkapseling is een techniek waarbij een kernmateriaal is opgenomen in een (meestal) polymere bolvormig omhulsel. Eén van de eerste toepassingen van micro-inkapseling was voor "zelf kopiërend papier" voor het maken van kopieën op papier; inkt werd ingekapseld en de capsules aangebracht op het achteroppervlak van papier. De werking van druk (bijvoorbeeld
30 schrijven of typen) breekt capsules, geeft inkt vrij en brengt een kopie over op het vlakke onderliggend papier.

Nu wordt micro-inkapseling veel gebruikt om geuren, smaakstoffen en vergelijkbare materialen in te kapselen. Het materiaal van de omhulsels zijn typisch polymeer en kunnen synthetisch zijn zoals aminoplast-polymeren (ureum-formaldehyde, melamine-formaldehyde en vergelijkbare),
35 polyacryl, polyurethaan, of kunnen van natuurlijke oorsprong zijn, bijvoorbeeld afgeleid van gelatine of alginaat.

Capsules kunnen worden ontworpen om robuust te zijn en het kernmateriaal volledig vast te houden, of ze kunnen worden ontworpen om de kern langzaam los te laten (bijvoorbeeld door diffusie) of sneller door een externe activatie zoals pH of temperatuur. Een veel voorkomende

activatie is druk of wrijving, waarbij de capsules worden gescheurd waardoor de ingekapselde kern vrijkomt.

- 5 Capsules die een kern bevatten die in water onoplosbaar is (olieachtige materialen), worden gemakkelijk vervaardigd door het vormen van een olie-in-water-emulsie van de kern met een geschikte oppervlakte-actieve stof; een in wateroplosbaar polymeervormend materiaal (bijvoorbeeld een ureum-formaldehydeshars), wordt toegevoegd en er wordt een polymeermantel gevormd op het buitenoppervlak van de emulsiedruppeltjes, meestal door de inwerking van warmte.

10 *Aminoplastharsen:*

- Aminoplastharsen worden geproduceerd door de reactie van formaldehyde met amino-functionele moleculen, waarvan de belangrijkste ureum en melamine zijn. Afhankelijk van de gewenste toepassing kan een bereik van eigenschappen worden verkregen, door de amino- tot formaldehyde-verhouding te variëren. De verwerking van deze materialen is ook erg gevoelig voor de polymerisatieomgeving, zoals de temperatuur en pH., omdat deze harsen, net als fenolen, harden door een condensatiereactie; ze worden in het algemeen onder druk, in gesloten vormen verwerkt.
- 15

Het vernetten van aminoplastharsen:

- 20 Voor het vernetten van aminoplastharsen, wordt vaak een zuurkatalysator gebruikt, in het bijzonder voor ureum-formaldehyde (UF) harsen. Hierbij is ook warmte vereist.

Als alternatief voor een conventionele zuurkatalysator werd gezocht naar een ingekapselde vorm, om het vernetten beter te beheersen en om bepaalde defecten in het uiterlijk van de harsfilm na het harden te verminderen of te voorkomen.

25

Het materiaal van het omhulsel rondom de vloeibare zuurkatalysator-kern om de microcapsule te vormen, kan elk geschikt polymeer materiaal zijn dat ondoordringbaar is voor de materialen in de vloeibare kern en de materialen die in contact kunnen komen met het buitenoppervlak van het omhulsel. De omhulselwand van de microcapsule, kan zijn samengesteld uit een breed scala aan polymere materialen, waaronder gelatine, polyurethaan, polyolefine, polyamide, polyester, polysacharide, siliconenharsen, chitosan en epoxyharsen. Veel van deze typen polymere microcapsule-omhullingsmaterialen worden verder beschreven en geïllustreerd in de U.S. Pat. Nr. 3.870.542.

30

- 35 De zeer geprefereerde materialen voor de omhulselwand van de microcapsule, zijn aminoplast-polymeren omvattende de reactieve producten van bijvoorbeeld ureum of melamine en aldehyde, b.v. formaldehyde. Dergelijke materialen zijn die, die in staat zijn om in een zure toestand, uit een in wateroplosbaar prepolymer of pre-condensaat toestand te polymeriseren. Polymeren gevormd uit dergelijke pre-condensaatmaterialen onder zure omstandigheden, zijn

onoplosbaar in water en kunnen de vereiste capsule-brosheidseigenschappen bieden, om de daaropvolgende breuk van de capsule mogelijk te maken.

5 Microcapsules met de vloeibare kernen en polymeermantelwanden zoals hierboven beschreven, kunnen worden bereid met elke conventionele werkwijze die capsules produceert met de vereiste grootte, brosheid en onoplosbaarheid in water. Over het algemeen kunnen dergelijke methoden zoals coacervatie en grensvlak-polymerisatie op bekende wijze worden toegepast, om microcapsules van de gewenste eigenschappen te produceren. Dergelijke werkwijzen zijn beschreven in het Amerikaans octrooi 3.870.542, het Amerikaans octrooi 10 3.415.758 en het Amerikaans octrooi 3.041, 288.

Microcapsules gemaakt van aminoplast-polymeer omhullingsmaterialen, kunnen worden gemaakt door een grensvlak-polymerisatieproces zoals gedetailleerd in het Amerikaans octrooischrift 3.516.941. Bij dergelijke grensvlak-polymerisatiereacties wordt het prepolymeer 15 of het pre-condensaat typisch gekozen uit urethaanprepolymeer met ten minste twee -NCO-groepen aan moleculaire uiteinden daarvan; polyorganosiloxaandiol; polysulfide-prepolymeer; epoxyhars verkregen door reactie tussen bisfenol A en epichloorhydrine; en een reactief polyolefinederivaat met een reactieve groep zoals een zuurchloride of een thionylchloridegroep. In een voorkeursuitvoeringsvorm wordt het wandbestanddeel gevormd uit urethaanprepolymeer 20 door grensvlak-polycondensatie van het urethaanprepolymeer vermengd in water of een waterige oplossing, die een samenstelling van amine bevat op raakvlakken tussen de vermengde deeltjes en het vermengingsmedium. In een voorkeursuitvoeringsvorm is het pre-condensaat methyllolureum.

25 In een bijzondere uitvoeringsvorm wordt een waterige oplossing van een pre-condensaat (bijvoorbeeld methyllolureum) gevormd die ongeveer 3% tot 30% van het gewicht van het pre-condensaat bestaat. In water onoplosbaar vloeibaar kernmateriaal, zoals de hieronder genoemde vloeibare zuurkatalysator, wordt door deze oplossing vermengd in de vorm van afzonderlijke druppels van microscopisch formaat. Terwijl de oplossingstemperatuur tussen 20 30 en 90° C wordt gehandhaafd, wordt vervolgens zuur toegevoegd om de polymerisatie van het opgeloste pre-condensaat te katalyseren. Als de oplossing tijdens deze polymerisatiestap snel wordt geagiteerd, vormen zich omhulsels van in water onoplosbaar aminoplast-polymeer en omhullen de vermengde druppels van het vloeibaar kernmateriaal. Capsules die geschikt zijn voor gebruik in de onderhavige uitvinding, kunnen worden geproduceerd met een vergelijkbare 35 werkwijze. Bij voorkeur is het polymeer van het omhulsel een melamine-formaldehydeshars of bevat een laag van dit polymeer.

Meestal variëren de microcapsules in grootte en kunnen van diameters van 1 tot 300 µm, bij voorkeur van 2 tot 100 µm, met meer voorkeur van 2 tot 50 µm zijn. De gewichtsverhouding van

het omhulsel ten opzichte van de vloeibare kern zal meestal 1:500 tot 1:5000 zijn. Als de verhouding lager is dan 1:10.000 kan het resulterende omhulsel te dun zijn. Als het verhouding groter is dan 1:100, kan de resulterende wand te sterk zijn om gemakkelijk te scheuren. De exacte details zijn afhankelijk van het gebruikte omhulsel.

5

De microcapsules van de onderhavige uitvinding moeten bros van aard zijn. Brosheid verwijst naar de geneigdheid van de microcapsules om te scheuren of open te breken, wanneer ze aan directe externe druk of schuifkrachten worden onderworpen.

- 10 Een reeks organische zuren werd beoordeeld in de bovengenoemde productieprocessen; de belangrijkste prestatiekenmerken waren dat het zuur in hoofdzaak onoplosbaar zou moeten zijn in water, om inkapseling door de bovenstaande techniek te bevorderen. Een reeks eenvoudige organische mono-zuren werd aanvankelijk beoordeeld en het bleek dat heptaanzuur de optimale eigenschappen van lage oplosbaarheid in water (0,24g/100 ml) en een voldoende snel effect op
- 15 het vernetten van UF-hars te hebben.

- Mono-zuren kleiner dan heptaanzuur waren te oplosbaar om in te kapselen - hexaanzuur heeft een oplosbaarheid van 1,1g/100 ml in water en pentaanzuur heeft een oplosbaarheid van 5g/100 ml; beide katalyseren de vermenging van UF-hars sneller dan heptaanzuur (in een niet-
 20 ingekapselde vorm).

- Octaanzuur is minder oplosbaar in water dan heptaanzuur (0,07g/100 ml) en wordt gemakkelijker ingekapseld, maar de snelheid van de vernettingsreactie van UF-hars is aanzienlijk verminderd. Monozuren, hoger dan linolzuur, zijn in toenemende mate onoplosbaar
 25 in water en hebben bijgevolg een verwaarloosbaar effect op het katalyseren van het vernetten van UF-harsen.

VOORBEELD

- 30 Het inkapselen van heptaanzuur:

Het heptaanzuur is ingekapseld in melamine-formaldehyde (MF) omhulsels om een emulsie te produceren die ongeveer 30% capsules bevat; het heptaanzuurgehalte van de capsules is +/- 70% zoals gemeten door thermogravimetrische analyse (TGA) en door titratie van een verdunde oplossing van de capsules met standaard NaOH-oplossing.

- 35 Het gebruik van een polymere oppervlakte-actieve stof, verbetert de inkapseling van het gedeeltelijk oplosbare heptaanzuur. Een aantal polymere oppervlakte-actieve stoffen werden beoordeeld voordat poly (styreen-maleïnezuuranhydride) (PSMA) werd gekozen. PSMA moet eerst worden opgelost door neutralisatie met voldoende NaOH om volledige oplossing te verzekeren.

De eerste stap is te starten met de vorming van een MF-prepolymeer; door Cymel 285 (een MF-hars) te mengen met Floset 150L (een polyacrylamide) met PSMA-oplossing en deze naar pH 5,3 (met azijnzuur) aan te passen en voor een tijdje te verwarmen tot 25° C.

Vervolgens wordt heptaanzuur toegevoegd en wordt het mengsel onder hoge afschuiving geëmulgeerd, om emulsie druppeltjes van een geschikte grootte te creëren (in het algemeen <30 µm, bij voorkeur 15 µm); de pH daalt tot 4,8 - 4,9 als gevolg van de lichte oplosbaarheid van heptaanzuur, maar wordt niet aangepast. Het gehele mengsel wordt gedurende een periode van 90 minuten tot 80° C verwarmd en mag nog 60 minuten op 80° C blijven, alvorens tot omgevingstemperatuur te worden afgekoeld.

- 10 De aldus gevormde capsules worden gekenmerkt door deeltjesgrootte-analyse (afbeelding 1), TGA / titratie voor heptaanzuurgehalte (gegevens niet getoond), en worden afgebeeld met behulp van het scannen van elektro-microscopie (afbeelding 2), om een bevredigende capsulevorming te verzekeren.

15 Vernetting van UF-harsen met heptaanzuurcapsules:

Deze harsen worden gebruikt om een hard, duurzaam oppervlak te binden / produceren voor veel huishoudelijke goederen, zoals meubels of lambrisering met houteffect. Het gehele samenstel wordt onderworpen aan hitte en druk, om het hars te harden en om het uiteindelijke artikel te produceren.

- 20 Het gebruik van een conventionele zuurkatalysator kan leiden tot het bevorderen van voortijdige harding tijdens het mengen of ongelijke vermenging van het oppervlak onder hitte / druk als het mengen niet uniform is, wat leidt tot een defect eindproduct. Door het inkapselen van de katalysator, wordt deze beschermd tegen het hars, omdat het zich binnen het polymere omhulsel bevindt en kan het vernetten niet beginnen. Een effectievere en consistente menging is mogelijk, als er geen kans bestaat dat de vernettingsreactie vroegtijdig wordt gestart.

25 Een uniforme verdeling van de ingekapselde katalysator in het harsmengsel, zorgt voor een consistenter vermengingsgedrag door het artikel, wat leidt tot een betere productkwaliteit.

CONCLUSIES

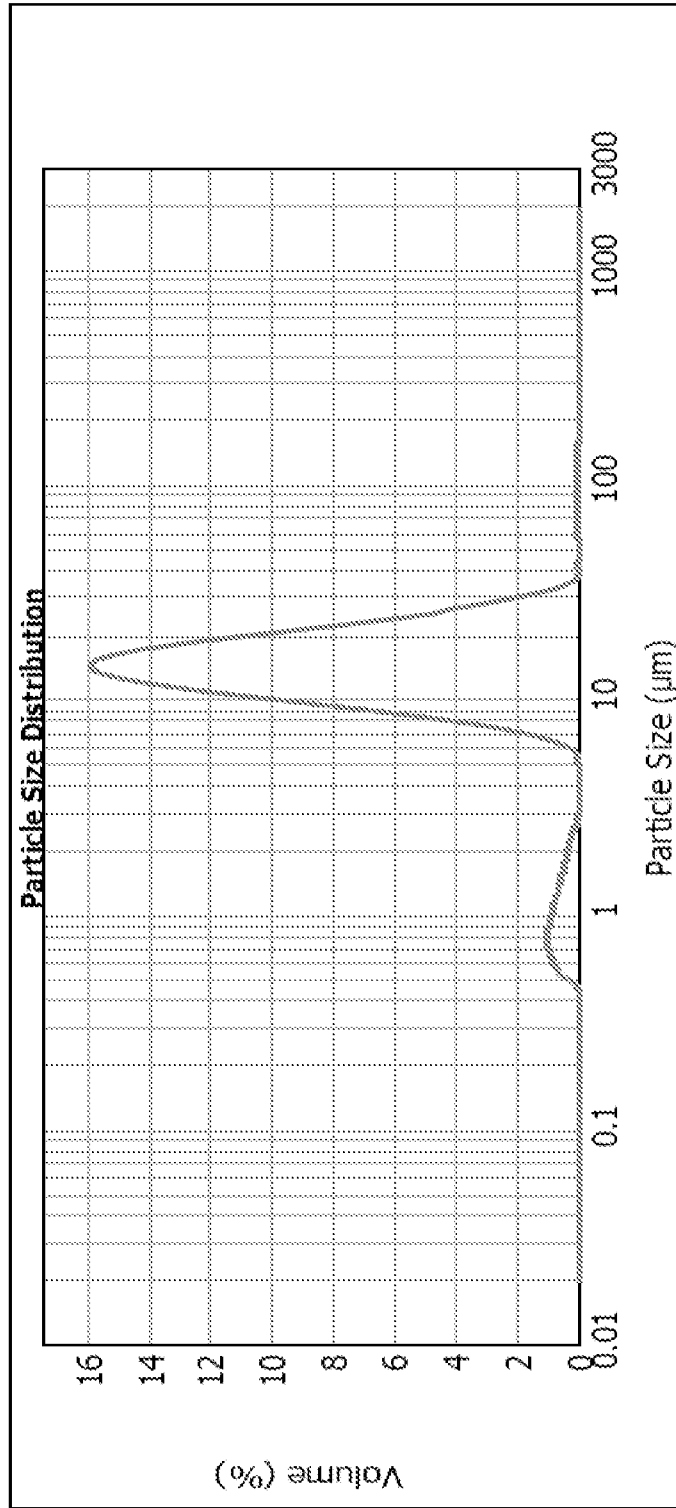
1. Een aminoplasthars-katalysator wordt gekenmerkt dat deze een ingekapselde zuurkatalysator bevat.
2. De aminoplasthars-katalysator volgens conclusie 1, waarbij de zuurkatalysator is ingekapseld in een omhulsel van polymeer; in het bijzonder een omhulsel van aminoplast-polymeer.
3. De aminoplasthars-katalysator volgens conclusie 1 of 2, waarbij de zuurkatalysator is ingekapseld in microcapsules; in het bijzonder in polymere bolvormige cellen met een bereik van ongeveer 5 μm tot ongeveer 30 μm .
4. De aminoplasthars-katalysator volgens een van de conclusies 1 tot 3, waarbij de zuurkatalysator in water onoplosbare carbonzuren zijn, zoals bijvoorbeeld gekozen uit de groep bestaande uit pentaanzuur, hexaanzuur, heptaanzuur, octaanzuur en linolzuur; meer in het bijzonder is de eerste zuurkatalysator die volgens de uitvinding wordt gebruikt in de aminoplasthars-katalysator, heptaanzuur.
5. De aminoplasthars-katalysator volgens één van de voorgaande conclusies, bestaat uit een vloeibare samenstelling die de ingekapselde zuurkatalysator bevat.
6. De aminoplasthars-katalysator volgens conclusie 5, waarbij de vloeibare samenstelling tot ongeveer 50% aan gewicht van de ingekapselde zuurkatalysator bevat.
7. Een emulsie voor gebruik als een aminoplasthars-katalysator bestaande uit een micro- ingekapselde zuurkatalysator, zoals in één van de voorgaande conclusies gedefinieerd.
8. Een werkwijze voor het harden van aminoplasthars, volgens de werkwijze die bestaat uit het gebruik van een aminoplasthars-katalysator, zoals in één van de voorgaande conclusies gedefinieerd.
9. De werkwijze volgens conclusie 8, bestaande uit het mengen van de genoemde aminoplasthars-katalysator met componenten die meestal bij de vervaardiging van aminoplasthars worden gebruikt.
10. De werkwijze volgens conclusie 8 of 9, met verder omvattende stappen van het aanbrengen van een dergelijk mengsel op een te coaten of te lamineren oppervlak met de aminoplasthars, en het blootstellen van genoemd oppervlak aan een druk van ten

minste twee bar; of tot een druk van ten minste twee bar en een verhoogde temperatuur.

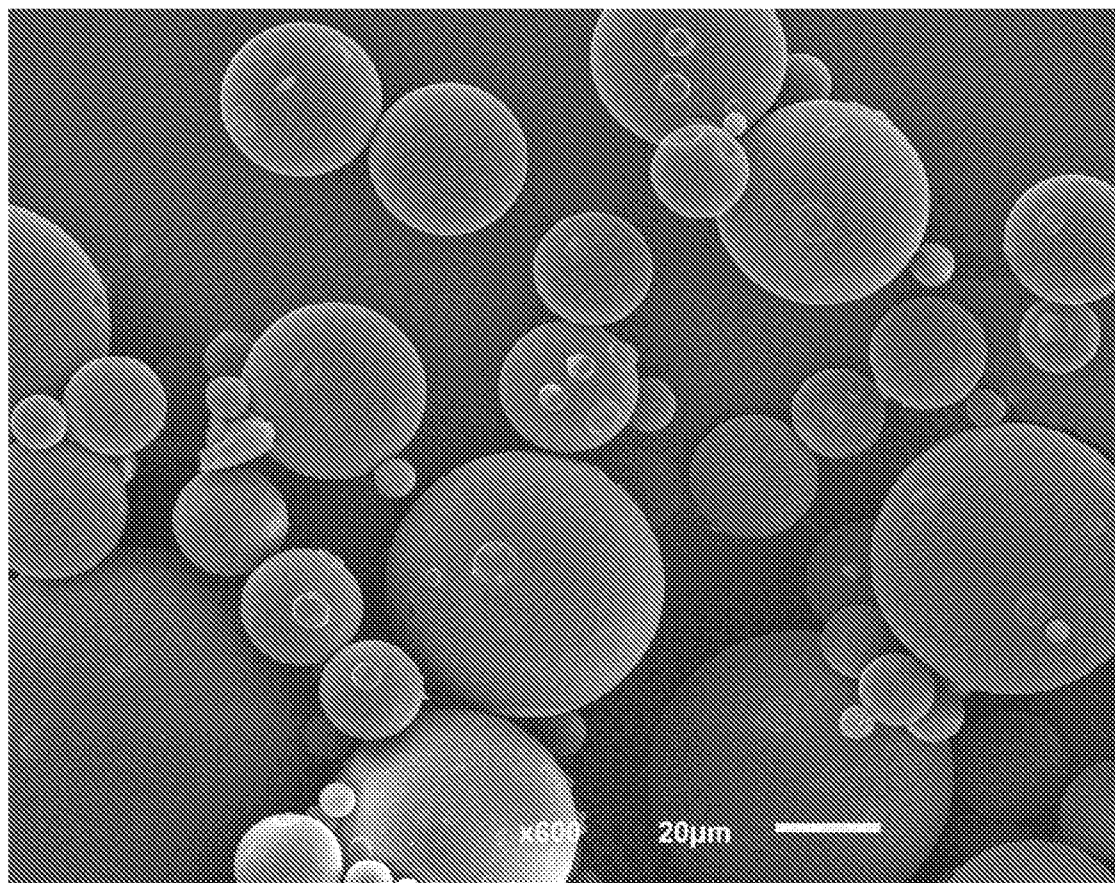
- 5
11. De werkwijze volgens conclusie 10, waarbij het oppervlak wordt blootgesteld aan een druk van ongeveer 75 bar en een temperatuur van ongeveer 200° C.
12. Een werkwijze voor het vervaardigen van de aminoplast-katalysatorhars volgens één van de conclusies 1 t/m 6, waarbij genoemde werkwijze een grensvlak-polymerisatieproces bevat om de zuurkatalysator in te kapselen.
- 10
13. De werkwijze volgens conclusie 12, die de werkwijze voor het inkapselen van de zuurkatalysator bevat;
- het bieden van een waterige oplossing van een pre-condensaat van een omhulsel materiaal;
 - het vermengen van discrete druppeltjes van de eerste zuurkatalysator door de
- 15
- genoemde waterige oplossing, door discrete druppeltjes aan de genoemde oplossing toe te voegen
- het toevoegen van een tweede zuurkatalysator aan de aldus verkregen oplossing voor het katalyseren van de polymerisatie van het opgeloste pre-condensaat, en
 - het agiteren van de aldus verkregen oplossing tijdens de polymerisatiereactie, om de
- 20
- inkapseling van de eerste zuurkatalysator op te leveren.
14. De werkwijze volgens conclusie 13, waarbij de eerste zuurkatalysator in water onoplosbare carbonzuren zijn, zoals bijvoorbeeld gekozen uit de groep bestaande uit pentaanzuur, hexaanzuur, heptaanzuur, octaanzuur en linolzuur; meer in het bijzonder
- 25
- is de eerste zuurkatalysator die volgens de uitvinding wordt gebruikt in de aminoplasthars-katalysator, heptaanzuur.
15. De werkwijze volgens conclusie 13 of 14, waarbij de waterige oplossing van een pre-condensaat ongeveer en tussen 3 en 30% aan gewicht van het pre-condensaat bevat;
- 30
- in het bijzonder van een urethaanprepolymeer; meer in het bijzonder van methylolureum.
16. De werkwijze volgens één van de conclusies 13 t/m 15, waarbij de oplossing tijdens de polymerisatiereactie, tussen de 20 en 90° C wordt gehouden.
- 35

Concentration: 0.0070 %Vol	Span : 1.029	Uniformity: 0.345	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.868 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 6.929 μ m	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 14.683 μ m	

d{0.1}: 7.976 μ m	d{0.5}: 14.282 μ m	d{0.9}: 22.675 μ m
-----------------------	------------------------	------------------------



AFB. 2



SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN

VERSLAG BETREFFENDE HET ONDERZOEK VAN HET INTERNATIONALE TYPE OPGESTELD KRACHTENS ARTIKEL XI.23., §10 VAN HET BELGISCH WETBOEK VAN ECONOMISCH RECHT

IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE
	iFORi-040
Belgische nationale aanvraag nr.	Datum van indiening
201905766	05-11-2019
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam)	
DEVAN CHEMICALS Naamloze Vennootschap, et al	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr.
11-04-2020	SN75911
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale octrooi classificatie (CIB), of tegelijkertijd volgens de nationale classificatie en de CIB	
Zie onderzoeksrapport	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
IPC	Zie onderzoeksrapport
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)	

**ONDERZOEKSRAPPORT BETREFFENDE HET
RESULTAAT VAN HET ONDERZOEK NAAR DE STAND
VAN DE TECHNIEK VAN HET INTERNATIONALE TYPE**

Nummer van het verzoek om een onderzoek naar
de stand van de techniek

BE 201905766

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP INV. C08G12/12 B01J31/02 B01J37/02 C08J3/24 C08K9/10 ADD.		
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) C08G C08K B01J C08J		
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen		
Tijdens het onderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden) EPO-Internal, WPI Data		
C. VAN BELANG GEACHTTE DOCUMENTEN		
Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	US 6 335 386 B1 (KIPARISSIDES CONSTANTINOS [GR] ET AL) 1 januari 2002 (2002-01-01) * voorbeeld 1 * * bladzijde 7, regel 18 - regel 21 * -----	1,3,5, 7-11
X	US 3 666 597 A (PARNELL WILLIS E) 30 mei 1972 (1972-05-30) * kolom 4, regel 10 - regel 31 * * kolom 4, regel 39 - regel 46 * ----- -/--	1,8-10
☒ 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" niet tot de categorie X of Y behorende literatuur die de stand van de techniek beschrijft "D" in de octrooiaanvraag vermeld "E" eerdere octrooi(aanvraag), gepubliceerd op of na de indieningsdatum, waarin dezelfde uitvinding wordt beschreven "L" om andere redenen vermelde literatuur "O" niet-schriftelijke stand van de techniek "P" tussen de voorrangsdatum en de indieningsdatum gepubliceerde literatuur "T" na de indieningsdatum of de voorrangsdatum gepubliceerde literatuur die niet bezwarend is voor de octrooiaanvraag, maar wordt vermeld ter verheldering van de theorie of het principe dat ten grondslag ligt aan de uitvinding "X" de conclusie wordt als niet nieuw of niet inventief beschouwd ten opzichte van deze literatuur "Y" de conclusie wordt als niet inventief beschouwd ten opzichte van de combinatie van deze literatuur met andere geciteerde literatuur van dezelfde categorie, waarbij de combinatie voor de vakman voor de hand liggend wordt geacht "&" lid van dezelfde octrooifamilie of overeenkomstige octrooipublicatie		
Datum waarop het onderzoek naar de stand van de techniek van internationaal type werd voltooid 23 juni 2020		Verzenddatum van het rapport van het onderzoek naar de stand van de techniek 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, Fax: (+31-70) 340-3016		De bevoegde ambtenaar Barrère, Matthieu

**ONDERZOEKSRAPPORT BETREFFENDE HET
RESULTAAT VAN HET ONDERZOEK NAAR DE STAND
VAN DE TECHNIEK VAN HET INTERNATIONALE TYPE**

Nummer van het verzoek om een onderzoek naar
de stand van de techniek

BE 201905766

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN		
Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	KONUKLU YELIZ ET AL: "Microencapsulation of caprylic acid with different wall materials as phase change material for thermal energy storage", SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, deel 120, 25 oktober 2013 (2013-10-25), bladzijden 536-542, XP028780990, ISSN: 0927-0248, DOI: 10.1016/J.SOLMAT.2013.09.035 * figuur 1 * * bladzijde 537, alinea 2.2 * -----	1-7, 12-16

**ONDERZOEKSRAPPORT BETREFFENDE HET
RESULTAAT VAN HET ONDERZOEK NAAR DE STAND
VAN DE TECHNIEK VAN HET INTERNATIONALE TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een onderzoek naar
de stand van de techniek

BE 201905766

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 6335386	B1	01-01-2002	AU 4791097 A 10-06-1998
			CA 2271741 A1 28-05-1998
			EP 0942956 A1 22-09-1999
			US 6335386 B1 01-01-2002
			WO 9822549 A1 28-05-1998
-----			-----
US 3666597	A	30-05-1972	DE 2154329 A1 10-05-1973
			US 3666597 A 30-05-1972
-----			-----



SCHRIFTELIJKE OPINIE

Dossier Nummer SN75911	Indieningsdatum (dag/maand/jaar) 05.11.2019	Vorrangsdatum (dag/maand/jaar)	Aanvraagnummer BE201905766
Classificatie (IPC) INV. C08G12/12 B01J31/02 B01J37/02 C08J3/24 C08K9/10			
Aanvrager DEVAN CHEMICALS Naamloze Vennootschap, et al			

Deze schriftelijke opinie bevat een toelichting en de corresponderende pagina's met betrekking tot de volgende onderdelen:

- ☒ Onderdeel I Basis van schriftelijke opinie
- ☐ Onderdeel II Voorrang
- ☐ Onderdeel III Formulering van een opinie inzake 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; citaten en explicaties ter ondersteuning van deze verklaring
- ☐ Onderdeel VI Bepaalde geciteerde documenten
- ☒ Onderdeel VII Gebreken in de aanvraag
- ☒ Onderdeel VIII Opmerkingen betreffende de aanvraag

Form BE237A (Dekblad) (Januari 2007)	De Examiner Barrère, Matthieu
--------------------------------------	----------------------------------

Onderdeel I Basis van de opinie

1. Deze opinie is opgesteld op basis van de conclusies ingediend voor aanvang van het onderzoek.
2. Met betrekking tot **nucleotide en/of aminozuur sequenties** die, in voorkomend geval, genoemd worden in de aanvraag, is deze opinie opgesteld op basis van de volgende elementen:
 - a. Aard van het element:
 - ☐ een lijst van de sequentie(s)
 - ☐ tabel(len) met betrekking tot de lijst van de sequentie(s)
 - b. Type drager:
 - ☐ op papier
 - ☐ in elektronische vorm
 - c. Moment van indiening of levering:
 - ☐ opgenomen in de aanvraag zoals ingediend
 - ☐ samen met de aanvraag elektronisch ingediend
 - ☐ later geleverd
3. ☐ Bovendien, wanneer er mer dan één versie of kopie van een sequentielijst of van één of meerdere tabellen die er betrekking op hebben, werd ingediend, zijn de benodigde verklaringen ingediend, dat de informatie, die later of bij wijze van aanvullende kopieën werd geleverd naar gelang het geval, identiek is aan diegene die oorspronkelijk werd geleverd en niet verder gaat dan de openbaarmaking in de internationale aanvraag zoals oorspronkelijk ingediend.
4. Aanvullende opmerkingen:

Onderdeel V Gemotiveerde verklaring ten aanzien van nieuwheid, inventiviteit en industriële toepasbaarheid; citaten en explicaties ter ondersteuning van deze verklaring

1. Verklaring

Nieuwheid	Ja: Conclusies Nee: Conclusies 1-16
Inventiviteit	Ja: Conclusies Nee: Conclusies 1-16
Industriële toepasbaarheid	Ja: Conclusies 1-16 Nee: Conclusies

2. Citaten en explicaties:

Zie apart blad

Onderdeel VII Gebreken in de aanvraag

De volgende gebreken in de vorm of inhoud van de aanvraag werden vastgesteld:

Zie apart blad

Onderdeel VIII Opmerkingen betreffende de aanvraag

Zie apart blad

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

Reference is made to the following document(s):

- D1 US 6 335 386 B1 (KIPARISSIDES CONSTANTINOS [GR] ET AL) 1 januari 2002 (2002-01-01)
- D2 US 3 666 597 A (PARNELL WILLIS E) 30 mei 1972 (1972-05-30)
- D3 KONUKLU YELIZ ET AL: "Microencapsulation of caprylic acid with different wall materials as phase change material for thermal energy storage", SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, deel 120 , bladzijden 536-542, XP028780990, ISSN: 0927-0248, DOI: 10.1016/J.SOLMAT.2013.09.035

1 Novelty

D1 (see example 1) discloses capsules of oxalic acid encapsulated in a shell of wax, said capsules being used as a catalyst in a method of curing an aminoplast resin (specifically a UF resin). The average particle size of the capsules is in the range of 1-10 µm. Furthermore, during the preparation of the catalyst, the capsules are in the form of an emulsion.

Eventually the curing of the aminoplast in the presence of the encapsulated acid catalyst is initiated by exposing the material to a pressure of 35 kp/cm² (about 34 bars) and a temperature of 200°C (see D1, page 7, lines 18-21).

Consequently, the subject-matter of claims 1, 3, 5 and 7-11 is not novel over D1.

D2 (see column 4, lines 10-31) discloses capsules of phosphoric acid encapsulated in a shell of cellulose, said capsules being used as a catalyst in a method of curing an aminoplast resin (specifically a UF resin).

Eventually the curing of the aminoplast in the presence of the encapsulated acid catalyst is initiated by exposing the material to a pressure of 100-400 lbs. per square inch (about 7-28 bars) (see D2, column 4, lines 39-46).

Consequently, the subject-matter of claims 1 and 8-10 is not novel over D2.

D3 (see figure 1 and page 537, paragraph 2.2) discloses microcapsules of caprylic acid (octanoic acid) encapsulated in a shell of a crosslinked aminoplast resin (such as UF, MUF or MF resins). Furthermore, during the preparation of the encapsulated catalyst, the capsules are prepared by an emulsion polymerisation process involving the interfacial polymerisation of the monomers used for the aminoplast resin.

Said acid is not explicitly used as an aminoplast catalyst, however, the present application teaches that octanoic acid is a preferred aminoplast catalyst (see application, claim 4).

Consequently, the subject-matter of claims 1-7 and 12-16 is not novel over D3.

Re Item VII

Certain defects in the application

- 2 The relevant background art disclosed in D1 is not mentioned in the description, nor is this document identified therein.

Re Item VIII

Certain observations on the application

- 3 Claim 3 lacks clarity because the nature of the size (diameter, radius, length, etc.) is not mentioned.

Betreffende Item V

Beargumenteerde verklaring met betrekking tot nieuwheid, inventiviteit of industriële toepasbaarheid; citaties en toelichting ter ondersteuning van deze verklaring

Er wordt verwezen naar de volgende documenten:

- D1 US 6 335 386 B1 (KIPARISSIDES CONSTANTINOS [GR] ET AL) 1 januari 2002 (01-01-2002)
- D2 US 3 666 597 A (PARNELL WILLIS E) 30 mei 1972 (30-05-1972)
- D3 KONUKLU YELIZ ET AL: "Microencapsulation of caprylic acid with different wall materials as phase change material for thermal energy storage", SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, deel 120 , bladzijden 536-542, XP028780990, ISSN: 0927-0248, DOI: 10.1016/J.SOLMAT.2013.09.035

1 Nieuwheid

In D1 (zie voorbeeld 1) worden capsules met oxaalzuur ingekapseld in een omhulsel van was geopenbaard, waarbij de genoemde capsules worden gebruikt als een katalysator in een werkwijze van het harden van een aminoplasthars (specifiek een UF-hars). De gemiddelde partikelgrootte van de capsules ligt tussen 1-10 µm. Verder hebben de capsules tijdens de bereiding van de katalysator, de vorm van een emulsie.

Uiteindelijk wordt het harden van de aminoplast in aanwezigheid van de ingekapselde zuurkatalysator geïnitieerd om het materiaal bloot te stellen aan druk van 35 kp/cm² (ongeveer 34 bar) en een temperatuur van 200 °C (zie D1, bladzijde 7, regels 18-21).

De materie volgens de conclusies 1, 3, 5 en 7-11 is niet nieuw ten opzichte van D1.

In D2 (zie kolom 4, regels 10-31) worden capsules met fosforzuur ingekapseld in een omhulsel van cellulose geopenbaard, waarbij de genoemde capsules worden gebruikt als een katalysator in een werkwijze van het harden van een aminoplasthars (specifiek een UF-hars).

Uiteindelijk wordt het harden van de aminoplast in aanwezigheid van de ingekapselde zuurkatalysator geïnitieerd om het materiaal bloot te stellen aan druk van 100-400 lbs.

per vierkante inch (ongeveer 7-28 bar) (zie D2, kolom 4, regels 39-46).

Derhalve is de materie volgens de conclusies 1 en 8-10 is niet nieuw ten opzichte van D2.

In D3 (zie figuur 1 en bladzijde 537, alinea 2.2) worden microcapsules van caprylzuur (octaanzuur) ingekapseld in een omhulsel van een vernette aminoplasthars (zoals UF-, MUF- of MF-harsen) geopenbaard. Verder worden, tijdens de bereiding van de ingekapselde katalysator, de capsules bereid door een emulsiopolymerisatieproces omvattende de grensvlakpolymerisatie van de monomeren die worden gebruikt voor de aminoplasthars.

Het genoemde zuur wordt niet expliciet gebruikt als een aminoplastkatalysator, maar volgens de onderhavige aanvraag is bij voorkeur octaanzuur een aminoplastkatalysator (zie de aanvraag, conclusie 4).

Derhalve is de materie volgens de conclusies 1-7 en 12-16 niet nieuw ten opzichte van D3.

Betreffende Item VII

Bepaalde gebreken in de aanvraag

- 2 De bekende stand van de techniek als geopenbaard in D1 wordt niet genoemd in de beschrijving, noch wordt dit document daarin bij naam genoemd.

Betreffende Item VIII

Bepaalde opmerkingen aangaande de aanvraag

- 3 Conclusie 3 vertoont een gebrek aan duidelijkheid, omdat de aard van de grootte (diameter, radius, lengte enz.) niet wordt genoemd.