

19



Octrooiraad
Nederland

11 9420042

12 A TERINZAGELEGGING

21 Aanvraag om octrooi: 9420042

51 Int.Cl.⁶
C08G63/20, B05D7/16, C09D167/02

22 Ingediend: 21.12.94

86 Oorspronkelijke internationale aanvraag:
PCT/AU94/00783

87 Publicatienummer en -datum oorspronkelijke
internationale aanvraag: WO 95/18171 06.07.95

30 Voorrang:
24.12.93 AU 3161

71 Aanvrager(s):
BHP STEEL (JLA) PTY Ltd te Melbourne,
Australië (AU).

43 Ter inzage gelegd:
01.10.96 I.E. 96/10

72 Uitvinder(s):
Malcolm Ross Binns te Austinmer(AU)
Jim Viatos te Lugarno(AU)
Jenny Anne Maliphant te Mount Warrigal(AU)

74 Gemachtigde:
Ir. J.J.H. Van kan c.s. te 5600 AP Eindhoven.

54 Thermohardend polyesterhars.

57 Polyesterhars voor de toepassing in een thermohardende deklaagsamenstelling, waarbij de polyester een zuurbestanddeel, een alcoholbestanddeel en een trifunctioneel vertakkingsmiddel omvat; waarbij het zuurbestanddeel bestaat uit 90 tot 100 mol.% van een aromatisch zuur of aromatische anhydrideverbinding of mengsel hiervan en uit 0 tot 10 mol.% van een polycarbonzuur of een polycarbonzuuranhydrideverbinding of mengsel hiervan; en waarbij het alcoholbestanddeel bestaat uit ten minste 60 mol.% van een of meer glycolverbindingen, gekozen uit de groep bestaande uit $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-R}_1$, waarbij R_1 een alkyl en derivaten van de glycolverbindingen is, van 0 tot 20 mol.% en neopentylglycol, en tot 20 mol.% trifunctioneel vertakkingsmiddel.

NL A 9420042

Deze octrooiaanvraag werd ingediend als internationale octrooiaanvraag onder de bepalingen van het Verdrag tot samenwerking inzake octrooien (PCT). De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van een Nederlandse vertaling van de oorspronkelijk in een andere taal ingediende beschrijving met conclusie(s) en tekening(en). De Nederlandse octrooiaanvraag wordt geacht te zijn ingediend op de indieningsdatum van de internationale octrooiaanvraag.

Korte aanduiding: Thermohardend polyesterhars.

Beschrijving

Gebied van de uitvinding

5 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een thermohardende deklaagsamenstelling en meer in het bijzonder op een verknoopbaar polyesterhars dat geschikt is voor het bedekken van metalen platen en spiralen.

Achtergrond van de uitvinding

10 Bij voorkeur moeten deklaagsamenstellingen voor metalen platen en spiralen bestand zijn tegen zonlicht, UV-straling, hydrolyse, nadelige weersomstandigheden, oplosmiddelen, en zij moeten ook een goede glans en hardheidretentie en een snelle harding vertonen.

15 De eisen voor de bestandheid tegen kleurverandering en voor een goede glansretentie, indien blootgesteld aan het weer, zijn moeilijk te voldoen en geven een bijzonder probleem weer omdat de gegevens, verkregen door middel van een apparaat voor het versneld meten van de bestandheid tegen weersinvloeden, zoals UV-A straling, niet goed overeenkomen met de gegevens afkomstig van een overeenkomstig apparaat
20 onder toepassing van UV-B-straling, en beide gegevens komen slecht overeen met de werkelijke blootstelling aan weersinvloeden. Monsters van harsen die "slagen" voor het apparaat voor het meten van de bestandheid tegen weersinvloeden "zakken" soms bij de blootstelling aan weersinvloeden, en monsters van harsen die zakken voor het apparaat voor het meten van de
25 bestandheid tegen weersinvloeden worden veelvuldig verworpen zonder verder onderzoek.

Thermohardende deklagen worden in het algemeen toegepast als decoratieve deklagen voor metalen platen en spiralen. Deze deklagen worden in het bijzonder bereid door het bij verhoogde temperaturen in
30 reactie brengen van een mengsel van een hydroxyfunctioneel hars en een verknopingsmiddel, zoals een derivaat van melamineformaldehyde, benzoguanamineformaldehyde, glycourilformaldehyde, ureumformaldehyde of een geblokkeerd isocyaanathars. Hydroxyfunctionele harsen, zoals polyester, acryl en alkyd, worden in het algemeen toegepast als het hoofdbestanddeel
35 van de decoratieve deklagen en van deze harsen verdienen polyesterverbindingen de voorkeur.

Hydroxyfunctionele polyesterharsen worden in het algemeen bereid door het in reactie brengen van glycolverbindingen met

een mengsel van dicarbonzuurbestanddelen, samen met een trifunctioneel vertakkingsbestanddeel om een vertakte polyester te vormen. Het mengsel van dicarbonzuurbestanddelen omvat een aromatisch dicarbonzuur en een alifatisch dicarbonzuurbestanddeel. Het aromatische dicarbonzuurbestanddeel kan bijvoorbeeld orthoftaalzuur, tereftaalzuur en/of een overeenkomstige anhydrideverbinding zijn, en het alifatische dicarbonzuurbestanddeel kan bijvoorbeeld sebazinezuur of barnsteen zuur zijn. Ten minste 20 mol.% en ten hoogste 80 mol.% van het totale zuurbestanddeel is een alifatisch dicarbonzuur, welk bestanddeel wordt toegepast om kristallisatie van het produkt te voorkomen dat wordt veroorzaakt door de inherente kristalliniteit van aromatische zuren en omdat alifatische systemen de neiging hebben om minder UV-absorberend te zijn.

Hoewel veel van dergelijke harsen bekend zijn, blijft er een behoefte aan harsen om te worden toegepast in deklaagsamenstellingen die een verbeterde glansretentie en een bestandheid tegen kleurverandering na langdurige blootstelling hebben, en die geschikt zijn voor het aanbrengen van deklagen op metalen spiralen. De laatstgenoemde toepassing brengt met zich mee het vermogen om uniform te worden aangebracht in een filmdikte van 15 tot 25 micrometer, een vermogen voor een snelle thermische filmharding, een geschikte filmduurzaamheid, flexibiliteit, hardheid, bestandheid tegen lostrekken, bestandheid tegen botsen en dergelijke.

Doel van de onderhavige uitvinding

Dienovereenkomstig is een doel van de onderhavige uitvinding te voorzien in een verbeterde thermohardende deklaagsamenstelling voor metalen platen en spiralen.

Samenvatting van de uitvinding

In overeenstemming met een aspect van de onderhavige uitvinding bestaat de onderhavige uitvinding uit een polyesterverbinding om te worden toegepast in een thermohardende deklaagsamenstelling, welke polyesterverbinding een zuurbestanddeel, een alcoholbestanddeel en een trifunctioneel vertakkingsmiddel omvat, waarbij het zuurbestanddeel voor 90 tot 100 mol.% uit een aromatisch zuur of een aromatische anhydrideverbinding of een mengsel hiervan en voor 0 tot 10 mol.% uit een polycarbonzuur of polycarbonzuuranhydrideverbinding of mengsel hiervan bestaat; en waarbij het alcoholbestanddeel voor ten minste 60 mol.% uit één of meer glycolverbindingen bestaat, gekozen uit de groep bestaande uit $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-R}_1$, waarbij R_1 een alkyl en derivaten van dergelijke

glycolverbindingen is, 0 tot 20 mol.% neopentylglycol en tot 20 mol.% trifunctioneel vertakkingsmiddel.

Bij voorkeur is R_1 methyl, ethyl of butyl. Bij voorkeur omvat de glycolverbinding ten minste 80 mol.% van het totale zuurbestand-
5 deel.

In overeenstemming met een tweede aspect van de onderhavige uitvinding bestaat de onderhavige uitvinding uit een thermohardende deklaagsamenstelling, omvattende een hars volgens het eerste aspect van de onderhavige uitvinding en een verknopingsmiddel.

10 In een bij voorkeur toegepaste uitvoeringsvorm wordt het verknopingsmiddel gekozen uit de groep bestaande uit een derivaat van melamineformaldehyde, benzoguanamineformaldehyde, glycourilformaldehyde, ureumformaldehyde en een geblokkeerd isocyanaathars.

In een met name bij voorkeur toegepaste uitvoeringsvorm is het aromatische zuur isoftaalzuur (IPA), maar andere aromatische zuren, zoals tereftaalzuur en orthoftaalzuur en de overeenkomstige anhydrideverbindingen, kunnen ook worden toegepast. Bij voorkeur kunnen in de onderhavige uitvinding polycarbonzuren of polycarbonzuuranhydriden, zoals trimellitinezuur, adipinezuur (AA), barnsteenzuur, azelainezuur en
15 sebacinezuur en de overeenkomstige anhydrideverbindingen worden toegepast.
20

Beschrijving van bij voorkeur toegepaste uitvoeringsvormen

De onderhavige uitvinding zal nu meer in het bijzonder worden beschreven door bijvoorbeeld te verwijzen naar verschillende
25 voorbeelden.

In het algemeen bestaat het zuurbestanddeel van de samenstelling volgens de onderhavige uitvinding voor 90 tot 100 mol.% uit isoftaalzuur en bij voorkeur 95 tot 100 mol.% (op basis van het gewicht van het totale zuurbestanddeel). Het zuur- of anhydridebestanddeel kan
30 ook zijn gesubstitueerd met één of meer groepen, zoals methyl, ethyl, butyl, propyl en dergelijke. Groepen die gevoelig zijn voor hydrolyse worden echter in het algemeen niet toegepast omdat dit de verkregen deklaagsamenstelling minder bestand maakt tegen uitwendige blootstelling.

De bij voorkeur toegepaste glycolverbinding van de onderhavige uitvinding is 2-butyl-2-ethyl-1,3-propaandiol (BEPD) (R_1 =butyl)
35 want de esterverbindingen hiervan hydrolyseren niet gemakkelijk, hoewel andere glycolverbindingen, verbindingen waarbij R_1 ethyl is en neopentylglycolhydroxypivalaat (HPPH), kunnen ook worden toegepast als het

glycolbestanddeel. In een bij voorkeur toegepaste uitvoeringsvorm wordt ongeveer 0 tot 10 mol.% neopentylglycol (NPG) toegepast samen met BEPD of neopentylglycolhydroxypivalaat en isoftaalzuur. De glycolverbindingen kunnen ook derivaten, die in het algemeen bestand zijn tegen hydrolyse, zijn. In het bijzonder kunnen zij derivaten zijn die koolstofatomen op de beta-positie ten opzichte van de hydroxylsubstituenten bevatten, die gedialkyleerd zijn, waarbij de gedialkyleerde groepen methyl, ethyl, propyl, butyl en dergelijke omvatten maar hiertoe niet zijn beperkt.

Het zuurbestanddeel en het glycolbestanddeel worden met geschikte vertakkingsmiddelen gemengd om de gewenste polyesterstelling te verkrijgen. Geschikte trifunctionele vertakkingsmiddelen voor polyesterbereiding omvatten trimethylolpropan en trimethylolethaan. In het bijzonder is het trifunctionele vertakkingsmiddel aanwezig in een hoeveelheid van 0 tot 20 mol.% en met name 5 tot 15 mol.%, op basis van het totale alcoholgehalte.

Deklaagsamenstellingen op basis van de hydroxyfunctionele polyesterverbindingen van de onderhavige uitvinding vertonen een goede glansretentie en bestandheid tegen kleurverandering na een drie jaar durende uitwendige blootstelling, indien vergeleken met hydroxyfunctionele polyesterverbindingen volgens de stand van de techniek. Dit gegeven was niet voorspelbaar als een resultaat van het versneld onderzoeken met een QUV versneld weersgedragonderzoek-apparaat onder toepassing van standaard QUVB-313 ultraviolette lampen afkomstig van de Q-panel company.

Het polyesterhars heeft in het algemeen een zuurwaarde van 0 tot 10, een hydroxylwaarde van 20 tot 110 en een getalgemiddeld molekulgewicht van 700 tot 8000.

Oplosmiddelen, pigmenten, disperseermiddelen en katalysatoren kunnen eventueel aan het thermohardende polyesterhars worden toegevoegd en worden verwerkt door middel van gebruikelijke vervaardigingsmethoden om een duurzame oppervlakte-deklaag te vormen. Verrassenderwijs is ook gevonden dat de polyesterharsen van de onderhavige uitvinding in zuivere aromatische oplosmiddelen oplosbaar zijn, terwijl de polyesterharsen volgens de stand van de techniek met een hoog aromaatgehalte niet oplosbaar zijn. Geschikte pigmenten van de onderhavige uitvinding omvatten, maar zijn hiertoe niet beperkt, titaandioxide, ultramarijn blauw, ftalocyanine blauw, ftalocyanine groen, roet, zwart ijzeroxide, groen chromoxide, ferriet geel en chindo-rood.

De thermohardende deklaagsamenstelling kan ook andere toevoegmiddelen bevatten, welke toevoegmiddelen typisch worden ingebouwd in deklaagsamenstellingen, zoals middelen voor het ontgassen, middelen voor het regelen van de stroming en antioxidanten.

5 De thermohardende deklaagsamenstelling vertoont een voortreffelijke glans en hardheidretentie in vergelijking met controlemonsters in alkalische en vochtige omgevingen. De deklaagsamenstelling is geschikt voor het bedekken van metalen spiralen zoals een topdeklaag van vooraf bedekt metaal voor elektrische huishoudelijke toepassingen, 10 bijvoorbeeld wasmachines en afwasmachines die een hoge verwerkbaarheid en bestandheid tegen alkalische middelen en vochtigheid moeten bezitten.

De op deze harsen gebaseerde deklagen vertonen hoge beginwaarden voor glans indien zij juist zijn geformuleerd.

15 Verschillende uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding zullen nu worden toegelicht.

Polyester I: Er werden 1,66 mol isoftaalzuur, 1,61 mol 2-butyl-2-ethyl-1,3-propaandiol (BEPD) en 0,19 mol trimethylolpropan samen gemengd in een reactievat dat is voorzien van een stikstofleiding, een roerder, een thermometer, een fractioneringskolom en een wateropname- 20 koeler. De reactanten werden verwarmd tot een temperatuur van 240 °C met een zodanige snelheid dat de toptemperatuur van de kolom op minder dan 102 °C werd gehandhaafd. Nadat de harssmelt was verdwenen en de verwijderingssnelheid van het water was afgenomen, werden de fractioneringskolom en de wateropname-koeler vervangen door een apparaat volgens 25 Dean-Stark. Een voldoende hoeveelheid xyleen werd vervolgens toegevoegd om condensatie van xyleen in het apparaat volgens Dean-Stark te handhaven, en de verwijdering van het water vond plaats tot het hars een zuurwaarde van 6,2 bereikte.

30 De polyesterverbinding werd opgelost in Solvesso 150 (oplosmiddelmengsel I) om polyesteroplossing (I) met een vaste-stofgehalte van 60% te verkrijgen.

Polyester II: Er werden 1,43 mol isoftaalzuur, 0,13 mol adipinezuur, 1,13 mol BEPD, 0,56 mol neopentylglycolhydroxypivalaat en 0,18 mol trimethylolpropan zoals hiervoor beschreven verwerkt tot een 35 zuurwaarde van 4.

De polyesterverbinding werd opgelost in een 10:20:70 (op gewichtsbasis) mengsel van respectievelijk butanol, Ektapro EEP,

Solvesso 150 (oplosmiddelmengsel II) om een vaste-stofgehalte van 60% te verkrijgen.

5 Polyester III. Een polyesterhars, omvattende 1,40 mol isoftaalzuur, 0,13 mol trimellitinezuuranhydride, 1,36 mol BEPD, 0,29 mol neopentylglycolhydroxypivalaat, 0,18 neopentylglycol en 0,5 g Fascat 4100, werd zoals hiervoor beschreven verwerkt tot een zuurwaarde van 3.

10 De polyesterverbinding werd opgelost in een 10:20:70 (op gewichtsbasis) mengsel van respectievelijk butanol, Ektapro EEP, Solvesso 150 (oplosmiddelmengsel II) om een vaste-stofgehalte van 60% te verkrijgen.

Werkwijze voor het bereiden van verf 1

15 Een voor het bedekken van spiralen geschikte verf werd bereid volgens de volgende handeling. Er werden 56,8 delen gekleurd pigment, 4,9 delen titaandioxide en 1,2 delen Aerosil 972 gedispergeerd in een mengsel van 6,2 delen gebutyleerd melamineformaldehydharz (Cymel 1156) (vaste-stofgehalte: 98%) en 31 delen oplosmiddelmengsel (I). Er werd 28,5 delen van het hiervoor bereide basismengsel ("millbase") samengevoegd met 5,6 delen gebutyleerd melamineformaldehyde, 47,6 delen polyester (I) oplossing, 0,24 deel geblokkeerde organische sulfonzuurkatalysator, 0,2 deel toevoegmiddel voor vloeien (Byk 306), 3 delen siliciumoxide (Syloid ED5) en een voldoende hoeveelheid oplosmiddel om een viscositeit van 96 s (Ford 4 beker) bij 25 °C te verkrijgen.

25 Verf 2: Er werden 56,8 delen gekleurd pigment, 4,9 delen titaandioxide en 1,2 deel Aerosil 972 gedispergeerd in een mengsel van 6,2 delen polyester (II) oplossing en 31 delen oplosmiddelmengsel II om een gepigmenteerd basismengsel (II) te vormen. Er werd 28,5 delen basismengsel (II) gecombineerd met 51,76 delen polyesteroplossing (II), 3,59 delen gemethyleerd melamineformaldehydharz (Cymel 303), 0,15 deel geblokkeerde organische sulfonzuurkatalysator, 0,2 deel toevoegmiddel voor vloeien (Byk 306), 3 delen siliciumoxide en een voldoende hoeveelheid oplosmiddel om een viscositeit van 96 s (Ford 4 beker) bij 25 °C te verkrijgen.

35 Verf 3: Verf 3 werd bereid zoals beschreven voor verf 1 waarbij polyesterverbinding 3 werd vervangen voor polyesterverbinding 1 en oplosmiddelmengsel II werd vervangen voor oplosmiddelmengsel I.

Verf 4. Er werd 28,5 delen van basismengsel II, zoals hiervoor beschreven, gecombineerd met 51,76 delen polyesteroplossing (II), 4,48 delen geblokkeerd isocynaathars (Coronate 2515) (vaste-stofgehal-

te: 80%), 0,8 deel dibutyltindilauraat, 0,2 deel toevoegmiddel voor vloeien, 3 delen siliciumoxide en een voldoende hoeveelheid oplosmiddel om een viscositeit van 96 s (Ford 4 beker) bij 25 °C te verkrijgen.

In tabel 1 zijn de voorbeelden 1 tot 4, 6 tot 9, 11 tot 13 en 16 harssamenstellingen volgens de stand van de techniek, terwijl voorbeelden 5, 10, 14 en 15 harssamenstellingen volgens de onderhavige uitvinding zijn. Alle harssamenstellingen zijn door middel van gebruikelijke bereidingsmethoden verwerkt tot een verfsamenstelling, en de resultaten van de onderzoeken op het gebied van glansretentie en andere aspecten worden in de tabel weergegeven.

De volgende materialen waarnaar in deze beschrijving wordt verwezen, werden via de hierna weergegeven fabrikanten verkregen.

Materiaal	Leverancier
Pigment Mix 329	Shepherd
Aerosil R972	Degussa
Cymel 1156	Cyanamid
Cymel 303	Cyanamid
Solvesso 150	Exxon
Cycate 600	Cyanamid
Coronate 2515	-
DMEA	Aldrich
Byk 306	Byk-Chemie
Syloid ED-5	W. R. Grace

25

30

Hoewel de onderhavige uitvinding onder verwijzing naar de bijzondere uitvoeringsvormen is beschreven, zal het voor de deskundigen op dit gebied duidelijk zijn dat de onderhavige uitvinding in vele andere uitvoeringsvormen kan worden weergegeven.

Tabel 1

Onderzoek naar de duurzaamheid van verschillende polyesteramenstellingen indien toegepast in tegen weersinvloeden bestand zijnde met koper gepigmenteerde verven.

Voorbeeld	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Dizuurverbinding(en)	1,4 CHDA ³ (97%)	1,4 CHDA (97%)	1,4 CHDA (97%)	1,4 CHDA (97%)	IPA	1,4 CHDA (97%)	1,3 CHDA ⁴ (99+)	1,3 CHDA (99+)	AA	IPA	AA	AA	IPA ²	IPA AA	IPA	poly- ester
Diolverbinding(en)	BEPD	NPG	HPHP	1,4 CHDA ⁵	BEPD	THPD ⁶	1,4 CHDA	BEPD	BEPD	HHPH	NPG	HHPH	NPG ²	BEPD HHPH	BEPD ⁷ HHPH NPG	hars
Verwerkbaarheid ⁸	ja	nee	nee	nee	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nee	ja	ja	ja
UVA ΔE resultaten (200 lichten) glansretentie					3,14 27		0,66 100	1,81 38		1,99 83	1			2,08 36	4,33 6	2,34 65
UVA ΔE resultaten (2000 lichten) glansretentie	1,72 13	3,34 7	4,01 8	2,38 25	0,58 100	4,18 15	1,65 50	1,28 13	4,74 4	0,83 78	5,16 7	6,91 4		-	-	1,95 30
Rockhampton ΔE glansretentie (3 jaren of 1 jaar indien aangegeven met *)	7,13 6	6,37 7	7,64 0	5,01 13	0,42 63	5,73 8	4,44 13	6,21 6	2,67* 4*	0,74 35	4,89* 7*	4,15* 4*	-	-	-	1,68 9

Opmerkingen bij tabel 1:

- 5 1) Alle hiervoor genoemde polyesterverbindingen, behalve voorbeeld 15, bevatten ook een triolverbinding TMP in voldoende hoeveelheden om in elke uitvoeringsvorm een functionaliteit/molekuul van 3,0 te verkrijgen. Andere beoogde harsparameters waren MW=2250; hydroxylwaarde=60; zuurwaarde < 10. Basismengel-pigmentmengsel bestond uit 16,2 delen Shepherd Pigment Mix 329 en 1,4 delen titaandioxide.
- 10 2) De polyesterverbinding isoftaalzuur/neopentylglycol was zodanig gekristalliseerd dat een uniform gepigmenteerde film niet kon worden verkregen voor het vervaardigen van belichtingspanelen.
- 3) 1,4-cyclohexaandicarbonzuur
- 4) 1,3-cyclohexaandicarbonzuur
- 5) 1,4-cyclohexaandimethanol
- 15 6) 2,2,4-trimethyl-1,3-pentaandiol
- 7) Deze polyesterbevinning bevatte ook trimellitinezuuranhydridemonomeer.
- 8) Een verwerkbaar hars wordt omschreven als een hars dat niet binnen 7 dagen kristalliseert indien het is verdund tot een vaste-stofgehalte van 60% in Solvesso 150.
- 20 9) Alle verfsoorten in deze tabel werden bereid onder toepassing van verknopingsmiddelen van het type melamine-formaldehyde.

CONCLUSIES

1. Polyesterhars voor de toepassing in een thermohardende deklaagsamenstelling, waarbij de polyester een zuurbestanddeel, een
5 alcoholbestanddeel en een trifunctioneel vertakkingsmiddel omvat; waarbij het zuurbestanddeel bestaat uit 90 tot 100 mol.% van een aromatisch zuur of aromatische anhydrideverbinding of mengsel hiervan en uit 0 tot 10 mol.% van een polycarbonzuur of een polycarbonzuuranhydrideverbinding of mengsel hiervan; en waarbij het alcoholbestanddeel bestaat uit ten minste 60 mol.%
10 van een of meer glycolverbindingen, gekozen uit de groep bestaande uit $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-R}_1$, waarbij R_1 een alkyl en derivaten van de glycolverbindingen is, van 0 tot 20 mol.% neopentylglycol, en tot 20 mol.% trifunctioneel vertakkingsmiddel.
2. Polyesterhars volgens conclusie 1, met het kenmerk,
15 dat R_1 is methyl, ethyl of butyl.
3. Polyesterhars volgens conclusie 1 of conclusie 2, met het kenmerk, dat de glycolverbinding ten minste 80 mol.% van het totale alcoholbestanddeel omvat.
4. Polyesterharssamenstelling volgens een van de
20 voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat het aromatische zuur wordt gekozen uit de groep bestaande uit isoftaalzuur (IPA), tereftaalzuur, orthoftaalzuur en de corresponderende anhydrideverbindingen hiervan.
5. Polyesterhars volgens conclusie 4, met het kenmerk,
25 dat het aromatische zuur isoftaalzuur is in een hoeveelheid van 90 tot 100 mol.%, op basis van het totale gewicht van het totale zuurbestanddeel.
6. Polyesterhars volgens conclusie 4, met het kenmerk,
dat het aromatische zuur isoftaalzuur is in een hoeveelheid van 95 tot 100 mol.%, op basis van het totale gewicht van het totale zuurbestanddeel.
7. Polyesterhars volgens een van de voorafgaande
30 conclusies, met het kenmerk, dat de polycarbonzuren of polycarbonzuuranhydrideverbindingen hiervan worden gekozen uit de groep bestaande uit trimellitinezuur, adipinezuur (AA), barnsteenzuur, azelaïnezuur, sebacinezuur en de corresponderende anhydrideverbindingen hiervan.
8. Polyesterhars volgens een van de voorafgaande
35 conclusies, met het kenmerk, dat het zuurbestanddeel is gesubstitueerd met een of meer methyl-, ethyl-, butyl- of propylgroepen die niet vatbaar voor hydrolyse zijn, zodat de verkregen deklaagsamenstelling meer bestand is tegen uitwendige blootstelling.

9. Polyesterhars volgens een van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat de glycolverbinding wordt gekozen uit de groep bestaande uit 2-butyl-2-ethyl-1,3-propaandiol (BEPD), neopentylglycolhydroxypivalaat (HPPH) en elk derivaat dat bestand is tegen hydrolyse.
10. Polyesterhars volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de glycolverbinding 2-butyl-2-ethyl-1,3-propaandiol (BEPD) is.
11. Polyesterhars volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de glycolverbinding neopentylglycolhydroxypivalaat (HPPH) is.
12. Polyesterhars volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het tegen hydrolyse bestand zijnde derivaat koolstofatomen op de beta-positie ten opzichte van de hydroxysubstituenten, die zijn gedialkyleerd, bevat.
13. Polyesterhars volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de gedialkyleerde groepen methyl, ethyl, propyl of butyl omvatten.
14. Polyesterhars volgens een van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat het trifunctionele vertakkingsmiddel trimethylolpropano of trimethylolethaan omvat.
15. Polyesterhars volgens een van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat het trifunctionele vertakkingsmiddel aanwezig is in een hoeveelheid van 5 tot 15 mol.%, op basis van het totale gewicht van het totale alcoholgehalte.
16. Polyesterhars volgens een van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat oplosmiddelen, pigmenten, dispergeermiddelen en katalysatoren eventueel aan het hars zijn toegevoegd.
17. Polyesterhars volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de pigmenten worden gekozen uit de groep bestaande uit titaandioxide, ultramarijn blauw, ftalocyanine blauw, ftalocyanine groep, roet, zwart ijzeroxide, groen chromoxide, ferriet geel en chindo-rood.
18. Polyesterhars volgens een van de voorafgaande conclusies dat een zuurwaarde van 0 tot 10, een hydroxylwaarde van 20 tot 110 en een getalgemiddeld molekulgewicht van 700 tot 8000 heeft.
19. Werkwijze voor het bereiden van een polyesterhars volgens een van de conclusies 1 tot 18, welke werkwijze omvat het in reactie brengen van een zuurbestanddeel, een alcoholbestanddeel en een trifunctioneel vertakkingsmiddel bij verhoogde temperaturen.
20. Werkwijze volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat 0 tot 10 mol.% neopentylglycol (NPG) wordt toegepast met BEPD of

neopentylglycolhydroxypivalaat en isoftaalzuur en in reactie wordt gebracht met een trifunctioneel vertakkingsmiddel bij verhoogde temperaturen.

21. Werkwijze volgens conclusie 19 of conclusie 20, met het kenmerk, dat het trifunctionele vertakkingsmiddel trimethylolpropaan of trimethylolethaan omvat.

22. Thermohardende deklaagsamenstelling, omvattende een polyesterhars volgens een van de conclusies 1 tot 18 en een verknopingsmiddel.

23. Thermohardende deklaagsamenstelling volgens conclusie 22, met het kenmerk, dat het verknopingsmiddel wordt gekozen uit de groep bestaande uit een derivaat van melamineformaldehyde, benzoguanamineformaldehyde, glycourilformaldehyde, ureumformaldehyde en een geblokkeerd isocyanaathars.

24. Werkwijze voor het bereiden van een thermohardende deklaagsamenstelling, welke werkwijze omvat het in reactie brengen bij verhoogde temperaturen van een mengsel van een polyesterhars volgens een van de conclusies 1 tot 18 en een verknopingsmiddel.

25. Werkwijze volgens conclusie 24, met het kenmerk, dat het verknopingsmiddel wordt gekozen uit de groep bestaande uit een derivaat van melamineformaldehyde, benzoguanamineformaldehyde, glycourilformaldehyde, ureumformaldehyde en een geblokkeerd isocyanaathars.

26. Metalen plaat bedekt met een thermohardende deklaagsamenstelling volgens conclusie 22 of conclusie 23.

9 4 2 0 0 4 2

Aangepaste conclusies behorende bij internationale octrooiaanvraag WO 95/18171 ten name van BHP STEEL (JLA) PTY. LTD. te Australië.

CONCLUSIES

5

1. Polyesterhars voor de toepassing in een thermohardende deklaagsamenstelling, waarbij de polyester een zuurbestanddeel, een alcoholbestanddeel en een trifunctioneel vertakkingsmiddel omvat; waarbij het zuurbestanddeel bestaat uit 90 tot 100 mol.% van een aromatisch zuur of aromatische anhydrideverbinding of mengsel hiervan en uit 0 tot 10 mol.% van een polycarbonzuur of een polycarbonzuuranhydrideverbinding of mengsel hiervan; en waarbij het alcoholbestanddeel bestaat uit ten minste 60 mol.% van een of meer glycolverbindingen, gekozen uit de groep bestaande uit $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-R}_1$, waarbij R_1 is een alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen; neopentylglycolhydroxypivalaat, van 0 tot 20 mol.% neopentylglycol en mengsels hiervan; en waarbij het trifunctionele vertakkingsmiddel aanwezig is in een hoeveelheid tot 20 mol.%.

10

15

2. Polyesterhars volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat R_1 is methyl, ethyl of butyl.

20

3. Polyesterhars volgens conclusie 1 of conclusie 2, met het kenmerk, dat de glycolverbinding ten minste 80 mol.% van het totale alcoholbestanddeel omvat.

25

4. Polyesterharssamenstelling volgens een van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat het aromatische zuur wordt gekozen uit de groep bestaande uit isoftaalzuur (IPA), tereftaalzuur, orthoftaalzuur en de corresponderende anhydrideverbindingen hiervan.

5. Polyesterhars volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het aromatische zuur isoftaalzuur is in een hoeveelheid van 90 tot 100 mol.%, op basis van het totale gewicht van het totale zuurbestanddeel.

30

6. Polyesterhars volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het aromatische zuur isoftaalzuur is in een hoeveelheid van 95 tot 100 mol.%, op basis van het totale gewicht van het totale zuurbestanddeel.

35

7. Polyesterhars volgens een van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat de polycarbonzuren of polycarbonzuuranhydrideverbindingen hiervan worden gekozen uit de groep bestaande uit trimellitinezuur, adipinezuur (AA), barnsteen-zuur, azelainezuur, sebacinezuur en de corresponderende anhydrideverbindingen hiervan.

8. Polyesterhars volgens een van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat het aromatische zuurbestanddeel is gesubstitueerd met een of meer methyl-, ethyl-, butyl- of propylgroepen.

9. Polyesterhars volgens een van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat de glycolverbinding 2-butyl-2-ethyl-1,3-propaandiol (BEPD) of neopentylglycolhydroxypivalaat (HPPH) is.

10. Polyesterhars volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de glycolverbinding 2-butyl-2-ethyl-1,3-propaandiol (BEPD) is.

11. Polyesterhars volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de glycolverbinding neopentylglycolhydroxypivalaat (HPPH) is.

12. Polyesterhars volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het tegen hydrolyse bestand zijnde derivaat koolstofatomen op de beta-positie ten opzichte van de hydroxysubstituenten, die zijn gedialkyleerd, bevat.

13. Polyesterhars volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de gedialkyleerde groepen methyl, ethyl, propyl of butyl omvatten.

14. Polyesterhars volgens een van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat het trifunctionele vertakkingsmiddel trimethylolpropan of trimethylolethaan is.

15. Polyesterhars volgens een van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat het trifunctionele vertakkingsmiddel aanwezig is in een hoeveelheid van 5 tot 15 mol.%, op basis van het totale gewicht van het totale alcoholgehalte.

16. Polyesterhars volgens een van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat oplosmiddelen, pigmenten, disperseermiddelen en katalysatoren eventueel aan het hars zijn toegevoegd.

17. Polyesterhars volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de pigmenten worden gekozen uit de groep bestaande uit titaandioxide, ultramarijn blauw, ftalocyanine blauw, ftalocyanine groep, roet, zwart ijzeroxide, groen chromoxide, ferriet geel en chindo-rood.

18. Polyesterhars volgens een van de voorafgaande conclusies dat een zuurwaarde van 0 tot 10, een hydroxylwaarde van 20 tot 110 en een getalgemiddeld molekulgewicht van 700 tot 8000 heeft.

19. Werkwijze voor het bereiden van een polyesterhars volgens een van de conclusies 1 tot 18, welke werkwijze omvat het in reactie brengen van een zuurbestanddeel, een alcoholbestanddeel en een trifunctioneel vertakkingsmiddel bij verhoogde temperaturen.

20. Werkwijze volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat 0 tot 10 mol.% neopentylglycol (NPG) wordt toegepast met BEPD of neopentylglycolhydroxypivalaat en isoftaalzuur en in reactie wordt gebracht met een trifunctioneel vertakkingsmiddel bij verhoogde temperaturen.

5 21. Werkwijze volgens conclusie 19 of conclusie 20, met het kenmerk, dat het trifunctionele vertakkingsmiddel trimethylolpropan of trimethylolethaan is.

10 22. Thermohardende deklaagsamenstelling, omvattende een polyesterhars volgens een van de conclusies 1 tot 18 en een verknopingsmiddel.

23. Thermohardende deklaagsamenstelling volgens conclusie 22, met het kenmerk, dat het verknopingsmiddel wordt gekozen uit de groep bestaande uit melamineformaldehyde, benzoguanamineformaldehyde, glycourilformaldehyde, ureumformaldehyde en een geblokkeerd isocyanaathars.

15 24. Werkwijze voor het bereiden van een thermohardende deklaagsamenstelling, welke werkwijze omvat het in reactie brengen bij verhoogde temperaturen van een mengsel van een polyesterhars volgens een van de conclusies 1 tot 18 en een verknopingsmiddel.

20 25. Werkwijze volgens conclusie 24, met het kenmerk, dat het verknopingsmiddel wordt gekozen uit de groep bestaande uit een derivaat van melamineformaldehyde, benzoguanamineformaldehyde, glycourilformaldehyde, ureumformaldehyde en een geblokkeerd isocyanaathars.

26. Metalen plaat bedekt met een thermohardende deklaagsamenstelling volgens conclusie 22 of conclusie 23.