
Octrooiraad



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8102671**

⑲ NL

⑤④ **Vaste met terpentijnhars gemodificeerde polyesters.**

⑤① Int.Cl.³: C08L 67/08, C09D 3/64, C09D 11/10, C08G 63/48.

⑦① Aanvrager: Sun Chemical Corporation te New York.

⑦④ Gem.: Ir. H. Mathol c.s.
Octrooi- en Merkenbureau van Exter
Willem Witsenplein 3 & 4
2596 BK 's-Gravenhage.

②① Aanvraag Nr. 8102671.

②② Ingediend 2 juni 1981.

③② Voorrang vanaf 2 juni 1980.

③③ Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③① Nummer van de voorrangsaanvraag: 155659 .

⑥② --

④③ Ter inzage gelegd 4 januari 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding: Vaste met terpentijnhars gemodificeerde polyesters.

De uitvinding heeft betrekking op drukinkten en bekledingssamenstellingen en meer in het bijzonder op drukinkten en bekledingssamenstellingen waarin het hars uit een 100% vaste polyester bestaat.

5 Ideale drukinkten en overdrukdeklagen bezitten een specifieke combinatie van eigenschappen waaronder een goede glans, hardheid, weerstand tegen pasteuriseren en chemicaliën, enz. Deze eigenschappen bezitten de bekende hoogmoleculaire oplosmiddel-
10 aardolie bereide materialen hebben echter het elimineren of tenminste sterk beperken van oplosmiddelen in inkten en bekledingen tot een noodzaak gemaakt. Daardoor is er een toenemende behoefte ontstaan aan harsen en alkydsystemen die vrij zijn van oplosmid-
15 baseerde harsen bezitten.

Vaste polyesters voor toepassing in drukinkten en bekledingssamenstellingen zijn bekend. Het Amerikaanse octrooischrift 4.040.995 beschrijft bijvoorbeeld met olie gemodificeerde hydroxyl-
20 funkties bevattende polyesters. Deze harsen, het reactieproduct van een diol, een meerwaardige alcohol met tenminste vier hydroxyl-
groepen, een dicarbonzuur en een verzadigde olie of een daarvan afgeleid vetzuur, beantwoorden echter niet aan de hoge eisen wat
betreft pigmentbevochtiging, rheologie, glans, chemische weerstand
25 en verhardingsduur met de in inkten en vernissen gebruikte verknopende middelen.

Olievrije polyesterharsen met hydroxylfunkties zijn beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.113.793. Deze
30 reactieprodukten van een diol, een meerwaardige alcohol met tenminste drie hydroxylgroepen en isoftaalzuur beantwoorden eveneens
niet aan de hoge eisen met betrekking tot pigmentbevochtiging,
verhardingssnelheid met verknopende harsen, rheologie, glans en
chemische weerstand.

Het Amerikaanse octrooischrift 4.181.638 beschrijft een polyester met een zeer laag molecuulgewicht bereid uit een

alifatische diol, een cyclisch dicarbonzuur en een eenbasisch vet-
zuur. Deze verbindingen die praktisch geen zure en lage hydroxyl-
functies bevatten, bevochtigen pigmenten onvoldoende en leveren
dunne lagen met een onvoldoende hardheid en een slechte weerstand
5 tegen chemicaliën.

Men heeft gesteld dat voor drukinkten en overdrukbe-
kledingen geschikte harsen geen vluchtige oplosmiddelen mogen be-
vatten en een Gardner viscositeit van Z_4 tot meer dan Z_{10} moeten
bezitten om de inkt goed vloeiend te maken. Bij een te hoge visco-
10 siteit is de hechting niet stabiel en is de overdracht van de inkt
slecht, terwijl een te lage viscositeit het uitvloeien van de inkt
veroorzaakt. De harsen moeten een hoog zuurgetal bezitten, gewoon-
lijk ongeveer 20 tot 90, om de pigmenten voldoende te kunnen bevoch-
tigen en om een bevredigende verharding met verknopende harsen te
15 bereiken, en moeten bovendien een hoge hydroxylwaarde bezitten, ge-
woonlijk ongeveer 20 tot ongeveer 400, om voldoende reaktiemoge-
lijkheden met de verknopende harsen te leveren en daardoor geharde
materialen met een hoge verknopingsdichtheid en weerstand tegen
oplosmiddelen te vormen.

20 De polyesters volgens de uitvinding, die men door
reactie van een polyol, een monobasisch alifatisch carbonzuur,
terpentijnhars of gemodificeerde terpentijnzuurhars en een poly-
carbonzuur of -anhydride bereidt, voldoen aan deze voorwaarden en
leveren inkten en bekledingen die beter zijn dan die op basis van
25 de bekende harsen wat betreft hardheid, glans, stabiliteit,
chemische weerstand, pigmentbevochtiging, verhardingssnelheid enz.

De polyesters volgens de uitvinding ontstaan door reak-
tie van vier reaktiedeelnemers, nl. (a) een polyol, (b) een een-
basisch alifatisch carbonzuur, (c) terpentijnhars of gemodificeerde
30 terpentijnzuurhars en (d) een polycarbonzuur en/of het anhydride
daarvan, in de verhouding van hoeveelheden van (a):(b):(c):(d) van
in het algemeen ongeveer 25-60:5-50:5-95:10-30 delen, bij voorkeur
ongeveer 30-40:10-30:20-40:5-15 delen, gebaseerd op het beginge-
wicht.

35 Voor de polyesters volgens de uitvinding zijn de beste
polyolen (a) triolen. Enkele voorbeelden hiervan zijn trimethylol-
ethaan, trimethylolpropaan, glycerol en hexaantriol. De beste

eenwaardige alifatische carbonzuren (b) bezitten 8-20 koolstof-
atomen, zoals bijvoorbeeld stearinezuur, laurinezuur, palmitine-
zuur, oliezuur en geraffineerde talolievetzuur. De terpentijnhars
of gemodificeerde terpentijnhars, (c) kunnen talfolieterpentijn-
5 hars, houtterpentijnhars, gehydrogeneerde terpentijnhars, gedehy-
drogeneerde terpentijnhars of dergelijke zijn. Voorbeelden van
polycarbonzuren of anhydriden (d) zijn ftaalzuuranhydride, tri-
mellietzuuranhydride, tetrahydroftaalzuuranhydride, maleïnezuur-
anhydride, isoftaalzuur, fumaarzuur enz. al dan niet met elkaar
10 gemengd.

De polyesters volgens de onderhavige uitvinding met zeer
goede eigenschappen en een laag molecuulgewicht bereidt men in het
algemeen volgens een tweetrapswerkwijze, waarbij men (1) polyol,
het eenwaardig alifatisch carbonzuur en de al dan niet gemodifi-
15 ceerde terpentijnhars bij een temperatuur van ongeveer 250 tot
290°C, bij voorkeur van ongeveer 260-280°C met elkaar laat reage-
ren tot een zuurgetal van ongeveer 1-10. Vervolgens voegt men (2)
polycarbonzuur of -anhydride toe en zet de reactie voort bij een
temperatuur van ongeveer 150-210°C, bij voorkeur ongeveer 170-200°C
20 tot een zuurgetal van ongeveer 20 tot 90, bij voorkeur 20-50 be-
reikt is. Op deze wijze reageren alle eenwaardige alifatische car-
bonzuurgroepen en de meeste terpentijncarbonzuurgroepen bij onge-
veer 250 tot 290°C waarna de aromatische carbonzuurgroepen bij on-
geveer 150 tot 210°C worden geaddeerd.

25 Het hydroxylgetal van deze polyesters bedraagt onge-
veer 20 tot 400, bij voorkeur ongeveer 100 tot 380, en het mole-
cuulgewicht ongeveer 100 tot 1500, bij voorkeur ongeveer 500 tot
900.

Drukinkten en overdrukvernissen kunnen op elke bekende
30 en geschikte wijze uit deze polyesters bereid worden. Zij bevatten
gewoonlijk een 100% vaste polyester met hydroxyl- en carboxylfunk-
ties volgens de onderhavige uitvinding en een verknopingsmiddel.
Verder bevat de inkt een kleurmiddel en tot 2, bij voorkeur onge-
veer 0,5 gewichtsprocent katalysator. De gewichtsverhouding van
35 polyester tot verknopingsmiddel bedraagt gewoonlijk ongeveer 20-70:
10-55, bij voorkeur 50-70:25-35, berekend op het gewicht van de
inkt.

De verknopende hars is meestal vloeibaar en sterk vertakt met een lage viscositeit, bijvoorbeeld hexamethoxymethylmelamine of hexamethoxymethylmelamine, waarin een deel of alle methylether door ethyl-, propyl of butylether vervangen is. Ook alkoxy-
5 ureums, benzoguanaminen, glucolurilen enz. blijken werkzame verknopingsharsen te zijn.

Men kan alle daarvoor in aanmerking komende katalysatoren gebruiken, bijvoorbeeld p-tolueensulfonzuur, zwavelzuur, salpeterzuur, methaansulfonzuur, fosforzuur, oxaalzuur enz.

10 Het kleurmiddel kan uit één of ander bekend organisch of anorganisch pigment bestaan, bijvoorbeeld molybdaatoranje, titaanwit, ftalocyanineblauw of roetzwart, evenals kleurstoffen in de bekende hoeveelheden, dat wil zeggen dat de hoeveelheid drager ongeveer 20 tot 99,9% en de hoeveelheid kleurstof ongeveer 0,1 tot
15 80% van het gewicht van de gehele samenstelling kan bedragen.

Aan de samenstellingen die deze harsen bevatten kan men algemeen bekende modificeermiddelen toevoegen, alsmede weekmakers, bevochtigingsmiddelen voor de kleurmiddelen, nivelleermiddelen, bijvoorbeeld lanoline, paraffine en natuurlijke wassen, glijmid-
20 delen, bijvoorbeeld polyethenen met een laag molecuulgewicht, microkristallijne petroleumwassen, siliconoliën en dergelijke. Dergelijke modificeermiddelen voegt men gewoonlijk toe in een hoeveelheid tot maximaal 3 gew.%, bij voorkeur ongeveer 1 gew.%, berekend op het totale gewicht van de samenstelling. Andere gewoonlijk ge-
25 bruikte bestanddelen in inkten en bekledingen kan men toevoegen om de hechting, de hardheid en andere belangrijke eigenschappen te modificeren.

Men kan de samenstellingen op elke bekende wijze bereiden, bijvoorbeeld in een driewalsmolen, zandmolen, kogelmolen,
30 colloïdmolen enz., volgens een van de bekende dispersietechnieken.

De inkten en bekledingen volgens de uitvinding kunnen op elke bekende en geschikte wijze op het substraat worden aangebracht.

Het substraat kan metaal, hout, fenolvormlingen of een
35 andere gevormde kunststof zijn. De onderhavige inkten en bekledingen zijn bijzonder geschikt voor metalen, bijvoorbeeld aluminium, tinvrije staal en elektrolytische tinbekledingen.

Na het aanbrengen en harden worden de inkt- en bekle-
dingssamenstellingen als volgt op hun pasteurisatie- en chemica-
liënweerstand en hardheid onderzocht.

Pasteurisatieweerstand. De inkt wordt op een metaalplaat aange-
5 bracht en 2 min. bij 200°C gebakken. Daarna wordt de beklede plaat
30 min. in leidingwater van 65°C ondergedompeld, het water van de
plaat geveegd en "Scotch"tape no. 610 op een op de proefplaat inge-
kraste "X" aangebracht en snel weggetrokken. Een laag is bevredi-
gend als slechts zeer weinig wordt meegetrokken.

10 Chemische weerstand: Een bedrukte en gebakken plaat (20 min. bij
200°C) wordt 100 x met een met methylethylketon doordrenkte doek
gewreven. Het monster is goed als het oplosmiddel niet door de
dunne laag dringt.

Hardheid: Potloden met een hardheid van 6B (zacht) tot 6H (hard)
15 worden geslepen tot een kegelvormige punt van 15° die daarop afge-
stompt wordt tot een diameter van 0,38 tot 0,78 mm. De potloden
worden met een hoek van 45° ten opzichte van het vlak van de be-
klede plaat gehouden en tegen het oppervlak gedrukt tot de laag
beschadigd is. De hardheid is die van het hardste potlood dat de
20 bekleding niet kan beschadigen. De uitvinding zal nu aan de hand
van de volgende voorbeelden nader worden toegelicht.

Voorbeeld I.

Men giet 15 gew.delen laurinezuur en 35 gew.delen tall-
oliehars in een vierhals glazen reaktor voorzien van een thermo-
25 meter, mechanische roerder, Dean-Stark-afscheider, koeler en stik-
stoftoevoer waarbij men per minuut 1 liter stikstof door laat
stromen. Men verwarmt totdat laurinezuur en talloliehars bij 110°C
een homogeen mengsel vormen, voegt 40 gew.delen trimethylpropan
toe en verhoogt de temperatuur tot 280°C, waarbij men het reactie-
30 water uit de Dean-Stark-afscheider aftapt. Men houdt de temperatuur
op 280°C tot een zuurgetal van 8,2 bereikt is. Men koelt het reak-
tiemengsel vervolgens tot 170°C af voegt 10 gew.delen trimellieth-
zuuranhydride toe en houdt de temperatuur op 170°C constant tot
een eindzuurgetal van 35,6 bereikt is. Men koelt het 100% vaste
35 polyesterprodukt af en verwijdert het. Het produkt bezit een
Gardner-viscositeit van Z₁₀, een Brookfield-viscositeit van 7500
poises, kleur 8 en een hydroxylgetal van 360.

Voorbeeld II.

Men vult een vierhals glazen reaktor uitgerust zoals in voorbeeld I met 20 gew.delen laurinezuur en 25 gew.delen talloliehars. Men verhit totdat het laurinezuur en de talloliehars bij 110°C een homogeen mengsel vormen, waarna men 35 gew.delen trimethylolpropaan en 0,2 g p-tolueensulfonzuur toevoegt en de temperatuur tot 260°C verhoogt. Men houdt de temperatuur op 260°C constant tot een zuurgetal bereikt is van 7,6. Men koelt het reaktiemengsel af tot 170°C en voegt 20 gew.delen trimelliethzuuranhydride toe. Men houdt de temperatuur constant op 170°C tot een zuurgetal van 39,3 bereikt is en verwijdt het 100% vaste polyesterprodukt na afkoelen. Het produkt bezit een Gardner-viscositeit van meer dan Z₁₀, een Brookfieldviscositeit van 6000 ps, kleur 9 en een hydroxylgetal van 200.

15 Voorbeeld III.

Men vult een vierhals glazen reaktor uitgerust zoals beschreven in voorbeeld I met 40 gew.delen gedehydrateerd ricinusolievetzuur en 21 gew.delen talloliehars. Men verhit tot bij 100°C het gedehydrateerde ricinusolievetzuur en de talloliehars een homogeen mengsel vormen, voegt 30 gew.delen pentaerythritol toe en verhoogt de temperatuur tot 270°C. Men houdt de temperatuur op 270°C tot een zuurgetal van 5,1 bereikt is. Vervolgens koelt men het reaktiemengsel af tot 200°C en voegt 9 gew.delen isoftaalzuur toe. Men houdt de temperatuur op 200°C tot een zuurgetal van 21,6 bereikt is. Men koelt af tot 100°C en verwijdt het reaktieprodukt, dat een Gardner-viscositeit van Z₈-Z₉ (705 ps), kleur 8 en een hydroxylgetal van 295 bezit.

Voorbeeld IV.

Men vult een vierhals glazen reaktor, uitgerust zoals beschreven in voorbeeld I, met 33 gew.delen lijnzaadolievetzuur en 28 gew.delen gehydrogeneerde talloliehars. Men verhit tot het lijnzaadolievetzuur en de gehydrogeneerde talloliehars bij 120°C een oplossing vormen, voegt 31 gew.delen trimethylolëthaan toe en verhoogt de temperatuur tot 280°C. Men houdt de temperatuur op 280°C tot een zuurgetal van 4,2 bereikt is. Men koelt het reaktiemengsel vervolgens af tot 200°C en voegt 8 gew.delen ftaalzuuranhydride toe. Men houdt de temperatuur op 200°C tot een zuurgetal van 28,3

bereikt is. Men koelt af en verwijdt de hars die een Gardner-viscositeit bezit van $Z_6 - Z_7$ (237 ps), kleur 14 en hydroxylgetal 260.

Voorbeeld V.

5 Men vermengt in een driewalsmolen 40 gew. delen van de polyester van voorbeeld I, 20 gew. delen hexamethoxymethylmelamine, 34 gew. delen ftalocyanineblauw, 3 gew. delen talk en 1 gew. deel p-tolueensulfonzuur. Vervolgens voegt men 2 gew. delen N,N-dimethylethanolamine toe en maalt tot het produkt homogeen verdeeld is.

10 Men bedrukt een vlakke aluminiumplaat met de verkregen inkt en bakt 2 min. in een oven bij 170°C. De inkt bezit een uitzonderlijk goede drukstabiliteit, de afdruk is scherp, glanzend en taai en uitstekend tegen oplosmiddelen en pasteurisatie bij een hardheid van 6H.

15 Voorbeeld VI.

(A) Men vermengt en maalt in een driewalsmolen 60 gew. delen van het polyesterprodukt van voorbeeld II, 10 gew. delen hexamethoxymethylmelamine en 26 gew. delen "red lake C"-pigment. Men voegt 4 gew. delen N,N-dimethylcyclohexylamine toe en maalt tot het
20 inktprodukt homogeen verdeeld is.

(B) Men bereidt een overdruk vernis op waterbasis op de volgende wijze.

Men vult een reaktor, uitgerust zoals in voorbeeld I, met 50 gew. delen laurinezuur en 15 gew. delen talloliehars. Men ver-
25 hit totdat het laurinezuur en de talloliehars bij 110°C een homogeen mengsel vormen, voegt 25 gew. delen trimethylolpropan toe en verhoogt de temperatuur tot 270°C. Men houdt de temperatuur op 270°C constant tot een zuurgetal van 50,2 bereikt is. Men koelt het reaktiemengsel af tot 170°C en voegt 10 gew. delen ftaalzuuranhydride toe. Men houdt de temperatuur constant op 190°C tot een zuurgetal van 85 bereikt is.

Men koelt de polyester vervolgens af tot 50°C en vermengt met 50 gew. delen hexamethoxymethylamine. Vervolgens voegt men 4 gew. delen N,N-dimethylethanolamine en daarna 3 gew. delen p-
35 tolueensulfonzuur en 50 gew. delen van een mengsel van gedeïoniseerd water en butylcellosolve in de verhouding 80:20 toe, waarna men goed mengt.

Men verwijdt het produkt dat een Gardner-viscositeit bezit van H (2 ps).

(C) Men drukt inkt (A) op een stalen plaat en brengt over de inkt de heldere vernis (B) aan. Men bakt de bedrukte en ge-
5 verniste plaat 2 min. in een oven bij 200°C.

De afdruk is uitzonderlijk scherp, glanzend en taai met een uitstekende weerstand tegen afwrijven, oplosmiddelen en pasteurisatie, bij een potloodhardheid van meer dan 6H.

Voorbeeld VII.

10 Men past de werkwijze toe van voorbeeld V, waarbij men echter in plaats van ftalocyanineblauw de volgende kleurmiddelen gebruikt: ftalocyaninegroen, benzidinegeel en titaandioxyde. Men verkrijgt overeenkomstige resultaten.

Voorbeeld VIII.

15 Men past de werkwijze toe van voorbeeld V met de volgende katalysatoren in plaats van p-tolueensulfonzuur: geblokkeerd p-tolueensulfonzuur, methaansulfonzuur, fosforzuur, oxaalzuur, dinonylnafthaleendisulfonzuur en zwavelzuur. Men verkrijgt vergelijkbare resultaten.

20 Voorbeeld IX.

Men past de werkwijze van voorbeeld VI toe met de volgende verknopingsmiddelen in plaats van hexamethoxymethylmelamine: benzoguanamine, ureum, glycouril en een gedeeltelijk gemethyleerde melaminehars. Men verkrijgt overeenkomstige resultaten.

25 Voorbeeld X.

Men herhaalt de werkwijze van voorbeeld I, waarbij men in plaats van laurinezuur de volgende zuren gebruikt: stearinezuur, palmitinezuur, oliezuur en geraffineerd tallolievetzuur. Men verkrijgt vergelijkbare resultaten.

30 Voorbeeld XI.

Men past de werkwijze toe van voorbeeld I en gebruikt in plaats van talloliehars houtterpentijn en gedehydrogeneerde terpentijn. De resultaten zijn vergelijkbaar.

Voorbeeld XII.

35 Men herhaalt de werkwijze van voorbeeld I, waarbij men echter in plaats van trimethylolpropan, glycerol en hexaantriol gebruikt. De resultaten zijn vergelijkbaar.

Voorbeeld XIII.

Men herhaalt de werkwijze van voorbeeld I, waarbij men echter in plaats van trimelliethzuuranhydride, maleïnezuuranhydride, fumaarzuur en tetrahydroftaalzuuranhydride gebruikt. De resultaten
5 zijn overeenkomstig.

Voorbeeld XIV.

Men bereidt een helder deklaagmateriaal als volgt.

(A) Men vult een volgens voorbeeld I uitgeruste reaktor met 23,5 gew.delen laurinezuur en 31 gew.delen talloliehars. Men verhit tot
10 het mengsel bij 110°C homogeen is, voegt 32 gew.delen trimethylolpropaan toe en verhoogt de temperatuur tot 270°C. Men meet het zuurgetal tot een waarde van 4,2 bereikt is. Vervolgens koelt men af tot 180°C en voegt 13,5 gew.delen trimelliethzuuranhydride toe. Men houdt de temperatuur constant op 180°C tot een zuurgetal van 39
15 bereikt is. Men verwijdt het afgekoelde polyesterprodukt dat kleur 8, een Brookfieldviscositeit van 18.000 ps en een hydroxylgetal van 200 bezit.

(B) Men vermengt 50 gew.delen van de 100% vaste polyester volgens (A) met 50 gew.delen hexamethoxymethylmelamine, 3 gew.delen N,N-dimethylethanolamine en 3 gew.delen p-tolueensulfonzuur en ver-
20 krijgt een materiaal met een Brookfieldviscositeit van 500 ps.

(C) Men bekleedt een stalen substraat met produkt (B) en bakt 2 min. in een oven bij 200°C. De deklaag glanst sterk, is taai en is uitstekend bestand tegen afwrijven en tegen oplosmiddelen en kokend
25 water.

De volgens de werkwijze der uitvinding bereide 100% vaste met terpentijnhars gemodificeerde polyester voldoet aan de hoge eisen voor drukinktharsen en heldere bekledingssamenstellingen wat betreft pigmentbevochtiging, rheologie, verhardingsduur met
30 verknopingsmiddelen, glans, weerstand tegen chemicaliën en pasteuriseren, drukstabiliteit en hardheid. Het zijn in het algemeen viskeuze vloeistoffen met een overmaat aan hydroxyl- en carboxylgroepen die gemakkelijk met verknopende harsen reageren zowel in doorzichtige deklagen als in aanwezigheid van organische of anorga-
35 nische kleurmiddelen.

CONCLUSIES

1. Een 100% vaste polyester verkregen door reactie van (1) (a) een polyol, (b) een eenwaardige alifatische carbonzuur en (c) een terpentijnhars of een gemodificeerde terpentijnhars tot een produkt verkregen is met een zuurgetal van ongeveer 1-10; (2) het volgens trap (1) verkregen produkt met (d) een polycarbonzuur of polycarbonzuuranhydride verhit, en (3) een 100% vaste polyester met een zuurgetal van ongeveer 20 tot 90, een hydroxylgetal van ongeveer 20 tot 400 en een molecuulgewicht van ongeveer 100 tot 1500 verkregen wordt.
2. Polyester volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het zuurgetal ongeveer 20 tot 50, het hydroxylgetal ongeveer 100 tot 380 en het molecuulgewicht ongeveer 500 tot 900 bedraagt.
3. Werkwijze ter bereiding van een 100% vaste polyester, met het kenmerk, dat men (1) (a) polyol, (b) een eenwaardige alifatische carbonzuur en (c) terpentijnhars of een gemodificeerde terpentijnhars verhit totdat een produkt verkregen is met een zuurgetal van ongeveer 1 tot 10; (2) het produkt van trap (1) met (b) een polycarbonzuur of een polycarbonzuuranhydride verhit en (3) een 100% vaste polyester met een zuurgetal van ongeveer 20-90, een hydroxylgetal van ongeveer 20 tot 400 en een molecuulgewicht van ongeveer 100 tot 1500 wint.
4. Oplosmiddelvrije drukinkt bestaande uit een hars, een verknopingsmiddel, een katalysator en een kleurmiddel, met het kenmerk, dat het hars de 100% vaste polyester volgens conclusie 1 is.
5. Bekledingssamenstelling bestaande uit een hars, een verknopingsmiddel en een katalysator, met het kenmerk, dat het hars de 100% vaste polyester volgens conclusie 1 is.
6. Oplosmiddelvrije drukinkt, met het kenmerk, dat de inkt (1) de 100% vaste polyester volgens conclusie 1, (2) een verknopingsmiddel, (3) een katalysator en (4) een kleurmiddel bevat.
7. Bekledingssamenstelling, met het kenmerk, dat de samenstelling (1) de 100% vaste polyester volgens conclusie 1, (2) een verknopingsmiddel en (3) een katalysator bevat.

8102671

8. Inkt volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding van polyester tot verknopingsmiddel ongeveer 20-70:10-55 bedraagt, berekend op het gewicht van de inkt.
9. Inkt volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding van polyester tot verknopingsmiddel ongeveer 50-70:25-35 delen bedraagt, berekend op het gewicht van de inkt.
10. Polyester volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de hoeveelheden verhouding van (a):(b):(c):(d) ongeveer 30-40:10-30:20-40:5-15 bedraagt.
11. Polyester volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de temperatuur in trap (1) ongeveer 260-280°C en de temperatuur in trap (2) ongeveer 170-200°C bedraagt.
12. Polyester volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat polyol (a) een triol is en eenwaardig alifatisch carbonzuur (b) ongeveer 8-20 koolstofatomen bevat.