

19



Bureau voor de  
Industriële Eigendom  
Nederland

11 1002427

12 C OCTROOI<sup>20</sup>

21 Aanvraag om octrooi: 1002427

22 Ingediend: 23.02.96

51 Int.Cl.<sup>6</sup>  
C09D175/04, C07D493/08,  
C07D493/10, C08F8/14, C08G18/30,  
C08G63/91, C09D201/06, C08G85/00

41 Ingeschreven:  
26.08.97

47 Dagtekening:  
26.08.97

45 Uitgegeven:  
03.11.97 I.E. 97/11

73 Octrooihouder(s):  
Akzo Nobel N.V. te Arnhem.

72 Uitvinder(s):  
Josephus Christiaan van Oorschot te Arnhem  
Arie Noomen te Voorhout  
Klaus Hobel te Erlenbach (DE)  
Huig Klinkenberg te Katwijk aan Zee  
Kelmpe Jan van den Berg te Duiven

74 Gemachtigde:  
Drs. P.C. Schalkwijk c.s. te 6800 SB Arnhem.

54 Bekledingssamenstelling omfattende een bicyclo- of spiroorthoester functionele verbinding.

57 De uitvinding heeft betrekking op een bekledingssamenstelling die een eerste verbinding omvat met ten minste één bicyclo- of spiroorthoestergroep en een tweede verbinding met ten minste twee hydroxylreactieve groepen. De uitvinding omvat ook een werkwijze voor de uitharding van de onderhavige bekledingssamenstelling. Meer in het bijzonder moeten de latente hydroxylgroepen van de bicyclo- of spiroorthoestergroepen gedeblokkeerd worden en gereageerd worden met de hydroxylreactieve groepen van de tweede verbinding om de onderhavige bekledingssamenstelling te laten uitharden. Tevens wordt een werkwijze beschreven om bicycloorthoester verbinding te maken uit de overeenkomstige oxetaan verbinding en worden polymeren beschreven bevattende ten minste één bicyclo- of spiroorthoestergroep.

NL C 1002427

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Bekledingssamenstelling omvattende een bicyclo- of spiroorthoester functionele verbinding.

- 5 De uitvinding heeft betrekking op een bekledingssamenstelling die een eerste verbinding omvat met ten minste één bicyclo- of spiroorthoestergroep.

De toepassing van verbindingen met bicycloorthoestergroepen in  
10 bekledingssamenstellingen is bekend uit octrooischrift US 4,338,240. In dit octrooischrift wordt het gebruik en de bereiding van bicycloorthoester functionele verbindingen (bicycloorthoester verder aangegeven met BOE) beschreven. Bijvoorbeeld zijn BOE functionele verbindingen beschreven die  
15 het adduct zijn van twee verbindingen omvattende één hydroxylgroep en één BOE groep en één verbinding omvattende twee isocyanaatgroepen. De verbindingen zijn verknoopbaar door middel van kationische ringopeningshomopolymerisatie van de BOE groepen. Daarbij moet echter de aanwezigheid van vocht  
20 uitgesloten worden. Bovendien moet energie in de vorm van ultraviolette, infrarode of microgolf straling of warmte toegevoerd worden tijdens de polymerisatie.

Door de uitvinding wordt thans voorzien in een  
25 bekledingssamenstelling van bovengenoemd type die bovenstaande bezwaren niet heeft. Derhalve wordt de in de aanhef vermelde bekledingssamenstelling hierdoor gekenmerkt, dat de bekledingssamenstelling een tweede verbinding omvat met ten minste twee hydroxylreactieve groepen.

30

Een bekledingssamenstelling omvattende een verbinding met ten minste één bicyclo- of spiroorthoestergroep (spiroorthoester verder aangegeven met SOE) is een samenstelling met latente hydroxylgroepen. Onder aanwezigheid van water of vocht uit de

lucht en een geschikte katalysator zal hydrolyse plaatsvinden van de BOE of SOE groepen waardoor hydroxylgroepen ontstaan. Deze reactie wordt ook wel "deblokken" genoemd. Bij het deblokken komen geen of weinig vluchtige componenten vrij.

5 Wanneer nu een tweede verbinding met ten minste twee hydroxylreactieve groepen aanwezig is in de samenstelling, kunnen de gedeblokkeerde hydroxylgroepen reageren met de hydroxylreactieve groepen waardoor een vernet polymeer ontstaat.

10

Het gebruik van verbindingen met BOE of SOE groepen in bekledingssamenstellingen heeft een aantal voordelen boven het gebruik van verbindingen met vrije hydroxylgroepen, zoals hydroxylfunctionele reactieve verdunners, polyester- en  
15 acrylaatpolyolen, en zelfs verbindingen waarbij de BOE of SOE groepen al gehydrolyseerd zijn. De viscositeit van verbindingen met BOE of SOE groepen is namelijk lager dan van de overeenkomstige gehydrolyseerde verbindingen. Hierdoor is minder in de lucht verdampend, viscositeitsverlagend,  
20 oplosmiddel nodig in de bekledingssamenstelling.

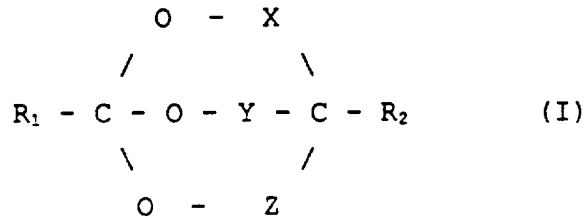
Bovendien is door de stabiliteit van BOE en SOE functionele verbindingen de potlife-droogtijd verhouding van een samenstelling volgens de uitvinding bijzonder gunstig:  
25 hydrolyse vindt namelijk pas plaats na toevoeging van een geschikte katalysator in aanwezigheid van water of vocht.

30

1002427

Onder BOE groepen wordt hier verstaan groepen met een structuur volgens formule I

5



10

waarbij

X en Z onafhankelijk van elkaar gekozen worden uit al dan niet vertakte alk(en)yleen groepen met 1-4 koolstofatomen, al dan niet een zuurstof of een stikstof atoom bevattend;

15

Y niets is of onafhankelijk van X en Z gekozen wordt uit al dan niet vertakte alk(en)yleen groepen met 1-4 koolstofatomen, al dan niet een zuurstof of een stikstof atoom bevattend;

R<sub>1</sub> en R<sub>2</sub> onafhankelijk van elkaar gekozen worden uit de groep van éénwaardige radicalen omvattende

20

waterstof; hydroxyl; alk(en)yl groepen met 1-30 koolstofatomen, al dan niet vertakt, al dan niet bevattende één of meer heteroatomen en groepen gekozen uit de groep van zuurstof, stikstof, zwavel, fosfor, sulfon, sulfoxy, en ester, al dan niet gesubstitueerd met epoxy, cyano, amino, thiol, hydroxyl, halogeen, nitro, fosfor, sulfoxy, amido, ether, ester, ureum, urethaan, thioester, thioamide, amide, carboxyl, carbonyl, aryl en acyl groepen; en

25

tweewaardige radicalen omvattende alk(en)yleen groepen met 1-10 koolstofatomen, al dan niet vertakt, al dan niet bevattende één of meer heteroatomen en groepen gekozen uit de groep van zuurstof, stikstof, zwavel, fosfor, sulfon, sulfoxy, en ester, al dan niet gesubstitueerd met epoxy, cyano, amino, thiol, hydroxyl, halogeen, nitro, fosfor, sulfoxy, amido, ether, ester, ureum, urethaan, thioester, thioamide, amide, carboxyl,

30

1002427

carbonyl, aryl en acyl groepen; ester groepen; ether groepen; amide groepen; thioester groepen; thioamide groepen; urethaan groepen; ureumgroepen; en een enkele binding.

5 Bij voorkeur zijn X, Y, en Z methyleen. R<sub>1</sub> en R<sub>2</sub> zijn dan verbonden aan een tweewaardig 2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan radicaal.

In het geval van éénwaardige radicalen worden R<sub>1</sub> en R<sub>2</sub>  
 10 onafhankelijk van elkaar bij voorkeur gekozen uit de groep van waterstof, hydroxyl en al dan niet vertakte alk(en)yl groepen met 1-20 koolstofatomen, eventueel gesubstitueerd met één of meer hydroxyl groepen, eventueel bevattende een ester groep. Voorbeelden van dergelijke groepen zijn methyl, methylol,  
 15 ethyl, ethylol, propyl, propylol, undecyl, of een -CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - O - CO - C<sub>1-20</sub> alk(en)yl groep.

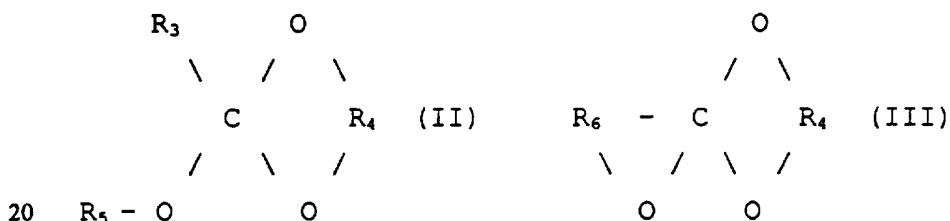
Bij voorkeur is R<sub>1</sub> al dan niet vertakt alk(en)yl met 1-20 koolstofatomen, eventueel gesubstitueerd met hydroxyl, terwijl  
 20 R<sub>2</sub> methyl of ethyl is. Ook kan R<sub>1</sub> methyl, ethyl of propyl zijn, terwijl R<sub>2</sub> methylol, ethyl, ethylol of een -CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - O - CO - C<sub>1-20</sub> alk(en)yl groep is.

Wanneer voor één of beide R<sub>1</sub> en R<sub>2</sub> groepen een tweewaardig  
 25 radicaal gekozen wordt kunnen hoog moleculaire BOE functionele verbindingen gevormd worden. Dit kunnen adducten zijn of polymeren welke meerdere BOE groepen omvatten. Twee BOE groepen kunnen bijvoorbeeld een adduct vormen door voor één van beide R<sub>1</sub> en R<sub>2</sub> groepen een éénwaardig radicaal te kiezen en  
 30 voor de andere een tweewaardig radicaal. De BOE groepen zijn dan aan elkaar verbonden worden via het tweewaardig radicaal. Ook kunnen BOE groepen in de bovengenoemde configuratie als zijgroepen of eindstandige groepen fungeren in een polymeerketen. Polymeren kunnen bijvoorbeeld zijn polyesters,

polyethers, polyacrylaten, polyamiden of polyurethanen. Wanneer het tweewaardig radicaal daarbij een enkele binding is, is de BOE groep direct aan het polymeer gebonden. Als beide  $R_1$  en  $R_2$  groepen tweewaardig zijn kunnen de BOE groepen opgenomen worden in de hoofdketen van een polymeer of kunnen de BOE groepen twee polymeerketens met elkaar verbinden. Bij voorkeur wordt één of beide  $R_1$  en  $R_2$  groepen gekozen uit de groep van ester, ether, urethaan, een enkele verbinding, en alk(en)yleen groepen met 1-10 koolstofatomen, al dan niet vertakt, al dan niet bevattende één of meer ester, ether, of urethaan groepen.

Onder SOE groepen worden hier verstaan groepen met een structuur volgens formule II of III

15



waarin

$R_3$  en  $R_5$  onafhankelijk van elkaar gekozen worden uit de groep van al dan niet vertakt alk(en)yl, aryl of acyl, al dan niet bevattende één of meer zuurstof, stikstof, zwavel, of fosfor atomen, al dan niet gesubstitueerd met een halogeen atoom; en  $R_4$  en  $R_6$  onafhankelijk van elkaar gekozen worden uit een alkylene groep met 1-3 koolstofatomen, al dan niet gesubstitueerd met één of meer groepen gekozen uit éénwaardige radicalen zoals al dan niet vertakte alk(en)yl, aryl, of acyl groepen, al dan niet voorzien van één of meer zuurstof, stikstof, zwavel, en fosfor atomen; en tweewaardige radicalen zoals een enkele binding en een alkylene groep met 1-10

koolstofatomen, al dan niet voorzien van één of meer atomen en groepen gekozen uit zuurstof, stikstof, zwavel en fosfor atomen, ether, ester, en urethaan groepen.

- 5 Bij voorkeur worden  $R_3$  en  $R_5$  onafhankelijk van elkaar gekozen uit al dan niet vertakte alk(en)yl groepen met 1-4 koolstofatomen, bijvoorbeeld een methyl of ethyl groep.

10 Wanneer voor één of beide  $R_4$  en  $R_6$  groepen een tweewaardig radicaal gekozen wordt, kunnen hoogmoleculaire SOE functionele verbindingen gemaakt worden opdezelfde manier als hierboven beschreven voor hoogmoleculaire BOE verbindingen. Met alleen  $R_4$  of  $R_6$  als tweewaardig radicaal kunnen adducten of polymeren gevormd worden met SOE groepen als eindstandige of zijgroepen.

15 In formule IV kunnen  $R_4$  en  $R_6$  beide tweewaardige radicalen zijn, waarbij de SOE groep opgenomen kan worden in de hoofdketen. De polymeren kunnen bijvoorbeeld zijn polyacrylaat, polyester, polyether, polyamide of polyurethaan zijn.

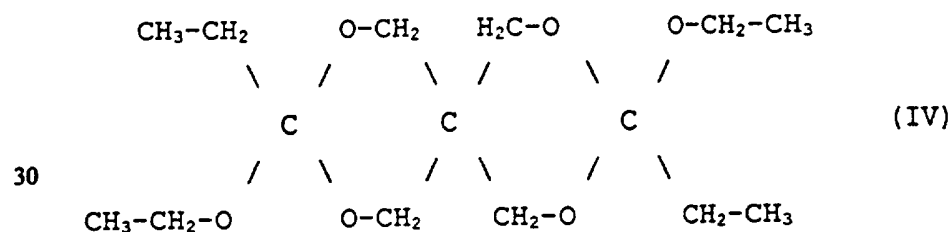
20

|

$R_4$  kan ook  $-\text{CH}_2-\overset{\text{C}^s}{\text{C}}-\text{CH}_2-$  zijn, waarbij de ontstane

|

25 verbinding over  $\text{C}^s$  gepuntspiegeld is, zodat een SOE verbinding volgens formule IV ontstaat:



Bij voorkeur is  $R_4$  ethyleen, eventueel gesubstitueerd met een al dan niet vertakte alkyl groep met 1-5 koolstofatomen,

eventueel voorzien van één of meer zuurstof- en stikstofatomen. R<sub>4</sub> kan bijvoorbeeld zijn:



Bij voorkeur is R<sub>6</sub> propyleen.

De bekledingssamenstelling volgens de uitvinding omvat naast de BOE of SOE functionele verbinding een tweede verbinding met tenminste twee hydroxylreactieve groepen. De hydroxylreactieve groepen worden gekozen uit de groep van isocyanaat-, epoxy-, acetaal-, anhydride-, en alkoxysilaangroepen. Ook kan genoemde tweede verbinding een aminohars zijn.

Voorbeelden van verbindingen met ten minste twee isocyanaatgroepen zijn alifatische, alicyclische en aromatische polyisocyanaten zoals bijvoorbeeld trimethyleen diisocyanaat, 1,2-propyleen diisocyanaat, tetramethyleen diisocyanaat, 2,3-butyleen diisocyanaat, hexamethyleen diisocyanaat, octamethyleen diisocyanaat, 2,2,4-trimethyl hexamethyleen diisocyanaat, 2,4,4-trimethyl hexamethyleen diisocyanaat, dodecamethyleen diisocyanaat, α,α'-dipropylether diisocyanaat, 1,3-cyclopentyleen diisocyanaat, 1,2-cyclohexyleen diisocyanaat, 1,4-cyclohexyleen diisocyanaat, 4-methyl-1,3-cyclohexyleen diisocyanaat, 4,4'-dicyclohexyleen diisocyanaatmethaan, 3,3'-dimethyl-4,4'-dicyclohexyleen diisocyanaatmethaan, m- en p-fenyleen diisocyanaat, 1,3- en 1,4-bis(isocyanaatmethyl) benzeen, 1,5-dimethyl-2,4-bis(isocyanaatmethyl) benzeen, 1,3,5-triisocyanaat benzeen, 2,4- en 2,6-tolueen diisocyanaat, 2,4,6-tolueen triisocyanaat, α,α,α',α'-tetramethyl o-, m-, en p-xylyleendiisocyanaat, 4,4'-difenyleen diisocyanaatmethaan, 4,4'-difenyleen diisocyanaat,



3,3'-dichloor-4,4'-difenyleen diisocyaanaat, naftaleen-1,5-diiisocyaanaat, isoforoon diisocyaanaat, en transvinylideen diisocyaanaat en mengsels van de bovengenoemde diisocyanaten.

5 Ook kunnen dergelijke verbindingen adducten van diisocyanaten zijn, zoals bijvoorbeeld biureten en isocyanuraten. Voorbeelden van dergelijke adducten zijn het adduct van twee moleculen hexamethyleen- of isoforoon diisocyaanaat met een diol zoals ethyleenglycol, het adduct van 3 moleculen  
10 hexamethyleen diisocyaanaat en 1 molecuul water, het adduct van 1 molecuul trimethylolpropan en 3 moleculen isoforoon diisocyaanaat, het adduct van 1 molecuul pentaerythritol en 4 moleculen tolueen diisocyaanaat. Ook is het trimerisaat van hexamethyleen diisocyaanaat een voorbeeld van een adduct,  
15 verkrijgbaar onder de handelsnaam Desmodur® N3390 van Bayer. Verder zijn ook (co)polymeren van isocyaanaatfunctionele monomeren zoals  $\alpha,\alpha'$ -dimethyl-m-isopropenylbenzylisocyaanaat geschikt.

20 Voorbeelden van verbindingen met ten minste twee epoxygroepen zijn vaste of vloeibare epoxy verbindingen omfattende twee of meer epoxygroepen, zoals de di- of polyglycidylethers van alifatische, cycloalifatische, of aromatische hydroxyl verbindingen zoals ethyleenglycol, glycerol, cyclohexaandiol,  
25 mononucleaire di-of polyvalente fenolen, bisfenolen zoals Bisfenol-A en Bisfenol-F, en polynucleaire di- of polyvalente fenolen; polyglycidyl ethers van fenol formaldehyde novolak; geëpoxideerde divinyl benzeen; epoxy verbindingen omfattende een isocyanuraat groep; een geëpoxideerde polyalkadiëen zoals  
30 geëpoxideerde polybutadiëen; hydantoïne-epoxy harsen; epoxy harsen die verkregen zijn door het epoxideren van alifatische en/of cycloalifatische alkenen, zoals dipenteendioxide, dicyclopentadiëendioxide en vinylcyclohexeendioxide en glycidyl-groepen bevattende harsen zoals polyesters of

1002427

polyurethanen met twee of meer glycidylgroepen per molecuul, of mengsels van de bovengenoemde epoxy verbindingen. Bij voorkeur wordt gebruik gemaakt van bovengenoemde cycloalifatische verbindingen welke twee of meer epoxygroepen  
5 omvatten.

Het verdient echter de voorkeur om gebruik te maken van een (co)polymeer van ethylenisch onverzadigde epoxy groepen omvattende verbindingen, zoals glycidyl(meth)acrylaat, N-  
10 glycidyl(meth)acrylamide en/of allylglycidyl ether en, indien gewenst, een of meer copolymeriseerbare, ethylenisch onverzadigde monomeren.

Voorbeelden van verbindingen met tenminste twee acetaalgroepen  
15 zijn bijvoorbeeld beschreven in de octrooipublicaties US 4,788,288, US 4,864,055, US 5,155,170, en US 5,336,807. Andere geschikte acetaal functionele verbindingen zijn bijvoorbeeld verbindingen die verkregen worden door reactie van amino butyraldehyde di(m)ethylacetaal (ABDA) met carboxylester-,  
20 isocyanaat- of cyclocarbonaatfunctionele oligo- of polymeren, bijvoorbeeld polyester, polyacrylaat en polyurethaan. Ook mengsels van verbindingen met tenminste twee acetaalgroepen kunnen toegepast worden.

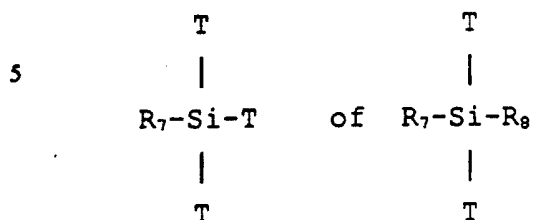
Voorbeelden van anhydride functionele verbindingen zijn  
25 bijvoorbeeld radicaalpolymeren van een onverzadigd cyclisch anhydride monomeer, bijvoorbeeld maleïnezuur-, itaconzuur- of citraconzuuranhydride. Ook kunnen copolymeren van genoemde anhydride monomeren en één of meer ethylenisch onverzadigde  
30 monomeren toegepast worden. Deze copolymeren kunnen 10-50 gew.% anhydride groepen bevatten. Voorbeelden van ethylenisch onverzadigde monomeren zijn styreen, gesubstitueerd styreen, vinylchloride, vinylacetaat en esters van acryl- of methacrylzuur, bijvoorbeeld methyl-, ethyl-, propyl-,

isopropyl-, butyl-, t-butyl-, n-hexyl-, 2-ethylhexyl-,  
cyclohexyl-, 2,2,5-trimethylcyclohexyl- en iso-  
bornyl(meth)acrylaat. Het anhydride functionele (co)polymeer  
kan kleine hoeveelheden, bijvoorbeeld 1 tot 10 gew.%,  
5 ethylenisch onverzadigde carbonzuurgroepen bevatten,  
bijvoorbeeld (meth)acrylzuur. Het molecuulgewicht van het  
anhydride functionele (co)polymeer is bij voorkeur 1000-50000.

10 Wanneer de bekledingssamenstelling van de onderhavige  
uitvinding gebruikt wordt als topcoat, wordt het bovengenoemde  
ethylenisch onverzadigd monomeer bij voorkeur in een  
molverhouding van 1:1 met het anhydride monomeer toegepast,  
zoals beschreven in US 4,798,745.

15 De anhydride functionele verbinding kan ook een adduct zijn  
van een anhydride monomeer en een functionele groep bevattend  
polymeer. Voorbeelden van dergelijke adducten zijn: het adduct  
van polybutadiëen of een butadiëen/styreen copolymeer en  
maleïnezuuranhydride; het adduct van maleïnezuuranhydride en  
20 een styreen/allyl alcohol copolymeer veresterd met een  
onverzadigd vetzuur; harsen van terpeen en  
maleïnezuuranhydride; adducten van hydroxyl-bevattende  
polymeren en anhydride monomeren, bijvoorbeeld copolymeren van  
hydroxyethyl(meth)acrylaat of styreen/allylalcohol en een  
25 tricarbonzure verbinding die in staat is anhydride groepen te  
vormen, zoals beschreven in EP-A-0 025 917; het adduct van  
trimellietzuuranhydride en een polyol, zoals beschreven in EP-  
A-0 134 691; en het adduct van een thiolgroepen bevattend  
polymeer en een onverzadigd cyclisch anhydride zoals  
30 maleïnezuuranhydride, itaconzuuranhydride of  
citraconzuuranhydride. Ook mengsels van anhydride functionele  
verbindingen kunnen toegepast worden.

Voorbeelden van alkoxysilaan functionele verbindingen zijn alkoxysilanen met de volgende algemene formule:



10 waarbij

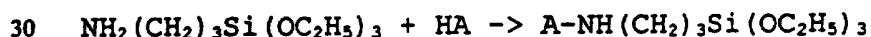
T een hydrolyseerbare groep is zoals  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ , of  $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ ; en

$\text{R}_7$  en  $\text{R}_8$  reactieve groepen zijn die onafhankelijk van elkaar gekozen worden. Voorbeelden van dergelijke reactieve groepen  
 15 omvatten vinyl, aminoalkyl, epoxyalkyl en methacryloxyalkyl groepen. Ook kunnen reactieproducten van alkoxysilaan functionele verbindingen en mengsels van alkoxysilaan functionele verbindingen en/of reactieproducten daarvan gebruikt worden.

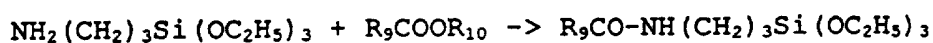
20

Voorbeelden van vinyl functionele alkoxysilanen zijn onder andere vinyltriethoxysilaan en vinyltrimethoxysilaan. Een voorbeeld van een reactieproduct van een vinyl functioneel alkoxysilaan is bijvoorbeeld de siliconen hars dat ontstaat  
 25 uit de reactie van  $(\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2})_x(\text{R}_2\text{SiO})_y$  met styreen.

Reactieproducten van amino functionele alkoxysilanen kunnen gevormd worden door dergelijke silanen te laten reageren met anorganische zuren HA:



waarbij A het zuurrestion is, of met esters van organische zuren  $\text{R}_9\text{COOR}_{10}$ :



1002427

Vooral bruikbaar zijn reactieproducten van amino functionele alkoxy-silanen met isocyanaat functionele verbindingen.

Een voorbeeld van een reactieproduct van een epoxy functionele silaan verbinding is het reactie product van  $\beta$ -(3,4-epoxycyclohexyl) ethyl trimethoxysilaan met aminen, zuren en alcoholen.

Voorbeelden van reactieproducten van methacryloxyalkyl trialkoxysilaan zijn reactieproducten van  $\gamma$ -methacryloxypropyl trimethoxysilaan en  $\gamma$ -methacryloxypropyl tri( $\beta$ -methoxyethoxy)silaan met vinylfunctionele monomeren, zoals styreen en methylnmethacrylaat.

Voorbeelden van geschikte aminoharsen zijn ureum-, guanamide- en melamineharsen en mengsels hiervan. Voorbeelden van ureumharsen zijn veretherd methylolureum, butylureum en isobutylureum. Voorbeeld van een guanamide hars is benzoguanamide. Voorbeelden van melamineharsen zijn hexa(methoxymethyl)melamine (HMMM) en geïsobutyleerd melamine.

In de bekledingssamenstelling van de onderhavige uitvinding kunnen naast de beschreven BOE en SOE functionele verbindingen en genoemde hydroxylreactieve verbindingen ook andere verbindingen aanwezig zijn die verknoopt kunnen worden met de genoemde hydroxylreactieve verbindingen. Gedacht moet hierbij worden aan hydroxyl functionele bindmiddelen zoals bijvoorbeeld polyesterpolyolen, zoals beschreven in Wagner H. et al., Lack, kunstharze, 5e druk, 1971 (Carl Hanser Verlag, München), polyetherpolyolen, hydroxyl functionele polyacrylaten en hydroxylfunctionele epoxyharsen. Deze en andere bindmiddelen zijn bij de vakman bekend. In een dergelijke bekledingssamenstelling hebben vooral BOE

1002427

functionele verbindingen het voordeel dat bij de hydrolyse van de BOE groep de viscositeit van de samenstelling sterk stijgt. Een hoge viscositeit vermindert het uitzakken van de bekledingssamenstelling op het substraat. Ook kunnen al dan  
5 niet latente aminofunctionele verbindingen aanwezig zijn zoals bijvoorbeeld oxazolidines, ketimines, aldimines, diiminen, secundaire aminen en polyaminen. Deze en andere verbindingen zijn bekend aan de vakman, en worden bijvoorbeeld genoemd in US 5,214,086.

10

De uitvinding omvat ook een werkwijze voor de uitharding van de onderhavige bekledingssamenstelling. Meer in het bijzonder moeten de latente hydroxylgroepen van de BOE of SOE verbinding gedeblokkeerd worden en gereageerd worden met de hydroxyl  
15 reactieve groepen van de tweede verbinding om de onderhavige bekledingssamenstelling te laten uitharden.

De deblokkering van de latente hydroxylgroepen van de BOE en SOE verbindingen gebeurt onder invloed van water in de vorm  
20 van bijvoorbeeld vocht uit de lucht of toe te voegen water. Deze deblokkering wordt gekatalyseerd door een eerste katalysator gekozen uit de groep van sterke Lewiszuren en Brønstedzuren. Voorbeelden van Lewiszuren zijn  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  en  $\text{ZrCl}_4$ . Bij  
25 voorkeur worden organische complexen van dergelijke verbindingen gebruikt, bijvoorbeeld  $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ . Bij voorkeur worden Brønstedzuren teogepast met een  $\text{pK}_a < 3$ , zoals een mono- of dialkylfosfaat, een carbonzuur met ten minste één chloor en/of fluor atoom, een alkyl- of arylsulfonzuur of een  
30 (alkyl)fosforzuur, meer bij voorkeur paratolueensulfonzuur, dibutylfosfaat, trichloorazijnzuur en fosforzuur.

Genoemde eerste katalysatoren kunnen eventueel geblokkeerd zijn, waardoor het Lewis- of Brønstedzuur vrijkomt onder

1002427

invloed van bijvoorbeeld electromagnetische straling (licht of UV), warmte of vocht. Zuur afsplitsende fotoinitiatoren worden bijvoorbeeld beschreven in Li Bassi G. et al., "Photoinitiators for the Simultaneous Generation of Free Radicals and Acid Hardening Catalysts", Radcure '86 Proceedings. Ook kunnen Lewiszuur afsplitsende verbindingen zoals Irgacure® 261 van Ciba Geigy en trimethylsilylbenzeensulfonzure ester gebruikt worden.

De eerste katalysatoren kunnen alleen of in combinatie gebruikt worden in werkzame hoeveelheden. Het begrip werkzame hoeveelheid hangt in dit geval af van het gebruik van de BOE of SOE functionele verbinding. Wanneer de BOE of SOE functionele verbinding als bindmiddel wordt toegepast, zal er voldoende katalysator aanwezig moeten zijn om vrijwel alle BOE of SOE functionele verbindingen te hydrolyseren. Indien echter de BOE of SOE functionele verbinding voornamelijk gebruikt wordt als reactieve verdunner terwijl andere componenten aanwezig zijn als bindmiddel zal het voldoende zijn als ten minste een deel van de BOE of SOE functionele verbinding hydrolyseert.

Hoeveelheden van ongeveer 0,5 tot ongeveer 10 gew.% ten opzichte van BOE en SOE functionele verbindingen kunnen voldoende zijn. Bij voorkeur is ongeveer 0,5 tot ongeveer 8 gew.%, specifiek 0,5 tot 6 gew.% aanwezig.

De reactie tussen de gedeblokkeerde hydroxylgroepen van de BOE of SOE verbinding en de hydroxylreactieve groepen van de tweede verbinding gebeurt onder invloed van een tweede katalysator. Dergelijke katalysatoren zijn bekend bij de vakman. De tweede katalysator wordt toegepast in hoeveelheden van ongeveer 0.01 tot ongeveer 1 gew.% op vast (d.i. gew. delen BOE of SOE, gew. delen hydroxylreactieve verbinding, en,

1002427

eventueel, gew. delen hydroxyl functioneel bindmiddel), bij voorkeur van 0,05 tot 0,5 op vast.

Als voorbeeld voor de verschillende hydroxylreactieve groepen kunnen de volgende katalysatoren genoemd worden. Polyisocyanaten: dibutyltindilaureaat en dibutyltindiacetaat; polyepoxy verbindingen: tertiaire aminen en Lewiszuren zoals  $\text{BF}_3$  of organische complexen daarvan; polyacetaal verbindingen: paratolueensulfonzuur en dodecylbenzeensulfonzuur; 10 polyanhydride verbindingen: organotinverbindingen; alkoxysilaan verbindingen: organotinverbindingen, fosforzuur, paratolueensulfonzuur en tertiaire aminen.

De bekledingssamenstelling volgens de uitvinding kan deel 15 uitmaken van een componenten systeem, zoals bijvoorbeeld een 2-componenten systemen. Eén component bevat daarbij zowel de BOE of SOE functionele verbinding als de hydroxylreactieve verbinding. De tweede component bevat de katalysator voor de hydrolyse van de BOE of SOE functionele verbinding.

20 Ook kan een 3-componenten systeem worden toegepast. Eén component kan hierbij de BOE of SOE functionele verbinding omvatten. Een tweede component kan de hydroxylreactieve component omvatten. Een derde component kan bijvoorbeeld de 25 katalysator voor de hydrolyse van de BOE of SOE functionele verbinding omvatten en een verdunner om de samenstelling op verwerkingsviscositeit te brengen.

Een bekledingssamenstelling zoals beschreven kan voorts de 30 gebruikelijke additieven bevatten, bijvoorbeeld oplosmiddelen, pigmenten, vulstoffen, vloeimiddelen, emulgatoren, anti-schuimmiddelen en middelen ter beïnvloeding van de rheologie, reductiemiddelen, antioxidanten, UV-stabilisatoren,

1002427



watervangers, zoals bijvoorbeeld moleculaire zeven, en anti-uitzakmiddelen.

Het aanbrengen op een substraat kan op elke aan de vakman  
5 bekende wijze toegepast worden, bijvoorbeeld door walsen, spuiten, borstelen, gieten, dompelen, rolleren of kwasten. Bij voorkeur wordt een bekledingssamenstelling zoals beschreven door spuiten aangebracht.

- 10 Geschikte substraten zijn onder meer al dan niet voorbehandeld metaal, hout, kunststof, papier of leer. Geschikte metalen zijn onder meer ijzer, staal en aluminium. Het uitharden van de aangebrachte bekledingssamenstelling kan op zeer geschikte wijze geschieden bij een temperatuur van bijvoorbeeld 0°-50°C.
- 15 De bekledingssamenstelling kan desgewenst eveneens worden gemoffeld, bijvoorbeeld bij een temperatuur tussen 50° en 120°C.

De bereiding van de onderhavige BOE functionele verbinding kan  
20 op diverse wijzen uitgevoerd worden.

Eén uitvoering is de omestering van een polyol in een geschikt oplosmiddel. Voorbeelden van een dergelijk polyol zijn glycerol, trimethylolpropaan en pentaerythritol. Het  
25 omesterings agens kan een trialkyl orthoester zijn gekozen uit de groep van triethyl orthoformiaat, triethyl orthoacetaat en triethyl orthopropionaat. Bij voorkeur worden oplosmiddelen gebruikt die inert zijn voor de omestering reactie, zoals bijvoorbeeld diethyleen glycol dimethylether en tetraethyleen  
30 glycol dimethylether. Als katalysator voor een dergelijke reactie kan een sterk zuur, zoals bijvoorbeeld paratolueensulfonzuur of  $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ , gebruikt worden. Een dergelijke bereidingswijze is beschreven in Endo T. et al., Polymer Journal, 1981, Vol. 13, blz. 715.

1002427

Indien pentaerythritol gekozen wordt als polyol ontstaat een BOE groep welke een hydroxyl groep omvat. Deze BOE groep wordt omgezet in een BOE functionele verbinding door een omesteringsreactie of door reactie met een zuurchloride. Zo kan een hydroxyl functionele BOE groep via omestering gekoppeld worden aan een al dan niet onverzadigd carbonzuur, bij voorkeur met maximaal 20 koolstofatomen. De zo ontstane BOE functionele verbinding heeft als voordeel dat het niet of nauwelijks vluchtig is door het hoge molgewicht, terwijl verassenderwijs de viscositeit laag blijft. Hierdoor is deze BOE functionele verbinding zeer geschikt als reactieve verdunner. Wanneer de carbonzuur groep onverzadigd is, kan de onderhavige bekledingssamenstelling welke een dergelijke BOE functionele verbinding omvat op twee manieren gedroogd worden, namelijk via de gehydrolyseerde BOE groep zoals hierboven beschreven en via de onverzadigde verbinding.

De bovengenoemde hydroxyl functionele BOE groep kan ook voorzien worden van een vinyl groep door een omesteringsreactie met een (meth)acrylaat. Via radicaalpolymerisatie kan met een vinyl bevattende BOE een BOE functioneel polyacrylaat bereid worden.

Ook kan een BOE functioneel polyacrylaat bereid worden door omestering van een polyacrylaat met een hydroxyl functionele BOE groep. Hierbij verdient het de voorkeur om een polyacrylaat toe te passen welke korte esterketens bevat, bij voorkeur esters met 1-4 koolstofatomen. Het voordeel van een dergelijk polyacrylaat is dat na de omesteringsreactie de resulterende alcohol groepen af te scheiden zijn, bijvoorbeeld door middel van destillatie. In het algemeen kan elk polymeer welk een ester groep als zijgroep bevat via genoemde omestering van BOE groepen voorzien worden. Als voorbeeld van

1002427

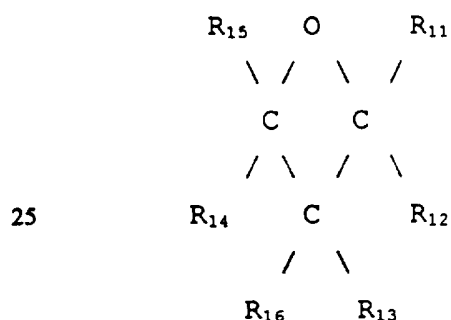
polymeren kunnen genoemd worden polyesters, polyethers, polyamiden en polyurethanen.

Ook kan de hydroxyl functionele BOE groep door middel van  
 5 bijvoorbeeld isocyanaat functionele verbindingen voorzien worden van al dan niet reactieve groepen. Ook kunnen twee of meer BOE functionele groepen aan elkaar verbonden worden door middel van een di- of polyisocyanaat functionele verbinding. Op deze wijze is het ook mogelijk de hydroxyl functionele BOE  
 10 groep te koppelen aan bijvoorbeeld hydroxyl functionele polymeren, bijvoorbeeld polyester-, polyether- en polyacrylaatpolyolen.

BOE functionele verbindingen zijn ook te bereiden door  
 15 omzetting van de overeenkomstige ester functionele oxetaan verbindingen met  $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ , zoals beschreven door Corey E.J. et al., Tetrahedron letters 24, 5571-5574 (1983).

Oxetaan verbindingen hebben de volgende structuur:

20



waarin

30  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$ ,  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$  en  $\text{R}_{15}$  onafhankelijk van elkaar gekozen worden uit de groep van waterstof en een al dan niet vertakte alkylgroep met 1-10 koolstofatomen; en  $\text{R}_{16}$  een al dan niet vertakte alkyl groep is met 1-4 koolstofatomen gesubstitueerd met een nucleofiele groep

1002427

gekozen uit de groep van hydroxyl, mercaptaan, een primair of secundair amide en een halogeen.

5 Bij voorkeur is  $R_{16}$  hydroxymethyl, hydroxyethyl, chloormethyl of chloorethyl. De bereiding van oxetaanverbindingen welke een hydroxyl groep omvatten is beschreven in Patterson J.B., J. Am. Chem. Soc. 79, blz. 3455-3456, 1957.

10 Genoemde hydroxyl functionele oxetaan verbindingen zijn om te zetten naar estergroep bevattende oxetanen door een omesteringsreactie met geschikte esters  $R_{17}COOR_{18}$ , waarin  $R_{17}$  een al dan niet onverzadigd alkyl, aryl, of acyl groep is met 1-30 koolstofatomen, eventueel gesubstitueerd met een reactieve groep zoals vinyl of hydroxyl, en  $R_{18}$  een alkyl groep  
15 is met 1-4 koolstofatomen.  $R_{18}$  is bij voorkeur methyl, ethyl, of propyl. De bij de omestering vrijkomende alcoholen  $R_{18}OH$  worden afgescheiden van het reactiemengsel, bijvoorbeeld door middel van destillatie.

20 Estergroep bevattende oxetaan verbindingen kunnen ook polymeren zijn, waarbij de oxetaan verbindingen eindstandige groepen of zijgroepen zijn.  $R_{17}$  kan in dit geval een polymere groep zijn zoals polyester, polyether, polyacrylaat, polyamide of polyurethaan. Geschikte polyesters kunnen worden verkregen  
25 door nucleofiele additie van carbanionen aan  $\alpha,\beta$ -onverzadigde carbonylverbindingen. Eveneens geschikt zijn ester groep getermineerde polyesters afgeleid van polycarbonzuren, polyolen, of estervormende equivalenten daarvan. Bij voorkeur worden de bovengenoemde  $R_{18}$  groepen toegepast.

30 Als verder voorbeeld kan genoemd worden het adduct van de omzetting van diethylfumaraat, diethylmalonaat of tetraethylester van 1,1,2,3-propaantetracarbonsuur met een hydroxyl functioneel oxetaan. In aanwezigheid van een diol of

1002427

polyol ontstaat er een eindstandig oxetaan functioneel polyester.

Ook zijn de hydroxyl functionele oxetaanverbindingen om te  
5 zetten met behulp van zuurchloriden  $R_{17}COCl$ .

Bij voorkeur is  $R_{17}$  een groep met een hoog molecuulgewicht  
zoals bijvoorbeeld undecyl of bovengenoemde polymeren. De  
resulterende BOE verbinding is niet of nauwelijks vluchtig  
10 door het hoge moleculaire gewicht en is door de verrassend  
lage viscositeit uitstekend geschikt als reactieve verdunner.

Halogeen functionele oxetanen kunnen worden omgezet in ester  
functionele oxetanen door reactie met carboxylaat zouten van  
15 bijvoorbeeld zilver of al dan niet gesubstitueerde ammonium  
zouten.

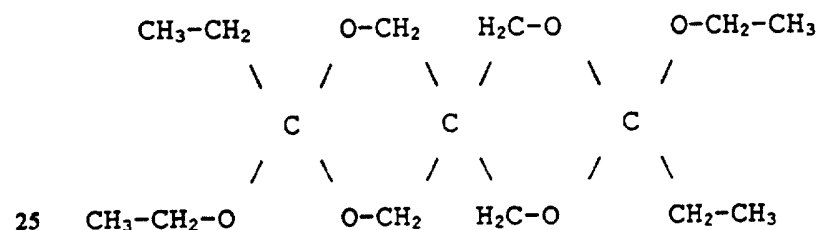
Gevonden is nu dat de omzetting van de ester functionele  
oxetaan verbinding in een BOE functionele verbinding reeds  
20 verloopt in aanwezigheid van een katalytische hoeveelheid van  
een sterk Brønsted- of Lewiszuur of organische complexen  
daarvan. Een voorbeeld van een dergelijke katalysator is  
 $BF_3Et_2O$ . Hoeveelheden van 0.001-0.1 mol katalysator per mol  
oxetaan verbinding verdienen de voorkeur, meer bij voorkeur  
25 0.005-0.08 mol/mol. Ook is gevonden dat de omzetting reeds in  
aanwezigheid van een kleine hoeveelheid oplosmiddel,  
desgewenst zelfs zonder oplosmiddel, verloopt. Onder  
oplosmiddel wordt hier verstaan de in de organische chemie  
gebruikelijke en voor de omzetting van oxetaan verbindingen  
30 beschreven oplosmiddelen. De omzetting verloopt tussen de -  
100°C en 200°C, bij voorkeur tussen de 0°C en 80°C. Het  
tijdsverloop van de omzetting ligt tussen de 30 minuten en 2  
dagen en kan een opbrengst hoger dan 90% geven.

1002427

Voor de bereiding van SOE functionele verbindingen zijn diverse methoden beschikbaar. Eén bereidingswijze is de reactie van een epoxy functionele verbinding zoals bijvoorbeeld butyl glycidyl ether met een lacton zoals bijvoorbeeld caprolacton of butyrolacton. Ook kunnen SOE functionele polymeren bereid worden uit epoxyfunctionele polymeren, bijvoorbeeld polyacrylaten van glycidyl(meth)acrylaat, met lactonen of uit polylactonen met monoepoxyden. Ook hier kunnen katalysatoren toegepast worden, zoals Lewis of Brønsted zuren, bij voorkeur paratolueensulfonzuur of  $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ .

Ook kan een SOE functionele verbinding bereid worden door reactie van pentaerythritol met triethylorthopropionaat in aanwezigheid van paratolueensulfonzuur waarbij specifiek trimethylbenzeen als oplosmiddel gebruikt wordt. Verrassenderwijs werd hierbij op zeer selectieve wijze een verbinding met twee SOE groepen gesynthetiseerd met als structuur

20



25

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden.

1002427

Voorbeelden

In de voorbeelden worden de volgende afkortingen gebruikt:

	paratolueensulfonzuur	: PTSA
5	dibutyltindilaureaat	: DBTL
	methylamylketon	: MAK
	ethylamylketon	: EAK
	boortrifluoride etheraat	: BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O
	dibutylfosfaat	: DBF

10

In de voorbeelden is de potlife gedefinieerd als de tijd waarin de viscositeit van de bekledingssamenstelling is opgelopen van 19" DINC4 (start) tot 30" DINC4 (DIN Cup nr. 4).

15 De droogtijd wordt als volgt gemeten. De bekledingssamenstelling wordt met een rakel op staalplaat  
aangebracht zodat een 60 µm laagdikte ontstaat na droging. Met  
behulp van een BK Drying Recorder® wordt de tijd tot het einde  
van de derde fase van de droging van de laag gemeten. Met de  
20 derde fase wordt bedoelt de fase van de droging waarin de  
stift van de BK Drying Recorder® een kleine, strakke kras in  
de laag trekt die niet meer dicht vloeit.

Het vastestof gehalte (VB) wordt gemeten na 1 dag droging bij  
25 kamertemperatuur en vervolgens 1 uur bij 150°C tenzij anders  
vermeld. De theoretische maximale VB is de VB waarbij wordt  
aangenomen dat alle BOE of SOE gehydrolyseerd wordt en  
gebonden is in de droge film. De theoretische minimale VB is  
de VB waarbij wordt aangenomen dat alle BOE of SOE is verdampt  
30 uit de droge film.

De hoeveelheid eerste katalysator is gewichtspercentage ten  
opzichte van de hoeveelheid BOE functionele verbinding  
aanwezig in de bekledingssamenstelling. De hoeveelheid tweede

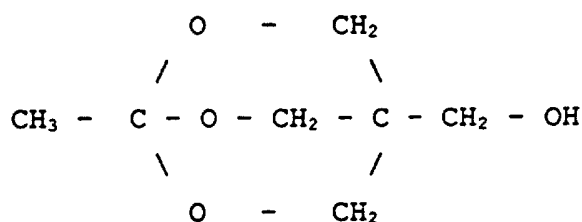
1002427

katalysator is gewichtspercentage ten opzichte van de hoeveelheid vaste stofaanwezig in de bekledingssamenstelling. Met vaste stof wordt hier verstaan de BOE of SOE functionele verbinding, de tweede hydroxyl reactieve verbinding en eventueel een derde hydroxyl groep bevattende verbinding.

### Voorbeeld 1

Bereiding van bicycloorthoester 1 (BOE 1)

In een kolf met roerder, destillatie kolom, stikstof inlaat, verwarmingsmantel en thermometer werd gedoseerd 486 g triethylorthoacetaat, 408 g pentaerythritol, 300 g diethyleen glycol dimethylether en 0,9 g PTSA. Het mengsel werd geleidelijk verwarmd tot 170°C gedurende 5 uur. Gedurende deze tijd werd 490 g destillaat verkregen. Het destillaat bevatte voornamelijk ethanol en kleine hoeveelheden diethyleen glycol dimethylether. De temperatuur werd verlaagd tot 100°C en het restant diethyleen glycol dimethylether werd afgedestilleerd bij verlaagde druk (30 mbar). Het residu werd onderworpen aan vacuum destillatie. De fractie met een kooktemperatuur van 126°-130°C bij een druk van 4 mbar leverde 426 g olie op. Deze olie stolde tot een kleurloze vaste stof met een smeltpunt van 99°C en had de volgende structuur



1002427

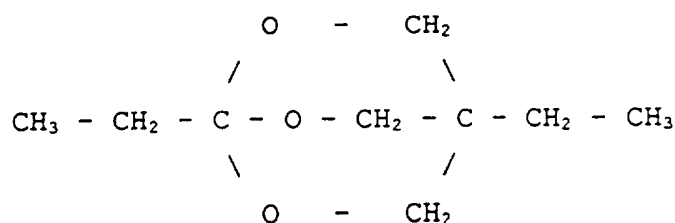


Voorbeeld 2

Bereiding van bicycloorthoester 2 (BOE 2)

In een kolf als uit voorbeeld 1 werd gedoseerd 529 g  
 5 triethylorthopropionaat, 402 g trimethylolpropan, 330 g  
 diethyleen glycol dimethylether en 0,9 g PTSA. Het mengsel  
 werd 0,5 uur verwarmd op 140°C, waarbij 402 g ethanol  
 afgedestilleerd werd. De temperatuur werd verlaagd tot 100°C  
 en de overgebleven diethyleen glycol dimethylether werd bij  
 10 verlaagde druk afgedestilleerd. Het residu werd onderworpen  
 aan vacuumdestillatie. De fractie met een kooktemperatuur van  
 54°C bij een druk van 0,5 mbar leverde 370 g kleurloze, laag  
 visceuze vloeistof op met een kookpunt van 223°C en de  
 volgende structuur

15



20

Voorbeeld 3

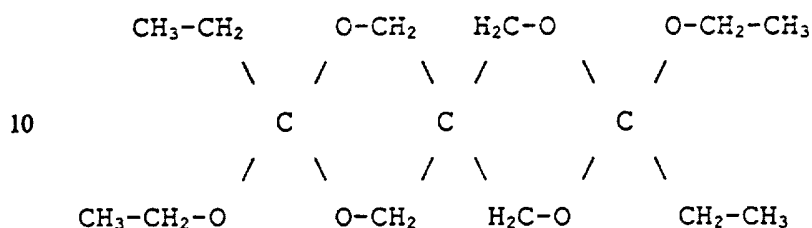
Bereiding van spiroorthoester 1 (SOE 1)

25

In een kolf als in voorbeeld 1 werd gedoseerd 125 g  
 trimethylbenzeen, 89 g triethylorthopropionaat, 68 g  
 pentaerythritol en 0,125 g PTSA. Het mengsel werd 4 uur  
 verwarmd op 140°C. Al na 2 uur stopte de destillatie van  
 30 ethanol. Totaal werd slechts 36 g ethanol afgedistilleerd.  
 Slechts een gedeelte van de pentaerythritol loste op in het  
 reactiemengsel. Na afkoeling werd het mengsel geneutraliseerd  
 met kalium carbonaat, en werden alle vaste stoffen  
 afgefiltreerd. Trimethylbenzeen en sporen van ongereageerd

1002427

triethyl orthopropionaat werden afgedistileerd onder verlaagde druk en het residu werd onderworpen aan vacuumdestillatie. De fractie met een kooktemperatuur van 140°-145°C bij een druk van 1 mbar leverde 37 g olie. Na analyse met behulp van <sup>1</sup>H en <sup>13</sup>C-NMR spectroscopie bleek een spiroorthoester verbinding te zijn ontstaan met de volgende structuur

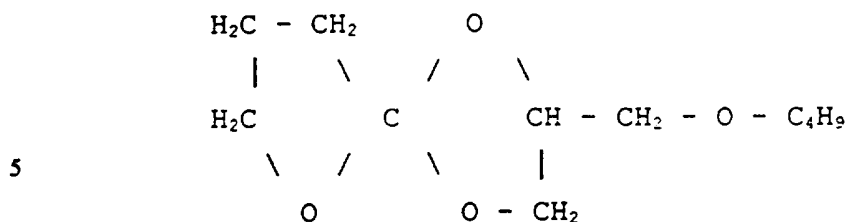


#### 15 Voorbeeld 4

##### Bereiding van spiroorthoester 2 (SOE 2)

In een kolf met roerder, reflux condensor, druppel trechter, verwarmingsmantel en thermometer werd gedoseerd 43 g  $\gamma$ -butyrolacton, 65 g diethylether en 1,4 g van een 35%-ige oplossing van BF<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>O in diethylether. Aan dit mengsel werd gedurende 1 uur 93 g butyl glycidyl ether toegevoegd. De reactie was licht exotherm. Door externe koeling werd de temperatuur tussen de 23° en 28°C gehouden. Na de toevoeging van de butyl glycidyl ether is het mengsel onder voortdurend roeren 3 uur op de vermelde temperatuur gehouden. Hierna werd onder reflux 2 g natrium carbonaat toegevoegd en werd het mengsel een nacht geroerd bij kamertemperatuur. De vaste stoffen werden afgefiltreerd en nog 1 g natrium carbonaat werd toegevoegd. Het residu werd onderworpen aan vacuumdestillatie. De fractie met een kookpunt tussen 45° en 65°C bij een druk van 0,1 mbar leverde 31 g kleurloze vloeistof op. Na analyse (<sup>1</sup>H en <sup>13</sup>C-NMR spectroscopie) bleek een spiroorthoester te zijn ontstaan met de volgende structuur

1002427



### Voorbeeld 5

10

#### A: Bereiding van 3-ethyl-3-hydroxymethyl oxetaan

Dit oxetaan is gemaakt zoals is beschreven door Patterson J.B., J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 3455 en J.V. Crivello J.V. et al., J.M.S.-Pure Appl. Chem, 1993, A30, 189.

15

Trimethylol propaan (1023,6 g, 7.63 mol), diethyl carbonaat (901,3 g, 7.63 mol) en kalium hydroxide (0,77 g) werden afgewogen in een 5 liter driehalskolf. Het reactiemengsel werd verwarmd tot reflux (123°C). Nadat de reactietemperatuur was

20 gedaald tot 105°C werd gestart met het afdestilleren van ethanol. De reactietemperatuur liep op tot 150°C. De gebruikte druk was 15 mbar. Nadat de destillatie was gestopt werd met behulp van vacuum de restanten ethanol en diethylcarbonaat verwijderd uit het reactiemengsel. Hierna werd het

25 reactiemengsel verwarmd naar 220°C. Gasvorming werd waargenomen en onder verminderde druk (40 mbar) kwam een kleurloze olie over bij 130°C welke werd geïdentificeerd als 3-ethyl-3-hydroxymethyl oxetaan. Opbrengst: 698,0 g (79%); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) d (ppm): 0,9 (t, <sup>3</sup>H); 1,7 (q, <sup>2</sup>H); 3,1 (t, <sup>1</sup>H); 3,7

30 (d, <sup>2</sup>H); 4,4 (dd, <sup>4</sup>H).

1002427

B: Bereiding van 3-ethyloxetaan-3-ylmethyllauraat

In een driehalskolf (1 liter), voorzien van een vigreux destillatiekolom, werd afgewogen: ethyllauraat (228,4 g, 1,0 mol), 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetaan (116,0 g, 1,0 mol),  
 5 dibutyltin oxide (0,34 g) en xyleen (25,0 g). Het reactiemengsel werd opgewarmd tot reflux. Bij 170°C begon ethanol af te destilleren. Het reactiemengsel werd zodanig verwarmd dat de destillatie van ethanol soepel verliep. Bij een reactietemperatuur van 250°C was alle ethanol  
 10 afgedestilleerd. De xyleen werd verwijderd onder verminderde druk. Het residu (298,7 g) was zuiver 3-ethyloxetaan-3-ylmethyllauraat volgens <sup>1</sup>H NMR analyse. Het stolpunt van het produkt ligt bij kamertemperatuur. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) d (ppm): 0,9 (2 x t, <sup>6</sup>H); 1,3 (br s, <sup>16</sup>H), 1,65 (m, <sup>2</sup>H); 1,8 (q, <sup>2</sup>H); 2,4  
 15 (t, <sup>2</sup>H); 4,2 (s, <sup>2</sup>H); 4,45 (dd, <sup>4</sup>H).

C: Bereiding van 4-ethyl-1-undecyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan

Deze reactie werd uitgevoerd in een stikstof atmosfeer. 3-Ethyloxetaan-3-ylmethyllauraat gemaakt volgens voorbeeld 5B  
 20 (270,0 g, 904 mmol) en BF<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>O (1,0 g) werden gemengd in een erlenmeyer. Het reactiemengsel was wazig maar werd helder na een tijdje. Na een nacht staan was volgens <sup>1</sup>H NMR analyse nagenoeg alle oxetaan ester omgezet in de overeenkomstige BOE  
 25 verbinding. Het reactiemengsel werd onderworpen aan een vacuum destillatie. Bij 155°C/1 mbar kwam 4-ethyl-1-undecyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan over. Opbrengst 205 g (76%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) d (ppm): 0,75 (t, <sup>3</sup>H); 0,8 (t, <sup>3</sup>H); 1,2 (br s, <sup>16</sup>H); 1,35 (br m, <sup>2</sup>H); 1,50 (t, <sup>2</sup>H); 3,80 (s, <sup>6</sup>H).

30

1002427

Voorbeeld 6A: Bereiding van een oxetaan functionele polyester

Diethylmalonaat (686,0 g, 4,3 mol), neopentyleneglykol (358,1  
5 g, 3,45 mol), 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetaan (196,2 g, 1,7  
mol), dibutyltinoxide (1,2 g) en xyleen (100 g) werden  
afgewogen in een 2 liter driehalskolf, voorzien van een  
destillatie opzet. Het reactiemengsel werd verwarmd tot  
reflux. Bij 189°C startte de destillatie van ethanol. De  
10 snelheid van de destillatie werd geregeld door de  
reactietemperatuur langzaam te laten stijgen. Bij een  
temperatuur van 210°C was alle ethanol afgedestilleerd. De  
xyleen werd onder verminderde druk verwijderd uit het  
reactiemengsel. De verkregen oxetaan functionele polyester had  
15 een molgewicht van  $M_n=1021$  en  $M_w=1875$  (GPC, polystyreen  
standaard).

B: Bereiding van een BOE functioneel polyester

Deze reactie werd uitgevoerd in een stikstof atmosfeer. In een  
20 rondbodempkolf werd afgewogen: de oxetaan functionele polyester  
zoals gemaakt in voorbeeld 6A (800,0 g, 1,6 equivalenten  
oxetaan) en  $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$  (circa 1 g). Er trad een exotherme reactie  
op. De temperatuur van het reactiemengsel steeg tot 62°C.  
Hierna werd gekoeld met behulp van een waterbad. Na een nacht  
25 staan bleken vrijwel alle oxetaan groepen te zijn omgelegd  
naar de overeenkomstige BOE groepen (BOE signaal bij d (ppm)  
4,0 in  $^1\text{H}$  NMR). De verkregen BOE funktionele polyester had een  
molgewicht van  $M_n=1648$  en  $M_w=7449$  (GPC, polystyreen  
standaard).

30

1002427

Voorbeeld 7A: Bereiding van 3-ethyloxetaan-3-ylmethylacrylaat.

De synthese is uitgevoerd zoals beschreven door Gassman P.G.  
5 et al., Chem. Comm. 1989, 837.

De reactie werd uitgevoerd in een stikstof atmosfeer. Aan een  
in een ijsbad gekoeld mengsel van 3-ethyl-3-hydroxymethyl  
oxetaan (170,6 g, 1,50 mol) en triethylamine (153,8 g, 1,52  
10 mol) in tetrahydrofuraan (500 g) werd acryloylchloride (137,5  
g, 1,52 mol) toegedruppeld. Het reactiemengsel werd één uur  
geroerd bij kamertemperatuur. Aan het reactiemengsel werd 500  
g water toegevoegd. De organische laag werd gescheiden van de  
waterige laag. De waterige laag werd geëxtraheerd met  
15 diethylether (2 x 500 ml). De gecombineerde organische lagen  
werden gedroogd met een verzadigde NaCl oplossing en magnesium  
sulfaat. Na filtratie van de ether laag werden de vluchtige  
organische verbindingen verwijderd onder vacuum met behulp van  
een filmverdamer. Het residu werd gedestilleerd onder vacuum.  
20 3-Ethyloxetan-3-ylmethylacrylaat werd geïsoleerd bij  
122°C/19mbar als een kleurloze olie. Opbrengst: 200,4 g, 80%.  
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) d (ppm): 0,92 (t, <sup>3</sup>H); 1,80 (q, <sup>2</sup>H); 4,30 (s,  
<sup>2</sup>H); 4,48 (dd, <sup>4</sup>H); 5,88 (d, <sup>1</sup>H); 6,18 (dd, <sup>1</sup>H); 6,45 (d, <sup>2</sup>H).

25 B: Bereiding van een polyacrylaat met BOE functionele  
zijgroepen

Een mengsel van butylacrylaat (38,0 g), trimethylcyclo-  
hexylmethacrylaat (Nourycryl MC® 109, 45,0 g), 3-ethyloxetaan-  
3-ylmethylacrylaat (17,0 g), t-butylperoxy-3,5,5-  
30 trimethylhexanoaat (Trigonox® 42S, 3,0 g) en dodecylmercaptaan  
(2,0 g) werd in 2 uur toegevoegd aan refluxend MAK (42,7 g).  
De temperatuur steeg tijdens de dosering van 155°C naar 169°C.  
Na de dosering werd nog twee keer in 30 minuten een oplossing  
van Trigonox® 42S (0,25 g) in MAK (1,0 g) toegevoegd. Het

1002427

reactiemengsel werd afgekoeld naar kamertemperatuur. Hierna werd  $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$  (0,75 g) toegevoegd. De verkregen hars had de volgende fysische eigenschappen:  $M_n=1736$ ,  $M_w=4567$ , viscositeit = 1.28 Pa.s en het VB=74.7% (na 30 minuten verwarmen bij 5 150°C).

Voorbeeld 8 en vergelijkingsvoorbeeld A

10 Desmodur® N3390 ex. Bayer werd gemengd met (2,2-dimethylol-n-butyl)propionaat (DBP) en BOE 2 respectievelijk (130 eq.% NCO op (latent) hydroxyl). 0,15 gew.% DBTL op vast en 0,33 gew.% PTSA op BOE 2 werden toegevoegd aan het DBP mengsel en 0,15  
15 BOE 2 mengsel toegevoegd. De beide mengsels werden met een 50:50 mengsel van MAK/EAK verdund tot spuitviscositeit ( $\pm$ DINC4 18"). Er was 270 g MAK/EAK nodig om het DBP mengsel op de gewenste spuitviscositeit te krijgen. Daarentegen vereiste het BOE 2 mengsel maar 200 g. Het gebruik van BOE 2 levert dus een  
20 vermindering op van het benodigde verdunningsmiddel van 70 g om een verspuitbare samenstelling te krijgen. Resultaten van potlife en droogtijd zijn opgenomen in Tabel 1. Het is duidelijk dat de bekledingssamenstelling volgens de onderhavige uitvinding een langere potlife heeft en een  
25 kortere droogtijd, oftewel de potlife-droogtijd verhouding is bijzonder gunstig.

Tabel 1

30	Voor- beeld	Potlife (min)	Droogtijd (min)
	A DBP	10	140
	8 BOE 2	> 1 dag	100

1002427

Voorbeeld 9 en vergelijkingsvoorbeeld B

5 Twee monsters SOE 2 werden vermengd met Desmodur® N3390 (130 eq.% NCO op latent hydroxyl). 0,3 gew.% DBTL op vast werd aan beide mengsels toegevoegd en aan één van de mengsels 1,1 gew.% PTSA op SOE 2. De resultaten zijn opgenomen in Tabel 2. Deze laten duidelijk de invloed zien die PTSA heeft op de  
 10 deblokkering van de hydroxyl groepen in de SOE samenstelling.

15

Tabel 2

	Voor- beeld	PTSA	VB	
			theoretisch	gemeten
20	9	1,1 gew.%	83,6%	80,4%
	B	-	83,6%	59,1%

25 Voorbeelden 10-12 en vergelijkingsvoorbeelden C-F

4,3 gew. delen BOE 2 werden vermengd met 10,8 gew. delen Desmodur® N3390 (100 eq.% NCO op latent hydroxyl). 0,3 gew.% DBTL op vast werd toevoegd. Diverse zuren werden toegevoegd  
 30 als katalysator voor de hydrolyse van de BOE verbinding. De resultaten zijn opgenomen in tabel 3. De percentages katalysator genoemd in de tabel zijn gebaseerd op hoeveelheid BOE 2. PTSA heeft een pKa van 0,5-1, de pKa van benzoëzuur (BZ) is 4,2, en de pKa van DBF is 2-3.

1002427



Tabel 3

Voor- beeld	Kat. (%)	VB film	Max.VB theor.	Min.VB theor.	Pot- life	Droog- tijd *
C	-	72,2	93,2	62,6	>1 week	3 uur
D	1,63 ZnCl <sub>2</sub>	64,3	92,4	60,6	>1 week	1 uur
E	1,63 BZ	70,2	89,2	56,6	>1 week	2 uur
F	0,47 PTSA	71,4	92,4	62,0	>1 week	4 uur
10	1,63 PTSA	89,4	92,4	60,6	>1 week	3 uur
11	1,63 BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O	87,5	92,4	60,6	>1 week	>4 uur
12	1,63 DBF	88,0	92,4	60,6	>1 week	>5 uur

\* "vinger droog" bij kamertemperatuur, dus niet meer  
5 plakkend bij aanraking.

De potlife is in alle gevallen voortreffelijk. De VB gehalten  
worden beter naarmate het gebruikte zuur sterker wordt of in  
10 grotere hoeveelheid wordt toegepast.

#### Vergelijkingsvoorbeelden G en H

Voorbeeld 10 werd herhaald. In de plaats van 4,3 delen BOE 2  
15 werden 3,7 delen 2-ethyl-1,3-hexaandiol toegevoegd. Twee  
mengsels werden gemaakt met respectievelijk 0,005 gew. delen  
en 0,05 gew. delen DBTL op vast. Met het eerste mengsel werd

1002427

een potlife gemeten van 0,5 uur, met het tweede 1 minuut. De droogtijd van de bekledingssamenstelling bij gebruik van 0,05 gew. delen DBTL was meer dan 4 uur bij kamertemperatuur.

5

Voorbeeld 13 en vergelijkingsvoorbeeld I

Het afdunnende vermogen van BOE 2 werd vergeleken met ethylbutylpropaandiol (EBP), een conventionele reactieve  
10 verdunner in een High Solids urethaan verfformulering. Er werd 130 eq.% NCO (Desmodur® N3390) gebruikt op (latent) hydroxyl. Als bindmiddel werd een High Solids polyester gebruikt, met een hydroxylgetal van 148, een zuurgetal van 8.8, en een Mn van 1888 (GPC, polystyreen standaard). De PS heeft een  
15 viscositeit van 7 Pa.s in een 81%-ige oplossing in butylacetaat. Als katalysator voor de hydrolyse van BOE werd PTSA gebruikt, als katalysator voor de isocyaanathydroxylreactie werd DBTL gebruikt. Uit de tabel is af te  
leiden dat bij gebruik van BOE 2 65 gram minder oplosmiddel  
20 aanwezig is per kilogram verf (ongeveer 65 gram per liter). Vanwege het lagere equivalentgewicht van BOE 2 t.o.v EBP is relatief iets meer isocyaanathodig voor de vernetting. De hoeveelheden zijn gegeven in gewichtsdelen.

25

30

1002427

		Voorbeeld		
		I	13	
	HS Polyester	40	40	
5	BOE 2	-	8.1	
	EBP	8.1	-	
	Desmodur® N3390	54.4	61.9	
	DBTL	0.12	0.06	
	PTSA	-	0.4	(4,9 gew. % op BOE 2)
10	MAK	30.8	26.3	
	EAK	16	9.5	
	Shellsol D	7.34	8.4	
	Spuitviscositeit	18.2"	17.6"	(DINC4)

15

Voorbeeld 14 en vergelijkingsvoorbeeld J

De prestaties van BOE 2 als reactieve verdunner zijn vergeleken met een reactieve verdunner die op de markt verkrijgbaar is, Oxazolidine Zoldine® RD 20 ex. Angus Chemical Company (1-aza-3,7-dioxo-bicyclo-2,8-diisopropyl-5-ethyl-[3,3,0]-octane).

Desmodur® N3390 werd met beide reactieve verdunners vernet (130 Eq. % NCO op (latent) hydroxyl). De bekledingssamenstellingen werden afgedund met MAK:EAK (50:50) tot een viscositeit van 19" DIN 4. Toegevoegd werd 0.1 gew.% DBTL op vast en 0.57 gew.% PTSA op BOE 2. Beide samenstellingen werden aangebracht op kaal staal. Bij de droging was de temperatuur 20°C en de relatieve vochtigheid 70%. In tabel 4 is te zien dat de potlife bij gebruik van BOE 2 langer is, terwijl de droging sneller verloopt.

1002427

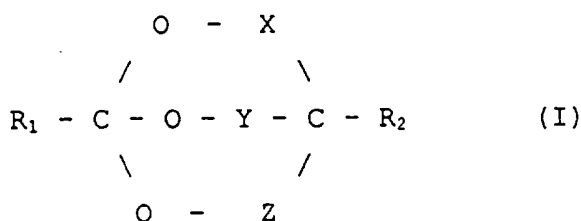
Tabel 4

	Voor- beeld		Viscositeit na 6 uur (DINC4)	Droging (min.)
5				
	14	BOE 2	23"	175
	J	Zoldine®	29"	400
10				
15				
20				
25				
30				

100 2427

Conclusies

1. Bekledingssamenstelling omfattende een eerste verbinding met ten minste één bicyclo- of spiroorthoestergroep, met het kenmerk dat de bekledingssamenstelling een tweede verbinding omvat met ten minste twee hydroxylreactieve groepen.
2. Bekledingssamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk dat de bicycloorthoestergroep een structuur heeft volgens formule I



20

waarbij

X en Z onafhankelijk van elkaar gekozen worden uit al dan niet vertakte alk(en)yleen groepen met 1-4 koolstofatomen, al dan niet een zuurstof of een stikstof atoom bevattend;

Y niets is of onafhankelijk van X en Z gekozen wordt uit al dan niet vertakte alk(en)yleen groepen met 1-4 koolstofatomen, al dan niet een zuurstof of een stikstof atoom bevattend;

R<sub>1</sub> en R<sub>2</sub> onafhankelijk van elkaar gekozen worden uit de groep van éénwaardige radicalen omfattende waterstof; hydroxyl; alk(en)yl groepen met 1-30 koolstofatomen, al dan niet vertakt, al dan niet

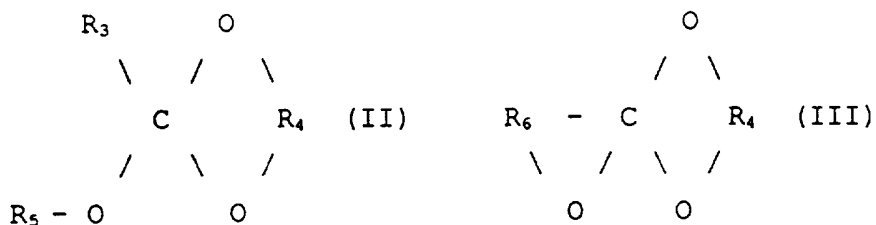
1002427

- bevattende één of meer heteroatomen en groepen gekozen uit de groep van zuurstof, stikstof, zwavel, fosfor, sulfon, sulfoxy, en ester, al dan niet gesubstitueerd met epoxy, cyano, amino, thiol, hydroxyl, halogeen, nitro, fosfor, sulfoxy, amido, ether, ester, ureum, urethaan, thioester, thioamide, amide, carboxyl, carbonyl, aryl en acyl groepen; en tweewaardige radicalen omvattende alk(en)yleen groepen met 1-10 koolstofatomen, al dan niet vertakt, al dan niet bevattende één of meer heteroatomen en groepen gekozen uit de groep van zuurstof, stikstof, zwavel, fosfor, sulfon, sulfoxy, en ester, al dan niet gesubstitueerd met epoxy, cyano, amino, thiol, hydroxyl, halogeen, nitro, fosfor, sulfoxy, amido, ether, ester, ureum, urethaan, thioester, thioamide, amide, carboxyl, carbonyl, aryl en acyl groepen; ester groepen; ether groepen; amide groepen; thioester groepen; thioamide groepen; urethaan groepen; ureumgroepen; en een enkele binding.
3. Bekledingssamenstelling volgens conclusie 2 met het kenmerk dat X, Y, en Z methyleen zijn.
4. Bekledingssamenstelling volgens één of meer der conclusies 2 en 3, met het kenmerk dat in het geval van éénwaardige radicalen  $R_1$  en  $R_2$  onafhankelijk van elkaar worden gekozen uit de groep van waterstof, hydroxyl en al dan niet vertakte alk(en)yl groepen met 1-20 koolstofatomen, eventueel gesubstitueerd met één of meer hydroxyl groepen, eventueel bevattende een ester groep.
5. Bekledingssamenstelling volgens conclusie 4, met het kenmerk dat  $R_1$  en  $R_2$  onafhankelijk van elkaar gekozen worden uit de groep van methyl, methylol, ethyl, ethylol, propyl, propylol, undecyl, en een

1002427

-CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - O - CO - C<sub>1-20</sub> alk(en)yl groep.

6. Bekledingssamenstelling volgens conclusie 2, met het kenmerk dat één of beide R<sub>1</sub> en R<sub>2</sub> groepen een tweewaardig radicaal is, waarbij de eerste verbinding een polymeer is met ten minste één bicycloorthoester groep.
7. Bekledingssamenstelling volgens conclusie 6, met het kenmerk dat één of beide R<sub>1</sub> en R<sub>2</sub> groepen gekozen wordt uit de groep van ester, ether, urethaan, een enkele verbinding, en alk(en)yleen groepen met 1-10 koolstofatomen, al dan niet vertakt, al dan niet bevattende één of meer ester, ether, of urethaan groepen.
8. Bekledingssamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk dat de spiroorthoestergroep een structuur heeft volgens formule II of III



25

waarin

R<sub>3</sub> en R<sub>5</sub> onafhankelijk van elkaar gekozen worden uit de groep van al dan niet vertakt alk(en)yl, aryl of acyl, al dan niet bevattende één of meer zuurstof, stikstof, zwavel, of fosfor atomen, al dan niet gesubstitueerd met een halogeen atoom; en

30

R<sub>4</sub> en R<sub>6</sub> onafhankelijk van elkaar gekozen worden uit een alkylene groep met 1-3 koolstofatomen, al dan niet gesubstitueerd met één of meer groepen gekozen uit

1002427

éénwaardige radicalen zoals al dan niet vertakte  
 alk(en)yl, aryl, of acyl groepen, al dan niet voorzien  
 van één of meer zuurstof, stikstof, zwavel, en fosfor  
 atomen; en tweewaardige radicalen zoals een enkele  
 5 binding en een alkylene groep met 1-10 koolstofatomen, al  
 dan niet voorzien van één of meer atomen en groepen  
 gekozen uit zuurstof, stikstof, zwavel en fosfor atomen,  
 ether, ester, en urethaan groepen.

10 9. Bekledingssamenstelling volgens conclusie 8, met het  
 kenmerk dat  $R_3$  en  $R_5$  onafhankelijk van elkaar gekozen  
 worden uit al dan niet vertakte alk(en)yl groepen met 1-4  
 koolstofatomen.

15 10. Bekledingssamenstelling volgens één of meer der  
 conclusies 8 of 9, met het kenmerk dat  $R_4$  ethyleen is, al  
 dan niet gesubstitueerd met een al dan niet vertakte  
 alkyl groep met 1-5 koolstofatomen, eventueel voorzien  
 van één of meer zuurstof- en stikstofatomen.

20

11. Bekledingssamenstelling volgens conclusie 10, met het  
 kenmerk dat  $R_4$  is



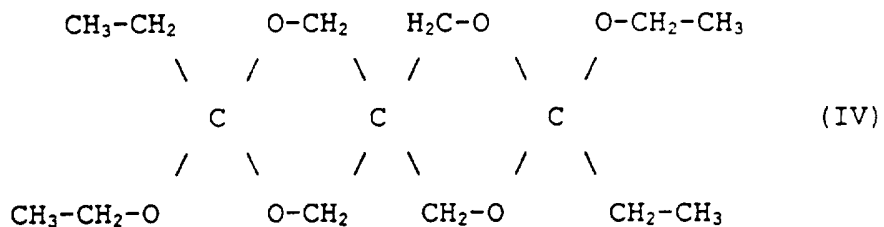
12. Bekledingsamenstelling volgens één of meer der conclusies  
 8, 9, 10, of 11, met het kenmerk dat  $R_6$  propyleen is.

30

13. Bekledingssamenstelling volgens één of meer der  
 conclusies 8 of 9, met het kenmerk dat de eerste  
 verbinding een spiroorthoester functionele verbinding is  
 volgens formule IV

1002427





- 5
- 10
14. Bekledingssamenstelling volgens één of meer der conclusies 8 of 9, met het kenmerk dat één of beide  $R_4$  en  $R_6$  groepen een tweewaardig radicaal is, waarbij de eerste verbinding een polymeer is met ten minste één spiroorthoester groep.
- 15
15. Bekledingssamenstelling volgens één of meer der voorgaande conclusies met het kenmerk dat de tweede verbinding tenminste twee hydroxylreactieve groepen omvat welke gekozen worden uit de groep van isocyanaat-, epoxyacetaal-, anhydride-, en alkoxysilaangroepen of dat de tweede verbinding een aminohars is.
- 20
16. Bekledingssamenstelling volgens conclusie 15, met het kenmerk dat de hydroxylreactieve verbinding een alifatische, alicyclische of aromatische verbinding is met ten minste twee isocyanaatgroepen.
- 25
17. Bekledingssamenstelling volgens conclusie 16, met het kenmerk dat de tweede verbinding het trimerisaat van hexamethyleen diisocyanaat is.
- 30
18. Bekledingssamenstelling volgens één of meer der voorgaande conclusies met het kenmerk dat de bekledingssamenstelling hydroxyl functionele bindmiddelen of al dan niet latente aminofunctionele verbindingen bevat.

1002427

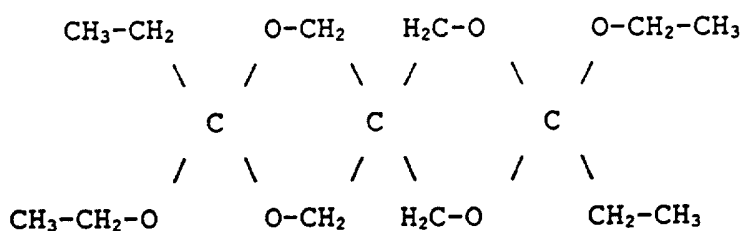
19. Bekledingssamenstelling volgens conclusie 18, met het kenmerk dat de hydroxyl functionele bindmiddelen gekozen worden uit polyesterpolyolen, polyetherpolyolen, hydroxyl functionele polyacrylaten en hydroxyl functionele epoxyharsen.
20. Werkwijze voor de uitharding van een bekledingssamenstelling volgens één of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk dat de latente hydroxylgroepen van de bicycloorthoester- of spiroorthoester groepen gedeblokkeerd worden in aanwezigheid van water en een werkzame hoeveelheid van een eerste katalysator en gereageerd worden met de hydroxyl reactieve groepen van de tweede verbinding in aanwezigheid van een werkzame hoeveelheid van een tweede katalysator.
21. Werkwijze volgens conclusie 20, met het kenmerk dat de eerste katalysator gekozen wordt uit de groep van sterke Lewiszuren en Brønstedzuren.
22. Werkwijze volgens conclusie 21, met het kenmerk dat het Lewiszuur gekozen wordt uit de groep van  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  en  $\text{ZrCl}_4$  of organische complexen daarvan.
23. Werkwijze volgens conclusie 22, met het kenmerk dat het Lewiszuur  $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$  is.
24. Werkwijze volgens conclusie 21, met het kenmerk dat het Brønstedzuur een  $\text{pK}_a < 3$  heeft.

1002427

25. Werkwijze volgens conclusie 24, met het kenmerk dat het Brønstedzuur gekozen wordt uit de groep van een mono- of dialkylfosfaat, een carbonzuur met ten minste één chloor en/of fluor atoom, een alkyl- of arylsulfonzuur of een (alkyl)fosforzuur.
26. Werkwijze volgens conclusie 25, met het kenmerk dat het Brønstedzuur gekozen wordt uit de groep van paratolueensulfonzuur, dibutylfosfaat, trichloorazijnzuur en fosforzuur.
27. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 20-26, met het kenmerk dat ongeveer 0,5 tot ongeveer 10 gew.% ten opzichte van BOE en SOE functionele verbindingen van de eerste katalysator wordt toegepast.
28. Werkwijze volgens conclusie 27, met het kenmerk dat 0,5 tot 6 gew.% eerste katalysator wordt toegepast.
29. Twee-componenten systemen, met het kenmerk dat één component ten minste één bicyclo- of spiroorthoester verbinding en ten minste één hydroxylreactieve verbinding bevat en een tweede component een eerste katalysator bevat voor de hydrolyse van de bicyclo- of spiroorthoester verbinding.
30. Drie-componenten systemen, met het kenmerk dat één component ten minste één bicyclo- of spiroorthoester verbinding bevat, een tweede component ten minste één hydroxylreactieve verbinding bevat, en een derde component een eerste katalysator bevat voor de hydrolyse van de bicyclo- of spiroorthoester verbinding en een verdunner.

1002427

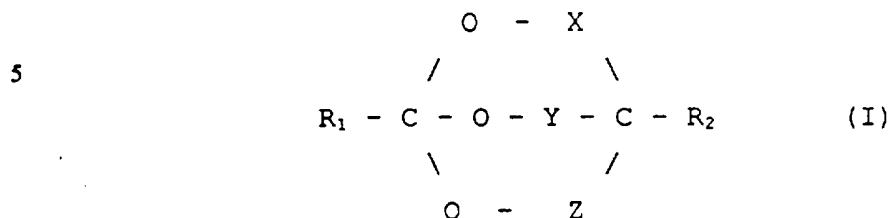
31. Werkwijze voor de bereiding van een verbinding omfattende tenminste één bicycloorthoester groepen waarbij een verbinding met tenminste één overeenkomstige oxetaan groep wordt omgezet in de aanwezigheid van een katalytische hoeveelheid van een sterk Brønsted- of Lewiszuur of organische complexen daarvan.
32. Werkwijze volgens conclusie 31, met het kenmerk dat het Lewiszuur  $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$  is.
33. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 31 en 32, met het kenmerk dat de katalysator wordt toegepast in hoeveelheden van 0.001-0.1 mol katalysator per mol oxetaan groep.
34. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 31-33, met het kenmerk dat de reactie verloopt in aanwezigheid van een kleine hoeveelheid oplosmiddel, desgewenst zelfs zonder oplosmiddel.
35. Werkwijze voor de bereiding van



- met het kenmerk dat pentaerythritol met triethylorthopropionaat in aanwezigheid van paratolueensulfonzuur gereageerd wordt waarbij trimethylbenzeen als oplosmiddel gebruikt wordt.

1002427

36. Polymeer bevattende tenminste één bicycloorthoester groep volgens formule I

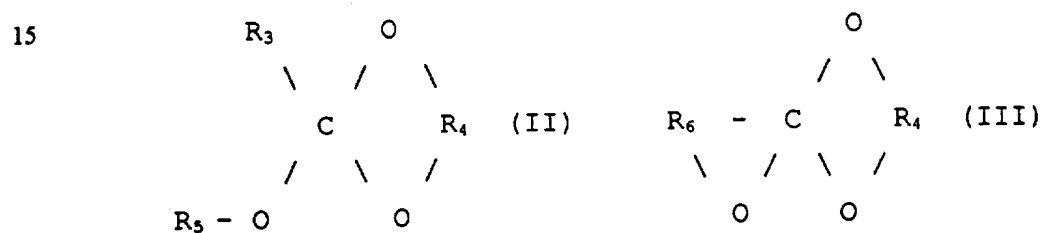


- 10 waarbij  
 X en Z onafhankelijk van elkaar gekozen worden uit al dan niet vertakte alk(en)yleen groepen met 1-4 koolstofatomen, al dan niet een zuurstof of een stikstof atoom bevattend;
- 15 Y niets is of onafhankelijk van X en Z gekozen wordt uit al dan niet vertakte alk(en)yleen groepen met 1-4 koolstofatomen, al dan niet een zuurstof of een stikstof atoom bevattend;
- 20 één van de groepen  $\text{R}_1$  en  $\text{R}_2$  een éénwaardig radicaal is en de ander een tweewaardig radicaal is of beide groepen onafhankelijk van elkaar gekozen worden uit de groep van tweewaardige radicalen, waarbij de éénwaardige radicalen gekozen worden uit de groep omvattende
- 25 waterstof; hydroxyl; alk(en)yl groepen met 1-30 koolstofatomen, al dan niet vertakt, al dan niet bevattende één of meer heteroatomen en groepen gekozen uit de groep van zuurstof, stikstof, zwavel, fosfor, sulfon, sulfoxy, en ester, al dan niet gesubstitueerd met
- 30 epoxy, cyano, amino, thiol, hydroxyl, halogeen, nitro, fosfor, sulfoxy, amido, ether, ester, ureum, urethaan, thioester, thioamide, amide, carboxyl, carbonyl, aryl en acyl groepen; en
- de tweewaardige radicalen gekozen worden uit de groep omvattende alk(en)yleen groepen met 1-10 koolstofatomen,

1002427

al dan niet vertakt, al dan niet bevattende één of meer heteroatomen en groepen gekozen uit de groep van zuurstof, stikstof, zwavel, fosfor, sulfon, sulfoxy, en ester, al dan niet gesubstitueerd met epoxy, cyano, amino, thiol, hydroxyl, halogeen, nitro, fosfor, sulfoxy, amido, ether, ester, ureum, urethaan, thioester, thioamide, amide, carboxyl, carbonyl, aryl en acyl groepen; ester groepen; ether groepen; amide groepen; thioester groepen; thioamide groepen; urethaan groepen; ureumgroepen; en een enkele binding.

37. Polymeer bevattende tenminste één spiroorthoester groep volgens formule II of III



20

waarin

$R_3$  en  $R_5$  onafhankelijk van elkaar gekozen worden uit de groep van al dan niet vertakt alk(en)yl, aryl of acyl, al dan niet bevattende één of meer zuurstof, stikstof, zwavel, of fosfor atomen, al dan niet gesubstitueerd met een halogeen atoom; en

$R_4$  en  $R_6$  onafhankelijk van elkaar gekozen worden uit een alkylene groep met 1-3 koolstofatomen, al dan niet gesubstitueerd met één of meer groepen gekozen uit éénwaardige radicalen zoals al dan niet vertakte alk(en)yl, aryl, of acyl groepen, al dan niet voorzien van één of meer zuurstof, stikstof, zwavel, en fosfor atomen; en ten minste één keer gesubstitueerd met een tweewaardige radicaal gekozen uit de groep van een enkele

1002427

binding en een alkylene groep met 1-10 koolstofatomen, al dan niet voorzien van één of meer atomen en groepen gekozen uit zuurstof, stikstof, zwavel en fosfor atomen, ether, ester, en urethaan groepen.

5

38. Polymeer volgens één der conclusies 36 of 37, met het kenmerk dat het polymeer een polyacrylaat of een polyester is.

10

15

20

25

30

1002427

**RAPPORT BETREFFENDE  
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE**

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde ACO 2514 PDNL
Nederlandsse aanvraag nr. 1002427	Indieningsdatum 23 februari 1996
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) AKZO NOBEL N.V.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type 26 februari 1996	Door de instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 27148 NL
<b>I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP</b> (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale classificatie (IPC)  Int.Cl.6: C 09 D 175/04, C 07 D 493/08, C 07 D 493/10, C 08 F 8/14, C 08 G 18/30, C 08 G 63/91, C 09 D 201/06, C 08 G 85/00	
<b>II. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK</b>	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl.6:	C 08 G, C 08 F, C 07 D
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
20	
III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	



VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN  
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1002427

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP  
IPC 6 C09D175/04 C07D493/08 C07D493/10 C08F8/14 C08G18/30  
C08G63/91 C09D201/06 C08G85/00

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

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)

IPC 6 C08G C08F C07D

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	DE,A,31 28 217 (TOA GOSEI CHEM IND) 13 Mei 1982 zie conclusies 1,2,4 zie bladzijde 8, regel 15 - regel 32 zie bladzijde 24, regel 34 - bladzijde 28, regel 23 ---	1-4, 15-19
X	DATABASE WPI Week 8443 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-267189 XP002016057 & JP,A,59 164 334 (TOA GOSEI) , 17 September 1984 zie samenvatting --- -/--	1-10,15

Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

\* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

"A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

"E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

"L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

"O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

"P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

"T" later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

"X" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

"Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

16 Oktober 1996

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Van Puymbroeck, M

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN		
Categorie	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	<p>DATABASE WPI Week 8641 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-268527 XP002016058 &amp; JP,A,61 195 120 (TOA GOSEI) , 29 Augustus 1986 zie samenvatting</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-10,15
X	<p>EP,A,0 575 667 (THE PROCTER &amp; GAMBLE CO.) 29 December 1993 zie conclusies 9-13</p> <p style="text-align: center;">---</p>	37,38
X	<p>DATABASE WPI Week 8350 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-841276 XP002016059 &amp; JP,A,58 189 211 (TOA GOSEI) , 4 November 1983 zie samenvatting</p> <p style="text-align: center;">---</p>	37,38
X	<p>DATABASE WPI Week 8739 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-274739 XP002016060 &amp; JP,A,62 192 415 (SHOWA DENKO KK) , 24 Augustus 1987 zie samenvatting</p> <p style="text-align: center;">---</p>	36,38
A	<p>US,A,3 328 427 (B.A. MELAAS) 27 Juni 1967 zie conclusies 1,7 zie voorbeeld 1</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>DE,A,15 95 673 (BAYER) 18 September 1969 zie conclusie 1 zie bladzijde 4, alinea 2 zie bladzijde 6, alinea 2 - bladzijde 7, alinea 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1

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

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek  
NL 1002427

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
DE-A-3128217	13-05-82	JP-C- 1509407	26-07-89
		JP-A- 57021417	04-02-82
		JP-B- 63056251	07-11-88
		US-A- 4338240	06-07-82
-----			
EP-A-575667	29-12-93	CA-A- 2138761	06-01-94
		JP-T- 7508306	14-09-95
		WO-A- 9400501	06-01-94
-----			
US-A-3328427	27-06-67	BE-A- 655092	30-04-65
		GB-A- 1086540	
		NL-A- 6412636	03-05-65
		US-A- 3577438	04-05-71
-----			
DE-A-1595673	18-09-69	NL-A- 6711443	26-02-68
-----			