

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-509705

(P2005-509705A)

(43) 公表日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO8G 18/80	CO8G 18/80	4J034
CO8G 18/10	CO8G 18/10	4J038
// CO9D 175/04	CO9D 175/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-545706 (P2003-545706)	(71) 出願人	504037346
(86) (22) 出願日	平成14年11月7日 (2002.11.7)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成16年5月19日 (2004.5.19)		Bayer Material Science AG
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/012429		ドイツ連邦共和国デー—51368レーフ エルクーゼン
(87) 国際公開番号	W02003/044072	(74) 代理人	100062144
(87) 国際公開日	平成15年5月30日 (2003.5.30)		弁理士 青山 稔
(31) 優先権主張番号	101 56 897.5	(74) 代理人	100083356
(32) 優先日	平成13年11月20日 (2001.11.20)		弁理士 柴田 康夫
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100122345
			弁理士 高山 繁久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ε-カプロラクタムおよびDIPAまたは1, 2, 4-トリアゾールにより混成ブロック化されたポリイソシアネート、その製造および使用

(57) 【要約】

本発明は、混成ブロックポリイソシアネート、その製造、並びに被覆および保護層のため、好ましくは深絞り可能な耐食性焼付けラッカーのため、特にコイル被覆法のための架橋成分としてのその使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A 1) NCO含有量 5.0 ~ 10.0 質量%を有する優勢的に直鎖のNCOプレポリマー 40 ~ 70 当量%、

A 2) 脂肪族ラッカーポリイソシアネート 30 ~ 60 当量%、

B 1) -カプロラクタム 30 ~ 60 当量%、および

B 2) ブロック化剤としてのジイソプロピルアミンまたは 1, 2, 4-トリアゾール 40 ~ 70 当量%

を含み、

その中で、イソシアネート成分 A 1) および A 2) の当量%が合計で 100%であり、
ブロック化剤 B 1) および B 2) の当量%が合計で 100 ~ 110%である、
混成ブロックポリイソシアネート。

10

【請求項 2】

初期装填量のジイソシアネートを室温で添加し、次いでOH成分、例えばポリエステル、ポリエーテル、ジオールおよびトリオールを攪拌しながら添加し、過剰のNCO基とOH成分との反応を 100 ~ 110 に加熱して開始させることにより、まずNCOプレポリマー(A 1)を調製し、計算NCO含有量に達するか、またはほとんど達した時に反応を停止させ、次の工程においてNCOプレポリマーを溶媒で希釈し、ラッカーポリイソシアネート(A 2)を添加して、全NCO成分(A 1) + A 2)を形成し、混成ブロック化のために、まず -カプロラクタム(B 1)による部分ブロック化を、100 ~ 110 で計
算NCO含有量に達するまで行い、次いで残りのNCO基を、1, 2, 4-トリアゾールま
たはジイソプロピルアミンのいずれかと反応させることを特徴とする、請求項 1 に記載の
混成ブロックポリイソシアネートの製造方法。

20

【請求項 3】

木材、金属、ガラス、セラミックおよびプラスチックから製造された基材上で被覆を製造するための、請求項 1 に記載の混成ブロックポリイソシアネートの使用。

【請求項 4】

コイル被覆プライマーを製造するための、請求項 1 に記載の混成ブロックポリイソシアネートの使用。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、混成ブロックポリイソシアネート、その製造、並びにフィルムおよび被覆のため、好ましくは深絞り可能な耐食性焼付けラッカーのため、特にコイル被覆法のための架橋成分としてのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

「一成分」焼付けラッカー用の結合剤を得るために、ブロックポリイソシアネートとOH含有重縮合物またはポリマー(ポリエステルまたはポリアクリレート)とを配合することは知られている。イソシアネート基をブロック化するために -カプロラクタム、ジイソプロピルアミン(DIPA)および 1, 2, 4-トリアゾールを使用することも知られている。

40

【0003】

今日、未被覆金属板を変形させ、これらを組み立てて車体を形成すること、およびそれにプライマーを電気泳動浴中で供給することはありふれたことである。

別の可能なことは、製造後に金属板に適当なプライマーを供給し、その被覆コイルを一時的に貯蔵することである。あらかじめ被覆した金属板を使用して車体を製造する場合、その被覆は、金属板の変形ごとを通じて、損傷を受けてはならない。

【発明の開示】

50

【0004】

本発明の目的は、非常に良好な変形性および良好な防食を有するコイル被覆を提供することである。

このように製造した焼付けラッカーと、ブロック化剤 -カプロラクタム、DIPAおよび1,2,4-トリアゾールとの特別な組合せは、特別な効果、即ち室温での深絞り性および被覆熟成後の引裂きに対する耐性をもたらすことを見出した。

【発明を実施するための形態】

【0005】

本発明は、

A1) NCO含有量5.0~10.0質量%を有する優勢的に直鎖のNCOプレポリマー 10
40~70当量%、

A2) 脂肪族ラッカーポリイソシアネート30~60当量%、

B1) -カプロラクタム30~60当量%、および

B2) ブロック化剤としてのジイソプロピルアミンまたは1,2,4-トリアゾール40
~70当量%

を含有し、

その中で、イソシアネート成分A1)およびA2)の当量%が合計で100%であり、
ブロック化剤B1)およびB2)の当量%が合計で100~110%である、
混成ブロックポリイソシアネートに関する。

【0006】

弾性効果を有するNCOプレポリマー(A1)と高分枝ラッカーポリイソシアネート(A2)との混合物をポリイソシアネート成分として使用し、-カプロラクタム(B1)とジイソプロピルアミンまたは1,2,4-トリアゾールのいずれか(B2)との混合物を、低温で分離するブロック化剤として使用することが、本発明にとって最も重要である。

【0007】

NCOプレポリマー成分A1)を調製するために、ジイソシアネートと、ジヒドロキシ化合物およびまた少量でトリヒドロキシ化合物とを既知の方法で反応させる。ここで選択したNCOプレポリマーで、100当量%のジイソシアネートと、40~45当量%のジヒドロキシ化合物および5~10当量%のトリヒドロキシ化合物とを反応させる。本発明の適当なジイソシアネートは、例えば1,6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネートまたはIPDI)、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン(H₁₂MDIまたはDesmodur W(商標)/Bayer AG)、2,6-または2,5-ビスイソシアナトノルボルナンまたは1,4-ビスイソシアナトメチルシクロヘキサンおよび1,3-または1,4-テトラメチルキシリレンジイソシアネートを含むが、芳香族ジイソシアネート、例えば2,4-および2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)並びに4,4'-および2,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン(MDI)も適当である。IPDIが好ましい。

【0008】

適当なジヒドロキシ化合物は、直鎖ポリエステル、ポリカーボネートおよびポリエーテルを含み、これらは数平均分子量500~3000を有し、ポリウレタン化学で知られている。好ましいジヒドロキシ化合物は、ビスフェノールから出発し、数平均分子量550を有するポリプロピレンオキシドポリエーテルと混合した、アジピン酸/ネオペンチルグリコール/数平均分子量1700を有する1,6-ヘキサンジオールポリエステルの混合物である。さらに、数平均分子量62~400を有する低分子量ジオール、例えばネオペンチルグリコールまたはトリメチル-1,3-ペンタンジオールを使用して、NCOプレポリマーのNCO含有量を上昇させることができる。

【0009】

上記のように、少量の三官能性ヒドロキシ化合物を使用して、NCOプレポリマーの耐溶剤性を向上させることもできる。その例は、トリメチロールプロパンまたはトリメチロールプロパンから出発し、数平均分子量250~1000を有するプロピレンオキシドポ 50

リエーテルを含む。NCOプレポリマーA1)は、それらがNCO含有量5.0~10.0質量%を有するように設計される。

【0010】

成分A2)は、ピウレット、イソシアヌレート、アロファネート、イミノオキサジアジンジオン(非対称トリマー)、ウレタンおよび/またはウレトジオン基を有する既知のペイント用ポリイソシアネートであり、これは、NCO含有量12~25質量%を有する(シクロ)脂肪族ジイソシアネートをベースとする。脂肪族および脂環式ジイソシアネートの例は、1,6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネートまたはIPDI)、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン(H₁₂MDIまたはDesmodur W(商標)/Bayer AG)、2,6-および2,5-ビスイソシアナトノルボルナン、1,4-ビスイソシアナトメチルシクロヘキサン並びに1,3-および1,4-テトラメチルキシリレンジイソシアネートを含む。1,6-ジイソシアナトヘキサン、IPDI、Desmodur W(商標)をベースとし、優勢的にイソシアヌレート基を有するポリイソシアネートが好ましい。

10

【0011】

全NCO成分A1)+A2)は、約85質量%の軟質NCOプレポリマー成分A1)および約15質量%の高官能性ラッカーポリイソシアネートA2)が消費されるように設計される。NCO基含有量に基づきこの比は、ラッカーポリイソシアネート成分A2)について有利に置き換えられる。例えば、A1)+A2)の全NCO含有量が8.5%である場合、NCOプレポリマーA1)は、約62%しか寄与せず、一方ラッカーポリイソシア

20

【0012】

-カプロラクタム(B1)および1,2,4-トリアゾール(B2)またはジソプロピルアミン(B2)のいずれかが、混成ブロック化剤として使用される。ブロック化剤B1対B2の比は、好ましくは0.3~0.5:0.7~0.5であり、B1およびB2は、NCO基1モルまたは1バル(Val)のブロック化に対応して、合計で1.0モルである。

【0013】

本発明のブロックトポリイソシアネートは、初期装填量のジイソシアネート、例えばIPDIを室温で添加し、次いでOH成分、例えばポリエステル、ポリエーテル、ジオールおよびトリオールを攪拌しながら添加し、過剰のNCO基とOH成分との反応を100~110に加熱して開始させることにより、まずNCOプレポリマー(A1)を調製し、計算NCO含有量に達するか、またはほとんど達した時に反応を停止させるようにして製造される。次の工程においてNCOプレポリマーを溶媒、例えばソルベントナフサ100または1-メトキシプロピルアセテートで希釈し、ラッカーポリイソシアネートA2)、例えばHDIトリマーを添加して、全NCO成分A1)+A2)を形成し、混成ブロック化のために、まず -カプロラクタム(B1)による部分ブロック化を、100~110で計算NCO含有量に達するまで行い、次いで残りのNCO基を、1,2,4-トリアゾールまたはジソプロピルアミンのいずれかと反応させる。

30

【0014】

1,2,4-トリアゾールとの反応は吸熱であり、約100の反応温度が必要である。反対にジソプロピルアミンとの反応は発熱であり、そうして40~80だけの温度が、反応を完了させるために必要である。NCO基のブロック化が完了した時に、本発明のブロックトポリイソシアネートは即用性であり、ヒドロキシル基含有溶媒、例えばイソブタノールまたはブチルグリコールを用いて作業粘度に希釈することもできる。

40

【0015】

本発明の混成ブロックトポリイソシアネートは、木材、金属、ガラス、セラミックおよびプラスチックから製造された基材上で被覆を製造するために使用される。それらは、好ましくはコイル被覆のためのプライマーを製造するために使用される。

良好な耐食性(塩水噴霧試験)に加えて、例えば本発明の混成ブロックトポリイソシアネートを使用して製造することができるコイル被覆プライマーは、とりわけ、柔軟性およ

50

びひとときわ優れた接着性を有し、このことは、このようにして被覆された金属板の損傷が無い深絞り性において明示される。本発明のブロックトポリイソシアネートは、好ましくは脂肪族の性質である、即ちそれらは脂肪族ポリイソシアネートだけを含むので、下塗りされたコイルは、さらなる加工前に屋外でさえ貯蔵することができ、そのプライマーは、いわゆるチョーキングにより、即ち光により破壊されない。このようにして下塗りした金属板を使用することにより、カソード浸漬被覆(CDC)を、例えば自動車組立において省略することができる。

【実施例】

【0016】

実施例1(本発明)

混成ブロックトポリイソシアネートを記載した。これは、0.625当量%のNCOプレポリマー成分A1)、0.375当量%のラッカーポリイソシアネート成分A2)、0.375当量%のブロック化剤-カプロラクタム(B1)および0.625当量%の1,2,4-トリアゾール(B2)から構成された。

【表1】

配合:

成分A1)

340.0 g (0.4 当量)	アジピン酸/1,6-ヘキサジオール、OH価66を有するネオペンチルグリコールホリエステル	20
82.5 g (0.3 当量)	ビスフェノールAから出発し、OH価204を有するネオペンチルグリコールホリエステル	
10.4 g (0.2 当量)	ネオペンチルグリコール、MW 104	
4.5 g (0.1 当量)	トリメチロールプロパン、MW 134	
222.0 g (2.0 当量)	1-イソシアト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアトメチルシクロヘキサン(イソホンジイソシアネート、IPDI)	
659.4 g (1.0 当量)	IPDIプレポリマー NCO含有量: 計算6.36%、測定6.1%	

成分A2)

118.0 g (0.6 当量)	1,6-ジイソシアトヘキサン(HDI)をベースとし、NCO含有量21.4%、23°Cでの粘度約3000mPasおよび官能価約3.5を有するイソシアネート含有ラッカーポリイソシアネート	30
392.0 g	ソルベントナフサ100	

成分B1)

67.8 g (0.6 当量)	ε-カプロラクタム	
-----------------	-----------	--

成分B2)

69.0 g (1.0 当量)	1,2,4-トリアゾール	40
1306.2 g (1.6 当量)	ブロックNCO基	

固形分:	計算70.0%
23°Cでの粘度:	約5500 mPas
ブロックNCO含有量:	計算5.1%
1当量のブロックNCO基:	計算816.0 g

【0017】

ラッカーの以下の例において該ブロックトポリイソシアネートを、以下のように分枝ラ

10

20

30

40

50

ツカーポリエステル Desmophen(商標) 690 (1-メトキシプロピルアセテート-2 中で 70 % 溶解、供給時の OH 含有量 1.4 %、1 当量の OH 基 = 1214 g、Desmophen(商標) 690、Bayer AG) と組み合わせて、一成分コイル被覆プライマーを NCO : OH 当量比 1 : 1 で得た。

結合剤組合せ

1 当量のブロック NCO 基 = 816 g ; 換算量 21.7 g

1 当量の OH / Desmophen(商標) = 1214 g ; 換算量 32.2 g

【0018】

方法：

液状(溶融)OH成分を、室温でIPDIの初期バッチに添加した。初期温度を、攪拌しながら段階に110 にした。反応混合物を、この温度で約4時間、計算NCO有量6.3%にほぼ達するまで攪拌した。次いでHDIトリマー、ソルベントナフサ100およびε-カプロラクタムを連続に添加した。この混合物を、110 で約1時間、計算NCO含有量3.3%に達するまで反応させた。1,2,4-トリアゾールを添加し、攪拌を110 でさらに3時間、NCOがもはやIR分光法で検出されなくなるまで続けた。上で示した性質を有するほとんど無色の溶液が得られた。

【0019】

実施例2(本発明)

ブロックポリイソシアネートは、0.625当量%の軟質NCO成分A1)、0.375当量%の分枝NCO成分A2)、0.5当量%のε-カプロラクタム(成分B1)および0.5当量%のジイソプロピルアミン(成分B2)からなるものであった。

【表2】

配合：

成分A1)	659.4 g (1.0 当量)	実施例1のIPDI7 ^レ ホ ^レ リマー	
成分A2)	118.0 g (0.6 当量)	実施例1のHDIトリマー	
	204.0 g	ソルベントナフサ100	
	204.0 g	1-メトキシプロピル-2-イルアセテート	
成分B1)	90.4 g (0.8 当量)	ε-カプロラクタム	
成分B1)	80.8 g (0.8 当量)	ジイソプロピルアミン	
	1356.6 g (1.6 当量)	ブロックNCO基	30

固形分：	計算70.0%
23°Cでの粘度：	約4000 mPas
ブロックNCO含有量：	計算4.9%
1当量のブロックNCO基：	計算848.0 g

【0020】

方法：

IPDIプレポリマーを、実施例1に記載したように調製した。次いでメトキシプロピルアセテート、HDIトリマーおよびε-カプロラクタムを添加した。反応混合物を、110 で約1時間、NCO含有量が3.1%に達するまで攪拌した。次いでそれを70~80 に放冷し、ジイソプロピルアミンおよびソルベントナフサ100の混合物を分けて添加した。この添加はわずかに発熱であった。温度を80 で維持し、ジイソプロピルアミン添加後約30分で、NCO含有量は無かった(IR分光法分析)。上で示した性質を有する無色透明の溶液が得られた。

【0021】

実施例3(比較)

このモノブロックポリイソシアネートは、イソシアネート成分A1)およびA2)に 50

関して実施例 1 のものと同じであるが、 γ -カプロラクタムだけをブロック化剤として使用した。

このブロックトポリイソシアネートの 70% 溶液は、856 g の NCO 当量% を有した。

【0022】

実施例 4 (比較)

このモノブロックトポリイソシアネートは、ポリイソシアネート成分 A 1) および A 2) に関して実施例 1 のものと同じである。しかしながらジイソプロピルアミンだけをブロック化剤として使用した。

このブロックトポリイソシアネートの 70% 溶液は、839 g の NCO 当量を有した。

10

【0023】

実施例 5 (比較)

もっぱら 1, 2, 4-トリアゾールのみでブロック化したポリイソシアネートの調製を、ポリイソシアネート成分 A 1) および A 2) を用いて、実施例 1 に従い試みた。

このブロックトポリイソシアネートの 70% 溶液は曇っていた。短い貯蔵時間後に結晶化が開始した。その結果、このブロックトポリイソシアネートは、コイル被覆組成物のための架橋剤として使用できなかった。

【0024】

実施例 6 (使用例)

被覆組成物の成分および特性を記載する。

20

A) スチールおよびアルミニウム、クロメートフリーのための一成分ポリウレタンコイル被覆プライマーの組成 (質量%)

【表 3】

	被覆 1	被覆 2	被覆 3 (比較)	被覆 4 (比較)
Desmophen® 690、 分枝ヒドロキシポリエステル、メキシプロピルアセテート中 70%、1当量OH=1214 g、Bayer AG	32.2	32.2	32.2	32.2
架橋剤：				
実施例 1	21.7	—	—	—
実施例 2	—	22.5	—	—
実施例 3	—	—	22.7	—
実施例 4	—	—	—	22.3
結合剤	53.9	54.7	54.9	54.5
Tronox® R-KB-2、 白色顔料、Kerr McGee、ドイツ	3.1	3.1	3.1	3.1
Shieldex® C303、 耐食顔料、Grace、USA	10.3	10.3	10.3	10.3
Micro Talc® At-1、 カップリング剤、Omega、ドイツ	3.1	3.1	3.1	3.1
Acronal® 4F、ソルベントナフサ200中50%、 流れ促進剤、BASF	1.1	1.1	1.1	1.1
ジブチルスルホラクト、ソルベントナフサ200中10%、 Air Products、USA	1.8	1.8	1.8	1.8
ソルベントナフサ200	26.7	25.9	25.7	26.1
	100.0	100.0	100.0	100.0

30

40

【0025】

上に掲げた被覆成分を、Scandex ミキサー中で分散させ、リン酸塩化スチール試験版に

50

ナイフ塗布した（乾燥膜厚約 20 μm ）。これらの金属板を、次いで Aalborg オープン内（350）（これはピーク金属温度（PMT）232 に相当する。）で38秒間焼き付けした。

【0026】

B) 上記プライマーの被覆特性

これらのプライマーをその後に変形させ、金属板と一緒に上塗りしたので、ほとんどの特定値は、T曲げ試験により示される接着性のその後の試験、160 で30'の熟成後の引裂きに対する耐性および深絞り性で評価された。

【0027】

【表4】

試験	結果			
	被覆 1	被覆 2	被覆 3 (比較)	被覆 4 (比較)
振子硬度 (ケニツ) (秒)	123	103	80	112
ガンター-60° に従う光沢、 ECCA-T2 ¹⁾ と類似	40	52	42	56
溶剤摩耗試験、メチルエチルケトン (MEK) 二重摩耗、ECCA-T11 ¹⁾ および DIN EN 12720	100	95	54	100
T曲げ試験 (亀裂) 最良評価=0	R 0.5	R 0.5	R 2.0	R 1.5
T曲げ試験 (接着性) 最良評価=0	H 0	H 0.5	H 2.5	H 1.5
T曲げ試験後の耐引裂性 (30' 160°C)	R 1.0 H 0	R 1.5 H 0	R 4 H 2	R 3 H 1
室温での深絞りカップ試験	合格	合格	不合格	不合格
深絞りカップ試験後の耐引裂性 (30' 160°C)	合格	合格	—	—

¹⁾ECCA=欧州コイル被覆協会

【0028】

比較被覆と違って、本発明によりブロック化されたポリイソシアネートから調製された被覆1および2は、室温でカップへの深絞り性を有する。これらのカップを160 で30分間熟成した後でさえ、被覆の浮きは検出されなかった。この上塗り性の厳しい試験について、本発明のプライマーだけが合格した。

【0029】

さらにプライマー1および2は、さらなる飛石衝撃試験（ドイツ自動車産業協会-VDAに従う）を受け、その中でさらなる通常の市販サーフェーサーおよびトップコートもプライマーに適用した。サーフェーサーおよびトップコートを別々に焼き付けた。被覆は、2回の焼付け操作に損傷無しで、即ち浮き無しで持ちこたえた。

【0030】

10

20

30

40

【表 5】

試験	結果		
	被覆 1	被覆 2	カソード浸漬被覆(比較)
接着性 サーフェーサー/プライマー 最良評価=0 最悪評価=5	1	1~2	1~2
貫入	1	1	1
外観	0~1	1	1~2
塩水噴霧試験 120時間後	1~2	2	2

10

【0031】

飛石衝撃比較試験において、本発明のブロックトポリイソシアネートで調製された被覆 1 および 2 は、通例のカソード浸漬被覆と同程度の評価を得た。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 02/12429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/80 C09D175/04 C09D5/03 C08G18/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 500 696 A (GRAS RAINER) 19 February 1985 (1985-02-19) claims 1,11; examples 1,3 claims 1,11; examples 1,3	1-4
Y	EP 0 600 314 A (BAYER AG) 8 June 1994 (1994-06-08) claim 1; examples 6,7	1-4
Y	DE 198 56 968 A (BAYER AG) 15 June 2000 (2000-06-15) page 3, line 30 - line 37; claim 1	1-4
A	DE 33 28 134 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 21 February 1985 (1985-02-21) claim 7; example 1.7	1-4
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 January 2003		Date of mailing of the international search report 05/02/2003
Name and mailing address of the ISA 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		Authorized officer Scheuer, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/12429

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 829 500 A (BAYER AG) 18 March 1998 (1998-03-18) page 3, line 55 -page 4, line 10 -----	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 02/12429

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4500696	A	19-02-1985	DE 3322719 A1	03-01-1985
			AT 24189 T	15-12-1986
			DE 3461644 D1	22-01-1987
			EP 0132515 A1	13-02-1985
			JP 1676634 C	26-06-1992
			JP 3044588 B	08-07-1991
			JP 60013862 A	24-01-1985
EP 0600314	A	08-06-1994	DE 4240480 A1	25-08-1994
			AT 143393 T	15-10-1996
			BR 9304906 A	26-07-1994
			CA 2110235 A1	03-06-1994
			CZ 9302620 A3	15-06-1994
			DE 59303960 D1	31-10-1996
			EP 0600314 A1	08-06-1994
			ES 2092207 T3	16-11-1996
			FI 935357 A	03-06-1994
			JP 3189997 B2	16-07-2001
			JP 6211771 A	02-08-1994
			MX 9307189 A1	31-08-1994
			PL 301254 A1	13-06-1994
			US 5350825 A	27-09-1994
			DE 19856968	A
AT 226221 T	15-11-2002			
AU 1385800 A	26-06-2000			
AU 1654000 A	26-06-2000			
BR 9915958 A	21-08-2001			
BR 9915981 A	11-09-2001			
CN 1329625 T	02-01-2002			
CN 1329624 T	02-01-2002			
DE 59903122 D1	21-11-2002			
WO 0034352 A1	15-06-2000			
WO 0034356 A1	15-06-2000			
EP 1141070 A1	10-10-2001			
EP 1159324 A1	05-12-2001			
HU 0104571 A2	28-03-2002			
JP 2002531650 T	24-09-2002			
JP 2002531651 T	24-09-2002			
PL 348718 A1	03-06-2002			
TR 200101655 T2	22-10-2001			
US 6451963 B1	17-09-2002			
DE 3328134	A	21-02-1985	DE 3328134 A1	21-02-1985
EP 0829500	A	18-03-1998	DE 19637334 A1	19-03-1998
			CA 2215649 A1	13-03-1998
			EP 0829500 A2	18-03-1998
			JP 10101638 A	21-04-1998
			US 6242530 B1	05-06-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/12429

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	C08G18/80	C09D175/04 C09D5/03 C08G18/12
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoß (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 C08G C09D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoß gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 500 696 A (GRAS RAINER) 19. Februar 1985 (1985-02-19) Ansprüche 1,11; Beispiele 1,3 Ansprüche 1,11; Beispiele 1,3	1-4
Y	EP 0 600 314 A (BAYER AG) 8. Juni 1994 (1994-06-08) Anspruch 1; Beispiele 6,7	1-4
Y	DE 198 56 968 A (BAYER AG) 15. Juni 2000 (2000-06-15) Seite 3, Zeile 30 - Zeile 37; Anspruch 1	1-4
A	DE 33 28 134 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 21. Februar 1985 (1985-02-21) Anspruch 7; Beispiel 1.7	1-4
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
28. Januar 2003		05/02/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Scheuer, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/12429

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 829 500 A (BAYER AG) 18. März 1998 (1998-03-18) Seite 3, Zeile 55 -Seite 4, Zeile 10 -----	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 02/12429

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4500696	A	19-02-1985	DE 3322719 A1 03-01-1985
			AT 24189 T 15-12-1986
			DE 3461644 D1 22-01-1987
			EP 0132515 A1 13-02-1985
			JP 1676634 C 26-06-1992
			JP 3044588 B 08-07-1991
			JP 60013862 A 24-01-1985
EP 0600314	A	08-06-1994	DE 4240480 A1 25-08-1994
			AT 143393 T 15-10-1996
			BR 9304906 A 26-07-1994
			CA 2110235 A1 03-06-1994
			CZ 9302620 A3 15-06-1994
			DE 59303960 D1 31-10-1996
			EP 0600314 A1 08-06-1994
			ES 2092207 T3 16-11-1996
			FI 935357 A 03-06-1994
			JP 3189997 B2 16-07-2001
			JP 6211771 A 02-08-1994
			MX 9307189 A1 31-08-1994
			PL 301254 A1 13-06-1994
			US 5350825 A 27-09-1994
DE 19856968	A	15-06-2000	DE 19856968 A1 15-06-2000
			AT 226221 T 15-11-2002
			AU 1385800 A 26-06-2000
			AU 1654000 A 26-06-2000
			BR 9915958 A 21-08-2001
			BR 9915981 A 11-09-2001
			CN 1329625 T 02-01-2002
			CN 1329624 T 02-01-2002
			DE 59903122 D1 21-11-2002
			WO 0034352 A1 15-06-2000
			WO 0034356 A1 15-06-2000
			EP 1141070 A1 10-10-2001
			EP 1159324 A1 05-12-2001
			HU 0104571 A2 28-03-2002
			JP 2002531650 T 24-09-2002
			JP 2002531651 T 24-09-2002
			PL 348718 A1 03-06-2002
TR 200101655 T2 22-10-2001			
US 6451963 B1 17-09-2002			
DE 3328134	A	21-02-1985	DE 3328134 A1 21-02-1985
EP 0829500	A	18-03-1998	DE 19637334 A1 19-03-1998
			CA 2215649 A1 13-03-1998
			EP 0829500 A2 18-03-1998
			JP 10101638 A 21-04-1998
			US 6242530 B1 05-06-2001

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 エーバーハルト・ケーニツヒ

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、ゲツェリンアレー 5 5 番

(72) 発明者 ベアーテ・パウムバッハ

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 9 9 プルシャイト、アム・ブレームゼンフェルト 1 1 番

(72) 発明者 クリスティアン・フュッセル

ドイツ連邦共和国デー - 4 7 9 1 8 テーニスフォルスト、ルートヴィヒ - ヤーン - シュトラーセ
4 9 番

F ターム(参考) 4J034 BA08 CA01 CB04 CB07 CC03 DA01 DB07 DC02 DC20 DC42
DC43 DC50 DF01 DG04 HC17 HC22 HC24 HC32 HC46 HC52
HC61 HC71 HD04 HD07 HD15 JA06 JA19 JA42 KB03 QB06
RA07 RA14
4J038 DG301 PB09 PC02 PC03 PC06