


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>4</sup> :</b>  C09D 3/58, 3/56	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 89/ 05333</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 15. Juni 1989 (15.06.89)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/AT88/00105 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 30. November 1988 (30.11.88)  <b>(31) Prioritätsaktenzeichen:</b> A 3130/87 <b>(32) Prioritätsdatum:</b> 30. November 1987 (30.11.87) <b>(33) Prioritätsland:</b> AT  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> ISO-VOLTA ÖSTERREICHISCHE ISOLIERSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Industriezentrum Nö-Süd, A-2355 Wiener Neudorf (AT).  <b>(72) Erfinder;und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> EICHBERGER, Walter [AT/AT]; Max-Margulesweg 14, A-2380 Perchtoldsdorf (AT). JILEK, Josef, H. [AT/AT]; Mariengasse 27, A-1170 Wien (AT).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> USE OF A SOLID PHENOL FORMALDEHYDE CONDENSATION PRODUCT AS A HARDENER IN EPOXY RESIN MIXTURES AND PROCESS FOR MAKING A POWDER PAINT FROM SAID MIXTURES		
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERWENDUNG EINES FESTEN PHENOL-FORMALDEHYDKONDENSATIONSPRODUKTES ALS HÄRTER IN EPOXYDHARZGEMISCHEN, SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES PULVERLACKES AUS SOLCHEN EPOXYDHARZGEMISCHEN		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>A phenol formaldehyde condensation product containing on average more than two aromatic hydroxyl groups per molecule, having a hydroxy equivalent in the range 100 - 110 and a Kofler melting point greater than 75°C and a glass transition point determined by differential scanning calorimetry (DSC) greater than 55°C, is used as a phenolic hardener in epoxy resin powder paints consisting mainly of a bifunctional epoxy resin with an epoxide equivalent between 500 and 2500. Paint coatings of these powder paints have the same good mechanical properties as similar known powder paints and greater chemical resistance.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b>		
<p>Ein Phenol-Formaldehydkondensationsprodukt, das im Durchschnitt mehr als zwei aromatische Hydroxylgruppen pro Molekül enthält, das ein Hydroxyäquivalentgewicht im Bereich von 100-110 besitzt und das einen Koflerschmelzpunkt von höher als 75°C sowie einen mittels DSC bestimmten Glasumwandlungspunkt von höher als 55°C aufweist, wird als phenolischer Härter in Epoxydharz-Pulverlacken verwendet, die zumindest zum größten Teil aus einem bifunktionellen Epoxydharz mit einem Epoxydäquivalentgewicht zwischen 500 und 2500 bestehen. Lackbeschichtungen aus diesen Pulverlacken haben gegenüber bekannten ähnlichen Pulverlacken bei etwa gleich guten mechanischen Eigenschaften eine höhere Chemikalienbeständigkeit.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

Verwendung eines festen Phenol-Formaldehydkondensationsproduktes als Härter in Epoxydharzgemischen, sowie Verfahren zur Herstellung eines Pulverlackes aus solchen Epoxydharzgemischen

---

5

#### Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines bei Raumtemperatur festen Phenol-Formaldehydkondensationsproduktes, das im Durchschnitt mehr als zwei aromatische Hydroxylgruppen pro Molekül enthält, als Härter in Epoxydharzgemischen. Sie betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Pulverlackes aus solchen Epoxydharzgemischen.

10

#### Stand der Technik

Die Verwendung von bei Raumtemperatur festen Phenol-Formaldehydkondensationsprodukten, die im Durchschnitt mehr als zwei aromatische Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und demzufolge zum größten Teil aus Novolaken bestehen, ist aus der AT-PS 225426 bekannt, die Preßmassen beschreibt, die zum Beispiel einen Phenolnovolakpolyglycidyläther und einen als Härter wirkenden Phenolnovolak als Harzkomponenten enthalten.

15

20

Epoxydharzgemische, die epoxydierte Novolake enthalten, sind außerdem als Basis von Epoxydharz-Pulverlacken bekannt. Solche Pulverlacke werden z.B. für Innen- und Außenbeschichtungen als Korrosionsschutz an Stahlteilen verwendet und haben eine hohe Lösungsmittel- und Chemikalienbeständigkeit. Solche Beschichtungen sind dabei im allgemeinen aber umso spröder, je höher ihre Chemikalienbeständigkeit ist.

25

Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt nun zunächst die Aufgabe zugrunde, eine vorteilhafte Verwendung des eingangs der Beschreibung genannten Phenol-Formaldehydkondensationsproduktes als Härter für Epoxydharzgemische anzugeben, insbesondere für solche, die als Basis für einen Pulverlack dienen, wobei am Endprodukt, insbesondere also beim Pulverlack, bei etwa gleichen mechanischen Eigenschaften wie bei bekannten ähnlichen Pulverlacken die Chemikalienbeständigkeit verbessert wird.

10 Diese der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird in der erfindungsgemäßen Verwendung dadurch gelöst, daß das verwendete feste Phenol-Formaldehydkondensationsprodukt einen Koflerschmelzpunkt von höher als 75°C, vorzugsweise jedoch von höher als 80°C, und einen mittels DSC bestimmten Glasumwandlungspunkt von höher als 55°C, vorzugsweise jedoch von höher als 60°C, aufweist und ein Hydroxyäquivalent im Bereich von 100-110 besitzt und daß es als Härter für ein zumindest zum größten Teil aus einem bifunktionellen Epoxydharz bestehendes Epoxydharz mit einem Epoxydäquivalentgewicht im Bereich zwischen 500 bis 2500 verwendet wird. Dabei kann der erfindungsgemäße Härter vorteilhaft im wesentlichen frei von Phenol (Monohydrobenzol) sein.

25 In einer vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verwendung ist das als Härter verwendete Phenol-Formaldehydkondensationsprodukt eines, dessen Herstellung in zwei Stufen erfolgt, wobei man in der ersten Stufe Phenol und Formaldehyd in einer wässrigen Lösung im Molverhältnis Phenol:Formaldehyd im Bereich von etwa 1:0,3 bis 1:0,7 versetzt, durch Zugabe einer flüchtigen Säure ein saures Milieu einstellt und das Ganze bis zum Abschluß der Kondensationsreaktion auf einer erhöhten Temperatur hält,

daß man danach - in einer zweiten Stufe - dem Reaktionsprodukt der ersten Stufe, das zu einem geringen Teil aus Phenol und sonst überwiegend aus Dihydroxydiphenylmethan besteht, Formaldehyd in einer Menge zusetzt, so daß das Molverhältnis aus in der ersten Stufe eingesetztes Phenol: Gesamtmenge des in beiden Stufen eingesetzten Formaldehyds in etwa im Bereich von 1:0,6 bis 1:0,95 liegt, und man die Kondensationsreaktion bei erhöhter Temperatur fortsetzt und beendet, und daß man das Kondensationsprodukt vom Wasser abtrennt und außerhalb des Reaktionskessels erstarren läßt und zerkleinert. Dabei kann vorteilhaft nach Beendigung der Kondensationsreaktion und der Entfernung des Wassers das noch verbliebene Phenol (Monohydroxybenzol) durch Wasserdampfdestillation zumindest zum größten Teil entfernt werden.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird das Phenol-Formaldehydkondensationsprodukt als Härter in einem Epoxydharz-Pulverlack verwendet.

Die Erfindung betrifft schließlich ein Verfahren zur Herstellung eines Epoxydharz-Pulverlackes mit der erfindungsgemäßen Härter-Verwendung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das als Härter verwendete feste Phenol-Formaldehydkondensationsprodukt mit dem Epoxydharz und gegebenenfalls den anderen Komponenten der Pulverharzformulierung in Form einer Schmelze extrudiert, das Extrudat abgekühlt und durch Mahlen in den Pulverlack übergeführt wird.

Die Anmelderin hat nun gefunden, daß Beschichtungen, die aus dem erfindungsgemäß hergestellten Pulverlack bestehen, bei etwa gleich hoher Zähigkeit (Sprödigkeit) eine höhere Chemikalienbeständigkeit aufweisen als die bekannten Beschichtungen aus einem Pulverlack auf Basis eines epoxydierten

Novolaks. Außerdem hat sich gezeigt, daß die Schmelzpunkte der erfindungsgemäß hergestellten Pulverlacke nicht unwesentlich höher liegen können als bei den genannten bekannten Pulverlacken mit epoxydierten Novolaken. Dies hat den Vorteil, daß bei der Lagerung und/ oder dem Transport eines solchen Pulverlackes die Gefahr eines Zusammenbackens des Lack-Pulvers weniger groß ist als bei den genannten bekannten Pulverlacken.

Außerdem ist der Pulverlack, wenn der in ihm verwendete Härter im wesentlichen frei von Phenol (Monohydroxybenzol) ist, besonders zur Herstellung von Beschichtungen geeignet, die mit Lebens- oder Genußmitteln in Berührung kommen.

#### Ein Weg zur Ausführung der Erfindung

Zur Herstellung des Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukts mischt man 10 Mol Phenol (Monohydroxybenzol), 5 Mol 37%ige wässrige Lösung Formaldehyd und 0,01 Mol konz. Salzsäure bei 20-30°C zusammen. Die Mischung wird anschließend auf Rückflußtemperatur (100-102°C) erwärmt, welche 60 Minuten lang zu halten ist. Die am Anfang klar gewordene Mischung wird nach ca. 20 Minuten trüb, wobei sich das Gemisch in eine Wasserschicht und eine Harzschicht trennt. Nach der Kondensation destilliert man das Wasser so weit ab, bis die Temperatur auf 120°C steigt. Das so entwässerte Produkt wird auf 70°C abgekühlt.

Das so hergestellte Zwischenprodukt wird mit weiteren 3 Mol einer 37%igen wässrigen Lösung Formaldehyd und 0,01 Mol konz. Salzsäure vermischt und unter Rückfluß weitere 1 1/2 Stunden kondensiert. Nach der Kondensation destilliert man das Wasser unter Vakuum ab, bis das Produkt weitgehend wasserfrei ist und die Harzschmelze eine Temperatur von 150°C

erreicht hat. Das so entwässerte Produkt wird in eine Blechwanne abgefüllt, erstarren gelassen und schließlich zerkleinert.

5 Dieses als Härter für Epoxydharze einzusetzende Produkt hat einen Koflerschmelzpunkt von 85°C und einen Glasumwandlungspunkt (gemessen mittels DSC) von 62°C und ein Hydroxyäquivalent von 105.

10 Nachstehend sei die Herstellung von zwei verschiedenen Pulverlack-Formulierungen angegeben, bei denen ein wie vorstehend beschrieben hergestelltes Phenol-Formaldehydkondensationsprodukt als Härter verwendet wird. Bei diesen Formulierungen kommen drei verschiedene handelsübliche Epoxydharze zum Einsatz, die jeweils Bisphenol A-Epichlorhydrin-Epoxydharze sind, nämlich

15	Harz- typ	Erzeuger	Epoxy- äquivalentgew.	Zusatz
	XV 302	Ciba-Geigy	610 - 680	Verlaufmittel zusatz
20	XB 2874	Ciba-Geigy	750 - 850	hoher Verlauf mittelzusatz
	DER 664U	Dow Chemical	880 - 970	kein Verlauf mittelzusatz

25 Die beiden Pulverlacke bestehen nun aus den Formulierungen I und II mit folgenden Komponenten:

	Komponenten	I Gew. Teile	II Gew. Teile
	XV 302	--	1204
	DER 664U	1048	--
	XB 2874	184	--
5	Härter	168	250
	Bariumsulfat als Pigment	300	300
	Eisenoxydrot als Pigment	287	287
10	Aerosil R 972 der Firma Degussa als Tixotropierungsmittel	10	10
	2-Methylimidazol als Beschleuniger	3	3
15	Zur Herstellung der Pulverlacke werden die Komponenten der Formulierungen in Form von Schmelzen extrudiert, die Extrudate abgekühlt und durch Mahlen in Pulverlacke übergeführt.		
20	Für Testzwecke werden die Pulverlacke nun elektrostatisch auf kaltgewalzte Stahlbleche aufgetragen und während 10 min bei 200°C ausgehärtet. Diese Probelackierungen hatten nun folgende Eigenschaften.		
		I	II
	Erichsen Biegebarkeit	6,7 mm	6,1 mm
	Schlagfestigkeit (revers) inchpounds	20 inchpounds	20
25	1 min Einwirkungen von Methyl-Äthyl-Keton Wirkung	keine Wirkung	keine

7

5 min Einwirkungen von N-Methylpyrrolidon	leicht matt	keine
Wirkung		
Tg (DSC)	112,6°C	113,0°C

5 Nachstehend sei nun eine Vergleichsformulierung angegeben, bei der u.a. eingesetzt werden

10 - ein Epoxydharz auf Basis von Bisphenol A modifiziert mit epoxydiertem Novolak, Type DER 642U der Firma Dow Chemical mit einem Epoxydäquivalentgewicht von 500 bis 570 und ein

- phenolischer Härter, Type DEH 81 der Firma Dow Chemical mit einem Hydroxyäquivalentgewicht von 250 und einem Koflerschmelzpunkt von 67°C und zwar

		Gew. Teile
15	DER 642U	818
	XB2874	142
	DEH81 (Härter)	438
	Bariumsulfat	300
	Eisenoxydrot	290
20	Aerosil R 972	10

Probelaackierungen mit einem aus dieser Formulierung hergestellten Pulverlack hatten folgende Eigenschaften:

	Erichsen Biegbarkeit	6,7 mm
	Schlagfestigkeit (revers)	20 inchpounds
25	1 min Einwirkung von Methyl-Äthyl-Keton	leicht matt
	5 min Einwirkung von N-Methylpyrrolidon	zerstört
	Tg (DSC)	104,0°C

Man sieht also, daß bei etwa gleichen mechanischen Eigenschaften der Lackierung, welche durch die Werte der Erichsen Biegebarkeit bzw. der Schlagfestigkeit (revers) gekennzeichnet ist, bei dem übliche Pulverlack gemäß der Vergleichsformulierung eine nicht unwesentlich geringere Chemikalienbeständigkeit erzielt wird, als bei den beiden Formulierungen I und II des unter der erfindungsgemäßen Härter-Verwendung hergestellten Pulverlackes. Außerdem sind bei den Formulierungen I und II die Werte des Glasumwandlungspunktes  $T_g$  (DSC) niedriger als bei der Vergleichsformulierung.

Schließlich wird noch darauf hingewiesen, daß bei dem erfindungsgemäß verwendeten Härter der Koflerschmelzpunkt beträchtlich höher liegt, als bei den in Frage kommenden bekannten phenolischen Härtern, was, da auch der Härter ein Handelsprodukt ist, den Vorteil hat, daß er bei Transport und Lagerung weniger zum Zusammenbacken neigt.

Bei einer Variante zur Härterherstellung wird nach Beendigung der Kondensationsreaktion und der Vakuumdestillation in der zweiten Verfahrensstufe die heiße Harzschmelze einer Wasserdampfdestillation unterzogen, bei der das noch in der Harzschmelze verbleibende Phenol weitgehend entfernt wird.

#### Gewerbliche Verwertbarkeit

Aus den mit der erfindungsgemäßen Härter-Verwendung hergestellten Epoxydharzgemischen können Epoxydharzpulverlacke hergestellt werden, die, bei gleich guten mechanischen Eigenschaften wie bei bekannten Pulverlacken, eine höhere Chemikalienbeständigkeit als diese haben. Diese neuen Pulverlacke werden z.B. für Innen- und Außenbeschichtungen als Korrosionsschutz an Stahlteilen, wie an Armaturen oder Rohren verwendet.

Patentansprüche

1. Verwendung eines bei Raumtemperatur festen Phenol-Formaldehydkondensationsproduktes, das im Durchschnitt mehr als zwei aromatische Hydroxylgruppen pro Molekül enthält, als Härter in Epoxydharzgemischen, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete, feste Phenol-Formaldehydkondensationsprodukt einen Koflerschmelzpunkt von höher als 75°C und einen mittels DSC bestimmten Glasumwandlungspunkt von höher als 55°C aufweist und ein Hydroxyäquivalent im Bereich von 100-110 besitzt und daß es als Härter für ein zumindest zum größten Teil aus einem bifunktionellen Epoxydharz bestehendes Epoxydharz mit einem Epoxydäquivalentgewicht im Bereich zwischen 500 bis 2500 verwendet wird.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das als Härter verwendete feste Phenol-Formaldehydkondensationsprodukt einen Koflerschmelzpunkt von höher als 80°C sowie einen mittels DSC bestimmten Glasumwandlungspunkt von höher als 60°C aufweist.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das als Härter verwendete Phenol-Formaldehydkondensationsprodukt im wesentlichen frei von Phenol (Monohydrobenzol) ist.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das als Härter verwendete Phenol-Formaldehydkondensationsprodukt eines ist, dessen Herstellung in zwei Stufen erfolgt ist, wobei man in der ersten Stufe in einer wässrigen Lösung im Molverhältnis Phenol und Formaldehyd im Bereich von 1:0,3 bis 1:0,7 versetzt, durch Zugabe einer Säure ein saures Milieu ein-

- stellt und das Ganze bis zum Abschluß der Kondensationsreaktion auf einer erhöhten Temperatur hält, daß man danach - in einer zweiten Stufe - dem Reaktionsprodukt der ersten Stufe, das zu einem geringen Teil aus Phenol und sonst überwiegend aus Dihydroxydiphenylmethan besteht, Formaldehyd in einer Menge zusetzt, so daß das Molverhältnis aus in der ersten Stufe eingesetztem Phenol zur Gesamtmenge des in beiden Stufen eingesetzten Formaldehyds im Bereich von 1: 0,6 bis 1:0,95 liegt und man die Kondensationsreaktion bei erhöhter Temperatur fortsetzt und beendet, und daß man das Kondensationsprodukt vom Wasser abtrennt und außerhalb des Reaktionskessels erstarren läßt und zerkleinert.
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach Beendigung der Kondensationsreaktion und der Entfernung des Wassers das noch verbliebene Phenol (Monohydroxybenzol) aus der Harzschmelze durch Wasserdampfdestillation zumindest zum größten Teil entfernt wird.
  6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Phenol-Formaldehydkondensationsprodukt als Härter in einem Epoxydharz-Pulverlack verwendet wird.
  7. Verfahren zum Herstellen eines Epoxydharz-Pulverlackes mit einer Härter-Verwendung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das als Härter verwendet feste Phenol-Formaldehydkondensationsprodukt mit dem Epoxydharz und gegebenenfalls den anderen Komponenten der Pulverharzformulierung in Form einer Schmelze extrudiert, das Extrudat abgekühlt und durch Mahlen in den Pulverlack übergeführt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/AT 88/00105

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all: <sup>6</sup> )			
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC			
Int.Cl <sup>4</sup> C 09 D 3/58; C 09 D 3/56			
II. FIELDS SEARCHED			
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>			
Classification System <sup>1</sup>	Classification Symbols		
Int.Cl <sup>4</sup>	C 08 G; C 08 L		
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup>			
Category <sup>*</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup> Relevant to Claim No. <sup>13</sup>		
X	Patent Abstracts of Japan, volume 11, No. 365, 1-7 (C-460)(2812), 27 November 1987 & JP, A, 62135574 (NITTO ELECTRIC IND. CO. LTD) 18 June 1987, see the whole abstract --		
X	Patent Abstracts of Japan, volume 9, No. 96, 1-7 (C-278)(1819), 25 April 1985 & JP, A, 59226067 (SUMITOMO DUREZ K.K.) 19 December 1984, see the whole abstract --		
X	DE, B, 1138542 (REICHHOLD) 25 October 1962, 1-7 see claims; column 2, lines 20-50  -----		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 2px;"> <sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup>                      "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                 </td> <td style="width: 50%; padding: 2px;">                     "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                      "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.                      "&amp;" document member of the same patent family                 </td> </tr> </table>		<sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup> "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 "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
<sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup> "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 "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		
IV. CERTIFICATION			
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report		
23 February 1989 (23.02.89)	23 March 1989 (23.03.89)		
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer:		
EUROPEAN PATENT OFFICE			

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

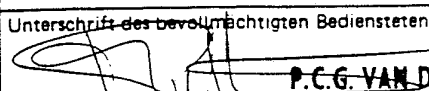
AT 8800105  
SA 25541

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 10/03/89  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-B- 1138542 -----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/AT 88/00105

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>5</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. 4 C 09 D 3/58; C 09 D 3/56		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. 4	C 08 G; C 08 L	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	Patent Abstracts of Japan, Band 11, Nr. 365, (C-460)(2812), 27. November 1987 & JP, A, 62135574 (NITTO ELECTRIC IND. CO. LTD) 18. Juni 1987, siehe die ganze Zusammenfassung --	1-7
X	Patent Abstracts of Japan, Band 9, Nr. 96, (C-278)(1819), 25. April 1985 & JP, A, 59226067 (SUMITOMO DUREZ K.K.) 19. Dezember 1984, siehe die ganze Zusammenfassung --	1-7
X	DE, B, 1138542 (REICHHOLD) 25. Oktober 1962, siehe Patentansprüche; Spalte 2, Zeilen 20-50  -----	1-7
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</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 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>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
23. Februar 1989	26.03.89	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	 <b>P.C.G. VAN DER PUTTEN</b>	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

AT 8800105

SA 25541

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 10/03/89  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-B- 1138542		Keine	
-----			

EPO FORM 10473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82