(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2022-530013
(P2022-530013A)
(43)公表日　令和4年6月27日(2022.6.27)

(51)国際特許分類			FI			テーマコード（参考）
C08G	*18/02*	*(2006.01)*	C08G	18/02	050	4J002
C08G	*18/00*	*(2006.01)*	C08G	18/00	C	4J034
C08L	*75/04*	*(2006.01)*	C08L	75/04		4J038
C08L	*75/00*	*(2006.01)*	C08L	75/00		4J040
C09J	*175/00*	*(2006.01)*	C09J	175/00		

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全38頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2021-562842(P2021-562842)
(86)(22)出願日　令和2年4月17日(2020.4.17)
(85)翻訳文提出日　令和3年12月10日(2021.12.10)
(86)国際出願番号　PCT/EP2020/060803
(87)国際公開番号　WO2020/216680
(87)国際公開日　令和2年10月29日(2020.10.29)
(31)優先権主張番号　19170799.1
(32)優先日　平成31年4月24日(2019.4.24)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　520204744
コベストロ・インテレクチュアル・プロパティ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング・アンド・コー・カーゲー
ドイツ連邦共和国、５１３７３・レーバークーゼン、カイザー―ビルヘルム―アレー、６０
(74)代理人　100114188
弁理士　小野 誠
(74)代理人　100119253
弁理士　金山 賢教
(74)代理人　100124855
弁理士　坪倉 道明
(74)代理人　100129713
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　潜在的反応性接着剤調製物

(57)【要約】
本発明は、接着剤分散ポリマーの架橋剤として、軟化温度が＞＋３０℃を有する固体ポリカルボジイミド樹脂の使用に関する。少なくとも１つの固体ポリカルボジイミド樹脂および少なくとも１つのポリマー分散液からの混合物は、貯蔵安定な潜在反応性接着剤分散液、潜在反応性接着剤層、自立型潜在反応性接着剤フィルムまたは潜在反応性接着剤粉末を製造するのに適している。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも＋３０℃のガラス転移温度および少なくとも２の平均官能価を有する少なくとも１種のポリカルボジイミドを含む、≦＋２３℃の最小フィルム形成温度および≦０℃のＤＳＣ（加熱速度２０Ｋ／分）によって測定されるガラス転移温度を有する、潜在的に反応性の分散ポリマーベースの調製物。
【請求項２】
水性分散液であることを特徴とする、請求項１に記載の準備。
【請求項３】
粉末混合物であることを特徴とする、請求項１に記載の調製物。
【請求項４】
フィルムであることを特徴とする、請求項１に記載の調製物。
【請求項５】
ポリカルボジイミドが脂肪族または脂環式に結合したカルボジイミド基を有することを特徴とする、請求項１～４のいずれかに記載の調製物。
【請求項６】
ポリカルボジイミドが、粒径ｄｖ（５０）≦７０μｍ、好ましくはｄｖ（５０）≦２０μｍ、特に好ましくはｄｖ（５０）≦３．４μｍを有する粒子を有することを特徴とする請求項１～５のいずれか一項に記載の調製物。
【請求項７】
分散ポリマーがポリウレタンポリマーまたはポリウレタン－ポリ尿素ポリマーであることを特徴とする、請求項１～６のいずれかに記載の調製物。
【請求項８】
分散ポリマーが半結晶性ポリウレタンポリマーまたはポリウレタン－ポリ尿素ポリマーであることを特徴とする、請求項１～７に記載の調製物。
【請求項９】
前記分散ポリマーが、ポリオール成分（Ａ）中にポリカーボネートセグメントを含むポリウレタンポリマーまたはポリウレタン－ポリ尿素ポリマーであることを特徴とする、請求項１～８に記載の調製物。
【請求項１０】
請求項１～４に記載の調製物でコーティングされた基材。
【請求項１１】
接着剤としての、請求項１～９に記載の調製物の使用。
【請求項１２】
接着剤分散液としての、請求項１～２に記載の調製物の使用。
【請求項１３】
貯蔵安定な潜在的反応性接着剤層の製造のための、請求項１～９に記載の調製物の使用。
【請求項１４】
貯蔵安定な自己支持性潜在的反応性接着フィルムの製造のための、請求項１～９に記載の調製物の使用。
【請求項１５】
貯蔵安定な自己支持性潜在的反応性接着剤粉末の製造のための、請求項１～９に記載の調製物の使用。
【請求項１６】
請求項１～９に記載の調製物から得られる潜在的反応性フィルムでコーティングされた基材。
【請求項１７】
請求項１７に記載の、潜在反応性フィルムの熱誘導硬化によって、潜在反応性フィルムでコーティングされた基材に結合された基材。
【発明の詳細な説明】

【技術分野】
【０００１】
本発明は、接着剤分散ポリマーのための架橋剤として＋３０℃を超える軟化温度を有する固体ポリカルボジイミド樹脂を含む潜在反応性接着剤調製物に関する。少なくとも１つの固体ポリカルボジイミド樹脂と少なくとも１つのポリマー分散体との混合物はそれ自体が既に貯蔵安定であり、貯蔵安定な潜在的に反応性の接着剤分散体、潜在的に反応性の接着剤層、自己支持性の潜在的に反応性の接着剤フィルムまたは潜在的に反応性の接着剤粉末の製造に適している。これらの混合物はまた、場合により触媒、消泡剤、湿潤剤、増粘剤、殺微生物剤／殺生物剤、染料、顔料、粘度調節剤などの接着剤技術における接着剤分散のために慣用的な添加剤の添加と共に、貯蔵安定な潜在的に反応性の接着剤として使用することもできる。したがって、好適なポリカルボジイミドは平均最小官能価が２、すなわち、分子当たり平均少なくとも２個のカルボジイミド基を有していなければならない。
【背景技術】
【０００２】
ポリカルボジイミドは公知である。ＥＰ－Ａ－２　５５２　９８２（ＷＯ２０１１／１２０９２８）は脂肪族または脂環式ジイソシアネートから親水性修飾ポリカルボジイミドを調製するための方法を開示しており、この方法では、カルボジイミド化反応中に発生する二酸化炭素ガスを反応混合物から定期的に（すなわち、時々）または連続的に除去する。この方法論の利点は炭素化イミド化に必要な触媒量の少なさである。ポリカルボジイミド樹脂は、２３℃で高粘度の塊である。このようにして得られた親水変性ポリカルボジイミド樹脂は水に分散される。
【０００３】
このようなポリカルボジイミド分散液は、とりわけ、水性接着剤、コーティング剤または塗料のための架橋剤として使用される。しかしながら、この教示の欠点は、接着剤／コーティングラッカー層における架橋反応が水性コーティングが乾燥するとすぐに始まり、次いで非常に迅速に進行することである。
【０００４】
したがって、この種の架橋剤では、基材表面、自立性潜在反応性接着剤フィルムまたは反応性接着剤粉末の貯蔵安定なプレコートは原則として不可能である。
【０００５】
しかしながら、製造産業では、接着剤の塗布と接合プロセスとの間の空間的及び時間的分離が強く求められている。例えば、（部分的に）結晶性ポリウレタン分散ポリマーが接合プロセスに使用される場合、接着ポリマーの架橋反応が、接合プロセスの前または間に必要な接着層の加熱によってのみ開始されることが有利である。当業者であれば、「分散ポリマー」とは、水性分散液中の分散相として基本的に公知の方法で使用することができるポリマーを意味することをりかいする。これらの分散ポリマーは「分散性ポリマー」とも呼ばれる。分散ポリマーにおいて、ポリマー粒子（分散相）中のポリマーは、したがって、コロイド状に安定なポリマー分散液中にある。ポリウレタン分散液の場合、通常、連続相は水である。したがって、ポリマー分散液は、少なくとも１つの分散相（ポリマー粒子）および１つの連続相（分散媒体）からなる。本発明により使用されるポリウレタン分散液の場合、分散媒体は水である。
【０００６】
ポリマー分散液を基材に塗布し、分散媒を蒸発させると、ポリマーの温度が最低フィルム形成温度（ＭＦＴ）を超えるならば、分散ポリマーはポリマーフィルムを生じる。ポリマーフィルムは、乾燥温度で不揮発性であるポリマー分散体の全ての成分を含む。
【０００７】
架橋剤として固体イソシアネートを含むか、またはそのような固体イソシアネートと混合され、基板上の分散体の分散相として適用される分散ポリマーの潜在的に反応性の調製物が知られている。
【０００８】

ＥＰ－Ａ－０　９２２　７２０は、乾燥された、貯蔵安定な、潜在的に反応性の複数の層または粉末の製造のための、少なくとも１つの固体の、表面不活性化ポリイソシアネートおよび少なくとも１つのイソシアネート反応性ポリマーを含む、少なくとも１つの本質的に水性の分散体の使用を開示している。

【０００９】

原則として、この教示によれば、全ての固体イソシアネートを使用することができる。しかしながら、（部分的に）結晶性のポリウレタン分散ポリマーが使用される場合、好ましくは２つの固体イソシアネート、ＴＤＩダイマーおよびＩＰＤＩトリマーを使用し得ることが示されている。両方のイソシアネートは溶融ポリウレタン分散ポリマーに容易に溶解し、それらと良好に相溶性であり、これは、有利には接着性ポリマーの均一で良好な架橋のために必要である。

【００１０】

しかしながら、両方の固体イソシアネートは、いくつかの点で欠点を有する：

【００１１】

ＴＤＩダイマーは溶融ポリウレタンポリマー中に溶解するとすぐに、ＴＤＩモノマー（２，４－ＴＤＩ）への逆分裂を受け始める。２，４－ＴＤＩは非常に揮発性であり、接着剤層から、例えば多孔質基材（織物）を通して、接着剤結合の上方の気体空間中に放出され得る。２，４－ＴＤＩは有害物質であり、ＧＨＳ（化学物質の分類、表示および包装の世界調和システム）によれば、急性毒性のためにＧＨＳ０６と表示されなければならず、また、さまざまな健康被害のためにＧＨＳ０８と表示されなければならない。

【００１２】

ＥＰ－Ａ－１　６００　４８５の教示によれば、２，４－ＴＤＩの放出は、触媒の追加の使用によってかなり減少させることができる。しかしながら、２，４－ＴＤＩの放出は、検出限界未満の量まで確実に減少させることができないことが見出された。その結果、固体イソシアネートとしてＴＤＩダイマーを含む潜在的に反応性の接着剤層は例えば、自動車内部のアドオン部品（ダッシュボード、ドアサイドパネル）のための結合処理には使用されない。

【００１３】

ＩＰＤＩ三量体の欠点は、その水性製剤が限られた貯蔵安定しか有さないことである。例えば、ＩＰＤＩ三量体を含む水性製剤の最大貯蔵時間は、２３℃ではわずか１～２ヶ月、３０℃では約２週間、３５℃ではわずか約１週間である。さらに、ＩＰＤＩ三量体は、ＴＤＩ二量体よりもかなり反応性が低く、したがって、ほとんど専ら追加の適切な触媒を使用することで処理される（ＥＰ－Ａ－２　０９９　８４０および国際特許出願公開２００８／０７１３０７を参照のこと）。

【００１４】

したがって、接着剤加工産業においては、潜在的に反応性の接着剤層、接着剤フィルムまたは接着剤粉末を製造することができる、貯蔵安定な水性接着剤系を提供することを可能にする新規な架橋剤が求められている。架橋剤は生理学的に無害であるべきであり、接着性ポリマーの処理中に分解すべきではなく、十分に高い反応性を有するべきである。

【００１５】

室温で固体であるポリカルボジイミドが知られている。これらの生成物は、エステル基を含有するポリマー、例えばポリエステルまたは熱可塑性ポリウレタンのための安定剤／加水分解安定剤として使用される。さらに、固体ポリカルボジイミドはまた、粉末コーティング配合物中の架橋成分として使用される。

【００１６】

カルボジイミドブロックイソシアネートプレポリマーも同様に記載されている。これらの生成物も、＋２３℃を超える軟化温度を有する固体であり得る。

【００１７】

ＥＰ－Ａ－０　８８１　２４３は、粉末コーティングのための架橋剤としての脂肪族、芳香脂肪族、および芳香族ジイソシアネートからのポリカルボジイミドの使用を開示してい

る。ポリカルボジイミドは、４０℃～２００℃の溶融温度を有する。本発明によるポリカルボジイミドの重合度は末端ＮＣＯ基を有するポリカルボジイミドについては２～５０であり、モノイソシアネートが付加的に連鎖停止に使用される場合は０～５０であり、連鎖がアルコール、アミン、カルボン酸またはカルボン酸無水物によって停止される場合は２～５０である。

【００１８】

ＵＳ　８　３９９　５７４には、熱可塑性ポリウレタンおよび１０　０００～３０　０００ｇ／ｍｏｌの分子量を有するポリカルボジイミドからなるスラッシュ成形プロセスのための粉末混合物の組成が記載されている。ポリカルボジイミドは、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ）から製造される。

【００１９】

ＥＰ－Ａ－０　７６７　１８８には、ポリウレタンベースコート用の架橋剤が記載されている。架橋剤はカルボジイミド基でブロックされたイソシアナートプレポリマーである。架橋剤は≧７０℃の溶融温度を有する。

【００２０】

ＥＰ－Ａ－０　００５　２３０には粉末コーティング用の結合剤が開示されており、ここで、架橋剤成分ｂ）、ブロックイソシアネートは６０℃～１８０℃の融点を有する。カルボジイミドも同様にブロッキング剤として使用される。ブロッキング反応は中間体として形成されたカルボジイミドセグメントと遊離ＮＣＯ基との反応によって起こり、ウレトニミンを形成する。粉体被覆を加熱すると、ウレトニミンはカルボジイミドとイソシアネートに逆分裂を起こし、放出されたイソシアネートは粉体被覆ポリマーを架橋する。

【００２１】

このことは、ＥＰ－Ａ－０　７６　１８８およびＥＰ－Ａ－０　００５　２３０の教示によれば、粉体コーティングの架橋は、カルボジイミドセグメントと粉体コーティング分子中の反応性基との反応によるものではなく、より高い温度で（逆分解を通して）遊離したＮＣＯ基によるものであることを意味する。

【００２２】

ＵＳ　９　９５７　３９４（ＷＯ　２０１８／０４８７０９）は、少なくとも＋５０℃のガラス転移温度を有するカルボキシル基を含有するポリマーと、ウレタンおよび／または尿素セグメントを含むポリカルボジイミドとからなる粉末コーティング組成物を記載している。ポリカルボジイミドは同様に、少なくとも＋５０℃のガラス転移温度を有する。このことは、粉体塗料を基材または剥離フィルムに塗布した場合には、皮膜が形成されないことを意味する。ポリマーとポリカルボジイミドの水性混合物を乾燥させ、得られた粉末を粉砕して所望の粒径に調整する。ポリカルボジイミドの製造に適しているのは、４，４’－ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、イソホロンジイソシアネート、メタ－テトラメチルキシリレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ）またはこれらのジイソシアネートの混合物である。

【００２３】

化学的に硬化する粉末コーティングは、少なくとも１つのフィルム形成剤系（バインダー）および架橋剤からなる。押出機内での予備混合粉末コーティングの処理中に、架橋は識別可能な程度まで生じてはならない。さらに、粉砕した粉体塗料は、保管中に焼結したりブロックしたりしてはいけない。このために、少なくとも＋４０℃のガラス転移温度を有する大部分非晶質のバインダー／フィルム形成剤のみが、粉末コーティングのために使用される（Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｌｌｅ　Ｐｕｌｖｅｒｂｅｓｃｈｉｃｈｔｕｎｇ［Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ　Ｐｏｗｄｅｒ　Ｃｏａｔｉｎｇ］、Ｊｕｄｉｔｈ　Ｐｉｅｔｓｃｈｍａｎｎ、ＩＳＢＮ　９７９－３－８３４８－０４６３－１）。

【発明の概要】

【００２４】

本発明の目的は水性ポリマー分散液に使用することができ、これらの調製物に長いポットライフを与え、潜在的に反応性の接着剤層、潜在的に反応性の接着剤フィルム、および潜

在的に反応性の接着剤粉末の製造を可能にする、接着性ポリマーのための新しい架橋剤を提供することであった。架橋剤は、生理学的に無害であるべきである。架橋反応は、接着性ポリマーに対する熱の作用によって開始されるべきである。

【００２５】

この目的は、本発明の主題によって達成された。

【００２６】

本発明はとりわけ、少なくとも＋３０℃、好ましくは少なくとも＋３５℃の軟化温度を有する微粒子ポリマーカルボジイミドを、これらのポリカルボジイミドと架橋することができる微粒子ポリマーとの混合物を含む調製物を提供することにあり、該混合物は粉末混合物として（乾燥）または分散物として（湿潤）であり、または粉末を混合して溶融し、次いで直ちに反応する（ポリマーの架橋の意味で）混合物として、分散物を乾燥することによって基材上に潜在的反応性フィルムとして得られるコーティングの形態として混合される。

【００２７】

したがって、本発明はまた、カルボジイミドで架橋することができ、少なくとも＋３０℃のガラス転移温度および少なくとも２の平均官能価を有する少なくとも１つのポリカルボジイミドを含む、≦＋２３℃の最小フィルム形成温度および≦０℃のＤＳＣ（加熱速度２０Ｋ／分）によって測定されるガラス転移温度を有する潜在的に反応性の分散ポリマーベースの調製物を提供する。

【００２８】

本発明による調製物において、カルボジイミド反応性分散ポリマーに使用される架橋剤は好ましくは少なくとも＋３０℃、好ましくは少なくとも＋３５℃の軟化温度を有する任意の固体ポリカルボジイミド粉末である。

【００２９】

この種のポリカルボジイミド粉末は、それ自体公知の方法に従って、固体ポリカルボジイミド樹脂を、例えばボールミル、ビーズミル、サンドミルまたはジェットミルを用いて、任意に低温で（極低温粉砕）粉砕することによって製造することができる。次いで、ポリカルボジイミド粉末の粒径／粒径分布は、篩い分け（ｓｉｅｖｉｎｇ）またはシフティングによってさらに狭めることができる。得られた粒子のサイズは例えば、ＩＳＯ　１３３２０（レーザー回折）に準拠した方法によって決定することができる。５回の個々の測定を行い、個々の測定の算術平均を報告する。使用される測定装置は例えば、Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ　３０００であり得る。

【００３０】

平均粒径ｄｖ（５０）≦７０μｍ、好ましくはｄｖ（５０）≦２０μｍ、特に好ましくはｄｖ（５０）≦３．４μｍの粒子を有するポリカルボジイミド粉末が好適である。粒子径は測定装置としてＭａｌｖｅｒｎ　Ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ３０００を用い、ＩＳＯ１３３２０（レーザー回折）に従って決定する。５回の個々の測定を行い、個々の測定の算術平均を報告する。

【００３１】

本発明による調製物を製造するために使用されるポリカルボジイミド樹脂は分子当たり少なくとも２つのカルボジイミド基を含有する任意の化合物であり、例えば、有機ポリイソシアネートのの反応を通して、場合により、二酸化炭素の脱離を伴うヒドロキシおよび／またはアミノ官能性化合物との反応を通して、カルボジイミド化触媒の存在下で得られるものである。

【００３２】

ポリカーボジイミド樹脂の製造に適したイソシアネートは脂肪族、脂環式、脂肪族、および／または芳香族結合イソシアネート基を有する任意のモノ－、ジ－、およびトリイソシアネートであり、種々の方法で、例えば、液相または気相でのホスゲン化によって、またはホスゲンを含まない経路によって、例えば、熱ウレタン切断によって、接近可能である。

【００３３】
好ましいモノイソシアネートは９９～３００の分子量範囲のものであり、例えば、ｎ－ブチルイソシアネート、ｎ－アミルイソシアネート、ｎ－ヘキシルイソシアネート、ｎ－ヘプチルイソシアネート、ｎ－オクチルイソシアネート、ウンデシルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、テトラデシルイソシアネート、セチルイソシアネート、ステアリルイソシアネート、シクロペンチルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、３－および４－メチルシクロヘキシルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、フェニルイソシアネートまたはナフチルイソシアネートである。
【００３４】
好ましいジイソシアネートは１４０～４００分子量範囲のもの、例えば、１，４－ジイソシアナトブタン、１，５－ジイソシアナトシアネート（ＰＤＩ）、１，６－ジイソシアナトヘキサン（ヘキサメチレンジイソシアネート、ＨＤＩ）、２，５－ジイソシアナト－２，２－ジメチルペンタン、２，４，４－トリメチル－１，６－ジイソシアナトヘキサン、１，３－および１，４－ジイソシアナトシクロヘキサン、１，３－および１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、１，３－ジイソシアナト－２（４）－メチルシクロヘキサン、１，３－イソシアナト－５－トリメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート、ＩＰＤＩ）、２，４’－４’－ジイソシアナト－３，４’－ジイソシアナト－３，５’－テトラメチルジシクロヘキシルメタン、４，４’－ジイソシアナト－３，３’－ジメチル－１，１’－ビシクロヘキシル、４，４’－ジイソシアナト－２，５’－テトラメチル－１，１’－ビシクロヘキシル、１，８－ジイソシアナト　１，３－ジイソシアナタマンタン、１，３－ジメチル－１－イソシアナト－４（３）－イソシアナトメチルシクロヘキサン、ビス（イソシアナトメチル）ノルボルナン、１，３－および１，４－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（キシルＤＩ）、１，３－および１，４－ビス（２－イソシアナトプロパンジイル）ベンゼン（テトラメチルキシリレンジイソシアナト）、１，３－ビス（イソシアナトメチル）－４－エチルベンゼン、１，３－ビス（イソシアナトメチル）－５－メチルベンゼン、１，３－ビス（イソシアナトメチル）－４，５－ジメチルベンゼン、１，４－ビス（イソシアナトメチル）－２，５，６－テトラメチルベンゼン、１，３－ビス（イソシアナトメチル）－４－クロロベンゼン、１，３－ビス（イソシアナトメチル）－４，５－ジクロロベンゼン、１，３－ビス（イソシアナトメチル）－２，４，６－テトラクロロベンゼン、１，４－ビス（イソシアナトメチル）－２，３，５，６－テトラクロロベンゼン　、１，４－ビス（イソシアネートメチル）－２，５，６－テトラブロモベンゼン、１，４－ビス（イソシアネートメチル）ベンゼン、１，２－、１，３－、および１，４－ジイソシアネート（フェニレンジイソシアネート）、２，４－および２，６－ジイソシアネート（トルイソシアネート）、２，３，５，６－テトラメチル－１，４－ジイソシアネート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアネート、ジイソドデシルフェニルジイソシアネート、３，３’－ジメトキシビフェニル４，４’－ジイソシアネート、２’－４，４’－ジイソシアネート、３，４’－ジイソシアネート、４，５’－ジイソシアネートジイソシアネート、ＮＤＩ、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ジエチレングリコールエーテルジイソシアネート、１，３－プロピレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、ベンゾフェノンジイソシアネート、トリイソシアネート、トリメチルベンゼントリイソシアネート、ジフェニルメタン２，４，４’－トリイソシアネート、３－メチルジフェニルメタン４，６’－トリイソシアネート　異性体のナフタレントリイソシアネートとメチルナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、２，４－ジイソシアネート－１－［（５）］－イソシアナト－２－メチルフェニル）メチル］ベンゼンまたは４－メチル－ジフェニルメタン３，５，２’，４’，６’－ペンタイソシアネートである。
【００３５】
同様に好適なさらなるジイソシアネートは例えば、Ｊｕｓｔｕｓ　Ｌｉｅｂｉｇｓ　Ａｎｎａｌｅｎ　ｄｅｒ　Ｃｈｅｍｉｅ、ｖｏｌｕｍｅ　５６２（１９４９）ｐｐ．７５－１３６にさらに見出すことができる。

【００３６】
特に好適なトリイソシアネートの例は、４－イソシアナトメチルオクタン１，８－ジイソシアネート（トリイソシアナトノナン；　ＴＩＮ）である。
【００３７】
ポリカルボジイミド樹脂はまた、少なくとも２つのこのようなモノ－、ジ－、および／またはトリイソシアネートの混合物を使用して製造され得る。
【００３８】
ポリカルボジイミド樹脂は、好ましくはモノマージイソシアネートを用いて製造される。
【００３９】
ＰＤＩ、ＨＤＩ、ＩＰＤＩ、Ｈ１２－ＭＤＩ、ＴＭＸＤＩ、ＴＤＩ、および／またはＭＤＩを使用することが特に好ましい。
【００４０】
ポリカルボジイミド樹脂の製造において、ヒドロキシおよび／またはアミノ官能性化合物は、さらなる構造成分として任意に使用される。
【００４１】
好適なヒドロキシ官能性構造成分は例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、異性体ペンタノール、ヘキサノール、ノナノール、ｎ－デカノール、ｎ－テトラデカノール、ｎ－オクタデカノール、シクロヘキサノール、異性体メチルシクロヘキサノールおよびヒドロキシメチルシクロヘキサンなどの任意の単純な脂肪族モノアルコール、２－メトキシエタノール、２－プロポキシエタノール、２－ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、３－メトキシ－１－ブタノールおよびグリセロール１，３－ジエチルエーテルなどのエーテルアルコール、ヒドロキシエチルなどのエステルアルコール、ブチルグリコレート、乳酸エチル、グリセロールジアセテート、または列挙したモノアルコールをアルキレンオキシド、特にエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと反応させることによって得ることができるようなエーテルアルコールと列挙したモノアルコールを反応させることによって得ることができるものである。
【００４２】
同様に、ポリカルボジイミド樹脂の製造に適したアルコールは、任意の少なくとも二官能性多価アルコール、特に２～１４個、好ましくは４～１０個の炭素原子を有する単純な多価アルコール、例えばエタン－１，２－ジオール、プロパン－１，２－ジオールおよび－１，３－ジオール、異性体ブタンジオール、ヘキサンジオールおよびオクタンジオール、デカン－１，１０－ジオール、ドデカン－１，１２－ジオール、シクロヘキサン－１，４－ジオール、シクロヘキサン－１，４－ジメタノール、１，４－ビス（２－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、３０個の２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールＡ）、２，２－ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン（ペルヒドロビスフェノール）、プロパン－１，２－３－トリオール、ブタン－１，４－トリオール、１，１，２，６－トリオール、１，１－トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）、ビス（２－ヒドロキシエチル）ヒドロキノン、１，２，４－および１，３，５－トリヒドロキシシクロヘキサン、１，３，５－トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、３（４），８（９）－ビス（ヒドロキシメチル）　２．１．２．５［トリシクロ－［０２，６］デカン、ジ－トリメチロールプロパン、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）プロパン－１，３－ジオール（ペンタエリスリトール）、２，２，６，６－テトラキス（ヒドロキシメチル）－４－オキサヘプタン－１，７－ジオール（ジペンタエリスリトール）、マンニトールまたはソルビトール、低分子量エーテルアルコール、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコールまたはジブチレングリコール、または低分子量エステルアルコール、例えばネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートである。
【００４３】
ポリカルボジイミド樹脂を製造するのに好適なアルコールはまた、ポリウレタン化学から

知られている通常のポリマーポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、および／またはポリアクリレートポリオールであり、これらは典型的には２００～２２　０００、好ましくは２５０～１８　０００、より好ましくは２５０～１２　０００の数平均分子量を有する。ポリカルボジイミド樹脂の製造のためのこのようなポリマーポリオールの広範な概要は例えば、ＮＡｄａｍら：「Ｐｏｌｙｕｒｅｔｈａｎｅｓ」、Ｕｌｌｍａｎｎ’ｓ　Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ　ｏｆ　１０　Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ、Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ　Ｒｅｌｅａｓｅ、第７版、第３．２－３．４章，　Ｗｉｌｅｙ－ＶＣＨ、Ｗｅｉｎｈｅｉｍ　２００５に見出すことができる。

【００４４】

ポリカルボジイミド樹脂を製造するための適切なアミノ官能性構造成分は例えば、単純脂肪族および脂環式モノアミン、例えば、メチルアミン、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、イソプロピルアミン、異性体ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、およびオクチルアミン、ｎ－ドデシルアミン、ｎ－テトラデシルアミン、ｎ－ヘキサデシルアミン、ｎ－オクタデシルアミン、シクロヘキシルアミン、異性体メチルシクロヘキシルアミン、ならびにアミノメチルシクロヘキサン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ビス（２－エチルヘキシル）アミン、Ｎ－メチル－およびＮ－エチルシクロヘキシルアミン、ならびにジシクロヘキシルアミンである。

【００４５】

好適なアミンはまた、少なくとも２つの第一級および／または第二級アミノ基、例えば、１，２－ジアミノエタン、１，３－ジアミノプロパン、１，４－ジアミノブタン、１，２－ジアミノ－２－メチルプロパン、１，３－ジアミノ－２，２－ジアミノヘキサン、１，５－ジアミノ－２，４－トリメチルヘキサン、１，６－ジアミノ－２，４，４－トリメチルヘキサン、１，７－ジアミノヘプタン、１，８－ジアミノ－２，５－ジメチルヘキサン、１，９－ジアミノノナン、２－メチル－１，８－ジアミノオクタン、１，１０－ジアミノデカンを有する任意の脂肪族および脂環式アミン、１，１１－ジアミノドデカン、１，２－ジアミノシクロペンタン、１，３，５－トリメチル－アミノメチルシクロヘキサン（イソホロンジアミン、ＩＰＤＡ）、３（４）－アミノメチル－１－メチルシクロヘキシルアミン、１，３－ジアミノ－２および／または－４－メチルシクロヘキサン、イソプロピル－２，４および／または２，６－ジアミノシクロヘキサン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，８－ｐ－ジアミノメンタン　４－アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（４，３－アミノ－ジメチルシクロヘキシル）メタン、ビス（４，３－アミノ－トリメチルシクロヘキシル）メタン、１，１－ビス（４－アミノシクロヘキシル）プロパン、１，１－ビス（４－アミノシクロヘキシル）ブタン、１，１－ビス（４－アミノ－３－メチルシクロヘキシル）エタン、２，２－ビス（４－アミノ－３－メチルシクロヘキシル）プロパン、１，１－アミノ－３，５－ジメチルシクロヘキシル）エタン、２，２－アミノ－３，５－ジメチルシクロヘキシル）プロパン、２，２－ビス（４，３－アミノ－５－ジメチルシクロヘキシル）ブタン、２，４－アミノシクロヘキシル－４－アミノ－３－メチルシクロヘキシルメタン、および２－（４－アミノ－シクロヘキシル）－２－（４－アミノ－３－メチルシクロヘキシル）メタン、ｍ－キシルイミノビスプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス（６－アミノヘキシル）アミン、Ｎ，Ｎ－ビス（３－アミノプロピル）エチレンジアミン、４－アミノメチル－１，８－オクタンジアミン、ビス（アミノプロピル）ピペラジン、アミノエチルピペラジン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘプタエチレンオクタミンである。

【００４６】

好適なアミンはアミノ官能性ポリアルキレングリコール、例えば、１，２－ビス（アミノエトキシ）エタン、１，１１－ジアミノ－３，６，９－トリオキサウンデカン、１，１３－ジアミノ－４，７，１０－トリオキサトリデカン、特に、商品名Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ（

登録商標）でＨｕｎｔｓｍａｎ　Ｃｏｒｐ．から市販されている、５０００までの、好ましくは２０００までの、より好ましくは１０００までの平均分子量を有するアミン官能化ポリアルキレングリコールである。

【００４７】

２つの第二級アミノ基を有する立体障害脂肪族ジアミンは場合によって、ポリカルボジイミド樹脂の製造のために使用されてもよく、例えば、脂肪族および／または脂環式ジアミンと、ＥＰ－Ａ－０　４０３　９２１から公知のマレイン酸またはフマル酸エステルとの反応生成物、ＥＰ－Ａ－１　７６７　５５９の教示に従って得られるイソホロンジアミンとのアクリロニトリルのビス付加体、または脂肪族および／または脂環式ジアミンおよびケトンから得られる水素化生成物シッフ塩基、例えば、ドイツ国特許出願公開第１９　７０１　８３５に記載されるようなジイソプロピルケトンを使用してもよい。

【００４８】

最後に、ポリカルボジイミド樹脂の製造のための構造成分として、アミノアルコール、例えば２－アミノエタノール、異性体アミノプロパノールおよびブタノール、３－アミノプロパン－１，２－ジオール、および１，３－ジアミノ－２－プロパノールも好適である。

【００４９】

ポリカルボジイミド樹脂は、有機イソシアネートを、任意に、ヒドロキシおよび／またはアミノ官能性化合物と、それ自体公知の方法によって、適切なカルボジイミド化触媒の存在下で、および二酸化炭素の脱離を伴って反応させることによって製造される。

【００５０】

カルボジイミド生成に適した触媒は多くの概説論文、例えば、Ｈｏｕｂｅｎ－Ｗｅｙｌ、Ｍｅｔｈｏｄｅｎ　ｄｅｒ　ｏｒｇａｎｉｓｃｈｅｎ　Ｃｈｅｍｉｅ［有機化学の方法］、ｖｏｌｕｍｅ　Ｅ４、Ｋｏｈｌｅｎｓａｅｕｒｅｄｅｒｉｖａｔｅ［炭酸誘導体］、Ｇｅｏｒｇ－Ｔｈｉｅｍｅ－Ｖｅｒｌａｇ、Ｓｔｕｔｔｇａｒｔ、１９８３、ｐｐ．８９７～９００および９１０、Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｒｅｖｉｅｗｓ、ｖｏｌｕｍｅ　６７、ｎｕｍｂｅｒ　２、１９６７、ｐｐ．１０７～１１３、Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．、１９６２、７４、８０１－８０６、およびＡｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．１９８１、９３、８５５－８６６に記載されている。さらなる適切な触媒はまた、特許文献、例えば、ＤＥ１１３０５９４、ＤＥ３５１２９１８、ＵＳ２８４０５８９、ＵＳ２８５３４７３、ＵＳ２８５３５１８またはＵＳ２９４１９６６に見出され得る。

【００５１】

特に好適な触媒は特に、ホスホリン、ホスホレン、およびホスホリジンのような複素環式、リン含有化合物、ならびにその酸化物および硫化物である。このような触媒の例には、１－メチル－２－ホスホレン－１－オキシド、１－メチル－３－ホスホレン－１－オキシド、３－メチル－１－フェニル－３－ホスホレン－１－オキシド、および３－メチル－１－フェニル－２－ホスホレン－１－オキシド、ならびにホスホラン類似体が含まれる。

【００５２】

カルボジイミドの合成は一般に、それ自体公知の方法で、例えば、二酸化炭素の脱離を伴う触媒作用によってイソシアネートから出発して、上述の先行技術に記載された方法によって実施される。モノおよび／または多官能性イソシアネートの適切な選択により、これは、好ましくはイソシアネート基を含まず、ヒドロキシアンド／またはアミノ官能性構造成分がさらに使用される場合、ウレタンおよび／または尿素基を有する、上記範囲の軟化温度を有する固体モノまたはポリカルボジイミドを提供する。好適な水性ポリマー分散液は、求核性官能基を有するものである。このような官能基はカルボキシル基、アミノ基、メルカプト基、およびヒドロキシル基であり、触媒を使用せずに通常カルボジイミドと反応するので、カルボキシル基の使用が非常に特に好ましい。分散ポリマーの最低フィルム形成温度は、≦＋２３℃である。それらは、≦０℃のＤＳＣ（加熱速度２０　Ｋ／分）によって測定されるガラス転移温度を有する。

【００５３】

好適なポリマー分散体は例えば、ＥＰ－Ａ－０　２０６　０５９に記載されているものよ

うな、オレフィン性不飽和モノマーのポリマーに基づくものである。これらは、例えば、酢酸ビニルなどの炭素数２～１８、好ましくは炭素数２～４のカルボン酸のビニルエステルに基づくホモポリマーおよびコポリマーである。これらは、任意に、総量に対して７０重量％までの、１～１８個の炭素原子、好ましくは１～４個の炭素原子を有するアルコールの他のオレフィン性不飽和モノマーおよび／またはホモポリマーまたはコポリマー、例えば、メチル、エチル、プロピル、ヒドロキシエチルまたはヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートの（メタ）アクリル酸エステルのコポリマーとともに使用される。

【００５４】

好ましいポリマー分散液は、ポリマー鎖中に側鎖および／または末端カルボキシル基を有するポリウレタン－ポリ尿素ポリマーの分散液である。ポリウレタン－ポリ尿素分散液は工業規模で入手可能であり、一般にポリウレタン分散液（ＰＵＤ）と呼ばれる。

【００５５】

ポリマーは、以下を構造成分として含有する：

（Ａ）　少なくとも１つのジオールおよび／またはポリオール成分

（Ｂ）　少なくとも１つのジ－および／またはポリイソシアネート成分

（Ｃ）　少なくとも１つの親水化基を有する少なくとも１つの成分

（Ｄ）　任意に、モノ－、ジアンド／またはトリアミノ官能性および／または
ヒドロキシアミノ官能性化合物

（Ｅ）　任意に、他のイソシアネート反応性化合物。

【００５６】

好適なジオールおよび／またはポリオール成分Ａ）は少なくとも２個のイソシアネート反応性水素原子を有し、平均分子量が好ましくは６２～１８　０００、より好ましくは６２～４０００、ｇ／ｍｏｌである化合物である。適切な構造成分の例は、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリラクトン、およびポリアミドである。好ましいポリオールＡ）は、好ましくは２～４個、特に好ましくは２～３個の水酸基、非常に特に好ましくは２個の水酸基を有する。種々のこのような化合物の混合物も可能である。

【００５７】

好適なポリエステルポリオールは、脂肪族、脂環式または芳香族のジカルボン酸、例えばコハク酸、メチルコハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、ノンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マレイン酸、リンゴ酸またはトリメリット酸などの酸無水物、またはエタンジオール、ジ－、トリ－、テトラエチレングリコール、プロパン－１，２－ジオール、トリ－などの多価アルコールとの混合物から公知の方法で製造することができるような、特に線状ポリエステルジオールまたは疎分岐ポリオールである。テトラプロピレングリコール、プロパン－１，４－ジオール、ブタン－１，３－ジオール、ブタン－２，３－ジオール、ペンタン－１，５－ジオール、ヘキサン－１，６－ジオール、２，２－ジメチルプロパン－１，３－ジオール、１，４－ジヒドロキシシクロヘキサン、オクタン－　１，８－ジオール、デカン－１，１０－ジオール、ドデカン－１，１２－ジオール又はこれらの混合物であって、場合によりトリメチロールプロパン、グリセロール又はペンタエリスリトールのような高官能性ポリオールを更に使用するものである。環状脂肪族および／または芳香族ジヒドロキシル化合物およびポリヒドロキシル化合物は、もちろん、ポリエステルポリオールを製造するための多価アルコールとしても適している。遊離ポリカルボン酸の代わりに、低級アルコールの対応するポリカルボン酸無水物または対応するポリカルボン酸エステルまたはそれらの混合物を使用して、ポリエステルを製造することもできる。

【００５８】

ポリエステルポリオールは、好ましくはブチロラクトン、ε－カプロラクトン、および／またはメチル－ε－カプロラクトンなどのラクトンまたはラクトン混合物を、ポリエステルポリオールの構造成分として上述した低分子量多価アルコールなどの適切な二官能性および／または高官能性開始剤分子に添加することによって得られる、ラクトンのホモポリ

マーまたはコポリマーであってもよい。ε－カプロラクトンの対応するポリマーが好ましい。

【００５９】

水酸基を有するポリカーボネートもまた、ポリヒドロキシル成分Ａ）として適しており、例えば、ジオール、例えばブタン－１，４－ジオールおよび／またはヘキサン－１，６－ジオールをジフェニルカーボネートのようなジアリールカーボネート、ジメチルカーボネートのようなジアルキルカーボネート、またはホスゲンと反応させることによって製造することができるものである。水酸基を有するポリカーボネートの少なくとも部分的な使用は、ポリウレタンまたはポリウレタン－尿素分散液の加水分解に対する耐性を改善することができる。

【００６０】

適切なポリエーテルポリオールの例は、スチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、およびそれらの混合付加およびグラフト生成物の重付加生成物、ならびに多価アルコールまたはそれらの混合物の縮合によって得られ、多価アルコール、アミン、およびアミノアルコールのアルコキシル化によって得られるポリエーテルポリオールである。構造成分Ａ）として好適なポリエーテルポリオールは、ポリエステルポリオールの構造成分として上述したような低分子量ジオールもしくはトリオール、またはペンタエリスリトールもしくは糖のような高官能性低分子量ポリオール、または水に言及したエポキシドを加えることによって入手可能な、プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドのホモポリマー、コポリマー、およびグラフトポリマーである。

【００６１】

また、適切な成分Ａ）はエタンジオール、トリオール、および／またはテトラオール、例えば、エタンジオール、ジ－、トリ－、テトラエチレングリコール、プロパン－１，２－ジオール、トリ－、トリ－、テトラプロピレングリコール、プロパン－１，３－ジオール、ブタン－１，４－ジオール、ブタン－２，３－ジオール、ペンタン－１，６－ジオール、２，２－ジメチルプロパン－１，４－ジヒドロキシシクロヘキサン、１，４－ジメチルシクロヘキサン、オクタン－１，８－ジオール、デカン－１，１０－ジオール、ドデカン－１，１２－ジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン－１，４－ジオール、シクロヘキサン－１，４－ジメタノール、１，４－、１，３－、１，２－ジヒドロキシベンゼン又は２，２－ヒドロキシフェニルプロパン（ビスフェノールＡ）、ＴＣＤジオール、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリトリトール又はこれらの混合物であり、任意に上記に言及しない他のジオールまたはトリオールを使用する。

【００６２】

使用されるポリオールはまた、列挙されたポリオール、特に低分子量ポリオールとエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドとの反応生成物であり得る。

【００６３】

低分子量成分Ａ）は分子量が好ましくは６２～４００ｇ／ｍｏｌであり、上記のポリエステルポリオール、ポリラクトン、ポリエーテル、および／またはポリカーボネートと組み合わせて使用することが好ましい。

【００６４】

ポリオール成分Ａ）は本発明によるポリウレタン中に、好ましくは２０重量％～９５重量％、特に好ましくは３０重量％～９０重量％、極めて特に好ましくは６５重量％～９０重量％の量で存在する。

【００６５】

成分Ｂ）として適切なのは、１分子当たり少なくとも２個の遊離イソシアネート基を有する任意の有機化合物である。好ましくはジイソシアネートＹ（ＮＣＯ）$_2$（式中、Ｙは４～１２個の炭素原子を有する二価脂肪族炭化水素基、６～１５個の炭素原子を有する二価脂環式炭化水素基、６～１５個の炭素原子を有する二価芳香族炭化水素基、または７～１

５個の炭素原子を有する二価脂肪族炭化水素基である）を使用する。好ましく使用されるこのようなジイソシアネートの例は、テトラメチレンジイソシアネート、メチルペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、１，４－ジイソシアナト－ヘキサン、１，３，５－トリメチル－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；　ＩＰＤＩ）、４，４’－ジイソシアナト－２，４’－ジイソシアナトヘキシルプロパン、１，４－ジイソシアナトルエン、４，４’－ジイソシアナトフェニルメタン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ｐ－キシリレンジイソシアネート、ｐ－イソプロピリデンジイソシアネート及びこれらの化合物からなる混合物である。

【００６６】

これらの単純なジイソシアネートに加えて、イソシアネート基を連結する基中にヘテロ原子を含有し、および／または１分子あたり２個を超えるイソシアネート基の官能性を有するポリイソシアネートも好適である。前者は例えば、単純な脂肪族、脂環式、芳香族および／または芳香族ジイソシアネートの修飾によって調製され、少なくとも２つのジイソシアネートから形成される、尿素ジオン、イソシアヌレート、ウレタン、アロファネート、ビウレット、カルボジイミド、イミノオキサジアジンジオン、および／またはオキサジアジントリオン構造を有するポリイソシアネートである。１分子当たり２個を超えるイソシアネート基を有する未修飾ポリイソシアネートの例は例えば、４－イソシアナトメチルオクタン１，８－ジイソシアネート（ノナントリイソシアネート）である。

【００６７】

好ましいジイソシアネートＢ）はヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、ドデカメチレンジイソシアネート、１，４－ジイソシアナトシクロヘキサン、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（ＩＰＤＩ）、４，４’－ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、２，４－ジイソシアナトトルエン、２，６－ジイソシアナトトルエン、４，４’－ジイソシアナトジフェニルメタン、２，２’－および２，４’－ジイソシアナトジフェニルメタン、ならびにこれらの化合物からなる混合物である。

【００６８】

特に好ましい成分Ｂ）は、２，４－ジイソシアナトトルエン、２，６－ジイソシアナトトルエン、ヘキサメチレンジイソシアネート、および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、ならびにこれらの化合物からなる混合物である。

【００６９】

成分Ｂ）は本発明によるポリウレタン中に、５重量％～６０重量％、好ましくは６重量％～４５重量％、および特に好ましくは７重量％～２５重量％の量で存在する。

【００７０】

適切な成分Ｃ）は例えば、スルホン酸塩またはカルボキシレート基を含有する成分、例えば、スルホン酸塩またはカルボキシレート基、例えば、Ｎ－（２－アミノエチル）－２－アミノエタンスルホン酸のナトリウム、リチウム、カリウム、ｔｅｒｔ－アミン塩、Ｎ－（３－アミノプロピル）－２－アミノエタンスルホン酸、Ｎ－（３－アミノプロピル）－３－アミノプロパンスルホン酸、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロパンスルホン酸、類似のカルボン酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチルアルブチル酸、１モルのジアミン、例えばエタン－１，２－ジアミンまたはイソホロンジアミンと２モルのアクリル酸またはマレイン酸とのマイケル付加の意味での反応生成物である。

【００７１】

酸は、通常、それらのスルホン酸塩またはカルボン酸塩の形態で直接使用される。しかしながら、塩形成に必要な中和剤の一部または全部を、ポリウレタンの製造中または製造後まで添加しないことも可能である。

【００７２】

塩形成のための特に適切かつ好ましいｔｅｒｔ－アミンの例は、トリエチルアミン、ジメ

チルシクロヘキシルアミン、およびエチルジイソプロピルアミンである。他のアミンも塩形成のために使用することができ、例えば、アンモニア、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、ならびに列挙されたアミンおよび他のアミンの混合物も使用することができる。プレポリマーが形成された後まで、これらのアミンを添加しないことが望ましい。

【００７３】

水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムおよび水酸化カルシウムのような他の中和剤を中和目的に使用することも可能である。

【００７４】

さらなる好適な成分Ｃ）はアルコールまたはアミン、例えば、ポリエーテルＬＢ　２５（Ｃｏｖｅｓｔｒｏ　Ｄｅｕｔｓｃｈｌａｎｄ　ＡＧ、Ｌｅｖｅｒｋｕｓｅｎ、Ｇｅｒｍａｎｙ）またはＭＰＥＧ７５０：メトキシポリエチレングリコール、分子量７５０ｇ／ｍｏｌ（例えば、Ｐｌｕｒｉｏｌ（登録商標）　７５０、ＢＡＳＦ　ＡＧ、Ｇｅｒｍａｎｙ）から出発する、エチレンオキシドポリマーまたはエチレンオキシド／プロピレンオキシドコポリマーに基づく非イオン性親水化、一官能性または二官能性ポリエーテルである。

【００７５】

好ましい成分Ｃは、Ｎ－（２－アミノエチル）－２－アミノエタンスルホネート、Ｎ－（２－アミノエチル）－２－アミノエタンカルボキシレート、ならびにジメチロールプロピオン酸およびジメチロール酪酸の塩である。

【００７６】

成分Ｃ）は、好ましくは０．１重量％～１５重量％、特に好ましくは０．５重量％～１０重量％、非常に特に好ましくは０．８重量％～５重量％、さらにより好ましくは０．９重量％～３．０重量％の含有量で本発明のポリウレタン中に存在する。

【００７７】

適切な成分Ｄ）はモノ、ジ、三官能性アミンおよび／またはモノ、ジ、三官能性ヒドロキシアミン、例えば、脂肪族および／または脂環式第一級および／または第二級モノアミン、例えば、エチルアミン、ジエチルアミン、異性体プロピルおよびブチルアミン、高級線状脂肪族モノアミンおよび脂環式モノアミン、例えば、シクロヘキシルアミンである。さらなる例はアミノアルコール、すなわち同じ分子中にアミノ基およびヒドロキシル基を含有する化合物、例えば、エタノールアミン、Ｎ－メチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、１，３－ジアミノ－２－プロパノール、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、および２－プロパノールアミンである。さらなる例は、エタン－１，２－ジアミン、ヘキサメチレン－１，６－ジアミン、１－アミノ－３，３，５－トリメチル－５－アミノメチルシクロヘキサン（イソホロンジアミン）、ピペラジン、１，４－ジアミノシクロヘキサン、ビス（４－アミノシクロヘキシル）メタン、およびジエチレントリアミンなどのジアミンおよびトリアミンである。さらに、アジピン酸ジヒドラジド、ヒドラジン、およびヒドラジン水和物が好適である。言及された複数の化合物Ｄ）の混合物を、場合により言及されていない化合物Ｄ）と一緒に使用することももちろん可能である。

【００７８】

好ましい成分Ｄ）は、エタン－１，２－ジアミン、１－アミノ－３，３，５－トリメチル－５－アミノメチル－シクロヘキサン、ジエチレントリアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミン、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、およびＮ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）エチレンジアミンである。

【００７９】

成分Ｄ）は好ましくはより高い分子量を構築するために、または分子量を制限するための単官能性化合物の形態で、および／または任意に遊離水酸基などの追加の反応性基を組み込む手段として、二官能性または三官能性連鎖延長剤として役立つ。（ポリ）アミン（Ｄ）を使用しない場合、形成されるポリマーは純粋なポリウレタン（尿素基を全く含有しない）である。

【００８０】
成分Ｄ）は本発明によるポリウレタン中に、好ましくは０重量％～１０重量％、特に好ましくは０重量％～５重量％、極めて特に好ましくは０．２重量％～３重量％の量で存在する。
【００８１】
任意に使用される成分Ｅ）は例えば、２～２２個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式または芳香族モノアルコール、例えばエタノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、イソブタノール、ベンジルアルコール、ステアリルアルコール、２－エチルエタノール、およびイソシアネート基のために慣用的に使用される遮断剤、例えばブタノンオキシム、ジメチルピラゾール、カプロラクタム、マロン酸エステル、トリアゾール、ジメチルトリアゾール、ｔｅｒｔ－ブチルベンジルアミン、シクロペンタノンカルボキシエチルエステルであってもよい。
【００８２】
成分Ｅ）は本発明によるポリウレタン中に、好ましくは０重量％～２０重量％、より好ましくは０重量％～１０重量％の量で存在し得る。
【００８３】
成分Ｅ）の追加の使用は例えば、反応性カルボキシル基に加えて他の反応性基を含有する本発明によるポリウレタン分散液をもたらすことができ、これは、例えば、異なる架橋メカニズム（二重硬化）を使用して、特定の特性、例えば、任意選択で工程間の時間隔、または特に高い架橋密度を用いて、２工程硬化プロセスを達成することを可能にする。
【００８４】
横方向および／または末端カルボキシル基は、原則として、構造成分Ａ）～Ｅ）のいずれかを介してポリマー骨格に組み込むことができる。それらは、好ましくは成分Ｃ）、Ｄ）、およびＥ）を介して組み込まれる。
【００８５】
成分Ｃ）を介する取り込みは、例えば、中和剤の非存在下でジメチロールプロピオン酸またはジメチロール酪酸を使用することによって、または準化学量論的量で添加された中和剤を用いて達成することができる。
【００８６】
成分Ｄ）としてのカルボキシル基の組み込みに適した化合物は例えば、１つのイソシアネート反応性アミノ基のみを含有し、したがって本発明によるポリウレタンの製造において、イソシアネート成分との反応を通して末端カルボキシル基を生じるものである。直鎖脂肪族、分岐脂肪族、脂肪族－芳香族、および芳香族アミノカルボン酸が好適である。例としては、アラニン、６－アミノヘキサン酸、アミノウンデカン酸、８－アミノオクタン酸、５－アミノペンタン酸、４－アミノ酪酸、アミノ安息香酸、４－アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸、２－アミノヘキサン酸、４－アミノシクロヘキサン酸、１２－アミノドデカン酸、９－アミノノナカルボン酸などの第一級または第二級アミノ基を有するアミノカルボン酸が挙げられる。
【００８７】
成分Ｄ）としてのカルボキシル基の組み込みに適したさらなる化合物は例えば、ジアミノカルボン酸であり、これは、２つのイソシアネート反応性アミノ基を有し、従って、本発明によるポリウレタンの製造において、イソシアネート成分との反応を通して側鎖カルボキシル基を生じる。例は、リジン、アルギニン、およびヒスチジンである。
【００８８】
成分Ｅ）としてのカルボキシル基の組み込みに適した化合物は例えば、１つのヒドロキシル基のみを含有するヒドロキシカルボン酸、例えば、ヒドロキシピバル酸、ヒドロキシ酢酸、および２－ヒドロキシプロパン酸である。
【００８９】
特に好ましいポリマー分散液は、ポリマー鎖中に横方向および／または末端カルボキシル基を有する半結晶性または結晶性ポリマーの分散液である。

【００９０】
ポリマーは、２０Ｋ／分の加熱速度でＤＩＮ６５４６７に従うＤＳＣ測定において溶融ピークを示す場合、半結晶性または結晶性と呼ばれる。溶融ピークは、ポリマー中の規則的な下部構造の溶融によって引き起こされる。本発明による配合物から得られるポリマーまたはポリマー層の溶融温度は、好ましくは３０℃～１１０℃、特に好ましくは３５℃～９０℃、極めて特に好ましくは４２℃～６０℃の範囲内である。本発明による配合物から得られるポリマー層の融解エンタルピーは、＞５Ｊ／ｇ、好ましくは＞１５Ｊ／ｇである。また、ゆっくりと結晶化するポリマーを検出するために、第１の加熱を評価する。
【００９１】
本発明の教示は原則として、任意の分散ポリウレタンポリマーまたはポリウレタン－尿素ポリマーで実現することができるが、本発明によれば、半結晶性または結晶性ポリマーは好ましくは成分Ａ）として、１つ以上の結晶性または半結晶性の二官能性ポリエステルポリオールを含む。結晶性または半結晶性ポリエステルポリオールの製造は、先行技術から知られている。
【００９２】
結晶性または半結晶性ポリエステルポリオールＡとしては、特に、ジカルボン酸および／またはその誘導体、例えば無水物、エステルまたは酸塩化物、および好ましくは脂肪族線状ポリオールをベースとする線状または疎分岐ポリエステルポリオールが好適である。ジカルボン酸および／またはその誘導体の混合物も好適である。適切なジカルボン酸は例えば、アジピン酸、結晶性または半結晶性の二官能性ポリエステルポリオール、コハク酸、セバシン酸またはドデカンジオン酸である。コハク酸、アジピン酸およびセバシン酸およびそれらの混合物が好ましく、コハク酸およびアジピン酸およびそれらの混合物が特に好ましく、アジピン酸が非常に特に好ましい。これらは、全カルボン酸の総量に対して、少なくとも９０モル％、好ましくは９５～１００モル％の量で使用される。
【００９３】
二官能性ポリエステルポリオールは例えば、ジカルボン酸とポリオールとの重縮合によって調製することができる。前記ポリオールは、分子量が６２～３９９ｇ／ｍｏｌであることが好ましく、炭素数２～１２であることが好ましく、分岐していない二官能性であることが好ましく、第一級ＯＨ基を有することが好ましい。
【００９４】
ポリエステルポリオールの準備に使用することができるポリオールの例は、多価アルコール、例えば、エタンジオール、ジ－、トリ－、またはテトラエチレングリコール、プロパン－１，２－ジオール、ジ－、トリ－、またはテトラプロピレングリコール、プロパン－１，３－ジオール、ブタン－１，４－ジオール、ブタン－１，３－ジオール、ブタン－２，３－ジオール、ペンタン－１，５－ジオール、ヘキサン－１，６－ジオール、２，２－ジメチルプロパン－１，３－ジオール、１，４－ジヒドロキシシクロヘキサン、１，４－ジメチルシクロヘキサン、オクタン－１，８－ジオール、デカン－１，１０－ジオール、ドデカン－１，１２－ジオールまたはこれらの混合物である。
【００９５】
ポリエステルポリオールのための好ましいポリオール成分はエタン－１，２－ジオール、ブタン－１，４－ジオールおよびヘキサン－１，６－ジオールであり、ブタン－１，４－ジオールおよびヘキサン－１，６－ジオールが特に好ましく、ブタン－１，４－ジオールが非常に特に好ましい。
【００９６】
本発明による水性ポリウレタンまたはポリウレタン－尿素分散液は、乳化剤－剪断力、アセトン、プレポリマー混合、溶融乳化、ケチミン、および固相自然分散法またはそれに由来する方法など、従来技術から知られているすべての方法を使用して製造することができる。これらの方法の要約は、Ｍｅｔｈｏｄｅｎ ｄｅｒ ｏｒｇａｎｉｓｃｈｅｎ Ｃｈｅｍｉｅ［Ｍｅｔｈｏｄｓ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ］（Ｈｏｕｂｅｎ－Ｗｅｙｌ、Ｅｒｗｅｉｔｅｒｕｎｇｓｕｎｄ Ｆｏｌｇｅｂａｅｎｄｅ ｚｕｒ ４Ａ

uflage［Expansion and Supplementary Volumes for 4th Edition］、volume E20、HBartl and JFalbe、Stuttgart、New York、Thieme 1987、pp。1671－1682）に見出すことができる。特に好ましいのはアセトン法である。アセトン法の使用および性能は最新技術であり、例えばEP－A 0 232 778から当業者に知られている。

【００９７】

粉状ポリカルボジイミドは、適切な撹拌ユニット（溶解機、プロペラ撹拌機、ディスク撹拌機、スピードミキサーなど）を用いてポリマー分散液中に直接撹拌することができる。直接撹拌は、必要に応じて、保護コロイド、乳化剤、増粘剤、充填剤、消泡剤、染料、および分散接着剤の製造に慣用の他の助剤などの添加剤を追加的に使用して達成される。

【００９８】

ポリカルボジイミド粉末の水性製剤を別々に製造することが有利であり得る。これは、粉末状ポリカルボジイミドを、保護コロイド、乳化剤、増粘剤、消泡剤、任意に他の添加剤の水性混合物中に、適切な撹拌ユニット（溶解機、プロペラ撹拌機、ディスク撹拌機、スピードミキサーなど）を用いて分散させることによって行われる。必要に応じて、水系配合物は、適当な攪拌ユニット（溶解機、プロペラ攪拌機、円板攪拌機、スピードミキサー等）の手段によって、重合体分散体中に攪拌されてもよい。

【００９９】

接着剤分散液中または乾燥接着剤層、接着フィルムまたは接着剤粉末中のポリカルボジイミド粉末の量は、分散ポリマー中の求核基（カルボキシル基、アミノ基、メルカプト基またはOH基）の濃度によって決定される。固体ポリカルボジイミド中の求核基対カルボジイミドセグメント（－N＝C＝N－）のモル比は、１：１０～１：５、好ましくは１：５～１：１、特に好ましくは１：４～１：２である。

【０１００】

本発明による調製物は、接着結合の製造のために使用される。水性分散液の塗布によって製造された接着剤層の乾燥後または乾燥中に、接着剤ポリマーを、接着されるべき基材の表面上に容易に流動する、すなわちそれらを濡らすことができるように十分に液化する点まで（加熱チャンネル中または加熱プレス中で、赤外線の手段によって）短時間加熱することによって、ポリマーを、温度＞Tm（融点を超える）に加熱する。

【０１０１】

本発明による調製物はまた、強磁性粒子を備えていてもよい。これにより、接着性ポリマーも誘導によって加熱することができる。マイクロ波による加熱も可能である。

【０１０２】

典型的な基材の例は織物、ポリマーフィルム、例えばPVCで作られた金属基材、熱可塑性プラスチック、例えばポリアミド（PA）、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン（ABS）、ポリカーボネート（PC）、またはABSとPCのブレンド、ポリエステル、ポリオレフィン基材であり、必要な表面エネルギーを達成するための適切な前処理またはプライマーの適用後、必要に応じて合板などの木材または木材繊維含有基材、中密度繊維板（MDF）、自動車内装に使用されるものなどの装飾フィルム（PVC発泡フィルム、PUフィルム、またはエンボス加工の有無にかかわらずポリオレフィンフィルム）である。

【０１０３】

本発明による水性調製物は任意の所望の様式で、例えば、スプレー、ナイフ、ブラシまたはローラー適用法によって、平坦または三次元表面に適用され得る。乾燥により、潜在的に反応性の（プレ）コーティングが得られる。

【０１０４】

（部分的に）結晶性ポリウレタン分散液が使用される場合、配合物はまた、スプレー、ナイフ、ブラシまたはローラー適用方法によって剥離紙（例えば、シリコーン紙またはポリオレフィン非粘着紙または同様のキャリア材料）に適用され得る。乾燥は任意に剥離紙を

挿入した後に、巻き上げられ、使用まで接着フィルムとして保存され得る、自己支持性の潜在的に反応性のフィルムまたは不織ウェブを提供する。

【０１０５】

顆粒または粉末形態の固体は、適切な工業プロセスによって（部分的に）結晶性ポリウレタン分散ポリマーを含む本発明による調製物から得ることができる。

【０１０６】

例えば、本発明による製剤は、噴霧乾燥によって水を除去することができる。これは潜在的に反応性の粉末を与え、これは任意に、後続の粉砕プロセスによって小さい粒子サイズに粉砕され得る。

【０１０７】

潜在的に反応性の粉末は、固体カルボジイミド粒子によるポリマー分散体の凝固によっても得ることができる。例えば、アニオン的に安定化されたポリマー分散液と固形ポリカルボジイミドとの混合物を、ローター－ステーターミキサー（例えば、Ｋｏｔｔｈｏｆｆ製）の手段によって、多価カチオン（例えば、Ｃａ２＋、Ｍｇ２＋、Ａｌ３＋）を含む塩溶液中に分散させる。ポリマー粒子の表面上のアニオン基と多価カチオンとの接触で、ポリマー粒子は直ちに凝固し、ポリカルボジイミド粒子が凝固物に含まれる。凝固物は、濾過、遠心分離などによって水をほとんど除去され、次いで、ポリカルボジイミドの反応温度または分散ポリマーの溶融温度未満の温度で乾燥される。乾燥後、凝固物は任意に、粉砕プロセス、例えばボールミル、ビーズミル、サンドミルまたはジェットミルで必要な粒径に粉砕されてもよい。

【０１０８】

潜在的に反応性の粉末を製造するための別の選択肢は、０℃未満の温度で水性調製物からポリマーおよびポリカルボジイミドの混合物を凍結させることである。次いで、沈殿したポリマー／ポリカルボジイミド混合物から、濾過、遠心分離などによって水をほとんど除去し、最後に乾燥させる。次いで、得られた粗粒粉末は適切な粉砕によって必要な粒径に粉砕することができ、粉砕プロセスは低温（すなわち、ガラス温度よりかなり低い温度）で、例えば、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、またはジェットミルで行われることが必要であり得る。

【０１０９】

潜在的に反応性のコーティング、フィルム、不織ウェブまたは粉末の乾燥は、ポリマーの軟化温度またはポリカルボジイミドの軟化温度（ＴｇまたはＴｍ）未満の温度で起こらなければならない。軟化温度および溶融温度のいずれか低い方を使用すべきである。言及した温度の１つを超えると、これは必然的にポリマーの（時期尚早な、従って望ましくない）架橋をもたらそう。主に乾燥した潜在的に反応性のコーティング、フィルムまたは粉末は、依然として０．１～５％の残留水分含量を有し得る。

【０１１０】

本発明による潜在的に反応性の接着剤分散液、潜在的に反応性の接着剤層、自己支持性の潜在的に反応性の接着剤フィルムまたは潜在的に反応性の接着剤粉末は、多種多様な基材の組み合わせを接着するために使用される：

【０１１１】

本発明による水性製剤は例えば、スプレー、ナイフまたはローラー塗布によって基材に塗布し、乾燥させることができる（必要であれば、高温で）。これにより、潜在的に反応性の接着性ポリマーを備えた基材が得られる。

【０１１２】

潜在的反応性接着剤フィルムは反応性接着剤ポリマー（例えば、カレンダー）の反応温度未満の温度で圧力を加えることによってフィルムウェブ上に積層することができる。これにより、潜在的に反応性の接着性ポリマーを備えた基材が得られる。

【０１１３】

接着剤粉末は基材、例えば、フィルムウェブ、織物、皮革などの上に散布され、接着剤粉末を加熱することによって（例えば、赤外線放射器、加熱空気、または加熱チャネルを用

いて）、基材上に焼結されてもよい。これにより、反応性接着剤粉末を備えた基材が得られる。

【０１１４】

接合プロセスは片面に塗布された接着剤ポリマー（すなわち、接着剤ポリマーは接合プロセスのために提供された基板の一方の表面のみに存在する）で、または両面に塗布された接着剤ポリマー（すなわち、接着剤ポリマーは、接合プロセスのために提供された基板の両面に存在する）で実行されてもよい。個々の場合（片面または両面適用）における最適な手順はとりわけ、熱可塑的に軟化した接着剤層による熱活性化中の基材表面の湿潤挙動に依存し、それらの日常的な活動の一部として当業者によって容易に決定することができる。

【０１１５】

接合プロセスのために、潜在的に反応性の接着剤ポリマーはａ）接着剤を含まない基材表面を容易に濡らすことができる（かつ基材表面上に容易に流動することができる）、および／またはｂ）接着剤ポリマーのポリマー鎖を、それらが互いに流動するように（接着剤が両面に塗布された場合）流動可能になるように、少なくとも十分に液化する点まで加熱されなければならない。接着性ポリマーの加熱は、架橋反応の開始を伴う。選択された接合条件（圧力、温度、および持続時間）は、基材表面の良好な濡れおよび架橋反応の適切な開始の両方を達成するのに十分でなければならない。

【０１１６】

接着性重合体の加熱は、赤外線の手段、加熱チャンネル内、マイクロ波による、熱風の吹き付けによる、または誘導磁場内で、接合工程の直前に行うことができる。次いで、接合プロセスは例えば、加熱された接着剤層を有する基板を第２の基板上に深絞り加工することによって達成される。

【０１１７】

別の選択肢は、プレスラミネーションである。このプロセスでは、接合される基板が加熱されたプレス内に置かれ、圧力および温度の作用下でプレスされる。あるいは、潜在的に反応性の接着フィルムがプレスラミネーションの間に、結合される基材の間に別々に挿入されてもよい。

【０１１８】

方法／定義：

【０１１９】

粒径：

粒度の測定は、ＩＳＯ　１３３２０（レーザー回折）に従って行う。５回の個々の測定を行い、個々の測定の算術平均を報告する。器具：　Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ　３０００。

【０１２０】

カルボジイミド濃度の測定：

カルボジイミド濃度、すなわちポリカルボジイミド樹脂中の－Ｎ＝Ｃ＝Ｎセグメントの濃度は、ＡＴＲ赤外分光法（Ｐｅｒｋｉｎ　Ｅｌｍｅｒ　Ｓｐｅｃｔｒｕｍ　２）によって決定される。

【０１２１】

まず、ジシクロヘキシルカルボジイミド（ＤＣＣ）のエタノール溶液を調製した（濃度：０．１ｍｍｏｌ／ｇ、０．２ｍｍｏｌ／ｇ、０．５ｍｍｏｌ／ｇ、１．０ｍｍｏｌ／ｇ、１．５ｍｍｏｌ／ｇ、および２ｍｍｏｌ／ｇ）。これらの溶液のＩＲスペクトルを記録した。約２１１８　ｃｍ$^{-1}$におけるカルボディイミドバンドのピーク面積（P_A）を決定した。キャリブレーションラインを作成するために、データー（ＤＣＣ溶液の濃度ｃおよび測定されたP_A値）を使用した：

$P_A = m \cdot c$［ｍｅｑ　ＤＣＣ／ｇ］（式中、ｍは校正線の勾配である）。

【０１２２】

ポリカルボジイミド粉末のカルボジイミド濃度の決定のために、キシレン中の粉末の２５

重量％溶液を調製した。約２１１８　ｃｍ－１での液のカルボディイムバンドのピーク面積（P_A）を決定した。濃度［ｍｅｑ　ＤＣＣ／ｇ］はP_A　ｘ　４／ｍで与えられる。

【０１２３】

水性調製物（懸濁液）中のカルボジイミド濃度の測定のために、水性調製物をＲＴで乾燥した。乾燥残渣中のポリカルボジイミド樹脂の割合は、不揮発性成分（＝　ａ［％］）から算出した。次いで、乾燥残渣１０ｇをキシレン２０ｇに溶解した。次に、約２１１８　ｃｍ－１におけるキシレン溶液のピーク面積を、赤外分光法によって測定した。水溶液調製物中のポリカルボジイミドレジンのカルボジイミド濃度［ｍｅｑ　ＤＣＣ／ｇ］は、P_A　×３×１００／（ａ×ｍ）で与えられた。

【０１２４】

カルボジイミド濃度の変化は、ベースライン値のパーセンテージとして報告される。測定条件に基づいて、カルボジイミド濃度の変化について報告された値は、±５パーセントポイントまで正確であると仮定される。

【０１２５】

ガラス転移温度（Ｔｇ）：

ガラス転移は、脆性状態から粘弾性状態への化合物の転移が生じる温度範囲を特徴付ける。ガラス転移温度は、ＤＳＣ（示差走査熱量測定）によって測定される。ガラス転移温度（Ｔｇ）は、ガラス転移の開始と終了との間の比熱容量の差の半分の高さにおける温度である（グラフ評価、接線交差）。測定中の加熱速度は２０　Ｋ／ｍｉｎである。

【０１２６】

融点（Ｔｍ）：

融解温度は、ＤＳＣ（示差走査熱量測定）によって決定される。溶融温度（Ｔｍ）は、ＤＳＣ図における溶融ピークがその最大高さに達する温度である。測定中の加熱速度は２０Ｋ／ｍｉｎである。

【０１２７】

軟化温度：

軟化温度は、化合物のガラス転移温度または融点と同義である。

【０１２８】

成膜最低温度（ＭＦＴ）：

ＭＦＴは、接着剤配合物または塗料配合物が凝集性フィルムを形成することができる最低温度である。ＭＦＴは、水性分散液の場合、ＤＩＮ　ＩＳＯ　２１１５に従って測定される。

【０１２９】

（部分的に）結晶性ポリマー：

結晶領域および非晶質領域（ドメイン）の両方を含むポリマーは、半結晶性として記載される。この用語は、本質的にポリマーの物理学において役割を果たす。ポリマーの結晶化度を決定するための１つの方法はＤＳＣである。ＤＳＣを使用して、融解温度（融解ピークの最大温度）および融解熱（融解ピークの面積）を決定することができる。

【０１３０】

接着剤の製造：

５ｃｍ×２ｃｍのキャンバスストリップの一端を１ｃｍ×２ｃｍの接着剤ディスパージョンでコーティングする（刷毛塗布、約１００ｇ／m^2湿潤）。接着剤層は１時間後に乾燥する。接着剤でコーティングされた表面は接合された試験片が重ね剪断試験で試験され得るように、互いの上に置かれる。次に、試験片を加熱膜プレスに入れ、４バールで１分間または５分間、熱の作用下でプレスする。膜プレス温度は１分または５分後に、接合部の温度が７０℃、８０℃、９０℃、１００℃、１１０℃、および１２０℃の値に達するように設定される。

【０１３１】

潜在的に反応性の層またはフィルムの位置安定性を評価するために、接着剤分散液でコーティングされたキャンバスストリップを、プレス前に標準的な気候条件（２３℃、相対湿

度５０％）で１ヶ月および２ヶ月間保存した。

【０１３２】

接着剤結合の軟化温度の測定：

試験片の製造の１週間後、軟化温度を重ね剪断試験で測定する。サンプルを加熱キャビネットに懸濁し、４ｋｇの重りを装填し、４０℃で３０分間熱的に平衡化する。次いで、加熱キャビネットを０．５Ｋ／分の線形加熱速度で加熱する。接着剤結合の失敗（軟化温度）は、接着剤結合が分離したときに自動的に記録される。この方法の終了温度は１５０℃である。

【０１３３】

発振測定（温度スイープ）

高分子試料を振動レオメータ（レオメトリックスＡＲＥＳ）の測定部（直径７．９ｍｍ、板間距離０．６５ｍｍの板‐板形状）に入れ、これを２５°Ｃで熱平衡させ、片側に振動数１Ｈｚ、変形量０．０２の正弦波せん断応力［τ］を負荷する。測定中、測長ユニットの温度は、加熱速度５Ｋ／ｍｉｎで２５℃から１５０℃に加熱される。測定されたトルク、応力と歪みの間の位相シフト、および測定形状（１）は貯蔵弾性率［Ｇ’］（弾性成分）および損失弾性率［Ｇ］（粘性成分）の値を計算するために使用される。２つの弾性率［Ｇ’］および［Ｇ’］がポリマーの流れ挙動の定性的評価を可能にし、したがって、接着結合の耐久性についての結論を引き出すことを可能にする。

【０１３４】

（１）　Ｍ．　Ｌａｕｎ、ＤＡｕｈｌ、ＲＢｒｕｍｍｅｒ、ＤＪＤｉｊｋｓｔｒａ、ＣＧａｂｒｉｅｌ、ＭＡＭａｎｇｎｕｓ、ＭＲｕｅｌｌｍａｎｎ、ＷＺｏｅｔｅｌｉｅｆ、Ｕ．ＡＨａｎｄｇｅ、“回転レオメータの性能チェックおよび精度検証のためのガイドライン：定常および振動せん断における粘度測定”。Ｃｈｅｍ。２０１４　８６（１２）　１９４５－１９６８

【０１３５】

Ｇ’’とＧ’との間の以下の関係は、原則として、低周波数および高温における接着性ポリマーに適用される：

接着性ポリマーは流動性である (濡れ)	ゲル点	架橋接着性ポリマー (抵抗)
Ｇ"　＞　Ｇ'	Ｇ"　＝　Ｇ'	Ｇ"　＜　Ｇ'

【０１３６】

実施例

本発明は以下の実施例によってさらに説明されるが、これらに限定されるものではない。

【０１３７】

出発物質：

・脂環式ポリイソシアネートＨ１２ＭＤＩ：　４，４’－ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、ＣＡＳ番号７９１０３－６２－１（Ｄｅｓｍｏｄｕｒ（登録商標）Ｗ、Ｃｏｖｅｓｔｒｏ　Ｄｅｕｔｓｃｈｌａｎｄ　ＡＧ、Ｌｅｖｅｒｋｕｓｅｎ、Ｇｅｒｍａｎｙ）

・カルボジイミド化触媒：　３－メチル－１－フェニル－２－ホスホレン－１－オキシド；　ＣＡＳ番号７０７－６１－９（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｃｈｅｍｉｅ　ＧｍｂＨ、Ｍｕｎｉｃｈ、Ｇｅｒｍａｎｙ）

・Ｓｔａｂａｘｏｌ（登録商標）Ｐ：粉末形態の芳香族ポリカルボジイミド。Ｓｔａｂａｘｏｌ（登録商標）Ｐは、熱可塑性ポリウレタン（ＴＰＵ）、ポリエステル（ＰＥＴ）、ポリアミド（ＰＡ）等の加水分解安定剤として使用される。Ｓｔａｂａｘｏｌ（登録商標）Ｐは、６０℃～９０℃の融点を有する。カルボジイミド含量は少なくとも１２．５％で

ある。（Ｌａｎｘｅｓｓ　ＡＧ、Ｋｏｌｎ、Ｇｅｒｍａｎｙより）
・Ｓｔａｂａｘｏｌ（登録商標）Ｐ１００：粉末形態のポリカルボジイミド。Ｓｔａｂａｘｏｌ（登録商標）　Ｐは、とりわけポリエステル（ＰＥＴ）、ポリアミド（ＰＡ）等のための加水分解安定剤として使用される。Ｓｔａｂａｘｏｌ（登録商標）Ｐ　１００は、１００℃～１２０℃の融点を有する。カルボジイミド含量は少なくとも１３％である。（Ｌａｎｘｅｓｓ　ＡＧ、Ｋｏｌｎ、Ｇｅｒｍａｎｙより）
・ＢｏｒｃｈｉＧｅｌ（登録商標）Ａ　ＬＡ：ポリアクリレート系水系塗料系用増粘剤。（Ｂｏｒｃｈｅｒｓ　ＧｍｂＨ、Ｂｅｒｇｈａｕｓｅｎｅｒ　Ｓｔｒ。１００、４０７６４　Ｌａｎｇｅｎｆｅｌｄ、Ｇｅｒｍａｎｙ）
・ＢｏｒｃｈｉＧｅｌ（登録商標）　Ｌ７５Ｎ：ポリウレタン系液状増粘剤（Ｂｏｒｃｈｅｒｓ　ＧｍｂＨ、Ｂｅｒｇｈａｕｓｅｎｅｒ　Ｓｔｒ。１００、４０７６４　Ｌａｎｇｅｎｆｅｌｄ、Ｇｅｒｍａｎｙ）
・Ｌｕｃｒａｍｕｌ（登録商標）１８２０液：非イオン性分散剤塩基：脂肪アルコール（Ｃ１６－Ｃ１８）エトキシル化（ＬＥＶＡＣＯ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　ＧｍｂＨ、Ｃｈｅｍｐａｒｋ　Ｌｅｖｅｒｋｕｓｅｎ，５１３６８　Ｌｅｖｅｒｋｕｓｅｎ、Ｇｅｒｍａｎｙ）
・Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ（登録商標）　１９１：水性塗料系および接着剤のためのＶＯＣおよび溶媒を含まない湿潤／分散添加剤。バインダーを含まない及びバインダーを含む顔料濃縮物に適している。エマルジョン系のために特に最適化されている。（ＢＹＫ－Ｃｈｅｍｉｅ　ＧｍｂＨ　４６４８３　Ｗｅｓｅｌ）
・ＢＹＫ（登録商標）　０２４：水性分散塗料、印刷インキおよびオーバー印刷ワニスならびに分散接着剤のための、ＶＯＣを含まないシリコーン含有消泡剤。（ＢＹＫ－Ｃｈｅｍｉｅ　ＧｍｂＨ　４６４８３　Ｗｅｓｅｌ）
・ＰＵＤ　１：　Ｄｉｓｐｅｒｃｏｌｌ（登録商標）Ｕ　２８２４　ＸＰ：Ｃｏｖｅｓｔｒｏ　Ｄｅｕｔｓｃｈｌａｎｄ　ＡＧ、５１３６５　Ｌｅｖｅｒｋｕｓｅｎからのポリエステルジオールベースポリウレタンディスパージョン；固形分約４０質量％。このポリマーは、約１８ｍｍｏｌのＣＯＯＨ基／１００ｇを含有する。ポリマーは、約－４０℃のガラス転移温度を有する。ポリウレタンポリマー鎖中の結晶性セグメントの融点は＋４７℃である。
・ＰＵＤ　２：　Ｄｉｓｐｅｒｃｏｌｌ（登録商標）Ｕ　ＸＰ　２６４３：Ｃｏｖｅｓｔｒｏ　Ｄｅｕｔｓｃｈｌａｎｄ　ＡＧ，５１３６５　Ｌｅｖｅｒｋｕｓｅｎからのポリプロピレングリコールベースのポリウレタンディスパージョン；固形分約４０質量％。このポリマーは、約１８ｍｍｏｌのＣＯＯＨ基／１００ｇを含有する。ポリマーは、約－５０℃のガラス転移温度を有する。

【０１３８】

製剤：

実施例１：固体ポリカルボジイミドの調製

１Ｌのフラットフランジジョイントビーカーに５２４ｇのＤｅｓｍｏｄｕｒ（登録商標）Ｗを充填し、これを１２９ｇのジブチルアミンと２時間にわたって反応させる。次に３．２５ｇの３－メチル－１－フェニル－２－ホスホレンオキシドを添加し、反応混合物を１８０℃に加熱することによってカルボジイミド化反応を開始する。反応混合物をこの温度で６０時間保持する。次に、ポリカルボジイミド樹脂を金属シート上に注ぎ、それを固化させる。

【０１３９】

ポリカルボジイミド樹脂は、＋３５℃のガラス転移温度を有する。
固体ポリカルボジイミド（実施例１）を、ナイフミルまたはジェットミル（Ｈｏｓｏｗａｋａ‐Ａｌｐｉｎｅモデル１００　ＡＦＧ）で粉砕することにより、適切な粒径ｄｖ５０＜１００μｍに粉砕した。

【０１４０】

例	ｄｖ１０	ｄｖ５０	ｄｖ９０	カルボジイミド含量［ｍｅｑ ＤＣＣ／ｇ］
１ａ	１５．０	６５．８	１８６	３．０
１ｂ	６．３	２０．８	５０．９	３．０
１ｃ	１．１	３．４	７．７	３．３

ｄｖ ｖａｌｕｅｓ ｉｎ μｍ

【０１４１】

２ａおよび２ｂは、非発明の比較例である。これらのポリカルボジイミド粉末は、ポリエステルセグメント（ポリエステル、ＴＰＵなど）を含むポリマーの加水分解安定剤として使用される。

【０１４２】

例		ｄｖ１０	ｄｖ５０	ｄｖ９０	カルボジイミド含量＊［ｍｅｑ ＤＣＣ／ｇ］
２ａ	Ｓｔａｂｏｘｏｌ Ｐ １００	２１．３	８６．９	２１９	３．２
２ｂ	スタバキソール Ｐ	１５．５	１０５	３５７	３．３

ｄｖ値はμｍ

【０１４３】

＊ より良好な比較可能性のために、カルボジイミド含量［ｍｅｑ ＤＣＣ／ｇ］をデータシート中の情報から計算した。

$$meq\frac{DCC}{g} = \frac{CDI\ [\%]}{\frac{40g}{mol}} \quad \frac{1000mmol/mol}{100}$$

【０１４４】

ポリカルボジイミド粉末を含む水性製剤の調製：

実施例３ａおよび３ｂ：１００ｇのポリカルボジイミド粉末１ａまたは１ｂ、１３５ｇの水、１０ｇのＬｕｃｒａｍｕｌ（登録商標）１８２０液、および２．６ｇのＢｏｒｃｈｉＧｅｌ（登録商標）ＡＬＡをビーカに添加し、３０００回転／分で溶解盤で５分間混合する。ポリマー分散液中に直接的に撹拌することができる擬塑性ペーストが形成される。

【０１４５】

実施例４：１００ｇのポリカルボジイミド１ｃ、１４２ｇの水、２０ｇのＤｉｓｐｅｒｂｙｋ（登録商標）１９１、１．４ｇのＢＹＫ（登録商標）０２４、４ｇのＢｏｒｃｈｉＧｅｌ（登録商標）Ｌ ７５Ｎをビーカーに加え、３０００ｒｐｍで溶解盤で５分間混合す

る。ポリマー分散液中に直接的に撹拌することができる擬塑性ペーストが形成される。

【０１４６】

実施例５および６：１００ｇのポリカルボジイミド例２ａまたは２ｂ、１３６ｇの水、２０ｇのＤｉｓｐｅｒｂｙｋ（登録商標）１９１、１．４ｇのＢＹＫ（登録商標）０２４、および４ｇのＢｏｒｃｈｉＧｅｌ（登録商標）Ｌ　７５Ｎをビーカーに加えて、３０００ｒｐｍで５分間溶解盤で混合する。ポリマー分散液中に直接的に撹拌することができる擬塑性ペーストが形成される。

【０１４７】

ポリカルボジイミド粉末	ポリカルボジイミド粉末の水性製剤
１ａ	実施例３ａ
１ｂ	実施例３ｂ
１ｃ	実施例４
２ａ	実施例５
２ｂ	実施例６

反応性ポリマー分散液：

	ポリマー分散液		ポリカルボジイミドの水性製剤			モル比：meq DCC：－COOH
例	PUD1	PUD2	3a	3b	4	
7＊	100	－	－	－	－	－
8	100	－	7．4	－	－	1．4：1
9	100	－	15．1	－	－	2．5：1
10	100	－	－	14．8	－	2．5：1
11	100	－	－	29．6	－	5．0：1
12	100	－	－	－	10．8	2：1
13	100	－	－	－	21．6	4：1
14＊	－	100	－	－	－	－
16	－	100	7．4	－	－	1．4：1
17	－	100	15．1	－	－	2．5：1
18	－	100	－	14．8	－	2．5：1
19	－	100	－	29．6	－	5．0：1
20	－	100	－	－	10．8	2：1
21	－	100	－	－	21．6	4：1

すべての量をｇで示す。

【０１４８】

加水分解安定剤として使用するための固体ポリカルボジイミドを用いた比較例

	ポリマー分散液	水性製剤 カルボジイミド		モル比： ｍｅｑ　ＤＣＣ： －ＣＯＯＨ
例	ＰＵＤ　１	５	６	
２２ ＊	１００	２２．９		４：１
２３ ＊	１００		２２．９	４：１

すべての量をｇで示す。

＊を付した例は比較例である

【０１４９】

結果：

振動測定：

振動測定は、乾燥した接着フィルムについて実施される。この目的のために、実施例７＊、１０、１１、１４＊、１８、および１９の分散液を、接着性ポリマーが乾燥後に約１ｍｍの層厚を有するように、テフロン皿に注いだ。２３℃、５０％相対湿度で１週間保存後、フィルム試料を振動レオメータ（ＡＲＥＳ、ＴＡ－Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ）で調べた。

【０１５０】

接着剤の軟化温度：

	温度で熱活性化１分					
例	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C	120°C
7＊	３３	３３	３３	３３	３３	３３
8	３３	３７	３２	３３	２９	３７
9	４０	３７	３９	３６	３５	４０
１０	３７	３４	４２	３７	４３	４６
１１	４３	４１	４０	４５	５２	６５
１２	５３	５３	５３	５６	５５	５５
１３	５４	５２	５３	５９	５８	５７
１４＊	２６	２６	２６	２６	２６	２６
１６	２６	２４	３８	３２	２９	３２
１７	２９	２８	４２	３８	３７	４８
１８	５０	５６	６７	７６	８６	１１５
１９	７１	８２	８４	１１３	１０７	９６
２０	５０	６４	７２	１０１	１０３	１１８
２１	５９	４８	１０５	１１６	１２１	１２４

すべての数値［° C］

【０１５１】

	５分熱活性化を行った温度					
例	７０°C	８０°C	９０°C	１００°C	１１０°C	１２０°C
７＊	３３	３３	３３	３３	３３	３３
８	３９	３７	３６	３９	４５	４８
９	４０	４０	４２	４５	４５	５１
１０	４２	４５	５１	５６	１０４	１０５
１１	４４	４９	６０	６９	１３８	１３８
１２	５３	５５	５５	５９	６４	６３
１３	５５	６６	８９	１０２	１２７	１１９
１４＊	２６	２６	２６	２６	２６	２６
１６	３９	４５	５７	５７	７１	９５
１７	４３	４２	５８	６９	８５	１０５
１８	５８	６７	１０３	１４１	１４０	１３８
１９	１１１	９９	９７	１２８	１１９	１１７
２０	７０	８６	８６	９６	９２	１０６
２１	１２８	１３９	１３０	１３７	１３５	１４２

すべての数値［° C］

【０１５２】

ポリウレタン分散液ＰＵＤ１およびＰＵＤ２から製造された接着剤層中の固体ポリカルボジイミド（実施例２ａおよび２ｂならびに３）の架橋効果は明らかである。接着結合の軟化温度は、温度が上昇することにつれて、および熱への曝露の持続時間が増加することにつれて増加する。軟化温度の増加は、ポリマー架橋、したがって高温での接着ポリマーの流動性の減少に直接起因する。

【０１５３】

接着剤被覆基材の２３℃／５０％相対湿度での１ヶ月間の貯蔵：

	５分熱活性化を行った温度					
例	７０°C	８０°C	９０°C	１００°C	１１０°C	１２０°C
１２	５３	５３	５８	６１	７１	８１
１３	５４	５７	６６	８０	１０２	１２８
２０	５８	６５	７５	８１	８６	８７
２１	１３４	１３６	１４０	１４２	１４３	１４１

すべての数値［° C］

【０１５４】

接着剤被覆基材の２３℃／５０％相対湿度での２ヶ月間の貯蔵：

	５分熱活性化を行った温度					
例	７０°C	８０°C	９０°C	１００°C	１１０°C	１２０°C
１２	５３	５４	５７	６２	６７	８６
１３	５４	５９	６８	７９	９９	１３１
２０	３８	５６	７６	７７	８０	８５
２１	８７	１２８	１３７	１２８	１３５	１３１

すべての数値［° C］

【０１５５】

基材上の反応性接着剤層の安定性も同様に透明である。被覆された基板を２ヶ月間貯蔵した後でも、軟化温度がポリカルボジイミド架橋剤を含まない接着ポリマーの軟化温度を上回る接着結合を製造することができる（比較例７＊および１４＊）。

【０１５６】

水性製剤中のポリカルボジイミド粉末の安定性：

実施例３の水性ポリカルボジイミドサブスパーション（ｓｕｂｓｐｅｒｓｉｏｎ）を２３℃で貯蔵した。乾燥したポリカルボジイミド樹脂をキシレンに溶解した後、１ヶ月または２ヶ月間貯蔵した新鮮なポリカルボジイミド懸濁液およびポリカルボジイミド懸濁液のカルボジイミド濃度を測定した。

【０１５７】

水性ポリカルボジイミド懸濁液の経過期間	実施例３
新鮮	３．２
１週	３．３
１か月	３．１
２か月	３．０

【０１５８】

全てのデータは、ｍｅｑ　ＤＣＣ／ｇポリカルボジイミド粉末で示す。

固体ポリカルボジイミドの水性製剤（実施例３）は、少なくとも２ヶ月間十分に安定である。

【図面の簡単な説明】

【０１５９】

【図１】図１は、固体ポリカルボジイミド（実施例３ｂ）によるＰＵＤ　１からの分散ポリマーのポリマー鎖の架橋が透明であることを示す図である。ｉ．実施例７からのポリマー（架橋剤なし）は、全温度範囲ｉｉにわたってＧ’＜Ｇ’’である。ｉｉ．実施例１０からのポリマー：Ｇ’は９４℃から増加し；１２０℃でＧ’＝Ｇ’’。ｉｉｉ．実施例１１からのポリマー：Ｇ’は８６℃から増加し；１０５℃でＧ’＝Ｇ’’。

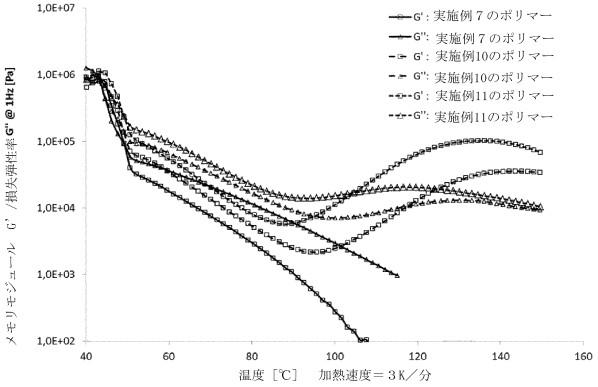
【図２】図２は、固体ポリカルボジイミド（実施例３ｂ）によるＰＵＤ　２からの分散ポリマーのポリマー鎖の架橋が透明であることを示す図である。ｉ．実施例１４からのポリマー（架橋剤なし）＝１００℃でＧ’＜Ｇ’’。ｉｉ．実施例１８からのポリマー：全温度範囲にわたってＧ’＞Ｇ’’であり、Ｇ’とＧ’’との間の分離は、温度の上昇とともに増加する。ｉｉｉ．実施例１９からのポリマー：全温度範囲にわたってＧ’＞Ｇ’’であり、Ｇ’とＧ’’との間の分離は、温度の上昇とともに増加する。

【図３】図３は、加水分解安定剤として使用されるＳｔａｂｏｘｏｌ（登録商標）Ｐ　１００（実施例２ａ）が１６０℃まで架橋作用を有さないことを示す図である。Ｇ′の値は、全温度範囲にわたってＧ″の値よりも小さい。

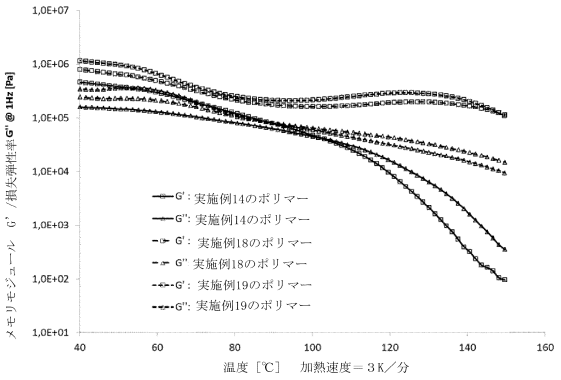
【図４】図４は、加水分解安定剤として使用されるＳｔａｂｏｘｏｌ（登録商標）　Ｐ（実施例２ｂ）が１６０℃まで架橋作用を有さないことを示す図である。Ｇ′の値は、全温度範囲にわたってＧ″の値よりも小さい。

【図面】

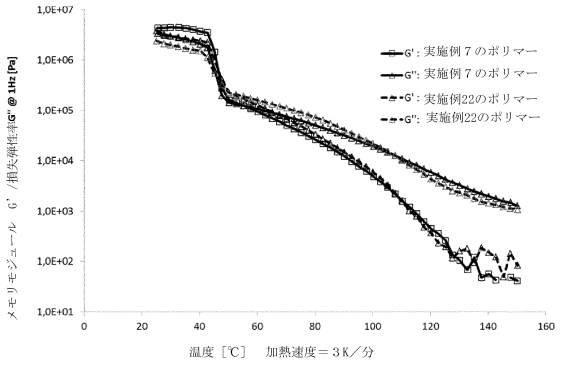
【図１】



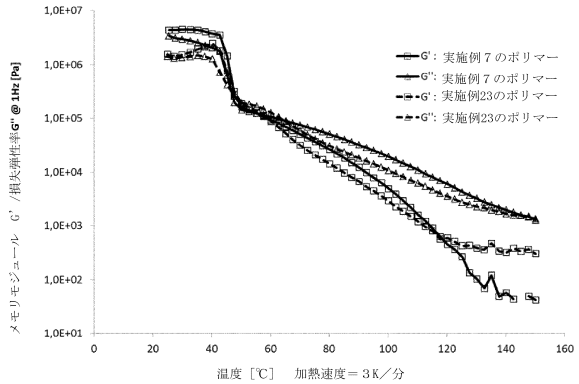
【図２】



【図３】


1,0E+07
1,0E+06
1,0E+05
1,0E+04
1,0E+03
1,0E+02
1,0E+01
メモリモジュール G’/損失弾性率G" @ 1Hz [Pa]
0
20
40
60
80
100
120
140
160
温度［℃］ 加熱速度＝３K／分
G': 実施例７のポリマー
G": 実施例７のポリマー
G': 実施例22のポリマー
G": 実施例22のポリマー

【図４】


1,0E+07
1,0E+06
1,0E+05
1,0E+04
1,0E+03
1,0E+02
1,0E+01
メモリモジュール G’/損失弾性率G" @ 1Hz [Pa]
0
20
40
60
80
100
120
140
160
温度［℃］ 加熱速度＝３K／分
G': 実施例７のポリマー
G": 実施例７のポリマー
G': 実施例23のポリマー
G": 実施例23のポリマー

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2020/060803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/40(2006.01)i; ***C08G 18/79***(2006.01)i; ***C08G 18/28***(2006.01)i; ***C08G 18/75***(2006.01)i; ***C08G 18/80***(2006.01)i; ***C08G 18/08***(2006.01)i; ***C08G 18/42***(2006.01)i; ***C08G 18/48***(2006.01)i; ***C08G 18/16***(2006.01)i; ***C09D 175/06***(2006.01)i; ***C09D 175/08***(2006.01)i; ***C09J 175/06***(2006.01)i; ***C09J 175/08***(2006.01)i

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)

C08G; C09D; C09J

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2016115349 A1 (DONG XIANGTING [CN] ET AL) 28 April 2016 (2016-04-28) paragraphs [0001], [0004] - [0008], [0036]; claims 1-12 paragraph [0038] - paragraph [0094]; table 2	1-17
A	US 9957394 B2 (PPG IND OHIO INC [US]) 01 May 2018 (2018-05-01) cited in the application column 1, line 6 - line 46; claims 1-18 claim 1; example 1; table 1 example 2; table 2	1-17
A	WO 2018136488 A1 (SUN CHEMICAL CORP [US]) 26 July 2018 (2018-07-26) paragraphs [0002], [0003], [0014], [0015]; claims 1-48 paragraph [0102]; table 1 paragraphs [0062], [0106] - [0108], [0112] - [0114], [0116], [0117]; tables 3, 5-8	1-17
A	EP 1247825 A1 (BASF AG [DE]) 09 October 2002 (2002-10-09) paragraph [0001] - paragraph [0017]; claims 1-10 paragraphs [0123], [0137] - [0142]	1-17

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
15 June 2020	**24 June 2020**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Paulus, Florian** Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2020/060803

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2186841 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 19 May 2010 (2010-05-19) paragraphs [0001], [0002], [0007] - [0010]; claims 1-15 paragraphs [0110] - [0119], [0128] - [0130]; examples 1-9 paragraph [0131] paragraph [0143]	1-17

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2020/060803

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2016115349 A1	28 April 2016	BR 112015026508 A2	25 July 2017
		CN 105324447 A	10 February 2016
		EP 3004265 A1	13 April 2016
		US 2016115349 A1	28 April 2016
		WO 2014190516 A1	04 December 2014
US 9957394 B2	01 May 2018	CN 109689801 A	26 April 2019
		EP 3510111 A1	17 July 2019
		TW 201811878 A	01 April 2018
		US 2018066143 A1	08 March 2018
		WO 2018048709 A1	15 March 2018
WO 2018136488 A1	26 July 2018	CL 2019001870 A1	06 December 2019
		CN 110494287 A	22 November 2019
		EP 3571047 A1	27 November 2019
		US 2019367769 A1	05 December 2019
		WO 2018136488 A1	26 July 2018
EP 1247825 A1	09 October 2002	DE 10116990 A1	10 October 2002
		EP 1247825 A1	09 October 2002
		US 2002198313 A1	26 December 2002
EP 2186841 A1	19 May 2010	AU 2009316015 A1	20 May 2010
		BR PI0921821 A2	12 January 2016
		CA 2743412 A1	20 May 2010
		CN 102216359 A	12 October 2011
		EP 2186841 A1	19 May 2010
		EP 2356163 A1	17 August 2011
		ES 2618154 T3	21 June 2017
		JP 5631888 B2	26 November 2014
		JP 2012508798 A	12 April 2012
		KR 20110090928 A	10 August 2011
		PL 2356163 T3	30 June 2017
		RU 2011123671 A	20 December 2012
		TW 201035142 A	01 October 2010
		UA 103910 C2	10 December 2013
		US 2011244228 A1	06 October 2011
		WO 2010054759 A1	20 May 2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/060803

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G18/40 C08G18/79 C08G18/28 C08G18/75 C08G18/80
C08G18/08 C08G18/42 C08G18/48 C08G18/16 C09D175/06
C09D175/08 C09J175/06 C09J175/08
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G C09D C09J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2016/115349 A1 (DONG XIANGTING [CN] ET AL) 28. April 2016 (2016-04-28) Absätze [0001], [0004] - [0008], [0036]; Ansprüche 1-12 Absatz [0038] - Absatz [0094]; Tabelle 2 -----	1-17
A	US 9 957 394 B2 (PPG IND OHIO INC [US]) 1. Mai 2018 (2018-05-01) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 46; Ansprüche 1-18 Anspruch 1; Beispiel 1; Tabelle 1 Beispiel 2; Tabelle 2 ----- -/--	1-17

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"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)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"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
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15. Juni 2020	24/06/2020

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Paulus, Florian

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/060803

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2018/136488 A1 (SUN CHEMICAL CORP [US]) 26. Juli 2018 (2018-07-26) Absätze [0002], [0003], [0014], [0015]; Ansprüche 1-48 Absatz [0102]; Tabelle 1 Absätze [0062], [0106] - [0108], [0112] - [0114], [0116], [0117]; Tabellen 3, 5-8	1-17
A	EP 1 247 825 A1 (BASF AG [DE]) 9. Oktober 2002 (2002-10-09) Absatz [0001] - Absatz [0017]; Ansprüche 1-10 Absätze [0123], [0137] - [0142]	1-17
A	EP 2 186 841 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 19. Mai 2010 (2010-05-19) Absätze [0001], [0002], [0007] - [0010]; Ansprüche 1-15 Absätze [0110] - [0119], [0128] - [0130]; Beispiele 1-9 Absatz [0131] Absatz [0143]	1-17

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/060803

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2016115349 A1	28-04-2016	BR 112015026508 A2	25-07-2017
		CN 105324447 A	10-02-2016
		EP 3004265 A1	13-04-2016
		US 2016115349 A1	28-04-2016
		WO 2014190516 A1	04-12-2014
US 9957394 B2	01-05-2018	CN 109689801 A	26-04-2019
		EP 3510111 A1	17-07-2019
		TW 201811878 A	01-04-2018
		US 2018066143 A1	08-03-2018
		WO 2018048709 A1	15-03-2018
WO 2018136488 A1	26-07-2018	CL 2019001870 A1	06-12-2019
		CN 110494287 A	22-11-2019
		EP 3571047 A1	27-11-2019
		US 2019367769 A1	05-12-2019
		WO 2018136488 A1	26-07-2018
EP 1247825 A1	09-10-2002	DE 10116990 A1	10-10-2002
		EP 1247825 A1	09-10-2002
		US 2002198313 A1	26-12-2002
EP 2186841 A1	19-05-2010	AU 2009316015 A1	20-05-2010
		BR PI0921821 A2	12-01-2016
		CA 2743412 A1	20-05-2010
		CN 102216359 A	12-10-2011
		EP 2186841 A1	19-05-2010
		EP 2356163 A1	17-08-2011
		ES 2618154 T3	21-06-2017
		JP 5631888 B2	26-11-2014
		JP 2012508798 A	12-04-2012
		KR 20110090928 A	10-08-2011
		PL 2356163 T3	30-06-2017
		RU 2011123671 A	20-12-2012
		TW 201035142 A	01-10-2010
		UA 103910 C2	10-12-2013
		US 2011244228 A1	06-10-2011
		WO 2010054759 A1	20-05-2010

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)

フロントページの続き

(51)国際特許分類	ＦＩ	テーマコード（参考）
Ｃ０９Ｄ　175/00　(2006.01)	Ｃ０９Ｄ　175/00	

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

（特許庁注：以下のものは登録商標）
１．テフロン

弁理士　重森 一輝
(74)代理人　100137213
弁理士　安藤 健司
(74)代理人　100143823
弁理士　市川 英彦
(74)代理人　100183519
弁理士　櫻田 芳恵
(74)代理人　100196483
弁理士　川嵜 洋祐
(74)代理人　100160749
弁理士　飯野 陽一
(74)代理人　100160255
弁理士　市川 祐輔
(74)代理人　100202267
弁理士　森山 正浩
(74)代理人　100182132
弁理士　河野 隆
(74)代理人　100146318
弁理士　岩瀬 吉和
(74)代理人　100127812
弁理士　城山 康文
(72)発明者　ブフナー，ヨルグ
ドイツ国、５１４６７・ベルギッシュ・グラートバハ、イム・プラッケンブルッフ・４１
(72)発明者　ラース，ハンス－ヨーゼフ
ドイツ国、５１５１９・オーデンタール、アムゼルヴェーク・１４
(72)発明者　クラウス，ハラルド
ドイツ国、５１３７１・レーバークーゼン、オイレンカンプ・１３
(72)発明者　メルキオース，マルティン
ドイツ国、４２７９９・ライヒリンゲン、アム・ザントベルク・３５

Ｆターム（参考）　4J002　CK021 CK052
4J034　AA05 CA04 CB03 CB07 CC08 DA01 DB03 DB07 DF01 DF02 DF16 DF20 HA01 HA07 HA08 HC03 HC06 HC13 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC65 HC67 HC71 HC73 KA01 KB03 KD14 KE02 QB10 QC05 QC10 RA07
4J038　DG131 DG261 JB18 KA03 KA04 KA06 MA10
4J040　EF131 EF281 HC16 JA03 KA16 LA02