

(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2005-504867

(P2005-504867A)

(43) 公表日 平成17年2月17日(2005.2.17)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09J 175/04	C09J 175/04	4F100
B32B 27/40	B32B 27/40	4J040
C09J 5/02	C09J 5/02	
C09J 5/06	C09J 5/06	
C09J 11/08	C09J 11/08	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2003-534472 (P2003-534472)	(71) 出願人	391008825
(86) (22) 出願日	平成14年9月26日 (2002. 9. 26)		ヘンケル・コマンドィットゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成16年4月2日 (2004. 4. 2)		・アウフ・アクチエン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/010804		HENKEL KOMMANDITGES
(87) 国際公開番号	W02003/031490		ELLSCHAFT AUF AKTIE
(87) 国際公開日	平成15年4月17日 (2003. 4. 17)		N
(31) 優先権主張番号	101 49 142.5		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘ
(32) 優先日	平成13年10月5日 (2001. 10. 5)		ンケルシュトラッセ 67
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		40191 Dusseldorf, He
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), AU, BR, B	(74) 代理人	100086405
	Y, CA, CN, CO, HR, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PH, PL, RO, RU, SG, SI, UA, US, UZ, VN, YU, ZA		弁理士 河宮 治
		(74) 代理人	100103115
			弁理士 北原 康廣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応性ホットメルト接着剤

(57) 【要約】

ジイソシアネートもしくはポリイソシアネート、ポリエーテル - ポリオール、結晶性もしくは部分的結晶性ポリエステル - ポリオールおよびオレフィン性不飽和モノマーから得られる低分子量ポリマー並びに所望によるヒドロキシル化粘着付与性樹脂を反応させて得られる反応生成物に基づく1成分系湿分硬化性ホットメルト接着剤組成物は、プラスチック材の単層状もしくは多層状アクリレートフィルムへの高強度で耐老化性の接着を達成するのに適している。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

下記の成分 (a) を、成分 (b)、(c) および / または (d) 並びに (e) と反応させることによって得られる少なくとも 1 種の反応性 N C O 基保有反応生成物を含む 1 成分系の湿分硬化性ポリウレタンホットメルト接着剤：

(a) 少なくとも 1 種のジイソシアネートもしくはポリイソシアネート

(b) ポリエーテル - ポリオールおよび / またはアルキレンジオール

(c) 結晶性もしくは部分結晶性ポリエステル - ポリオール

(d) オレフィン性不飽和モノマーから調製される低分子量ポリマー

(e) 所望による粘着付与性樹脂。

10

【請求項 2】

ポリエーテル - ポリオールとして、1000 よりも高い平均分子量を有する少なくとも 1 種のジオールおよび 1000 未満の平均分子量を有する少なくとも 1 種のジオールを使用する請求項 1 記載のポリウレタンホットメルト接着剤。

【請求項 3】

低分子量ポリマーが活性水素基を有する請求項 1 または 2 記載のポリウレタンホットメルト接着剤。

【請求項 4】

粘着付与性樹脂が活性水素基を有する請求項 1 から 3 いずれかに記載のポリウレタンホットメルト接着剤。

20

【請求項 5】

ポリ(メタ)アクリレートに基づく単層もしくは多層表面フィルムを熱可塑性樹脂、木材またはアルミニウム、特に P V C、ポリプロピレンまたは A B S を材質とする支持体に接着させるための請求項 1 から 4 いずれかに記載のポリウレタンホットメルト接着剤の使用。

【請求項 6】

多層フィルムが、着色した(メタ)アクリレートのポリマーもしくはコポリマーに基づく基体フィルムおよび無色のメタクリレートコポリマー、ポリビニリデンフルオリドもしくはポリビニルフルオリドに基づく表面フィルムから形成される請求項 5 記載の使用。

【請求項 7】

ポリビニルクロリド(P V C)、ポリプロピレン、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレンターポリマー、木材またはアルミニウムを材質とする造形品上へのポリ(メタ)アクリレートに基づく単層もしくは多層表面フィルムの積層方法であって、下記の工程(a)~(d)を含む該積層方法：

30

(a) 接着されるべき表面フィルムの側部の表面処理をコロナ処理、プライマーの塗布またはクリーナーを用いる前処理によっておこなった後、所望により該フィルムを予熱し、

(b) 請求項 1 から 4 いずれかに記載のホットメルト接着剤を塗布し、

(c) プライマーの塗布またはクリーナーを用いる処理によって造形品の表面を前処理した後、所望により、揮発性成分を蒸発させ、所望により熱を加え、所望によりさらにコロナ処理または火焰吹付をおこない、

40

(d) 該フィルムを、所望による加圧条件下において、造形品と接合させる。

【請求項 8】

工程 (a) を省略する請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

工程 (c) を省略する請求項 7 または 8 記載の方法。

【請求項 10】

請求項 7 から 9 いずれかに記載の方法によって製造される積層造形品のドア、正面要素およびドアと窓の枠としての使用。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

50

【0001】

本発明は、改質された1成分系の湿分硬化性ポリウレタンホットメルト接着剤並びにプラスチック、木材、誘導木材製品、金属、石材またはこれらの類似材料に対してフィルムを積層するための該接着剤の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

着色表面フィルムまたは化粧表面フィルムは対象物、例えばプラスチック、木材、誘導木材製品、金属または類似の材料を材質とする窓用型材、ドア、骨維およびハウジング等へ附着させることが多い。この理由の1つは、このような対象物の表面を損傷性要因、例えば、腐食、光による変色または機械的效果等から保護するためである。表面フィルムを適用する別の理由は、対象物の表面をより魅力的にすることである。

10

【0003】

例えば、適当な化粧フィルムを使用するならば、被適用材料がその外観、構造、表面状態または色彩に起因して、実際に使用するのに不適當であったとしても、価値のある木材等としての印象を看者に与える。従って、このようにして適用される表面フィルムは適用対象物の表面を環境要因、例えば水分、湿気、温度変化または光(特に日光)等の効果、あるいは大気中に存在する環境に有害な物質等から保護すべきである。

【0004】

窓とドアの製造においては、プラスチック製型材(profile)、特にポリビニルクロリド(PVC)、ポリプロピレン(PP)およびアクリロニトリル/ブタジエン/スチレンターポリマー(ABS)のような熱可塑性材料製の型材は、完全型材、中空型材またはコア型材にかかわらず、広範囲に使用されている。この理由としては、この種の型材が押出法によって容易に製造されること、コストが安いことおよび良好な使用特性が挙げられる。PVCの場合、使用されるべきPVCは可塑化されるか、または半硬質もしくは特に硬質にすることができる。

20

【0005】

使用される表面フィルムはPVCフィルム、CPL(連続加圧積層)フィルム、HPL(高圧積層)フィルム、(印刷)紙、ベニヤまたはその他のシート状構造体であって、この種のフィルム等は一般に0.1~1.0mmの厚さを有する。効率的な製造工程を達成するためには、極めて短時間後に高い初期強度が得られると共に、より高い最終的な接着強度が得られることが要求される。このような要求は、反応性ポリウレタンホットメルト接着剤を用いる優れた方法においては満たされるが、多くのプラスチックの表面上に該接着剤を適用するためには、接着性促進層を用いる前処理が必要となる。接着性促進層を適用することによって、高い製造速度が達成されるにもかかわらず、このような製造法は環境にやさしいと言われている。

30

【0006】

接着性促進層はプラズマ前処理またはコロナ前処理を用いて形成させることができるが、プライマーの形態、例えば独国特許公報DE-A-19826329に開示されているような水性プライマーによる接着性促進プライマー層を適用することもできる。

【0007】

プラスチックまたはプラスチック製フィルムの表面の接着性を促進するための表面前処理は、国際出願公報WO99/46352に記載されている洗浄組成物を用いておこなうこともできる。この場合、プラスチックの製造後の表面は、接着させる前に、さらに機械的、物理的、化学的または電気化学的な前処理に付される。この処理は、特に前記のタイプの接着性促進剤またはプライマーの塗布または火焰吹付(flaming)もしくはコロナ処理による前処理によっておこなうこともできる。

40

【0008】

プラスチック、誘導木材製品またはアルミニウムを材質とする前記の支持体と表面フィルムとの多くの接着に関しては、完全に満足すべき結果が得られている。

【0009】

50

屋外の分野においても、特に耐候性と光安定性に優れた新規なフィルムの特案が増加している。特に、(メタ)アクリレート(特に、種々のポリメタクリレートのホモポリマーとコポリマーとの混合物)に基づくフィルムが知られている。ポリ(メタ)アクリレートフィルムを使用する1つの利点は、モノマーを適当に選択することによって異なる硬度(脆性硬度から高可撓性までの広範囲の硬度)を有するフィルムを容易に製造することができることである。別の利点は、この種のフィルムを着色するためには、常套の高い耐光堅牢性の有機顔料または鉄、クロムもしくはニッケルを含有する顔料が使用できることである。

【0010】

この種のポリ(メタ)アクリレートフィルムが屋外暴露とUVに対して良好な耐性を示すことも知られている。光安定性と耐候性をさらに改良するために、多層形態の表面フィルムが最近になって提案されるようになってきている。例えば、ヨーロッパ特許公報EP-A-343491には、(メタ)アクリレート基材フィルム上にポリアクリレート製の無色明澄な上部フィルムを積層させ、さらにその上にポリビニリデンフルオリド(PVDF)もしくはポリビニルフルオリド(PVF)製の無色明澄な保護フィルムを積層させた多層フィルムが提案されている。

10

【0011】

アクリレートまたはメタクリレートに基づくこの種の単層状もしくは多層状の表面フィルムは光と屋外暴露に対して優れた耐性を示すが、前述の熱可塑性ポリマー、木材およびアルミニウム等の材料に対するこの種のフィルムの接着を、永続的な耐候性を示すようにすることは、現在まで知られているホットメルト接着剤を使用することによっては不可能である。

20

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0012】**

本発明は、当該分野の上記の現状に鑑み、特に、アクリレートもしくはメタクリレートのポリマーもしくはコポリマーに基づく単層状もしくは多層状の表面フィルムを接着させるために調製される新規な1成分系の湿分硬化性ポリウレタンホットメルト接着剤を提供するためになされたものである。

【課題を解決するための手段】

30

【0013】

本発明による上記課題の解決手段は、特許請求の範囲の記載から明らかであるが、実質的には、反応性イソシアネート基を有する少なくとも1種の反応生成物であって、少なくとも1種のジイソシアネートもしくはポリイソシアネートを1種もしくは複数種のポリエーテル-ポリオール、結晶性もしくは部分結晶性ポリエステル-ポリオールおよび/またはオレフィン性不飽和モノマーから調製される低分子量ポリマーおよび所望による粘着付与性樹脂を反応させて得られる該反応生成物を含有する1成分系の湿分硬化性ポリウレタンホットメルト接着剤である。

【発明を実施するための最良の形態】**【0014】**

本発明は、炭素または多層の(メタ)アクリレート製表面フィルムを熱可塑性樹脂、木材またはアルミニウムを材質とする支持体へ接着させるための上記ポリウレタンホットメルト接着剤の使用も提供する。ここで用いられる熱可塑性樹脂は、特にPVC、ポリプロピレン、ABS、工場生産後の新しい樹脂もしくは再循環樹脂または所望によるこのような新しい樹脂と再循環樹脂との混合物である。本発明によるポリウレタンホットメルト接着剤は、特に、着色した(メタ)アクリレートポリマーもしくは(メタ)アクリレートコポリマーに基づく基材フィルムおよびメタクリレートコポリマー、ポリビニリデンフルオリド、ポリビニルフルオリドもしくはこれらの混合物に基づく表面フィルムから成る多層フィルムを接着させるのに使用される。

40

【0015】

50

本発明は、熱可塑性樹脂、木材もしくはアルミニウムを材質とする造形品上への前記タイプの単層フィルムもしくは多層フィルムの積層方法であって、下記の工程(a)~(d)を含む該積層方法も提供する。

(a)通常は、接着されるべき単層フィルムもしくは多層フィルムの側面の表面処理を火焰吹付、コロナ処理、プライマーの塗布、クリーナーを用いる前処理またはこれらの併用によっておこなう。

(b)ホットメルト接着剤を表面フィルム上へ塗布する。

(c)造形品の表面を所望によりプライマーの塗布、クリーナーを用いる処理またはコロナ処理によって前処理し、さらに所望により揮発性成分を所望による給熱によって蒸発させる。造形品の表面処理はこれらの処理法の単独使用または併用によっておこなってもよい。

10

(d)該フィルムを造形品に接合させる。この場合、所望により該フィルムへ適当な手段によって圧力を印加してもよい。

【0016】

特に好適な場合においては、表面フィルムの表面処理または造形品の前処理を省略することができる。

【0017】

支持体表面と接触するホットメルト接着剤に良好な湿潤性を付与するためには、フィルムおよび/または造形品を、接着剤の塗布前または両者の接合前に加熱することができる。

【0018】

ポリウレタンホットメルト接着剤を製造するためには、既知の全てのモノマー性ジイソシアネートが原則的には適している。本発明において、モノマー性ジイソシアネートまたはポリイソシアネートは、分子量が500未満の芳香族、脂肪族もしくは脂環式ジイソシアネートである。

20

【0019】

適当な芳香族ジイソシアネートとしては、トルイレンジイソシアネート(TDI)の全ての異性体(純粋な異性体または数種の異性体の混合物)、ナフタレン1,5-ジイソシアネート(NDI)、ナフタレン1,4-ジイソシアネート(NDI)、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート(MDI)、ジフェニルメタン2,4'-ジイソシアネートおよび4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと2,4'-異性体の混合物、キシリレンジイソシアネート(XDI)、4,4'-ジフェニル-ジメチルメタンジイソシアネート、ジアルキル-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキル-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジベンジルジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネートおよび1,4-フェニレンジイソシアネートが例示される。

30

【0020】

適当な脂環式ジイソシアネートとしては、上記の芳香族ジイソシアネートの水素化物、例えば、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H₁₂MDI)、1-イソシアナトメチル-3-イソシアナト-1,5,5-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)、シクロヘキサン1,4-ジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート(H₆XDI)、1-メチル-2,4-ジイソシアナト-シクロヘキサン、m-もしくはp-テトラメチルキシレンジイソシアネート(m-TMXDI、p-TMXDI)およびダイマー-脂肪酸ジイソシアネートが挙げられる。

40

【0021】

脂肪族ジイソシアネートとしてはテトラメトキシブタン1,4-ジイソシアネート、ブタン1,4-ジイソシアネート、ヘキサン1,6-ジイソシアネート(HDI)、1,6-ジイソシアナト-2,2,4-トリメチルヘキサン、1,6-ジイソシアナト-2,4,4-トリメチルヘキサン、リンジイソシアネートおよび1,12-ドデカンジイソシアネート(C₁₂DI)が例示される。

MDIは特に好ましいイソシアネートである。

【0022】

50

本発明においては、自体の既知のポリプロピレングリコールまたはポリブチレングリコールがポリエーテル - ポリオールとして使用される。この種の化合物としては、分子量が400 ~ 20000 (好ましくは1000 ~ 6000) の範囲にあり、分子中に2個もしくは3個のヒドロキシル基を有する二官能性および/または三官能性ポリプロピレングリコールが例示される。エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダムコポリマーおよび/またはブロックコポリマーも使用することができる。ポリエーテルの他の好ましい化合物群は、分子量が600 ~ 6000 (好ましくは800 ~ 5000) の範囲にあるポリテトラメチレングリコール [ポリブチレングリコール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリ-THF] であり、これらの化合物は、例えばテトラヒドロフランの酸性重合によって調製される。

10

【0023】

少なくとも2種のポリエーテル - ポリオールを使用するのが好ましく、一方は1000よりも大きな平均分子量を有するポリエーテル - ポリオールであり、他方は1000未満の平均分子量 (好ましくは400 ~ 800) を有するポリエーテル - ポリオールである。ポリエーテル - ポリオールの代りに、特に低分子量のポリオール、アルキレンジオール、例えばブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、デカンジオールまたはドデカンジオールを使用することができる。

【0024】

適当なポリエステル - ポリオールは結晶性または部分的結晶性のポリエステル - ポリオールであり、この種のポリエステル - ポリオールは、以下に例示するジカルボン酸もしくはトリカルボン酸と低分子量ジオールもしくはトリオールとの縮合によって調製することができる。

20

酸成分：アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、スベリン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、3,3-ジメチルグルタル酸、テトラフタル酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ダイマー脂肪酸およびこれらの混合物。

アルコール成分：エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、ダイマー脂肪アルコール、グリセロール、トリメチロールプロパンおよびこれらの混合物。

30

【0025】

本発明において使用される別のポリオール群は、 ϵ -カプロラクトンに基づくポリエステル [ポリカプロラクトン] である。

【0026】

しかしながら、油脂化学に由来するポリエステル - ポリオールも使用することができる。この種のポリエステル - ポリオールは、例えば、オレフィン性不飽和結合を少なくとも部分的に有する脂肪酸を含有する脂肪混合物のエポキシ化トリグリセリドを1種もしくは複数種の $C_1 \sim C_{12}$ -アルコールを用いて完全開環させた後、該トリグリセリド誘導体の部分的エステル交換によって $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル残基を有するアルキルエステルポリオールを形成させることにより調製することができる。適当な別のポリオールはポリカルボネート - ポリオールおよびダイマー - ジオール (例えば、ヘンケル社製の製品) 並びにヒマシ油およびその誘導体である。

40

【0027】

前記のポリエーテル - ポリオールとポリエステル - ポリオールに関する分子量は数平均分子量であり、該分子量は一般にヒドロキシル価からの計算によって決定される。

【0028】

本発明に関連する「オレフィン性不飽和モノマーからの低分子量ポリマー」は、下記の群から選択される1種もしくは複数種のコモノマーから調製されるポリマーである：アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸もしくはメタクリル酸の $C_1 \sim C_{10}$ アルキルエステル、(メタ)アクリル酸とグリコールエーテルとのエステル、例えばメトキシエタノール、

50

エトキシエタノール、プロポキシエタノールおよび/またはブトキシエタノール、ビニルエステル、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルおよび高分枝度モノカルボン酸（例えば、シェル・ヘミー社製の製品であるベルサチン酸）のビニルエステル、ビニルエーテル、フマル酸エステル、マレイン酸エステル、スチレン、アルキルスチレン、プタジエン、アクリロニトリルおよびこれらの混合物。

【0029】

好ましい態様においては、これらの低分子量ポリマーは、ヒドロキシル基または第一アミノ基もしくは第二アミノ基の形態で活性水素基を有しているため、これらの低分子量ポリマーはホットメルト接着剤のポリマーマトリックス中へ化学的に共結合することができる。これらの低分子量ポリマーは、前述のモノマーをラジカル重合させるか、または共重合させることによって調製するのが簡便である。活性水素基を組み込むためには、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、またはアクリル酸もしくはメタクリル酸とグリコールオリゴマーもしくはグリコールポリマー（例えば、ジ -、トリ -、テトラ - および/またはポリエチレングリコール等）とのエステルを、前述のモノマーと共重合させることができる。上記のヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートの代わりに、対応するアミノ官能性モノマーを併用することができる。

10

【0030】

オレフィン性不飽和モノマーから得られるこれらの低分子量ポリマーの分子量の範囲は10000~150000ダルトン、好ましくは20000~80000ダルトンである。この場合の平均分子量は、ラジカル重合によって得られるコポリマーの場合に常用されているように、標準的ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）[この方法は「サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）とも呼ばれている]によって決定される。平均分子量は、確定分子量を有するポリスチレン外部基準に基づいて算出される。

20

【0031】

OH官能性ポリマーを使用する場合、該ポリマーは0.5~20（好ましくは1~15）のOH価（DIN53783）を有するべきである。特に適当な活性水素基含有低分子量ポリマーは国際公開公報WO99/28363（第13頁~第14頁）に開示されている。この公報の教示内容も本出願明細書の一部を構成するものである。

【0032】

使用できる粘着付与性樹脂としては、アビエチン酸、アビエチン酸エステル、テルペン樹脂、テルペン-フェノール樹脂、フェノール変性スチレンポリマー、および炭化水素樹脂のフェノール変性-メチルスチレンポリマー等が例示される。

30

【0033】

好ましい態様においては、これらの粘着付与性樹脂は活性水素基を含有することができるため、該樹脂は、ジイソシアネートまたはポリイソシアネートとの反応中において、ホットメルト接着剤のバインダーマトリックス中へ組み込むことができる。この種の樹脂の実例としては、ヒドロキシ官能アビエチン酸エステルまたはヒドロキシル化テルペン-フェノール樹脂が挙げられる。

【0034】

特に好ましい態様においては、モノマー性の低分子量ジイソシアネートを全く含有しないか、またはその含有量が非常に少ないポリウレタン組成物を、本発明によるポリウレタンホットメルト接着剤として使用することができる。このようなホットメルト接着剤組成物は、例えば、WO001/40342に開示されている。モノマー含有量の少ない組成物に関連する該公報の記載内容は本出願明細書の一部を構成するものである。

40

【0035】

本発明によるホットメルト接着剤はさらに安定剤、定着添加剤（adhesion-promoting additive）、フィラー、顔料、可塑剤および/または触媒を含有していてもよい。

【0036】

本発明において使用する「安定剤」は、一方では、ポリウレタンプレポリマーの製造中、

50

貯蔵中または適用中の粘度の安定性をもたらす安定剤を意味するものである。一官能性カルボン酸塩化物、一官能性の高反応性イソシアネートおよび非腐食性無機酸がこの目的のためには適当であり、具体例としてはベンゾイルクロリド、トルエンスルホニルイソシアネート、リン酸および亜リン酸が挙げられる。他方、酸化防止剤、UV安定剤または加水分解安定剤も本発明において使用する安定剤である。

【0037】

これらの安定剤の選択は、一方では組成物の主成分によって左右され、他方では適用条件と硬化生成物に期待される要求によって左右される。ポリウレタンプレポリマーが主としてポリエーテル単位から構成される場合には、酸化防止剤のほかに、所望によりUV安定剤を併用することが主として必要となる。この種の安定剤としては、市販されているヒン

10

【0038】

ポリウレタンプレポリマーの必須成分がポリエステル単位を含む場合には、加水分解安定剤、例えば、カルボジイミド型の加水分解安定剤を使用することができる。

【0039】

系中に所望により配合される触媒は、調製時のポリウレタンプレポリマーの生成および/または接着剤の塗布後の湿分架橋を促進するが、このことは当該分野においては知られている。本発明において使用できる適当な触媒は、特に、W001/40342(第11頁~第13頁)に記載されている有機錫触媒および/またはアミン触媒であり、このような触媒はこの公報に記載の使用量に従って使用される。

20

【0040】

特に好ましい態様においては、本発明によるポリウレタンホットメルト接着剤は下記の成分を含有する：

- (a) ジイソシアネート(好ましくはジフェニルメタンジイソシアネート)5~15重量%(好ましくは8~12重量%)、
- (b) 二官能性ポリプロピレングリコール(分子量20000~60000)20~40重量%(好ましくは25~40重量%)、
- (c) ポリプロピレングリコールまたはアルキレンジオール(分子量:200~600)2~8重量%
- (d) 結晶性または部分結晶性ポリエステル-ポリオール15~30重量%(好ましくは20~25重量%)、
- (e) オレフィン性不飽和モノマーから得られるポリマーであって、好ましくはヒドロキシル基を有する低分子量ポリマー10~35重量%(好ましくは15~30重量%)、
- (f) 好ましくはヒドロキシル化された粘着付与性樹脂2~8重量%、
- (g) 前述の安定剤0.01~0.1重量%。

30

この場合、上記成分の全体は100重量%となる。

【0041】

原則的には、上述の反応性生成物は別々に調製することができる。即ち、ジイソシアネートを反応させ、次いでこの方法によって別に調製されたイソシアネート官能性反応物を所望の割合で混合する。さらに別の調製法はW099/28363(第16頁~第17頁)に開示されており、この開示内容も本願明細書の一部を構成するものである。

40

【0042】

好ましい態様においては、本発明によるポリウレタンホットメルト接着剤は一段階反応で調製されるが、官能性の低分子量ポリマーを使用する場合には、低分子量ポリマーの全量を少量の1種もしくは複数種のポリオールと混合し、次いでポリイソシアネートの全量を添加する。この反応が終了した後、残存量のポリオールもしくはポリオール混合物を添加する。

【0043】

本発明を以下の原則的な実験によって説明するが、これらの選択された実験例によって本

50

発明の内容の範囲が制限されるものではない。これらの実験例は、本発明に従って使用されるべきホットメルト接着剤の作用様式およびアクリレートポリマーもしくはメタクリレートポリマーに基づく単層状もしくは多層状表面フィルムをプラスチック製成形材、例えば窓構造体において常用されているプラスチック製成形材上へ接着させるときの該接着剤の利点をモデルとして示すものである。

以下の実施例において用いる全ての量の単位は、特に言及しない限り、重量%または重量部である。

【実施例】

【0044】

(実施例1)

遊離のイソシアネート基を有する、反応性ホットメルト接着剤組成物を下記の配合処方に従って、加熱式攪拌タンク内において調製した。

<u>成 分</u>	<u>配合量 (%)</u>
ポリプロピレングリコール (分子量: 2000、OH価: 56)	32.18
ポリプロピレングリコール (分子量: 400、OH価: 260)	4.87
ヘキサンジオールアジペートに基づく部分結晶性ポリエステル (OH価: 30.5)	21.46
アクリルコポリマー (分子量: 34000、OH価: 2.1)	24.38
ヒドロキシル化粘着付与性樹脂 (OH価: 75)	4.87
4-トルエンスルホニルイソシアネート	0.03
4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	12.21

10

20

【0045】

イソシアネート基とヒドロキシル基との反応が終了した後、ホットメルト接着剤組成物を常法に従って、湿密状に閉鎖する容器内へ移した。このホットメルト接着剤組成物は次の特性値を示した。

30

NCO含有量: 1.15%

130における溶融物の粘度: 17 Pa·s

上記の粘度は、サーモセル (Thermosel) を具有するブルックフィールド粘度計を用いて測定した値である。

【0046】

PVC製成形材を積層化するために実施例1で得られた反応性ホットメルト接着剤を使用することにより、標準的なPVC製成形材に対して、透明な着色アクリルフィルムおよび無色のアクリル樹脂/ポリビニリデンフルオリド共押出フィルム(表面層)に基づく多層状窓用化粧フィルムを接着させた。化粧フィルムの接着側面としてアクリレート側面を使用した。接着は、標準的な成形材外装機「DTC-2」(フリツ社製)を用いておこなった。PVC製成形材は、溶剤型プライマー「6-B-23」(ヘンケル・ドルス社製)を用いる前処理に付した。外装機のナイフギャップは50μmとし、また、ホットメルト接着剤の温度およびPVC製成形材の温度はそれぞれ130および55とした。接着性の試験は、10分後、1時間後、1日後、7日後および70の温水中で7日間熟成した後の剥離強度(N/20mm)の測定によっておこなった。

40

得られた結果を以下の表1にまとめて示す。

【0047】

【表1】

表1:剥離強度(N/20mm)の経時的変化

実施例	フィルム	接着剤	10分後	1時間後	1日後	7日後	70°Cの温水中での 7日間の熟成後
2	FAST	実施例1	7	20	48, FT	50, FT	81, FT
3	FAST	実施例1	4	20	75, FT	76, FT	-
4	FAST	QR5305	5	9	42, AF-F	51, AF-F	40, AF-F
5	FAST	QR3530-24	2	8	22	46, AF-F	40, AF-F
6	MBAS 2	実施例1	6	16	72, FT	86, FT	67, FT
7	MBAS 2	QR5305	3	4	42	84, FT	43

10

【0048】

表1中の符号の意味は以下の通りである。

「QR5305」:「プルメルト(Purmel)QR5305」(ヘンケル社製)

「QR3530-24」:「プルメルトQR3530-24」(ヘンケル社製)

「FAST」:着色アクリルフィルムに基づく多層フィルム「レノリット(Renolit)」

「MBAS2」:標準的PVCフィルム

「FT」:剥離を伴わないフィルム引裂

「AF-F」:フィルムに対する接着破壊

「-」:凝集破壊を伴う剥離

20

【0049】

表中の値から明らかなように、アクリル基材フィルムに基づく光安定性の高い多層フィルムを接着用に使用した場合、実施例1によるホットメルト接着剤は、市販のポリウレタンホットメルト接着剤(QR5305)およびアクリレートに基づくホットメルト接着剤(QR3530-24)に比べて、初期剥離強度および最終的剥離強度並びに熟成後の剥離強度の点で優れている。同時に、本発明の実施例1によるホットメルト接着剤は、常套のPVC製フィルムの接着にも適していることが実施例6の結果から明らかである。

30

【国際公開パンフレット】

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/031490 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C08G 18/12, C09J 115/04, C08G 18/76, 18/77, B32B 27/40, C08G 18/48
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10804
- (22) Internationales Anmeldedatum: 26. September 2002 (26.09.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 49 142.5 5. Oktober 2001 (05.10.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFFMANN, Horst [DE/DE]; Im Kleinen Felde 17, 73467 Kirchheim (DE).
FRANKEN, Uwe [DE/DE]; Haselbusweg 4, 41542 Dormagen (DE).
KREBS, Michael [DE/DE]; Bogenstrasse 1, 40724 Hilden (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, BY, CA, CN, CO, HR, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SG, SI, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- Veröffentlicht: — mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



(54) Title: MODIFIED REACTIVE MELT ADHESIVE AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: MODIFIZIERTER REAKTIVER SCHMELZKLEBSTOFF UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: Single-component moisture-hardening melt adhesive compositions based on reaction products of di- or polyisocyanates and polyetherpolyols, crystalline or partially crystalline polyesterpolyols and low molecular polymers of olefinically unsaturated monomers and optionally hydroxylated adhesive-rendering resins are suitable for highly resistant and non-ageing adhesion of plastic profile sections to single-layered or multi-layered acrylate films.

(57) Zusammenfassung: Einkomponentige feuchtigkeithärtende Schmelzklebstoff-Zusammensetzungen auf der Basis von Reaktionsprodukten aus Di- oder Polyisocyanaten und Polyetherpolyolen, kristallinen oder teilkristallinen Polyesterpolyolen und niedermolekularen Polymeren aus olefinisch ungesättigten Monomeren sowie ggf. hydroxylierten klebrigmachenden Harzen eignen sich zur hochfesten und alterungsbeständigen Verklebung von Kunststoffprofilen mit 1- oder mehrschichtigen Acrylatfolien.

WO 03/031490 A1

WO 03/031490

PCT/EP02/10804

"Modifizierter reaktiver Schmelzklebstoff und dessen Verwendung"

Die Erfindung betrifft modifizierte, einkomponentige, feuchtigkeithärtende Polyurethanschmelzklebstoffe sowie deren Verwendung zum Aufkaschieren von Folien auf Kunststoff, Holz, Holzwerkstoffe, Metalle, Stein oder ähnliche Werkstoffe.

Auf die Oberfläche von Gegenständen, wie z.B. Fensterprofilen, Türen, Gestellen, Gehäusen aus Kunststoff, Holz, Holzwerkstoffen, Metallen oder ähnlichen Werkstoffen wird häufig eine eingefärbte oder gemusterte Oberflächenfolie aufgebracht, um auf diese Weise zum einen die Oberfläche der Gegenstände gegen schädliche Einflüsse, wie z.B. Korrosion, Verfärbung durch Licht oder mechanische Einwirkung zu schützen. Ein anderer Grund für das Aufbringen der Oberflächenfolie kann es sein, die Oberfläche des Gegenstandes ansprechender zu gestalten.

Beispielsweise kann bei Verwendung einer entsprechenden gemusterten Folie der Eindruck wertvollen Holzes erzeugt werden, auch wenn tatsächlich ein Werkstoff verwendet wird, der auf Grund seiner optischen Beschaffenheit, Struktur, Oberfläche oder Farbe nicht für diese Anwendung geeignet wäre. So soll eine derartig aufgebrachte Oberflächenfolie die Oberfläche des Gegenstandes vor Umwelteinflüssen wie z.B. Einwirkungen von Wasser, Feuchtigkeit, Temperaturwechseln oder Licht, insbesondere Sonnenlicht oder auch in der Luft enthaltenen Umweltschadstoffen schützen.

Im Fenster- und Türenbau haben Kunststoff-Profile, insbesondere Profile aus thermoplastischen Werkstoffen wie Polyvinylchlorid (PVC), Polypropylen (PP), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS) wegen ihrer leichten Herstellbarkeit nach dem Extrusions-Verfahren, ihren niedrigen Kosten und ihren guten Gebrauchseigenschaften eine weite Verbreitung gefunden, sei es als Voll-, Hohl- oder Kernprofile. Im Falle von PVC kann dabei das zu verwendende PVC sowohl Weich- als auch Halbfest- oder insbesondere Hart-PVC sein. Als

Oberflächenfolien werden entweder PVC-Folien, CPL- (Continuous Pressure Laminates) und HPL- (High Pressure Laminates) Folien, (bedrucktes) Papier, Furnier oder andere Flächegebilde verwendet, die in der Regel eine Dicke von 0,1 bis 1,0 mm haben. Für effiziente Fertigungsprozesse werden eine hohe Anfangshaftfestigkeit nach sehr kurzer Zeit bei einer noch größeren Endfestigkeit der Verklebung gefordert. Diese Erfordernisse werden durch reaktive Polyurethan-Schmelzklebstoffe in ausgezeichneter Weise erfüllt, hierzu ist jedoch bei vielen Kunststoffoberflächen die Vorbehandlung mit einer haftvermittelnden Schicht notwendig. Dabei soll die Aufbringung der haftvermittelnden Schicht hohe Fertigungsraten erlauben und trotzdem umweltverträglich sein.

Die haftvermittelnde Schicht kann dabei mit Hilfe einer Plasma- oder Corona-Vorbehandlung vorgenommen werden, es können jedoch auch haftvermittelnde Voranstriche in Form von Primern, z.B. wässrigen Primern, wie sie in der DE-A-19826329 offenbart sind, vorgenommen werden.

Eine haftfördernde Oberflächenvorbehandlung der Kunststoffoberflächen bzw. Kunststofffolien kann auch mit Hilfe des in der WO 99/46352 beschriebenen Reinigungsmittels erfolgen. Dabei können die gereinigten Kunststoffoberflächen vor dem Verkleben noch einer weiteren mechanischen, physikalischen, chemischen oder elektrochemischen Vorbehandlung unterworfen werden. Dies kann insbesondere ein Auftrag eines Haftvermittlers oder Primers, z.B. der vorgenannten Art, sein oder es kann eine Vorbehandlung durch Beflammung oder durch eine Corona - Behandlung vorgenommen werden.

Für viele Verklebungen von Oberflächenfolien mit den vorgenannten Kunststoffsubstraten, Holz-Werkstoffen, oder Aluminiumwerkstoffen werden voll befriedigende Ergebnisse erzielt.

Für den Bereich der Außenanwendungen werden zunehmend besonders witterungsbeständige und lichtbeständige neuere Folien vorgeschlagen. Insbesondere sind dies Folien auf Basis von (Meth)acrylaten, insbesondere Mischungen von verschiedenen Polymethacrylathomo- und Copolymeren. Ein

WO 03/031490

PCT/EP02/10804

3

Vorteil der Verwendung von Poly-(meth)acrylat-Folien besteht darin, daß sich leicht Folien verschiedener Härten (von sprödhart bis zu hoher Flexibilität) durch geeignete Wahl der Co-Monomeren herstellen lassen. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, daß zur Pigmentierung derartiger Folien normale, hoch lichtechte organische Pigmente oder auch eisen-, chrom- oder nickelhaltige Pigmente verwendet werden können.

Die gute Wetter- und UV-Beständigkeit derartiger Poly(meth)acrylat-Folien ist bekannt. In neuerer Zeit wurden zur weiteren Verbesserung der Licht- und Witterungsstabilität als Mehrschichtfolien ausgebildete Oberflächenfolien vorgeschlagen. So schlägt die EP-A-343491 Mehrschichtfolien aus einer (Meth)acrylatgrundfolie mit einer glasklaren Polyacrylatdeckfolie und einer weiteren glasklaren Schutzfolie aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyvinylfluorid (PVF) vor.

Derartige 1- oder mehrschichtige Oberflächenfolien auf der Basis von Acrylaten oder Methacrylaten weisen zwar ausgezeichnete Licht- und Witterungsbeständigkeit auf, eine dauerhafte wetterbeständige Verklebung dieser Folien mit den vorgenannten Werkstoffen aus thermoplastischen Polymeren, Holz, Aluminium und dergleichen war jedoch mit bisher bekannten Schmelzklebstoffen nicht möglich.

Angesicht des vorgenannten Standes der Technik haben sich die Erfinder die Aufgabe gestellt, einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Polyurethanschmelzklebstoffe bereitzustellen, die insbesondere zur Verklebung von ein- oder mehrschichtigen Oberflächenfolien auf der Basis von Acrylat- oder Methacrylatpolymeren oder -Copolymeren aufgebaut sind. Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Ansprüchen zu entnehmen.

Sie besteht im Wesentlichen in der Bereitstellung eines einkomponentigen, feuchtigkeitshärtenden Polyurethanschmelzklebstoffes der mindestens ein Reaktionsprodukt mit reaktiven Isocyanatgruppen enthält, das durch Umsetzung mindestens eines Di- oder Polyisocyanates mit einem oder mehreren

WO 03/031490

PCT/EP02/10804

4

Polyetherpolyolen, teilkristallinen oder kristallinen Polyesterpolyolen und / oder niedermolekularen Polymeren aus olefinisch ungesättigten Monomeren und ggf. klebrigmachenden Harzen erhalten wird.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der vorgenannten Polyurethan-Schmelzklebstoffe zum Verkleben von ein- oder mehrschichtigen (Meth)acrylat-Oberflächenfolien mit Substraten aus thermoplastischen Kunststoffen, Holz oder Aluminium. Dabei werden als thermoplastische Kunststoffe insbesondere PVC, Propylen, ABS entweder als fabrikfrische Kunststoffe oder als Recyclat oder ggf. Abmischungen aus fabrikfrischen Kunststoffen und Recyclaten eingesetzt. Insbesondere dient der erfindungsgemäße Polyurethanschmelzklebstoff zur Verklebung von mehrschichtigen Folien aus einer Grundfolie auf Basis von pigmentierten (Meth)acrylat-Polymeren oder (Meth)acrylatcopolymeren und einer Oberflächenfolie aus Methacrylatcopolymeren, Polyvinylidenfluorid oder Polyvinylfluorid oder deren Kombination.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Kaschieren von 1- oder mehrschichtigen Folien der vorgenannten Art auf Formkörper aus thermoplastischen Kunststoff, Holz oder Aluminium gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte:

- a) die Oberflächenbehandlung der zu verklebenden Seite der 1- oder Mehrschichtfolie erfolgt meistens durch Beflammung, Coronabehandlung, Primerauftrag oder Vorbehandlung mit einem Reiniger oder durch eine Kombination der vorgenannten Behandlungsmethoden,
- b) anschließend erfolgt der Auftrag des Schmelzklebstoffes auf die Oberflächenfolie,
- c) ggf. wird die Formkörperoberfläche durch Primerauftrag, mit einem Reiniger oder durch Beflammung oder Coronabehandlung vorbehandelt ggf. gefolgt vom Ablüften der flüchtigen Bestandteile, ggf. unter Zufuhr von Wärme. Die Oberflächenvorbehandlung der Formkörperoberfläche kann auch aus einer Kombination einer oder mehrere der vorgenannten Methoden bestehen.

WO 03/031490

PCT/EP02/10804

5

- d) anschließen erfolgt das Fügen der Folie auf den Formkörper, wobei ggf. die Folie durch geeignete Mittel angepreßt wird.

In besonders günstigen Fällen kann entweder die Oberflächenvorbereitung der Oberflächenfolie oder auch die Vorbereitung des Formkörpers entfallen.

Um eine gute Benetzung des Schmelzklebstoffes mit den Substratoberflächen zu erzielen, können Folie und / oder Formkörper vor dem Klebstoffauftrag bzw. vor dem Fügen erwärmt werden.

Für die Herstellung des Polyurethanschmelzklebstoffes eignen sich prinzipiell alle bekannten monomeren Diisocyanate. Monomere Di- oder Polyisocyanate im Sinne dieser Erfindung sind solche aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanate, deren Molekulargewicht kleiner als 500 ist. Beispiele für geeignete aromatische Diisocyanate sind alle Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI) entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomere, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Naphthalin-1,4-diisocyanat (NDI), Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat sowie Mischungen des 4,4'-Diphenylmethandiisocyanats mit dem 2,4'-Isomeren, Xylylen-diisocyanat (XDI), 4,4'-Diphenyl-dimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyl-diphenylmethandiisocyanate, 4,4'-Dibenzylidiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat. Beispiele für geeignete cycloaliphatische Diisocyanate sind die Hydrierungsprodukte der vorgenannten aromatischen Diisocyanate wie z.B. das 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H₁₂MDI), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), Cyclohexan-1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylen-diisocyanat (H₆XDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, m- oder p-Tetramethylxylylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI) und Dimerfettsäure-Diisocyanat. Beispiele für aliphatische Diisocyanate sind Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, Lysindiisocyanat sowie 1,12-Dodecandiisocyanat (C₁₂DI). Ein besonders bevorzugt verwendetes Isocyanat ist MDI.

WO 03/031490

PCT/EP02/10804

6

Als Polyetherpolyole finden dabei die an sich bekannte Polypropylenglycole oder Polybutylenglycole Verwendung. Beispiele sind di- und/oder trifunktionelle Polypropylenglycole mit zwei bzw. drei Hydroxylgruppen pro Molekül im Molekulargewichts-Bereich von 400 bis 20000, vorzugsweise im Bereich von 1000 bis 6000. Es können auch statistische und/oder Blockcopolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids eingesetzt werden. Eine weitere Gruppe von vorzugsweise einzusetzenden Polyethern sind die Polytetramethylenglycole (Polybutylenglycole, Poly(oxytetramethylen)glycol, Poly-THF), die z.B. durch die saure Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden, dabei liegt der Molekulargewichts-Bereich der Polytetramethylenglycole zwischen 600 und 6000, vorzugsweise im Bereich von 800 bis 5000.

Vorzugsweise werden mindestens zwei Polyetherpolyole verwendet, wobei ein Polyetherpolyol ein mittleres Molekulargewicht oberhalb von 1000 aufweist und ein Polyetherpolyol ein mittleres Molekulargewicht unter 1000 aufweist, der Vorzugsbereich des Molekulargewichtes für das letztere ist 400 bis 800. Anstelle der Polyetherpolyole, insbesondere der niedermolekularen Polyole, können auch Alkylendiole wie z.B. Butandiol, Hexandiol, Octandiol, Decandiol oder Dodecandiol verwendet werden.

Als Polyesterpolyole sind die kristallinen oder teilkristallinen Polyester geeignet, die durch Kondensation von Di- bzw. Tricarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Korksäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, 3,3-Dimethylglutarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Dimerfettsäure oder deren Mischungen mit niedermolekularen Diolen bzw. Triolen wie z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, Dimerfettalkohol, Glycerin, Trimethylolpropan oder deren Mischungen hergestellt werden können.

Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyole sind die Polyester auf der Basis von ϵ -Caprolacton, auch "Polycaprolactone" genannt.

Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige

Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enhaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonat-Polyole und Dimerdiöle (Fa. Henkel) sowie Rizinusöl und dessen Derivate.

Die Molekulargewichtsangaben der vorgenannten Polyetherpolyole bzw. Polyesterpolyole sind zahlenmittlere Molekulargewichte, die in der Regel durch Berechnung aus der Hydroxylzahl ermittelt werden.

"Niedermolekulare Polymere aus olefinisch ungesättigten Monomeren" im Sinne dieser Erfindung sind Polymere hergestellt aus einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure, C₁- bis C₁₀- Alkylestern der Acrylsäure, der Methacrylsäure, Ester der (Meth)acrylsäure von Glycolethern wie Methoxyethanol, Ethoxyethanol, Propoxyethanol und/oder Butoxyethanol, Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylester von hochverzweigten Monocarbonsäuren wie z.B. der Versaticsäure (Produkt der Shell Chemie), Vinylether, Fumarsäureester, Maleinsäureester, Styrol, Alkylstyrole, Butadien oder Acrylnitril sowie deren Mischungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform haben diese niedermolekularen Polymeren aktive Wasserstoffgruppen in Form von Hydroxylgruppen, primären oder sekundären Aminogruppen, so daß diese niedermolekularen Polymeren in die Polymermatrix des Schmelzklebstoffes chemisch mit eingebunden werden können. Üblicherweise werden die niedermolekularen Polymere durch radikalische Polymerisation bzw. Copolymerisation der vorgenannten Monomeren hergestellt. Zum Einbau der aktiven Wasserstoffgruppen können Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat oder Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Glycoligomeren oder Polymeren wie z.B. Di-, Tri-, Tetra- und/oder Polyethylenglycol mit den oben genannten Monomeren copolymerisiert werden. Anstelle der vorgenannten hydroxyfunktionellen (Meth)acrylate können auch die korrespondierenden aminofunktionellen Comonomeren mitverwendet werden. Der Molekulargewichtsbereich der

WO 03/031490

PCT/EP02/10804

8

niedermolekularen Polymeren aus olefinisch ungesättigten Monomeren liegt zwischen 10 000 und 150 000 Dalton, vorzugsweise 20 000 und 80 000 Dalton. Dabei wird das mittlere Molekulargewicht, wie bei radikalischen Copolymerisaten üblich, durch eine Standard - Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt, letztere wird gelegentlich auch "Size Exclusion Chromatography" (SEC) genannt. Hierzu wird das mittlere Molekulargewicht gegen einen externen Polystyrolstandard mit zertifiziertem Molekulargewicht kalibriert.

Bei Verwendung der OH-funktionellen Polymeren sollen diese eine OH-Zahl (DIN 53783) von 0,5 bis 20, vorzugsweise zwischen 1 und 15 aufweisen. Besonders geeignete niedermolekulare Polymere mit aktiven Wasserstoffgruppen werden in der WO 99/28363 auf Seite 13 bis 14 offenbart. Die Lehre dieser Offenbarung ist ausdrücklich Bestandteil dieser Anmeldung.

Als klebrigmachende Harze können z.B. Abietinsäure, Abietinsäureester, Terpenharze, Terpenphenolharze, phenolmodifizierte Styrolpolymere, phenolmodifizierte α -Methylstyrolpolymere oder Kohlenwasserstoffharze Verwendung finden.

In bevorzugter Ausführungsform können diese klebrigmachenden Harze aktive Wasserstoffatome enthalten, so daß diese bei der Umsetzung mit den Di- oder Polyisocyanaten mit in die Bindemittelmatrix des Schmelzklebstoffes eingebaut werden. Konkrete Beispiele hierfür sind hydroxyfunktionelle Ester der Abietinsäure oder auch hydroxylierte Terpenphenolharze.

Als erfindungsgemäße Polyurethanschmelzklebstoffe können in besonders bevorzugter Ausführungsform Polyurethan - Zusammensetzungen mit keinem bzw. sehr niedrigem Gehalt an monomeren, niedermolekularen Diisocyanaten eingesetzt werden. Derartige Schmelzklebstoff - Zusammensetzungen sind z.B. Gegenstand der WO01/40342. Die Lehre dieser Anmeldung in Bezug auf die Zusammensetzungen mit niedrigem Restmonomergehalt ist ausdrücklich Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

WO 03/031490

PCT/EP02/10804

9

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe zusätzlich Stabilisatoren, haftvermittelnde Zusätze, Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher und / oder Katalysatoren enthalten.

Als "Stabilisatoren" im Sinne dieser Erfindung sind einerseits Stabilisatoren zu verstehen, die eine Viskositätsstabilität des Polyurethanprepolymers während der Herstellung, Lagerung bzw. Applikation bewirken. Hierfür sind z.B. monofunktionelle Carbonsäurechloride, monofunktionelle hochreaktive Isocyanate, aber auch nicht-korrosive anorganische Säuren geeignet, beispielhaft seien genannt Benzoylchlorid, Toluolsulfonylisocyanat, Phosphorsäure oder phosphorige Säure. Des weiteren sind als Stabilisatoren im Sinne dieser Erfindung Antioxidantien, UV-Stabilisatoren oder Hydrolyse-Stabilisatoren zu verstehen. Die Auswahl dieser Stabilisatoren richtet sich zum einen nach den Hauptkomponenten der Zusammensetzung und zum anderen nach den Applikationsbedingungen sowie den zu erwartenden Belastungen des ausgehärteten Produktes. Wenn das Polyurethanprepolymer überwiegend aus Polyetherbausteinen aufgebaut ist, sind hauptsächlich Antioxidantien, ggf. in Kombination mit UV-Schutzmitteln, notwendig. Beispiele hierfür sind die handelsüblichen sterisch gehinderten Phenole und/oder Thioether und/oder substituierten Benzotriazole oder die sterisch gehinderten Amine vom Typ des HALS ("Hindered Amine Light Stabilizer").

Bestehen wesentliche Bestandteile des Polyurethanprepolymers aus Polyesterbausteinen, können Hydrolyse-Stabilisatoren, z.B. vom Carbodiimid-Typ, eingesetzt werden.

Ggf. enthaltene Katalysatoren können in an sich bekannter Weise die Bildung des Polyurethan - Prepolymers bei seiner Herstellung und / oder die Feuchtigkeitsvernetzung nach der Applikation des Klebstoffes beschleunigen. Als erfindungsgemäß einsetzbare Katalysatoren eignen sich dabei insbesondere die in der vorgenannten WO01/40342 auf Seite 11 bis 13 genannten zinnorganischen und / oder aminischen Katalysatoren in den dort angegebenen Mengen.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen enthalten die erfindungsgemäßen Polyurethanschmelzklebstoffe

- 5 bis 15 Gew. %, vorzugsweise 8 bis 12 Gew. % eines Diisocyanates, vorzugsweise Diphenylmethan-diisocyanat,
- 20 bis 40 Gew. %, vorzugsweise 25 bis 40 Gew. % eines difunktionellen Polypropylenglycols mit einem Molekulargewicht zwischen 2000 und 6000,
- 2 bis 8 Gew. % eines Polypropylenglycols oder Alkyldiols mit einem Molekulargewicht zwischen 200 und 600,
- 15 bis 30 Gew. %, vorzugsweise 20 bis 25 Gew. % eines kristallinen oder teilkristallinen Polyesterpolyols,
- 10 bis 35 Gew. %, vorzugsweise 15 bis 30 Gew. % eines niedermolekularen Polymeren aus olefinisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise mit Hydroxylgruppen,
- 2 bis 8 Gew. % eines vorzugsweise hydroxylierten klebrigmachenden Harzes,
- 0,01 bis 0,1 Gew. % eines sauren Stabilisators der vorgenannten Art.

Dabei beträgt die Summe der vorgenannten Bestandteile 100 Gew. %.

Prinzipiell können die vorgenannten reaktiven Produkte separat durch Umsetzung mit dem Diisocyanat hergestellt werden, anschließend können die so hergestellten separat isocyanatfunktionellen Reaktanden in der gewünschten Menge abgemischt werden. Weitere Möglichkeiten der Herstellung sind in der WO 99/28363 auf Seite 16 und Seite 17 offenbart, die ausdrücklich Bestandteil des Offenbarungsgehaltes dieser Anmeldung sind. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Polyurethanschmelzklebstoffe in einer Einstufen-Reaktion hergestellt oder es wird bei Verwendung von funktionellen niedermolekularen Polymeren die Gesamtmenge des niedermolekularen Polymeren in einer kleinen Menge eines oder mehrerer der Polyole gemischt, gefolgt von der Zugabe der gesamten Menge des Polyisocyanates. Nach Abschluß dieser Reaktion wird die restliche Menge der Polyole oder Polyolemischungen hinzugefügt.

WO 03/031490

11

PCT/EP02/10804

Nachfolgend soll die Erfindung an Hand einiger Prinzipversuche dargestellt werden, wobei die Auswahl der Beispiele keine Beschränkung des Umfanges des Erfindungsgegenstandes darstellen soll. Sie zeigen nur in modellhafter Weise die Wirkungsweise der erfindungsgemäß zu verwendenden Schmelzklebstoffe und ihre Vorteile bei der Verklebung von ein- oder mehrschichtigen Oberflächenfolien auf der Basis von Acrylat- oder Methacrylatpolymeren mit Kunststoffprofilen, wie sie üblicherweise im Fensterbau eingesetzt werden.

In den nachfolgenden Beispielen sind alle Mengenangaben, Gewichtsprozentage bzw. Gewichtsteile wenn nicht anders angegeben.

WO 03/031490

PCT/EP02/10804

12

Beispiele**Beispiel 1**

In einem heizbaren Rührkessel wurde aus den folgenden Bestandteilen eine reaktive Schmelzklebstoff-Zusammensetzung mit freien Isocyanatgruppen hergestellt:

Polypropylenglycol, MW 2000, OH-Zahl 56	32,18 %
Polypropylenglycol, MW 400, OH-Zahl 260	4,87 %
Teilkristalliner Polyester auf Basis Hexandioladipat, OH-Zahl 30,5	21,46 %
Acryl-Copolymer, MW 34000, OH-Zahl 2,1	24,38 %
hydroxyliertes Tackifierharz, OH-Zahl 75	4,87 %
4-Toluolsulfonylisocyanat	0,03 %
4,4' Diphenylmethandiisocyanat	12,21 %

Nach Ende der Umsetzung der Isocyanatgruppen mit den Hydroxylgruppen wurde die Schmelzklebstoff-Zusammensetzung in herkömmlicher Weise in feuchtigkeitsdicht schließende Behälter abgefüllt und wies die folgenden Kennzahlen auf:

NC0-Gehalt: 1,15 %; Viskosität der Schmelze bei 130°C, 17 Pa·s, gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter mit Thermosel-Ausrüstung.

Für die Kaschierung von PVC-Fensterprofilen wurde der reaktive Schmelzklebstoff gemäß Beispiel 1 zur Verklebung einer mehrschichtigen Fensterdekorfolie auf der Basis einer pigmentierten Acryfolie mit transparenter, farbloser Acryl- / Polyvinylidenfluorid-Coextrusionsfolie als Oberflächenschicht mit einem Standard PVC-Fensterprofil verwendet. Als Verklebungsseite der Dekorfolie wurde die Acrylatseite verwendet. Die Verklebung erfolgte auf einer Standard Profillummantelungsmaschine, vom Typ Friz, DTC-2, wobei das PVC-Profil mit einem lösungsmittelhaltigen Primer 6-B-23 der Fa. Henkel Dorus vorbehandelt wurde. Der Rakelspalt der Ummantelungsmaschine betrug 50 µm, die Schmelzklebstofftemperatur betrug 130 °C, die Temperatur des PVC-Profiles

WO 03/031490

PCT/EP02/10804

13

betrug 55 °C. Die Verklebung wurde auf ihre Schälfestigkeit nach 10 Min, 1. Std., 1 Tag, 7 Tagen sowie nach Alterung (7 Tage, 70 °C bei Wasserbelastung) geprüft. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Schälfestigkeit (N/ 20 mm) nach :

Beispiel	Folie	Klebstoff	10 min	1 h	1 d	7 d	nach Alterung 7d/70°C ,H ₂ O
2	FAST	Beisp. 1	7	20	48,FR	50,FR	81,FR
3	FAST	Beisp. 1	4	20	75,FR	76,FR	-
4	FAST	QR5305	5	9	42,AB-F	51,AB-F	40, AB-F
5	FAST	QR3530-24	2	8	22	46, AB-F	40,AB-F
6	MBAS 2	Beisp. 1	6	16	72,FR	86,FR	67,FR
7	MBAS 2	QR5305	3	4	42	84,FR	43

QR5305 = Purmelt QR5305, Fa. Henkel KGaA

QR3530-24 = Purmelt QR3530-24, Fa. Henkel KGaA

FAST = Mehrschichtfolie a. B. pigmentierter Acryfolie, Fa. Renolit

MBAS 2 = Standard PVC-Folie

FR = Folie reißt ohne schälen

AB-F = Adhäsionsbruch zur Folie

keine Angabe = schält unter Kohäsionsbruch

Wie aus den vorstehenden Werten ersichtlich, ist der Schmelzklebstoff gemäß Beispiel 1 handelsüblichen Polyurethan-Schmelzklebstoffen (QR 5305) bzw. handelsüblichen Acrylat-haltigen Schmelzklebstoffen (QR 3530 - 24) in Bezug auf die Anfangsschälfestigkeit als auch auf die Endschälfestigkeit auch nach Alterung überlegen, wenn zur Verklebung die hoch lichtbeständigen Mehrschichtfolien auf Basis von Acrylgrundfolien verwendet werden. Gleichzeitig eignet sich der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff gemäß Beispiel 1 auch zur Verklebung herkömmlicher PVC-Folien (siehe Beispiel 6).

Patentansprüche

1. Einkomponentiger, feuchtigkeitshärtender Polyurethanschmelzklebstoff enthaltend mindestens ein Reaktionsprodukt mit reaktiven NCO-Gruppen erhältlich durch Umsetzung
 - a) mindestens eines Di- oder Polyisocyanats mit
 - b) Polyetherpolyol(en) und/oder Alkyldiolen,
 - c) kristallinen oder teilkristallinen Polyesterpolyol(en) und /oder
 - d) niedermolekularen Polymeren aus olefinisch ungesättigten Monomeren sowie
 - e) ggf. klebrigmachenden Harzen.
2. Polyurethanschmelzklebstoffe nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß als Polyetherpolyol mindestens ein Diol mit einem mittleren Molekulargewicht oberhalb von 1000 und mindestens ein Diol mit einem mittleren Molekulargewicht unterhalb von 1000 verwendet wird.
3. Polyurethanschmelzklebstoff nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß das oder die niedermolekulare(n) Polymere(n) aktive Wasserstoffgruppen hat / haben.
4. Polyurethanschmelzklebstoffe nach Anspruch 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß die klebrigmachenden Harze aktive Wasserstoffgruppen haben.
5. Verwendung von Polyurethanschmelzklebstoffen nach Anspruch 1 bis 4 zum Verkleben von ein- oder mehrschichtigen Oberflächenfolien auf Basis von Poly(meth)acrylaten mit Substraten aus thermoplastischen Kunststoffen, Holz oder Aluminium, insbesondere aus PVC, Polypropylen, ABS.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrschichtigen Folien aus einer Grundfolie auf Basis von pigmentierten (Meth)acrylat-Polymeren oder -Copolymeren und einer Oberflächenfolie aus farblosen Methacrylatcopolymeren, Polyvinylidenfluorid oder Polyvinylfluorid aufgebaut sind.
7. Verfahren zum Kaschieren von ein- oder mehrschichtigen Oberflächenfolien auf Basis von Poly(meth)acrylaten auf Formkörper aus Polyvinylchlorid (PVC), Polypropylen, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren (ABS), Holz oder Aluminium gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte:
 - a) Oberflächenbehandlung der zu verklebenden Seite der Oberflächenfolie durch Coronabehandlung, Primerauftrag oder Vorbehandlung mit Reiniger und ggf. Vorerwärmung der Folie,
 - b) Auftrag des Schmelzklebstoffes nach Anspruch 1 bis 4 auf die Oberflächenfolie,
 - c) Vorbehandlung der Formkörperoberflächen durch Primerauftrag oder Behandlung mit einem Reiniger, ggf. gefolgt von Ablüften der flüchtigen Bestandteile ggf. unter Zufuhr von Wärme, ggf. gefolgt von einer Coronabehandlung oder Beflammung,
 - d) Fügen der Folie auf den Formkörper, ggf. unter Anpressen.
8. Verfahren nach Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, daß Schritt a) entfällt.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8 dadurch gekennzeichnet daß Schritt c) entfällt.
10. Verwendung von kaschierten Formkörpern herstellbar nach Anspruch 7 bis 9 für Türen, Fassadenelemente, Tür- und Fensterrahmen.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/10804
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/12 C09J175/04 C08G18/76 C08G18/77 B32B27/40 C08G18/48		
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 C09J B32B		
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, MPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 221 978 B1 (HEUCHER REIMAR ET AL) 24 April 2001 (2001-04-24) column 1, line 51 - line 56; examples 1,6,7	1-10
X	US 5 869 593 A (MAITZ FRANZ ET AL) 9 February 1999 (1999-02-09) column 9, line 27 - line 42; claims 1,12,13,15,27; example 1	1-10
X	DE 199 63 585 A (DUPONT PERFORMANCE COATINGS GM) 12 July 2001 (2001-07-12) example 3	1-10
A	DE 41 36 490 A (BAYER AG) 13 May 1993 (1993-05-13) claims 1-6	1-10
-/-		
<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 show 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. *Z* document: member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
17 December 2002	30/12/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentstr. 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Scheuer, S	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/10804

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 35734 A (MINNESOTA MINING & MFG) 14 November 1996 (1996-11-14) table 6 -----	1-10

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/10804

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6221978	B1	24-04-2001	NONE
US 5869593	A	09-02-1999	DE 4121716 A1 14-01-1993 AT 179450 T 15-05-1999 CA 2072839 A1 02-01-1993 DE 4143454 C2 05-01-1995 DE 59209682 D1 02-06-1999 EP 0522321 A1 13-01-1993 JP 5209162 A 20-08-1993 MX 9203828 A1 01-03-1993 US 5851661 A 22-12-1998 US 5660887 A 26-08-1997 US 5883217 A 16-03-1999 US 5508371 A 16-04-1996
DE 19963585	A	12-07-2001	DE 19963585 A1 12-07-2001
DE 4136490	A	13-05-1993	DE 4136490 A1 13-05-1993 WO 9309158 A1 13-05-1993
WO 9635734	A	14-11-1996	AU 700244 B2 24-12-1998 AU 5430096 A 29-11-1996 BR 9608233 A 05-01-1999 CA 2219743 A1 14-11-1996 CN 1183792 A ,B 03-06-1998 DE 69608892 D1 20-07-2000 DE 69608892 T2 12-10-2000 EP 0824558 A1 25-02-1998 JP 11511772 T 12-10-1999 WO 9635734 A1 14-11-1996 US 5908700 A 01-06-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/10804

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSBEGRIFFES IPK 7 C08G18/12 C09J175/04 C08G18/76 C08G18/77 B32B27/40 C08G18/48		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Rechenbriter Mindestpräzision (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C09J B32B		
Rechenbrier aber nicht zum Mindestpräzision gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die rechenbrierten 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	Bez: Anspruch Nr.
X	US 6 221 978 B1 (HEUCHER REIMAR ET AL) 24. April 2001 (2001-04-24) Spalte 1, Zeile 51 - Zeile 56; Beispiele 1,6,7	1-10
X	US 5 869 593 A (MAITZ FRANZ ET AL) 9. Februar 1999 (1999-02-09) Spalte 9, Zeile 27 - Zeile 42; Ansprüche 1,12,13,15,27; Beispiel 1	1-10
X	DE 199 63 585 A (DUPONT PERFORMANCE COATINGS GM) 12. Juli 2001 (2001-07-12) Beispiel 3	1-10
A	DE 41 36 490 A (BAYER AG) 13. Mai 1993 (1993-05-13) Ansprüche 1-6	1-10
	--- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/>
		Seite 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 bestritten werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angegeben)</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 der Erfindung zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsgemäßer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsgemäßer 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 Abschusses der internationalen Recherche		Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts
17. Dezember 2002		30/12/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentkanal 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-32000 Tlx. 31 851 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Scheuer, S

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungen
PCT/EP 02/10804

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 35734 A (MINNESOTA MINING & MFG) 14. November 1996 (1996-11-14) Tabelle 6	1-10

Formular PCT/ISA210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
 Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 In dieses Abstraktsymbol
 PCT/EP 02/10804

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6221978	B1	24-04-2001	KEINE	
US 5869593	A	09-02-1999	DE 4121716 A1	14-01-1993
			AT 179450 T	15-05-1999
			CA 2072839 A1	02-01-1993
			DE 4143454 C2	05-01-1995
			DE 59209682 D1	02-06-1999
			EP 0522321 A1	13-01-1993
			JP 5209162 A	20-08-1993
			MX 9203828 A1	01-03-1993
			US 5851661 A	22-12-1998
			US 5660887 A	26-08-1997
			US 5883217 A	16-03-1999
			US 5508371 A	16-04-1996
DE 19963585	A	12-07-2001	DE 19963585 A1	12-07-2001
DE 4136490	A	13-05-1993	DE 4136490 A1	13-05-1993
			WO 9309158 A1	13-05-1993
WO 9635734	A	14-11-1996	AU 700244 B2	24-12-1998
			AU 5430096 A	29-11-1996
			BR 9608233 A	05-01-1999
			CA 2219743 A1	14-11-1996
			CN 1183792 A , B	03-06-1998
			DE 69608892 D1	20-07-2000
			DE 69608892 T2	12-10-2000
			EP 0824558 A1	25-02-1998
			JP 11511772 T	12-10-1999
			WO 9635734 A1	14-11-1996
			US 5908700 A	01-06-1999

フロントページの続き

(72)発明者 ホルスト・ホフマン

ドイツ連邦共和国デー - 7 3 4 6 7キルヒハイム、イム・クライネン・フェルトレ 1 7番

(72)発明者 ウヴェ・フランケン

ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 4 2ドルマゲン、ハゼルヌスヴェーク 4番

(72)発明者 ミハエル・クレープス

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 7 2 4ヒルデン、ボーゲンシュトラッセ 1番

F ターム(参考) 4F100 AB10C AK01A AK01C AK07C AK15C AK17B AK17D AK19B AK19D AK25B

AK25D AK51A AK74C AL01B AL01D AL05A AP00C BA01 BA03 BA04

BA05 BA07 BA10B BA10C CB03A EH462 EJ172 EJ422 EJ551 EJ651

GB07 HB00B HB00D JA07A JA11A JB12A JB16C JK01 JL00 JL10B

JL10D JL13A YY00A

4J040 DB04 DB08 EB02 EF11 EF13 EF18 EF29 EF30 JB01 KA16

KA26 KA29 MA03 MA06 MA08 MA10 MA11 NA12 PA15 PA16

PA33