

(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
9. Dezember 2010 (09.12.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/139548 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 1/28 (2006.01) *C09J 11/04* (2006.01)
C09J 101/28 (2006.01) *C09J 11/08* (2006.01)
C08K 3/24 (2006.01) *C09J 133/08* (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01) *C08J 3/03* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/056728

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Mai 2010 (17.05.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102009003190.1 18. Mai 2009 (18.05.2009) DE
102009028347.1 7. August 2009 (07.08.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Hen-
kelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HOFFMANN, Heinz-
Peter** [DE/DE]; Lottenstraße 35, 40789 Monheim (DE).
NEITZER, Klaus [DE/DE]; Leo-Bäck-Str. 47, 40595
Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: STABILIZED LIQUID ADHESIVE CONCENTRATE

(54) Bezeichnung : STABILISIERTES FLÜSSIGES KLEBSTOFFKONZENTRAT

(57) Abstract: The invention relates to a liquid adhesive concentrate to improve storage stability and applicability. The objective is met by providing a liquid adhesive concentrate containing water, at least one non-ionic polysaccharide, at least one copolymer, and at least one alkali metal salt of a bivalent to tetravalent inorganic oxygen acid. The present invention further relates to a method for producing such an adhesive concentrate; an adhesive produced by diluting a liquid adhesive concentrate of the invention, or an adhesive concentrate produced according to a method of the invention, with water, and the application of a liquid adhesive concentrate of the invention, or an adhesive concentrate produced according to a method of the invention, for producing adhesives, wallpaper paste, thickening agents, or color batches.

(57) Zusammenfassung: Bei einem flüssigen Klebstoffkonzentrat sollen Lagerstabilität und Applizierbarkeit verbessert werden. Dies gelingt durch Bereitstellung eines flüssigen Klebstoffkonzentrats, enthaltend Wasser, mindestens ein nichtionisches Polysaccharid, mindestens ein Copolymer und mindestens ein Alkalimetallsalz einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Klebstoffkonzentrats; einen Klebstoff, hergestellt unter Verdünnung eines erfindungsgemäßen flüssigen Klebstoffkonzentrats oder eines nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Klebstoffkonzentrats mit Wasser, sowie die Verwendung eines erfindungsgemäßen flüssigen Klebstoffkonzentrats oder eines nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Klebstoffkonzentrats zur Herstellung von Klebstoffen, Tapetenkleistern, Verdickungsmitteln oder Farbkonzentraten.



WO 2010/139548 A1

Stabilisiertes flüssiges Klebstoffkonzentrat

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der flüssigen Klebstoffkonzentrate, wie sie zum Beispiel als Grundlage für Tapetenkleister Verwendung finden. Insbesondere betrifft die Erfindung ein mit Salz stabilisiertes flüssiges Klebstoffkonzentrat, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.

Klebstoffe zum Anbringen von Tapeten an der Wand basieren bislang häufig auf Feststoffzusammensetzungen aus flocken- oder pulverförmigen Polysacchariden. Diese Produkte werden, meistens in Abmischung mit weiteren Zusätzen, als Pulvergemisch vertrieben, das beim Mischen mit Wasser den fertigen Klebstoff ergibt. Das Vermischen mit Wasser erfolgt am Ort der Anwendung des Klebstoffs durch den Verbraucher. Die pulverförmigen Polysaccharidzubereitungen konfrontieren den Anwender jedoch mit einer Reihe von Nachteilen.

So ist in der Regel die Verwendung einer gesamten Packungsgröße des pulverförmigen Produkts erforderlich, um Unregelmäßigkeiten der Zusammensetzung durch Pulverabscheidung in der Verpackung zu vermeiden. Zudem bilden sich häufig Klumpen von nicht aufgelöstem Pulver, und die hergestellte Paste muss für einige Zeit stehen gelassen werden, um eine vollständige Auflösung der Zusammensetzung zu bewirken. Häufig ist die Auflösung von Klumpen auch nur durch eine erhebliche körperliche Anstrengung beim Umrühren der Lösung zu erreichen, die unter Umständen über mehrere Minuten durchgehalten werden muss. Verbleiben trotzdem Klumpen in der fertigen Lösung, rufen diese insbesondere bei dünnen Wandbelägen eine unregelmäßige Oberfläche nach der Verklebung auf der Wand hervor. Darüber hinaus sind die pulverförmigen Polysaccharidzubereitungen oft sehr fein vermahlen und weisen einen hohen Feinstaubanteil auf, so dass beim Ein- und Umfüllen der Zusammensetzungen eine für den Anwender unangenehme Staubentwicklung auftritt.

Es wurde versucht, durch flüssige Klebstoffkonzentrate, in denen bereits dispergierte Polysaccharide vorliegen, die Probleme der pulverförmigen Tapetenkleister zu vermeiden. So wurden Klebstoffkonzentrate vorgeschlagen, die dispergierte Methylcellulose oder Stärke in einem geeigneten Lösungsmittel enthalten. Die Stabilität derartiger Zusammensetzungen ist im Allgemeinen jedoch gering, und es tritt leicht eine Phasentrennung in Flüssig- und Feststoffphasen auf. Zudem ist es schwierig, derartige Zusammensetzungen durch Schütteln zu redispergieren. Auch die Kontrolle der Viskosität und der Gießbarkeit ist schwierig.

In der GB-A-2310861 ist ein flüssiges Klebstoffkonzentrat beschrieben, das ein wasserlösliches Polymer in einem wassermischbaren oder emulgierbaren, im Wesentlichen nicht wässrigen Lösungsmittel enthält. Beispielsweise wurde Methylhydroxyethylcellulose in Isopropanol eingebracht. Die erzielten Formulierungen sind jedoch nicht lagerstabil und separieren in eine feste und eine flüssige Phase. Das Material kann dann nicht mehr durch einfaches Schütteln redispergiert werden.

In der EP 0 839 888 B1 ist ein flüssiges Klebstoffkonzentrat beschrieben, das in einem wassermischbaren oder -emulgierbaren, im Wesentlichen nicht wässrigen Lösungsmittel ein dispergiertes wasserlösliches Polymer und darüber hinaus einen Viskositätsveränderer auf Silikatbasis sowie ein oberflächenaktives Mittel enthält. Auch diese Formulierungen genügen erhöhten Anforderungen an die Lagerstabilität nur unzureichend und weisen zudem eine hohe Viskosität auf.

Die WO 2007/096123 beschreibt ein flüssiges Klebstoffkonzentrat, das Carboxymethylcellulose, Stärke oder Stärkederivate bzw. Mischungen davon in einem wassermisch- oder emulgierbaren, organischen Lösungsmittel enthält und mit Schichtsilikaten sowie einer Ca-Verbindung stabilisiert ist. Die Klebkraft, speziell die Nassklebkraft dieses Systems ist nicht hinreichend ausgeprägt.

Der Ansatz, eine konzentrierte Suspension von Polysaccharidteilchen in einer wässrigen Lösung zur Herstellung von für Verklebungen einsetzbaren Lösungen zu verwenden, wird beispielsweise in der WO 96/18676 A1 thematisiert. In dieser Schrift wird ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion eines nichtionischen Celluloseethers, der keinen Trübungspunkt in Wasser hat, beschrieben. Dabei wird von einer trockenen Mischung ausgegangen, die einen mit Glyoxal vernetzten Celluloseether und ein Elektrolytsalz enthält; nach dem Einbringen in Wasser soll die Konzentration des Celluloseethers 8-25 Gew.-% betragen, während der Salzanteil 20-45 Gew.-% der Dispersion beträgt.

Die EP 0 482 533 B1 beschreibt eine fluidisierte Suspension eines nichtionischen Polymers in einer wässrigen Lösung, wobei die Suspension mindestens 28 Gew.-% Natriumformiat umfasst.

In der US 4,883,537 ist eine wässrige Dispersion einer wasserlöslichen Carboxymethylcellulose beschrieben, die in einer Lösung von 33 Gew.-% - bezogen auf die Gesamtmenge an Wasser und Salz - Kaliumcarbonat vorliegt.

Die US 4,883,536 beschreibt wässrige Dispersionen wasserlöslicher anionischer oder nichtionischer Polymere; diese sind in einer wässrigen Lösung eines Ammoniumsalzes mit multivalentem Anion dispergiert, wobei die Gewichtsrelation des Ammoniumsalzes zu Wasser mindestens 0,15 beträgt.

In der EP 0 698 647 B1 sind Dispersionen von Methylcellulosen beschrieben, die mit anorganischen Salzen mit einem Gewichtsanteil von 15 - 45% stabilisiert werden. Ferner können die Dispersionen Vinyl-Latices, z. B. auf Basis von Polyvinylacetat, enthalten.

Grundsätzlich müssen die Polysaccharidteilchen in der Dispersion in einer derartigen Konzentration vorliegen, dass eine hohe Verdünnung mit Wasser durch den Anwender immer noch zu Klebstoffen mit ausreichender Klebefestigkeit führt.

Da Polysaccharide sich jedoch in Wasser lösen oder zumindest darin aufquellen, sind derartig hohe Polysaccharidkonzentrationen in Wasser üblicherweise nicht oder nur schwer zu handhaben, da sie zu

gallertartigen Feststoffen führen, deren schnelle Verteilung in Wasser bei der Verdünnung nicht gewährleistet ist.

Durch das Dispergieren entsprechender Polysaccharide in einer wässrigen Salzlösung wird versucht, diesem Problem zu begegnen. Aufgrund des hohen Salzgehalts solcher Lösungen quellen die Polysaccharide nicht oder nur in geringem Maße an, so dass eine derartige Dispersion eine nur geringe Viskosität aufweist und damit handhabbar, insbesondere gießfähig, bleibt. Die dispergierten Polysaccharidteilchen verteilen sich nach Eintrag der Dispersion in eine größere Wassermenge häufig schneller und besser als pulverförmige Feststoffteilchen, so dass eine klumpenfreie Lösung entstehen kann. Zudem ist das Lösungsverhalten von dispergierten Polysaccharidteilchen häufig besser als das von Feststoffteilchen, so dass schneller eine gebrauchsfertige Lösung entsteht.

Die im Stand der Technik beschriebenen Polysacchariddispersionen in wässrigen Salzlösungen ergeben allerdings nach Verdünnung durch den Anwender vielfach Lösungen, die eine verminderte Klebkraft aufweisen. Darüber hinaus kann es zu Kristallisationserscheinungen kommen, die beispielsweise zu unerwünscht glänzenden Oberflächen oder zu unregelmäßigen Oberflächenstrukturen führen. Ferner kommt es leichter zur Anschmutzung von mit derartigen Lösungen verklebten Wandbelägen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Klebstoffkonzentrat zur Verfügung zu stellen, das lagerstabil ist, einfach anzurühren und zu applizieren ist und nach Verdünnung mit Wasser einen Flüssigklebstoff bzw. Kleister mit hoher Klebkraft ergibt, wobei die vorstehend aufgeführten Nachteile vermieden werden sollen. Insbesondere soll das Konzentrat eine gute Gießfähigkeit und Handhabbarkeit aufweisen und darüber hinaus bei der Lagerung nicht eindicken. Zudem ist es wünschenswert, dass das Konzentrat einen annähernd neutralen pH-Wert aufweist, wobei darunter ein pH-Wert im Bereich von 4 bis 10 zu verstehen ist.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ergibt sich aus dem Grundgedanken der Erfindung, das flüssige Klebstoffkonzentrat auf der Basis einer wässrigen Lösung mindestens eines Alkalimetallsalzes einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure zu formulieren und mindestens ein Copolymer einzusetzen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein flüssiges Klebstoffkonzentrat, das Wasser, mindestens ein nichtionisches Polysaccharid, mindestens ein Copolymer und mindestens ein Alkalimetallsalz einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure enthält.

Unter einem „flüssigen Klebstoffkonzentrat“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Dispersion oder Lösung verstanden, die gegebenenfalls selbst bereits als Klebstoff verwendet werden kann, aus der jedoch in der Regel durch Verdünnen mit einem Dispersions- oder Lösungsmittel, bei dem es sich

vorzugsweise um Wasser handelt, ein gebrauchsfertiger Klebstoff erhalten wird. Der Begriff „Klebstoff“ wird hier in einem weiten Sinne verstanden und schließt insbesondere Tapetenkleister, Verdickungsmittel, Farbkonzentrate und Farzubereitungen mit ein.

Ein erfindungsgemäßes flüssiges Klebstoffkonzentrat zeichnet sich naturgemäß gegenüber herkömmlichen Pulverklebern bzw. pulverförmigen Tapetenkleistern dadurch aus, dass keine Staubbildung beim Anrühren auftritt, dass eine Teilmengenentnahme möglich ist und dass keine Klumpenbildung und daraus folgend auch keine Reduzierung der Klebkraft durch nicht aufgeschlossenes Material auftritt. Darüber hinaus weist ein erfindungsgemäßes Klebstoffkonzentrat eine hohe Lagerstabilität auf, die sich insbesondere darin äußert, dass das Eindicken und die damit verbundene Viskositätserhöhung während der Lagerung gegenüber bekannten flüssigen Klebstoffkonzentraten deutlich eingeschränkt sind. Zudem ist die Viskosität eines erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrats so ausgeprägt, dass eine gute Fließfähigkeit gewährleistet ist. Das Konzentrat lässt sich daher einfach applizieren und anrühren.

Unter einem „nichtionischen Polysaccharid“ wird ein makromolekulares, gegebenenfalls derivatisiertes Kohlenhydrat verstanden, dessen Moleküle aus mehr als zehn – gewöhnlich jedoch erheblich mehr – glycosidisch miteinander verknüpften Monosaccharid-Molekülen bestehen und das im neutralen pH-Bereich keine Ionenladung trägt.

Als nichtionische Polysaccharide eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung grundsätzlich alle nichtionischen Polysaccharide, deren Löslichkeit oder Quellverhalten durch den erfindungsgemäß vorgesehenen Salzgehalt des Klebstoffkonzentrats so beeinflusst wird, dass diese Eigenschaft nicht zu einem für den Anwender nicht mehr handhabbaren Produkt führt. Bevorzugt enthält ein erfindungsgemäßes Klebstoffkonzentrat daher nur solche Polysaccharide, deren Wasserlöslichkeit sich durch Zugabe von Salz im Wesentlichen vollständig, d. h. auf einen Wert von weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 4, 3, 2 oder 1 Gew.-% reduzieren lässt, jeweils bezogen auf die Masse des eingesetzten Polysaccharids.

Als nichtionische(s) Polysaccharid(e) enthält ein erfindungsgemäßes Klebstoffkonzentrat bevorzugt Cellulose und/oder deren Derivate, vorzugsweise Celluloseether. Celluloseether werden in der Regel durch partielle oder vollständige Substitution von Wasserstoffatomen der Hydroxylgruppen der Cellulose durch Alkyl- und/oder (Ar)Alkylgruppen hergestellt. Die Alkyl- und/oder (Ar)Alkylgruppen tragen gegebenenfalls zusätzliche nichtionische Gruppen. Die einzelnen Cellulosemoleküle sind in der Regel unterschiedlich substituiert, so dass der Substitutionsgrad ein Mittelwert ist. Außerdem kann eine entsprechende Substitution auch an während einer Substitutionsreaktion gegebenenfalls entstehenden „neuen“ Hydroxylgruppen einsetzen, wie dies beispielsweise bei der Veretherung durch Epoxyverbindungen der Fall ist.

Eine Veretherung von Cellulose wird im Allgemeinen durch Einwirkung von (Ar)Alkylhalogeniden, beispielsweise Methyl-, Ethyl- und/oder Benzylchlorid und/oder 2-Chlorethyl-diethylamin, oder Epoxiden, beispielsweise Ethylen-, Propylen- und/oder Butylenoxid, aktivierten Olefinen, beispielsweise Acrylnitril oder Acrylamid, auf mit Basen, meist mit wäßriger Natronlauge, aktivierte Cellulose durchgeführt.

Weitere im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Polysaccharide sind Guar und dessen Derivate, insbesondere Hydroxypropylguar. Im Rahmen einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden retardierte Polysaccharidderivate eingesetzt, d.h. solche Polysaccharidderivate, die einer vernetzenden Oberflächenbehandlung, beispielsweise mit Glyoxal oder Polyglyoxal, unterzogen wurden. Entsprechende Verfahren zur Herstellung retardierter Polysaccharidderivate sind dem Fachmann bekannt.

Bevorzugt ist im erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrat als nichtionisches Polysaccharid mindestens eine Hydroxyalkylcellulose und/oder mindestens ein Derivat davon enthalten. Besonders geeignete Vertreter sind Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose wie z. B. C₆-C₂₄-Alkylgruppen-enthaltende Hydroxyethylcellulosepolymere, Hydroxyethylhydroxypropylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und eine 3-Alkoxy-2-hydroxypropylhydroxyethylcellulose, worin die Alkylgruppe etwa 6–24 Kohlenstoffatome enthält. Ganz besonders bevorzugt sind Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Methylhydroxyethylcellulose, insbesondere Methylhydroxyethylcellulose.

Das erfindungsgemäße flüssige Klebstoffkonzentrat kann die oben genannten Polysaccharide jeweils alleine enthalten. Es ist jedoch ebenso möglich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorgesehen, dass ein erfindungsgemäßes Klebstoffkonzentrat ein Gemisch aus zwei oder mehr der oben genannten Polysaccharide, beispielsweise 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 oder mehr unterschiedliche Polysaccharide, enthält.

Bevorzugt weisen 36 bis 68 % der Partikel der erfindungsgemäß eingesetzten nichtionischen Polysaccharide eine minimale Partikelgröße von 0,125 µm auf. Ferner weisen vorzugsweise 1 bis 8 % der Partikel der erfindungsgemäß eingesetzten nichtionischen Polysaccharide eine minimale Partikelgröße von 0,2 µm auf. Unter „Partikeln“ werden vorliegend die makroskopischen Teilchen der nichtionischen Polysaccharide verstanden, worunter sowohl Primärteilchen als auch Agglomerate und Aggregate fallen können. Der Begriff „Partikel“ wird synonym zu dem dem Fachmann ebenfalls bekannten Begriff „Korn“ verstanden. Unter der „Partikelgröße“ wird die maximale Ausdehnung eines Partikels verstanden. Bei annähernd kugelförmigen Teilchen wird deren Durchmesser verwendet. Bei unregelmäßig geformten Körpern wird von deren Volumen ausgegangen und der Durchmesser der volumengleichen Kugel angegeben (Äquivalentdurchmesser). Soweit es sich bei den Partikeln um Fasern handelt, wird die maximale Partikelgröße mit der Faserlänge gleichgesetzt. Generell lässt sich im Kontext der vorliegenden Erfindung die maximale Partikelgröße der Polysaccharidpartikel durch Siebanalyse,

beispielsweise mit dem Alpine-Luftstrahlsieb ermitteln. Die Angabe einer minimalen Partikelgröße von beispielsweise 0,2 mm bedeutet, dass bei einer Maschenweite des Siebs von 0,2 mm der angegebene prozentuale Anteil an Partikeln (Teilchen) als Rückstand auf dem Sieb festzustellen ist. Die angegebenen prozentualen Anteile werden als mengenmäßiger Anteil an der Gesamtanzahl der Partikel verstanden.

Die verwendeten Polysaccharide bzw. Polysaccharidderivate können im Rahmen der vorliegenden Erfindung in der Form eingesetzt werden, in der sie vorliegen, d.h. beispielsweise mit einem Wassergehalt von etwa 5 bis etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise jedoch mit einem Wassergehalt von weniger als 10 Gew.-%.

Der Anteil an nichtionischen Polysacchariden und/oder Polysaccharidderivaten wird vorzugsweise so gewählt, dass eine zehnfache Verdünnung des erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrats mit Wasser eine Zusammensetzung ergibt, die ausreichend gute Klebeeigenschaften aufweist. Bevorzugt beträgt der Anteil an Polysacchariden und/oder Polysaccharidderivaten im erfindungsgemäßen flüssigen Klebstoffkonzentrat 2 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, beispielsweise 10 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt 15 bis 22 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Klebstoffkonzentrats und ausgehend von den Polysacchariden in der eingesetzten Form, d. h. inklusive des Wassergehaltes.

Neben den oben genannten Polysacchariden und/oder Polysaccharidderivaten enthält ein erfindungsgemäßes Klebstoffkonzentrat Wasser. Grundsätzlich eignet sich zur Herstellung des erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrats jede Art von Wasser, welches nicht zu einem im Vergleich zu destilliertem Wasser zusätzlichen Viskositätsaufbau im Klebstoffkonzentrat führt. Geeignet sind beispielsweise destilliertes Wasser, vollentsalztes Wasser (VE-Wasser), Regenwasser, Brauchwasser, Wasser, wie es beispielsweise aus chemischen Reaktionen gewonnen wird, sofern keine für den Anwender direkt gesundheitsschädlichen Stoffe darin enthaltend sind, Quellwasser oder Leitungswasser.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße flüssige Klebstoffkonzentrat 30 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 45 bis 70 Gew.-% und insbesondere 50 bis 65 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Klebstoffkonzentrats.

Unter einem „Copolymer“ wird nach allgemeiner Definition ein vollsynthetisches Polymer verstanden, das aus mehr verschiedenartigen Monomeren entstanden ist, als für eine Polymerisation gemäß dem jeweiligen Reaktionsmechanismus erforderlich gewesen wären. Bevorzugt sind die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Copolymere aus zwei verschiedenen Monomeren aufgebaut.

Geeignete Copolymere sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise auf Vinylestern basierende Copolymere, insbesondere Copolymere des Vinylacetats mit Ethylen und/oder Vinylchlorid und/oder weiteren Vinylestern wie Vinylacrylat, Versäurevinylestern, Vinylpivalat und/oder Estern von Maleinsäure/Fumarsäure, ferner Copolymerisate von Vinylestern gesättigter C₃-C₈-Alkylcarbonsäuren mit

Ethylen, Vinylchlorid und/oder weiteren Vinylestern. Darüber hinaus sind Copolymerisate auf der Basis von Styrol, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern und/oder Vinylchlorid geeignet, z. B. Styrol-Butadien-Copolymerisate, Vinylchlorid-Ethylen-Copolymere oder Styrol-Acrylsäureester-Copolymere (Styrolacrylate). Die aufgeführten Copolymere tragen zur Verstärkung der Klebkraft bei.

Bevorzugt ist im erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrat mindestens ein Copolymer ein Methacrylsäureester-, Acrylsäureester- und/oder Styrolcopolymer. Dies bedeutet, dass zumindest eines der das Copolymer konstituierenden Monomere ein Methacrylsäureester, ein Acrylsäureester oder Styrol ist, wobei das Copolymer neben den genannten noch aus weiteren Monomeren aufgebaut sein kann. Ganz besonders bevorzugt ist mindestens ein Copolymer ein Styrol-Acrylsäureester-Copolymer (Styrolacrylat).

Die Copolymere werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung in der Regel als wässrige Dispersion eingesetzt. Der Gewichtsanteil der Copolymere selbst, d. h. des trockenen Copolymers bzw. der trockenen Copolymere an der Gesamtmasse des erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrats beträgt vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 12 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Gew.-%.

Vorzugsweise weist das Gewichtsverhältnis der nichtionischen Polysaccharide zur Trockenmasse der Copolymere Werte von 1:1 bis 4:1, besonders bevorzugt von 2:1 bis 3:1, auf. Unter der „Trockenmasse“ der Copolymere wird die Masse des reinen, trockenen Copolymers bzw. der reinen, trockenen Copolymere verstanden, insbesondere ist darunter nicht die Masse der üblicherweise eingesetzten wässrigen Dispersion des Copolymers bzw. der Copolymere zu verstehen. Hinsichtlich des Gewichts der Polysaccharide wird von der eingesetzten Form, d. h. inklusive des Wasseranteils, ausgegangen. Mit dem angegebenen Gewichtsverhältnis zwischen Polysacchariden und Copolymeren wird ein besonders ausgewogenes Verhältnis zwischen guter Klebkraft und hoher Lagerstabilität des erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrats erreicht.

Ein weiterer Bestandteil des erfindungsgemäßen flüssigen Klebstoffkonzentrats ist mindestens ein Alkalimetallsalz einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure. Die Gruppe der in Frage kommenden Alkalimetalle umfasst dabei Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium, wobei unter diesen Lithium, Natrium und Kalium bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist als Alkalimetallsalz einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure ein Natriumsalz enthalten.

Unter einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure wird grundsätzlich jede anorganische Sauerstoffsäure verstanden, die zwei bis vier dissoziierbare Wasserstoffatome enthält, die durch Metalle oder jeweils durch einen einwertigen organischen Rest ersetzbar sind. Unter einer Sauerstoffsäure wird eine Verbindung verstanden, die Sauerstoff, mindestens ein weiteres Element und zumindest ein dissoziierbares Wasserstoffatom enthält und unter Abgabe eines Protons eine konjugierte Base bilden kann. Insbesondere handelt es sich dabei um anorganische Säuren, die im Anion semipolar bzw.

koordinativ gebundenen Sauerstoff enthalten, wie zum Beispiel Salpetersäure (HNO_3), Schwefelsäure (H_2SO_4), Phosphorsäure (H_3PO_4), Kohlensäure (H_2CO_3 bzw. $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$) oder Tetraoxomangan(VI)-säure (H_2MnO_4). Bevorzugt ist im erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrat mindestens ein Alkalimetallsalz einer zweiwertigen anorganischen Sauerstoffsäure enthalten. Besonders bevorzugt ist das Alkalimetallsalz einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure ein Alkalimetallsulfat (Anion: SO_4^{2-}) und/oder ein Alkalimetallcarbonat (Anion: CO_3^{2-}). Sofern im Rahmen des vorliegenden Textes beziehungsweise der vorliegenden Erfindung Salze mehrwertiger, beispielsweise zwei- bis vierwertiger Säuren thematisiert werden, sind darunter vorzugsweise jeweils die durch maximale Salzbildung entsprechend der Wertigkeit erhaltenen Salze zu verstehen. Beispielsweise ist unter dem Salz einer zweiwertigen Säure bevorzugt ein Salz zu verstehen, das im Anion zwei negative Ladungen und nicht nur eine aufweist. Unter dem Alkalimetallsalz der Schwefelsäure ist daher zum Beispiel vorzugsweise das entsprechende Sulfat und nicht das Hydrogensulfat HSO_4^{2-} zu verstehen.

Der Gewichtsanteil des Alkalimetallsalzes bzw. der Alkalimetallsalze einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure beträgt bevorzugt 3 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 6 bis 14 Gew.-%, beispielsweise 7 bis 13 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des flüssigen Klebstoffkonzentrats und ausgehend vom Gewicht des jeweiligen Salzes ohne Kristallwasser. Innerhalb dieser Bereiche wird ein gut stabilisiertes Konzentrat erhalten, ohne dass die Klebkraft einer daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zusammensetzung nachteilig beeinflusst wird.

Im Rahmen einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen flüssigen Klebstoffkonzentrats ist zusätzlich zu mindestens einem Alkalimetallsalz einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure mindestens ein Alkalimetallsalz einer zwei- bis vierwertigen Carbonsäure enthalten. Unter einer zwei- bis vierwertigen Carbonsäure wird dabei jede Verbindung verstanden, die zwei bis vier Carboxy-Gruppen ($-\text{COOH}$) enthält. Auch hier umfasst die Gruppe der in Frage kommenden Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium, wobei unter diesen Lithium, Natrium und Kalium bevorzugt sind, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Die somit vorliegende Kombination mindestens eines Alkalimetallsalzes einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure mit mindestens einem Alkalimetallsalz einer zwei- bis vierwertigen Carbonsäure ist besonders gut geeignet, ein erfindungsgemäßes Klebstoffkonzentrat zu stabilisieren, so dass auch nach mehrwöchiger Lagerung nur ein geringfügiges Nachdicken beobachtet wird, das die Gießfähigkeit und damit die Verarbeitbarkeit des Konzentrats nicht nachteilig beeinflusst.

Als zwei- bis vierwertige Carbonsäuren können beispielsweise folgende Verbindungen in Form ihrer Alkalimetallsalze eingesetzt werden: Oxalsäure, Fumarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Propandicarbonsäuren, Butandicarbonsäuren, Pentandicarbonsäuren, Hexandicarbonsäuren, Heptandicarbonsäuren, Octandicarbonsäuren und deren höhere, lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Homologen. Weiterhin geeignet sind Alkalimetallsalze entsprechender Polycarbonsäuren, wie sie beispielsweise durch die oligomerisierende oder polymerisierende Umsetzung von Fettsäuren mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung erhältlich sind, beispielsweise Dimerfettsäuren

oder Trimerfettsäuren. Ebenfalls geeignet sind Alkalimetallsalze von cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren wie Dicyclohexancarbonsäuren, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und dergleichen. Weiterhin geeignet sind aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Tricarbonsäuren wie Trimellithsäure. Bevorzugt enthält ein erfindungsgemäßes Klebstoffkonzentrat zusätzlich zu mindestens einem Alkalimetallsalz einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure mindestens ein Alkalimetallsalz einer zwei- oder dreiwertigen Carbonsäure, besonders bevorzugt einer dreiwertigen Carbonsäure. Ganz besonders bevorzugt ist im erfindungsgemäßen flüssigen Klebstoffkonzentrat als Alkalimetallsalz einer zwei- bis vierwertigen Carbonsäure ein Alkalimetallcitrat, beispielsweise Natriumcitrat, enthalten.

Vorzugsweise ist/sind das Alkalimetallsalz bzw. die Alkalimetallsalze zwei- bis vierwertiger Carbonsäuren im erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrat zu einem Anteil von 5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 6 bis 9 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Klebstoffkonzentrats und ausgehend vom Gewicht des Salzes ohne Kristallwasser, enthalten. Das Gewichtsverhältnis des/der Alkalimetallsalze(s) zwei- bis vierwertiger Carbonsäuren zu dem/den Alkalimetallsalz(en) zwei- bis vierwertiger anorganischer Sauerstoffsäuren weist vorzugsweise Werte von 1:1 bis 3:1, besonders bevorzugt von 1,4:1 bis 2:1, beispielsweise von 1,6:1 bis 1,8:1, auf. Diese Werte beziehen sich auf das Gewicht der jeweiligen Salze ohne Kristallwasser.

Vorzugsweise sind die Alkalimetallionen des Alkalimetallsalzes einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure und des Alkalimetallsalzes einer zwei- bis vierwertigen Carbonsäure Natriumionen. Ganz besonders bevorzugt ist im erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrat eine Kombination von Natriumsulfat und Natriumcitrat, insbesondere im Gewichtsverhältnis von 1,5:1 bis 1:3 und ganz besonders bevorzugt von 1:1,6 bis 1:1,8, enthalten.

Der Gesamtgehalt an Alkalimetallsalzen zwei- bis vierwertiger anorganischer Sauerstoffsäuren und zwei- bis vierwertiger Carbonsäuren beträgt im erfindungsgemäßen flüssigen Klebstoffkonzentrat vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 17 Gew.-%, insbesondere 7 bis 15 Gew.-%, beispielsweise 7 bis 13 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Klebstoffkonzentrats und ausgehend vom Gewicht des jeweiligen Salzes ohne Kristallwasser. Innerhalb dieser Bereiche wird ein hervorragend stabilisiertes Konzentrat erhalten, ohne dass die Klebkraft einer daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zusammensetzung nachteilig beeinflusst wird.

Das Gewichtsverhältnis der Summe der Alkalimetallsalze zwei- bis vierwertiger anorganischer Sauerstoffsäuren und zwei- bis vierwertiger Carbonsäuren zur Summe aus nichtionischen Polysacchariden und Trockenmasse der Copolymere weist bevorzugt Werte von 1:1 bis 1:4, besonders bevorzugt von 1:2 bis 1:3, auf. Dabei wird von dem Gewicht der Polysaccharide in der eingesetzten Form, d. h. inklusive des Wasseranteils, und vom Gewicht der jeweiligen Salze ohne Kristallwasser ausgegangen.

Generell können im Rahmen der vorliegenden Erfindung bei Einsatz mehrerer Alkalimetallsalze zwei- bis vierwertiger anorganischer Sauerstoffsäuren und gegebenenfalls zwei- bis vierwertiger Carbonsäuren diese sowohl hinsichtlich der Alkalimetallionen als auch der Anionen innerhalb des erfindungsgemäß vorgegebenen Rahmens beliebig variieren.

Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Klebstoffkonzentrat im Wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln. „Im Wesentlichen frei“ bedeutet dabei, dass eine als organisches Lösungsmittel geeignete Verbindung zwar grundsätzlich enthalten sein kann, dann allerdings in einer Menge vorliegt, die eine Funktion als Lösungsmittel nicht rechtfertigt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird daher unter der Eigenschaft „im Wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln“ ein Gesamtanteil von als organisches Lösungsmittel geeigneten Substanzen von maximal 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des flüssigen Klebstoffkonzentrats, angesehen. Organische Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind insbesondere Kohlenwasserstoffe, Alkohole wie z. B. Methanol, Ethanol oder Fettalkohole, Glykole wie z. B. Polyalkylenglykole oder Butandiol, Glykolether und Glykolester, Aldehyde, Ester, Ketone, Verbindungen wie Propylencarbonat und Polyethylenimin und als Lösungsmittel geeigneten Säuren wie z. B. Essigsäure. Ausdrücklich keine organischen Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die zwingend im erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrat enthaltenen Bestandteile Wasser, nichtionische(s) Polysaccharid(e) und Copolymer(e). Besonders bevorzugt enthält ein erfindungsgemäßes Klebstoffkonzentrat keine organischen Lösungsmittel. Aus der Herstellung der Komponenten des erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrats resultierende beziehungsweise im Bereich der Allgegenwartskonzentration enthaltene Spuren von Lösungsmitteln werden dabei als unbeachtlich angesehen.

Ein erfindungsgemäßes flüssiges Klebstoffkonzentrat kann neben den bereits genannten Inhaltsstoffen noch weitere Zusatzstoffe enthalten. Geeignete weitere Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren, insbesondere Stabilisatoren, die im wesentlichen salzunempfindlich sind, d. h. deren stabilisierende Wirkung in einer salzhaltigen wässrigen Umgebung nicht soweit abnimmt, dass der stabilisierende Effekt verloren geht.

Durch Stabilisatoren lässt sich eine zusätzliche Stabilisierung des Klebstoffkonzentrats im Hinblick auf Sedimentationserscheinungen erreichen. Geeignete Stabilisatoren sind insbesondere anorganische Stabilisatoren wie Kieselsäure, Schichtsilikate oder Tone. Besonders bevorzugt werden als Stabilisator Schichtsilikate eingesetzt. Stabilisatoren sind im erfindungsgemäßen flüssigen Klebstoffkonzentrat vorzugsweise in einer Menge von bis zu 2 Gew.-%, beispielsweise in einer Menge von 0,1 bis 1,8 Gew.-% enthalten.

Als weitere Zusatzstoffe kann das erfindungsgemäße Klebstoffkonzentrat beispielsweise Biozide, Farbstoffe, Pigmente, Dispergiermittel, Netzmittel und/oder Tenside, Glykole, Verdickungsmittel oder Rheologiehilfsmittel enthalten.

Als Biozide eignen sich beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen, Aldehyde, vorzugsweise Formaldehyd, Isothiazolone oder Benzisothiazolone oder Gemische aus zwei oder mehr davon. Derartige Biozide können dem Klebstoffkonzentrat zu Konservierungszwecken zugesetzt werden.

Als Farbstoffe und Pigmente sind beispielsweise Kreide, Rutil, Ruß und vergleichbare anorganische Farbstoffe und Pigmente sowie organische Farbstoffe und Pigmente wie Azofarbstoffe oder Anilinfarbstoffe geeignet.

Als Dispergiermittel bzw. Netzmittel und/oder Tenside sind beispielsweise anionische, kationische oder nichtionische Tenside geeignet.

Typische Beispiele für anionische Tenside sind weniger als zwei Säuregruppen aufweisende Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisothionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Acyllactylate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Sojabasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglykoetherketten enthalten, können sie eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingengte Homologenverteilung aufweisen.

Weiterhin im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet sind nichtionische Tenside, die nicht auf Cellulosebasis aufgebaut sind.

Typische Beispiele für derartige nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglykoether, Alkylphenolpolyglykoether, Fettsäurepolyglykolester, Fettsäureamidpolyglykoether, Fettaminpolyglykoether, alkoxylierte Triglyceride, Alk(en)yloligoglucoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Sojabasis) Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester und Polysorbate. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglykoetherketten enthalten, können sie eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingengte Homologenverteilung aufweisen.

Als Glykole sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere die niedermolekularen Glykole oder Oligoglykoether wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und dergleichen geeignet.

Als Verdickungsmittel eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders die vorstehend bereits als Stabilisatoren aufgeführten Substanzen.

Als Rheologiehilfsmittel eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Xanthan-Gum, Schichtsilikate oder Kieselsäure oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Ein erfindungsgemäßes flüssiges Klebstoffkonzentrat enthält die oben genannten Inhaltsstoffe bevorzugt in solchen Mengen, dass eine gut gießfähige Dispersion entsteht. Vorzugsweise weist ein erfindungsgemäßes flüssiges Klebstoffkonzentrat daher eine Viskosität von maximal 15.000 mPas, besonders bevorzugt von 150 bis 8.500 mPas, insbesondere von 1.000 bis 6.500 mPas, beispielsweise von 2.000 bis 5.500 mPas (Brookfield RVT, 20 °C, 20 U/min, Spindel 4 und 5), auf.

Ein erfindungsgemäßes Klebstoffkonzentrat weist darüber hinaus vorzugsweise einen pH-Wert von 4 bis 10, besonders bevorzugt von 5 bis 9 und insbesondere von 6 bis 8 auf. Geeignete pH-Werte liegen beispielsweise in einem Bereich von 6,5 bis 7,5.

Vorzugsweise sind im erfindungsgemäßen flüssigen Klebstoffkonzentrat folgende Inhaltsstoffe zu den angegebenen Anteilen enthalten:

45-70	Gew.-%	Wasser,
5-30	Gew.-%	nichtionische(s) Polysaccharid(e),
3-15	Gew.-%	Copolymer(e),
5-20	Gew.-%	Alkalimetallsalz(e) einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure oder eines Gemisches aus Alkalimetallsalz(en) einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure und (einer) zwei- bis vierwertigen Carbonsäure(n),
0-10	Gew.-%	weitere Zusatzstoffe,

wobei sich die Anteile der Inhaltsstoffe zu 100 Gew.-% addieren. Es wird bei diesen Angaben bezüglich des Gewichts der Polysaccharide von der eingesetzten Form, d. h. inklusive des Wasseranteils, bezüglich des Gewichts der Copolymere von der Trockenmasse und bezüglich des Gewichts der Alkalimetallsalze von den jeweiligen Salzen ohne Kristallwasser ausgegangen.

Grundsätzlich können alle im Rahmen des vorliegenden Textes als bevorzugt ausgewiesenen Ausführungsformen, Anteilsbereiche, Bestandteile und sonstigen Merkmale des erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrats in allen möglichen und sich nicht gegenseitig ausschließenden Kombinationen verwirklicht sein.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen flüssigen Klebstoffkonzentrats, in welchem mindestens ein Alkalimetallsalz einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure in Wasser gelöst wird, in die so erhaltene Lösung mindestens ein nichtionisches Polysaccharid eingetragen wird und dann eine wässrige Dispersion mindestens eines Copolymers zugegeben wird.

Gegenstand der Erfindung ist darüber hinaus auch ein Klebstoff, insbesondere ein Tapetenkleister, Verdickungsmittel oder Farbkonzentrat, der bzw. das unter Verdünnung eines erfindungsgemäßen flüssigen Klebstoffkonzentrats oder eines nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Klebstoffkonzentrats mit dem mindestens vierfachen Gewicht, bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigen Klebstoffkonzentrats, an Wasser hergestellt wird. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen flüssigen Klebstoffkonzentrats oder eines nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten flüssigen Klebstoffkonzentrats zur Herstellung von Klebstoffen, insbesondere von Tapetenkleistern, Verdickungsmitteln oder Farbkonzentraten.

Beispiele

Allgemeine Herstellvorschrift für die Klebstoffkonzentrate

Es wird Leitungswasser vorgelegt, in das zunächst das einzusetzende Salz eingerührt wird. Anschließend werden das Polysaccharid und die weiteren Zusatzstoffe wie Verdicker, Füllstoff und Konservierungsstoff eingetragen. In die so erhaltene Dispersion wird eine 50 %ige wässrige Dispersion des Copolymers eingerührt. Die konkreten Zusammensetzungen und die damit erzielten Ergebnisse sind den nachstehenden Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

Tabelle 1 (Angaben in Gew.-%)

Bestandteile	1 Vgl.	2 Vgl.	3 Vgl.	4 Vgl.	6 erf.	7 erf.	8 erf.	9 erf.	10 erf.
Aluminiumsulfat (Chinafill 800)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Natriumsulfat	4,8				9,2	12,7	4,8	6,35	
Natriumcitrat	7,9	12,7					7,9	6,35	
Aluminiumsulfat			12,7						
Natriumcarbonat									12,7
Natriumtartrat				12,7					
Polysaccharid (MHEC 35000 PF)	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5
PVAc	16,0								
Styrol-Acrylsäureester- Copolymer (Axilat DS 910) (50-%ige wässrige Dispersion)		16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
Konservierungsstoff (Formaldehyd)	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Verdicker (Schichtsilikate Laponite RD/Laponite Rs, Optigel WX)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Wasser	48,95	48,95	48,95	48,95	52,45	48,95	48,95	48,95	48,95
Gesamt	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Vgl. = Vergleichsbeispiel

erf. = erfindungsgemäßes Beispiel

Tabelle 2

Merkmal	1 Vgl.	2 Vgl.	3 Vgl.	4 Vgl.
Viskosität nach Herstellung (mPas)	dick	4.500	dick	6.000
Viskosität 24 h nach Herstellung (mPas)	dick	7.000	dick	10.000
Fließfähigkeit/Viskosität nach 8 Tagen (mPas)	sf	13.000	sf	sf
Fließfähigkeit/Viskosität nach 8 Wochen (mPas)	sf	sf	sf	sf
Anmerkungen →			stark sauer	

weiter Tabelle 2

Merkmal	6 erf.	7 erf.	8 erf.	9 erf.	10 erf.
Viskosität nach Herstellung (mPas)	2.500	3.000	3.000	4.500	4.000
Viskosität 24 h nach Herstellung (mPas)	3.500	5.000	3.500	7.000	5.000
Fließfähigkeit/Viskosität nach 8 Tagen (mPas)	4.000	5.000	3.500	8.000	5.000
Fließfähigkeit/Viskosität nach 8 Wochen (mPas)	4.000	6.000	4.000	8.500	6.000
Anmerkungen →					stark alkalisch, pH > 12

Vgl. = Vergleichsbeispiel

erf. = erfindungsgemäßes Beispiel

sf = schnittfest

Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass ein erfindungsgemäßes Klebstoffkonzentrat auch nach mehrwöchiger Lagerung nicht eindickt und damit als Dispersion stabil, gut gießfähig und verarbeitbar bleibt.

Patentansprüche

1. Flüssiges Klebstoffkonzentrat, enthaltend Wasser, mindestens ein nichtionisches Polysaccharid, mindestens ein Copolymer und mindestens ein Alkalimetallsalz einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure.
2. Flüssiges Klebstoffkonzentrat gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetallsalz einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure ein Alkalimetallsulfat und/oder ein Alkalimetallcarbonat ist.
3. Flüssiges Klebstoffkonzentrat gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein Alkalimetallsalz einer zwei- bis vierwertigen Carbonsäure enthalten ist.
4. Flüssiges Klebstoffkonzentrat gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die enthaltenen Alkalimetallionen Natriumionen sind.
5. Flüssiges Klebstoffkonzentrat gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtgehalt an Alkalimetallsalzen zwei- bis vierwertiger anorganischer Sauerstoffsäuren und zwei- bis vierwertiger Carbonsäuren 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Klebstoffkonzentrats, beträgt.
6. Flüssiges Klebstoffkonzentrat gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Summe aus Alkalimetallsalzen zwei- bis vierwertiger anorganischer Sauerstoffsäuren und zwei- bis vierwertiger Carbonsäuren zur Summe aus nichtionischen Polysacchariden und Trockenmasse der Copolymere Werte von 1:1 bis 1:4 aufweist.
7. Flüssiges Klebstoffkonzentrat gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der nichtionischen Polysaccharide zur Trockenmasse der Copolymere Werte von 1:1 bis 4:1 aufweist.
8. Flüssiges Klebstoffkonzentrat gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Copolymer ein Methacrylsäureester-, Acrylsäureester- und/oder Styrolcopolymer ist.
9. Flüssiges Klebstoffkonzentrat gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als nichtionisches Polysaccharid mindestens eine Hydroxyalkylcellulose und/oder mindestens ein Derivat davon enthalten ist.

10. Flüssiges Klebstoffkonzentrat gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Klebstoffkonzentrat im Wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln ist.

11. Flüssiges Klebstoffkonzentrat gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass folgende Inhaltsstoffe in den angegebenen Anteilen enthalten sind:

45-70 Gew.-% Wasser,

5-30 Gew.-% nichtionische(s) Polysaccharid(e),

3-15 Gew.-% Copolymer(e),

5-20 Gew.-% Alkalimetallsalz(e) einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure oder eines Gemisches aus Alkalimetallsalz(en) einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure und (einer) zwei- bis vierwertigen Carbonsäure(n),

0-10 Gew.-% weitere Zusatzstoffe,

wobei sich die Anteile der Inhaltsstoffe zu 100 Gew.-% addieren.

12. Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Klebstoffkonzentrats gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, in welchem mindestens ein Alkalimetallsalz einer zwei- bis vierwertigen anorganischen Sauerstoffsäure in Wasser gelöst wird, in die so erhaltene Lösung mindestens ein nichtionisches Polysaccharid eingetragen wird und dann eine wässrige Dispersion mindestens eines Copolymers zugegeben wird.

13. Klebstoff, hergestellt unter Verdünnung eines flüssigen Klebstoffkonzentrats gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 oder unter Verdünnung eines flüssigen Klebstoffkonzentrats hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 12 mit dem mindestens vierfachen Gewicht, bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigen Klebstoffkonzentrats, an Wasser.

14. Verwendung eines flüssigen Klebstoffkonzentrats gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 oder hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 12 zur Herstellung von Klebstoffen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/056728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L1/28 C09J101/28 C08K3/24 C08K3/26 C09J11/04
C09J11/08 C09J133/08 C08J3/03

ADD.

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)

C08L C09J C08K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 003 582 A2 (HOECHST AG [DE]) 22 August 1979 (1979-08-22) examples 8,11	1-14
X	EP 1 568 740 A2 (ARCHER DANIELS MIDLAND CO [US]) 31 August 2005 (2005-08-31) tables II,V	1-14
A	US 5 331 050 A (HARPER LEE R [US]) 19 July 1994 (1994-07-19) column 10, line 28	1-14
X	EP 0 413 274 A2 (AQUALON CO [US]) 20 February 1991 (1991-02-20) example Q; table 1	1-14
	----- -/--	

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 document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 2010

Date of mailing of the international search report

06/08/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Lanz, Sandra

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/056728

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 334 077 A (GEORGE GATEFF) 1 August 1967 (1967-08-01) column 9, line 50 -----	1-14
X	US 2002/121224 A1 (BOSTROM PETER [SE] ET AL BOSTROEM PETER [SE] ET AL) 5 September 2002 (2002-09-05) tables I, III -----	1-14
X	EP 1 010 807 A1 (ROHM & HAAS [US]) 21 June 2000 (2000-06-21) example 1 -----	1-14
X	EP 1 054 020 A2 (ROHM & HAAS [US]) 22 November 2000 (2000-11-22) example 1 -----	1-14
X	US 6 406 537 B1 (IMMORDINO SALVATORE C [US]) 18 June 2002 (2002-06-18) table 1 -----	1-14
X	US 6 171 702 B1 (MALHOTRA SHADI L [CA] ET AL) 9 January 2001 (2001-01-09) example 1 -----	1-14
X	US 4 184 888 A (ZOOMUT HANI F [US]) 22 January 1980 (1980-01-22) example 3 -----	1-14
A	US 6 150 313 A (HARMALKER SUBHASH [US] ET AL) 21 November 2000 (2000-11-21) column 12, lines 54,55 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/056728

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0003582	A2	22-08-1979	AU 4385679 A	23-08-1979
			DE 2805907 A1	23-08-1979
			JP 1466960 C	10-11-1988
			JP 54117558 A	12-09-1979
			JP 63015302 B	04-04-1988
			SU 927124 A3	07-05-1982
			US 4283229 A	11-08-1981
			EP 1568740	A2
ES 2340291 T3	01-06-2010			
US 5331050	A	19-07-1994	WO 9300377 A1	07-01-1993
			US 5215783 A	01-06-1993
EP 0413274	A2	20-02-1991	AT 130336 T	15-12-1995
			AU 636377 B2	29-04-1993
			AU 6110290 A	21-02-1991
			CA 2020934 A1	19-02-1991
			DE 69023573 D1	21-12-1995
			DE 69023573 T2	11-04-1996
			ES 2079407 T3	16-01-1996
			JP 3114526 A	15-05-1991
			JP 3149941 B2	26-03-2001
			NO 903637 A	19-02-1991
			US 3334077	A
GB 1090248 A	08-11-1967			
US 2002121224	A1	05-09-2002	AT 341586 T	15-10-2006
			AU 1861702 A	24-06-2002
			BR 0116030 A	07-10-2003
			CA 2428791 A1	20-06-2002
			DE 60123666 T2	23-08-2007
			EP 1358264 A1	05-11-2003
			ES 2272409 T3	01-05-2007
			JP 4197945 B2	17-12-2008
			JP 2004515625 T	27-05-2004
			SE 520428 C2	08-07-2003
			SE 0004649 A	16-06-2002
			WO 0248254 A1	20-06-2002
			EP 1010807	A1
BR 9905626 A	15-08-2000			
CN 1254041 A	24-05-2000			
DE 69927775 T2	22-06-2006			
JP 2000154493 A	06-06-2000			
EP 1054020	A2	22-11-2000		
			AU 3256000 A	23-11-2000
			BR 0002432 A	02-01-2001
			CN 1274730 A	29-11-2000
			DE 60012417 D1	02-09-2004
			DE 60012417 T2	21-07-2005
			JP 2000327705 A	28-11-2000
			TW 247014 B	11-01-2006
			US 6406537	B1
MX PA01010010 A	20-08-2003			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/056728

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6171702	B1	09-01-2001	NONE
US 4184888	A	22-01-1980	NONE
US 6150313	A	21-11-2000	AT 272998 T 15-08-2004 AU 774800 B2 08-07-2004 AU 6920600 A 13-03-2001 BR 0013417 A 30-04-2002 CA 2380737 A1 22-02-2001 CN 1384732 A 11-12-2002 CO 5190671 A1 29-08-2002 CZ 20020566 A3 15-05-2002 DE 60012938 D1 16-09-2004 DE 60012938 T2 18-08-2005 EP 1204405 A1 15-05-2002 ES 2226907 T3 01-04-2005 HK 1047225 A1 18-03-2005 HU 0202937 A2 28-01-2003 MX PA02001728 A 06-08-2002 NZ 517048 A 30-06-2003 PL 353400 A1 17-11-2003 RU 2241439 C2 10-12-2004 TR 200200412 T2 21-10-2002 TW 555850 B 01-10-2003 WO 0112153 A1 22-02-2001 ZA 200201051 A 30-07-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/056728

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08L1/28	C09J101/28
	C09J11/08	C09J133/08
		C08K3/24
		C08K3/26
		C09J11/04
ADD.		C08J3/03
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L C09J C08K C08J		
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.
X	EP 0 003 582 A2 (HOECHST AG [DE]) 22. August 1979 (1979-08-22) Beispiele 8,11 -----	1-14
X	EP 1 568 740 A2 (ARCHER DANIELS MIDLAND CO [US]) 31. August 2005 (2005-08-31) Tabellen II, V -----	1-14
A	US 5 331 050 A (HARPER LEE R [US]) 19. Juli 1994 (1994-07-19) Spalte 10, Zeile 28 -----	1-14
X	EP 0 413 274 A2 (AQUALON CO [US]) 20. Februar 1991 (1991-02-20) Beispiel Q; Tabelle 1 -----	1-14
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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" älteres Dokument, 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 erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher 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 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
23. Juni 2010		06/08/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lanz, Sandra

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 334 077 A (GEORGE GATEFF) 1. August 1967 (1967-08-01) Spalte 9, Zeile 50 -----	1-14
X	US 2002/121224 A1 (BOSTROM PETER [SE] ET AL BOSTROEM PETER [SE] ET AL) 5. September 2002 (2002-09-05) Tabellen I, III -----	1-14
X	EP 1 010 807 A1 (ROHM & HAAS [US]) 21. Juni 2000 (2000-06-21) Beispiel 1 -----	1-14
X	EP 1 054 020 A2 (ROHM & HAAS [US]) 22. November 2000 (2000-11-22) Beispiel 1 -----	1-14
X	US 6 406 537 B1 (IMMORDINO SALVATORE C [US]) 18. Juni 2002 (2002-06-18) Tabelle 1 -----	1-14
X	US 6 171 702 B1 (MALHOTRA SHADI L [CA] ET AL) 9. Januar 2001 (2001-01-09) Beispiel 1 -----	1-14
X	US 4 184 888 A (ZOOMUT HANI F [US]) 22. Januar 1980 (1980-01-22) Beispiel 3 -----	1-14
A	US 6 150 313 A (HARMALKER SUBHASH [US] ET AL) 21. November 2000 (2000-11-21) Spalte 12, Zeilen 54,55 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/056728

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0003582	A2	22-08-1979	AU 4385679 A 23-08-1979
			DE 2805907 A1 23-08-1979
			JP 1466960 C 10-11-1988
			JP 54117558 A 12-09-1979
			JP 63015302 B 04-04-1988
			SU 927124 A3 07-05-1982
			US 4283229 A 11-08-1981

EP 1568740	A2	31-08-2005	AT 463541 T 15-04-2010
			ES 2340291 T3 01-06-2010
US 5331050	A	19-07-1994	WO 9300377 A1 07-01-1993
			US 5215783 A 01-06-1993
EP 0413274	A2	20-02-1991	AT 130336 T 15-12-1995
			AU 636377 B2 29-04-1993
			AU 6110290 A 21-02-1991
			CA 2020934 A1 19-02-1991
			DE 69023573 D1 21-12-1995
			DE 69023573 T2 11-04-1996
			ES 2079407 T3 16-01-1996
			JP 3114526 A 15-05-1991
			JP 3149941 B2 26-03-2001
			NO 903637 A 19-02-1991

US 3334077	A	01-08-1967	DE 1301536 B 21-08-1969
			GB 1090248 A 08-11-1967
US 2002121224	A1	05-09-2002	AT 341586 T 15-10-2006
			AU 1861702 A 24-06-2002
			BR 0116030 A 07-10-2003
			CA 2428791 A1 20-06-2002
			DE 60123666 T2 23-08-2007
			EP 1358264 A1 05-11-2003
			ES 2272409 T3 01-05-2007
			JP 4197945 B2 17-12-2008
			JP 2004515625 T 27-05-2004
			SE 520428 C2 08-07-2003
			SE 0004649 A 16-06-2002
			WO 0248254 A1 20-06-2002

EP 1010807	A1	21-06-2000	AU 5826599 A 18-05-2000
			BR 9905626 A 15-08-2000
			CN 1254041 A 24-05-2000
			DE 69927775 T2 22-06-2006
			JP 2000154493 A 06-06-2000
EP 1054020	A2	22-11-2000	AU 775718 B2 12-08-2004
			AU 3256000 A 23-11-2000
			BR 0002432 A 02-01-2001
			CN 1274730 A 29-11-2000
			DE 60012417 D1 02-09-2004
			DE 60012417 T2 21-07-2005
			JP 2000327705 A 28-11-2000
			TW 247014 B 11-01-2006

US 6406537	B1	18-06-2002	CA 2355688 A1 22-05-2002
			MX PA01010010 A 20-08-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/056728

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6171702	B1	09-01-2001	KEINE
US 4184888	A	22-01-1980	KEINE
US 6150313	A	21-11-2000	AT 272998 T 15-08-2004 AU 774800 B2 08-07-2004 AU 6920600 A 13-03-2001 BR 0013417 A 30-04-2002 CA 2380737 A1 22-02-2001 CN 1384732 A 11-12-2002 CO 5190671 A1 29-08-2002 CZ 20020566 A3 15-05-2002 DE 60012938 D1 16-09-2004 DE 60012938 T2 18-08-2005 EP 1204405 A1 15-05-2002 ES 2226907 T3 01-04-2005 HK 1047225 A1 18-03-2005 HU 0202937 A2 28-01-2003 MX PA02001728 A 06-08-2002 NZ 517048 A 30-06-2003 PL 353400 A1 17-11-2003 RU 2241439 C2 10-12-2004 TR 200200412 T2 21-10-2002 TW 555850 B 01-10-2003 WO 0112153 A1 22-02-2001 ZA 200201051 A 30-07-2003