(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
14. Juli 2005 (14.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/063873 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C08L 11/02, C09J 111/02, C08K 5/21, C08L 75/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014002

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Dezember 2004 (09.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 60 368.9 22. Dezember 2003 (22.12.2003) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **MUSCH, Rüdiger** [DE/DE]; Altenberger-Dom-Str. 169, 51467 Bergisch Gladbach (DE). **MAZANEK, Jan** [DE/DE]; Leopold-Gmelin-Str. 44, 51061 Köln (DE). **PERREY, Hermann** [DE/DE]; Auf der Rheinaue 8, 47829 Krefeld (DE). **PANSKUS, Knut** [DE/DE]; Grüner Weg 28a, 51375 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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:** DISPERSIONS

(54) **Bezeichnung:** DISPERSIONEN

(57) **Abstract:** The invention relates to aqueous polymer dispersions based on polychloroprene and to a method for their production and use.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft wässrige Polymerdispersionen auf Basis von Polychloropren, ein Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung.

WO 2005/063873 A1

Dispersionen

Die Erfindung betrifft Klebstoffzusammensetzungen auf Basis von wässrigen Polychloroprendispersionen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Kontakthaftkleber für anorganische oder organische Substrate.

Als weitere Komponente enthalten die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen Partikel von Harnstoff-Derivaten, deren Partikelgröße im nanoskaligen Bereich liegt.

Die Polychloroprenherstellung ist seit langem bekannt, sie erfolgt durch Emulsionspolymerisation im alkalischen wäßrigen Medium, vgl. "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", Band 9, S. 366, Verlag Urban und Schwarzenberg, München-Berlin 1957; "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 3, S. 705-730, John Wiley, New York 1965; "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl) XIV/l, 738 f., Georg Thieme Verlag Stuttgart 1961.

Kontaktklebstoffe auf Basis von Polychloropren sind überwiegend lösemittelhaltige Klebstoffe, die man zunächst auf beide zu verbindenden Teile aufbringt und trocknen lässt. Durch anschließendes Fügen beider Teile unter Druck erhält man eine Verbindung mit hoher Anfangsfestigkeit. Diese Anfangsfestigkeit lässt sich durch Zusatz von Chlorkautschuk deutlich erhöhen. Bei schwer zu verklebenden Substraten wie Weich-PVC wird eine ausreichende Haftung mittels Polychloropren-Kontaktklebstoffe erst nach einer Pfropfreaktion in Lösung, mit z.B. Methylmethacrylat, erreicht.

Aus ökologischen und ökonomischen Gründen besteht ein wachsender Bedarf an geeigneten wässrigen Polychloropren-Dispersionen, die sich zu entsprechenden wässrigen Klebstoff-Formulierungen verarbeiten lassen. Nachteilig ist hier jedoch, dass nach dem Verdampfen des Wassers die Anfangsfestigkeit – im Vergleich zu lösemittelhaltigen Klebstoffen – niedriger ist. Polychloropren Dispersionen, modifiziert mit Carboxyl- oder Acrylatgruppen, besitzen zwar eine verbesserte Haftung an verschiedenen Substraten, jedoch keine höhere Anfangsfestigkeit, besonders an schwer zu verklebenden Substraten wie Weich-PVC.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine wässrige Klebstoffzusammensetzung bereitzustellen, welche nach der Applikation auf den zu verklebenden Substraten und nach anschließendem Fügen eine hohe Anfangsfestigkeit, besonders an schwer zu verklebenden Substraten, besitzt

Diese Aufgabe wurde durch die Bereitstellung einer wässrigen Klebstoffzusammensetzung auf Basis von Polychloropren-Dispersionen enthaltend Partikel von Harnstoff-Derivaten im nanoskaligen Bereich gelöst.

Die Partikel von Harnstoff-Derivaten können in an sich bekannten Polychloropren-Dispersionen erzeugt werden, oder man erzeugt die erfindungsgemäßen wässrigen Klebstoffzusammensetzung durch Abmischung solcher Polychloropren-Dispersionen mit Nanoharnstoff-Dispersionen. Bei diesen Nanoharnstoff-Dispersionen handelt es sich um wässrige Dispersionen von Harnstoff- und/oder Urethangruppen enthaltenden Verbindungen, im Folgenden als „Nanoharnstoff" bezeichnet, mit einer mittlerer Partikelgröße von 10 bis 400 nm, bevorzugt 10 bis 250 nm, besonders bevorzugt 20 bis 150 nm. Die Nano-Harnstoff-Dispersionen entstehen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Amino- und/oder Hydroxylgruppen und/oder Wasser enthaltenden Stoffen. Die Teilchengröße ist durch die Intensität des Rührens der Reaktionsmischung beeinflussbar und abhängig von Rührergeometrie, Reaktorform und Energieeintrag. Grundsätzlich gilt, dass die Partikel um so kleiner werden, je intensiver gerührt wird. Diese Bedingungen sind durch orientierende Vorversuche am System bestehend aus Polychloropren-Dispersion bzw. Nanoharnstoff-Dispersion, Reaktor und Rührer zu ermitteln und einzustellen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Klebstoffzusammensetzung umfassend eine Polychloropren-Dispersion enthaltend nanoskalige Partikel von Harnstoff-Derivaten, wobei diese dispergierten Nanoharnstoff-Partikel eine mittlere Teilchengröße von 10 bis 400 nm, bevorzugt 10 bis 250 nm, besonders bevorzugt 20 bis 150 nm aufweisen.

Geeignete Polyisocyanate zur Herstellung der erfindungsgemäßen Nanoharnstoff-Derivate sind alle an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und aromatischen Polyisocyanate mit einem Isocyanatgehalt von 0,5 bis 50, bevorzugt 3 bis 30, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% oder deren Gemische. Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Butylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), 1-Isocanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat, Methylen-bis-(4-isocyanatocyclohexan), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) oder Triisocyanatononan. Prinzipiell geeignet sind auch aromatische Polyisocyanate wie 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethan-2,4'-und/oder 4,4'-diisocyanat (MDI), Triphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat. Bevorzugt geeignet sind Polyisocyanate, die Heteroatome in dem die Isocyanatgruppen enthaltenden Rest enthalten. Beispiele hierfür sind Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen und Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate. Besonders bevorzugt sind Polyisocyanate, die hauptsächlich bei der Herstellung von Lacken eingesetzt werden, z.B. Biuret-, Isocyanurat- oder Uretdiongruppen aufweisende Modifizierungsprodukte der obengenannten einfachen Polyisocyanate, insbesondere des Hexamethylendiisocyanats oder des Isophorondiisocyanats.

Weiterhin geeignet sind Urethangruppen enthaltende Polyisocyanate, wie sie durch Umsetzung von im Überschuss eingesetztem IPDI oder TDI mit Polyolverbindungen entstehen, wobei niedermolekulare Polyole im Molekulargewichtsbereich von 62 bis 300 und einer OH-Funktionalität von größer 2 bevorzugt sind. Geeignete niedermolekulare Polyole sind kurzkettige, d.h. 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltende aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische Diole oder Triole. Beispiele für Diole sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 2-Ethyl-2-butylpropandiol, Trimethylpentandiol, stellungsisomere Diethyloctandiole, 1,3-Butylenglykol, Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan), 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionsäure-(2,2-dimethyl-3-hydroxypropylester). Bevorzugt sind 1,4-Butandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und 1,6-Hexandiol. Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, bevorzugt ist Trimethylolpropan und Glycerin.

Geeignete Polyisocyanate sind ferner die bekannten, endständige Isocyanatgruppen aufweisende Prepolymere, wie sie insbesondere durch Umsetzung der oben genannten einfachen Polyisocyanate, bevorzugt Diisocyanate, mit unterschüssigen Mengen an organischen Verbindungen, mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen funktionellen Gruppen, zugänglich sind. In diesen Prepolymeren entspricht das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanat-reaktiven Wasserstoffatomen 1,05:1 bis 10:1, bevorzugt 1,1:1 bis 3:1, wobei die Wasserstoffatome bevorzugt aus Hydroxylgruppen stammen. Geeignete organische Verbindungen sind beispielsweise Hydroxylgruppen aufweisende Polyurethane, Polyesterpolyole, Polyetherpolyole, Polycarbonatdiole oder Polyacrylat- bzw. Polymethacrylatpolyole oder deren Gemische. Es ist ebenfalls möglich, dass die Isocyanat-Gruppen dieser Prepolymere ganz oder teilweise mit geeigneten Blockierungsmittel blockiert sind. Sind die Isocyanat-Gruppen teilweise blockiert, kann das OH-Gruppen aufweisende Prepolymer beim Erhitzen auf geeignete Einbrenntemperaturen ohne Zugabe weiterer gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktionsfähiger Gruppen vernetzen. Diese selbstvernetzenden Einkomponenten-Einbrennsysteme sind z.B. in der EP-A 0 726 919 beschrieben.

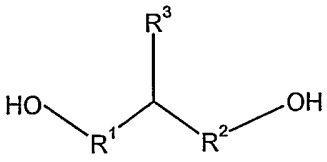
Die Art und Mengenverhältnisse der bei der Herstellung von Isocyanat-Prepolymeren eingesetzten Ausgangsmaterialien werden so gewählt, dass die Isocyanat-Prepolymere eine mittlere Isocyanat-Funktionalität von 2 bis 3 und ein Zahlenmittel der Molmasse von 500 bis 10.000, bevorzugt 800 bis 4000 aufweisen.

Die in den erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen enthaltenden Nanoharnstoffe sind vorzugsweise hydrophil modifiziert, damit die Nanoharnstoff-Teilchen in der wässrigen Phase in Lösung bleiben oder feinteilige, sedimentationsstabile Dispersionen bilden.

Als Hydrophilierungsmittel können dabei Verbindungen mit ionischen Gruppen, die entweder kationischer oder anionischer Natur sein können und/oder nichtionischen hydrophilen Gruppen sein. Kationisch, anionisch oder nichtionisch dispergierend wirkende Verbindungen sind solche, die beispielsweise Sulfonium-, Ammonium-, Phosphonium-, Carboxylat-, Sulfonat-, Phosphonat-Gruppen oder die Gruppen, die durch Salzbildung in die vorgenannten Gruppen überführt werden können (potentiell ionische Gruppen) oder Polyethergruppen enthalten und durch vorhandene isocyanatreaktive Gruppen in die Makromoleküle eingebaut werden können. Bevorzugt geeignete isocyanatreaktive Gruppen sind Hydroxyl- und Amingruppen.

Geeignete ionische oder potentiell ionische Verbindungen sind z.B. Mono- und Dihydroxycarbonsäuren, Mono- und Diaminocarbonsäuren, Mono- und Dihydroxysulfonsäuren, Mono- und Diaminosulfonsäuren sowie Mono- und Dihydroxyphosphonsäuren oder Mono- und Diaminophosphonsäuren und ihre Salze wie Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Hydroxypivalinsäure, N-(2-Aminoethyl)-β-alanin, 2-(2-Amino-ethylamino)-ethansulfonsäure, Ethylendiaminpropyl- oder butylsulfonsäure, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin-β-ethylsulfonsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, Glykolsäure, Milchsäure, Glycin, Alanin, Taurin, Lysin, 3,5-Diaminobenzoesäure, ein Additionsprodukt von IPDI und Acrylsäure (EP-A 0 916 647, Beispiel 1) und dessen Alkali- und/oder Ammoniumsalze; das Addukt von Natriumbisulfit an Buten-2-diol-1,4, Polyethersulfonat, das propoxylierte Addukt aus 2-Butendiol und $NaHSO_3$, z.B. beschrieben in der DE-A 2 446 440 (Seite 5-9, Formel I-III) sowie in kationische Gruppen überführbare Bausteine wie N-Methyl-diethanolamin als hydrophile Aufbaukomponenten. Bevorzugte ionische oder potentielle ionische Verbindungen sind solche, die über Carboxy- oder Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen und/oder Ammoniumgruppen verfügen. Besonders bevorzugte ionische Verbindungen sind solche, die Carboxyl- und/oder Sulfonat gruppen als ionische oder potentiell ionische Gruppen enthalten, wie die Salze von N-(2-Aminoethyl)-β-alanin, der 2-(2-Amino-ethylamino-)ethansulfonsäure oder des Additionsproduktes von IPDI und Acrylsäure (EP-A 0 916 647, Beispiel 1) sowie der Dimethylolpropionsäure oder Hydroxypivalinsäure.

Geeignete nichtionisch hydrophilierend wirkende Verbindungen sind z.B. Polyoxyalkylenether, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe enthalten. Diese Polyether enthalten einen Anteil von 30 Gew.-% bis 100 Gew.-% an Bausteinen, die vom Ethylenoxid abgeleitet sind. In Frage kommen linear aufgebaute Polyether einer Funktionalität zwischen 1 und 3, aber auch Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



(I)

in welcher

R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, die durch Sauerstoff und/oder Stickstoffatome unterbrochen sein können, bedeuten und

R^3 für einen alkoxyterminierten Polyethylenoxidrest steht.

Nichtionisch hydrophilierend wirkende Verbindungen sind beispielsweise auch einwertige, im statistischen Mittel 5 bis 70, bevorzugt 7 bis 55 Ethylenoxideinheiten pro Molekül aufweisende Polyalkylenoxidpolyetheralkohole, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind (z.B. in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim S. 31-38).

Geeignete Startermoleküle sind beispielsweise gesättigte Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, die Isomeren Pentanole, Hexanole, Octanole und Nonanole, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, die isomeren Methylcyclohexanole oder Hydroxymethylcyclohexan, 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan oder Tetrahydrofurfurylalkohol, Diethylenglykol-monoalkylether wie beispielsweise Diethylenglykolmonobutylether, ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol, 1,1-Dimethylallylalkohol oder Oleinalkohol, aromatische Alkohole wie Phenol, die isomeren Kresole oder Methoxyphenole, araliphatische Alkohole wie Benzylalkohol, Anisalkohol oder Zimtalkohol, sekundäre Monoamine wie Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Bis-(2-ethylhexyl)-amin, N-Methyl- und N-Ethylcyclohexylamin oder Dicyclohexylamin sowie heterocyclische sekundäre Amine wie Morpholin, Pyrrolidin, Piperidin oder 1H-Pyrazol. Bevorzugte Startermoleküle sind gesättigte Monoalkohole. Besonders bevorzugt wird Methanol, Butanol sowie Diethylenglykolmonobutylether als Startermolekül verwendet.

Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

Bei den Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen handelt es sich entweder um reine Polyethylenoxidpolyether oder gemischte Polyalkylenoxidpolyether, deren Alkylenoxideinheiten zu mindestens

30 mol-% bevorzugt zu mindestens 40 mol-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen. Bevorzugte nichtionische Verbindungen sind monofunktionelle gemischte Polyalkylenoxidpolyether, die mindestens 40 mol-% Ethylenoxid- und maximal 60 mol-% Propylenoxideinheiten aufweisen.

Es können auch Gemische verschiedener Hydrophilierungsmittel eingesetzt werden.

Der Einbau der Hydrophilierungsmittel in die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanate kann nach an sich bekanntem Verfahren erfolgen. So kann z.B. zuerst ein Teil der Isocyanatgruppen mit den erfindungsgemäßen Blockierungsmitteln und anschließend der Rest mit dem Hydrophilierungsmittel umgesetzt werden. Es kann aber auch umgekehrt verfahren werden oder aber so, dass die Blockierung der Isocyanatgruppen in zwei Schritten, nämlich vor und nach der Hydrophilierung erfolgt.

Es können die Hydrophilierungsmittel auch zu einem anderen Zeitpunkt der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyisocyanate zugegeben werden wie z.B. bei der Herstellung der Prepolymere. Als Hydrophilierungsmittel können außerdem auch hydrophilierte Polyether, Polyester und/oder Polyacrylate eingesetzt werden, so wie sie z.B. bei der Herstellung von selbstvernetzenden Einkomponenten-Einbrennlacken, beschrieben z.B. in EP-A 0 726 919, verwendet werden.

Werden zur Hydrophilierung Mono- oder Dihydroxycarbonsäuren eingesetzt, erfolgt die teilweise oder vollständige Salzbildung der anionisch und/oder kationisch dispergierend wirkenden Gruppen. Im Falle anionischer Gruppen werden dazu Basen wie Ammoniak, Ammoniumcarbonat oder -hydrogencarbonat, Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Diisopropylethylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Triethanolamin, Kaliumhydroxid oder Natriumcarbonat eingesetzt, bevorzugt Triethylamin, Triethanolamin, Dimethylcyclohexylamin, Dimethylethanolamin oder Diisopropylethylamin. Im Falle kationischer Gruppen werden Schwefelsäuredimethylester oder Bernsteinsäure eingesetzt. Werden nur nichtionisch hydrophilierte Verbindungen mit Ethergruppen verwendet, entfällt der Neutralisationsschritt. Die Neutralisation kann auch gleichzeitig mit der Dispergierung erfolgen, in dem das Dispergierwasser bereits das Neutralisationsmittel enthält.

Zur Herstellung der Nano-Harnstoff-Dispersion können auch Aminogruppen enthaltende Verbindungen eingesetzt werden. Dabei kommen alle bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und aromatischen Mono-, Di- und Polyamine in Frage, ebenso wie Aminogruppen enthaltende Polymere wie Aminopolyether oder Oligoethylenimine. Eingesetzt werden können beispielsweise Monoamine wie Methyl-, Ethyl-, (Iso)propyl- und Butylamin oder Diisopropylamin, Diamine und Triamine wie Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3- und

1,4-Phenylendiamin, 4,4'-Diphenylmethandiamin, Hydrazin, Methylenbisanilin oder Triaminononan. Geeignet sind auch heterocyclische Amine wie Pyrazol und Triazol bzw. deren Derivate und amonifunktionelle Polyethylenoxide oder Propylenoxide.

Als Hydroxylgruppen enthaltende Verbindungen kommen 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 3, besonders bevorzugt 2 wertige Alkohole des Molekulargewichtsbereiches von 62 bis 183 oder deren Gemische in Betracht. Typische Beispiele sind Ethandiol-1,2, Propandiol-1,2 und Butandiol-1,4, --1,2 oder -2,3, Hexandiol-1,6, 1,4-Dihydroxycyclohexan, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Sorbit. Es können auch Alkohole mit ionischen oder in ionische Gruppen überführbaren Gruppen eingesetzt werden.

Als höhermolekulare Hydroxylgruppen enthaltende Verbindungen können auch Polyhydroxypolyester, Polyhydroxypolyether oder Hydroxylgruppen aufweisende Polymerisate, z.B. Polyhydroxypolyacrylate oder -methacrylate eingesetzt werden. Die Verbindungen weisen im allgemeinen eine Hydroxylzahl von 20 bis 200, bevorzugt von 50 bis 130, bezogen auf 100 %ige Produkte, auf. Gegebenenfalls können die Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen auch die bereits beschriebenen dispergierend wirkende Gruppen enthalten.

Bei den Polyhydroxylpolyacrylaten oder -methacrylaten handelt es sich um Mischpolymerisate von Styrol mit einfachen Estern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wobei zwecks Einführung der Hydroxylgruppen Hydroxyalkylester, wie beispielsweise die 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 2-,3- oder 4-Hydroxybutylester dieser Säuren mitverwendet werden.

Geeignete Polyhydroxypolyether sind die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte geeigneter 2- bis 4-wertiger Startermoleküle wie z.B. Wasser, Ethylenglykol, Propandiol, Trimethylolpropan, Glycerin und/oder Pentaerythrit.

Beispiele geeigneter Polyhydroxypolyester sind insbesondere die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise von Alkanpolyolen der soeben beispielhaft genannten Art mit überschüssigen Mengen Polycarbonsäuren bzw. Polycarbonsäureanhydriden, insbesondere Dicarbonsäuren bzw. Dicarbonsäureanhydriden. Geeignete Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäureanhydride sind beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, deren Diels-Alder-Addukte mit Cyclopentadien, Fumarsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure oder dimere bzw. trimere Fettsäuren. Bei der Herstellung der Polyesterpolyole können auch beliebige Gemische der beispielhaft genannten mehr-

wertigen Alkohole oder beliebige Gemische der beispielhaft genannten Säuren oder Säureanhydride eingesetzt werden.

Die Herstellung der Polyhydroxypolyester erfolgt nach bekannten Methoden, wie z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/2, G. Thieme-Verlag, 1963, Seiten 1 bis 47 beschrieben sind. Die gegebenenfalls erforderliche hydrophile Modifizierung dieser Polyhydroxylverbindungen erfolgt nach an sich bekannten Methoden, wie sie beispielsweise in der EP-A 0 157 291 oder EP-A 0 427 028 offenbart sind.

Die Herstellung der Nanoharnstoff-Dispersionen kann nach an sich bekannten Verfahren der Polyurethanchemie erfolgen. Eine bevorzugte Methode zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion stellt die Reaktion von Polyisocyanaten mit Wasser, bei der aus dem Isocyanat und Wasser zunächst Amin und Kohlendioxid entsteht. Dieses Amin reagiert dann mit einer weiteren Isocyanatgruppe zum Harnstoff. Dabei kann man entweder alle oder aber ein Teil der im Polyisocyanat vorhandenen Isocyanatgruppen mit Wasser reagieren lassen. Die übrigen Isocyanatgruppen werden vor, während oder gleichzeitig mit der Wasserreaktion mit Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden Verbindungen umgesetzt. Die erfindungsgemäßen Teilchendurchmesser der Harnstoffpartikel stellen sich durch kräftiges Rühren des Reaktionsgemisches ein.

Bei der Herstellung der Nanoharnstoff-Dispersionen können auch Katalysatoren, Colöser und andere Hilfsmittel und Additive verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen können auch erhalten werden, indem man die nanoskaligen Partikel der Harnstoffverbindungen direkt in der Polychloropren-Dispersion erzeugt. Dabei geht man grundsätzlich so vor wie bei der vorstehend beschriebenen Herstellung der Nanoharnstoff-Dispersionen. Der pH-Wert der Dispersion wird dabei überwacht und sollte pH 8, vorzugsweise pH 9, nicht unterschreiten, gegebenenfalls wird der pH-Wert durch Zugabe von Alkali nachgeregelt.

Die direkte Erzeugung der Harnstoffpartikel in der Polychloropren-Dispersion bietet sich zum Beispiel dann an, wenn man den Feststoffgehalt einer einmal eingestellten Polychloropren-Dispersion nicht durch Zugabe einer separat erzeugten Nanoharnstoff-Dispersion verringern will. Es ist aber auch möglich, eine Mischung einer Polychloropren-Dispersion mit einer Nanoharnstoff-Dispersion einem Aufrahmungsprozess zu unterziehen, um wieder einen höheren Feststoffgehalt an Polychloropren einzustellen. Ebenso ist es möglich, einer bereits Nanoharnstoff-Partikel enthaltenden Polychloropren-Dispersion weitere Nanoharnstoff-Partikel, gegebenenfalls abweichender mittlerer Teilchengröße, durch Zugabe einer entsprechenden Nanoharnstoff-Dispersion oder durch Erzeugung dieser Partikel in besagter Dispersion zuzuführen.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind daher Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer Klebstoffzusammensetzungen entweder durch Mischen einer Polychloropren-Dispersion mit einer Nanoharnstoff-Dispersion oder Erzeugung der Nanoharnstoff-Partikel in einer Polychloropren-Dispersion, gegebenenfalls mit vorheriger, gleichzeitiger oder abschließender jeweiliger Zugabe der üblichen Klebstoffhilfs- und Zusatzmittel.

Erfindungsgemäß geeignete Polychloropren-Dispersionen werden durch Emulsionspolymerisation von Chloropren und eines mit Chloropren copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren in alkalischem Medium hergestellt, wie z.B. offenbart in der WO-A 02/24825 (.S. 3, Z. 26- S. 7, Z. 4), DE-A 30 02 734 (S. 8, Z. 23- S. 12, Z. 9) oder US-A 5,773,544 (Sp. 2, Z. 9 bis Sp. 4, Z. 45). Besonders bevorzugt sind Polychloropren Dispersionen, die durch kontinuierliche Polymerisation hergestellt werden, wie z.B beschrieben in der WO-A 02/24825, Beispiel 2 und DE 3 002 734 Beispiel 6, wobei der Reglergehalt zwischen 0,01% und 0,3% variiert werden kann. Die mittlere Teilchengröße der Polychloropren-Dispersion beträgt 60 bis 220 nm, bevorzugt 60 bis 150 nm.

Der Feststoffgehalt liegt nach dem Aufrahmprozess bei 50 – 60 % und der pH-Wert der Dispersionen bei 11-13. Kristallinität und Gelgehalt der Dispersionen hängt von den Polymerisationsbedingungen ab, wie z.B. Monomerumsatz, Polymerisationstemperatur und Anteil an Comonomeren.

Den Polychloropren Dispersionen können gegebenenfalls auch andere Dispersionen wie z.B. Polyurethan-, Polyacrylat-, Polyvinylidenchlorid-, Polybutadien-, Polyvinylacetat- oder Styrol-Butadien-Dispersionen in einem Anteil von bis zu 45 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Polymer-Dispersionen enthalten gegebenenfalls weitere Klebstoffhilfs- und Zusatzmittel. Beispielsweise können Füllstoffe wie Quarzmehl, Quarzsand, Schwerspat, Calciumcarbonat, Kreide, Dolomit oder Talkum, gegebenenfalls zusammen mit Netzmitteln, beispielsweise Polyphosphaten, wie Na-triumhexametaphosphat, Naphthalinsulfonsäure, Ammonium- oder Natriumpolyacryl-Säuresalze zugesetzt werden, wobei die Füllstoffe in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 50 Gew.-%, und die Netzmittel in Mengen von 0,2 bis 0,6 Gew.-%, alle Angaben bezogen auf nichtflüchtige Anteile, zugesetzt werden.

Weitere geeignete Hilfsmittel sind beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf nichtflüchtige Anteile, einzusetzende organische Verdickungsmittel, wie Cellulosederivate, Alginate, Stärke, Stärkederivate, Polyurethan-Verdickungsmittel oder Polyacrylsäure oder in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf nichtflüchtige Anteile, einzusetzende anorganische Verdickungsmittel, wie beispielsweise Bentonite.

Zur Konservierung können der erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzung auch Fungizide zugesetzt werden. Diese kommen in Mengen von 0,02 bis 1 Gew.-%, bezogen auf nichtflüchtige Anteile, zum Einsatz. Geeignete Fungizide sind beispielsweise Phenol- und Kresolderivate oder zinnorganische Verbindungen.

Gegebenenfalls können auch klebrigmachende Harze, wie z.B. unmodifizierte oder modifizierte Naturharze wie Kolophoniumester, Kohlenwasserstoffharze oder synthetische Harze wie Phthalatharze der erfindungsgemäßen Polymer-Dispersion in dispergierter Form zugesetzt werden (siehe z.B. in „Klebharze" R. Jordan, R. Hinterwaldner, S. 75-115, Hinterwaldner Verlag München 1994). Bevorzugt sind Alkylphenolharz- und Terpenphenolharz-Dispersionen mit Erweichungspunkten größer 70°C, besonders bevorzugt größer 110°C.

Ebenfalls möglich ist ein Einsatz organischer Lösungsmittel, wie beispielsweise Toluol, Xylol, Butylacetat, Methylethylketon, Ethylacetat, Dioxan oder deren Gemische oder Weichmacher, wie beispielsweise solche auf Adipat-, Phthalat- oder Phosphatbasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-Teile, bezogen auf nichtflüchtige Anteile.

Bevorzugt wird als Zusatzmittel Zinkoxid oder Magnesiumoxid, als Akzeptor für geringe Mengen von Chlorwasserstoff, der von den Chloroprenpolymerisaten abgespalten werden kann, verwendet. Diese werden in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Anteile, zugesetzt und können in Gegenwart der Polychloropren-Dispersionen (a) partiell hydrolisieren oder enthalten hydrolisierbare Anteile. Auf diese Weise kann die Viskosität der Polymer-Dispersion angehoben und auf ein gewünschtes Niveau eingestellt werden. Beschrieben wird diese Hydrolisierung für ZnO z.B. in "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", 8. Auflage, 1924, Verlag Chemie Leipzig, Bd. 32, S. 134/135 und im Ergänzungsband 32, Verlag Chemie, 1956, S 1001-1003. Für MgO z.B. in "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", 8. Auflage, 1939, Verlag Chemie Berlin, Bd. 27, S. 12/13, 47-50, 62-64.

Es können aber auch andere Stabilisatoren, wie z.B. Bleiglätte und Zusatzstoffe, die in Gegenwart alkalischer Polychloropren Dispersionen hydrolisieren, zugesetzt werden.

Wird eine höhere Viskosität der erfindungsgemäßen Polymer-Dispersionen nicht gewünscht, so können ZnO- oder MgO-Zusätze entfallen, ohne dass die Lagerstabilität des Produktes negativ beeinflusst wird.

Der Auftrag der erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzung kann auf bekannte Weisen, z.B. durch Streichen, Gießen, Rakeln, Spritzen, Walzen oder Tauchen durchgeführt werden. Die

Trocknung des Klebstofffilms kann bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur bis zu 220°C erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen können beispielsweise zum Verkleben beliebiger Substrate gleicher oder verschiedener Art, wie von Holz, Papier, Kunststoffen, Textilien, Leder, Gummi oder anorganischen Materialien, wie Keramik, Steingut, Glasfaser oder Zement verwendet werden.

Dabei zeichnen sich die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen insbesondere durch ihre Anfangfestigkeit an Weich-PVC aus, was ein direktes Fügen der Substrate nach Applikation des Klebstoffs ohne Vorbehandlung der Substratoberflächen mit Primern möglich macht.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verklebung von Substraten, die gleich oder verschieden sein können, dadurch gekennzeichnet, dass die erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzung auf die Substrate appliziert wird und anschließend die Substrate direkt gefügt werden.

Die erfindungsgemäße wässrige Klebstoffzusammensetzung ermöglicht darüberhinaus eine Verklebung von schwer zu verklebenden Substraten wie z.B. thermoplastische Olefine (TPO), oder Ethylen-Vinylacetat Copolymerisate (EVA) mit hohem Ethylengehalt, die ansonsten ohne Vorbehandlung der Oberfläche durch einen Primer nicht verklebbar sind. Als schwer zu verklebende Substrate versteht man Materialien mit einer Oberflächenspannung kleiner 35 mN/m. Die Bestimmung dieser Oberflächenspannung ist z.B. beschrieben in „Handbook of Adhesives“ Kapitel 1, S 12 Verlag Van Nostrand Reinhold, New York 2 Auflage 1977, oder in „ Strukturelles Kleben und Dichten“, Schindel-Bidinelli, Bd.1 S 191, Hinterwaldner Verlag, München 1988.

Beispiele

A) Eingesetzte Polymerdispersionen

Dispersion	Polymertyp	Produkt*
A	Polychloropren pH 12, langsam kristallisierend, gelfrei, Feststoffgehalt 58+/-0,5 Gew.-%, Emulgator: Abietinsäure	Dispercoll® C, VPLS 2372H
B	Polychloropren pH 12, stark kristallisierend, gelfrei, Feststoffgehalt 55+/-0,5 Gew,-%, Emulgator: Abietinsäure	Dispercoll® C 84
C	Polychloropren pH 12, mittelstark kristallisierend, mittlerer Gelgehalt, Feststoffgehalt 58+/- 0,5 Gew.-%, Emulgator: Abietinsäure	Dispercoll® C 74

* Alle Produkte der Fa. Bayer AG, Leverkusen, DE

B) Eingesetzte Nanoharnstoffe

Nanoharnstoff 1

319,8 g eines hydrophilierten aliphatischen Polyisocyanats (Bayhydur® VP LS 2336, Fa. Bayer AG, Leverkusen, DE) werden bei Raumtemperatur in 746,20 g entionisiertes Wasser unter Rühren zugegeben und 10 Minuten nachgerührt. Danach werden 0,05 g Triäthylendiamin zugegeben und 23 Stunden bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Die Dispersion enthielt danach keine Isocyanat-Gruppen mehr (IR-Spektrum). Es entstand eine weiße Dispersion mit nachfolgenden Eigenschaften:

Feststoffgehalt:	30%
Partikelgröße (LKS):	43 nm
Viskosität (DIN-Becher 4):	14 s

Nanoharnstoff 2

319,8 g eines hydrophilierten aliphatischen Polyisocyanats (Bayhydur® VP LS 2336, Leverkusen, DE) wurden bei Raumtemperatur (23°C) unter Rühren zu 744,2 g entionisiertes Wasser zuge-

geben. Nach Zugabe von 2,0 g Triethylendiamin wurde auf 35°C aufgeheizt. Nach 1,5 Stunden wurden innerhalb von 10 Minuten 18,03 g Ethylendiamin, gelöst in 360 g entionisiertem Wasser, zugegeben und weitere 5 Stunden kräftig nachgerührt. Danach konnten keine Isocyanat-Gruppen IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die erhaltene Dispersion hat nachfolgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt:	23%
pH-Wert:	6,71
Partikelgröße (LKS):	91 nm
Viskosität (DIN-Becher 4):	12 s

Nanoharnstoff 3

Es wurde gearbeitet wie im Beispiel Nanoharnstoff 2 beschrieben, jedoch wurden anstelle von Triethylendiamin 1,28 g Dibutylphosphat verwendet und 4 Stunden bei 23°C gerührt; danach erfolgte die Zugabe der Ethylendiamin-Lösung bei 35°C. Die erhaltene Dispersion hatte nachfolgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt:	23%
pH-Wert:	6,74
Partikelgröße (LKS):	69 nm
Viskosität:	13 s

Nanoharnstoff 4

Zu 58,80 g (0,297 Val) eines handelsüblichen isocyanurathaltigen Lackpolyisocyanates auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) mit einem Isocyanat-Gehalt von 21,4 % Gew.-%, einer Viskosität bei 23°C von ca. 3000 mPas und einer Funktionalität von ca. 3,5, wurden unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 20 Minuten 19,4 g (0,19 Val) Diisopropylamin zugegeben. Dabei stieg die Temperatur auf 43°C, der Isocyanat-Gehalt des Reaktionsgemisches erreichte 5,04 % (theoretisch 5,07%). Das Reaktionsgemisch wurde auf 80°C unter Rühren aufgeheizt und dann wurden nacheinander innerhalb von insgesamt 30 Minuten 1,61 g (0,0135 Mol) 1,6-Hexandiol und 6,42 g (0,054 Mol) Hydroxypivalinsäure, letztere gelöst in 10,36 g N-Methylpyrrolidon, zugegeben. Es wurde weiter 2 Stunden bei 80°C gerührt, der Isocyanat-Gehalt erreichte 0,5 %. Dann wurden bei 70°C 5,34 g (0,0594 Mol) Dimethylethanolamin zugegeben und 15 Minuten nachgerührt. Anschließend wurden 143,84 g 70°C warmes entionisiertes Wasser zugegeben und 1 Stunde bei 70°C dispergiert. Es entstand eine stabile weiße Dispersion mit nachfolgenden Eigenschaften:

Festkörpergehalt:	30 %
pH-Wert:	8,93
Viskosität (23°C):	200 mPas
Mittlere Partikelgröße (LKS):	20 nm

Nanoharnstoff 5

Es wurde wie im Beispiel Nanoharnstoff 4 gearbeitet, jedoch wurden 9,7 g Diisopropylamin zugegeben. Nach Zugabe von 1,6-Hexandiol und Hydroxypivalinsäure wurde 6 Stunden nachgerührt. Danach war IR-spektroskopisch kein Isocyanat mehr nachweisbar. Die Dispersion hatte nachfolgende Eigenschaften:

Festkörpergehalt:	30 %
Viskosität (23°C):	400 mPas
Mittlere Partikelgröße (LKS):	40 nm

Nanoharnstoff 6

123,90 g (0,295 Mol) eines Polyesters aus Adipinsäure und 1,6-Hexandiol mittleren Molgewichts von 840, 11,25 g (0,005 Mol) eines n-Butanol gestarteten Polyethylenoxid-propylenoxid-polyethers (80:20 Mol/Mol) mittleren Molgewichts von 2250, 6,76 g (0,15 Mol) 1,4-Butandiol und 6,71 g (0,1 Mol) Trimethylolpropan wurden in einem Rührgefäß auf 85°C erwärmt und homogen vermischt. Nach Zugabe von 26,83 (0,2 Mol) Dimethylolpropionsäure, gelöst in 62,85 g N-Methylpyrrolidon und 166,8 g (0,5 Mol) Isophorondiisocyanat, wurde 135 Minuten bei 85°C gerührt. Das erhaltene Produkt enthielt 4,41 % (berechnet: 4,45 %) Isocyanatgruppen. Bei 85°C wurden anschließend innerhalb von 20 Minuten 26,54 g (0,305 Mol) Butanonoxim zugegeben und 10 Minuten nachgerührt. Anschließend wurden 160 g (0,5 Val OH) eines Polyesters aus Adipinsäure, Isophthalsäure, Trimethylolpropan, Neopentylglykol und Propylenglykol der OH-Zahl 189 zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei 85°C gerührt. Danach enthielt es keine Isocyanatgruppen mehr (IR-spektroskopisch). Bei 85°C wurde eine Lösung aus 5,91 g (0,05 Mol) Hydroxypivalinsäure in 9,45 g N-Methylpyrrolidon zugegeben, 5 Minuten gerührt und dann 11,12 g (0,1 Mol) Isophorondiisocyanat zugegeben und 200 Minuten bei 85°C gerührt. Das Reaktionsgemisch enthielt dann keine Isocyanatgruppen mehr. Dann wurden 22,29 g (0,25 Mol) N-Dimethyl-ethanolamin zugegeben, 10 Minuten nachgerührt und anschließend mit 1390 g 50°C warmen Wasser unter starkem Rühren dispergiert, 3 Stunden bei 50°C nachgerührt und unter Rühren abkühlen gelassen. Die erhaltene Dispersion besaß nachfolgende Eigenschaften:

Festkörpergehalt:	30 %
Viskosität (DIN-Becher 4):	14 s
Partikelgröße (LKS):	31 nm

Nanoharnstoff 7

Es wurde gearbeitet wie im Beispiel Nanoharnstoff 6 beschrieben, jedoch wurden 10,73 g Dimethylolpropionsäure und anstelle von Trimethylolpropan, 17,55g, 2,2,4-Trimethyl-1,3-Pentadiol eingesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden 927 g Methylethylketon zugegeben und 1 Stunde gerührt. Nach Zugabe von Wasser unter starkem Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 25°C abdestilliert. Die erhaltene Dispersion hatte nachfolgende Eigenschaften:

Festkörpergehalt:	30 %
Viskosität (DIN-Becher 4):	14 s
Partikelgröße (LKS):	150 nm

Nanoharnstoff 8

500 g eines Polyesters aus Adipinsäure, 1,6-Hexandiol und Neopentylglykol mittleren Molgewichts von 1700, 148 g eines monofunktionellen Polyethers mittleren Molgewichts von 2250, 756 g eines Polyesters aus Adipinsäure und 1,6-Hexandiol mittleren Molgewichts von 2000 und 175 g Dimethylolpropionsäure wurden bei 120°C 2 Stunden unter Stickstoff gerührt. Nach Abkühlen auf 70°C wurden 1599 g Isophorondiisocyanat, 44 g Trimethylolpropan und 110 g 1,4-Butandiol zugegeben und das Gemisch bei 80°C 12 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf 50°C wurden 7000 g Aceton zugegeben und 2 Stunden gerührt, bis eine homogene Lösung entstand. Diese Lösung wurde zu einer Lösung von 137 g Ethylendiamin und 3,0 g Ammoniak in 6500 g Wasser unter starkem Rühren zugegeben. Bei 40°C / 100 mbar wurde dann das Aceton abdestilliert. Es entstand eine Dispersion mit nachfolgenden Eigenschaften:

Festkörpergehalt:	35 %
Viskosität (DIN-Becher 4):	15
Partikelgröße (LKS):	110 nm

B) <u>Meßmethoden</u>

1) Bestimmung der Schälfestigkeit

Die Prüfung erfolgt gemäß EN 1392. Auf zwei Prüfkörper aus Nora-Gummi (Styrol-Butadien-Rubber, SBR) oder Weich PVC (30% DOP) mit den Maßen 100 x 30 mm, gerauht mit Schleif-

papier (Körnung = 80), wird ein 100 µm dicker Nassfilm der Dispersion aufgetragen und bei Raumtemperatur gelüftet. Anschließend werden die Prüflinge schockaktiviert und 10 Sekunden lang mit 4 bar zusammengefügt. Es erfolgt eine Reißprüfung auf einer handelsüblichen Zugprüfmaschine bei Raumtemperatur. Es werden die Festigkeitswerte sofort nach der Verklebung, nach einem Tag ermittelt.

2) Schockaktivierung:

Die Klebeflächen werden 4 Sekunden mit einem IR-Strahler der Fa. Funk (Schockaktiviergerät 2000) bestrahlt. Dabei erwärmt sich der Klebefilm auf dem Nora-Gummi je nach Aktivierdauer auf 49°C, 65°C bzw. 115°C. Eine 10 Sekunden-Aktivierung des Klebfilms auf der Weich-PVC-Probe ergibt eine Oberflächentemperatur von 92°C. Die Verklebung erfolgt sofort nach Wärmeaktivierung der Klebstoff-beschichteten Prüfkörper, indem die aktivierten Klebeschichten gegeneinandergelegt und in einer Presse verpresst werden. Die so hergestellten Prüfkörper werden bei 23°C und 50 % rel. Feuchte gelagert.

3) Schälfestigkeit nach Verklebung im Heisspressverfahren

(Buchenholz/Hart-PVC)

3.1) Herstellung der Prüfkörper:

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe werden auf eine gehobelte Buchenholzplatte (nach DIN 53-254. Abmessungen: 50 x 140 x 4 mm) unter Verwendung eines Pinsels aufgetragen. Der Klebstoffauftrag erfolgt nur auf eine Seite des Buchenholzprüfkörpers. Die Klebfläche beträgt 50 x 110 mm. Nach einer Trocknungszeit von 30 Minuten bei Umgebungstemperatur wird eine zweite Klebstoffschicht über die erste aufgetragen und anschließend 60 Minuten bei Umgebungstemperatur getrocknet. Nach der Trocknungszeit wird mit der nicht strukturierten Seite einer Hart-PVC-Kaschierfolie (Typ: Benelitfolie RTF, Abmessungen: 50 x 210 x 0,4) in einer Membranpresse 10 Sekunden bei 4 bar effektiver Druck und einer Fugentemperatur von 90°C gepresst.

3.2) Bestimmung des Wärmestandes

Die gefügten Probekörper werden 3 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Der Wärmestand wird in einem Universal Wärmeschrank mit automatischer Temperaturregelung bestimmt. Dazu wird das nicht verklebte Ende des Buchenholzprüfkörpers oben an einer Halterung mit einer Flügelschraube befestigt. Das überstehende Ende des PVC Prüfstreifens wird im 180°-Winkel senkrecht nach unten mit einem 500 g Gewicht belastet. Die Starttemperatur beträgt 50°C. Jeweils nach 1 Stunde

wird die Temperatur automatisch um 10°C erhöht bis es zur vollständigen Ablösung (bzw. zum Abriß) des PVC-Streifens vom Holzprüfkörper kommt.

C) **Erfindungsgemäße Herstellung eines Klebstoffs**

1) Auf Basis einer Polychloropren-Dispersion

Tabelle 1: Herstellung der Formulierung für die Vergleichsuntersuchungen

Produkt	Funktion	Zusatz als	Feststoffgehalt (Gew.-%)	Gewichts-teile
Polychloropren-dispersion	Polymer	Dispersion	55-58	100
Rhenofit® DDA-EM 50 (1)	Alterungs-schutzmittel	Dispersion	50	2
Emulvin® W (2)	Stabilisator	Lösung	20	2
Bayoxide® Z, VP 9802 (3)	ZnO	Dispersion	50	4
Alresen® VPT 1550 (4) Alresen® VPT 1292 (4)	Harz 1 Harz 2	Dispersion	50	30

Bezugsquellen:

(1) wässrige Dispersion eines styrolisierten N-phenylbenzolamins, Bayer AG, Leverkusen, DE

(2) wässrige Lösung eines alkylarylpolyglykolethers, Bayer AG, Leverkusen, DE

(3) wässrige Zinkoxid-Dispersion, Borchers, Monheim,DE

(4) Emulgatorfreie Terpen-Phenol-Dispersionen in Wasser, Schenectady Europe S.A., Bethune, Frankreich

Für die Herstellung der Formulierung wird die Polychloropren Dispersion in einem Becherglas vorgelegt. Unter rühren werden der Stabilisator, das Alterungsschutzmittel, ZnO und das Harz zugegeben.

D) **Ergebnisse**

1) **Messung der Schälfestigkeit**

Tabelle 2: Messung der Schälfestigkeit von NORA/NORA Verklebungen

Variable: offene Zeit vor der Verklebung, Harztyp, Polychloroprentyp

Nr.	**Disp**	**Harz** (Gew.-Teile)	**Nano-Harnstoff**		**Schälfestigkeit** (Offene Zeit: 30 min.)		**Schälfestigkeit** (Offene Zeit: 60 min.)	
		Typ/Gew.-T	*Typ*	Gew.-T	sofort	24 Std.	sofort	24 Std.
1	A	1/30	-----	-----	1,3	2,1	1,2	1,8
2*	A	1/30	10062	20	1,7	3,8	1,6	4,4
3*	A	1/20	10062	30	2,0	4,3	2,0	3,8
4	B	2/30	--------	------	1,5	2,8	2,2	4,3
5*	B	2/30	10062	20	1,9	4,7	2,5	5,1
6	B	2/20	-------	-------	1,5	3,7	2,1	4,2
7*	B	2/20	10062	30	1,7	4,4	2,4	5,5
8*	B	2/20	100331	30	1,7	4,4	2,5	5,5
9*	B	2/20	10041	30	1,8	3,5	2,1	5,3
10*	B	2/20	10095a	30	1,8	3,9	2,0	7,1
11	C	2/30	------	------	0,6	3,2	0,8	2,9
12	C	1/30	------	------	1,0	1,3	2,1	3,4
13*	C	-----	10062	30	1,3	2,1	2,9	4,2
14*	C	-----	10140	30	2,4	3,4	3,6	4,4
15*	C	-----	10139	30	2,0	1,9	2,5	4,7

*) erfindungsgemäßes Beispiel

Wie die Werte für die Schälfestigkeitswerte in Tab. 2 zeigen, wird durch Zusatz der Nanoharnstoffe zur Polychloropren-Formulierung in Tab 1 sowohl bei Einsatz von Harzen (Nr. 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10) als auch in harzfreien Formulierungen (Nr. 13, 14, 15) die Sofortfestigkeit und die Festigkeit nach 24 Std. gegenüber den Vergleichsformulierungen angehoben.

Tabelle 3: Messung der Schälfestigkeit von Holz/PVC-Verklebungen
Aktiviertemperatur 115 °C

Nr.	**Disp**	**Harz**	**Nano-Harnstoff**		**Schälfestigkeit** (Offene Zeit: 60 min.)		**Wärmestand**
		Typ/Gew.-T	*Typ*	Gew.-T	sofort	24 Std.	(°C)
16	A	1/20	-----	-----	1,2	1,8	42
17*	A	1/20	10062	30	2,0	3,0	48
18*	A	1/20	10062	40	2,2	3,3	50
19*	A	1/20	10062	50	3,2	4,0	54

*) erfindungsgemäßes Beispiel

Auch bei Verklebungen der Werkstoffe Holz und PVC kann gezeigt werden, dass durch Zusatz der Nanoharnstoff-Dispersionen sowohl die Festigkeit der Klebung als auch die Wärmefestigkeit angehoben wird.

Tabelle 4: Messung der Schälfestigkeit von Weich-PVC Verklebungen (30% DOP)

Nr.	**Disp**	**Harz** (Gew.-Teile)	**Nano-Harnstoff**		**Schälfestigkeit** (Offene Zeit: 60 min.)	
		Typ/Gew.-T	*Typ*	Gew.-T	sofort	24 Std.
20	B	1/30	-----	-----	0	0,2
21*	B	1/30	10062	30	1,2	2,5
22*	B	1/30	10265	30	1,3	1,5

*) erfindungsgemäßes Beispiel

Wie Tabelle 4 am Beispiel der Schälfestigkeiten an Weich PVC zeigt, wird durch Zusatz der Nanoharnstoff-Dispersionen in den erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen die Anfangsfestigkeit bei Einsatz von Polychloropren-Dispersionen signifikant verbessert.

Patentansprüche

1. Polychloropren-Dispersionen enthaltend Partikel von Harnstoff-Derivaten mit Teilchengrößen von 10 bis 400 nm.

2. Dispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Harnstoff-Derivate solche auf Basis deaktivierter Polyisocyanate verwendet werden.

3. Dispersionen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Harnstoff-Derivate solche auf Basis deaktivierter Polyisocyanate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dimerisierungsprodukten, Trimerisierungsprodukten, Urethan- und Harnstoff-Derivaten des TDI, HDI, IPDI und 4,4-Diisocyanatodicyclohexyl-methans und/oder Gemische aus diesen eingesetzt werden.

4. Dispersionen gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Harnstoff-Derivate durch vollständige oder teilweise Reaktion von Polyisocyanaten mit Wasser erhalten werden.

5. Dispersionen gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Harnstoff-Derivate durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden Verbindungen eines mittleren Molgewichts von 62 bis 1000 erhalten werden.

6. Dispersionen gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Harnstoff-Derivate durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden Verbindungen eines mittleren Molgewichts von 62 bis 400 erhalten werden.

7. Dispersionen gemäß Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Harnstoff-Derivate durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden Verbindungen eines mittleren Molgewichts von 62 bis 200 erhalten werden.

8. Dispersionen gemäß Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymerdispersionen Dispersionen von Polymerisaten und Copolymerisaten des 2-Chlorbutadiens verwendet werden.

9. Verwendung von Dispersionen gemäß Ansprüchen 1 bis 8 als Klebstoffe.

10. Substrate enthaltend Klebstoffschichten erhältlich aus Klebstoffen enthaltend Dispersionen gemäß Ansprüchen 1 bis 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/014002

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L11/02 C09J111/02 C08K5/21 C08L75/00

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 C08K C08L C09J

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 124 239 A (* NORWOOD INDUSTRIES INC) 15 February 1984 (1984-02-15) abstract; claim 1; example 2	1-8,10
X	US 6 054 527 A (VOSS ET AL) 25 April 2000 (2000-04-25) abstract; claims column 4, line 10 - line 64	1-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 16, 8 May 2001 (2001-05-08) & JP 2001 003021 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK), 9 January 2001 (2001-01-09) abstract	1-10

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 March 2005	22/04/2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Mettler, R-M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/014002

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 35 15 097 C1 (FA. CARL FREUDENBERG, 6940 WEINHEIM, DE) 18 September 1986 (1986-09-18) abstract; claims; example 2 page 3, line 29 - line 31	1,8-10
X	US 3 920 600 A (AHRAMJIAN ET AL) 18 November 1975 (1975-11-18) abstract; claims; examples	1,8-10
Y	WO 03/102066 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; MUSCH, RUEDIGER; PANSKUS, KNUT; PANTKE, DIET) 11 December 2003 (2003-12-11) abstract; claims; examples	1-10
Y	CA 2 431 825 A1 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 17 December 2003 (2003-12-17) abstract; examples; table 1 page 15, line 24 - line 32	1-10
A	US 4 171 391 A (PARKER, GORDON M) 16 October 1979 (1979-10-16) example 2	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/014002

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2124239 A	15-02-1984	AT 256783 A	15-04-1987
		AU 1678683 A	19-01-1984
		BE 897293 A1	03-11-1983
		DE 3325163 A1	19-01-1984
		DK 323283 A	15-01-1984
		ES 8501467 A1	16-02-1985
		FI 832552 A	15-01-1984
		FR 2530254 A1	20-01-1984
		IT 1163781 B	08-04-1987
		JP 59041357 A	07-03-1984
		LU 84913 A1	23-11-1983
		NL 8302508 A	01-02-1984
		NO 832545 A	16-01-1984
		PL 243009 A1	30-07-1984
		SE 8303950 A	15-01-1984
		US 4496624 A	29-01-1985
US 6054527 A	25-04-2000	US 6248450 B1	19-06-2001
JP 2001003021 A	09-01-2001	NONE	
DE 3515097 C1	18-09-1986	JP 61250040 A	07-11-1986
		US 4699945 A	13-10-1987
US 3920600 A	18-11-1975	BR 7500102 A	04-11-1975
		DE 2500545 A1	17-07-1975
		FR 2256941 A1	01-08-1975
		IT 1028226 B	30-01-1979
		JP 50100127 A	08-08-1975
WO 03102066 A	11-12-2003	DE 10224898 A1	18-12-2003
		WO 03102066 A2	11-12-2003
		EP 1513891 A2	16-03-2005
		US 2003221778 A1	04-12-2003
CA 2431825 A1	17-12-2003	DE 10226931 A1	24-12-2003
		AU 2003204731 A1	15-01-2004
		BR 0302140 A	08-09-2004
		CN 1468882 A	21-01-2004
		EP 1375549 A1	02-01-2004
		JP 2004131691 A	30-04-2004
		MX PA03005351 A	21-04-2004
		US 2003232907 A1	18-12-2003
		US 2003232199 A1	18-12-2003
		US 2003232953 A1	18-12-2003
US 4171391 A	16-10-1979	AU 529436 B2	09-06-1983
		AU 5044879 A	13-03-1980
		BE 878634 A1	31-12-1979
		CA 1127021 A1	06-07-1982
		CH 660661 A	15-06-1987
		CS 214805 B2	25-06-1982
		DE 2931125 A1	20-03-1980
		DK 372679 A ,B	08-03-1980
		ES 479835 A1	16-08-1980
		FI 792762 A	08-03-1980
		FR 2435341 A1	04-04-1980
		GB 2033445 A ,B	21-05-1980

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/014002

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4171391 A		IT 1116878 B	10-02-1986
		JP 1160016 C	25-07-1983
		JP 55036376 A	13-03-1980
		JP 57056583 B	30-11-1982
		LU 81660 A1	07-12-1979
		NL 7906652 A	11-03-1980
		NO 792885 A ,B,	10-03-1980
		PL 218173 A1	25-08-1980
		SE 446200 B	18-08-1986
		SE 7907416 A	08-03-1980

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L11/02 C09J111/02 C08K5/21 C08L75/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08K C08L C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 124 239 A (* NORWOOD INDUSTRIES INC) 15. Februar 1984 (1984-02-15) Zusammenfassung; Anspruch 1; Beispiel 2	1-8,10
X	US 6 054 527 A (VOSS ET AL) 25. April 2000 (2000-04-25) Zusammenfassung; Ansprüche Spalte 4, Zeile 10 - Zeile 64	1-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 16, 8. Mai 2001 (2001-05-08) & JP 2001 003021 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK), 9. Januar 2001 (2001-01-09) Zusammenfassung	1-10

-/--

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

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. März 2005	22/04/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	**Bevollmächtigter Bediensteter** Mettler, R-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014002

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 35 15 097 C1 (FA. CARL FREUDENBERG, 6940 WEINHEIM, DE) 18. September 1986 (1986-09-18) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiel 2 Seite 3, Zeile 29 - Zeile 31	1,8-10
X	US 3 920 600 A (AHRAMJIAN ET AL) 18. November 1975 (1975-11-18) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele	1,8-10
Y	WO 03/102066 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; MUSCH, RUEDIGER; PANSKUS, KNUT; PANTKE, DIET) 11. Dezember 2003 (2003-12-11) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele	1-10
Y	CA 2 431 825 A1 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 17. Dezember 2003 (2003-12-17) Zusammenfassung; Beispiele; Tabelle 1 Seite 15, Zeile 24 - Zeile 32	1-10
A	US 4 171 391 A (PARKER, GORDON M) 16. Oktober 1979 (1979-10-16) Beispiel 2	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 2124239	A	15-02-1984	AT	256783 A	15-04-1987
			AU	1678683 A	19-01-1984
			BE	897293 A1	03-11-1983
			DE	3325163 A1	19-01-1984
			DK	323283 A	15-01-1984
			ES	8501467 A1	16-02-1985
			FI	832552 A	15-01-1984
			FR	2530254 A1	20-01-1984
			IT	1163781 B	08-04-1987
			JP	59041357 A	07-03-1984
			LU	84913 A1	23-11-1983
			NL	8302508 A	01-02-1984
			NO	832545 A	16-01-1984
			PL	243009 A1	30-07-1984
			SE	8303950 A	15-01-1984
			US	4496624 A	29-01-1985
US 6054527	A	25-04-2000	US	6248450 B1	19-06-2001
JP 2001003021	A	09-01-2001	KEINE		
DE 3515097	C1	18-09-1986	JP	61250040 A	07-11-1986
			US	4699945 A	13-10-1987
US 3920600	A	18-11-1975	BR	7500102 A	04-11-1975
			DE	2500545 A1	17-07-1975
			FR	2256941 A1	01-08-1975
			IT	1028226 B	30-01-1979
			JP	50100127 A	08-08-1975
WO 03102066	A	11-12-2003	DE	10224898 A1	18-12-2003
			WO	03102066 A2	11-12-2003
			EP	1513891 A2	16-03-2005
			US	2003221778 A1	04-12-2003
CA 2431825	A1	17-12-2003	DE	10226931 A1	24-12-2003
			AU	2003204731 A1	15-01-2004
			BR	0302140 A	08-09-2004
			CN	1468882 A	21-01-2004
			EP	1375549 A1	02-01-2004
			JP	2004131691 A	30-04-2004
			MX	PA03005351 A	21-04-2004
			US	2003232907 A1	18-12-2003
			US	2003232199 A1	18-12-2003
			US	2003232953 A1	18-12-2003
US 4171391	A	16-10-1979	AU	529436 B2	09-06-1983
			AU	5044879 A	13-03-1980
			BE	878634 A1	31-12-1979
			CA	1127021 A1	06-07-1982
			CH	660661 A	15-06-1987
			CS	214805 B2	25-06-1982
			DE	2931125 A1	20-03-1980
			DK	372679 A ,B	08-03-1980
			ES	479835 A1	16-08-1980
			FI	792762 A	08-03-1980
			FR	2435341 A1	04-04-1980
			GB	2033445 A ,B	21-05-1980

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4171391 A		IT 1116878 B	10-02-1986
		JP 1160016 C	25-07-1983
		JP 55036376 A	13-03-1980
		JP 57056583 B	30-11-1982
		LU 81660 A1	07-12-1979
		NL 7906652 A	11-03-1980
		NO 792885 A ,B,	10-03-1980
		PL 218173 A1	25-08-1980
		SE 446200 B	18-08-1986
		SE 7907416 A	08-03-1980