

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C09J 201/00, 189/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/03111 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Februar 1993 (18.02.93)		
<table border="1"><tr><td>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01721 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juli 1992 (29.07.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 26 074.0 7. August 1991 (07.08.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BROICH, Ludwig [DE/DE]; Am Falder 81, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). HERLFTERKAMP, Bernhard [DE/DE]; Hans-Böckler-Straße 22, D-4250 Bottrop (DE). ONUSSEIT, Hermann [DE/DE]; Flemingstraße 1, D-5657 Haan (DE).</td><td>(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 10 11 00, D-4000 Düsseldorf 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01721 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juli 1992 (29.07.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 26 074.0 7. August 1991 (07.08.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BROICH, Ludwig [DE/DE]; Am Falder 81, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). HERLFTERKAMP, Bernhard [DE/DE]; Hans-Böckler-Straße 22, D-4250 Bottrop (DE). ONUSSEIT, Hermann [DE/DE]; Flemingstraße 1, D-5657 Haan (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 10 11 00, D-4000 Düsseldorf 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01721 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juli 1992 (29.07.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 26 074.0 7. August 1991 (07.08.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BROICH, Ludwig [DE/DE]; Am Falder 81, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). HERLFTERKAMP, Bernhard [DE/DE]; Hans-Böckler-Straße 22, D-4250 Bottrop (DE). ONUSSEIT, Hermann [DE/DE]; Flemingstraße 1, D-5657 Haan (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 10 11 00, D-4000 Düsseldorf 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: AQUEOUS GLUE (54) Bezeichnung: WASSERHALTIGER KLEBSTOFF (57) Abstract In order to increase the adhesiveness of glues, colophonium resins and/or derivatives thereof, as well as water-soluble mono- and polyhydric alcohols, are added thereto. When paper labels are glued with such glues on plastic materials such as polyethylene terephthalate, polycarbonate, polystyrol, polyvinyl chloride, they can only be removed by tearing. (57) Zusammenfassung Um die Klebkraft von Leimen zu erhöhen, werden ihm Kolophoniumharze und/oder seine Derivate sowie wasserlösliche ein- und mehrwertige Alkohole zugesetzt. Verklebt man damit Papier-Etiketten auf Kunststoffen wie Polyethylenterephthalat, Polycarbonat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, so kann man sie nur unter Zerreißen wieder entfernen.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PT	Portugal
BR	Brasilien	IE	Irland	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei		

"Wasserhaltiger Klebstoff"

Die Erfindung betrifft einen wasserhaltigen Klebstoff auf Basis von Leim und Harz sowie seine Verwendung zur Verklebung von Papier auf Kunststoffoberflächen.

Leime sind wäßrige kolloidale Lösungen von

- a) tierischen Polymeren, z.B. Casein und Glutin oder Polymeren aus Häuten, Knochen oder Fischen,
- b) von pflanzlichen Polymeren, z.B. Gummi arabicum, Cellulosenitrat, Carboxymethylcellulose sowie Celluloseether, Dextrin und Stärke,
- c) von synthetischen Polymeren wie Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure-Derivaten und Polyvinylalkohol.

Die Leime gehören zu der Klasse der einkomponentigen, physikalisch kalt oder heiß abbindenden Klebstoffe, bei denen das Wasser während der Verklebung entweicht. Sie dienen daher überwiegend zum Verkleben von saugfähigen Werkstoffen wie Papier, Pappe oder Holz miteinander. Die Leime sind jedoch ungeeignet, um Papier, insbesondere Papieretiketten mit Kunststoffoberflächen dauerhaft zu verbinden (siehe K. Dullinger "Etikettiertechnik von A bis Z" in Zeitschrift für Lebensmitteltechnik (ZFL) 1987, S. 503 bis 507).

- 2 -

Es ist auch bekannt, Leimen, z.B. Stärke- und Dextrin-Leimen Kunstharz-Dispersionen zuzusetzen, um deren Wasserfestigkeit zu verbessern. Kunstharz-Dispersionen, z.B. Polyvinylester und Polyacrylsäureester sowie deren Copolymere werden auch allein oder zusammen mit Polyvinylalkohol zum Kleben von Papier auf Kunststoff verwendet. Der Zusatz von Polyvinylalkohol dient dabei zur Erhöhung der Naßklebkraft der Dispersion. Derartige vollsynthetische Systeme eignen sich gut zur Verklebung von Papier auf Kunststoff-Oberflächen (siehe Dullinger, obiges Zitat). Es hat jedoch den Nachteil, daß eine hohe Naßklebkraft nur durch relativ große Mengen PVAC erreicht werden kann, wodurch dabei gleichzeitig die Adhäsion zu Kunststoffoberflächen deutlich verringert wird.

In der DE 40 00 241 A1 wird ein Klebstoff aus tierischem Leim, Leimhydrolysat oder Säure-Casein und mindestens einem Stoff aus der Gruppe: Harnstoff, Thio-Harnstoff, N-Alkyl-Harnstoff und Guanidin-Nitrat sowie gegebenenfalls weiteren bei der Leimherstellung üblichen Zusatzstoffen beschrieben. Zur Verbesserung der Planlage können Balsamharz, Zucker oder Dextrin zugesetzt werden. Als hygroskopische Substanzen können beispielsweise Glycerin oder Polyglykol verwendet werden. Der Klebstoff kann in Form einer wäßrigen Lösung oder als Feststoff eingesetzt werden. Es wird die Verwendung als Warm(Heiß)-Siegelmaterial oder Warmklebstoff insbesondere zur Oberflächenbeschichtung beansprucht.

Daraus ergibt sich die Aufgabe, einen Klebstoff zu finden, der ähnlich wie die Leime weitgehend auf natürlichen Rohstoffen basiert, aber bei Verklebungen von Papier auf Kunststoff-Oberflächen zu ähnlichen Festigkeiten führt wie die Kunstharz-Dispersionen und eine hohe Naßklebkraft aufweist.

- 3 -

Die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht hauptsächlich in der Kombination von

- A) einem Leim,
- B) einem Kolophoniumharz, einem synthetischen Harz und/oder deren Derivat und
- C) einem ein- oder mehrwertigen Alkohol.

Die Leime können zwar auch auf synthetischen Polymeren basieren, z.B. auf Polyvinylalkohol, bevorzugt werden aber Leime aus einem oder mehreren Bestandteilen folgender Gruppe: Casein, Stärke, Stärkederivate, Dextrin und Celluloseether. Als Casein kommt vor allem das aus der Milch durch Säurefällung gewonnene Casein in Frage. Als Stärkederivate kommen solche in Frage, wie sie durch Umsetzung von nativer oder abgebauter, beispielsweise oxidativ abgebauter Stärke zu erhalten sind. Bei diesen Stärkederivaten handelt es sich in der Regel um Umsetzungsprodukte mit beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Acrylnitril, Chloressigsäure oder auch Epoxypropansulfonsäure. Der Substitutionsgrad soll relativ niedrig liegen, etwa zwischen 0,02 bis 0,1 DS. Als Dextrin kann das handelsübliche dünn-, mittel- oder dick-kochende Dextrin verwendet werden, das in bekannter Weise durch Abbau von Stärke gewonnen werden kann.

Bei dem Kolophoniumharz handelt es sich um glasartige amorphe Massen mit durchschnittlichen Molekulargewichten unter 2 000 g/Mol. Sie werden aus dem Rohharz von Koniferen erhalten. Sie bestehen überwiegend aus ungesättigten Carbonsäuren mit der Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$ wie Abietinsäure und ihren Isomeren. Daneben können aber auch noch mehr oder weniger Neutralstoffe wie Fettsäureester, Terpenalkohole und Kohlenwasserstoffe enthalten sein. Vorzugsweise wird ein derivatisiertes Kolophoniumharz eingesetzt, z.B. ein hydriertes oder disproportioniertes Kolophoniumharz, wobei die

- 4 -

Derivatisierung, vor allem der Erhöhung der Wasserlöslichkeit dient, z.B. Verseifung oder Addition von Maleinsäure. Brauchbare Kolophoniumharze und seine Derivate sind Balsam-, Tall- und Wurzel-Harz. Besonders geeignet sind wasserlösliche Balsamharz-Derivate mit einer Löslichkeit von mindestens 3 g in 100 g Wasser bei 25 °C.

Unter "synthetischen Harzen" werden Produkte verstanden, die durch Kondensation oder Polymerisation entstehen, im allgemeinen amorph sind, keinen scharfen Erweichungspunkt haben und deren Zustand von flüssig über harzartig bis fest reichen kann. Vorzugsweise werden Kohlenwasserstoff-Harze eingesetzt, also thermoplastische Polymere mit einer geringen mittleren Molekularmasse von weniger als 2 000. In Frage kommen sowohl Petroleum-Harze, Kohlenteer-Harze als auch Terpen-Harze.

Die Alkohole dienen nicht nur als Lösungsvermittler, sondern sie sind auch wesentlich für die Festigkeit der Verklebung. Sie sind daher vorzugsweise flüssig und verdampfen bei 25 °C aus dem Klebstoffsystem praktisch nicht. Bevorzugt werden Alkohole mit einer Löslichkeit von mehr als 3 g in 100 g Wasser bei 25 °C eingesetzt. Die Alkohole können aliphatische oder cycloaliphatische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe sein mit gerader oder verzweigter Kette. Sie können auch noch weitere Heteroatome enthalten, z.B. O in Form einer Ether-Gruppe. Konkrete Beispiele sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Benzylalkohol, Cyclohexanol, Di-, Tri- und Polyethylenglykol. Bevorzugt werden zwei- und mehrwertige Alkohole, insbesondere Ethan-1,2-diol, Propan-1,2-diol und/oder Propan-1,2,3-triol.

- 5 -

Der Gehalt an den Komponenten A), B) und C) im fertigen Klebstoff kann in weiten Bereichen variieren. Er hängt nicht nur von dem Gehalt der jeweils anderen Komponenten ab, sondern auch von den Anwendungsbedingungen sowie von der Konzentration weiterer Zusätze. Vorteilhaft ist es jedoch, wenn der Gehalt an Leim-bildenden Polymeren im fertigen Klebstoff 3 bis 50, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% beträgt, der Gehalt an Kolophonharz oder synthetischem Harz bzw. ihren Derivaten 3 bis 75, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% und der Gehalt an Alkohol 3 bis 50, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%.

Der Klebstoff kann außer den Grundkomponenten A), B) und C), die die Eigenschaften des Klebstoffes wesentlich bestimmen, Zusätze enthalten, um spezielle Eigenschaften zu erzielen, z.B. im Hinblick auf Viskosität, Löslichkeit, Haltbarkeit, Verarbeitungseigenschaften, Farbe usw..

So setzt man als Konservierungsmittel vorteilhaft Benzoate, Fluoride wie Natriumfluorid, amidische Substanzen und Hydroxybenzoesäureester, z.B. p-Oxybenzoesäuremethylester oder -butylester in Mengen von 0,2 bis 0,6 Gew.-% ein.

Als Antischaummittel kommen in Frage: Stearate, Silikonöl sowie Additionsprodukte von Ethylenoxid oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen in Mengen von 0,3 bis 2,5 Gew.-%.

Die Fließfähigkeit des Klebstoffs kann durch Zusatz bestimmter wasserlöslicher niedermolekularer Verflüssiger in an sich bekannter Weise reguliert werden. Dazu eignen sich besonders Harnstoff, Thioharnstoff und/oder Dicyandiamid, aber auch anorganische oder organische Salze wie Halogenide, Nitrate, Sulfate usw.. Derartige Stoffe werden zweckmäßigerweise in einer Konzentration von 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% eingesetzt.

Weitere Zusätze können sein: Duftstoffe, Farbstoffe oder Füllstoffe sowie Tenside als Benetzungsmittel.

- 6 -

Der Gesamtfeststoffgehalt der erfindungsgemäßen Klebstoffe liegt im Bereich von 25 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 65 Gew.-%, bezogen auf den fertigen Klebstoff.

Der erfindungsgemäße Klebstoff wird durch Mischen der Komponenten in an sich bekannter Weise hergestellt. Zweckmäßigerweise stellt man dazu zunächst den Leim her, vorzugsweise gemäß der DE 31 46 364 und mischt ihn dann mit einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung bzw. Dispersion des Kolophoniumharzes oder seines Derivates sowie mit dem Alkohol bei 20 bis 30 °C in einem Rührmischer bis eine homogene Verteilung erreicht wird. Die Zusätze werden zweckmäßigerweise dem Leim hinzugefügt.

Die Viskosität des fertigen Klebstoffs liegt üblicherweise im Bereich von 10 000 bis 200 000 mPa·s, insbesondere im Bereich von etwa 20 000 bis 100 000 bei 25 °C nach Brookfield.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe eignen sich insbesondere zum Verkleben von Kunststoff-Oberflächen mit Papier, insbesondere mit Papier-Etiketten.

Eine gute Verklebung setzt eine ausreichende Benetzung der Kunststoff-Oberfläche mit dem erfindungsgemäßen wäßrigen Klebstoff voraus. Sie ist insbesondere dann gegeben, wenn die Oberflächenenergie $\Sigma \geq 33 \text{ mJm}^{-2}$ beträgt, wenn die Messung gemäß ASTM 2578-67 durchgeführt wird. So werden mit Polystyrol, Polycarbonat, Polyvinylchlorid, Polyethylenterephthalat so gute Verklebungen erreicht, daß Papier-Etiketten beim Entfernen zerreißen. Aber auch für andere Kunststoffe ist der erfindungsgemäße Klebstoff brauchbar, z.B. für Polyethylen oder Polypropylen.

Die zu beklebenden Formteile können durchgehend aus Kunststoff sein, z.B. Kunststoffbehälter wie Flaschen, Dosen, Eimer, Becher usw.. Sie können aber auch nur eine Kunststoff-Oberfläche haben und

- 7 -

im übrigen aus Metall, Glas oder Holz sein, z.B. Weißblech-Dosen, beschichtete Glasflaschen, lackiertes Holz usw..

Unter Papier wird ein flächiger, im wesentlichen aus Fasern, vorwiegend pflanzlicher Herkunft, bestehender Werkstoff verstanden, der durch Entwässerung einer Faserstoffaufschlämmung und anschließende Verdichtung und Trocknung des Faserfilzes erhalten wird. Das Flächengewicht beträgt im allgemeinen bis zu 225 g/m². Es kann aber auch darüber hinausgehen (Karton und Pappe). Welche besonderen Anforderungen an Papiere für Papier-Etiketten zu stellen sind, geht aus der Veröffentlichung von K. Dullinger hervor (siehe vorgenanntes Zitat). Das Papier kann auch beschichtet sein, z.B. mit Aluminium oder einer Kunststoffschicht.

Mit dem erfindungsgemäßen Klebstoff ist es möglich, Papier auf unvorbehandelten Kunststoffen wesentlich besser zu verkleben als mit den üblichen Leimen aus Stärke, Casein usw.. Die Festigkeit wird so weit angehoben, daß Etiketten beim Entfernen von Kunststoff-Gegenständen reißen, genau wie bei Dispersions-Klebstoffen auf Kunstharzbasis. Diese hohe Festigkeit war nicht zu erwarten, da die Komponenten A), B) und C) weder einzeln noch in Zweierkombination zu einer solchen Festigkeit führen. Diese Festigkeit wird erst durch Kombination von allen drei Komponenten erreicht. Außerdem ermöglicht der erfindungsgemäße Klebstoff eine Naßkraft, die deutlich über dem Niveau von handelsüblichen Dispersionsklebstoffen liegt.

Die Erfindung ermöglicht die Herstellung von wäßrigen Klebstoffen auf Basis natürlicher Rohstoffe. Es ist auch möglich, transparente Klebstoffe herzustellen. Sie sind bezüglich Lagerstabilität und Phasentrennung völlig unproblematisch.

- 8 -

Die Erfindung soll nun anhand von Beispielen im einzelnen beschrieben werden:

- 9 -

Klebstoff I

Es wurden 55 Gew.-Teile eines Casein-Klebstoffs, 35 Gew.-Teile einer Harzseife und 10 Gew.-Teile Glycerin bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Minuten gemischt. Der Casein-Klebstoff hatte einen Festkörpergehalt von ca. 35 Gew.-% und bestand im wesentlichen aus 25 Gew.-% Casein, ca. 8 Gew.-% Harnstoff und 2 Gew.-% Natronlauge in Form einer 35 %igen Lösung. Der Rest von 65 Gew.-% war entionisiertes Wasser. Bei der Harzseife handelt es sich um eine Mischung aus 50 Gew.-Teilen Balsamharz, 15 Gew.-Teilen KOH und 35 Gew.-Teilen Wasser.

Der Klebstoff war auch noch bei einer Schichtdicke von 10 cm transparent. Er hatte eine Viskosität von 30 000 mPa·s bei 25 °C nach Brookfield.

Klebstoff II

Wie oben angegeben, wurden 50 Gew.-Teile Casein-Klebstoff, 30 Gew.-Teile Harzseife (wie oben) und 20 Gew.-Teile Ethylenglykol gemischt. Der Klebstoff war ebenfalls transparent und hatte eine Viskosität von 20 000 mPa·s bei 25 °C nach Brookfield.

(Dabei handelte es sich um einseitig gußgestrichene und gestrichene Papiere mit einem Flächengewicht von ca. 70 - 90 g/m².)

Klebstoff III

Wie im Beispiel I wurden 25 Gew.-Teile Casein-Klebstoff, 34 Gew.-Teile WINGTACK 10, 36 Gew.-Teile Kolophonium-Harz und 5 Gew.-Teile Glycerin gemischt. Der Klebstoff war transparent und hatte eine Viskosität von 40 000 mPa·s bei 25 °C nach Brookfield.

WINGTACK 10 ist ein Handelsprodukt der Fa. Goodyear. Es besteht aus einer Mischung von Terpen- und Petroleum-Harzen und erweicht bei 10 °C. Seine Viskosität beträgt 20 000 bis 40 000 cP bei 25 °C. Sein Molekulargewicht ist 450.

Verklebung

Mit den obigen Klebstoffen I, II und III wurden unvorbehandelte Flaschen aus PVC, PET, PC und PS mit den Papier-Etiketten superkote SK und terroset der Fa. Feldmühle entsprechend der VDI-Richtlinie 3821 verklebt, indem zunächst der Klebstoff in einer Schichtdicke von ca. 100 µm auf das Etikett aufgetragen wurde. Danach wurden Etikett und Flasche mit geringem Druck zusammengefügt. Nach einer Lagerung von 72 Stunden bei 25 bis 40 °C wurde versucht, das Etikett von der Flasche zu entfernen. Es zerriß in allen Fällen.

Bei den Papieretiketten handelte es sich um einseitig gußgestrichene und gestrichene Papiere mit einem Flächengewicht von ca. 70 bis 90 g/m².

Vergleich

Verklebt man auf entsprechende Weise das Etikett mit den Kunststoff-Flaschen mit Hilfe der einzelnen Ausgangskomponenten, also allein mit dem Casein-Klebstoff, der Harzseife und dem Glycerin oder mit einer Mischung von zwei Komponenten davon, und zwar Casein-Klebstoff/Harzseife, Casein-Klebstoff/Glycerin und Harzseife/Glycerin im Gewichtsverhältnis 1/1, dann ließ sich das Etikett nach der Trocknung ohne Mühe entfernen. Teilweise ist es sogar von alleine heruntergefallen.

Patentansprüche

- 1) Wasserhaltiger Klebstoff auf Basis von Leim und Harz, dadurch gekennzeichnet, daß er
 - A) einen Leim,
 - B) ein Kolophoniumharz, ein synthetisches Harz und/oder deren Derivate und
 - C) einen ein- oder mehrwertigen Alkoholenthält.
- 2) Klebstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Leim aus einem oder mehreren der folgenden Stoffe: Stärke, Stärkederivate, Dextrin, Celluloseether und Casein.
- 3) Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch wasserlösliche Kolophoniumharz-Derivate, besonders verseifte Derivate.
- 4) Klebstoff nach Anspruch 1, 2 oder 3, gekennzeichnet durch die Alkohole Ethan-1,2-diol, Propan-1,2-diol und/oder Propan-1,2,3-triol.
- 5) Klebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch folgenden Gehalt der Komponenten A), B) und C), bezogen auf den fertigen Klebstoff:
 - 3 bis 50, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% an Komponente A),
 - 3 bis 75, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% an Komponente B) und
 - 3 bis 50, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% an Komponente C).

- 12 -

- 6) Verwendung des Klebstoffs nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Verklebung von Papier auf Kunststoffoberflächen.
- 7) Verwendung nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch Kunststoffe mit Oberflächen-Energien Sigma von $\geq 33 \text{ mJm}^{-2}$, insbesondere Polystyrol, Polycarbonat, Polyvinylchlorid und Polyethylenterephthalat.
- 8) Verwendung nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch Papier-Etiketten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁵ C09J201/00; C09J189/00

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)

Int.Cl.⁵ C09J

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,3 692 713 (PETER SPIROS COLUMBUS ET AL.) 19 September 1972 see column 2, line 46 - column 3, line 5; example 3	1-8
Y	US,A,2 357 073 (WYLY M. BILLING) 29 August 1944 see column 1, line 14 - line 16; claims 1-15	1-8
Y	US,A,2 943 071 (MAX H. LADEN) 28 June 1960 see column 2, line 3 - line 65	1-8

☐ 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

15 October 1992 (15.10.92)

Date of mailing of the international search report

21 October 1992 (21.10.92)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9201721
SA 62597**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 15/10/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3692713	19-09-72	None	
US-A-2357073		None	
US-A-2943071		None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/01721

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

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

Int.Kl. 5 C09J201/00; C09J189/00

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷

Klassifikationssystem

Klassifikationssymbole

Int.Kl. 5

C09J

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹

Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	US,A,3 692 713 (PETER SPIROS COLUMBUS ET AL.) 19. September 1972 siehe Spalte 2, Zeile 46 - Spalte 3, Zeile 5; Beispiel 3 ---	1-8
Y	US,A,2 357 073 (WYLY M. BILLING) 29. August 1944 siehe Spalte 1, Zeile 14 - Zeile 16; Ansprüche 1-15 ---	1-8
Y	US,A,2 943 071 (MAX H. LADEN) 28. Juni 1960 siehe Spalte 2, Zeile 3 - Zeile 65 -----	1-8

¹⁰ 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 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

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. OKTOBER 1992

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21. 10. 92

Internationale Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

LENSEN H.W.M.

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

EP 9201721
SA 62597

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 15/10/92
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15/10/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3692713	19-09-72	Keine	
US-A-2357073		Keine	
US-A-2943071		Keine	

EPO FORM P0473

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