

(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
21. Dezember 2007 (21.12.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/144255 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09J 133/06 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/055112

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Mai 2007 (25.05.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06115295.5 12. Juni 2006 (12.06.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BEYERS, Cornelis Petrus** [ZA/DE]; August-Croissant-Str. 35, 67122 Altrip (DE). **SCHÖCKER, Petra** [DE/DE]; Wasserwerkstr. 15, 68642 Bürstadt (DE). **KIRSCH, Stefan** [DE/DE]; Am Bauernberg 38, 55268 Nieder-Olm (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, 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, LV, MC, MT, 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.



WO 2007/144255 A1

(54) Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPRISING AN EMULSION POLYMER CONTAINING TERT-BUTYL (METH)ACRYLATE

(54) Bezeichnung: HAFTKLEBSTOFF, ENTHALTEND EIN EMULSIONSPOLYMERISAT MIT TERTIÄR-BUTYL(METH)ACRYLAT

(57) Abstract: A pressure-sensitive adhesive comprising an aqueous polymer dispersion prepared by emulsion polymerization, characterized in that the polymer contains tert-butyl (meth)acrylate and monomers having hydroxyl groups (hydroxyl monomers for short).

(57) Zusammenfassung: Haftklebstoff, enthaltend eine durch Emulsionspolymerisation hergestellte wässrige Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer tertiär-Butyl(meth)acrylat und Monomere mit Hydroxygruppen (kurz Hydroxy- Monomere) enthält.

Haftklebstoff, enthaltend ein Emulsionspolymerisat mit tertiär-Butyl(meth)acrylat

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft einen Haftklebstoff, enthaltend eine durch Emulsionspolymerisation hergestellte wässrige Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer tertiär-Butyl(meth)acrylat und Monomere mit Hydroxygruppen (kurz Hydroxy-Monomere) enthält.
- 10 Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des Haftklebstoffs und die Verwendung des Haftklebstoffs.

- Bei Haftklebstoffen ist sowohl eine gute Haftung (Adhäsion) zum Substrat gewünscht als auch eine ausreichende innere Festigkeit in der Klebstoffschicht (Kohäsion). Bei
- 15 Adhäsion und Kohäsion handelt es sich um entgegengesetzte anwendungstechnische Eigenschaften. Maßnahmen, die eine Verbesserung der Adhäsion bewirken, führen im allgemeinen gleichzeitig zu einer Verschlechterung der Kohäsion und umgekehrt.

- Haftklebstoffe auf Basis von wässrigen Polymerdispersionen, welche durch Emulsi-
- 20 onspolymerisation erhältlich sind, sind lange bekannt. Insbesondere handelt es sich dabei um Polyacrylate. Eine Verbesserung der Adhäsion und Kohäsion wurde bei derartigen Emulsionspolymerisaten bisher durch Auswahl geeigneter Comonomere oder Additive erreicht. Exemplarisch sei auf DE-A 103 23 048 verwiesen, wonach durch
- 25 Zusatz von Siliziumverbindungen zur Polymerdispersion positive Effekte erzielt werden.

Aus EP-A 625 557 sind Haftklebstoffe bekannt, die Hydroxyalkylacrylate enthalten.

- Eine Verbesserung der Adhäsion bzw. Kohäsion konnte auch durch das in
- 30 DE-A 101 64 183 beschriebene Verfahren der Quellungspolymerisation erreicht werden. Bei der Quellungspolymerisation wird ein bestimmter Teil der Monomere erst am Ende der Emulsionspolymerisation zugegeben, ohne dass weiterer Initiator zugeführt wird. Die zugegebenen Monomere diffundieren in die dispergierten Polymerteilchen, quellen die Teilchen und polymerisieren in den Teilchen aus.

- 35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war Haftklebstoffe mit verbesserter Adhäsion und/oder Kohäsion.

- Demgemäß wurde der eingangs definierte Haftklebstoff gefunden. Gefunden wurde auch ein Verfahren zu seiner Herstellung.

40

Der erfindungsgemäße Haftklebstoff enthält als wesentlichen Bestandteil eine wässrige Polymerdispersion, welche durch Emulsionspolymerisation hergestellt wird; bei dem dispergierten Polymer handelt es sich daher um ein Emulsionspolymerisat.

Das Emulsionspolymerisat besteht vorzugsweise zu mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren.

- 5 Die Hauptmonomeren sind ausgewählt aus C₁ bis C₂₀ Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren,
10 aufgebaut ist.

Zu nennen sind z. B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

- 15 Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester und Vinylacetat.

- 20 Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, a- und p-Methylstyrol, a-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

- 25 Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

Als Vinylether zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

- 30 Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Ethylen, Propylen, Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

- 35 Als Hauptmonomere bevorzugt sind die C₁- bis C₁₀-Alkylacrylate und -methacrylate, insbesondere C₁- bis C₈-Alkylacrylate und -methacrylate und Vinylaromaten, insbesondere Styrol und deren Mischungen.

Ganz besonders bevorzugt sind Methacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, Styrol sowie Mischungen dieser Monomere.

Besonders bevorzugt besteht das Polymer zu mindestens 40 Gew.-%, insbesondere mindestens 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus C₁-C₂₀-, insbesondere C₁-C₁₀Alkyl(meth)acrylaten.

- 5 Erfindungsgemäß enthält das Polymer tertiär Butylacrylat oder tertiär Butylmethacrylat (kurz tertiär Butyl(meth)acrylat), vorzugsweise enthält das Polymer tertiär-Butylacrylat.

Erfindungsgemäß enthält das Polymer Hydroxygruppen enthaltende Monomere (kurz Hydroxy-Monomere).

10

Als Hydroxy-Momere kommen insbesondere Hydroxyalkyl(meth)acrylate in Betracht. Es kann sich dabei z. B. um C₂ bis C₂₀- insbesondere um C₂ bis C₁₀ und besonders bevorzugt um C₂ bis C₆ hydroxyalkyl (meth)acrylate handeln.

- 15 Ganz besonders bevorzugt ist Hydroxybutylacrylat oder Hydroxybutylmethacrylat (kurz Hydroxybutyl(meth)acrylat). Die Butylkette des Hydroxybutyl(meth)acrylat ist vorzugsweise unverzweigt, es handelt sich um eine n-Butylkette. Die OH-Gruppe steht vorzugsweise am endständigen C-Atom, es handelt sich daher um 4 Hydroxy-n-butyl (meth)acrylat. Besonders bevorzugt sind die Acrylate gegenüber den Methacrylaten,
20 ganz besonders bevorzugt ist das 4- Hydroxy-n-butylacrylat.

Die Menge der im Polymeren enthaltenen Hydroxy-Monomeren beträgt vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,3 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-% und insbesondere mindestens 1 Gew.-%; die
25 Menge der im Polymeren enthaltenen Hydroxy-Monomeren ist im allgemeinen nicht größer als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht größer als 4,5 Gew.-% und insbesondere nicht größer als 3 Gew.-%. Alle Gewichtsangaben sind dabei auf das Polymer bezogen.

- 30 Neben Hauptmonomeren, dem Tertiärbutyl(meth)acrylat und den Hydroxy.Monomeren kann das Polymer weitere Monomere enthalten, z. B. Monomere mit Säuregruppen (kurz Säure-Monomere) z. B. Monomere mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itacon-säure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

35

Insbesondere kann das Polymer Säure-Monomere in Mengen von 0,1 bis 5, besonders bevorzugt 0,2 bis 4, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Polymer enthalten.

- 40 Als weitere Monomere seien darüber hinaus Phenyloxyethylglykolmono-(meth-)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino- (meth-)acrylate wie 2-Aminoethyl-(meth-)acrylat genannt.

Als weitere Monomere seien auch vernetzende Monomere genannt.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren beträgt vorzugsweise -60 bis 0°C, besonders bevorzugt -60 bis -10°C und ganz besonders bevorzugt -60 bis -20°C.

- 5 Die Glasübergangstemperatur lässt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "mid-point temperature") bestimmen.

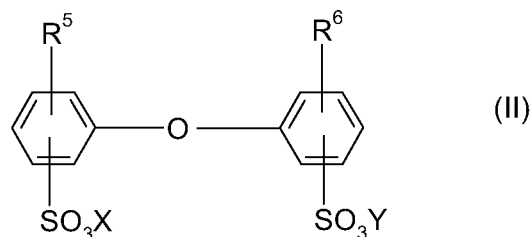
- 10 Die Herstellung der Polymere erfolgt durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat.

- 15 Bei der Emulsionspolymerisation werden ethylenisch ungesättigte Verbindungen (Monomere) in Wasser polymerisiert, wobei ionische und/oder nicht -ionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen zur Stabilisierung der Momer-tröpfchen und der später aus den Monomeren gebildeten Polymerteilchen verwendet werden.

- 20 Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als grenzflächenaktive Substanzen Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewicht im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z. B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈- bis C₃₆), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈- bis C₁₂), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉- bis C₁₈).

35

Weitere geeignete Emulgatoren sind Verbindungen der allgemeinen Formel II



worin R⁵ und R⁶ Wasserstoff oder C₄- bis C₁₄-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten R⁵, R⁶ lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R⁵ und R⁶ nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen II in denen X und Y Natrium, R⁵ ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R⁶ Wasserstoff oder R⁵ ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax[®] 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company).

Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

Handelsnamen von Emulgatoren sind z. B. Dowfax[®] 2 A1, Emulan[®] NP 50, Dextrol[®] OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan[®] OG, Texapon[®] NSO, Nekaniil[®] 904 S, Lumiten[®] I-RA, Lumiten E 3065, Disponil FES 77, Lutensol AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

Bei der Emulsionspolymerisation werden üblicherweise wasserlösliche Initiatoren für die radikalische Polymerisation der Monomere verwendet.

Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z. B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z. B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z. B. tert-Butylhydroperoxid.

Geeignet sind auch sogenannte Reduktions-Oxidations(Red-Ox)-Initiator Systeme.

Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel.

Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z. B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z. B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z. B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der Dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure

und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

- 5 Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxidisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z. B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z. B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

10

Die genannten Verbindungen werden meist in Form wässriger Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist. Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, 15 bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

20

Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

25

Bei der Polymerisation können auch Polymerisationsregler, kurz Regler, eingesetzt werden. Regler bewirken eine Kettenabbruchsreaktion und verringern somit das Molgewicht des Polymeren. Die Regler werden dabei an das Polymer gebunden, im allgemeinen an das Kettenende.

30

Die Menge der Regler kann insbesondere 0,05 bis 4 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,8 Gew.-Teile und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,6 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren betragen. Geeignete 30 Regler sind insbesondere Verbindungen mit einer Mercaptogruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureethylacrylester, Mercaptoethynol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan. Bei den Reglern handelt es sich im allgemeinen um niedermolekulare Verbindungen mit einem Molgewicht kleiner 2000, insbesondere kleiner 1000 g/mol.

35

40

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 130, vorzugsweise 50 bis 90°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Das Zulaufverfahren kann in Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes,

üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt. Bei der Polymerisation kann auch
5 z. B. zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymersaat vorgelegt werden.

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt,
10 als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

15 Eine Teilmenge der Monomere kann, wenn gewünscht, zu Beginn der Polymerisation im Polymerisationsgefäß vorgelegt werden, die übrigen Monomere, bzw. alle Monomere, wenn keine Monomere vorgelegt werden, werden beim Zulaufverfahren im Laufe der Polymerisation zugegeben.

20 Auch der Regler kann zum Teil vorgelegt werden, ganz oder teilweise während der Polymerisation oder gegen Ende der Polymerisation zugegeben werden.

Für eine hohe Raum/Zeitausbeute des Reaktors sind Dispersionen mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt bevorzugt. Um Feststoffgehalte > 60 Gew.-% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale Teilchengröße einstellen, da sonst die Viskosität zu hoch wird, und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise durch Zusatz von Saat
25 (EP 81 083), durch Zugabe überschüssiger Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsverhalten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer neuen/neuer Teilchengeneration/en kann zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen. Er richtet sich nach den für eine niedrige Viskosität angestrebten Teilchengrößenverteilung.

35 Die Monomeren werden zumindest teilweise während der Polymerisation kontinuierlich zugegeben. Zum Teil können Monomere auch im Polymerisationsgefäß vor Beginn der Polymerisation vorgelegt werden.

40 Vorzugsweise wird maximal 30 Gew.-% der Gesamtmenge der Monomeren, besonders bevorzugt maximal 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt maximal 10 Gew.-% der Monomeren im Polymerisationsgefäß vorgelegt. Die übrigen Monomeren, d. h.

vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% werden während der Polymerisation kontinuierlich zugegeben. In einer besonderen Ausführungsform werden keine Monomeren vorgelegt, d. h. die Gesamtmenge der Monomere wird während der Polymerisation zugefahren.

Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform wird das tertiär Butyl(meth)acrylat dem Polymerisationsgemisch vollständig oder zumindest teilweise erst gegen Ende der Emulsionspolymerisation zugesetzt.

Insbesondere werden mehr als 70 Gew.-% des tertiär-Butyl(meth)acrylats (im nachfolgenden kurz Restmenge tBA genannt) bei der Emulsionspolymerisation erst dann zugeführt, wenn das Polymerisationsgemisch (im Polymerisationsgefäß vorliegende Mischung aus Monomeren und bereits entstandenem Polymer) bereits mehr als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 80 Gew.-% der Gesamtmenge der Monomeren enthält.

20 Bei allen Angaben, welche auf das Polymerisationsgemisch bezogen sind sollen unter dem Begriff Monomer sowohl noch nicht polymerisierte Monomere als auch Monomereinheiten des Polymeren, d. h. die einpolymerisierten Monomere, verstanden werden.

25 Bei der vorstehenden Restmenge tBA handelt es sich insbesondere um mindestens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt um mindestens 95 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt um 100 Gew.-% des tertiär-Butyl(meth)acrylats.

30 Ganz besonders bevorzugt wird die Restmenge tBA am Ende der Emulsionspolymerisation zugeführt, also nachdem alle anderen Monomeren dem Polymerisationsgemisch bereits zugeführt worden sind.

Bei Beginn der Zugabe des tertiär-Butyl(meth)acrylats sind die dem Polymerisationsgemisch zugegebenen Monomeren vorzugsweise bereits überwiegend polymerisiert, d. h. das Polymerisationsgemisch besteht bei Beginn der Zugabe der Restmenge tBA zu mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% aus bereits entstandenem Polymer.

40 Während oder nach der Zugabe der Restmenge tBA, insbesondere in einem Zeitraum von einer halben Stunde nach Beendigung der Zugabe des tBA wird vorzugsweise kein Initiator zugegeben; des weiteren wird die gesamte Restmenge tBA vorzugsweise in einem kurzen Zeitraum (im allgemeinen kleiner 30 Minuten, insbesondere kleiner 20

Minuten, besonders bevorzugt kleiner 15 Minuten) zugegeben; es handelt sich daher vorzugsweise um eine Quellungspolymerisation.

5 Zur Entfernung der Restmonomeren kann auch nach dem Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d. h. nach einem Umsatz aller Monomeren und nach Einpolymerisieren der Restmenge tBA weiterer Initiator zugesetzt werden (chemische Desodorierung).

10 Bei der Emulsionspolymerisation werden wässrige Dispersionen des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

15 Das so hergestellte Polymer wird vorzugsweise in Form seiner wässrigen Dispersion verwendet.

Das Polymer wird vorzugsweise als oder in Haftklebstoffen verwendet.

20 Der Haftklebstoff enthält das Polymer vorzugsweise in Form der wässrigen Polymerdispersion, wie sie durch die Emulsionspolymerisation erhalten wurde oder erhältlich ist.

Der Haftklebstoff kann ausschließlich aus dem Polymeren, bzw. der wässrigen Dispersion des Polymeren bestehen.

25 Der Haftklebstoff kann jedoch auch noch weitere Zusatzstoffe enthalten.

In Betracht kommt z. B. ein Tackifier, d. h. ein klebrigmachendes Harz. Tackifier sind z. B. aus Adhesive Age, Juli 1987, Seite 19-23 oder Polym. Mater. Sci. Eng. 61 (1989), Seite 588-592 bekannt.

30 Tackifier sind z. B. Naturharze, wie Kolophoniumharze und deren durch Disproportionierung oder Isomerisierung, Polymerisation, Dimerisation, Hydrierung entstehenden Derivate. Diese können in ihrer Salzform (mit z. B. ein- oder mehrwertigen Gegenionen (Kationen) oder bevorzugt in ihrer veresterten Form vorliegen. Alkohole, die zur Veresterung verwendet werden, können ein- oder mehrwertig sein. Beispiele sind Methanol, Ethandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2,3-Propanthiol, Pentaerythrit.

40 Desweiteren finden auch Kohlenwasserstoffharze, z. B. Cumaron-Inden-Harze, Polyterpen-Harze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis ungesättigter CH-Verbindungen, wie Butadien, Penten, Methylbuten, Isopren, Piperylen, Divinylmethan, Pentadien, Cyclopenten, Cyclopentadien, Cyclohexadien, Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol Verwendung.

Als Tackifier werden zunehmend auch Polyacrylate, welche ein geringes Molgewicht aufweisen, verwendet. Vorzugsweise haben diese Polyacrylate ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w unter 30 000. Die Polyacrylate bestehen bevorzugt zu mindestens 60, insbesondere mindestens 80 Gew.-% aus C_1 - C_8 -Alkyl(meth)acrylaten.

5

Bevorzugte Tackifier sind natürliche oder chemisch modifizierte Kolophoniumharze. Kolophoniumharze bestehen zum überwiegenden Teil aus Abietinsäure oder Abietinsäurederivaten.

- 10 Die Tackifier können in einfacher Weise den erfindungsgemäßen Polymerisaten, bevorzugt den wässrigen Dispersionen der Polymerisate zugesetzt werden. Vorzugsweise liegen die Tackifier dabei selber in Form einer wässrigen Dispersion vor.

- 15 Die Gewichtsmenge der Tackifier beträgt vorzugsweise 5 bis 100 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymerisat (fest/fest).

- 20 Neben Tackifiern können z. B. noch weitere Additive z. B. Verdickungsmittel, vorzugsweise Assoziativverdicker, Entschäumer, Weichmacher, Pigmente, Netzmittel oder Füllstoffe bei der Verwendung als Haftklebstoff Verwendung finden.

Die erfindungsgemäßen Haftklebstoffe enthalten daher neben der wässrigen Polymerdispersion gegebenenfalls noch Tackifier und/oder die vorstehenden Additive.

- 25 Für eine bessere Benetzung von Oberflächen können die Haftklebstoffe insbesondere Benetzungshilfsmittel, z. B. Fettalkoholethoxylate, Alkylphenolethoxylate, Sulfobernsteinsäureester, Nonylphenolethoxylate, Polyoxyethylene/-propylene oder Natriumdocylsulfonate enthalten. Die Menge beträgt im allgemeinen 0,05 bis 5 Gew.-Teile, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Polymer (fest).

30

- Die Haftklebstoffe eignen sich zur Herstellung selbstklebender Artikel wie Etiketten, Folien oder Klebebänder. Der Haftklebstoff kann durch übliche Methoden, z. B. durch Rollen, Rakeln, Streichen etc. auf Träger, z. B. Papier oder Polymer-Folien, bevorzugt bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, das biaxial oder monoaxial verstreckt sein
35 kann, Polyethylenterephthalat, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyamid oder Metall aufgebracht werden. Insbesondere eignen sich auch Träger mit unpolaren Oberflächen, z. B. aus Polyolefinen, insbesondere Polyethylen oder Polypropylen, da die erfindungsgemäßen Dispersionen darauf gut haften.

- 40 Das Wasser kann bevorzugt durch Trocknung bei 50 bis 150 C entfernt werden. Die Träger können vor oder nach dem Aufbringen des Klebstoffs zu Klebebändern, Etiketten oder Folien geschnitten werden. Zur späteren Verwendung kann die mit Haftkleb-

stoff beschichtete Seite der Substrate, mit einem Releasepapier, z. B. mit einem silikonisierten Papier, abgedeckt werden.

Die erfindungsgemäßen selbstklebenden Artikel haben sehr gute Klebeeigenschaften, insbesondere eine gute Adhäsion zu den Substraten und eine hohe Kohäsion (innere Festigkeit in der Klebstoffschicht). Sie haben auch eine gute Haftung auf unpolaren Oberflächen und eignen sich daher auch besonders für Substrate mit unpolaren Oberflächen, z. B. Polyolefinoberflächen, z. B. Polyethylen (HDPE oder LDPE) oder Polypropylen.

10

Beispiele

In einem 2-Liter-Polymerisationsreaktor mit Ankerrühren und Heiz-/Kühleinrichtung wurde ein Gemisch aus 110,24 g entionisiertem Wasser und 8,87 g eines 33 gew.-%igen wässrigen Polymerlatex (hergestellt durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation von Styrol) mit einem gewichtsmittleren Teilchendurchmesser D_{w50} von 30 nm unter Stickstoffatmosphäre auf 85°C erhitzt. Dazu wird bei vorgenannter Temperatur 3,88g einer 7 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumperoxodisulfat gegeben. Nach 2 min wird Zulauf 1 und Zulauf 2 gestartet und werden gleichmäßig über 4 h zudosiert.

20

Zulauf 1 war eine wässrige Emulsion hergestellt aus

Tabelle 1

25

| | Vergleichsversuch 1(V1) | Vergleichsversuch 2 (V2) | Vergleichsversuch 3 (V3) | Erfindungsgemäßes Beispiel (B1) |
|--|-------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| Entionisiertem Wasser | 479,22 | 479,22 | 479,22 | 479,22 |
| einer 35 gew.-%igen wässrigen Lösung von Emulphor NPS 25 (Nonylphenolpolyglykoethersulfat, Natrium – Salz) | 34,31 | 34,31 | 34,31 | 34,31 |
| (Iso-octyl-phenol + 25 EO) | 15,09 | 15,09 | 15,09 | 15,09 |
| Ethylhexylacrylat | 369,22 | 369,22 | 528,4 | 516,45 |
| Styrol | 11,77 | 11,77 | 11,77 | 11,77 |
| Acrylsäure | 2,9 | 2,9 | 2,9 | 2,9 |
| Butandiolmonoacrylat | 11,95 | 0 | 0 | 11,95 |

Zulauf 2 war 45,69 g einer 7 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumperoxodisulfat.

Am Ende von Zulauf 1 und Zulauf 2, wird 15 Minuten nachpolymerisiert wonach Zulauf 3 anfängt und über 15 Minute zugefahren wird.

5

Zulauf 3 war reines tert-Butylacrylat in die Menge:

| | Vergleichs- versuch 1(V1) | Vergleichs- versuch 2 (V2) | Vergleichs- versuch 2 (V3) | Erfindungsgemä- ßes Beispiel (B1) |
|-------------------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| tert-Butylacrylat | 0 | 0 | 60,34 | 60,34 |

10 Nach Ende der Zuläufe 3 wird eine weitere 30 Minuten bei 60°C gerührt. Danach wurde Zulauf 4 und Zulauf 5 gestartet und gleichmäßig über 60 min. zudosiert.

Zulauf 4 war 9 g eine 10 gew.-%ige wässrige Lösung von t-Butylhydroperoxid.

Zulauf 5 war 7,24 g eine 12 gew.-%ige wässrige Lösung von Rongalit C.

15

Nach Ende der Zuläufe 5 und 6 wurde die Reaktorinnentemperatur auf 25°C abgesenkt. Die erhaltene wässrige Polymerdispersion wies einen Feststoffgehalt von 53,5 Gew.-% auf. Die mittlere Teilchengröße betrug 200 nm.

20 Tabelle 2: Zusammensetzung der Polymere

| | Vergleichs- versuch 1(V1) | Ver- gleichs- versuch 2 (V2) | Ver- gleichs- versuch 2 (V3) | Erfindungsgemäßes Beispiel (B1) |
|---------------------------|------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| Ethylhexylacrylat | 95,59 | 97,57 | 87,59 | 85,59 |
| Styrol | 1,95 | 1,95 | 1,95 | 1,95 |
| Acrylsäure | 0,48 | 0,48 | 0,48 | 0,48 |
| Butandiol- monoacrylat | 1,98 | 0 | 0 | 1,98 |
| tert-Butylacrylat | 0 | 0 | 10 | 10 |

Anwendungstechnische Prüfung

25 Die Polymerdispersionen wurden mit einer Auftragsmenge von 19 g/m² auf Polyethylenfolie als Träger beschichtet (im Transferverfahren, Beschichtung zunächst von Silikonpapier und Transfer auf Polyethylen) und 3 Minuten bei 90°C getrocknet.

Anschließend wurde die Schälfestigkeit (Adhäsion) und Scherfestigkeit (Kohäsion) bestimmt.

Der mit Haftklebstoff beschichtete Träger wurde in 25 mm breite Prüfstreifen geschnitten. Zur Bestimmung der Scherfestigkeit wurden die Prüfstreifen mit einer verklebten Fläche von 6,25 cm² auf Stahl geklebt, mit einer 1 kg schweren Rolle 1 mal angerollt, 10 min gelagert (im Normklima, 50 % rel. Luftfeuchtigkeit 1 bar, 23°C) und anschließend hängend mit einem 1 kg Gewicht belastet (im Normklima). Das Maß für die Scherfestigkeit war die Zeit in Stunden bis zum Abfallen des Gewichts; es wurde jeweils der Durchschnitt aus 5 Messungen berechnet.

Zur Bestimmung der Schälfestigkeit wurde jeweils ein 2,5 cm breiter Prüfstreifen auf einen Prüfkörper aus Stahl geklebt und mit einer 1 kg schweren Rolle 1 mal angerollt. Er wurde dann mit einem Ende in die oberen Backen einer Zug-Dehnungs-Prüfapparatur eingespannt. Der Klebestreifen wurde mit 300 mm/min unter einem 180° Winkel von der Prüffläche abgezogen, d. h. der Klebestreifen wurde umgebogen und parallel zum Prüfblech abgezogen, und der dazu benötigte Kraftaufwand gemessen. Das Maß für die Schälfestigkeit war die Kraft in N/2,5 cm, die sich als Durchschnittswert aus fünf Messungen ergab.

Die Schälfestigkeit wurde 24 Stunden nach der Verklebung bestimmt. Nach dieser Zeit hat sich die Klebekraft voll ausgebildet.)

Tabelle 3: Ergebnisse

25

| Polymer | Scherfestigkeit (Stunden) | Schälfestigkeit (N/2,5 cm) |
|---------|---------------------------|----------------------------|
| V1 | 120 | 2,0 |
| V2 | 111 | 1,9 |
| V3 | 114 | 2,6 |
| B1 | Mehr als 10 Tage | 2,4 |

Patentansprüche

1. Haftklebstoff, enthaltend eine durch Emulsionspolymerisation hergestellte wässrige Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer tertiär-Butyl(meth)acrylat und Monomere mit Hydroxygruppen (kurz Hydroxy-Monomere) enthält.
2. Haftklebstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer zu mindestens 60 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C₁ bis C₂₀ Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren, aufgebaut ist.
3. Haftklebstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer zu mindestens 60 Gew.-% aus C₁ bis C₂₀ Alkyl(meth)acrylaten aufgebaut ist.
4. Haftklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer insgesamt 0,1 bis 15 Gew.-% tertiär-Butyl(meth)acrylat enthält.
5. Haftklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer insgesamt 0,1 bis 5 Gew.-% Hydroxy-Monomere enthält.
6. Haftklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer dadurch erhältlich ist, dass mehr als 70 Gew.-% des tertiär-Butyl(meth)acrylats (im nachfolgenden kurz Restmenge tBA genannt) bei der Emulsionspolymerisation erst dann zugeführt werden, wenn das Polymerisationsgemisch (im Polymerisationsgefäß vorliegende Mischung aus Monomeren und bereits entstandenem Polymer) bereits mehr als 50 Gew.-% der Gesamtmenge der Monomeren enthält
7. Haftklebstoff gemäß Anspruch einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Restmenge tBA erst zugeführt werden, wenn das Polymerisationsgemisch (im Polymerisationsgefäß vorliegende Mischung aus Monomeren und bereits entstandenem Polymer) bereits mehr als 80 Gew.-% der Gesamtmenge der Monomeren enthält
8. Haftklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Restmenge tBA am Ende der Emulsionspolymerisation zugeführt wird.

9. Haftklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymerisationsgemisch bei Beginn der Zugabe der Restmenge tBA zu mindestens 80 Gew.-% aus bereits entstandenem Polymer besteht.
- 5 10. Haftklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass während der Zugabe oder in einem Zeitraum von einer halben Stunde nach Zugabe der Restmenge tBA kein Initiator zugegeben wird.
- 10 11. Verwendung der Haftklebstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von selbstklebenden Artikeln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/055112

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09J133/06 C09J7/02

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)
C09J C08F C09D

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 0 515 719 A1 (CELLUX AG [CH] SELLOTAPE AG [CH]) 2 December 1992 (1992-12-02) example 2 ----- | 1-5, 11 |

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.
 - *Z* document member of the same patent family

| | |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search 30 July 2007 | Date of mailing of the international search report 06/08/2007 |
|---|--|

| | |
|---|---|
| Name and mailing address of the ISA/ 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 | Authorized officer Knutzen-Mies, Karen |
|---|---|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/055112

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | |
|--|------------------|-------------------------|------------------|------------|
| EP 0515719 | A1 | 02-12-1992 | DE 59104971 D1 | 20-04-1995 |
| | | | US 5258479 A | 02-11-1993 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/055112

| | | |
|---|---|--|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09J133/06 C09J7/02 | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE | | |
| Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09J C08F C09D | | |
| 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 0 515 719 A1 (CELLUX AG [CH] SELLOTAPE AG [CH]) 2. Dezember 1992 (1992-12-02) Beispiel 2 ----- | 1-5, 11 |
| <input 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 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 30. Juli 2007 | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 06/08/2007 |
| 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 Knutzen-Mies, Karen |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/055112

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0515719 A1 | 02-12-1992 | DE 59104971 D1 US 5258479 A | 20-04-1995 02-11-1993 |
| ----- | | | |