(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
26. Mai 2005 (26.05.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/047342 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C08F 2/00, 6/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/012599

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. November 2004 (06.11.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10353201.3 13. November 2003 (13.11.2003) DE

(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)*: **KIRSCH, Stefan** [DE/DE]; Am Bauernberg 38, 55268 Nieder-Olm (DE). **SCHUMACHER, Karl-Heinz** [DE/DE]; Am Bürgergarten 30, 67433 Neustadt (DE). **CENTNER, Alexander** [DE/DE]; Assenheimerstr. 5, 67127 Rödersheim-Gronau (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, 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, 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.

WO 2005/047342 A1

(54) Title: POLYMER-CONTAINING SULFOSUCCINATE DISPERSIONS

(54) Bezeichnung: POLYMERDISPERSIONEN, ENTHALTEND SULFOBERNSTEINSÄUREESTER

(57) Abstract: The invention relates to a method for improving characteristics for technical application of aqueous polymeric dispersions containing hydrosoluble ionic compounds consisting which is characterised in that at least 50 mol % of the hydrosoluble ionic compounds are removed from said polymeric dispersion and, afterwards at least one type of mono or dialkyl ester salt is added to a sulfonated dicarboxylic acid.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften von wässrigen Polymerdispersionen, welche wasserlösliche ionische Verbindungen enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 50 mol % der wasserlöslichen ionischen Verbindungen aus der Polymerdispersion entfernt werden und anschließend mindestens ein Salz eines Mono- oder Dialkylesters einer sulfonierten Dicarbonsäure zugesetzt wird.

Polymerdispersionen, enthaltend Sulfobernsteinsäureester

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften von wässrigen Polymerdispersionen, welche wasserlösliche ionische Verbindungen enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 50 mol % der wasserlöslichen ionischen Verbindungen aus der Polymerdispersion entfernt werden und anschließend mindestens ein Salz eines Mono- oder Dialkylesters einer sulfonierten Dicarbonsäure zugesetzt wird.

Selbstklebende Artikel, wie Etiketten oder Schutzfolien werden häufig auch im Außenbereich verwendet.

Die selbstklebenden Artikel sind im Außenbereich dem Einfluss von Feuchtigkeit ausgesetzt.

Die Einwirkung von Wasser auf den Klebstofffilm fuhrt zu einer unerwünschten Trübung, welche Weißanlaufen (water whitening) genannt wird.

Es ist bekannt, dass diese Trübung auf den Gehalt wasserlöslicher ionischer Verbindungen in dem Klebstofffilm zurückzuführen ist.

Daher wird in EP-A-571 069 empfohlen, diese ionischen Verbindungen durch Behandlung mit einem Ionenaustauscherharz aus Polymerdispersionen zu entfernen.

Die erhaltenen Polymerdispersionen haben dann zwar ein verbessertes Weißanlaufverhalten, haben im übrigen aber verschlechterte anwendungstechnische Eigenschaften. Insbesondere haben sie eine schlechte Benetzbarkeit auf üblichen Substraten wie Polymerfolien oder Silikonpapieren und können auf diesen Substraten kaum noch gleichmäßig aufgetragen und verfilmt werden.

Die Verwendung von Estern der Sulfobernsteinsäure als Emulgator oder Benetzungsmittel ist aus EP-A-1 006 106 bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren Polymerdispersionen, welche ein verbessertes Weißanlaufverhalten zeigen, eine gute Benetzbarkeit auf verschiedensten Substraten und gute anwendungstechnische Eigenschaften haben.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren, die durch das Verfahren erhältlichen Polymerdispersionen und die Verwendung der Polymerdispersionen gefunden.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Polymer ist vorzugsweise durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere) erhältlich.

Das Polymer besteht insbesondere zu mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren.

Die Hauptmonomeren sind ausgewählt aus C_1-C_{20}-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.

Zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C_1-C_{10}-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

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

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.

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.

Als Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

Als Hauptmonomere bevorzugt sind die C_1- bis C_{10}-Alkylacrylate und -methacrylate, insbesondere C_1- bis C_8-Alkylacrylate und -methacrylate und Vinylaromaten, insbesondere Styrol und deren Mischungen.

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

Neben den Hauptmonomeren kann das Polymer weitere Monomere enthalten, z.B. Monomere mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

Weitere Monomere sind z.B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C_1-C_{10}-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid.

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

Als weitere Monomere seien auch vernetzende Monomere genannt.

Insbesondere ist das Polymer zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% aus C_1 bis C_{20} Alkyl(meth)acrylaten aufgebaut.

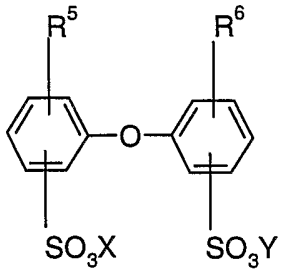
Die Herstellung der Polymere erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat.

Bei der Emulsionspolymerisation werden ionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

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 begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich 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: C_8- bis C_{36}), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C_4- bis C_9), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C_8- bis C_{12}), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C_{12}- bis C_{18}), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C_4-

bis C_9), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C_{12}- bis C_{18}) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C_9- bis C_{18}).

Weitere geeignete Emulgatoren sind Verbindungen der allgemeinen Formel II



(II)

worin R^5 und R^6 Wasserstoff oder C_4- bis C_{14}-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten R^5, R^6 lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R^5 und R^6 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, R^5 ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R^6 Wasserstoff oder R^5 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, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten® E 3065, Disponil® FES 77, Lutensol® AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

Für die vorliegende Erfindung sind ionische Emulgatoren oder Schutzkolloide bevorzugt. Besonders bevorzugt handelt es sich um ionische Emulgatoren, insbesondere Salze und Säuren, wie Carbonsäuren, Sulfonsäuren und Sulfate, Sulfonate oder Carboxylate. Insbesondere können auch Gemische von ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren verwendet werden.

Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-Teile bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren 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.

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

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.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

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.

Bei der Polymerisation können Regler eingesetzt werden, z.B. in Mengen von 0 bis 0,8 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, durch die Molmasse verringert wird. Geeignet sind z.B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureethylacrylester, Mercaptoethynol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan.

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. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich 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 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, 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 Polymersiationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach dem Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d.h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95 %, Initiator zugesetzt.

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

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.

Die erhaltenen Polymerdispersionen haben einen Gehalt an wasserlöslichen ionischen Verbindungen.

Derartige Verbindungen sind z.B. ionische Emulgatoren, ionische Bestandteile von Initiatorsystemen oder sonstige ionische Nebenprodukte, die bei der Durchführung der Emulsionspolymerisation entstehen.

Unter Wasserlöslichkeit wird eine Löslichkeit von mindestens 200 g der ionischen Verbindung in 1 Liter Wasser (21°C, 1 bar) verstanden.

Die Polymerdispersion kann insbesondere bis zu 5 Gew.-Teile der wasserlöslichen, ionischen Verbindungen auf 100 Gew.-Teile des dispergierten Polymers enthalten. Im allgemeinen liegt der Gehalt bei mindestens 03, Gew.-Teilen.

Üblich ist ein Gehalt von 0,5 bis 4, besonders bevorzugt von 1 bis 3 Gew.-Teilen wasserlöslicher, ionischer Verbindungen auf 100 Gew.-Teile Polymer.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden mindestens 50 mol %, vorzugsweise mindestens 70 mol %, besonders bevorzugt mindestens 90 mol % der wasserlöslichen ionischen Verbindungen aus der Polymerdispersion entfernt.

Verfahren zum Entfernen von wasserlöslichen ionischen Verbindungen aus Wasser sind bekannt.

In Betracht kommt z.B. ein Verfahren wie es in der EP-A-571 069 beschrieben ist. Danach wird die wässrige Polymerdispersion mit einem Ionenaustauscherharz behandelt. Vorzugsweise verwendet man ein Gemisch eines anionischen und eines kationischen Austauscherharzes, um beide Arten von Ionen zu erfassen.

Ein anderes geeignetes Verfahren ist z.B. die Dialyse. Bei der Dialyse werden die Polymerteilchen durch semipermeable Membranen zurückgehalten, während die wasserlöslichen ionischen Verbindungen durch die Membran diffundieren. Durch ständige Zufuhr von Wasser wird ein Konzentrationsgefälle aufrecht erhalten.

Dialysegeräte sind kommerziell erhältlich.

Bei der Diafiltration, welche ebenfalls zur Entfernung der ionischen Verbindungen geeignet ist, wird Wasser unter Überdruck durch die Dispersion geleitet. Nach Durchgang durch eine Membran, welche für die Dispersionsteilchen undurchlässig ist, wird das Wasser, welches die wasserlöslichen ionischen Verbindungen enthält, entfernt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird nach der Entfernung der wasserlöslichen ionischen Verbindungen ein Salz eines Mono- oder Dialkylesters einer sulfinierten Dicarbonsäure zugesetzt.

Bei der Dicarbonsäure handelt es sich vorzugsweise um eine Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen, insbesondere handelt es sich um Bernsteinsäure ($HOOC-CH_2-CH_2-COOH$). Die Dicarbonsäure ist sulfoniert, d.h. durch mindestens eine, vorzugsweise eine Sulfonatgruppe substituiert.

Eine oder beide Carbonsäuregruppen sind mit Alkanolen verestert, so dass ein Mono- oder Dialkylester vorliegt. Die Alkylgruppen enthalten vorzugsweise 2 bis 20, besonders bevorzugt 4 bis 16, ganz besonders bevorzugt 4 bis 12 C-Atome.

Bevorzugt sind Dialkylester.

Besonders bevorzugt sind Di-C_4-C_{12}-alkylester, z.B. Di-octylester oder Di-2-ethylhexylester.

Bevorzugte Kationen des Salzes sind die Alkalikationen oder das Ammoniumkation. Insbesondere handelt es sich bei a) daher um das Alkalisalz oder Ammoniumsalz eines Dialkylesters der sulfonierten Bernsteinsäure.

Als besonders bevorzugte Verbindung sei genannt:
Natrium-di-(2-ethylhexal)-sulfosuccinat oder die entsprechende Kalium- oder Ammoniumverbindung.

Das Salz des Mono- oder Dialkylesters kann z.B. als Lösung in Wasser vorliegen.

Das Salz, bzw. die Lösung des Salzes kann der Polymerdispersion einfach zugesetzt werden und z.B. durch Rühren verteilt werden.

Die Menge des Salzes beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile des dispergierten Polymers.

Die Menge beträgt insbesondere mindestens 0,1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt mindestens 0,3, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,5 bzw. mindestens 0,7 Gew.-Teile Salz auf 100 Gew.-Teile Polymer. Die Menge ist im allgemeinen nicht größer als 5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt nicht größer als 3 Gew.-Teile Salz auf 100 Gew.-Teile Polymer.

Die so erhaltenen Polymerdispersionen sind lagerstabil. Bei der Verwendung als Beschichtungsmittel zeigen sie ein verbessertes Weißanlaufverhalten. Eine Trübung bei Feuchtigkeitseinwirkung wird nicht mehr oder kaum noch festgestellt, obwohl die Dispersionen mit dem Salz der Mono- oder Dialkylcarbonsäure wiederum eine wasserlösliche ionische Verbindung enthalten.

Die Polymerdispersionen sind auf üblichen Substraten, insbesondere auch auf Polymerfolien gut benetzbar und verfilmbar.

Insbesondere eignen sich die Polymerdispersionen als Klebstoffe, vorzugsweise Haftklebstoffe.

Die Klebstoffe, vorzugsweise Haftklebstoffe, können allein aus dem Polymeren bzw. der wässrigen Dispersion des Polymeren bestehen.

Die Klebstoffe und Haftklebstoffe können weitere Zusatzstoffe enthalten Füllstoffe, Farbstoffe, Verlaufsmittel, Verdicker oder Tackifier (klebrigmachende Harze), 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.

Des weiteren 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, a–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.

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

Die Gewichtsmenge der Tackifier beträgt vorzugsweise 5 bis 100 Gew.–Teile. besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.–Teile. bezogen auf 100 Gew.–Teile Polymer (fest/fest).

Insbesondere eignet sich der Klebstoff bzw. Haftklebstoff zum Verbinden von Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine der zu verbindenden Substratoberflächen eine transparente Polymerfolie ist.

Insbesondere eigenen sich die erfindungsgemäßen Klebstoffe bzw. Haftklebstoffe zur Herstellung von selbstklebenden Artikeln, wie Etiketten, Klebebändern oder Klebefolien, z.B. Schutzfolien.

Die selbstklebenden Artikel bestehen im allgemeinen aus einem Träger und einer ein- oder beidseitig, vorzugsweise einseitig aufgebrachten Schicht des Klebstoffs.

Bei dem Trägermaterial kann es sich z.B. um Papier, vorzugsweise um transparente Polymerfolien aus Polyolefinen wie Polyethylen, Polypropylen oder PVC handeln, besonders bevorzugt ist PVC, ganz besonders bevorzugt Weich-PVC.

Unter Weich-PVC versteht man Polyvinylchlorid, welches einen Gehalt an Weichmachern hat und eine erniedrigte Erweichungstemperatur aufweist. Übliche Weichmacher sind z.B. Phthalate, Epoxide, Adipinsäureester. Der Gehalt der Weichmacher im Weich-PVC beträgt i.a. mehr als 10, insbesondere mehr als 20 Gew.-%.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher insbesondere selbstklebende Artikel mit transparenten Polymerfolien als Trägermaterial und einer darauf beschichteten Klebstoffschicht aus dem obigen Klebstoff.

Zur Herstellung der Klebstoffschicht auf dem Trägermaterial kann das Trägermaterial in üblicher Weise beschichtet werden.

Die erhaltenen, beschichteten Substrate werden z.B. als Selbstklebeartikel, wie Etiketten, Klebebänder oder Folien verwendet.

Die selbstklebenden Artikel eignen sich insbesondere für Außenanwendungen.

Insbesondere können bedruckte selbstklebende Folien im Außenbereich verwendet und z. B. auf Reklametafeln oder Fahrzeuge aller Art geklebt werden.

Die erfindungsgemäßen selbstklebenden Artikel haben gute anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere eine gute Schälfestigkeit (Adhäsion) und Scherfestigkeit (Kohäsion).

Eine Trübung der Klebstoffschicht durch Einwirkung von Feuchtigkeit (Weißanlaufen) ist nicht oder kaum zu beobachten. Die Klebstoffschicht hat daher eine hohe Wasserbeständigkeit.

Beispiele

Durchführung des Verfahrens

Handelsübliche Polymerdispersionen (Acronal® A 220, DS 3556 und DS 3559) wurden einer Diafiltration unterworfen.

Dazu wurde wie folgt verfahren:

Einwaage: 396,8 g Dispersion (Dispersion auf 20 Gew.-% Feststoffgehalt verdünnt)

Fahrweise:

Die Dispersion wird in die Diafiltrationszelle gegeben. Bei 21°C, unter Rühren (500 Upm) und mit leichtem Überdruck (0,2 bar), wird H_2O durch die Dispersion geleitet. Durch die Membrane (0,1 µm, Nuclepore PC-Membrane) wird das Eluat an der Unterseite der Zelle in ein Auffanggefäß geführt.

Leitfähigkeit des Eluats, Beginn: 2150 µS, Ende: 17 µS (µS = Mikro-Siemens)
Laufzeit: 72 Std., Gesamtmenge Eluat: 7360 g
Diafiltrationszelle: Amicon Rührzelle 8400, Fa. Amicon
Membrane: Polycarbonat Siebfiltermembran, Nuclepore, 0,1 µm, D.: 76 mm, bestellt bei Fa. Costar Best.-Nr. 111505PC

Nach der Diafiltration wurde 1 Gew.-Teil Lumiten I-SC auf 100 Gew.-Teile Polymer zugesetzt. Bei Lumiten I-SC handelt es sich um den Di-ethylhexylester der sulfonierten Bernsteinsäure.

Weißanlaufverhalten

Die Polymerdispersionen wurden in einer Menge von 19 g/m^2 (fest) auf Silikonpapier beschichtet.

Die diafiltrierten Proben ohne Lumiten zeigten ein schlechtes Benetzungsverhalten. Nach Lumiten-Zusatz benetzten die Proben auf der zu beschichtenden Oberfläche gut. Die Proben wurden bei 90°C (3 Minuten) zu homogenen Klebstoffbeschichtungen getrocknet.

Anschließend wurde der Klebstofffilm auf eine 100 µm Polyethylenfolie transferiert und daraus Prüfstreifen geschnitten.

Die getrockneten Prüfstreifen wurden in destilliertes Wasser (21°C) gehängt. Das Aussehen der Prüfstreifen wurde in bestimmten Zeitabständen visuell beurteilt:

Note 0: keine Trübung
Note 4: vollständig weiß

Tabelle 1: Weißanlaufen

Dauer des Eintauchens in Wasser	Acronal A 220	Acronal DS 3556	Acronal DS 3559	Acronal A 220, Diafiltriert	Acronal DS 3556, Diafiltriert	Acronal DS 3559, Diafiltriert	Acronal A 220, Diafiltriert + 1 % Lumiten I-SC	Acronal DS 3556, Diafiltriert + 1 % Lumiten I-SC	Acronal DS 3559, Diafiltriert + 1 % Lumiten I-SC
10 Sek	1	0	0	0	0	0	0	0	0
30 Sek	1	0	0	0	0	0	0	0	0
60 Sek	2	1	0	0	0	0	0	0	0
3 Min	2	1	0	0	0	0	0	0	0
5 Min	2-3	2	0	0	0	0	0	0	0
10 Min	2-3	2-3	0	0	0	0	0	0	0
20 Min	3	3	0	0	0	0	0	0	0
30 Min	3-4	3-4	0-1	0	0	0	0	0	0
40 Min	4	4	0-1	0	0	0	0	0	0
60 Min			1	0	0	0	0-1	0-1	0

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften von wässrigen Polymerdispersionen, welche wasserlösliche ionische Verbindungen enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 50 mol % der wasserlöslichen ionischen Verbindungen aus der Polymerdispersion entfernt werden und anschließend mindestens ein Salz eines Mono- oder Dialkylesters einer sulfonierten Dicarbonsäure zugesetzt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Polymerdispersion durch Emulsionspolymerisation erhalten wird.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem in der Polymerdispersion dispergierten Polymer um ein durch radikalische Polymerisation erhältliches Polymer handelt, welches 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.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den wasserlöslichen ionischen Verbindungen um ionische Emulgatoren handelt.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 90 mol % der wasserlöslichen ionischen Verbindungen entfernt werden.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die ionischen Verbindungen durch Behandlung der Dispersion mit einem Ionenaustauscherharz durch Diafiltration oder durch Dialyse entfernt werden.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Salz eines Mono- oder Dialkylesters einer sulfonierten Dicarbonsäure um ein Dialkylester handelt.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Salz eines Mono- oder Dialkylesters einer sulfonierten Dicarbonsäure um einen Dialkylester der sulfonierten Bernsteinsäure handelt.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz eines Mono- oder Dialkylesters einer sulfonierten Dicarbonsäure in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des dispergierten Polymeren zugesetzt wird.

10. Wässrige Polymerdispersionen erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

11. Verwendung der Polymerdispersion gemäß Anspruch 10 als Klebstoff, insbesondere Haftklebstoff.

12. Verwendung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eines der mit dem Klebstoff zu verbindenden Substrate eine transparente Polymerfolie ist.

13. Verwendung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff auf eine transparente Polymerfolie als Trägermaterial aufgebracht ist.

14. Verwendung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der transparenten Polymerfolie um eine Folie aus PVC, insbesondere Weich-PVC, Polyethylen oder Polypropylen handelt.

15. Selbstklebende Artikel, erhältlich unter Verwendung gemäß einem der Ansprüche 11 bis 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F2/00 C08F6/00

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 C08F C08K

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, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 0 571 069 A2 (ROHM AND HAAS COMPANY) 24 November 1993 (1993-11-24) cited in the application the whole document	10-15 1-15
X Y	US 2002/139958 A1 (AUCHTER GERHARD ET AL) 3. October 2002 (2002-10-03) cited in the application the whole document	10-15 1-15
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 13, 30 November 1998 (1998-11-30) & JP 10 204241 A (MITSUBISHI CHEM CORP), 4 August 1998 (1998-08-04) abstract	1-15

-/--

[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
28 January 2005	07/02/2005

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	Droghetti, A

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

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/10306 A2 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION; NATIONAL) 7 February 2002 (2002-02-07) the whole document	1-15
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 02, 29 February 1996 (1996-02-29) & JP 07 268136 A (NIPPON ZEON CO LTD), 17 October 1995 (1995-10-17) abstract	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/012599

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0571069 A2	24-11-1993	US 5286843 A	15-02-1994
		AT 133697 T	15-02-1996
		AU 3537593 A	25-11-1993
		BR 9301894 A	30-11-1993
		CA 2096106 A1	23-11-1993
		CN 1079241 A	08-12-1993
		CZ 9300495 A3	16-02-1994
		DE 69301425 D1	14-03-1996
		DE 69301425 T2	08-08-1996
		ES 2083823 T3	16-04-1996
		FI 931284 A	23-11-1993
		GR 3018855 T3	31-05-1996
		HK 160796 A	06-09-1996
		HU 65764 A2	28-07-1994
		IL 105148 A	08-12-1995
		JP 6049431 A	22-02-1994
		MX 9302872 A1	01-11-1993
		NO 931097 A	23-11-1993
		SK 23993 A3	08-12-1993
		US 5536811 A	16-07-1996
		ZA 9302161 A	22-11-1993
US 2002139958 A1	03-10-2002	DE 19855353 A1	08-06-2000
		EP 1006106 A2	07-06-2000
		US 2002052433 A1	02-05-2002
JP 10204241 A	04-08-1998	JP 3508441 B2	22-03-2004
WO 0210306 A2	07-02-2002	AU 7802001 A	13-02-2002
JP 07268136 A	17-10-1995	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012599

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F2/00 C08F6/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F C08K

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, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 571 069 A2 (ROHM AND HAAS COMPANY) 24. November 1993 (1993-11-24) in der Anmeldung erwähnt	10-15
Y	das ganze Dokument	1-15

X	US 2002/139958 A1 (AUCHTER GERHARD ET AL) 3. Oktober 2002 (2002-10-03) in der Anmeldung erwähnt	10-15
Y	das ganze Dokument	1-15

Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 13, 30. November 1998 (1998-11-30) & JP 10 204241 A (MITSUBISHI CHEM CORP), 4. August 1998 (1998-08-04) Zusammenfassung	1-15

	-/--	

[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
28. Januar 2005	07/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Droghetti, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 02/10306 A2 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION; NATIONAL) 7. Februar 2002 (2002-02-07) das ganze Dokument	1-15
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1996, Nr. 02, 29. Februar 1996 (1996-02-29) & JP 07 268136 A (NIPPON ZEON CO LTD), 17. Oktober 1995 (1995-10-17) Zusammenfassung	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012599

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0571069 A2	24-11-1993	US 5286843 A	15-02-1994
		AT 133697 T	15-02-1996
		AU 3537593 A	25-11-1993
		BR 9301894 A	30-11-1993
		CA 2096106 A1	23-11-1993
		CN 1079241 A	08-12-1993
		CZ 9300495 A3	16-02-1994
		DE 69301425 D1	14-03-1996
		DE 69301425 T2	08-08-1996
		ES 2083823 T3	16-04-1996
		FI 931284 A	23-11-1993
		GR 3018855 T3	31-05-1996
		HK 160796 A	06-09-1996
		HU 65764 A2	28-07-1994
		IL 105148 A	08-12-1995
		JP 6049431 A	22-02-1994
		MX 9302872 A1	01-11-1993
		NO 931097 A	23-11-1993
		SK 23993 A3	08-12-1993
		US 5536811 A	16-07-1996
		ZA 9302161 A	22-11-1993
US 2002139958 A1	03-10-2002	DE 19855353 A1	08-06-2000
		EP 1006106 A2	07-06-2000
		US 2002052433 A1	02-05-2002
JP 10204241 A	04-08-1998	JP 3508441 B2	22-03-2004
WO 0210306 A2	07-02-2002	AU 7802001 A	13-02-2002
JP 07268136 A	17-10-1995	KEINE	