

(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
19. Juni 2014 (19.06.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/090775 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09J 4/06 (2006.01) *C09J 123/08* (2006.01)
C08F 18/08 (2006.01) *C09J 131/00* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/076032

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Dezember 2013 (10.12.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102012223211.7
14. Dezember 2012 (14.12.2012) DE

(71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: SOMMER, Oliver; Paul-Gerhardt-Str. 27,
40593 Düsseldorf (DE). WAGENBLABT, Dagmar;
Schützenstr. 12, 32457 Porta Westfalica (DE). WOLTER,
Hans-Jürgen; Rosenhof 6, 32469 Petershagen (DE).
RANDALL-MEINEKER, Anke; Dorfstrasse 27, 31711
Luhden (DE). GOSSEN, Ralf; Weiers Hecke 20, 47239
Duisburg (DE). GOTTSTEIN, Werner; Beethovenstr. 17,
73441 Bopfingen (DE). KOTTHOFF, Sebastian;
Brünnerstraße 4, 32457 Porta Westfalica (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2014/090775 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A POLYVINYL ACETATE DISPERSION

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINER POLYVINYLACETATDISPERSION

(57) Abstract: A method for producing an aqueous adhesive dispersion, wherein a dispersion is produced from a sheet silicate having an SiO₂ fraction and a hydrophobic ethylene/polyvinyl alcohol copolymer as protective colloid, and, in the presence of this dispersion, vinyl esters and optionally comonomers are polymerized.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Klebstoffdispersion, wobei eine Dispersion aus einem Schichtsilikat mit SiO₂-Anteil und einem hydrophoben Ethylen/ Polyvinylalkohol-Copolymer als Schutzkolloid hergestellt wird und in Gegenwart dieser Dispersion Vinylester und gegebenenfalls Comonomere polymerisiert werden.

Verfahren zum Herstellen einer Polyvinylacetatdispersion

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer füllstoffhaltigen wässrigen Polymerdispersion, wobei Vinylestermonomere in Gegenwart eines speziellen Füllstoffs und eines ausgewählten Polyvinylalkohols als Schutzkolloid polymerisiert werden. Die Erfindung betrifft weiterhin eine so erhältliche Polyvinylacetatdispersion und ihre Verwendung als Klebstoff.

Die EP 1188775 A2 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen wässriger Polyvinylesterharz-Dispersionen durch Emulsionspolymerisation von Vinylestermonomeren in Gegenwart von Polyvinylalkohol als Schutzkolloid und wasserunlöslichen Hydroxylgruppen-haltigen Verbindungen. Füllstoffe sind während der Polymerisation nicht zugegen.

Die EP 1493793 A1 beschreibt Dispersionen, die durch Polymerisation in Gegenwart von Polyvinylalkoholen hergestellt werden. Diese werden als Klebstoff eingesetzt. Sie enthalten keine Pigmente.

Die EP 2138548 A1 beschreibt eine wässrige Dispersion auf Basis von Vinylacetatcopolymeren, die in wässriger Lösung hergestellt werden. Diese werden in Gegenwart speziell ausgewählter Polyvinylalkohole hergestellt. Es wird dort auf die Schwierigkeiten hingewiesen, aus den so hergestellten Dispersionen wasserstabile Klebstoffschichten herzustellen. Es wird nicht beschrieben, die Polymerisation in Gegenwart spezieller Füllstoffe durchzuführen. Sofern Füllstoffe nötig sind, werden diese, wie üblich, den Dispersionen bei der Herstellung von Klebstoffformulierungen daraus zugegeben.

Die WO 2008/122297 A1 beschreibt eine wässrige Dispersion, die Pigmente und Füllstoffe enthält, als Emulgatoren Tenside und Polyvinylalkohol, wobei nur übliche Polyvinylalkohole (PVOH) eingesetzt werden. Es werden keine speziellen

unpolaren Polyvinylalkohol-Derivate beschrieben. Weiterhin wird als Pigment insbesondere SiO₂ beschrieben.

In DE 102010039319 A1 werden Beschichtungsmittel auf Basis von einem oder mehreren mineralischen Bindemitteln, einem oder mehreren Polymeren, einem oder mehreren Füllstoffen und gegebenenfalls einem oder mehreren Additiven offenbart, wobei diese 2 bis 30 Gew.-% Kalk enthalten. Unter einer Vielzahl möglicher Additive sind Schichtsilikate und gegebenenfalls hydrophob modifizierte Polyvinylalkohole genannt. Es wird jedoch nicht erwähnt, spezielle Schichtsilikate und spezielle hydrophob modifizierte Polyvinylalkohole bei der Herstellung der Polymere zuzugeben.

Aus DE 102008043988 A1 sind faserhaltige Mörtelzusammensetzungen bekannt. Diese enthalten Bindemittel, Füllstoff, gegebenenfalls Additive, Fasern und Redispersionspulver. Wiederum sind unter einer Vielzahl möglicher Additive Schichtsilikate und gegebenenfalls hydrophob modifizierte Polyvinylalkohole genannt. Es wird jedoch nicht erwähnt, spezielle Schichtsilikate und spezielle hydrophob modifizierte Polyvinylalkohole bei der Herstellung der Polymere (Redispersionspulver) zuzugeben.

DE 19962568 A1 beschreibt Polyvinylalkohol-stabilisierte 1,3-Dien-(Meth)acrylsäureester-Mischpolymerisate. Diese werden durch Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines Polyvinylalkohols als Schutzkolloid hergestellt. Die Gegenwart eines Füllstoffs bei der Polymerisation ist nicht vorgesehen. Füllstoffe können, wie auch sonstige gewünschte Additive, der Polymerdispersion nach deren Herstellung zugemischt werden.

In DE 10329594 A1 wird der Einsatz von Ethylen/Polyvinylalkohol-Copolymeren als Schutzkolloid bei der Herstellung von Polyvinylacetat-Dispersionen offenbart. Füllstoffe sind während der Polymerisation nicht zugegen.

Es ist bekannt, dass Dispersionen, die mit Pigmenten und/oder Füllstoffen versetzt werden, weniger lagerstabil sind, da eine nachträgliche Dispergierung der Pigmente und/oder Füllstoffe in der Bindemitteldispersion schwierig ist. Da eine Reihe von Pigmenten gleichzeitig als Füllstoffe fungieren und viele anorganische Füllstoffe auch Pigmente sind, werden im Folgenden die Begriffe Pigment und Füllstoff synonym verwendet. Die Problematik der verringerten Lagerstabilität ist insbesondere auch dann gegeben, wenn in Gegenwart der Pigmente polymerisiert wird. Die Lagerstabilität solcher pigmentierter (füllstoffhaltiger) Dispersionen ist problematisch. Häufig bildet sich schnell ein Bodensatz aus ausgefallenen Pigmenten und Polymeren. Solche Dispersionen können nicht wieder aufgerührt werden, da die abgesetzten Substanzen miteinander verkleben und nicht erneut fein dispergiert werden können. Es ist weiter festgestellt worden, dass Füllstoffdispersionen aufgrund der Bildung von gelösten Metallionen nur wenig lagerstabile Dispersionen ergeben. Pigmente und/oder Füllstoffe in wässrigen Klebstoffen können aber prinzipiell anwendungstechnische Vorteile aufweisen. Sie können eine Sperrwirkung der Schicht hervorrufen, sie ändern das rheologische Fließverhalten, und sie können die Klebkraft einer Dispersion verändern. Deswegen sind unabhängig von den angegebenen Nachteilen füllstoffhaltige Dispersionen interessant.

Es hat sich häufig gezeigt, dass eine Verklebung mit wässrigen Polymerdispersionen unter feuchten Umgebungsbedingungen nicht stabil ist. Die EP 2138548 beschreibt ausführlich die Probleme, die bei Herstellung und Verklebung mit PVOH-Dispersionen auftreten können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deswegen, ein Verfahren zur Herstellung lagerstabiler, füllstoffhaltiger wässriger Polyvinylesterdispersionen und darauf basierender Klebstoffe zur Verfügung zu stellen. Die entstehenden Dispersionen und Klebstoffe sollen eine hohe Lagerfähigkeit aufweisen, eine geeignete Applikationsviskosität zeigen, und eine hoch belastbare Verklebung ergeben. Diese Verklebung soll auch in feuchter Umgebung stabil bleiben.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Klebstoffdispersion, wobei eine Dispersion von Füllstoffen und Schutzkolloiden hergestellt wird, und in Gegenwart dieser Mischung Vinylester und gegebenenfalls Comonomere polymerisiert werden, wobei als Schutzkolloid hydrophobe Ethylen/ Vinylalkohol-Copolymere eingesetzt werden und als Füllstoff Schichtsilikate eingesetzt werden, die SiO₂-Anteile enthalten.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine wässrige Dispersion, die nach diesem Verfahren erhältlich ist, sowie die Verwendung der Dispersion als Klebstoff zur Verklebung von Holz.

Verfahren zum Herstellen von Dispersionen sind in unterschiedlichen Ausführungen bekannt. Beispielsweise werden dabei Tenside, Emulgatoren und andere Dispergierhilfsmittel in einer wässrigen Phase gelöst. In diese wird dann die Monomerzusammensetzung eingebracht und die Polymerisation durchgeführt.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden als Klebstoffbindemittel (Co)polymerisate aus Vinylestern und gegebenenfalls olefinisch ungesättigten Comonomeren hergestellt. Die Polymerisation zu diesen (Co)polymerisaten wird in Gegenwart spezieller dispergierter Füllstoffe durchgeführt. Insbesondere werden dabei nicht wasserlösliche (Co)polymere hergestellt, die durch radikalische Polymerisation von Vinylestern und gegebenenfalls olefinisch ungesättigten Comonomeren erhältlich sind.

Als Vinylester-Monomere zur Herstellung der Copolymere sind beispielsweise Ester des Vinylalkohols mit C2 bis C18 - Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinylaurat und Vinylstearat geeignet. Vorzugsweise kommt Vinylacetat zum Einsatz.

Als olefinisch ungesättigte Comonomere zur Herstellung der Copolymere sind radikalisch polymerisierbare Monomere geeignet, wie beispielsweise Ethylen; vinylaromatische Monomere, wie Styrol, α -Methylstyrol oder Vinyltoluol; Ester aus vor-

zugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure mit C1 bis C12 -Alkanolen, wie Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -iso-butyl und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-di-n-butylester oder Nitrile α,β -ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril oder Mischungen davon.

Als bevorzugte (Co)polymere werden Polyvinylester von solchen olefinisch ungesättigten Monomeren eingesetzt, die durch Emulsions- oder Suspensionspolymerisation hergestellt werden können. Es handelt sich dabei beispielsweise um Vinylestermonomere aus linearen oder verzweigten C2 bis C12-Carbonsäuren. Geeignete Copolymere können insbesondere aus Vinylacetat und 0,1 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Monomeren insgesamt, insbesondere 2 bis 20 Mol-% mindestens eines Mono- oder Di-Esters der Fumar-, Malein-, Itacon-, Croton-, Acryl- und/oder Methacrylsäure, wobei die Estergruppe verzweigt oder unverzweigt sein kann und 2 bis 18, insbesondere 4 bis 8 C-Atome enthalten soll, bestehen. Auch Terpolymere aus den oben angegebenen Comonomeren sind geeignet.

Es können gegebenenfalls auch in geringen Mengen Monomere enthalten sein, die mindestens eine weitere funktionelle Gruppe aufweisen, wie Epoxy-, Hydroxy-, Amin-, N-Methylol-Gruppen, oder eine weitere nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindung. Die Menge solcher Monomere mit weiteren funktionellen Gruppen kann 0,1 bis 10 Mol-%, insbesondere 0,1 bis 5 Mol-% bezogen auf die Menge der Monomere betragen. Es können durch geringe Mengen an difunktionellen Monomeren gegebenenfalls auch verzweigte Polymere erhalten werden. Die Menge an polaren oder ionischen Gruppen enthaltenden Monomeren wird so gewählt, dass keine selbst wasserlöslichen Copolymere erhalten werden. Die Copolymere können aber zusätzlich Monomere mit funktionellen Gruppen aufweisen, die gegebenenfalls später nach der Applikation vernetzen können.

Ein weiterer notwendiger Bestandteil der erfindungsgemäß herstellbaren füllstoffhaltigen Polymerdispersion ist das Schutzkolloid, in dessen Gegenwart zusammen mit dem Füllstoff das nicht wasserlösliche Polymere polymerisiert wird.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält mindestens ein hydrophobes Ethylen/Vinylalkohol Copolymeres als Schutzkolloid, beispielsweise einen hydrophoben Polyvinylalkohol. Unter hydrophoben Polyvinylalkoholen (PVOH) werden Polyvinylalkoholcopolymeren verstanden, die zusätzlich Ethylenbausteine in der Polymerkette enthalten. Insbesondere kann der Ethylenanteil 0,2 bis 15 Mol-% betragen. Diese Copolymeren sollen weitgehend hydrolysiert sein mit einem Hydrolysegrad über 95 %, so dass gleichzeitig hydrophobe und hydrophile Anteile in der Polymerkette vorliegen. Das Molekulargewicht der geeigneten hydrophoben PVOH-Derivate beträgt vorzugsweise über 30000 g/mol, insbesondere über 50000 g/mol (bestimmt über GPC gegen einen Polystyrolstandard). Solche Polymere sind kommerziell erhältlich.

Erfindungsgemäß ist es notwendig, dass 0,5 bis 15 Gew-%, insbesondere bis 5 Gew-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion), Schutzkolloid aus hydrophoben Polyvinylalkoholen in der Dispersion enthalten sind. Eine weitere Ausführungsform setzt eine Mischung aus hydrophobem Polyvinylalkohol ein zusammen mit üblichem vollhydrolysiertem Polyvinylalkohol. Dabei kann das Gewichtsverhältnis hydrophob : vollhydrolysiert 1: 5 bis 5 :1 betragen. Werden nur polare PVOH-Verbindungen eingesetzt, ist die Stabilität einer Verklebung gegen Wasser vermindert. Ist der hydrophobe Anteil zu hoch, ist die Herstellung einer Dispersion zusammen mit den Füllstoffen problematisch.

Es können zusätzlich weitere Schutzkolloide zugegeben werden. Es handelt sich dabei beispielsweise um Stärkeether und/oder Celluloseether oder deren Derivate, z.B. modifiziert durch Oxidation, Veresterung, Veretherung oder Abbau. Beispiele sind Hydroxyalkyletherstärken, Hydroxyalkylcellulosen, Carboxyalkylcellulosen, Carboxyalkyletherstärken, Dextrine oder Hydroxyalkyldextrine.

Ein weiterer Bestandteil, der der Dispersion erfindungsgemäß schon bei der Polymerisationsreaktion zugegeben wird, ist ein spezieller Füllstoff.

Unter Füllstoffen im Sinne der Erfindung werden Füllstoffe, Pigmente, unlösliche Farbstoffe oder auch feste, vernetzte, organische Polymerpulver verstanden. Als Füllstoffe eignen sich beispielsweise anorganische Stoffe, die gegenüber den Polymeren sowie während des Herstellungsprozesses der füllstoffhaltigen Polymerdispersion unter den dort herrschenden Reaktionsbedingungen inert sind. Beispiele für geeignete anorganische Materialien sind Kieselerde, Quarzmehl, Kieselgel, Bariumsulfat, Metalloxide wie Zinkoxid, Titandioxid, Zeolithe, Kaophilit, Leucit, die Gruppe der Soro-, Cyclo-, Ino-, Phyllo- und Tectosilikate. Weiterhin geeignet sind Verbindungen auf der Basis von Natriumaluminium- oder Calciumsilikaten. Ebenfalls geeignet sind Mineralien wie Aluminiumsilikate, beispielsweise Andalusit, Silimanit, Kyanit, Mullit, Pyrophyllit, Imogolit oder bevorzugt Kaolinit. Wasserempfindliche oder lösliche Füllstoffe, wie Gips, Anhydrit sowie Calciummineralien wie Talkum oder Kreide sind weniger geeignet und sollen vermieden werden.

Weiterhin sind als Füllstoffe im Rahmen der vorliegenden Erfindung organische Füllstoffe in fester Partikelform geeignet, in deren Gegenwart die Polymerisation ablaufen kann. Geeignete organische Füllstoffe sind beispielsweise pulverförmig, wie Polyvinylacetat, Polystyrol, Polyolefine auf Basis von Ethylen, Propylen oder Buten; Polyacrylnitril, Poly(meth)acrylatester, Polydialkylmaleinate und deren Copolymere, als vernetzte oder hochmolekulare feste Substanzen. Es können einzelne Füllstoffe oder Gemische eingesetzt werden.

Dabei ist es erfindungsgemäß erforderlich, dass bei der Polymerisation als Füllstoff zumindest ein Schichtsilikat zugegen ist, das SiO_2 -Anteile enthält. Insbesondere sind Aluminiumsilikate als Schichtsilikat geeignet. Ganz besonders bevorzugt weisen diese Füllstoffe an der Oberfläche OH-Gruppen auf. Ein Beispiel eines solchen OH-haltigen Schichtsilikats ist Kaolinit. Diese können in ihrer natürlichen Struktur anteilig bis zu 75 Gew-% SiO_2 als Quarz enthalten. Insbesondere handelt es sich um natürlich vorkommende Füllstoffe. Der Anteil solcher Schichtsilikate

soll von 25 bis 100 Gew.-% bezogen auf die gesamte Füllstoffmenge betragen, bevorzugt von 60 bis 100 Gew.-%. Entsprechende Füllstoffe sind kommerziell erhältlich.

Die Füllstoffpartikel und insbesondere die geeigneten Schichtsilikate, sollen beispielsweise eine Partikelgröße (D_{50} -Wert) von etwa 0,1 bis etwa 10 μm , beispielsweise etwa 0,5 bis etwa 5 μm aufweisen. Dabei ist es bevorzugt, wenn mehr als 90 % der Teilchen eine Größe unter 10 μm aufweisen. Zur Klassifizierung der Partikelgröße wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf die Größe der Primärpartikel abgestellt. Die Teilchengrößenmessung erfolgt durch Lichtbeugung; D_{50} -Wert ist der Wert, bei dem 50% der Partikel kleiner sind als der angegebene Durchmesser.

Die Menge der Füllstoffe, die beim erfindungsgemäßen Verfahren und in den dabei erhaltenen Dispersionen zugegen ist, beträgt vorzugsweise von 2,5 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%.

Je nach gewünschten Eigenschaften der Dispersion und der Art der Herstellung kann der Anteil der Polymeren an der gesamten Klebstoffdispersion zwischen 5 und 60 Gew.-% betragen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt der Anteil bei 10 bis 35 Gew.-%.

Die erfindungsgemäß erhältliche Dispersion kann weiterhin bis zu etwa 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, an Zusatzstoffen enthalten. Zu den Zusatzstoffen zählen beispielsweise Stabilisatoren, Entschäumer, Antioxidantien, Photostabilisatoren, Pigmentverteiler, Benetzungsmittel, pH-Regler, Haftvermittler, Weichmacher, Farbstoffe, Geruchsstoffe und Biozide. Diese können der Klebstoffdispersion vor oder nach der Polymerisation des Vinylesters und der Comonomere zugegeben werden, wobei eine Zugabe nach der Polymerisation bevorzugt ist.

Als Konservierungsmittel kann man vorteilhaft Benzoate, Fluoride wie Natriumfluorid, amidische Substanzen und Hydroxybenzoesäureester zufügen. Als weitere Zusatzstoffe kann die erfindungsgemäße Klebstoffdispersion bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% an UV-Stabilisatoren enthalten. Als UV-Stabilisatoren besonders geeignet sind die sogenannten HALS-Verbindungen. Beispielsweise kann die erfindungsgemäße Klebstoffdispersion noch Anteile von Weichmachern oder Klebrigharzen enthalten. Als Weichmacher geeignet sind beispielsweise Ester OH-Gruppen tragender oder epoxidierter Fettsäuren, Glykolsäureester, Phosphorsäureester, Phthalsäureester, Sebacinsäureester, Sulfonsäureester, Trimellithsäureester, Zitronensäureester, sowie Gemische davon. Als Klebrigharz geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffharze, wie Terpenharze, Cumaron-/Inden-Harze; aliphatische petrochemische Harze; Kohlenwasserstoffharze auf Basis ungesättigter CH-Verbindungen oder modifizierte Phenolharze oder Kolophoniumharze und -derivate. Als Haftvermittler sind insbesondere Silane geeignet, die hydrolysierbare Gruppen enthalten, wie Alkoxy- oder Acetoxysilane. Diese können auch zusätzlich funktionelle Alkylsubstituenten enthalten. Beispiele sind Alkylamino-, Hydroxyalkyl- oder Epoxyalkylsilane. Die Menge kann von 0,1 bis zu 3 Gew.-% betragen.

In einer besonderen Ausführungsform enthält die Dispersion weniger als 0,5 Gew.-% an anionischen, amphoteren oder kationischen Tensiden. Insbesondere ist die Dispersion frei von Tensiden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Dispersionen 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 3 Gew.-% einer sauren Metallverbindung enthalten, beispielsweise Aluminium-, Zink-, Chrom- oder Titanverbindungen, wie AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, TiCl_4 oder ZnCl_2 .

Alle Zusatzstoffe können unmittelbar vor der Polymerisation eingebracht werden, es ist jedoch auch möglich, diese nach der Herstellung der Polymer/Füllstoff-Dispersion zuzusetzen.

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäß erhältlichen Dispersion enthält 0,5 bis 5 Gew.-% Schutzkolloid aus hydrophobem Ethylen/Vinylalkohol-

Copolymer, 10 bis 60 Gew-% Polyvinylacetat-Copolymer, 10 bis 40 Gew-% Schichtsilikat-Füllstoff, sowie 0,1 bis 10 Gew-% Additive. Insbesondere sind die oben erwähnten Additive, wie Haftvermittler, Katalysatoren und/oder Stabilisatoren enthalten. Dabei soll der Wassergehalt zwischen 35 und 65 Gew-% betragen und die Summe der Bestandteile 100 Gew-% betragen.

Die füllstoffhaltige Polymerdispersion wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung durch Emulsionspolymerisation hergestellt. Zu diesem Zweck wird vorzugsweise zunächst eine Dispersion der Füllstoffpartikel in Wasser erzeugt. Dabei wird beispielsweise zunächst eine wässrige Lösung des hydrophoben Schutzkolloids hergestellt. Diese Lösung oder Dispersion wird dann homogenisiert, das kann auch durch Erwärmen unterstützt werden. Es ist zweckmäßig, wenn der pH-Wert der Dispersion zwischen 3,0 und 7,0 beträgt.

Als nächster Verfahrensschritt wird die Dispersion der Füllstoffpartikel durchgeführt. Hierzu werden die Füllstoffpartikel in der oben genannten Dispersion verteilt, wobei die Dispersion so lange dispergiert wird, bis eine möglichst weitgehende Verteilung der vorliegenden Füllstoffagglomerate erzielt wird. Die Dispergierung kann durch schnelllaufende Rührer, wie Dissolver, durchgeführt werden. Gegebenenfalls kann die Zerteilung der Agglomerate durch Veränderung von Temperatur oder Rührgeschwindigkeit beeinflusst werden. Durch eine Messung der Partikelgrößenverteilung kann die vollständige Dispergierung überprüft werden. Es ist jedoch auch jede andere Form von Zerlegung der Füllstoffpartikel-Agglomerate in die Primärpartikel im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich. Hierzu zählt beispielsweise die Zerteilung von Agglomeraten mittels Ultraschall oder mit einem Statik-Mischer.

Wenn eine ausreichende Dispergierung der Füllstoffpartikel vorliegt, so wird anschließend die Emulsionspolymerisation durchgeführt. Hierzu wird beispielsweise ein Teil der Monomere zugefügt, und nach Zugabe eines Teils geeigneter Initiatoren die Polymerisation durch Erwärmen gestartet. Unter Kontrolle der Reaktions-

temperatur können dann die restlichen Anteile an Monomeren und Initiator zuge-
tropft werden.

Als Polymerisationsinitiatoren für die bevorzugte radikalische wässrige Emulsions-
polymerisation sind alle diejenigen geeignet, die in der Lage sind, eine radikali-
sche wässrige Emulsionspolymerisation im Beisein des Füllstoffes auszulösen. Es
kann sich dabei um an sich bekannte organische und anorganische Initiatoren
handeln, wie organische oder anorganische Peroxide, Azoverbindungen oder ge-
eignete Redoxinitiatoren. Beispielweise sind Wasserstoffperoxid, Natriumpersulfat,
Kaliumpersulfat oder Ammoniumpersulfat in Mengen bis zu 2,0 Gew.-%, vorzugs-
weise in Mengen bis zu 0,2 Gew.-% geeignet. Solche Initiatoren sind dem Fach-
mann bekannt.

Um eine vollständige Reaktion zu erhalten und den Gehalt an Restmonomeren zu
vermindern, kann in einer Ausführungsform nach dem Ende der Reaktion zusätz-
lich ein gegebenenfalls auch unterschiedlicher Initiator zugesetzt werden und
durch erhöhte Temperatur noch eine Nachreaktion durchgeführt werden.

In die so hergestellte füllstoffhaltige Polymerdispersion können entweder nach
dem Abkühlen oder in der Wärme weitere Zusatzstoffe zugefügt werden. Diese
können zur Beeinflussung bestimmter Eigenschaften der fertigen Klebstoffdisper-
sion ausgewählt werden. Wenn diese Zusatzstoffe nicht die Polymerisationsreak-
tion stören, können diese gegebenenfalls auch bereits zusammen mit dem
Schutzkolloid und dem Füllstoff eingearbeitet werden.

Gemäß dem Herstellungsverfahren erhält man eine lagerstabile Dispersion, die,
gegebenenfalls nach Zugabe weiterer Zusatzstoffe, als Klebstoff verwendet wer-
den kann. Die erfindungsgemäßen Klebstoffdispersionen weisen vorzugsweise
eine Viskosität unter 20000 mPas auf, insbesondere von 5000 bis 15000 mPas
(ISO 2555, Brookfield RVT, Spindel 4 für Viskositäten bis 10000 mPas und Spin-
del 5 für Viskositäten größer 10000mPas, 25 °C). Diese Dispersion soll mindes-
tens über einen Zeitraum von 8 Wochen lagerstabil sein, d. h. es sollen sich keine

abgesetzten (Füllstoff)Partikel am Boden befinden. Dabei ist es auch möglich, zur Applikation die Dispersion mit Wasser oder Additiven in der Viskosität zu senken, beispielsweise auf 2000 bis 15000 mPas (25 °C), insbesondere auf unter 5000 mPas.

Der Vorteil der erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzung ist in der erhöhten Stabilität einer Verklebung gegen Feuchtigkeit festzustellen. Dabei sind Probekörper längere Zeit in ihren mechanischen Eigenschaften stabil. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können als Dispergierhilfsmittel auch unpolare Anteile aufweisende Polymere eingesetzt werden, die entstehenden füllstoffhaltigen Dispersionen sind dabei nicht selbstdispergierbar, aber trotzdem lagerstabil. Eine erhöhte Menge an polaren Hilfsmitteln kann dabei vermieden werden, diese würden zu einer Verschlechterung der Verklebungsstabilität führen.

Beispiele:

Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich sämtliche Prozentangaben auf gewichtsprozent.

In einem schnell laufenden Rührer wurde eine Pre-Emulsion unter Erwärmen auf 70 °C hergestellt aus:

Beispiel1 Beispiel 2

40,0 g	37,5 g	destilliertes Wasser
1 g	1 g	Polyvinylalkohol vollhydrolysiert (4 Gew.-%ige wässrige Lösung mit einer Viskosität von 5600 mPas)
4,5 g	3,5 g	Ethylen/PVOH-Copolymer (Molekulargewicht ca. 60000 g/mol, > 98 % verseift)
0,02 g	0,02 g	Entschäumer

Es wurden danach zugesetzt und unter Rühren dispergiert:

15 g	0	Kreide
15 g	30 g	Kaolinit (ca. 30% Schichtsilikat, 70 % Quarz, OH-Gruppen- haltig)
0,1 g	0,1 g	Weinsäure
0,5 g	1,5 g	destilliertes Wasser

Nach dem Mischen wurden über einen Zeitraum von zwei Stunden bei einer Temperatur von ca. 75 – 80 °C Initiatorlösung und Monomermischung zugegeben:

15 g	15,5 g	Vinylacetat
0	0,5 g	N-iso-butoxy-methylacrylamid
5 g	5 g	Wasser, in dem 0,15 g H ₂ O ₂ gelöst sind

Nach 30 min. bei 80 °C wurden in einzelnen Stufen (jeweils nach 15 min.) unter Rühren zugemischt:

0,5 g	0,5 g	destilliertes Wasser mit 0,05 g tert. Butylhydroperoxid
-------	-------	---

-14-

2,6 g	1,6 g	Wasser mit 0,05 g Ascorbinsäure
0,5 g	0,5 g	Wasser mit 0,5 g H ₂ O ₂

Nach weiteren 10 min wurde die Dispersion gekühlt. Anschließend wurde eine Stabilisatorlösung zugesetzt aus:

0,15 g	0,15 g	Acticid LA, verdünnt mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1 : 1 (Biozid).
--------	--------	--

Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz filtriert.

Festkörper ca. 49 Gew.-%

Viskosität Versuch 1: 9500 mPas, 25°C

Viskosität Versuch 2: 8000 mPas, 25°C

In Beispiel 1 wurden 98,4 % der Dispersion 1 mit ca. 1,3 % eines Weichmachers (DIBP) zusammen mit 0,2 % eines Biozids zusammen mit etwas Wasser zu einem Klebstoff homogenisiert.

In Beispiel 2 wurden 89,4 % der Dispersion 2 mit ca. 2,5 % eines Weichmachers (Triacetin) zusammen mit 1,9 % AlCl₃, 1,8 % Wasser und 0,15 % Na(HCO₃)₂ versetzt. Es wurden 0,3 % eines Biozids zusammen mit ca. 4 % Wasser zugemischt und eine Klebstoffdispersion hergestellt.

Als Vergleichsversuch 3 wurde der Versuch 2 nachgearbeitet, mit der Maßgabe, dass das Ethylen/PVOH-Copolymer durch eine gleiche Menge teilverseiften PVOH (PVA 17-88) ersetzt wurde. Außerdem wurde als Füllstoff ausschließlich 20 g Kreide eingesetzt. Dieser Dispersion 3 wurden analog Beispiel 2 die Zusatzstoffe zugesetzt und als Beispiel 3 als Klebstoff getestet.

Viskosität: 12 000 mPas

Festkörper: ca. 48 %

Die Klebstoffe 1 – 3 wurden mehreren üblichen, vergleichenden Tests unterzogen.

- Massivholzverklebung Buche gegen Buche
- Abbindezeit bei Klebung HPL auf 18 mm Spanplatte und Hartholz auf Hartholz,
- Offene Zeit auf 18 mm Spanplatte und Hartholz,
- Wärmestandfestigkeit nach DIN 14257
- Wasserfestigkeit nach DIN EN 204/205 D3-Prüfung

Beschreibung der Prüfmethode:

- a) Vor der Klebung Buche gegen Buche wird das Holz gehobelt, bevorzugt direkt vor der Klebung, maximal 3 Stunden vor der Klebung. Der Klebstoff wird beidseitig auf die zu klebenden Flächen aufgetragen. Es ist darauf zu achten, dass die Jahresringe der zu klebenden Holzenden ein Fischgrätenmuster, wie in DIN EN 204 beschrieben, zueinander haben. Die Klebstoffmenge beträgt 150 g/m². Nach 90 Sekunden werden die Holzenden zusammengefügt und mittels Schraubzwingen fest miteinander verbunden. Innerhalb von 3 Minuten wird der Druck auf die Klebfuge mittels der Schraubzwingen langsam aufgebaut. Nach 24 Stunden werden die Schraubzwingen entfernt und nach weiteren 48 Stunden werden die verklebten Holzenden plangehobelt. Direkt danach werden die Holzenden mittels Stechbeitel in der Klebfuge auseinander geschlagen und der Holzbruch bzw. der Holzfaserverbruch visuell beurteilt. Sehr gute Klebungen zeigen einen Holzbruch bzw. Holzfaserverbruch von 90 – 100 Flächen-%, noch akzeptable Klebungen haben einen Holzbruch bzw. Holzfaserverbruch von über 50 Flächen-%.
- b) Für die Bestimmung der Abbindezeit werden im Normklima gelagerte Materialien hergestellt:
 - Spanplatte der Größe 100 x 200 x 18 mm und HPL der Größe 130 x 25 x 1 mm
 - Bucheplatten der Größe 100 x 125 x 5 mm und Bucheholzstreifen 115 x 25 x 3 mm

Auf je eine Buchenholzplatte wird 150 g/m^2 Klebstoff mittels Drahrakel aufgegeben und je 4 Buchenholzstreifen aufgelegt. Mittels einer hydraulischen Presse wird auf die Klebung ein Druck von $0,8 \text{ N/mm}^2$ aufgebracht. Die Pressung wird immer wieder kurzfristig zur Ermittlung der Abbindezeit unterbrochen, um einen Buchenholzstreifen von der Buchenholzplatte per Hand abzureißen. Hierbei wird der Holzfaserbruch bzw. der Holzbruch beurteilt. Die Abbindezeit ist erreicht, sobald eine mittlere Festigkeit mit einem Holzfaserbruch bzw. Holzbruch von 25 Flächen-% erreicht ist.

Bei der Klebung HPL auf Spanplatte wird genauso wie oben beschrieben verfahren, der Klebstoffauftrag liegt aber bei 100 g/m^2 und 200 g/m^2 . Somit ergeben sich für die Bestimmung der Abbindezeit insgesamt 3 Werte.

- c) Für die Bestimmung der offenen Zeit werden im Normklima gelagerte Materialien eingesetzt. Die Abmessung der Holzwerkstoffe wird unter b) beschrieben. Als Klebstoffauftrag sowohl auf Spanplatte, wie auch Buchenholzplatte wird 100 g/m^2 und 150 g/m^2 gewählt. Die offene Zeit ist erreicht, wenn die Klebstoffanhaftung an den HPL-Streifen bzw. Bucheholzstreifen bei 15 bis 40 Flächen-%, bevorzugt 25 Flächen-%, liegt.
- d) Prüfaufbau und Prüfung siehe DIN 14257
- e) Prüfaufbau und Prüfung siehe DIN EN 204/205

-17-

Ergebnisse:

Prüfung	Klebstoff 1	Klebstoff 2	Klebstoff 3
Massivholzklebung (Flächen-%)	90 – 100	70 – 90	40 – 60
Abbindezeit Buche 150g/m ²	20 – 25 Min.	20 – 25 Min.	20 – 25 Min.
Abbindezeit Spanplatte 100 g/m ²	2 – 4 Min.	3 – 5 Min.	4 – 6 Min.
Abbindezeit Spanplatte 200 g/m ²	5 – 7 Min.	7 – 10 Min.	8 – 11 Min.
Offene Zeit Buche 100 g/m ²	4 – 5 Min.	4 – 5 Min.	6 – 7 Min.
Offene Zeit Buche 150 g/m ²	5 – 6 Min.	5 – 6 Min.	7 – 8 Min.
Offene Zeit Spanplatte 100 g/m ²	3 – 4 Min.	3 – 4 Min.	5 – 6 Min.
Offene Zeit Spanplatte 150 g/m ²	6 – 7 Min.	6 – 7 Min.	8 – 10 Min.
DIN 14257	9 – 10 N/mm ²	8 – 9 N/mm ²	3 – 5 N/mm ²
DIN EN 204 Lagerungsfolge D3.3	2,2 - 2,5 N/mm ²	2,1 – 2,4 N/mm ²	1,6 – 1,8 N/mm ²

Es wurde weiterhin die Stabilität optisch beurteilt. Vergleich 3 zeigte erste Sedimentationen nach 7 Tagen Lagerung bei 25°C. Die anderen Proben waren nach 2 Wochen noch stabil. Die Verklebung des Vergleichsversuchs ist unmittelbar nach der Verklebung und auch nach Feuchtigkeitsbelastung geringer.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Klebstoffdispersion, wobei zunächst eine wässrige Dispersion von Füllstoffen und Schutzkolloiden hergestellt wird, und dieser Dispersion dann Vinylester und gegebenenfalls Comonomere zugesetzt und polymerisiert werden, dadurch gekennzeichnet, dass als Schutzkolloid mindestens ein hydrophobes Ethylen/ Polyvinylalkohol-Copolymer und als Füllstoff mindestens ein Schichtsilikat, enthaltend SiO₂-Anteile, eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Schutzkolloid vollhydrolysiertes Ethylen-Polyvinylalkohol-Copolymer mit einem Ethylengehalt von bis 15 Mol-% eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Schutzkolloid eine Mischung mindestens eines hydrophoben Ethylen-Polyvinylalkohol-Copolymeren und mindestens eines vollhydrolysierten Polyvinylalkohols eingesetzt wird, insbesondere im Gewichtsverhältnis 1 : 5 bis 5 : 1.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierten Schichtsilikate einen D₅₀-Wert, bestimmt mittels Lichtbeugung, unter 10 µm aufweisen.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der SiO₂-Anteil des eingesetzten Schichtsilikats bis zu 75 Gew.-% beträgt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Dispersion eine katalytisch wirkende saure Substanz zugesetzt wird, insbesondere Al, Zn, Ti-Verbindungen.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer funktionelle Gruppen aufweist, ausgewählt aus OH-, Epoxy-, Amin-, Methylol- Gruppen.
8. Dispersion hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Dispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Klebstoffstoffdispersion besteht aus i) 10 bis 40 Gew-% Füllstoffe, enthaltend mindestens ein Schichtsilikat, enthaltend einen SiO₂-Anteil, ii) 0,5 bis 5 Gew-% mindestens eines hydrophoben Ethylen-Polyvinylalkohol-Copolymeren, iii) 10 bis 60 Gew-% mindestens eines Vinylacetat -(Co)Polymeren, iv) Wasser, sowie v) 0,1 bis 10 Gew-% mindestens eines Additivs.
10. Dispersion nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff als Additiv bis zu 3 Gew-% einer sauren Metallverbindung enthält.
11. Dispersion nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Viskosität von bis zu 20000 mPas aufweist.
12. Verwendung einer Dispersion nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 11 als Klebstoff zur Verklebung von Holz.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/076032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09J4/06 C08F18/08 C08F2/44 C09J123/08 C09J131/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09J C08F C08L

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)
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	JP H11 228608 A (SHOWA HIGHPOLYMER) 24 August 1999 (1999-08-24)	7
Y	abstract	1-12
X	WO 2008/122297 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; PASSMANN MATTHIAS [DE]; BECK HORST [DE]; PAV) 16 October 2008 (2008-10-16)	7
Y	the whole document page 2, line 24 - line 26 page 3, line 7 - line 12 pages 7,8,9	1-12
X	US 6 730 718 B1 (JAKOB MARTIN [DE]) 4 May 2004 (2004-05-04)	7
Y	the whole document columns 2,3,4,7	1-12
	----- -/--	

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 application or patent 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 20 March 2014	Date of mailing of the international search report 31/03/2014
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Droghetti, Anna
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/076032

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/059328 A1 (SCHOLTYSEK WERNER [DE] ET AL) 10 March 2011 (2011-03-10)	7
Y	the whole document paragraphs [0005], [0010], [0017], [0018], [0021], [0022] -----	1-11
X	EP 2 138 548 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 30 December 2009 (2009-12-30)	7
Y	the whole document paragraphs [0001], [0002], [0011], [0013], [0029], [0030], [0037], [0064], [0065], [0091] -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/076032

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
JP H11228608	A	24-08-1999	JP 3877855 B2 JP H11228608 A	07-02-2007 24-08-1999

WO 2008122297	A1	16-10-2008	NONE	

US 6730718	B1	04-05-2004	AT 348135 T BR 0014868 A DE 19949332 A1 DK 1240268 T3 EP 1240268 A1 ES 2278635 T3 JP 4673534 B2 JP 2003511542 A MX PA02003810 A PT 1240268 E US 6730718 B1 WO 0127214 A1	15-01-2007 25-06-2002 23-05-2001 26-02-2007 18-09-2002 16-08-2007 20-04-2011 25-03-2003 30-09-2002 28-02-2007 04-05-2004 19-04-2001

US 2011059328	A1	10-03-2011	AT 351894 T CN 1816602 A DE 10329594 A1 DE 202004010000 U1 EP 1493793 A1 ES 2280867 T3 JP 2009514990 A US 2008206582 A1 US 2011059328 A1 WO 2005000988 A1	15-02-2007 09-08-2006 27-01-2005 21-10-2004 05-01-2005 16-09-2007 09-04-2009 28-08-2008 10-03-2011 06-01-2005

EP 2138548	A1	30-12-2009	AT 503814 T CN 102066513 A EP 2138548 A1 ES 2361642 T3 RU 2011101772 A WO 2010006844 A1	15-04-2011 18-05-2011 30-12-2009 20-06-2011 27-07-2012 21-01-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/076032

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09J4/06 C08F18/08 C08F2/44 C09J123/08 C09J131/00
 ADD.
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTER GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09J C08F C08L

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	JP H11 228608 A (SHOWA HIGHPOLYMER) 24. August 1999 (1999-08-24)	7
Y	Zusammenfassung	1-12

X	WO 2008/122297 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; PASSMANN MATTHIAS [DE]; BECK HORST [DE]; PAV) 16. Oktober 2008 (2008-10-16)	7
Y	das ganze Dokument Seite 2, Zeile 24 - Zeile 26 Seite 3, Zeile 7 - Zeile 12 Seiten 7,8,9	1-12

X	US 6 730 718 B1 (JAKOB MARTIN [DE]) 4. Mai 2004 (2004-05-04)	7
Y	das ganze Dokument Spalten 2,3,4,7	1-12

	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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
20. März 2014	31/03/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Droghetti, Anna
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2011/059328 A1 (SCHOLTYSSSEK WERNER [DE] ET AL) 10. März 2011 (2011-03-10)	7
Y	das ganze Dokument Absätze [0005], [0010], [0017], [0018], [0021], [0022] -----	1-11
X	EP 2 138 548 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 30. Dezember 2009 (2009-12-30)	7
Y	das ganze Dokument Absätze [0001], [0002], [0011], [0013], [0029], [0030], [0037], [0064], [0065], [0091] -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/076032

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP H11228608	A	24-08-1999	JP 3877855 B2 07-02-2007
			JP H11228608 A 24-08-1999

WO 2008122297	A1	16-10-2008	KEINE

US 6730718	B1	04-05-2004	AT 348135 T 15-01-2007
			BR 0014868 A 25-06-2002
			DE 19949332 A1 23-05-2001
			DK 1240268 T3 26-02-2007
			EP 1240268 A1 18-09-2002
			ES 2278635 T3 16-08-2007
			JP 4673534 B2 20-04-2011
			JP 2003511542 A 25-03-2003
			MX PA02003810 A 30-09-2002
			PT 1240268 E 28-02-2007
			US 6730718 B1 04-05-2004
			WO 0127214 A1 19-04-2001

US 2011059328	A1	10-03-2011	AT 351894 T 15-02-2007
			CN 1816602 A 09-08-2006
			DE 10329594 A1 27-01-2005
			DE 202004010000 U1 21-10-2004
			EP 1493793 A1 05-01-2005
			ES 2280867 T3 16-09-2007
			JP 2009514990 A 09-04-2009
			US 2008206582 A1 28-08-2008
			US 2011059328 A1 10-03-2011
			WO 2005000988 A1 06-01-2005

EP 2138548	A1	30-12-2009	AT 503814 T 15-04-2011
			CN 102066513 A 18-05-2011
			EP 2138548 A1 30-12-2009
			ES 2361642 T3 20-06-2011
			RU 2011101772 A 27-07-2012
			WO 2010006844 A1 21-01-2010
