

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09J 189/00, 103/02 C08K 5/42	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/02557 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Februar 1994 (03.02.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01915 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Juli 1993 (20.07.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 24 734.9 27. Juli 1992 (27.07.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstraße 80, D-46240 Bottrop (DE). HERLFTERKAMP, Bernhard [DE/DE]; Hans Böcklerstraße 22, D-46236 Bottrop (DE). BROICH, Ludwig [DE/DE]; Am Falder 81, D-40589 Düsseldorf (DE). ONUSSEIT, Hermann [DE/DE]; Flemingstraße 1, D-42781 Haan (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, HU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: THINNER FOR AQUEOUS ADHESIVES (54) Bezeichnung: VERFLÜSSIGUNGSMITTEL FÜR WÄSSRIGE KLEBSTOFFE (57) Abstract Claimed is the use of alkali alkylbenzenesulphonates with up to 18 C-atoms in the alkyl group as thinners in aqueous adhesives. Compared with naphthalenesulphonates, such alkali alkylbenzenesulphonates are easy to produce and are, above all, readily biodegradable, yet have equally good viscosity-control properties. (57) Zusammenfassung Es wird die Verwendung von Alkali-Alkylbenzolsulfonaten mit bis zu 18 C-Atomen im Alkylrest als Verflüssigungsmittel in wässrigen Klebstoffen beansprucht. Derartige Alkali-Alkylbenzolsulfonate sind verglichen mit Naphthalin-Sulfonaten relativ leicht herzustellen und vor allem leicht biologisch abbaubar bei gleich guten viskositätsregulierenden Eigenschaften.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

"Verflüssigungsmittel für wäßrige Klebstoffe"

Die Erfindung betrifft ein Verflüssigungsmittel für wäßrige Klebstoffe.

Verflüssigungsmittel haben im wesentlichen die Aufgabe, das Viskositätsverhalten in einem gewünschten Bereich zu halten bzw. es dahin zu bringen, insbesondere eine Vergelung zu verhindern. Derartige Verflüssigungsmittel sind für wäßrige Klebstoffe, d.h. für Lösungen oder Dispersionen von z.B. Casein, Stärke, Dextrin oder Polyvinylacetat, bekannt, z.B. Harnstoff, Dicyandiamid (DCD), Ammoniumthiocyanat, Natriumnitrat, Ethylenglykol und Natrium- α -Naphthalinsulfonat (siehe Synthetic and protein adhesives for paper coating, Tappi Monograph Series No. 22, 1961). Sie werden in Mengen bis zu 25 Gew.-% zugesetzt.

Diese bekannten Verflüssigungsmittel zeigen neben ihren viskositätsregulierenden Eigenschaften auch unerwünschte Eigenschaften: So treten z.B. Änderungen im Abbindeverhalten auf (Harnstoff und Ethylenglykol), Geruchsbelästigungen (Dicyandiamid), Verfärbungen des Klebstoffes (Ammoniumthiocyanat), Beeinflussung der offenen Zeit (Harnstoff, Glykol), Neigung zur Kristallisation

- 2 -

(Harnstoff, DCD) oder eine unzureichende biologische Abbaubarkeit (Natrium- α -Naphthalinsulfonat). Darüber hinaus sind einige der Produkte nur sehr aufwendig herzustellen (Natrium- α -Naphthalinsulfonat).

Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht darin, ein Verflüssigungsmittel für wäßrige Klebstoffe zu finden, das möglichst alle diese Nachteile vermeidet, insbesondere aber biologisch gut abbaubar ist, ohne daß die verflüssigende Wirkung verringert wird.

Die erfindungsgemäße Lösung besteht in der Verwendung von Alkali- und/oder Erdalkali-Alkylbenzolsulfonaten mit bis zu 18 C-Atomen in dem Alkylrest.

Unter "Alkali-" sind auch "Ammonium-"-Verbindungen zu verstehen.

Die zweckmäßigen Ausgestaltungen der Erfindung sind durch folgende Merkmale allein oder in Kombination charakterisiert:

- Der Alkylrest besteht aus einem bis 4 C-Atomen, insbesondere aus einem Propyl-Rest.
- Das Alkalimetall ist Natrium.
- Die Konzentration des Alkali-Alkylbenzolsulfonats beträgt 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die fertige Lösung.
- Der wäßrige Klebstoff basiert auf Casein, Stärke, Dextrin oder deren Derivate, soweit sie zur Herstellung von wäßrigen Klebstoffen geeignet sind, sowie auf Polyvinylacetat, insbesondere auf biologisch abbaubaren makromolekularen Stoffen.

Neben den Alkali-Alkylbenzolsulfonaten können noch andere Verflüssigungsmittel zugesetzt werden.

- 3 -

Das Alkylbenzolsulfonat kann als wäßrige Lösung oder in Form eines Pulvers dem wäßrigen Klebstoff zugemischt werden.

Die Erfindung betrifft auch den Klebstoff mit einem Alkali- und/oder Erdalkali-Alkylbenzolsulfonat als Verflüssigungsmittel.

Die Herstellung des wäßrigen Klebstoffes erfolgt nach bekannten Verfahren und bereitet einem Fachmann keine Schwierigkeiten.

Das erfindungsgemäß verwendbare Alkylbenzolsulfonat ist verglichen mit Naphthalinsulfonat leicht herstellbar und hat eine mindestens gleich gute verflüssigende Wirkung und ist vor allem vollständig biologisch abbaubar. Die biologische Abbaubarkeit nach dem Chemikaliengesetz (Total-Abbaubarkeit) ist für Cumol-Sulfonat mit Werten von ≥ 60 % BSB₂₈/CSB im geschlossenen Flaschentest bzw. ≥ 70 % DOC-Abnahme im modifizierten OECD-Screeningtest als "leicht abbaubar" einzustufen. Dagegen ist Natrium- α -naphthalinsulfonat wegen seiner ungenügenden Abbaubarkeit als nicht abbaubar einzustufen.

- 4 -

Die Erfindung wird anhand folgender Beispiele näher erläutert:

Tabelle 1: Zusammensetzung

Komponenten	Beispiel 1	Beispiel 2
	[g]	[g]
Wasser	1180	1180
Konservierer	4	4
Entschäumer	6	6
Na- α -Naphthalinsulfonat	32	-
Na-Cumolsulfonat	-	32
Harnstoff	190	190
Maisstärke	64	64
abgebaute Kartoffelstärke	40	40
Casein	400	400
Borax	80	80
Zucker	86	86

Die in Tabelle 1 angeführten Zusammensetzungen von wäßrigen Klebstoffen wurden folgendermaßen hergestellt:

Es wird ein Balkenrührwerk, Inhalt ca. 2,5 Liter, mit indirekter Beheizung sowie Kühlmöglichkeit verwendet. Das Wasser wird vorgelegt. Die in Tabelle 1 angegebenen Rohstoffe werden in der dort aufgezeigten Reihenfolge inclusive des Caseins unter Rühren in das Wasser gegeben. Diese Mischung wird 5 Minuten gerührt. Anschließend wird das Borax zugegeben und mit indirekter Beheizung auf 70 °C erhitzt. Diese Temperatur wird 10 Minuten gehalten. Anschließend

- 5 -

wird gekühlt, wobei direkt beim Beginn des Kühlvorganges der Zucker zugegeben wird.

Als Maß für die verflüssigende Wirkung dient die Viskosität. Sie beträgt bei dem wäßrigen Klebstoff ohne jeglichen Zusatz an Natrium- α -Naphthalinsulfonat oder Natrium-Cumolsulfonat 160 000 mPas (Brookfield RVT bei 20 U/min und 25 °C sowie Spindel 7). Sofort nach der Herstellung des Klebstoffes mit einem Verflüssigungsmittel beträgt die Viskosität 36 000 mPas, wenn man das bekannte Natrium- α -Naphthalinsulfonat zusetzt (Beispiel 1) und 32 000 mPas, wenn man erfindungsgemäß Natrium-Cumolsulfonat zusetzt (siehe Beispiel 2).

- 6 -

Patentansprüche

1. Verwendung von Alkali- und/oder Erdalkali-Alkylbenzolsulfonaten mit bis zu 18 C-Atomen im Alkylrest als Verflüssigungsmittel in wäßrigen Klebstoffen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Alkyl-Reste mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere durch den Propyl-Rest.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch Natrium als Alkalimetall.
4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, gekennzeichnet durch die Konzentration des Alkali-Alkylbenzolsulfonates im Bereich von 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die fertige Lösung.
5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen wäßrigen Klebstoff auf Basis biologisch abbaubarer hochmolekularer Stoffe.
6. Wäßriger Klebstoff mit Alkali- und/oder Erdalkali-Alkylbenzolsulfonaten als Verflüssigungsmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP93/01915

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁵ : C09J 189/00; C09J 103/02; C08K 5/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁵ : C09J; 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 practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, A, 3429828 (M. H. LADEN ET AL.) 25 February 1969 see claims; example II; table II ---	1-6
X	DATABASE WPI week 8537, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-226908 & JP, A, 60147487 (NITTA GELATIN KK) 3 August 1985 see abstract ---	1,3,5,6
A	US, A, 2966422 (J. D. BRANDNER) 27 December 1960 see column 1, line 59 - line 70 see column 2, line 10 - line 18 ---	1,3-6
X	DATABASE WPI week 8211, Derwent Publications Ltd., London GB; AN 82-20515E & JP, A, 57021467 (DANBEL KK) 4 February 1982 see abstract ---	1,3,5,6
A	FR, A, 394173 (THE ARABOL MANUFACTURING COMPANY) 16 January 1909 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 October 1993 (07.10.93)

Date of mailing of the international search report

20 October 1993 (20.10.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9301915
SA 77258

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

07/10/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3429828	25-02-69	None	
US-A-2966422		None	
FR-A-394173		None	

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C09J189/00; C09J103/02; C08K5/42		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C09J ; C08K	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	US,A,3 429 828 (M. H. LADEN ET AL.) 25. Februar 1969 siehe Ansprüche; Beispiel II; Tabelle II ---	1-6
X	DATABASE WPI Week 8537, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-226908 & JP,A,60 147 487 (NITTA GELATIN KK) 3. August 1985 siehe Zusammenfassung ---	1,3,5,6
A	US,A,2 966 422 (J. D. BRANDNER) 27. Dezember 1960 siehe Spalte 1, Zeile 59 - Zeile 70 siehe Spalte 2, Zeile 10 - Zeile 18 --- -/--	1,3-6
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
07. OKTOBER 1993		20. 10. 93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		MAZET Jean-François

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 8211, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-20515E & JP,A,57 021 467 (DANBEL KK) 4. Februar 1982 siehe Zusammenfassung ---	1,3,5,6
A	FR,A,394 173 (THE ARABOL MANUFACTURING COMPANY) 16. Januar 1909 -----	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9301915
SA 77258

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07/10/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3429828	25-02-69	Keine	
US-A-2966422		Keine	
FR-A-394173		Keine	

EPO FORM P0473

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