

(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
30. August 2007 (30.08.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/096123 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09J 11/04 (2006.01) *C09J 103/04* (2006.01)
C09J 101/02 (2006.01)

Monheim (DE). **SCHÖTTMER, Bernhard** [DE/DE];
Lottenstrasse 49, 40789 Monheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/001439

(22) Internationales Anmeldedatum:

20. Februar 2007 (20.02.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2006 008 001.7
21. Februar 2006 (21.02.2006) 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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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).

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstraße 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **SIPMANN, Sabine** [DE/DE]; Innsbrucker Strasse 31, 40789 Monheim (DE). **HOFFMANN, Heinz-Peter** [DE/DE]; Lottenstrasse 35, 40789 Monheim (DE). **NEITZER, Klaus** [DE/DE]; Leo-Baeck-Strasse 47, 40595 Düsseldorf (DE). **KUX, Alexander** [DE/DE]; Lindenstr. 12, 40789 Monheim (DE). **GROSS, Stephanie** [DE/DE]; Holzweg 101, 40789

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.

(54) **Title:** LIQUID ADHESIVE CONCENTRATE

(54) **Bezeichnung:** FLÜSSIGES KLEBSTOFFKONZENTRAT

(57) **Abstract:** A liquid adhesive concentrate or liquid wallpaper-peeler concentrate comprises carboxymethylcellulose, starch, starch derivatives or a mixture of these, at least one stabilizer and at least one Ca compound in an essentially non-aqueous water-miscible or -emulsifiable solvent.

(57) **Zusammenfassung:** Ein flüssiges Klebstoff- oder Tapetenablöserkonzentrat enthält Carboxymethylcellulose, Stärke, Stärkederivate oder Gemische davon, mindestens einen Stabilisator und mindestens eine Ca-Verbindung in einem wassermisch- oder -emulgierbaren, im Wesentlichen nicht-wässrigen Lösungsmittel.

WO 2007/096123 A1

Flüssiges Klebstoffkonzentrat

Die Erfindung betrifft ein flüssiges Klebstoffkonzentrat, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung sowie ein Tapetenablöserkonzentrat und die Verwendung von Ca-Verbindungen als Additiv zur Stabilisierung von flüssigen Klebstoffkonzentraten.

Klebstoffe zum Anbringen von Tapeten an der Wand basieren bislang häufig auf Feststoffzusammensetzungen aus flockenförmigen Stärkeethern oder pulverförmigen Celluloseethern oder Gemischen davon. Diese Produkte werden als Pulvergemisch vertrieben, das beim Mischen mit Wasser den fertigen Klebstoff ergibt. Das Vermischen mit Wasser erfordert in der Regel die Verwendung einer gesamten Packungsgröße des pulverförmigen Produkts, um eine Unregelmäßigkeit der Zusammensetzung durch Pulverabscheidung in der Verpackung zu vermeiden. Zudem bilden sich häufig Klumpen von nicht aufgelöstem Pulver, und die hergestellte Paste muss für einige Zeit stehengelassen werden, um eine vollständige Auflösung der Zusammensetzung zu bewirken.

Es wurde versucht, durch flüssige Klebstoffkonzentratzusammensetzungen, die bereits dispergierte Methylcellulose oder Stärke in einem geeigneten Lösungsmittel enthält, die Probleme der pulverförmigen Tapetenkleister zu vermeiden. Die Stabilität derartiger Zusammensetzungen ist im Allgemeinen jedoch gering, und es tritt leicht eine Phasentrennung in Flüssigkeits- und Feststoffphasen auf. Es ist zudem schwierig, derartige Zusammensetzungen durch Schütteln zu redispergieren. Auch die Kontrolle der Viskosität und Gießbarkeit ist schwierig.

In der GB-A-2 310 861 ist eine flüssige Klebstoffkonzentratzusammensetzung beschrieben, die ein wasserlösliches Polymer in einem wassermischbaren oder emulgierbaren im Wesentlichen nicht wässrigen Lösungsmittel enthält. Beispielsweise wurde Methylhydroxyethylcellulose in Isopropanol eingebracht. Die erzielten Formulierungen sind jedoch nicht lagerstabil und separieren in eine feste und eine flüssige Phase. Das Material kann dann nicht mehr durch einfaches Schütteln redispergiert werden.

In der EP-B-0 839 888 ist ein flüssiges Klebstoffkonzentrat beschrieben, das in einem wassermischbaren oder -emulgierbaren im Wesentlichen nicht-wässrigen Lösungsmittel ein dispergiertes wasserlösliches Polymer und darüber hinaus einen Viskositätsveränderer auf

Silikatbasis und ein oberflächenaktives Mittel enthält. Auch diese Formulierungen erfüllen nicht alle Anforderungen an die Lagerstabilität und weisen zudem eine hohe Viskosität auf.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von flüssigen Klebstoffkonzentraten, die die Nachteile der bekannten Konzentrate vermeiden und insbesondere eine erhöhte Stabilität zeigen. Die Konzentrate sollen zudem dünnflüssig bzw. fließfähig sein und beim Vermischen mit wasserhaltigen Lösungsmitteln einen Viskositätsanstieg zeigen.

10 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein flüssiges Klebstoffkonzentrat, enthaltend Carboxymethylcellulose, Stärke, Stärkederivate oder Gemische davon, mindestens einen Stabilisator und mindestens eine Ca-Verbindung in einem wassermisch- oder -emulgierbaren, organischen Lösungsmittel.

15 Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass durch Einsatz mindestens einer Ca-Verbindung in den flüssigen Klebstoffkonzentraten auf Basis von Carboxymethylcellulose, Stärke, Stärkederivaten oder Gemischen davon eine signifikante Erhöhung der Stabilität eintritt, während die Konzentrate dünnflüssig bzw. fließfähig bleiben.

20 Erfindungsgemäß können beliebige geeignete Calciumverbindungen in einer wirksamen Menge eingesetzt werden. Bevorzugt werden teilchen- oder pulverförmige Calciumverbindungen eingesetzt, die als Feststoff vorliegen und eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,2 bis 20 μm , vorzugsweise 0,5 bis 10 μm , speziell 1 bis 2 μm aufweisen.

25 Die Calciumverbindung kann dabei eine organische Calciumverbindung wie Calciumstearat sein. Vorzugsweise ist die Calciumverbindung eine anorganische Calciumverbindung, wie Calciumoxid, -hydroxid, -carbonat oder -sulfat. Es können auch Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden.

30 Besonders bevorzugt handelt es sich bei der anorganischen Calciumverbindung um gefällte Kreide. Die gefällte Kreide weist eine enge Teilchengrößenverteilung um einen Mittelwert ($D_{50\%}$ von 1,0 μm) auf und wird durch Fällung aus einem Lösungsmittel erhalten. Die spezifische Oberfläche beträgt vorzugsweise etwa 9 m^2/g , und die Stampfdichte beträgt etwa 0,5 g/ml . Die Kristallmodifikation, ermittelt durch Röntgenbeugung, entspricht dem Calcit, skalenodrisch. Der Anteil an Calciumcarbonat beträgt etwa 99 Gew.-%. Eine geeignete gefällte Kreide ist

beispielsweise von Schäfer Kalk GmbH & Co. KG in Diez unter der Bezeichnung Schäfer Precarb® 100 erhältlich.

Derartige gefällte Kreide weist eine sehr gleichmäßige Teilchengröße und eine sehr gleichmäßige
5 Oberflächenstruktur auf.

Es kann auch Weißkalkhydrat eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrate können zusätzlich mindestens ein
10 Konservierungsmittel enthalten. Zudem können sie zusätzlich mindestens einen Entschäumer
enthalten. Gemäß einer Ausführungsform enthalten die Klebstoffkonzentrate keine Entschäumer
bzw. keine oberflächenaktiven Mittel.

Bevorzugt enthält das Klebstoffkonzentrat 10 bis 90 Gew.-% des Lösungsmittels, 5 bis 50 Gew.-%
15 Carboxymethylcellulose, Stärke, Stärkederivate oder Gemische davon, 0,1 bis 10 Gew.-% des
mindestens einen Stabilisators, 1 bis 30 Gew.-% der mindestens einen Ca-Verbindung, 0 bis 2
Gew.-% des mindestens einen Konservierungsmittels, 0 bis 2 Gew.-% des mindestens einen
Entschäumers und 0 bis 50 Gew.-% Wasser, das wässrige Dispersionen bildende Polymere
20 Konzentrats 100 Gew.-% ergibt.

Bevorzugte Mengen der angegebenen Komponenten sind in dieser Reihenfolge 12 bis 80 Gew.-%,
10 bis 50 Gew.-%, 0,5 bis 7,5 Gew.-%, 1,5 bis 20 Gew.-%, 0,1 bis 1 Gew.-%, 1 bis 50 Gew.-%.
Speziell bevorzugte Mengen sind in dieser Reihenfolge 15 bis 78 Gew.-%, 15 bis 50 Gew.-%, 1 bis
25 5 Gew.-%, 2 bis 10 Gew.-%, 0,2 bis 0,3 Gew.-%, 0,2 bis 0,5 Gew.-% und 3 bis 50 Gew.-%. Sofern
das Konservierungsmittel und der Entschäumer enthalten sind, liegen sie jeweils in Mengen von
mindestens 0,1 Gew.-% vor. Sofern Wasser in den Konzentraten enthalten ist, liegt es in Mengen
von wenigstens 0,3 Gew.-% vor. Die Mengenangaben gelten für jede einzelne Komponente
30 Mengenangaben jeweils auf das gesamte Klebstoffkonzentrat, wobei die Summe aller Inhaltsstoffe
des Klebstoffkonzentrats 100 Gew.-% ergibt. Sofern ein Zusatz von Wasser oder wässrigen
Dispersionen zur Verbesserung der Klebeeigenschaften erfolgt, beträgt der Anteil des Wassers
oder der wässrigen Dispersionen vorzugsweise 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 60
Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Klebstoffkonzentrat.

35 Als Lösungsmittel können beliebige geeignete wassermisch- oder -emulgierbare, organische
Lösungsmittel eingesetzt werden.

Diese organischen Lösungsmittel bestehen zum überwiegenden Teil, d. h. zu mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 60, 70, 75 oder mehr als 80 Gew.-%, aus einer oder mehreren organischen, in der Regel bei Raumtemperatur flüssigen Einzelstoffen. Sie können aber auch zu einem Teil Wasser enthalten, welches beispielsweise In Folge des Herstellungsprozesses oder
5 hygroskopischer Eigenschaften der organischen Reinsubstanzen im Lösemittel kumuliert wurde. Daher kann man organische Lösemittel auch als im Wesentlichen nicht-wässrige Lösemittel bezeichnen.

Das Lösungsmittel weist bevorzugt eine hohe Reinheit auf und führt vorzugsweise nicht zu einem
10 signifikanten Eindicken der verwendeten Carboxymethylcellulose, Stärke, Stärkederivate oder Gemische davon. Geeignete Beispiele sind nicht-polare und schwach polare organische Lösungsmittel wie Alkohole, Glykole, Polyalkylenglykole oder Ether oder Ester davon sowie deren Gemische. Besonders geeignet als Lösungsmittel sind Isopropanol, Ethanol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Gemische davon. Geeignete Polyethylenglykole können ein
15 Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1000, vorzugsweise 200 bis 600 aufweisen. Besonders geeignete Polypropylenglykole weisen ein Molekulargewicht im Bereich von 300 bis 15000, besonders bevorzugt von 600 bis 12200 auf. Weitere geeignete Lösungsmittel sind Butandiol, Propylencarbonat, Polyethylenimin, Essigsäure, Ethoxylate, Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol und Fettalkohole. Die Lösungsmittel sind vorzugsweise bei 20 °C flüssig und bei 20 °C in
20 beliebigem Verhältnis mit Wasser mischbar.

Besonders bevorzugt wird Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 600, insbesondere 300 bis 500, eingesetzt.

25 Erfindungsgemäß werden Carboxymethylcellulose (CMC), Stärke, Stärkederivate oder Gemische davon verwendet. Bevorzugt sind sie bei 20 °C in Wasser quellbar und/oder löslich. Geeignete Stärkederivate wie Ether oder Ester sind dem Fachmann bekannt. Besonders bevorzugt werden anionische Stärkeether oder anionische Celluloseether oder Gemische davon eingesetzt.

30 Unter den erwähnten Stärke- oder Celluloseethern werden Stärke- oder Cellulosederivate verstanden, die durch partielle oder vollständige Substitution von Wasserstoffatomen der Hydroxygruppen der Stärke oder Cellulose durch Alkyl- und/oder (Ar)alkyl-Gruppen hergestellt werden. Die Alkyl- und/oder (Ar)alkyl-Gruppen tragen vorzugsweise zusätzlich nichtionische, anionische oder kationische Gruppen. Dabei sind die Einzelmoleküle in der Regel
35 unterschiedlich substituiert, so daß ihr Substitutionsgrad ein Mittelwert ist. Außerdem kann die Substitution auch an während der Reaktion entstehenden "neuen" Hydroxygruppen einsetzen, was z.B. beim Reaktionspartner Epoxid der Fall ist. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung

eingesetzten wasserlöslichen Stärke- oder Celluloseether tragen jedoch mindestens eine OH-Gruppe.

Die Veretherung der Stärke oder Cellulose wird im allgemeinen durch Einwirkung von
5 (Ar)alkylhalogeniden, beispielsweise Methyl-, Ethyl- und/oder Benzylchlorid,
2-Chlorethyl-diethylamin oder Chloressigsäure, und/oder Epoxiden, z.B. Ethylen-, Propylen-
und/oder Butylenoxid, Glycidyltrimethylammoniumchlorid, und/oder aktiviertem Olefin,
beispielsweise Acrylnitril, Acrylamid oder Vinylsulfonsäure, auf mit Basen, meist mit wässriger
10 Natronlauge, aktivierter Cellulose durchgeführt. Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden
Erfindung Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke, Methylcellulose, Ethylcellulose,
Hydroxyalkylcellulose, Hydroxyalkylstärke, insbesondere Hydroxyethylcellulose,
Hydroxyethylstärke oder deren Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxyethyl-
stärke oder Methylhydroxypropylcellulose, Methylhydroxypropylstärke, Carboxymethylhydroxyethyl
15 cellulose, Carboxymethylhydroxyethylstärke und/oder Ethylhydroxyethylcellulose sowie
Ethylhydroxyethylstärke.

Als Celluloseverbindungen eignen sich neben der natürlichen Cellulose insbesondere die
Celluloseether. Geeignet sind beispielsweise Carboxymethylcellulose (CMC),
Carboxymethylmethylcellulose (CMMC), Ethylcellulose (EC), Hydroxypropylcellulose (HPC),
Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), Hydroxybutylcellulose (HBC), Hydroxybutylmethylcellulose
20 (HBMC), Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxyethylcarboxymethylcellulose (HECMC),
Hydroxyethylethylcellulose (HEEC), Hydroxypropylcellulose (HPC),
Hydropropylcarboxymethylcellulose (HPCMC), Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC),
Hydroxyethylmethylcellulose (HEMC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC),
Methylhydroxyethylpropylcellulose (MHEPC), Methylcellulose (MC) und Propylcellulose (PC),
25 wobei Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und
Methylhydroxypropylcellulose sowie Gemische aus zwei oder mehr davon sowie die Alkalisalze der
CMC und die leicht ethoxylierte MC oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten
Verbindungen.

Weitere geeignete Stärkederivate sind Stärkesulfate, Stärkephosphate, Stärkexanthogenate,
30 Stärkeacetate, Stärketricate oder auch Stärkesuccinate sowie Stärkeadipate.

Unter Stärke werden vor allem die Polykondensationsprodukte von D-Glucose verstanden,
insbesondere Amylose und Amylopektin, aber auch deren Derivate.

Vorteilhafterweise weisen diese Materialien eine Viskosität im Bereich von 30 bis 150000 mPas, bevorzugt von 1000 bis 100000 mPas, besonders bevorzugt von 1500 bis 20000 mPas für eine 2-3 %ige, insbesondere eine 2 %ige Lösung in Wasser bei 20 °C auf.

5 Carboxymethylstärkeether weisen vorteilhafterweise eine Viskosität im Bereich von 50 bis 170000 mPas, bevorzugt von 2000 bis 15000 mPas für eine 3 %ige Lösung in Wasser bei 20 °C auf.

Der mindestens eine Stabilisator kann aus beliebigen geeigneten Stabilisatoren ausgewählt sein. Bevorzugt werden Tonminerale bzw. Stabilisatoren auf Silikatbasis eingesetzt. Beispiele geeigneter Tonminerale umfassen Caolinit, Halloysit, Illit, Montmorillonit, Bentonit, Vermiculit, 10 Atapulgit und Saponit. Der Stabilisator kann weiterhin Glimmer und/oder Quarz umfassen und kann gegebenenfalls auch ein Dispergiermittel oder ein aliphatisches Amin umfassen. Vorteilhafterweise umfasst der Stabilisator pulverförmiges Caolin, Smectiton oder eine Kombination davon, einschließlich organischer Derivate davon wie Xanthan-Gummi. Geeignete Stabilisatoren auf Silikatbasis sind Schichtsilikate. Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Schichtsilikate, 15 wie z. B. Magnesiumsilikate eingesetzt. In einigen Zusammensetzungen können manche der Stabilisatoren zusätzlich auch als Verdicker wirken.

Vereinzelt kann es hilfreich sein, dem Klebstoffkonzentrat eine geringe Menge Wasser zuzusetzen. Manchmal wird das Klebstoffkonzentrat dadurch nochmals stabilisiert und eine Serumbildung 20 unterbunden.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrate können zudem übliche Konservierungsmittel und Entschäumer enthalten. Beispiele üblicher Konservierungsmittel sind Biozide, insbesondere Formaldehyd-Abspalter. 25

Besonders geeignete Entschäumer sind in den Beispielen genannt. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung sind die Klebstoff- oder Tapetenablöserkonzentrate frei von Entschäumern bzw. frei von oberflächenaktiven Mitteln wie Tensiden.

30 Ferner können die erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrate weitere übliche Inhaltsstoffe aufweisen, beispielsweise Solubilitäts-verzögernde Mittel, Bindemittel, Weichmacher, Anti-Absetzmittel, pH-Modifiziermittel, Quervernetzungsmittel, Adhäsionspromotoren und klebrigmachende Harze. Ein bevorzugtes Solubilitäts-verzögerndes Mittel ist Glyoxal, welches beispielsweise als Beschichtung auf der Carboxymethylcellulose, Stärke oder Stärkederivat 35 bereitgestellt werden kann. Geeignete pH-Modifiziermittel sind beispielsweise Natriumcarbonat und 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol.

Als Auftrags-Indikator können den Flüssig-Konzentraten Phenolphthalein oder andere pH-Indikatoren zugesetzt werden. Das Konzentrat erscheint dabei weißlich bis schwach rosa. Nach Zugabe von Wasser ist das verdünnte Produkt pinkfarben.

5 Die erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrate können auch Wasser oder wässrige Dispersionen in den genannten Mengen enthalten. Es kommen insbesondere wässrige Dispersionen von Styrolacrylaten, Acrylat-Copolymeren, Polyvinylacetat und anderen wässrige Dispersionen bildenden Polymeren in Betracht. Diese wässrigen Dispersionen können beispielsweise zur Verbesserung der Klebeeigenschaften zugesetzt werden.

10

Durch Zusatz von Kunstharzdispersionen oder Redispersionspulvern ist es möglich, die Feuchtfestigkeit der Suspensionen zu erhöhen.

15

Die Herstellung der Klebstoffkonzentrate erfolgt durch Einbringen der Inhaltsstoffe in das Lösungsmittel und nachfolgendes Vermischen. Die Reihenfolge der Zugabe der Inhaltsstoffe kann dabei frei gewählt werden. Beispielsweise werden bei Mitverwendung von Wasser das wassermischbare Lösungsmittel und ein Teil des Wassers vorgemischt, und sodann wird der Stabilisator, insbesondere das Schichtsilikat eingerührt. Sodann werden die weiteren Inhaltsstoffe eingerührt.

20

Die erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrate werden nach Verdünnen mit Wasser, das wässrige Dispersionen bildende Polymere enthalten kann, als Klebstoff zum Anbringen von Tapeten oder anderen Wand/Bodenbelägen auf saugfähigen Untergründen, z. B. an der Wand, von textilen Bodenbelägen auf dem Boden oder als Vlies-, Papier-, Karton- oder Pappeklebstoffe verwendet. Dazu wird das Klebstoffkonzentrat vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 50, besonders bevorzugt 1 : 2 bis 1 : 35, insbesondere 1 : 2 bis 1 : 25 mit Wasser oder wässriger Dispersion vermischt. Wandbeläge können beispielsweise Plakate oder flächige Beläge aus Styropor, Kork, Textil oder anderem Polymer sein. Diese flächigen Materialien können mit Hilfe des Klebstoffs auch untereinander verklebt werden, sofern mindestens ein saugfähiges Material vorliegt.

30

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Anbringen von Tapeten oder anderen Wandbelägen an der Wand, von textilen Bodenbelägen auf dem Boden oder zum Verkleben von Vlies, Papier, Karton oder Pappe, bei dem man ein Klebstoffkonzentrat, wie es vorstehend definiert ist, mit Wasser vermischt, danach das Gemisch auf die zu verklebenden Werkstoffe zumindest einseitig aufbringt und die zu verklebenden Werkstoffe mit der dazwischen liegenden Klebstoffschicht zusammenfügt.

35

Beim Einsatz in den erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentraten zeigen die beschriebenen Ca-Verbindungen eine stabilisierende Wirkung und zudem einen „Anti-Cake-Effekt“. Insbesondere die feinteilige gefällte Kreide zeigt diesen Effekt, d. h. sie verhindert eine Gradientenbildung, so dass
5 eine Verklumpung ausbleibt und die Klebstoffkonzentrate über längere Zeit lagerstabil sind (mindestens drei Monate bei 40 °C, entsprechend mindestens 12 Monaten bei Raumtemperatur). Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, ist es möglich, dass die Ca-Ionen die Quellung der ionischen Gruppen der Carboxymethylcellulose, Stärke oder Stärkederivate blockieren.

10 Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Ca-Verbindungen werden auch dünnflüssige Klebstoffkonzentrate stabilisiert. Die Erfindung betrifft damit auch die Verwendung von Ca-Verbindungen als Additiv zur Stabilisierung der Klebstoffkonzentrate.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrate können damit dünnflüssig bzw. fließfähig und
15 dennoch stabil ausgebildet werden.

Dabei kann bei Einsatz anionischer Celluloseether oder Stärkederivate als Klebstoffkonzentratbasis, die selber tensidischen Charakter besitzen, auch von der Zugabe eines weiteren Tensids abgesehen werden. Solche Klebstoffkonzentrate können aufgrund ihrer den
20 Untergrund stark befeuchtenden Wirkung und ihrer langen offenen Zeit auch als Tapetenablöser verwendet werden. Beim Auftrag auf eine schon vorhandene Tapete wird der trockene Klebstofffilm zwischen Tapete und Untergrund durch Befeuchtung wieder angelöst bzw. aufgeweicht. Dies hat den Vorteil, dass der Tapetenablöser, der in wasserdünnen Filmen sehr schnell abtrocknet, nicht vermehrt aufgetragen werden muss. Außerdem wird so ein Verbleib von Tensidrückständen des
25 Tapetenablösers auf dem Untergrund vermieden, welche beim erneuten Anbringen einer Tapete hinderlich sein können.

Ferner ist es möglich, die erfindungsgemäßen Klebstoffkonzentrate durch Zusatz von Tensiden, insbesondere nichtionischen und/oder anionischen Tensiden, Fettalkoholen, Benzolsulfonaten oder
30 Gemischen davon in Tapetenablöserkonzentrate zu überführen.

Die Erfindung betrifft damit auch ein Tapetenablöserkonzentrat, enthaltend ein Konzentrat, wie es vorstehend definiert ist, und mindestens ein Tensid, ausgewählt aus nicht ionischen Tensiden, anionischen Tensiden, Fettalkoholen, Alkylbenzolsulfonaten und Gemischen davon. Vorzugsweise
35 wird das mindestens eine Tensid in einer Menge von 0,25 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das vorstehend beschriebene Konzentrat, eingesetzt.

Das Tapetenablöserkonzentrat weist den Vorteil auf, dass es dünnflüssig ist, jedoch bei Zumischung von Wasser gelförmig wird. Gegenüber gebrauchsfertigen gelförmigen Tapetenablösern sind wesentlich geringere Lagervolumina und –kosten erforderlich. Gegenüber wasserdünnen Tapetenablösern erfolgt ein wesentlich vereinfachter Auftrag und eine saubere Handhabung.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert. In den Beispielen sind alle Mengen Gewichtsteile.

Herstellung der Formulierungen:

Ein Teil des Polyethylenglykols wurde mit dem Wasser vorgelegt. Der Stabilisator (Laponite® RD) wurde unter Rühren zugegeben, und das Gemisch wurde für 30 min bei 1000 Upm mit einem Laborrührwerk gerührt. Danach erfolgte die Zugabe des restlichen Polyethylenglykols bei 250 Upm. Die weiteren Bestandteile wurden entsprechend der Rezeptur-Reihenfolge (siehe Tabellen) bei 500 - 750 Upm zugegeben.

Nachdem alle Komponenten zugesetzt wurden, wurde nochmals für 10 min bei 500 Upm nachgerührt.

Beurteilung der Konsistenz:

Die Beurteilung der Konsistenz erfolgte direkt nach Herstellung/nach Abkühlung des Produktes. Die Beurteilung der Konsistenz erfolgte nach Lagerung für 12 Wochen bei 40 C.

- Material ist gut fließfähig
- Material ist ausreichend fließfähig
- Material ist bedingt fließfähig
- Material ist nicht fließfähig, Material ist pastös

Folgende Hydroxypropylcarboxylmethylstärken wurden eingesetzt:

Solvitose® 2453, vermahlen		ideal	Material 1	Material 2	Material 3	Material 4
Sieblinie: (>)	> 0.4 mm	kein RS	0,1	kein RS	kein RS	kein RS
	> 0.2 mm	max. 0,2	0,1	0,6	0,3	0,2
	> 0.1 mm	55 - 65	57,8	64,3	41,2	72,4
	< 0.1 mm	35 - 45	42,0	35,1	58,5	27,4
	< 0.2 mm		99,80%	99,40%	99,70%	99,80%

Tabelle 1: Variation der Menge an Schäferkreide (V1 = Vergleich; ohne Schäferkreide)

Produktname	Charakteristik	Hersteller	Formulierung V 1	Formulierung 2	Formulierung 3	Formulierung 4
PEG 400	Polyethylenglykol	Huntsmen	57,25 bzw. 57,45	57,10 bzw. 57,30	55,95 bzw. 56,15	50,95 bzw. 51,15
Solvitose®2453, vermahlen	Hydroxypropylcarboxymethylstärke	AVEBE	36,0	32,30	32,30	32,30
Wasser			4,45	4,45	4,45	4,45
Laponite® RD	synthetisches Schichtsilikat	Solvay Alkali GmbH	1,90	1,90	1,90	1,90
Schäferkreide	gefällte Kreide, Calciumcarbonat	Schäfer Kalk	3,85	3,85	5,00	10,00
Integra® 44	Konservierer, Formaldehydabspalter Sodiumhydroxymethylglycinat	Sutton Laboratories (ISP)	0,20	0,20	0,20	0,20
Tego® Sueren 1488	Entschäumer, Polysiloxan	Goldschmidt (Degussa)	0,20 bzw. 0,0	0,20 bzw. 0,0	0,20 bzw. 0,0	0,20 bzw. 0,0
Konsistenz nach Herstellung			gut fließfähig	gut fließfähig	gut fließfähig	ausreichend fließfähig
Konsistenz nach Lagerung			deutliche Serumbildung	Serumbildung	Serumbildung	leichte Serumbildung
<u>12 Wochen/40 ° C</u>			Bodensatz durch Schütteln nicht zu homogenisieren	kein Bodensatz durch Schütteln gut zu homogenisieren	kein Bodensatz durch Schütteln gut zu homogenisieren	kein Bodensatz durch Schütteln gut zu homogenisieren

Tabelle 2: Variation der Wassermenge

Produktname	Charakteristik	Hersteller	Formulierung 3	Formulierung 6	Formulierung 7
PEG 400	Polyethylenglykol	Huntsmen	55,95 bzw. 56,15	49,4 bzw. 49,6	44,1 bzw. 44,3
Solvitose® 2453, vermahlen	Hydroxypropylcarboxymethylstärke	AVEBE	32,30	34,2	30,5
Wasser			4,45	9,0	18,0
Laponite® RD	synthetisches Schichtsilikat	Solvay Alkali GmbH	1,90	2,0	2,0
Schäferkreide	gefällte Kreide, Calciumcarbonat	Schäfer Kalk	5,00	5,00	5,00
Integra® 44	Konservierer, Formaldehydabspalter Natriumhydroxymethylglycinat	Suiton Laboratories (ISP)	0,20	0,20	0,20
Tego® Suerten 1488	Entschäumer, Polysiloxan	Goldschmidt (Degussa)	0,20 bzw. 0,0	0,20 bzw. 0,0	0,20 bzw. 0,0
Konsistenz nach Herstellung			gut fließfähig	Gut fließfähig	gut fließfähig
Konsistenz nach Lagerung			Serumbildung kein Bodensatz durch Schütteln gut zu homogenisieren	Serumbildung kein Bodensatz durch Schütteln gut zu homogenisieren	keine Serumbildung kein Bodensatz durch Schütteln gut zu homogenisieren
<u>12 Wochen/40 °C</u>					

Tabelle 3: Tapetenablöser (mit unterschiedlichen Tensiden)

Produktname	Charakteristik	Hersteller	Formulierung 8	Formulieru ng 9	Formulierung 10	Formulierun g 11	Formulierung 12
PEG 400	Polyethylenglykol	Huntsmen	48,30	39,40	39,30	33,70	57,30
Solvitose® 2453, vermahlen	Hydroxypropylcarboxymethylst ärke	AVEBE	31,00	31,00	31,00	31,00	22,00
Wasser			4,50	4,50	4,50	4,50	4,50
Laponite® RD	synthetisches Schichtsilikat	Solvay Alkali GmbH	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Schäferkreide	gefällte Kreide, Calciumcarbonat	Schäfer Kalk	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Dehydol® 980	C10 -14 Fettalkohol ethoxyliert / propoxyliert (1,2 PO + 6,4 EO)	Cognis GmbH	2,50	4,90			2,50
Dehypon® LS 54	C12 -14 Fettalkohol ethoxyliert / propoxyliert (4 PO + 5 EO)	Cognis GmbH	6,50	13,00		15,00	6,50
Hydropalat® 3037		Cognis GmbH			18,00		
Maranilpaste® A 55	Alkybenzolsulfonat - Na, C 1- 13 lin.	Cognis GmbH				8,6	

<p>Integra® 44</p>	<p>Konservierer, Formaldehydabspalter Sodiumhydroxymethylglycinat</p>	<p>Sutton Laboratories (ISP)</p>	<p>0,20</p>	<p>0,20</p>	<p>0,20</p>	<p>0,20</p>	<p>0,20</p>
<p>Tego® Suerten 1488</p>	<p>Entschäumer, Polysiloxan</p>	<p>Goldschmidt (Degussa)</p>					
<p>Konsistenz nach Herstellung</p>			<p>Gut fließfähig</p>	<p>gut fließfähig</p>	<p>gut fließfähig</p>	<p>gut fließfähig</p>	<p>gut fließfähig</p>
<p>Konsistenz nach Lagerung 12 Wochen / 40 ° C</p>			<p>Serumbildung kein Bodensatz durch Schütteln gut zu homoge- nisieren</p>				<p>deutliche Serumbildung kein Bodensatz durch Schütteln gut zu homoge- nisieren</p>

Tabelle 4: Ansätze mit Dispersionszusatz

Produktname	Charakteristik	Hersteller	Formulierung 13	Formulierung 14	Formulierung 15
PEG 400	Polyethylenglykol	Huntsmen	45,30	45,30	28,30
Solvitose vermahlen	2453, Hydroxypropylcarboxymethylstärke	AVEBE	15,00	15,00	15,00
Wasser			4,50	4,50	21,50
Laponite RD	synthetisches Schichtsilikat	Solvay Alkali GmbH	2,00	2,00	2,00
Schäferkreide	gefällte Kreide, Calciumcarbonat	Schäfer Kalk	5,00	5,00	5,00
Wormalit PM 6009	Polyvinylacetat-Dispersion		28,00		
Acronal S 533	Styrol-Acrylat - Dispersion			28,00	28,00
Integra 44	Konservierer, Formaldehydabspalter Sodiumhydroxymethylglycinat	Sutton Laboratories (ISP)	0,20	0,20	0,20
Konsistenz nach Herstellung			fließfähig	fließfähig	fließfähig
Konsistenz nach Lagerung			keine Serumbildung kein Bodensatz durch Schütteln zu homogenisieren	geringe Serumbildung kein Bodensatz durch Schütteln zu homogenisieren	geringe Serumbildung kein Bodensatz durch Schütteln zu homogenisieren
<u>12 Wochen/40 ° C</u>					

	Sodiumhydroxymethylglycina(ISP)								
Isopropanol			14,00						
Ethanol			15,00						
Konsistenz nach Herstellung		gut fließfähig	gut fließfähig	gut fließfähig	gut fließfähig	gut fließfähig	gut fließfähig	gut fließfähig	gut fließfähig
Konsistenz nach Lagerung 12 Wochen/40 °C		Serumbildung kein Bodensatz	Serumbildung kein Bodensatz	Serumbildung kein Bodensatz	Serumbildung kein Bodensatz	Serumbildung kein Bodensatz	Serumbildung kein Bodensatz	Serumbildung kein Bodensatz	Serumbildung kein Bodensatz
		durch Schütteln gut zu homogenisieren	durch Schütteln gut zu homogenisieren	durch Schütteln gut zu homogenisieren	durch Schütteln gut zu homogenisieren	durch Schütteln gut zu homogenisieren	durch Schütteln gut zu homogenisieren	durch Schütteln gut zu homogenisieren	durch Schütteln gut zu homogenisieren

Patentansprüche

5

1. Flüssiges Klebstoffkonzentrat, enthaltend Carboxymethylcellulose, Stärke, Stärkederivate oder Gemische davon, mindestens einen Stabilisator und mindestens eine Ca-Verbindung in einem wassermisch- oder -emulgierbaren, organischen Lösungsmittel.

10

2. Klebstoffkonzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens ein Konservierungsmittel enthält.

15

3. Klebstoffkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen Entschäumer enthält.

20

4. Klebstoffkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es 10 bis 90 Gew.-% des Lösungsmittels, 5 bis 50 Gew.-% Carboxymethylcellulose, Stärke, Stärkederivate oder Gemische davon, 0,1 bis 10 Gew.-% des mindestens einen Stabilisators, 1 bis 30 Gew.-% der mindestens einen Ca-Verbindung, 0 bis 2 Gew.-% des mindestens einen Konservierungsmittels, 0 bis 2 Gew.-% des mindestens einen Entschäumers und 0 bis 50 Gew.-% Wasser, das wässrige Dispersionen bildende Polymere enthalten kann, jeweils bezogen auf das Konzentrat, enthält, wobei die Summe aller Inhaltsstoffe des Konzentrats 100 Gew.-% ergibt.

25

5. Klebstoffkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel einen Alkohol, Glykol, Polyalkylenglykol oder Ether oder Ester davon oder deren Gemische enthält.

30

6. Klebstoffkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen anionischen Stärkeether oder anionischen Celluloseether enthält.

35

7. Klebstoffkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen Stabilisator auf Silikatbasis enthält.

8. Klebstoffkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Ca-Verbindung als Feststoff vorliegt und eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,2 bis 20 µm aufweist.
- 5 9. Klebstoffkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Ca-Verbindung eine anorganische Ca-Verbindung ist.
10. Klebstoffkonzentrat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Ca-Verbindung ausgewählt ist aus Calciumoxid, -hydroxid, -carbonat, -sulfat und Gemischen davon.
- 10 11. Klebstoffkonzentrat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Ca-Verbindung gefällte Kreide ist.
- 15 12. Verwendung eines Klebstoffkonzentrats nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Tapetenablöserkonzentrat oder, nach Verdünnen mit Wasser, als Klebstoff zum Anbringen von Tapeten oder anderen Wand/Bodenbelägen auf saugfähigen Untergründen oder als Vlies-, Papier-, Karton- oder Pappeklebstoff oder als Tapetenablöser.
- 20 13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Klebstoffkonzentrat im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 50 mit Wasser vermischt wird.
14. Verwendung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich wässrige Dispersionen eingesetzt werden.
- 25 15. Verwendung von flüssigen Klebstoffkonzentraten oder Tapetenablöserkonzentraten auf Basis von Carboxymethylcellulose, Stärke, Stärkederivaten oder Gemischen davon, die mit Ca-Verbindungen als Additiv stabilisiert sind.
- 30 16. Tapetenablöserkonzentrat, enthaltend ein Konzentrat, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 11 definiert ist, und gegebenenfalls mindestens ein Tensid, ausgewählt aus nichtionischen Tensiden, anionischen Tensiden, Fettalkoholen, Alkylbenzolsulfonaten und Gemischen davon.
- 35 17. Tapetenablöserkonzentrat nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass es das mindestens eine Tensid in einer Menge von 0,25 bis 25 Gew.-% enthält, bezogen auf das Konzentrat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/001439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09J11/04 C09J101/02 C09J103/04

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/004562 A (HENKEL KGAA [DE]) 16 January 2003 (2003-01-16) claims; examples	1-17
X	WO 2004/106450 A (HENKEL KGAA [DE]; WEGNER JUERGEN [DE]; HOFFMANN HEINZ-PETER [DE]; SCHO) 9 December 2004 (2004-12-09) page 16, column 1 - column 13 claims; examples	1-17
X	US 4 980 391 A (KUMAR LORI D [US] ET AL) 25 December 1990 (1990-12-25) tables 1-4	1-17
A	GB 2 310 861 A (POLYCELL PROD LTD [GB]) 10 September 1997 (1997-09-10) cited in the application claim 1	1

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

Date of mailing of the international search report

7 May 2007

14/05/2007

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

West, Nuki

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2007/001439

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03004562	A	16-01-2003	CN 1522279 A DE 10227871 A1 EP 1401949 A1 JP 2004533531 T PL 364566 A1	18-08-2004 16-01-2003 31-03-2004 04-11-2004 13-12-2004
WO 2004106450	A	09-12-2004	DE 10324472 A1 EP 1631638 A1	30-12-2004 08-03-2006
US 4980391	A	25-12-1990	IT 1237817 B	18-06-1993
GB 2310861	A	10-09-1997	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/001439

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09J11/04 C09J101/02 C09J103/04		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09J		
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	WO 03/004562 A (HENKEL KGAA [DE]) 16. Januar 2003 (2003-01-16) Ansprüche; Beispiele	1-17
X	WO 2004/106450 A (HENKEL KGAA [DE]; WEGNER JUERGEN [DE]; HOFFMANN HEINZ-PETER [DE]; SCHO) 9. Dezember 2004 (2004-12-09) Seite 16, Spalte 1 - Spalte 13 Ansprüche; Beispiele	1-17
X	US 4 980 391 A (KUMAR LORI D [US] ET AL) 25. Dezember 1990 (1990-12-25) Tabellen 1-4	1-17
A	GB 2 310 861 A (POLYCELL PROD LTD [GB]) 10. September 1997 (1997-09-10) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		*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
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
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)		*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
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. Mai 2007		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 14/05/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter West, Nuki

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/001439

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03004562	A	16-01-2003	CN 1522279 A	18-08-2004
			DE 10227871 A1	16-01-2003
			EP 1401949 A1	31-03-2004
			JP 2004533531 T	04-11-2004
			PL 364566 A1	13-12-2004
WO 2004106450	A	09-12-2004	DE 10324472 A1	30-12-2004
			EP 1631638 A1	08-03-2006
US 4980391	A	25-12-1990	IT 1237817 B	18-06-1993
GB 2310861	A	10-09-1997	KEINE	