



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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 220/12, C09J 133/06, 7/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/07767 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Februar 1998 (26.02.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04553 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. August 1997 (21.08.97) (30) Prioritätsdaten: 196 33 967.7 22. August 1996 (22.08.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REHMER, Gerd [DE/DE]; Königsberger Strasse 1, D-67259 Beindersheim (DE). STANGER, Bernd [DE/DE]; Habichtstrasse 18, D-67373 Dudenhofen (DE). AUCHTER, Gerhard [DE/DE]; Paray-le-Monial-Strasse 10, D-67098 Bad Dürkheim (DE). TÜRK, Johannes [DE/DE]; Oberkreuzstrasse 19, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). AYDIN, Oral [DE/DE]; Sophienstrasse 14, D-68165 Mannheim (DE). FÜSSL, Rüdiger [DE/DE]; Neubergstrasse 30, D-67435 Neustadt (DE). (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Postfach 86 06 49, D-81633 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: PRODUCTION OF HIGHLY CONCENTRATED ADHESIVE DISPERSIONS AND THEIR USE		
(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG HOCHKONZENTRIERTER HAFTKLEBSTOFFDISPERSIONEN UND DEREN VERWENDUNG		
(57) Abstract Aqueous solutions of adhesive materials which can be easily filtered and deodorized, particularly for self-adhesive labels, with a solids content of over 65 % can be produced with good reproducibility of characteristics through copolymerization of esters of acrylic and/or methacrylic acid in the presence of less than 50 ppm inhibitor and preferably in the presence of 0.01 to 5 % by weight of reducing agents, according to a special emulsion process. The highly concentrated and steam-deodorized adhesive material dispersion is free of coagulants and specks.		
(57) Zusammenfassung Gut filtrierbare und desodorierbare wäßrige Dispersionen von Haftklebstoffen, insbesondere für selbstklebende Etiketten, mit Feststoffgehalten von über 65 %, lassen sich mit gut reproduzierbaren Eigenschaften durch Copolymerisation von Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure in Gegenwart von weniger als 50 ppm Inhibitor und bevorzugt in Gegenwart von 0,01 bis 5 Gew.-% Reduktionsmittel nach einem speziellen Emulsionsverfahren herstellen. Die dann mit Wasserdampf desodorierte hochkonzentrierte Haftklebstoffdispersion ist koagulat- und stippenfrei.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

1

Herstellung hochkonzentrierter Haftklebstoffdispersionen und deren Verwendung

5

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung filtrierbarer desodorierte hochkonzentrierter wässriger Haftklebstoffdispersionen auf der Basis von Copolymerisaten von Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure, so hergestellte Produkte und deren Ver-
10 wendung.

Polymerisatdispersionen, die in der Klebstoffindustrie zur Herstellung haftklebriger Artikel verwendet werden, müssen hohe Qualitätsanforderungen erfüllen. So müssen sich ihre Eigenschaften
15 in relativ engen Grenzen reproduzieren lassen, damit eine Weiterverarbeitung problemlos möglich wird. Generell ist die Verarbeitung von wässrigen Dispersionen wirtschaftlicher und umweltfreundlicher als die Verarbeitung von Systemen, die organische Lösungsmittel enthalten, weil aufwendige Anlagen zur Rückgewinnung der organischen Lösungsmittel entfallen. Hochkonzentrierte wässrige Haftklebstoffdispersionen gehen in der Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit noch einen Schritt weiter, weil bei ihrer Verarbeitung weniger Wasser verdampft werden muß und somit weniger Energie verbraucht wird als bei der Verarbeitung
20 von wässrigen Dispersionen mit geringerem Polymerisatgehalt. Auch der Transport hochkonzentrierter Dispersionen ist im Vergleich zum Transport weniger konzentrierter Dispersionen rationeller. Für die Verarbeitung der wässrigen Polymerisatdispersionen zu Produkten des täglichen Gebrauchs müssen die Dispersionen
30 weitgehend frei von flüchtigen Anteilen sein. Flüchtige Anteile sind insbesondere nicht umgesetzte Monomere und gesättigte Bestandteile in den verwendeten Monomeren, wobei letztere naturgemäss nicht durch die Polymerisationsreaktion entfernt werden können. Zur Entfernung der flüchtigen Anteile werden die Polymerisatdispersionen nach ihrer Herstellung mit Wasserdampf behandelt (desodoriert). Für das Desodorieren müssen die Polymerisatdispersionen hinreichend stabil sein, da sich sonst beim Desodorieren Verklumpungen bzw. Koagulat bilden, die den Feststoffgehalt der Dispersionen mindern. Diese Koagulatbildung tritt bei hochkonzentrierten Polymerisatdispersionen besonders leicht auf. Koagulat-
40 haltige Dispersionen sind nicht einfach filtrierbar, sondern bedürfen für ihre weitere Verwendung als hochkonzentrierte Haftklebstoffdispersionen besonderer aufwendiger Verfahren zur Abtrennung des Koagulats.

45

2

Es hat nicht an Bemühungen gefehlt, hochkonzentrierte wässrige Polymerdispersionen mit Feststoffgehalten bzw. Polymerisatgehalten von über 65 Gew.% herzustellen. So ist in der EP-A 0 065 253 ein Verfahren zur Herstellung hochkonzentrierter wässriger Polyacrylatdispersionen nach dem sogenannten Monomerenemulsionszulauf-Polymerisationsverfahren beschrieben, wobei die resultierenden Polymerisatdispersionen für die Lederzurichtung verwendet werden. Es wird aufgezeigt, daß nur bei Mitverwendung eines speziellen Emulgators, eines Sulfobernsteinsäuredialkylesters mit 8 bis 18 C-Atomen in den Alkylresten, filtrierbare Polymerisatdispersionen erhalten werden. Die so hergestellten hochkonzentrierten Polymerisatdispersionen schwanken jedoch stark in ihren Eigenschaften, wie in ihren Viskositäten.

In der EP-B 0 037 923 wird ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung hochkonzentrierter wässriger Polyacrylatdispersionen nach dem Monomerenemulsionszulauf-Polymerisationsverfahren beschrieben, doch entspricht auch da die Reproduktion der nach dem Verfahren hergestellten Dispersionen nicht den heutigen Qualitätsanforderungen, weil auch hier deutliche Eigenschaftsschwankungen auftreten. Auch zeigen die erhaltenen hochkonzentrierten wässrigen Polymerisatdispersionen nur eine begrenzte Stabilität beim Desodorieren. Zudem enthält das Verfahren unerwünschte Einschränkungen hinsichtlich der Monomerenauswahl, des Gehalts an Inhibitor-Minimalmengen und der Zusammensetzung der wässrigen Phase der Vorlage im Polymerisationsreaktor, die nachteilig sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, filtrierbare und desodorierbare, hochkonzentrierte wässrige Haftklebstoffdispersionen mit einem gut reproduzierbaren Eigenschaftsprofil nach einem Verfahren herzustellen, das die nachteiligen Beschränkungen der vorstehend genannten bekannten Verfahren nicht aufweist.

Diese Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung gut filtrierbarer und desodorierbarer, hochkonzentrierter wässriger Haftklebstoffdispersionen mit gut reproduzierbaren Eigenschaften auf der Basis von Copolymerisaten von Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure, wobei die Copolymerisate Glasübergangstemperaturen von nicht mehr als 0 °C aufweisen, durch Emulsionspolymerisation in Gegenwart übliche Emulgatoren und radikalischer Polymerisationsinitiatoren nach dem Monomerenemulsionszulauf-Polymerisationsverfahren, bei dem die Monomerenemulsion im Zulauf dem Polymerisationsreaktor zugefahren wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Emulsionspolymerisation einer Monomerenmischung aus (A) mindestens 50 Gew.% der Gesamtmonomerenmenge min-

3

destens eines Esters der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen und (B) anderen olefinisch ungesättigten Monomeren (Comonomeren)

- a) in Gegenwart von weniger als 50 ppm Polymerisationsinhibitor, bezogen auf die Monomerenmenge, nach dem Monomerenemulsionszulauf-Polymerisationsverfahrens so durchführt, dass
- 5 b) zur auf 30 bis 110 °C erhitzten wässrigen Vorlage im Polymerisationsreaktor
- 10 c) 1 bis 10 Gew.% der im Zulauf zugegebenen Menge der Monomerenemulsion innerhalb von 1/4 bis 1 Stunde ab Zulaufbeginn in pro Zeiteinheit zunehmender Menge zugegeben wird, und
- d) danach die restliche Menge der Monomerenemulsion in an
- 15 sich üblicher Art nach Maßgabe der Polymerisation der Monomeren stetig zugefahren wird.

- Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren erfolgt die Herstellung der wässrigen Haftklebstoffdispersionen durch Emulsionpolymerisation der Monomeren nach dem Monomerenemulsionszulauf-Polymerisationsverfahren, bei dem eine wässrige Phase, ggf. unter Zusatz von Hilfsmitteln, im Polymerisationsreaktor vorgelegt wird und man dann die zu polymerisierende Monomerenemulsion zulaufen lässt. In der wässrigen Vorlage, die im allgemeinen etwa 10 bis 50 und insbesondere 25 bis 50 Gew.% der gesamten Wassermenge von Vorlage plus Zulauf enthält, wird vor Zulaufbeginn bevorzugt mindestens ein wasserlösliches Salz, insbesondere in einer Menge von etwa 1 bis 7 Gew.%, bezogen auf die Vorlage, gelöst. Die insbesondere anorganischen Salze sind meist Polyelektrolyte, wie sie auch als
- 20
 - 25
 - 30
 - 35
 - 40
- Puffersubstanzen dienen, wie Gemische aus primären, sekundären und tertiären Alkali- oder Ammoniumphosphaten sowie insbesondere Natriumpyrophosphat. Ferner eignen sich als Salze z.B. Natriumchlorid, Natriumbicarbonat, Calciumsulfat, Magnesiumphosphat, Ammoniumchlorid und/oder Natriumsulfat. Als geeignetes Salz einer organischen Verbindung sei das Natriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure genannt. Die wässrige Vorlage wird vor dem Beginn des Zulaufs der Monomerenemulsion auf eine Temperatur erhitzt, die im allgemeinen im Bereich von 30 bis 110°C, insbesondere 70 bis 95°C, liegt.

40

Das erfindungsgemässe Verfahren erfolgt bevorzugt in Gegenwart von 0,01 bis 5 und insbesondere 0,05 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Monomerenmenge, eines Reduktionsmittels, das der wässrigen Vorlage und/oder dem Monomerenemulsionszulauf zugesetzt werden kann.

- 45 Auf die Zugabe des Reduktionsmittels zur Vorlage (bzw. dem Emulsionszulauf) kann in manchen Fällen verzichtet werden, insbesondere dann, wenn nur relativ geringe K-Werte erreicht werden sol-

4

len. Als Reduktionsmittel sind organische und anorganische Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure, Acetonbisulfit, Reduktionsmittel auf der Basis von Sulfinsäurederivaten, wie das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Natriumbisulfit oder komplexierte mehrwertige Metallionen, wie solche des Eisens oder Vanadiums, z.B. Eisen(II)-ammoniumsulfat geeignet. Bevorzugt sind organische Reduktionsmittel und von diesen Ascorbinsäure. Durch die Wahl der Menge, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, des Reduktionsmittels im Monomerenemulsionszulauf kann relativ einfach der K-Wert, d.h. das Molekulargewicht des resultierenden Emulsionspolymerisats eingestellt werden.

Bei der Polymerisationsreaktion können auch sogenannte Regler zugesetzt werden, insbesondere in Mengen von bis zu 0,5 Gew.% der Monomerenmenge, die den Polymerisationsgrad der resultierenden Emulsionspolymerisate senken. Beispiele solcher Regler sind Mercaptane wie tert.Dodecylmercaptan, Ethylhexylthioglykolat oder 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan oder ungesättigte Verbindungen mit allyl-ständigen Wasserstoffatomen wie Butenol.

20

Als Polymerisationsinitiatoren für das erfindungsgemäße Verfahren können die für eine Emulsionspolymerisation üblichen, radikalbildenden organischen und anorganischen Polymerisationsinitiatoren in üblichen Mengen verwendet werden, die vor, zu Beginn oder während des Zulaufs der Monomerenemulsion dem Reaktor zudosiert werden. Die Initiatoren können bereits vor oder beim Erhitzen der wässrigen Vorlage im Polymerisationsreaktor vorhanden sein. Zweckmäßiger werden die Initiatoren der Vorlage erst zugesetzt, wenn die wässrige Vorlage die gewünschte Reaktionstemperatur von 30 bis 110 und insbesondere 70 bis 95 °C erreicht hat. Die Zugabe des Polymerisationsinitiators in den Reaktor kann auch mit der Zugabe der Monomerenemulsion in Zeitabständen oder stetig erfolgen. Bevorzugte Polymerisationsinitiatoren sind solche, die wasserlöslich sind, wie Natrium-, Ammonium- und/oder Kaliumperoxodisulfate sowie Redoxinitiatoren, wie Gemische von z.B. Peroxodisulfaten oder Wasserstoffperoxid mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure oder dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure ($\text{HOH}_2\text{C-SO}_2\text{Na}$) (Rongalit® C der BASF).

Als Emulgatoren kommen vor allem übliche anionische Emulgatoren in üblichen Mengen, z.B. einer Menge von 0,5 bis 3 Gew.% der Monomerenmenge, in Frage. Als geeignete Emulgatoren seien genannt Natrium-Laurylsulfat, Natrium-Alkylsulfonate mit 11 bis 17 C-Atomen im Alkylrest, Natrium-Alkylarylsulfonate mit 8 bis 12 C-Atomen im Alkylrest, die Natriumsalze der Schwefelsäureester von mit 5 bis 30 Molen Ethylenoxid ethoxylierten Alkylphenolen mit 8 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und die Natriumsalze von Sulfaten von mit 10 bis 20 Molen Ethylenoxid oxethylierten Alkoholen mit 8 bis

5

18 C-Atomen. Zusätzlich können, insbesondere in einer Menge von 0 bis 2 Gew.% der Monomerenmenge, nichtionische Emulgatoren mitverwendet werden, wie ethoxylierte langkettige Alkohole oder ethoxylierte Alkylphenole mit 8 bis 12 C-Atomen im Alkylrest.

5

Im Unterschied zu dem in der EP-B 0037923 beschriebenen Verfahren (Spalte 1, Zeilen 43-46) ist es nicht erforderlich, dass ein anionischer Emulgator in der wässrigen Vorlage enthalten ist, was beim erfindungsgemässen Verfahren von Nachteil wäre, da dann relativ hochviskose Dispersionen erhalten werden. Beim erfindungsgemässen Verfahren enthält somit bevorzugt nur der Monomerenemulsionszulauf die anionischen Emulgatoren, wohingegen die wässrige Vorlage keine anionischen Emulgatoren enthält.

15 Ein weiterer vorteilhafter Unterschied zu dem in EP-B 0037923 beschriebenen Verfahren ist im unterschiedlichen Gehalt an Polymerisationsinhibitoren in den zulaufenden Monomerenemulsionen zu sehen. Im Verfahren des genannten Standes der Technik muss die Monomerenemulsion 50 bis 500 ppm, bezogen auf die Monomerenmenge, an Polymerisationsinhibitor enthalten, d.h. es muss Polymerisationsinhibitor in relativ grosser Menge zugesetzt werden. Beim erfindungsgemässen Verfahren kann die Monomerenemulsion weniger als 50 ppm Polymerisationsinhibitor enthalten. Polymerisationsinhibitoren wie z.B. Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, tert. Butylbrenzkatechin oder Phenothiazin, werden bekanntlich den Monomeren zugesetzt, um eine unerwünschte Polymerisation während der Lagerung der Monomeren zu verhindern. Die Monomeren enthalten diese Polymerisationsinhibitoren im allgemeinen in einer Menge von 10 bis fast 50 ppm, d.h. für das erfindungsgemässe Verfahren ist kein gesonderter Inhibitor-Zusatz erforderlich. Es war überraschend, unter diesen Bedingungen hochkonzentrierte Polymerdispersionen mit Feststoffgehalten von über 65 und insbesondere über 68 Gew.% zu erhalten.

35 Nach dem erfindungsgemässen Verfahren werden für die Emulsionspolymerisation Monomerenmischungen verwendet, die mindestens 50 Gew.% der Gesamtmonomerenmenge an Estern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Alkoholen mit 1 bis 18 und insbesondere 2 bis 10 C-Atomen enthalten. Als Monomere und Comonomere werden nach Art und Menge solche ausgewählt, die sicherstellen, dass die resultierenden Copolymerisate Glasübergangstemperaturen T_g von nicht mehr als 0 °C und insbesondere -60 bis $\pm$ 0 °C aufweisen und sich hinsichtlich Adhäsion und Tack für die Verwendung als wässrige Haftklebstoffdispersionen eignen. Für diesen Verwendungszweck sind die möglichen Comonomeren oft nur in begrenzten Mengen oder Mengenbereichen verwendbar.

6

Für die Erzielung der gewünschten Glasübergangstemperaturen T_g durch Auswahl geeigneter Arten und Mengen von Monomeren ist die Formel von Fox (T.G.Fox, Bull.Amer.Physic.Soc. (Ser.II) 1,123 (1956)) hilfreich, nach der für die Glasübergangstemperatur T_g von Copolymerisaten in guter Näherung gilt:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^S}{T_g^S}$$

10

worin $X^1, X^2 \dots X^S$ die Massenbrüche der Monomeren, $T_g^1, T_g^2 \dots T_g^S$ die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1,2,...S aufgebauten Homopolymerisate in Grad Kelvin bedeuten.

15 Die Glasübergangstemperaturen der Homopolymerisate der üblichen Monomeren sind bekannt und z.B. in J.Brandrup und E.H. Immergut, Polymer Handbook, 2.Auflage, J.Wiley Verlag, New York 1995, aufgelistet.

20 Bevorzugte Copolymerisate für die Verwendung als Haftklebstoffe weisen ferner einen K-Wert von 50 bis 130, insbesondere 80 bis 120 und besonders bevorzugt von 90 bis 110 auf, wobei der K-Wert (nach H.Fikentscher, Cellulosechemie 13,58-60 (1932)) das mittlere Molekulargewicht charakterisiert. Der K-Wert ist eine relative Viskositätszahl, die analog DIN 53 726 bestimmt wird und die Fließgeschwindigkeit einer 1 gew.-%igen Lösung des Copolymerisats in Tetrahydrofuran relativ zur Fließgeschwindigkeit von reinem Tetrahydrofuran enthält. Der K-Wert lässt sich durch während der Copolymerisation anwesende Regler sowie Reduktionsmittel (Art und Menge) einstellen.

Als Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure von geradkettigen und verzweigt-kettigen Alkoholen (vorzugsweise Alkanolen) mit 1 bis 18 und insbesondere 2 bis 10 C-Atomen seien beispielhaft die Ester mit Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isoamylalkohol, 2-Ethylhexanol und Isooctanol genannt.

Als hartmachende Comonomere sind olefinisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen, Vinylsulfonsäure sowie nicht vernetzend wirkende Anhydride, Amide, Imide und Salze dieser Säuren allein oder im Gemisch miteinander geeignet, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, Natriumvinylsulfonat, Natriumacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, Acrylamidoglykolsäure usw.. Diese Comonomeren werden insbesondere in Mengen von jeweils 0,01 bis 5 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmonomeren-

7

menge mitverwandt. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Acrylsäure als Comonomeres in den angegebenen Mengen und bevorzugt in einer Menge von 0,2 bis 1 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge. N-Methylolacrylamid und N-Methylolmethacrylamid werden bevorzugt in einer Menge von bis zu 2,5 Gew.% der Gesamtmonomerenmenge verwendet.

- Als hartmachende Comonomere sind auch Vinylaromaten mit 8 bis 12 C-Atomen wie Styrol, α -Methylstyrol, o- und p-Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat sowie Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl Laurat, Vinylstearat oder Vinylester von Versäuren® (gesättigte Carbonsäuren mit längeren Seitenketten und tertiären COOH-Gruppen, hergestellt aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasser) geeignet. Die im vorstehenden Satz genannten Comonomeren werden im allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 15 Gew.% der Gesamtmonomerenmenge verwendet. Die Vinylester können aber in einer Menge bis zu 20 Gew.% verwendet werden. Styrol wird insbesondere in einer Menge von 0,01 bis 7,5 und bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 3 Gew.%, Vinylacetat bevorzugt in einer Menge von 1,0 bis 10 Gew.%, Acrylnitril und Methacrylnitril bevorzugt in einer Menge von bis zu 7,5 Gew.% verwendet, wobei sich hier stets Gew.% auf die Gesamtmonomerenmenge bezieht. Bedeutsam als Comonomere für die Herstellung von wässrigen Haftkleberdispersionen sind auch Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen, insbesondere Glykolen, wie 2-Hydroxyethyl- oder 2-Hydroxypropylacrylat, die in Mengen bis 15, insbesondere 0,01 bis 10 und besonders bevorzugt 0,1 bis 7,5 Gew.% der Gesamtmonomerenmenge verwendet werden. Als Comonomere seien schliesslich auch N-Vinylpyrrolidon, und Vinylether wie Vinylmethylether oder Vinyl-n-butylether genannt.

- Die genannten Monomeren können für die Herstellung hochkonzentrierter Dispersionen beliebig miteinander kombiniert werden, soweit sie den Eigenschaftsanforderungen für das resultierende Copolymerisat für dessen Verwendung als Haftkleber entsprechen. Nach der EP-B 0 037 923 (Spalte 1, Zeilen 36 bis 41) ist die Herstellung hochkonzentrierter wässriger Copolymerisatdispersionen mit bestimmten Bedingungen für die Monomerenauswahl verbunden: erst durch die Kombination von Monomeren, die für sich nicht miteinander copolymerisieren (wie Styrol und Vinylacetat) werden Copolymerisatdispersionen mit hohem Feststoffgehalt erreicht. Diese Einschränkungen bezüglich der Monomerenauswahl gelten für das erfindungsgemässe Verfahren nicht, das somit deutlich breiter anwendbar ist.

Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren wird die Polymerisation im allgemeinen bei 30 bis 110, bevorzugt bei 70 bis 95 °C durchgeführt. Die Polymerisation kann unter leichtem Unterdruck begonnen, ab etwa 200 mbar, wie auch unter Überdruck bis etwa 10 bar durchgeführt werden. Die Zuführung der Monomerenemulsion wie auch der Initiatorzulauf kann sowohl über den Kesseldom auf die gerührte Reaktionsmischung, als auch durch den Kesselboden in die gerührte Reaktionsmischung erfolgen, wobei der letztgenannte Zulauf von unten bevorzugt ist. Ein derartiges Verfahren der Zuführung ist z.B. für die Lösungspolymerisation in der DE-C 4020767 beschrieben.

Die Zulaufe des Polymerisationsinitiators und der Monomerenemulsion können getrennt dem Polymerisationsreaktor zugeführt werden. Sie können aber auch vor Eintritt in den Reaktionskessel miteinander gemischt werden, was bevorzugt ist. Das Vermischen kann durch statische oder dynamische Mischer erfolgen. Die Initiatorlösung kann in der gleichen Zeitperiode wie die Monomerenemulsion dem Reaktorkessel zugeführt werden, die Zuführung der Initiatorlösung kann aber auch vor Ende des Zulaufs der Monomerenemulsion (z.B. eine 1/2 Stunde zuvor) beendet, aber auch z.B. erst 1/2 bis 1 Stunde nach Ende des Monomerenemulsionszulaufs beendet werden. Bevorzugt ist eine zeitgleiche Zuführung von Monomerenemulsion und Initiatorlösung in den Polymerisationsreaktor, insbesondere bei einer Verfahrensweise, bei der die Einlaufstutzen für die Zulaufe im Kesseldom angebracht sind.

Beim Zulauf der Monomerenemulsion wird am Anfang so vorgegangen, dass 1 bis 10 Gew.% der Monomerenemulsion innerhalb von 1/4 bis 1 Stunde ab Zulaufbeginn in pro Zeiteinheit zunehmender Menge der Vorlage zugefahren werden. Hier kann mit einer Zulaufgeschwindigkeit von nur wenigen Litern pro Stunde, z.B. 30 bis 60 Litern pro Stunde begonnen werden, die dann stark, z.B. auf das Mehrfache der Zulaufgeschwindigkeit, insbesondere das 3- bis 10-fache der anfänglichen Zulaufgeschwindigkeit, innerhalb der folgenden 3/4 Stunde gesteigert wird.

Nach der genannten Anfangsperiode wird die Hauptmenge der Monomerenemulsion dann in üblicher Art in kleinen Zeitabständen oder stetig dem Polymerisationsreaktor zugefahren, wobei die Zulaufgeschwindigkeit wesentlich von der Polymerisationsgeschwindigkeit der zulaufenden Monomeren im Reaktor mitbestimmt wird.

Nach Beendigung des Monomerenzulaufs können zur Vervollständigung des an sich schon hohen Polymerisationsumsatzes die gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Dispersionen einer Nachpolymerisation unterzogen werden. Dabei werden nach Beendi-

gung des Zulaufs der Monomerenemulsion bei einer Temperatur von 30 bis etwa 90°C der Dispersion Polymerisationsinitiatoren und bevorzugt auch Reduktionsmittel zugegeben. Solche Kombinationen eines Polymerisationsinitiators mit einem Reduktionsmittel sind
5 insbesondere tert.-Butylhydroperoxid/Natriumbisulfit, tert. Butylhydroperoxid/Acetonbisulfit, und Wasserstoffperoxid /Ascorbinsäure, ggf. in Kombination mit mehrwertigen Metallionen wie komplexierten Eisen(II)salzen. Bevorzugt sind Nachpolymerisierungsmittel, die in der wässrigen Phase der Dispersion die Konzentration an anorganischen Salzen nicht erhöhen.
10

Die erfindungsgemässen hochkonzentrierten wässrigen Copolymerisatdispersionen werden gewünschtenfalls (physikalisch) desodoriert, insbesondere durch Behandlung mit Dampf, d.h. die Haftklebstoffdispersion wird durch Hindurchleiten von Wasserdampf
15 desodoriert, wobei flüchtige Anteile, die oft einen unerwünschten Geruch der Dispersion verursachen und die auch toxisch sein können, entfernt werden. Ein solches Desodorierverfahren ist z.B. in der DE-C 1248943 beschrieben. Das Desodorieren kann auch so erfolgen, dass zusätzlich Luft oder Gas, z.B. Stickstoff, aus Düsen austretend durch die Dispersion geleitet wird. Die Temperatur der Dispersion beim Desodorieren beträgt im allgemeinen 50 bis 110 und bevorzugt 65 bis 90 °C. Das verwendete, an sich für Polymerisatdispersionen bekannte Desodorierverfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich sein. Es ist überraschend, dass die erfindungsgemäss hergestellten hochkonzentrierten Copolymerisatdispersionen mit über 65 Gew.% Feststoffgehalt desodorierstabil
25 sind, d.h. sich ohne wesentliche Koagulatbildung desodorieren lassen. Dies ist von ganz besonderem Vorteil für die Verwendung der hochkonzentrierten Copolymerisatdispersionen als Haftklebstoff, insbesondere für selbstklebende Etiketten wie Papieretiketten, wofür auch eine hohe Scherfestigkeit der harzmodifizierten Copolymerisatdispersionen gefordert wird.
30

35 Die nachstehenden Beispiele und Vergleichsversuche sollen das Verfahren der Erfindung weiter erläutern, jedoch nicht beschränken.

Die angegebenen Viskositätswerte (mPas) wurden nach Brookfield
40 gemäss ISO 2555 mit dem Rotationsviskosimeter bestimmt.

Die angegebenen Koagulatgehalte wurden aus der Bestimmung des Siebrückstandes ermittelt, wobei in Abänderung von DIN 53786 jeweils 1 kg der Copolymerisatdispersion über ein Sieb der Maschenweite 0,125 mm filtriert wurden. Der Siebrückstand wurde mit destilliertem Wasser gewaschen, dann getrocknet und danach gewogen.
45

10

Die Angabe erfolgt in Prozent, bezogen auf die Copolymerisatdispersion.

- Zur Beurteilung des Stippengehalts (Stippenbenotung) werden Polyesterfolien mit Hilfe einer Rakel mit der jeweiligen Copolymerisatdispersion so beschichtet, dass ein Auftragsgewicht von 19-21 g/m² resultiert. Die Folien werden bei Raumtemperatur in staubfreier Atmosphäre getrocknet. Dann wird im Gegenlicht der Stippengehalt anhand einer von 1 (sehr gut, keine Stippen) bis 5 (sehr schlecht, viele Stippen) reichenden Notenskala beurteilt.

- Zur Beurteilung der Haftklebeeigenschaften wurde die Scherfestigkeit (harzmodifiziert) geprüft, eine Eigenschaft, die für die technische Beurteilung von Haftklebstoffen für selbstklebende Etiketten, besonders Papieretiketten, bedeutsam ist. Für die Prüfung wird ein Prüfstreifen hergestellt. Die zu prüfende Polymerisatdispersion wird im Verhältnis 7/3 (bezogen auf Feststoff) mit einer handelsüblichen wässrigen Kolophoniumharzester-Dispersion abgemischt. Die Mischung wird dann mit einer Rakel in dünner Schicht auf ein silikonisiertes Papier aufgetragen und getrocknet, wobei die Spaltbreite der Rakel so gewählt wird, dass sich für den getrockneten Klebstoff eine Auftragsmenge von 19-21 g/m² ergibt. Auf die Schicht des getrockneten Klebstoffs wird handelsübliches weisses Etikettenpapier aufgelegt und mit einem Handroller fest angerollt. Das so hergestellte Etikettenlaminat wird in Streifen von 0,5 inch (12,7 mm) Breite geschnitten, und die Streifen werden vor der Prüfung mindestens 24 Stunden bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert.
- Die Prüfung der Scherfestigkeit erfolgt in Anlehnung an FINAT FTM 7: Nach Abziehen des silikonisierten Papiers wird der Etiketten-Prüfstreifen so auf den Rand eines Prüfblechs aus Edelstahl geklebt, dass sich eine Verklebungsfläche von 0,5 inch x 0,5 inch (12,7 mm x 12,7 mm) ergibt. 20 Minuten nach dem Verkleben wird am überstehenden Ende des Papierstreifens ein 500 g-Gewicht befestigt und das Prüfblech im Klima von 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit senkrecht aufgehängt. Als Scherfestigkeit (harzmodifiziert) wird die Zeit bis zum Versagen der Verklebung unter dem Einfluss des Gewichts als Mittelwert aus den Ergebnissen von 3 Prüfkörpern in Minuten angegeben.

Die Glasübergangstemperaturen wurden nach der DSC-Methode nach ASTM 3418/82 bestimmt.

11

Beispiel 1

In einem druckfesten, rührbaren Reaktor wurde eine wässrige Vorlage aus 63,5 l entmineralisiertem Wasser, 22,4 l einer 3 %igen wässrigen Tetranatriumpyrophosphatlösung, 0,34 kg Ascorbinsäure und 13,1 l einer 7 %igen wässrigen Natriumpersulfat-Lösung auf 80 °C erwärmt. Innerhalb von 4 Stunden wurde eine Monomerenemulsion dem Reaktor zugegeben, hergestellt aus 74,9 l Wasser, 18,3 l der 35 %igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes des Schwefelsäureesters von mit 25 Mole Ethylenoxid ethoxyliertem Isooctylphenol, 4,5 l einer 25 %igen wässrigen Lösung von Natriumvinylsulfonat, 13,4 l einer 20 %igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat, 12,2 l 10 %igen wässriger Natronlauge, 15,2 l Styrol, 57,0 l Methylmethacrylat, 59,1 l Vinylacetat, 609,7 l 2-Ethylhexylacrylat und 3,4 l Acrylsäure (Inhibitormenge <50ppm). Zu Beginn betrug der Zulauf 6 Minuten lang 46,36 l / Stunde und wurde anschliessend gleichmässig innerhalb von 40 Minuten auf 231,8 l / Stunde erhöht. Ab Beginn des Monomerenemulsionszulaufs wurden innerhalb von 5 Stunden 52,4 l einer wässrigen Lösung von Natriumperoxodisulfat zugegeben, wobei eine Polymerisationstemperatur von 85 bis 87 °C im Polymerisationsreaktor gehalten wurde.

Am Ende der Polymerisation wurden bei ca. 70 °C 7 l einer 10 %igen Lösung von tert. Butylhydroperoxid und gleichzeitig eine Lösung von 0,69 kg Natriumbisulfit, 0,43 kg Aceton und 11,1 l Wasser innerhalb einer Stunde zugegeben.

Es wurde eine koagulat- und stippenfreie Copolymerisatdispersion mit einem K-Wert von 85 und einem Feststoffgehalt von 70,3 % erhalten. Die Glasübergangstemperatur des Copolymerisats betrug -40 °C.

In einem Kessel wird unter Rühren während etwa 3 Stunden durch die erhaltene Dispersion Dampf geleitet, wobei die hochkonzentrierte gerührte Copolymerisatdispersion bei einer Temperatur von etwa 70 °C gehalten wurde. Der Dampf wurde dann über Kondensatoren zur Abscheidung von flüchtigen Anteilen geführt. Die mitgerissene wässrige Dispersion wurde dabei abgeschieden und in den Reaktionskessel zurückgeführt. Die desodorierte wässrige Copolymerisatdispersion war koagulatarm, stippenarm und gut filtrierbar. Die gemessenen Werte zeigt Tabelle 1.

Vergleichsversuch 1

Es wurde wie in Beispiel 1 der EP-B 0037923 angegeben eine 70 %ige koagulat- und stippenfreie Copolymerisatdispersion hergestellt. Sie wurde genau wie im vorstehenden Beispiel 1 angegeben

12

durch Hindurchleiten von Wasserdampf desodoriert. Die erhaltene desodorierte hochkonzentrierte wässrige Copolymerisatdispersion war koagulatreich und schlecht filtrierbar. Die erhaltenen Werte zeigt Tabelle 1.

5

Tabelle 1 Eigenschaften der desodorierten Dispersionen

Dispersion gemäss	Beispiel 1	Vergleichsversuch 1

10 Koagulatgehalt	0,014 %	0,953 %
Stippennote	2	5
Filtrierbarkeit	gut	sehr schlecht

Beispiel 2

15

Es wurde wie in Beispiel 1 angegeben verfahren, jedoch wurde in den Monomerenemulsionszulauf während der 4-stündigen Zu-laufzeit eine Lösung von 0,34 kg Ascorbinsäure in 11,1 l Wasser gegeben. Man erhielt eine koagulatfreie und stippenfreie wässrige Copoly-

20 merisatdispersion mit einem Feststoffgehalt von 71 %. Die gemessenen Werte der Viskosität, des K-Wertes und der Scherfestigkeit(harzmodifiziert) zeigt Tabelle 2. Die Dispersion wurde wie in Beispiel 1 angegeben desodoriert, wobei eine koagulatarme und stippenarme Haftklebstoffdispersion erhalten wurde.

25

Beispiele 3 bis 6

Es wurde genau wie in Beispiel 2 verfahren, d.h. Beispiel 2 wurde 4 mal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Eigenschaften der

30 erfindungsgemässen Verfahrensprodukte zu testen. Die in Tabelle 2 angegebenen Werte der Viskositäten, K-Werte und der Scherfestigkeiten(harzmodifiziert) zeigen, dass sich die Eigenschaften der Produkte des erfindungsgemässen Verfahrens in engen Grenzen reproduzieren lassen.

35

Tabelle 2 Reproduzierbarkeit von Produkteigenschaften

Beispiel	Viskosität(mPas)	K-Wert	Scherfestigkeit(Min.)

40 2	760	93,4	40
3	708	94,1	35
4	695	95	45
5	666	93	41
6	680	94	45

45

13

Vergleichsversuche 2 bis 4

Genau wie in Beispiel 7 der EP-B 0037923 angegeben, wurde eine hochkonzentrierte Copolymerisatdispersion hergestellt und deren Feststoffgehalt mit entionisiertem Wasser auf 69,5 % eingestellt. Diese Herstellung der Dispersion wurde 2 mal wiederholt (Vergleichsversuche 3 + 4) und bei allen 3 Verfahrensprodukten wurde die Viskosität und die Scherfestigkeit(harzmodifiziert) gemessen. Die Werte zeigt Tabelle 3. Sie zeigen, dass die Viskosität erheblich höher ist und stark schwankt.

Tabelle 3 Reproduzierbarkeit von Produkteigenschaften
(Vergleichsverfahren)

15 Vergleichsversuch	Viskosität(mPas)	Scherfestigkeit (Min.)

2	1350	14,5
3	1050	15,4
4	1590	12,5

20

Beispiel 4

Es wurde genau wie in Beispiel 1 angegeben verfahren, jedoch wurden die 59,1 l Vinylacetat durch die gleiche Menge an Methylmethacrylat ersetzt. Es wurde eine desodorierstabile wässrige Haftkleberdispersion mit einem Feststoffgehalt von 70,6 % und einem Koagulatgehalt von 0,008 % erhalten.

30

35

40

45

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung hochkonzentrierter wässriger Haftklebstoffdispersionen auf der Basis von Copolymerisaten von Estern der Acryl- und/oder der Methacrylsäure, wobei die Copolymerisate Glasübergangstemperaturen von nicht mehr als 0 °C aufweisen, durch Emulsionspolymerisation in Gegenwart
10 üblicher Emulgatoren und radikalischer Polymerisationsinitiatoren nach dem Monomerenemulsionszulaufverfahren, bei dem die Monomerenemulsion im Zulauf dem Polymerisationsreaktor zugefahren wird,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass man die Emulsionspolymerisation einer Monomerenmischung aus (A) mindestens 50 Gew.% der Gesamtmonomerenmenge mindestens eines Esters der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen und (B) anderen olefinisch ungesättigten Monomeren (Comonomeren)
20 a) in Gegenwart von weniger als 50 ppm Polymerisationsinhibitor, bezogen auf die Monomerenmenge, nach dem Emulsionszulaufverfahren so durchführt, dass
b) zur auf 30 bis 110 °C erhitzten wässrigen Vorlage im Polymerisationsreaktor
25 c) 1 bis 10 Gew.% der im Zulauf zugegebenen Menge der Monomerenemulsion innerhalb von 1/4 bis 1 Stunde ab Zulaufbeginn in pro Zeiteinheit zunehmender Menge zugegeben wird, und
d) danach die restliche Monomerenemulsion nach Maßgabe der
30 Polymerisation der Monomeren zugefahren wird.
2. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Haftklebstoffdispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsionspolymerisation der Monomerenmischung in Gegenwart von 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Monomerenmenge, eines Reduktionsmittels durchgeführt wird.
35
3. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Haftklebstoffdispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass nach Beendigung des Zulaufs der Monomerenemulsion und vor dem Desodorieren eine Nachpolymerisation bei 30 bis 90 °C unter Zugabe von Polymerisationsinitiator und Reduktionsmittel durchgeführt wird.
40
- 45 4. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Haftklebstoffdispersionen nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsionspolymerisation in Ge-

15

genwart von 0,01 bis 5 Gew.% eines organischen Reduktionsmittels erfolgt.

5. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Haftklebstoffdispersionen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches Reduktionsmittel Ascorbinsäure verwendet wird.
6. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Haftklebstoffdispersionen nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Vorlage im Polymerisationsreaktor vor dem Zulauf der Monomerenemulsion keinen anionischen Emulgator enthält.
7. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Haftklebstoffdispersionen nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Vorlage im Polymerisationsreaktor vor dem Zulauf der Monomerenemulsion 1 bis 7 Gew.%, bezogen auf die Menge der wässrigen Vorlage, mindestens eines wasserlöslichen Salzes enthält.
8. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Haftklebstoffdispersionen nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, dass das verwendete Monomeregemisch keine Monomeren enthält, die für sich allein nicht miteinander copolymerisieren, wie Styrol und Vinylacetat.
9. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Haftklebstoffdispersionen nach einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, dass als hartmachende olefinisch ungesättigte Comonomere (B) olefinisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen, Vinylsulfonsäure und/oder nicht vernetzend wirkende Anhydride, Amide, Imide und/oder Salze dieser Säuren in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.% der Gesamtmonomerenmenge mitverwendet werden.
10. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Haftklebstoffdispersionen nach einem der Ansprüche 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, dass als hartmachende olefinisch ungesättigte Comonomere (B) Methylmethacrylat, Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol oder Vinylacetat in Mengen von 0.01 bis 15 Gew.% der Gesamtmonomerenmenge verwendet werden.
11. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Haftklebstoffdispersionen nach einem der Ansprüche 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, dass die resultierenden hochkonzentrierten

16

trierten wässrigen Haftklebstoffdispersionen einen Feststoffgehalt von über 65 Gew.% aufweisen.

12. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Haftklebstoffdispersionen nach einem der Ansprüche 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisate in den resultierenden hochkonzentrierten wässrigen Haftklebstoffdispersionen Glasübergangstemperaturen von - 60 °C bis $\pm$ 0 °C haben.
13. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Haftklebstoffdispersionen nach einem der Ansprüche 1- 12, dadurch gekennzeichnet, dass nach Beendigung der Emulsionspolymerisation die resultierende hochkonzentrierte wässrige Haftklebstoffdispersion durch Hindurchleiten von Wasserdampf desodoriert wird.
14. Verwendung der gemäß einem der Verfahren der Ansprüche 1 bis 13 erhältlichen hochkonzentrierten wässrigen Polymerisatdispersionen als Haftklebstoff, insbesondere für selbstklebende Etiketten.
15. Hochkonzentrierte wässrige Haftklebstoffdispersionen erhältlich nach einem der Verfahren der Ansprüche 1 - 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F220/12 C09J133/06 C09J7/04

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)

IPC 6 C08F 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 037 923 A (BASF) 21 October 1981 cited in the application see claim 1	1
A	US 3 637 563 A (R.C. CHRISTENA) 25 January 1972	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 December 1997

Date of mailing of the international search report

30/12/1997

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

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/04553

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 37923 A	21-10-81	DE 3013812 A	15-10-81
		AU 538108 B	26-07-84
		AU 6933581 A	15-10-81
		JP 1496859 C	16-05-89
		JP 56157401 A	04-12-81
		JP 63045682 B	12-09-88
		US 4371659 A	01-02-83
US 3637563 A	25-01-72	BE 718976 A	03-02-69
		CH 530425 A	15-11-72
		DE 1795018 A	30-12-71
		FR 1603046 A	15-03-71
		GB 1203524 A	26-08-70
		LU 56611 A	31-10-68
		NL 6811064 A	04-02-69

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 97/04553

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08F220/12 C09J133/06 C09J7/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 037 923 A (BASF) 21. Oktober 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1	1
A	US 3 637 563 A (R.C. CHRISTENA) 25. Januar 1972	



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" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Dezember 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/12/1997

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

Cauwenberg, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung: die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCI/EP 97/04553

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 37923 A	21-10-81	DE 3013812 A	15-10-81
		AU 538108 B	26-07-84
		AU 6933581 A	15-10-81
		JP 1496859 C	16-05-89
		JP 56157401 A	04-12-81
		JP 63045682 B	12-09-88
		US 4371659 A	01-02-83
US 3637563 A	25-01-72	BE 718976 A	03-02-69
		CH 530425 A	15-11-72
		DE 1795018 A	30-12-71
		FR 1603046 A	15-03-71
		GB 1203524 A	26-08-70
		LU 56611 A	31-10-68
		NL 6811064 A	04-02-69