

(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
22. Mai 2009 (22.05.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/062602 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B32B 7/12 (2006.01) **C09J 5/06** (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01) **C08G 18/70** (2006.01)
B32B 33/00 (2006.01) **B32B 37/12** (2006.01)
C08J 5/12 (2006.01) **C08G 18/79** (2006.01)

(DE). **KRAUS, Harald** [DE/DE]; Eulenkamp 13, 51371
Leverkusen (DE).

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** **BAYER MATERIAL-
SCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and
Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/009194

(22) Internationales Anmeldedatum:

31. Oktober 2008 (31.10.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2007 054 046.0

13. November 2007 (13.11.2007) DE

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

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **PUDLEINER, Heinz**
[DE/DE]; Bethelstrasse 39, 47800 Krefeld (DE). **BUECH-
NER, Joerg** [DE/DE]; Seelsheide 13, 51467 Bergisch
Gladbach (DE). **YESILDAG, Mehmet-Cengiz** [TR/DE];
Friedrichstrasse 8a, 51377 Leverkusen (DE). **MEYER,
Klaus** [DE/DE]; Kamillenstrasse 40, 41539 Dormagen

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) **Title:** LATENT REACTIVE ADHESIVES FOR IDENTIFICATION DOCUMENTS

(54) **Bezeichnung:** LATENTREAKTIVE KLEBSTOFFE FÜR IDENTIFIKATIONS-DOKUMENTE

(57) **Abstract:** The invention relates to an identification document which comprises layers A), B) and C), A) being a thermoplastic material, B) being a layer produced of a storage-stable, latent reactive adhesive, and C) being a thermoplastic material.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Identifikationsdokument aufweisend Schicht A), B) und C), wobei A) ein Thermoplast ist, B) eine Schicht hergestellt aus einem lagerstabilen, latent-reaktiven Klebstoff ist, und C) ein Thermoplast ist.



WO 2009/062602 A1

Latentreaktive Klebstoffe für Identifikations-Dokumente

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Identifikationsdokument aufweisend Schicht A), B) und C), wobei A) ein Thermoplast ist, B) eine Schicht hergestellt aus einem lagerstabilen, latent-reaktiven Klebstoff ist, und C) ein Thermoplast ist.

5 Bei der Herstellung von PC-(Polycarbonat-) basierten Identifikations-Dokumenten (ID-Dokumente) ergibt sich das Problem, das komplexe (elektronische) Bauteile aber auch diffraktive Strukturen (u.a. Hologramme) während der Lamination zerstört werden, sofern sie nicht elastisch verpackt sind. Bislang umgeht man das Problem damit, in unmittelbarer Umgebung des Bauteils entweder verfüllte Kavitäten zu schaffen oder thermoelastische / thermoplastische Pufferlagen
10 (z.B. thermo-plastisches Polyurethan, TPU) einzusetzen. Diese „weiche“ Einlagerung soll den mechanischen Stress während der Lamination mindern. Aufgrund der chemisch andersartigen Natur dieser Materialien stellen sie prinzipiell einen Fremdkörper und damit einen Schwachpunkt in Hochsicherheitsdokumenten dar.

Bei der Einbringung elektronischer Bauteile, insbesondere Integrated Circuits (IC oder Chip), in
15 Polycarbonat-(PC-) basierte Dokumente ergibt sich bei gedünnten Halbleiterstrukturen das Problem der vorzeitigen Zerstörung des Bauteils während der Lamination. Bei der einschlägig bekannten Fertigung von PC-smart-cards über die Laminierung einzelner Folien-Lagen kommt es dazu, dass direkt über dem Chip eine PC-Folie positioniert ist. Bei der industriell etablierten Vorgehensweise werden die vorbereiteten Kartenaufbauten und gleichzeitiger Einwirkung von Tempera-
20 tur und Druck zu einem „quasi-monolithischen“ Block zusammengepresst. Da PC aufgrund seines spezifischen Wärmeübergangskoeffizienten nicht sofort erweicht, herrscht direkt am Chip einer erhöhter Druck, der in den meisten Fällen zur mechanischen Zerstörung führt.

Werden auf die elektronischen Bauteile selbstklebende Folien aufgebracht, so können die gewünschten Elemente durchaus zu einer Karte zusammengefügt werden. In der Regel sind aber
25 diese Adhäsivlagen ein Schwachpunkt des Kartenaufbaus: Über die Kartenkante können leichter Wasserdampf und Luft hinein diffundieren und somit zu einer nachträglichen Delamination führen. Auch andere Umwelteinflüsse, insbesondere Temperatur (-wechsel) können dazu führen, dass die Karte aufgespaltet und damit nicht mehr brauchbar wird.

Latent reaktive Klebstoffe sind an sich bekannt, z: aus der EP-A-0 922 720. Grundsätzlich liegen
30 bei Latent reaktiven Klebstoffe zwei feste Phasen vor, z.B. als Mischung zweier Stoffe als zwei Arten Kristalle, die daher bei Raumtemperatur oder normalen Umgebungsbedingungen nicht miteinander reagieren. Erst bei Aktivierung, z.B. durch Erhitzen, reagieren die Stoffe chemisch miteinander.

In DE 31 12 054, DE 32 28 723 und DE 32 28 724 werden pulverförmige, feinteilige feste Polyisocyanate mit Teilchendurchmessern bis 150 µm oberflächlich desaktiviert. Durch die Oberflächenbeschichtung behalten die Polyisocyanate ihren Isocyanatgehalt und ihre Reaktivität und bilden ein stabiles Einkomponentensystem auch in Wasser oder wässrigen Lösungsmitteln.

5 Im DE 32 28 724 und DE 32 30 757 werden oberflächendesaktivierte pulverförmige Diisocyanate mit Polyolen und wässrigen Dispersionspolymeren, die funktionelle Gruppen enthalten zu einer lagerstabilen reaktiven Paste kombiniert. Durch Aufheizen dieser wasserhaltigen Paste auf 140°C, d.h. über die Reaktionstemperatur des Polyisocyanates vernetzen diese beiden Komponenten und es wird ein leicht angeschäumter elastischer Belag erhalten.

10 Ein Verfahren zur Herstellung stabiler Dispersionen feinteiliger oberflächendesaktivierten Isocyanate wird in DE 35 17 333 beschrieben. Die resultierenden stabilen Dispersionen eignen sich als Vernetzungsmittel.

Eine Verwendung der wässrigen Dispersionen von oberflächendesaktivierten festen, feinteiligen Polyisocyanaten als Vernetzer in Textilpigmentdruckpasten und Färbeflotten wird in DE 35 29 530
15 dargelegt. Im Anschluss an den Applikationsvorgang werden die Textilpigmentdruckpasten und Färbeflotten mit Heissluft oder Dampf auf dem Gewebe fixiert.

Nachteil dieser in diesen Dokumenten beschriebenen Systeme ist jedoch, dass die Arbeitsschritte Applikation und Aushärten bzw. Vernetzen nicht getrennt werden können, was sowohl aus ökonomischen wie logistischen Gründen bei einer Vielzahl von Anwendungen wünschenswert er-
20 scheint.

So würde ein Substrat mit latent reaktivem Klebstoff, das eine lagerstabile latent-reaktive Schicht oder Pulver trägt die Möglichkeit eröffnen, an dem Ort aufgetragen zu werden, an dem die entsprechenden Gerätschaften vorhanden sind, eine vorbestimmbare Zeitspanne gelagert zu werden und anschliessend zu dem Ort transportiert zu werden, an dem die Verarbeitung zu weiteren Zwischenprodukten oder zum Endprodukt erfolgt.
25

Lagerstabile, latent-reaktive Massen oder Schichten werden in WO 93/25599 beschrieben. Diese bestehen aus isocyanatreaktiven Polymeren, die einen Schmelzpunkt über 40°C aufweisen und oberflächendesaktivierten Polyisocyanaten. Zur Herstellung des Gemisches werden die Komponenten auf Temperaturen aufgeschmolzen, die wesentlich über dem Erweichungspunkt des Polymeren liegen. Der apparative Aufwand für die Herstellung und die Applikation dieser Massen sind
30 neben den Energiekosten erheblich. Zudem können in diesem Systemen aus Stabilitäts- und Verarbeitungsgründen nur oberflächendesaktivierte Polyisocyanate verwendet werden, die eine Vernetzungstemperatur von über 80°C aufweisen. Weiterhin ist eine gezielte und kontrollierte inhomoge-

ne Vermischung der Komponenten Gegenstand der Anmeldung. Diese erfordert jedoch aufwendige Arbeitsschritte.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue Identifikationsdokumente mit verbessertem Sicherheitsverhalten und Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen. Insbesondere soll das Delaminationsverhalten verbessert werden.

Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe gelöst durch ein Identifikationsdokument aufweisend Schicht A), B) und C), wobei A) ein Thermoplast ist, B) eine Schicht hergestellt aus einem lagerstabilen, latent-reaktiven Klebstoff ist, und C) ein Thermoplast ist.

Identifikationsdokument bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein mehrschichtiges flächenförmiges Dokument mit Sicherheitsmerkmalen wie Chips, Fotografien, biometrischen Daten etc. Diese Sicherheitsmerkmale können von aussen sichtbar oder zumindest abfragbar sein. Normalerweise ist hat das Identifikationsdokument eine Grösse zwischen der einer Scheckkarte oder einem Reisepass. Das Identifikationsdokument kann auch Teil eines Dokumentes aus mehreren Teilen sein, wie z.B. ein Identifikationsdokument aus Kunststoff in einem Reisepass, der auch Papier- oder Pappanteile enthält.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein solches Identifikationsdokument, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff eine wässrige Dispersion aufweist, die ein Di- oder Polyisocyanat mit Schmelz- bzw. Erweichungstemperatur von $> 30^{\circ}\text{C}$ und ein mit Isocyanat-reaktives Polymer enthält.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein solches Identifikationsdokument, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von mindestens 2000 mPas enthält.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein solches Identifikationsdokument, dadurch gekennzeichnet, dass das Isocyanat-reaktive Polymer Polyurethan ist, das aus kristallisierenden Polymerketten aufgebaut sind, welche bei Messung mittels thermomechanischer Analyse (TMA) bei Temperaturen unter $+110^{\circ}\text{C}$, bevorzugt bei Temperaturen unter $+90^{\circ}\text{C}$, partiell oder vollständig dekristallisieren. Die Messung mittels TMA wird analog zu ISO 11359 Teil 3 „Bestimmung der Penetrationstemperatur“ durchgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein solches Identifikationsdokument, dadurch gekennzeichnet, dass das Di- oder Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dimerisierungsprodukt, Trimerisierungsprodukt und Harnstoff-Derivate des TDI bzw. IPDI.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein solches Identifikationsdokument, dadurch gekennzeichnet, dass eine Klebeverbindung hergestellt wird, indem auf dem zu verklebenden Substrat eine Dispersion gemäß des Anspruchs 1 aufgetragen und anschließend getrocknet wird, und der getrocknete Klebstoffauftrag durch kurzzeitiges, vorzugsweise weniger als 5 Minuten andauerndes Erwärmen auf $T > 65^{\circ}\text{C}$, bevorzugt auf eine Temperatur von $80^{\circ}\text{C} < T < 110^{\circ}\text{C}$ dekristallisiert und im dekristallisierten Zustand mit dem zu verbindenden Substrat gefügt wird.

Thermoplast bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung einen polymerketten aufweisenden thermoplastischen Kunststoff wie z.B. Polycarbonat, Polymethylmethacrylat (PMMA), Poly- oder Copolymere mit Styrol wie beispielhaft und vorzugsweise transparentes Polystyrol (PS) oder Polystyrolacrylnitril (SAN), transparente thermoplastische Polyurethane, sowie Polyolefine, wie beispielhaft und vorzugsweise transparente Polypropylentypen oder Polyolefine auf der Basis von cyclischen Olefinen (z. B. TOPAS® , Topas Advanced Polymers), Poly- oder Copolykondensate der Terephthalsäure, wie beispielhaft und vorzugsweise Poly- oder Copolyethylenterephthalat (PET oder CoPET) oder glycol-modifiziertes PET (PETG), Polyethylenglykolphthalat (PEN), transparente Polsulfone (PSU).

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein solches Identifikationsdokument, dadurch gekennzeichnet, dass der Thermoplast in Schicht A) und Schicht C) unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonat, Poly- oder Copolykondensate der Terephthalsäure, wie beispielhaft und vorzugsweise Poly- oder Copolyethylenterephthalat (PET oder CoPET) oder glycol-modifiziertes PET (PETG).

Schichtstoffe für insbesondere Hochsicherheits-ID-Kartenanwendungen mit mindestens einer lagerstabilen, latent-reaktiven Schicht können demnach hergestellt werden durch die Verwendung einer im wesentlichen wässrigen Dispersion, die wenigstens ein oberflächendesaktiviertes Polyisocyanat und wenigstens ein dispergiertes oder gelöstes mit Isocyanat reaktives Polymer enthält.

Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung von Schichtstoffen mit mindestens einer lagerstabilen, latent-reaktiven Schicht Gegenstand der Erfindung, bei dem

a.) eine im wesentlichen wässrige Dispersion oder Lösung aus wenigstens einem gegenüber Isocyanaten reaktiven Polymer und

b.) wenigstens ein im wesentlichen in Wasser suspendiertes oberflächendesaktiviertes, festes, feinteiliges Polyisocyanat gemischt werden,

c.) diese Mischung wahlweise auf ein Substrat in einer vorbestimmbaren Schichtstärke aufgetragen wird und

d.) das Wasser des Gemisches unterhalb der Reaktionstemperatur des Isocyanates entfernt wird,

so dass die dadurch erhaltenen im wesentlichen trockenen und wasserfreien Schichten oder Massen bei Reaktionstemperaturen unterhalb der Reaktionstemperatur von Polyisocyanat und Polymer lagerstabil und latent-reaktiv sind.

5 Überraschenderweise wurde gefunden, dass das Entfernen des Wassers und Trocknen des Gemisches im Temperaturbereich wahlweise bei

i) Raumtemperatur bis Erweichungstemperatur des funktionellen Polymeren oder

ii) oberhalb der Erweichungstemperatur des Polymern

10 erfolgen kann, solange die Reaktionstemperatur des oberflächendesaktivierten Polyisocyanates in keinem der beiden Fälle überschritten wird. Unabhängig davon, ob das Trocknen nach i) oder ii) erfolgt, sind die oberflächendesaktivierten festen, feinteiligen Polyisocyanate nach der Trocknung unverändert und unreaktiv in dem weitgehend wasserfreien Polymer bzw. in der im wesentlichen wasserfreien Schicht oder Pulver verteilt und eingebettet. Die Dispersion, Suspension oder Lösung von Polymer und suspendiertem desaktivierten Isocyanat geht in eine kontinuierliche Phase von
15 unvernetztem Polymer über, in dem die unreaktierten oberflächendesaktivierten, feinteiligen Isocyanate suspendiert sind.

Im Falle i) resultiert ein wasserfreier, trockener, latent-reaktiver Film oder ein latent-reaktives Pulver, welche bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur lagerfähig ist. Die Reaktionsfähigkeit der oberflächendesaktivierten Isocyanate mit den funktionellen Gruppen des Polymern
20 wird erhalten.

Im Falle ii) resultiert nach dem Verdampfen des Wassers ein geschmolzenes System. Als Beispiel dient das Verkleben eines Laminates aus Folien. Auch in dieser Phase sind die oberflächendesaktivierten Isocyanate unverändert und behalten ihre Reaktivität. Die Verklebung basiert zunächst auf den thermoplastischen Eigenschaften des Polymers.

25 In beiden Fällen vernetzt das System und es wird unschmelzbar und unlöslich erst bei Überschreiten der Reaktionstemperatur des oberflächendesaktivierten Isocyanats. Dies erfolgt nach einer vorbestimmbaren Zeitspanne.

In gewissen Fällen genügt ein kurzfristiges Überschreiten der Reaktionstemperatur, um die Vernetzungsreaktion auszulösen. Die Reaktions- oder Aufdicktemperaturen der desaktivierten Polyisocyanate sollten dabei Temperaturen im Bereich von 30°C bis 180°C aufweisen, bevorzugt im
30 Bereich zwischen 40°C und 150°C liegen.

Aufdickung- oder Reaktionstemperatur bezeichnet die Temperatur, bei der sich die oberflächendeaktivierende Schicht des Isocyanats im Polymer löst oder auf andere Weise zerstört wird. Das Polyisocyanat wird freigesetzt und im Polymer gelöst. Die Endaushärtung erfolgt durch Diffusion und Reaktion des Polyisocyanates mit den funktionellen Gruppen des Polymeren unter Viskositätsanstieg und Vernetzung. Die Aufdickungs- und Reaktionstemperatur liegt je nach Art des oberflächendesaktivierten Polyisocyanates ober- oder unterhalb der Erweichungstemperatur des Polymeren.

Die Stabilität des unreaktierten Systems, die Reaktionstemperatur und der Reaktionsverlauf werden bestimmt durch die Art des Polyisocyanats, durch Art und Menge des Oberflächenstabilisators, durch den Löslichkeitsparameter des funktionellen Polymers sowie durch Katalysatoren, Weichmacher und andere Hilfsmittel. Diese werden weitgehend in den eingangs erwähnten Schutzrechte beschrieben.

Weiterhin sind der Applikation nachfolgende Bearbeitungsschritte des die Schicht oder das Pulver tragenden Substrates Gegenstand der Erfindung. Diese umfassen Schritte, wie sie z.B. bei der Bearbeitung des Substrates in seine endgültige Form durch Stanzen, Zuschneiden, Biegen, Falzen, Laminieren, etc. notwendig sind. Dabei wurde weiterhin unerwarteterweise festgestellt, dass der erfindungsgemässe Film oder Pulver in ihrem plastischen Zustand verarbeiten werden kann. Selbst nach Tagen oder Monaten kann die Schicht oder das Pulver auf Temperaturen oberhalb der Erweichungstemperatur des Polymern erhitzt werden, ohne dass Reaktion zwischen den funktionellen Gruppen des Polymern und den oberflächendesaktivierten Isocyanaten eintritt. Die Verarbeitung im plastischen Zustand kann dabei sogar unter mehrmaligem Erwärmen und Kühlen erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Filme oder Pulver lagerstabile, latent-reaktive Klebstoffsysteme.

Werden auf die elektronischen Bauteile solch latent-reaktiven selbstklebende Folien aufgebracht, so können die gewünschten Elemente durchaus zu einer Karte zusammengefügt werden. Diese erfindungsgemäßen Adhäsivlagen stellen nunmehr keinen Schwachpunkt des Kartenaufbaus mehr dar, da sie über die Kartenkante mittels Wasserdampf und Luft nicht mehr hineindiffundieren können und somit nicht mehr zu einer nachträglichen Delamination führen können. Solchen Kartenaufbauten können nicht mehr unzerstört getrennt werden.

Als Polyisocyanate für das erfindungsgemässe Verfahren sind alle Di- oder Polyisocyanate oder deren Gemische geeignet, sofern sie einen Schmelzpunkt oberhalb 40°C aufweisen und sich durch bekannte Methoden in Pulverform mit Teilchengrössen unter 200 μ m überführen lassen. Es können aliphatische, cycloaliphatische, heterocyclische oder aromatische Polyisocyanate sein. Als Beispiele seien genannt: Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), Naphthalin-1,5-diisocyanat

(NDI), 3,3'-Dimethyl-biphenyl-4,4'-diisocyanat (TODI), dimeres 1-Methyl-2,4-phenylen-diisocyanat (TDI-U), 3,3'-Diisocyanato-4,4'-dimethyl-N,N'-diphenylharnstoff (TDIH), Additionsprodukt von 2 Mol 1-Methyl-2,4-phenylen-diisocyanat mit 1 Mol 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,4-Cyclohexan-di-methanol, oder Ethanolamin, das Isocyanurat des IPDI (IPDI-T).

- 5 Die genannten Additionsprodukte zeigen nicht nur als wässrige Dispersionen die erfindungsgemässen Vorteile. Additionsprodukte aus 1-Methyl-2,4-phenylen-diisocyanat und 1,4 Butandiol oder 1,2 Ethandiol besitzen auch in festen und flüssigen lösungsmittelhaltigen oder lösungsmittelfreien Systemen sehr vorteilhafte Eigenschaften. Diese zeigen sich vor allem hinsichtlich ihrer niedrigen Aushärtungs- bzw. Vernetzungstemperatur, die im Temperaturbereich unter 90°C liegt.
- 10 Damit ist die Verwendung dieser Mischung ob nun weitgehend auf Wasser- oder Polyolbasis sehr vorteilhaft für Beschichtungen und Verklebungen temperaturempfindlicher Substrate.

Die Oberflächenstabilisierungsreaktion kann auf verschiedenen Wegen durchgeführt werden:

Durch Dispersion des pulverförmigen Isocyanats in einer Lösung des Desaktivierungsmittels.

- 15 Durch Eintragen einer Schmelze eines niederschmelzenden Polyisocyanats in eine Lösung des Desaktivierungsmittels in einem nichtlösenden flüssigen Dispersionsmittel.

Durch Zugabe des Desaktivierungsmittels oder einer Lösung desselben, zur Dispersion der festen feinteiligen Isocyanate.

Die Konzentration des Desaktivierungsmittels soll 0.1 bis 25, bevorzugt 0.5 bis 8 Equivalentprozent betragen, bezogen auf die total vorhandenen Isocyanatgruppen.

- 20 Oft muss für den erfindungsgemässen Einsatz die Teilchengrösse der pulverförmigen Polyisocyanate, durch eine der Synthese nachgeschaltete Feindispersierung oder Nassmahlung auf eine Teilchengrösse im Bereich von 0.5 bis 20 µm gebracht werden. Hierfür eignen sich Dissolver, Dispergiergeräte von Rotor-Stator Typ, Rührwerkskugelmühlen, Perl- und Sandmühlen, Kugelmühlen und Reibspalmmühlen, bei Temperaturen unter 40°C. Je nach Polyisocyanat und Verwendung erfolgt
- 25 die Vermahlung am desaktivierten Polyisocyanat, in Gegenwart des Desaktivierungsmittels, im nichtreaktiven Dispergiermittel oder Wasser mit nachfolgender Desaktivierung. Das gemahlene und oberflächenstabilisierte Polyisocyanat lässt sich auch aus den Mahl-Dispersionen abtrennen und trocknen.

- 30 Um die Oberflächendesaktivierung und die Vernetzungsreaktion zu steuern, können auch Katalysatoren zugegeben werden. Bevorzugt sind solche Katalysatoren, welche in wässriger Lösung oder Dispersion hydrolysenstabil sind und später dann auch die wärmeaktivierte Reaktion beschleunigen. Beispiele für Urethankatalysatoren sind organische Zinn-, Eisen-, Blei-, Kobalt-,

Wismuth-, Antimon-, Zink-Verbindungen oder ihre Mischungen. Alkylmercaptidverbindungen des Dibutylzinns werden auf Grund der höheren Hydrolysenstabilität bevorzugt.

5 Tertiäre Amine wie Dimethylbenzylamin, Diazabicyclo-undecen, sowie nichtflüchtige Polyurethanschaumkatalysatoren auf tertiärer Aminbasis können für spezielle Zwecke oder in Kombination mit Metallkatalysatoren verwendet werden, die katalanische Aktivität kann aber durch Umsetzung mit dem Kohlendioxyd der Luft beeinträchtigt werden.

Die Konzentration der Katalysatoren liegt im Bereich von 0.001 bis 3 %, bevorzugt 0.01%-1% bezogen auf das reaktive System.

10 Die wässrigen Dispersionen für die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten vorzugsweise als isocyanatreaktives Dispersionspolymer Polyurethan- bzw. Polyharnstoffdispersionen mit kristallinen Polyesterweichsegmenten. Besonders bevorzugt sind Dispersionen isocyanatreaktiver Polyurethanpolymere aus kristallinen bzw. teilkristallinen Polymerketten, die bei Messung mittels thermomechanischer Analyse (TMA) bei Temperaturen zwischen 50°C und 120°C zumindest partiell dekristallisieren.

15 Ggf. können auch die Acrylat-Dispersionspolymere aufgeführt werden, im Fokus stehen aber die Polyurethan- bzw. Polyharnstoff-Dispersionspolymere mit kristallinen Polyesterweichsegmenten.

20 Als erfindungsgemässe Reaktionspartner der Polyisocyanate kommen wasserlösliche oder wasserdispergierbare Emulsions- oder Dispersionspolymere in Frage, welche isocyanatreaktive funktionelle Gruppen tragen. Diese werden dem Stand der Technik entsprechend durch Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in Lösung, Emulsion oder Suspension hergestellt. Die filmbildenden Polymerisate enthalten 0.2 bis 15 %, bevorzugt 1 bis 8 % einpolymerisierte Monomere mit isocyanatreaktiven Gruppen, wie Hydroxyl-, Amino-, Carboxyl-, Carbonamid-gruppen.

25 Beispiele von solchen funktionellen Monomeren sind: Allylalkohol, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropyl-acrylat und -methacrylat, Butandiol-monoacrylat, ethoxylierte- oder propoxylierte Acrylate oder Methacrylate, N-Methylol-acrylamid, tert. Butylamino-ethylmethacrylat, Acryl- und Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäure-monoester. Auch Glycidylmethacrylat und Allylglycidylether können copolymerisiert werden. Diese enthalten eine Epoxygruppe, die in einem weiteren Schritt mit Aminen oder Aminalkoholen zum sekundären Amin derivatisiert wird, beispielsweise mit Ethylamin, Ethylhexylamin, Isononylamin, Anilin, Toluidin, Xylidin, Benzylamin, Ethanolamin, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol, 5-Amino-1-pentanol, 6-Amino-1-hexanol, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol.

30 Diese Umsetzung erhöht die Reaktivität der funktionellen Gruppen des Polymeren gegenüber den Isocyanatgruppen, zu Lasten der Nebenreaktion mit Wasser.

Geeignet sind auch wasserlösliche hydroxyfunktionelle Bindemittel wie Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, sowie wasserdispergierbare hydroxyfunktionelle Polyester, hydroxyfunktionelle Sulfopolyester, und Polyurethandispersi-
5 Aminogruppen tragen.

Ebenso können wässrige kolloidale Dispersionen oder kolloidale Lösungen mit Teilchengrößen zwischen 1 - 100 nm in Kolloidmühlen hergestellt werden, ausgehend von thermoplastischen Polymeren mit isocyanatreaktiven Gruppen. Beispiel sind höhermolekulare feste Epoxyharze, Poly-
ethylen-vinylalkohol und Poly-ethylen-co-acrylsäure.

10 In die resultierende hochviskose Paste oder niederviskose Mischung können weitere inerte oder funktionelle Zusätze eingemischt oder dispergiert werden. Zu den funktionellen Zusätzen gehören hydroxy- oder aminofunktionelle pulverförmige oder flüssige nieder- bis hochmolekulare Verbindungen, welche mit den festen Polyisocyanaten oberhalb der Reaktionstemperatur reagieren können. Die stöchiometrischen Verhältnisse sind entsprechend anzupassen. Als niedermolekulare
15 Verbindungen werden Verbindungen mit Molekulargewichten zwischen 40 und 500 g/mol verstanden, unter hochmolekularen Verbindungen solche, deren Molekulargewichte zwischen 500 und 10000 g/mol liegen. Als Beispiele können angeführt werden: Niedermolekulare bis hochmolekulare flüssige Polyole oder/und Polyamine, feste polyfunktionelle Polyole oder/und aromatische Polyamine. Beispiele sind Triethanolamin, Butandiol, Trimethylolpropan, ethoxyliertes Bisphenol
20 A, endständig ethoxylierte Polypropylen glykole, 3,5-Diethyl-toluylen-2,4- und 2,6-diamin, Poly-tetramethylenoxid-di-(p-aminobenzoat), Tris-hydroxyethyl-isocyanurat, Hydrochinon-bis-hydroxyethylether, Pentaerythrit, 4,4'-Diamino-benzanilid, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-diethylanilin).

Zu den inerten Zusätzen gehören beispielsweise Netzmittel, organische oder anorganische Verdickungsmittel, Weichmacher, Füllstoffe, Kunststoffpulver, Pigmente, Farbstoffe, Lichtstabilisatoren, Alterungsstabilisatoren, Korrosionsschutzmittel, Flammschutzmittel, Treibmittel, Haftharze,
25 organofunktionelle Silane, kurzgeschnittene Fasern und gegebenenfalls geringe Mengen von inerten Lösungsmitteln.

Die Vorteile der vorliegenden Erfindung liegen in der Trennung von Applikation der wässrigen Dispersion von der Vernetzungsreaktion d.h. der endgültigen Aushärtung. Damit können z.B. an
30 einem Ort Klebstofffilme auf Holz, Glas oder anderweitige Substrate oder Unterlage aufgetragen werden, diese vorgefertigten Fabrikate gelagert und/oder verschickt werden und an einem anderen Ort zum Endprodukt ausgehärtet werden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens und der Verwendung der entsprechenden Produkte liegen in der Verwendung von Wasser als Dispersionsmedium. Der Energieverbrauch

zur Herstellung der Dispersionen ist gering. Der Anteil organischer Lösungsmittel minimal, was in einer aus Umweltschutzgesichtspunkten sehr vorteilhaften Verarbeitung resultiert.

Wenn von einer wässrigen Polymerdispersion ausgegangen wird, liegt ein weiterer Vorteil darin, dass auch oberflächendesaktivierte Polyisocyanate mit einem Schmelzpunkt im Bereich 40 bis 150°C ohne Probleme eingearbeitet werden können. Die Vernetzungstemperaturen können im Bereich von 35°C bis 90°C liegen. Mit diesen niedrigen Vernetzungstemperaturen können auch temperaturempfindliche Substrate mit diesem Einkomponentensystem durch Wärmeeinwirkung verklebt werden.

Die aus der wässrigen Suspension, Dispersion oder Lösung erhaltene Schicht oder Pulver lässt sich monatelang lagern. Je nach den Lösungseigenschaften des festen Films für das Polyisocyanat ist die Lagerdauer bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen jedoch unterschiedlich. Die Lagerdauer des erfindungsgemässen Systems im wasserfreien und unvernetzten Zustand ist wenigstens das 3-fache, üblicherweise mehr als das 10-fache der gleichen Mischung mit den gleichen Polyisocyanaten, welche nicht oberflächen-desaktiviert sind. Bei +2°C sind die erfindungsgemässen Schichten oder Pulver mindestens sechs Monate lagerstabil, bei Raumtemperatur jedoch mindestens 1 Monat lagerstabil und erfindungsgemäss verarbeitungsfähig. Der Begriff latent-reaktiv bezeichnet den Zustand der im wesentlichen wasserfreien Schicht oder Pulvers in der das oberflächendesaktivierte Polyisocyanat und das mit Isocyanaten reaktive Polymer im wesentlich unvernetzten Zustand vorliegen.

Die Wärmezufuhr für die thermoplastische Verarbeitung sowie die Vernetzung kann vorzugsweise mit Konvektions- oder Strahlungswärme erfolgen. Die lagerstabile wässrige Suspension, Dispersion oder Lösung aus oberflächendesaktivierten feinteiligen Polyisocyanaten und dispergierten oder wasserlöslichen Polymeren mit isocyanatreaktiven Gruppen kann auf die Oberfläche des zu verklebenden oder zu beschichtenden Substrates appliziert werden, insbesondere durch Pinseln, Sprühen, Spritzen, Rakeln, Spachteln, Giessen, Tauchen, Extrudieren oder durch Walzauftrag oder im Druckverfahren aufgetragen werden.

Als Substrate für die erfindungsgemäßen Schichtstoffe sind geeignet Thermoplaste wie Polycarbonate oder Copolycarbonate auf Basis von Diphenolen, der Poly- oder Copolyacrylate und Poly- oder Copolymethacrylate wie beispielhaft und vorzugsweise Polymethylmethacrylat (PMMA), Poly- oder Copolymere mit Styrol wie beispielhaft und vorzugsweise transparentes Polystyrol (PS) oder Polystyrolacrylnitril (SAN), transparente thermoplastische Polyurethane, sowie Polyolefine, wie beispielhaft und vorzugsweise transparente Polypropylentypen oder Polyolefine auf der Basis von cyclischen Olefinen (z. B. TOPAS® , Topas Advanced Polymers), Poly- oder Copolykondensate der Terephthalsäure, wie beispielhaft und vorzugsweise Poly- oder Copolyethylenterephthalat

(PET oder CoPET) oder glycol-modifiziertes PET (PETG), Polyethylenglykolphthenat (PEN), transparente Polsulfone (PSU).

Im Falle der Verklebung von Substraten kann man wahlweise wie folgt vorgehen:

5 1. Pressverklebung durch Fügen der Haftflächen bei Raumtemperatur und Erhöhen der Temperatur bis über die Erweichungstemperatur des Polymeren, aber unter der Reaktionstemperatur, dann Abkühlen auf Raumtemperatur. Es entsteht ein Verbund, der latent reaktiv ist. Dieser Verbund kann weiterbearbeitet und geformt werden, auch im platischen bzw. thermoplastischen Bereich des Polymers. Den endgültigen vernetzten Zustand erhält die Verklebung, wenn die Temperatur bis über die Aufdickungs- oder Reaktionstemperatur erhöht wird.

10 2. Pressverklebung durch Fügen der Haftflächen bei Raumtemperatur und Erhöhen der Temperatur bis über die Erweichungstemperatur des Polymeren, Ausbilden eines homogenen Klebstofffilms, der die Gegenfläche benetzt und haftet, Erhöhen der Temperatur bis über die Aufdickungs- oder Reaktionstemperatur und endgültige Vernetzung.

15 3. Die beschichtete Haftfläche wird durch Erhöhen der Temperatur bis über die Erweichungstemperatur des Polymeren in den thermoplastischen Zustand gebracht, mit einem zweiten Substrat gefügt und unter Pressung die Temperatur bis über die Aufdickungs- oder Reaktionstemperatur erhöht. Gegebenenfalls können im thermoplastischen Zustand des System weitere Verarbeitungsschritte durchgeführt werden.

20 In einer zweiten Ausführungsform des Verfahrens wird die lagerstabile wässrige Dispersion von oberflächendesaktivierten feinteiligen Polyisocyanaten und dispergierten oder wasserlöslichen Polymeren mit isocyanatreaktiven Gruppen in die Form eines latent-reaktiven Klebefilms, Klebebandes, Klebevlieses oder -gewebes gebracht, der beidseitig Haftung aufbauen kann. Zur Herstellung von trägerfreien Formen, wie Filmen oder Bändern, wird die erfindungsgemässe Dispersion auf ein nichthaftendes Trägerband oder Trennpapier appliziert und das Wasser bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen bis zur Erweichungstemperatur des Polymers verflüchtigt. Der Klebstofffilm kann nach Abkühlen vom Träger gelöst werden und bis zur Verwendung trägerfrei gelagert werden. Alternativ kann der Klebstofffilm mit dem Trägerpapier zusammen gelagert werden.

30 Im Falle der Klebevliese oder -gewebe wird die reaktionsfähige Dispersion durch Sprühen, Spritzen, Rakeln, Giessen, Tauchen, Foulardieren, durch Walzauftrag oder im Druckverfahren appliziert, das Wasser bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen bis zur Erweichungstemperatur des Polymers verflüchtigt, und das Klebevlies oder -gewebe, versehen oder imprägniert mit der latent wärmereaktiven Klebeschicht, bis zur Verwendung gelagert.

Die trägerfreien Klebefilme, Klebebänder, Klebevliese oder -gewebe dienen als Klebeschicht zwischen Substraten. Es ist auch möglich, Klebefilme, -vliese oder -gewebe einseitig auf eine Substratfläche im plastischen Zustand aufzubringen oder zu sintern. Dieses Laminat kann bis zur endgültigen Verklebung mit einer zweiten Substratoberfläche bei Raumtemperatur gelagert werden.

5 In einer dritten Ausführungsform des Verfahrens wird die lagerstabile wässrige Dispersion von oberflächendesaktivierten feinteiligen Polyisocyanaten und dispergierten oder wasserlöslichen Polymeren mit isocyanatreaktiven Gruppen in die Form eines latentreaktiven Pulvers gebracht. Diese Pulver können als latentreaktive Klebstoffe oder zu Beschichtungszwecken, wie Pulverlacke, verwendet werden.

10 Zur Herstellung von Pulvern aus den erfindungsgemässen Dispersionen können diese in einem Sprühturm versprüht werden. Die Temperatur der von unten eingeleiteten Luft soll unter der Erweichungstemperatur des Polymers und der Reaktionstemperatur des oberflächenblockierten Polyisocyanats bleiben.

Alternativ können die erfindungsgemässen Dispersionen auf die nicht haftende Oberfläche eines umlaufenden Bandes mit dehäsiven Oberflächen gesprüht oder mit einem Druckverfahren appliziert werden. Nach dem Verflüchtigen des Wassers werden die trockenen Partikel vom Band abgeschabt, gegebenenfalls gesiebt und klassiert, und bis zur Verwendung gelagert.

15 Latent reaktive Pulver können auch aus trägerfreien Filmen oder Bändern durch Mahlprozesse, gegebenenfalls bei tiefen Temperaturen, hergestellt werden. Sie dienen als wärmereaktive vernetzbare Klebe- oder als Beschichtungspulver. Applikationsgeräte und -methoden sind Stand der Technik und dem Fachmann bekannt.

Die mit dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten latentreaktiven vorgefertigten Schichten dienen vorzugsweise als thermisch belastbare Klebeverbindung für flexible oder feste Substrate wie z.B. Metallen, Kunststoffen, Glas, Holz, Holzverbundstoffe, Karton, Folien, synthetischen
25 Flächengebilden, Textilien,.

Die erfindungsgemäss hergestellten reaktiven Beschichtungspulver lassen sich auch mit den Applikationsmethoden für Pulverlacke verarbeiten. Die Vernetzungstemperatur kann je nach Wahl des Polyisocyanats so niedrig sein, dass wärmeempfindliche Substrate, wie Kunststoffe, Textilien und Holz, ohne thermische Schädigung beschichtet werden können. Das Verfahren erlaubt auch
30 die Beschichtungspulver auf dem Substrat nur zu sintern oder zu einer geschlossenen Schicht zu schmelzen. Die vollständige Vernetzung erfolgt dann bei einer späteren Wärmebehandlung, gegebenenfalls nach einem zusätzlichen mechanischen oder thermischen Bearbeitungsschritt.

Beispiele

A) Verwendete handelsübliche Produkte:

Dispercoll® U 53

- 5 Polyurethandispersion der Bayer MaterialScience AG, 51368 Leverkusen; Feststoffgehalt ca. 40 Gew.-%; Isocyanat-reaktives Polymer aus linearen Polyurethanketten. Das Polymer kristallisiert nach dem Trocknen der Dispersion und Abkühlen des Films auf 23°C. Bei Messung mittels thermomechanischer Analyse (TMA) ist der Film bei Temperaturen < + 65°C weitgehend dekristallisiert.

Desmodur® DN

- 10 Lösemitteffreies hydrophil modifiziertes Vernetzerisocyanate auf Basis HDI-Trimer. NCO-Gehalt ca. 20%, Viskosität ca. 1200 mPas bei 23°C

Dispercoll® BL XP 2514

Suspension von oberflächendeaktivierten TDI-Uretdion (TDI-Dimer) in Wasser mit einem Feststoffgehalt von ca. 40% .

- 15 Dispercoll® U VP KA 8755

Polyurethandispersion der Bayer MaterialScience AG, 51368 Leverkusen; Feststoffgehalt ca. 40 Gew.-%; Isocyanat-reaktives Polymer aus linearen Polyurethanketten. Das Polymer kristallisiert nach dem Trocknen der Dispersion und Abkühlen des Films auf 23°C. Bei Messung mittels thermomechanischer Analyse ist der Film bei Temperaturen < + 65°C weitgehend dekristallisiert.

- 20 Borchi® Gel L 75 N

Nicht-ionischer, flüssiger, aliphatisches Polyurethan-basierter Verdicker: Viskosität bei 23°C: > 9.000 mPas; Nicht flüchtige Bestandteile: ca. 50 Gew.-%

Aqua Press® ME

Handelsübliche milchig weiße Dispersion der Fa. Pröll

- 25 Borchi® Gel ALA

Wässrige Lösung eines anionischen, Acrylat-basierten Verdickers: Viskosität bei 20°C (Brookfield, LVT, Hydrometer IV, 6 rpm): 25.000 bis 60.000 mPas; Nicht flüchtige Bestandteile: ca. 10 Gew.-%

Dispercoll Laborprodukt KRAU 2756 K-1

Polyurethandispersion der Bayer MaterialScience AG, 51368 Leverkusen; Feststoffgehalt ca. 45 Gew.-%; Isocyanat-reaktives Polymer aus linearen Polyurethanketten.

5 Das Polymer kristallisiert partiell nach dem Trocknen der Dispersion und Abkühlen des Films auf 23°C. Bei Messung mittels thermomechanischer Analyse ist der Film bei Temperaturen < + 65°C weitgehend dekristallisiert.

Die Messungen mittels TMA wurden analog zu ISO 11359 Teil 3 „Bestimmung der Penetrations-temperatur“ durchgeführt.

B) Lagerungen:

10 Lagerung A

Dispersion bei Raumtemperatur applizieren, weitgehendes Entfernung des Wassers durch Verdunsten bei Raumtemperatur auf der Folie, nach max. 3 Stunden Klebeflächen sofort laminieren bei 90°C oder 120 °C (Objekttemperatur), wobei die Vernetzungsreaktion ausgelöst wird. Abkühlen und 24 Std. bei Normalbedingungen lagern.

15 Lagerung B

Dispersion bei Raumtemperatur applizieren, weitgehendes Entfernung des Wassers durch Verdunsten bei Raumtemperatur auf der Folie, 1 Tage bei Normalbedingungen lagern, dann bei 90°C oder 120 °C laminieren (Objekttemperatur), wobei die Vernetzungsreaktion ausgelöst wird. Abkühlen und 24 Std. bei Normalbedingungen lagern.

20 Lagerung C

Dispersion bei Raumtemperatur applizieren, weitgehendes Entfernung des Wassers durch Verdunsten bei Raumtemperatur auf der Folie, minimal 7 Tage bei Normalbedingungen lagern, dann bei 90°C oder 120 °C laminieren (Objekttemperatur), wobei die Vernetzungsreaktion ausgelöst wird. Abkühlen und 24 Std. bei Normalbedingungen lagern.

25 Lagerung D

Auf Folie auftragen, weitgehendes Entfernung des Wassers durch Verdunsten bei Raumtemperatur. Die mit Klebstoffschicht versehene Fläche offen an der Luft für 21 Tage liegen lassen. Dann bei 90°C oder 120 °C laminieren (Objekttemperatur), wobei die Vernetzungsreaktion ausgelöst wird. Abkühlen und 24 Std. bei Normalbedingungen lagern.

C) Probenherstellung und Prüfverfahren

Prüfung der Haftfestigkeit der Verklebung zweier Folien gemäß Trennversuch nach DIN 53 357:

- 5 Prüflinge mit $200 \times 50 \times 0,15 \text{ mm}^3$ bestehend aus zwei Folien wurden einfach überlappend press-verklebt (laminiert). Auf einer Länge von ca. 40 mm bleiben die Folien voneinander getrennt, so dass zwei Zungen entstehen, die in die Einspannklemmen der Zugprüfmaschine eingespannt werden können. Die Klebefläche beträgt ca. $160 \times 50 \text{ mm}^2$. Die Festigkeit der Klebung wurde bei 120°C durchgeführt.

Abweichende oder andere Prüfbedingungen oder Prüfungen sind jeweils angegeben.

D) Applikation und Prüfung der reaktiven Klebstoffdispersionen

- 10 Verwendete Klebstoffdispersionen:

Herstellung der Klebstoffdispersionen. Allgemeine Vorschrift:

Zunächst wird bei der Dispercoll U-Dispersion durch einen Verdicker die Viskosität erhöht.

	Gewichtsteile
Dispercoll® U 53	100
Borchigel® ALA	2

- 15 Anschließend werden unter Rühren zu 100 Gewichtsteilen Dispercoll U 53 5 bis 10 Gewichtsteile eines deaktivierten Polyisocyanats zugegeben, so dass die folgenden wässrigen Suspensionen erhalten werden:

Es wurde mit dem Dissolver ein reaktiver Dispersionsklebstoff mit den angegebenen Polyisocyanaten wie folgt hergestellt:

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel; nicht erfindungsgemäß)	
	Gewichtsteile
Dispercoll® U 53	100

Borchigel® ALA	2
----------------	---

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)	
	Gewichtsteile
Dispercoll® U 53	100
Borchigel® ALA	2
Desmodur® DN	5

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)	
	Gewichtsteile
Dispercoll® U 53	100
Borchigel® ALA	2
Dispercoll® BL XP 2514	10

Beispiel 4	
	Gewichtsteile
Dispercoll® U 53	100
Borchigel® ALA	2
IPDI-Trimer-Formulierung (3 Äqui.-% Amino-Gruppen vom Jeffamine T-403)	20

5 Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel; nicht erfindungsgemäß):

Aqua Press® handelsüblicher wässriger 1-Komponenten Haftvermittler der Fa. Pröll KG, Weissenburg

Beispiel 6

5 Die Klebstoffmischungen der Beispiele 1 bis 5 wurden mit einem Spiralraketel auf Makrofol® ID 6-2 (beidseitig strukturierte Polycarbonat-Folie der Bayer MaterialScience AG, Speziell für Identifikationskarten, 6-er Seite: Rauigkeit R_{3z} ca. 9 μm ; 2-er Seite: R_{3z} ca. 4 μm), 150 μm mit einer Nassschichtdicke von 100 μm aufgetragen. Die Folien wurden bei Normalbedingungen getrocknet.

10 Jede der beschichteten Folien wurde nach der angegebenen Lagerung A bis C gegen eine unbeschichtete Makrofol® ID 6-2, 150 μm -Folie laminiert und wie in Kapitel C) beschrieben geprüft. Die Laminierung erfolgte unter mechanischem Druck von 2 kp/cm^2 bei 90°C und 120°C (Pressverklebung).

Danach wurden im Trennversuch die mechanische Festigkeit der Verklebung in Abhängigkeit von der Lagerung A bis C (Lagerdauer) und der Temperatur untersucht.

Beispiel		Lagerung	Laminationstemperatur	Mittelwert N/cm
Beispiel 1	Nicht erfindungsgemäß	A	90	1,03
Beispiel 1	Nicht erfindungsgemäß	B	90	0,46
Beispiel 1	Nicht erfindungsgemäß	C	90	1,38
Beispiel 1	Nicht erfindungsgemäß	A	120	0,80
Beispiel 1	Nicht erfindungsgemäß	B	120	0,88
Beispiel 1	Nicht erfindungsgemäß	C	120	0,66
Beispiel 2	erfindungsgemäß	A	90	8,67
Beispiel 2	erfindungsgemäß	B	90	6,54
Beispiel 2	erfindungsgemäß	C	90	2,64

Beispiel 2	erfindungsgemäß	A	120	4,95
Beispiel 2	erfindungsgemäß	B	120	3,21
Beispiel 2	erfindungsgemäß	C	120	2,51
Beispiel 3	erfindungsgemäß	A	90	11,57
Beispiel 3	erfindungsgemäß	B	90	13,24
Beispiel 3	erfindungsgemäß	C	90	13,42
Beispiel 3	erfindungsgemäß	A	120	10,48
Beispiel 3	erfindungsgemäß	B	120	17,90
Beispiel 3	erfindungsgemäß	C	120	14,77
Beispiel 4	erfindungsgemäß	A	90	3,52
Beispiel 4	erfindungsgemäß	B	90	5,84
Beispiel 4	erfindungsgemäß	C	90	5,99
Beispiel 4	erfindungsgemäß	A	120	3,28
Beispiel 4	erfindungsgemäß	B	120	4,26
Beispiel 4	erfindungsgemäß	C	120	2,59
Beispiel 5	Nicht erfindungsgemäß	A*	90	1,54
Beispiel 5	Nicht erfindungsgemäß	A*	120	0,93

*Da bereits die Anfangsfestigkeit nicht vorhanden war, wurde auf eine weitere Lagerung verzichtet.

Mit dem besten System aus Beispiel 3 wurde weitere Versuche zur Lagerstabilität der beschichteten Folien durchgeführt.

Beispiel 7	
	Gewichtsteile

Dispercoll® VP KA 8755	700
Borchigel® L 75 N	7
Dispercoll® BL XP 2514	70

Beispiel 8	
	Gewichtsteile
KRAU 2756 K-1	700
Borchigel® L 75 N	7
Dispercoll® BL XP 2514	70

Die Klebstoffmischungen der Beispiele 7 bis 8 wurden mit einem Spiralraket auf Makrofol® ID 1-1 (beidseitig glatte Polycarbonat-Folie der Bayer MaterialScience AG, Speziell für Identifikations-

5 karten), 250 µm mit einer Nassschichtdicke von 50 µm aufgetragen. Die Folien wurden im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet.

Jede der beschichteten Folien wurde nach der angegebenen Lagerung A und D gegen eine unbeschichtete Makrofol® ID 1-1, 250 µm-Folie laminiert und wie in Kapitel C) beschrieben geprüft. Die Laminierung erfolgte unter mechanischem Druck von 2 kp/cm² bei 120°C und 135°C (Press-

10 verklebung).

Danach wurden im Trennversuch die mechanische Festigkeit der Verklebung in Abhängigkeit von der

Lagerung A und D (Lagerdauer) und der Temperatur untersucht.

Beispiel		Lagerung	Laminationstemperatur	Mittelwert N/cm
Beispiel 7	erfindungsgemäß	A	120	31,30

Beispiel 7	erfindungsgemäß	D	120	71,04
Beispiel 7	erfindungsgemäß	A	135	73,59
Beispiel 7	erfindungsgemäß	D	135	140,41
Beispiel 8	erfindungsgemäß	A	120	55,82
Beispiel 8	erfindungsgemäß	D	120	63,36
Beispiel 8	erfindungsgemäß	A	135	38,87
Beispiel 8	erfindungsgemäß	D	135	95,02

Die Lamine mit den Klebstoffzusammensetzungen analog Beispiel 7 und 8 zeichnen sich auch nach 21 Lagerung noch durch die Ausbildung einer sehr festen Klebeverbindung aus. Dabei werden bei der Aktivierungstemperatur von 135°C noch bessere Verklebungen als bei 120°C erzielt.

- 5 Nach dem Trennversuch sind die Oberflächen der verklebten Folien so stark beschädigt, dass eine weitere Verwendung solcher Oberflächen ausgeschlossen ist. Damit ist ein wesentliches Ziel für den Einsatz Sicherheitskarten erreicht: Eine unbeschädigte thermische Trennung verklebter Schichten ist bei den in den erfindungsgemäßen Beispielen eingesetzten Klebstoffen ausgeschlossen.

Ansprüche

1. Identifikationsdokument aufweisend Schicht A), B) und C), wobei A) ein Thermoplast ist, B) eine Schicht hergestellt aus einem lagerstabilen, latent-reaktiven Klebstoff ist, und C) ein Thermoplast ist.
- 5 2. Identifikationsdokument nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff eine wässrige Dispersion aufweist, die ein Di- oder Polyisocyanat mit Schmelz- bzw. Erweichungstemperatur von $> 30^{\circ}\text{C}$ und ein mit Isocyanat-reaktives Polymer enthält.
3. Identifikationsdokument nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von mindestens 2000 mPas enthält.
- 10 4. Identifikationsdokument nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Isocyanat-reaktive Polymer Polyurethan ist, das aus kristallisierenden Polymerketten aufgebaut sind, welche bei Messung mittels TMA bei Temperaturen unter $+110^{\circ}\text{C}$, bevorzugt bei Temperaturen unter $+90^{\circ}\text{C}$, partiell oder vollständig dekristallisieren.
- 15 5. Identifikationsdokument nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Di- oder Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dimerisierungsprodukt, Trimerisierungsprodukt und Harnstoff-Derivate des TDI bzw. IPDI.
- 20 6. Identifikationsdokument nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Klebeverbindung hergestellt wird, indem auf dem zu verklebenden Substrat eine Dispersion gemäß des Anspruchs 1 aufgetragen und anschließend getrocknet wird, und der getrocknete Klebstoffauftrag durch kurzzeitiges, vorzugsweise weniger als 5 Minuten andauerndes Erwärmen auf $T > 65^{\circ}\text{C}$, bevorzugt auf eine Temperatur von $80^{\circ}\text{C} < T < 110^{\circ}\text{C}$ dekristallisiert und im dekristallisierten Zustand mit dem zu verbindenden Substrat gefügt wird.
- 25 7. Identifikationsdokument nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Thermoplast in Schicht A) und Schicht C) unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonat, Polymethylmethacrylat (PMMA), Poly- oder Copolymere mit Styrol wie beispielhaft und vorzugsweise transparentes Polystyrol (PS) oder Polystyrolacrylnitril (SAN), transparente thermoplastische Polyurethane, sowie Polyolefine, wie beispielhaft und vorzugsweise transparente Polypropylentypen oder Polyolefine auf der Basis von cyclischen Olefinen (z. B. TOPAS® , Topas Advanced Polymers), Poly- oder Copolykondensate der Terephthalsäure, wie beispielhaft und vorzugsweise Poly- oder Copolyethylterephthalat (PET oder CoPET) oder glycol-modifiziertes PET (PETG), Polyethylenglykolphthalat (PEN), transparente Polsulfone (PSU).
- 30

8. Identifikationsdokument nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Thermoplast in Schicht A) und Schicht C) unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonat, Poly- oder Copolykondensate der Terephthalsäure, wie beispielhaft und vorzugsweise Poly- oder Copolyethylenterephthalat (PET oder CoPET) oder glycol-modifiziertes PET (PETG).
- 5
9. Ein Verfahren zur Herstellung eines Identifikationsdokuments nach Anspruch 1, umfassend die Schritte:
- i) Mischen einer im wesentlichen wässrigen Dispersion oder Lösung aufweisend einen gegenüber Isocyanaten reaktiven Polymer mit einem in Wasser suspendierten oberflächen-desaktivierten Polyisocyanat;
- 10
- ii) Auftragen der in i) hergestellten Mischung auf eine Schicht C);
- iii) Entfernen des Wassers aus der in i) hergestellten Mischung unterhalb der Reaktionstemperatur des Di- oder Polyisocyanates unter Bildung einer Schicht B);
- iv) Aufbringen einer Schicht C) auf die in Schritt iii) hergestellte Schicht B).
- 15
10. Das Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser bei einer Temperatur unterhalb der Reaktionstemperatur des Isocyanates entfernt wird, so dass die dadurch erhaltene im wesentlichen trockenen und festen Schichten bei Temperaturen unterhalb der Reaktionstemperatur von Polyisocyanat und Polymeren latentreaktiv sind.
11. Verwendung von lagerstabilen, latent-reaktiven Klebstoffen zur Herstellung von Identifikationsdokumenten.
- 20
12. Identifikationsdokument nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ein elektronisches Bauteil aufweist.
13. Identifikationsdokument nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das elektronische Bauteil ein Integrated Circuit ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/009194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B32B7/12 B32B27/08 B32B33/00 C08J5/12 C09J5/06
C08G18/70 B32B37/12 C08G18/79

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)

B32B C08J C09J C08G B42D

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	EP 0 922 720 A (ABEND THOMAS P [CH] ABEND THOMAS [CH]) 16 June 1999 (1999-06-16) cited in the application	1,2,4,5
X	page 3, lines 23,53, paragraphs 12-14,16,18,19,23,39,43,47; claims 1,8,11,14,17,19	9,10
A	paragraph [0033]	3
A	WO 93/25599 A (ABEND THOMAS P [CH]) 23 December 1993 (1993-12-23) cited in the application page 9, paragraph 5 - page 10, paragraphs 4,5; claims 11-18,25 page 11, paragraphs 2,3	9
A	EP 0 444 259 A (BAYER AG [DE]) 4 September 1991 (1991-09-04) page 6, line 31; claims 1-4,6,7	1,3
	----- -/--	

☒ 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.

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 Januar 2009

Date of mailing of the international search report

05/02/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Derz, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/009194

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 600 485 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 30 November 2005 (2005-11-30) paragraphs [0007], [0008], [0029], [0035], [0037], [0047], [0048], [0058]; claims 1,9-20 -----	1,4,5
X	DE 196 31 283 A1 (ORGA KARTENSYSTEME GMBH [DE]) 5 February 1998 (1998-02-05) claims 1-5 -----	1,7,8,11
A	EP 0 949 310 A (EFTEC AG [CH]) 13 October 1999 (1999-10-13) paragraphs [0002], [0025]; claim 11 -----	4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/009194

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0922720	A	16-06-1999	AT 264351 T AT 203035 T AT 252121 T AU 748817 B2 AU 1330299 A BR 9813562 A CA 2314320 A1 WO 9929755 A1 CN 1284973 A DE 59705314 D1 DE 59809938 D1 DK 1029879 T3 DK 922720 T3 DK 1037935 T3 EP 1029879 A1 EP 1037935 A1 ES 2218026 T3 ES 2161429 T3 ES 2209221 T3 GR 3036520 T3 HK 1034985 A1 ID 24970 A JP 4099312 B2 JP 2001525468 T PT 922720 T PT 1037935 T US 6348548 B1	15-04-2004 15-07-2001 15-11-2003 13-06-2002 28-06-1999 10-10-2000 17-06-1999 17-06-1999 21-02-2001 06-12-2001 20-11-2003 19-07-2004 29-10-2001 16-02-2004 23-08-2000 27-09-2000 16-11-2004 01-12-2001 16-06-2004 31-12-2001 19-11-2004 31-08-2000 11-06-2008 11-12-2001 30-01-2002 31-03-2004 19-02-2002
WO 9325599	A	23-12-1993	CA 2114842 A1 DE 59310300 D1 EP 0598873 A1 ES 2182828 T3 JP 3303885 B2 JP 6509839 T KR 100276573 B1 PT 598873 T	23-12-1993 10-10-2002 01-06-1994 16-03-2003 22-07-2002 02-11-1994 15-12-2000 31-01-2003
EP 0444259	A	04-09-1991	CA 2033740 A1 DE 4002727 A1 JP 3044397 B2 JP 5009391 A	01-08-1991 01-08-1991 22-05-2000 19-01-1993
EP 1600485	A	30-11-2005	AR 049181 A1 BR PI0501990 A CA 2508200 A1 CN 1702138 A DE 102004026118 A1 JP 2005336494 A MX PA05005603 A US 2005267255 A1	05-07-2006 24-01-2006 28-11-2005 30-11-2005 15-12-2005 08-12-2005 30-11-2005 01-12-2005
DE 19631283	A1	05-02-1998	NONE	
EP 0949310	A	13-10-1999	AU 3244299 A BR 9909465 A WO 9951698 A1 DE 59903408 D1 ES 2187190 T3	25-10-1999 19-12-2000 14-10-1999 19-12-2002 16-05-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/009194

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0949310	A	JP 2002510742 T MX PA00009862 A	09-04-2002 24-04-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/009194

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B32B7/12 B32B27/08 B32B33/00 C08J5/12 C09J5/06 C08G18/70 B32B37/12 C08G18/79		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B32B C08J C09J C08G B42D		
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	EP 0 922 720 A (ABEND THOMAS P [CH] ABEND THOMAS [CH]) 16. Juni 1999 (1999-06-16) in der Anmeldung erwähnt	1,2,4,5
X	Seite 3, Zeilen 23,53, Absätze 12-14,16,18,19,23,39,43,47; Ansprüche 1,8,11,14,17,19	9,10
A	Absatz [0033]	3
A	WO 93/25599 A (ABEND THOMAS P [CH]) 23. Dezember 1993 (1993-12-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 9, Absatz 5 - Seite 10, Absätze 4,5; Ansprüche 11-18,25 Seite 11, Absätze 2,3	9
A	EP 0 444 259 A (BAYER AG [DE]) 4. September 1991 (1991-09-04) Seite 6, Zeile 31; Ansprüche 1-4,6,7	1,3
-/--		
<input checked="" 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 *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *8* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 29. Januar 2009		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 05/02/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Derz, Thomas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/009194

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 600 485 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 30. November 2005 (2005-11-30) Absätze [0007], [0008], [0029], [0035], [0037], [0047], [0048], [0058]; Ansprüche 1,9-20 -----	1,4,5
X	DE 196 31 283 A1 (ORGA KARTENSYSTEME GMBH [DE]) 5. Februar 1998 (1998-02-05) Ansprüche 1-5 -----	1,7,8,11
A	EP 0 949 310 A (EFTEC AG [CH]) 13. Oktober 1999 (1999-10-13) Absätze [0002], [0025]; Anspruch 11 -----	4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/009194

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0922720	A	16-06-1999	AT 264351 T 15-04-2004
			AT 203035 T 15-07-2001
			AT 252121 T 15-11-2003
			AU 748817 B2 13-06-2002
			AU 1330299 A 28-06-1999
			BR 9813562 A 10-10-2000
			CA 2314320 A1 17-06-1999
			WO 9929755 A1 17-06-1999
			CN 1284973 A 21-02-2001
			DE 59705314 D1 06-12-2001
			DE 59809938 D1 20-11-2003
			DK 1029879 T3 19-07-2004
			DK 922720 T3 29-10-2001
			DK 1037935 T3 16-02-2004
			EP 1029879 A1 23-08-2000
			EP 1037935 A1 27-09-2000
			ES 2218026 T3 16-11-2004
			ES 2161429 T3 01-12-2001
			ES 2209221 T3 16-06-2004
			GR 3036520 T3 31-12-2001
			HK 1034985 A1 19-11-2004
			ID 24970 A 31-08-2000
			JP 4099312 B2 11-06-2008
			JP 2001525468 T 11-12-2001
			PT 922720 T 30-01-2002
			PT 1037935 T 31-03-2004
			US 6348548 B1 19-02-2002
WO 9325599	A	23-12-1993	CA 2114842 A1 23-12-1993
			DE 59310300 D1 10-10-2002
			EP 0598873 A1 01-06-1994
			ES 2182828 T3 16-03-2003
			JP 3303885 B2 22-07-2002
			JP 6509839 T 02-11-1994
			KR 100276573 B1 15-12-2000
			PT 598873 T 31-01-2003
EP 0444259	A	04-09-1991	CA 2033740 A1 01-08-1991
			DE 4002727 A1 01-08-1991
			JP 3044397 B2 22-05-2000
			JP 5009391 A 19-01-1993
EP 1600485	A	30-11-2005	AR 049181 A1 05-07-2006
			BR PI0501990 A 24-01-2006
			CA 2508200 A1 28-11-2005
			CN 1702138 A 30-11-2005
			DE 102004026118 A1 15-12-2005
			JP 2005336494 A 08-12-2005
			MX PA05005603 A 30-11-2005
			US 2005267255 A1 01-12-2005
DE 19631283	A1	05-02-1998	KEINE
EP 0949310	A	13-10-1999	AU 3244299 A 25-10-1999
			BR 9909465 A 19-12-2000
			WO 9951698 A1 14-10-1999
			DE 59903408 D1 19-12-2002
			ES 2187190 T3 16-05-2003

