

(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
4. Januar 2007 (04.01.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/000420 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08F 2/24 (2006.01) D21H 17/37 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/063503

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juni 2006 (23.06.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102005030789.2 29. Juni 2005 (29.06.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BROCKMEYER,
Andreas [DE/DE]; Am Hartenauer Feld 10, 64404 Bick-
enbach (DE). KUKULA, Hildegard [DE/DE]; Böcklinstr.
24, 68163 Mannheim (DE). ETTL, Roland [DE/DE];
Berliner Str. 23, 68775 Ketsch (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FINE-PARTICLED POLYMER DISPERSIONS CONTAINING STARCH

(54) Bezeichnung: FEINTEILIGE, STÄRKEHALTIGE POLYMERDISPERSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to fine-particled polymer dispersions which contain starch and which are obtained by radically initiating emulsion copolymerisation of (a) 25 - 50 wt. % of at least one, optionally substituted, styrene, methacrylic acid methylester, acrylonitrile and/or methacrylonitrile, (b) 1 - 49 wt.-% of at least one acrylic acid-C₁-C₄-alkyl ester and/or a methacrylic acid-C₂-C₄-alkyl ester and, (c) 1 - 49 wt. % of at least one acrylic acid-C₅-C₂₂-alkyl ester and/or a methacrylic acid-C₅-C₂₂-alkyl ester and, (d) 0 - 10 wt.-% of at least one other ethylenically unsaturated copolymerisable monomer and (e) 15 - 40 wt % of a degraded starch which has a molar mass of between 1000 - 65 000. The total (a) + (b) + (c) + (d) = 100 % and refers to the total content of solid material in the presence of redox initiators and at least 0.01 wt % in relation to the used monomers, and at least one polymer controller. The invention also relates to a method for producing the fine-particled polymer dispersion which contains starch by emulsion polymerisation of monomers (a), (b), (c) and (d) with redox initiators in the presence of (e) degraded starch and at least 0.01 wt. % in relation to the used monomers, at least one polymerisation controller and to the use of the fine-particled polymer dispersions containing starch as resizing agents for paper, pulp and cardboard.

(57) Zusammenfassung: Feinteilige, stärkehaltige Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Emulsionscopolymerisation von (a) 25 bis 50 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols, Methacrylsäuremethylester, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril, (b) 1 bis 49 Gew.-% mindestens eines Acrylsäure-C₁-C₄alkylesters und/oder eines Methacrylsäure-C₂-C₄alkylesters, (c) 1 bis 49 Gew.-% mindestens eines Acrylsäure-C₅-C₂₂alkylesters und/oder eines Methacrylsäure-C₅-C₂₂alkylesters und (d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomers, und (e) 15 bis 40 Gew.-% einer abgebauten Stärke, die eine Molmasse M_w von 1000 bis 65 000 hat, wobei die Summe (a) + (b) + (c) + (d) + (e) = 100% beträgt und sich auf den Gesamtfeststoffgehalt bezieht, in Gegenwart von Redoxinitiatoren und mindestens 0,01 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, mindestens eines Polymerisationsreglers, Verfahren zur Herstellung der feinteiligen, stärkehaltigen Polymerdispersionen durch Emulsionspolymerisation der Monomeren (a), (b), (c) und (d) mit Redoxinitiatoren in Gegenwart von (e) abgebauter Stärke und mindestens 0,01 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, mindestens eines Polymerisationsreglers und Verwendung der feinteiligen, stärkehaltigen Polymerdispersionen als Leimungsmittel für Papier, Pappe und Karton.



A1

WO 2007/000420

Feinteilige, stärkehaltige Polymerdispersionen

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft feinteilige, stärkehaltige Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart mindestens eines Redoxinitiators und Stärke, Verfahren zur Herstellung der Dispersionen und ihre Verwendung als Leimungsmittel für Papier.
- 10 Aus EP-B-0 276 770 und EP-B-0 257 412 sind Leimungsmittel auf Basis feinteiliger, wässriger Dispersionen bekannt, die durch Copolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren wie Acrylnitril und (Meth)acrylsäureestern und gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% anderen Monomeren wie Styrol nach Art einer Emulsionspolymerisation in Gegenwart von Peroxidgruppen enthaltenden Initiatoren, insbesondere von Redoxinitiatoren, und abgebauter Stärke erhältlich sind.
- 15

In der EP-A-0 307 812 werden als Leimungsmittel u.a. auch feinteilige, wässrige, kationische Polymerdispersionen beschrieben, die durch Emulsionscopolymerisation von

- 20 (i) Acrylnitril, Methacrylnitril, Methacrylsäuremethylester und/oder Styrol,
(ii) mindestens einem Acrylsäure- oder Methacrylsäureester von jeweils einwertigen, gesättigten C₃-C₈-Alkoholen, Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Butadien-1,3 und ggf.
(iii) anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren in einer wässrigen Lösung einer abgebauten kationischen Stärke in Gegenwart eines Redoxinitiators erhältlich
25 sind.

- Aus der EP-A-0 536 597 sind wässrige Polymerdispersionen bekannt, die durch radikalische Emulsionscopolymerisation ungesättigter Monomere in Gegenwart eines Stärkeabbauproduktes erhältlich sind. Das Stärkeabbauprodukt entsteht durch Hydrolyse in wässriger Phase und zeigt bei Raumtemperatur eine vollständige Löslichkeit in Wasser bei einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von 2500 bis 25000. Als Monomergemische werden bevorzugt Mischungen aus Styrol und (Meth)Acrylsäureestern von einwertigen, gesättigten C₁-C₁₂-Alkoholen in Kombination von bis zu 10 Gew.-% von
35 Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Die Dispersionen werden als Bindemittel, Klebstoff, Schlichtemittel für Fasern oder zur Herstellung von Überzügen verwendet.

- Aus der EP-B-1 056 783 sind ebenfalls wässrige, feinteilige Polymerdispersionen bekannt, die zur Oberflächenleimung von Papier, Pappe und Karton eingesetzt werden.
40 Die Dispersionen sind durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von abgebauter Stärke mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 500 bis 10000 erhältlich. Die Monomermischung

gen bestehen aus (i) mindestens einem gegebenenfalls substituierten Styrol, (ii) mindestens einem (Meth)acrylsäure-C₁-C₄-alkylester sowie (iii) gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren. Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart eines pfpfaktiven, wasserlöslichen Redoxsystems.

5

Aus der WO-A-00/23479 sind ebenfalls Leimungsmittel bekannt, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Emulsionscopolymerisation eines Monomergemisches (A) aus beispielsweise (i) mindestens einem gegebenenfalls substituierten Styrol, (ii) gegebenenfalls mindestens einem C₄-C₁₂-Alkyl(Meth)acrylat und (iii) mindestens einem
10 Monomer aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat in Gegenwart von (B) Stärke mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 oder größer, wobei das Gewichtsverhältnis von (A) : (B) 0,6 : 1 bis 1,7 : 1 beträgt, das Leimungsmittel frei von Emulgatoren oder oberflächenaktiven Mitteln eines Molekulargewichts von weniger als 1000 ist und praktisch keine Säuregruppen aufweisenden Monomeren einpolymerisiert
15 enthält. Als Komponente (B) des Leimungsmittels kommt vorzugsweise kationische Stärke, insbesondere oxidierte kationische Maisstärke in Betracht, die Komponente (A) besteht vorzugsweise aus einer Mischung von Styrol, n-Butylacrylat und Methylacrylat.

Aus der EP-B-1 165 642 ist eine weitere Polymerdispersion und eine Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt, wobei man eine Monomermischung, die mindestens ein Vinylmonomer enthält, in einer wässrigen Lösung einer Stärke polymerisiert, die einen Substitutionsgrad (DS), bezüglich der kationischen oder anionischen Substituenten, von 0,01 bis 1 und in kationisierter und/oder anionisierter Form eine Grenzviskosität von >1,0 dl/g hat. Die bei der Polymerisation eingesetzte Stärke ist entweder nicht abgebaut oder nur geringfügig oxidiert, jedoch in keinem Fall enzymatisch abgebaut. Das
20 entstehende Polymer hat eine Filmbildungstemperatur von -50 bis +200°C. Es ist beispielsweise aus Acrylaten und Styrol und gegebenenfalls Acrylnitril aufgebaut. Die so herstellbaren Polymerdispersionen werden als Leimungsmittel für Papier verwendet.

30 Nach dem aus der WO-A-02/14393 bekannten Verfahren werden Leimungs- und Beschichtungsmittel für Papier durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation eines Monomergemisches aus (i) mindestens einem (Meth)Acrylsäureester von einwertigen, gesättigten C₃-C₈-Alkoholen und (ii) einem oder mehreren weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Stärke und/oder eines Stärkederivates hergestellt, wobei man Monomere und Initiator kontinuierlich einer wässrigen Stärkelösung
35 zuführt und den Initiator in zwei Teilmengen unter speziell definierten Bedingungen dosiert.

Außerdem sind auf Stärke basierende Polymere bekannt, die durch Polymerisieren von
40 (i) 35 bis 65 Gew.-% eines ethylenisch ungesättigten Monomers, das frei von Carboxylgruppen ist, (ii) 35 bis 65 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder deren Salzen und (iii) 0 bis 15 Gew.-% eines anderen ethylenisch un-

gesättigten Monomers in wässrigem Medium in Gegenwart von Stärke herstellbar sind, vgl. WO-A-2004/078807. Als Stärke kann man sowohl native Stärke, Dextrin als auch Stärkederivate einsetzen. Die entstehenden Polymeren sind wasserlöslich. Sie werden als Leimungsmittel für Papier, Pappe und Karton verwendet.

5

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weitere stärkehaltige Polymerdispersionen zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den bekannten, vergleichbaren Polymerdispersionen verbesserte Anwendungseigenschaften aufweisen, z.B. eine verbesserte Leimungswirkung auf alauhaltigen Papieren ergeben.

10

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit feinteiligen, stärkehaltigen Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Emulsionscopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart mindestens eines Redoxinitiators und Stärke, wenn man als ethylenisch ungesättigte Monomere

15

- (a) 25 bis 50 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols, Methacrylsäuremethylester, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,
- (b) 1 bis 49 Gew.-% mindestens eines Acrylsäure-C₁-C₄-alkylesters und/oder eines Methacrylsäure-C₂-C₄-alkylesters,
- 20 (c) 1 bis 49 Gew.-% mindestens eines Acrylsäure-C₅-C₂₂-alkylesters und/oder eines Methacrylsäure-C₅-C₂₂-alkylesters und
- (d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomers,

25

und als Stärke

- (e) 15 bis 40 Gew.-% mindestens einer abgebauten Stärke einsetzt, die eine Molmasse M_w von 1000 bis 65 000 hat,

30

wobei die Summe (a) + (b) + (c) + (d) + (e) = 100% beträgt und sich auf den Gesamtfeststoffgehalt bezieht, und wenn man die Polymerisation in Gegenwart von mindestens 0,01 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, mindestens eines Polymerisationsreglers durchführt.

35

Bevorzugt sind solche Polymerdispersionen, für deren Herstellung man als ethylenisch ungesättigte Monomere

- (a) 30 bis 40 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols, Methacrylsäuremethylester, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,

40

- (b) 15 bis 25 Gew.-% mindestens eines Acrylsäure-C₁-C₄-alkylesters und/oder eines Methacrylsäure-C₂-C₄-alkylesters,

- (c) 15 bis 25 Gew.-% mindestens eines Acrylsäure-C₅-C₁₈-alkylesters und/oder eines Methacrylsäure-C₅-C₁₈-alkylesters und
- (d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomers,

5

und als Stärke

- (d) 25 bis 35 Gew.-% mindestens einer abgebauten Stärke einsetzt, die eine Molmasse M_w von 2500 bis 35 000 hat,

10

wobei die Summe (a) + (b) + (c) + (d) + (e) = 100% beträgt und sich auf den Gesamtfeststoffgehalt bezieht.

Die feinteiligen, stärkehaltigen Polymerdispersionen sind vorzugsweise dadurch erhältlich, dass man bei der Polymerisation der Monomeren als Regler mindestens eine organische Verbindung einsetzt, die Schwefel in gebundener Form enthält.

15

Besonders bevorzugt sind solche Polymerdispersionen, für deren Herstellung man als ethylenisch ungesättigte Monomere

20

- (a) ein Monomer aus der Gruppe Styrol, Methacrylsäuremethylester, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,
- (b) Acrylsäure-n-butylester, Acrylsäure-iso-butylester, Acrylsäure-sek-butylester und/oder Acrylsäure-tert.-butylester,
- (c) Acrylsäure-2-ethylhexylester und/oder Methacrylsäure-2-ethylhexylester und
- (d) mindestens ein Monomer aus der Gruppe Vinylacetat, Vinylpropionat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure und Salze der Säuregruppen enthaltenden Monomeren

25

30

und als Regler tert.-Dodecylmercaptan einsetzt.

Die Regler werden beispielsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Monomeren, eingesetzt.

35

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der feinteiligen, stärkehaltigen Polymerdispersionen, wobei man

40

- (a) 25 bis 50 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols, Methacrylsäuremethylester, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,

- (b) 1 bis 49 Gew.-% mindestens eines Acrylsäure-C₁-C₄-alkylesters und/oder eines Methacrylsäure-C₂-C₄-alkylesters,
(c) 1 bis 49 Gew.-% mindestens eines Acrylsäure-C₅-C₂₂-alkylesters und/oder eines Methacrylsäure-C₅-C₂₂-alkylesters und
5 (d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomers,

und

- 10 (e) 15 bis 40 Gew.-% mindestens einer abgebauten Stärke, die eine Molmasse M_w von 1000 bis 65 000 hat, wobei die Summe (a) + (b) + (c) + (d) + (e) = 100% beträgt und sich auf den Gesamtfeststoffgehalt bezieht, in Gegenwart eines Redoxinitiators und von mindestens 0,01 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, mindestens eines Polymerisationsreglers polymerisiert.

15

Als Monomere der Gruppe (a) kommen gegebenenfalls substituierte Styrole, Methacrylsäuremethylester, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril in Betracht. Bevorzugt in Betracht kommende Monomere dieser Gruppe sind Styrol und Methacrylsäuremethylester. Unter gegebenenfalls substituierten Styrolen sollen beispielsweise α -

- 20 Methylstyrol, am Ring halogenierte Styrole wie Chlorstyrol oder C₁- bis C₄-substituierte Styrole wie Vinyltoluol verstanden werden. Die Monomeren der Gruppe (a) sind zu beispielsweise 25 bis 50, vorzugsweise 30 bis 40 Gew.-% in der Reaktionsmischung aus den Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) enthalten.

- 25 Als Monomere der Komponente (b) werden Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester und/oder Methacrylsäure-C₂-C₄-alkylester eingesetzt. Die in Betracht kommenden Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure leiten sich von einwertigen C₂- bis C₄-Alkoholen ab. Als Acrylsäureester kommt außerdem noch Methylacrylat in Betracht. Beispiele für Monomere dieser Gruppe sind Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylacrylat, n-
30 Propylmethacrylat, Isopropylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, tert.-Butylmethacrylat und Isobutylacrylat. Bevorzugt eingesetzte Monomere dieser Gruppe sind n-Butylacrylat, Isobutylacrylat und tert.-Butylacrylat. Die Monomeren der Gruppe (b) sind beispielsweise zu 1 bis 49 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% in der Reaktionsmischung aus
35 den Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) enthalten.

- Als Monomeren der Gruppe (c) werden Acrylsäure-C₅-C₂₂-alkylester und/oder Methacrylsäure-C₅-C₂₂-alkylester eingesetzt. Diese Ester leiten sich von einwertigen C₅- bis C₂₂-Alkoholen ab. Sie können entweder allein oder in Mischung untereinander bei der
40 Polymerisation verwendet werden. Beispiele für Monomere der Gruppe (c) sind n-Pentylacrylat, n-Pentylmethacrylat, Neopentylacrylat, Neopentylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 2-Hexylacrylat, 2-Hexylmethacrylat, 2-

- Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat, n-Decylacrylat, n-Decylmethacrylat, Dodecylacrylat, Dodecylmethacrylat, Palmitylacrylat, Palmitylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Behenylacrylat und Behenylmethacrylat. Bevorzugt eingesetzte Monomere der Gruppe (c) sind Cyclohexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat. Die Monomeren der Gruppe (c) sind beispielsweise zu 1 bis 49 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% in der Reaktionsmischung aus den Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) enthalten.
- Um die Polymeren zu modifizieren, kann man die Polymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines weiteren Monomeren (d) durchführen. Als Monomere (d) eignen sich prinzipiell sämtliche Monomere, die von den Monomeren (a), (b) und (c) verschieden sind. Beispiele für solche Monomere sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, N-Vinylcaprolactam, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und Salze der Säuregruppen enthaltenden Monomeren. Die sauren Monomeren können in partiell oder in vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Als Neutralisierungsmittel werden beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Calciumhydroxid und Ammoniak verwendet.
- Weitere Beispiele für Monomere (d) sind Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate und Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide wie Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid und Dimethylaminopropylmethacrylamid. Die basischen Monomeren können in Form der freien Basen, als Salze mit organischen Säuren oder Mineralsäuren oder in quaternierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Die Monomeren der Gruppe (d) sind beispielsweise zu 0 bis 10 Gew.-% in der Reaktionsmischung aus den Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) enthalten. Falls man sie zur Modifikation der Polymeren einsetzt, betragen die bevorzugt verwendeten Mengen 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionsmischung aus den Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e).
- Die Polymerisation der Monomeren erfolgt in Gegenwart einer abgebauten Stärke, die eine Molmasse M_w von 1000 bis 65 000 hat. Die mittleren Molekulargewichte M_w der abgebauten Stärken können leicht durch dem Fachmann bekannte Methoden ermittelt werden, z. B. mittels Gelpermeationschromatographie unter Verwendung eines Winkellichtstreuendetektors.
- Um eine solche Stärke zu erhalten, kann man von sämtlichen Stärkesorten ausgehen, z. B. von Stärke aus Kartoffeln, Mais, Weizen, Reis, Tapioka, Sorghum oder Wachs-

stärken, die einen Gehalt an Amylopektin von >80, vorzugsweise >95 Gew.-% haben wie Wachsmaisstärke oder Wachskartoffelstärke. Die Stärken können anionisch und/oder kationisch modifiziert, verestert, verethert und/oder vernetzt sein. Bevorzugt werden anionische oder kationisierte Stärken.

5

Sofern das Molekulargewicht M_w der Stärken nicht bereits in dem Bereich von 1000 bis 65 000 liegt, werden sie vor dem Beginn der Polymerisation bzw. in einem separaten Schritt einem Molekulargewichtsabbau unterworfen. Bevorzugt ist eine Vorgehensweise, bei der man eine Stärke vor Beginn der Polymerisation enzymatisch und/oder oxidativ abbaut. Die Molmasse M_w der abgebauten Stärke liegt vorzugsweise in dem Bereich von 2500 bis 35 000.

10

Besonders bevorzugt ist die Verwendung kationisierter Stärken. Kationisierte Stärken sind bekannt. Sie werden beispielsweise durch Umsetzung von nativer Stärke mit mindestens einem Quaternierungsmittel wie 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid hergestellt. Die kationisierten Stärken enthalten quaternäre Ammoniumgruppen.

15

Der Anteil kationischen oder anionischer Gruppen in der substituierten Stärke wird mit Hilfe des Substitutionsgrades (DS) angegeben. Er beträgt beispielweise 0,005 bis 1,0 vorzugsweise 0,01 bis 0,4.

20

Man kann sämtliche Stärken verwenden. Gebräuchliche kationisierte Stärken werden beispielsweise durch Umsetzung von nativen Stärken wie Kartoffel-, Weizen-, Mais-, Reis- oder Tapiokastärke mit mindestens einem Quaternierungsmittel hergestellt. Der Abbau der Stärken erfolgt vorzugsweise vor der Polymerisation der Monomeren, kann jedoch auch während der Polymerisation der Monomeren vorgenommen werden. Er kann oxidativ, thermisch, acidolytisch oder enzymatisch vorgenommen werden. Vorzugsweise erfolgt der Stärkeabbau enzymatisch und/oder oxidativ direkt vor Beginn der Emulsionspolymerisation in der Vorrichtung, in der die Polymerisation durchgeführt werden soll oder in einem separaten Schritt. Man kann eine einzige abgebaute Stärke oder auch Mischungen aus zwei oder mehreren abgebauten Stärken bei der Polymerisation einsetzen. Die Stärke ist beispielsweise zu 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-% in der Reaktionsmischung aus den Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) enthalten.

35

Die erfindungsgemäßen feinteiligen, stärkehaltigen Polymerdispersionen sind dadurch erhältlich, dass man die Polymerisation in Gegenwart von mindestens 0,01 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, mindestens eines Polymerisationsreglers durchführt. Prinzipiell kann man sämtliche bekannten Regler einsetzen, die das Molekulargewicht der entstehenden Polymerisate erniedrigen. Bevorzugt verwendete Regler sind jedoch organische Verbindungen, die Schwefel in gebundener Form enthalten, beispielsweise Mercaptane, Di- und Polysulfide, Ester und Sulfide von Thio- und Dithi-

40

ocarbonsäuren sowie Enolsulfide. Außerdem kommen Halogenverbindungen, Aldehyde, Ketone, Ameisensäure, Enoether, Enamine, Hydroxylamin, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ethylbenzol und Xylol als Regler in Betracht.

- 5 Beispiele für Regler auf Basis organischer Verbindungen, die Schwefel in gebundener Form enthalten, sind Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptoethanol, Thioglykolsäure, Thioessigsäure, Thiopropionsäure, Thioethanolamin, Natriumdimethyldithiocarbamat, Cystein, Ethylthioglykolat, Trimethylolpropantri-thioglykolat, Pentaerythrit-tetra(mercaptoacetat), Pentaerythrit-tetra-thioglykolat, Trimethylolpropan-
10 tri(mercaptoacetat), Methylen-bis-thioglykolsäurebutylester, Thioglycerin, Glycerinmonothioglykolat, n-Octadecylmercaptan, n-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan, Butylmercaptan, Thiophenol, Mercaptotrimethoxysilan und Acetylcystein.

- 15 Als Regler eignen sich auch Halogenverbindungen wie Trichlormethan, Tetrachlormethan und Bromtrichlormethan, Aldehyde wie Acetaldehyd, Propionaldehyd, Crotonaldehyd oder Butyraldehyd, Alkohole wie n-Propanol und Isopropanol sowie Buten-3-ol und Allylalkohol. Weitere geeignete Regler sind Vitamin-A-acetat, Vitamin-A-palmitat, Geranial, Neral, Geraniol, Geranylacetat, Limonen, Linalylacetat, Terpinolen, γ -Terpinen, α -Terpinen, R(-)- α -Phellandren, Terpeneol, Resorcin, Hydrochinon, Brenzkatechin, Phloroglucin und Diphenylethylen. Weitere Beispiele für Regler auf Basis von
20 Terpinolen und ungesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoffen findet man z. B. in Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, Band 6, Seiten 374 bis 381, Carl Hanser Verlag, München Wien, 1982.

- 25 Die Regler werden bei der Polymerisation in einer Menge von mindestens 0,01 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, eingesetzt. Die Mengen richten sich im Wesentlichen nach der Wirksamkeit des bzw. der jeweils eingesetzten Regler. Sie liegen beispielsweise in dem Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren (a), (b), (c) und (d). Die Polymerisation wird vorzugsweise
30 in Gegenwart von tert.-Dodecylmercaptan als Regler durchgeführt.

- Um die Polymerisation zu initiieren, setzt man erfindungsgemäß einen Redoxinitiator ein. Es handelt sich dabei vorzugsweise um pfropfaktive, wasserlösliche Redoxsysteme, beispielsweise aus Wasserstoffperoxid und einem Schwermetallsalz oder aus
35 Wasserstoffperoxid und Schwefeldioxid oder aus Wasserstoffperoxid und Natriummetabisulfit. Weitere geeignete Redoxsysteme sind Kombinationen aus tert.-Butylhydroperoxid/Schwefeldioxid, Na- oder K-Persulfat/Natriumbisulfit, Ammoniumpersulfat/Natriumbisulfit oder Ammoniumpersulfat/Eisen(II)sulfat. Vorzugsweise wird Wasserstoffperoxid in Kombination mit einem Schwermetallsalz wie Eisen(II)sulfat,
40 eingesetzt. Häufig enthält das Redoxsystem zusätzlich ein weiteres Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure, Natriumformaldehydsulfoxylat, Natriumdisulfit oder Natriumdithionit. Da die Polymerisation der Monomeren in Gegenwart von Stärke erfolgt und da Stärke

ebenfalls als Reduktionsmittel wirkt, wird meistens auf die Mitverwendung weiterer Reduktionsmittel verzichtet. Die Redoxinitiatoren werden beispielsweise in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, eingesetzt.

5

Die Emulsionspolymerisation der Monomeren (a) bis (d) erfolgt in wässrigem Medium in Gegenwart einer Stärke (e) mit einer Molmasse M_w von 1000 bis 65 000. Die Monomere können nach Art der Emulsionspolymerisation sowohl in Zulauffahrweise als auch in Batchfahrweise polymerisiert werden. Vorzugsweise legt man eine wässrige Lösung einer abgebauten kationisierten Stärke und eines Schwermetallsalzes vor und gibt die Monomeren entweder getrennt oder als Mischung und separat davon den oxidierend wirkenden Teil des Redox-Initiators, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, kontinuierlich oder absatzweise zu. Auch eine Gradientenfahrweise, die aus der WO 02/14393 bekannt ist, kann zur Herstellung der stärkehaltigen Polymerdispersionen angewendet werden.

10
15

Dabei kann die Zugabe über den Dosierzeitraum gleichmäßig oder ungleichmäßig, d. h. mit wechselnder Dosiergeschwindigkeit erfolgen.

Die Polymerisation wird üblicherweise unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt, bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre, z. B. unter Stickstoff. Während der Polymerisation ist für eine gute Durchmischung der Komponenten zu sorgen. So wird das Reaktionsgemisch vorzugsweise während der gesamten Dauer der Polymerisation und einer sich gegebenenfalls daran anschließenden Nachpolymerisation gerührt.

Die Polymerisation wird üblicherweise bei Temperaturen zwischen 30 und 110 °C, vorzugsweise bei 50 bis 100 °C durchgeführt. Möglich ist auch eine Verwendung eines Druckreaktors oder Durchführung einer kontinuierlichen Polymerisation in einer Rührkessel-Kaskade oder einem Strömungsrohr.

Zur Erhöhung Dispergierwirkung können dem Polymerisationsansatz übliche ionische, nichtionische oder amphotere Emulgatoren zugesetzt werden. Übliche Emulgatoren werden nur gegebenenfalls eingesetzt. Die angewendeten Mengen betragen 0 bis 3 Gew.-% und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 0,02 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Summe der eingesetzten Monomere (a) bis (d). Übliche Emulgatoren sind in der Literatur eingehend beschrieben, siehe beispielsweise M. Ash, I. Ash, Handbook of Industrial Surfactants, Third Edition, Synapse Information Resources Inc. Beispiele für übliche Emulgatoren sind die Umsetzungsprodukte von langkettigen einwertigen Alkoholen (C_{10} - bis C_{22} -Alkanole) mit 4 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol oder ethoxylierte Phenole oder mit Schwefelsäure veresterte alkoxylierte Alkohole, die meistens in mit Alkalilauge neutralisierter Form verwendet werden. Weitere übliche Emulgatoren sind beispielsweise Natriumalkylsulfonate, Natriumalkylsulfate, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Sulfobernsteinsäureester, quartäre Alkylammoniumsal-

35
40

ze, Alkylbenzylammoniumsalze, wie Dimethyl-C₁₂- bis C₁₈-alkylbenzylammoniumchloride, primäre, sekundäre und tertiäre Fettaminsalze, quartäre Amidoaminverbindungen, Alkylpyridiniumsalze, Alkylimidazoliumsalze und Alkyloxazoliniumsalze.

- 5 Während der Emulsionspolymerisation kann man die Monomere entweder direkt in die Vorlage dosieren oder man kann sie in Form einer wässrigen Emulsion oder Miniemulsion dem Polymerisationsansatz zuführen. Dazu werden die Monomere unter Verwendung der bereits genannten üblichen Emulgatoren in Wasser emulgiert.
- 10 Die Polymerisation wird bei pH-Werten von 2 bis 9, vorzugsweise im schwach sauren Bereich bei pH-Werten von 3 bis 5,5 durchgeführt. Der pH-Wert kann vor oder während der Polymerisation mit üblichen Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure oder auch mit Basen wie Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Ammoniumcarbonat, usw. auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Bevorzugt wird die Dispersion
- 15 nach Beendigung der Polymerisation mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak auf einen pH-Wert zwischen 5 und 7 eingestellt.

- Um die restlichen Monomeren möglichst weitgehend aus der stärkehaltigen Polymerdispersion zu entfernen, führt man zweckmäßigerweise eine Nachpolymerisation
- 20 durch. Hierfür setzt man der Polymerdispersion nach Beendigung der Hauptpolymerisation einen Initiator aus der Gruppe Wasserstoffperoxid, Peroxide, Hydroperoxide und/oder Azostarter zu. Die Kombination der Initiatoren mit geeigneten Reduktionsmitteln, wie beispielsweise Ascorbinsäure oder Natriumbisulfit, ist ebenfalls möglich. Bevorzugt werden öllösliche, in Wasser schwerlösliche Initiatoren verwendet, z. B. übliche
- 25 organische Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumylhydroperoxid oder Bis-cyclohexylperoxidicarbonat eingesetzt.

- Zur Nachpolymerisation wird das Reaktionsgemisch beispielsweise auf eine Temperatur erhitzt, die der Temperatur entspricht, bei der die Hauptpolymerisation durchgeführt
- 30 wurde oder die um bis zu 20°C, vorzugsweise bis zu 10°C höher liegt. Die Hauptpolymerisation ist beendet, wenn der Polymerisationsinitiator verbraucht ist bzw. der Monomerumsatz beispielsweise mindestens 98%, vorzugsweise mindestens 99,5% beträgt. Zur Nachpolymerisation wird vorzugsweise tert.-Butylhydroperoxid eingesetzt. Die Nachpolymerisation wird beispielsweise in einem Temperaturbereich von 35
- 35 100°C, meistens 45 bis 95°C durchgeführt.

- Nach Beendigung der Polymerisation kann man einen Komplexbildner für Schwermetallionen in einer solchen Menge zur Polymerdispersion zusetzen, daß sämtliche
- 40 Schwermetallionen komplex gebunden sind. Die stärkehaltigen Polymerdispersionen enthalten dispergierte Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 20 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 250 nm. Die mittlere Teilchengröße kann mittels dem Fachmann bekannten Methoden wie beispielsweise Laserkorrelationsspektroskopie, Ultrazentrifu-

gation oder HDF (Hydrodynamische Fraktionierung) bestimmt werden. Ein weiteres Maß für die Teilchengröße der dispergierten Polymerteilchen ist der LD-Wert. Zur Bestimmung des LD-Wertes (Lichtdurchlässigkeit) wird die jeweils zu untersuchende Polymerdispersion in 0,1 gew.-%iger wässriger Verdünnung in einer Küvette der Kantenlänge 2,5 cm mit Licht der Wellenlänge 600 nm vermessen und mit der entsprechenden Durchlässigkeit von Wasser unter den gleichen Messbedingungen verglichen. Die Durchlässigkeit von Wasser wird dabei mit 100 % angegeben. Je feinteiliger die Dispersion ist, desto höher ist der LD-Wert, der nach der zuvor beschriebenen Methode gemessen wird. Aus den Messwerten kann die mittlere Teilchengröße errechnet werden, vgl. B. Verner, M. Bárta, B. Sedláček, Tables of Scattering Functions for Spherical Particles, Prag, 1976, Edice Marco, Rada D-DATA, SVAZEK D-1.

Der Feststoffgehalt der stärkehaltigen Polymerdispersion beträgt beispielsweise 5 bis 50 Gew.-%, und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 15 bis 40 Gew.-%.

Die oben beschriebenen stärkehaltigen Polymerdispersionen werden als Leimungsmittel für Papier, Pappe und Karton verwendet. Sie können sowohl als Oberflächenleimungsmittel als auch als Masseleimungsmittel in den jeweils üblichen Mengen eingesetzt werden. Bevorzugt ist die Anwendung als Oberflächenleimungsmittel. Dabei können die erfindungsgemäßen Dispersionen mit allen bei der Oberflächenleimung geeigneten Verfahrensmethoden verarbeitet. Die Polymerdispersionen können beispielsweise mit einer Leimpresse, einer Filmpresse oder einem Gate-Roll Applicator auf die Oberfläche des zu leimenden Papiers aufgetragen werden. Für die Anwendung wird die Dispersion üblicherweise der Leimpresenflotte in einer Menge von 0,05 bis 3 Gew.-% bezogen auf Festsubstanz zugesetzt und richtet sich nach dem gewünschten Leimungsgrad der auszurüstenden Papiere. Desweiteren kann die Leimpresenflotte weitere Stoffe enthalten, wie z. B. Stärke, Pigmente, optische Aufheller, Biozide, Verfestiger für Papier, Fixiermittel, Entschäumer, Retentionsmittel, und/oder Entwässerungsmittel. Die Mengen an Polymer, die auf die Oberfläche von Papierprodukten aufgetragen werden, betragen beispielsweise 0,005 bis 1,0 g/m², vorzugsweise 0,01 bis 0,5 g/m². Die erfindungsgemäßen Leimungsmittel haben gegenüber den bekannten Leimungsmitteln den Vorteil, dass sie schon bei geringen Auftragsmengen auf aluunhaltigen sowie auf Polyaluminiumchlorid enthaltenden (PAC) Papieren eine bessere Leimungswirkung ergeben.

Sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht, bedeuten die Prozentangaben in den Beispielen immer Gewichtsprozent. Die Teilchengrößen wurden mittels eines High Performance Particle Sizer (HPPS) der Fa. Malvern unter Verwendung eines He-Ne-Lasers (633 nm) bei einem Streuwinkel von 173° bestimmt.

Die LD-Werte wurden in 0,1 %iger wässriger Lösung der zu bestimmenden Dispersion mit einem Gerät der Fa. Hach DR/2010 bei einer Wellenlänge von 600nm bestimmt.

Beispiel 1

- In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 128,3 g einer kationisierten Maisstärke (DS-Wert von 0,045) vorgelegt. Unter Rühren wurden 485,9 g entmineralisiertem Wasser, 14 g einer α -Amylase (1%) und 1,4 g Calciumacetat-Hydrat 25%ig zugegeben. Das Gemisch wurde anschließend auf 85°C erhitzt und 30 min gerührt. Danach wurden 7,0 g Eisessig und 1,4 g Eisen-(II) sulfat-Heptahydrat 10%ig zugegeben. Im Anschluß daran wurden 6,24 g einer 18 %igen Wasserstoffperoxidlösung über einen Zeitraum von 30 min. zudosiert. Danach wurde ein Monomerzulauf, bestehend aus 49,3 g entmineralisiertem Wasser, 0,26 g eines Gemisches des Na-Salzes von Alkansulfonaten mit einer mittleren Kettenlänge von C15 (40%ig), 3,5 g t-Dodecylmercaptan, 122,5 g Styrol, 61,25 g 2-Ethylhexylacrylat und 61,25 g t-Butylacrylat gestartet und über 120 min zudosiert. Gleichzeitig startete man den Zulauf von 56,2 g 18 %iger Wasserstoffperoxidlösung über einen Zeitraum von 150 Minuten. Das Gemisch wurde 30min nachpolymerisiert und dann auf 50°C abgekühlt. Man fügte dann innerhalb von 60 min 17,6 g tert.-Butylhydroperoxid 10%ig zu, gab danach 1,1 g einer 40%igen wässrigen Lösung des Tetra-Na-Salzes der Ethylendiamintetraessigsäure zu und kühlte das Reaktionsgemisch auf 30°C ab.
- Es wurde eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 37,7% und einem LD-Wert (0,1%) von 55% erhalten. Die mittlere Teilchengröße betrug 113 nm.

Beispiel 2

- In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 82,5 g einer kationisierten Kartoffelstärke (DS-Wert = 0,1) vorgelegt. Unter Rühren wurden 460,5 g entmineralisiertem Wasser, 10 g α -Amylase (1%ig) und 1,1 g Calciumacetat-Hydrat 25%ig zugegeben. Das Gemisch wurde auf 85°C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Danach gab man 10,0 g Eisessig und 2,8 g Eisen-(II) sulfat-Heptahydrat 10%ig zu und anschließend 4,3 g einer 18 %igen Wasserstoffperoxidlösung. Dann startete man einen Monomerzulauf bestehend aus 135,0 g entmineralisiertem Wasser, 0,21 g eines Gemisches des Na-Salzes von Alkansulfonaten mit einer mittleren Kettenlänge von C15 (40%ig), 2,5g tert.-Dodecylmercaptan, 92,0 g Styrol, 46 g 2-Ethylhexylacrylat und 46 g t-Butylacrylat. Die Zulaufdauer des Monomerzulaufs betrug 90 min. Gleichzeitig startete man einen Zulauf von 49,6 g 18 %iger Wasserstoffperoxidlösung über einen Zeitraum von 120 min. Das Gemisch wurde 30min nachpolymerisiert und dann auf 50°C abgekühlt. Anschließend fügte man zur Nachpolymerisation 2,4 g t-Butylhydroperoxid 10%ig zu und rührte das Reaktionsgemisch 30min bei 50°C und kühlte es danach auf 30°C ab.
- Es wurde eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 25,4% und einem LD-Wert (0,1%) von 72% erhalten. Die mittlere Teilchengröße betrug 95 nm.

Beispiel 3

- In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 59,24 g einer kationisierte Maisstärke (DS-Wert = 0,04) vorgelegt. Unter Rühren wurden 244,7 g entmineralisiertem Wasser, 8 g einer α -Amylase (1%ig) und 0,9 g Calciumacetat-Hydrat 25%ig zugegeben. Das Gemisch wurde auf 85°C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Danach gab man 8,0 g Eisessig und 2,2 g Eisen-(II)-sulfat-Heptahydrat 10%ig und anschließend 3,5 g einer 18 %igen Wasserstoffperoxidlösung zu. Dann startete man einen Monomerzulauf bestehend aus 107,8 g entmineralisiertem Wasser, 0,17 g eines Gemisches des Na-Salzes von Alkansulfonaten mit einer mittleren Kettenlänge von C15 (40%ig), 2,0 g tert.-Dodecylmercaptan, 73,5 g Styrol, 36,7 g 2-Ethylhexylacrylat und 36,7 g tert.-Butylacrylat. Die Zulaufdauer betrug 90 min. Gleichzeitig startete man einen Zulauf von 39,6 g 18 %iger Wasserstoffperoxidlösung über einen Zeitraum von 120 min. Das Gemisch wurde 30min nachpolymerisiert und dann auf 50°C abgekühlt. Anschließend fügte man zur Nachpolymerisation 2,4 g t-Butylhydroperoxid 10%ig zu und rührte das Reaktionsgemisch 30min bei 50°C und kühlte es danach auf 30°C ab. Dann wurde durch Zugabe von 20,7 g NaOH 25%ig die Dispersion neutral gestellt.
- Es wurde eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 27,2% und einem LD-Wert (0,1%) von 65% erhalten. Die mittlere Teilchengröße betrug 74 nm.

Beispiel 4

- In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 60,4 g einer kationisierte Stärke (DS-Wert = 0,045) vorgelegt. Unter Rühren wurden 243,6 g entmineralisiertem Wasser, 8g einer α -Amylase (1%ig) und 0,9 g Calciumacetat-Hydrat 25%ig zugegeben. Das Gemisch wurde auf 85°C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Danach fügte man 8,0 g Eisessig und 2,2 g Eisen-(II) sulfat Heptahydrat 10%ig zu und gab dann 3,5 g einer 18 %igen Wasserstoffperoxidlösung zu. Danach startete man einen Monomerzulauf bestehend aus 107,8 g entmineralisiertem Wasser, 0,17 g eines Gemisches des Na-Salzes von Alkansulfonaten mit einer mittleren Kettenlänge von C15 (40%ig), 2,0 g tert.-Dodecylmercaptan, 73,4 g Styrol, 36,7 g Ethylhexylacrylat und 36,7 g tert.-Butylacrylat. Die Zulaufdauer betrug 90 min. Gleichzeitig startete man einen Zulauf von 39,6 g 18 %iger Wasserstoffperoxidlösung über einen Zeitraum von 120 min. Das Gemisch wurde 30min nachpolymerisiert und dann auf 50°C abgekühlt. Dann gab man 1,9 g tert.-Butylhydroperoxid 10%ig zu, rührte es weitere 30 min und kühlte es danach auf 30°C ab. Dann fügte man 20,8 g NaOH 25%ig zu, wodurch die Dispersion neutral gestellt wurde. Man erhielt eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 26,7% und einem LD-Wert (0,1%) von 66%. Die mittlere Teilchengröße betrug 87 nm.

Beispiel 5

In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Innentemperaturmessung wurden 79,55 g einer anionischen Kartoffel-Stärke (ds-Wert = 0,044) vorgelegt. Unter Rühren wurden
5 430 g entmineralisiertem Wasser, 2,30 g einer α -Amylase (1%ig) und 1,02 g Calcium-acetat-Hydrat 25%ig zugegeben. Das Gemisch wurde auf 85°C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Danach fügte man 9,22 g Eisessig und 2,60 g Eisen-(II) sulfat Heptahydrat 10%ig zu und gab dann 4,9 g einer 18 %igen Wasserstoffperoxidlösung zu. Danach startete man einen Monomerzulauf bestehend aus 124,17 g entmine-
10 ralisiertem Wasser, 0,20 g eines Gemisches des Na-Salzes von Alkansulfonaten mit einer mittleren Kettenlänge von C15 (40%ig), 2,3 g tert.-Dodecylmercaptan, 84,64 g Styrol, 42,32 g Ethylhexylacrylat und 42,32 g tert.-Butylacrylat. Die Zulaufdauer betrug 90 min. Gleichzeitig startete man einen Zulauf von 39,6 g 18 %iger Wasserstoffperoxidlösung über einen Zeitraum von 120 min. Das Gemisch wurde 30min nachpolymerisiert und dann auf 50°C abgekühlt. Dann gab man 2,19 g tert.-Butylhydroperoxid
15 10%ig zu, rührte es weitere 30 min und kühlte es danach auf 30°C ab. Dann fügte man 28,94 g NaOH 25%ig und 100 ml Wasser zu, wodurch die Dispersion neutral gestellt wurde. Man erhielt eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 25,47% und einem LD-Wert (0,1%) von 83%. Die mittlere Teilchengröße betrug 98 nm.

20

Vergleichsbeispiel 1 (entsprechend Beispiel 2 aus EP-A-0307816)

In einem Polymerisationsgefäß, das mit Rührer, Rückflusskühler, Mantelheizung und Dosiervorrichtung ausgestattet war, wurden unter Stickstoffatmosphäre und Rühren
25 31,1 g einer oxidativ abgebauten Kartoffelstärke (Amylofax 15 der Fa. Avebe) in 199,5 g entmineralisiertem Wasser vorgelegt. Man löste die Stärke unter Rühren durch Erhitzen auf 85 °C. Bei dieser Temperatur fügte man nacheinander 5,6 g Eisessig, 0,05 g Eisen(II)sulfat ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) sowie 1,2 g einer 30 gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung zu. Nach 20 Minuten gab man nochmals 1,2 g der 30 gew.-%igen Was-
30 serstoffperoxidlösung zu. Anschließend dosierte man innerhalb von 2 h eine Mischung bestehend aus 66 g n-Butylacrylat, 58,5 g Styrol, 0,07 g Natriumlaurylsulfat und 43,5 g entmineralisiertem Wasser. Gleichzeitig begann der Initiatorzulauf von 21 g einer 5,5 gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung, der ebenfalls über 2 h mit konstanter Dosi-
35 sierungsgeschwindigkeit zudosiert wurde. Nach Beendigung der Zuläufe wurde noch eine Stunde bei 85 °C nachpolymerisiert. Nach Filtration (125 μm) erhielt man eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 33,9 %, mit einem LD-Wert (0,01%) von 86 und einer Teilchengröße von 110 nm (Laserkorrelationsspektroskopie).

Die nach den Beispielen und dem Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Polymerdispersionen wurden als Oberflächenleimungsmittel für Papier getestet. Das Prüfpapier sowie die Prüfmethode sind unten beschrieben. Die jeweils erhaltenen Ergebnisse sind in
40 Tabelle 1 zusammengefaßt.

Prüfmethoden:

Die Bestimmung des Leimungsgrades erfolgte nach Cobb60 gemäß DIN EN 20 535. Der HST-Wert wurde nach dem Hercules Sizing Test gemäß Tappi Norm T 530 ermit-
5 teilt. Die Tintenschwimmzeit wurde gemäß DIN 53 126 mit einer Papierprüftinte blau durchgeführt. Die Tonerhaftung wurde gemäß EN 12883 bei einer konstanten Ge-
geschwindigkeit an einem IGT Tester bestimmt. Der dynamische Kontaktwinkel wurde
gemäß ASTM D5725 mittels Fibro DAT 1100 ermittelt.

10 Beschreibung des DAT –Test (Dynamic Contact Angle and Absorption Test):

Aufgabe eines Tropfens Testflüssigkeit (Isopropanol/Wasser 1:10) auf die Papierober-
fläche und Messung der Veränderung des Kontaktwinkels gegen die Zeit. Beobachtet
wird dieses mit einer Videokamera. Der Kontaktwinkel ist der Innenwinkel zwischen der
15 Tropfen-Tangente und der Papieroberfläche. Je höher der Wert bei der jeweiligen Zeit,
desto besser ist die Leimungswirkung. (Zeitschritte: 1 - 3 - 5sec.)

Anwendungstechnische Prüfung als Oberflächenleimungsmittel:

20 Eine anionisch modifizierte Kartoffelstärke wurde unter Erhitzen auf 95°C für 30 Minu-
ten in Lösung gebracht. Anschließend wurde die Stärkelösung mit der zu prüfenden
Polymerdispersion versetzt, und mit Wasser verdünnt, so dass in der fertigen Mischung
eine Stärkekonzentration von 8% vorlag. Die Mischung aus Stärkelösung und Poly-
merdispersion wurde anschließend mittels einer Leimpresse auf ein Papier mit einer
25 Grammaturn von 64g/m², welches in der Masse mit AKD (Alkyldiketen) und Alaun
schwach vorgeleimt ist, bei einer Temperatur von 25°C aufgetragen. Die Präparations-
aufnahme lag im Bereich von 20-25%. Anschließend wurden die so behandelten Pa-
piere mittels Kontakttrocknung bei 90°C getrocknet, 24h bei 50% Luftfeuchte klimati-
siert und dann den Prüfungen unterzogen.

30

Als Testpapier diente ein alauhaltiges Papier, das schwach vorgeleimt war und folgende Zusammensetzung hatte:

60% DIP (de-inked pulp) 25,5% gebleichtes Birkensulfat 1,0% Aluminiumsulfat 12,5% Precarb 100 (Füllstoff) 0,5% Blancophor® P (Weißmacher) 1,3% Basoplast® 2009 LC (Leimungsmittel) 0,03% Polymin® KE 78 (Retentionsmittel)
--

- 5 Die Mengen an Polymerdispersion in der Leimpresenflotte betragen 0,5g/l (bezogen auf Feststoff der Polymerdispersion).

Tabelle 1

10

	DAT (°)	DAT (°)	Cobb60	Tonerhaftung
	Nach 1sec.	Nach 3sec.	(g/m ²)	(% Farbdichte)
Beispiel 1	55	45	56	72
Beispiel 2	66	59	45	78
Beispiel 3	61	54	54	75
Beispiel 4	60	49	57	77
Beispiel 5	68	55	45	71
Vergleichsbeispiel 1	47	32	76	67

Patentansprüche

1. Feinteilige, stärkehaltige Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Emulsionscopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart mindestens eines Redoxinitiators und Stärke, dadurch gekennzeichnet, dass man als ethylenisch ungesättigte Monomere
- 5
- (a) 25 bis 50 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols, Methacrylsäuremethylester, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,
- 10
- (b) 1 bis 49 Gew.-% mindestens eines Acrylsäure-C₁-C₄-alkylesters und/oder eines Methacrylsäure-C₂-C₄-alkylesters,
- (c) 1 bis 49 Gew.-% mindestens eines Acrylsäure-C₅-C₂₂-alkylesters und/oder eines Methacrylsäure-C₅-C₂₂-alkylesters und
- 15
- (d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomers,
- und als Stärke
- (e) 15 bis 40 Gew.-% mindestens einer abgebauten Stärke einsetzt, die eine
- 20
- Molmasse M_w von 1000 bis 65 000 hat,
- wobei die Summe (a) + (b) + (c) + (d) + (e) = 100% beträgt und sich auf den Gesamtfeststoffgehalt bezieht, und dass die Polymerisation in Gegenwart von mindestens 0,01 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, mindestens
- 25
- eines Polymerisationsreglers durchgeführt wird.
2. Feinteilige, stärkehaltige Polymerdispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als ethylenisch ungesättigte Monomere
- 30
- (a) 30 bis 40 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols, Methacrylsäuremethylester, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,
- (b) 15 bis 25 Gew.-% mindestens eines Acrylsäure-C₁-C₄-alkylesters und/oder eines Methacrylsäure-C₂-C₄-alkylesters,
- 35
- (c) 15 bis 25 Gew.-% mindestens eines Acrylsäure-C₅-C₁₈-alkylesters und/oder eines Methacrylsäure-C₅-C₁₈-alkylesters und
- (d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomers,
- und als Stärke
- 40
- (e) 25 bis 35 Gew.-% mindestens einer abgebauten Stärke einsetzt, die eine Molmasse M_w von 2500 bis 35 000 hat,

wobei die Summe (a) + (b) + (c) + (d) + (e) = 100% beträgt und sich auf den Gesamtfeststoffgehalt bezieht.

- 5 3. Feinteilige, stärkehaltige Polymerdispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Regler mindestens eine organische Verbindung einsetzt, die Schwefel in gebundener Form enthält.
- 10 4. Feinteilige, stärkehaltige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als ethylenisch ungesättigte Monomere
- 15 (a) mindestens ein Monomer aus der Gruppe Styrol, Methacrylsäuremethylester, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,
(b) Acrylsäure-n-butylester, Acrylsäure-iso-butylester, Acrylsäure-sek.-butylester und/oder Acrylsäure-tert.-butylester,
(c) Acrylsäure-2-ethylhexylester und/oder Methacrylsäure-2-ethylhexylester und
(d) mindestens ein Monomer aus der Gruppe Vinylacetat, Vinylpropionat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure und Salze der Säuregruppen enthaltenden Monomeren
- 20 und als Regler tert.-Dodecylmercaptan einsetzt.
- 25 5. Feinteilige, stärkehaltige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Regler in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, einsetzt.
- 30 6. Feinteilige, stärkehaltige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Regler in einer Menge von 0,05 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, einsetzt.
- 35 7. Verfahren zur Herstellung von feinteiligen, stärkehaltigen Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man
- 40 (a) 25 bis 50 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols, Methacrylsäuremethylester, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,
(b) 1 bis 49 Gew.-% mindestens eines Acrylsäure-C₁-C₄-alkylesters und/oder eines Methacrylsäure-C₂-C₄-alkylesters,
(c) 1 bis 49 Gew.-% mindestens eines Acrylsäure-C₅-C₂₂-alkylesters und/oder eines Methacrylsäure-C₅-C₂₂-alkylesters und

(d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines anderen ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomers,

und

5

(e) 15 bis 40 Gew.-% mindestens einer abgebauten Stärke, die eine Molmasse M_w von 1000 bis 65 000 hat, wobei die Summe (a) + (b) + (c) + (d) + (e) = 100% beträgt und sich auf den Gesamtfeststoffgehalt bezieht, in Gegenwart eines Redoxinitiators und von mindestens 0,01 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, mindestens eines Polymerisationsreglers polymerisiert.

10

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in Gegenwart von 0,05 bis 5,0 Gew.-% mindestens einer organischen Verbindung als Regler durchführt, die Schwefel in gebundener Form enthält.

15

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in Gegenwart von tert.-Dodecylmercaptan als Regler durchführt.

20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man der Polymerdispersion nach Beendigung der Hauptpolymerisation einen Initiator aus der Gruppe Wasserstoffperoxid, Peroxide, Hydroperoxide und/oder Azostarter zusetzt und eine Nachpolymerisation durchführt.

25

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man der Polymerdispersion zur Nachpolymerisation tert.-Butylhydroperoxid zusetzt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als Stärke eine abgebaute kationisierte Stärke einsetzt.

30

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als Stärke eine abgebaute anionische Stärke einsetzt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die kationisierte oder anionische Stärke vor Beginn der Polymerisation enzymatisch und/oder oxidativ abbaut.

35

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man nach Beendigung der Polymerisation einen Komplexbildner für Schwermetallionen in einer solchen Menge zur Polymerdispersion zusetzt, um sämtliche Schwermetallionen komplex zu binden.

40

16. Verwendung der stärkehaltigen Polymerdispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 6 als Leimungsmittel für Papier, Pappe und Karton.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/063503

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F2/24 D21H17/37

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)
C08F D21H

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 321 574 A (CHEMISCHE FABRIK BRUEHL MARE GMBH) 25 June 2003 (2003-06-25) the whole document -----	1-16
A	US 6 753 377 B1 (NIINIKOSKI MARI ET AL) 22 June 2004 (2004-06-22) the whole document -----	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 2006

Date of mailing of the international search report

01/09/2006

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

Simmerl, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/063503

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1321574	A	25-06-2003	NONE
<hr/>			
US 6753377	B1	22-06-2004	AT 283298 T 15-12-2004
			ES 2232421 T3 01-06-2005
			FI 105565 B1 15-09-2000
			NO 20013668 A 21-09-2001
			PT 1165642 T 29-04-2005
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/063503

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08F2/24 D21H17/37

Nach der Internationalen Patenklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08F D21H

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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 321 574 A (CHEMISCHE FABRIK BRUEHL MARE GMBH) 25. Juni 2003 (2003-06-25) das ganze Dokument	1-16
A	US 6 753 377 B1 (NIINIKOSKI MARI ET AL) 22. Juni 2004 (2004-06-22) das ganze Dokument	1-16

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
23. August 2006	01/09/2006
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 Simmerl, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/063503

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1321574	A	25-06-2003 KEINE	
US 6753377	B1	22-06-2004	15-12-2004
		AT 283298 T	01-06-2005
		ES 2232421 T3	15-09-2000
		FI 105565 B1	21-09-2001
		NO 20013668 A	29-04-2005
		PT 1165642 T	