

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-525463

(P2018-525463A)

(43) 公表日 平成30年9月6日(2018.9.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 4/10 (2006.01)	CO8F 4/10	4J015
CO9J 201/00 (2006.01)	CO9J 201/00	4J040
CO9J 11/04 (2006.01)	CO9J 11/04	
CO9J 11/06 (2006.01)	CO9J 11/06	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2017-567185 (P2017-567185)	(71) 出願人	514271866
(86) (22) 出願日	平成28年6月3日 (2016.6.3)		フィッシャーヴェルケ ゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成30年2月14日 (2018.2.14)		ミット ベシュレンクテル ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/000927		ウント コンパニー コマンディートゲゼル
(87) 国際公開番号	WO2016/206777		ルシャフト
(87) 国際公開日	平成28年12月29日 (2016.12.29)		f i s c h e r w e r k e G m b H &
(31) 優先権主張番号	102015110283.8		C o . K G
(32) 優先日	平成27年6月26日 (2015.6.26)		ドイツ連邦共和国 ヴァルトアッハタール
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		クラウス-フィッシャー-シュトラッセ
(31) 優先権主張番号	102015118134.7		1
(32) 優先日	平成27年10月23日 (2015.10.23)		K l a u s - F i s c h e r - S t r a s
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		s e 1, D - 7 2 1 7 8 W a l d a
			c h t a l, G e r m a n y

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化剤系における開始剤としてのアルジミンおよびケチミンならびに、とりわけ固着技術用の相応の樹脂組成物

(57) 【要約】

ラジカル重合可能な化合物を含む合成樹脂組成物のための硬化剤系であって、以下の成分： a) 金属塩の形の少なくとも1種の活性化剤と、ラジカル開始剤 b 1) として (i) 少なくとも1種のアルデヒドおよび/またはケトンと少なくとも1種の第一級アミン、および/または b 2) (i i) 少なくとも1種のアルジミンまたは (i i i) 少なくとも1種のケチミン、または前記成分 (i) ~ (i i i) の2種以上の混合物とを含む硬化剤系、ならびにとりわけ固着技術において使用するためのそのような硬化剤系を有する合成樹脂組成物、ならびにそれと関連している発明主題。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

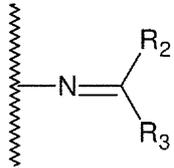
以下の成分：

a) 金属塩の形の少なくとも 1 種の活性化剤と、ラジカル開始剤として

b 1) 少なくとも 1 種のアルデヒドおよび / もしくはケトンと少なくとも 1 種の第一級アミン、ならびに / または

b 2) 式 (I)：

【化 1】



(I)

10

[式中、

波線は、互いに独立して、使用されるアミンの有機基を表し、かつ以下で適切なアミンについて記載される意味を有するか、または水素を表し、かつ

R_2 および R_3 は、互いに独立して、水素および / または非置換もしくは置換された、任意に二重結合および / またはヘテロ原子を有する 1 分岐以上または直鎖状の有機基であって、少なくとも 1 個の脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環式、もしくはヘテロ環式の分子構造、または上述の分子構造の 2 種以上の組み合わせを含む有機基を意味する] の 1 個以上のイミン構造増分を含むイミン、および / またはそれらの塩と

を含む、ラジカル重合可能な化合物を含む合成樹脂組成物のための硬化剤系。

【請求項 2】

(a) 有機酸および / または無機酸と金属、例えば銅、鉄、バナジウム、マンガン、セリウム、コバルト、ジルコニウムもしくはビスマス、またはそれらの 2 種以上の混合物から選択される、特に、バナジウム、鉄、マンガンおよび銅から選択される金属との 1 種以上の塩から選択される金属塩の形の活性化剤、特に無機酸基、例えばスルフェート基および / またはカーボネート基および / または有機酸基、例えばカルボキシレート基 (ここで、有機酸は、飽和であることが好ましい)、例えば C_1 - アルキル、 C_6 - C_{24} - アリール基もしくは C_7 - C_{30} - アラルキル基を有するカルボキシレート、例えばオクトエート、例えば 2 - エチルヘキサノエート (イソオクタノエート)、ネオデカノエートまたはアセチルアセトネートを有する塩または錯体の形の活性化剤 [ここで、マンガンカルボキシレート、例えば酢酸マンガンまたはオクタン酸マンガン、銅カルボキシレート、例えばオクタン酸銅またはナフテン酸銅、銅キノレート、鉄カルボキシレート、例えばオクタン酸鉄および / またはバナジウムカルボキシレート、および / または例えば塩化鉄、硫酸鉄、硫酸銅および塩化銅を含む無機酸との金属塩の群が特に好ましい]、および / または

(b 2) ラジカル開始剤として、少なくとも 1 種のアルジミンまたはケチミンであって

、アミノール、例えばヒドロキシ低級アルキルアミン、例えばエタノールアミン、ジエタノールアミン、1, 3 - ジアミノプロパン - 2 - オールもしくは 3 - アミノプロパノール、または芳香族アミノール、例えば 2 - 、 3 - もしくは 4 - アミノフェノール、

特に式 $R^a R^b N - E - (N R^c R^d)$ [式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d は、互いに独立して、H、アルキル基またはシクロアルキル基を意味し、かつ E は、2 個以上の炭素原子を有する、例えば最大 40 個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状の、飽和または不飽和のアルキレン鎖を意味し、ここで、アルキルアミンの形のモノアミンの場合に、括弧内にある基は考慮せず、その代わりに 1 つの H が存在する] のアルキル / アルキレン (モノまたはジ) アミン、好ましくはアミノブタン、ジアミノエタン、ジアミノプロパンまたはその他

50

の同族体、例えば 1, 4 - ジアミノブタン、1, 5 - ジアミノペンタンおよび 1, 6 - ジアミノヘキサン、2 - メチル - 1, 2 - プロパンジアミン、2, 2, 4 - もしくは 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、

特に式 $R^e R^f N - G - (NR^g R^h)$ [式中、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h は、互いに独立して、H、アルキル基またはシクロアルキル基を意味し、かつ G は、4 個以上の環原子を有する、特に最大 10 個の、例えば最大 6 個の環炭素原子を有する飽和または不飽和のシクロアルキル/シクロアルキレン基またはヘテロシクロアルキル/ヘテロシクロアルキレン基を意味し、ここで、シクロアルキルアミンまたはヘテロシクロアルキルアミンの形のモノアミンの場合に、括弧内にある基は考慮せず、その代わりに 1 つの H が存在する] のシクロアルキル/シクロアルキレン (モノまたはジ) アミンまたはヘテロシクロアルキル/ヘテロシクロアルキレン (モノまたはジ) アミン [ここで、シクロヘキサシルアミン、ジアミノシクロヘキサン、例えば 1, 4 - シクロヘキサレンジアミン、4, 4' - メチレン - ビス - シクロヘキサシルアミン、イソホロンジアミン、m - キシリレンジアミン、2, 5 (2, 6) ビス - (アミノメチル) - ビシクロ [2.2.1] ヘプタン (NBDA)、オクタヒドロ - 4, 7 - メタノインデン - 1 (2), 5 (6) - ジメタンアミン (TCD - ジアミン)、1, 2 -、1, 4 - または特に 1, 3 - ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、またはヘテロシクロアルキル化合物の場合には、アミノエチルピペラジンが好ましい]、多官能性アミン、特にアミノ官能化されたポリオキシアルキレン、例えば 2 - ビス (アミノエトキシ) エタン、または 1, 13 - ジアミノ - 4, 7, 10 - トリオキサトリデカン

、
式 $H_2N - (CH_2)_i - NH - [(CH_2)_j - NH]_k - (CH_2)_l - NH_2$ [式中、 i 、 j および l は、互いに独立して、2 ~ 4 を表し、かつ k は、0、1、2、3 または 4 を表す] の化合物、例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンおよびさらなる同族体、ジプロピレントリアミン、ビス (3 - アミノプロピル) アミン、

アミノアミド、ポリアミノアミド、マンニツヒ塩基またはアミン付加物、
あるいは

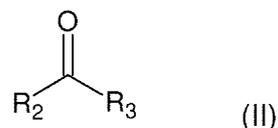
ケイ素に結合された、少なくとも 1 個の、好ましくは 2 個の加水分解可能な基、例えばアルコキシ、例えばメトキシまたはエトキシを含むアミノアルキルシラン、例えば、以下の化合物：

アミノアルキルトリ - または - ジアルコキシシラン、例えば 3 - アミノプロピル - トリメトキシシランまたは 3 - アミノプロピルトリエトキシシランおよび N - (アミノアルキル) アミノアルキルトリ - または - ジアルコキシシラン、例えば N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランまたは N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、さらにウレイドアルキルトリメトキシシラン、例えば 3 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン

の 1 つ以上を含む群から選択されるアミノアルキルシラン、ならびにそれらの 2 種以上の混合物から選択されるモノ -、ジまたはポリアミンと、

式 (II)

【化 2】



[式中、

R_2 、 R_3 は、互いに独立して、水素および/または非置換もしくは置換されたおよび/もしくは任意にヘテロ原子を有する 1 分枝以上のまたは直鎖状の有機基であって、少なくとも 1 個の脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環式もしくはヘテロ環式の分子構造、または上記分子構造からの 2 種以上の組み合わせを含む有機基を意味する] の 1 種以上のアルデヒドまた

10

20

30

40

50

はケトン〔ここで、該アルデヒドおよび/またはケトンは、好ましくは、カルボニル基に対して炭素原子にある少なくとも1個またはそれより多くの(第一級および/または第二級)水素原子を有する化合物、例えばプロパナル、バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、メトキシアセトアルデヒド、メチルイソブチルケトン、アセトンまたはメチルエチルケトン、または特にカルボニル基に対して炭素原子にある1個だけの(第三級)水素原子を有する化合物、例えばイソブチルアルデヒド、2-エチルヘキサナル、2-メチルブタナル、2-エチルブタナル、2-メチルバレルアルデヒド、2,3-ジメチルバレルアルデヒド、シクロヘキシルカルボキシアリドまたは非常に好ましくはジイソプロピルケトン、3-メチル-2-ペンタノンまたは2-メチルシクロヘキサノン、あるいはそれらの2種以上の混合物である〕との水の脱離をしながらの縮合によって得られる群から選択されるアルジミンまたはケチミンを含む、請求項1に記載の硬化剤系。

10

【請求項3】

b2)におけるラジカル開始剤として、1種だけまたは複数のアルジミンが規定され、ケチミンは規定されない、請求項1または2に記載の硬化剤系。

【請求項4】

(a)金属塩の形の活性化剤は、有機酸および/または無機酸と金属、例えば銅、鉄、バナジウム、マンガン、セリウム、コバルト、ジルコニウムもしくはビスマス、またはそれらの2種以上の混合物から選択される、特に、バナジウム、鉄、マンガンおよび銅から選択される金属との1種以上の塩から選択され、特に、前記金属塩は、無機酸基、例えばスルフェート基および/またはカーボネート基および/または有機酸基、例えばカルボキシレート基(ここで、有機酸は、飽和であることが好ましい)、例えば C_1H_3 、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール基もしくは $C_7 \sim C_{30}$ -アララルキル基を有するカルボキシレート、例えばオクトエート、例えば2-エチルヘキサノエート(イソオクタノエート)、ネオデカノエートまたはアセチルアセトネートを有する塩または錯体の形であり、その際、マンガンカルボキシレート、例えば酢酸マンガンまたはオクタン酸マンガン、銅カルボキシレート、例えばオクタン酸銅またはナフテン酸銅、銅キノレート、鉄カルボキシレート、例えばオクタン酸鉄および/またはバナジウムカルボキシレート、および/または例えば塩化鉄、硫酸鉄、硫酸銅および塩化銅を含む無機酸との金属塩の群が特に好ましく、かつ/または

20

30

b2)ラジカル開始剤として、請求項2に挙げられるおよび/または少なくとも1種のアルデヒドおよび/またはケトンの少なくとも1つが規定されかつ含まれており、かつ第一級アミンとして、第一級アミノ基を有する1種以上のアミノシラン化された充填剤、例えばアミノシラン処理された石英粉またはアミノシラン処理された熱分解法ケイ酸が規定されかつ含まれている、請求項1に記載の硬化剤系。

【請求項5】

ラジカル開始剤b2)として、イソブチルアルデヒドおよび3-アミノプロピルトリメトキシシランの反応生成物、イソブチルアルデヒドおよびm-キシリレンジアミンの反応生成物、イソブチルアルデヒドおよび1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの反応生成物、イソブチルアルデヒドおよびJeffamin D230の反応生成物、イソブチルアルデヒドおよびイソホロンジアミンの反応生成物、イソブチルアルデヒドおよびJeffamin DER-148の反応生成物、イソブチルアルデヒドおよびジエチルトリエチレンジアミンの反応生成物、ならびにイソブチルアルデヒドおよびシクロヘキサ-1,2-ジアミンの反応生成物、またはこれらの反応生成物の2種以上の混合物から選択される1種以上のアルジミンが規定される、請求項1または2または3に記載の硬化剤系。

40

【請求項6】

(a)活性化剤は、有機酸および/または無機酸と金属、例えば銅、鉄、バナジウム、マンガン、セリウム、コバルト、ジルコニウムもしくはビスマス、またはそれらの2種以上の混合物から選択される、特にバナジウム、鉄、マンガンおよび銅から選択される金属

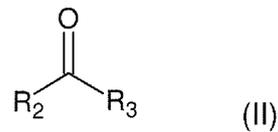
50

との1種以上の塩からの金属塩の形で、特に無機酸基、例えばスルフェート基および/またはカーボネート基および/または有機酸基、例えばカルボキシレート基(ここで、有機酸は、飽和であることが好ましい)、例えばC₁H₃、C₂~C₂₀-アルキル、C₆~C₂₄-アリール基もしくはC₇~C₃₀-アラルキル基を有するカルボキシレート、例えばオクトエート、例えば2-エチルヘキサノエート(イソオクタノエート)、ネオデカノエートまたはアセチルアセトネートを有する塩または錯体の形で規定され、その際、マンガンカルボキシレート、例えば酢酸マンガンまたはオクタン酸マンガン、銅カルボキシレート、例えばオクタン酸銅またはナフテン酸銅、銅キノレート、鉄カルボキシレート、例えばオクタン酸鉄および/またはバナジウムカルボキシレート、および/または例えば塩化鉄、硫酸鉄、硫酸銅および塩化銅を含む無機酸との金属塩の群が特に好ましく、かつ/または

10

(b1)ラジカル開始剤は、式(II)

【化3】



[式中、

R₂、R₃は、互いに独立して、水素および/または非置換もしくは置換されたおよび/もしくは任意にヘテロ原子を有する1分枝以上のまたは直鎖状の有機基であって、少なくとも1個の脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環式もしくはヘテロ環式の分子構造、または上記分子構造からの2種以上の組み合わせを含む有機基を意味する]の少なくとも1種のアルデヒドまたはケトン[ここで、該アルデヒドおよび/またはケトンは、好ましくは、カルボニル基に対して炭素原子にある少なくとも1個またはそれより多くの(第一級および/または第二級)水素原子を有する化合物、例えばプロパナル、バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、メトキシアセトアルデヒド、3,7-ジメチル-6-オクテナルもしくは3,7-ジメチル-7-ヒドロキシオクテナル、メチルイソブチルケトン、アセトンまたはメチルエチルケトン、または特にカルボニル基に対して炭素原子にある1個だけの(第三級)水素原子を有する化合物、例えばイソブチルアルデヒド、2-エチルヘキサナル、2-メチルブタナル、2-エチルブタナル、2-メチルバレルアルデヒド、2,3-ジメチルバレルアルデヒド、シクロヘキシルカルボキシアルデヒド、3,7-ジメチル-2,6-オクタジエナル、3-(4-t-ブチルフェニル)-2-メチルプロパナル、テトラヒドロフラン-3-カルボキシアルデヒド、テトラヒドロ-2-フランカルボキシアルデヒド、4-ホルミルテトラヒドロピラン、テトラヒドロ-2H-ピラン-2-カルバルデヒド、テトラヒドロピラン-3-カルバルデヒド、ジイソプロピルケトン、3-メチル-2-ペンタノン、2-メチルシクロヘキサノン、-イオンまたは6-メチル-5-ヘプテン-2-オンあるいはそれらの2種以上の混合物である]、ならびに

20

30

少なくとも1種の第一級アミン、好ましくは、特にアルキル-またはアルキレン(モノまたはジ)アミン、例えば2-メチルペンタジアミンまたは2,2,4-もしくは2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、

40

ヘテロアルキル-またはヘテロアルキレン(モノまたはジ)アミン、例えば1,13-ジアミノ-4,7,10-トリオキサトリデカン、アミン官能化されたポリオキシアルキレン[Jeffamine]または例えばトリエチレントラミンおよび/またはより高級の同族体、

シクロアルキル-またはシクロアルキレン(モノまたはジ)アミン、例えばイソホロンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサノン、TCD-ジアミン、

ヘテロシクロアルキル-またはヘテロシクロアルキレン(モノまたはジ)アミン、例えばアミノエチルピペラジン、

アミノール、例えば1,3-ジアミノプロパン-2-オール、および

50

アリールアルキル - またはアリールアルキレン (モノまたはジ) アミン、例えば 1, 3 - または 1, 4 - ベンゼンジメタンアミン

から選択される、および/またはアミノシラン化された充填剤、

アミノアミド、ポリアミノアミド、マンニヒ塩基またはアミン付加物、例えばエポキシド - アミン付加物、イソシアネート - アミン付加物、ブッヘラー付加物およびマイケル付加型付加物、

ケイ素に結合された少なくとも 1 個の加水分解可能な基、例えばアルコキシ、例えばメトキシまたはエトキシを含むアミノアルキルシラン、例えば、以下の化合物：アミノアルキルトリ - または - ジアルコキシシラン、例えば 3 - アミノプロピル - トリメトキシシランまたは 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ならびに N - (アミノアルキル) アミノアルキルトリ - または - ジアルコキシシラン、例えば N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランまたは N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、さらにウレイドアルキルトリメトキシシラン、例えば 3 - ウレイドプロピルトリメトキシシランの 1 つ以上を含む群から選択されるアミノアルキルシラン、ならびに

第一級アミノ基を有するアミノシラン化された充填剤、例えばアミノシラン処理された石英粉、アミノシラン処理された珪藻土、またはアミノシラン処理された熱分解法ケイ酸、ならびに上述のアミンの 2 種以上の混合物

の群から選択されるモノ - 、ジ - およびポリアミンの群から選択される少なくとも 1 種の第一級アミンを含み、

ここで、一方の成分のアルデヒドおよび/またはケトンと、もう一方の成分の第一級アミンとは、好ましくは隔離されて 2 つの構成部に分けられており、接着剤、被覆剤または成形材料において使用するとき、特に (建築) 基材におけるアンカー手段の固着の場合に硬化剤系を使用するときにはじめて混合されるように規定される、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の硬化剤系。

【請求項 7】

(a) 金属塩の形の活性化剤は、有機酸および/または無機酸と金属との 1 種以上の塩から選択され、例えば請求項 2 に挙げられる塩から選択され、かつラジカル開始剤として b 1) 少なくとも 1 種のアルデヒドおよび/またはケトンと少なくとも 1 種の第一級アミンが規定され、その際、前記アルデヒドおよび/またはケトンは、好ましくは、カルボニル基に対して炭素原子にある少なくとも 1 個またはそれより多くの (第一級および/または第二級) 水素原子を有する化合物、例えばプロパナル、バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、メトキシアセトアルデヒド、3, 7 - ジメチル - 6 - オクテナルまたは 3, 7 - ジメチル - 7 - ヒドロキシオクタナル、メチルイソブチルケトン、アセトンまたはメチルエチルケトン、または特にカルボニル基に対して炭素原子にある 1 個だけの (第三級) 水素原子を有する化合物、例えばイソブチルアルデヒド、2 - エチルヘキサナル、2 - メチルブタナル、2 - エチルブタナル、2 - メチルバレルアルデヒド、2, 3 - ジメチルバレルアルデヒド、シクロヘキシルカルボキシアルデヒド、3, 7 - ジメチル - 2, 6 - オクタジエナル、3 - (4 - t - ブチルフェニル) - 2 - メチルプロパナル (リリアール、リスメラル)、テトラヒドロフラン - 3 - カルボキシアルデヒド、テトラヒドロ - 2 - フランカルボキシアルデヒド、4 - ホルミルテトラヒドロピラン、テトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - カルバルデヒド、テトラヒドロピラン - 3 - カルバルデヒド、ジイソプロピルケトン、3 - メチル - 2 - ペンタノン、2 - メチルシクロヘキサノン、イオンまたは 6 - メチル - 5 - ヘプテン - 2 - オン、またはそれらの 2 種以上の混合物であり、

かつ前記第一級アミンは、好ましくは、モノ - 、ジおよびポリアミン、特にアルキル - またはアルキレン (モノまたはジ) アミン、例えば 2 - メチルペンタジアミンまたは 2, 2, 4 - もしくは 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、ヘテロアルキル - またはヘテロアルキレン (モノまたはジ) アミン、例えば 1, 1, 3 - ジアミノ - 4, 7, 10 - トリオキサトリデカン、アミン官能化されたポリオキシアルキレ

10

20

30

40

50

ン [J e f f a m i n e] または例えばトリエチレンテトラミンおよび / またはより高級の同族体、

シクロアルキル - またはシクロアルキレン (モノまたはジ) アミン、例えばイソホロンジ
アミン、 1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、 T C D - ジアミン、

ヘテロシクロアルキル - またはヘテロシクロアルキレン (モノまたはジ) アミン、例えば
アミノエチルピペラジン、

アミノール、例えば 1, 3 - ジアミノプロパン - 2 - オール、および

アリールアルキル - またはアリールアルキレン (モノまたはジ) アミン、例えば 1, 3 -
または 1, 4 - ベンゼンジメタンアミン

から選択される、および / またはアミノシラン官能化された充填剤、

アミノアミド、ポリアミノアミド、マンニヒ塩基またはアミン付加物、例えばエポキシ
ド - アミン付加物、イソシアネート - アミン付加物、ブッヘラー付加物およびマイケル付
加型付加物、

ケイ素に結合された少なくとも 1 個の加水分解可能な基、例えばアルコキシ、例えばメト
キシまたはエトキシを含むアミノアルキルシラン、例えば、以下の化合物：アミノアルキ
ルトリ - または - ジアルコキシシラン、例えば 3 - アミノプロピル - トリメトキシシラン
または 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ならびに N - (アミノアルキル) アミノ
アルキルトリ - または - ジアルコキシシラン、例えば N - (2 - アミノエチル) - 3 - ア
ミノプロピルトリメトキシシランまたは N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピル
メチルジメトキシシラン、さらにウレイドアルキルトリメトキシシラン、例えば 3 - ウレ
イドプロピルトリメトキシシランの 1 つ以上を含む群から選択されるアミノアルキルシラ
ン、ならびに

第一級アミノ基を有するアミノシラン化された充填剤、例えばアミノシラン処理された石
英粉、アミノシラン処理された珪藻土、またはアミノシラン処理された熱分解法ケイ酸、
ならびに上述のアミンの 2 種以上の混合物

の群から選択されるモノ - 、ジおよびポリアミンを含む群から選択されるアミンであり、
ここで、一方の成分のアルデヒドおよび / またはケトンと、もう一方の成分の第一級アミ
ンとは、好ましくは隔離されて 2 つの構成部に分けられており、接着剤、被覆剤または成
形材料において使用するとき、特に (建築) 基材におけるアンカー手段の固着の場合に
硬化剤系を使用するときにはじめて混合されるように規定され、かつ / または、

b 2) 請求項 1 に示される式 (I) の 1 個以上のイミン構造増分を含むイミンは、特に
少なくとも 1 種のアルデヒドおよび / またはケトンと少なくとも 1 種の第一級アミンとの
反応によって得られ、

その際、前記アルデヒドおよび / またはケトンは、好ましくは、カルボニル基に対して
炭素原子にある少なくとも 1 個またはそれより多くの (第一級および / または第二級) 水
素原子を有する化合物、例えばプロパナール、バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド
、メトキシアセトアルデヒド、3, 7 - ジメチル - 6 - オクタナールまたは 3, 7 - ジメ
チル - 7 - ヒドロキシオクタナール、メチルイソブチルケトン、アセトンまたはメチルエ
チルケトン、または特にカルボニル基に対して 炭素原子にある 1 個だけの水素原子を有
する化合物、例えばイソブチルアルデヒド、2 - エチルヘキサナール、2 - メチルブタナ
ール、2 - エチルブタナール、2 - メチルバレルアルデヒド、2, 3 - ジメチルバレルア
ルデヒド、シクロヘキシルカルボキシアルデヒド、3, 7 - ジメチル - 2, 6 - オクタジ
エナール、3 - (4 - t - ブチルフェニル) - 2 - メチルプロパナール、テトラヒドロフ
ラン - 3 - カルボキシアルデヒド、テトラヒドロ - 2 - フランカルボキシアルデヒド、4
- ホルミルテトラヒドロピラン、テトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - カルバルデヒド、テ
トラヒドロピラン - 3 - カルバルデヒド、ジイソプロピルケトン、3 - メチル - 2 - ペン
タノン、2 - メチルシクロヘキサノン、 - イオンまたは 6 - メチル - 5 - ヘプテン -
2 - オン、またはそれらの 2 種以上の混合物であり、

かつ前記第一級アミンは、好ましくは、モノ - 、ジおよびポリアミン、特に

アルキル - またはアルキレン (モノまたはジ) アミン、例えば 2 - メチルペンタジアミン

10

20

30

40

50

または 2, 2, 4 - もしくは 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、
ヘテロアルキル - またはヘテロアルキレン (モノまたはジ) アミン、例えば 1, 1, 3 - ジ
アミノ - 4, 7, 10 - トリオキサトリデカン、アミン官能化されたポリオキシアルキレ
ン [J e f f a m i n e] または例えばトリエチレントトラミンおよび / またはより高級
の同族体、

シクロアルキル - またはシクロアルキレン (モノまたはジ) アミン、例えばイソホロンジ
アミン、1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、T C D - ジアミン、

ヘテロシクロアルキル - またはヘテロシクロアルキレン (モノまたはジ) アミン、例えば
アミノエチルピペラジン、

アミノール、例えば 1, 3 - ジアミノプロパン - 2 - オール、および

アリールアルキル - またはアリールアルキレン (モノまたはジ) アミン、例えば 1, 3 -
または 1, 4 - ベンゼンジメタンアミン

から選択される、および / またはアミノシラン化された充填剤、

アミノアミド、ポリアミノアミド、マンニツヒ塩基またはアミン付加物、例えばエポキシ
ド - アミン付加物、イソシアネート - アミン付加物、ブッヘラー付加物およびマイケル付
加型付加物、

ケイ素に結合された少なくとも 1 個の加水分解可能な基、例えばアルコキシ、例えばメト
キシまたはエトキシを含むアミノアルキルシラン、例えば、以下の化合物：アミノアルキ
ルトリ - または - ジアルコキシシラン、例えば 3 - アミノプロピル - トリメトキシシラン
または 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ならびに N - (アミノアルキル) アミノ
アルキルトリ - または - ジアルコキシシラン、例えば N - (2 - アミノエチル) - 3 - ア
ミノプロピルトリメトキシシランまたは N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピル
メチルジメトキシシラン、さらにウレイドアルキルトリメトキシシラン、例えば 3 - ウレ
イドプロピルトリメトキシシランの 1 つ以上を含む群から選択されるアミノアルキルシラ
ン、ならびに

第一級アミノ基を有するアミノシラン化された充填剤、例えばアミノシラン処理された石
英粉、アミノシラン処理された珪藻土、またはアミノシラン処理された熱分解法ケイ酸、
ならびに上述のアミンの 2 種以上の混合物

から選択されるモノ - 、ジおよびポリアミンを含む群から選択されるアミンである、請求
項 1 に記載の硬化剤系。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の硬化剤系の、成分 d) として少なくとも 1
種のラジカル重合可能な化合物をさらに含むラジカル重合可能な化合物を含む合成樹脂組
成物のための開始剤系としての使用。

【請求項 9】

少なくとも 1 種のラジカル重合可能な化合物として、好ましくは少なくとも 2 個または
それより多くの反応性非芳香族性不飽和結合を有するラジカル硬化性の不飽和反応樹脂、
または 2 種以上の反応樹脂の混合物、特にスチレンおよび誘導体、ビニルエステル、例え
ば (メタ) アクリレートまたはウレタン (メタ) アクリレートまたはイタコネート、さら
に不飽和ポリエステル、ビニルエーテル、アリルエーテル、ジシクロペンタジエン化合物
ならびに不飽和の脂肪を含むエチレン性不飽和化合物の群からの反応樹脂、特に 1 個以上
の不飽和カルボン酸基を有する (ラジカル) 硬化可能なエステルを含む 1 種以上の反応樹
脂、好ましくはそれぞれプロポキシ化または特にエトキシ化された芳香族ジオール -
、例えばビスフェノール - A - 、ビスフェノール - F - またはノボラック - (特にジ -)
(メタ) アクリレート、特にジ - またはポリエポキシド、例えばビスフェノール - A - 、
ビスフェノール - F - またはノボラック - ジ - および / または - ポリグリシジルエーテル
と不飽和カルボン酸、例えば C₂ ~ C₇ - アルケンカルボン酸、例えば特に (メタ) アクリ
ル酸との反応生成物の形のエポキシ (メタ) アクリレート、ウレタン - および / または尿
素 (メタ) アクリレート (これはまたオリゴマー型またはポリマー型の別形も含む) また
は不飽和ポリエステル樹脂等、あるいはこれらの硬化可能な不飽和有機成分の 2 つ以上が

10

20

30

40

50

規定される、請求項 8 に記載の使用。

【請求項 10】

以下の成分

- a) 請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に含まれる金属塩の形の少なくとも 1 種の活性化剤と、ラジカル連鎖開始剤として、
 b 1) 請求項 1、4、6 または 7 のいずれか 1 項に挙げられる少なくとも 1 種のアルデヒドおよび / またはケトンと第一級アミン、または
 b 2) 請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に含まれる少なくとも 1 種のケチミンまたは特にアルジミンと、
 c) 請求項 6 または 9 に定義される少なくとも 1 種のラジカル重合可能な化合物とを含む、合成樹脂組成物。

10

【請求項 11】

ラジカル連鎖開始剤 b 2) として、請求項 1 から 3、請求項 5 または請求項 6 のいずれか 1 項に含まれる少なくとも 1 種のケチミンまたは特にアルジミンが規定される、請求項 10 に記載の合成樹脂組成物。

【請求項 12】

ラジカル連鎖開始剤 b 1) として、請求項 1、2、4、6 または 7 に挙げられる、特に請求項 6 に挙げられる少なくとも 1 種のアルデヒドおよび / またはケトンと第一級アミンが規定される、請求項 10 に記載の合成樹脂組成物。

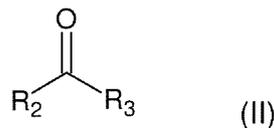
【請求項 13】

(a) 金属塩の形の活性化剤は、有機酸および / または無機酸と金属、例えば銅、鉄、バナジウム、マンガン、セリウム、コバルト、ジルコニウムもしくはビスマス、またはそれらの 2 種以上の混合物から選択される金属、特にバナジウム、鉄、マンガンおよび銅から選択される金属との 1 種以上の塩から選択され、特に、前記金属塩は、無機酸基、例えばスルフェート基および / またはカーボネート基および / または有機酸基、例えばカルボキシレート基 (ここで、有機酸は、飽和であることが好ましい)、例えば $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール基もしくは $C_7 \sim C_{30}$ -アラルキル基を有するカルボキシレート、例えばオクトエート、例えば 2-エチルヘキサノエート (イソオクタノエート)、ネオデカノエートまたはアセチルアセトネートを有する塩または錯体の形であり、その際、マンガンカルボキシレート、例えば酢酸マンガンまたはオクタン酸マンガン、銅カルボキシレート、例えばオクタン酸銅またはナフテン酸銅、銅キノレート、鉄カルボキシレート、例えばオクタン酸鉄および / またはバナジウムカルボキシレート、および / または例えば塩化鉄、硫酸鉄、硫酸銅および塩化銅を含む無機酸との金属塩の群が特に好ましく、かつ / またはラジカル開始剤 b 2) が、請求項 2 に挙げられるモノ -、ジ - またはポリアミンと、請求項 2 に定義される式 (II)

20

30

【化 4】



40

の 1 種以上のアルデヒドまたはケトンとの水の脱離をしながらの縮合によって得られる群から選択される少なくとも 1 種のアルジミンまたはケチミンを含むことを特徴とする、請求項 10 または 11 に記載の合成樹脂組成物。

【請求項 14】

(a) 金属塩の形の活性化剤は、有機酸および / または無機酸と金属との 1 種以上の塩から選択され、例えば請求項 13 に挙げられる金属塩から選択され、かつ / または
 b 1) ラジカル開始剤として、請求項 2 に挙げられるならびに / または少なくとも 1 種のアルデヒドおよび / もしくはケトンの少なくとも 1 種が規定されかつ含まれており、かつ

50

第一級アミンとして、第一級アミノ基を有する1種以上のアミノシラン化された充填剤、例えばアミノシラン処理された石英粉（例えばQuarzwurke GmbH社のSilbond AST（登録商標））、アミノシラン処理された珪藻土（例えばHoffmann Mineral社のAktisil AM（登録商標））、またはアミノシラン処理された熱分解法ケイ酸が規定されかつ含まれており、ラジカル開始剤として第一級アミンとして、第一級アミノ基を有する1種以上のアミノシラン化された充填剤、例えばアミノシラン処理された石英粉、アミノシラン処理された珪藻土またはアミノシラン処理された熱分解法ケイ酸が規定されかつ含まれている、請求項10に記載の合成樹脂組成物。

【請求項15】

多成分系または多成分キットの形における、請求項10から14までのいずれか1項に記載の合成樹脂組成物。

【請求項16】

請求項10から15までのいずれか1項に記載の合成樹脂組成物の、接着剤、被覆剤または成形材料としての使用。

【請求項17】

請求項10から14までのいずれか1項に記載の合成樹脂組成物の、建築基材におけるアンカー手段の固着のための使用。

【請求項18】

請求項10から14までのいずれか1項に記載の合成樹脂組成物およびアンカー手段を順次にもしくは同時に、建築基材中の穴もしくは隙間に導入する、穴もしくは隙間におけるアンカー手段の固着のための方法もしくは手法、または請求項10から14までのいずれか1項に記載の合成樹脂組成物を固着剤として使用する、建築物の補強のための繊維、ノンクリンプ布帛、織物もしくは複合材の固着のための方法もしくは手法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ラジカル重合可能な化合物を含む合成樹脂組成物、好ましくは化学固着技術での使用または方法のために適切なまたは適応された合成樹脂組成物のための開始剤系としての、(i)少なくとも1種のアルデヒドおよび/もしくはケトンと少なくとも1種の第一級アミン、(ii)少なくとも1種のアルジミンもしくは(iii)少なくとも1種のケチミン、または成分(i)～(iii)の2種以上の混合物、ならびに金属塩の形の少なくとも1種の活性化剤（促進剤）を含む硬化剤系、そのような硬化剤系を含む合成樹脂組成物、該硬化剤系または合成樹脂組成物の、特に固着分野における使用、ならびにそれらに関連するその他の発明主題、例えば方法、手法および使用に関する。

【0002】

ラジカル重合可能な（硬化可能な）化合物、例えば不飽和ポリエステル樹脂およびビニルエステル樹脂をベースとする合成樹脂組成物は、接着剤および粘着剤として知られている。しばしば、その接着剤および粘着剤は、合成樹脂混合物と硬化剤とがそれぞれ別個の構成部に収容されている2成分系である。そのような（特に、周囲温度で硬化可能な）合成樹脂組成物を硬化させるために、いわゆるラジカル開始剤（開始剤）が必要とされる。化学固着技術においては、その特性に基づいて2種類の開始剤系が確立されている。独国特許出願公開第3226602号明細書（DE3226602A1）には、開始剤としてベンゾイルペルオキシドを含み、かつ促進剤としてアミン系化合物を含む開始剤系が記載されている。それに対して、欧州特許出願公開第1586569号明細書（EP1586569A1）では、ラジカル開始剤としてペルエステルをベースとし、かつ活性化剤として金属化合物をベースとする開始剤系が提案されている。

【0003】

しかしながら、これらの公知の開始剤系の欠点は、ラジカル開始剤としてペルオキシドが使用されることである。これらのペルオキシドは、熱感受性であり、かつ不純物に敏感に反応し、これにより、ペースト状の硬化剤組成物の配合に際して、貯蔵温度、貯蔵安定

10

20

30

40

50

性および適切な成分選択の点でかなりの制限が引き起こされる。ペルオキシドの安定化のために、減感剤、例えばフタレートまたは水を添加することができる。可塑剤として作用することで、これらの減感剤は、合成樹脂組成物の機械的強度を大きく損ねる。

【0004】

環境的理由からも、そしてペルオキシドが多く国々で特定の濃度を超えると（例えば、ジベンゾイルペルオキシドの場合には1%を超えると）感作性であると表示せねばならないことから、そのような開始剤を避けることが努められるべきである。一部には同様に表示義務があるアミン系促進剤についても同じことが言える。

【0005】

アルジミンまたはケチミン（以下で、まとめてイミンとも呼ばれ、これは「ケチミンまたは好ましくはアルジミン」を意味する）は、第一級アミンとアルデヒドまたはケトンからの縮合生成物である。水と接触すると、そのようなイミンは加水分解して、相応のアミンおよびアルデヒドまたはケトンとなり得る。そのため、前記イミンは、アミンまたはアルデヒドもしくはケトンの保護された形として使用することができる。このように、アルジミンは、しばしばポリウレタン化学またはエポキシ化学において使用され、ここでは、アルジミンは、イソシアネート基またはエポキシ基を有する組成物のための、湿分によって活性化可能な架橋剤（「封鎖アミン」または「潜在性硬化剤」）として用いられ、こうして硬化は、重付加の原理により生ずる。そのような使用のための例は、欧州特許出願公開第1329469号明細書（EP1329469A1）、欧州特許出願公開第1975190号明細書（EP1975190A1）および欧州特許第2017260号明細書（EP2017260）に記載されている。

10

20

【0006】

ラジカル硬化可能な合成樹脂組成物中でのイミンは、米国特許第4348506号明細書（US4348506）で述べられている。ここでは、ビニルエステル樹脂は、ペルオキシド、とりわけケトンペルオキシドを開始剤として用いて、かつa)コバルト-アルジミン錯体および/またはb)ナフテン酸コバルトと当量のアルジミンとを促進剤として用いて硬化される。イミンを本来のラジカル開始剤（ペルオキシドを含まない）として金属活性化剤と組み合わせて、ラジカル重合のために「積極的に」使用することは、ここでは述べられておらず、したがってまだ公知ではない。

【0007】

欧州特許出願公開第2824117号明細書（EP2824117A1）には、銅（I）塩および含窒配位子を、ラジカル重合可能な化合物のためのペルオキシド不含の開始剤系として使用することが記載されている。該含窒配位子は、好ましくは、窒素に対して炭素原子にある容易に引き離すことができる水素原子を有する第三級脂肪族アミンである。例として、欧州特許出願公開第2824117号明細書（EP2824117A1）では、とりわけN, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン（PMDETA）ならびにそのより高級およびより低級同族体が挙げられる。欧州特許出願公開第2824117号明細書（EP2824117A1）による反応樹脂組成物の欠点は、該組成物が低い強度または接着応力しか可能にせず、部分的に有害表示（PMDETAは、どくる印で表示される）を示すことである。

30

40

【0008】

したがって、先行技術に記載される欠点を克服するが、存在するのであればその利点（例えば、低温硬化、樹脂と硬化剤との間の混合比のロバスト性）を保つかまたはそれを上回り、そして任意にその他の利点を有し、かつ冒頭に挙げた目的のために適切な強度および使用可能性を、開始剤としてペルオキシドに頼ることなく可能にする新規の硬化剤組成物または樹脂組成物を提供するという課題があった。

【0009】

今や驚くべきことに、(i)アルデヒドおよび/またはケトンと一緒に第一級アミン、(ii)アルジミンならびに(iii)ケチミンを、金属塩と組み合わせて、ラジカル重合可能な（硬化可能な）化合物を含む合成樹脂組成物のための開始剤系として利用するこ

50

とができることが判明した。

【0010】

さらに、欧州特許出願公開第2824117号明細書(EP2824117A1)の含窒配位子とは異なって sp^2 混成窒素を含む、本発明により使用可能なイミンが、高性能な硬化剤系に導くことが判明した。それは、改善された強度または接着応力の形で現れるだけでなく、銅だけに制限されない、促進剤として利用するための金属塩のより広範な選択可能性の形で現れる。

【0011】

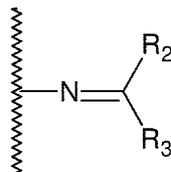
本発明は、前記背景に対して、第一の本発明の態様においては、ラジカル重合可能な化合物を含む合成樹脂組成物のための硬化剤系であって、以下の成分：

a) 金属塩の形の少なくとも1種の活性化剤と、ラジカル開始剤として

b1) 少なくとも1種のアルデヒドおよび/もしくはケトンと少なくとも1種の第一級アミン、ならびに/または

b2) 式(I)：

【化1】



(I)

[式中、

波線は、互いに独立して、(それぞれ)使用されるアミンの有機基、または水素を表し、かつ

R_2 および R_3 は、互いに独立して、水素および/または非置換もしくは置換された、任意に二重結合および/またはヘテロ原子を有する1分岐以上または直鎖状の有機基であって、少なくとも1個の脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環式、もしくはヘテロ環式の分子構造、または上述の分子構造の2種以上の組み合わせを含む有機基を意味する]の1個以上のイミン構造増分を含む少なくとも1種のイミン、および/またはそれらの塩と

を含む、硬化剤系に関する。

【0012】

好ましくは、式Iのイミン構造増分を含むイミンの分子量は、2000ダルトン(g/mol)またはそれ未満であり、例えば1000ダルトンまたはそれ未満である。またアルデヒドおよび/またはケトンは、それぞれ好ましくは、前記範囲の分子量を有する。

【0013】

上述の硬化剤系は、使用準備済みの硬化剤組成物(例えば、マイクロカプセル化された成分a)およびb)を有する硬化剤組成物)として存在し得るか、または好ましくは合成樹脂組成物のその他の成分と混合したときにはじめて、例えば使用に際して(いわば組成物(混合物)として)形成され得る。

【0014】

本発明のさらなる特に強調されるべき一実施形態は、そのような硬化剤系の、ラジカル重合可能な化合物を含み、成分c)として少なくとも1種のラジカル重合可能な化合物をさらに含む合成樹脂組成物のための開始剤系としての使用に関する。

【0015】

この場合に、ラジカル重合可能な化合物を含む合成樹脂組成物は、特に、接着剤、被覆剤または成形材料として、特に石積みもしくはコンクリートのような基材におけるアンカー手段の固着のため、またはさらに建築物の補強のための繊維、ノンクリンプ布帛、織物もしくは複合材の固着のために使用されるが、それは、特に、硬化剤系の、好ましくはそのような合成樹脂組成物の成分としての(さらなる)使用は、述べられた目的について以

10

20

30

40

50

下に挙げられるようにして行われる。

【0016】

さらなる一実施形態は、成分

- a) 金属塩の形の少なくとも1種の活性化剤と、ラジカル開始剤として
 - b1) 少なくとも1種のアルデヒドおよび/もしくはケトンと少なくとも1種の第一級アミン、ならびに/または
 - b2) 上述の式(I)の少なくとも1個のイミン構造増分を含む少なくとも1種のイミンと、
 - c) 少なくとも1種のラジカル重合可能な化合物と
- を含む合成樹脂組成物に関する。

10

【0017】

好ましくは、本発明による合成樹脂組成物においては、二重結合対カルボニル基(アルデヒド基もしくはケト基)またはイミノ基のモル量(n)の比($n(C=C) : n(N=C)$)または($n(O=C)$)は、4000 : 1 ~ 1 : 10、特に3000 : 1 ~ 1 : 2である。

【0018】

カルボニル基(アルデヒド基もしくはケト基)またはイミノ基対金属のモル量(n)の比は、好ましくは $n(N=C)$ または $n(O=C) : n(Me) = 1000 : 1 ~ 1 : 50$ 、特に500 : 1 ~ 1 : 10である。

【0019】

20

さらなる一実施形態においては、本発明はまた、上記のまたは下記の組成を有する合成樹脂組成物の、接着剤、被覆剤または成形材料としての、特に固着分野または防壁工事における、本明細書では第一には(建築)基材、例えば石積みもしくはコンクリートにおけるアンカー手段の固着のための、または建築物の補強のための繊維、ノンクランプ布帛、織物もしくは複合材の固着のための使用に関する。その使用は、特に、反応性成分が使用現場ではじめて互いに接触して反応し得る多成分キット、例えば2成分キットの形で行われる。

【0020】

また、特に本発明による1成分形または多成分形の合成樹脂組成物がアンカー手段のモルタル導入(接着剤導入)のために使用される穴または隙間におけるアンカー要素(アンカー手段)の固着のための相応の方法または手法であって、合成樹脂組成物およびアンカー手段が順次に、特にまず最初に合成樹脂組成物が、そして次にアンカー手段が、またはそれらが(少なくともほぼ)同時に基材中の(また亀裂の入った基材、例えば亀裂の入ったコンクリートにおける)穴または隙間に導入される方法または手法、あるいはこれらの両方の別形のそれぞれ部分的な導入を伴う混合形態も、本発明の一実施形態を構成する。

30

【0021】

また、本発明による1成分形または多成分形の合成樹脂組成物が固着剤(接着剤)として使用される建築物の補強のための繊維、ノンクランプ布帛、織物もしくは複合材の固着のための相応の方法または手法も、本発明の一実施形態である。

【0022】

40

本発明の実施形態は、本明細書で参照により援用される特許請求の範囲にも記載されており、その際、従属形式請求項は、好ましい発明の態様を意味する。実施例はまた好ましい実施形態に該当する。

【0023】

前述および後述のように、より一般的な概念または特徴は、それぞれより具体的に(特に後述で)述べられる定義によって、その単独が、その幾つかが、またはその全てが置き換えられてよく、これにより、本発明の具体的な好ましい実施形態がもたらされる。

【0024】

不定冠詞(「ein」または「eine」)が使用される場合に、それは(特に記載がない限り、例えば「少なくとも」の前置によって明らかに)まず第一に不定冠詞として理解され

50

るべきであり、それは「ひとつ（数字の1）以上」をも含み、ひとつ（数字の1）だけをも含む。言い換えると、不定冠詞（「ein」または「eine」）は、「1つ以上、例えば2つまたは3つまたは4つ」を意味する。「少なくとも1つ」は、1つ以上を表す。複数形が使用される場合（例えば、「複数の二重結合」、「複数のヘテロ原子」等）に、それには、単数形（「1つの二重結合」、「1つのヘテロ原子」等）も含まれる。

【0025】

前述および後述のように、パーセントにおける割合または含量の表記は、特に記載がないかまたは明白な場合には、本発明による樹脂組成物の全ての内容物（包装材料を含まない）に対して、特に記載がない限り、それぞれ質量パーセント（「質量%」）または相対質量割合を意味する。

10

【0026】

「含む（「beinhalten」）」または「含む（umfassen）」は、上述の成分または構成要素または特徴の他にそれ以外のものが存在してよいことを意味する。つまり、列挙した成分／構成要素／特徴を限定列挙することを意味する「～からなる」とは異なって非限定的な列挙を表す。好ましくは、「含む（beinhalten）」の代わりに「～からなる」は、特に概念「分子構造（複数を含む）」に関して使用することができる。

【0027】

付加語「さらに（ferner）」と言及される場合に、それは、この付加語を伴わない特徴がより大幅に好ましいことを意味する。

20

【0028】

「および／または」は、上述の特徴／物質が、それぞれ単独で、またはそれぞれ上述の特徴／物質の2種以上の組み合わせで存在し得ることを意味する。

【0029】

「樹脂組成物」とは、合成樹脂組成物と解釈されるべきであり、簡潔にするために、「樹脂組成物」という表現が大幅に用いられる。

【0030】

「（メタ）アクリレート（(Meth)acrylate）」または「（メタ）アクリレート（(meth)acrylate）」と言及される場合に、それは、アクリレート、メタクリレートまたはそれらの混合物を意味する。

30

【0031】

アルキル（アルキレンもしくはアルキルオキシにおいても）および／または脂肪族とは、好ましくは、例えば12個の炭素原子を有する非分枝鎖状のまたは1分枝以上の、任意に不飽和の炭化水素鎖を意味する。

【0032】

シクロアルキル（シクロアルキレンにおいても）および／または（脂）環式とは、好ましくは、3個～18個の、例えば3個～8個の炭素原子を環中に有する脂環式基を意味する。

【0033】

アリール（アリーレンにおいても）および／または芳香族とは、特に、6個～22個の、例えば6個～10個の炭素原子を有するアリール、特にフェニル（またはフェニレン）を意味する。

40

【0034】

接頭語「ヘテロ」とは、好ましくは、1つ以上の炭素原子が、互いに独立して、ヘテロ原子、例えば1個～3個のヘテロ原子（例えば、O、N、例えばNHまたはN-アルキル、SおよびSiから選択される）によって置き換えられていることを意味する。

【0035】

脂肪芳香族とは、特に、直前に定義されるようなアリール、アルキル、アルキレンおよびアリーレンを有するアリールアルキル基、アリールアルキレン基、アリーレンアルキル基またはアルキル-アリーレン-アルキル基を意味する。

【0036】

50

「置換された」または「置換基」と言及された場合に、それは、分子中で水素原子が置き換わる原子または原子基（例えばヒドロキシ）を表す。1個の置換基および/または複数の置換基（「置換された」場合に）は、主鎖に沿って存在してよく、かつ/または分岐の場合には側鎖に沿って存在してよい。相応して特徴付けられる基、増分または分子構造は、飽和であることが好ましいか、または非置換であってよい。

【0037】

本発明の全ての実施形態においては、好ましくは、先行技術からの開始剤、特にペルオキシド自体、アジド、アゾ化合物および光開始剤のラジカル開始剤としての一切の添加（混加）が省略される。すなわち、本発明の主題は、そのような化合物無しで済む（本発明の主題は、そのような化合物を含まない）。この場合に、ペルオキシドが散発的に貯蔵または反応の間に付随的に生ずる（例えば、空気酸素との反応によっても）ことは除外されないが、「外部からの」積極的な添加は行われぬ。

10

【0038】

この場合に、先行技術からの「開始剤」は、上述のようにラジカル開始剤である。そのようなペルオキシドの例は、例えば国際公開第2007/042199号パンフレット（WO2007/042199）および米国特許出願公開第2002/0091214号明細書（US2002/0091214）で述べられるように、アルキルヒドロペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ペルアセタール、ペルケタール、過酸、アルデヒドペルオキシドおよびケトンペルオキシド、ペルオキシカーボネート、ペルオキシエステル、ジアシルペルオキシド等である。非ペルオキシド系化合物の例は、アゾ化合物、例えばAIBNおよびテトラゼンである。

20

【0039】

本発明により含まれるまたは使用されるアルデヒド、ケトン、アミン、アルジミンもしくはケチミンは公知であるか、または自体公知の方法に従って製造することができ/得ることができ、または好ましくはそれにより得られる。前記イミンは、（例えばアンカー要素の固着のための）使用前にまたは「インサイチュー」ではじめて合成することができ、もしくは得ることができる。本発明による考えられる方法は、したがって（t）別個の事前の製造、ならびに/または（tt）アルデヒド/ケトンと第一級アミンを固着系の種々の成分に分けて、例えば使用現場で混合する「インサイチュー」製造、ならびに/または（iii）アルデヒド/ケトンと第一級アミンがそれぞれの成分の調合に際して一緒に混合される固着系の成分における「インサイチュー」製造である。特に、（t）によるイミンは、水の脱離下での縮合によって1種以上のアミンと1種以上のアルデヒドまたはケトンとから得られる。別個の上述の反応（t）のための相応の反応条件は、当業者に公知である。

30

【0040】

適切なアミンおよびアルデヒドまたはケトンのための例は、特に独国特許出願公開第102004035542号明細書（DE102004035542A1）、欧州特許出願公開第1329469号明細書（EP1329469A1）、欧州特許出願公開第1975190号明細書（EP1975190A1）および欧州特許第2017260号明細書（EP2017260）に記載されており、本明細書においては、前記文献で一般的にかつ具体的に挙げられるアミン、アルデヒド、ケトン、アルジミンおよびケチミンに関しては参照により援用される。

40

【0041】

それ自体として添加されるまたはイミンの合成のために適切な第一級アミンは、例えばモノ-、ジ-もしくはポリアミン、またはそれらの2種以上の混合物を含む。使用可能なモノアミン、ジアミンおよび/またはポリアミンは、直鎖状であっても分枝鎖状であってもよい。モノアミンおよび/またはジアミンおよび/またはポリアミンの分子骨格は、脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環式、ヘテロ環式、芳香族、脂肪芳香族、およびシラン/シロキサン分子構造またはそれらから独立して選択される2つ以上を含み得る。該分子において、第一級アミノ基および/または第二級アミノ基および第三級アミノ基が存在してよいが

50

、少なくとも1個の第一級アミノ基（ $-NH_2$ ）は、アルジミンまたはケチミンの形成のために含まれていなければならない。

【0042】

モノ -、ジ - またはポリアミンは、好ましくは、アルキル - またはアルキレン（モノまたはジ）アミン（例えば、2 - メチルペンタジアミン、または2, 2, 4 - もしくは2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン）、ヘテロアルキル - またはヘテロアルキレン（モノまたはジ）アミン（例えば1, 13 - ジアミノ - 4, 7, 10 - トリオキサトリデカン、Huntsman Corp社の市販のアミン官能化されたポリオキシアルキレン [Jeffamine] または例えばトリエチレントラミンおよび/またはより高級の同族体）、シクロアルキル - またはシクロアルキレン（モノまたはジ）アミン（例えばイソホロンジアミン、1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、TCD - ジアミン）、ヘテロシクロアルキル - またはヘテロシクロアルキレン（モノまたはジ）アミン（例えばアミノエチルピペラジン）、アミノールまたはアミノアルコール（例えば1, 3 - ジアミノプロパン - 2 - オール）ならびに脂肪芳香族（モノまたはジ）アミン（例えば1, 3 - または1, 4 - ベンゼンジメタンアミン）の群から選択され、かつ/またはアミノシラン化された充填剤の群から選択される。

10

【0043】

さらに好ましくは、モノ -、ジ - またはポリアミンは、アミノアミド、ポリアミノアミド、マンニヒ塩基およびアミン付加物（例えば欧州特許出願公開第0387418号明細書（EP0387418A2）に記載されるエポキシ - アミン付加物、イソシアネート - アミン付加物 [例えば、イミン合成の未反応のアミノ基またはアミノールが使用される場合には上述のアミノールから、好ましくはまずは反応が行われてイミンとなり、引き続きイソシアネートへと付加される]、プッヘラー付加物およびマイケル付加型付加物）の群から選択されてよい。

20

【0044】

アミンとしては、ケイ素に結合された少なくとも1個の加水分解可能な基、例えばアルコキシ、例えばメトキシまたはエトキシを含むアミノアルキルシランにも関心が持たれる。これらのアミノアルキルシランは（生成する反応水または供給された水によって）加水分解し、縮合し、こうして複数のアミノ基を有するポリマーについてのREACHの規定を満たすオリゴマーを形成することができる。したがって、そのようなアミノアルキルシランからのイミンは、本発明の特に好ましい態様の基礎を成す。好ましいそのようなアミノアルキルシランは、例えば、以下の化合物：アミノアルキルトリ - または - ジアルコキシシラン、例えば3 - アミノプロピル - トリメトキシシランまたは3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ならびにN - （アミノアルキル）アミノ - アルキルトリ - または - ジアルコキシシラン、例えばN - （2 - アミノエチル） - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランまたはN - （2 - アミノエチル） - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、さらにウレイドアルキルトリメトキシシラン、例えば3 - ウレイドプロピルトリメトキシシランの1つ以上を含む群から選択される。

30

【0045】

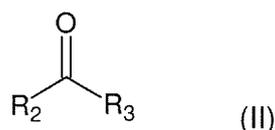
本発明の主題のさらなる具体的な一実施形態においては、ポリアミンとして、第一級アミノ基を有するアミノシラン化された充填剤、例えばアミノシラン処理された石英粉（例えばQuarzwurke GmbH社のSilbond AST（登録商標））、アミノシラン処理された珪藻土（例えばHoffmann Mineral社のAktisil AM（登録商標））、またはアミノシラン処理された熱分解法ケイ酸が規定されかつ含まれてよい。

40

【0046】

それ自体として添加されるまたはアルジミンおよび/もしくはケチミンの合成のために使用可能なまたは適切なアルデヒドおよびケトン、特に、式（II）：

【化 2】



[式中、

R₂、R₃は、互いに独立して、水素ならびに / または非置換もしくは置換された、および / または任意に二重結合および / またはヘテロ原子を有する、1分岐以上または直鎖状の有機基であって、脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環式、ヘテロ環式の分子構造、ならびに / または上述の分子構造からの組み合わせを含み得る有機基を意味する] のアルデヒドおよびケトンである。

10

【0047】

好ましくは、前記アルデヒドおよび / またはケトンは、カルボニル基に対して炭素原子にある少なくとも1個またはそれより多くの（第一級および / または第二級）水素原子を有する化合物である。そのようなアルデヒドの例は、プロパナル、バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒドもしくはメトキシアセトアルデヒド、または3,7-ジメチル-6-オクテナル（シトロネラル）もしくは3,7-ジメチル-7-ヒドロキシオクタナル（ヒドロキシシトロネラル）である。そのようなケトンとしては、本明細書においては例として、メチルイソブチルケトン、アセトン、またはメチルエチルケトンもしくは6-メチル-5-ヘプテン-2-オンが挙げられる。

20

【0048】

特に好ましくは、前記アルデヒドおよび / またはケトンは、カルボニル基に対して炭素原子にある二重結合および / または分枝を有する化合物である。これにより、特に好ましいアルデヒドおよび / またはケトンは、カルボニル基に対して炭素原子にある1個だけの（第三級）水素原子を有する。特に好ましいアルデヒドの例は、イソブチルアルデヒド、2-エチルヘキサナル、2-メチルブタナル、2-エチルブタナル、2-メチルバレルアルデヒド、2,3-ジメチルバレルアルデヒド、シクロヘキシルカルボキシアリドまたは3,7-ジメチル-2,6-オクタジエナル（シトラール）、3-(4-t-ブチルフェニル)-2-メチルプロパナル（リリアール、リスメラール）、テトラヒドロフラン-3-カルボキシアリド、テトラヒドロ-2-フランカルボキシアリド、4-ホルミルテトラヒドロピラン、テトラヒドロ-2H-ピラン-2-カルバルドまたはテトラヒドロピラン-3-カルバルドである。特に好ましいケトンとしては、本明細書では例として、ジイソプロピルケトン、3-メチル-2-ペンタノン、2-メチルシクロヘキサノンまたは -イオンが挙げられる。

30

【0049】

適切なアミン、好ましいおよび特に好ましいアルデヒドおよび / またはケトンのための上述の例は、適切なアミン、アルデヒドおよび / またはケトンの範囲を制限するものではなく、単に、上述の、適切であると、好ましいと、そして特に好ましいと規定された構造特徴を有する化合物例を例示するにすぎない。

40

【0050】

実施例に挙げられるアルデヒド、ケトンまたは合成されたアルジミンおよび / もしくはケチミンならびにそれ自体として添加されるおよび / またはアルジミンおよび / またはケチミンの合成のために使用される具体的なアミン、ケトンおよびアルデヒド、またはそれらの2種以上の混合物が特に好ましい。

【0051】

少なくとも1種のラジカル重合可能な化合物は、非芳香族不飽和基を含む化合物、好ましくは、好ましくは少なくとも2個またはそれより多くの反応性非芳香族不飽和結合を有するラジカル硬化性の不飽和反応樹脂、または2種以上の反応樹脂の混合物である。

【0052】

50

ラジカル硬化性の反応樹脂または合成樹脂としては、本発明によれば、エチレン性不飽和化合物および炭素-炭素三重結合を有する化合物が適している。

【0053】

スチレンおよび誘導体、ビニルエステル、例えば(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレートもしくはイタコネート、またはエポキシ(メタ)アクリレートを含み、不飽和ポリエステル、ビニルエーテル、アリルエーテル、ジシクロペンタジエン化合物および不飽和の脂肪をさらに含むエチレン性不飽和化合物の群が特に適している。

【0054】

とりわけ、1個以上の不飽和カルボン酸基を有する(ラジカル)硬化可能なエステル(例えば独国特許出願公開第102014103923号明細書(DE102014103923A1)に記載される)を含む1種以上のそのような反応性樹脂、好ましくはそれぞれプロポキシ化もしくは特にエトキシ化された芳香族ジオール-、例えばビスフェノール-A-、ビスフェノール-F-またはノボラック(特にジ-)(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、特にジ-またはポリエポキシド、例えばビスフェノール-A-、ビスフェノール-F-もしくはノボラック-ジ-および/または-ポリグリシジルエーテルと不飽和カルボン酸、例えばC₂~C₇-アルケンカルボン酸、特に(メタ)アクリル酸との反応生成物の形のエポキシ(メタ)アクリレート、例えばジ-および/またはポリイソシアネート(より高級官能性のイソシアネート)と適切な(メタ)アクリル化合物(例えばヒドロキシエチル-またはヒドロキシプロピルメタクリレート)とを、任意に少なくとも2個のヒドロキシル基を含むヒドロキシ化合物を併用して、例えば独国特許出願公開第3940309号明細書(DE3940309A1)および/または独国特許出願公開第4111828号明細書(DE4111828A1)に記載されるようにして反応させることによって得られるウレタン(メタ)アクリレートおよび/または尿素(メタ)アクリレート、特にウレタン(メタ)アクリレート、または不飽和ポリエステル樹脂等、あるいはこれらの硬化可能な不飽和有機成分の2種以上が特に好ましい。

10

20

【0055】

前記1種以上の反応性樹脂の質量割合は、好ましくは、0.1質量%から90質量%までの範囲、例えば0.5質量%から75質量%の間、または1質量%から40質量%の間、または特に15質量%から60質量%までの範囲、例えば20質量%から50質量%までの範囲である。

30

【0056】

さらなる(特に固着分野で慣用の)内容物のための重要な例は、補助促進剤、抑制剤、反応性希釈剤、チキソトロピー剤、充填剤および/またはさらなる添加剤である。

【0057】

補助促進剤としては、アミン系補助促進剤、例えば特に(好ましくは第三級の、特にヒドロキシアルキルアミノ基で置換された)芳香族アミンであって、エポキシアルキル化されたアニリン、トルイジンまたはキシリジン、例えばエトキシ化されたトルイジン、アニリンまたはキシリジン、例えばN,N-ビス(ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、さらに具体的には、相応してより高度にアルコキシ化された工業製品を含む群から選択される芳香族アミンが該当し得る。2種以上の補助促進剤、特に上述の補助促進剤を混合することが可能である。1種以上の補助促進剤は、好ましくは0.005質量%から10質量%までの、特に0.1質量%から5質量%までの割合(濃度)を有する。

40

【0058】

抑制剤としては、例えば非フェノール系(嫌気性)および/またはフェノール系抑制剤を添加することができる。

【0059】

フェノール系抑制剤(購入できるラジカル硬化性反応樹脂の既に混加された成分として規定されるが、さらにそれを欠いていてもよい)としては、(任意にアルキル化された)ヒドロキノン類、例えばヒドロキノン、モノ-、ジ-もしくはトリメチルヒドロキノン、(任意にアルキル化された)フェノール、例えば4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジ

50

- t - ブチルフェノール)、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、または 4 - メトキシフェノール、(任意にアルキル化された) ピロカテキン、例えば t - ブチルピロカテキンまたは 3, 5 - ジ - t - ブチル - 1, 2 - ベンゼンジオール、あるいはそれらの 2 種以上の混合物が該当する。その割合は、好ましくは 1 質量% までであり、特に 0.0001 質量% から 0.5 質量% の間、例えば 0.01 質量% から 0.1 質量% の間である。

【0060】

非フェノール系または嫌気性の抑制剤としては、好ましくはフェノチアジンまたはその他の安定な有機ラジカル、例えばガルビノキシルラジカルおよび N - オキシルラジカルが該当する。有機ニトロキシルラジカル (特に「HALS」) としては、例えば独国特許第 19956509 号明細書 (DE 19956509) からの有機ニトロキシルラジカル、特に 1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラ - メチルピペリジン - 4 - オール (「4 - OH - TEMPO」または「TEMPO-L」) が規定され得る。非フェノール系抑制剤の質量割合は、好ましくは、反応樹脂配合物に対して、1 ppm (質量) から 2 質量% までの範囲、特に例えば 10 ppm (質量基準) から 1 質量% までの範囲にある。

10

【0061】

チキソトロピー剤としては、通常 of チキソトロピーを引き起こすレオロジー助剤、例えば熱分解法ケイ酸、ベントナイト、アルキルセルロースおよびメチルセルロース、ひまし油誘導体等を、例えば 0.01 質量% から 50 質量% までの質量割合で、例えば 0.1 質量% から 5 質量% までの質量割合で使用することができる。

20

【0062】

また、さらなる添加剤、例えば可塑剤、非反応性希釈剤、さらなるシラン、柔軟化剤、安定化剤、帯電防止剤、増粘剤、硬化触媒、レオロジー助剤、湿潤剤および分散剤、例えばその均質混合のより良い制御のための成分の種々の着色のための着色添加剤、例えば染料もしくは特に顔料等、またはそれらの 2 種以上の混合物を添加することもできる。そのような添加剤は、例えば全体として、全部で 0 質量% から 90 質量% までの、例えば 0 質量% から 40 質量% までの質量割合で添加されていてよい。該添加剤は、単独で、または多成分系の場合は複数の成分において、当業者に明白かつ公知の様式で添加されていてよい。

30

【0063】

ラジカル硬化性の反応樹脂または合成樹脂のための反応性希釈剤として、例えば欧州特許出願公開第 1935860 号明細書 (EP 1935860 A1) および独国特許出願公開第 19531649 号明細書 (DE 19531649 A1) に記載されるように、1 種以上の低粘性のラジカル重合可能な化合物がさらに添加されていてよい。好ましくは、合成樹脂は、「反応性希釈剤」として、式 $(H_3C \text{ または } H) - C(=CH_2) - C(=O) - OX$ で示され、その式中、X が任意に置換されたまたは多置換のアルキル基である (メタ) アクリル酸エステル (メタ) アクリレート (ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、例えば (例えば 2 -) ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートまたはヒドロキシエチル (メタ) アクリレートを含む)、1 個 ~ 10 個の (メタ) アクリレート基、例えばモノ -、ジ -、トリ -、テトラ -、ペンタ -、ヘキサ - もしくはポリ (メタ) アクリレート) を有するアルキル (メタ) アクリレート、例えばアルキルジ - もしくはトリ (メタ) アクリレート、例えば 1, 2 - エタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 3 - もしくは特に 1, 4 - ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ジエチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート、ポリグリセリンポリ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、シクロアルキル -、ビシクロアルキル - もしくはヘテロシクロアルキル (メタ) アクリレートであって、シクロアルキルまたはビシクロアルキルが 5 個 ~ 7 個の環炭素原子を有し、かつヘテロ環が 5 個または 6 個の環原子を有し、かつ N、O および S から選択される 1 個または 2 個の環ヘテロ原子を有する (メタ) アクリレート、例えばテトラヒドロフルフリル (メタ) ア

40

50

クリレートまたはイソボルニル(メタ)アクリレート、またはアセトアセトキシアルキル(メタ)アクリレートを含む。さらに、スチレン類、例えばスチレン、*n*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレンおよび/もしくはビニルベンゼン、またはそれらの2種以上の混合物が、ラジカル硬化性の不飽和反応樹脂と並行して硬化する成分として規定され得る。1種以上の反応性希釈剤は、例えば0.1質量%から90質量%までの質量割合で、例えば0.5質量%から75質量%の間の、または1質量%から40質量%の間の質量割合で添加される。

【0064】

金属錯体および金属酸化物も含む金属塩の形の活性化剤で使用される成分は、好ましくは、1種以上の金属塩、または特に1種以上の有機酸および/または無機酸と金属、例えば銅、鉄、バナジウム、マンガン、セリウム、コバルト、ジルコニウムもしくはビスマス、またはそれらの2種以上の混合物から選択される金属との塩である。特に、前記金属塩は、バナジウム、鉄、マンガンおよび銅からなる群から選択される金属塩、特に無機酸基、例えばスルフェート基および/またはカーボネート基および/または有機酸基、例えばカルボキシレート基(ここで、有機酸は、飽和であることが好ましい)、例えば C_1H_3 、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール基もしくは $C_7 \sim C_{30}$ -アラールキル基を有するカルボキシレート、例えばオクトエート、例えば2-エチルヘキサノエート(イソオクタノエート)、ネオデカノエートまたはアセチルアセトネートを有する塩または錯体の形の金属塩である。マンガンカルボキシレート、例えば酢酸マンガンまたはオクタン酸マンガン、銅カルボキシレート、例えばオクタン酸銅またはナフテン酸銅、銅キノレート、鉄カルボキシレート、例えばオクタン酸鉄および/またはバナジウムカルボキシレート、および/または例えば塩化鉄、硫酸鉄、硫酸銅および塩化銅を含む無機酸との金属塩の群が特に好ましい。

10

20

【0065】

そのような活性化剤は公知であり、または自体公知の方法により製造することができ、好ましくは0.01質量%から20質量%までの割合で、例えば0.1質量%から5質量%の割合で存在する。

【0066】

充填剤は、本発明による合成樹脂組成物の1成分中に、または多成分組成物の場合には複数の成分中に、例えば多成分キットの形で含まれていてよい。その割合は、好ましくは0質量%~80質量%であり、例えば5質量%~80質量%であり、例えば40質量%~70質量%である。

30

【0067】

充填剤としては、粉末として、粒状形または成形体の形で添加することができる、通常の充填剤、例えば水硬性充填剤、例えば石膏、生石灰、水ガラスもしくは特にセメント、例えばポルトランドセメントもしくは高アルミナセメント、鉱物質充填剤もしくは鉱物様充填剤、例えば白亜、砂、岩石粉、石英、ガラス、陶磁器、コランダム、セラミック、ケイ酸塩、粘土、重晶石、水酸化アルミニウム等、または例えば国際公開第02/079341号パンフレット(WO02/079341)および国際公開第02/079293号パンフレット(WO02/079293)(本明細書では参照により援用される)に挙げられるその他の充填剤、またはそれらの2種以上の混合物が使用され、その際、該充填剤は、さらにまたは特に、既に挙げ挙げられるように、もしくは他の方法でシラン化されていてよい。

40

【0068】

さらなるシランとしては、ケイ素原子に結合された1個以上の加水分解可能な基を含む全てのモノマー型シランおよび/またはオリゴマー型シロキサンが該当する。例えば、それは、幾つかを挙げるに過ぎないが、(メタ)アクリルオキシアルキルトリ-または-ジアルコキシシラン、例えばメタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリ-または-ジアルコキシシラン、例えばビニルトリメトキシシランまたはビニルトリエトキシシラン、(シクロ)アルキルトリ-または-ジアルコキシシラン、例えばメチルトリメ

50

トキシシラン、(シクロヘキシル)メチルジメトキシシラン、テトラアルコキシシラン、例えばテトラエトキシシラン、テトラメトキシシランまたはテトラプロポキシシランまたはアルコキシポリシリケート((ポリ)ケイ酸のエステル)、例えばエチル-またはプロピルポリシリケートである。前記のさらなるシランは、イミノシランの合成に際して(アミノアルキルシランおよびアルデヒドまたはケトンからのアルジミンおよび/またはケチミン)添加されていてもよく、その際、生成する反応水によって任意に共縮合物が生ずる。

【0069】

上述のように、本発明の一実施形態は、下記または上記の硬化剤系の(任意に貯蔵に際して空間的に隔離される成分a)およびb1)および/またはb2)と一緒に)、合成樹脂組成物の製造のための、特に本発明による合成樹脂組成物を含む多成分キットの硬化剤系としての使用、または成分a)およびb1)および/またはb2)を、現場で任意にさらなる内容物および成分c)の存在下で混合することを含む、そのような硬化剤系の相応の製造方法に関する。

10

【0070】

多成分キット(または多成分セット)とは、特に2成分キット(好ましくは2室型装置またはさらに多室型装置)であって、互いに反応可能な成分a)、b1)および/またはb2)およびc)が、貯蔵の間に不所望な反応を引き起こし得ないように、したがって空間的に互いに隔離された構成部に存在するキットを表すべきである。パトローネも可能である。2つの構成部を有するカートリッジであって、その内容物が混合後にまたは混合下に(特にスタティックミキサーによって)孔中、好ましくは穿孔中の使用箇所へと運ばれるカートリッジが特に適している。相応の使用は好ましい。

20

【0071】

本発明による多成分キットの考えられる好ましい一つの別形においては、成分a)およびc)は構成部(K1)中に収容されているが、成分b)(b1および/またはb2)は、その他の(貯蔵状態では混合できない、すなわち隔離された)構成部(K2)中に収容されており、その際、それぞれ任意に1種以上のさらなる追加の内容物が存在してよい。

【0072】

ラジカル開始剤b1)(少なくとも1種のアルデヒドおよび/またはケトン(カルボニル化合物)および他方で少なくとも1種の第一級アミン)が使用される場合に、カルボニル化合物および第一級アミンの成分は、別個の構成部(K1)および(K2)中に備えられていてもよく、こうして使用に際して混合したときに初めてインサイチューで互いに接触され、任意に反応され得る。好ましくは、その場合にカルボニル化合物および成分c)は、構成部(K1)中に収容されており、かつ第一級アミン、つまりラジカル開始剤b1)は、成分a)と一緒にその他の構成部(K2)中に収容されている。1種以上のさらなる追加の内容物が任意に存在してもよい。

30

【0073】

成分b1)および/またはb2)は、同様に成分c)または成分a)と一緒に1つの構成部中に収容されていてよいが、それは、本発明の特に好ましい実施形態をもたらさない。その際、それぞれ任意の1種以上のさらなる追加の内容物が存在してよく、かつ/または該内容物が必要である。

40

【0074】

本発明の一実施形態においては、成分c)は、両方の構成部(K1)および(K2)中に存在し得るが、その後、互いにそれぞれ成分c)に対して隔離された(貯蔵状態では混合不可能に隔離された)成分a)およびb1)および/またはb2)が、個々の構成部(K1)または(K2)に加えられる。

【0075】

本発明による使用の一つの別形では、成分b1)および/またはb2)およびc)が1つの穿孔中に導入され、その一方で、アンカーバーまたはさらに接着されるべき材料が成分a)(例えば活性化剤-金属塩溶液)中に浸漬され、次いでb1)および/またはb2

50

）およびc）を備える穿孔中に導入されることが規定される。

【0076】

基材（例えば穿孔のための）とは、例えば建築分野における壁部、天井部または床部のための材料、例えば石積み、コンクリート、木材、金属またはさらにプラスチックを表すべきである。

【0077】

以下の実施例は、本発明を説明するものであって、その範囲を制限するものではない。

【0078】

以下の実施例においては、モデル配合物のそれぞれのマークの付いていない成分は、事前に混合される。「X」でマークされた成分の添加および混加によって、重合が引き起こされる。

10

【0079】

パラメータの測定のための測定法は、詳細な説明の一般的部分についても有効である。

【0080】

ゲル化時間の測定

ゲル化時間の測定は、手動により市販のストップウォッチおよび市販の温度計を用いて室温（約23）で行われる。このために、全ての成分を混合し、混合直後に試料の温度を測定する。この場合にその試料自体は、プラスチックビーカー中に存在する。評価は、DIN 16945に準拠して行われる。ゲル化時間は、温度が35を超えて上昇するまでの時間である。それは、約10Kだけの温度上昇に相当する。

20

【0081】

加工時間の測定

加工時間の測定は、プラスチックビーカー中で室温において手動でかき混ぜることによって行われる。ゲル化点に達した場合に、以前は液状であった試料は高粘性かつゲル様となり、これは、とりわけ凝塊形成によって現れる。この時点で、試験開始後にスタートしたストップウォッチを止める。加工時間は、直接的に読み取ることができる。

【0082】

コンクリートからの引抜き試験

寸切りボルトM12を用いた引抜き試験のために、ETAG 001 パート5に従って以下のように進める。

30

【0083】

まず、水平に寝かせたコンクリート試験体（コンクリートタイプC20/25）に、ハンマドリルを用いて穿孔（直径14mm；深さ95mm）を施す。それらの穿孔を、ハンドブロワおよびハンドブラシを用いてきれいにする。引き続き、穿孔を、それぞれの試験すべき固着用の硬化可能な材料で三分の二まで充填する。1つの穿孔につき1つの寸切りボルトを手動で押し込む。過剰のモルタルをへらで除去する。室温で24時間後に、寸切りボルトを、破壊荷重を測定しつつ破壊するまで引っ張る。

【0084】

以下の例示配合物の製造のために、以下の成分および略語が使用される。

【0085】

第1表：使用される成分および略語

40

【表 1】

略語	名称	
HR	樹脂の配合	
IPDA	イソホロンジアミン	
DCH	1,2-ジアミノシクロヘキサン	
EDR148	Jeffamine EDR-148 (Huntsman Corporation, 米国、テキサス州、ザ・ウッドランズ)	10
D230	Jeffamine D230 (Huntsman Corporation, 米国、テキサス州、ザ・ウッドランズ)	
MXDA	メタ-キシリレンジアミン	
BAC	1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン	
DETDA	ジエチルトルエンジアミン	
AM	3-アミノプロピルトリメトキシシラン	
BDDMA	1,4-ブタンジオールジメタクリレート	20
HPMA	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	
UM	ウレタンメタクリレート	
SR210	PEG200DMA: ポリエチレングリコール-200-ジメタクリレート (Sartomer)	
CN159	ビスフェノールAベースのエポキシメタクリレート (Sartomer)	
VPLS2142	CSTICO®phen VP LS 2142 (csc jäklechemie GmbH & Co. KG)	30
SolCop8	Soligen Copper 8 (Cu-カルボキシレート, 活性含分: 7.8 - 8.2%, OMG Borchers GmbH)	
Iro7/8	Octa Soligen Iron 7/8 (鉄-カルボキシレート, 活性含分: 7.3 - 7.7%, OMG Borchers GmbH)	
Mn(III)	酢酸マンガン(III)、HPMA中3%	
OxyC	Borchers Oxy Coat (高活性化鉄; OMG Borchers GmbH)	40

【 0 0 8 6 】

【表 2】

VP0132	Borchers VP0132 (バナジウム-カルボキシレート, 活性含分: 4.9 – 5.1%, OMG Borchers GmbH)	
CF31	Nouryact CF31 (金属錯体, Akzo Nobel Functional Chemicals B.V.)	
SolMn6	Soligen Manganese 6 (マンガン-ナフテネート, 活性含分: 6%, OMG Borchers GmbH)	10
Mn6	Octa Soligen Manganese 6 (マンガン-オクトエート, 活性含分: 6%, OMG Borchers GmbH)	
t-BBC	t-ブチルピロカテキン	
t Temp. > 35 °C	35 °Cを上回るまで温度が上昇するまでの時間 [hh:mm:ss] (= ゲル化時間)	
T _{max}	達成する最高温度 [°C]	20
END15	Umicore Ecos ND15 (ポリマー乾燥剤, 活性含分: 4%, Umicore Specialty Materials Brugge NV)	
DCer	Duroct Cerium 6% (セリウム-カルボキシレート, 活性含分: 6%, DURA Chemicals Inc.)	
NDryC	Nuodex Dry Coat (高活性化マンガン-アミン錯体, 活性含分: 1%, Rockwood Pigments Durham)	
CuSO4H2O	硫酸銅 水中15%	30
CuSO4MEG	硫酸銅 モノエチレングリコール中5%	
LS2965	Desmophen LS 2965 (BayerMaterialScience)	
Isob	イソブチルアルデヒド	
2MVal	2-メチルバレルアルデヒド	
Val	バレルアルデヒド	
MIBK	メチルイソブチルケトン	
H18	Wacker HDK H18 (合成の疎水性非晶質火炎加水分解により製造されたケイ酸)	40
H30RA	Wacker HDK H30RA (アミン官能化された熱分解法ケイ酸)	

【 0 0 8 7 】

実施例 1 : 一般的作業指示 I : アルジミンの代替的合成

丸底フラスコ中に相応のアミンを装入する。激しく攪拌しながら、滴下漏斗からアルデヒドを、その混合物を温めながらゆっくりと加える。添加が完了した後に、揮発性成分は除去されない。生成する反応水は、使用されるアミン（「疎水性」アミン）に応じてアル

ジミンから分離する。アルジミン中に存在する残留水は、開始剤としての使用を妨げない。「親水性」アミンを使用すると、相分離は起こらない。選択的に、アルデヒドを装入して、アミンを滴加してもよい。反応（赤外分光法によって検出できるイミン基の遊離）を、FT-IRによって試験する。

【0088】

実施例2：イソブチルアルデヒドおよびJeffamin D230からアルジミンを得るための例示的配合

実施例1（一般的作業指示I）により製造可能または製造されるアルジミンを得るための配合は、以下の通りである。

【0089】

第2表：イソブチルアルデヒドおよびJeffamin D230からアルジミンを得るための配合

【表3】

原料	m [g]	M [g/mol]	n [mol]	質量%
イソブチルアルデヒド	15.00	72.11	0.208	38.54
D230	23.92	230.00	0.104	61.46
合計	38.92			100.00

10

20

【0090】

生成する反応水は、ゆっくりとアルジミンから分離し、フラスコの底に集まる。

【0091】

以下で使用されるアルジミンは、一般的作業指示Iと同様にして製造されるか、または市販されているものである。

【0092】

実施例3：簡略的な樹脂の配合

以下の原材料を、簡略的な樹脂の配合のために混合する。

【0093】

第3表：簡略的な樹脂の配合I（HRI）

【表4】

原料	質量%
エトキシ化されたビスフェノール-A-ジメタクリレート*	88.76
BDDMA	7.14
HPMA	4.10

*工業製品 – 種々のエトキシ化度が可能

30

40

【0094】

第4表：簡略的な樹脂の配合II（HRII）

【表 5】

原料	質量%
UM-樹脂	54.86
BDDMA	40.00
HPMA	5.00
添加剤	0.14

10

【0095】

UM樹脂の製造は、当業者に公知の様式および方式で行われる。ここで例えば、独国特許出願公開第4111828号明細書(DE4111828A1)が指摘される。イソシアネートとしては、複数の異性体およびより高級の同族体を含むポリマー型ジフェニルメタンジイソシアネートが使用される。

【0096】

第5表：簡略的な樹脂の配合III(HRIII)

【表 6】

原料	質量%
エトキシ化されたビスフェノール-A-ジメタクリレート*	80.00
SR210	20.00

20

*工業製品 – 種々のエトキシ化度が可能

【0097】

簡略的な樹脂の配合IIIは、とりわけ、表示義務のない反応樹脂または固着系を製造するために関心が持たれており、それらは本発明の特に好ましい実施形態である。

【0098】

実施例4：ラジカル開始剤b2)としてVPLS2142を用いたゲル化時間の測定
イミン-金属塩の硬化剤系の冷間硬化性ビニルエステル樹脂に対する使用可能性を評価するために、前記の樹脂の配合Iおよび種々の金属塩を含む例示的配合物を作製する。ラジカル開始剤として、イソブチルアルデヒドおよびイソホロンジアミンからのイミンを使用する(CSTICO(登録商標)phen VPLS2142)。以下の第6表において、重合の間のゲル化時間およびその間に到達する最高温度が列記されている。

30

【0099】

第6表：VPLS2142および様々な金属塩からの開始剤系のゲル化時間

【表 7】

名称	HRI [g]	VPLS21 42 [g]	金属塩 [g]	合計 [g]	金属	t Temp. > 35 °C [hh:mm:ss]	T _{max} [°C]
VPLS2142- 004	9.75	0.25 ^X	0.10	10.10	SolCop8	00:00:57	89.1
VPLS2142- 006	9.75	0.25 ^X	0.10	10.10	Mn(III)	00:02:06	74.9
VPLS2142- 007	9.75	0.25 ^X	0.10	10.10	OxyC	00:02:17	71.0
VPLS2142- 008	9.75	0.25 ^X	0.10	10.10	VP0132	00:00:20	100.0
VPLS2142- 010	9.75	0.25 ^X	0.10	10.10	CF31	00:01:23	88.7
Vgl-Bsp-01	9.75	0.25	-	10.00	-	> 04:00:00	-
Vgl-Bsp-02	9.75	-	0.10	9.85	SolCop8	> 18:00:00	-

^X 硬化剤として添加

【0100】

第6表に基づき、それらの例示的配合物では、室温でビニルエステル樹脂が発熱的かつ部分的に迅速な重合に至ることが明らかである。さらに、第6表は、イミン-金属塩の硬化剤系が、全ての金属で機能することを示している。本発明によるものではない比較例Vgl-Bsp-01およびVgl-Bsp-02は、成分a)またはb2)が存在しないと、効果的な重合が引き起こされないことを示している。

【0101】

実施例5：開始剤b2)としてVPLS2142を用いた加工時間の測定

第7表は、CSTICO(登録商標)phen VP LS 2142とOcta Soligen Manganese 6との組み合わせからなる開始剤系の、種々の開始剤含量および金属塩含量の場合の加工時間を示している。

【0102】

第7表：VPLS2142およびMn6からの開始剤系の加工時間

10

20

30

【表 8】

名称	HRI [g]	VPLS21 42 [g]	Mn6 [g]	合計 [g]	t _{Verzeit} (hh:mm:ss)	n (C=C) : n (N=C)	n (N=C) : n (Mn)
VPLS2142- 013	9.75	0.10	0.10 ^X	9.95	00:01:14	74	6
VPLS2142- 015	9.75	0.50	0.10 ^X	10.35	00:00:34	15	29
VPLS2142- 017	9.75	0.10	0.02 ^X	9.87	00:01:54	74	29
VPLS2142- 018	9.75	0.05	0.01 ^X	9.81	00:03:22	147	29
VPLS2142- 020	9.75	0.10	0.20 ^X	10.05	00:01:04	74	3
VPLS2142- 021	9.75	0.25	0.10 ^X	10.20 ^{*1}	00:08:15		
VPLS2142- 023	9.75	7.37	0.10 ^X	17.22	00:00:20	1	430
VPLS2142- 026	9.75	0.0025 ^{*2}	0.10 ^X	10.10	00:56:30	2950	0.15

^X 硬化剤として添加

^{*1} 0.1 g t-BBC BDDMA中10%をさらに量り入れる

^{*2} VPLS2142のBDDMA中の1%溶液0.25 gを量り入れる

【0103】

第7表からのモデル混合物は、開始剤 b 2) も金属塩も広い範囲で変更できることを示している（これについては、モル比 n (C = C) : n (N = C) (イミン増分) および n (N = C) : n (金属) も参照のこと)。好気性抑制剤の使用およびその遅延作用は、モデル混合物 V P L S 2 1 4 2 - 0 2 1 に基づいて示される。

【0104】

実施例 6 : ラジカル開始剤 b 2) として S o l C o p 8 または S o l M n 6 および様々なアルジミンを用いたゲル化時間の測定 (アミンおよびアルデヒドの変動)

以下の第 8 a 表および第 8 b 表は、S o l i g e n C o p p e r 8 または S o l i g e n M a n g a n e s e 6 および種々のイミンからなる硬化剤系の重合の間のゲル化時間ならびにその間に到達する最高温度を概説している。

【0105】

第 8 a 表 : S o l C o p 8 および種々のアルジミン (それぞれイソブチルアルデヒドおよび様々なアミンから製造される) からの開始剤系のゲル化時間

【表 9】

名称	HRI [g]	アルジミン [g]	SolCop8 [g]	合計 [g]	アミン	t Temp. > 35 °C [hh:mm:ss]	T _{max} [°C]
Isob-MXDA	9.75	0.25 ^x	0.10	10.10	MXDA	00:00:52	87.6
Isob-BAC	9.75	0.25 ^x	0.10	10.10	1,3-BAC	00:00:46	95.9
Isob-EDR148	9.75	0.25 ^x	0.10	10.10	EDR148	00:01:17	97.0
Isob-DCH	9.75	0.25 ^x	0.10	10.10	DCH	00:01:13	93.2
Isob-DETDA	9.75	0.25 ^x	0.10	10.10	DETDA	00:20:07	39.6

^x 硬化剤として添加

【0106】

第8b表：SolMn6および種々のアルジミン（それぞれJeffamine D230および様々なアルデヒドから製造される）からの開始剤系のゲル化時間

【表10】

名称	HRI [g]	アルジミン [g]	SolMn6 [g]	合計 [g]	アルデヒド /ケトン	t Temp. > 35 °C [hh:mm:ss]	T _{max} [°C]
Isob-D230-005	9.75	0.25 ^x	0.10	10.10	Isob	00:01:47	96.6
2MVal-D230	9.75	0.25 ^x	0.10	10.10	2MVal	00:01:43	94.8
Val-D230	9.75	0.25 ^x	0.10	10.10	Val	00:12:25	42.8
LS2965	9.75	0.25 ^x	0.10	10.10	MIBK	-*	-*

^x 硬化剤として添加

* 翌日に完全硬化

【0107】

第8a表および第8b表は、ビニルエステル樹脂配合物が非常に様々なラジカル開始剤b2)を用いて非常に良好に重合することができることを明らかに示している。さらに、第8a表は、イミンの製造のためにあらゆる種類の第一級アミンを使用することができるが、重合誘起作用の損失または悪化を受けないことを強調することとなる。第8b表から、イミン合成のために特に好ましいアルデヒドは、明らかにより迅速かつより大きな発熱を伴って重合することが明らかである。第8a表は、任意に存在する（残留）反応水（例えばIsob-DCH）またはそれどころか均質に分布した反応水（例えばIsob-EDR148）が、重合に影響を及ぼさないことを明確に示している。

【0108】

実施例7：開始剤b2)としてアルジミンIsob-AMを用いたゲル化時間の測定
アルジミンIsob-AMを、イソブチルアルデヒドおよび3-アミノプロピルトリメトキシシランの両方の出発物質から製造する。シランは、水に対して反応性であるため、加水分解および縮合しながら反応する。この事実に基づいて、アルジミン合成に際して、反応水によりインサイチューでシラン単位のオリゴマー化が行われる。これによって、REACHポリマー型開始剤を生成することが可能である。第9表は、Isob-AMと様

々な金属塩との硬化剤系のゲル化時間と、付随する到達する最高温度を示している。

【 0 1 0 9 】

第 9 表： I s o b - A M および様々な金属塩からの開始剤系のゲル化時間

【表 1 1】

名称	HRI [g]	Isob- AM [g]	金属塩 [g]	合計 [g]	金属	t Temp. > 35 °C [hh:mm:ss]	T _{max} [°C]
Isob-AM-001	9.75	0.25	0.10 ^x	10.10	SolCop8	00:01:00	95.1
Isob-AM-003	9.75	0.25	0.10 ^x	10.10	OxyC	00:01:36	80.1
Isob-AM-004	9.75	0.25	0.10 ^x	10.10	VP0132	00:00:18	86.7
Isob-AM-010	9.75	0.25	0.10 ^x	10.10	CF31	00:00:58	90.5
Isob-AM-014	9.75	0.25	0.10 ^x	10.10	END15	00:01:53	85.3
Isob-AM-021	9.75	0.25	0.10 ^x	10.10	DCer	00:07:16	74.4
Isob-AM-029	9.75	0.25	0.10 ^x	10.10	NDryC	00:02:13	84.8

^x 硬化剤として添加

10

20

【 0 1 1 0 】

第 9 表のモデル配合物からも、メタクリレートの発熱性かつ部分的に迅速な重合が、室温で種々の金属塩により達成できることが明らかである。さらに、第 9 表は、モノマー型の開始剤だけでなく、オリゴマー型ないしポリマー型（ R E A C H ポリマー）開始剤も使用できることを強調することとなる。モデル混合物 I s o b - A M - 0 2 9 は、塗料用途に特に関心が持たれている。それというのも、本明細書で使用される活性化剤は樹脂中で着色を示さない、つまり無色に見えるからである。

【 0 1 1 1 】

実施例 8：複数のラジカル開始剤 b 2) を含むコンクリートからの引抜き試験

「コンクリートからの引抜き試験」についての上述のパラメータに従って、スランプ試験が行われる。

30

【 0 1 1 2 】

第 1 0 表：スランプ試験の実施のための配合およびラジカル開始剤 b 2) を用いて測定された接着応力

【表 1 2】

名称	SV-Isob-MXDA-001	SV-Isob-D230-001	SV-Isob-AM-001	SV-VPLS2142-016
HRI [g]	29.13	28.85	29.13	29.07
アルジミン [g]	0.75	1.48	0.75	0.75
金属塩 [g]	0.30 ^x SolCop8	0.30 ^x Iro7/8	0.30 ^x OxyC	0.47 ^x CuSO ₄
砂 [g]	44.82	44.38	44.82	44.72
合計 [g]	75.00	75.00	75.00	75.00
接着応力 [N/mm ²]	20.1	17.1	19.5	17.9

^x 硬化剤として添加

【0 1 1 3】

アルジミンの出発物質は、名称のところで使用される略語および略語についての上述の第 1 表に基づいて相応して割り当てることができる。第 1 0 表は、本発明による硬化剤系が非常に高性能であることを裏付けており、さらにそのような開始剤系の驚くべき潜在性を示している。

【0 1 1 4】

実施例 9：ラジカル開始剤 b 1) および様々な金属塩を用いたゲル化時間の測定

ラジカル開始剤 b 1) と金属塩の組み合わせの使用可能性を裏付けるために、前記の樹脂の配合 I (H R I) および種々の金属塩を含む例示的配合物を製造する。以下の第 1 1 表は、硬化反応の間のゲル化時間およびその間に到達する最高温度を示している。

【0 1 1 5】

第 1 1 表：I s o b および D 2 3 0 と種々の金属塩との組み合わせからなる硬化剤系のゲル化時間

10

20

30

【表 1 3】

名称	HRI [g]	D230 [g]	金属 [g]	Isob [g]	合計 [g]	金属	t Temp. > 35 °C [hh:mm:ss]	T _{max} [°C]
Verf- Metalle-001	9.75	0.24	0.10	0.15 ^x	10.24	SolCop8	00:02:35	99.6
Verf- Metalle-002	9.75	0.24	0.10	0.15 ^x	10.24	Iro7/8	00:07:16	69.6
Verf- Metalle-003	9.75	0.24	0.10	0.15 ^x	10.24	OxyC	00:02:56	71.1
Verf- Metalle-004	9.75	0.24	0.10	0.15 ^x	10.24	VP0132	00:00:52	82.4
Verf- Metalle-005	9.75	0.24	0.10	0.15 ^x	10.24	SolMn6	00:03:30	92.3
Verf- Metalle-011	9.75	0.24	0.10	0.15 ^x	10.24	END15	00:13:16	83.2
Verf- Metalle-015	9.75	0.24	0.10	0.15 ^x	10.24	CuSO4 H2O	00:05:14	84.6
Verf- Metalle-016	9.75	0.24	0.10	0.15 ^x	10.24	CuSO4 MEG	00:05:06	92.8

^x 硬化剤として添加

【0116】

第11表は、また本発明によるラジカル開始剤b1)と金属塩との組み合わせが、不飽和反応樹脂の重合を室温で引き起こすことを明確に示している。さらに、モデル配合物から、このために全ての金属塩を使用することができることが明らかである。無機酸または有機酸の金属塩の使用可能性および機能性は、配合物Verf-Metalle-001(有機酸の金属塩)またはVerf-Metalle-015およびVerf-Metalle-016(無機酸の金属塩)において示される。

【0117】

実施例10:ラジカル開始剤b1)および金属塩としてのSolMn6/SolCop8を用いたゲル化時間の測定

以下の第12表は、種々のアミンおよびアルデヒドを使用した本発明によるラジカル開始剤b1)のゲル化時間および到達する最高温度を概説している。

【0118】

第12表:様々なアミンおよびアルデヒドを含むラジカル開始剤b1)のゲル化時間

【表 1 4】

名称	HRI [g]	アルデヒド [g]	金属 [g]	アミン [g]	合計 [g]	アミン / アルデヒド	t Temp. > 35 °C [hh:mm:ss]	T _{max} [°C]
Verf-Amine-001	9.75	0.15	0.10 SolMn6	0.37 ^x	10.37	AMMO / Isob	00:01:50	89.4
Verf-Amine-002	9.75	0.15	0.10 SolMn6	0.14 ^x	10.14	MXDA / Isob	00:03:27	68.2
Verf-Amine-004	9.75	0.15	0.10 SolMn6	0.15 ^x	10.15	BAC / Isob	00:03:37	91.3
Verf-Ald-001	9.75	0.15 ^x	0.10 SolCop8	0.24	10.24	D230 / Isob	00:02:12	104.8
Verf-Ald-002	9.75	0.21 ^x	0.10 SolCop8	0.24	10.30	D230 / 2MVal	00:03:35	94.4
Vgl-Bsp-03	9.75	0.15	0.10 SolCop8	-	10.00	- / Isob	> 18:00:00	-
Vgl-Bsp-04	9.75	0.15	-	0.24	10.14	D230 / Isob	> 04:00:00	-
Vgl-Bsp-05	9.75	-	0.10 SolCop8	0.24	10.09	D230 / -	> 18:00:00	-

^x 硬化剤として添加

【0119】

第12表は、本発明によるラジカル開始剤 b 1) として、多様な第一級アミンだけでなく、多様なアルデヒドも使用できることを示している。そのことは、迅速かつ発熱的な重合によって裏付けられる。本発明によるものではない比較例 V g l - B s p - 0 3 ないし V g l - B s p - 0 5 は、本発明による硬化剤系の成分を欠くと、効果的な重合が起こらないことを明確に示している。

【0120】

実施例 1 1 : アミン官能化された充填剤の使用下でラジカル開始剤 b 1) を用いたゲル化時間の測定

アミン官能化されたまたはアミンシラン化された充填剤の、ラジカル開始剤 b 1) 中のポリアミンとしての使用可能性を、以下の第 1 3 表が明らかに示すこととなる。

【0121】

第 1 3 表 : ポリアミンとしてアミン官能化された充填剤を含むラジカル開始剤 b 1) のゲル化時間

【表 1 5】

名称	HRI [g]	H30RA [g]	金属 [g]	Isob [g]	合計 [g]	金属	t Temp. > 35 °C [hh:mm:ss]	T _{max} [°C]
H30RA-06	9.75	1.16	0.10	0.03 ^x	11.04	SolCop8	00:06:26	78.9
H30RA-07	9.75	1.16	0.10	0.03 ^x	11.04	CuSO4 MEG	00:08:44	72.1
H30RA-08	9.75	1.16	0.10	0.03 ^x	11.04	OxyC	00:05:41	61.1

^x 硬化剤として添加

【 0 1 2 2】

使用されるアミン官能化されたケイ酸は、0.5%のおおよその窒素含量を有する。第13表は、またアミン官能化された充填剤がラジカル開始剤 b 1) のためのポリアミンとして使用することができ、それにより反応樹脂は、非常に良好に重合し得ることを裏付けている。

【 0 1 2 3】

実施例 1 2 : ラジカル開始剤 b 1) を含むコンクリートからの引抜き試験

またラジカル開始剤 b 1) の潜在的性能をできる限り使用に即して示すために、「コンクリートの引抜き試験」のための上記のパラメータに従ってスランプ試験を実施する。

【 0 1 2 4】

第14表: スランプ試験の実施のための配合およびラジカル開始剤 b 1) を用いて測定された接着応力

【表 1 6】

名称	SV-Verf-01	SV-Verf-02	SV-Verf-03	SV-Verf-04	SV-Verf-05	SV-Verf-06	SV-Verf-08	SV-Verf-16
HRI bzw. II	28.97	28.97	28.97	28.97	28.97	28.91	28.82	28.97
Isob [g]	0.45	0.45	0.45 ^x	0.45 ^x	0.45	0.59	0.44	1.34
SolCop8 [g]	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30 ^x	0.30 ^x	0.30 ^x	0.30 ^x
砂 [g]	44.57	44.57	44.57	44.57	44.57	44.48	44.34	42.25
D230 [g]	0.71 ^x	0.71 ^x	0.71	0.71	0.71 ^x	0.71 ^x	1.09 ^x	2.14 ^x
合計 [g]	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00
接着応力 [N/mm ²]	18.6	16.1	17.5	14.1	17.2	13.9	17.1	22.0

^x でマークされた原料は、硬化剤または硬化剤配合物として添加される

10

20

30

40

50

【 0 1 2 5 】

配合SV-Verf-02およびSV-Verf-04において、簡略的な樹脂の配合I(HRI)の代わりに、実施例3によるウレタンメタクリレートベースの樹脂の配合II(HRII)が使用される。配合物SV-Verf-06において、2-メチルバレリアルデヒドをイソバレリアルデヒドの代わりに使用する。金属塩SolCop8およびアミンD230を、配合物SV-Verf-08においてOxyCおよびAMにより交換する。第14表は、またラジカル開始剤b1)と金属塩との組み合わせが、不飽和反応樹脂のための高性能な硬化剤系を形成し、そして適切な接着応力を達成することを裏付けている。配合SV-Verf-01およびSV-Verf-02は、また種々の基本樹脂が本発明による開始剤系によって硬化され得ること示している。さらに、配合SV-Verf-01、SV-Verf-03およびSV-Verf-05において、ラジカル開始剤b1)の成分または本発明による硬化剤系は、それぞれ硬化剤または硬化剤配合物として利用することができるため、種々の構成部へと多様な分け方をすることが可能であることを明らかに示している。

10

【 0 1 2 6 】

実施例13：表示義務のない反応樹脂の使用下でのラジカル開始剤b1)およびb2)のゲル化時間

表示義務のない反応樹脂または固着系は、化学固着技術の分野においてますます大きな役割を担うことになる。本明細書において、本発明による開始剤系は、従来の先行技術に対して大きな利点を示し、そして初めて表示義務のない多成分形反応樹脂系の配合物を可能にする。第15表は、本発明によるラジカル開始剤b1)およびb2)によって引き起こされる表示義務のない反応樹脂配合物の重合の間のゲル化時間およびその間の到達する最高温度を示している。

20

【 0 1 2 7 】

第15表：表示義務のない反応樹脂におけるラジカル開始剤b1)およびb2)のゲル化時間

【表17】

名称	KFR-01	KFR-06	KFR-03	KFR-04	KFR-05
HRIII [g]	9.85	9.95	9.75	9.75	9.85
VPLS2142 [g]	0.10 ^x	0.10 ^x	-	-	0.10 ^x
Isob [g]	-	-	0.15	0.15 ^x	-
SolCop8 [g]	0.10	0.05	0.10	-	-
CuSO4 MEG [g]	-	-	-	0.10	0.10
D230 [g]	-	-	0.24 ^x	0.24	-
合計 [g]	10.05	10.10	10.24	10.24	10.05
t Temp > 35 °C [hh:mm:ss]	00:01:50	00:02:37	00:09:35	00:09:29	00:03:41
T _{max} [°C]	110.0	82.3	80.4	92.4	95.7

30

^xでマークされた原料は、硬化剤として添加される

40

【 0 1 2 8 】

例示的配合物KFR-01において、簡略的な樹脂の配合HRIIIではなく、エポキシメタクリレート(CN159)および反応性希釈剤(SR210)(比率50:50)をベースとする反応樹脂を使用する。さらに、配合物KFR-06において、簡略的な樹

50

脂の配合 I I I の反応性希釈剤 (S R 2 1 0) を、生物原料の反応性希釈剤 (S a r b i o 6 1 0 5) に置き換える。第 1 5 表は、本発明による硬化剤系が、表示義務がなくかつ部分的に生物原料の反応樹脂が発熱的かつ効果的な重合をももたらすことを例証している。

【 0 1 2 9 】

実施例 1 4 : 欧州特許出願公開第 2 8 2 4 1 1 7 号明細書 (E P 2 8 2 4 1 1 7 A 1) に対する参考試験

本発明により使用可能なイミン (ラジカル開始剤 b 1) および / または b 2)) と金属塩との組み合わせが、明らかにより高性能な開始剤系をもたらし、かつ欧州特許出願公開第 2 8 2 4 1 1 7 号明細書 (E P 2 8 2 4 1 1 7 A 1) の特許請求の範囲に記載される第三級脂肪族アミンよりも高い接着応力をもたらしことを実証するために、以下の参考試験 (R e f V) を実施する。

【 0 1 3 0 】

R e f V - 1 : 開始剤としての P M D E T A および様々な金属塩を用いた硬化の評価

P M D E T A - 金属塩の開始剤系の冷間硬化性ビニルエステル樹脂に対する使用可能性を評価するために、前記の樹脂の配合 I および種々の金属塩を含む例示的配合物を実施例 4 と同様にして作製する。

【 0 1 3 1 】

第 1 6 a 表 : 様々な金属塩を含む開始剤としての P M D E T A

【 表 1 8 】

名称	HRI [g]	PMDETA [g]	金属塩 [g]	合計 [g]	金属	備考
PMDETA-001	9.75	0.25	0.10 ^X	10.10	SolCop8	液状*
PMDETA-009	9.75	0.50	0.10 ^X	10.35	SolCop8	ゲル化*
PMDETA-002	9.75	0.25	0.10 ^X	10.10	Iro7/8	液状*
PMDETA-003	9.75	0.25	0.10 ^X	10.10	VP0132	液状*
PMDETA-004	9.75	0.25	0.10 ^X	10.10	OxyC	液状*
PMDETA-005	9.75	0.25	0.10 ^X	10.10	Mn6	液状*

× 硬化剤として添加

* 24時間後

【 0 1 3 2 】

第 1 6 a 表から、P M D E T A - 金属塩の硬化剤系の場合の実施例 4 と同様の濃度が、ビニルエステル樹脂の重合をもたらしなことは明らかである。開始剤濃度を高めること (P M D E T A - 0 0 9) によって、ゲル化を確認することができた。

【 0 1 3 3 】

R e f V - 2 : 開始剤として P M D E T A を有するコンクリートからの引抜き試験

欧州特許出願公開第 2 8 2 4 1 1 7 号明細書 (E P 2 8 2 4 1 1 7 A 1) の実施例 1 および実施例 4 a を、スランプ試験にかける。第 1 6 b 表は、スランプ試験の実施のための配合および測定された接着応力を示している。

【 0 1 3 4 】

第 1 6 b 表 : 差を認めるためのスランプ試験の実施のための配合および測定された接着応力

【表 19】

名称	SV-PMDETA-010	SV-PMDETA-011	SV-PMDETA-012	SV-PMDETA-013
BDDMA [g]	26.46	-	27.97	-
HRI [g]	-	26.84	-	28.37
PMDETA [g]	2.28	2.31	1.12	1.13
SolCop8 [g]	1.40	1.42	0.56	0.57
砂 [g]	43.81	44.43	44.29	44.92
H18	1.05	-	1.05	-
合計 [g]	75.00	75.00	75.00	75.00
接着応力 [N/mm ²]	0.37	1.56	1.02	0.10

10

【0135】

欧州特許出願公開第2824117号明細書（EP2824117A1）からの実施例1および実施例4aにおいてはビニルエステル樹脂としてBDDMAだけが使用されるので、さらなるスランプ試験を、樹脂の配合HRIを使用して実施した。補強のために、「実施例8：コンクリートからの引抜き試験」におけるのと同様の量で砂を添加する。PMDETA-銅（II）塩の硬化剤系の測定される接着応力は、本発明による硬化剤系の接着応力を明らかに下回っている（第10表を参照）。

20

【0136】

結論として、本発明によるイミン-金属塩の開始剤系は、欧州特許出願公開第2824117号明細書（EP2824117A1）の特許請求の範囲に記載される系よりも明らかに高性能かつ多様な硬化剤系をもたらすことを確かめることができる。それは、より高い接着応力において現れるだけでなく、銅だけに制限されない、促進剤としての金属塩のより広範な選択可能性においても現れる。欧州特許出願公開第2824117号明細書（EP2824117A1）との本質的な相違点として、イミン（アルジミンおよび/またはケチミン）の形の本発明により使用可能なラジカル開始剤が、 sp^2 混成窒素を含むことを改めて確認することができる。前記欧州特許出願の特許請求の範囲に記載される第三級脂肪族アミンの形の含窒配位子は sp^3 混成窒素原子を有する。

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/000927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C08F4/10 C08F4/20 C08F4/26 C08F220/34 C08F222/10	
ADD.		
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		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/126745 A2 (UNIV CARNEGIE MELLON [US]; MATYJASZEWSKI KRZYSZTOF [US]; KWAK YUNGWAN) 29 August 2013 (2013-08-29)	1,2,4,6,8-14
Y	page 4, line 1 - line 5 claims	15-18
X	WO 2009/137929 A1 (SUPERIOR FINISHES INC [CA]; DANA BOGDAN HARITON [CA]; HU GANG [CA]; ZH) 19 November 2009 (2009-11-19)	1-14
Y	page 28, line 3 - line 15 claims	15-18
X	WO 99/28352 A1 (UNIV WARWICK [GB]; HADDLETON DAVID MARK [GB]; RADIGUE ARNAUD [GB]; KUK) 10 June 1999 (1999-06-10)	1-14
Y	claims	15-18
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
21 July 2016		28/07/2016
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 Kaumann, Edgar

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/000927

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 2 824 117 A1 (HILTI AG [LI]) 14 January 2015 (2015-01-14) cited in the application	15-18
A	paragraph [0067] - paragraph [0071] claims -----	1-14
A	EP 2 017 260 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 21 January 2009 (2009-01-21) cited in the application	1-18
A	paragraph [0168] - paragraph [0172] claims -----	1-18
A	DE 39 40 309 A1 (HILTI AG [LI]) 13 June 1991 (1991-06-13) cited in the application	1-18
	page 3, line 8 - line 15 claims -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/000927

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013126745 A2	29-08-2013	US 2015087795 A1	26-03-2015
		WO 2013126745 A2	29-08-2013
WO 2009137929 A1	19-11-2009	US 2011071251 A1	24-03-2011
		WO 2009137929 A1	19-11-2009
WO 9928352 A1	10-06-1999	AT 358142 T	15-04-2007
		AU 1343999 A	16-06-1999
		CA 2312896 A1	10-06-1999
		EP 1036096 A1	20-09-2000
		US 6664350 B1	16-12-2003
		WO 9928352 A1	10-06-1999
EP 2824117 A1	14-01-2015	AU 2014289287 A1	21-01-2016
		CA 2916830 A1	15-01-2015
		CN 105358585 A	24-02-2016
		EP 2824117 A1	14-01-2015
		EP 3019535 A1	18-05-2016
		US 2016168286 A1	16-06-2016
		WO 2015004171 A1	15-01-2015
EP 2017260 A1	21-01-2009	BR P10814427 A2	06-01-2015
		CN 101687775 A	31-03-2010
		EP 2017260 A1	21-01-2009
		EP 2178828 A1	28-04-2010
		JP 5563451 B2	30-07-2014
		JP 2010533677 A	28-10-2010
		JP 2014221770 A	27-11-2014
		RU 2010105241 A	27-08-2011
		US 2010101455 A1	29-04-2010
		US 2012220736 A1	30-08-2012
		WO 2009010522 A1	22-01-2009
DE 3940309 A1	13-06-1991	AT 111064 T	15-09-1994
		AU 620747 B2	20-02-1992
		AU 6779090 A	13-06-1991
		CA 2031448 A1	07-06-1991
		DE 3940309 A1	13-06-1991
		EP 0432087 A1	12-06-1991
		JP H03177343 A	01-08-1991
		US 5531546 A	02-07-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/000927

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08F4/10 C08F4/20 C08F4/26 C08F220/34 C08F222/10 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2013/126745 A2 (UNIV CARNEGIE MELLON [US]; MATYJASZEWSKI KRZYSZTOF [US]; KWAK YUNGWAN) 29. August 2013 (2013-08-29)	1,2,4,6,8-14
Y	Seite 4, Zeile 1 - Zeile 5 Ansprüche	15-18
X	WO 2009/137929 A1 (SUPERIOR FINISHES INC [CA]; DANA BOGDAN HARITON [CA]; HU GANG [CA]; ZH) 19. November 2009 (2009-11-19)	1-14
Y	Seite 28, Zeile 3 - Zeile 15 Ansprüche	15-18
X	WO 99/28352 A1 (UNIV WARWICK [GB]; HADDLETON DAVID MARK [GB]; RADIGUE ARNAUD [GB]; KUK) 10. Juni 1999 (1999-06-10)	1-14
Y	Ansprüche	15-18
	----- -/--	
<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* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. Juli 2016		28/07/2016
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 Kaumann, Edgar

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2016/000927

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 2 824 117 A1 (HILTI AG [LI]) 14. Januar 2015 (2015-01-14) in der Anmeldung erwähnt	15-18
A	Absatz [0067] - Absatz [0071] Ansprüche -----	1-14
A	EP 2 017 260 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 21. Januar 2009 (2009-01-21) in der Anmeldung erwähnt	1-18
A	Absatz [0168] - Absatz [0172] Ansprüche -----	1-18
A	DE 39 40 309 A1 (HILTI AG [LI]) 13. Juni 1991 (1991-06-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 8 - Zeile 15 Ansprüche -----	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/000927

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013126745 A2	29-08-2013	US 2015087795 A1	26-03-2015
		WO 2013126745 A2	29-08-2013
WO 2009137929 A1	19-11-2009	US 2011071251 A1	24-03-2011
		WO 2009137929 A1	19-11-2009
WO 9928352 A1	10-06-1999	AT 358142 T	15-04-2007
		AU 1343999 A	16-06-1999
		CA 2312896 A1	10-06-1999
		EP 1036096 A1	20-09-2000
		US 6664350 B1	16-12-2003
		WO 9928352 A1	10-06-1999
EP 2824117 A1	14-01-2015	AU 2014289287 A1	21-01-2016
		CA 2916830 A1	15-01-2015
		CN 105358585 A	24-02-2016
		EP 2824117 A1	14-01-2015
		EP 3019535 A1	18-05-2016
		US 2016168286 A1	16-06-2016
		WO 2015004171 A1	15-01-2015
EP 2017260 A1	21-01-2009	BR P10814427 A2	06-01-2015
		CN 101687775 A	31-03-2010
		EP 2017260 A1	21-01-2009
		EP 2178828 A1	28-04-2010
		JP 5563451 B2	30-07-2014
		JP 2010533677 A	28-10-2010
		JP 2014221770 A	27-11-2014
		RU 2010105241 A	27-08-2011
		US 2010101455 A1	29-04-2010
		US 2012220736 A1	30-08-2012
		WO 2009010522 A1	22-01-2009
DE 3940309 A1	13-06-1991	AT 111064 T	15-09-1994
		AU 620747 B2	20-02-1992
		AU 6779090 A	13-06-1991
		CA 2031448 A1	07-06-1991
		DE 3940309 A1	13-06-1991
		EP 0432087 A1	12-06-1991
		JP H03177343 A	01-08-1991
		US 5531546 A	02-07-1996

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 100098501

弁理士 森田 拓

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 マーティン フォーゲル

ドイツ連邦共和国 グロッタータール ラントシュトラッセ 3

(72)発明者 クリスティアン シュレンク

ドイツ連邦共和国 デンツリンゲン アーホアンリング 2 4

(72)発明者 クリスティアン ヴァイネルト

ドイツ連邦共和国 テーニンゲン シェフェルシュトラッセ 6 9

(72)発明者 ユルゲン グリューン

ドイツ連邦共和国 ベッツインゲン イム グリューン 8

(72)発明者 パウル シュトイラー

ドイツ連邦共和国 テーニンゲン ベルヒェンシュトラッセ 9

Fターム(参考) 4J015 DA03 DA07 DA09 DA10

4J040 FA041 FA131 FA181 HA166 HB17 HB18 HC01 HD36 KA11 KA16

KA42