

(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
21. Januar 2010 (21.01.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/007149 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09J 4/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/059201

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Juli 2009 (17.07.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
01120/08 17. Juli 2008 (17.07.2008) CH
08169631.2 21. November 2008 (21.11.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH]; Zugerstrasse 50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAUFE, Markus [DE/CH]; Eugen-Huber-Strasse 66, CH-8048 Zürich (CH). HUG, Max [CH/CH]; Lettenholzstr. 3, CH-8038 Zürich (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

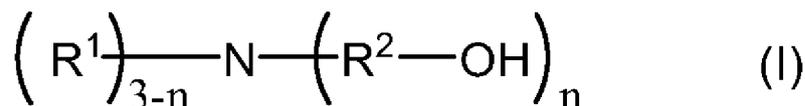
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: STABILIZATION OF (METH)ACRYLATE-BASED COMPOSITIONS BY WAY OF SPECIFIC TERTIARY AMINES

(54) Bezeichnung: STABILISIERUNG VON (METH)ACRYLATBASIERENDEN ZUSAMMENSETZUNGEN DURCH SPEZIFISCHE TERTIÄRE AMINE



(57) Abstract: The present invention relates to a composition comprising at least one radically polymerizable monomer R; at least one metal (meth)acrylate; and at least one tertiary amine A of the formula (I). Such compositions are suitable as adhesives, sealants or coatings, characterized by a high storage stability in the non-cured state and in particular by good temperature resistance in the cured state.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung umfassend mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer R; mindestens ein Metall(meth)acrylat; und mindestens ein tertiäres Amin A der Formel (I). Derartige Zusammensetzungen eignen sich als Klebstoffe, Dichtstoffe oder als Beschichtungen, wobei sie sich im nicht ausgehärteten Zustand durch ihre hohe Lagerstabilität und im ausgehärteten Zustand insbesondere durch ihre gute Temperaturbeständigkeit auszeichnen.



WO 2010/007149 A1

STABILISIERUNG VON (METH)ACRYLATBASIERENDEN ZUSAMMENSETZUNGEN DURCH SPEZIFISCHE TERTIÄRE AMINE

Technisches Gebiet

5 Die Erfindung betrifft das Gebiet der polymerisierbaren Zusammensetzungen auf Basis von radikalisch polymerisierbaren Monomeren.

Stand der Technik

10 Zusammensetzungen basierend auf radikalisch polymerisierbaren Monomeren, insbesondere (Meth)acrylatzusammensetzungen, werden seit längerem in der Klebe-, Dicht-, und Beschichtungstechnik eingesetzt.

Ebenfalls bekannt sind (Meth)acrylatzusammensetzungen umfassend Metall(meth)acrylate. Derartige Metall(meth)acrylate, davon insbesondere Zinkdi(meth)acrylat, werden vielfach eingesetzt um die Festigkeit, die Haftung
15 und die Temperaturbeständigkeit von (Meth)acrylatzusammensetzungen zu verbessern, ohne dabei die Flexibilität und die Bruchdehnung zu beeinträchtigen.

Der Nachteil solcher Zusammensetzungen ist jedoch, dass die Lagerstabilität gegenüber Zusammensetzungen ohne Metall(meth)acrylat
20 deutlich herabgesetzt wird. Versuche das Metall(meth)acrylat in (Meth)acrylatzusammensetzungen zu ersetzen führten zu einer Verbesserung der Lagerstabilität, jedoch gingen gleichzeitig die geforderten Eigenschaften der Zusammensetzung, insbesondere die hohe Temperaturbeständigkeit, verloren.

Wie beispielsweise beschrieben in WO 2007/096355 A1, konnten
25 (Meth)acrylatzusammensetzungen umfassend ein Metall(meth)acrylat bereits bis zu einem gewissen Grad durch den Einsatz von Metalloxiden stabilisiert werden.

Darstellung der Erfindung

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Zusammensetzungen auf der Basis von radikalisch polymerisierbaren Monomeren und mindestens einem Metall(meth)acrylat zur Verfügung zu stellen, welche eine, gegenüber dem Stand der Technik, verbesserte Lagerstabilität aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1 diese Aufgabe lösen.

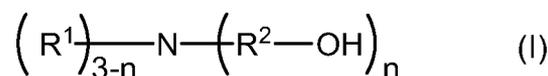
Durch den für den Fachmann in keiner Weise nahe liegenden Einsatz spezifischer Amine können Zusammensetzungen auf der Basis von radikalisch polymerisierbaren Monomeren, welche zur Verbesserung ihrer Eigenschaften, insbesondere der Temperaturbeständigkeit, mindestens ein Metall(meth)acrylat enthalten, stabilisiert werden, was zu einer deutlichen Erhöhung der Lagerstabilität derartiger Zusammensetzung führt.

Weitere Aspekte der Erfindung sind Gegenstand weiterer unabhängiger Ansprüche. Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Wege zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft in einem ersten Aspekt eine Zusammensetzung umfassend

- a) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer **R**;
- b) mindestens ein Metall(meth)acrylat; sowie
- c) mindestens ein tertiäres Amin **A** der Formel (I).



Dabei steht der Rest R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 4, C-Atomen, bevorzugt für eine Ethyl- oder Methylgruppe.

Der Rest R^2 steht unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome, und welcher gegebenenfalls eine oder mehrere C-C-Mehrfachbindungen aufweist. Insbesondere steht R^2 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, bevorzugt für einen Isopropyl- oder für einen Ethylrest. Die gegebenenfalls vorhandenen Hydroxylgruppen im tertiären Amin **A** der Formel (I) befinden sich insbesondere in β -Stellung zum Stickstoffatom.

Der Index n steht für einen Wert von 0, 1, 2 oder 3. Bevorzugt steht der Index n für einen Wert von 2 oder 3.

Mit „Poly“ beginnende Substanznamen wie beispielsweise Polyisocyanat, Polyurethan, Polyester oder Polyol bezeichnen im vorliegenden
5 Dokument Substanzen, die formal zwei oder mehr der in ihrem Namen vorkommenden funktionellen Gruppen pro Molekül enthalten.

Der Begriff „Polymer“ umfasst im vorliegenden Dokument einerseits ein Kollektiv von chemisch einheitlichen, sich aber in Bezug auf Polymerisationsgrad, Molmasse und Kettenlänge unterscheidenden Makromolekülen, das
10 durch eine Polyreaktion (Polymerisation, Polyaddition, Polykondensation) hergestellt wurde. Der Begriff umfasst andererseits auch Derivate eines solchen Kollektivs von Makromolekülen aus Polyreaktionen, Verbindungen also, die durch Umsetzungen, wie beispielsweise Additionen oder Substitutionen, von funktionellen Gruppen an vorgegebenen Makromolekülen erhalten
15 wurden und die chemisch einheitlich oder chemisch uneinheitlich sein können. Der Begriff umfasst im Weiteren auch so genannte Prepolymere, das heisst reaktive oligomere Voraddukte, deren funktionelle Gruppen am Aufbau von Makromolekülen beteiligt sind.

Der Begriff „polymeres Polyol“ umfasst im vorliegenden Dokument ein beliebiges Polymer gemäss vorhergehender Definition, welches mehr als eine Hydroxylgruppe aufweist. Dem entsprechend umfasst der Begriff „polymeres Diol“ ein beliebiges Polymer, welches genau zwei Hydroxylgruppen aufweist.
20

Der Begriff „Polyurethanpolymer“ umfasst sämtliche Polymere, welche nach dem so genannten Diisocyanat-Polyadditions-Verfahren hergestellt werden. Dies schliesst auch solche Polymere ein, die nahezu oder gänzlich frei sind von Urethangruppen. Beispiele für Polyurethanpolymere sind Polyether-Polyurethane, Polyester-Polyurethane, Polyether-Polyharnstoffe, Polyharnstoffe, Polyester-Polyharnstoffe, Polyisocyanurate und Polycarbodiimide.
25

Unter „Lagerstabilität“ wird im vorliegenden Dokument die Eigenschaft einer Zusammensetzung bzw. einer Komponente einer Zusammensetzung verstanden, sich während des Zeitraums von ihrer Herstellung bis zu ihrer Anwendung nicht oder nur unwesentlich in ihren Anwendungseigenschaften,
30

insbesondere in ihrer Kartuschengängigkeit, zu verändern. Getestet wird die Lagerstabilität hier durch Lagerung der Zusammensetzung bzw. der relevanten Komponente während 40 Tagen bei einer Temperatur von 50 °C. Diese Lagerung stellt eine beschleunigte Alterung dar und entspricht etwa einer
5 Lagerung von 1,5 Jahren bei Raumtemperatur.

In diesem Dokument ist die Verwendung des Terms „unabhängig voneinander“ in Zusammenhang mit Substituenten, Resten oder Gruppen dahingehend auszulegen, dass in demselben Molekül die gleich bezeichneten Substituenten, Reste oder Gruppen gleichzeitig mit unterschiedlicher Bedeutung auftreten können.
10

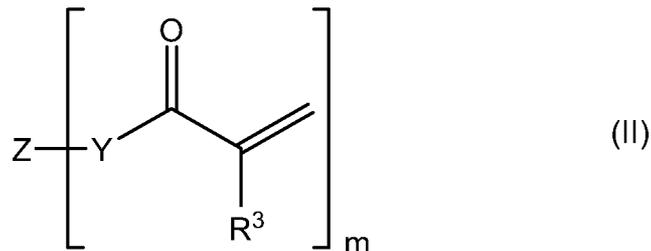
Unter „Molekulargewicht“ versteht man im vorliegenden Dokument stets das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n .

Als radikalisch polymerisierbare Monomere **R** eignen sich insbesondere Vinylester, (Meth)acrylester, Acrylamide oder Styrol.
15

Beispielsweise sind geeignete radikalisch polymerisierbare Monomere **R** ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylacetat, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n- und i-Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Isodecyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 3-Tetrahydrofuryl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Norbornyl(meth)acrylat, Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2- und 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethyl(meth)acrylat, Butyldiglykol(meth)acrylat, Isotridecyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Phenoxyethyl(meth)acrylat, Dicyclopentadienyloxyethyl(meth)acrylat, Dihydrodicyclopentadienyl(meth)acrylat und ethoxyliertem Nonylphenol(meth)acrylat.
20
25

Vorzugsweise ist das radikalisch polymerisierbare Monomer **R** ein Methacrylat, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat (MMA), Tetrahydrofurfurylmethacrylat (THFMA), Cyclohexylmethacrylat (CHMA), Isobornylmethacrylat (IBMA) und Trimethylcyclohexylmethacrylat (TMCHMA).
30

Weiterhin eignen sich als radikalisch polymerisierbare Monomere **R** vernetzende Monomere wie beispielsweise Allyl(meth)acrylat oder vernetzende difunktionelle (Meth)acrylate wie beispielsweise oligomere oder polymere Verbindungen der Formel (II).



5 Der Rest R^3 steht dabei für ein Wasserstoffatom oder für eine Methylgruppe. Der Index m steht für einen Wert von 2 bis 5. Weiterhin steht Z für ein Polyol nach Entfernung von m Hydroxylgruppen und Y steht für O oder für NR' , wobei R' für einen Kohlenwasserstoffrest oder für ein Wasserstoffatom, bevorzugt für ein Wasserstoffatom, steht.

10 Die Verbindung der Formel (II) ist insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3- und 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, ethoxyliertem und propoxyliertem Neopentylglykoldi(meth)acrylat, propoxyliertem Glyceryltri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, ethoxylier-

15 tem Trimethylolpropantri(meth)acrylat, modifiziertem Pentaerythritoltri(meth)acrylat, propoxyliertem ethoxyliertem Pentaerythritoltetra(meth)acrylat, Ditrimehylolpropanetra(meth)acrylat und Dipentaerythritolpenta(meth)acrylat.

Insbesondere steht m in der Verbindung der Formel (II) für einen Wert von 2 und Z steht für ein polymeres Polyol nach Entfernung von zwei OH-

20 Gruppen. Dieses polymere Polyol ist dabei insbesondere ein Polyalkylenpolyol, ein Polyoxyalkylenpolyol oder ein Polyurethanpolyol; ein polyhydroxyfunktionelles Ethylen-Propylen-Dien-, Ethylen-Butylen-Dien- oder Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer; ein polyhydroxyfunktionelles Copolymer aus Dienen wie 1,3-Butadien oder Diengemischen und Vinylmonomeren wie Styrol, Acrylnitril

25 oder Isobutylen; ein polyhydroxyfunktionelles Polybutadienpolyol; ein polyhydroxyfunktionelles Acrylonitril/Butadien-Copolymer; oder ein Polysiloxanpolyol.

Beispielsweise sind derartige difunktionelle (Meth)acrylate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglykoldi(meth)acrylat wie Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat; Polypropylenglykoldi(meth)acrylat wie Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat; und Tris-(2-hydroxyethyl)-isocyanuratri(meth)acrylat.

Weiterhin geeignet ist Z ein Diphenol, insbesondere ein alkoxyliertes Diphenol, nach Entfernung von zwei OH-Gruppen, bevorzugt ethoxyliertes Bisphenol A. Beispielsweise ist ein derartiges difunktionelles (Meth)acrylat unter dem Handelsnamen Sartomer[®] SR 348 kommerziell erhältlich von der Firma Sartomer Company, Inc., USA.

Weiterhin geeignet sind als radikalisch polymerisierbare Monomere **R** auch difunktionelle (Meth)acrylate wie Epoxy(meth)acrylate, insbesondere Epoxy(meth)acrylate, welche aus der Umsetzung von Bisphenol-A-diglycidylether mit (Meth)acrylsäure erhältlich sind. Beispielsweise ist ein derartiges difunktionelles (Meth)acrylat unter dem Handelsnamen Sartomer[®] CN 104 kommerziell erhältlich von der Firma Sartomer Company, Inc., USA.

Geeignete polyhydroxyterminierte Acrylnitril/Butadien-Copolymere werden typischerweise aus carboxylterminierten Acrylnitril/Butadien-Copolymeren, welche beispielsweise unter dem Namen Hypro[®] (früher Hycar[®]) CTBN von Emerald Performance Materials, LLC, USA, kommerziell erhältlich sind, und Epoxiden oder Aminoalkoholen hergestellt.

Derartige geeignete radikalisch polymerisierbare Monomere **R** der Formel (II) sind beispielsweise auch kommerziell erhältlich von der Firma Kraton Polymers, USA, oder unter den Handelsnamen Hypro[®] VTB und Hypro[®] VTBNX von der Firma Emerald Performance Materials, LLC, USA.

Beim radikalisch polymerisierbaren Monomer **R** der Formel (II) handelt es sich insbesondere um ein Polyurethan(meth)acrylat. Derartige Verbindungen sind typischerweise, in einer dem Fachmann bekannten Art und Weise, herstellbar aus der Reaktion von mindestens einem Polyisocyanat, insbesondere ein Diisocyanat, und einer (Meth)acrylsäure, einem

(Meth)acrylamid oder einem (Meth)acrylsäureester, welcher eine Hydroxylgruppe aufweist. Gegebenenfalls kann das Diisocyanat vor der Umsetzung mit (Meth)acrylsäure, einem (Meth)acrylamid oder einem (Meth)acrylsäureester, welcher eine Hydroxylgruppe aufweist, mit mindestens einem Polyol **P**,
5 insbesondere einem Diol, in einem dem Fachmann bekannten Verfahren zu einem Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymer umgesetzt werden.

Zur Umsetzung mit den Isocyanatgruppen des Polyisocyanats eignen sich insbesondere Hydroxyalkyl(meth)acrylat wie Hydroxypropylacrylat (HPA),
10 Hydroxypropylmethacrylat (HPMA), Hydroxybutylacrylat (HBA) oder Hydroxybutylmethacrylat (HBMA), bevorzugt Hydroxyethylacrylat (HEA) oder Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), oder ein Monohydroxypoly(meth)acrylat eines Polyols, bevorzugt von Glycerin oder Trimethylolpropan.

Polyurethan(meth)acrylate können ebenfalls hergestellt werden durch
15 Veresterung eines Hydroxylgruppen aufweisenden Polyurethanpolymers mit (Meth)acrylsäure.

Weiterhin können Polyurethan(meth)acrylate hergestellt werden durch die Umsetzung eines (Meth)acrylsäureesters, welches mindestens eine Isocyanatgruppe aufweist, mit einem Hydroxylgruppen aufweisenden
20 Polyurethanpolymer oder mit einem Polyol, wie sie beispielsweise im vorliegenden Dokument beschrieben sind. Als (Meth)acrylsäureester, welches mindestens eine Isocyanatgruppe aufweist, eignet sich beispielsweise 2-Isocyanatoethylmethacrylat.

25 Als Diisocyanate eignen sich grundsätzlich alle Diisocyanate. Beispielsweise sind erwähnt 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI), 2-Methylpentamethylen-1,5-diisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethyldiisocyanat (TMDI), 1,12-Dodecamethyldiisocyanat, Lysin- und Lysinesterdiisocyanat, Cyclohexan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (= Isophorondiisocyanat oder IPDI), Perhydro-2,4'-diphenylmethandiisocyanat und Perhydro-4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 1,4-Diisocyanato-2,2,6-trimethylcyclohexan (TMCDI), 1,3- und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexan, m- und p-Xylyldiisocyanat (m-

und p-XDI), m- und p-Tetramethyl-1,3-xylylendiisocyanat, m- und p-Tetramethyl-1,4-xylylendiisocyanat, Bis-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-naphthalin, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-
5 diisocyanatobenzol, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl (TODI); Oligomere und Polymere der vorgenannten Isocyanate, sowie beliebige Mischungen der vorgenannten Isocyanate.

Bevorzugte Polyole **P** sind Polyoxyalkylenpolyole, auch
10 „Polyetherpolyole“ genannt, Polyesterpolyole, Polycarbonatpolyole und deren Mischungen. Die meist bevorzugten Polyole sind Diole, insbesondere Polyoxyethylendiole, Polyoxypropylendiole oder Polyoxybutylendiole.

Als Polyetherpolyole, auch Polyoxyalkylenpolyole oder Oligoetherole
15 genannt, sind insbesondere jene geeignet, welche Polymerisationsprodukte von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- oder 2,3-Butylenoxid, Oxetan, Tetrahydrofuran oder Mischungen davon sind, gegebenenfalls polymerisiert mit Hilfe eines Startermoleküls mit zwei oder mehreren aktiven Wasserstoffatomen wie beispielsweise Wasser, Ammoniak oder Verbindungen mit mehreren OH- oder
20 NH-Gruppen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, die isomeren Dipropylenglykole und Tripropylenglykole, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A, 1,1,1-Trimethylol-
25 ethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Glycerin, Anilin, sowie Mischungen der genannten Verbindungen. Eingesetzt werden können sowohl Polyoxyalkylenpolyole, die einen niedrigen Ungesättigtheitsgrad aufweisen (gemessen nach ASTM D-2849-69 und angegeben in Milliäquivalent Ungesättigtheit pro Gramm Polyol (mEq/g)), hergestellt beispielsweise mit Hilfe von so genannten Double Metal
30 Cyanide Komplex-Katalysatoren (DMC-Katalysatoren), als auch Polyoxyalkylenpolyole mit einem höheren Ungesättigtheitsgrad, hergestellt beispielsweise mit Hilfe von anionischen Katalysatoren wie NaOH, KOH, CsOH oder Alkalialkoholaten.

Besonders geeignet sind Polyoxyethylenpolyole und Polyoxypropylenpolyole, insbesondere Polyoxyethylendiole, Polyoxypropylendiole, Polyoxyethylentriole und Polyoxypropylentriole.

Insbesondere geeignet sind Polyoxyalkylendiole oder Polyoxyalkylen-
5 triole mit einem Ungesättigtheitsgrad tiefer als 0.02 mEq/g und mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1'000 bis 30'000 g/mol, sowie Polyoxyethylendiole, Polyoxyethylentriole, Polyoxypropylendiole und Polyoxypropylentriole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8'000 g/mol. Unter „Molekulargewicht“ versteht man im vorliegenden Dokument stets das
10 Molekulargewichtsmittel M_n .

Ebenfalls besonders geeignet sind so genannte Ethylenoxidterminierte („EO-endcapped“, ethylene oxide-endcapped) Polyoxypropylenpolyole. Letztere sind spezielle Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, die beispielsweise dadurch erhalten werden, dass reine Polyoxypropylenpolyole,
15 insbesondere Polyoxypropylendiole und -triole, nach Abschluss der Polypropoxylierungsreaktion mit Ethylenoxid weiter alkoxyliert werden und dadurch primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Bevorzugt sind in diesem Fall Polyoxypropylenpolyoxyethylendiole und Polyoxypropylenpolyoxyethylentriole.

Weiterhin geeignet sind Styrol-Acrylnitril gepfropfte Polyetherpolyole,
20 wie sie beispielsweise unter dem Handelsnamen Lupranol[®] kommerziell erhältlich sind von der Firma Elastogran GmbH, Deutschland.

Als Polyesterpolyole sind insbesondere Polyester geeignet, welche mindestens zwei Hydroxylgruppen tragen und nach bekannten Verfahren,
25 insbesondere der Polykondensation von Hydroxycarbonsäuren oder der Polykondensation von aliphatischen und/oder aromatischen Polycarbonsäuren mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen, hergestellt werden.

Insbesondere geeignet sind Polyesterpolyole, welche hergestellt sind aus zwei- bis dreiwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol,
30 Diethylenglykol, 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan oder Mischungen der vorgenannten Alkohole mit organischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden oder Estern wie beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure,

Adipinsäure, Trimethyladipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Dimerfettsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Dimethylterephthalat, Hexahydrophthalsäure, Trimellithsäure und Trimellithsäureanhydrid oder Mischungen der vorgenannten Säuren, sowie Polyesterpolyole
5 aus Lactonen wie beispielsweise ϵ -Caprolacton.

Besonders geeignet sind Polyesterdiöle, insbesondere solche, die hergestellt sind aus Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Dimerfettsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure als
10 Dicarbonsäure oder aus Lactonen wie beispielsweise ϵ -Caprolacton und aus Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Dimerfettsäurediol und 1,4-Cyclohexandimethanol als zweiwertigem Alkohol.

Als Polycarbonatpolyole sind insbesondere jene geeignet, wie sie
15 durch Umsetzung beispielsweise der oben genannten, zum Aufbau der Polyesterpolyole eingesetzten, Alkohole mit Dialkylcarbonaten wie Dimethylcarbonat, Diarylcarbonaten wie Diphenylcarbonat oder Phosgen zugänglich sind. Besonders geeignet sind Polycarbonatdiöle, insbesondere amorphe Polycarbonatdiöle.

20

Weitere geeignete Polyole sind Poly(meth)acrylatpolyole.

Weiterhin geeignet sind polyhydroxyfunktionelle Fette und Öle, beispielsweise natürliche Fette und Öle, insbesondere Ricinusöl, oder durch
25 chemische Modifizierung von natürlichen Fetten und Ölen gewonnene, sogenannte oleochemische, Polyole, die beispielsweise durch Epoxidierung ungesättigter Öle und anschließender Ringöffnung mit Carbonsäuren bzw. Alkoholen erhaltenen Epoxypolyester bzw. Epoxypolyether, oder durch Hydroformylierung und Hydrierung ungesättigter Öle erhaltene Polyole.
30 Weiterhin sind dies Polyole, welche aus natürlichen Fetten und Ölen durch Abbauprozesse wie Alkoholyse oder Ozonolyse und anschließender chemischer Verknüpfung, beispielsweise durch Umesterung oder Dimerisierung, der so gewonnenen Abbauprodukte oder Derivate davon,

erhalten werden. Geeignete Abbauprodukte von natürlichen Fetten und Ölen sind insbesondere Fettsäuren und Fettalkohole sowie Fettsäureester, insbesondere die Methylester (FAME), welche beispielsweise durch Hydroformylierung und Hydrierung zu Hydroxyfettsäureestern derivatisiert
5 werden können.

Ebenfalls geeignet sind weiterhin Polykohlenwasserstoffpolyole, auch Oligohydrocarbonole genannt, beispielsweise polyhydroxyfunktionelle Ethylen-Propylen-, Ethylen-Butylen- oder Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere, wie sie
10 beispielsweise von der Firma Kraton Polymers, USA, hergestellt werden, oder polyhydroxyfunktionelle Copolymere aus Dienen wie 1,3-Butadien oder Diengemischen und Vinylmonomeren wie Styrol, Acrylnitril oder Isobutylen, oder polyhydroxyfunktionelle Polybutadienpolyole, beispielsweise solche, die durch Copolymerisation von 1,3-Butadien und Allylalkohol oder durch Oxidation von
15 Polybutadien hergestellt werden und auch hydriert sein können.

Weiterhin geeignet sind Polyhydroxyfunktionelle Acrylnitril/Butadien-Copolymere, wie sie beispielsweise aus Epoxiden oder Aminoalkoholen und carboxylterminierten Acrylnitril/Butadien-Copolymeren (kommerziell erhältlich unter dem Namen Hypro[®] CTBN von der Firma Emerald Performance
20 Materials, LLC, USA) hergestellt werden können.

Diese genannten Polyole weisen bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht von 250 bis 30'000 g/mol, insbesondere von 1'000 bis 30'000 g/mol, und eine mittlere OH-Funktionalität im Bereich von 1.6 bis 3 auf.
25

Besonders geeignete Polyole sind Polyesterpolyole und Polyetherpolyole, insbesondere Polyoxyethylenpolyol, Polyoxypropylenpolyol und Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyol, bevorzugt Polyoxyethylendiol, Polyoxypropylendiol, Polyoxyethylentriol, Polyoxypropylentriol, Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyol und Polyoxypropylenpolyoxyethylentriol.
30

Zusätzlich zu diesen genannten Polyolen können kleine Mengen von niedrigmolekularen zwei- oder mehrwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-

Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, die isomeren Dipropylenglykole und Tripropylenglykole, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 5 hydriertes Bisphenol A, dimere Fettalkohole, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Zuckeralkohole wie Xylit, Sorbit oder Mannit, Zucker wie Saccharose, andere höherwertige Alkohole, niedrigmolekulare Alkoxylierungsprodukte der vorgenannten zwei- und mehrwertigen Alkohole, sowie Mischungen der vorgenannten Alkohole bei der Herstellung 10 des Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymers mitverwendet werden.

Beispielsweise sind geeignete Polyole **P** in den Abschnitten [0029] bis [0039] von US 2006/0122352 A1 beschrieben, dessen gesamte Offenbarung 15 hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen wird.

Insbesondere ist das radikalisch polymerisierbare Monomere **R** der Formel (II) bei Raumtemperatur flüssig, was auch zähflüssige und hochviskose Elastomere einschliesst.

20

Selbstverständlich ist es möglich und kann sogar von Vorteil sein Mischungen der vorhergehend beschriebenen radikalisch polymerisierbaren Monomere **R** einzusetzen.

25 Der Anteil an radikalisch polymerisierbarem Monomer **R** beträgt vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 25 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, an der gesamten Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung umfasst weiterhin mindestens ein Metall(meth)acrylat. Metall(meth)acrylate haben die Eigenschaft, die Festigkeit, die Haftung und die Temperaturbeständigkeit von ausgehärteten Zusammensetzungen auf 30 der Basis von radikalisch polymerisierbaren Monomeren zu steigern, ohne dabei die Flexibilität und die Bruchdehnung zu beeinträchtigen.

Als Metall(meth)acrylate eignen sich Metall(meth)acrylate von Calcium, Magnesium oder Zink. Bevorzugte Metall(meth)acrylate sind Zinkdi(meth)acrylat, Calciumdi(meth)acrylat, Zn(OH)(meth)acrylat und Magnesiumdi(meth)acrylat, meist bevorzugt Zinkdi(meth)acrylat.

Besonders bevorzugt umfasst das Metall(meth)acrylat in der erfindungsgemässen Zusammensetzung eine Mischung von Zinkdimethacrylat und Zinkdiacrylat.

Der Anteil an Metall(meth)acrylat an der gesamten Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 0.1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 12 Gew.-%.

Weiterhin umfasst die Zusammensetzung ein tertiäres Amin **A** der Formel (I). Meist bevorzugt ist das tertiäre Amin **A** ein Trialkylamin wie Triethylamin oder ein Alkanolamin, insbesondere ein Alkyldialkanolamin wie N-Methyldiethanolamin oder ein Trialkanolamin wie Triethanolamin.

Derartige geeignete tertiäre Alkanolamine lassen sich beispielsweise herstellen durch vollständige Alkoxylierung von Ammoniak, durch zweifache Alkoxylierung von Alkylaminen oder durch einfache Alkoxylierung von N-Alkylalkanolaminen. Beispielsweise ist Triethanolamin herstellbar aus der Umsetzung von Ammoniak mit Ethylenoxid, N-Methyldiethanolamin aus der Umsetzung von Methylamin mit Ethylenoxid.

Geeignete tertiäre Alkanolamine sind neben Triethanolamin und N-Methyldiethanolamin beispielsweise auch Triisopropanolamin, N-Methyldipropanolamin, N-Methyldiisopropanolamin, N-Butyldiethanolamin und dergleichen. Meist bevorzugt befinden sich die Hydroxylgruppen im tertiären Alkanolamin in β -Stellung zum Stickstoffatom.

Der Anteil an tertiärem Amin **A** beträgt vorzugsweise 0.01 bis 7 Gew.-%, insbesondere 0.1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0.4 bis 3 Gew.-%, an der gesamten Zusammensetzung.

Weiterhin umfasst die Zusammensetzung vorzugsweise mindestens einen Radikalbildner.

Der Radikalbildner ist insbesondere ein Peroxid, ein Hydroperoxid oder ein Perester. Meist bevorzugt ist der Radikalbildner Dibenzoylperoxid.

5

Typischerweise weist die Zusammensetzung weiterhin mindestens einen Katalysator für die Radikalbildung auf. Dieser Katalysator ist insbesondere ein tertiäres aromatisches Amin, ein Übergangsmetallsalz oder ein Übergangsmetallkomplex. Beispielsweise sind solche geeignete tertäre
10 aromatische Amine insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Bis(hydroxyalkyl)anilin wie N,N-Bis(2-hydroxyethyl)anilin, N,N-Alkylhydroxyalkylanilin wie N-Ethyl-N-hydroxyethylanilin, N,N-Dimethyl-*p*-toluidin, N,N-Diethyl-*p*-toluidin, N-Methyl-N-hydroxyethyl-*p*-toluidin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-*p*-toluidin sowie alkoxylierte
15 N,N-Bis(hydroxyethyl)-*p*-toluidine, N-ethoxyliertes *p*-Toluidin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-xylylidin, N-Alkylmorpholin und Mischungen davon. Übergangmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe sind beispielsweise Salze und Komplexe von Cobalt, Nickel, Kupfer, Mangan oder Vanadium.

Weitere bevorzugte Katalysatoren für die Radikalbildung sind
20 beispielsweise beschrieben in den Abschnitten [0041] – [0054] von US 2002/0007027 A1, dessen gesamte Offenbarung hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen wird.

Der Katalysator für die Radikalbildung wird üblicherweise in einer
25 Menge von 0.01 bis 3 Gew.-%, insbesondere von 0.1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, eingesetzt.

Als Radikalbildner können beispielsweise auch Moleküle eingesetzt werden, welche unter Einfluss von Wärme oder von elektromagnetischer Strahlung Radikale bilden, die dann zur Polymerisation der Zusammensetzung
30 führen. Typischerweise sind dies thermisch aktivierbare Radikalbildner und Photoinitiatoren.

Als thermisch aktivierbare Radikalbildner eignen sich solche, welche bei Raumtemperatur noch genügend stabil sind, bei leicht erhöhter Temperatur aber bereits Radikale bilden, beispielsweise Azo-Bis-Isobutyronitril (AIBN).

Als Photoinitiator werden Radikalbildner bezeichnet, welche unter dem
5 Einfluss von elektromagnetischer Strahlung Radikale bilden. Insbesondere geeignet ist ein Photoinitiator, welcher bei einer Bestrahlung mit einer elektromagnetischen Strahlung der Wellenlänge von 230 nm bis 400 nm Radikale bildet und bei Raumtemperatur flüssig ist. Beispielsweise sind derartige Photoinitiatoren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus α -Hydroxy-
10 ketonen, Phenylglyoxylaten, Monoacylphosphinen, Diacylphosphinen, Phosphinoxiden und Mischungen davon.

Weiterhin kann die Zusammensetzung zusätzlich mindestens ein Metalloxid eines zwei- oder dreiwertigen Metalls umfassen.

15 Dieses Metalloxid besitzt die Formel MO oder M_2O_3 . Das Metall M ist hierbei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zink und den Hauptgruppenmetallen. Das zwei- oder dreiwertige Metall M ist insbesondere $Be(II)$, $Mg(II)$, $Ca(II)$, $Sr(II)$, $Ba(II)$, $Al(III)$ oder $Zn(II)$, vorzugsweise $Mg(II)$, $Ca(II)$, $Sr(II)$, $Ba(II)$, $Al(III)$ oder $Zn(II)$.

20 Als dreiwertiges Metall M ist insbesondere $Al(III)$ bevorzugt. Als zweiwertiges Metall M ist insbesondere $Mg(II)$, $Ca(II)$ oder $Zn(II)$ bevorzugt. Zweiwertige Metalle sind gegenüber dreiwertigen Metallen bevorzugt. Die besonders bevorzugten Metalloxide sind MgO , CaO oder ZnO . Das meist bevorzugte Metalloxid ist Magnesium(II)oxid, MgO .

25 Diese Metalloxide können natürlicher Art oder synthetisch hergestellt sein. Bevorzugt werden sie als Pulver eingesetzt. Bevorzugt weisen sie eine hohe spezifische Oberfläche auf.

Der Anteil an Metalloxiden beträgt vorzugsweise 0.01 bis 10 Gew.-%, 30 insbesondere 0.1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0.5 bis 3 Gew.-%, an der gesamten Zusammensetzung.

starren thermoplastischen Polymers, welcher auf einem Kern aus vernetztem elastischem Acrylat- oder Butadien-Polymer aufgepfropft ist.

Besonders geeignete Core-Shell Polymere sind diejenigen, welche im radikalisch polymerisierbaren Monomer **R** aufquellen, sich aber darin nicht
5 lösen.

Bevorzugte Core-Shell Polymere sind so genannte MBS Polymere, welche beispielsweise kommerziell unter dem Handelsnamen Clearstrength[®] von Arkema Inc., USA, oder Paraloid[®] von Rohm and Haas, USA, erhältlich sind. Die Core-Shell Polymere werden bevorzugt in einer Menge von 0.01 bis
10 30 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, eingesetzt.

Die Zusammensetzung kann weiterhin zusätzliche feste oder flüssige Zähigkeitsverbesserer enthalten. Unter einem „Zähigkeitsverbesserer“ wird
15 hierbei und im Folgenden ein Zusatz zu einer Polymermatrix verstanden, der bereits bei geringen Zuschlägen von 0.1 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 0.5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eine deutliche Zunahme der Zähigkeit bewirkt und somit in der Lage ist, höhere Biege-, Zug-, Schlag- oder Stossbeanspruchung aufzunehmen, bevor die
20 Matrix einreißt oder bricht.

Neben den vorhergehend beschriebenen Core-Shell-Polymeren eignen sich als feste Zähigkeitsverbesserer beispielsweise organische ionengetauschte Schichtminerale, wie sie dem Fachmann unter den Begriffen Organoclay oder Nanoclay bekannt sind; Polymere oder Blockcopolymere,
25 insbesondere der Monomere Styrol, Butadien, Isopren, Chloropren, Acrylnitril und Methylmethacrylat, sowie chlorsulfoniertes Polyethylen; und amorphes Siliciumdioxid.

Als flüssige Zähigkeitsverbesserer eignen sich insbesondere Flüssigkautschuke, wie sie unter den Handelsnahmen Hypro[®] CTBN, ETBN oder
30 VTBN kommerziell erhältlich sind von der Firma Emerald Performance Materials, LLC, USA, sowie epoxidharzmodifizierte Flüssigkautschuke des Typs Hypro[®] CTBN.

Weiterhin kann die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen Füllstoff enthalten. Insbesondere geeignet sind dabei natürliche, gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate (Kreiden), welche gegebenenfalls mit Fettsäuren, insbesondere Stearaten, beschichtet sind, Montmorillonite, Bentonite, 5 Bariumsulfat (BaSO_4 , auch Baryt oder Schwerspat genannt), calcinierte Kaoline, Quarzmehl, Aluminiumoxide, Aluminiumhydroxide, Kieselsäuren, insbesondere pyrogene Kieselsäuren, modifizierte Rizinusölderivate und Polymerpulver oder Polymerfasern. Bevorzugt sind Calciumcarbonate, meist bevorzugt sind beschichtete Calciumcarbonate.

10 Der Füllstoff wird üblicherweise in einer Menge von 0.01 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, eingesetzt.

Die Zusammensetzung kann weiterhin zusätzlich mindestens ein 15 Epoxidharz enthalten, welches durchschnittlich mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül aufweist. Vorzugsweise handelt sich dabei um Diglycidylether von Bisphenol A, von Bisphenol F sowie von Bisphenol A/F. Die Bezeichnung „A/F“ verweist hierbei auf eine Mischung von Aceton mit Formaldehyd, welche als Edukt bei dessen Herstellung verwendet wird. Bevorzugt stellt das Epoxidharz 20 ein Epoxid-Flüssigharz dar. Weiterhin geeignet stellt das Epoxidharz das Epoxidharz eine Mischung von Epoxid-Flüssigharz mit Epoxid-Festharz dar.

Geeignete Epoxid-Flüssigharze sind beispielsweise unter den Handelsnamen Araldite[®] GY 250, Araldite[®] PY 304, Araldite[®] GY 282 von der Firma Huntsman International LLC, USA, oder D.E.R.[®] 331 oder D.E.R.[®] 330 25 von der Firma The Dow Chemical Company, USA, oder unter dem Handelsnamen Epikote[®] 828 oder Epikote[®] 862 von der Firma Hexion Specialty Chemicals Inc, USA, kommerziell erhältlich.

Die Zusammensetzung kann gegebenenfalls zusätzlich noch weitere 30 Bestandteile enthalten. Derartige zusätzliche Bestandteile sind insbesondere, Farbstoffe, Pigmente, Inhibitoren, UV- und Hitzestabilisatoren, Antistatika, Flammschutzmittel, Biozide, Weichmacher, Wachse, Verlaufsmittel, Haftvermit-

ter, Thixotropierungsmittel, Abstandhalter und weitere dem Fachmann bekannte gängige Rohstoffe und Additive.

Vorzugsweise handelt es sich bei der Zusammensetzung um eine
5 zweikomponentige Zusammensetzung, wobei zwei Komponenten **K1** und **K2**,
bis zur Applikation getrennt voneinander aufbewahrt werden. Typischerweise
beinhaltet eine erste Komponente **K1** insbesondere jene Inhaltsstoffe der
beschriebenen Zusammensetzung, welche radikalisch polymerisierbare Grup-
pen aufweisen. Eine zweite Komponente **K2** beinhaltet insbesondere die
10 Radikalbildner. Weiterhin können in einer zweikomponentigen Zusammenset-
zung auch andere Bestandteile, insbesondere solche, welche durch Reaktion
untereinander die Lagerstabilität der Zusammensetzung beeinträchtigen
würden, getrennt aufbewahrt werden.

Typischerweise weisen in beschriebenen zweikomponentigen Zusam-
15 mensetzungen die Komponente **K1** das radikalisch polymerisierbare Monomer
R, das Metall(meth)acrylat, das Amin **A**, Core-Shell Polymere, Katalysatoren
für die Radikalbildung, Schlagzähigkeitsmodifikatoren, Metalloxide, Haftverbes-
serer, Pigmente und Füllstoffe und die Komponente **K2** den Radikalstarter,
Pigmente, Füllstoffe sowie das gegebenenfalls vorhandene Epoxidharz auf.
20 Bevorzugt weist die Komponente **K1** keine basischen, anorganischen
Bestandteile, insbesondere keine basischen Füllstoffe, bevorzugt keine
Füllstoffe, auf.

Das Volumenverhältnis beim Mischen von **K1** zu **K2** liegt insbesondere
im Bereich von 1:1 bis 10:1.

25 In gewissen Fällen kann es vorteilhaft sein, die beiden Komponenten
K1 und **K2** unterschiedlich einzufärben. Dadurch lässt sich bei der Mischung
der Komponenten die Mischgüte überprüfen und Mischfehler lassen sich
frühzeitig erkennen. Ebenfalls lässt sich durch diese Massnahme qualitativ
überprüfen, ob das vorgesehene Mischverhältnis eingehalten wurde.

30

Eine derartige zweikomponentige Zusammensetzung wird typischer-
weise in einer Verpackung aufbewahrt, welche zwei von einander getrennte
Kammern aufweist. Die Komponente **K1** ist hierbei in der einen Kammer und

die Komponente **K2** ist in der anderen Kammer der Verpackung vorhanden. Geeignete Verpackungen sind beispielsweise Doppelkartuschen, wie Zwilling- oder Koaxialkartuschen, oder Mehrkammerschlauchbeutel mit Adapter. Bevorzugt erfolgt das Mischen der beiden Komponenten **K1** und **K2** mit Hilfe
5 eines Statikmischers, welcher auf die Verpackung mit zwei Kammern aufgesetzt werden kann.

Solche geeigneten Verpackungen sind beispielsweise beschrieben in US 2006/0155045 A1, WO 2007/096355 A1 und in US 2003/0051610 A1, deren gesamte Offenbarung hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen wird.

10

In einer grosstechnischen Anlage werden die beiden Komponenten **K1** und **K2** typischerweise in Fässern oder Hobbocks voneinander getrennt aufbewahrt und bei der Applikation, beispielsweise mittels Zahnrumpfen, ausgepresst und vermischt. Die Zusammensetzung kann dabei von Hand oder in
15 einem automatisierten Prozess mittels Roboter auf ein Substrat aufgetragen werden.

Die Aushärtung der erfindungsgemässen Zusammensetzung erfolgt durch eine radikalische Polymerisationsreaktion der radikalisch polymerisierbaren Monomere **R** und gegebenenfalls weiterer radikalisch polymerisierbarer Bestandteile in der Zusammensetzung. Der Ablauf, insbesondere die Geschwindigkeit, der zur Aushärtung der Zusammensetzung führenden Reaktion, kann durch die Wahl der eingesetzten Bestandteile eingestellt werden. Typischerweise verläuft die Aushärtung der Zusammensetzung in der
20 Art, dass die Zusammensetzung bereits in einem frühen Stadium eine hohe Anfangsfestigkeit erhält.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung einer Zusammensetzung, wie sie vorhergehend beschrieben ist, als Klebstoff, Dichtstoff oder
30 als Beschichtung. Insbesondere eignet sich die erfindungsgemässe Zusammensetzung für Verklebungen, Abdichtungen oder Beschichtungen, welche erhöhte Anforderungen bezüglich der Temperaturbeständigkeit und der

Lagerstabilität erfüllen müssen und gleichzeitig eine gute Flexibilität aufweisen müssen.

Das Substrat, auf dessen Oberfläche die Zusammensetzung appliziert
5 wird, kann im Vorfeld mit geeigneten Vorbehandlungsmitteln oder Reinigern
behandelt worden sein. Derartige Vorbehandlungen umfassen insbesondere
physikalische und/oder chemische Reinigungsverfahren, beispielsweise
Schleifen, Sandstrahlen, Bürsten oder dergleichen, oder Behandeln mit
Reinigern oder Lösungsmitteln oder eine Beflammung oder eine Plasmabe-
10 handlung, insbesondere eine Luftplasmabehandlung bei Atmosphärendruck.

Besonders geeignet ist die Vorbehandlung bzw. die Reinigung der
Substrate mit Sika[®] Cleaner P oder Sika[®] ADPrep, welche kommerziell
erhältlich sind bei der Sika Schweiz AG.

15 Die erfindungsgemässe Zusammensetzung wird insbesondere
verwendet in einem Verfahren des Verklebens zweier Substrate **S1** und **S2**
umfassend die Schritte

- i) Applizieren einer Zusammensetzung gemäss vorhergehender
Beschreibung auf ein Substrat **S1**;
- 20 ii) Kontaktieren der applizierten Zusammensetzung mit einem zweiten
Substrat **S2** innerhalb der Offenzeit;

oder

- i') Applizieren einer Zusammensetzung gemäss vorhergehender
Beschreibung auf ein Substrat **S1**;
- 25 ii') Applizieren einer Zusammensetzung gemäss vorhergehender
Beschreibung auf ein Substrat **S2**;
- iii') Fügen der beiden mit Zusammensetzung applizierten Substrate **S1**
und **S2** innerhalb der Offenzeit.

Dabei besteht das zweite Substrat **S2** aus dem gleichen oder einem
30 unterschiedlichen Material wie das Substrat **S1**. Im Fall einer
zweikomponentigen Zusammensetzung erfolgt vor dem Schritt i), bzw. i') und
ii'), das zumindest partielle Mischen der zwei Komponenten.

Ebenfalls möglich ist ein Verfahren der Verklebung zweier Substrate **S1** und **S2** umfassend die Schritte

- i'') Applizieren einer Komponente **K1** gemäss vorhergehender Beschreibung auf ein Substrat **S1**;
- 5 ii'') Applizieren einer Komponente **K2** gemäss vorhergehender Beschreibung auf ein Substrat **S2**;
- iii'') Fügen der beiden mit je einer Komponente **K1** oder **K2** beschichteten Substrate **S1** und **S2**.

Bei einem derartigen Verfahren mischen sich die beiden Komponenten **K1** und **K2** beim Fügen der Substrate. Dieses Verfahren eignet sich
10 insbesondere bei Verklebungen über sehr dünne Klebstoffschichten.

Insbesondere wird die erfindungsgemässe Zusammensetzung auch verwendet in einem Verfahren des Abdichtens oder des Beschichtens eines
15 Substrates **S1** umfassend die Schritte

- i''') Applizieren einer Zusammensetzung gemäss vorhergehender Beschreibung auf ein Substrat **S1**;
- ii''') Aushärtung der Zusammensetzung.

Im Fall einer zweikomponentigen Zusammensetzung erfolgt vor dem
20 Schritt i'''), das zumindest partielle Mischen der zwei Komponenten.

Weiterhin umfasst die vorliegende Erfindung eine ausgehärtete Zusammensetzung, welche aus einer vorhergehend beschriebenen Zusammensetzung durch einen Härtingsprozess erhältlich ist. Insbesondere handelt
25 es sich bei der Zusammensetzung um eine zweikomponentige Zusammensetzung, so dass die ausgehärtete Zusammensetzung durch ein zumindest partielles Mischen der beiden Komponenten **K1** und **K2** erhältlich ist.

Ebenfalls umfasst die Erfindung Artikel, welche nach einem
30 vorhergehend beschriebenen Verfahren verklebt, abgedichtet oder beschichtet wurden. Bei diesen Artikeln handelt es sich vorzugsweise um ein Bauwerk, insbesondere ein Bauwerk des Hoch- oder Tiefbaus, oder ein industrielles Gut oder ein Konsumgut, insbesondere ein Fenster, eine Haushaltmaschine, ein

Sanitroobjekt, ein Werkzeug oder ein Transportmittel, insbesondere ein Fahrzeug zu Wasser oder zu Land, bevorzugt ein Automobil, ein Bus, ein Lastkraftwagen, ein Zug oder ein Schiff. Bevorzugt sind solche Artikel auch Anbauteile von industriellen Gütern oder Transportmittel, insbesondere auch

5 Modulteile, welche an der Fertigungslinie als Module verwendet werden und insbesondere an- oder eingeklebt werden. Insbesondere werden diese vorgefertigten Anbauteile im Transportmittelbau eingesetzt. Beispielsweise sind derartige Anbauteile Fuhrerkabinen von Lastkraftwagen oder von Lokomotiven oder Schiebedächer von Automobilen. Bevorzugt handelt es sich

10 bei diesen Artikeln um Sanitroobjekte.

In einem weiteren Aspekt umfasst die Erfindung die Verwendung eines tertiären Amins **A** der Formel (I), wie es vorhergehend beschrieben ist, zur Erhöhung der Lagerstabilität von Zusammensetzungen umfassend mindestens

15 ein radikalisch polymerisierbares Monomer **R** sowie ein Metall(meth)acrylat, insbesondere Zinkdi(meth)acrylat. Weiterhin eignet sich die Verwendung eines tertiären Amins **A** der Formel (I) in einer Zusammensetzung, welche zusätzlich ein Metalloxid eines zwei- oder dreiwertigen Metalls, insbesondere MgO, CaO oder ZnO, bevorzugt MgO umfasst.

20

Beispiele

Im Folgenden sind Ausführungsbeispiele aufgeführt, welche die beschriebene Erfindung näher erläutern sollen. Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf diese beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt.

25

Herstellung der Zusammensetzungen

Es wurden die folgenden Zusammensetzungen hergestellt:

Als Komponente **K1** wurden die in der Tabelle 1 aufgeführten Bestandteile in den angegebenen Gewichtsanteilen in einem Dissolver bei

30 einer Temperatur von maximal 80 °C miteinander vermischt und eingerührt, bis eine makroskopisch homogene Paste erhalten wurde.

Als Komponente **K2** wurden die in der Tabelle 1 aufgeführten Bestandteile in den angegebenen Gewichtsanteilen in einem Dissolver miteinander vermischt.

Die hergestellten Komponenten **K1** und **K2** wurden in die getrennten
5 Kammern von Doppelkartuschen eingefüllt und bei der Applikation in einem Volumenverhältnis von 10:1 mittels Statikmischer vermischt.

Beschreibung der Prüfmethode

Die Bestimmung der **Lagerstabilität** erfolgte über die Messung der
10 Auspressmenge der hergestellten Komponente **K1** der Zusammensetzung. Dafür wurde die Komponente **K1** in eine Kartusche gefüllt, während der in Tabelle 1 angegebenen Zeit und Temperatur gelagert und schliesslich nach Konditionierung während 12 Stunden bei 23 °C geöffnet. Eine Statikmischer Sulzer Quardo[®], kommerziell erhältlich von Sulzer Chemtech Ltd., Schweiz, mit
15 einem Innendurchmesser von 7.5 mm wurde aufgeschraubt, anschliessend wurde die Komponente **K1** mit Hilfe eines pneumatischen Auspressgeräts mit einem Druck von 4 bar während einer Zeit von 15 Sekunden ausgepresst und die Auspressmenge wurde gewogen.

Die **Zugscherfestigkeit** wurde in Anlehnung an ISO 4587/DIN EN
20 1465 auf einer Zugmaschine Zwick/Roell Z005 bestimmt, wobei jeweils zwei gleiche Substrate miteinander verklebt wurden (Klebefläche: 12x25 mm; Schichtdicke: 1.5 mm; Messgeschwindigkeit: 10 mm/min; Substrate: Aluminium Prüfkörper (100x25x2 mm) von Rocholl, Deutschland (AlMg₃-Legierung); Temperatur: 23°C (falls nicht anders genannt)). Die Prüfung der Zugscher-
25 festigkeit erfolgte nach den in Tabelle 1 angegebenen Lagerungen der verklebten Substrate.

		1	2	3	4	Ref1	Ref2
K1	Cyclohexylmethacrylat	54	54			55	
	Tetrahydrofurfurylmethacrylat			54	54		55
	Hypro [®] VTBNX	18	18	18	18	19	19
	Zinkdimethacrylat	10	10	10	10	10	10
	N-Methyldiethanolamin	2		2			
	N-Ethyldiisopropylamin		2		2		
	Core-Shell Polymer	15	15	15	15	15	15
	Katalysator ^a	1	1	1	1	1	1
K2	Kreide	50	50	50	50	50	50
	Dibenzoylperoxid ^b	50	50	50	50	50	50
Auspressmenge [g]	1d/23 °C	65	150	405	440	41	276
	7d/50 °C	48	86	450	360	8	1
	12d/50 °C	51	85	460	440	0 ^c	0 ^c
	34d/50 °C	32	59	-	-	-	-
	43d/50 °C	-	-	450	360	-	-
Zugscherfestigkeit [MPa]	1d/23 °C	11.2	9.8	11.2	9.5	10.7	10.4
	30d/50 °C	9.5	8.0	9.6	2.7	0 ^d	0 ^d

Tabelle 1 Zusammensetzungen **1** bis **4** und die Referenzbeispiele **Ref1** und **Ref2** in Gewichtsanteilen sowie die Resultate;

^a Katalysator für Radikalbildung (tertiäres Amin auf Toluidinbasis);

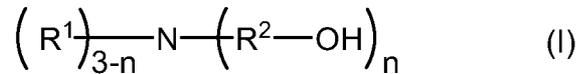
^b 40 Gew.-% in Weichmacher;

^c vollständige Aushärtung nach 12 Tagen bei 50 °C;

^d nicht stabil.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung umfassend
- a) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer **R**;
- b) mindestens ein Metall(meth)acrylat; sowie
- 5 c) mindestens ein tertiäres Amin **A** der Formel (I)



- wobei der Rest R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen steht;
- der Rest R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen steht, welcher
- 10 gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome, und welcher gegebenenfalls eine oder mehrere C–C-Mehrfachbindungen aufweist; und
- der Index n für einen Wert von 0, 1, 2 oder 3 steht.

- 15 2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere für eine Ethyl- oder Methylgruppe, steht.
3. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere für einen
- 20 Isopropyl- oder für einen Ethylrest, steht.
4. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Index n für einen Wert von 2 oder 3
- 25 steht.
5. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall(meth)acrylat Zink-
- 30 di(meth)acrylat ist.

6. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall(meth)acrylat eine Mischung aus Zinkdimethacrylat und Zinkdiacrylat umfasst.
- 5 7. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen Radikalbildner, insbesondere ein Peroxid, ein Hydroperoxid oder ein Perester, meist bevorzugt Dibenzoylperoxid, enthält.
- 10 8. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zusätzlich mindestens ein Metalloxid eines zwei- oder dreiwertigen Metalls, insbesondere MgO, CaO oder ZnO, bevorzugt MgO, umfasst.
- 15 9. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das radikalisch polymerisierbare Monomer **R** ein Methacrylat ist, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat (MMA), Tetrahydrofurfurylmethacrylat (THFMA), Cyclohexylmethacrylat (CHMA), Isobornylmethacrylat (IBMA),
20 Trimethylcyclohexylmethacrylat (TMCHMA).
10. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Metall(meth)acrylat 0.1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 12 Gew.-%,
25 an der gesamten Zusammensetzung beträgt.
11. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an tertiärem Amin **A** der Formel (I) 0.01 bis 7 Gew.-%, insbesondere 0.1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0.4 bis
30 3 Gew.-%, an der gesamten Zusammensetzung beträgt.
12. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zusätzlich

mindestens ein tertiäres aromatisches Amin oder ein Übergangsmetallsalz oder ein Übergangsmetallkomplex als Katalysator für die Radikalbildung enthält.

- 5 13. Zusammensetzung gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zweikomponentig ist, wobei die erste Komponente **K1** das radikalisch polymerisierbare Monomer **R** umfasst; und die zweite Komponente **K2** den Radikalbildner umfasst.
- 10
14. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13 als Klebstoff, Dichtstoff oder als Beschichtung.
- 15 15. Verwendung eines tertiärenamins **A** der Formel (I), wie es in einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 beschrieben worden ist, zur Erhöhung der Lagerstabilität von Zusammensetzungen umfassend mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer **R** sowie ein Metall(meth)acrylat, insbesondere Zinkdi(meth)acrylat.
- 20 16. Verwendung gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zusätzlich ein Metalloxid eines zwei- oder dreiwertigen Metalls, insbesondere MgO, CaO oder ZnO, bevorzugt MgO umfasst.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/059201A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09J4/00

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)
C09D C09J

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 820 819 A (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 22 August 2007 (2007-08-22) cited in the application the whole document	1-16
Y	JP 2005 154573 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 16 June 2005 (2005-06-16) abstract	1-16
Y	US 3 457 212 A (FUKUOKA YUKIO ET AL) 22 July 1969 (1969-07-22) the whole document column 1, line 20 column 2, lines 55-59 column 4, lines 1-5; examples	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

15 September 2009

Date of mailing of the international search report

22/09/2009

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Droghetti, Anna

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/059201

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1820819	A	22-08-2007	CA 2638917 A1	30-08-2007
			CN 101379124 A	04-03-2009
			EP 1989254 A1	12-11-2008
			WO 2007096355 A1	30-08-2007
			JP 2009527587 T	30-07-2009
			US 2009004493 A1	01-01-2009

JP 2005154573	A	16-06-2005	NONE	

US 3457212	A	22-07-1969	DE 1645379 A1	23-07-1970
			GB 1146290 A	26-03-1969

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/059201

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09J4/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09D C09J

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 820 819 A (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 22. August 2007 (2007-08-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-16
Y	JP 2005 154573 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 16. Juni 2005 (2005-06-16) Zusammenfassung	1-16
Y	US 3 457 212 A (FUKUOKA YUKIO ET AL) 22. Juli 1969 (1969-07-22) das ganze Dokument Spalte 1, Zeile 20 Spalte 2, Zeilen 55-59 Spalte 4, Zeilen 1-5; Beispiele	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

15. September 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/09/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Droghetti, Anna

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/059201

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1820819	A	22-08-2007	CA 2638917 A1	30-08-2007
			CN 101379124 A	04-03-2009
			EP 1989254 A1	12-11-2008
			WO 2007096355 A1	30-08-2007
			JP 2009527587 T	30-07-2009
			US 2009004493 A1	01-01-2009

JP 2005154573	A	16-06-2005	KEINE	

US 3457212	A	22-07-1969	DE 1645379 A1	23-07-1970
			GB 1146290 A	26-03-1969
