(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
7. November 2013 (07.11.2013)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/164413 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09J 201/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/059165

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Mai 2013 (02.05.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 207 333.7 3. Mai 2012 (03.05.2012) DE

(71) Anmelder: **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: **KOHL, Matthias**; One Henkel Way, Rocky Hil, Connecticut 06067 (US). **PRÖBSTER, Manfred**; Friedrich-Ebert-Str. 4, 69226 Nußloch (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (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), 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)*

WO 2013/164413 A1

(54) Title: TWO-COMPONENT HOT-MELT ADHESIVE

(54) Bezeichnung : ZWEI - KOMPONENTEN SCHMELZKLEBSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to a moisture-curing two-component composition consisting of a component A which contains at least one polyoxyl alkylene, polyolefin, and/or polyacrylate prepolymer with at least one hydrolyzable silane group and which contains at least one solid inert additive, selected from hydrocarbons, polyesters, or polyamides; a component B which contains at least one compound that crosslinks the prepolymers; and auxiliary agents and additives in one or both components, wherein the component A and the two-component composition each have hot-melt adhesive properties.

(57) Zusammenfassung: Feuchtigkeitshärtende 2K-Zusammensetzung bestehend aus einer Komponente A enthaltend mindestens ein Polyoxyalkylen-, Polyolefin- und/oder Polyacrylat-Prepolymer mit mindestens einer hydrolysierbaren Silangruppe sowie mindestens ein festes inertes Zusatzmittel, ausgewählt aus Kohlenwasserstoffen, Polyestern oder Polyamiden, einer Komponente B enthaltend mindestens eine für die Prepolymere vernetzende Verbindung, und in einer oder beiden Komponenten Hilfsstoffe und Additive, wobei die Komponente A und die 2K-Zusammensetzung jeweils Schmelzklebstoffeigenschaften aufweisen.

ZWEI-KOMPONENTEN SCHMELZKLEBSTOFF

Die Erfindung betrifft bei Raumtemperatur feste Zwei-Komponenten Schmelzklebstoffe, die durch hydrolysierbare Silangruppen vernetzen. Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zum Verkleben mit reaktiven 2K-Schmelzklebstoffen.

Feuchtigkeitshärtende elastische Kleb- und Dichtstoffe werden in der Industrie in weiten Bereichen verwendet. Dabei ist es gewünscht, dass diese Verklebungen auf unterschiedlichen Substraten durchgeführt werden können, ohne dass eine Vorbehandlung durch einen Primer oder durch physikalische Methoden durchgeführt werden müssen. Solche Kleb- und Dichtstoffe auf Basis Silan-vernetzenden Prepolymeren sind bekannt. Diese benötigen zur Vernetzung Wasser und zur Beschleunigung der Reaktion einen Katalysator. Wasser kann durch Diffusion in die aufgetragenen Massen eindringen, dabei ist die Vernetzungsgeschwindigkeit durch Menge und Diffusionsweg des Wassers begrenzt.

In der EP2089490 werden einkomponentige Kleb- und Dichtstoffmassen beschrieben, die aus einem Silan-funktionellen Polyoxyalkylenprepolymer und einem silanfunktionellen Polyolefin besteht. Zu dieser Masse werden verschiedene Additive zugegeben, beispielsweise die bekannten Sn- und andere Schwermetallkatalysatoren. Diese Zusammensetzungen sind hochviskos.

WO2010/139611 beschreibt 1K- oder 2K-Klebstoffe, die über Silan-funktionalisierte Polymere vernetzen. Es werden auch zusätzliche Verbindungen zugesetzt, die Silangruppen aufweisen. Erfindungsgemäß sind diese Zusammensetzungen aber frei von Schwermetall-Katalysatoren. Weiterhin werden dort fließfähige Materialien beschrieben, die bei Raumtemperatur gemischt werden können.

Klebstoffe gemäß dem Stand der Technik können 2K-Klebstoffe sein. Damit sind die Bestandteile einzeln gut lagerstabil, haben aber den Nachteil, dass sie direkt nach dem Auftragen noch fließfähig sind und so keine belastbare Anfangsverklebung ergeben. Werden feuchtigkeitshärtende 1K-Klebstoffe eingesetzt, können auch Schmelzklebstoffe ausgewählt werden. Diese besitzen einen schnellen ersten Haftungsaufbau, danach wird eine endgültige Vernetzung geschehen. Dabei ist diese von der Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers im Klebstoff begrenzt. Werden NCO-vernetzende Systeme eingesetzt, ist es bekannt, dass eine zusätzliche Menge

Wasser zu einer Blasenbildung führt, die Funktionsweise der Zusammensetzung wird also verschlechtert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, eine Kleb- und Dichtstoffzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die auf Basis von Polymeren mit hydrolisierbaren Silan-Gruppen vernetzen kann, wobei eine 2K-Zusammensetzung vorliegt. Die Zusammensetzung soll eine schnelle Anfangshaftung ergeben, sodass die zu verklebenden Teile zusammengehalten werden. Durch den Zusatz von vernetzenden Verbindungen soll eine schnelle Durchhärtung der Zusammensetzung sichergestellt werden. Weiterhin sollen diese Zusammensetzungen nach dem Vernetzen eine gut haftende und elastische Verbindung der Substrate ergeben.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine feuchtigkeitshärtende 2K-Zusammensetzung bestehend aus einer Komponenten A enthaltend mindestens ein Polyoxyalkylen-, Polyolefin- und/oder Polyacrylat-prepolymer mit mindestens einer hydrolysierbaren Silangruppe sowie mindestens ein festes inertes Zusatzmittel, ausgewählt aus Kohlenwasserstoffen, Polyestern oder Polyamiden, sowie einer Komponente B enthaltend mindestens eine für die Prepolymere vernetzende Verbindung, wobei in einer oder beiden Komponenten Hilfsstoffe und Additive enthalten sein können, und wobei die 2K-Zusammensetzung und Komponente A Schmelzklebstoff-Eigenschaften aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sollen als 2-Komponenten Schmelzklebstoff-Zusammensetzung vorliegen. Es kann sich um Klebstoffe, Dichtmassen, Vergussmassen oder Beschichtungsmittel handeln, diese sollen in der Wärme aufgetragen werden. Die Komponenten werden getrennt gelagert. Die verschiedenen Anwendungsgebiete unterscheiden sich in den physikalischen Parametern, die der Anwendung angepasst werden können. Die Eigenschaften können über die Additive unterstützt werden, ein wichtiger Bestandteil sind jedoch Molekulargewicht und Aufbau der Polymere sowie die Viskosität. Erfindungsgemäß ist es notwendig, dass die Zusammensetzung mindestens ein reaktives Polymeres enthält, das über Silangruppen vernetzen kann.

Die reaktiven Prepolymere können aus bekannten Polymeren als Rückgrat aufgebaut sein, die eine Anzahl von erfindungsgemäß geeigneten reaktiven Gruppen bei der Synthese aufweisen oder die nachträglich mit solchen Gruppen modifiziert werden. Als Polymere sind nicht vernetzte, insbesondere lineare, Polymere geeignet, wie Polyoxyalkylene, Polyolefine oder Poly(meth)acrylate. Diese müssen mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei hydrolysierbare Silangruppe(n) enthalten.

Eine Gruppe von geeigneten Prepolymeren sind solche auf Basis von Polyetherpolyolen. Diese sind allgemein bekannt. Es kann sich dabei um die bekannten Polyetherpolyole auf Basis von Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Poly-THF handeln, wobei auch Mischungen mit unterschiedlichen Bausteinen eingesetzt werden können. Insbesondere geeignet sind di- oder trifunktionelle Polyetherpolymere auf Basis von Polypropylenglycol oder Polyethylenglycol. Diese werden beispielsweise an den Endgruppen mit Silangruppen zu den passend funktionalisierten Silan-vernetzenden Prepolymeren umgesetzt. Dazu sind verschiedene Reaktionen bekannt. Das kann beispielsweise über Hydroxylgruppen-haltige Polyetherpolyole erfolgen, die mit Di- oder Polyisocyanaten umgesetzt werden, die dann ihrerseits mit aminofunktionellen Silanen oder mercaptofunktionellen Silanen zu silanterminierten Prepolymeren umgesetzt werden. In einem anderen Verfahren werden die olefinisch ungesättigte Gruppen enthaltenden Polyether mit einem Mercaptosilan wie z.B. 3-Mercaptopropyltrialkoxysilan umgesetzt. Eine andere Arbeitsweise setzt hydroxyfunktionelle Polyether mit ungesättigten Chlorverbindungen um in Polyether mit endständigen olefinischen Doppelbindungen, die ihrerseits mit Hydrosilanverbindungen, die hydrolysierbare Gruppen haben, in einer Hydrosilylierungsreaktion zu silanterminierten Polyethern umgesetzt werden.

Eine andere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung setzt als Prepolymer solche auf Basis von Polyacrylaten ein, die ebenfalls mindestens eine hydrolysierbare Silangruppe an der Polymerkette aufweisen. Es sollen für diese Erfindung darunter Polyacrylate und Polymethacrylate verstanden werden. Die erfindungsgemäß geeigneten Poly(meth)acrylate sind beispielsweise Polymerisationsprodukte von einem oder mehreren Alkyl(meth)acrylatestern mit 1 bis 18 C-Alkoholen. Gegebenenfalls können auch geringe Anteile an (Meth)acrylsäure oder andere copolymerisierbare Monomere, beispielsweise Styrol, Vinylester, Acrylamide, enthalten sein. Insbesondere sind C1- bis C12 -(Meth)Acrylatester geeignet. Solche Polymere sind dem Fachmann bekannt und können auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden. Erfindungsgemäß geeignete (Meth)acrylatcopolymere sollen mindestens eine, bevorzugt zwei, insbesondere zwischen 2 und 6 hydrolysierbare Silangruppen aufweisen.

Die Silane können über verschiedene Herstellungsweisen mit dem Polymergrundgerüst gebunden werden. Beispielsweise ist es möglich, Silane, die einen ungesättigten Rest und hydrolisierbare Silangruppen enthalten, einzupolymerisieren. In diesem Fall sind die Silangruppen dann statistisch über die Polymerkette verteilt oder es werden Blockcopolymere erhalten. Eine andere Arbeitsweise arbeitet derart, dass Acrylatpolymere mit ungesättigten Gruppen hergestellt werden, wobei die ungesättigten Doppelbindungen danach mit Silanen umgesetzt werden. In diesem Falle ist es auch möglich, solche ungesättigten Gruppen und damit die Silangruppen

endständig am Acrylatcopolymer zu erhalten. Auch über polymeranaloge Reaktionen von beispielsweise OH-Gruppen können Silangruppen anreagiert werden.

Auch Polyolefine, die Silangruppen am Polymer enthalten, sind geeignet. Diese Silangruppen können über funktionalisierte Monomere, wie oben bereits beschrieben, direkt in die Polymerkette einpolymerisiert werden. Sie können aber auch durch polymeranaloge Reaktionen an funktionelle Gruppen in der Polyolefinkette anreagiert werden. Weiterhin sind auch Pfropfreaktionen an das Ausgangspolymer möglich.

Als Silangruppen sind insbesondere Di- oder Tri-alkoxysilangruppen bevorzugt mit C1- bis C4-Alkoxygruppen geeignet. Um eine gute Vernetzung und ausreichende Elastizität zu erhalten, soll die Anzahl der Silangruppen mindestens eine pro Molekül betragen, insbesondere sind jedoch zwei bis vier Gruppen enthalten. In einer besonderen Ausführungsform sind die Silangruppen endständig zu einer Polyetherkette angeordnet. Erfindungsgemäß geeignete funktionalisierte Polymere, bevorzugt Polyether oder Poly(meth)acrylate, die eine ausreichende Anzahl von Silangruppen aufweisen, sind kommerziell in unterschiedlichen Molekulargewichten oder mit unterschiedlichem Kettenaufbau erhältlich.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt das Molekulargewicht (zahlenmittleres Molekulargewicht, M_N, über GPC bestimmt) der Silan-funktionalisierten Prepolymere zwischen 2500 und 75000 g/mol. Weitere besonders bevorzugte Molekulargewichtsbereiche sind 3000 bis 50000 g/mol. Diese Molekulargewichte sind besonders vorteilhaft, da Zusammensetzungen, die Prepolymere mit diesen Molekulargewichten enthalten, Viskositäten aufweisen, die eine gute Verarbeitbarkeit ermöglichen. Ganz besonders bevorzugt werden Prepolymere eingesetzt, die eine Polydispersität D (gemessen als Index M_W : M_N) von weniger als 2, bevorzugt weniger als 1,5 aufweisen. Die ausgewählten Polyoxyalkylen- oder Poly(meth)-acrylat-prepolymere sind üblicherweise bei Raumtemperatur (25°C) flüssig. Die Mischung der Prepolymere soll eine Viskosität von 5000 bis zu 100.000 mPas aufweisen (gemessen nach Brookfield, EN ISO 2555, 25°C).

Es ist möglich, die Silan-haltigen Prepolymere auf Basis von Polyethern, Polyolefinen oder Polyacrylaten einzeln, oder mit unterschiedlicher Zusammensetzung oder Molekulargewicht auch im Gemisch einzusetzen. Dabei ist auf die Verträglichkeit der Polymere zu achten. Die Verträglichkeit kann über die Polymere selbst beeinflusst werden, beispielsweise weisen Acrylate mit Anteilen an längerkettigen Alkylacrylaten als Monomerbestandteil verstärkt unpolare Eigenschaften auf.

Als weitere erfindungsgemäß notwendige Komponente ist mindestens ein inertes Zusatzmittel, vorzugsweise mit einem Erweichungspunkt von 40 bis 150 °C (gemessen nach DIN ISO 4625), enthalten. Diese Komponente ist bei Raumtemperatur (25°C) fest. Sie kann aufgeschmolzen werden und erstarrt beim Abkühlen danach schnell wieder. Diese Komponente kann aus festen Polyestern, aus festen Polyamiden und/oder aus festen Kohlenwasserstoffharzen bestehen, die als Polymere oder Oligomere vorliegen können. Es ist möglich, dass diese Zusatzmittel auch noch funktionelle Gruppen enthalten, es sollen jedoch solche inerte Polymere ausgewählt werden, die keine mit den Silangruppen der Polymere reaktive Gruppen aufweisen, insbesondere keine Silangruppen.

Beispiele für erfindungsgemäß einzusetzende Zusatzmittel sind Polyester, auch Polyesterpolyole, mit einem Molekulargewicht (M_N) von etwa 500 bis etwa 10.000 g/mol. Es können dabei Polyester eingesetzt werden, die durch Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen, insbesondere von Ethylenglykol, Diethylenglycol, Neopentylglycol, Hexandiol, Butandiol, Propylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan mit Caprolacton entstehen. Ebenfalls als polyfunktionelle Alkohole zur Herstellung von Polyestern geeignet sind 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Butantriol-1,2,4, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykol.

Geeignete Polyester sind durch Polykondensation herstellbar. So können difunktionelle und/oder trifunktionelle Alkohole mit einem Unterschuss an Dicarbonsäuren und/oder Tricarbonsäuren oder deren reaktiven Derivaten zu Polyesterpolyolen kondensiert werden. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure und ihre höheren Homologen mit bis zu 16 C-Atomen, ferner ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Fumarsäure, sowie aromatische Dicarbonsäuren, insbesondere die isomeren Phthalsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure. Als Tricarbonsäuren sind beispielsweise Zitronensäure oder Trimellithsäure geeignet. Besonders geeignete Alkohole sind Hexandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol oder Neopentylglycol oder Gemische aus zwei oder mehr davon. Besonders geeignete Säuren sind Isophthalsäure oder Adipinsäure oder deren Gemisch.

Die Polyester können endständig OH-Gruppen aufweisen, sie können auch Carboxylgruppen enthalten. Es kann sich um lineare Polyester handeln, es ist jedoch auch möglich, verzweigte Polyester einzusetzen. Es kann sich um ein Polymer handeln, es können auch Gemische von Polymeren, die sich in Zusammensetzung oder Molekulargewicht unterscheiden, eingesetzt werden. Die Erweichungstemperatur kann durch die Auswahl der Bestandteile beeinflusst werden. So erhöhen aromatische Anteile die Erweichungstemperatur, verzweigte oder aliphatische Bestandteile vermindern den Erweichungspunkt. Es werden kristalline Polyester bevorzugt.

Eine andere Klasse von erfindungsgemäß geeigneten bei Raumtemperatur festen Zusatzmitteln sind Kohlenwasserstoffharze. Es handelt sich dabei um natürliche, gegebenenfalls auch modifiziert, oder synthetische Polymere. Eine besondere Gruppe geeigneter Kohlenwasserstoffharze sind Polyolefinharze. Die synthetischen Harze werden im Allgemeinen durch Polymerisation oder Polykondensation gewonnen, natürliche Harze können aus Naturprodukten abgetrennt und hergestellt werden. Dabei ist es auch möglich, dass diese durch chemische Reaktionen in ihrer Beschaffenheit modifiziert werden. Beispiele für solche Zusatzmittel sind Pentadien-, Terpen-, Cumaron/Inden-, Furanharze, aliphatische oder alicyclische Petroleum-Kohlenwasserstoffharze und hydrierte Derivate davon, Styrolcopolymerharze oder Harze auf Basis funktioneller Kohlenwasserstoffharze. Diese können einzeln oder als Gemisch eingesetzt werden. Im Sinne dieser Anmeldung wird, soweit nicht ausdrücklich anders angegeben, unter Raumtemperatur 25°C verstanden.

Weiterhin können als feste Zusatzmittel Polyamide eingesetzt werden. Solche Polyamide können beispielsweise hergestellt werden durch Umsetzung von primären Diaminen mit Dicarbonsäuren. Dabei werden die Dicarbonsäuren vorzugsweise in bis zu 10 % stöchiometischem Überschuss gegenüber den Diaminen eingesetzt, so dass Carboxyl - terminierte Polyamide entstehen. Als Dicarbonsäuren sind beispielsweise C2-C14-Dicarbonsäuren geeignet oder auch Dimer- oder Polymerfettsäuren, die in bekannter Weise durch Dimerisierung von aus natürlichen Rohstoffen gewonnen ungesättigten, langkettigen Fettsäuren hergestellt werden und anschließend durch Destillation weitergereinigt werden können. Beispiele für Dicarbonsäuren sind insbesondere Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure (Suberinsäure), Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure oder Dodecandisäure oder auch aromatische Dicarbonsäuren, wie zum Beispiel Terephthalsäure, sowie Mischungen der vorgenannten Dicarbonsäuren. Insbesondere sind jedoch Polyamide geeignet, deren Säureanteil zumindest zu mehr als 50% aus Dimerfettsäuren besteht, insbesondere nur aus Dimerfettsäuren.

Die Amin-Komponente besteht im Wesentlichen aus einem oder mehreren aliphatischen Diaminen, vorzugsweise mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen, wobei die Aminogruppen an den Enden der Kohlenstoffketten sind. Die aliphatischen Diamine können 2 bis zu 20 Kohlenstoffatome enthalten, wobei die aliphatische Kette linear oder leicht verzweigt sein kann. Die Amin-Komponente kann weiterhin cyclische Diamine oder Polyoxyalkylendiamine, wie zum Beispiel Polyoxyethylendiamine, Polyoxypropylendiamine oder Bis-(di-aminopropyl)-polytetrahydrofuran, enthalten. Über die Auswahl der Amin-Komponente kann Härte und Schmelzpunkt der Polyamide beeinflusst werden. Polyamide mit geeigneten Eigenschaften sind dem Fachmann bekannt und kommerziell erhältlich. Es handelt sich beispielsweise um bei Temperaturen

unter 200°C schmelzbare Amide, insbesondere auf Basis von Fettsäuren, es können auch Polyamidwachse oder mikronisierte Polyamide ausgewählt werden.

Der Erweichungspunkt der Zusatzmittel soll zwischen 40 bis 150 °C liegen (gemessen nach ASTM E2867, Ring & Ball). Insbesondere soll der Erweichungspunkt zwischen 60 und 150°C betragen, besonders bevorzugt über 70°C.

Die Menge der festen Zusatzmittel soll von 0,1 bis 20 Gew.-% betragen, insbesondere von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung. Es können einzelne Zusatzmittel eingesetzt werden oder auch Mischungen. Es ist vorteilhaft, wenn die Zusatzmittel fein dispergiert in der Komponente A vorliegen.

Weiterhin kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung Hilfsstoffe und Additive enthalten. Diese können in einer oder in beiden Komponenten vorliegen. Das können beispielsweise Weichmacher, wie Mineralöle, Weißöle, paraffinische Kohlenwasserstoffe, Phthalate oder Adipate sein; Stabilisatoren, wie Antioxidantien, UV-Stabilisatoren oder Hydrolyse-Stabilisatoren; Füllstoffe, Pigmente, wie pyrogene Kieselsäure, Zeolithe, Bentonite, Magnesiumcarbonat, Kieselgur, Tonerde, Ton, Talkum, Schwerspat, Titanoxid, Eisenoxid, Zinkoxid, Sand, Quarz, Flint, Glimmer, Aluminiumpulver, Glaspulver; Verdünner bzw. Reaktivverdünner, Trockenmittel, wie hydrolysierbare Silanverbindungen; Haftvermittler, insbesondere organofunktionelle Silane wie hydroxyfunktionelle, (meth)acryloxyfunktionelle, mercaptofunktionelle, aminofunktionelle oder epoxyfunktionelle Silane; Fungizide, Flammschutzmittel, Katalysatoren, rheologische Hilfsmittel, Farbpigmente oder Farbpasten.

Als Katalysatoren können alle bekannten Verbindungen eingesetzt werden, die die hydrolytische Spaltung der hydrolysierbaren Gruppen der Silangruppierungen, sowie die anschließende Kondensation der Si-OH-Gruppe zu Siloxangruppierungen (Vernetzungsreaktion bzw. Haftvermittlungsfunktion) katalysieren können. Beispiele hierfür sind Titanate, wie Tetrabutyltitanat oder Titantetraacetylacetonat; Wismutverbindungen, wie Bismut-tris-2-ethylhexanoat; Zinncarboxylate, wie Dibutylzinndilaurat (DBTL), Dibutylzinndiacetat oder Dibutylzinndiethylhexanoat; Zinnoxide, wie Dibutylzinnoxid und Dioctylzinnoxid; Organoaluminumverbindungen, wie Aluminumtrisacetylacetonat; Chelatverbindungen, wie Zirconiumtetraacetylacetonat; Aminverbindungen oder ihre Salze mit Carbonsäuren, wie Octylamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, Dibutylamin, Monoethanolamin, Triethanolamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Triethylendiamin, Guanidin, Morpholin, N-methylmorpholin und 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undecen-7 (DBU), Silanhaftvermittler mit Aminogruppen. Eine Ausführungsform arbeitet Metallkatalysatorfrei, eine andere setzt den Katalysator, bevorzugt Mischungen mehrerer Katalysatoren, in einer

Menge von 0,01 bis etwa 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung ein. Bevorzugt sind Mengen von 0,1 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,4 bis 3 Gew.-% Katalysator.

Komponente A zeigt erfindungsgemäß Schmelzklebstoffeigenschaften. Sie ist bei 25°C fest, üblicherweise liegt der Erweichungspunkt über 70°C, bevorzugt über 80°C bis zu 150°C. Nach dem Abkühlen bildet sie wieder eine feste Masse, die Klebstoffeigenschaften aufweist und eine Verklebung im Prinzip ermöglicht.

Erfindungsgemäß besteht die Zusammensetzung aus Komponente A und einer weiteren Komponente B. Letztere enthält Verbindungen, die mit den Silangruppen der Prepolymere vernetzen können. Es kann sich dabei um Silan-vernetzbare Polymere handeln, die mindestens zwei reaktive Gruppen aufweisen, die mit den Silangruppen des Prepolymeren der Komponente A reagieren können. Es kann sich beispielsweise ebenfalls um ein Polyether- oder Poly(meth)-acrylatprepolymer mit Silangruppen handeln, diese sollen jedoch fließfähig vorliegen. Es können auch monomere oder oligomere Silanverbindungen enthalten sein. Insbesondere ist in Komponente B jedoch Wasser als Vernetzungsmittel enthalten. Um eine gute Mischbarkeit mit der Komponente A zu erhalten, weiterhin um die Lagerstabilität von B sicherzustellen, soll Komponente B zusätzlich Polymere und Additive enthalten, die eine Löslichkeit für oder Absorptionsfähigkeit von Wasser aufweisen.

Es kann sich dabei um polare Flüssigkeiten handeln, beispielsweise hygroskopische Flüssigkeiten, es können auch Füllstoffe mit einem hohen Absorptionsvermögen für Wasser eingesetzt werden, weiterhin sind anorganische oder organische Verdicker geeignet. Auch ist es möglich, dass Wasser teilweise mit Silanverbindungen zu Silanolgruppen vorreagiert haben kann.

Eine Ausführungsform setzt Verdickungsmittel ein, beispielsweise wasserlösliche bzw. wasserquellbare Polymere oder anorganische Verdickungsmittel. Beispiele für organische natürliche Verdickungsmittel sind Agar-agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein. Beispiele für organische voll- oder teilsynthetische Verdickungsmittel sind Poly(meth)acrylsäurederivate, Carboxymethylcellulose, Celluloseether, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Polyvinylether, Polyvinylalkohol, Polyamide, Polyimine. Beispiele für anorganische Verdickungsmittel oder Füllstoffe sind Polykieselsäuren, hochdisperse, pyrogene, hydrophile Kieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonit, Kaolinit, Halloysit, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxidhydrat, Aluminiumsilikate, Talkum, Quarzmineralien, Kreide, Magnesiumhydroxid oder Molekularsiebe verschiedener Porengröße. Eine andere Ausführungsform setzt Polyole ein, beispielsweise Glycerin oder niedermolekulare

Polyethylenglykole. Es können auch Mischungen verschiedener Wasser tragender Verbindungen enthalten sein.

Die Komponente B ist bei Raumtemperatur flüssig oder pastös. Sie soll eine Viskosität von 5000 bis zu 800000 mPas (25°C) aufweisen (gemessen nach Brockfield, EN ISO 2555, 25°C). Die Bestandteile in den einzelnen Komponenten werden so ausgewählt, dass das Verhältnis A : B (Gewicht) von 10: 3 bis 10: 0,1 beträgt. Damit kann eine gute Messbarkeit des Mischungsverhälnisses erhalten werden, weiterhin weist die Zusammensetzung nach dem Mischen noch die Eigenschaften eines Schmelzklebstoffs auf.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Komponente A kann enthalten: 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, eines oder mehrerer Silangruppen-haltiger Prepolymere, insbesondere Polyoxyalkylenpolymere und/oder Poly(meth)acrylatpolymer, 0,5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% mindestens eines bei Raumtemperatur festen Zusatzmittels, das keine mit Silangruppen vernetzbare Gruppe aufweist, 5 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% Pigmente und Füllstoffe, sowie 0,01 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe und Additive, insbesondere Haftvermittler; Stabilisatoren und/oder Weichmacher.

Die Komponenten B enthält bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Silangruppenhaltiger Verbindungen, 2 bis 60 Gew.-% einer oder mehrerer fester wasserabsorbierender Substanzen, bevorzugt Verdicker, Füllstoffe oder Molekularsieb, 10 bis 60 Gew.-% Hilfsstoffe und Additive, insbesondere Katalysatoren, hygroskopische Lösemittel und/oder Weichmacher, sowie 0,5 bis 15 Gew.-% Wasser.
Die Gesamtheit aller Bestandteile einer Komponente soll jeweils 100 Gew.-% betragen.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung und ihre Komponenten können durch Mischen der Bestandteile hergestellt werden. Dabei kann es notwendig sein, das Mischen der Bestandteile bei erhöhter Temperatur durchzuführen, sodass eine Schmelze vorliegt. Ebenso ist es möglich, die Zusammensetzung kontinuierlich in einem Extruder herzustellen. Die Reihenfolge der Zugabe und des Vermischens ist von Viskosität, Konsistenz und Menge der einzelnen Bestandteile abhängig. Dabei sollen die Feststoffe in den flüssigen Bestandteilen gleichmäßig dispergiert werden. Eine gute Vermischung ist sicherzustellen, damit keine Separation einzelner Bestandteile auftreten kann. Die Art der Herstellung ist im Prinzip bekannt, der Fachmann kann diese abhängig von der Auswahl der Rohstoffe leicht ermitteln.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung der Komponente A ist fest (25°C), sie stellt einen Schmelzklebstoff dar. Sie bildet gemischt zusammen mit der Komponente B einen Schmelz-

klebstoff. Dieser hat vorzugsweise eine Erweichungstemperatur von über 60°C. Zweckmäßigerweise sollen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen keine Lösemittel enthalten, die einen Siedepunkt unter 150°C enthalten. Dabei soll die Viskosität des Schmelzklebstoffs beispielsweise bei einer Temperatur zwischen 60 und 120°C von 10 bis 400 Pas betragen. Über die Auftragstemperatur kann die Applikationsviskosität beeinflusst werden. Durch die Auswahl der Komponenten wird ein bei Raumtemperatur fester Klebstoff erhalten, der bei Applikationstemperatur niedrigviskos ist, nach der Applikation abkühlt und dann rasch eine hohe Anfangsfestigkeit ergibt.

Das Mischen der Komponenten A und B kann mit bekannten Vorrichtungen durchgeführt werden. Beispielsweise wird Komponente A aufgeschmolzen. In die Schmelze kann dann beispielsweise mit einem Extruder die Komponente B zudosiert werden. Eine andere Arbeitsweise mischt Komponente B in einem Statikmischer in die Schmelze von A. Dabei kann es auch zweckmäßig sein, die Komponente B zu erwärmen, um eine leichtere Mischbarkeit sicherzustellen. Die Misch- und Applikationstemperatur der 2K-Zusammensetzung soll zwischen 70 und 135°C betragen. Die Temperatur sollte bevorzugt unter 125°C betragen, um ein mögliches Verdampfen und Aufschäumen von Wasser zu vermeiden. Unmittelbar nach dem Mischen kann die Zusammensetzung eingesetzt werden, beispielsweise als Klebstoff oder als Dichtstoff.

Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine hervorragende Anfangsfestigkeit aufweist. Es ist bekannt, andere hochviskose Klebstoffe aufzutragen, wobei diese durch chemische Reaktion mit den Substraten verkleben. Diese werden jedoch bei Raumtemperatur durch Abkühlen nicht fest, sondern behalten eine Fließfähigkeit bei. Als Konsequenz können miteinander verbundene Teile noch bis zur Vernetzung gegeneinander verschoben werden. Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung weist nach Abkühlen und dem Erstarren der Schmelze eine hervorragende Anfangsfestigkeit auf.

Die erfindungsgemäße Schmelzzusammensetzung weist eine gute Vernetzungsreaktion auf. Im Gegensatz zu bekannten Schmelzklebstoffen ist auch in dicken Schichten eine durchgehende schnelle Vernetzung gegeben. Da die Vernetzerkomponente homogen zugemischt wird, ist eine gleichmäßige Aushärtung zu beobachten. Die Aushärtung kann auch unter Verarbeitungsbedingungen erfolgen, bei denen eine wasserbasierte Vernetzung verlangsamt wird.

Die erfindungsgemäße 2K-Zusammensetzung kann für verschiedene Anwendungen eingesetzt werden. Beispielsweise wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung als schnell vernetzender Schmelzklebstoff eingesetzt. Der Klebstoff kann in Form einer Raupe aufgetragen werden. Danach werden die Substrate zusammengefügt. Bei dem Abkühlen wird die Schmelze wieder

fest und entwickelt schnell eine gute Anfangfestigkeit (green strength). Danach kann das verklebte Teil weiterbefördert, gelagert oder weiterverarbeitet werden. Die Haftkraft ist ausreichend, um bei den üblichen Bearbeitungsvorgängen ein Verrutschen der verklebten Teile zu verhindern.

Eine andere Ausführungsform ist das Auftragen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung als Dichtmasse. Dabei kann die Mischung in vorgebildete Spalten, Nuten oder Fugen eingebracht werden. Dabei wird dann durch Abkühlung eine hohe Anfangsfestigkeit aufgebaut, die Vernetzung verläuft beschleunigt.

Eine andere Anwendungsmöglichkeit ist die Verwendung als Vergussmasse. Beispielsweise ist es möglich, verschiedene Substrate in einer vorgegebenen Form anzuordnen und diese dann mit der flüssigen Zusammensetzung zu fixieren. Durch eine beschleunigte Durchhärtung ist eine erhöhte Taktrate möglich.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zum Verkleben von verschiedenen Substraten eingesetzt werden. Beispielsweise können starre Substrate, wie Glas, Aluminium, Metall, Keramik, Kunststoff oder Holzsubstrate, ggf. auch mit lackierten Oberflächen oder anderen beschichteten Oberflächen miteinander verklebt werden. Weiterhin können auch flexible Substrate wie Kunststofffolien oder Metallfolien miteinander oder mit festen Substraten verklebt werden. Es können vollflächige Verklebungen hergestellt werden, es ist ebenfalls möglich, dass am Rand von festen Substraten ein Streifen des erfindungsgemäßen Klebstoffs aufgetragen wird, der so auf einem begrenzten Gebiet mit einem anderen Substrat verklebt wird. Dabei kann der Klebstoff auch in dickerer Schicht eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß verklebten Substrate weisen eine hohe Temperatur-, Licht-, und Witterungs-Stabilität auf. Auch unter dauerhafter UV-Bestrahlung, z.B. bei Fotovoltaikanlagen oder ihren Bestandteilen ist kein Abbau der Polymeren des Klebstoffs zu beobachten. Ebenso ist die Haftung zu dem Untergrund stabil. Ein weiterer Vorteil ist die hohe Flexibilität des Klebstoffs. Der Klebstoff bleibt auch bei erhöhter Temperatur bei äußerer Bewitterung der verklebten Substrate elastisch. Mögliche thermische Ausdehnungen der Substrate untereinander führen nicht zu einem Brechen der Verklebung.

Durch die erfindungsgemäße Auswahl der Rohstoffe werden über Silangruppen vernetzbare Klebstoffe erhalten, die eine hohe Anfangsfestigkeit ausbilden und so einen schnelleren Verarbeitungsprozess erlauben. Durch das Untermischen einer Härterkomponente wird eine schnelle

Vernetzung und Durchhärtung erzielt. Das kann auch in einer Arbeitsumgebung erreicht werden, die nur eine geringe Luftfeuchtigkeit aufweist.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in verschiedenen Bereichen angewendet werden. Beispielsweise können sie im Baubereich, als Konstruktionsklebstoff für Anlagenteile oder zum Verkleben von flexiblen Folien mit festen Substraten eingesetzt werden.

Beispiele:

Beispiel 1: (Mengenangabe in Gewichtsteilen)

	Komponente A	Komponente B
Silanmodifiziertes Prepolymer	33	
Weichmacher 1	9	
Weichmacher 2		51
Stabilisator	0,5	
Rheologiehilfsmittel	3	
10 % Tyloselösung in Wasser	0	10
Titandioxid	5,6	
Kreide	40,1	39
Lichtschutzmittel	0,1	
Festes Zusatzmittel	5,6	
Trocknungsmittel	1,5	
Haftvermittler	1,6	

Weichmacher 1 : Mesamoll
Weichmacher 2 : PPG, Acclaim 6300
Stabilisator : Tinuvin 770
Trocknungsmittel : Silan VTMO
Haftvermittler : Silan AMMO
Rheologiehilfsmittel: Disparlon 6500
Festes Zusatzmittel: Arkon P125 (festes Kohlenwasserstoffharz)
Prepolymer : Geniosil STP-E30
Kreide: Socal U1S1

Komponente A und B werden vor dem Auftragen bei 70 °C in einem Statik-Mischer in einem Mengenverhältnis A:B = 10 : 1 gemischt.
Die Mischung wird unmittelbar aufgetragen.
Nach 48 Stunden ist die Zusammensetzung ausgehärtet und zeigt ihre mechanischen Endeigenschaften.

Vergleich:
Beispiel 1: 2K- Schmelzklebstoff
Vergleichsbeispiel 2: 1K Schmelzklebstoff aus WO 2010/108716, Beispiel 1
Vergleichsbeispiel 3: kommerzielles pastöses 2K-System

	Beispiel1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3
Position tack / 300g	+	+	-
Position Tack / 1000g	+	+	-
Zugscherfestigkeit 2 Std	> 1 MPa	0,1 MPA	0,7 MPa
Zugscherfestigkeit 14 Tage	2,5 MPa	2,5 MPa	2,5 MPa

Zugscherfestigkeit nach ISO 4587,
Alu 99 Substrat, 20 x 25 x 2 mm
2 Std. bei 23 °C / 50 % rel. Luftfeuchtigkeit, oder
14 Tage bei 23 °C / 50 % rel. Luftfeuchtigkeit.
Test bei 23°C, 50 mm/min

Anfangsfestigkeit (Position tack):
Auf ein gereinigtes starres Substrat (Al-Metall) wird der Klebstoff aufgetragen (2 mm dick) und unmittelbar danach mit einem zweiten gleichartigen Substrat verklebt. Die verklebte Fläche beträgt 100 x 15 mm.
Nach 5 min. Wartezeit wird ein Substratteil senkrecht aufgehängt und an dem anderen das Gewicht (300 g bzw. 1000 g) befestigt. Es wird die Zeit bis zum Abrutschen bestimmt. Der Test wird bei 23 °C durchgeführt.

Bei flüssigviskosen Klebstoffen rutscht das zweite Substrat nach 10 sec ab.

Bei Schmelzklebstoffen (1K) ist keine schnelle Zugscherfestigkeit gegeben.

Bei dem erfindungsgemäßen Beispiel sind beide Tests besser als in den Vergleichsversuchen.

Patentansprüche

1.) Feuchtigkeitshärtende 2K-Zusammensetzung bestehend aus einer Komponente A enthaltend mindestens ein Polyoxyalkylen-, Polyolefin- und/oder Polyacrylat-Prepolymer mit mindestens einer hydrolysierbaren Silangruppe, sowie mindestens ein festes inertes Zusatzmittel, ausgewählt aus Kohlenwasserstoffen, Polyestern oder Polyamiden, und einer Komponente B, enthaltend mindestens eine für die Prepolymere vernetzende Verbindung, wobei die 2K-Zusammensetzung und Komponente A jeweils Schmelzklebstoffeigenschaften aufweisen.

2.) 2K-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A bei 70 bis 180 °C geschmolzen werden kann und Komponenten B eine Viskosität von 20000 bis 800000 mPas bei 25°C aufweist.

3.) 2K-Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente B als vernetzende Verbindung Wasser und/oder Silan-vernetzbare Verbindungen enthält.

4.) 2K-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das inerte Zusatzmittel einen Erweichungspunkt von 40 bis 150 °C aufweist.

5.) 2K-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B bis zu 15 Gew.-% Wasser und/oder bis zu 30 Gew.-% Silan-vernetzbare Verbindungen enthält.

6.) 2K-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Harze, Weichmacher, Stabilisatoren, Wasser lösende oder Wasser absorbierende Substanzen, Pigmente oder Füllstoffe, Verdickungsmittel und/ oder Katalysatoren enthält.

7.) 2K-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B enthält
- 0 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer Silan-vernetzbarer Verbindungen,
- 2 bis 60 Gew.-% wasserabsorbierende Substanzen,
- 10 bis 60 Gew.-% Hilfsstoffe und Additive, insbesondere Weichmacher,
- 0,5 bis 15 Gew.-% Wasser,
wobei die Summe 100 % betragen soll.

8.) Verfahren zum Verkleben von zwei Substraten mit einer vernetzenden 2K-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die 2K-Zusammensetzung ein Schmelzklebstoff ist.

9.) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A aufgeschmolzen wird und in die Schmelze Komponente B homogen eingemischt wird.

10.) Verfahren nach einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff nach dem Auftragen bei einer Temperatur von 70 bis 135°C frei von Blasen ist.

11.) Verwendung einer 2K-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Verkleben von Glas-, Metall-, Keramik-, Holz, und/oder Kunststoffsubstraten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/059165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09J201/10
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)
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 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 97/48778 A1 (HENKEL TEROSON GMBH [DE]; GRIMM STEFAN [DE]; PROEBSTER MANFRED [DE]) 24 December 1997 (1997-12-24) page 5, line 8 - page 12, line 29 -----	1-11
X	WO 2006/128883 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]; KRAUSE SVEN [DE]; PASCHKOWSKI KAI [DE]; LINNE) 7 December 2006 (2006-12-07) page 3, line 2 - line 14 page 7, line 31 - page 8, line 13 page 11, line 29 - page 12, line 17 page 13, line 8 - page 14, line 20 page 15, line 32 - page 16, line 24 ----- -/--	1-11

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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
14 June 2013	21/06/2013

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lichau, Holger

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/059165

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/291238 A1 (SCOTT EDWARD BURTON [US] ET AL) 26 November 2009 (2009-11-26) paragraph [0013] paragraphs [0015] - [0021] paragraphs [0028] - [0030] paragraphs [0034] - [0036] paragraphs [0070] - [0083] -----	1-11
X	WO 2011/152002 A1 (KANEKA CORP [JP]; FUJIMOTO TOYOHISA [JP]; OKAMOTO TOSHIKIKO [JP]) 8 December 2011 (2011-12-08) paragraph [0010] paragraphs [0011] - [0016] paragraphs [0037], [0050] paragraphs [0054] - [0068], [0072] paragraph [0084] paragraphs [0085] - [0088] paragraphs [0089], [0105] paragraphs [0106] - [0112] -----	1-11

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/059165

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9748778 A1	24-12-1997	AT 226618 T	15-11-2002
		CA 2258585 A1	24-12-1997
		DE 19624236 A1	08-01-1998
		EP 0906378 A1	07-04-1999
		JP 2000512333 A	19-09-2000
		NO 985925 A	17-12-1998
		PL 330317 A1	10-05-1999
		WO 9748778 A1	24-12-1997
WO 2006128883 A1	07-12-2006	EP 1728807 A1	06-12-2006
		WO 2006128883 A1	07-12-2006
US 2009291238 A1	26-11-2009	AT 456603 T	15-02-2010
		CN 101484502 A	15-07-2009
		EP 2041204 A2	01-04-2009
		ES 2339996 T3	27-05-2010
		JP 5143835 B2	13-02-2013
		JP 2009542846 A	03-12-2009
		KR 20090038886 A	21-04-2009
		RU 2009103298 A	10-08-2010
		US 2009291238 A1	26-11-2009
		WO 2008005214 A2	10-01-2008
WO 2011152002 A1	08-12-2011	CN 102918129 A	06-02-2013
		EP 2578657 A1	10-04-2013
		US 2013150530 A1	13-06-2013
		WO 2011152002 A1	08-12-2011

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/059165

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09J201/10
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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.
X	WO 97/48778 A1 (HENKEL TEROSON GMBH [DE]; GRIMM STEFAN [DE]; PROEBSTER MANFRED [DE]) 24. Dezember 1997 (1997-12-24) Seite 5, Zeile 8 - Seite 12, Zeile 29 -----	1-11
X	WO 2006/128883 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]; KRAUSE SVEN [DE]; PASCHKOWSKI KAI [DE]; LINNE) 7. Dezember 2006 (2006-12-07) Seite 3, Zeile 2 - Zeile 14 Seite 7, Zeile 31 - Seite 8, Zeile 13 Seite 11, Zeile 29 - Seite 12, Zeile 17 Seite 13, Zeile 8 - Seite 14, Zeile 20 Seite 15, Zeile 32 - Seite 16, Zeile 24 ----- -/--	1-11

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. Juni 2013	21/06/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lichau, Holger

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/059165

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2009/291238 A1 (SCOTT EDWARD BURTON [US] ET AL) 26. November 2009 (2009-11-26) Absatz [0013] Absätze [0015] - [0021] Absätze [0028] - [0030] Absätze [0034] - [0036] Absätze [0070] - [0083] -----	1-11
X	WO 2011/152002 A1 (KANEKA CORP [JP]; FUJIMOTO TOYOHISA [JP]; OKAMOTO TOSHIKIKO [JP]) 8. Dezember 2011 (2011-12-08) Absatz [0010] Absätze [0011] - [0016] Absätze [0037], [0050] Absätze [0054] - [0068], [0072] Absatz [0084] Absätze [0085] - [0088] Absätze [0089], [0105] Absätze [0106] - [0112] -----	1-11

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/059165

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9748778 A1	24-12-1997	AT 226618 T	15-11-2002
		CA 2258585 A1	24-12-1997
		DE 19624236 A1	08-01-1998
		EP 0906378 A1	07-04-1999
		JP 2000512333 A	19-09-2000
		NO 985925 A	17-12-1998
		PL 330317 A1	10-05-1999
		WO 9748778 A1	24-12-1997
WO 2006128883 A1	07-12-2006	EP 1728807 A1	06-12-2006
		WO 2006128883 A1	07-12-2006
US 2009291238 A1	26-11-2009	AT 456603 T	15-02-2010
		CN 101484502 A	15-07-2009
		EP 2041204 A2	01-04-2009
		ES 2339996 T3	27-05-2010
		JP 5143835 B2	13-02-2013
		JP 2009542846 A	03-12-2009
		KR 20090038886 A	21-04-2009
		RU 2009103298 A	10-08-2010
		US 2009291238 A1	26-11-2009
		WO 2008005214 A2	10-01-2008
WO 2011152002 A1	08-12-2011	CN 102918129 A	06-02-2013
		EP 2578657 A1	10-04-2013
		US 2013150530 A1	13-06-2013
		WO 2011152002 A1	08-12-2011