

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Januar 2009 (15.01.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/007253 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 285/00 (2006.01) C09J 151/00 (2006.01)
C09D 151/00 (2006.01) A61K 6/00 (2006.01)

Mainz (DE). KNEBEL, Joachim [DE/DE]; Alsbacher
Str. 11, 64665 Alsbach-Hähnlein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/058222

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. Juni 2008 (27.06.2008)

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

(30) Angaben zur Priorität:

102007032836.4 12. Juli 2007 (12.07.2007) DE
102008001582.2 6. Mai 2008 (06.05.2008) DE

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

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): EVONIK RÖHM GMBH [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: TWO OR MORE-COMPONENT SYSTEM CURED BY A REDOX INITIATOR SYSTEM WITH CONTROLLABLE WORKING LIFE, AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: DURCH EIN REDOXINITIATORSYSTEM HÄRTENDES ZWEI- ODER MEHRKOMPONENTEN-SYSTEM MIT STEUERBARER TOPFZEIT SOWIE DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a two or more-component system cured by a redox initiator system, with controllable working life, comprising A) 0.8% - 69.94% by weight of an emulsion polymer obtained by polymerization of a mixture; B) 30% - 99.14% by weight of one or a plurality of ethylenic unsaturated monomers; C) 0.05% - 10% by weight of peroxide; and optionally additional components. The invention is characterized in that components A) and components C) can be stored together, and at least one component of components B) is stored separately from components A) and C), wherein the separately stored component of components B) is selected in such a way that the swelling capacity of this component of components B) is so high for the polymer A) that the polymer-fixed activator e) of polymer A) can react with components C).

(57) Zusammenfassung: Durch ein RedoxinitiatorSystem härzendes Zwei- oder Mehrkomponenten- System mit steuerbarer Topfzeit umfassend A) 0,8 - 69,94 Gew.-% eines Emulsionspolymerisats erhältlich durch Polymerisation einer Mischung B) 30 - 99,14 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl ethylenisch ungesättigter Monomere; C) 0,05 - 10 Gew.-% Peroxide; und gegebenenfalls weitere Bestandteile; dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A) und die Komponente C) gemeinsam gelagert werden und wenigstens ein Bestandteil der Komponente B) von den Komponenten A) und C) getrennt gelagert wird, wobei der getrennt gelagerte Bestandteil der Komponente B) so gewählt wird, dass das Quellvermögen dieses Bestandteils der Komponente B) für das Polymerisat A) so hoch ist, dass der polymerfixierte Aktivator e) des Polymerisats A) mit der Komponente C) zur Umsetzung gelangen kann.

WO 2009/007253 A1

**Durch ein Redoxinitiatorsystem härzendes Zwei- oder
Mehrkomponenten-System mit steuerbarer Topfzeit sowie dessen
Verwendung**

5 Die Erfindung beschreibt ein durch ein Redoxinitiatorsystem härzendes Zwei- oder Mehrkomponenten-System mit steuerbarer Topfzeit sowie dessen Anwendung.

Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf Zwei- oder

10 Mehrkomponentensysteme, bei denen die Aktivatorkomponente des Redoxinitiatorsystems zusammen mit der Peroxidkomponente gelagert werden kann. Zweckmäßig werden bei einem erfindungsgemäßen Zweikomponentensystem bis auf wenigstens einen Bestandteil der Monomerkomponente alle anderen Bestandteile bis zur Anwendung gemeinsam gelagert und sind dabei stabil. Die Polymerisation wird erst durch Zugabe eines Monomerbestandteils ausgelöst. Schließlich bezieht sich die Erfindung auch auf die verschiedenen Anwendungen der Zwei- oder Mehrkomponentensysteme.

20 Durch Redoxinitierung härzende Zweikomponentensysteme auf Basis von radikalisch polymerisierbaren Monomeren sind seit langem bekannt. In der Regel geht man so vor, dass einem flüssigen Monomer oder Monomergemisch, das eine Redoxkomponente enthalten kann, vor der Anwendung die fehlenden Redoxsystemkomponenten bzw. alle Redoxsystemkomponenten zugesetzt werden.

Daneben werden Systeme beschrieben, die zusätzlich ein im Monomer oder Monomergemisch gelöstes Polymer enthalten. Vor allem von

Dentalanwendungen sind weiterhin Systeme bekannt, bei denen flüssiges

30 Monomer, ein Perlpolymerisat und ein Redoxinitiatorsystem vor der Anwendung zu einer hochviskosen Masse gemischt werden.

Beispielhaft für eine Vielzahl von Veröffentlichungen zum Thema seien die DE 43 15 788, DE OS 1 544 924 und die DE 27 10 548 genannt. Allen diesen Systemen wohnt der Nachteil inne, dass nach dem Zusammenmischen der Komponenten die für die Verarbeitung zur Verfügung stehende Zeit (Topfzeit) 5 beschränkt ist, oder dass bei der Applikation Energie, beispielsweise in Form von Mahl- und Reibkräften eingebracht werden muss. Zwar lässt sich durch Reduzierung der Redoxkomponentenkonzentration die Topfzeit bedingt verlängern, dem sind jedoch Grenzen gesetzt, da mit sinkender Redoxkomponentenkonzentration die Aushärtung beeinträchtigt wird. Ein 10 weiterer Nachteil der Formulierungen aus dem Stand der Technik besteht darin, dass die maximalen Konzentrationen am Arbeitsplatz (MAK-Werte) von leichtflüchtigen Monomeren, wie beispielsweise Methacrylsäuremethylester, überschritten werden können. Diesem anwendungstechnischen Nachteil kann man nur begrenzt durch die Verwendung von schwerer flüchtigen Monomeren 15 begegnen, da die beispielsweise häufig eingesetzten Peropolymerivate durch schwerer flüchtigen Monomere nicht mit ausreichender Geschwindigkeit angequollen werden. Ferner ist die Sauerstoffinhibierung der Polymerisation beim Einsatz der schwerer flüchtigen Monomeren stärker ausgeprägt als bei der Verwendung von Methacrylsäuremethylester.

20 DE 100 51 762 stellt Monomer-Polymer-systeme auf Basis wässriger Dispersionen zur Verfügung, die neben guten mechanischen Eigenschaften den Vorteil bieten, keine oder nur sehr wenig Monomere zu emittieren und darüber hinaus einfach handhabbar zu sein und über eine hohe Lagerstabilität zu 25 verfügen. Hierzu werden Mischungen von wässrigen Dispersionen verwendet, deren Teilchen mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer angequollen worden sind, das jeweils eine der Redoxkomponenten enthielt. Diese angequollenen wässrigen Systeme sind praktisch unbegrenzt lagerstabil und härten erst nach Verdunsten des Wassers und der nachfolgenden Filmbildung 30 aus. Der Nachteil dieser Systeme ist, dass die Aushärtung durch die erforderliche Verdunstung des Wassers, insbesondere bei dickeren Schichten,

lange dauert und größere Anteile Wasser bei einer Reihe von Anwendungen wie Reaktivklebern stören.

WO 99/15592 beschreibt Reaktiv-Plastisole, die nach thermischer Gelierung
5 und Aushärtung zu Filmen mit guten mechanischen Eigenschaften führen.
Diese Plastisole bestehen aus einem bekannten Basispolymerisat,
vorzugsweise in Form eines sprühgetrockneten Emulsionspolymerisats, einem
reaktiven Monomeranteil, bestehend aus mindestens einem monofunktionellen
(Meth)acrylatmonomeren, einem Weichmacher sowie gegebenenfalls weiteren
10 vernetzenden Monomeren, Füllstoffen, Pigmenten und Hilfsstoffen. Das
Basispolymerisat kann einen Kern/Schale-Aufbau haben und von 0 - 20 % an
polaren Comonomeren enthalten. Die Plastisole sind über Wochen lagerstabil
und müssen zur Verfilmung auf hohe Temperaturen (z. B. 130 °C) erhitzt
werden.

15 Die DE 103 39 329 A1 beschreibt ein durch ein Redoxinitiatorssystem härtendes
Zweikomponenten-System mit steuerbarer Topfzeit, bestehend aus einem
Emulsionspolymerisat oder mehreren Emulsionspolymerisaten und einem
ethylenisch ungesättigten Monomer oder einer Monomermischung aus
20 ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei sowohl das Emulsionspolymerisat
als auch das Monomer oder die Monomermischung eine der Komponenten
eines Redoxinitiatorssystems enthalten können. Die Steuerung der Topfzeit
erreicht man durch Absorption wenigstens einer Komponente des
Redoxinitiatorssystems am Polymeren. Dabei wird die niedermolekulare
25 Initiatorkomponente physikalisch in Polymerteilchen verkapselt, welche durch
Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Kommt das verkapselte Polymer
bei der Anwendung des Zweikomponenten-Systems mit Monomer zusammen
quillt das Polymer, die ehemals verkapselte und/oder absorbierte
Initiatorkomponente wird frei und kann ihre Wirkung entfalten. Obwohl diese
30 "Verkapselung" einer Komponente des Initiatorsystems im Polymer bereits eine
sehr günstige und variable Steuerung der Topfzeit erlaubt, ist eine derartige
Regelung doch noch in mancherlei Hinsicht verbesserungswürdig.

Hierbei handelt es sich einerseits um die Sicherheit der Anwendung. Durch Überlagerung, dass heißt zu lange Lagerung, kann beispielsweise die Konzentration der im Polymer verkapselten Komponente sinken, etwa durch
5 Migration. In der Folge kann die Reaktivität des Systems gegebenenfalls von den Sollwerten abweichen.

Andererseits ist es bereits an sich schwierig, bei dem in der DE 103 39 329 A1 beschriebenen System eine hohe Beladung des Polymers mit der verkapselten
10 Komponente zu erreichen. In der Praxis zeigen sich bei höheren Beladungen, z.B. 5 % oder darüber, Effekte, die auf nicht vollständigen Einschluss des Aktivators schließen lassen. Nun kann es jedoch sein, dass man besonders reaktive Systeme benötigt, so dass ein sehr hoher Beladungsgrad von teilweise bis zu 40 % (w/w) oder sogar darüber (> 40 % [w/w]) erwünscht ist.

15 Schließlich muss auch bei einem hohen Beladungsgrad und gerade dann die Langzeit-Sicherheit des Beladungsgrades gewährleistet werden.

Daneben kommt bei vielen Systemen der Anwendungssicherheit eine immer
20 größer werdende Bedeutung zu. Die Bestandteile des Redoxinitiatorsystems, im Wesentlichen also die Aktivatorkomponente und die peroxidische Komponente sind wesentlich für die Geschwindigkeit der Aushärtung des Gesamtsystems. Soweit die beiden genannten speziellen Bestandteile bis zur Härtung getrennt voneinander gelagert werden müssen, besteht immer die
25 Gefahr, dass es durch Fehldosierung einer der beiden Komponenten zu einer nicht erwünschten zu langsamen oder zu schnellen Härtungsreaktion kommt.

In Anbetracht des eingangs genannten und diskutierten Standes der Technik war es Aufgabe der Erfindung, bei Raumtemperatur härtende Zwei- oder
30 Mehrkomponenten-Systeme zur Verfügung zu stellen, deren Topfzeit in weiten Grenzen einstellbar ist und die trotzdem zu einem definierten Zeitpunkt ohne

Energiezufuhr oder äußerer mechanischen Impuls schnell und vollständig aushärten.

Ferner bestand die Aufgabe darin, auch in dünnen Schichten ohne

- 5 Luftausschluss eine vollständige Aushärtung zu erreichen.

Eine weitere erfindungsgemäß zu lösende Aufgabe besteht darin, geruchliche Belästigungen zu minimieren und bei der Anwendung die Konzentration an Monomer in der Luft unter den für das jeweilige Monomer gültigen Grenzwerten

- 10 zu halten.

Eine weitere Aufgabe war es, einen großen Variationsbereich der Aktivatorkonzentration zu ermöglichen.

- 15 Weiterhin sollte die Topfzeit unabhängig von der Lagerdauer des Zwei- oder Mehrkomponentensystems gemacht werden. So werden Topfzeiten häufig durch eine bestimmte Konzentration an Inhibitoren eingestellt. Nach längerer Lagerung unter ungünstigen Bedingungen können die Inhibitoren teilweise verbraucht sein, so dass die Topfzeit kürzer ist als gewünscht.

20

Unter anderem war es auch Aufgabe der Erfindung ein System anzugeben, dass dem vorgenannten Spektrum an Eigenschaften in Summe genügen kann und dennoch einfach und sicher handhabbar ist.

- 25 Auch die Angabe von Verwendungen für das erfindungsgemäße System war zu leisten.

Ferner bestand die Aufgabe der Erfindung auch darin, die Zahl der Komponenten des Mehrkomponentensystems soweit wie möglich zu

- 30 reduzieren, nach Möglichkeit also drei oder mehr Mehrkomponentensysteme zu vermeiden und nach Möglichkeit Zweikomponentensysteme einzusetzen.

Schließlich war es auch Aufgabe der Erfindung ein System anzugeben, das die Dosiersicherheit der beiden Komponenten im Hinblick auf die Vermischung von Aktivator und Peroxid gewährleistet. Dabei soll das Verhältnis von Aktivator zu Peroxid nach Möglichkeit durch den Anwender nicht abgeändert werden

- 5 können, um Schwierigkeiten bei der Initiierung der Härtung des Gesamtsystems ausschließen zu können.

Die erfindungsgemäßen Aufgaben oder Teilaufgaben der erfindungsgemäßen Aufgaben werden gelöst durch ein neues mittels eines Redoxinitiatorsystems

- 10 härzendes Zwei- oder Mehrkomponenten-System mit steuerbarer Topfzeit umfassend

A) 0,8 - 69,94 Gew.-% eines Emulsionspolymerisats erhältlich durch Polymerisation einer Mischung aufweisend

15

a) 5 bis 99,9 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl von Monomeren mit einer Wasserlöslichkeit < 2 Gew.-% bei 20 °C ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus monofunktionellen (Meth)acrylatmonomeren, Styrol und Vinylestern;

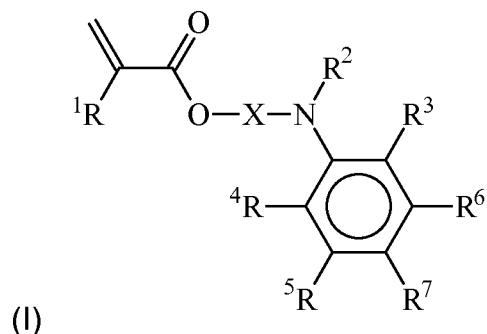
b) 0 bis 70 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl mit den Monomeren a)

20 copolymerisierbaren Monomeren;

c) 0 bis 20 Gew.-% einer oder einer Mehrzahl zweifach oder mehrfach vinylisch ungesättigter Verbindungen;

d) 0 bis 20 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl polarer Monomere mit einer Wasserlöslichkeit > 2 Gew.-% bei 20°C; und

25 e) 0,1 - 95 Gew.-% wenigstens eines Aktivators der Formel I,



worin

- R¹ Wasserstoff oder Methyl ist;
 - 5 - X eine lineare oder verzweigte Alkandiylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, die ein oder mehrfach mit Hydroxylgruppen und / oder mit C1 - C4 Alkoxygruppen substituiert sein kann;
 - R² Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, der gegebenenfalls ein oder mehrfach mit
 - 10 Hydroxylgruppen oder C1 - C4 -Alkoxygruppen substituiert ist, wobei die Hydroxylgruppen partiell mit (Meth)acrylsäure verestert sein können;
 - R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten, die ein oder mehrfach mit Hydroxylgruppen substituiert sein können;
 - 15 und wobei gegebenenfalls zwei der Reste R³ bis R⁷ miteinander zu einem fünf- bis siebengliedrigen Ring verbunden sind und gegebenenfalls ein kondensiertes aromatisches Ringsystem mit dem Phenylrest bilden;
- wobei der Aktivator e) über kovalente Bindungen in das Emulsionspolymerisat eingebaut ist;
- 20 wobei das Polymerisat A) dadurch erhältlich ist, dass man nach Art einer Kern-Schale-Polymerisation die Bestandteile a) bis e) in einer ersten Stufe als Kern polymerisiert und daran anschließend in wenigstens einer weiteren Stufe als Schale eine Mischung der Bestandteile a) bis d); und
- 25 wobei die Komponenten a) bis e) zusammen 100 Gew.-% der polymerisierbaren Bestandteile der Mischung A) ergeben;
- B) 30 - 99,14 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl ethylenisch ungesättigter Monomere;
- 30 C) 0,05 - 10 Gew.-% Peroxide; gegebenenfalls

D) 0 - 60 Gew.-% ungesättigte Oligomere; gegebenenfalls

E) 0 - 2 Gew.-% eines Polymerisationsinhibitors; und gegebenenfalls

5 F) 0 - 800 Gewichtsteile Hilfs- und Zusatzstoffe;

wobei die Summe der Bestandteile A) + B) + C) + D) + E) 100 Gew.-% ergibt und sich die Menge von F) auf 100 Gewichtsteile der Summe A) + B) + C) + D) + E) bezieht,

10

wobei das System dadurch gekennzeichnet ist, dass die Komponente A) und die Komponente C) gemeinsam gelagert werden und wenigstens ein Bestandteil der Komponente B) von den Komponenten A) und C) getrennt gelagert wird, wobei der getrennt gelagerte Bestandteil der

15 Komponente B) so gewählt wird, dass das Quellvermögen dieses Bestandteils der Komponente B) für das Polymerisat A) so hoch ist, dass der polymerfixierte Aktivator e) des Polymerisats A) mit der Komponente C) zur Umsetzung gelangen kann.

20 In der Regel liegen beim System der Erfindung die Komponenten A) und C) gemeinsam in Mischung vor. Dies überrascht besonders, da die Aktivatorkomponente e) und das Peroxid C) das Redoxinitiatorsystem bilden, welches regelmäßig die Härtung auslöst. Erreicht wird die Lagerstabilität durch die Verkapselung der Aktivatorkomponente im Kern des Kern-Schale-

25 Emulsionspolymerisats, so dass für die Peroxid-Komponente erst dann eine Reaktionsmöglichkeit mit der Aktivatorkomponente gegeben ist, wenn das Emulsionspolymerisat durch Monomere mit ausreichend hohem Quellvermögen angequollen worden ist.

30 Ein wichtiger Vorteil der Erfindung besteht unter anderem auch darin, dass man in aller Regel mit einem Zweikomponentensystem auskommt. Lager man Peroxid und verkapselte Aktivatorkomponente nicht zusammen, so kann man

gegebenenfalls gezwungen sein, auf ein Dreikomponentensystem auszuweichen. Dies ist jedoch weniger zweckmäßig als ein Zweikomponentensystem. Eine gemeinsame Lagerung von Peroxid und Monomer wäre ebenfalls keine bevorzugte Alternative, da hierdurch eine 5 mangelhafte Lagerstabilität resultieren würde.

Beim erfindungsgemäßen Zwei- oder Mehrkomponentensystem liegen die Komponenten A), C), D), E) und F) bevorzugt als lagerfähige Mischung vor, während die Komponenten B) dieser Mischung vor der Anwendung zugemischt 10 werden.

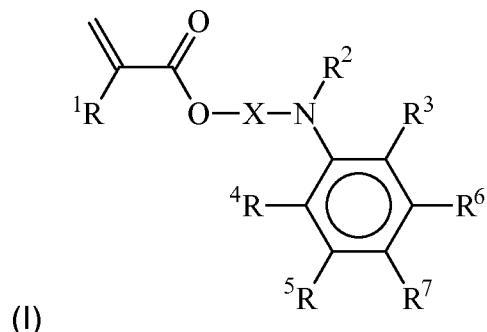
Andererseits kann es auch bevorzugt sein, die Komponenten A), B), C), D), E) und F) zusammenzulagern, mit Ausnahme nur eines Bestandteils der Komponente B), welcher über ein hinreichend hohes Quellvermögen verfügt, 15 um das Emulsionspolymersiat A) soweit anzuquellen, dass die kovalent am Kern des Polymerisats A) gebundene Aktivatorkomponente e) für die Umsetzung mit der Peroxidkomponente C) zur Verfügung steht. Auf diese Weise gelingt es beispielsweise, die Topfzeit in Abhängigkeit eines einzigen Monomeren einzustellen, ohne dass die Härtungszeit des Systems verändert 20 wird. Dies eröffnet den erfindungsgemäßen Systemen ein breites Anwendungsfeld.

Erfindungsgemäße Zwei- oder Mehrkomponentensysteme lassen sich mit großem Vorteil in Klebstoffen, Gießharzen, Bodenbeschichtungen, Massen für 25 Reaktivdübel, Dentalmassen oder in Abdichtmassen einsetzen.

Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lässt sich ein breiter Bereich der Konzentration des Aktivators (Variationsbereich) realisieren. Ein besonderer Vorteil liegt darin, dass bei hohen Aktivatorkonzentrationen in 30 Komponente A weniger von A vor der Anwendung zum Zwei- oder Mehrkomponentensystem zugemischt werden muss.

Auch die Möglichkeit zur Variation der Reaktivität ist vorteilhaft. Bei gleich bleibender Zusatzmenge der Komponente A kann die Reaktivität durch verschiedene hohe Konzentrationen des Aktivators in A variiert werden.

- 5 Die Komponente A ist erhältlich durch Polymerisation einer Mischung aufweisend
- a) 5 bis 99,9 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl von Monomeren mit einer Wasserlöslichkeit < 2 Gew.-% bei 20 °C ausgewählt aus der Gruppe bestehend
- 10 aus monofunktionellen (Meth)acrylatmonomeren, Styrol und Vinylestern;
- b) 0 bis 70 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl mit den Monomeren a) copolymerisierbaren Monomeren;
- c) 0 bis 20 Gew.-% einer oder einer Mehrzahl zweifach oder mehrfach vinylisch ungesättigter Verbindungen;
- 15 d) 0 bis 20 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl polarer Monomere mit einer Wasserlöslichkeit > 2 Gew.-% bei 20°C; und
- e) 0,1 - 95 Gew.-% wenigstens eines Aktivators,
wobei die Bestandteile a) bis e) zusammen 100 Gew.-% der polymerisierbaren Bestandteile der Mischung ergeben, nach welcher das Emulsionspolymerisat =
- 20 Komponente A resultiert,
wobei
- e1) der Aktivator eine Verbindung der Formel I ist,



- 25 worin
- R^1 Wasserstoff oder Methyl ist;

- X eine lineare oder verzweigte Alkandiylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, die ein oder mehrfach mit Hydroxylgruppen und / oder mit C1 - C4 Alkoxygruppen substituiert sein kann;
 - R² Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, der gegebenenfalls ein oder mehrfach mit Hydroxylgruppen oder C1 - C4 -Alkoxygruppen substituiert ist
 - R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten, die ein oder mehrfach mit Hydroxylgruppen substituiert sein können,
- 5 wobei die Hydroxylgruppen partiell mit (Meth)acrylsäure verestert sein können; und wobei gegebenenfalls zwei der Reste R³ bis R⁷ miteinander zu einem fünf- bis siebengliedrigen Ring verbunden sind und gegebenenfalls ein kondensiertes aromatisches Ringsystem mit dem Phenylrest bilden;
- 10 15 e2) wobei der Aktivator e) über kovalente Bindungen in das Emulsionspolymerisat eingebaut ist;
- und wobei das Polymerisat A) dadurch erhältlich ist, dass man nach Art einer Kern-Schale-Polymerisation die Bestandteile a) bis e) in einer ersten Stufe als
- 20 Kern polymerisiert und daran anschließend in wenigstens einer weiteren Stufe als Schale eine Mischung der Bestandteile a) bis d).
- Die Schreibweise (Meth)acrylat umfasst hier sowie im gesamten Kontext der Erfindung sowohl Methacrylat, wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat usw., als auch Acrylat, wie z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat usw., sowie
- 25 Mischungen aus beiden.
- Das Emulsionspolymerisat = Komponente A) ist vorzugsweise im Wesentlichen aus (Meth)acrylatmonomeren sowie Styrol und/oder Styrolderivaten und/oder
- 30 Vinylresten aufgebaut.

Besonders bevorzugt ist der Aufbau aus mindestens 80 % Methacrylat- und Acrylatmonomeren, ganz besonders bevorzugt ist der Aufbau aus ausschließlich Methacrylat- und Acrylatmonomeren.

- 5 Beispiele für monofunktionelle Methacrylat- und Acrylatmonomere mit einer Wasserlöslichkeit < 2 Gew.-% bei 20 °C (Komponente Aa)) sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat,
 - 10 Isodecylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, Phenylethyl(meth)acrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat. Methoden zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit von organischen Verbindungen sind dem Fachmann geläufig.
- 15 Unter Styrolderivaten versteht man beispielsweise -Methylstyrol, Chlorstyrol oder p-Methylstyrol. Beispiele für Vinylester sind Vinylacetat und längerkettige Derivate wie Vinylversatat.
- 20 Bevorzugt werden Methacrylatmonomere, insbesondere Methylmethacrylat, eingebaut, um eine höhere Glastemperatur zu erreichen, Methacrylate mit einer C-Zahl > 4 in der Seitenkette und Acrylate, um die Glastemperatur abzusenken. Vorteilhafterweise werden die Monomeren so kombiniert, dass eine Glastemperatur über 60 °C resultiert, bevorzugt über 80 °C und insbesondere
 - 25 über 100° C, wenn das Emulsionspolymerisat A) durch Trocknung isoliert werden soll. Die Glastemperaturen werden gemessen nach EN ISO 11357. Soll das Emulsionpolymerisat A) dem Zwei- oder Mehrkomponenten-System als wässrige Dispersion zugesetzt werden, so kann die Glastemperatur niedriger liegen. Um den Monomeren B) einen ausreichend hohen Anquellwiderstand
 - 30 entgegenzusetzen ist meist eine Glastemperatur oberhalb Raumtemperatur vorteilhaft. Bevorzugt liegt sie über 30 °C, besonders bevorzugt über 40 °C, insbesondere über 60 °C.

Damit ist nicht ausgeschlossen, dass in bestimmten Fällen Glastemperaturen unterhalb Raumtemperatur vorteilhaft sein können. Das kann beispielsweise der Fall sein, wenn die Lösekraft der für Komponente B) verwendeten

- 5 Monomeren niedrig ist, so dass die Anquellung zu lange dauert.

Bei bekannter Glastemperatur von Homopolymeren lassen sich die Glastemperaturen der Copolymeren nach folgender Formel von Fox in erster Näherung berechnen:

10

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}} + \frac{w_C}{T_{gC}} + \dots$$

Dabei bedeuten: Tg die Glastemperatur des Copolymerisats (in K), T_{gA}, T_{gB}, T_{gC} usw. die Glastemperaturen der Homopolymerisate der Monomere A, B, C usw.

- 15 w_A, w_B, w_C usw. stellen die Massenanteile der Monomere A, B, C, usw. im Polymer dar.

Je höher die Glastemperatur des Polymeren ist, desto größer ist der Anquellwiderstand gegenüber den vor der Anwendung zugesetzten Monomeren
20 und somit die Topfzeit. Ebenso bewirkt eine steigende Molmasse / ein steigendes Molekulargewicht des Polymerisats im Allgemeinen eine Erhöhung des Anquellwiderstands.

- Insofern sind besonders bevorzugte Polymerisate dadurch gekennzeichnet,
25 dass a) aus ein oder mehreren Methacrylatmonomeren und/oder Acrylatmonomeren besteht. Ganz besonders zweckmäßig ist a)
Methylmethacrylat.

- Beispiele für die Komponente A b) sind Maleinsäureanhydrid,
30 Itakonsäureanhydrid sowie Ester der Itakon- und Maleinsäure. Ihr Anteil am Emulsionspolymerisat kann bis zu 70 Gew.-% betragen, vorzugsweise sind von

0 - 30 Gew.-% , insbesondere 0 - 10 Gew.-% enthalten. Ganz besonders bevorzugt wird auf Komponente A b) verzichtet.

- Der Einbau höherer Anteile an zweifach und/oder mehrfach ungesättigten
- 5 Monomeren (Vernetzer = Komponente A c)) beschränkt den erreichbaren Quellungsgrad in der Formulierung und kann auf nanoskaliger Ebene zu einem inhomogenen Polymerisat führen. Dies muss nicht in jedem Fall nachteilig sein, wird aber bevorzugt nicht angestrebt. Deshalb wird der Gehalt an mehrfach ungesättigten Monomeren vorzugsweise auf 20 Gew.-%, bezogen auf
- 10 Komponente A), beschränkt, noch mehr bevorzugt liegt er unter 10 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 2 Gew.-%, insbesondere unter 0,5 Gew.-% oder es wird ganz auf mehrfach ungesättigte Monomere verzichtet.

- Zu im Rahmen der Erfindung mit Erfolg einsetzbaren mehrfach ungesättigten
- 15 Monomeren (Vernetzern) gehören unter anderem Ethylenglykoldi(meth)acrylat sowie Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat und deren höheren Homologe, 1,3- und 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Trimethylopropandi(meth)acrylat oder (Meth)acrylate von ethoxiliertem Trimethylopropan, Triallylcyanurat und/oder
- 20 Allyl(meth)acrylat.

- Der Anquellwiderstand kann auch durch den Einbau polarer Monomere (Komponente A d)), wie Methacrylamid oder Methacrylsäure in das Emulsionspolymerisat gesteuert werden. Dieser steigt mit wachsender Menge
- 25 Methacrylamid bzw. Methacrylsäure an.

- Beispiele für weitere polare Monomere sind Acrylsäure, Acrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Itakonsäure, Maleinsäure oder N-Methacryloyloxyethylethylenharnstoff und N-
- 30 Methacryloylamidoethylethylenharnstoff. Auch N-Methylolacrylamid oder N-Methylolmethacrylamid und deren Ether sind denkbar, sofern ihr Anteil so beschränkt wird, dass trotz Vernetzung der Dispersionsteilchen deren

Anquellung hinreichend möglich ist und die Auslösung der Polymerisation nicht beeinträchtigt wird.

- Der Anteil an N-Methylolacrylamid oder -methacrylamid sollte 10 Gew.-%,
5 bezogen auf Komponente A), möglichst nicht überschreiten. Bevorzugt ist ein Gehalt unter 5 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 2 Gew.-%, insbesondere 0 Gew.-%.
- Weitere polare Monomere sind Hydroxyethyl(meth)acrylat,
10 Hydroxypropyl(meth)acrylat, Homologe des Alkoxy-polyethylenglykolmethacrylat, des Alkoxypropylpolypropylenglykolmethacrylat, des Methacryloyloxypropylethen- und -polypropylenglykol sowie von Vinyloxypolyethylen- und polypropylenglykol. Alle genannten Monomeren können auch als Mischform von Ethylen- und
15 Propylenglykolwiederholungseinheiten vorliegen. Der Polymerisationsgrad kann 2 bis 150 betragen, bevorzugt 2 bis 25. Alkoxy steht in erster Linie für Methyl-, Ethyl- und Butylreste. Längere Alkylketten, wie z.B. C18, sind auch möglich, aber nicht bevorzugt. Besonders bevorzugt ist ein Methylrest.
20 Der Anteil der polaren Monomeren hängt in erster Linie von der angestrebten Topfzeit der Formulierung ab, er ist aber auch mit der Glastemperatur des Polymeren verknüpft. Je niedriger die Glastemperatur liegt, desto höher ist der benötigte Anteil an polaren Monomeren, um einen bestimmten Anquellwiderstand zu erreichen. Weiterhin ist der Anteil an polaren Monomeren 25 auf die Lösekraft der in der Formulierung eingesetzten Monomeren B abzustimmen.

In der Regel liegt der Anteil an polaren Monomeren im Bereich von 0 und 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Komponente A). Sind kurze Topfzeiten gewünscht, beispielsweise wenige Minuten, oder ist die Lösekraft der Monomeren in Komponente B) gering, so kann es vorteilhaft sein,

den Gehalt auf unter 2 % zu beschränken oder ganz auf polare Monomere zu verzichten.

- Methacrylamid und Acrylamid sowie Methacrylsäure und Acrylsäure sind
5 besonders wirksam und werden deshalb bevorzugt, wenn lange Topfzeiten
angestrebt werden. Besonders bevorzugt ist eine Kombination aus
Methacrylamid oder Acrylamid mit Methacrylsäure oder Acrylsäure in den
Gewichtsverhältnissen von 3 zu 1 bis 1 zu 3.
- 10 Die im Rahmen der Erfindung mit Erfolg einzusetzende Komponente Ae) gehorcht der oben bezeichneten allgemeinen Formel I.
Für die Offenbarung der Erfindung versteht man unter einer linearen oder verzweigten Alkandiylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18
15 Kohlenstoffatomen, wie z.B. den Methandiyyl- (=Methylengruppe), Ethandiyyl-, Propandiyl-, 1-Methylethandiyyl-, 2-Methylpropandiyl-, 1,1-Dimethylethandiyyl-, Pentandiyl-, 2-Methylbutandiyl-, 1,1-Dimethylpropandiyl-, Hexandiyyl-, Heptandiyl-, Octandiyl-, 1,1,3,3-Tetramethylbutandiyl-, Nonandiyl-, Isononandiyl-, Decandiyl-, Undecandiyl-, Dodecandiyl- oder Hexadecandiylrest.
20 Unter dem Begriff linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen versteht man für die Erfindung Reste wie z. B. den Methyl-, Ethyl-, Propyl-, 1-Methylethyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethylrest, Pentylyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, oder den 1,1,3,3-
25 Tetramethylbutylrest.
Unter dem Begriff linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen versteht man für die Erfindung Reste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen wie zuvor beschrieben sowie z.B. den Nonyl-, Isononyl-,
30 Decyl-, Undecy- oder den Dodecylrest.

Unter dem Begriff C1-C4-Alkoxygruppen werden für die Erfindung Alkoxygruppen verstanden, bei denen der Kohlenwasserstoffrest ein verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, wie z. B. der Methyl-, Ethyl-, Propyl-, 1-Methylethyl-, 2-

5 Methylpropyl oder 1,1-Dimethylethylrest.

Unter dem Begriff lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen werden für die Erfindung Alkoxygruppen verstanden, bei denen der Kohlenwasserstoffrest ein verzweigter oder unverzweigter

10 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, wie z. B. der Methyl-, Ethyl-, Propyl-, 1-Methylethyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethylrest, Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, oder der 1,1,3,3-Tetramethylbutylrest.

15 Wie die Formel (I) zeigt handelt es sich bei den möglichen Aktivatorkomponenten Ae) allgemein um (meth)acryloyl-funktionalisierte Aminabkömmlinge. Dabei geht man generell bei den Aktivator- oder Beschleunigerkomponenten von modifizierten Aminen, wie 2-N-(Ethylanilino)ethanol oder 2-N-(Ethylanilino)propanol, aus und setzt diese
20 Amine zu polymerisierbaren Beschleuniger-/Aktivatorkomponenten um, vorzugsweise durch Einführung von (Meth)acrylatgruppen. Entsprechend können beispielsweise auch m-Toluidin- sowie Xyridinderivate oder weitere Derivate als Ausgangspunkt zum Erhalt der Aktivator- oder Beschleunigerkomponente eingesetzt werden.

25 Zu bevorzugt einsetzbaren Aktivator- / Beschleunigerkomponenten Ae) gehören unter anderem folgende Verbindungsklassen: N-((Meth)acryloyl(poly)oxyalkyl)-N-alkyl-(o,m,p)-(mono,di,tri,tetra,penta)alkylanilin, N-((Meth)acryloyl(poly)oxyalkyl)-N-(arylalkyl)-(o,m,p)-
30 (mono,di,tri,tetra,penta)alkylanilin, N-((Meth)acryloyl(poly)oxyalkyl)-N-alkyl-(o,m,p)-(mono,di,tri,tetra,penta usw.)alkylnaphthylamin, N-((Meth)acrylamidoalkyl)-N-alkyl-(o,m,p)-(mono,di,tri,tetra,penta)alkylanilin.

Beispiele für weitere Amine sind N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat, 3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropyl(meth)acrylat, tert.-Butylaminoethyl(meth)acrylat, N-Vinylimidazol und Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid. Bevorzugt werden .N-

- 5 ((Meth)acryloyloxyethyl)-N-methylanilin, N-((Meth)acryloyloxypropyl)-N-methylanilin, N-((Meth)acryloyloxypropyl)-N-methyl-(o,m,p)-toluidin, N-((Meth)acryloyloxyethyl)-N-methyl-(o,m,p)-toluidin, N-((Meth)acryloylpolyoxyethyl)-N-methyl-(o,m,p)-toluidin. Diese Stoffe werden einzeln oder in Mischung von zwei oder mehreren eingesetzt.

10

Besonders zweckmäßige Emulsionspolymerisate für die Zwecke der Erfindung sind methacryloylfunktionalisierte Substanzen, d.h. solche Verbindungen der Formel (I) worin R¹ Methyl ist.

- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kennzeichnen sich die Polymerisate dadurch, dass in der Formel (I) X eine Ethandiyl-, also eine Ethylengruppe -CH₂-CH₂- ist.

In einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform ist das

- 20 Emulsionspolymerisat dadurch gekennzeichnet, dass X in der Formel (I) eine hydroxylsubstituierte Propandiylgruppe, nämlich eine 2-Hydroxypropylengruppe -CH₂-CH(OH)-CH₂- ist.

Weitere bevorzugte Aktivatoren ergeben sich dadurch, dass der Rest R² in der

- 25 Formel (I) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl und 2-Hydroxyethyl.

Bevorzugt enthält e1) nur eine (Meth)acryloylgruppe. Möglich, wenn auch nicht bevorzugt, ist eine mehrfache Unsättigung durch partielle Veresterung der

- 30 Hydroxylgruppen in R² mit (Meth)acrylsäure, die bei der Synthese nicht immer ganz vermieden werden kann. Ein Gehalt an solchen vernetzend wirkenden Strukturen ist unkritisch, solange er die

- Verwendbarkeit der Emulsionspolymerisate A) in den Zwei- oder Mehrkomponentensystemen nicht beeinträchtigt, beispielsweise durch nicht mehr ausreichende Quellbarkeit des Emulsionspolymerisats in Komponente B) aufgrund eines zu hohen Vernetzungsgrades. Typischerweise ist ein Anteil an
- 5 mehrfach ungesättigtem Aktivatormonomer unter 5 Gew.-% bezogen auf die Polymerzusammensetzung nicht unbedingt prohibitiv, bevorzugt sind unter 3, insbesondere unter 1 Gew.-%. Höhere Gehalte sind allerdings nicht ausgeschlossen. Der Fachmann kann leicht bestimmen, ob das Monomer geeignet ist, indem er beispielsweise prüft, ob ein damit hergestelltes
- 10 Emulsionspolymerisat A) im Zwei- oder Mehrkomponentensystem die Polymerisation im gewünschten Zeitintervall auslöst und ob die Polymerisation schnell und vollständig abläuft und das Polymerisat die gewünschten Eigenschaften besitzt.
- 15 Ebenfalls bevorzugt sich solche Polymerisate als Aktivatoren, bei denen einer der Reste R³ bis R⁷ Methyl ist während die verbleibenden vier Reste Wasserstoff sind.
- Außerdem sind solche Polymerisate zweckmäßig, die dadurch gekennzeichnet sind, dass in der Formel (I) zwei der Reste R³ bis R⁷ Methyl sind während die verbleibenden drei Reste Wasserstoff sind.
- Der Anteil des polymerisierbaren Aktivators A e) in Komponente A) kann zwischen 0,1 und 95 Gew.-% betragen. Vorzugsweise wird er möglichst hoch gewählt, beispielsweise zwischen 5 und 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 - 60 Gew.-%, insbesondere 20 - 50 Gew.-%. Die obere Grenze wird durch das Verhalten des ausgewählten Aktivators bei der Emulsionspolymerisation bestimmt. Der Fachmann wird darauf achten, dass durch einen zu hohen Anteil weder nicht akzeptable Mengen Koagulat gebildet werden, noch zu hohe Restmonomergehalte verbleiben. Es kann auch sein, dass die spezifische Wirksamkeit des Aktivators mit steigender Einbaumenge abnimmt. Da der polymerisierbare Aktivator eine eher teure Monomerkomponente darstellt, wird

der Fachmann bestrebt sein, ein Kompromiss zwischen möglichst hoher Einbaumenge und Wirtschaftlichkeit zu finden.

Das Emulsionspolymerisat A) ist für die Zwecke der Erfindung als Kern-Schale-

5 Polymer aufgebaut

Kern-Schale-Polymer steht hier für ein Polymerisat, das durch eine zwei- oder mehrstufige Emulsionspolymerisation hergestellt wurde, ohne dass der Kern-Schale-Aufbau beispielsweise elektronenmikroskopisch gezeigt wurde. Wird der

10 polymerisierbare Aktivator nur im Kern, also in der ersten Stufe, eingebaut, so trägt ein solcher Aufbau dazu bei, dass der Aktivator bis zur Anquellung nicht für das Peroxid zugänglich ist und somit eine vorzeitige Polymerisation

verhindert wird. Eine besondere Ausführungsform der Erfindung bezieht sich darauf, dass die polaren Monomeren auf die Schale beschränkt werden, Kern

15 und Schale, abgesehen vom polymerisierbaren Aktivator im Kern, aber ansonsten gleich aufgebaut sind. In einer anderen Ausführungsform können Kern und Schale sich in der Monomerzusammensetzung wesentlich unterscheiden, was sich beispielsweise auf die jeweilige Glastemperatur

auswirkt. In diesem Fall ist es vorteilhaft, wenn die Glastemperatur der Schale

20 oberhalb der des Kerns liegt, vorzugsweise oberhalb 60 °C, besonders bevorzugt oberhalb von 80 °C, insbesondere oberhalb von 100 °C. Zusätzlich können auch in dieser Ausführungsform die polaren Monomeren auf die Schale

beschränkt sein. Speziell durch den Kern-Schale-Aufbau werden besonders vorteilhafte Eigenschaften erzielt. Hierzu gehört unter anderem der bessere

25 Schutz des Aktivators gegen vorzeitigen Kontakt mit dem Peroxid durch eine Schale oder eine Mehrzahl von Schalen. Das Aktivatormonomer wird dabei vorzugsweise in den Kern eingebaut. Ebenso kann es darum gehen, die

ausgehärteten Polymerivate flexibler zu machen. In solchen Fällen wird der Kern mit relativ niedriger Glastemperatur eingestellt. Die Schale mit höherer

30 Glastemperatur hat dann die Aufgabe, den gewünschten Anquellwiderstand und ggf. die Isolierung als Feststoff zu gewährleisten. Das Gewichtsverhältnis von Kern zu Schale hängt davon ab, wie gut der Aktivator geschützt werden soll

oder welche Effekte durch diesen Aufbau erwartet werden. Im Prinzip kann es zwischen 1 : 99 und 99 : 1 liegen, d. h. es ist in der Regel unkritisch, solange der Zweck des Emulsionspolymerisats A), die Polymerisation des Zwei- oder Mehrkomponentensystems in der gewünschten Weise zu aktivieren, nicht
5 beeinträchtigt wird.

Ist beabsichtigt durch die Schale den Aktivator zu schützen, so wird man den Schalenanteil in der Regel auf das notwendige Maß beschränken, um einen hohen Aktivatoranteil im Emulsionspolymerisat zu ermöglichen.

10 Sollen durch den Aufbau besondere Effekte, z.B. eine Flexibilisierung der ausgehärteten Polymersysteme durch ein Kern-Polymer mit niedriger Glastemperatur, erreicht werden, so ist das Kern-Schale-Verhältnis auf die gewünschten Effekte abzustimmen. Meist wird der Fachmann den
15 Schalenanteil zwischen 10 und 50 Gew.-% einstellen, vorzugsweise zwischen 20 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 25 und 35 Gew.-%.

Insofern betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Emulsionspolymerisats, bei welchem man die Bestandteile
20 a) bis e) der Komponente A) in wässriger Emulsion polymerisiert.

Die Emulsionspolymerisation wird dabei in einer dem Fachmann im Allgemeinen bekannten Art und Weise durchgeführt. Die Durchführung einer Emulsionspolymerisation ist beispielhaft in EP 0376096 B1 beschrieben.

25 Vorzugsweise wird ein Initiator gewählt, der mit dem polymerisierbaren Aktivator A e) kein Redoxsystem bildet. Geeignet sind beispielsweise Azoinitiatoren wie das Na-Salz der 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure).

30 Der Feststoff der Komponente A) kann durch bekannte Verfahren aus der Dispersion gewonnen werden. Hierzu zählen Sprühtrocknung,

Gefrierkoagulation mit Abnutschen und Trocknen sowie das Abpressen mittels Extruder. Bevorzugt wird das Polymerisat durch Sprühtrocknung gewonnen.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist es jedoch bei weitem bevorzugt,
5 dass die Komponente A) nicht isoliert wird. Da gewisse Menge Wasser in den angestrebten Anwendungen im Allgemeinen nicht stören, kann Komponente A)
auch als wässrige Dispersion dem System zugesetzt werden.

Die Molmasse der Komponente A) ausgedrückt als Gewichtsmittel des
10 Molekulargewichts M_w beeinflusst in gewissem Maße den Anquellwiderstand.
Hohe Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w wirken tendenziell erhöhend auf den Anquellwiderstand, während niedrigere Gewichtsmittel des
Molekulargewichts M_w senkend wirken. Damit ist die erwünschte Topfzeit unter
anderem dafür maßgebend, ob der Fachmann eine hohe Molmasse wählt oder
15 eine eher niedrige.

Wenn über die Molmasse keine besonderen Effekte erzielt werden sollen, so
wird der Fachmann die Molmasse in der Regel zwischen 10.000 g/mol und
5.000.000 g/mol, bevorzugt zwischen 50.000 g/mol und 1.000.000 g/mol und
20 ganz besonders bevorzugt zwischen 100.000 g/mol und 500.000 g/mol
einstellen. Die Molmasse wird mittels Gelpermeationschromatographie
bestimmt. Die Messung erfolgt in THF, als Eichstandard dient PMMA.

Der Anquellwiderstand kann auch durch die Wahl der Teilchengröße eingestellt
25 werden. Je größer der Teilchendurchmesser desto geringer ist die
Anquellgeschwindigkeit.

Die Primärpartikelgröße der Komponente A) beträgt in der Regel zwischen 50
nm und 2 Mikrometer, bevorzugt zwischen 100 nm und 600 nm und ganz
30 besonders bevorzugt zwischen 150 nm und 400 nm. Die Teilchengröße wird mit
einem Mastersizer 2000 Version 4.00 gemessen.

In einer besonders bevorzugten Abwandlung des Verfahrens der Erfindung geht man so vor, dass man die Bestandteile a) bis e) für den Kern und die Bestandteile a) bis d) für die Schale so wählt, dass im resultierenden Polymerisat die Glastemperatur T_{GS} mindestens einer Schale größer als die 5 Glastemperatur T_{GK} des Kerns ist, wobei die Glastemperaturen T_G nach EN ISO 11357 bestimmt werden.

Noch eine weitere Verfahrensmodifikation sieht vor, dass man die Bestandteile a) bis d) für die Schale so wählt, dass im resultierenden Polymerisat die 10 Glastemperatur T_{GS} mindestens einer Schale größer als 80, bevorzugt größer als 100 °C ist, wobei die Glastemperatur T_{GS} nach EN ISO 11357 bestimmt wird.

Die Emulsionspolymerisation ist grundsätzlich als Batch- oder 15 Zulaufpolymerisation möglich, Zulaufpolymerisation ist bevorzugt. Ebenso ist die Herstellung von A) über eine Miniemulsionspolymerisation möglich. Die Vorgehensweisen sind dem Fachmann bekannt.

Die Topfzeit der Formulierung aus den Komponenten A), B), C), D), E) und F) 20 kann durch die Anquellkraft der eingesetzten Monomeren in Komponente B) beeinflusst werden. Während Methyl(meth)acrylat eine hohe Anquellkraft besitzt und damit zu relativ niedrigen Topfzeiten führt, erhöhen stärker hydrophobe Monomere, wie beispielsweise 1,4-Butandioldi(meth)acrylat und Monomere mit hohem Molekulargewicht, wie beispielsweise Ethyltriglykol(meth)acrylat in der 25 Regel die Topfzeit.

Grundsätzlich kann eine große Vielfalt von Monomeren, die in gewisser Weise anquellend wirken, für die Erfindung eingesetzt werden. Wichtig ist, dass das oder dass die eingesetzte(n) Monomer(e) hinsichtlich des Anquellvermögens für 30 die Komponente A) ausgewählt und eingesetzt wird/werden. Hierbei gelingt es dem Fachmann in Kenntnis der vorliegenden Erfindungen mit wenigen Routineversuchen zuverlässig die Komponente B) auf die Komponente A)

abzustimmen und so ein System mit der gewünschten Topfzeit zur Verfügung zu stellen.

- Als Monomere können grundsätzlich alle Methacrylat- und Acrylatmonomeren 5 und Styrol sowie deren Mischungen eingesetzt werden. Untergeordnete Anteile an anderen Monomeren wie Vinylacetat, Vinylversatat, Vinyloxypropylethenglykol, Malein- und Fumarsäure und deren Anhydride oder Ester sind möglich, solange die Copolymerisation nicht gestört wird, sind aber nicht bevorzugt. Kriterien für die Auswahl der Monomeren sind deren Lösekraft, 10 Polymerisationsschumpf, Haftung auf dem Substrat, Dampfdruck, toxikologische Eigenschaften und Geruch. Beispiele für (Meth)acrylate sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 15 Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, Phenylethyl(meth)acrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat, Hydroxethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Methyl- oder Ethyltriglykolmethacrylat, Butyldiglykolmethacrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat sowie 20 Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat und deren höheren Homologe, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat und deren höheren Homologe, 1,3- und 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat, Glycerindi(meth)acrylat, 25 Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Tri(meth)acrylat eines ethoxilierten Trimethylolpropan mit 3 - 10 Mol Ethylenoxid, Di(meth)acrylat eines ethoxilierten Bisphenol-A mit 2 - 20 Mol Ethylenoxid, bevorzugt 2-10 Mol Ethylenoxid und / oder einem Polyethylenglykoldimethacrylat mit 1 - 15 Ethylenoxid-Einheiten und 30 Allyl(meth)acrylat. Weitere Beispiele sind (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylamid, N-Methylol(meth)acrylamid, Monoester der Malein- und Bernsteinsäure mit

Hydroxyethylmethacrylat und der Phosphorsäureester von Hydroxyethyl(meth)acrylat, deren Anteil meist untergeordnet ist.

Unter anderem bevorzugt ist für die Komponente B) eine oder eine Mehrzahl
5 von Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethyltriglykolmethacrylat, Tetrahydrofurylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethacrylat eines ethoxilierten Trimethylolpropan mit 3 - 10 Mol Ethylenoxid, Dimethacrylat eines ethoxilierten
10 Bisphenol-A mit 2 - 10 Mol Ethylenoxid und / oder einem Polyethylenglykoldimethacrylat mit 1 - 10 Ethylenoxid-Einheiten.

Besonders bevorzugt sind (Meth)acrylate mit einem Molekulargewicht oberhalb 140 g/mol, besonders bevorzugt oberhalb 165 g/mol und insbesondere
15 oberhalb 200 g/mol.

Methacrylate erhalten gegenüber Acrylaten auch aus toxikologischen Gründen den Vorzug.

20 Neben langen Topfzeiten aufgrund geringer Anquellgeschwindigkeit haben Monomere mit hohem Molekulargewicht noch den Vorteil geringerer Emissionen. Andererseits steigt ihre Viskosität mit der Molmasse in der Regel an und die Lösekraft für das Emulsionspolymerisat sinkt, so dass, insbesondere wenn Polymere oder Oligomere in nennenswerten Anteilen mitverwendet werden, ein
25 Kompromiss eingegangen werden muss.

Das Peroxid C) ist der Partner des Aktivators im Redoxsystem. Sein Anteil beträgt in der Regel zwischen 0,05 und 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%. Meist wird ein Anteil von 0,5 - 5 Gew.-% gewählt, bevorzugt 0,5 - 3,
30 insbesondere 0,5 - 2 Gew.-%. Maßgebend für den Peroxidanteil ist, dass bei der vorgesehenen Anwendung eine vollständige Aushärtung in der

gewünschten Zeit erfolgt und das ausgehärtete System die auf den Einsatzzweck abgestimmten Eigenschaften aufweist.

Das Peroxid liegt in der Regel phlegmatisiert z.B. in Weichmacher oder Wasser
5 oder einem anderen Medium vor.

Besonders bevorzugt für die Erfindung liegt der peroxidische Initiator in wässriger Phase vor.

10 Typische Peroxidgehalte dieser Peroxidformulierung liegen bei 20 - 60 Gew.-%.

Als Peroxide kommen besonders bevorzugt Dibenzoylperoxid und Dilaurylperoxid in Betracht. Noch zweckmäßiger sind wässrige Phasen dieser beiden Peroxide, entweder allein oder in Mischung miteinander oder weiteren
15 nicht einzeln genannten Peroxidverbindungen.

Eine weitere Variante besteht darin, das Peroxid in einem Emulsionspolymerisat zu absorbieren (Komponente C'). In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besteht Komponente C also aus einem
20 Emulsionspolymerisat enthaltend ein Peroxid (Komponente C'). Das Emulsionspolymerisat der Komponente C' kann gleich oder verschieden aufgebaut sein wie Komponente A, enthält aber keinen polymerisierbaren Aktivator als Comonomer. Typische Peroxidgehalte in Komponente C' liegen unter 20, insbesondere unter 10 Gew.-%.

25 Nach Mischung aller Komponenten startet die Polymerisation erst dann, wenn die Polymerteilchen beider Komponenten A und C' angequollen sind.

Dabei ist es in der Regel unkritisch, ob die Emulsionspolymerivate A und C'
30 gleich oder unterschiedlich zusammengesetzt sind, solange sich eine eventuelle Unverträglichkeit nicht nachteilig auswirkt.

- Als Oligomere (Komponente D)) können ungesättigte Polyester, sowie Polyurethan-(Meth)acrylate basierend auf Polyether-, Polyester-, oder Polycarbonat-diolen, sowie Mischungen derselben eingesetzt werden. Ferner können vinylterminierte Präpolymere auf Basis von Acrylnitril und Butadien
- 5 eingesetzt werden. Ferner können Epoxid(meth)acrylate und auch sternförmige Copolymerisate eingesetzt werden, wie sie beispielsweise durch Polymerisation von (Meth)acrylaten in Gegenwart von mehrfunktionellen Mercaptanen zugänglich sind.
- 10 Vorzugsweise sind die Oligomeren mehrfach ungesättigt.
- Es können ferner auch Polymere auf Basis von Polyacrylaten, Polyester, Polyethern, Polycarbonaten oder den entsprechenden Copolymeren eingesetzt werden. Diese können sowohl gesättigt als auch ungesättigt sein. Das
- 15 Mischungsverhältnis sowie die Einsatzmenge ist von der angestrebten Anwendung abhängig. Die Polymere bzw. ihr Anteil werden in der Regel so ausgewählt, dass die Viskosität der Mischung nicht negativ beeinflusst wird.
- Die Molmasse der ungesättigten Oligomeren beträgt typischerweise 500 bis
- 20 20.000, insbesondere 1.000 bis 5.000 g/mol. Gesättigte Polymere haben typischerweise Molmassen oberhalb 20.000, beispielsweise 50.000 - 200.000 g/mol. Es handelt sich in allen Fällen um Gewichtsmittelwerte des Molekulargewichts.
- 25 Der Polymerisationsinhibitor (Komponente E)) wird optionell für die Gewährleistung einer ausreichenden Lagerstabilität der Mischung der Komponenten B), D), E) und F) benötigt. Die Wirkung der Inhibitoren besteht meist darin, dass sie als Radikalfänger für die bei der Polymerisation auftretenden freien Radikale wirken. Für weitere Details wird auf die gängige
- 30 Fachliteratur, insbesondere auf das Römpf-Lexikon Chemie; Herausgeber: J. Falbe, M. Regitz; Stuttgart, New York; 10. Auflage (1996); Stichwort "Antioxidentien" und die an dieser Stelle zitierten Literaturstellen verwiesen.

- Geeignete Inhibitoren umfassen u. a. ggf. substituierte Phenole, ggf. substituierte Hydrochinone, wie beispielsweise Hydrochinonmonomethylether (HQME), ggf. substituierte Chinone, ggf. substituierte Brenzcatechine,
- 5 Tocopherol, tert.-Butylmethoxyphenol (BHA), Butylhydroxytoluol (BHT), Octylgallat, Dodecylgallat, Ascorbinsäure, ggf. substituierte aromatische Amine, ggf. substituierte Metallkomplexe eines aromatischen Amins, ggf. substituierte Triazine, organische Sulfide, organische Polysulfide, organische Dithiocarbamate, organische Phosphite und organische Phosphonate,
- 10 Phenothiazin und 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl.

Ggf. substituierte Hydrochinone und ggf. substituierte Phenole werden bevorzugt eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether und 4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol.

- 15 In der Regel sind 0,2 Gew.-% Inhibitor ausreichend, meist liegt der Anteil deutlich niedriger, beispielsweise bei 0,05 Gew.-% oder darunter. Die Topfzeit des Systems nach Zumischung der Komponenten A und C wird erfindungsgemäß über die Anquellung der Komponente A gesteuert. Höhere Anteile als 0,2 Gew.-% Inhibitor, z.B. 1 Gew.-% oder höher, die bei Systemen des Standes der Technik manchmal zur Verlängerung der Topfzeit eingesetzt werden, sind deshalb meist nicht notwendig, sollen aber nicht ausgeschlossen werden. Bevorzugt ist ein Gehalt von maximal 0,2 Gew.-%, insbesondere maximal 0,05 Gew.-%.
- 20

- 25 Die Formulierung kann neben den beschriebenen Komponenten übliche partikuläre Füllstoffe (Komponente F), wie beispielsweise Titandioxyd, Ruß oder Siliziumdioxyd, Glas, Glasperlen, Glaspulver, Zement, Quarzsand, Quarzmehl, Sand, Korund, Steingut, Klinker, Schwerspat, Magnesia, Calciumkarbonat,
- 30 Marmormehl oder Aluminiumhydroxyd, mineralische oder organische Pigmente und Hilfsstoffe (Komponente F)) enthalten.

Hilfsstoffe können beispielsweise sein: Weichmacher, Wasser, Verlaufshilfsmittel, Verdickungsmittel, Entschäumer, Haftmittel oder Netzmittel. Vorzugsweise ist neben eventuell für die Phlegmatisierung des Peroxids eingesetzten Weichmacher kein weiterer Weichmacher enthalten.

5

Die partikulären Füllstoffe weisen üblicherweise einen Korndurchmesser von ca. 0,001 mm bis ca. 6 mm auf.

Auf ein Gewichtsteil Polymer werden üblicherweise 0 bis 8 Gewichtsteile
10 Füllstoffe eingesetzt.

Die Erfindung betrifft ein Zwei- oder Mehrkomponentensystem. Dies bedeutet, dass im Sinne eines "kit of parts" vor der eigentlichen Anwendung des gesamten Systems wenigstens zwei Teilsysteme vorliegen, die zur eigentlichen
15 Anwendungen des Systems miteinander vermischt werden.

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Systems besteht dabei darin, dass die Bestandteile des Redoxinitiatorsystems miteinander eine lagerstabile Mischung ausbilden. Insbesondere vorteilhaft ist dabei das Vorliegen der
20 Komponenten A) und C) in einer lagerstabilen wässrigen Phase. Weiterhin kann die eine Mischung mit den Komponenten A) und C) auch noch Teile der Komponente B) umfassen, genauso wie alle weiteren Komponenten D), E) und F), vorausgesetzt, dass der zusammen mit den Komponenten A) und C) aufbewahrte Monomerbestandteil B) nicht in der Lage ist, die Komponente A) in
25 hinreichendem Maße anzuquellen. Die eigentliche Härtung des Gesamtsystems wird dann erst durch Vermischung mit einem geeigneten Monomeren B) erzielt.

Zur Anwendung geht man in der Regel so vor, dass man alle Komponenten A)
30 bis F) des Systems miteinander vermischt. Das Polymerisat A) wird innerhalb eines bestimmten Zeitraums durch das Monomer oder die Monomere B)

angequollen. Damit wird die polymerfixierte Aktivatorkomponente Ae) für das Peroxid zugänglich und somit die Polymerisationsreaktion gestartet.

Aus den langen Topfzeiten nach der Mischung der Komponenten ist zu
5 schließen, dass der polymerfixierte Aktivator Ae) hinreichend im
Polymerteilchen verborgen ist. Überraschend ist der schnelle und starke
Temperaturanstieg zu einem bestimmten Zeitpunkt, der zeigt, dass mit dem
erfindungsgemäßen Verfahren eine lange Topfzeit eingestellt werden kann,
ohne dass die spätere Polymerisation beeinträchtigt wird.

10 Das Mischungsverhältnis ist von der angestrebten Anwendung abhängig. Diese
bestimmt die eingesetzte Menge der Komponenten A - F. Das
Mischungsverhältnis der eingesetzten Komponenten ist bevorzugt so zu
wählen, dass eine vollständige Polymerisation des gegebenen Systems erreicht
15 wird. Insbesondere soll zweckmäßig eine ausreichende Menge eines
Redoxinitiatorsystems zur Verfügung stehen, wobei der Aktivator zumindest
überwiegend in Form eines Emulsionspolymerisats (Komponente A) zur
Verfügung gestellt wird.

20 Da der Anteil des polymerisierbaren Aktivators A e) in Komponente A) in breiten
Grenzen gewählt werden kann, besteht auch für die Einsatzmenge der
Komponente A) ein breiter Spielraum. So kann der Anteil der Komponente A)
zwischen 0,8 und 69,94 Gew.-% betragen, und selbst wiederum 0,1 bis 95
Gew.-% des polymerisierbaren Aktivators enthalten. In der Regel wird die
25 Aktivatormenge auf den eingesetzten Anteil des Peroxids abgestimmt. Das
Peroxid ist der Partner des Aktivators im Redoxsystem. Sein Anteil beträgt in
der Regel zwischen 0,05 und 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%. Meist
wird ein Anteil von 0,5 -5 Gew.-% gewählt, bevorzugt 0,5 - 3, insbesondere 0,5
- 2 Gew.-%. Maßgebend für den Peroxidanteil und den Anteil der Komponente
30 A ist, dass bei der vorgesehenen Anwendung eine im erwünschten Maße
vollständige Polymerisation in der gewünschten Zeit erfolgt und das

ausgehärtete System die auf den Einsatzzweck abgestimmte Performance leistet

- Der Anteil eines ethylenisch ungesättigten Monomeren (Komponente B)) kann
5 zwischen 30 und 99,14 Gew.-% betragen. Vorzugsweise beträgt er 40 – 94,89
Gew.-%, insbesondere 40 - 80 Gew.-%. Der Anteil eines Oligomeren bzw.
Polymeren (Komponente D) beträgt 0 - 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 - 40 Gew.-%
%, insbesondere 0 - 30 Gew.-%.
- 10 Ferner kann die Mischung zwischen 0 und 800 Gewichtsteile, bezogen auf die
Summe von A - D zu 100 Gewichtsteilen, an Füllstoffen, Pigmenten und
sonstigen Hilfsstoffen enthalten.
- Bevorzugte Zwei- oder Mehrkomponenten-Systeme gemäß der Erfindung
15 umfassen
- A) 0,8 - 69,94 Gew.-% eines Polymerisats wie hierin oben beschrieben mit
polymerfixierter Aktivatorkomponente;
B) 30 - 99,14 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl ethylenisch ungesättigter
20 Monomere;
C) 0,05 - 10 Gew.-% Peroxide; gegebenenfalls
D) 0 - 60 Gew.-% Oligomere;
E) 0,01 - 2 Gew.-% eines Polymerisationsinhibitors; und gegebenenfalls
F) 0 - 800 Gewichtsteile Hilfs- und Zusatzstoffe;
25 wobei die Summe der Bestandteile A) + B) + C) + D) + E) 100 Gew.-% ergibt
und sich die Menge von F) auf 100 Gewichtsteile der Summe A) + B) + C) + D)
+ E) bezieht.

- Weiters sind auch Systeme bevorzugt enthaltend 5 bis 45 Gew.-% Komponente
30 A),
40 bis 94,89 Gew.-% Komponente B),
0,1 bis 5 Gew.-% Komponente C),

0 - 30 Gew.-% Komponente D);

0,01 - 0,2 Gew.-% Komponente E)

und

0 bis 800 Gewichtsteile Komponente F),

- 5 wobei die Summe der Bestandteile A) + B) + C) + D) +E) 100 Gew.-% ergibt und sich die Menge von F) auf 100 Gewichtsteile der Summe A) + B) + C) + D) +E) bezieht.

Noch mehr bevorzugt sind Systeme enthaltend

- 10 5 bis 45 Gew.-% Komponente A),
40 bis 94,89 Gew.-% Komponente B),
0,5 bis 5 Gew.-% Komponente C),
0 bis 30 Gew.-% Komponente D),
0,01 - 0,2 Gew.-% Komponente E)

15 und

0 bis 800 Gewichtsteile Komponente F),

wobei die Summe der Bestandteile A) + B) + C) + D) + E) 100 Gew.-% ergibt und sich die Menge von F) auf 100 Gewichtsteile der Summe A) + B) + C) + D) +E) bezieht

20

Besonders bevorzugt beträgt der Gehalt der Komponente D) 0 bis 30 Gew.-%.

In besonders zweckmäßiger Ausgestaltung umfasst die Erfindung ein System, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass Komponente A) und Komponente C)

- 25 gemeinsam gelagert werden und bis zur Anwendung des Systems wenigstens ein Bestandteil der Komponente B) getrennt von A) und C) gelagert wird, wobei das Quellvermögen des getrennt gelagerten Bestandteils der Komponente B) für das Polymerisat A) so hoch ist, dass der polymerfixierte Aktivator des Polymerisats A) mit der Komponente C) zur Umsetzung gelangen kann.

30

Das System eignet sich grundsätzlich für alle Zwei-Komponentensysteme wie Klebstoffe, Gießharze, Bodenbeschichtungen und sonstige

Reaktivbeschichtungen, Abdichtmassen, Imprägniermassen, Einbettmassen, Reaktivdübel, Dentalmassen, Herstellung von künstlichem Marmor oder anderen Kunststeinen, poröse Kunststoffformen für keramische Objekte und ähnliche Anwendungen. Es ist auch geeignet für den Einsatz in ungesättigten

5 Polyesterharzen und deren typischen Anwendungen.

Besonders bevorzugt ist die Anwendung des beschriebenen Zwei- oder Mehrkomponentensystems in Klebstoffen, Gießharzen, Bodenbeschichtungen, Massen für Reaktivdübel, Dentalmassen oder Abdichtmassen.

10

In einer Anwendung als Gießharz kann ein hoher Polymeranteil (Komponente A), beispielsweise zwischen 30 und 70 Gew.-%, vorteilhaft sein. Der Anteil des Aktivators in Komponente A kann dann beispielsweise auf 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf Komponente A beschränkt werden. Die Komponenten B und D 15 zusammengenommen liegen dann zwischen 69,9 und 30 Gew.-%. Der Peroxidanteil beträgt vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%.

20

Im Bereich hochvernetzter Systeme kann es sinnvoll sein, den Gehalt an Polymer (Komponente A) zu begrenzen und nur als Träger eines Aktivators einzusetzen. Der Anteil der Komponente A ist daher vorzugsweise entsprechend gering und liegt beispielsweise zwischen 1 und 10 Gew.-%. Der Anteil des in Komponente A polymerfixierten Aktivators ist entsprechend hoch zu wählen und kann 10 oder sogar bis zu 60 Gew.-%, in Einzelfällen auch bis zu 95 Gew.-% bezogen auf Komponente A betragen. Die Komponenten B und 25 D zusammengenommen liegen dann zwischen 98,9 und 90 Gew.-%. Der Peroxidanteil beträgt vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%.

Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung

30

Herstellung der Emulsionspolymerisate

Alle Emulsionspolymerisate wurden im Zulaufverfahren hergestellt.

Die Vorlage wurde im Reaktionsgefäß 5 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde der restliche Zulauf 1 über einen Zeitraum von 3 h und Zulauf 2 über 5 einen Zeitraum von 1 h zugegeben. Die Zuläufe 1 und 2 wurden vor Zugabe zur Reaktionsmischung emulgiert. Es wurde demineralisiertes Wasser verwendet. Die Ansätze sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Versuch Nr.	Vorlage	Zulauf 1	Zulauf 2	Charakterisierung
1	341,0 g Wasser 0,72 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 6,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure),Na-Salz-Lösung 400,0 g MMA 400,0 g Wasser	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure),Na-Salz-Lösung 380,0 g MMA 20,0 g MAS 400,0 g Wasser	FG:38,8% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 158 nm pH-Wert: 6,1
2	341,5 g Wasser 0,72 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 6,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 396,0 g MMA 4,13 g 2-N-(Ethylnilino)-ethylmethacrylat 400,0 g Wasser	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 380,0 g MMA 20,0 g MAS 400,0 g Wasser	FG:39,0% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 171 nm pH-Wert: 6,1
3	341,5 g Wasser 0,72 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 6,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 392,0 g MMA 8,20 g 2-N-(Ethylnilino)-ethylmethacrylat 400,0 g Wasser	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 380,0 g MMA 20,0 g MAS 400,0 g Wasser	FG:38,7% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 176 nm pH-Wert: 6,0

Tabelle 1 fortgesetzt

4	341,0 g Wasser 0,72 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 6,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 388,0 g MMA 12,38 g 2-N-(Ethyylanilino)-ethylmethacrylat 400,0 g Wasser	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 380,0 g MMA 20,0 g MAS 400,0 g Wasser	FG:38,9% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 189 nm pH-Wert: 6,1
5	341,0 g Wasser 0,72 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 6,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 384,0 g MMA 16,50 g 2-N-(Ethyylanilino)-ethylmethacrylat 400,0 g Wasser	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 380,0 g MMA 20,0 g MAS 400,0 g Wasser	FG:38,6% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 167 nm pH-Wert: 5,9

6	342,2 g Wasser 0,72 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 6,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 376,0 g MMA 24,80 g 2-N-(Ethylanilino)-ethylmethacrylat 400,0 g Wasser	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 380,0 g MMA 20,0 g MAS 400,0 g Wasser	FG:39,1% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 183 nm pH-Wert: 6,1
7	342,2 g Wasser 0,72 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 6,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 368,0 g MMA 33,03 g 2-N-(Ethylanilino)-ethylmethacrylat 400,0 g Wasser	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 380,0 g MMA 20,0 g MAS 400,0 g Wasser	FG:39,0% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 165 nm pH-Wert: 6,3
8	342,2 g Wasser 0,72 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 6,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 360,0 g MMA 41,30 g 2-N-(Ethylanilino)-ethylmethacrylat 400,0 g Wasser	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 380,0 g MMA 20,0 g MAS 400,0 g Wasser	FG:38,8% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 236 nm pH-Wert: 6,0

Tabelle 1 fortgesetzt

5

9	343,9 g Wasser 0,72 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 6,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 340,0 g MMA 62,40 g 2-N-(Ethylnilino)-ethylmethacrylat 400,0 g Wasser	12,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 24,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 380,0 g MMA 20,0 g MAS 400,0 g Wasser	FG:38,7% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 198 nm pH-Wert: 6,1
10	262,5 g Wasser 0,54 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 4,5 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 240,0 g MMA 62,10 g 2-N-(Ethylnilino)-ethylmethacrylat 300,0 g Wasser	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 285,0 g MMA 15,0 g MAS 300,0 g Wasser	FG:38,7% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 289 nm pH-Wert: 5,3

Tabelle 1 fortgesetzt

11	263,4 g Wasser 0,54 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 4,5 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 225,0 g MMA 77,60 g 2-N-(Ethylanilino)-ethylmethacrylat 300,0 g Wasser	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 285,0 g MMA 15,0 g MAS 300,0 g Wasser	FG:38,0% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 283 nm pH-Wert: 5,2
12	264,1 g Wasser 0,54 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 4,5 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 210,0 g MMA 93,1 g 2-N-(Ethylanilino)-ethylmethacrylat 300,0 g Wasser	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 285,0 g MMA 15,0 g MAS 300,0 g Wasser	FG:38,9% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 340 nm pH-Wert: 6,8

Tabelle 1 fortgesetzt

13	264,9 g Wasser 0,54 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 4,5 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 195,0 g MMA 108,0 g 2-N-(Ethylanilino)-ethylmethacrylat 300,0 g Wasser	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 285,0 g MMA 15,0 g MAS 300,0 g Wasser	FG:39,3% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 161 nm pH-Wert: 5,2
14	177,05 g Wasser 0,36 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 3,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	6,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 12,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 120,0 g MMA 82,70 g 2-N-(Ethylanilino)-ethylmethacrylat 200,0 g Wasser	6,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 12,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 190,0 g MMA 10,0 g MAS 200,0 g Wasser	FG:38,7% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 173 nm pH-Wert: 5,3

Tabelle 1 fortgesetzt

15	177,6 g Wasser 0,36 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 3,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	6,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 12,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 110,0 g MMA 93,10 g 2-N-(Ethylanilino)-ethylmethacrylat 200,0 g Wasser	6,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 12,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 190,0 g MMA 10,0 g MAS 200,0 g Wasser	FG:38,7% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 164 nm pH-Wert: 5,4
16	260,1 g Wasser 0,54 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 4,5 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 210,0 g MMA 92,9 g 2-N-(Ethylanilino)-ethylmethacrylat 300,0 g Wasser	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 285,0 g MMA 15,0 g MAA 300,0 g Wasser	FG:38,2% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 229 nm pH-Wert: 6,1

Tabelle 1 fortgesetzt

17	260,1 g Wasser 0,54 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz 4,5 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 210,0 g MMA 92,9 g 2-N-(Ethylenilino)-ethylmethacrylat 300,0 g Wasser	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 270,0 g MMA 15,0 g MAA 15,0 g MAS 300,0 g Wasser	FG:39,0% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 255 nm pH-Wert: 5,5
18	260,1 g Wasser 0,54 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 4,5 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 210,0 g MMA 92,9 g 2-N-(Ethylenilino)-ethylmethacrylat 300,0 g Wasser	9,0 g 10%ige C15-Paraffinsulfonat, Na-Salz-Lösung 18,0 g 10%ige 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), Na-Salz-Lösung 285,0 g MMA 15,0 g MAS 300,0 g Wasser	FG:39,1% mittlere Teilchengröße, Gerät Mastersizer: 227 nm pH-Wert: 5,3

5

In Tabelle 1 verwendete Abkürzungen:

MMA: Methylmethacrylat

MAS: Methacrylsäure

FG: Feststoffgehalt

10 Herstellung einer Monomer-Polymer-Mischung und Bestimmung der Anquellzeit

20 g (= 40 Gew.-%) des jeweiligen Polymeren (Komponente A) werden in einem Becher (0,2 l) vorgelegt. 30 g (= 60 Gew.-%) eines ethylenisch

ungesättigten Monomeren bzw. einer Monomeremischung (Komponente B) zugegeben und mit einem Holzspatel solange gerührt bis die Mischung als nicht mehr verarbeitbar angesehen wird. Diese Zeit wird als Anquell- bzw. Topfzeit angegeben.

5

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Versuche ohne Aushärtung zeigen, wie durch Einbau von polaren Monomeren der Anquellwiderstand erhöht werden kann.

10 Gelierzeitmessung mit dem GELNORM - Gel Timer

Gerätebeschreibung:

Der GELNORM-Gel-Timer ist ein automatisches Gerät zur Bestimmung der Gelierzeit von Reaktionsharzen in Anlehnung an die DIN 16945, Blatt 1 und DIN

15 16916.

Geräteaufbau:

Klemmhalter, Rändelschraube, Messstempel, Mikroschalter, Haltefeder, Reagenzglas, Reagenzglashalterung

Durchführung:

20 Die in den Versuchen 1-19 (Tabelle 1) erhaltenen Dispersionen wurden aufgetrocknet und der resultierende Feststoff wurde pulverisiert. Dann wurde eine Mischung aus 5 g Pulver und 7,5 g Monomer hergestellt. Die Mischung wurde ca. 1 Min. mit einem Holzspatel gerührt und in ein Reagenzglas 160mm x Ø 16mm (Eigengewicht ca. 10g) eingefüllt. Das Gesamtgewicht von

25 Reagenzglas und Prüfmischung sollte stets 22 g betragen, um eine gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten.

Das Reagenzglas inklusive Haltefeder und Prüfmischung wurde in die Halterung des Messkopfes gestellt und gleichzeitig die Haltefeder am Mikroschalter eingehängt. Anschließend wurde der Messstempel in die

30 Mischung eingetaucht und am Klemmhalter befestigt. Danach wurde der Versuch bei Raumtemperatur gestartet.

Beim Erreichen des Gelierpunktes wurde die Zeitmessung mittels Mikroschalter durch das Hochziehen des Reagenzglases gestoppt. Das Gerät hat eine Ablesegenauigkeit von einer Sekunde.

5 Tabelle 2

Versuch Nr.	Zusammensetzung		Monomer Komponente	Anquellzeit [min]	Gelierzeit [min]	Polyzeit [min]	Spitzen-temp.[°C]
	Kern 50%	Schale 50%					
1	100% MMA	95% MMA 5% MAS	THFMA	31	17	-	-
2	99% MMA 1% 2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	20	13	144	26,5
3	98% MMA 2% 2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	24	37	1440	24
4	97% MMA 3% 2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	30	47	215	47
5	96% MMA 4% 2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	50	38	130	61

Tabelle 2 fortgesetzt

6	94% MMA 6% 2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	34	43	101	68
7	92% MMA 8% 2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	30	38	79	70
8	90% MMA 10% 2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	60	19	123	80
9	85% MMA 15% 2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	60	17	98	97
10	80% MMA 20% 2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	60	39	60	99
11	75% MMA 25% 2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	36	52	66	102
12	70% MMA 30% 2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	43	63	73	112
13	65% MMA 35% 2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat	95% MMA 5 % MAS	THFMA	15	21	35	116
14	60% MMA 40% 2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	12	22	26	114

Tabelle 2 fortgesetzt

15	55% MMA 45% 2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	21	20	46	111
16	70% MMA 30% 2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAA	THFMA	125	nicht messbar	188	80
17	70% MMA 30% 2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat	90% MMA 5% MAA 5% MAS	THFMA	>450	nicht messbar	>450	22
18	70% MMA 30% 2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat	95% MMA 5% MAS	THFMA	61	61'	90	100
19	70% MMA 30% 2-(N-Ethylanilino)-ethylmethacrylat	98% MMA 2% MAS	1,4-BDDMA:HP MA=1:1	20	36	24	144

In Tabelle 2 verwendete Abkürzungen:

MMA: Methylmethacrylat

5 MAS: Methacrylsäure

MAA: Methacrylamid

THFMA: Tetrahydrofurfurylmethacrylat

1,4-BDDMA: 1,4 Butandioldimethacrylat

HPMA: Hydroxypropylmethacrylat

10

Aushärtung von Filmen in dünner Schicht:

Durchführung: 5 g des jeweiligen Polymeren (Komponente A) werden in einem Becher (0,2 l) vorgelegt und mit unterschiedlichen Mengen MMA versetzt. Die Mischungen wurden mit jeweils 1,3 g BP-50-FT versetzt.

Folgende Mischungsverhältnisse wurden untersucht:

Polymer (Komponente A)	Methylmethacrylat	Mischungsverhältnis (Gew.-%/Gew.-%)	BP-50-FT
5 g	11,65 g	30:70	1,3 g
5 g	15,00 g	25:75	1,3 g
5 g	20,00	20:80	1,3 g

- Die erzeugten Mischungen wurden zu Filmen gerakelt. Die Schichtdicke
5 variierte dabei zwischen 0,85 mm und 0,07 mm. Die Aushärtung der Filme
erfolgte an Luft und war innerhalb von 60 min vollständig abgeschlossen.

Bestimmung der Polymerisationszeiten:

- Polymerisationsverfahren: Benzoylperoxid BP-50-FT (BP-50-FT ist ein weißes
10 fließfähiges Pulver, Gehalt 50 Masse-% Dibenzoylperoxid, mit einem
Phthalsäureester phlegmatisiert) wird in zum Aktivator äquimolaren Mengen mit
den Monomeren B und Komponente A gemischt.
Alle Polymerisationen wurden im gleichen Mischungsverhältnis, wie schon bei
der Bestimmung der Topfzeit beschrieben durchgeführt.

- 15 Die Polymerisationszeit ist definiert als die Zeit, die ein Ansatz vom
Polymerisationsstart (Zugabe der Initiatoren), bis zum Erreichen der
PolymerisationsspitzenTemperatur benötigt. Als Ergebnis werden die benötigte
Zeit und die Spitzentemperatur angegeben. Die Messung erfolgt mittels
20 Kontaktthermometer unter Aufzeichnung des Temperaturverlaufs.
Lagerversuche von 2-N-ethylanilino-ethylmethacrylat-haltigen
Polymerdispersionen in Gegenwart in Gegenwart von Benzoylperoxid
Es wurden Kern-Schale Emulsions-Polymerisate wie oben beschrieben im
Zulaufverfahren hergestellt, bei denen 2-N-ethylanilino-ethylmethacrylat als
25 aminische Komponente in den Kern eingebaut wurde. Diese dienen als
aminische Komponente in einem Monomer-Polymer-System, welches mit
einem Peroxid-Amin-RedoxinitiatorSystem ausgehärtet werden kann. Die

Emulsionspolymerisate haben die in der Tabelle 3 unten angegebene Zusammensetzung.

- Die Lagerversuche von Dispersionen in Gegenwart einer Benzoylperoxid-
- 5 Suspension wurden bei einem Verhältnis 2-N-ethylanilino-ethylmethacrylat: BPO = 1:1 (molar) durchgeführt. Hierzu wurde in einer 100 ml Weithalsflasche soviel Dispersion eingewogen, wie einer Menge von 10 g Pulver entsprechen würde und 7,8 g Benzoylperoxid (20%ig in Wasser) dazu gewogen.
- 10 Die Lagerstabilität der Proben wurde täglich visuell geprüft. Ferner wurden die Proben täglich neu aufgerührt, um eine gute Durchmischung mit der BPO-Suspension zu gewährleisten. Die endgültige Beurteilung erfolgte nach Zusatz von MMA, indem Anquellung und Polymerisationsverhalten überprüft wurden.
- 15 Alle Dispersionen waren nach einer Lagerzeit von 42 Tagen unverändert stabil (siehe Tabelle 3).

- Für die Lagerversuche von Dispersionen in MMA im Verhältnis
- Dispersionsfeststoff : MMA 1:3 mit Benzoylperoxid im Verhältnis 1:1 molar zu 2-
- 20 N(Ethylanilino)-ethylmethacrylat (siehe Tab. 4) wurden in einer 100 ml Weithalsflasche soviel Dispersion eingewogen, wie einer Menge von 5 g Pulver entsprechen würde. Dazu wurden 3,9 g Benzoylperoxid (20%ige Suspension in Wasser) und eine definierte Menge an MMA eingewogen.
- 25 Alle Dispersionen sind innerhalb von 3 - 4 Stunden polymerisiert (siehe Tabelle 4), d. h. es ist eine Anquellung durch MMA erfolgt, die aminische Komponente wurde freigesetzt und Redox-Polymerisation wurde gestartet.
- Als Fazit ergibt sich, dass 2-N-ethylanilino-ethylmethacrylat-haltige, wässrige
- 30 Dispersionen mit K/S-Aufbau (Anilinokomponente im Kern) in Gegenwart von BPO-Suspensionen lagerstabil sind. Bei Zugabe eines anquellenden Monomeren zum wässrigen System erfolgt Aushärtung.

Tabelle 3:

Lagerversuche von wässrigen Dispersionen mit Benzoylperoxid (wässrige Suspension) im Verhältnis 1:1 (molar) zu Ethylanilinoethylmethacrylat

Nr.	Zusammensetzung	Stabilität
20 = Nr. 18 aus Tab. 1 u. 2	Kern: 70 % MMA 30 % Ethylanilinoethylmethacrylat Schale: 95 % MMA 5 % MAS	Nach 42 Tagen stabil
21 = Nr. 17 aus Tab. 1 u. 2	Kern: 70 % MMA 30 % Ethylanilinoethylmethacrylat Schale: 90 % MMA 5% Methacrylsäure, 5% Methacrylamid	Nach 42 Tagen stabil
22 = Nr. 16 aus Tab. 1 u. 2	Kern: 70 % MMA 30 % Ethylanilinoethylmethacrylat Schale: 95 % MMA 5 % Metacrylsäure	Nach 42 Tagen stabil

Tabelle 4

Anquell-/Polymerisationsversuche von wässrigen Dispersionen in MMA im Verhältnis Dispersionsfeststoff: MMA 1:3 mit Benzoylperoxid im Verhältnis 1:1 molar zu Ethylanilinoethylmethacrylat

Nr.	Zusammensetzung	Stabilität
23 = Nr. 20	Kern: 70 % MMA 30 % Ethylanilinoethylmethacrylat Schale: 95 % MMA 5 % MAS	Nach 5 Stunden polymerisiert
24 = Nr. 21	Kern: 70 % MMA 30 % Ethylanilinoethylmethacrylat Schale: 90 % MMA 5% Methacrylsäure, 5% Methacrylamid	Nach 4 Stunden polymerisiert
25 = Nr. 22	Kern: 70 % MMA 30 % Ethylanilinoethylmethacrylat Schale: 90 % MMA 5 % Methacrylsäure	Nach 5 Stunden polymerisiert

Patentansprüche

5 1. Durch ein Redoxinitiator system härzendes Zwei- oder Mehrkomponenten-System mit steuerbarer Topfzeit umfassend

A) 0,8 - 69,94 Gew.-% eines Emulsionspolymerisats erhältlich durch Polymerisation einer Mischung aufweisend

10

a) 5 bis 99,9 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl von Monomeren mit einer Wasserlöslichkeit < 2 Gew.-% bei 20 °C ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus monofunktionellen (Meth)acrylatmonomeren, Styrol und Vinyl estern;

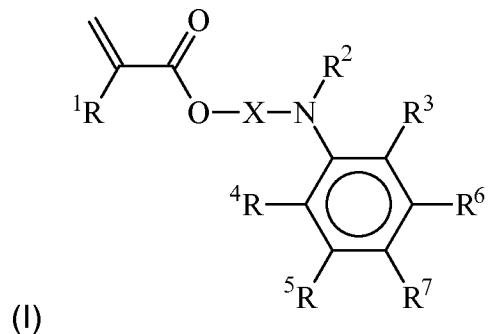
b) 0 bis 70 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl mit den Monomeren a)

15 copolymerisierbaren Monomeren;

c) 0 bis 20 Gew.-% einer oder einer Mehrzahl zweifach oder mehrfach vinylisch ungesättigter Verbindungen;

d) 0 bis 20 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl polarer Monomere mit einer Wasserlöslichkeit > 2 Gew.-% bei 20°C; und

20 e) 0,1 - 95 Gew.-% wenigstens eines Aktivators der Formel I,



25 worin

- R¹ Wasserstoff oder Methyl ist;

- X eine lineare oder verzweigte Alkandiylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, die ein oder mehrfach mit Hydroxylgruppen und / oder mit C1 - C4 Alkoxygruppen substituiert sein kann;
 - R² Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, der gegebenenfalls ein oder mehrfach mit Hydroxylgruppen oder C1 - C4 -Alkoxygruppen substituiert ist, wobei die Hydroxylgruppen partiell mit (Meth)acrylsäure verestert sein können;
 - R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten, die ein oder mehrfach mit Hydroxylgruppen substituiert sein können; und wobei gegebenenfalls zwei der Reste R³ bis R⁷ miteinander zu einem fünf- bis siebengliedrigen Ring verbunden sind und gegebenenfalls ein kondensiertes aromatisches Ringsystem mit dem Phenylrest bilden;
- 15 wobei der Aktivator e) über kovalente Bindungen in das Emulsionspolymerisat eingebaut ist;
wobei das Polymerisat A) dadurch erhältlich ist, dass man nach Art einer Kern-Schale-Polymerisation die Bestandteile a) bis e) in einer ersten Stufe als Kern polymerisiert und daran anschließend in wenigstens einer weiteren Stufe als Schale eine Mischung der Bestandteile a) bis d); und
wobei die Komponenten a) bis e) zusammen 100 Gew.-% der polymerisierbaren Bestandteile der Mischung A) ergeben;
- B) 30 - 99,14 Gew.-% eines oder einer Mehrzahl ethylenisch ungesättigter Monomere;
- C) 0,05 - 10 Gew.-% Peroxide; gegebenenfalls
- D) 0 - 60 Gew.-% ungesättigte Oligomere; gegebenenfalls
- 30 E) 0,01 - 2 Gew.-% eines Polymerisationsinhibitors; und gegebenenfalls

F) 0 - 800 Gewichtsteile Hilfs- und Zusatzstoffe;

wobei die Summe der Bestandteile A) + B) + C) + D) + E) 100 Gew.-% ergibt und sich die Menge von F) auf 100 Gewichtsteile der Summe A) + B) + C) + D)

5 + E) bezieht,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Komponente A) und die Komponente C) gemeinsam gelagert werden und wenigstens ein Bestandteil der Komponente B) von den Komponenten A) und

10 C) getrennt gelagert wird, wobei der getrennt gelagerte Bestandteil der Komponente B) so gewählt wird, dass das Quellvermögen dieses Bestandteils der Komponente B) für das Polymerisat A) so hoch ist, dass der polymerfixierte Aktivator e) des Polymerisats A) mit der Komponente C) zur Umsetzung gelangen kann.

15

2. Zwei- oder Mehrkomponenten-System nach Anspruch 1 umfassend

5 bis 45 Gew.-% Komponente A),

20 40 bis 94,89 Gew.-% Komponente B),

0,1 bis 5 Gew.-% Komponente C),

0 bis 40 Gew.-% Komponente D);

0,01 bis 0,2 Gew.-% Komponente E); und

0 bis 800 Gewichtsteile Komponente F),

25 wobei die Summe der Bestandteile A) + B) + C) + D) + E) 100 Gew.-% ergibt und sich die Menge von F) auf 100 Gewichtsteile der Summe A) + B) + C) + D) + E) bezieht.

3. Zwei- oder Mehrkomponenten-System nach Anspruch 1 oder 2, dadurch

30 gekennzeichnet, dass beim Polymerisat A) in der Formel (I) des Aktivators e) der Rest R¹ Methyl ist.

4. Zwei- oder Mehrkomponenten-System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass beim Polymerisat A) in der Formel (I) des Aktivators e) X eine Ethylengruppe -CH₂-CH₂- ist.
- 5 5. Zwei- oder Mehrkomponenten-System nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass beim Polymerisat A) in der Formel (I) des Aktivators e) X eine 2-Hydroxypropylengruppe -CH₂-CH(OH)-CH₂- ist.
- 10 6. Zwei- oder Mehrkomponenten-System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass beim Polymerisat A) in der Formel (I) des Aktivators e) R² ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl und 2-Hydroxyethyl.
- 15 7. Zwei- oder Mehrkomponenten-System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass beim Polymerisat A) in der Formel (I) des Aktivators e) einer der Reste R³ bis R⁷ Methyl ist während die verbleibenden vier Reste Wasserstoff sind.
- 20 8. Zwei- oder Mehrkomponenten-System nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass beim Polymerisat A) in der Formel (I) des Aktivators e) zwei der Reste R³ bis R⁷ Methyl sind während die verbleibenden drei Reste Wasserstoff sind.
- 25 9. Zwei- oder Mehrkomponenten-System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass beim Polymerisat A) die Komponente a) aus ein oder mehreren Methacrylatmonomeren und/oder Acrylatmonomeren besteht.
- 30 10. Zwei- oder Mehrkomponenten-System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass beim Polymerisat A) die Komponente e) in einer Menge von 10-60 Gew.-%, vorzugsweise 20-50 Gew.%, vorliegt.

11. Zwei- oder Mehrkomponenten-System nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass beim Polymerisat A) die Komponente a) Methylmethacrylat ist.

5

12. Zwei- oder Mehrkomponenten-System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymerisat A) dadurch erhältlich ist, dass man die Bestandteile a) bis e) gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 in wässriger Emulsion polymerisiert.

10

13. Zwei- oder Mehrkomponenten-System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Bestandteile a) bis e) für den Kern und die Bestandteile a) bis d) für die Schale oder die Schalen so wählt, dass im resultierenden Polymerisat A) die Glastemperatur T_{GS}

15 mindestens einer Schale größer als die Glastemperatur T_{GK} des Kerns ist, wobei die Glastemperaturen T_G nach EN ISO 11357 bestimmt werden.

14. Zwei- oder Mehrkomponenten-System nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Bestandteile a) bis d) für die Schale so wählt,

20 dass im resultierenden Polymerisat A) die Glastemperatur T_{GS} mindestens einer Schale größer als 100 °C ist, wobei die Glastemperatur T_{GS} nach EN ISO 11357 bestimmt wird.

15. Zwei- oder Mehrkomponenten-System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B) eine oder eine Mehrzahl von Verbindungen ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl- oder Ethyltriglykolmethacrylat, Butyldiglykolmethacrylat, Tetrahydrofurylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat,

25 Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethacrylat eines ethoxilierten Trimethylolpropan mit 3 - 10 Mol Ethylenoxid, Dimethacrylat eines ethoxilierten

Bisphenol-A mit 2 - 10 Mol Ethylenoxid und / oder einem Polyethylenglycoldimethacrylat mit 1 - 10 Ethylenoxid-Einheiten.

16. Zwei- oder Mehrkomponenten-System nach einem der vorhergehenden 5 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der von den Komponenten A) und C) getrennt gelagerte Bestandteil der Komponente B) Methylmethacrylat (MMA) ist.
17. Zwei- oder Mehrkomponenten-System nach einem der vorhergehenden 10 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente C) Dibenzoylperoxid und/oder Dilaurylperoxid aufweist.
18. Verwendung eines Zwei- oder Mehrkomponentensystems nach den 15 Ansprüchen 1 bis 17 in Klebstoffen, Gießharzen, Bodenbeschichtungen und sonstige Reaktivbeschichtungen, Abdichtmassen, Imprägniermassen, Einbettmassen, Massen für die Herstellung von künstlichem Marmor und anderen Kunststeinen, Massen für Reaktivdübel, Dentalmassen, poröse Kunststoffformen für keramische Objekte oder in ungesättigten Polyesterharzen und Vinylesterharzen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/058222

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER			
INV.	C08F285/00	C09D151/00	C09J151/00
			A61K6/00

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)

C08F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where 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.
A	DE 103 39 329 A1 (ROEHM GMBH [DE]) 24 March 2005 (2005-03-24) paragraphs [0010], [0018], [0041], [0042], [0056], [0067]; claims 1-11 ----- EP 1 199 332 A (ROEHM GMBH [DE]) 24 April 2002 (2002-04-24) paragraphs [0002], [0007], [0012], [0015], [0016], [0024]; claims 1-9	1-18
A		1-18



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

10 Oktober 2008

Date of mailing of the international search report

17/10/2008

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

Clement, Silvia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/058222

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 10339329	A1 24-03-2005	BR	PI0413871 A	24-10-2006
		CA	2536447 A1	31-03-2005
		CN	1823142 A	23-08-2006
		EP	1658340 A1	24-05-2006
		WO	2005028571 A1	31-03-2005
		JP	2007503482 T	22-02-2007
		KR	20060082853 A	19-07-2006
		US	2006293451 A1	28-12-2006
EP 1199332	A 24-04-2002	CA	2359330 A1	18-04-2002
		DE	10051762 A1	02-05-2002
		JP	3954345 B2	08-08-2007
		JP	2002161105 A	04-06-2002
		US	2002068785 A1	06-06-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/058222

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08F285/00 C09D151/00 C09J151/00 A61K6/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08F

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 103 39 329 A1 (ROEHM GMBH [DE]) 24. März 2005 (2005-03-24) Absätze [0010], [0018], [0041], [0042], [0056], [0067]; Ansprüche 1-11 -----	1-18
A	EP 1 199 332 A (ROEHM GMBH [DE]) 24. April 2002 (2002-04-24) Absätze [0002], [0007], [0012], [0015], [0016], [0024]; Ansprüche 1-9 -----	1-18



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 Anmeldeatum 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 Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum 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 nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche .

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10. Oktober 2008

17/10/2008

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

Clement, Silvia

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/058222

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10339329	A1	24-03-2005	BR PI0413871 A CA 2536447 A1 CN 1823142 A EP 1658340 A1 WO 2005028571 A1 JP 2007503482 T KR 20060082853 A US 2006293451 A1	24-10-2006 31-03-2005 23-08-2006 24-05-2006 31-03-2005 22-02-2007 19-07-2006 28-12-2006
EP 1199332	A	24-04-2002	CA 2359330 A1 DE 10051762 A1 JP 3954345 B2 JP 2002161105 A US 2002068785 A1	18-04-2002 02-05-2002 08-08-2007 04-06-2002 06-06-2002