

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
09. Januar 2020 (09.01.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/007820 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 26/06 (2006.01) C04B 111/00 (2006.01)
C04B 26/16 (2006.01) C07C 407/00 (2006.01)
C04B 26/18 (2006.01) C08L 63/10 (2006.01)
C04B 40/06 (2006.01) E21D 20/02 (2006.01)
F16B 13/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/067664

(22) Internationales Anmeldedatum:
02. Juli 2019 (02.07.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 116 179.4
04. Juli 2018 (04.07.2018) DE

(71) Anmelder: FISCHERWERKE GMBH & CO. KG
[DE/DE]; Klaus-Fischer-Straße 1, 72178 Waldachtal (DE).

(72) Erfinder: VOGEL, Martin; Landstr. 3, 79286 Glottertal (DE). HERBSTTRITT, Yvonne; Karl-Kienzle-Str. 2, 79183 Waldkirch (DE). KASPER, Patrick; Vogesenstr. 12, 79350 Sexau (DE).

(74) Anwalt: SUCHY, Ulrich; Fischerwerke GmbH & Co. KG, Gewerbliche Schutzrechte, Klaus-Fischer-Straße 1, 72178 Waldachtal (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PHTHALATE-FREE KIT, USE FOR SECURING ANCHORING ELEMENTS IN CONSTRUCTION AREA

(54) Bezeichnung: PHTHALATFREIER KIT - VERWENDUNG ZUM BEFESTIGEN VON VERANKERUNGSELEMENTEN IM BAUBEREICH

(57) Abstract: The invention relates to the use of a kit in the form of a cartridge or a film bag, which has multiple, in particular two compartments, of which one contains synthetic resin components comprising a radically polymerisable synthetic resin, and the other contains a desensitised radical initiator in a hardener component, wherein the radical initiator is desensitised by a phthalate-free plasticiser with at least partial coating, and wherein the plasticiser has a melting temperature in the region of 40 to 90°C, the radical initiator is in a solid form at ambient temperature and the desensitised radical initiator is in a particulate form at ambient temperature and configured as a free-flowing powder, for securing an anchoring element in a hole, in particular a bore-hole, in a construction substrate, and related objects according to the invention.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von einem Kit in Form von einer Patrone oder einem Folienbeutel, die oder der mehrere, insbesondere zwei, Kompartimente aufweist, von denen eines eine radikalisch polymerisierbares Kunstharz umfassende Kunstharzkomponente beinhaltet, das andere einen phlegmatisierten Radikalinitiator in einer Härterkomponente beinhaltet, wobei der Radikalinitiator durch einen phthalatfreien Weichmacher unter mindestens teilweiser Beschichtung phlegmatisiert ist, und wobei der Weichmacher eine Schmelztemperatur im Bereich von 40 bis 90 °C hat, der Radikalinitiator bei Raumtemperatur in fester Form vorliegt und der phlegmatisierte Radikalinitiator bei Raumtemperatur in partikulärer Form vorliegt und als frei rieselndes Pulver ausgeführt ist, zur Befestigung eines Verankerungselementes in einem (insbesondere Bohr-)Loch in einem Bausubstrat, und verwandte Erfindungsgegenstände.



WO 2020/007820 A1

Phthalatfreier Kit –Verwendung zum Befestigen von Verankerungselementen im Baubereich

Die Erfindung betrifft die Verwendung von einem Kit in Form von einer Patrone oder einem Folienbeutel, die oder der mehrere, insbesondere zwei, Kompartimente aufweist, von denen eines eine radikalisch polymerisierbares Kunstharz umfassende Kunstharzkomponente beinhaltet, das andere einen phlegmatisierten Radikalinitiator in einer Härterkomponente beinhaltet, wobei der Radikalinitiator durch einen phthalatfreien Weichmacher unter mindestens teilweiser Beschichtung phlegmatisiert ist, und wobei der Weichmacher eine Schmelztemperatur im Bereich von 40 bis 90 °C, bevorzugt zwischen 60 und 75 °C hat, der Radikalinitiator bei Raumtemperatur in fester Form vorliegt und der phlegmatisierte Radikalinitiator bei Raumtemperatur in partikulärer Form vorliegt und als frei rieselndes Pulver ausgeführt ist, zur Befestigung eines Verankerungselementes in einem (insbesondere Bohr-)Loch in einem Bausubstrat, sowie ein Verfahren zur Befestigung eines Verankerungsmittels in einem Loch in einem Bausubstrat, bei dem eine vor- und nachstehend genannte Verwendung stattfindet.

Organische Peroxide, wie Dibenzoylperoxid, Di-(p-chlorbenzoyl)peroxid, Di-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid oder Cyclohexanonperoxid, werden unter anderem als Initiatoren zur Polymerisation von radikalisch härtbaren Kunstharzen eingesetzt. Die Peroxide neigen in freier Form zu plötzlicher (bis hin zu deflagrativer oder explosiver) Zersetzung und werden deshalb zur Verwendung im Baubereich mit einem inerten Stoff „phlegmatisiert“, so dass Handhabung und Lagerung der Peroxide ungefährlich sind.

Die Phlegmatisierung kann durch Wasser, durch feste anorganische Materialien wie Gips (vgl. EP 0 508 183) oder Calciumphosphat oder als Paste durch Versetzen mit Weichmachern (vgl. US 3,324,040) erfolgen.

DE 101 15 587 A1 beschreibt die Verwendung von mit Dicyclohexylphthalat inertisiertem Dibenzoylperoxid in einer Kammer (Innenglas) zweikammeriger Glaspatronen, die in einer weiteren Kammer (Ampulle) ein Harnstoffurethanharz auf Basis von Diisocyanatodiphenylmethan und tert-Butylaminoethyl-methacrylat in 1,4-Butandioldimethacrylat beinhaltet, wobei die Glaspatrone dann in ein Bohrloch verbracht und dort durch eine Gewindestange

zerstört wird, so dass die Komponenten zur Reaktion kommen und Polymerisation und damit Aushärtung in Gegenwart der Gewindestange stattfindet.

Bei Dicyclohexylphthalat (DCHP) und anderen Phthalaten besteht übrigens der Verdacht, dass sie deutliche gesundheitsschädigende Effekte haben können.

Es hat sich nun gezeigt, dass es möglich ist, im Bereich der Befestigung von Verankerungsmitteln in Bohrlöchern in Bausubstraten anstelle von Dicyclohexylphthalat andere Weichmacher zu verwenden, sofern diese eine Schmelztemperatur im Bereich von 40 bis 90 °C haben, der Initiator bei Raumtemperatur in fester Form vorliegt und der phlegmatisierte Radikalinitiator bei Raumtemperatur in partikulärer Form vorliegt und als bei Raumtemperatur frei rieselndes Pulver (frei rieselfähig, d.h. nicht klumpend, also klumpenfrei) ausgeführt ist.

Die nachfolgenden Definitionen dienen der Klärung bestimmter Begriffe oder Symbole und der Beschreibung besonderer Ausführungsformen der Erfindung, wobei in den vor- und nachstehend genannten Ausführungsformen der Erfindung einzelne, mehrere oder alle Begriffe oder Symbole durch speziellere Definitionen ersetzt werden können, was zu besonderen Ausführungsformen der Erfindung führt.

Unter Raumtemperatur ist eine Temperatur im Bereich von 20 ± 2 °C, insbesondere von 20 ± 0.5 °C, zu verstehen.

„Beinhalten“ oder „umfassen“ bedeutet, dass neben den genannten Komponenten oder Merkmalen noch andere vorhanden sein können, steht also für eine nicht abschließende Aufzählung, im Gegensatz zu „enthalten“, das eine abschließende Aufzählung der bei seiner Verwendung aufgezählten Komponenten oder Merkmale bedeutet.

Wo das Attribut „ferner“ erwähnt wird, bedeutet dies, dass Merkmale ohne dieses Attribut stärker bevorzugt sein können.

„Und/oder“ bedeutet, dass die genannten Merkmale/Substanzen jeweils alleine oder in Kombination von zwei oder mehr der jeweils genannten Merkmale/Substanzen vorliegen können.

Wo von „(Meth)acrylat“ oder „-(meth)acrylat“ die Rede ist, bedeutet dies stets ein Acrylat, ein Methacrylat oder eine Mischung eines Acrylates mit einem Methacrylat.

Geeignete Kits zur Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Patronen oder Folienbeutel.

Bei den Patronen handelt es sich um solche mit einer Außenampulle (eines der Kompartimente), die ein radikalisch härtbares Kunstharz beinhalten, und innerhalb der Außenampulle entweder einer Innenampulle (ein oder das andere der Kompartimente) mit darin dem in bei Raumtemperatur partikulärer Form vorliegenden frei rieselnden phlegmatisierten Radikalinitiator.

Die Außenampulle ist vorzugsweise aus einem schmelzbaren, bei Raumtemperatur festen und spröden Material, wie Kunststoff oder insbesondere Glas, die Innenampulle kann ebenfalls aus einem schmelzbaren, bei Raumtemperatur festen und spröden Material, wie Kunststoff oder insbesondere Glas, oder ferner als zwei- oder mehrkammeriger (zwei- oder mehr Kompartimente aufweisender) Folienbeutel (insbesondere Kunststofffolie, gewünschtenfalls metallisiert, oder Metallfolie) ausgeführt sein.

Bei der Anwendung oder dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in jedem Fall durch das Einbringen eines Verankerungselementes die Patrone oder der Folienbeutel zerstört und die Komponenten des erfindungsgemäßen Kits können miteinander und mit dem Verankerungselement und einer (insbesondere Bohr-)Lochwandung in Berührung kommen und das Verankerungselement unter Polymerisation im Bohrloch befestigen.

Das Phlegmatisierungsmittel für den Radikalinitiator („Härter“ im engeren Sinne) ist vorzugsweise ein Weichmacher ausgewählt aus o- oder m-Terphenyl und aus einem Benzoesäureester, wie Phenylbenzoat, p-tert-butyl-phenylbenzoat, Glycerintribenzoat, Ethylenglykoldibenzoat (besonders bevorzugt) oder Triethylenglykoldibenzoat (bevorzugt);. All diesen Substanzen ist gemeinsam, dass sie einen Schmelzpunkt oberhalb von 40 °C haben. Es können auch Mischungen von zwei oder mehr dieser Komponenten vorliegen, sofern der Schmelzpunkt zwischen 40 und 90, insbesondere zwischen 40 und 75 °C liegt.

Eine Schmelztemperatur im Bereich von 40 bis 90 °C ist vorzugsweise eine solche, die mittels Aufschmelzen der Probe und Ablesen der Schmelztemperatur auf einem Thermometer bestimmt wird, beispielsweise bei einer Heizrate von 2°C/min, oder mittels eines automatischen Schmelzpunktgerätes. Vorzugsweise liegen die Schmelzpunkte bei 40 bis 80 °C, noch stärker bevorzugt bei 50 bis 75 °C, beispielsweise bei 60 bis 72 °C.

Der phlegmatisierte Radikalinitiator ist bei Raumtemperatur frei rieselnd (frei rieselfähig, nichtklumpend). So ist gewährleistet, dass er nicht staubig ist, da sonst die Gefahr bestünde, dass beim Zuschmelzen einer Patrone oder eines Beutels an den Wänden anhaftender Initiator (Peroxid) zersetzt wird und zu Problemen beim Zuschmelzen (Bildung von Blasen etc.) führen kann.

Besonders vorteilhaft liegt die mittlere Korngröße d_{50} des freifließfähigen Pulvers im Bereich 100-500 µm, besonders 150-400 µm und am vorteilhaftesten für die Prozessfähigkeit und Abfüllbarkeit bei dennoch guter Lösegeschwindigkeit im Kunstharz im Anwendungsfall bei 180-300 µm, wobei jeweils der Anteil an Feinkorn mit einem Teilchendurchmesser < 100 µm bei max. 5 Gew.-%, insbesondere bei max. Gew.-1 % liegt und der Anteil an Grobkorn mit einem Teilchendurchmesser > 500 µm bei max. 5 Gew.-%, insbesondere bei max. 2 Gew.-% oder max. 1 Gew.-% liegt. Ein Pulver mit diesen Korngrößenparametern erlaubt eine Füllung der Innenampullen (Härterröhrchen) in der Art, dass eine gleichmäßige Verteilung entlang der Patronenachse erreicht wird. Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilungen können nach üblichen Verfahren (Siebanalyse, Laserbeugung, Bildanalyse etc.) ermittelt werden. Die Angaben in Gew.-% sind hier bezogen auf das Härterpulver (= die Härterkomponente).

Als Radikalinitiator für die Härtung der erfindungsgemäßen Kits finden radikalbildende Peroxide, z.B. organische Peroxide, wie Diacylperoxide, z.B. Dibenzoylperoxid (besonders bevorzugt), Di-(p-chlorbenzoyl)peroxid, Di-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, Acetylbenzoylperoxid; Ketonperoxide, wie Bis(1-hydroxyalkyl)peroxide, z.B. 1,1'-Dihydroxydicyclohexalperoxid, oder Diketonperoxide, wie 3,5-Dimethyl-3,5-dihydroxydioxolan-1,2), Methyl-ethylketon-peroxid oder Cyclohexanonperoxid, Peroxyester von Mono- oder Dicarbonsäuren, wie Mono-tert-butylpermaeleat und Di-tert-butylidipерphthalat, oder Alkylperester, wie tert-Butylperbenzoat, anorganische Peroxide, wie Persulfate oder Perborate, sowie Mischungen davon Verwendung. Diese sind bei Raumtemperatur feste Stoffe.

Bezogen auf die Härterkomponente liegt der Anteil des Radikalinitiators (Härter im engeren Sinne) in einer möglichen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bei 0,5 bis 90 Gew.-%, z.B. 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere bei 45 bis 55 Gew.-%.

Der Anteil der Härterkomponente an einem erfindungsgemäß zu verwendenden Kit liegt dabei vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 bis 60 Gew.-%, z.B. 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere bei 1 bis 15 Gew.-%, wobei der Anteil an Peroxid, ebenfalls bezogen auf die Masse der gesamten zugehörigen Reaktionsharzformulierung (100 %), bei 0,1 oder mehr Gew.-%, z.B. bei 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere bei 1 bis 10 Gew.-%, in einer besonders bevorzugten Ausführungsform bei 0,1 bis < 1 Gew.-% liegen kann.

Weitere Bestandteile der Härterkomponente sind möglich, wie Füllstoffe und/oder weitere Zusätze, wie Verdickungsmittel und/oder weitere Zusatzstoffe, wie Farbstoffe, Pigmente, Additive und dergleichen. Der Anteil aller Zusätze kann beispielsweise bei einem Gewichtsanteil von insgesamt 0,1 (insbesondere 10) bis 99,5 Gew.-%, z.B. von 1 (insbesondere 10) bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Härterkomponente, liegen.

Die Herstellung der in den erfindungsgemäß zu verwendenden Kits beinhalteten phlegmatisierten Radikalinitiatoren, wobei der Weichmacher eine Schmelztemperatur im Bereich von 40 bis 90 °C oder insbesondere wie vorstehend angegeben hat, der Initiator bei Raumtemperatur in fester Form vorliegt und der phlegmatisierte Radikalinitiator bei Raumtemperatur in partikulärer Form vorliegt und frei rieselnd ausgeführt ist, kann beispielsweise durch Mischung eines organischen Peroxids (wie vor- und nachstehend beschrieben) ohne oder mit einem Wassergehalt (beispielsweise von 20 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Härterkomponente) mit dem vorzugsweise pulverförmigen, gewünschtenfalls gemahlene festen Weichmacher (wie vor- und nachstehend beschrieben), oder vorzugsweise durch Beschichten des festen organischen Peroxids mit dem festen Weichmacher durch Einführung des letzteren als Schmelze oder gelöst in einem leicht (destillativ) entfernbaren Lösungsmittel in eine verdünnte Suspension des organischen Peroxids unter starkem Rühren und Erwärmen, insbesondere auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Weichmachers, z.B. zwischen 40 bis 90 °C oder insbesondere wie vorstehend angegeben, und anschließende Abkühlung und Auskristallisierung der umschichteten Peroxidpartikel. Ge-

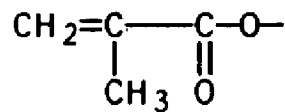
wünschtenfalls kann durch Sieben die gewünschte Korngröße eingestellt werden, insbesondere falls diese nicht durch die Prozessführung eingestellt werden kann.

Das in der radikalisch polymerisierbares (= härtbares) Kunstharz (Reaktivharz) umfassenden Kunstharzkomponente beinhaltete Kunstharz ist vorzugsweise ausgewählt aus einem Vinylesterurethanharz, einem Vinylesterharz, einem propoxylierten oder insbesondere ethoxyliertem aromatischen Diol- (insbesondere Bisphenol-A) oder Novolak- (insbesondere di-)(meth)acrylat oder ferner einem ungesättigten Polyester ausgewählt.

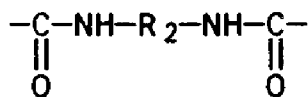
Als Vinylesterurethanharz kommt beispielsweise ein solches wie in EP 0 508 183 A1 offenbart, oder eines wie nachfolgend als bevorzugtes Urethan(meth)acrylat beschrieben.

EP 0 508 183 A1 beschreibt Vinylesterurethanharze, die folgende Gruppen aufweisen:

a)



b)



c)



d)



worin jeweils R_2 für einen aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltenden Rest mit 4 bis 300 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen aromatischen Rest mit 6 bis 100 Kohlenstoffatomen, steht; R_3 und R_3 jeweils unabhängig voneinander für einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 2 bis 500 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen aliphatischen Rest

mit 4 bis 100 Kohlenstoffatomen, stehen, wobei das Vinylesterurethanharz vorzugsweise ein Umsetzungsprodukt aus (A) einem polyfunktionellen Isocyanat (beispielsweise 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat oder ein Isomerengemisch aus 2,2'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat), (B1) gegebenenfalls einem mehrwertigen Alkohol (beispielsweise Dipropylenglykol, Polypropylenglykol oder ein Gemisch der beiden), und/oder (B2) gegebenenfalls einem mehrwertigen Amin (beispielsweise einem Aminobenzoessäureester von Polymethylenetherglykol), und (C) einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat (beispielsweise Hydroxypropyl(meth)acrylat) ist, und wobei bei der Umsetzung das Gewichtsverhältnis (A) : (B1 * B2) zwischen 100:0 und 100:300 beträgt und das Äquivalentverhältnis Hydroxyalkyl(meth)acrylat zu den freien Isocyanatgruppen des Reaktionsproduktes $A * B1 * B2$ zwischen 3 : 1 und 1 : 2 liegt.

Bevorzugt ist ein Urethan(meth)acrylat, das einerseits aus der Umsetzung eines vorverlängerten monomeren Di- oder Polyisocyanats und/oder andererseits aus der Umsetzung eines polymeren Di- oder Polyisocyanats (z.B.: PMDI, MDI) mit Hydroxyalkyl(meth)acrylat, wie Hydroxyethyl- oder Hydroxypropyl(meth)acrylat, resultiert. Die Art und Weise zur Durchführung von Vorverlängerungsreaktionen und die Vielzahl der Vorverlängerungsreaktionsmöglichkeiten sind dem Fachmann bekannt und werden hier nicht alle explizit beschrieben. Es sei hier beispielhaft auf die Anmeldungen EP 0508183 A1, EP 0432087 A1 und die noch nicht offengelegte Anmeldung vom 14.02.2014 mit der Anmeldeungsnummer DE 10 2014 101 861.3 verwiesen.

Eine besondere Ausführungsform betrifft solche Urethan(meth)acrylatharze, die nach einem nachfolgend kurz skizzierten Verfahren hergestellt werden

Es handelt sich um Verfahren zur Herstellung von Vinylesterurethanharzen, insbesondere Urethan(meth)acrylat-Harzen (nachfolgend auch U(M)A-Harze), welches dadurch gekennzeichnet ist, dass als Edukt für die Herstellung des Vinylesterurethan-, insbesondere U(M)A-Harzes ein Isocyanat mit einer mittleren Funktionalität von 2 oder insbesondere mehr als 2 (die auch durch Mischung von Isocyanaten einer Funktionalität unter zwei mit Isocyanaten einer Funktionalität größer 2 erzielt werden kann), beispielsweise von 2,0 oder insbesondere 2,1 bis 5, zum Beispiel von 2,2 bis 4, vorteilhaft z.B. von 2,3 bis 3,5, mit einem mindestens eine C-C-Doppelbindung (nicht konjugierte - olefinische Bindung) aufweisenden aliphatischen Alkohol, insbesondere einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat,

vorzugsweise Hydroxyniederalkyl(meth)acrylat, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat oder insbesondere Hydroxypropyl(meth)acrylat, vorzugsweise 2-Hydroxypropylmethacrylat (HPMA), umgesetzt wird. Das technisch verfügbare HPMA ist dabei als eine Mischung aus 2-Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxyisopropylmethacrylat zu sehen, – auch andere eine olefinische Bindung aufweisende aliphatische Alkohole können als technische Isomergemische oder als reine Isomere vorliegen.

Unter einem Isocyanat mit einer mittleren Funktionalität von weniger als 2 oder 2 oder insbesondere mehr als 2, beispielsweise von 2,1 bis 5, zum Beispiel von 2,2 bis 4, vorteilhaft z.B. von 2,3 bis 3,5, ist beispielsweise ein Polyisocyanat mit Uretidion-, Isocyanurat-, Iminooxadiazinon-, Uretonimin-, Biuret-, Allophanat- und/oder Carbodiimid-Strukturen (vorteilhaft mit einer Molekulargewichtsverteilung derart, dass keine einzelne Molekülspezies zu mehr als 50 Gewichtsprozent vorliegt und gleichzeitig mehr als 50 Gewichtsprozent der Ketten aus mindestens 3 + 1 kovalent gebundenen Monomereinheiten/Reaktanten zusammengesetzt sind (siehe genauer Polymerdefinition nach REACH)) oder vorzugsweise eine (z.B. in technischen Herstellprozessen typischerweise anfallende oder nachfolgend gezielt (z.B. durch Zugabe und/oder Abdestillation von Monomeren oder Monomerenmischungen) eingestellte) Mischung von (i) ein oder mehreren monomeren Mono- oder insbesondere Diisocyanaten, wie Diphenylmethandiisocyanat (MDI), insbesondere 4,4'-Diphenylmethyldiisocyanat oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat oder Mischungen von Diphenylmethandiisocyanat-Isomeren (mit unterschiedlichen Positionen der Isocyanatgruppen an den Phenylkernen) wie den gerade genannten, mit (ii) ein oder mehreren „polymeren“ Diphenylmethandiisocyanaten (PMDI), das heißt vorzugsweise Roh-MDI (Rohprodukt der industriellen Herstellung von MDI ohne Trennung der einzelnen Isomeren z.B. durch Destillation) mit (d.h. beinhaltend) mehreren Isomeren und höherfunktionellen Homologen und z.B. einem mittleren Molekulargewicht in der Größenordnung von 200 bis 800 g/mol und einer Funktionalität wie oben angegeben, z.B. mit einem mittleren Molekulargewicht von 280 bis 500, z.B. 310 bis 480 und einer Funktionalität von 2,4 bis 3,4, z.B. von 3,2. Bevorzugt sind marktübliche PMDI, die aus dem Roh-MDI selbst oder auch aus dem Roh-MDI z.B. durch Abdestillation und/oder Zugabe von monomerem MDI erhalten werden und ein mittleres Molekulargewicht von 310-450 aufweisen und auch Uretidion-, Isocyanurat-, Iminooxadiazinon-, Uretonimin-, Biuret-, Allophanat- und/oder Carbodiimid-Strukturen beinhalten können. Besonders bevorzugt sind marktübliche PMDI mit einer

Molekulargewichtsverteilung derart, dass keine einzelne Molekülspezies zu mehr als 50 Gew.-% vorliegt.

Unter „Funktionalität“ ist die (durchschnittliche) Anzahl der Isocyanatgruppen pro Molekül zu verstehen, bei Diphenylmethandiisocyanat ist diese Funktionalität (im Wesentlichen, d.h. von verunreinigungsbedingten Abweichungen abgesehen) 2, bei den PMDI handelt es sich um eine (in der Regel vom Hersteller angegebene) mittlere Funktionalität, die gemäß der Formel

$$f = \frac{\sum n_i \cdot f_i}{\sum n_i}$$

(f = Funktionalität, n_i = Zahl der Moleküle einer Funktionalität f_i .)

errechnet werden kann und vorzugsweise zwischen unter 2 oder 2 oder besonders bevorzugt über 2, beispielsweise 2,1 und 5,0 oder in den Bereichen wie oben angegeben liegt.

Das Verfahren zur Herstellung von Urethan(meth)acrylat-Harzen findet vorzugsweise in Gegenwart von einem Katalysator, wobei entsprechende Katalysatoren, die die Reaktion zwischen Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen katalysieren, dem Fachmann hinreichend bekannt sind, beispielsweise einem tertiären Amin, wie 1,2-Dimethylimidazol, Diazabicyclooctan, Diazabicyclononan, , oder einer Organometallverbindung (z.B. von K, Sn, Pb, Bi, Al und insbesondere auch von Übergangsmetallen wie Ti, Zr, Fe, Zn, Cu); sowie Mischungen von zwei oder mehr davon; beispielsweise (bezogen auf die Reaktionsmischung) in einem Anteil von 0,001 bis 2,5 Gew.-%; vorzugsweise in Gegenwart von *Stabilisatoren* (Inhibitoren), wie beispielsweise Phenothiazin, TEMPO, TEMPOL, Hydrochinon, Dimethylhydrochinon, Triphenylphosphit, tert.-Butylhydrochinon, Hydrochinonmonoethylether, tert.-Butylbrenzkatechin und/oder p-Benzochinon, sowie Mischungen von zwei oder mehr davon; z.B. in einer Menge von 0,0001 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionsmischung, statt, bei bevorzugten Temperaturen z.B. im Bereich von 0 bis 120 °C, vorteilhaft von 50 bis 95 °C.

Beispiele für geeignete Katalysatoren und Stabilisatoren sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise wie aus „Polyurethane Kunststoff-Handbuch 7“ von Becker, G.W.; Braun, D.; Oertel, G., 3. Auflage, Carl Hanser Verlag, 1993, ersichtlich.

Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel (der mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisende aliphatische Alkohol, insbesondere das Hydroxy(nieder)alkyl(meth)acrylat selbst dient dann als Lösungsmittel) oder in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels durchgeführt werden, beispielsweise eines weiteren Reaktivverdünners. „Reaktiv“ bezieht sich dabei hier auf die Formulierung des Klebemittels und dessen Aushärtung, nicht auf die Addition des Alkohols an das Isocyanat.

Die Reaktion kann auch derart geführt werden, dass über eine Vorverlängerung ein Präpolymer gebildet und erst danach die noch übrigen Isocyanatgruppen mit dem mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden aliphatischen Alkohol, insbesondere dem Hydroxy(nieder)alkyl(meth)acrylat, wie oben oder unten beschrieben, umgesetzt wird.

Für die Herstellung des Präpolymeren finden dabei zum Erzielen einer mittleren Isocyanat-Funktionalität von kleiner als zwei, zwei oder insbesondere größer als zwei die oben genannten Isocyanate und Polyole mit zwei oder mehr Hydroxygruppen pro Molekül und/oder Polyamine mit zwei oder mehr Aminogruppen pro Molekül oder Aminole mit zwei oder mehr Amino- und Hydroxygruppen pro Molekül Verwendung, oder es werden Isocyanate mit einer Funktionalität von 2 mit Polyolen, Polyaminen oder Aminolen mit einer mittleren OH- und/oder Amino-Funktionalität von mehr als 2 eingesetzt.

Polyole (Di- oder höherfunktionale Alkohole) sind dabei insbesondere zwei- oder höherfunktionale Alkohole, z.B. Folgeprodukte des Ethylen- oder Propylenoxids, wie Ethandiol, Di- bzw. Triethylenglykol, Propan-1,2- oder -1,3-diol, Dipropylenglykol, andere Diole, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 2-Ethylpropan-1,3-diol oder 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)-propan, Triethanolamin, Bisphenol A oder Bisphenol F oder deren Oxyethylierungs-, Hydrierungs- und/oder Halogenierungsprodukte, höherwertige Alkohole, wie z.B. Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol und Pentaerythrit, hydroxylgruppenhaltige Polyether, z.B. Oligomere aliphatischer oder aromatischer Oxirane und/oder höherer cyclischer Ether, z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Styroloxid und Furan, Polyether mit jeweils endständigem Hydroxy, die in der Hauptkette aromatische Struktureinheiten enthalten, z.B.

die des Bisphenol A bzw. F, hydroxylgruppenhaltige Polyester auf der Basis der oben genannten Alkohole bzw. Polyether und Dicarbonsäuren bzw. ihrer Anhydride, z.B. Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetra- bzw. Hexahydrophthalsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Sebacinsäure oder dergleichen. Besonders bevorzugt sind Hydroxylverbindungen mit Kettenversteifung bewirkenden aromatischen Struktureinheiten, Hydroxyverbindungen mit ungesättigten Komponenten zur Erhöhung der Vernetzungsdichte, wie Fumarsäure, oder verzweigte oder sternförmige Hydroxyverbindungen, insbesondere drei-bzw. höherfunktionale Alkohole und/oder Polyether bzw. Polyester, die deren Struktureinheiten enthalten. Besonders bevorzugt sind Niederalkandiole (ergeben divalente Reste –O-Niederalkylen-O-).

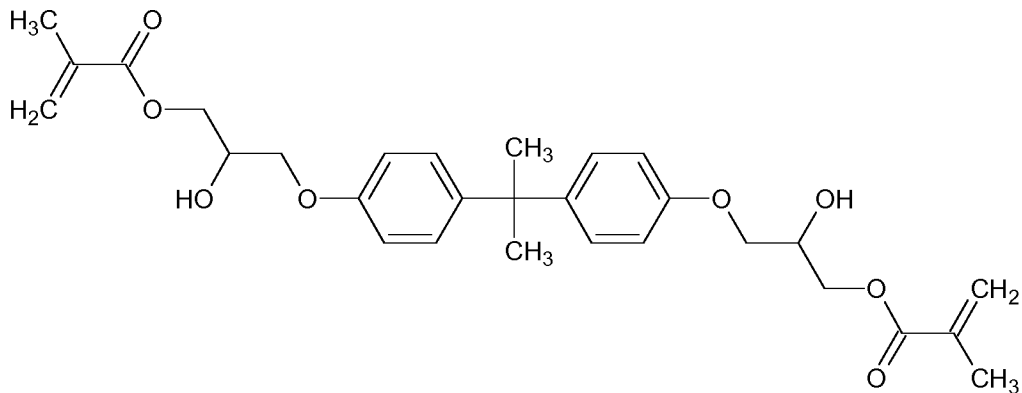
Aminole (Aminoalkohole) sind Verbindungen, die insbesondere eine oder mehrere Hydroxy- und eine oder mehrere Aminogruppen in ein und demselben Molekül enthalten. Bevorzugte Beispiele sind aliphatische Aminole, insbesondere Hydroxyniederalkylamine (ergeben Reste –NH-Niederalkylen-O- oder –O-Niederalkylen-NH-), wie Ethanolamin, Diethanolamin oder 3-Aminopropanol, oder aromatische Aminole, wie 2-, 3- oder 4-Aminophenol.

Polyamine (Di- oder höherfunktionale Amine) sind organische Aminoverbindungen mit 2 oder mehr Aminogruppen, insbesondere Hydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin, aliphatische Di- oder Polyamine, insbesondere Niederalkandiamine (ergeben Reste –NH-Niederalkyl-NH-), wie Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan, Tetra- oder Hexamethyldiamin oder Diethylentriamin, oder aromatische Di- oder Polyamine, wie Phenylendiamin, 2,4- und 2,6-Toluoldiamin, oder 4,4'-Diaminodiphenylmethan, Polyetherdiamine (Polyethylenoxide mit endständigen Aminogruppen) oder Polyphenyl/Polymethylen-polyamine, die durch Kondensation von Anilinen mit Formaldehyd erhältlich sind.

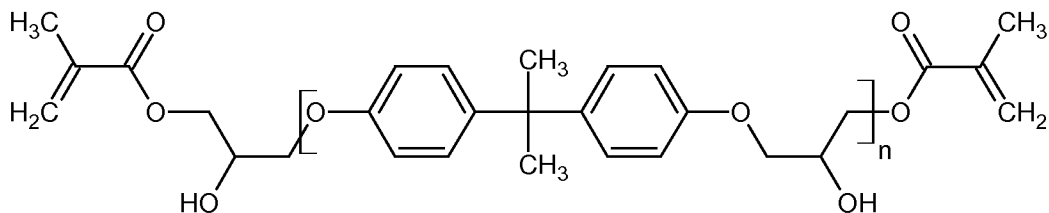
Das Verhältnis von freien Isocyanatgruppen des oder der Isocyanate zu Hydroxygruppen des oder der Hydroxyniederalkyl(meth)acrylate wird vorteilhaft derart gewählt, dass eine schnelle und vollständige Umsetzung der Isocyanatgruppen resultiert, das heißt, die Molmenge der Hydroxygruppen (und damit die korrelierende Mol-Menge an Hydroxyniederalkyl(meth)acrylat) ist größer als die Mol-Menge der Isocyanatgruppen, z.B. 1,03 bis 5-mal so groß, wie z.B. 1,05 bis 4 mal so groß oder 1,1 bis 3 mal so groß. Überschüssiges Hydroxyniederalkyl(meth)acrylat dient als Reaktivverdünner.

Vinylesterharze sind insbesondere Ester von ungesättigten Carbonsäuren mit aromatischen Di- oder Polyepoxiden, insbesondere Umsetzungsprodukte von Bisphenol-A-, Bisphenol-F- und/oder Novolak-di- und/ oder –poly-glycidylethern, mit ungesättigten Carbonsäuren, z.B. C₂-C₇-Alkencarbonsäuren, wie insbesondere (Meth)acrylsäure.

Beispiele für in besonderen Ausführungsformen der Erfindung vorhandene bzw. verwendete Epoxy(meth)acrylate sind solche der idealisierten Formel



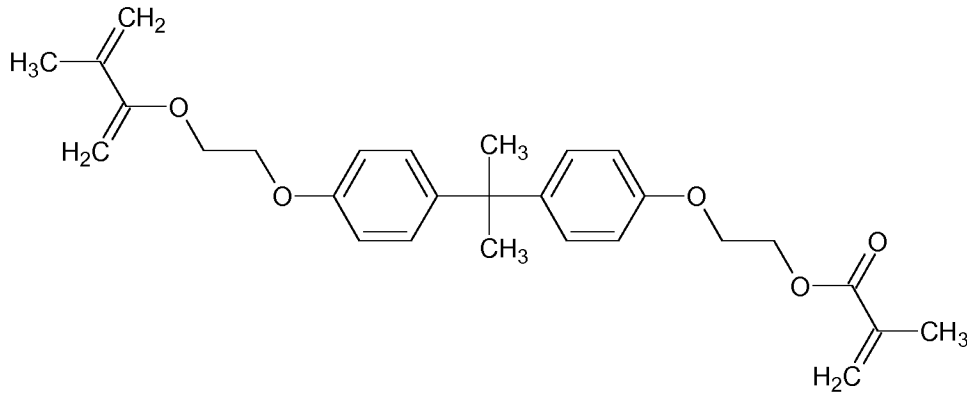
oder allgemeiner unter Berücksichtigung der Vorverlängerungsreaktion bei der Herstellung des Bisphenol-A-diglycidylethers der idealisierten Formel



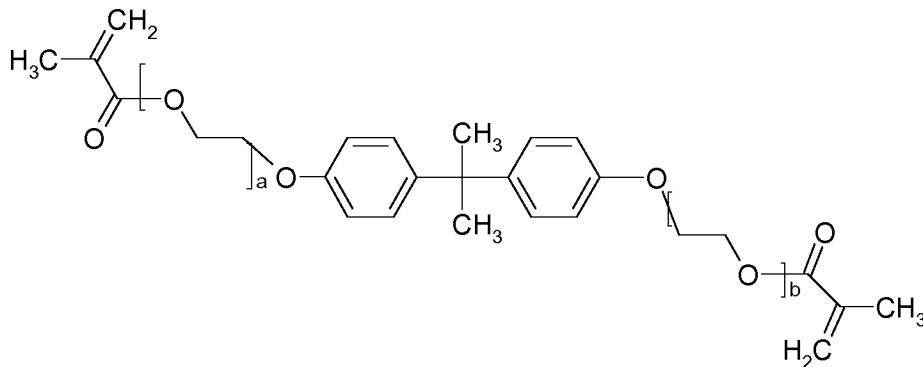
worin n für eine Zahl größer oder gleich 1 steht (wenn Gemische verschiedener Moleküle mit unterschiedlichen n-Werten vorliegen und durch die Formel repräsentiert werden, sind auch nicht-ganzzahlige Zahlen als Mittelwert möglich).

Propoxylierte oder insbesondere ethoxylierte aromatische Diol- oder Novolak-(insbesondere di-)(meth)acrylate sind vorzugsweise propoxylierte oder insbesondere ethoxylierte Bisphenol-A-, Bisphenol-F- oder Novolak-(insbesondere di-)(meth)acrylate.

Beispiele für in besonderen Ausführungsformen der Erfindung vorhandene bzw. verwendete propoxylierte oder insbesondere ethoxylierte aromatische Diol-, wie Bisphenol-A-, Bisphenol-F- oder Novolak-(insbesondere di-)(meth)acrylate sind solche der idealisierten Formel



oder allgemein noch unter Berücksichtigung höherer Ethoxylierungsgrade der idealisierten Formel:



worin a und b jeweils unabhängig voneinander für eine Zahl größer oder gleich 0 stehen mit der Maßgabe, dass vorzugsweise mindestens einer der Werte größer als 0 ist, vorzugsweise beide 1 oder größer sind (wenn Gemische verschiedener Moleküle mit unterschiedlichen (a und b)-Werten vorliegen und durch die Formel repräsentiert werden, sind auch nicht-ganz-zahlige Zahlen als Mittelwert möglich, für isoliert betrachtete Einzelmoleküle jeweils nur ganze Zahlen).

Neben den vorstehend genannten polymerisierbaren Bestandteilen (welche die polymerisierbaren Bestandteile der Kunstharze sind) können in der Kunstharzkomponente weitere (insbesondere übliche) Inhaltsstoffe beinhaltet sein.

Wichtige Beispiele für weitere Inhaltsstoffe sind hier aminische Beschleuniger, Inhibitoren, nicht reaktive Verdünner, reaktive Verdünner, Thixotropiermittel, Füllstoffe und/oder weitere Additive.

Als aminische Beschleuniger kommen solche mit hinreichend hoher Aktivität in Frage, wie insbesondere (vorzugsweise tertiäre, insbesondere hydroxyalkylaminogruppensubstituierte) aromatische Amine ausgewählt aus der Gruppe, die aus epoxyalkylierten Anilinen, Toluidinen oder Xylidinen, wie z.B. ethoxyliertem Toluidin, Anilin oder Xylidin, beispielsweise N,N-bis(hydroxypropyl- oder hydroxyethyl)-toluidinen oder -xylidinen, wie N,N-bis(hydroxypropyl- oder hydroxyethyl)-p-toluidin, N,N-Bis(hydroxyethyl)-xylidin und ganz besonders entsprechenden höher alkoxylierten technischen Produkten, ausgewählt sind. Ein oder mehrere derartige Beschleuniger sind möglich. Die Beschleuniger haben, vorzugsweise einen Anteil (Konzentration) von 0,005 bis 10, insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, hier bezogen auf die Kunstharzkomponente.

Als Inhibitoren können beispielsweise nichtphenolische (anaerobe) und/oder phenolische Inhibitoren zugesetzt werden.

Als phenolische Inhibitoren (die oft als bereits zugemischter Bestandteil von käuflichen radikalisch härtenden Reaktionsharzen vorgesehen sind, aber ferner auch fehlen können) kommen (nicht-alkylierte oder alkylierte) Hydrochinone, wie Hydrochinon, ferner Mono-, Di- oder Trimethylhydrochinon, (nichtalkylierte oder alkylierte) Phenole, wie 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert-butylphenol), 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, (nicht-alkylierte oder alkylierte) Brenzcatechine wie tert.-Butylbrenzcatechin, 3,5-Di-tert-butyl-1,2-benzoldiol oder, oder insbesondere 4-Methoxyphenol, oder Gemische von zwei oder mehr davon, in Frage. Diese haben vorzugsweise einen Anteil von bis zu 1 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,0001 und 0,5 Gew.-%, z.B. zwischen 0,01 und 0,1 Gew.-%, hier bezogen auf die Kunstharzkomponente.

Als nicht-phenolische oder anaerobe (d.h. im Gegensatz zu den phenolischen Inhibitoren auch ohne Sauerstoff wirksame) Inhibitoren (welche insbesondere die Aushärtezeiten kaum beeinflussen) kommen vorzugsweise Phenothiazin oder organische Nitroxylradikale in Betracht. Als organische Nitroxylradikale können beispielsweise solche zugesetzt sein, wie sie in der DE 199 56 509, die hier insbesondere bezüglich der darin genannten Verbindungen durch Bezugnahme inkorporiert wird, beschrieben sind, insbesondere 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-ol („4-OH-TEMPO“ oder „TEMPOL“). Der Gewichtsanteil der nicht-phenolischen Inhibitoren liegt vorzugsweise, bezogen auf die Reaktionsharzformulierung, im

Bereich von 1 ppm (Gew.) bis 2 Gew.-%, insbesondere z.B. im Bereich von 10 ppm bis 1 Gew.-%, hier bezogen auf die Kunstharzkomponente.

Als nicht reaktive Verdüner können beispielsweise Pflanzenöle, wie Rizinusöl, oder ferner Bioalkohole und Fettsäuren und deren Ester zugesetzt werden, oder Gemische von zwei oder mehr davon, beispielsweise in einem Anteil von 3 bis 60 Gew.-%, z.B. von 4 bis 55 Gew.-%, hier bezogen auf die Kunstharzkomponente.

Als Thixotropiermittel können übliche thixotropieverursachende Rheologiehilfsmittel verwendet werden, wie pyrogene Kieselsäure. Sie können z.B. in einem Gewichtsanteil von 0,01 bis 50 Gew.-%, beispielsweise von 0,5 bis 20 Gew.-%, zugesetzt werden, hier bezogen auf die Kunstharzkomponente.

Als Füllstoff finden übliche Füllstoffe, insbesondere Zemente (z.B. Portlandzemente oder Tonerdeschmelzzemente), Kreiden, Sand, Quarzsand, Quarzmehl, Korund oder dergleichen, die als Pulver, in körniger Form oder in Form von Formkörpern zugesetzt sein können, Verwendung, oder andere, oder Gemische davon, wobei die Füllstoffe ferner oder insbesondere auch silanisiert sein können. Die Füllstoffe können in einem Anteil von vorzugsweise 0 bis 90 Gew.-%, beispielsweise von 5 bis 80 Gew.-% sein, bezogen auf das Gesamtprodukt einschließlich der Wandungen (Patronenhüllen, Folienhüllen) des Kits. Zusätzlich oder alternativ zu ein oder mehreren der genannten Füllstoffe können hydraulisch härtbare Füllstoffe, wie Gips, Branntkalk oder Zement (z.B. Tonerd- oder Portlandzement), Wassergläser oder aktive Aluminiumhydroxide, oder zwei oder mehr davon, zugesetzt werden.

Auch weitere Additive können zugesetzt sein, wie Weichmacher, nicht reaktive Verdünnungsmittel, Flexibilisatoren, Stabilisatoren, Rheologiehilfsmittel, Netz- und Dispergiermittel, färbende Zusätze, wie Farbstoffe oder insbesondere Pigmente, beispielsweise zum unterschiedlichen Anfärben der Komponenten zur besseren Kontrolle von deren Durchmischung, oder dergleichen, Gemische von zwei oder mehr davon. Derartige weitere Zusätze können vorzugsweise insgesamt in Gewichtsanteilen von insgesamt 0 bis 90 %, beispielsweise von 0 bis 40 Gew.-%, zugesetzt sein, bezogen auf das Gesamtprodukt einschließlich Wandungen des Kits.

Als „reaktive Verdünner“, z.B. zu bevorzugten Vinylestern, können zusätzlich auch ein oder mehrere (niedrigerviskose) radikalisch härtende ungesättigte Reaktivverdünner zugesetzt sein, worunter in erster Linie solche zu verstehen sind, die als radikalisch aushärtende (was „(z.B. vor Härterzugabe) aushärtbar“ einschließt) Komponenten organische Verbindungen mit ungesättigten (z.B. olefinischen) Resten beinhalten oder insbesondere aus solchen Verbindungen bestehen, z.B. insbesondere (Meth)Acrylat- oder (Meth)-Acrylamid Monomere, wie Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder vorzugsweise deren Ester (als (Meth)acrylate bezeichnet) oder Amide, insbesondere (Meth)Acrylate wie Mono-, Di-, Tri- oder Poly (meth)-acrylate (einschließlich Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, wie Hydroxypropyl(meth)acrylat oder Hydroxy-ethyl(meth)acrylat, Alkyl(meth)acrylate mit 1 bis 10 (Meth)acrylatgruppen, wie Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa- oder poly(meth)acrylate, z.B. Alkyldi- oder tri(meth)-acrylate, wie 1,2-Ethandioldi(meth)acrylat (Ethylenglykoldi(meth)acrylat), Butandioldi(meth)acrylat, wie 1,3- oder insbesondere 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)-acrylat, 1,10-Decandioldi(meth)acrylat, Diethylglykol-di(meth)acrylat, Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, Glycerintri(meth)acrylat, Polyglycerinpoly(meth)acrylat, Polyethylenglykol-di(meth)acrylat, Cycloalkyl-, Bicycloalkyl- oder Heterocyclyl(meth)acrylate, worin Cycloalkyl oder Bicycloalkyl 5 bis 7 Ringkohlenstoffatome aufweist und Heterocyclyl 5 oder 6 Ringatome hat und 1 oder 2 Ringheteroatome ausgewählt aus N, O und S aufweist, wie Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat oder Isobornyl(meth)acrylat, oder Acetacetoxyalkyl(meth)acrylat; oder ferner Styrole, wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, tert.-Butylstyrol und/oder Divinylbenzol; oder Gemische von zwei oder mehr davon, als mit dem radikalisch härtenden ungesättigten Reaktionsharz parallel aushärtende Bestandteile vorgesehen sein, beispielsweise in einem Gewichtsanteil von 0,1 bis 90 Gew.-%, z.B. zwischen 0,5 und 75 Gew.-% oder zwischen 1 und 40 Gew.-% bezogen auf die Kunstharzkomponente.

Vorteilhaft weist ein erfindungsgemäß verwendetes Kit ferner ein mindestens eine Si-gebundene hydrolysierbare Gruppe beinhaltendes Silan als Zusatz auf, oder die Füllstoffe sind vor ihrer Zugabe mit einem derartigen Silan modifiziert, wobei das Silan insbesondere ein solches ist, das bei der Polymerisation der Verankerungsmassen reaktive Gruppen (olefinische Doppelbindungen, z.B. in (Meth)acrylatgruppen, für entsprechende radikalisch härtbare Verankerungsmassen), andererseits hydrolysierbare, an Si gebundene Gruppen, wie Alkoxy (z.B. mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen) oder Halogeno, wie Chloro, aufweisen, beinhaltet. Die Oberflächenmodifikation kann beispielsweise mit Silanen, die ein oder mehrere hydrolysierbare Gruppen, wie Alkoxy-, z.B. Methoxy- oder Ethoxy, am Siliciumatom

gebunden enthalten, z.B. ausgewählt aus der Gruppe, die aus 3-Aminopropyltrialkoxysilanen, wie 3-Aminopropyl-trimethoxysilan oder 3-Aminopropyl-triethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrialkoxysilanen (besonders bevorzugt bei Epoxybasierten Systemen), wie 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan oder -ethoxysilan, Glycidyloxymethyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropylmethyldi-methoxysilan, Bis-(3-trialkoxysilylpropyl)amin, wie Bis-(3-trimethoxysilylpropyl)amin oder Bis-(3-triethoxysilylpropyl)amin, 3-Mercaptopropyltrialkoxysilan, wie 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, und (als besondere Variante, insbesondere bei auf Basis ungesättigter reaktiv-Kunstharze beruhenden Systemen)) 3-(Meth)acryloyl-oxypropyl-trialkoxysilanen, wie 3-(Meth)acryloyl-oxypropyltrimethoxysilan oder -triethoxysilan oder 3-(Meth)acryloyl-oxymethyltrimethoxysilan oder -triethoxysilan, 3-(Meth)acryloyl-oxypropyl-methyldimethoxysilan und Alkenylalkoxysilane, wie Vinylalkoxysilane, z.B. Vinyltrimethoxysilan oder Vinyltriethoxysilan, und/ oder ferner in allen Ausführungsformen Tetraalkoxysilan, wie Tetraethoxysilan, Tetramethoxysilan oder Tetrapropoxysilan oder Alkoxypolysilikat (Ester der (Poly)kieselsäure), wie Ethyl- oder Propylpolysilikat; oder Gemische von zwei oder mehr davon, durchgeführt sein oder bei der Verwendung (z.B. zur Befestigung von Verankerungselementen) durchgeführt werden. Es können auch oligomeren Silane eingesetzt werden oder durch Umsetzung mit (in das System eindiffundierendem oder Rest-) Wasser entstehen.

Andererseits können in speziellen Ausführungsformen der Erfindungsgegenstände 3-(Meth)acryloyl-oxypropyltrialkoxysilanen, wie 3-(Meth)acryloyl-oxypropyltrimethoxysilan oder -triethoxysilan oder 3-(Meth)acryloyl-oxymethyltrimethoxysilan oder -triethoxysilan, 3-(Meth)acryloyl-oxypropylmethyldimethoxysilan und Alkenylalkoxysilane, wie Vinylalkoxysilane, z.B. Vinyltrimethoxysilan oder Vinyltriethoxysilan als derartige Silane bevorzugt sein,

Die Silane mit hydrolysierbaren Gruppen können in einer erfindungsgemäß zu verwendenden Verankerungsmasse im Kunstharzanteil beispielsweise in einem Gewichtsanteil von 0,01 bis 50, insbesondere von 0,1 oder mehr Gew.-%, wie von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 2 oder mehr Gew.-%, wie von 2 bis 30 oder bis 15 Gew.-%, von 3 oder mehr Gew.-%, wie von 3 bis 20 oder bis 10 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 3,5 oder mehr Gew.-%, z.B. von 3,5 bis 20 oder bis 8 Gew.-%, vorgesehen

Der Anteil der Kunstharzkomponente am Gesamtprodukt (Kit) liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 90 Gew.-%, beispielsweise im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%.

Unter einem Loch oder Spalt ist ein solches Loch oder ein solcher Spalt zu verstehen, das oder der in einem festen (insbesondere bereits als solcher fertiggestellten) Bausubstrat, insbesondere Mauerwerk oder Beton, ggf. auch in einem rissigen Substrat, wie rissigem Beton, vorhanden und mindestens von einer Seite her zugänglich ist, beispielsweise ein Bohrloch, oder ferner ein beim Mörteln mit anorganischen Mörtel- oder Putzmassen (wie mit Zement oder Gips) oder beim Betongießen ausgesparter Bereich oder dergleichen.

Unter Verankerungselement ist insbesondere ein solches aus Metall, beispielsweise ein Hinterschneidanker, eine Gewindestange, eine Schraube, ein Bohranker oder ein Bolzen, zu verstehen.

Die Einbringung des Verankerungselements nach Einbringen eines erfindungsgemäße Kits (insbesondere Patrone oder Folienbeutel) bewirkt die Zerstörung von dessen Wandmaterialien und ermöglicht damit, dass die Kunstharzkomponente und die Härterkomponente miteinander in Berührung kommen und gemeinsam zum ausgehärteten Kunstharz reagieren, so dass das Verankerungselement im Loch befestigt wird und dauerhaft ist.

Die erfindungsgemäße Verwendung findet insbesondere im Baubereich statt. Unter „Baubereich“ ist insbesondere das Bauwesen im engeren Sinne zu verstehen, beispielsweise die Verankerung von Bauelementen, wie Platten für Fassaden oder dergleichen, mit Hilfe von Verankerungselementen in Substraten (d.h. im Rahmen der vorliegenden Erfindung Aufnahmewerkstoffen, insbesondere, soweit sie Bestandteile von durch Menschenhand errichteten Bauwerken sind, vor allem Beton, Mauerwerk (z.B. aus Naturstein, Vollsteinen, ferner Lochsteinen, Ziegeln, Blähbetonsteinen oder dergleichen), ferner Kunststoff oder Holz).

Die Erfindung betrifft auch die in den Ansprüchen genannten Erfindungsgegenstände, die Ansprüche sind daher auch als Teil der vorliegenden Beschreibung zu verstehen.

Das nachfolgende Beispiel dient der Illustration der Erfindung, ohne ihre Bedeutung einzuschränken:

E2BADMA technisches Ethoxyliertes Bisphenol-A-dimethacrylat

VE ist ein Vinylesterharz basierend auf Bisphenol-A

UMA Urethanmethacrylat basierend auf MDI und HPMA

BDDMA Butandioldimethacrylat

HPMA 2-Hydroxypropylmethacrylat

Silan Methacryloxypropyltrimethoxysilan

Quarz Quarzsandfraktion 80-200 µm

Korund Normalkorund 1100-1700 µm

Es werden Patronen M12 aus bestehend aus einem Härterinnenrohr (Innenampulle) und einem Außenrohr (Außenampulle) hergestellt. Die Innenrohre enthalten 0,32 g eines mit Ethylenglykoldibenzoat (Schmelzpunkt 70 °C) phlegmatisierten 50 Gew-%igen Dibenzoylperoxids (bezogen auf das phlegmatisierte Härterpulver), bestehen aus 1,05 g Glas und sind thermisch verschlossen. In die Patronenaußenrohre mit einem Glasgewicht von 3,60 g werden die Härterinnenrohre, das Harz und der Festfüllstoff eingebracht und ebenfalls abgeschweißt.

Die Harze erhalten eine Basisstabilisierung mit 500-700 ppm eines phenolischen Inhibitors und werden durch Zugabe von 1,2 bis 3 Gew-% (bezogen auf das Kunstharz) eines Aminbeschleunigers (Toluidinderivat) auf eine Gelierzeit von 3-4 min bei 23 °C eingestellt.

Ansatz	E2BADMA	VE	UMA	BDDMA	HPMA	Silan	Quarz	Korund
A1	3,55			0,29	0,15		8,6	
A2	3,55			0,29	0,15			11,9
A3	3,13					0,82		11,9
A4		2,15		1,01	0,82		8,6	
A5		2,15		1,01	0,82			11,9
A6		2,15		1,01		0,82		11,9
A7			3,44	0,30	0,30		8,6	
A8			3,44	0,30	0,30			11,9

A9			3,23			0,82		11,9
----	--	--	------	--	--	------	--	------

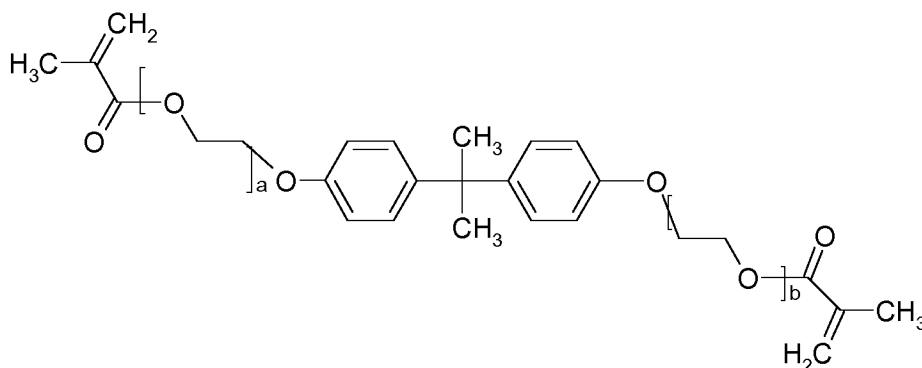
Ansprüche:

1. Verwendung von einem Kit in Form von einer Patrone oder einem Folienbeutel, die oder der mehrere, insbesondere zwei, Kompartimente aufweist, von denen eines eine radikalisch polymerisierbares Kunstharz umfassende Kunstharzkomponente beinhaltet, das andere einen phlegmatisierten Radikalinitiator in einer Härterkomponente beinhaltet, wobei der Radikalinitiator durch einen phthalatfreien Weichmacher unter mindestens teilweiser Beschichtung phlegmatisiert ist, und wobei der Weichmacher eine Schmelztemperatur im Bereich von 40 bis 90 °C hat, der Radikalinitiator bei Raumtemperatur in fester Form vorliegt und der phlegmatisierte Radikalinitiator bei Raumtemperatur in partikulärer Form vorliegt und als frei rieselndes Pulver ausgeführt ist, zur Befestigung eines Verankerungselementes in einem (insbesondere Bohr-)Loch in einem Bausubstrat.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei der phlegmatisierte Radikalinitiator eine Korngrößenverteilung d_{50} im Bereich von 100-500 μm , besonders 150-400 μm hat.
3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei der phlegmatisierte Radikalinitiator eine Korngrößenverteilung d_{50} im Bereich 180-300 μm hat.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei beim phlegmatisierten Radikalinitiator jeweils der Anteil an Feinkorn mit einem Teilchendurchmesser $< 100 \mu\text{m}$ bei max. 5 Gew.-%, insbesondere bei max. 1 Gew.- % liegt und der Anteil an Grobkorn mit einem Teilchendurchmesser $> 500 \mu\text{m}$ bei max. 5 Gew.-%, insbesondere bei max. 2 Gew.- % oder max. 1 Gew.- % liegt, wobei die Angaben in Gew.-% sich auf die Härterkomponente beziehen.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der phthalatfreie Weichmacher ausgewählt ist aus o- oder m-Terphenyl und einem Benzoessäureester, insbesondere Ethylenglykoldibenzoat oder Triethylenglykoldibenzoat.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der dicyclohexylphthalatfreie Weichmacher Ethylenglykoldibenzoat ist.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das radikalisch polymerisierbare Kunstharz in der Kunstharzkomponente ein Vinylesterurethanharz, ein Vinylesterharz, ein propoxyliertes oder insbesondere ethoxyliertes aromatisches Diol- oder Novolak-(meth)acrylat oder ferner ein ungesättigter Polyester ist.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das radikalisch polymerisierbare Kunstharz ein Vinylesterurethan beinhaltet, das hergestellt ist mittels eines Verfahrens, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass als Edukt für die Herstellung des Vinylesterurethan-, insbesondere U(M)A-Harzes ein Isocyanat mit einer mittleren Funktionalität von 2 oder niedriger oder insbesondere mehr als 2 (die auch durch Mischung von Isocyanaten einer Funktionalität unter zwei mit Isocyanaten einer Funktionalität größer 2 erzielt werden kann) mit einem mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisenden aliphatischen Alkohol, insbesondere einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat, vorzugsweise Hydroxyniederalkyl(meth)acrylat, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat oder insbesondere Hydroxypropyl(meth)acrylat, vorzugsweise 2-Hydroxypropylmethacrylat (HPMA), umgesetzt wird.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das radikalisch polymerisierbare Kunstharz ein solches der idealisierten Formel



Ist, worin a und b jeweils unabhängig voneinander für eine Zahl größer oder gleich 0 stehen mit der Maßgabe, dass vorzugsweise mindestens einer der Werte größer als 0 ist, vorzugsweise beide 1 oder größer sind, wobei, wenn Gemische verschiedener Moleküle mit unterschiedlichen (a und b)-Werten vorliegen und durch die Formel repräsentiert werden, auch nicht-ganz-zahlige Zahlen als Mittelwert möglich sind.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei neben den genannten Inhaltsstoffen die Kunstharzkomponente und/oder die Härterkomponente weitere Inhaltsstoffe beinhalten können.

11. Verfahren zur Befestigung eines Verankerungselementes in einem Loch in einem Baustubstrat, bei dem eine Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 stattfindet und durch Einbringen des Verankerungselementes die Patrone oder der Folienbeutel zerstört und die Komponenten des erfindungsgemäßen Kits miteinander und mit dem Verankerungselement und einer Lochwandung in Berührung kommen und das Verankerungselement unter Polymerisation im Bohrloch befestigt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/067664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C04B 26/06</i> (2006.01)i; <i>C04B 26/16</i> (2006.01)i; <i>C04B 26/18</i> (2006.01)i; <i>C04B 40/06</i> (2006.01)i; <i>F16B 13/14</i> (2006.01)i; <i>C04B 111/00</i> (2006.01)i; <i>C07C 407/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 63/10</i> (2006.01)i; <i>E21D 20/02</i> (2006.01)i		
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) C04B; F16B; C07C; E21C; C09J; C08L; E21D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0199671 A2 (HILTI AG [LI]) 29 October 1986 (1986-10-29) page 1 - page 2 examples 2-4	1-11
Y	EP 0432087 A1 (HILTI AG [LI]) 12 June 1991 (1991-06-12) cited in the application page 1, line 1 - line 42 page 2, line 28 - line 37 examples 1-3	1-11
Y	US 3538011 A (KLAUW JOHANNES PETRUS VAN DER) 03 November 1970 (1970-11-03) column 1, line 41 - line 52 column 2, line 14 - line 15 column 2, line 38 - line 46	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 September 2019		Date of mailing of the international search report 01 October 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Placke, Daniel Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/067664

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	0199671	A2	29 October 1986	AU	589172	B2	05 October 1989
				DE	3514031	A1	23 October 1986
				EP	0199671	A2	29 October 1986
				ES	8800325	A1	01 November 1987
				JP	S61243876	A	30 October 1986

EP	0432087	A1	12 June 1991	AT	111064	T	15 September 1994
				AU	620747	B2	20 February 1992
				CA	2031448	A1	07 June 1991
				DE	3940309	A1	13 June 1991
				EP	0432087	A1	12 June 1991
				JP	H03177343	A	01 August 1991
				US	5531546	A	02 July 1996

US	3538011	A	03 November 1970	DE	1618726	A1	13 April 1972
				ES	342179	A1	01 October 1968
				GB	1195083	A	17 June 1970
				IL	28111	A	26 May 1971
				NL	132378	C	26 September 2019
				NL	6608705	A	27 December 1967
				NL	6615380	A	02 May 1968
				US	3538011	A	03 November 1970

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/067664

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C04B26/06 C04B26/16 C04B26/18 C04B40/06 F16B13/14 C04B111/00 C07C407/00 C08L63/10 E21D20/02 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C04B F16B C07C E21C C09J C08L E21D Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 199 671 A2 (HILTI AG [LI]) 29. Oktober 1986 (1986-10-29) Seite 1 - Seite 2 Beispiele 2-4 -----	1-11
Y	EP 0 432 087 A1 (HILTI AG [LI]) 12. Juni 1991 (1991-06-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 1 - Zeile 42 Seite 2, Zeile 28 - Zeile 37 Beispiele 1-3 -----	1-11
Y	US 3 538 011 A (KLAUW JOHANNES PETRUS VAN DER) 3. November 1970 (1970-11-03) Spalte 1, Zeile 41 - Zeile 52 Spalte 2, Zeile 14 - Zeile 15 Spalte 2, Zeile 38 - Zeile 46 -----	1-11
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
25. September 2019		01/10/2019
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 Placke, Daniel

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/067664

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0199671	A2	29-10-1986	AU 589172 B2 05-10-1989
			DE 3514031 A1 23-10-1986
			EP 0199671 A2 29-10-1986
			ES 8800325 A1 01-11-1987
			JP S61243876 A 30-10-1986

EP 0432087	A1	12-06-1991	AT 111064 T 15-09-1994
			AU 620747 B2 20-02-1992
			CA 2031448 A1 07-06-1991
			DE 3940309 A1 13-06-1991
			EP 0432087 A1 12-06-1991
			JP H03177343 A 01-08-1991
			US 5531546 A 02-07-1996

US 3538011	A	03-11-1970	DE 1618726 A1 13-04-1972
			ES 342179 A1 01-10-1968
			GB 1195083 A 17-06-1970
			IL 28111 A 26-05-1971
			NL 132378 C 25-09-2019
			NL 6608705 A 27-12-1967
			NL 6615380 A 02-05-1968
			US 3538011 A 03-11-1970
