

(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
24. Februar 2005 (24.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/016983 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 220/26**,
290/00, C09J 133/00, C09D 133/00, C08F 283/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/008728

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. August 2004 (04.08.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 36 360.2 8. August 2003 (08.08.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SIKA DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE]; Korn-
westheimer Strasse 107, 70439 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GEYER, Jutta**
[DE/DE]; Sedanstrasse 34, 73776 Altbach (DE).
SCHÄFER, Martin [DE/DE]; Mergentheimer Weg
9, 71732 Tamm (DE). **HILLER, Michael** [DE/DE];
Marderweg 7, 74369 Löchgau (DE).

(74) Anwälte: **WOLF, Eckhard** usw.; Hauptmannsreute 93,
70193 Stuttgart (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COATING SYSTEM CONTAINING (METH)ACRYLATE

(54) Bezeichnung: (METH)ACRYLATE ENTHALTENDES BESCHICHTUNGSSYSTEM

(57) Abstract: The invention relates to a coating system containing at least one inodorous (meth)acrylate monomer and/or an oligomer and/or a (meth)acrylate monomer and/or an oligomer having a molecular weight of at least 200, at least one unsaturated monomer and/or oligomer each containing at least one reactive double bond and at least one paraffin and/or wax, or at least one unsaturated organic compound that, as a thin layer, changes from the liquid state to the solid state under the action of atmospheric oxygen, preferably both of said constituents. At least one highly volatile, only slightly odorous compound can be present. The inventive system develops very little to no odour during the hardening thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Beschichtungssystem, enthaltend mindestens ein geruchsfreies (Meth)acrylat-Monomer und/oder Oligomer und/oder Meth)acrylat-Monomer und/oder Oligomer ein mit einem Molekulargewicht von mindestens 200 sowie ein oder mehrere ungesättigte Monomere und/oder Oligomere mit je einer oder mehreren reaktiven Doppelbindungen und mindestens ein Paraffin und/oder Wachs, oder mindestens eine ungesättigte organische Verbindung, die in dünner Schicht unter Einwirkung von Luftsauerstoff vom flüssigen in den festen Zustand übergeht, vorzugsweise beide dieser Komponenten. Ferner kann mindestens eine leichtflüchtige wenigriechende Verbindung vorhanden sein. Das erfindungsgemäße System entwickelt sehr wenig bis keine Geruchsbelästigung beim Aushärten.



WO 2005/016983 A1

- 1 -

(Meth)acrylate enthaltendes Beschichtungssystem**Beschreibung**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein (Meth)acrylate enthaltendes Beschichtungssystem.

Unter einem Beschichtungssystem sollen im Folgenden Systeme verstanden werden, die in Form einer Schicht auf einem Substrat aufgetragen werden
10 und dann bspw. als Dichtmittel, Dichtmasse, Klebstoff oder als Überzug aller Art dienen, bspw. für Fußböden.

- Der Begriff (Meth)acrylate soll sowohl lineare als auch verzweigte und sowohl substituierte als auch unsubstituierte Ester der Acryl- und/oder
15 Methacrylsäure mit Alkanolen bezeichnen.

- Radikalisch polymerisierbare Reaktivharze auf der Basis von Acrylaten und/oder Methacrylaten (im Folgenden: (Meth)acrylate) finden aufgrund ihrer schnellen Härtingsreaktion weite Anwendung als Kleb- und Dichtstoffe im
20 Bauwesen. Prinzipiell sind diese Reaktivharze auch als schnell härtende Beschichtungsstoffe beispielsweise für Fußböden geeignet, doch bringt dieses Anwendungsfeld eine besondere Problematik mit sich: Auf Grund der großen Oberfläche einer Beschichtung, die während der Aushärtung in Kontakt mit Luftsauerstoff steht, kann es zur Inhibierung durch Reaktion der
25 wachsenden Radikalkette mit dem O₂-Biradikal kommen.

- Dieser „Sauerstoffinhibierung“ kann man in der Praxis durch den Einsatz großer Mengen leichtflüchtigen monomeren Methylmethacrylates entgegenwirken, welches durch sein Verdampfen dem Eindiffundieren des
30 Sauerstoffs entgegen wirkt. Dabei kann es jedoch zu Geruchsbelästigungen kommen, wodurch der Einsatz von (Meth)acrylat-Systemen im Innenbereich nur eingeschränkt möglich ist. Dies lässt sich durch die Verwendung

- 2 -

höhermolekularer (Meth)acrylate umgehen, welche weniger flüchtig sind. Dabei tritt jedoch das Problem der „Sauerstoffinhibierung“ verstärkt auf: Man erhält klebrige, teilweise sogar flüssige Oberflächen, was bei dem Anwendungsgebiet Fußböden unerwünscht ist.

5

Ein gattungsgemäßes geruchsvermindertes System ist in der EP 695 619 A1 und in der EP 603 133 A1 sowie in der EP 802 249 A1 beschrieben. Die Geruchsverminderung beruht einerseits auf einem reduzierten Gehalt an kurzkettigen Methacrylaten, andererseits auf einem Gehalt an Paraffinen bzw. Wachsen. Die Menge der eingesetzten Wachse liegt knapp über der Löslichkeitsgrenze, so dass der größte Teil der Wachse im Harz gelöst vorliegt und ein kleiner Teil bereits nicht mehr gelöst ist, was zu einer leichten Trübung des Harzes führt. Nach der Applikation des Harzes wird durch Abdunsten von in der Formulierung enthaltene kurzkettigen (Meth)acrylaten, insbesondere Methylmethacrylat (MMA) die Löslichkeitsgrenze weiter überschritten, so dass ständig Paraffin von der gelösten in die ungelöste Form übergeht. Dieser Vorgang findet an der Oberfläche des applizierten Harzes statt und hat zur Folge, dass sich eine hauchdünne, gegen Sauerstoff undurchlässige Paraffinschicht an der Oberfläche bildet. Die Polymerisation im Innern der Schicht kann nun ohne den störenden Einfluss von Sauerstoff ablaufen.

Damit dieser Schutzmechanismus funktioniert, muss also immer ein Teil kurzkettiger (Meth)acrylate abdampfen. Auf Grund der äußerst niedrigen Geruchsschwelle für kurzkettige (Meth)acrylate sind diese peroxidhaltigen Systeme aber nicht geruchsfrei. Geruchsfreie Beschichtungssysteme, die klebfrei auspolymerisieren, sind nicht bekannt.

Die WO 95/14725 A1 offenbart ein gattungsgemäßes Klebstoffsystem auf der Basis von Polyesterpolyurethanmethacrylaten, welches kalt aushärtet.

- 3 -

Die oxidative Vernetzung ungesättigter Fettsäureester unter Einsatz von Sikkativen wie z.B. Cobalt(II)-Salzen ist im Bereich der langsam härtenden Alkydharze (Maler-Lacke) bekannt.

- 5 Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe besteht daher darin, ein gattungsgemäßes System so zu modifizieren, das eine klebfreie Aushärtung unter minimaler Geruchsbelastigung möglich ist.

- 10 Diese Aufgabe konnte durch das System mit den Merkmalen des Anspruchs 1 bzw. des Anspruchs 2 gelöst werden.

Um geruchlich wahrnehmbare Emissionen zu verhindern, werden ausschließlich geruchsfreie und/oder höhermolekulare Monomere / Oligomere mit einem Molekulargewicht von 200 g/mol und mehr eingesetzt.

- 15 Das Merkmal „geruchsfrei“ bedeutet hierbei, dass bei einem Verdunsten der Substanz nach dem Auftragen des Systems von der menschlichen Nase kein Geruch wahrgenommen werden kann. Dies ist weder mit dem Siedepunkt der jeweiligen Substanz, der deutlich unter 100°C liegen kann, noch mit der Verdunstungsrate bzw. der Menge der verdunsteten Substanz
20 korreliert, sondern mit der individuellen Geruchsschwelle der jeweiligen Substanz in Bezug auf den Menschen.

- Die Auswahl der höhermolekularen (Meth)acrylatkomponenten kann
25 dagegen über die Abschätzung des Siedepunkts und/oder Dampfdrucks jeder einzelnen Komponente erfolgen. Anhand des Dampfdrucks und ggf. bekannter MAK-Werte (in ppm) zur Bezeichnung der Geruchsschwelle sind die maximal zulässigen Raumluftkonzentrationen bei der Verarbeitungstemperatur (in der Regel bis 40°C) abschätzbar. Auf diese
30 Weise können Komponenten ausgeschlossen werden, die bei diesen Verarbeitungstemperaturen zu stark verdunsten und daher zu Geruchsbelastigungen führen könnten. Die Erfahrung zeigt, dass diese

- 4 -

Berechnungen meist zu Komponenten mit einem Siedepunkt um oder über 120°C führen.

Die bei diesen Systemen besonders auftretende Sauerstoffinhibierung kann
5 durch folgende Schutzmechanismen gelöst werden:

1. Dem System wird mindestens ein Paraffin und/oder mindestens ein Wachs zugesetzt. Das mindestens eine Paraffin und/oder Wachs gelangt an die Oberfläche der Beschichtung und bildet dort eine
10 sauerstoffundurchlässige Schutzschicht aus. Diese Verfilmung ist für eine vollständige Verhinderung der Sauerstoffinhibierung und damit verbundene schnelle Durchhärtung der Oberfläche überraschenderweise ausreichend.
2. Dem System wird mindestens ein sog. „trocknendes Öl“ zugesetzt.
15 Darunter wird eine ungesättigte organische Verbindung verstanden, die in dünner Schicht unter Einwirkung von Luftsauerstoff im flüssigen in den festen Zustand übergeht. Dazu zählen bspw. neben natürlichen Ölen auch synthetische Harze und Mineralöle. Das trocknende Öl bildet eine
20 Oberflächenschicht auf der Beschichtung und härtet unter Einfluss von Luftsauerstoff aus. Da der Luftsauerstoff dadurch „geschluckt“ wird und nicht mehr mit der Beschichtung in Berührung kommt bzw. mit den Monomeren und/oder Oligomeren reagieren kann, wird auch auf diese Weise die Sauerstoffinhibierung in ausreichendem Maße verhindert.
- 25 Auf diese Weise wird jede Geruchsbelästigung minimiert oder ganz unterbunden.

Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

- 30 Eine besonders vorteilhafte Weiterbildung sieht vor, dem erfindungsgemäßen System sowohl mindestens ein Wachs und/oder Paraffin als auch mindestens ein trocknendes Öl hinzuzufügen. Damit kann

- 5 -

- in besonders vorteilhafter Weise eine wesentliche Verkürzung der Durchhärtungszeit des erfindungsgemäßen Systems erzielt werden. Durch die Verbindung des Einsatzes von Paraffin und trocknendem Öl können bspw. Klebfreiheit-Zeiten von weniger als 5 Stunden bei gleichzeitiger
- 5 Verarbeitungszeiten von ca. 25 Minuten erreicht werden.

- Eine weitere Ausgestaltung besteht darin, dass mindestens eine leichtflüchtige wenig riechende Verbindung, vorzugsweise ein aliphatischer Kohlenwasserstoff, zugesetzt wird. Das mindestens eine Paraffin und/oder
- 10 Wachs gelangt aufgrund der Flüchtigkeit der zugesetzten wenig riechenden Verbindung beschleunigt an die Oberfläche der Beschichtung und bildet dort die sauerstoffundurchlässige Schutzschicht aus. Die erstrebte Verfilmung der Oberfläche wird dadurch schneller erreicht.
- 15 Das Kriterium „wenig riechend“ wird hierbei ebenfalls damit definiert, dass bei einem Verdunsten der Verbindung nach dem Auftragen des Systems von der menschlichen Nase kein oder kaum ein belästigender Geruch wahrgenommen wird. Dies ist weder mit dem Siedepunkt der jeweiligen Verbindung noch mit der Verdunstungsrate bzw. der Menge der
- 20 verdunsteten Verbindung korreliert, sondern mit der individuellen Geruchsschwelle der jeweiligen Verbindung in Bezug auf den Menschen.

- Die erfindungsgemäßen (Meth)acrylatsysteme können beispielweise aus folgenden Bestandteilen bestehen:

25

Komponente A:

- ungesättigte Monomere mit einer oder mehreren reaktiven Doppelbindungen, wobei die Bestandteile der Komponente A 100 Gew.-% ergeben; bspw. C1- bis C6-(Meth)acrylate, (Meth)acrylate mit 7 und mehr C-
- 30 Atomen, mehrwertige (Meth)acrylate, ethoxylierte (Meth)acrylate, Epoxy(meth)acrylate, Urethan(meth)acrylate, Comonomere von (Meth)acrylaten, Butadienacrylaten, Vinylaromaten oder Vinylestern;

- 6 -

Komponente B:

auf 1 Teil A) 0 bis 2 Gew.-Teile eines in A) löslichen oder quellbaren (Prä)polymers;

5

Komponente C:

0 – 30 Gew.-% mindestens einer ungesättigten organischen Verbindung, die in dünner Schicht an der Luft „trocknet“, d.h. vom flüssigen in den festen Zustand übergeht, vorzugsweise mit Butadieneinheiten;

10

Komponente D:

0 bis 5 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile der Summe der Komponenten (A + B + C) mindestens eines Paraffins und / oder Wachses;

15

Komponente E:

0 – 20 Gew.-% eines leichtflüchtigen wenigriechenden Lösemittels;

Komponente F:

ein bis zur Polymerisation von den zu polymerisierenden Bestandteilen des Systems ganz oder teilweise getrennt zu haltendes Redoxsystem enthaltend einen Beschleuniger und einen peroxydischen Katalysator in einer Menge ausreichend zur Kalthärtung der Komponente A;

20

Komponente G:

25

Ggf. übliche Additive und/oder Füllstoffe.

Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten näher erläutert.

Komponente A

30

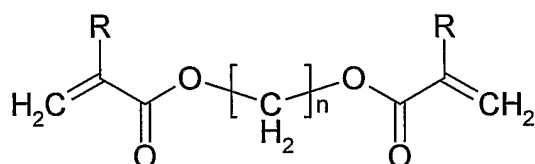
Bevorzugt sind ethylenisch ungesättigte Monomere mit einer oder mehreren reaktiven Doppelbindungen, wobei mindestens 50 Gew.-% dieser Monomere

- 7 -

(Meth)acrylate sein sollten. Sofern die Monomeren nicht geruchsfrei sind, ist es sinnvoll, dass sie bei Raumtemperatur einen relativ niedrigen Dampfdruck aufweisen. Geeignet sind bspw. Verbindungen mit einem Siedepunkt von mehr als 120°C bei Normaldruck, vorzugsweise mehr als 140°C, besonders zweckmäßig mehr als 150°C. Der Alkoholrest kann Heteroatome enthalten, beispielsweise in Form von Ether-, Alkohol-, Carbonsäure-, Ester- und Urethangruppen.

Die Komponente A enthält bspw. ein oder mehrere mehrwertige (Meth)acrylate. Hierzu zählen unter anderem Di-, tri- und mehrfachfunktionelle Verbindungen. Besonderen Vorzug genießen difunktionelle (Meth)acrylate.

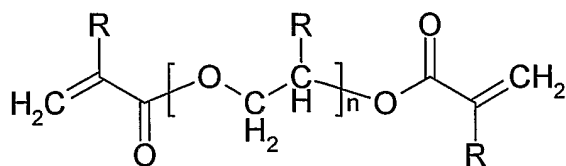
Difunktionelle (Meth)acrylate sind Verbindungen der allgemeinen Formel I



(I)

worin R Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl zwischen 2 und 30, wie z. Bsp. Di(meth)acrylate des Ethandiols, Propandiols, Butandiols, Hexandiols, Octandiols, Nonandiols, Decandiols und Eicosandiols;

ferner Verbindungen der allgemeinen Formel II



(II)

- 8 -

- worin R Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 30 bedeutet, wie z. Bsp. Di(meth)acrylate des Ethylenglycols, Diethylenglycols, Triethylenglycols, Tetraethylenglycols, Dodecaethylenglycols, Tetradecaethylenglycols, Propylenglycols,
- 5 Dipropylglycols und Tetradecapropylenglycols; Glycerindi(meth)acrylat, 2,2'-Bis[p-(γ -methacryloxy- β -hydroxypropoxy)-phenylpropan] oder Bis-GMA, Bis-phenol-A-dimethacrylat, Neopentylglycoldi(meth)acrylat, 2,2'-Di(4-methacryloxypolyethoxyphenyl)propan mit 2 bis 10 Ethoxygruppen pro Molekül und 1,2-Bis(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)butan.
- 10 Weitere mehrwertige (Meth)acrylate sind bspw. Trimethylolpropantri(meth)acrylat (TMPTMA), Pentaerythritoltetra(meth)acrylat, 3,6-Dioxaoctamethylendimethacrylat (TEDMA), 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diaza-hexadecan-
- 15 1,16-dioxydimethacrylat (UDMA) und / oder 1,4-Butandioldimethacrylat (1,4-BDMA).
- Beispiele für im Rahmen der Erfindung einsetzbare Acrylate umfassen u. a. Alkylacrylate, wie 2-Methyl-cisacrylsäureester (iso-Crotonsäureester), 2-
- 20 Methyl-transacrylsäureester (Crotonsäureester), Acrylate von halogenierten Alkoholen, wie Acrylsäure-1-trifluormethylester; Arylacrylate, wie ggf. substituierte Benzylacrylate; ungesättigte Alkylacrylate, wie etwa Allylacrylat sowie bspw. 1,6-Hexandioldiacrylat und Dipropylenglycoldiacrylat.
- 25 Zu im Rahmen der Erfindung einsetzbaren Methacrylaten gehören insbesondere Alkylmethacrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Isopropylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Decylmethacrylat, Isooctylmethacrylat, Tetradecylmethacrylat u. dgl.;
- 30 Alkylmethacrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z. B. Oleylmethacrylat, 2-Propynylmethacrylat, Allylmethacrylat, Vinylmethacrylat usw.; Amide und Nitrile der Methacrylsäure, wie bspw. N-(3-

- 9 -

- Dimethylaminopropyl)methacrylamid, N-(Diethylphosphono)methacrylamid,
1-Methacryloylamido-2-methyl-2- propanol, N-(3-
Dibutylaminopropyl)methacrylamid, N-t-Butyl-N-
(diethylphosphono)methacrylamid, N,N-bis(2-
5 Diethylaminoethyl)methacrylamid, 4-Methacryloylamido-4-methyl-2-pentanol,
Methacryloylamidoacetoneitril, N-(Methoxymethyl)methacrylamid, N-(2-
Hydroxyethyl)methacrylamid, N-Acetylmethacrylamid, N-
(Dimethylaminoethyl)methacrylamid, N-Methyl-N-phenylmethacrylamid, N,N-
Diethylmethacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid,
10 N-Isopropylmethacrylamid; Aminoalkylmethacrylate, wie tris(2-
Methacryloxyethyl)amin, N-methylformamidoethylmethacrylat, 3-
Diethylaminopropylmethacrylat, 2-Ureidoethylmethacrylat, andere
stickstoffhaltige Methacrylate, wie N-(Methacryloyloxyethyl)diisobutylketimin,
2-Methacryloyloxyethylmethylcyanamid, Cyanomethylmethacrylat;
15 Arylmethacrylate, wie Nonylphenylmethacrylat, Benzylmethacrylat,
Phenylmethacrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu
vierfach substituiert sein können; carbonylhaltige Methacrylate, wie 2-
Carboxyethylmethacrylat, Phenylcarboxyethylmethacrylat,
Carboxymethylmethacrylat, N-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidinon, N-(3-
20 Methacryloyloxypropyl)-2-pyrrolidinon, N-Methacryloylmorpholin,
Oxazolidinylethylmethacrylat, N-(Methacryloyloxy)formamid,
Acetonylmethacrylat, N-Methacryloyl-2-pyrrolidinon, aber auch
Alkoxypolyoxyalkylen(meth)acrylate mit mindestens 25, vorzugsweise
mindestens 30 Oxyalkyleneinheiten, wobei die endständige
25 Oxyalkyleneinheit einen organischen Rest trägt; Cycloalkylmethacrylate,
wie 3-Vinylcyclohexylmethacrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexylmethacrylat,
Bornylmethacrylat, Cyclopenta-2,4-dienylmethacrylat, Isobornylmethacrylat
1-Methylcyclohexylmethacrylat; Glycoldimethacrylate, wie 1,4-
Butandiolmethacrylat, Methylenmethacrylat, 1,3-Butandiolmethacrylat,
30 Triethylenglycolmethacrylat, 2,5-Dimethyl-1,6-hexandiolmethacrylat, 1,10-
Decandiolmethacrylat, 1,2-Propandiolmethacrylat,
Diethylenglycolmethacrylat, Ethylenglycolmethacrylat;

- 10 -

- Hydroxylalkylmethacrylate, wie 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3,4-Dihydroxybutylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat; Methacrylate von Etheralkoholen, wie Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Vinyloxyethoxyethylmethacrylat,
- 5 Methoxyethoxyethylmethacrylat, 1-Butoxypropylmethacrylat, 1-Methyl-(2-vinyloxy)ethylmethacrylat, Cyclohexyloxymethylmethacrylat, Methoxymethoxyethylmethacrylat, Benzyloxymethylmethacrylat, Furfurylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethoxymethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat,
- 10 Allyloxymethylmethacrylat, 1-Ethoxybutylmethacrylat, Methoxymethylmethacrylat, 1-Ethoxyethylmethacrylat, Ethoxymethylmethacrylat; Methacrylate von halogenierten Alkoholen, wie 2,3-Dibromopropylmethacrylat, 4-Bromophenylmethacrylat, 1,3-Dichloro-2-propylmethacrylat, 2-Bromoethylmethacrylat, 2-Iodoethylmethacrylat,
- 15 Cloromethylmethacrylat; Oxiranylmethacrylate, wie 10,11-Epoxyundecylmethacrylat, 2,3-Epoxycyclohexylmethacrylat, 2,3-Epoxybutylmethacrylat, 3,4-Epoxybutylmethacrylat, Glycidylmethacrylat; phosphor-, bor- und / oder siliziumhaltige Methacrylate, wie 2-(Dibutylphosphono)ethylmethacrylat, 2,3-Butylenmethacryloylethylborat, 2-
- 20 (Dimethylphosphato)propylmethacrylat, Methyl-diethoxymethacryloylethoxysilan, 2-(Ethylenphosphito)propylmethacrylat, Dimethylphosphinomethylmethacrylat, Dimethylphosphonoethylmethacrylat, Diethylmethacryloylphosphonat, Diethylphosphatoethylmethacrylat, Dipropylmethacryloylphosphat;
- 25 schwefelhaltige Methacrylate, wie Ethylsulfinylethylmethacrylat, 4-Thiocyanatobutylmethacrylat, Ethylsulfonylethylmethacrylat, Thiocyanatomethylmethacrylat, Methylsulfinylmethylmethacrylat, Bis(methacryloyloxyethyl)sulfid; Trimethacrylate, wie Trimethyloxypropantrimethacrylat.

- 11 -

Schließlich können auch sog. „PET-(Meth)acrylate“ verwendet werden, wie sie in der EP 1 178 092 A1 beschrieben sind. Die Offenbarung dieser Druckschrift wird hiermit vollständig in diese Anmeldung inkorporiert.

- 5 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sieht vor, dass die Komponente A einen Gehalt von maximal 10 Gew.-% an Methyl(meth)acrylat und/oder Ethyl(meth)acrylat und/oder n-, iso- bzw. tert.-Butyl(meth)acrylat aufweist, vorzugsweise jedoch frei von Methyl(meth)acrylat oder Ethyl(meth)acrylat oder n-, iso- bzw. tert.-Butyl(meth)acrylat ist.

10

(Meth)acrylate, deren Alkoholrest drei bis fünf Kohlenstoffatome enthält, sind bevorzugt. Längerkettige Ester, also Verbindungen deren Alkoholrest 7 oder mehr Kohlenstoffatome aufweist, machen die Beschichtungen zwar flexibler, aber auch weicher, so dass ihre Gebrauchseigenschaften eingeschränkt sein könnten. Ihr Anteil sollte daher bevorzugt auf 50 Gew.-% beschränkt werden.

15

Den Methacrylaten entsprechende Acrylate, die entweder geruchsfrei im oben beschriebenen Sinne sind oder einen Siedepunkt größer als 120°C aufweisen, können ebenfalls verwendet werden.

20

Epoxy(meth)acrylate können ebenfalls als Komponente A verwendet werden. Geeignete Beispiele werden in der WO 96/01876 beschrieben, wobei die Offenbarung dieser Druckschrift hiermit vollständig in diese Anmeldung inkorporiert wird. Geeignet sind ferner die sog. „Bowen-

25

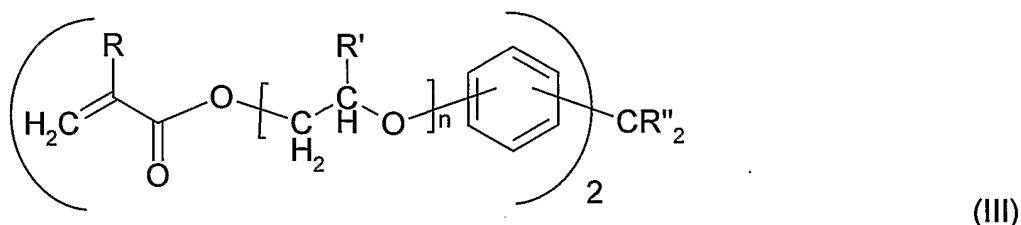
Verbindungen“, wie sie bspw. in der US 3 066 122 A, der US 3 179 623 A, der US 3 194 783 A und der US 3 194 784 A beschrieben sind. Ein Syntheseweg mittels Chrom(III)-Katalysatoren wird bspw. in der DE 24 39 352 A1 und der EP 0 554 215 A1 beschrieben. Auch die Offenbarung dieser Druckschriften wird hiermit vollständig in diese Anmeldung inkorporiert.

30

Als Epoxyacrylate können sowohl monofunktionelle als auch di- und multifunktionelle Verbindungen eingesetzt werden. Beispiele für geeignete

- 12 -

Epoxy(meth)acrylate sind Di(alk)acrylate von Bisphenol A-Alkoxylen der allgemeinen Formel III



5

worin R, R' und R'' unabhängig voneinander entweder Wasserstoff oder eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und n eine Zahl zwischen 1 und 20 ist.

- 10 Beispiele für im Rahmen der Erfindung einsetzbare Verbindungen der allgemeinen Formel III sind 2,2-bis(4-methacryloxydiethoxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-methacryloxytriethoxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-methacryloxytetraethoxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-methacryloxy-pentaethoxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-methacryloxyhexaethoxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-methacryloxyheptaethoxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-methacryloxyoctaethoxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-methacryloxynonaethoxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-methacryoxydecaethoxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-methacryloxydipropoxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-methacryloxytripropoxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-methacryloxyoctapropoxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-methacryloxynonapropoxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-methacryloxydecapropoxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-methacryloxydibutoxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-methacryloxytributoxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-methacryloxyoctabutoxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-methacryloxydiethoxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-methacryloxydibutoxyphenyl)propan, 2(4-methacryloxydiethoxyphenyl)-2(4-methacryloxytriethoxyphenyl)propan,
- 15
- 20
- 25

- 13 -

2(4-methacryloxydipropoxyphenyl)-2(4-methacryloxytriethoxyphenyl)propan,
2,2-bis(4- α -ethylacryloxydiethoxyphenyl)propan, 2,2-bis(α -
propylacryloxydiethoxyphenyl)propan, 2(4- α -ethylacryloxydiethoxyphenyl)-
2(4-methacryloxydiethoxyphenyl)propan.

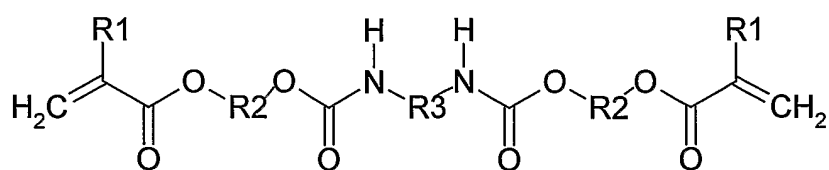
5

Aber auch monofunktionelle Epoxy(meth)acrylate, bspw. die
monofunktionellen Analoga der oben beispielhaft genannten
mehrfunktionellen Verbindungen, können für das erfindungsgemäße
Beschichtungssystem verwendet werden. Sie lassen sich bspw. aus
10 geeigneten Monoglycidylethern und (Meth)acrylat durch dem Fachmann
bekannte Synthesewege herstellen.

Auch Urethan(meth)acrylate können als Komponente A Verwendung finden.
Urethan(meth)acrylate bezeichnen im Rahmen der vorliegenden Erfindung
15 Verbindungen, die mindestens eine (Meth)acrylat-Funktionalität aufweisen,
die über Urethangruppen mit dem Rest des Moleküls verknüpft sind.

Eine beispielhafte Substanzklasse geeigneter Urethan(meth)acrylate ist in
der DE 28 42 274 A1 beschrieben, deren Offenbarung hiermit vollkommen in
20 diese Anmeldung inkorporiert wird. Weitere geeignete Urethan(meth)acrylate
sind bspw. in der DE 199 02 695 A1 beschrieben, deren Offenbarung hiermit
vollkommen in diese Anmeldung inkorporiert wird. Hierbei handelt es sich um
Umsetzungsprodukte von 2 Mol hydroxylgruppenhaltigem
(Meth)acrylatmonomer mit einem Mol Polyisocyanat und
25 Umsetzungsprodukte eines zwei NCO-Endgruppen aufweisenden
Urethanpräpolymers mit einem methacrylischen Monomer, das eine
Hydroxylgruppe aufweist wie sie z. B. durch die allgemeine Formel IV
wiedergegeben werden:

- 14 -



(IV)

worin R1 Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeutet, R2 eine Alkylengruppe und R3 einen organischen Rest verkörpert.

- 5 Ausgehend von diesen Druckschriften umfassen die für die vorliegende Erfindung geeigneten Substanzklassen acrylierte oder methacrylierte Polyurethane, die bspw. über die folgenden Herstellungswege erhältlich sind.
- 10 a) Durch Umsetzung eines organischen Polyisocyanats mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen mit einem organischen Alkohol, vorzugsweise einem längerkettigen Alkohol wird ein Urethanzwischenprodukt mit einer oder mehreren endständigen Isocyanatgruppen hergestellt. Dabei wird das organische Polyisocyanat in Äquivalentüberschuss zum organischen Alkohol verwendet. Das Urethanzwischenprodukt wird
 - 15 anschließend mit einer ausreichenden Menge eines geeigneten Hydroxyacrylates oder Hydroxymethacrylates umgesetzt, wobei die Mehrzahl der Isocyanatgruppen des Urethanzwischenproduktes abreagieren sollte. Dabei entstehen je nach Anzahl der freien Isocyanatgruppen ein- oder mehrfunktionelle Urethan(meth)acrylate.
 - 20 b) Urethan(meth)acrylate mit ein oder mehr reaktiven endständigen ethylenisch ungesättigten Funktionalitäten erhält man bspw. auch durch die Umsetzung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Polyisocyanaten und Polyoxyalkylenen, die mindestens eine Hydroxyfunktionalität
 - 25 aufweisen. Der Anteil an Polyethylenoxid sollte dabei kleiner als 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyoxyalkylen, sein. Auch hierbei erhält man je nach Anzahl der reaktiven Gruppen der jeweiligen

- 15 -

Ausgangsverbindungen ein- oder multifunktionelle
Urethan(meth)acrylate.

Erfindungsgemäß einsetzbare Hydroxyalkyl(meth)acrylate sind Ester der
5 (Meth)acrylsäure mit zweiwertigen, aliphatischen Alkoholen. Diese
Verbindungen sind in der Fachwelt weithin bekannt. Sie können
beispielsweise durch die Reaktion von (Meth)acrylsäure mit Oxiranen
erhalten werden. Zu den Oxiranverbindungen gehören unter anderem
Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid und / oder 2,3-Butylenoxid,
10 Cyclohexenoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin und Glycidylester. Diese
Verbindungen können sowohl einzeln als auch als Mischung verwendet
werden. Die Umsetzung zu den Hydroxyalkyl(meth)acrylaten ist
beispielsweise in den Druckschriften DE 24 39 352 A1, DE 15 68 838 A1
und GB 1 308 250 A beschrieben. Die so erhältlichen
15 Hydroxyalkyl(meth)acrylate sind häufig kommerziell erhältlich und daher für
die erfindungsgemäßen Zwecke besonders geeignet.

Geeignete Hydroxyacrylate oder Hydroxymethacrylate können bspw. durch
die allgemeine Formel V dargestellt werden:

20



in welcher Z für Wasserstoff oder Methyl steht und X eine lineare oder
25 verzweigte zweiwertige Alkylengruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 2-10,
insbesondere 2 bis 6 C-Atomen, eine Cycloalkylengruppe mit 5 bis 12,
vorzugsweise 6 bis 8, C-Atomen oder eine Arylengruppe mit 6 bis 12 C-
Atomen bedeutet.

30 Die Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester können auch Substituenten, wie
beispielsweise Phenylreste oder Aminogruppen, enthalten. Des weiteren
kann der Hydroxyalkylrest des Esters auch Polyoxyalkylengruppen enthalten,

- 16 -

- die sowohl linear als auch verzweigt sein können, wie beispielsweise Polyethylenoxid, Polypropylenoxid und Polytetramethylenoxid. Diese Gruppen sollten bevorzugt mehr als 10 Oxyalkylen-Einheiten aufweisen, aber niedrigkettige Derivate mit 2 bis 10 Einheiten können auch verwendet
- 5 werden. Bevorzugte Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester sind unter anderem Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat und 6-Hydroxyhexylmethacrylat, 4-
- 10 Hydroxycyclohexylacrylat, 4-Hydroxycyclohexylmethacrylat, 5-Hydroxycyclooctylacrylat, 5-Hydroxycyclooctylmethacrylat, 3-Phenoxy-2-hydroxypropylmethacrylat, Polyetherhydroxy(meth)acrylate, Polyethoxymethacrylat, Polypropoxymethacrylat, Polyethylenoxid / Polytetramethylenoxidmethacrylat, Polyethylenoxid /
- 15 Polypropylenoxidmethacrylat, Acrylsäure-(4-hydroxybutylester), Acrylsäure-(2-hydroxyethylester), Methacrylsäure-(hydroxymethylamid), Caprolactonhydroxyethylmethacrylat und Caprolactonhydroxyethylacrylat. Hiervon sind Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat und 2-Hydroxypropylacrylat ganz besonders
- 20 bevorzugt.

- Als längerkettiger Alkohol kann bspw. ein ein- oder mehrwertiges Polyetherol mit einem Molekulargewicht von 300 bis 15000, vorzugsweise von 400 bis 5000, und/oder ein ein- oder mehrwertiges Polyesterol mit einem
- 25 Molekulargewicht von 300 bis 8000, vorzugsweise bis 2000 verwendet werden.

- Geeignete mehrwertige Polyetherole umfassen Polyetherpolyole, bspw. Polyoxyalkylene mit endständigen Di-, Tri- und Tetrahydroxygruppen, z.B.
- 30 Polymere aus Caprolacton, Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid oder 1,4-Tetramethylenoxid (Tetrahydrofuran), vorzugsweise ein 1,2-Alkylenoxid, wie Polyoxyethylen-(polyethylenoxid) oder Polyoxypropylen-(poly-(1,2-

- 17 -

propylenoxid)). Bevorzugte Polyoxyalkylene sind Polyoxypropylene.

Bevorzugt können auch Polytetramethylenoxide sein, die zusammen mit den Polyoxypropylenen eingesetzt werden können, wobei diese Polyoxyalkylene jeweils mindestens zwei reaktive, endständige Hydroxyfunktionalitäten

5 aufweisen.

Polyoxyalkylene werden nach bekannten Verfahren hergestellt oder sind käuflich zu erwerben. Polyoxyalkylene, die mindestens zwei Hydroxyfunktionalitäten aufweisen, können beispielsweise durch

- 10 Polyaddition von cyclischen Ethern, wie beispielsweise Oxirane sowie Tetrahydrofuran, erhalten werden. Zu den Oxirane, die zur Polyaddition verwendet werden können, gehören unter anderem die zuvor genannten. Von diesen ist Propylenoxid bevorzugt. Um mindestens zwei Hydroxyfunktionalitäten zu erhalten, die mit Isocyanatgruppen reagieren
- 15 können, können beispielsweise Alkohole als Startmoleküle eingesetzt werden, die mindestens zwei Hydroxygruppen aufweisen. Hierzu gehören unter anderem Glycerin, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit und Inosit, von diesen ist Glycerin bevorzugt. Des weiteren können Polyoxyalkylene, die zwei oder mehr Hydroxyfunktionalitäten aufweisen,
- 20 auch in situ hergestellt werden. Dies wird dadurch erreicht, dass Polyoxyalkylene mit einer Hydroxyfunktionalität durch Polyisocyanate mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen verknüpft werden.

- Die Polyaddition von cyclischen Ethern an mehrwertige Alkohole ist in der
- 25 Fachwelt weithin bekannt. Wertvolle Hinweise findet der Fachmann beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Stichwort "Polyoxyalkylenes".

- Die oben genannten cyclischen Ether können auch als Mischung eingesetzt
- 30 werden, wodurch Copolymere entstehen. Es können auch Blockcopolymere diesen Typs eingesetzt werden.

- 18 -

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der Polyoxyalkylene kann in weiten Bereichen variieren. Vorzugsweise liegt es im Bereich von 300 bis 20000, bevorzugt im Bereich von 400 bis 10000 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1000 bis 8000 g/mol.

5

Polyethylenglykole (PEG) sind hygroskopisch. Der Einsatz von diesen Polymeren in Acrylatharzen, die beispielsweise zum Oberflächenschutz Betonbrücken eingesetzt werden, ist daher wenig empfehlenswert. Bei Kälte friert das durch das PEG aufgenommene Wasser ein und dehnt sich aus.

10 Diese Ausdehnung kann unter Umständen zu Rißbildung in dem Harz und somit zu einer Zerstörung des Oberflächenschutzes führen. Daher sollte der Anteil an Polyethylenoxid kleiner als 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyoxyalkylen, sein. Vorzugsweise ist er kleiner als 25 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 15 Gew.-%.

15

Geeignete Polyesterpolyole sind alle bekannten Polyester mit mindestens einer endständigen Hydroxygruppe. Bevorzugt sind bspw. Polylactondi-, tri- oder tetraole oder Polykondensationsprodukte von Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit Di-, Tri- oder Tetraalkoholen. Geeignete

20 Dicarbonsäuren oder ihre Anhydride umfassen Adipin-, Pimelin-, Suberin-, Azelain-, Sebacin-, Brassidin-, Brassylin-, Rosselin-, Glutar-, Malein-, Fumar-, Tiacon- und Propernylbernsteinsäure und die entsprechenden Anhydride. Auch die Polyesterpolyole sind alle auf bekannte Weise herzustellen oder käuflich zu erwerben.

25

Polyisocyanate bezeichnen im Rahmen der vorliegenden Erfindung niedermolekulare Verbindungen, die im Molekül zwei oder mehrere Isocyanat-Gruppen enthalten. Geeignete organische Polyisocyanate umfassen jede derartige Verbindung mit zwei oder mehr freien NCO-

30 Gruppen. Zu diesen Verbindungen gehören die aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Polyisocyanate. Aromatische Polyisocyanate werden gewöhnlich für Zwecke verwendet, die kein hohes

- 19 -

Maß an Lichtstabilität erfordern. Geeignete organische Polyisocyanate sind z.B. 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat; 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat; 1,4-Hexamethylen-diisocyanat; 1,6-Hexamethylen-diisocyanat; 4,4-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat); Bis-(2-isocyanatoethyl)fumarat; 2,4-Toluendiisocyanat; 2,6-Toluendiisocyanat; 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI); 4,4'-Dicyclohexyldiisocyanat, 6-Isopropyl-1,3-phenyldiisocyanat; Durylendiisocyanat; 4,4'-Diphenylpropandiisocyanat; 3,5,5-Trimethyl-3-isocyanatmethylcyclohexandiisocyanat (Isophorondiisocyanat); 1,3- und 1,4-Xylylendiisocyanat, meta- und para-Tetramethylxylendiisocyanat, 1-Methyl-2,4-diisocyanatocyclohexan-5,6-Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-diisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Dianisindidiisocyanat, Di(2-isocyanatoethyl)-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboxylat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, Tris-(4-isocyanatophenyl)thiophosphat, und Mischungen davon.

15

Geeignete Polyisocyanate können beispielsweise durch die Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen mit Diisocyanaten oder durch die Polymerisation von Diisocyanaten erhalten werden. Des weiteren sind auch Polyisocyanate einsetzbar, die durch Umsetzung von Hexamethylen-diisocyanat mit geringen Mengen an Wasser darstellbar sind. Diese Produkte enthalten Biuret-Gruppen. Diese Verbindungen sind in der Fachwelt weithin bekannt und zum größten Teil kommerziell erhältlich. Hierzu gehören unter anderem die Produkte aus der Produktreihe Desmodur von Bayer wie bspw. Desmodur H, Desmodur N 100, Desmodur T 80 R oder Desmodur N 3300, die Produkte aus der Produktreihe Basonat von BASF wie bspw. Basonat PLR 8401 oder Basonat PLR 8638, die Produkte aus der Produktreihe Tolonate von Rhone Poulenc wie bspw. Tolonate HDB 75 MX oder Tolonate HDT 90 sowie die Produkte aus der Produktreihe Vestanat von Hüls bzw. Degussa wie bspw. Vestanat IPD, Vestanat T 1890/100 oder Vestanat T 2960.

30

Bevorzugt sind Verbindungen, deren Isocyanatgruppen unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. Diese Eigenschaft erleichtert die Reaktionsführung,

- 20 -

ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Ein Beispiel für ein solch bevorzugtes Polyisocyanat ist Isophorondiisocyanat.

Als Polyisocyanate eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch
5 die analogen Isothiocyanate.

Die erfindungsgemäßen Urethan(meth)acrylate lassen sich durch Verfahren herstellen, bei denen man mindestens ein
Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester mit mindestens einem Polyisocyanat und
10 mindestens einem organischen Alkohol umsetzt. Hierbei sind verschiedene Reaktionen denkbar. Die acrylierte oder methacrylierte Polyurethane liefernde Reaktionsfolge kann zweistufig sein. In der ersten Stufe wird der organische Alkohol mit einem äquivalenten Überschuss des organischen Polyisocyanates unter Bildung eines Zwischenproduktes mit endständigen
15 Isocyanatgruppen umgesetzt; in der zweiten Stufe der Reaktionsfolge wird das Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen mit der Hydroxyacrylat- oder Hydroxymethacrylatverbindung unter Bildung des acrylierten oder methacrylierten Polyurethans umgesetzt. Unter
"Äquivalentüberschuss" versteht man, dass das Verhältnis von
20 Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen mindestens größer als 1:1 ist und bis zu etwa 2:1, vorzugsweise bis zu etwa 1,3:1, betragen kann.

In der zweiten Stufe wird das Hydroxyacrylat oder Hydroxymethacrylat mit dem Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen in einer Reaktion
25 umgesetzt, die an den freien Isocyanatgruppen des Zwischenproduktes erfolgt. Es wird bevorzugt eine solche Menge an Hydroxyacrylat oder Hydroxymethacrylat verwendet, dass mindestens etwa 80 % der freien Isocyanatgruppen des Zwischenproduktes umgesetzt werden.

30 Die Reaktionsfolge zur Herstellung des acrylierten oder methacrylierten Polyurethans sowie ihre Bedingungen sind dem Fachmann geläufig.

- 21 -

Gewöhnlich kann die Reaktion zwischen etwa 30 bis 80°C, vorzugsweise zwischen etwa 35 bis 60°C, erfolgen.

Die Urethan(meth)acrylate der vorliegenden Erfindung können auch in einer
5 zweistufigen Synthese hergestellt werden, bei der bspw. äquimolare Mengen Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester und Polyisocyanat umgesetzt werden, wonach man das so erhaltene Reaktionsprodukt mit einem geeigneten Menge Alkohol, bspw. Polyoxyalkylen reagieren lässt. Bei Wahl geeigneter Polyisocyanate oder durch eine geschickte Reaktionsführung lassen sich so
10 insbesondere Urethan(meth)acrylate mit zwei reaktiven endständigen ethylenisch ungesättigten Funktionalitäten erhalten.

Es ist des weiteren denkbar, die Umsetzung in einem Schritt durchzuführen. Hierbei entsteht ein Gemisch aus Urethan(meth)acrylaten mit einer
15 unterschiedlichen Anzahl an ethylenisch ungesättigten Funktionalitäten. Es hat sich gezeigt, dass bei Verwendung von trifunktionalen Polyoxyalkylen häufig tetrafunktionale Urethan(meth)acrylate mit Verbindungsgruppen der Formel (IV) entstehen, wie diese weiter oben beispielhaft dargestellt sind. Die so erhaltenen Gemische können als Zusatzstoff in den
20 (Meth)acrylatharzen ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden. Die Reaktion kann in Substanz, d.h. ohne Verwendung eines weiteren Lösungsmittels durchgeführt werden. Falls gewünscht kann auch ein inertes Lösungsmittel eingesetzt werden. Hierzu gehören unter anderem Benzol, Toluol und Methylisobutylketon (MIBK), Methylethylketon (MEK).

25 Die Umsetzung der Isocyanatgruppen mit den Hydroxygruppen ist in der Fachwelt weithin bekannt. So kann die Reaktionstemperatur über einen weiten Bereich variieren, aber häufig liegt die Temperatur im Bereich von 30°C bis 120°C, vorzugsweise im Bereich von 60°C bis 90°C. Ähnliches gilt
30 für den Druck bei der die Umsetzung vollzogen wird. So kann die Reaktion sowohl bei Unterdruck als auch bei Überdruck stattfinden. Vorzugsweise wird sie aber bei Normaldruck durchgeführt. Die Reaktion kann unter Luft als

- 22 -

auch unter Schutzgasatmosphäre stattfinden, wobei vorzugsweise ein geringer Sauerstoffanteil vorhanden ist, da dieser eine mögliche Polymerisation inhibiert.

- 5 Gewöhnlich wird zur Herstellung der Urethan(meth)acrylate ein Katalysator verwendet. Geeignete Katalysatoren und ihre wirksamen Konzentrationen sind dem Fachmann bekannt. Sie umfassen bspw. Amine wie Triethylendiamin, Morpholin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, Piperazin, Triethanolamin, Triethylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-
- 10 diaminobutan, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, , N,N-Diethylcyclohexylarnin und N,N,N',N'-Tetramethyldiaminomethan sowie organische Zinnverbindungen wie Dibutylzinndilaurat, Zinndioctoat, Dioctylzinndiacetat, Bleioctoat, Stannooleat, Stannotallat und Dibutylzinnoxid. Diese Katalysatoren sowie die Mengen, in denen diese Verbindungen eingesetzt werden, sind in der
- 15 Fachwelt weithin bekannt und beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Stichwort "Polyurethanes" beschrieben.

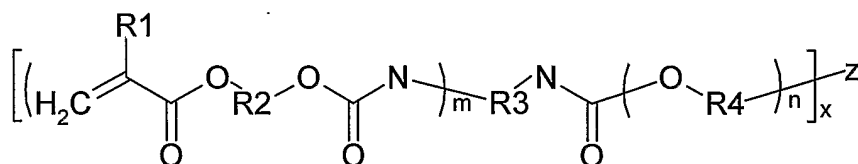
- Die Reaktionsfolge kann in Anwesenheit eines geeigneten organischen Lösemittels durchgeführt werden. Das organische Lösemittel kann ein
- 20 übliches, chemisch inertes Lösemittel sein, wie 2-Ethoxyethylacetat, Xylol oder Toluol. Vorzugsweise wird jedoch ein reaktionsfähiges Lösemittel verwendet, das als Komponente eines Beschichtungssystems zusammen mit dem acrylierten oder methacrylierten Polyurethan eingesetzt werden kann. Bei Verwendung eines inerten Lösemittels wird das acrylierte oder
- 25 methacrylierte Polyurethan aus diesem in üblicher Weise gewonnen, bevor es in einem Beschichtungssystem verwendet wird.

- Zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Beschichtungssystemen sind sowohl monofunktionelle als auch di- oder mehrfunktionelle
- 30 Urethanmethacrylate geeignet. Zur Herstellung di- oder mehrfunktioneller Urethanmethacrylate werden entsprechend höherwertige organische

- 23 -

Alkohole wie Diole, Triole bzw. Tetraole und/oder Polyisocyanate mit drei oder mehr Isocyanatgruppen eingesetzt.

- Die erfindungsgemäßen Urethan(meth)acrylate sind bspw. durch die
5 folgende Formel VI darstellbar:



(VI)

worin

- 10 R1 Wasserstoff oder Methyl ist,
R2 eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 20
Kohlenstoffatomen oder Alkylenoxide mit 4 bis 50 Kohlenstoffatomen ist,
R3 eine bis 18 Kohlenstoffatome enthaltende aromatische, aliphatische oder
cycloaliphatische Gruppe darstellt, die sich von Diisocyanaten oder
15 Diisocyanatgemischen ableiten,
R4 einen Alkylenrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen unter der
Voraussetzung darstellt, dass mindestens die Hälfte aller Reste R4 des
Urethan(meth)acrylats der Formel (VI) 3 oder mehr Kohlenstoffatome
aufweisen,
20 m eine ganze Zahl ≥ 1 ,
n eine ganze Zahl ≥ 10 ,
x eine ganze Zahl ≥ 3 und
Z eine von Alkoholen mit mindestens zwei Hydroxygruppen oder von
Polyisocyanaten mit mindestens zwei Isocyanatgruppen abgeleitete
25 Verbindungsgruppe ist.

- Der Begriff "Alkylen" bedeutet ein divalenter Rest, der durch das Entfernen
von zwei Wasserstoffatomen jeweils von einem nicht-benachbarten
Kohlenstoffatom eines ursprünglichen Kohlenwasserstoffs erhalten wird und
30 umfasst Alkylen von 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, einschließlich

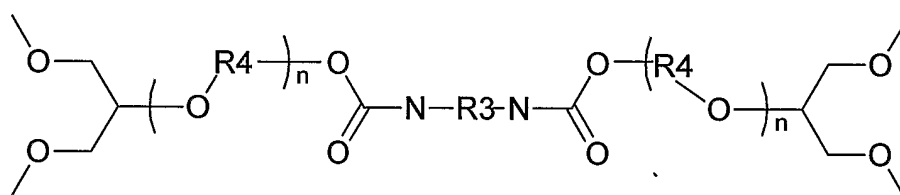
- 24 -

beispielsweise 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 1,8-Octylen und 1,10-Decylen. Diese Reste können verzweigt als auch linear sein. Des weiteren können diese Gruppen auch substituiert sein.

- 5 Die Gruppen R2 bis R4 sowie die Zahlen m und n leiten sich von den bei der Umsetzung eingesetzten Ausgangsstoffe ab. Diese sind weiter oben beschrieben.

- Die Verbindungsgruppe Z sowie die Zahl x sind ebenfalls von den
 10 Ausgangsstoffen abhängig. Darüber hinaus können der Rest Z und der Parameter x auch durch die Reaktionsführung und die Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe beeinflusst werden. Wird beispielsweise Glycerin als Z gewählt, so können hieraus unter anderem auch Verbindungsgruppen der Formel (VII)

15



(VII)

- gebildet werden, die durch Kopplung von zwei Polyoxyalkylenen mit
 20 Polyisocyanaten entstehen können, wobei R3, R4 und n die zuvor genannte Bedeutung haben. Es ist allerdings auch die Bildung von Makromolekülen denkbar, die durch die Kopplung von mehr als zwei Polyoxyalkylenen entstehen.
- 25 Die Komponente A kann des weiteren auch andere Comonomere enthalten, die mit oben genannten (Meth)acrylaten copolymerisierbar sind. Zu diesen gehören u. a. Vinylester, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem

- 25 -

- Alkylsubstituenten am Ring, wie beispielsweise Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole, Vinyl- und Isopropenylether, Maleinsäurederivate, wie beispielsweise
- 5 Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid, Phenylmaleinimid und Cyclohexylmaleinimid, und Diene, wie beispielsweise 1,3-Butadien und Divinylbenzol.

- Die oben beschriebenen (Meth)acrylate können bspw. mit folgenden
- 10 Comonomeren umgesetzt werden:
- Alkyl(meth)acrylate, bspw. mit einer linearen Alkylgruppe mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, n-Nonylmethacrylat, n-Decylacrylat, n-Decylmethacrylat, n-Dodecylacrylat, n-Dodecylmethacrylat; Styrol und insbesondere mit einem
- 15 Alkylrest substituierte Styrole, wie z.B. Vinyltoluol, α -Methylstyrol und tert.-Butylstyrol; Polyol(meth)acrylate, bspw. Diacrylate und Dimethacrylate folgender Verbindungen: Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 2-Ethyl-2-methyl-1,3-
- 20 propandiol, 2,2-Diethyl-1,3-propandiol, Diethylenglycol, Dipropylenglycol, Triethylenglycol, Tripropylenglycol, Tetraethylenglycol, Tetrapropylenglycol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Glycerin und Pentaerythritol; bspw. auch Triacrylate und Trimethacrylate folgender Verbindungen: Trimethylolethan. Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythritol; bspw. auch
- 25 Tetraacrylate und Tetramethacrylate von Pentaerythritol; bspw. auch Di(meth)acrylate und Hexa(meth)acrylate von Dipentaerythritol; bspw. auch Poly(meth)acrylate von mono- oder polyethoxylierten oder mono-oder polypropoxylierten Polyolen wie z. Bsp. Triacrylate und Trimethacrylate von triethoxyliertem und tripropoxylierten Trimethylolpropan, Triacrylate und
- 30 Trimethacrylate von tripropoxyliertem Glycerin, Triacrylate, Trimethacrylate, Tetraacrylate und Tetramethacrylate von tetraethoxyliertem Pentaerythritol sowie deren Mischungen in allen Verhältnissen; (Meth)acrylate von

- 26 -

Dicyclopentenylen und Dicyclopentenylalkylen wie z. Bsp. Acrylate und Methacrylate von Dicyclopentenyläthyl, Acrylate und Methacrylate von Dicyclopentenylisopropyl sowie Methacrylate von Dicyclopentenylneopentyl.

5

Der Anteil der Comonomere sollte auf maximal 50 Gew.-% der Komponente A beschränkt werden, da andernfalls die mechanischen Eigenschaften der

auspolymerisierten Beschichtungen nachteilig beeinflusst werden könnten. Der Anteil der Vinylaromaten wird hierbei bevorzugt auf 30 Gew.-% der Komponente A begrenzt, da höhere Anteile zu einer Entmischung des Systems führen könnten. Der Anteil der Vinylester ist vorzugsweise auf 30 Gew.-% der Komponente A limitiert, da diese bei tiefen Temperaturen unter Umständen nur ungenügend durchhärten und zu einem ungünstigen Schrumpfverhalten neigen können.

15

Alle oben genannten Monomere, die in der Komponente A enthalten sind, sind kommerziell erhältlich oder nach bekannten Methoden synthetisierbar. Alle genannten Monomere können entweder allein oder in Form einer Mischung von mehreren Monomeren verwendet werden.

20

Komponente B

Zur Einstellung der Viskosität des Reaktionsharzes und der Verlaufseigenschaften sowie zur besseren Härtung oder anderen

Eigenschaften des Harzes oder der auspolymerisierten Beschichtung kann der Komponente A ein Polymer oder ein Präpolymer zugegeben werden. Dieses (Prä)polymer soll in der Komponenten A löslich oder quellbar sein. Bezogen auf die Summe A + B können zwischen 0,1 und 30 Gew.-% des (Prä)polymers eingesetzt werden. Vorzugsweise enthalten Reaktionsharze, die zur Herstellung dünner Beschichtungen einer Dicke unter 5 mm entwickelt werden, bevorzugt mindestens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-% eines (Prä)polymers, bezogen auf die Summe A + B.

- 27 -

Insbesondere sind z. B. Poly(meth)acrylate als Komponente B geeignet, die als festes Polymerisat in A gelöst werden können. Sie können ebenfalls als sogenannte Sirupe, d. h. als teilweise polymerisierte Massen entsprechender

5 Monomere verwendet werden. Auch hierbei ist es bevorzugt, dass diese Massen nur geringe Mengen (d. h. maximal 10 Gew.-%) an Methyl(meth)acrylat und/oder Ethyl(meth)acrylat und/oder n-, iso- bzw. tert.-Butylmethacrylat aufweisen bzw. davon frei sind.

10 Weiterhin sind u. a. Polyvinylchloride, Polyvinylacetate, Polystyrole, Epoxydharze, ungesättigte Polyester, Polyurethane oder Mischungen hiervon oder mit oben genannten Poly(meth)acrylaten als Komponente B geeignet. Die genannten (Prä)polymere können auch als Copolymere eingesetzt werden.

15

Zu im Rahmen der Erfindung mit besonderem Erfolg einsetzbaren (Prä)polymeren gehören u. a. Bindemittel auf Basis von (Meth)acrylaten, die kein Monomer freisetzen, wie beispielsweise PLEXIGUM PM 381, welches von der Firma Röhm GmbH bzw. Degussa AG erhältlich ist.

20 Generell sind die oben genannten (Prä)polymere kommerziell erhältlich. Sie können aber auch auf dem Fachmann bekannte Weise hergestellt werden.

Diese Polymere dienen beispielsweise zur Regulierung der Flexibilitätseigenschaften und/oder der Viskosität, der Schrumpfreulierung,

25 als Stabilisator, als Hautbildner sowie als Verlaufsverbesserer.

Komponente C

Diese Komponente umfasst alle ungesättigten organische Verbindungen, die

30 in dünner Schicht an der Luft „trocknen“, d.h. vom flüssigen in den festen Zustand übergehen. Hierzu gehören sog. trocknende Öle. Der Begriff „trocknende Öle“ schließt alle ölhaltigen Produkte ein, die sich, ggf. nach

- 28 -

geeigneter Vorbehandlung, in dünner Schicht bspw. durch Einwirkung von Luftsauerstoff zu einem Film verfestigen und daher bspw. als Filmbildner in Lacken geeignet sind. Diese Öle sind ungesättigt, vorzugsweise hoch ungesättigt, und enthalten einen großen Anteil Doppelbindungen.

5

Ein klassisches Beispiel sind trocknende Öle, die ungesättigte Fettsäuren mit mindestens einer Doppelbindung, insbesondere 2 oder 3 Doppelbindungen enthalten. Ein Maß für die Trockenfähigkeit dieser Öle, also für ihren ungesättigten Charakter bzw. die Anzahl der Doppelbindungen pro Molekül, ist die Iodzahl nach Wijs. Besonders geeignet sind Öle mit einer Iodzahl von 10 120 und mehr. Beispiele für trocknende Öle sind Leinöl, Holzöl (Tungöl), Hanföl, Mohnöl, Perillaöl, Saffloröl, Distelöl, Calendulaöl, Sojaöl, Tallöl, Vernonienöl oder Walnussöl. Aber auch ggf. dehydratisiertes Rizinusöl, Heringsöl und Sardinenöl sind geeignet. Die konjugierten Derivate der 15 genannten Öle sowie geblasene und chemisch modifizierte Öle sind ebenso geeignet. Verschiedene Pflanzenöle und die Eigenschaften dieser Öle sind in Surface Coatings, Bd. 1, Raw Materials and Their Usage, S. 20-38 (2. Auflage 1983, Chapman and Hall) beschrieben. Die Bestimmung des Iodwertes gemäß dem Wijs-Verfahren ist auf Seite 34 dieser Publikation 20 beschrieben.

Als Komponente C sind außerdem Ester der Fettsäuren ungesättigter Pflanzenöle geeignet, insbesondere Alkylester. Der Alkylester ist vorzugsweise ein (C1-C6)-Alkylester und mehr bevorzugt ein (C1-C4)- 25 Alkylester. Die Ester können zum Beispiel durch Umesterung des Öls mit einem Alkohol hergestellt werden. Ferner können ungesättigte Mineralöle, insbesondere Alkene und Alkine mit einer oder mehreren Mehrfachbindungen verwendet werden.

30 Es können, bezogen auf die Summe der Komponenten A + B, bis zu 30 Gew.-% an trocknenden Ölen zugesetzt werden.

- 29 -

Komponente D

Zur Verhinderung der Inhibierung der Polymerisationsreaktion durch Luftsauerstoff kann dem Harz mindestens ein Paraffin und/oder mindestens
5 ein Wachs zugesetzt werden, wobei sich ihre Konzentration bevorzugt nahe oder etwas oberhalb der Löslichkeitsgrenze befindet. Beim Verdampfen von Rezepturbestandteilen, insbesondere, falls vorhanden, der leichtflüchtigen wenig riechenden Verbindung (Komponente E, s.u.), wird die Löslichkeitsgrenze überschritten, es bildet sich ein feiner Paraffinfilm auf der
10 Oberfläche, welcher eine Luftinhibierung der oberen Harzschichten wirksam verhindert und so zu einer trockenen Oberfläche führt.

Bei Wachsen und Paraffinen handelt es sich im allgemeinen um unpolare Substanzen, die sich im flüssigen, unausgehärteten Harz lösen. Mit
15 zunehmender Vernetzung während der Polymerisation nimmt ihre Verträglichkeit mit dem Harz ab, so dass sie eine zweite Phase bilden und an die Oberfläche der polymerisierenden Harzmasse migrieren können. Sie sind dann in der Lage, einen geschlossenen Film an der Oberfläche zu bilden, und können diese Masse gegenüber dem Luftsauerstoff absperrern.
20 Durch diesen Ausschluss des Sauerstoffs wird die Auspolymerisation des Harzes an seiner Oberfläche unterstützt. Insbesondere verringert der Zusatz von Wachsen und/oder Paraffinen somit die Klebrigkeit der Oberfläche, so dass der Inhibitorwirkung von Sauerstoff entgegengewirkt werden kann.

25 Prinzipiell sind alle Substanzen geeignet, die das oben beschriebene Verhalten einer homogenen Oberflächenschichtbildung bei Unterschreitung der Löslichkeitsgrenzen zeigen. Es können natürliche Wachse, und zwar pflanzliche und tierische Wachse sowie Mineralwachse, chemisch modifizierte Wachse und synthetische Wachse eingesetzt werden. Zu
30 geeigneten Wachsen gehören unter anderem Paraffin, mikrokristallines Wachs, Carnauba-Wachs, Bienenwachs, Lanolin, Walfischtran, Polyolefinwachse, Amidwachse, Montanwachse, Teflonwachse, Ceresin,

- 30 -

- Candelilla-Wachs und dergleichen. Als besonders geeignet haben sich aber Paraffine erwiesen. Diese bestehen überwiegend aus geradkettigen Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel C_nH_{2n+1} mit $n = 10-70$ und einem Anteil an iso- und Cycloalkanen von 0 bis 60%. Diese aus den
- 5 Vakuumdestillationsschnitten leichter und mittlerer Schmieröle erhaltenen Wachse besitzen den Vorteil, dass sie unter den in (Meth)acrylatharzen vorherrschenden Bedingungen extrem unreaktiv sind. Sie sind unlöslich in Wasser und kaum löslich in niedermolekularen aliphatischen Alkoholen und Ethern. Sie sind besser löslich in Ketonen, Chlorkohlenwasserstoffen,
- 10 Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und höheren Aromaten. Die Löslichkeit nimmt mit höherem Schmelzpunkt, d. h. mit zunehmender Molmasse des Wachses ab. Die Erweichungspunkte der makrokristallinen Paraffine liegen bevorzugt zwischen 35 und 72, können aber auch je nach der Anwendung im Einzelfall höher oder tiefer liegen.
- 15 Bevorzugt für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Methacrylatharzen haben sich unter anderem vollständig raffinierte und entölte Wachse erwiesen. Der Ölgehalt dieser Typen kann bspw. bei 2,5% liegen. Besonderer Vorzug wird Produkten mit einem Erweichungspunkt zwischen
- 20 40 und 60°C gegeben.
- Vorzugsweise werden die Wachse und/oder Paraffine in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis B, zugesetzt. Überschreitet die zugesetzte Menge an
- 25 Wachs und/oder Paraffin eine Menge von 5 Gew.-% deutlich, so kann dies einen nachteiligen Einfluss auf die Festigkeit der Bodenbeschichtung haben. Unterschreitet die zugesetzte Menge an Wachs und/oder Paraffin eine Menge von 1 Gew.-% deutlich und ist keine Komponente C vorhanden, so könnten die Harze nicht klebefrei aushärten.

- 31 -

Komponente E

- Da die Paraffine und/oder Wachse durch Verdunstung ihre erfindungsgemäße Wirkung zeigen, ist es notwendig, dass bei ihrer
- 5 Anwesenheit zumindest eine Komponente der Rezeptur genügend Verdunstung aufweist. Zu diesem Zweck kann eine geruchsarme leichtflüchtige Verbindung zugesetzt werden. Bevorzugt sind aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, in welchen die Komponente D gut löslich ist. Durch die Flüchtigkeit dieser Komponente
- 10 gelangt das mindestens eine Wachs und/oder Paraffin an die Oberfläche der Beschichtung und bildet dort eine sauerstoffundurchlässige Schutzschicht. Hierfür geeignet sind alle Verbindungen, insbesondere Kohlenwasserstoffe, welche in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung diese Eigenschaft aufweisen. Der Anteil der Komponente E beträgt vorzugsweise 0,1 bis 20
- 15 Gew.-%, abhängig von der Menge und den physikalischen Eigenschaften der weiteren Komponenten, insbesondere der Komponente D.

Komponente F

- 20 Das erfindungsgemäße Harz mit den Komponenten A bis E ist zur Kalthärtung geeignet, d. h. zur Polymerisation kann es ein Redoxsystem aus einem Beschleuniger und einem bspw. peroxidischen Katalysator oder Initiator enthalten. Die Mengen, in denen diese Beschleuniger und Initiatoren zugegeben werden, sind vom jeweiligen System abhängig und vom
- 25 Fachmann durch Routineuntersuchungen zu ermitteln. Sie müssen jedoch zur Kalthärtung der Komponente A ausreichen.

- Der Beschleuniger wird bspw. in einer Menge von 0,01 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus den
- 30 Komponenten A bis E, eingesetzt. Eine andere Berechnungsmöglichkeit ist das 0,5 bis 9-Fache des Gewichts des eingesetzten Katalysators (s.u.).

- 32 -

Zu den als Beschleuniger besonders geeigneten Verbindungen gehören unter anderem Amine und Mercaptane, wie beispielsweise Toluidine wie Dimethyl-p-toluidin, Diisopropoxy-p-toluidin, N,N-Bis(2-Hydroxyethyl)-p-toluidin, aber auch Anilin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, p-
5 Dimethylaminobenzaldehyd, Phenylethanolamin und Glykoldimercaptoacetat, wobei N,N-Bis(2-hydroxy-ethyl)-p-toluidin und Dimethyl-p-toluidin besonders bevorzugt sind. Diese Amine können in einer Menge von 0,1 – 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 – 2 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A+B, vorliegen.

10

Des weiteren können als Beschleuniger organische Metallsalze dienen, bspw. Salze aliphatischer Carbonsäuren mit 4 bis 30 C-Atomen, wie Butyrate, Pentanate, Hexanate, Oktanate, Acetylacetonate, Naphthenate und Oleate. Bevorzugte Metalle sind bspw. Cobalt, Calcium, Mangan,
15 Kupfer, Zink, Kalium, Blei, Kobalt, Eisen, Vanadium oder Zirkonium, wobei die Naphthenate des Kobalts, des Mangans, des Kaliums und des Calciums besonders bevorzugt sind. Geeignet sind auch Salze bzw. Komplexe von Übergangsmetallen und Aminen. Diese Beschleuniger können in einer Menge von 0,0005 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Summe der
20 Komponenten A + B, vorliegen.

Als peroxidischer Katalysator oder Initiator eignen sich vorzugsweise solche, die in der Komponente A löslich sind, bspw. Peroxide oder Hydroperoxide einer Kohlenwasserstoffverbindung mit 3 bis 18 C-Atomen. Sie können in
25 einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A+B, vorhanden sein.

Geeignet sind ferner auch Verbindungsgruppen wie Ketonperoxide, Diacylperoxide, Perester, Perketate sowie Mischungen von Verbindungen
30 dieser Gruppen miteinander sowie mit nicht genannten wirksamen Härtern und Initiatoren. Besonders bevorzugt sind für diesen Zweck Verbindungen wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Ketonperoxid,

- 33 -

- Dilaurylperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert-Butylperoxybenzoat, tert-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexano-yl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, 2,2-Bis-(tert-butylperoxy)butan, 1,1-Bis(tert-butylperoxy)cyclohexan, tert-Butylperoxy-isopropylcarbonat, 1,1-Bis(tertbutylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, Diisopropylphenylhydroperoxid, Methylethylketylhydroperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Dicumylperoxid, Bis(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen aus Keton-Peroxid-
- 5
- 10 Typen, Perester-Typen, sowie Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander. Von den oben genannten Verbindungen ist Dibenzoylperoxid bevorzugt.

- Wenn man den Anteil dieser Initiatoren auf die Summe aus den
- 15 Komponenten A bis F, bezieht, können sie in einer Menge im Bereich von 0, 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-%, eingesetzt sein. Im Harz können von der Komponente F schon die Beschleuniger, z. B. N,N-Bis-2-hydroxyethyl-p-toluidin, enthalten sein, ohne dass eine Polymerisation bei Umgebungstemperatur stattfindet. Durch Zugabe der restlichen Bestandteile
- 20 der Komponente F wird die Reaktion gestartet, wobei die Komponente F üblicherweise so bemessen ist, dass das (Meth)acrylat-System eine Topfzeit von 10 min bis 35 min hat. Das erfindungsgemäße (Meth)acrylat-System enthält also nur unmittelbar vor der Anwendung die vollständige Komponente F. Bis zum Gebrauch ist die Komponente F nicht oder nur zum Teil
- 25 enthalten, oder mit anderen Worten, das vollständige funktionsfähige Redoxsystem ist bis zur Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile von diesen fernzuhalten, während einzelne Bestandteile des Redoxsystems bereits mit polymerisierbaren Substanzen vorgemischt sein können.

- 34 -

Komponente G

Die Komponente G umfasst eine Vielzahl von in (Meth)acrylat-Reaktionsharz für Bodenbeschichtungen üblichen Additiven, die allerdings nicht zwingend

5 enthalten sein müssen. Beispielfhaft seien nur genannt:

Abbindemittel, Antistatika, Antioxidantien, Biostabilisatoren, chemische Treibmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Schmiermittel, Farbmittel, Fließverbesserungsmittel, Oberflächenadditive, Dispergierhilfsmittel, Füllstoffe, Gleitmittel, Haftvermittler, Inhibitoren, Katalysatoren,

10 Lichtschutzmittel, optische Aufheller, organische Phosphite, Öle, Pigmente, Schlagzähigkeitsverbesserer, Verstärkungsmittel, Verstärkungsfasern, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher.

Diese optionalen Additive können in wechselnden Mengen im

15 erfindungsgemäßen Harz enthalten sein. Einige Additive sind im Rahmen der Erfindung besonders bevorzugt, wie beispielsweise die Zusatzstoffe der Gruppen G 1 bis G 4.

Gruppe G 1

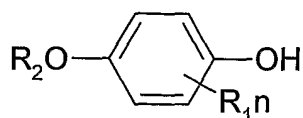
20

Die Gruppe G 1 umfasst Inhibitoren zum Schutz vor unerwünschter, vorzeitiger Aushärtung. Diese wirken als Radikalkettenabbruchreagenzien zum Abfangen der üblicherweise vorhandenen Radikale und erhöhen die Lagerfähigkeit der Harzzubereitungen erheblich. Bei gewollt durch Zugabe

25 organischer Peroxide initiiert Aushärtung besitzen die zugefügten Inhibitoren jedoch den Vorteil, schnell überfahrbar zu sein. Eingesetzt werden hauptsächlich 1,4-Dihydroxybenzole. Es können jedoch auch anders substituierte Dihydroxybenzole zum Einsatz kommen. Allgemein lassen sich derartige Inhibitoren mit der allgemeinen Formel VIII wiedergeben:

30

- 35 -



(VIII)

worin R^1 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Halogen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen

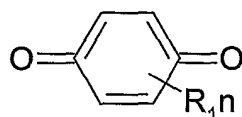
- 5 Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Cl, F oder Br;

n eine ganze Zahl im Bereich von eins bis vier, vorzugsweise eins oder zwei ist; und R^2 Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins

- 10 bis acht Kohlenstoffatomen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

Es können jedoch auch Verbindungen mit 1,4-Benzochinon als

- 15 Stammverbindung eingesetzt werden. Diese lassen sich mit der allgemeinen Formel IX beschreiben

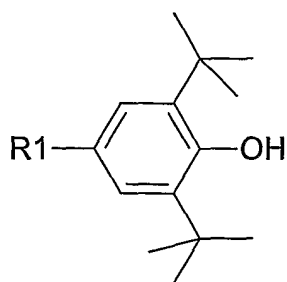


(IX)

- 20 worin R_1 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Halogen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Cl, F oder Br; und n eine ganze Zahl im Bereich von eins bis vier, vorzugsweise
- 25 eins oder zwei ist.

Ebenso können Phenole der allgemeinen Formel X eingesetzt werden:

- 36 -

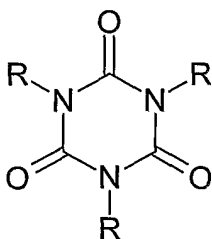


(X)

- 5 worin R1 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Aryl oder Aralkyl, Propionsäureester mit ein- bis vierwertigen Alkoholen, welche auch Heteroatome wie S, O und N enthalten können, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, bedeutet.

10

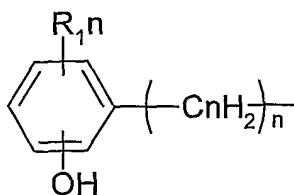
Eine weitere vorteilhafte Substanzklasse stellen sterisch gehinderte Phenole auf Basis von Triazinderivaten der allgemeinen Formel XI dar:



(XI)

15

wobei R eine Verbindung der allgemeinen Formel XII bedeutet



(XII)

- 37 -

worin $R_1 = C_nH_{2n+1}$ mit $n = 1$ oder 2 ist.

Geeignet sind auch Phenothiazin und seine Derivate.

- 5 Besonders bevorzugt sind die Verbindungen 1,4-Dihydroxybenzol, 4-Methoxyphenol, 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzochinon, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-tert.-butylphenol, 2,2-Bis[3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl-1-oxoperopoxymethyl)]1,3-propandiylester,
- 10 2,2'-Thiodiethylbis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)]propionat, Octadecyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl-2,2-methylenbis-(4-methyl-6-tert.-butyl)phenol, Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-S-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion, Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy)-S-triazin- 2,4,6-(1H,3H,SH)trion oder tert.-Butyl-
- 15 3,5-dihydroxybenzol.

Bezogen auf das Gewicht der Gesamtrezeptur des Harzes beträgt der Anteil der Inhibitoren einzeln oder als Mischung im allgemeinen 0,0005 bis 2 Gew.-%. Diese Inhibitoren sind generell kommerziell erhältlich oder auf dem

- 20 Fachmann bekannte Weise herzustellen.

Gruppe G 2

- Die Gruppe G 2 umfasst Füllstoffe und/oder Pigmente in der flüssigen
- 25 Harzzubereitung. Hierfür eignen sich alle üblichen Zusätze wie z. Bsp. natürliche und synthetische Calciumcarbonate, Dolomite, Calciumsulfate, Silikate wie z. Bsp. Aluminiumsilikat, Zirkonsilikat, Talkum, Kaolin, Glimmer, Feldspat, Nephelin-Syelit, Wollastonit, aber auch Glaskugeln oder Silikatkugeln, Siliziumdioxid in Form von Sand, Quarz, Quarzit, Novaculit,
- 30 Perlit, Tripoli und Diatomeenerde, Bariumsulfate, Carbide wie z. B. Siliziumcarbid, Sulfide (z. B. MoS_2 , ZnS) oder auch Titanate wie z.B. $BaTiO_3$, Molybdate wie z. B. Zink-, Calcium-, Barium-, Strontiummolybdate,

- 38 -

Phosphate wie z. Bsp. Zink-, Calcium, Magnesium. Ebenfalls gut geeignet sind Metallpulver oder Metalloxide wie z. Bsp. Aluminiumpulver, Silberpulver oder Aluminiumhydroxid. Auch zum Einsatz kommen Ruße, Graphitpulver, Holzmehl, synthetische Fasern (bspw. auf der Basis von

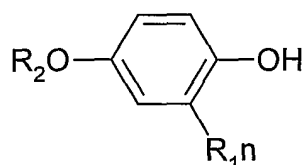
- 5 Polyethylenterephthalat, Polyvinylalkohol), Basaltfasern, Kohlenstofffasern, Aramidfasern, Polybenzimidazolfasern, PEEK-Fasern, Polyethylenfasern, Borfasern, Keramikfasern. Übliche prozentuale Mengen bezüglich der Gesamt Rezeptur liegen zwischen 0 und 60% Gew.-%.

10 Gruppe G 3

Die Gruppe G 3 umfasst Antioxidantien und/oder Wärmestabilisatoren.

Diese Verbindungen sind dem Fachmann an sich bekannt. Beispielhaft für eine Vielzahl in Frage kommender Zusätze seien genannt: Chloranilsäure

- 15 (2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-1,4 benzochinon, Hydrochinon (1,4-Dihydroxybenzol), Irganox 1330 (1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-Butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, Vulkanox BHT (2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol), 4-tert.-Butylbrenzcatechin sowie Verbindungen der allgemeinen Formel XIII:



20

(XIII)

worin n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 4 ist, R₁ einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen

- 25 Arylrest oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Fluor oder Brom, bedeutet, und R₂ Wasserstoff oder ein substituiertes oder unsubstituiertes, lineares oder verzweigtes Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ist.

- 39 -

Bevorzugt sind auch Substanzen wie Irganox 1010 (3,5-Bis(1,1-dimethylethyl-2,2-methylenbis-(4-methyl-6-tert.-butyl)phenol), Irganox 1035 (2,2'-Thiodiethylbis-(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat), Irganox 1076 (Octadecyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, Topanol O, Cyanox 1790 (Tris-(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion), Irganox 1098 und dergleichen.

Gruppe G 4

10

Diese Gruppe umfasst Weichmacher. Weichmacher dienen z. B. als Aufnehmer für Peroxidkomponenten für das automatische 2-Komponenten Mischverfahren (Phlegmatisierungsmittel), zur Regulierung der Druck- und Biegezugfestigkeit sowie zum Einstellen der Oberflächenspannung. Für die Verwendung in (Meth)acrylat-Reaktionsharzen bekannte Weichmacher sind z. Bsp. Phthalsäureester, Adipinsäureester, Chlorparaffine, Harnstoffharze, Melaminharze, modifizierte Phenolate sowie Polyglykolethane.

15

Die erfindungsgemäßen Reaktionsharze können, bezogen auf 10 Gewichtsteile der Summe aus den Komponenten A und B, bis zu 7 Gewichtsteile, vorzugsweise bis zu 2 Gewichtsteile eines Weichmachers enthalten.

20

Erfindungsgemäße Beschichtungen können durch Auftragen und Aushärten eines erfindungsgemäßen polymerisierbaren, bei Temperaturen von -50 bis +50°C, vorzugsweise bei Umgebungstemperatur (+10 bis +30°C) erfindungsgemäßen (Meth)acrylat-Systems erhalten werden. Diese können grundsätzlich auf allen festen Untergründen aufgebracht werden. Besonders geeignet sind Asphalt, Betonasphalt, Bitumenestrich, Beton, Estrich, Keramikfliesen, Kunststoff, Glas, Papier, Metall, wie beispielsweise Stahl oder Aluminium, sowie Holz. Je nach Art des Untergrundes ist es vorteilhaft, vor dem Aufbringen des erfindungsgemäßen Reaktionsharzes eine

25

30

- 40 -

Grundierung auf den Untergrund aufzutragen. Diese Grundierungen sind in der Fachwelt weithin bekannt und können im allgemeinen kommerziell erhalten werden.

- 5 Nachfolgend wird die Erfindung durch Ausführungsbeispiele eingehender erläutert.

Es wurde eine Zusammensetzung mit folgenden Bestandteilen durch Mischen hergestellt:

10

Verbindung	Gewichtsteile
Diethylenglykoldimethacrylat	2
β -Methacryloyl-oxyethyl-hydrogenphthalat	8
2,2-Bis[4-(methacryloxyethoxy)phenyl]-propan	30
2,2-Bis[4-(methacryloxydiethoxy)phenyl]-propan	30
2,2-Bis[4-(methacryloxypolyethoxy)phenyl]-propan	30
4-Methyl-2,6-di-tert.-butylphenol	0,04

In dieser Zusammensetzung wurden bei 60°C 6,0 Gewichtsteile Plexigum PM381 (gemahlenes Substanzpolymerisat auf Basis von Butylmethacrylat und Methylmethacrylat, Röhm GmbH) gelöst. Zu dieser neuen

- 15 Zusammensetzung wurden die in der Tabelle angegebenen Mengen an N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin, Paraffin (Smp. 50-52°C), Kobalt(II)-octoat (6 %-ige Lösung), Petroether und Perillaöl zugegeben. Alle in Tabelle angegebenen Werte sind Gewichtsteile, bezogen auf die Gesamtmenge des Reaktionsharzes (Komponente A) bis G)).

20

Nachdem die erhaltene Zusammensetzungen gut durchmischt waren, wurde zur Herstellung gefüllter Beschichtungen zu 1,0 Gewichtsteil Bindemittel 2,5 Gewichtsteile Quarzsand F36 zugefügt und intensiv durchmischt. Direkt vor der Härtung wurden 2,0 Gewichtsteile BP-50-FT, bezogen auf das

- 25 Bindemittel, eine Minute eingerührt. BP-50-FT ist ein Pulver, welches 50

- 41 -

Gew.-% Dibenzoylperoxid enthält, das mit Dicyclohexylphthalat phlegmatisiert wurde. Die Harze wurden in einer Dicke von ca. 1 bis 2 mm auf Beton aufgetragen und bei Umgebungstemperatur gehärtet. Die erzielten Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle aufgeführt.

5

Versuch-Nr.	N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin	Paraffin	Kobalt(II)-octoat	Petroletter	Perillaöl	klebfrei nach
1	0,6	2	—	—	—	n.b.
2	0,6	2	2	—	—	> 3d
3	0,6	2	2	10	—	> 3d
4	0,6	—	3	—	15	8h
5	0,6	2	3	—	15	2,5h
6	0,6	2	3	10	15	1,5h

Patentansprüche

1. Beschichtungssystem, enthaltend mindestens ein geruchsfreies (Meth)acrylat-Monomer und/oder Oligomer und/oder mindestens ein
5 (Meth)acrylat-Monomer und/oder Oligomer mit einem Molekulargewicht von mindestens 200 sowie ein oder mehrere ungesättigte Monomere und/oder Oligomere mit je einer oder mehreren reaktiven Doppelbindungen (Komponente A), und mindestens ein Paraffin und/oder Wachs (Komponente D).
10
2. Beschichtungssystem, enthaltend mindestens ein geruchsfreies (Meth)acrylat-Monomer und/oder Oligomer und/oder mindestens ein (Meth)acrylat-Monomer und/oder Oligomer mit einem Molekulargewicht von mindestens 200 sowie ein oder mehrere ungesättigte Monomere und/oder Oligomere mit je einer oder mehreren reaktiven Doppelbindungen (Komponente A), und mindestens eine ungesättigte organische Verbindung, die in dünner Schicht unter Einwirkung von Luftsauerstoff vom flüssigen in den festen Zustand übergeht (Komponente C).
15
20
3. System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sowohl die Komponente D als auch die Komponente C enthält.
- 25 4. System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es ferner mindestens eine leichtflüchtige wenigriechende Verbindung (Komponente E) enthält.
5. System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es ferner mindestens ein in (Meth)acrylat lösliches oder quellbares (Prä)polymer (Komponente B) und/oder
30 mindestens mindestens einen Hilfsstoff (Komponente G) und/oder

- 43 -

mindestens ein Redoxsystem enthaltend mindestens einen Beschleuniger und mindestens einen peroxidischen Katalysator (Komponente F) enthält.

- 5 6. System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es 50-100 Gew.-% ein- und/oder
- 10 mehrfunktionelle, substituierte und/oder unsubstituierte (Meth)acrylate, 0-10 Gew.-% Methyl(meth)acrylate, 0-10 Gew.-% Ethyl(meth)acrylate, 0-10 Gew.-% Butyl(meth)acrylate, 0-97 Gew.-% C₃-C₆-(Meth)acrylate, 0-50 Gew.-% (Meth)acrylate mit 7 und mehr C-Atomen im Alkoholrest, 0-50 Gew.-% Comonomere, 0-30 Gew.-% Vinylaromaten und 0-30 Gew.-% Vinylester enthält, wobei die Summe der Bestandteile 100 Gew.-% ergibt.
- 15 7. System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Komponente D, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, 1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 2 Gew.-% beträgt.
- 20 8. System nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente E mindestens ein aliphatischer Kohlenwasserstoff enthalten ist.
- 25 9. System nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Komponente E, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Summe der Komponenten A und B, 0,1 bis 20 Gew.-% beträgt.
- 30 10. System nach einem der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Komponente C, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, bis zu 30 Gew.-% beträgt.

- 44 -

11. System nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des (Prä)polymers 0,5 - 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-% bezogen auf die Summe der Komponenten A + B beträgt.
- 5
12. System nach einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Redoxsystem in einer Menge ausreichend zur Kalthärtung der Komponente A enthalten ist.
- 10
13. System nach einem der Ansprüche 2 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente C mindestens ein trocknendes Öl und/oder mindestens ein ungesättigtes Mineralöl enthält, insbesondere Leinöl, dehydratisiertes Rizinusöl, Holzöl, Hanföl, Mohnöl, Perillaöl, Saffloröl oder Walnussöl sowie Alkene und Alkine mit einer oder mehreren
- 15
- Mehrfachbindungen.
14. System nach einem der Ansprüche 5 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein (Prä)polymer auf Basis von (Poly)(Meth)acrylaten enthält.
- 20
15. System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es raffinierte und entölte Wachse mit einem Ölgehalt von maximal 2,5% und/oder Paraffine bzw. Wachse mit einem Erweichungspunkt zwischen 40 und 60°C enthält.
- 25
16. System nach einem der Ansprüche 5 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Redoxsystem ein System aus Aminen und Dibenzoylperoxid, insbesondere n,n-Bis(2-Hydroxyethyl)-p-toluidin und Dibenzoylperoxid enthalten ist.
- 30

- 45 -

17. Bodenbeschichtungen erhältlich durch Auftragen und Aushärten eines polymerisierbaren Beschichtungssystems nach einem der Ansprüche 1 bis 16.
- 5 18. Mit Klebstoff beschichteter Gegenstand, erhältlich durch Auftragen und Aushärten eines polymerisierbaren Klebstoffsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 16.
- 10 19. Mit einem Dichtstoff oder Dichtmittel beschichteter Gegenstand, erhältlich durch Auftragen und Aushärten eines polymerisierbaren Dichtstoff- bzw. Dichtmittelsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 16.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/26 C08F290/00 C09J133/00 C09D133/00 C08F283/00

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)

IPC 7 C08F C09J C09D

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)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 603 133 A (SANDOZ LTD ; SANDOZ AG (DE); SANDOZ AG (AT)) 22 June 1994 (1994-06-22) cited in the application the whole document -----	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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

19 January 2005

Date of mailing of the international search report

26/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Trauner, H-G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008728

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0603133	A	22-06-1994	DE 4242356 A1 16-06-1994
			AT 155499 T 15-08-1997
			DE 69312237 D1 21-08-1997
			DE 69312237 T2 11-12-1997
			EP 0603133 A1 22-06-1994
			ES 2107647 T3 01-12-1997
			JP 6211912 A 02-08-1994
			US 5387644 A 07-02-1995
			US 5470425 A 28-11-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/008728

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F220/26 C08F290/00 C09J133/00 C09D133/00 C08F283/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F C09J C09D		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 603 133 A (SANDOZ LTD ; SANDOZ AG (DE); SANDOZ AG (AT)) 22. Juni 1994 (1994-06-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-19
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 19. Januar 2005		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 26/01/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Trauner, H-G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008728

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0603133 A	22-06-1994	DE 4242356 A1	16-06-1994
		AT 155499 T	15-08-1997
		DE 69312237 D1	21-08-1997
		DE 69312237 T2	11-12-1997
		EP 0603133 A1	22-06-1994
		ES 2107647 T3	01-12-1997
		JP 6211912 A	02-08-1994
		US 5387644 A	07-02-1995
		US 5470425 A	28-11-1995