

(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  
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/014244 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09J 11/06,  
C09D 7/12

Rainer [DE/US]; 2136 S. Sanctuary Drive, New Berlin,  
WI 53151 (US). SCHREIBER, Gerald [DE/DE];  
Emil-Barth-Strasse 109, 40595 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08453

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Juli 2002 (30.07.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, BY, CA, CN,  
DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU,  
SG, SI, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 38 126.3 3. August 2001 (03.08.2001) DE

**Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF  
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHÖNFELD,

(54) Title: BINDING AGENT COMPONENT FOR SURFACE COATING AGENTS WITH IMPROVED ADHESIVE PROPERTIES

(54) Bezeichnung: BINDEMITTELKOMPONENTE FÜR OBERFLÄCHENBESCHICHTUNGSMITTEL MIT VERBESSERTEN HAFTEIGENSCHAFTEN

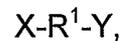
(57) Abstract: The invention relates to a binding agent component, containing at least one epoxy compound or at least one amino compound comprising at least two amino groups, or at least one hydroxy compound comprising at least two OH groups, or at least one mercapto compound comprising at least two SH compounds and at least one compound of general formula (I): X-R<sup>1</sup>-Y, in which R<sup>1</sup> represents a linear or branched, saturated or unsaturated, optionally substituted alkylene group, X represents SH, NH<sub>2</sub> or NHR<sup>2</sup> and Y represents a functional group, selected from the group consisting of COOH, (OH)<sub>2</sub>PO, (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> and (OH)(OR<sup>2</sup>)PO<sub>2</sub>. The invention also relates to a method for producing binding agent components of this type and to the use of the same.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Bindemittelkomponente, enthaltend mindestens eine Epoxyverbindung oder mindestens eine Aminoverbindung mit mindestens zwei Aminogruppen oder mindestens eine Hydroxyverbindung mit mindestens zwei OH-Gruppen oder mindestens eine Mercaptoverbindung mit mindestens zwei SH-Verbindungen und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I): X-R<sup>1</sup>-Y, worin R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest, X für SH, NH<sub>2</sub> oder NHR<sup>2</sup> und Y für eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus COOH, (OH)<sub>2</sub>PO, (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, (OH)(OR<sup>2</sup>)PO<sub>2</sub> steht, ein Verfahren zur Herstellung derartiger Bindemittelkomponenten sowie deren Verwendung.

WO 03/014244 A1

## **Bindemittelkomponente für Oberflächenbeschichtungsmittel mit verbesserten Hafteigenschaften**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Bindemittelkomponente, enthaltend mindestens eine Epoxyverbindung oder mindestens eine Aminoverbindung mit mindestens zwei Aminogruppen oder mindestens eine Hydroxyverbindung mit mindestens zwei OH-Gruppen oder mindestens eine Mercaptoverbindung mit mindestens zwei SH-Gruppen und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



worin  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 4 bis 22 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Aralkylrest mit 6 bis 24 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Arylenrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls substituierten Heteroarylenrest, X für SH,  $NH_2$  oder  $NHR^2$  und Y für eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus COOH,  $(OH)_2PO$ ,  $(OH)_2PO_2$ ,  $(OH)(OR^2)PO$  und  $(OH)(OR^2)PO_2$  steht und worin  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen steht, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Verbindungen der allgemeinen Formel I, ein Verfahren zur Herstellung derartiger Bindemittelkomponenten sowie deren Verwendung.

Der Haftung eines Oberflächenbeschichtungsmittels auf einer Substratoberfläche kommt im Hinblick auf eine dauerhafte Funktion des Oberflächenbeschichtungsmittels große Bedeutung zu. Insbesondere an Klebstoffe, die zwei Substrate möglichst dauerhaft miteinander verbinden sollen, werden diesbezüglich hohe Anforderungen gestellt. Die Klebkraft eines solchen Klebstoffs hängt einerseits von der Kompatibilität zwischen Klebstoff und dem Substrat, auf welches der Klebstoff aufgetragen werden soll ab, d. h., von der Adhäsion zwischen Klebstoff und Substrat. Darüber hinaus beruht die Klebkraft jedoch auch auf der Kohäsion des Klebstoffs selbst. Bereits kleine Veränderungen in der Zusammensetzung des Klebstoffs oder in dessen molekularer Struktur können eine drastische

Verringerung der Klebkraft hervorrufen und damit den Klebstoff entweder von vornherein unbrauchbar machen oder eine unter Verwendung eines solchen Klebstoffs ausgeführte Klebeverbindung schwächen oder sogar ganz zerstören.

Daher ist bereits bei der Formulierung eines Klebstoffs darauf zu achten, daß einzelne, dem Klebstoff zugeführte Komponenten die Klebkraft eines solchen Klebstoffs nicht nachteilig beeinflussen. Darüber hinaus kann eine mit Hilfe eines Klebstoffs ausgeführte Klebeverbindung durch Umwelteinflüsse und damit in Folge einer Veränderung der molekularen Struktur des Klebstoffs ihre Klebkraft über einen bestimmten Zeitraum derart einbüßen, daß eine feste Verbindung zweier Teile nicht mehr gewährleistet werden kann.

Besonders die Haftung von gehärteten Epoxidharzen auf Metallen z. B. bei der strukturellen Verklebung von Metallen mit Epoxidharzklebstoffen, nimmt durch Alterungsprozesse, insbesondere unter dem Einfluß von Feuchtigkeit, erheblich ab. Dies macht häufig den Einsatz aufwendiger Vorbehandlungsmethoden, beispielsweise Primerung, erforderlich. Eine derartige Vorbehandlung ist jedoch unter Kostengesichtspunkten nachteilig. In vielen Fällen, beispielsweise bei Unfallreparaturen in Karosseriebereich, sind diese Vorbehandlungsmethoden darüber hinaus nur eingeschränkt einsetzbar. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf im Karosseriebau häufig eingesetzte Stahl- oder Aluminiumbauteile, da die Haftung von 2K-Epoxidharzklebstoffen auf Stahl oder Aluminium, insbesondere bei unzureichender Substratvorbehandlung, häufig sehr schlecht ist.

Als Folge dieser Alterungsprozesse kann der Klebstoff Flexibilität, Kohäsion oder Adhäsion oder eine oder mehrere weitere wichtige Eigenschaften verlieren. Insbesondere dann, wenn ein Klebstoff im Freien eingesetzt werden soll, muß gewährleistet sein, daß derartige, beispielsweise durch Feuchtigkeit hervorgerufene Veränderungen, die zum Verlust der Klebkraft führen, nicht oder nur in unvermeidbar geringem Maße auftreten.

Dieses Bedürfnis hat dazu geführt, daß verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen wurden, um Klebeverbindungen auch unter Einfluß von Umweltbedingungen wie Feuchtigkeit eine verbesserte langfristige Stabilität zu verleihen.

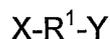
So sind beispielsweise aus dem Stand der Technik heißhärtende Epoxidharzklebstoffe bekannt, die eine unter üblichen Bedingungen ausreichende Haftung auf Aluminiumoberflächen aufweisen. Nachteilig wirkt sich bei diesen Klebstoffen jedoch aus, daß die Alterungsbeständigkeit für manche Anwendungen in Extremfällen nicht ausreichend ist.

Die JP 01022979 (Abstract) betrifft epoxidhaltige Klebstoffe, die Aminododecansäure als Härter enthalten. Eine weitere Bindemittelkomponente wird in der Druckschrift nicht beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Oberflächenbeschichtungsmittel zur Verfügung zu stellen, die auch unter extremen Umgebungsbedingungen, insbesondere bei starker Feuchtigkeit, eine gute Haftung auf dem Substrat aufweisen. Insbesondere lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Klebstoffe zur Verfügung zu stellen, die auf eine Vielzahl von Substraten, insbesondere jedoch auf Metallen, auch unter feuchten Bedingungen eine ausgezeichnete Adhäsion zum Substrat sowie eine ausgezeichnete Kohäsion aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß Oberflächenbeschichtungsmittel, die Verbindungen der allgemeinen Formel I aufweisen, die Haftung derartiger Oberflächenbeschichtungsmittel auf metallischen Substraten verbessern. Die der Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben werden daher durch Bindemittelkomponenten gelöst, wie sie im Rahmen des nachfolgenden Textes beschrieben sind und wie sie als Bestandteile von Oberflächenbeschichtungsmitteln, insbesondere von Klebstoffen eingesetzt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Bindemittelkomponente, enthaltend mindestens eine Epoxyverbindung oder mindestens eine Aminoverbindung mit mindestens zwei Aminogruppen oder mindestens eine Hydroxyverbindung mit mindestens zwei OH-Gruppen oder mindestens eine Mercaptoverbindung mit mindestens zwei SH-Gruppen und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



worin  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 4 bis 22 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Aalkylrest mit 6 bis 24 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Arylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest, X für SH,  $NH_2$  oder  $NHR^2$  und Y für eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus COOH,  $(OH)_2PO$ ,  $(OH)_2PO_2$ ,  $(OH)(OR^2)PO$  und  $(OH)(OR^2)PO_2$  steht und worin  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen steht, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Verbindungen der allgemeinen Formel I.

Unter einer "Bindemittelkomponente" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung daher ein Gemisch verstanden, das mindestens eine Epoxyverbindung oder mindestens eine Aminoverbindung mit mindestens zwei Aminogruppen oder mindestens eine Hydroxyverbindung mit mindestens zwei OH-Gruppen oder mindestens eine Mercaptoverbindung mit mindestens zwei SH-Gruppen und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I enthält.

Der Begriff "Enthalten" umfaßt dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl diejenigen Verbindungen der allgemeinen Formel I, die in der Bindemittelkomponente als solche in der eingesetzten Form vorliegen, als auch Verbindungen der allgemeinen Formel I, die durch eine chemische Reaktion in das Bindemittel eingebunden wurden und mit diesem beispielsweise kovalent verbunden sind.

Unter einer „Bindemittelzusammensetzung“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Zusammensetzung verstanden, die zur Herstellung eines Bindemittels geeignet ist. Der Begriff „Bindemittelzusammensetzung“, wie er im Rahmen des vorliegenden Textes verwendet wird, betrifft dabei sowohl Bindemittelzusammensetzungen, die in Form eines Einkomponentensystems vorliegen als auch Bindemittelzusammensetzungen, die in zwei- oder mehrkomponentigen Systemen vorliegen und vom Anwender zur Herstellung des

Bindemittels erst vermischt werden müssen. Der Begriff „Bindemittelzusammensetzung“ wird daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung für die stoffliche Gesamtheit der zur Herstellung eines Bindemittels erforderlichen Bindemittelkomponenten benutzt, unabhängig davon, ob diese Komponenten bereits im vermischten Zustand oder noch räumlich getrennt vorliegen. Entscheidend für die Verwendung des Begriffs „Bindemittelzusammensetzung“ ist die Frage, ob die einzelnen Bindemittelkomponenten in einer zur Herstellung eines Bindemittels geeigneten Form abgemischt oder zusammengestellt sind.

Eine erfindungsgemäße Bindemittelkomponente kann daher Bestandteil einer ein- oder mehrkomponentigen Bindemittelzusammensetzung sein, wobei unter dem Begriff „Bindemittelzusammensetzung“ die Gesamtheit aller zur Bildung eines Bindemittels erforderlichen Bestandteile verstanden wird. Bei durch chemische Härtung entstehenden Bindemitteln, wie sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung beschrieben werden, werden die einzelnen Bestandteile oft auch als „Harz“ und „Härter“ bezeichnet, wobei Harz und Härter unter bestimmten äußeren Bedingungen, beispielsweise auch bei üblichen Umgebungsbedingungen, miteinander unter Ausbildung kovalenter chemischer Bindungen und unter Bildung von Polymeren zu einem Bindemittel abreagieren.

Der im Rahmen des vorliegenden Textes benutzte Begriff „Bindemittelkomponente“ bezieht sich dabei sowohl auf die Komponente „Harz“ als auch auf die Komponente „Härter“, soweit nicht jeweils ausdrücklich etwas anderes ausgesagt wird.

Eine erfindungsgemäße Bindemittelzusammensetzung kann gemäß der vorliegenden Erfindung beispielsweise nur eine erfindungsgemäße Bindemittelkomponente und eine weitere Bindemittelkomponente, die nicht erfindungsgemäß ausgeführt ist, enthalten. So kann beispielsweise eine erfindungsgemäße Bindemittelzusammensetzung als Bindemittelkomponente ein Harz enthalten, das eine Verbindung der allgemeinen Formel I enthält. Ein solches Harz stellt eine erfindungsgemäße Bindemittelkomponente dar. Die Bindemittelzusammensetzung kann jedoch als Härter beispielsweise eine Aminoverbindung enthalten, die keine Verbindung der allgemeinen Formel I darstellt, mithin also keine

erfindungsgemäße Bindemittelkomponente darstellt. Die gesamte Bindemittelzusammensetzung weist jedoch aufgrund der in der Bindemittelzusammensetzung enthaltenen erfindungsgemäßen Bindemittelkomponente die erfindungsgemäßen Vorteile auf. Umgekehrt ist es ebenso möglich, daß eine erfindungsgemäße Bindemittelzusammensetzung beispielsweise ein nicht erfindungsgemäßes Harz und einen erfindungsgemäßen Härter als Bindemittelkomponenten enthält. Die Erfindung umfaßt jedoch auch solche Fälle, in denen eine erfindungsgemäße Bindemittelzusammensetzung zwei oder mehr erfindungsgemäße Bindemittelkomponenten aufweist.

Der Begriff „Oberflächenbeschichtungsmittel“, wie er im Rahmen des vorliegenden Textes benutzt wird, bezieht sich dabei auf eine Zusammensetzung, die mindestens eine erfindungsgemäße Bindemittelkomponente enthält. Ein Oberflächenbeschichtungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung kann dabei beispielsweise ausschließlich eine erfindungsgemäße Bindemittelzusammensetzung enthalten. Es ist jedoch ebenso möglich und vorgesehen, daß ein erfindungsgemäßes Oberflächenbeschichtungsmittel neben einer Bindemittelzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung noch weitere Zusatzstoffe enthält.

In einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält eine erfindungsgemäße Bindemittelkomponente, wie sie beispielsweise als Harz einsetzbar ist, mindestens eine Epoxyverbindung. Als Epoxyverbindungen eignen sich grundsätzlich alle Verbindungstypen, die einen Oxiranring aufweisen.

Beispiele für geeignete Epoxyverbindungen sind epoxidiertes Sojaöl, epoxidiertes Olivenöl, epoxidiertes Leinöl, epoxidiertes Rizinusöl, epoxidiertes Erdnußöl, epoxidiertes Maisöl, epoxidiertes Baumwollsamensöl sowie Glycidylverbindungen.

Glycidylverbindungen enthalten eine Glycidylgruppe, die direkt an ein Kohlenstoff-, Sauerstoff- oder Stickstoffatom gebunden ist. Glycidyl- oder Methylglycidylester sind durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens einer NH-, OH- oder Carboxylgruppe im Molekül und Epichlorhydrin bzw. Glycerindichlorhydrin bzw.

Methyl-epichlorhydrin erhältlich. Die Umsetzung erfolgt zweckmäßigerweise in Gegenwart von Basen.

Als Verbindungen mit mindestens einer Carboxylgruppe im Molekül können beispielsweise aliphatische Carbonsäuren eingesetzt werden. Beispiele für diese Carbonsäuren sind Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder dimerisierte oder trimerisierte Linolsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Capronsäure, Caprylsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Pelargonsäure sowie die im weiteren Verlauf dieses Textes erwähnten Mono- oder Polycarbonsäuren. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Propandicarbonsäure, Butandicarbonsäure (Bernsteinsäure), Pentandicarbonsäure (Glutarsäure), Hexandicarbonsäure (Adipinsäure), Heptandicarbonsäure, Octandicarbonsäure, Nonandicarbonsäure oder Decandicarbonsäure, Dimerfettsäure oder Trimerfettsäure oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon. Ebenfalls geeignet sind die ungesättigten Dicarbonsäuren Maleinsäure, Fumarsäure, Äpfelsäure, Pentendicarbonsäure, Hexendicarbonsäure, Heptendicarbonsäure oder Octendicarbonsäure.

Ebenfalls geeignet sind cycloaliphatische Carbonsäuren wie Cyclohexancarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Endomethylen tetrahydrophthalsäure oder 4-Methylhexahydrophthalsäure. Weiterhin geeignet sind aromatische Mono- und Polycarbonsäuren wie Benzoesäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure oder Pyromellithsäure.

Glycidylether oder Methylglycidylether lassen sich auch durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens einer freien alkoholischen OH-Gruppe oder einer phenolischen OH-Gruppe und einem geeignet substituierten Epichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen oder in Anwesenheit eines sauren Katalysators und anschließender Alkalibehandlung erhalten. Ether dieses Typs leiten sich beispielsweise von acyclischen Alkoholen wie Ethylenglykol, Diethylenglykol oder höheren Poly(oxyethylen)glykolen, Propan-1,2-diol oder Poly(oxypropylen)glykolen, Butan-1,4-diol, Poly(oxytetramethylen)glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Bis-Trimethylolpropan,

Pentaerythrit, Sorbit sowie von Polyepichlorhydrinen, Butanol, Amylalkohol, Pentanol sowie von monofunktionellen Alkoholen wie Isooctanol, 2-Ethylhexanol, Isodecanol oder technischen Alkoholgemischen, beispielsweise technischen Fettalkoholgemischen, ab.

Weitere geeignete Ether leiten sich auch von cycloaliphatischen Alkoholen wie 1,3- oder 1,4-Dihydroxycyclohexan, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Bis(4-hydroxycyclohexyl)methan, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan oder 1,1-Bis-(hydroxymethyl)cyclohex-3-en ab oder sie besitzen aromatische Kerne wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)anilin. Geeignete Epoxyverbindungen können sich auch von einkernigen Phenolen ableiten, beispielsweise von Phenol, Resorcin oder Hydrochinon, oder sie basieren auf mehrkernigen Phenolen wie Bis(4-hydroxyphenyl)methan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfonen oder auf unter sauren Bedingungen erhaltenen Kondensationsprodukten von Phenol mit Formaldehyd, beispielsweise Phenol-Novolaken.

Weitere im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Epoxide sind beispielsweise Glycidyl-1-naphthylether, Glycidyl-2-phenylphenylether, 2-Diphenylglycidylether, N-(2,3-Epoxypropyl)phthalimid oder 2,3-Epoxypropyl-4-methoxyphenylether.

Darüber hinaus sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Epoxidharze wie (3'4'-Epoxycyclohexylmethyl)-3-4-epoxycyclohexylcarboxylat oder Bis-((3,4-Epoxycyclohexyl)methyl)adipat geeignet.

Ebenfalls geeignet sind N-Glycidylverbindungen, wie sie durch Dehydrochlorierung der Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Aminen, die mindestens ein Aminwasserstoffatom enthalten, erhältlich sind. Solche Amine sind beispielsweise Anilin, N-Methylanilin, Toluidin, n-Butylamin, Bis(4-aminophenyl)methan, m-Xylylendiamin oder Bis(4-methylaminophenyl)methan.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Epoxyverbindungen weisen mindestens eine Epoxygruppe, vorzugsweise jedoch mehr als eine Epoxygruppe

auf. Geeignet sind beispielsweise Epoxyverbindungen, die mindestens etwa 1,1, 1,3 oder 1,5 Epoxygruppen pro Molekül, insbesondere jedoch zwei oder mehr Epoxygruppen aufweisen. Wenn die Zahl der Epoxygruppen in einer erfindungsgemäß einsetzbaren Epoxyverbindung keine ganze Zahl ergibt, so handelt es sich dabei um ein Gemisch aus Epoxyverbindungen mit einer unterschiedlichen Zahl an Epoxygruppen. In diesem Fall wird als Zahl der Epoxygruppen pro Molekül der Durchschnittswert für alle vorliegenden, Epoxygruppen tragenden Verbindungen angegeben.

Die Epoxygruppe kann bei den im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Epoxyverbindungen entweder Terminal oder zentral innerhalb des Moleküls angeordnet sein. Wenn eine erfindungsgemäß einsetzbare Epoxyverbindung mehr als eine Epoxygruppe trägt, so können diese Epoxygruppen an beliebigen Stellen innerhalb des Moleküls angebracht sein. Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise polymere Epoxide eingesetzt werden, die mehr als beispielsweise zwei oder drei Epoxygruppen tragen, so können die Epoxygruppen beispielsweise an den Enden des Polymerrückgrats, innerhalb des Polymerrückgrats oder an Seitenketten angeordnet sein.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform werden als Epoxyverbindungen Bisphenol A-Diglycidylether, epoxidierte Diolefine wie 1,2,5,6-Dieopxyhexan, 1,2,4,5-Diepoxy cyclohexan, Dicyclopentadiendiepoxyd, Dipentendiepoxyd, Vinylcyclohexendiepoxyd, epoxidierte mehrfach olefinisch ungesättigte Carbonsäuren wie Methyl-9,10,12,13-Diepoxy stearat oder der Dialkylester der 6,7,10,11-Diepoxyhexadecan-1,16-dicarbonsäure eingesetzt.

Ebenfalls geeignet sind epoxidierte Mono-, Di- oder Polyester, epoxidierte Mono-, Di- oder Polyurethane, epoxidierte Mono-, Di- oder Polycarbonate oder epoxidierte Mono-, Di- oder Polyacetale, insbesondere solche mit mindestens einem cycloaliphatischen Ring, der mindestens zwei Epoxygruppen trägt. Geeignete Polyester, Polyurethane oder Polycarbonate sind beispielsweise die im Rahmen des weiteren Textes genannten Polyester, Polyurethane oder Polycarbonate, die auf dem Fachmann bekannte Weise mit einer oder mehreren Epoxygruppen versehen werden können. Eine weitere weit verbreitete Klasse von Polyepoxiden

sind beispielsweise Epoxypolyether, wie sie sich durch Umsetzung eines halogenhaltigen Epoxids, beispielsweise Epichlorhydrin oder Epibromhydrin, 3-Chlor-1,2-epoxyoctan und dergleichen, mit einem Polyol erhalten lassen.

Weiterhin als Bestandteil einer erfindungsgemäßen Bindemittelkomponente geeignete Verbindungen sind beispielsweise Aminoverbindungen mit mindestens zwei Aminogruppen.

Als nicht-aromatische Aminoverbindungen mit mindestens zwei Aminogruppen eignen sich grundsätzlich alle Di- und Polyamine.

Geeignete derartige Verbindungen sind beispielsweise Ethylendiamin, Propylendiamin, Butylendiamin, Hexamethylendiamin, 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, Diethylentriamin, 1,12-Diaminododecan, von Dimerfettsäuren abgeleitete Diamine oder von Trimerfettsäuren abgeleitete Triamine, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen.

Geeignete Aminogruppen tragende Cycloalkylverbindungen sind beispielsweise Cyclohexylendiamin, Dicyclohexylendiamin, 4,4'-Dicyclohexylmethandiamin, Isophorondiamin, 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan, 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan, und hydrierte Toluoldiamine wie 1-Methyl-2,4,-diaminocyclohexan, 1-Methyl-2,6,-diaminocyclohexan und dergleichen.

Ebenfalls als Aminoverbindungen geeignet sind beispielsweise 1,4-Diaminobenzol, Diaminotoluol, m- oder p-Phenylendiamin, Diaminobiphenyl, o-, m- oder p-Toluidin, 2,4-Xylidin, 2,4-, and 2,6-Toluoldiamin und entsprechende Mischungen, 4,4'-Diphenylendiamin, Naphthylidiamine, Bis-(4-aminophenyl)methan oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen.

Ebenfalls als Aminoverbindungen geeignet sind beispielsweise 1,3,5-Trisaminoalkyl-, Cycloalkyl- und Arylisocyanurate. Als Beispiele seien genannt: 1,3,5-Tris(6-aminohexyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris(6-aminopropyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris(6-aminoethyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris-(3-aminophenyl)isocyanurat und 1,3,5-

Tris-(4-methyl-3-aminophenyl)isocyanurat. Ebenfalls einsetzbar sind Gemische aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen.

Ebenfalls als Aminoverbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignet sind Polyester, die als Endgruppen oder Seitengruppen oder beidem eine Aminogruppe aufweisen. Derartige Polyester können beispielsweise durch polymeranaloge Reaktion eines Carboxylgruppen tragenden Polyesters mit Polyaminen erhalten werden, wobei der Polyester entweder Aminoendgruppen oder Aminoseitengruppen oder beides aufweist.

Ebenfalls als Aminoverbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignet sind Polyetheramine. Polyetheramine werden beispielsweise durch polymeranaloge Reaktion aus Polyetherpolyolen hergestellt. Geeignete Polyetherpolyole werden üblicherweise durch Umsetzung einer Startverbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen mit Alkyl- oder Arylenoxiden, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, Tetrahydrofuran oder Epichlorhydrin oder Gemischen aus zwei oder mehr davon, erhalten.

Geeignete Startverbindungen sind beispielsweise Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 oder -1,3, Butylenglykol-1,4, oder -1,3, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Mannitol, Sorbitol, Methylglykoside, Zucker, Phenol, Isononylphenol, Resorcin, Hydrochinon, 1,2,2- oder 1,1,2-Tris-(hydroxyphenyl)-Ethan, Ammoniak, Methylamin, Ethylendiamin, Tetra- oder Hexamethylenamin, Triethanolamin, Anilin, Phenylendiamin, 2,4- und 2,6-Diaminotoluol und Polyphenylpolymethylenpolyamine, wie sie sich durch Anilin-Formaldehydkondensation erhalten lassen.

Die Funktionalisierung mit einer Aminogruppe der Polyetherpolyole erfolgt in einer dem Fachmann bekannten Weise. So können z. B. herkömmliche Polyetherpolyole durch Umsetzung der endständigen OH-Gruppen mit Ammoniak oder primären Aminen nach literaturbekannten Verfahren in die entsprechenden Polyetheramine überführt werden.

Entsprechende Polyetherpolyole sind beispielsweise unter dem Handelsnamen JEFFAMIN® in unterschiedlichen Zusammensetzungen im Handel erhältlich. Als Beispiele seien die Jeffamin-Typen D 230, D 400 und D 2000 auf Basis difunktionaler Polypropylenglykole, die Typen T 403, T 3000 und T 5000 auf der Basis trifunktionaler Polypropylenglykole, die Typen ED 600, ED 900, ED 2001 und ED 6000 auf der Basis difunktionaler Polyethylenglykole und die Typen M 300, M 600, M 1000 und M 2070 auf der Basis monofunktionaler Polypropylenglykole.

Ebenfalls als Aminoverbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignet sind Aminogruppen tragende Polyacetale. Unter Polyacetalen werden Verbindungen verstanden, wie sie durch Umsetzung von Glykolen, beispielsweise Diethylenglykol oder Hexandiol, mit Formaldehyd erhältlich sind. Im Rahmen der Erfindung einsetzbaren n Aminogruppen tragenden Polyacetale können auch durch die Polymerisation cyclischer Acetale erhalten werden. Für die Funktionalisierung solcher Polyacetale mit Aminogruppen gilt das bereits im Rahmen der Beschreibung der Polyester gesagte.

Ebenfalls als Aminoverbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignet sind Aminogruppen tragende Polycarbonate. Polycarbonate können beispielsweise durch die Reaktion der oben genannten Polyole, insbesondere von Diolen wie Propylenglykol, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol oder Gemischen aus zwei oder mehr davon, mit Diarylcarbonaten, beispielsweise Diphenylcarbonat oder Phosgen, erhalten werden. Für die Funktionalisierung der Polycarbonate mit Aminogruppen gilt das bereits im Rahmen der Beschreibung der Polyester gesagte.

Ebenfalls als Aminoverbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignet sind Aminogruppen tragende Polylactone. Als Polylactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$  ableiten, wobei z für eine Zahl von 1 bis etwa 20 steht. Beispiele sind  $\epsilon$ -Caprolacton,  $\beta$ -Propiolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton oder Methyl- $\epsilon$ -caprolacton oder Gemische aus zwei oder mehr davon. Für die Funktionalisierung der Polylactone mit Aminogruppen gilt das bereits im Rahmen der Beschreibung der Polyester gesagte.

Ebenfalls als Aminoverbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignet sind Polyethylenimine. Geeignete Polyethylenimine lassen sich durch polymerisierende Umsetzung von Ethylenimin erhalten und weisen ein Molekulargewicht von etwa 300 bis etwa 100.000 auf.

Ebenfalls als Aminoverbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignet sind Aminogruppen tragende Polyamide. Geeignete Polyamide lassen sich beispielsweise durch Umsetzung der oben genannten Dicarbonsäuren mit entsprechenden Diaminen herstellen. Geeignete Diamine sind beispielsweise solche, die ein Molekulargewicht von etwa 32 bis etwa 200 g/mol aufweisen und mindestens zwei primäre, 2 sekundäre oder eine primäre und eine sekundäre Aminogruppen aufweisen. Beispiele hierfür sind Diaminoethan, Diaminopropane, Diaminobutane, Diaminohexane, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylethanolamin, Hydrazin, Hydrazinhydrat oder, gegebenenfalls in geringen Mengen, Diamine wie die Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-aminomethyloctan. Ebenfalls möglich ist die Synthese aus Lactamen wie  $\epsilon$ -Caprolactam oder Aminocarbonsäuren wie 11-Aminoundecansäure. Für die Funktionalisierung der Polyamide mit Aminogruppen gilt das bereits im Rahmen der Beschreibung der Polyester gesagte.

Weiterhin als Bestandteil einer erfindungsgemäßen Bindemittelkomponente geeignete Verbindungen sind beispielsweise Mercapto- oder Hydroxyverbindungen mit mindestens zwei OH-Gruppen. Nachfolgend werden Polyolverbindungen und deren Herstellung beschrieben, wie sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Grundsätzlich gilt, daß für die Zwecke der vorliegenden Erfindung auch die entsprechenden Mercaptoverbindungen einsetzbar sind, wie sie durch gedankliche Substitution der OH-Gruppen in den nachfolgend beschriebenen Polyolen durch SH-Gruppen beschrieben werden.

Hierunter eignen sich beispielsweise die niedermolekularen Polyhydroxy- und Polymercaptoverbindungen wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 oder -1,3, Butylenglykol-1,4, oder -1,3, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 1,4-

Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Mannitol, Sorbitol, Methylglykoside, Zucker, Phenol, Isononylphenol, Resorcin, Hydrochinon, 1,2,2- oder 1,1,2-Tris-(hydroxyphenyl)-Ethan, Ethylendimercaptan, Propylendithiol-1,2 oder -1,3, Butylendithiol-1,4, oder -1,3, Hexandithiol-1,6, Octandithiol-1,8, Neopentyl-dithiol, 1,4-Mercaptomethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandithiol, Thioglycerin, Trimercaptopropan, Hexantrithiol-1,2,6, Butantrithiol-1,2,4, Trimercaptoethan, Thiopentaerythrit, Mercaptomannitol, Mercaptosorbitol, Thiozucker, Thiophenol, Isononylthiophenol, Thioresorcin, Thiohydrochinon, 1,2,2- oder 1,1,2-Tris-(thiophenyl)-ethan.

Ebenfalls geeignet sind Polymere Mercapto- und Hydroxyverbindungen (Polymerpolymercaptane und Polymerpolyole) mit einem Molekulargewicht von beispielsweise mehr als etwa 200 oder mehr als etwa 500. Insbesondere sind dies Polyurethanpolymercaptane und -polyole, Polyesterpolymercaptane und -polyole, Polyetherpolymercaptane und -polyole und weitere Polymercaptan- und Polyolverbindungen, wie sie im Rahmen des nachfolgenden Textes beschrieben werden.

Geeignete Polyurethanpolymercaptane und Polyurethanpolyole sind beispielsweise unter Verwendung der folgenden Bausteine herstellbar:

- a) mindestens ein Polyisocyanat,
- b) mindestens ein Polymercaptan oder Polyol oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon.

Gegebenenfalls können zusätzlich bis zu etwa 20 Gew.-% von zur Einführung von SH- oder OH-Endgruppen geeignete niedermolekulare Verbindungen (Baustein c), bezogen auf das Polyurethan-Gewicht eingesetzt werden.

Geeignete Isocyanate (Baustein a) sind beliebige organische Verbindungen, die im Durchschnitt mehr als eine, insbesondere 2 Isocyanatgruppen aufweisen.

Vorzugsweise werden Diisocyanate  $Q(NCO)_2$  eingesetzt, wobei Q für einen aliphatischen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis etwa

12 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls substituierten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis etwa 15 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis etwa 15 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls substituierten araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis etwa 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele für solche Diisocyanate sind Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Dodecamethylendiisocyanat, Dimerfettsäurediisocyanat, 1,4-Diisocyanato-cyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethyl, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylpropan-2,2, 1,3- und 1,4-Diisocyanato-benzol, 2,4- oder 2,6-Diisocyanato-toluol (2,4- oder 2,6-TDI) oder deren Gemisch, 2,2'-, 2,4 oder 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan (MDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), p-Xylylendiisocyanat, sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Bevorzugt werden aliphatische Diisocyanate, insbesondere m- und p-Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI).

Es ist selbstverständlich auch möglich, die in der Polyurethanchemie an sich bekannten höherfunktionellen Polyisocyanate oder auch an sich bekannte modifizierte, beispielsweise Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate anteilig mit zu verwenden.

Als Baustein (b) eignen sich SH- oder OH-terminierte oder seitenständige SH- oder OH-Gruppen tragende Polymercaptane oder Polyole (Polymermercaptane oder Polymerpolyole) oder Polymercaptan- oder Polyolmischungen, wie sie dem Fachmann für Polyurethanherstellung bekannt sind und üblicherweise bei der Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können Polymermercaptane oder -polyole aus der Gruppe der Polyetherpolymercaptane oder -polyole, Polyesterpolymercaptane oder -polyole, Polyetheresterpolymercaptane oder -polyole, Polyalkylendimercaptane oder -polyole, Polythiocarbonate oder Polythioacetale, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, mit jeweils 2, 3, 4 oder mehr SH- oder OH-Gruppen eingesetzt werden.

Die beschriebenen Polymerpolymercaptane oder -polyole eignen sich als solche auch als einzelne Bestandteile einer erfindungsgemäßen Bindemittelkomponente. Die nachfolgende Beschreibung der Polymerpolymercaptane oder -polyole ist daher auch so zu verstehen, daß die genannten Polymerpolymercaptane oder -polyole auch als Bestandteil einer Bindemittelkomponente im erfindungsgemäßen Sinne geeignet sind.

Die genannten Polymerpolymercaptane oder -polyole und ihre Herstellung sind aus dem Stand der Technik bekannt oder können vom Fachmann mit Hilfe seines allgemeinen Fachwissens bereitgestellt werden. So können beispielsweise Polyesterpolymercaptane oder -polyole durch Reaktion von Dicarbonsäuren mit Dithiolen oder Diolen oder höheren Polythiolen oder Polyolen oder einem Gemisch von Dithiolen oder Diolen und höheren Polythiolen oder Polyolen oder einem Überschuß an Dithiolen oder Diolen oder höheren Polythiolen oder Polyolen oder deren Gemischen, sowie durch Ringöffnung von epoxidierten Estern, beispielsweise von epoxidierten Fettsäureestern, mit Thiolen oder Alkoholen hergestellt werden.

Geeignete Polyesterpolythiole oder Polyesterpolyole sind beispielsweise durch Reaktion von Dicarbonsäuren mit Dithiolen oder Diolen oder höheren Polythiolen oder Polyolen oder einem Gemisch von Dithiolen oder Diolen und höheren Polythiolen oder Polyolen oder einem Überschuß an Dithiolen oder Diolen oder höheren Polythiolen oder Polyolen oder deren Gemischen, sowie durch Ringöffnung von epoxidierten Estern, beispielsweise von epoxidierten Fettsäureestern, mit Thiolen oder Alkoholen erhältlich. Auch Polycaprolactondithiole oder Polycaprolactondiole, beispielsweise herstellbar aus  $\epsilon$ -Caprolacton und Dithiolen oder Diolen oder höheren Polythiolen oder Polyolen sind als Polyesterpolythiole oder Polyesterpolyole geeignet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Polyesterpolythiole einsetzbar, die aus niedermolekularen Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Phthalsäure, oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, mit einem Überschuß an linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Dithiolen mit etwa 2 bis etwa 12

Kohlenstoffatomen erhältlich sind. Gegebenenfalls kann bei der Herstellung der Polyesterpolythiole noch ein geringer Anteil an höherwertigen Thiolen vorliegen, hierzu zählen beispielsweise Thioglyzerin, Trimethylthiolpropan, Triethylthiolpropan, Thiopentaerythrit oder Thiozucker, wie Thiosorbit, Thiomannit oder Thioglucose.

In Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Herstellung von Polyurethanpolythiolen oder Polyurethanpolyolen geeignete Polyesterpolythiole oder Polyesterpolyole sind im wesentlichen linear und weisen beispielsweise ein Molekulargewicht von etwa 1.000 bis etwa 50.000 sowie eine SH- oder OH-Zahl von etwa 10 bis etwa 200, beispielsweise etwa 20 bis etwa 80, auf.

Auch Polycaprolactondithiole oder Polycaprolactondiole, beispielsweise herstellbar aus  $\epsilon$ -Caprolacton und Dithiolen oder Diolen oder höheren Polythiolen oder Polyolen sind als Polyesterpolythiole oder Polyesterpolyole geeignet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind zur Herstellung der Polyurethanpolythiole oder Polyurethanpolyole beispielsweise Polyesterpolythiole oder Polyesterpolyole einsetzbar, die aus niedermolekularen Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Phthalsäure, oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, mit einem Überschuß an linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Dithiolen oder Diolen mit etwa 2 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen erhältlich sind. Gegebenenfalls kann bei der Herstellung der Polyesterpolythiole oder Polyesterpolyole noch ein geringer Anteil an höherwertigen Mercaptanen oder Alkoholen vorliegen, hierzu zählen beispielsweise Glyzerin, Trimethylolpropan, Triethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkohole, wie Sorbit, Mannit oder Glucose sowie die entsprechenden Thioanalogen der genannten Hydroxyverbindungen. Vorzugsweise sind die Polyesterpolythiole oder Polyesterpolyole jedoch im wesentlichen linear.

Als Polythioacetale oder Polyacetale seien beispielsweise die Polykondensationsprodukte aus Formaldehyd und Dithiolen oder Diolen oder Polythiolen oder Polyolen oder deren Gemischen in Gegenwart saurer Katalysatoren genannt.

Polyetherpolyole oder können beispielsweise durch Homo-, Co- oder Blockpolymerisation von Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, oder Gemischen aus zwei oder mehr davon, oder durch Umsetzung von Polyalkylenglykolen mit di- oder trifunktionellen Alkoholen erhalten werden.

Ebenso geeignet sind die polymerisierten Ringöffnungsprodukte von cyclischen Thioethern oder Ethern, beispielsweise Tetrahydrofuran, mit entsprechenden Thiolen oder Alkoholen als Startermolekülen. Wenn als Startermoleküle Esterverbindungen, beispielsweise Oligo- oder Polyester eingesetzt werden, so erhält man Polyetherester, die sowohl Ether als auch Estergruppen aufweisen. Die genannten Verbindungen sind ebenfalls als Polythiolkomponente oder Polyolkomponente bei der Herstellung von Polyurethanpolythiolen oder Polyurethanpolyolen verwendbar.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Polyetherpolyole oder als deren thioanaloge Verbindungen bei der Herstellung von Polyurethanpolyolen die Alkoxylierungsprodukte, insbesondere die Ethoxylierungs- oder Propoxylierungsprodukte di- oder trifunktioneller Thiole bzw. Alkohole eingesetzt. Als di- oder trifunktionelle Alkohole werden insbesondere Alkohole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, den isomeren Butandiolen, Hexandiolen, Octandiolen, technischen Gemischen von Hydroxyfettalkoholen mit 14 bis 22 C-Atomen, insbesondere Hydroxystearylalkohol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Alkohole bzw. der thioanaloge Verbindungen eingesetzt.

Neben den oben genannten Polythiolen oder Polyolen können als Baustein b) anteilig auch lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte aliphatische, monofunktionelle Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, die Isomeren des Propanols, Butanols oder Hexanols sowie Fettalkohole mit etwa 8 bis etwa 22 C-Atomen, beispielsweise Octanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Hexadecanol oder Octadecanol bzw. deren thioanaloge Verbindungen eingesetzt werden. Die genannten Fettthiole oder Fettalkohole sind beispielsweise durch Reduktion von natürlichen Fettsäuren erhältlich und können sowohl als Reinsubstanzen als auch

in Form ihrer technischen Gemische eingesetzt werden. Gut geeignet sind beispielsweise lineare Monothiole oder Monoalkohole und insbesondere solche mit etwa 4 bis etwa 18 C-Atomen. Anstelle der linearen oder verzweigten aliphatischen Thiole oder Alkohole oder in Abmischung mit diesen sind auch Monoalkylpolyetheralkohole unterschiedlichen Molekulargewichts, vorzugsweise in den Molekulargewichtsbereichen von etwa 1.000 bis etwa 2.000, bzw. deren thioanalogue Verbindungen, einsetzbar.

Ebenfalls als Baustein b) einsetzbar sind mehrwertige, insbesondere zweiwertige Thiole oder Alkohole, wie sie beispielsweise durch Hydrierung von di- oder oligomeren Fettsäuren oder deren Estern erhältlich sind, Rizinusöl, mit C<sub>1-4</sub>-Alkylalkoholen, ringgeöffnete, epoxidierte Fette oder Öle, C<sub>12-18</sub>-Fettsäurediethanolamide, Monoglyceride von aliphatischen C<sub>8-22</sub>-Fettsäuren, Polypropylenglykole oder Polysiloxane mit endständigen OH-Gruppen, oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen, einsetzbar.

Zur Einführung von SH- oder OH-Endgruppen wie sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Herstellung der Polyurethanpolythiole oder Polyurethanpolyole als Baustein c) eingesetzt werden können, eignen sich beispielsweise mehrwertige, insbesondere zweiwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6 bzw. deren thioanalogue Verbindungen. Auch niedermolekulare Polyesterdithiole oder Polyesterdiole wie Bernsteinsäure-, Glutarsäure- oder Adipinsäure-bis-(hydroxyethyl)-ester oder -bis-(mercaptoethyl)-ester, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, oder niedermolekulare, Ethergruppen aufweisende Dithiole oder Diole, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol oder Tetrapropylenglykol sowie deren thioanalogue Verbindungen können als Baustein c) mit verwendet werden.

Ebenfalls als Polymerpolyole oder Polymerpolythiole geeignet, sind SH- oder OH-Gruppen tragende Polyacrylate. Diese Polyacrylate sind beispielsweise erhältlich durch die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, die eine SH- oder OH-Gruppe tragen. Solche Monomeren sind beispielsweise durch die Veresterung von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und difunktionellen Thiolen

oder Alkoholen, wobei das Thiol oder der Alkohol in der Regel in einem leichten Überschuß vorliegt, erhältlich. Hierzu geeignete ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure oder Maleinsäure. Entsprechende SH-Gruppen tragende Ester sind beispielsweise 2-Mercaptoethylacrylat, 2-Mercaptoethylmethacrylat, 2-Mercaptopropylacrylat, 2-Mercaptopropylmethacrylat, 3-Mercaptopropylacrylat oder 3-Mercaptopropylmethacrylat oder Gemische aus zwei oder mehr davon, entsprechende OH-Gruppen tragende Ester sind beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat oder 3-Hydroxypropylmethacrylat oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Weiterhin als Bestandteil der erfindungsgemäßen Bindemittelkomponente geeignet sind Polycarbonsäuren und ihre Anhydride wie Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Hexachlorendomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid, Benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäuredianhydrid, die Säuren der zuvor genannten Anhydride sowie Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

Ebenfalls als Bestandteil der erfindungsgemäßen Bindemittelkomponente geeignet sind katalytische Härter, beispielsweise Amidine wie Dicyandiamid.

Als weiteren Bestandteil enthält eine erfindungsgemäße Bindemittelkomponente mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



worin  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alkylenrest mit 4 bis 22 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Aralkylenrest mit 6 bis 24 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Arylenrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls substituierten Heteroarylenrest, X SH, für  $NH_2$  oder  $NHR^2$  und Y für funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus COOH,  $(OH)_2PO$ ,  $(OH)_2PO_2$ ,  $(OH)(OR^2)PO$  und  $(OH)(OR^2)PO_2$  steht und worin  $R^2$  für

einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen steht, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Verbindungen der allgemeinen Formel I.

Eine erfindungsgemäße Bindemittelkomponente kann beispielsweise nur eine Verbindung der allgemeinen Formel I enthalten. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch ebenfalls vorgesehen, daß eine erfindungsgemäße Bindemittelkomponente 2 oder mehr Verbindungen, beispielsweise 3, 4 oder 5 Verbindungen der allgemeinen Formel I enthält.

Wenn eine erfindungsgemäße Zusammensetzung 2 oder mehr der oben genannten Verbindungen der allgemeinen Formel I enthält, so können sich die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorliegenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) beispielsweise in einem Merkmal, d. h., entweder in der Konstitution des Restes  $R^1$  oder in einer der funktionellen Gruppen X oder Y, unterscheiden. Es ist jedoch ebenso möglich, daß sich 2 oder mehr in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorliegende Verbindungen mit der allgemeinen Formel (I) in mehr als einem Merkmal unterscheiden, beispielsweise in 2, 3 oder 4 Merkmalen.

Der Rest  $R^1$  steht in den im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) beispielsweise für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 3 bis etwa 22 C-Atomen. Es ist erfindungsgemäß vorgesehen, daß eine derartige Verbindung der allgemeinen Formel (I) am Rest  $R^1$  außer den Substituenten X und Y keine weiteren Substituenten aufweist. Es ist jedoch erfindungsgemäß ebenso möglich, daß eine solche Verbindung der allgemeinen Formel (I) am Rest  $R^1$  außer den Substituenten X und Y noch einen oder mehrere weitere Substituenten aufweist. Geeignete weitere Substituenten sind beispielsweise OH-, SH-,  $NH_2$ -,  $NHR^3$ -, CN-, OCN-, Epoxy-, COOH-,  $(OH)_2PO$ -,  $(OH)_2PO_2$ -,  $(OH)(OR^2)PO$ - oder  $(OH)(OR^2)PO_2$ -, wobei  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis etwa 10 C-Atomen, insbesondere etwa 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, stehen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formel I können im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beispielsweise 0, 1, 2, 3 oder 4 Substituenten (außer den funktionellen Gruppen X und Y) aufweisen.

Besonders gut zum Einsatz im Rahmen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung geeignet sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), deren Rest  $R^1$  sich von linearen gesättigten Carbonsäuren oder von aromatischen Carbonsäuren ableitet. Besonders geeignet sind hierbei aliphatische Carbonsäurereste, die mindestens etwa 6 C-Atome, vorzugsweise jedoch mindestens etwa 8 C-Atome aufweisen.

Typische Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Reste  $R^1$  sind die Reste der Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen.

Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt werden, die einen Alkylrest als Rest  $R^1$  aufweisen, so ist es besonders bevorzugt, wenn der Alkylrest linear ist und 8, 9, 10, 11, 12 oder 13 C-Atome aufweist.

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann der Rest  $R^1$  in einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) beispielsweise für einen gegebenenfalls substituierten Aralkylenrest mit 6 bis etwa 22 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Arylenrest mit 6 bis etwa 22 C-Atomen oder einen Heteroarylenrest stehen. Bezüglich der Substituenten gelten die bereits oben im Rahmen der Diskussion der Alkylreste genannten Voraussetzungen.

Beispiele für geeignete Arylenreste sind Phenylen, Biphenylen oder Benzophenylen.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Bestandteil der erfindungsgemäßen Bindemittelkomponenten eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten als funktionellen Gruppe X eine SH-Gruppe, NH<sub>2</sub>-Gruppe oder eine NHR<sup>2</sup>-Gruppe, worin R<sup>2</sup> vorzugsweise für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn mindestens eine der in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorliegenden Verbindung der allgemeinen Formel I als funktionelle Gruppe Y eine COOH-Gruppe aufweist. Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I als funktionelle Gruppe Y eine (OH)<sub>2</sub>PO-Gruppe, eine (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>-Gruppe, eine (OH)(OR<sup>5</sup>)PO-Gruppe, eine (OH)(OR<sup>5</sup>)PO<sub>2</sub>-Gruppe auf.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Zahl der Verbindungen der allgemeinen Formel I 1 bis etwa 5, beispielsweise 1, 2, 3 oder 4.

Besonders geeignete Verbindungen der allgemeinen Formel I sind beispielsweise 5-Aminopentyl-dihydrogenphosphat, 5-Aminopentanphosphinsäure, 6-Aminohexanphosphinsäure, 11-Aminoundecansäure, 12-Aminododecansäure, 4-Aminophenyl-dihydrogenphosphat, 5-Aminovaleriansäure, 6-Aminocapronsäure, 7-Aminoönanthensäure, 8-Aminocaprylsäure, 9-Aminopelargonsäure, 10-Aminocaprinsäure, 11-Aminoundecylsäure, 12-Aminolaurinsäure, 14-Aminomyristinsäure, 16-Aminopalmitinsäure, 18-Aminostearinsäure, 9-Aminostearinsäure, 10-Aminostearinsäure, 11-Aminostearinsäure, 12-Aminostearinsäure, 2-(Aminoethyl)-hexansäure, 6-Amino-2-ethylhexansäure, 5-Mercaptovaleriansäure, 6-Mercapto-capronsäure, 7-Mercaptoönanthensäure, 8-Mercapto-caprylsäure, 9-Mercapto-pelargonsäure, 10-Mercapto-caprinsäure, 11-Mercapto-undecylsäure, 12-Mercapto-laurinsäure, 14-Mercapto-myristinsäure, 16-Mercapto-stearinsäure, 9-Mercapto-stearinsäure, 10-Mercapto-stearinsäure, 11-Mercapto-stearinsäure, 12-Mercapto-stearinsäure, 2-

(Mercaptoethyl)-hexansäure, 6-Mercapto-2-ethylhexansäure, 5-Aminopentaphosphinsäure, 6-Aminohexanphosphinsäure, 7-Aminoheptanphosphinsäure, 8-Aminooctanphosphinsäure, 9-Aminononanphosphinsäure, 10-Aminodecanphosphinsäure, 11-Aminoundecanphosphinsäure, 12-Aminododecanphosphinsäure, 2-(Aminoethyl)-hexanphosphinsäure, 6-Amino-2-ethylhexanphosphinsäure, 4-Aminophenylphosphinsäure, 5-Mercaptopentanphosphinsäure, 6-Mercaptohexanphosphinsäure, 7-Mercaptoheptanphosphinsäure, 8-Mercaptooctanphosphinsäure, 9-Mercaptononanphosphinsäure, 10-Mercaptodecanphosphinsäure, 11-Mercapto-undecanphosphinsäure, 12-Mercaptododecanphosphinsäure, 2-(Mercaptoethyl)-hexanphosphinsäure, 6-Mercapto-2-ethylhexanphosphinsäure, 4-Mercaptophenylphosphinsäure, 5-Aminopentanphosphonsäure, 6-Aminohexanphosphonsäure, 7-Aminoheptanphosphonsäure, 8-Aminooctanphosphonsäure, 9-Aminononanphosphonsäure, 10-Aminodecanphosphonsäure, 11-Aminoundecanphosphonsäure, 12-Aminododecanphosphonsäure, 2-(Aminoethyl)-hexanphosphonsäure, 6-Amino-2-ethylhexanphosphonsäure, 4-Aminophenylphosphonsäure, 5-Mercaptopentanphosphonsäure, 6-Mercaptohexanphosphonsäure, 7-Mercaptoheptanphosphonsäure, 8-Mercaptooctanphosphonsäure, 9-Mercaptononanphosphonsäure, 10-Mercaptodecanphosphonsäure, 11-Mercapto-undecanphosphonsäure, 12-Mercaptododecanphosphonsäure, 2-(Mercaptoethyl)-hexanphosphonsäure, 6-Mercapto-2-ethylhexanphosphonsäure, 4-Mercaptophenylphosphonsäure, 5-Aminopentyl-dihydrogenphosphat, 6-Aminohexyldihydrogenphosphat, 7-Aminoheptyldihydrogenphosphat, 8-Amino-octyldihydrogenphosphat, 9-Aminononyldihydrogenphosphat, 10-Aminodecyldihydrogenphosphat, 11-Aminoundecyldihydrogenphosphat, 12-Aminododecyldihydrogenphosphat, 2-(Aminoethyl)-hexyldihydrogenphosphat, 6-Amino-2-ethylhexyldihydrogenphosphat, 4-Aminophenyl-dihydrogenphosphat, 5-Mercapto-pentyl-dihydrogenphosphat, 6-Mercaptohexyldihydrogenphosphat, 7-Mercaptoheptyl-dihydrogenphosphat, 8-Mercapto-octyldihydrogenphosphat, 9-Mercaptononyl-dihydrogenphosphat, 10-Mercaptodecyldihydrogenphosphat, 11-Mercapto-undecyldihydrogenphosphat, 12-Mercaptododecyldihydrogenphosphat, 2-(Mercaptoethyl)-hexyldihydrogenphosphat, 6-Mercapto-2-ethylhexyldihydrogenphosphat oder 4-Mercaptophenyl-dihydrogenphosphat oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen.

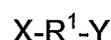
Eine erfindungsgemäße Bindemittelkomponente kann eine die Verbindungen der allgemeinen Formel I oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Verbindungen in einer Menge von mehr als etwa 0,4 bis etwa 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Bindemittelkomponente, enthalten. Vorzugsweise beträgt der Anteil einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder eines Gemischs aus zwei oder mehr Verbindungen der allgemeinen Formel I an einer erfindungsgemäßen Bindemittelkomponente etwa 0,1 bis etwa 30 Gew.-%, insbesondere etwa 1 bis etwa 25 Gew.-%, beispielsweise etwa 2 bis etwa 20 Gew.-% oder etwa 2,5 bis etwa 8 Gew.-%.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich und auch vorgesehen, daß eine erfindungsgemäße Bindemittelkomponente die Verbindung der allgemeinen Formel I nicht oder nicht ausschließlich in freier Form sondern bereits ganz oder teilweise in kovalenter Verbindung mit einer in der Bindemittelkomponente vorliegenden Verbindung enthält. Dies wird häufig beispielsweise dann der Fall sein, wenn die Verbindung der allgemeinen Formel I einer Bindemittelkomponente zugesetzt wird, die im Rahmen einer Bindemittelzusammensetzung als Harz fungiert. Wird eine Verbindung der allgemeinen Formel I beispielsweise einer im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Harz eingesetzten Epoxyverbindung zugegeben, so kann es zur Reaktion der Aminogruppe oder der Mercaptogruppe der Verbindung der allgemeinen Formel I mit der Epoxyverbindung kommen. Wenn also im Rahmen des vorliegenden Textes der Gehalt einer Bindemittelkomponente an Verbindungen der allgemeinen Formel I genannt wird, so wird darunter sowohl der Gehalt einer Bindemittelkomponente an freien Verbindungen der allgemeinen Formel I als auch der Gehalt an gebundenen Verbindungen der allgemeinen Formel I verstanden.

Die erfindungsgemäßen Bindemittelkomponenten eignen sich zur Herstellung von Bindemittelzusammensetzungen mit verbesserten Hafteigenschaften auf unterschiedlichsten Substraten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch eine Bindemittelzusammensetzung, enthaltend mindestens eine Epoxyverbindung und mindestens eine Aminoverbindung mit mindestens zwei Aminogruppen oder

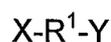
mindestens eine Epoxyverbindung und mindestens eine Mercaptoverbindung mit mindestens zwei SH-Gruppen oder mindestens eine Epoxyverbindung und mindestens eine Hydroxyverbindung mit mindestens zwei OH-Gruppen oder mindestens eine Epoxyverbindung und mindestens eine Aminoverbindung mit mindestens zwei Aminogruppen und mindestens eine Mercaptoverbindung mit mindestens zwei SH-Gruppen, und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



worin  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alkylenrest mit 4 bis 22 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Aralkylenrest mit 6 bis 24 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Arylenrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls substituierten Heteroarylenrest, X für SH,  $NH_2$  oder  $NHR^2$  und Y für funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus COOH,  $(OH)_2PO$ ,  $(OH)_2PO_2$ ,  $(OH)(OR^2)PO$  und  $(OH)(OR^2)PO_2$  steht und worin  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten Alkylenrest mit 1 bis 10 C-Atomen steht, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Verbindungen der allgemeinen Formel I.

Die erfindungsgemäßen Bindemittelkomponenten lassen sich durch einfaches Vermischen der an den jeweiligen Bindemittelkomponenten beteiligten Verbindungen herstellen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Bindemittelkomponente, bei dem mindestens eine Epoxyverbindung oder mindestens eine Aminoverbindung mit mindestens zwei Aminogruppen oder mindestens eine Hydroxyverbindung mit mindestens zwei OH-Gruppen oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alkylenrest mit 4 bis 22 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Aralkylenrest mit 6 bis 24 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Arylenrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls substituierten Heteroarylenrest, X für SH,  $NH_2$  oder  $NHR^2$  und Y für funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus COOH,  $(OH)_2PO$ ,  $(OH)_2PO_2$ ,  $(OH)(OR^2)PO$  und  $(OH)(OR^2)PO_2$  steht und worin  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten Alkylenrest mit 1 bis 10 C-Atomen steht, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Verbindungen der allgemeinen Formel I, vermischt wird.

Das Vermischen kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung im wesentlichen bei beliebigen Temperaturen erfolgen, bei denen die einzelnen Komponenten mischbar sind. Geeignete Temperaturen sind beispielsweise etwa 10 bis etwa 50°C. Es ist jedoch im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ebenso möglich und vorgesehen, daß die Herstellung einer erfindungsgemäßen Bindemittelkomponente bei erhöhter Temperatur, beispielsweise unter Erwärmung, durchgeführt wird. Dies ist insbesondere in den Fällen vorteilhaft, in denen die Verbindung mit chelatisierenden Eigenschaften und die weiteren in der Bindemittelkomponente vorliegenden Verbindungen nicht oder nur schlecht mischbar sind. In solchen Fällen kann einer Vermischung bei erhöhter Temperatur beispielsweise eine chemische Reaktion zwischen einer Verbindung der allgemeinen Formel I und der Harzkomponente bewirken, so daß die Verbindung der allgemeinen Formel I oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Verbindungen kovalent an das Harz angebunden wird und damit ein homogenes Gemisch erhalten wird.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält eine erfindungsgemäße Bindemittelzusammensetzung beispielsweise die folgenden Komponenten:

- 20 – 90 Gew.-% einer Epoxyverbindung
- 3 – 79,9 Gew.-% eines Polymercaptans oder Polyamins als Härter
- 0 – 50 Gew.-% Füllstoffe

- 0 – 35 Gew.-% Zähmodifizierer
- 0 – 15 Gew.-% Hilfsstoffe
- 0,5 – 50 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon

oder

- 35 – 90 Gew.-% einer Epoxyverbindung
- 2 – 10 Gew.-% eines katalytischen Härters wie Dicyandiamid
- 3 – 40 Gew.-% Füllstoffe
- 0 – 35 Gew.-% Zähmodifizierer
- 0 – 15 Gew.-% Hilfsstoffe
- 1 – 12 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon

oder

- 40 – 80 Gew.-% einer Epoxyverbindung
- 10 – 60 Gew.-% eines Polymercaptans oder Polyamins als Härter
- 0 – 5 Gew.-% Hilfsstoffe
- 2 – 15 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon, insbesondere
- 50 – 80 Gew.-% eines Diglycidylethers
- 10 – 49 Gew.-% eines mindestens zwei Aminogruppen tragenden Polyetheramins, insbesondere eines Jeffamins, oder eines Polyaminoamids als Härter und
- 2 – 12 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon

oder

- 25 – 60 Gew.-% einer Epoxyverbindung
- 15 – 40 Gew.-% eines Polyamins oder Polymercaptans
- 10 – 40 Gew.-% Füllstoffe

- 0 – 20 Gew.-% Zähmodifizierer
- 0 – 15 Gew.-% Hilfsstoffe
- 1 – 12 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon.

Die erfindungsgemäßen Bindemittelkomponente und Bindemittelzusammensetzungen eignen sich zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungsmitteln, insbesondere zur Herstellung von Klebstoffen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Oberflächenbeschichtungsmittel, mindestens enthaltend eine erfindungsgemäße Bindemittelkomponente, eine erfindungsgemäß hergestellte Bindemittelkomponente oder eine erfindungsgemäße Bindemittelzusammensetzung.

Ein entsprechendes erfindungsgemäßes Oberflächenbeschichtungsmittel kann beispielsweise ausschließlich aus einer erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung bestehen. Es ist jedoch erfindungsgemäß ebenso vorgesehen, daß ein Oberflächenbeschichtungsmittel neben einer erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung noch einen oder mehrere weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.

Als Hilfs- und Zusatzstoffe eignen sich beispielsweise Stabilisatoren, Entschäumer, Antioxidantien, Photostabilisatoren, Pigmentverteiler, Füllstoffe, Weichmacher, Tackifier, Farbstoffe, Indikatorfarbstoffe, Mikrobizide, Zähigkeitsmodifikatoren und dergleichen.

Als Weichmacher geeignet sind beispielsweise Ester wie Abietinsäureester, Adipinsäureester, Azelainsäureester, Benzoessäureester, Buttersäureester, Essigsäureester, Ester höherer Fettsäuren mit etwa 8 bis etwa 44 C-Atomen, Ester OH-Gruppen tragender oder epoxidierter Fettsäuren, Fettsäureester und Fette, Glykolsäureester, Phosphorsäureester, Phthalsäureester, von 1 bis 12 C-Atomen enthaltenden linearen oder verzweigten Alkoholen, Propionsäureester, Sebacinsäureester, Sulfonsäureester, Thiobuttersäureester, Trimellithsäureester, Zitronensäureester sowie Ester auf Nitrocellulose- und Polyvinylacetat-Basis, sowie

Gemische aus zwei oder mehr davon. Besonders geeignet sind die asymmetrischen Ester der difunktionellen, aliphatischen Dicarbonsäuren, beispielsweise das Veresterungsprodukt von Adipinsäuremonoocylester mit 2-Ethylhexanol (Edenol DOA, Fa. Henkel, Düsseldorf).

Ebenfalls als Weichmacher geeignet sind die reinen oder gemischten Ether monofunktionaler, linearer oder verzweigter C<sub>4-16</sub>-Alkohole oder Gemische aus zwei oder mehr verschiedenen Ethern solcher Alkohole, beispielsweise Dioctylether (erhältlich als Cetiol OE, Fa. Henkel, Düsseldorf).

In einer weiteren Ausführungsform können als Weichmacher endgruppenverschlossene Polyethylenglykole eingesetzt werden; beispielsweise Polyethylen- oder Polypropylenglykoldi-C<sub>1-4</sub>-alkylether, insbesondere die Dimethyl- oder Diethylether von Diethylenglykol oder Dipropylenglykol, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon.

Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Weichmacher geeignet sind Diurethane. Diurethane lassen sich beispielsweise durch Umsetzung von Diolen mit OH-Endgruppen mit monofunktionellen Isocyanaten herstellen, indem die Stöchiometrie so gewählt wird, daß im wesentlichen alle freien OH-Gruppen abreagieren. Gegebenenfalls überschüssiges Isocyanat kann anschließend beispielsweise durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Eine weitere Methode zur Herstellung von Diurethanen besteht in der Umsetzung von monofunktionellen Alkoholen mit Diisocyanaten, wobei möglichst sämtliche NCO-Gruppen abreagieren.

Zur Herstellung der Diurethane auf Basis von Diolen können Diole mit 2 bis etwa 22 C-Atomen eingesetzt werden, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,2-Propandiol, Dibutandiol, Hexandiol, Octandiol oder technische Gemische von Hydroxyfettalkoholen mit etwa 14 C-Atomen, insbesondere Hydroxystearylalkohol. Bevorzugt werden lineare Diolmischungen, insbesondere solche, die Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht ( $M_n$ ) von etwa 1.000 bis etwa 6.000 in Mengen über etwa 50 Gew.-%, insbesondere über etwa 70 Gew.-% enthalten. Ganz besonders bevorzugt werden Diurethane ausschließlich auf der

Basis von Propylenglykol mit gleichen oder verschiedenen mittleren Molekulargewichten von etwa 1.000 bis etwa 4.000. Die freien OH-Gruppen der Diolmischungen werden im wesentlichen alle mit aromatischen oder aliphatischen Monoisocyanaten oder deren Gemischen abreagiert. Bevorzugte Monoisocyanate sind Phenylisocyanat oder Toluylenisocyanat oder deren Gemische.

Zur Herstellung der Diurethane auf Basis von Diisocyanaten werden aromatische oder aliphatische Diisocyanate oder deren Gemische eingesetzt. Als aromatische oder aliphatische Diisocyanate sind beispielsweise die Isocyanate geeignet, wie sie oben als zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethans geeignet angegeben wurden, vorzugsweise Toluylendiisocyanat (TDI). Die freien NCO-Gruppen der Diisocyanate werden im wesentlichen vollständig mit monofunktionellen Alkoholen, vorzugsweise linearen monofunktionellen Alkoholen oder Gemischen aus zwei oder mehr verschiedenen monofunktionellen Alkoholen umgesetzt. Besonders geeignet sind Gemische linearer monofunktioneller Alkohole. Geeignete Monoalkohole sind beispielsweise Monoalkohole mit 1 bis etwa 24 C-Atomen, beispielsweise Methanol, Ethanol, die Stellungsisomeren von Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, Decanol oder Dodecanol, insbesondere die jeweiligen 1-Hydroxy-Verbindungen, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon. Ebenfalls geeignet sind sogenannte "technische Gemische" von Alkoholen und endgruppenverschlossene Polyalkylenglykolether. Besonders geeignet sind Alkoholgemische, die Polypropylenglykolmonoalkylether mit einem mittleren Molekulargewicht ( $M_n$ ) von etwa 200 bis etwa 2.000 in einer Menge von mehr als etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise mehr als etwa 70 Gew.-%, bezogen auf die Alkoholmischung, enthalten. Besonders bevorzugt werden Diurethane auf Basis von Diisocyanaten, deren freie NCO-Gruppen vollständig mittels Polypropylenglykolmonoalkylether mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 2.000 umgesetzt worden sind.

Ein erfindungsgemäßes Oberflächenbeschichtungsmittel kann weiterhin bis zu etwa 7 Gew.-%, insbesondere bis zu etwa 5 Gew.-% Antioxidantien enthalten.

Ein erfindungsgemäßes Oberflächenbeschichtungsmittel kann weiterhin bis zu etwa 5 Gew.-% Katalysatoren zur Steuerung der Härtungsgeschwindigkeit enthalten. Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn die Oberflächenbeschichtungsmittel bei

niedrigen Temperaturen, beispielsweise bei etwa 10 bis etwa 30 °C aushärten sollen und als Bindemittel eine Verbindung mit weniger reaktiven funktionellen Gruppen, beispielsweise OH-Gruppen, enthalten.

Als Katalysatoren sind beispielsweise metallorganische Verbindungen wie Eisen- oder Zinnverbindungen geeignet, insbesondere die 1,3-Dicarbonylverbindungen des Eisens oder des 2- bzw. 4-wertigen Zinns, insbesondere die Sn(II)-Carboxylate bzw. die Dialkyl-Sn-(IV)-Dicarboxylate oder die entsprechenden Dialkoxylate, beispielsweise Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dioctylzinndiacetat, Dibutylzinmaleat, Zinn(II)octoat, Zinn(II)phenolat oder die Acetylacetonate des 2- bzw. 4-wertigen Zinns. Ebenfalls geeignet sind tertiäre Amine wie 2,4,6-Tris-(dimethylaminoethyl)-phenol, Imidazole wie 1-Methylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol oder Mannichbasen sowie deren Salze oder quaternäre Ammoniumverbindungen wie Benzyl dimethylamin, 2,4,6-Tris-(dimethylaminoethyl)phenol, 4-Aminopyridin, Tripentylammoniumphenolat oder Tetramethylammoniumchlorid oder substituierte Harnstoffe wie N-Phenyl-N',N'-dimethylharnstoff (Fenuron), N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-dimethylharnstoff oder N-(3-Chlor-4-methylphenyl)-N',N'-dimethylharnstoff (Chlortoluron).

Ein erfindungsgemäßes Oberflächenbeschichtungsmittel kann, bis zu etwa 20 Gew.-% an üblichen Tackifiern enthalten. Als Tackifier geeignet sind beispielsweise Harze, Terpen-Oligomere, Cumaron-/Inden-Harze, aliphatische, petrochemische Harze und modifizierte Phenolharze.

Ein erfindungsgemäßes Oberflächenbeschichtungsmittel kann bis zu etwa 40 Gew.-%, beispielsweise bis zu etwa 20 Gew.-%, an Füllstoffen enthalten. Als Füllstoffe geeignet sind beispielsweise anorganische Verbindungen wie Bariumsulfat, Kreide, Kalkmehl, gefällte Kieselsäure, pyrogene Kieselsäure, Zeolithe, Bentonite, gemahlene Mineralstoffe, Glaskugeln, Glasmehl, Glasfasern und Glasfaserkurzschnitte sowie weitere, dem Fachmann bekannte anorganische Füllstoffe, sowie organische Füllstoffe, insbesondere Faserkurzschnitte oder Kunststoffhohlkugeln.

Ein erfindungsgemäßes Oberflächenbeschichtungsmittel kann bis zu etwa 2 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 Gew.-% an UV-Stabilisatoren enthalten. Als UV-

Stabilisatoren besonders geeignet sind die sogenannten Hindered Amine Light Stabilisators (HALS).

Hierzu besonders geeignet sind die Produkte Lowilite 75, Lowilite 77 (Fa. Great Lakes, USA).

Ein erfindungsgemäßes Oberflächenbeschichtungsmittel kann bis zu etwa 30 Gew.-%, beispielsweise bis zu etwa 20 Gew.-%, an Zähmodifikatoren enthalten. Als Zähmodifikatoren geeignet sind beispielsweise 1,3-Dienpolymere mit Carboxylgruppen und weiteren polaren ethylenisch ungesättigten Comonomeren. Als Diene eignen sich beispielsweise Butadien, Isopren oder Chlorbutadien, vorzugsweise Butadien. Beispiele für polare, ethylenisch ungesättigte Comonomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, niedere Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise deren Methyl- oder Ethylester, Amide der Acryl- oder Methacrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder deren niedere Alkylester oder Halbester, oder Maleinsäure- oder Itaconsäureanhydrid, Vinylester wie Vinylacetat oder insbesondere Acrylnitril oder Methacrylnitril. Besonders bevorzugte Zähmodifizierer sind beispielsweise Carboxyl-terminierte Butadien-Acrylnitril Copolymere (CTBN), die in flüssiger Form unter dem Namen Hycar von der Firma B. F. Goodrich angeboten werden. Diese haben Molekulargewichte zwischen etwa 2000 und etwa 5000 und Acrylnitril-Gehalte zwischen etwa 10 Gew.-% und etwa 30 Gew.-%. Konkrete Beispiele sind Hycar CBTN 1300 X8, 1300 X13 oder 1300 X15.

Weiterhin können als Zähmodifizierer auch die aus der US-A 5,290,857 bzw. aus der US-A 5,686,509 bekannten Kern/Schale-Polymeren eingesetzt werden. Dabei sollten die Kernmonomeren eine Glasübergangstemperatur von  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  oder weniger aufweisen. Diese Monomeren können beispielsweise aus der Gruppe der oben genannten Dienmonomeren oder aus geeigneten Acrylat- oder Methacrylatmonomeren ausgewählt werden. Gegebenenfalls kann das Kernpolymere in geringer Menge vernetzende Comonomereinheiten enthalten. Die Schale ist beispielsweise aus Copolymeren aufgebaut, die eine Glasübergangstemperatur von mindestens etwa  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufweisen. Die Schale ist vorzugsweise aus niederen Alkylacrylat- oder -methacrylat-Monomereinheiten (beispielsweise Methyl- oder Ethylester) sowie polaren Monomeren wie Acrylnitril,

Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Styrol oder radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden aufgebaut.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform werden als Zähmodifizierer die obenstehenden flüssigen CTBN-Kautschuke eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Oberflächenbeschichtungsmittel sind für ein breites Feld von Anwendungen in Bereich der Oberflächenbeschichtungen, Kleb- und Dichtstoffe geeignet. Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Zubereitungen beispielsweise als Kontaktklebstoff, 1K-Klebstoff, 2K-Klebstoff, Montageklebstoff, Dichtmasse, insbesondere Fugendichtmasse, und zur Oberflächenversiegelung.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Bindemittelkomponente oder einer erfindungsgemäß hergestellten Bindemittelkomponente oder einer erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung in Oberflächenbeschichtungsmitteln.

Die erfindungsgemäßen Oberflächenbeschichtungsmittel können sowohl als 1K-Systeme als auch als 2K-Systeme vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Oberflächenbeschichtungsmittel sind beispielsweise als Klebstoff für Kunststoffe, Metalle, Spiegel, Glas, Keramik, mineralische Untergründe, Holz, Leder, Textilien, Papier, Pappe und Gummi, insbesondere für die Verklebung von Metallen, geeignet, wobei die Materialien jeweils mit sich selbst oder beliebig untereinander verklebt werden können.

Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Oberflächenbeschichtungsmittel beispielsweise als Dichtstoff für Kunststoffe, Metalle, Spiegel, Glas, Keramik, mineralische Untergründe, Holz, Leder, Textilien, Papier, Pappe und Gummi, wobei die Materialien jeweils mit sich selbst oder beliebig gegeneinander abgedichtet werden können.

Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Oberflächenbeschichtungsmittel beispielsweise als Oberflächenbeschichtungsmittel für Oberflächen aus Kunststoff,

Metall, Glas, Keramik, mineralischen Materialien, Holz, Leder, Textilien, Papier, Pappe und Gummi.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon als Haftverstärker in Oberflächenbeschichtungsmitteln.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert.

### Beispiele

Zur Herstellung der Klebstoffe wurden die an der Bindemittelzusammensetzung beteiligten Komponenten verrührt. Mit einem derart hergestellten Klebstoff wurden gesäuberte und entfettete Stahlbleche von 25 mm Breite mit 10 mm Überlappung verklebt und 60 Minuten bei 120 °C gehärtet. Die verklebten Bleche wurden anschließend für eine Woche gelagert. Danach wurde die Zugscherfestigkeit der Verklebung ermittelt. Auf identische Weise hergestellte weitere Prüfkörper wurden einem Kataplasmatetest bei 70 °C unterworfen und sofort nach der Entnahme im feuchten Zustand auf ihre Zugscherfestigkeit untersucht.

Zur Durchführung des Kataplasmatests wurden die Prüfkörper in ein mit destilliertem Wasser getränktes Papiertuch eingewickelt. Diese Anordnung wurde anschließend mit Aluminiumfolien umschlossen und in einem luftdicht verschlossenen Kunststoffgefäß bei 70 °C für eine Woche bzw. für zwei Wochen gelagert. Nach der entsprechenden Lagerzeit wurden die Proben entnommen, bei -20 °C eingefroren, aufgetaut und anschließend bei Raumtemperatur sofort auf ihre Zugscherfestigkeit untersucht.

Zur Überprüfung der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Bindemittelkomponenten wurden die in der folgenden Tabelle angegebenen Klebstoffe hergestellt.

Tabelle 1: Klebstoffrezepturen (alle Angaben in Gew.-%)

Beispiel	Harz	Härter	Verbindung der allg. Formel I
1	DGEBA 62,2 %	J D-400 37,8 %	-
2	DGEBA 61,7 %	J D-400 32,5 %	11-Aminoundecansäure 5,8 %
3	DGEBA 57,9 %	J D-400 32,6 %	11-Aminoundecansäure 9,5 %
4	DGEBA 61,0 %	J D-400 34,4 %	12-Aminododecansäure 4,6 %
5	DGEBA 61,8 %	J D-400 28,7 %	12-Aminododecansäure 9,5 %
6	DGEBA 62,2 %	J D-400 32,0 %	4-Aminophenyldihydrogenphosphat 5,1 %
7	DGEBA 62,2 %	J D-400 32,0 %	Aminopentyldihydrogenphosphat 5,1 %
8	DGEBA 64,9 %	J D-400 30,0 %	Aminopropanphosphinsäure 5,1 %

DGEBA = Bisphenol A-Diglycidylether

J D-400 = Jeffamin D-400 (Hersteller: Huntsman Chemical Company)

Die Beispiele 1 und 8 sind Vergleichsbeispiele.

Die ermittelten Zugscherfestigkeiten nach 1 Woche Lagerung und nach 1 beziehungsweise 2 Wochen im Kataplasmatetest sind in der nachfolgenden Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2: Zugscherfestigkeiten der Prüfkörper (alle in MPa)

Beispiel	ZSF 1	ZSF 2	ZSF 3
1	23,5	9,0	9,2
2	29,7	19,2	20,1
3	28,9	16	15,7
4	25,8	14,5	12,7
5	27,3	20,2	14,8
6	30,7	15,4	17,2
7	28,3	13,5	19,5
8	28,1	7,8	Nb

ZSF 1 = Zugscherfestigkeit nach 1 Woche Lagerung bei RT

ZSF 2 = Zugscherfestigkeit nach 1 Woche Kataplasmatetest

ZSF 3 = Zugscherfestigkeit nach 2 Wochen Kataplasmatetest

nb = nicht bestimmt

## Patentansprüche

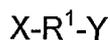
1. Bindemittelkomponente, enthaltend mindestens eine Epoxyverbindung oder mindestens eine Aminoverbindung mit mindestens zwei Aminogruppen oder mindestens eine Hydroxyverbindung mit mindestens zwei OH-Gruppen oder mindestens eine Mercaptoverbindung mit mindestens zwei SH-Gruppen und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



worin  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 4 bis 22 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Aralkylrest mit 6 bis 24 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Arylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest, X für SH,  $NH_2$  oder  $NHR^2$  und Y für eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus COOH,  $(OH)_2PO$ ,  $(OH)_2PO_2$ ,  $(OH)(OR^2)PO$  und  $(OH)(OR^2)PO_2$  steht und worin  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen steht, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Verbindungen der allgemeinen Formel I.

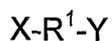
2. Bindemittelkomponente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der allgemeinen Formel I enthält, in der  $R^1$  für einen linearen aliphatischen Alkylrest mit 5 bis 18 C-Atomen oder einen Arylrest mit 6 bis 10 C-Atomen steht.
3. Bindemittelkomponente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Y für  $(OH)_2PO$ ,  $(OH)_2PO_2$  oder COOH steht.
4. Bindemittelkomponente nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Verbindung der allgemeinen Formel I oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Verbindungen in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% enthält.

5. Verfahren zur Herstellung einer Bindemittelkomponente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem mindestens eine Epoxyverbindung oder mindestens eine Aminoverbindung mit mindestens zwei Aminogruppen oder mindestens eine Hydroxyverbindung mit mindestens zwei OH-Gruppen oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



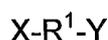
worin  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 4 bis 22 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Aralkylrest mit 6 bis 24 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Arylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest, X für SH,  $NH_2$  oder  $NHR^2$  und Y für funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus COOH,  $(OH)_2PO$ ,  $(OH)_2PO_2$ ,  $(OH)(OR^2)PO$  und  $(OH)(OR^2)PO_2$  steht und worin  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen steht, oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Verbindungen der allgemeinen Formel I, vermischt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Vermischung bei einer Temperatur von mehr als 30 °C durchgeführt wird oder die vermischten Verbindungen nach der Vermischung erhitzt und anschließend wieder abgekühlt werden.
7. Bindemittelzusammensetzung, enthaltend mindestens eine Epoxyverbindung und mindestens eine Aminoverbindung mit mindestens zwei Aminogruppen oder mindestens eine Hydroxyverbindung mit mindestens zwei OH-Gruppen oder mindestens eine Mercaptoverbindung mit mindestens zwei SH-Gruppen oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



worin  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 4 bis 22 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Aralkylrest mit 6 bis 24 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Arylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest, X für SH,  $NH_2$  oder  $NHR^2$  und Y für funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus COOH,  $(OH)_2PO$ ,  $(OH)_2PO_2$ ,  $(OH)(OR^2)PO$  und  $(OH)(OR^2)PO_2$  steht und worin  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen steht, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Verbindungen der allgemeinen Formel I.

8. Oberflächenbeschichtungsmittel, mindestens enthaltend eine Bindemittelkomponente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eine nach Anspruch 6 hergestellte Bindemittelkomponente oder eine Bindemittelzusammensetzung nach Anspruch 7.
9. Oberflächenbeschichtungsmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Klebstoff ist.
10. Verwendung einer Bindemittelkomponente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder einer nach Anspruch 6 hergestellten Bindemittelkomponente oder eine Bindemittelzusammensetzung nach Anspruch 7 in Oberflächenbeschichtungsmitteln.
11. Verwendung einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 4 bis 22 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Aralkylrest mit 6 bis 24 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Arylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest, X für SH,  $NH_2$  oder  $NHR^2$  und Y für funktionelle Gruppe ausgewählt aus der

Gruppe bestehend aus COOH, (OH)<sub>2</sub>PO, (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, (OH)(OR<sup>2</sup>)PO und (OH)(OR<sup>2</sup>)PO<sub>2</sub> steht und worin R<sup>2</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen steht, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Verbindungen der allgemeinen Formel I als Haftverstärker in Oberflächenbeschichtungsmitteln.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/08453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C09J11/06 C09D7/12

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 C09D C09J

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

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

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 205 (C-595), 15 May 1989 (1989-05-15) & JP 01 022979 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 25 January 1989 (1989-01-25) cited in the application abstract	1-10
X	EP 0 802 217 A (CONTINENTAL AG) 22 October 1997 (1997-10-22) page 5, line 35 - line 47; claims	1-11
P, A	WO 02 33145 A (SCHWEINSBERG MATTHIAS ; HENKEL KGAA (DE); MAYER BERND (DE); HUVER T) 25 April 2002 (2002-04-25) claim; table	1
	--- -/--	

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.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 2002

Date of mailing of the international search report

16/12/2002

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

Deraedt, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/08453

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 096 813 A (DESAI UMESH C ET AL) 1 August 2000 (2000-08-01) claims ---	1
A	DE 41 29 448 A (FORKEL KLAUS DR RER NAT) 4 March 1993 (1993-03-04) column 1, line 51 - line 64; claims ---	1,11
A	EP 0 571 977 A (NIPPON PAINT CO LTD) 1 December 1993 (1993-12-01) claims -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08453

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 01022979	A	25-01-1989	NONE	
EP 0802217	A	22-10-1997	DE 19615134 A1	23-10-1997
			CZ 9701178 A3	12-11-1997
			DE 19745281 A1	22-04-1999
			EP 0802217 A2	22-10-1997
			JP 10072571 A	17-03-1998
			US 6087519 A	11-07-2000
WO 0233145	A	25-04-2002	DE 10051486 A1	25-04-2002
			AU 1695402 A	29-04-2002
			WO 0233145 A2	25-04-2002
US 6096813	A	01-08-2000	NONE	
DE 4129448	A	04-03-1993	DE 4129448 A1	04-03-1993
EP 0571977	A	01-12-1993	AU 3875293 A	02-12-1993
			CA 2096873 A1	27-11-1993
			DE 69320404 D1	24-09-1998
			DE 69320404 T2	04-02-1999
			EP 0571977 A2	01-12-1993
			JP 3286014 B2	27-05-2002
			JP 6088056 A	29-03-1994

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08453

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C09J11/06 C09D7/12

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
 IPK 7 C09D C09J

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

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

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 205 (C-595), 15. Mai 1989 (1989-05-15) & JP 01 022979 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 25. Januar 1989 (1989-01-25) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1-10
X	EP 0 802 217 A (CONTINENTAL AG) 22. Oktober 1997 (1997-10-22) Seite 5, Zeile 35 - Zeile 47; Ansprüche ---	1-11
P,A	WO 02 33145 A (SCHWEINSBERG MATTHIAS ;HENKEL KGAA (DE); MAYER BERND (DE); HUVER T) 25. April 2002 (2002-04-25) Anspruch; Tabelle ---	1
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> 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
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Dezember 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/12/2002

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

Deraedt, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 096 813 A (DESAI UMESH C ET AL) 1. August 2000 (2000-08-01) Ansprüche -----	1
A	DE 41 29 448 A (FORKEL KLAUS DR RER NAT) 4. März 1993 (1993-03-04) Spalte 1, Zeile 51 - Zeile 64; Ansprüche -----	1,11
A	EP 0 571 977 A (NIPPON PAINT CO LTD) 1. Dezember 1993 (1993-12-01) Ansprüche -----	1

## INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08453

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 01022979	A	25-01-1989	KEINE	
EP 0802217	A	22-10-1997	DE 19615134 A1	23-10-1997
			CZ 9701178 A3	12-11-1997
			DE 19745281 A1	22-04-1999
			EP 0802217 A2	22-10-1997
			JP 10072571 A	17-03-1998
			US 6087519 A	11-07-2000
WO 0233145	A	25-04-2002	DE 10051486 A1	25-04-2002
			AU 1695402 A	29-04-2002
			WO 0233145 A2	25-04-2002
US 6096813	A	01-08-2000	KEINE	
DE 4129448	A	04-03-1993	DE 4129448 A1	04-03-1993
EP 0571977	A	01-12-1993	AU 3875293 A	02-12-1993
			CA 2096873 A1	27-11-1993
			DE 69320404 D1	24-09-1998
			DE 69320404 T2	04-02-1999
			EP 0571977 A2	01-12-1993
			JP 3286014 B2	27-05-2002
			JP 6088056 A	29-03-1994