(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
19. August 2004 (19.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/069969 A2

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C11C

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000446

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Januar 2004 (21.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 05 313.1 10. Februar 2003 (10.02.2003) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF COATINGS AG** [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **ALLARD, Maxime** [DE/DE]; York Ring 15, 48165 Münster (DE). **DEUTRICH, Susanne** [DE/DE]; An der alten Kirche 14, 48165 Münster (DE). **HÄRING, Dietmar** [DE/DE]; Schelmengrubweg 51, 69198 Schriesheim (DE). **HAUER, Bernhard** [DE/DE]; Merobingerstrasse 1, 67136 Fussgönheim (DE). **RINK, Heinz-Peter** [DE/DE]; Lohöfenerweg 44, 48153 Münster (DE).

(74) Anwälte: **FITZNER, Uwe** usw.; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

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

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

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

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.

(54) **Title:** ESTERS OF CONJUGATED UNSATURATED ACIDS (CONJUGATED ACID ESTERS), CORRESPONDING METHODS AND USE

(54) **Bezeichnung:** ESTER KONJUGIERT UNGESÄTTIGTER CARBONSÄUREN (KONJUENSÄURESTER) VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to the esters (A) of conjugated unsaturated carboxylic acids (conjugated acid esters) of the general formula (I): X_mY_n (I), wherein m and n are 1 or an integer > 1 and the variables X and Y have the following meanings: X represents a group, derived from an olefinically unsaturated carboxylic acid, comprising one or more than one carboxylic group, 6 to 60 carbon atoms and at least two conjugated double-bonds in the molecule (conjugated acid); and Y represents a univalent or polyvalent organic group, comprising at least one bond that can be activated by actinic radiation, with the proviso that (1) m = 1 and Y = a univalent group, if X is derived from a conjugated acid having more than one carboxylic acid in the molecule, and (2) n = 1 and X = derived from a conjugated acid having a carboxylic group in the molecule, if Y = a polyvalent group. The invention also relates to methods of production and to the use of these esters as compounds that can be cured by means of actinic radiation, or that can be cured thermally and by actinic radiation or that can be cured oxidatively, and to methods for their production.

(57) **Zusammenfassung:** Ester (A) konjugiert ungesättigter Carbonsäuren (Konjuensäurester) der allgemeinen Formel (I) Xrnyn (I), worin die Indizes m und n für 1 oder eine ganze Zahl > 1 stehen und die Variablen X und Y die folgende Bedeutung haben: X Rest, abgeleitet von einer olefinisch ungesättigten Carbonsäure, enthaltend eine oder mehr als eine Carboxylgruppe, 6 bis 60 Kohlenstofatome und mindestens zwei konjugierte Doppelbindungen im Molekül (Konjuensäure); und Y einbindiger oder mehrbindiger organischer Rest, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung; mit den Massgaben, dass 20 (1) m = 1 und Y = einbindiger Rest, wenn X von einer Konjuensäure mit mehr als einer Carboxylgruppe im Molekül abgeleitet ist, und (2) n = 1 und X = abgeleitet von einer Konjuensäure mit einer 25 Carboxylgruppe im Molekül, wenn Y = mehrbindiger Rest; Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als mit aktinischer Strahlung härtbare, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare oder oxidativ härtbare Massen oder zu deren Herstellung.

WO 2004/069969 A2

Ester konjugiert ungesättigter Säuren (Konjuensäurester), Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Ester konjugiert ungesättigter Säuren (Konjuensäureester), insbesondere neue Ester konjugiert ungesättigter Fettsäuren (Konjuenfettsäureester).

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von Konjuensäureestern, insbesondere Konjuenfettsäureester.

Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Konjuensäureester, insbesondere der Konjuenfettsäureester, als mit aktinischer Strahlung härtbare Massen oder zu deren Herstellung.

Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Lackierungen, Grundierungen, Klebschichten und Dichtungen sowie für die Herstellung von Formteilen und freitragenden Folien.

Die enzymatische Veresterung von Itaconsäure mit Fettsäuren, wie Laurinsäure, Phenylundecansäure und Undecensäure, ist aus der Dissertation mit dem Titel »Synthesen und Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten von Itaconsäurederivaten« von Christine Rüdiger, Fachbereich Naturwissenschaften II der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal, 1998, bekannt. Die Verwendung der Ester als mit aktinischer Strahlung, als thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare oder als lufttrocknende (oxidativ härtbare) Massen oder zu deren Herstellung wird nicht beschrieben.

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung, insbesondere mit UV-Strahlung, werden vorzugsweise so genannte 100%-Systeme als mit aktinischer Strahlung härtbare Massen eingesetzt, die weitgehend oder völlig frei von organischen Lösemitteln sind und deren Inhaltsstoffe nahezu vollständig oder vollständig in das bei der Härtung entstehende dreidimensionale Netzwerk der gehärteten Massen eingebaut werden, sodass eine Nachverbrennung flüchtiger organischer Verbindungen eingespart werden kann. Somit entsprechen diese 100%-Systeme auch den strengen VOC(Volatile Organic Content)-Richtlinien, die die Vermeidung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen, insbesondere von Lösemitteln, bezwecken.

Trotz dieser wesentlichen Vorteile weisen die mit aktinischer Strahlung härtbaren 100%-Systeme auch gewisse Nachteile auf. So ist ihre Viskosität für die meisten Applikationsverfahren, insbesondere die Spritzapplikation oder Walzenapplikation, häufig zu hoch. Bekanntermaßen kann die Viskosität durch die Verwendung von Reaktivverdünnern, wie Isobornylacrylat (vgl. auch Römpp Online, 2002, »Reaktivverdünner«) oder 2-Ethylhexylacrylat (vgl. auch Römpp Online, 2002, »(2-Ethylhexyl)acrylat«), erniedrigt werden. Diese Reaktivverdünner können den gehärteten Massen gute Eigenschaften, wie eine gute Haftung sowie eine hohe Wasserbeständigkeit und Kratzfestigkeit, verleihen. Gleichzeitig erhöhen sie aber die Sprödigkeit der gehärteten Massen. Da die Reaktivverdünner bei der Härtung ein besonders engmaschiges dreidimensionales Netzwerk bilden, führen sie auch zu einem unerwünschten Polymerisationsschrumpf. Nicht zuletzt haben zahlreiche bekannte Reaktivverdünner einen ausgesprochen intensiven, unangenehmen Eigengeruch, was bei der Herstellung und Applikation der betreffenden mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen zu einer starken Geruchsbelästigung führt.

Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, neue, olefinisch ungesättigte Monomere, insbesondere neue Konjuensäureester, speziell neue Konjuenfettsäureester, bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die die Viskosität von 100%-Systemen effektiv erniedrigen, sodass sie sich mit den üblichen und bekannten Verfahren leicht applizieren lassen.

Die neuen Konjuensäureester, insbesondere die Konjuenfettsäureester, sollen sich in einfacher Weise, sicher und reproduzierbar herstellen lassen, wobei die bekannten Nachteile der thermischen Verfahren zur Herstellung von olefinisch ungesättigten Estern, wie zeitintensive Synthesen mit dem hohen Risiko einer Polymerisation als Nebenreaktion, vermieden werden sollen.

Die mit Hilfe der neuen Konjuensäureester, insbesondere der neuen Konjuenfettsäureester, hergestellten, neuen, mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen, insbesondere die neuen 100%-Systeme, sollen sich nicht nur mit aktinischer Strahlung, sondern auch thermisch und/oder oxidativ härten lassen. Dabei soll die Härtung rasch erfolgen und nicht von einem störenden Polymerisationsschrumpf begleitet sein.

Die resultierenden neuen gehärteten Massen sollen eine ausgezeichnete Haftung auf den üblichen und bekannten Substraten, eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit, eine ausgezeichnete Kratzfestigkeit und eine hohe Korrosionsschutzwirkung aufweisen. Dabei sollen sie nicht zum Verspröden neigen.

Demgemäß wurden die neuen Ester (A) konjugiert ungesättigter Carbonsäuren (Konjuensäurester) der allgemeinen Formel I gefunden:

$$X_mY_n \quad (I),$$

worin die Indizes m und n für 1 oder eine ganze Zahl > 1 stehen und die Variablen X und Y die folgende Bedeutung haben:

X Rest, abgeleitet von einer olefinisch ungesättigten Carbonsäure, enthaltend eine oder mehr als eine Carboxylgruppe, 6 bis 60 Kohlenstoffatome und mindestens zwei konjugierte Doppelbindungen im Molekül (Konjuensäure); und

Y einbindiger oder mehrbindiger organischer Rest, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung;

mit den Maßgaben, dass

(1) m = 1 und Y = einbindiger Rest, wenn X von einer Konjuensäure mit mehr als einer Carboxylgruppe im Molekül abgeleitet ist, und

(2) n = 1 und X = abgeleitet von einer Konjuensäure mit einer Carboxylgruppe im Molekül, wenn Y = mehrbindiger Rest.

Im Folgenden werden die neuen Ester (A) konjugiert ungesättigter Carbonsäuren als »erfindungsgemäße Konjuensäureester (A)« bezeichnet werden.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von Estern konjugiert ungesättigter Carbonsäuren (Konjuensäureester) durch Umsetzung

(i) mindestens einer olefinisch ungesättigten Carbonsäure, enthaltend eine oder mehr als eine Carboxylgruppe, 6 bis 60 Kohlenstoffatome und mindestens zwei konjugierte Doppelbindungen im Molekül

(Konjuensäure), oder mindestens eines Esters dieser Konjuensäure mit

(ii) mindestens einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung,

in der Gegenwart eines Katalysators gefunden, bei dem man als Katalysator mindestens ein die Umesterung oder Veresterung katalysierendes Enzym und/oder mindestens einen die Umesterung oder Veresterung katalysierenden Organismus verwendet und das im folgenden als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet wird.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe mit Hilfe der erfindungsgemäßen Konjuensäureester (A) und des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte.

Insbesondere war es überraschend, dass durch die erfindungsgemäßen Konjuensäureester (A) die Viskosität von mit aktinischer Strahlung härtbaren 100%-Systemen effektiv erniedrigen werden konnte, sodass sie sich mit den üblichen und bekannten Verfahren leicht applizieren ließen.

Die erfindungsgemäßen Konjuensäureester (A) konnten in einfacher Weise, sicher und reproduzierbar hergestellt werden, wobei die bekannten Nachteile der thermischen Verfahren zur Herstellung von olefinisch ungesättigten Estern, wie zeitintensive Synthesen mit dem hohen Risiko einer Polymerisation als Nebenreaktion, nicht mehr auftraten.

Die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Konjuensäureester (A) hergestellten erfindungsgemäßen härtbaren Massen, insbesondere die erfindungsgemäßen 100%-Systeme, konnten nicht nur mit aktinischer Strahlung, sondern auch thermisch und/oder oxidativ gehärtet werden. Dabei erfolgte die Härtung rasch und war nicht von einem störenden Polymerisationsschrumpf begleitet. Außerdem kann es bei der Herstellung, der Applikation und der Härtung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen zu keiner oder nur einer geringen Geruchsbelästigung.

Die resultierenden erfindungsgemäßen gehärteten Massen wiesen eine ausgezeichnete Haftung auf den üblichen und bekannten Substraten, eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit, eine hohe Korrosionsschutzwirkung und eine ausgezeichnete Kratzfestigkeit auf. Dabei neigten sie überraschenderweise nicht zum Verspröden.

Die erfindungsgemäßen Konjuensäureester (A) haben die allgemeine Formel I.

In der allgemeinen Formel I stehen die Indizes m und n für 1 oder eine ganze Zahl > 1, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 1 oder 2, insbesondere 1, mit den Maßgaben, dass

(1) m = 1 und Y = einbindiger Rest, wie nachstehend beschrieben, wenn X, wie nachstehend beschrieben, von einer Konjuensäure mit mehr als einer Carboxylgruppe, vorzugsweise zwei, drei oder vier, bevorzugt zwei oder drei und insbesondere zwei Carboxylgruppen, im Molekül abgeleitet ist, und

(2) n = 1 und X = abgeleitet von einer Konjuensäure mit einer Carboxylgruppe im Molekül, wenn Y = mehrbindiger, vorzugsweise

zwei-, drei- oder vierbindiger, bevorzugt zwei- oder dreibindiger und insbesondere zweibindiger Rest.

Die Variable X steht für einen Rest, abgeleitet von einer konjugiert olefinisch ungesättigten Carbonsäure oder Konjuensäure, enthaltend eine Carboxylgruppe oder mehr als eine Carboxylgruppe, vorzugsweise zwei, drei oder vier, bevorzugt zwei oder drei und insbesondere zwei Carboxylgruppen, 6 bis 60, vorzugsweise 6 bis 40 und insbesondere 6 bis 30 Kohlenstoffatome sowie mindestens zwei und insbesondere zwei bis sechs, konjugierte Doppelbindungen im Molekül. Insbesondere leitet sich der Rest X von einer Konjuensäure, enthaltend eine Carboxylgruppe, ab.

Vorzugsweise steht die Variable X für einen Rest, der sich von einer konjugiert olefinisch ungesättigten Fettsäure oder Konjuenfettsäure ableitet.

Die Konjuenfettsäuren und ihre nachstehend beschriebenen Ester werden vorzugsweise aus olefinisch ungesättigten Fettsäuren, wie Linolsäure, Linolensäure oder Arachidonsäure, hergestellt, deren isolierte Doppelbindungen unter Alkalieinwirkung oder biotechnologisch in konjugierte Doppelbindungen überführt werden.

Die Konjuenfettsäuren sind übliche und bekannte Produkte und werden beispielsweise unter der Marke Isomerginsäure ® SF, SY oder SK von der Firma Harburger Fettchemie oder unter der Marke Edenor ® UKD 6010, 5010 und 5020 von der Firma Cognis vertrieben.

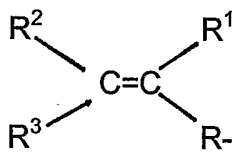
In der allgemeinen Formel I steht die Variable Y für einen einbindigen oder mehrbindigen, vorzugsweise zwei-, drei- oder vierbindigen, bevorzugt zwei- oder dreibindigen und insbesondere zweibindigen Rest, insbesondere aber einen einbindigen organischen Rest, der mindestens

eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthält.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung und Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, Protonenstrahlung, Alphastrahlung, Betastrahlung und Neutronenstrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, verstanden.

Die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung wird beim Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv und geht mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen ein, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen und -Dreifachbindungen vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß bevorzugt verwendet. Besonders vorteilhaft sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, weswegen sie besonders bevorzugt verwendet werden. Der Kürze halber werden sie im Folgenden als „Doppelbindungen" bezeichnet.

Vorzugsweise wird der Rest Y aus den einbindigen Resten der allgemeinen Formel III:



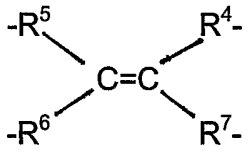
(III),

worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R Bindungselektronenpaar zwischen dem olefinischen Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom der Oxycarbonylgruppe des Konjuensäurerests oder zu der Oxycarbonylgruppe des Konjuensäurerests verknüpfender organischer Rest; und

R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoffatom oder organischer Rest; wobei mindestens zwei der Reste R, R^1, R^2 und R^3 cyclisch miteinander verknüpft sein können;

und den mehrbindigen, vorzugsweise zwei-, drei- und vierbindigen, bevorzugt zwei- und dreibindigen und insbesondere zweibindigen Resten der allgemeinen Formel IV:



(IV),

worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R^4, R^5 R^6 und R^7 unabhängig voneinander Bindungselektronenpaar zwischen dem olefinischen Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom der Oxycarbonylgruppe des Konjuensäurerests oder zu der Oxycarbonylgruppe des Konjuensäurerests verknüpfender organischer Rest, mit der Maßgabe, dass ein Rest R^4, R^5, R^6 oder R^7, der keine verknüpfende Funktion hat, ein

Wasserstoffatom oder ein organischer Rest, vorzugsweise ein Wasserstoffatom, ist, wobei mindestens zwei der organischen Reste R^4, R^5, R^6 oder R^7 cyclisch miteinander verknüpft sein können;

ausgewählt.

Vorzugsweise wird der verknüpfende organische Rest R aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aliphatisch-aromatischen, cycloaliphatisch-aromatischen und aliphatisch-cycloaliphatisch-aromatischen Resten, die mindestens eine Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Hydrazid-, Urethan-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Sulfon- und/oder Sulfoxidgruppe enthalten können, ausgewählt.

Bevorzugt enthält der verknüpfende organische Rest R mindestens eine Carbonsäureester- und/oder Amidgruppe. Besonders bevorzugt besteht der zweibindige organische Rest R aus einer Carbonsäureestergruppe und einer Alkylen-, Cycloalkylen- und/oder Arylengruppe oder einer Amidgruppe und einer Alkylen-, Cycloalkylen- und/oder Arylengruppe.

Gut geeignete Alkylengruppen R enthalten ein Kohlenstoffatom oder 2 bis 6 Kohlenstoffatome. Gut geeignete Cycloalkylengruppen R enthalten 4 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome. Gut geeignete Arylengruppen R enthalten 6 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome.

Insbesondere steht die Variable R für einen verknüpfenden organischen Rest R aus einer Carbonsäureestergruppe und mindestens einer, insbesondere einer, Alkylen-, Cycloalkylen- und/oder Arylengruppe, insbesondere einer Alkylengruppe, (-C(O)-O-Alkylen-). Besonders bevorzugt steht die Variable R für die Reste

-C(O)-O-CH_2-,
-C(O)-O-(-CH_2-)$_2$-,
-C(O)-O-(-CH_2-)$_3$- und
-C(O)-O-(-CH_2-)$_4$-.

Beispiele geeigneter organischer Reste R^1, R^2 und R^3 enthalten Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Arylgruppen oder sie bestehen aus diesen. Gut geeignete Alkylgruppen enthalten ein Kohlenstoffatom oder 2 bis 6 Kohlenstoffatome. Gut geeignete Cycloalkylgruppen enthalten 4 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome. Gut geeignete Arylgruppen enthalten 6 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome.

Die organischen Reste R, R^1, R^2 und R^3 können substituiert oder unsubstituiert sein. Die Substituenten dürfen jedoch nicht die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens stören und/oder die Aktivierung der Gruppen mit aktinischer Strahlung inhibieren. Vorzugsweise sind die organischen Reste R, R^1, R^2 und R^3 unsubstituiert.

Beispiele für besonders gut geeignete Reste Y der allgemeinen Formel III sind

2-(Vinylcarbonyloxy)-,
2-(1-Methylvinylcarbonyloxy)-,
2-(1-Ethylvinylcarbonyloxy)-,
2-(Propenylcarbonyloxy)-,

2-(Styrylcarbonyloxy)-,
2-(Cyclohexenylcarbonyloxy)-,
2-(Endomethylencyclohexylcarbonyloxy)-,
2-(Norbornenylcarbonyloxy)- und
2-(Dicyclopentadienylcarbonyloxy)-eth-1-yl-Gruppen,

3-(1-Methylvinylcarbonyloxy)-,
3-(1-Ethylvinylcarbonyloxy)-,
3-(Propenylcarbonyloxy)-,
3-(Styrylcarbonyloxy)-,
3-(Cyclohexenylcarbonyloxy)-,
3-(Endomethylencyclohexylcarbonyloxy)-,
3-(Norbornenylcarbonyloxy)- und
3-(Dicyclopentadienylcarbonyloxy)-prop-1-yl-Gruppen sowie

4-(Vinylcarbonyloxy)-,
4-(1-Methylvinylcarbonyloxy)-,
4-(1-Ethylvinylcarbonyloxy)-,
4-(Propenylcarbonyloxy)-,
4-(Styrylcarbonyloxy)-,
4-(Cyclohexenylcarbonyloxy)-,
4-(Endomethylencyclohexylcarbonyloxy)-,
4-(Norbornenylcarbonyloxy)- und
4-(Dicyclopentadienylcarbonyloxy)-but-1-yl-Gruppen, insbesondere
4-(Vinylcarbonyloxy)-but-1-yl-Gruppen.

Vorzugsweise werden die verknüpfenden organischen Reste R^4, R^5, R^6 und/oder R^7 aus der Gruppe, bestehend aus den vorstehend beschriebenen, verknüpfenden organischen Resten R, ausgewählt. Besonders vorteilhafte verknüpfende organische Reste R^4, R^5, R^6 und/oder R^7 bestehen aus einer Carbonsäureestergruppe und mindestens

einer, insbesondere einer oder zwei, Alkylen-, Cycloalkylen- und/oder Arylengruppe(n), insbesondere einer oder zwei Alkylengruppe(n), (-C(O)-O-Alkylen- oder -Alkylen-C(O)-O-Alkylen-). Ganz besonders bevorzugte verknüpfende organische Reste R^4, R^5, R^6 und/oder R^7 sind

-C(O)-O-CH_2-,
-C(O)-O-(-CH_2-)$_2$-,
-C(O)-O-(-CH_2-)$_3$-,
-C(O)-O-(-CH_2-)$_4$-,
-CH_2-C(O)-O-CH_2-,
-CH_2-C(O)-O-(-CH_2-)$_2$-,
-CH_2-C(O)-O-(-CH_2-)$_3$- und
-CH_2-C(O)-O-(-CH_2-)$_4$-.

Vorzugsweise werden die nicht verknüpfenden organischen Reste R^4, R^5, R^6 und/oder R^7 aus der Gruppe, bestehend aus den vorstehend beschriebenen, organischen Resten R^1, R^2 und R^3 ausgewählt.

Beispiele für besonders gut geeignete Reste Y der allgemeinen Formel IV sind

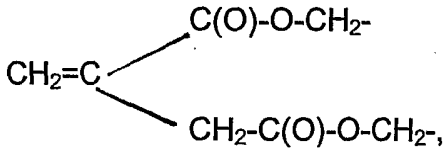
-CH_2-O-(O)C-CH=CH-C(O)-O-CH_2-,

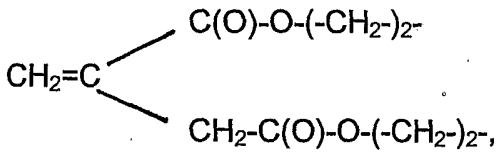
-(-CH_2-)$_2$-O-(O)C-CH=CH-C(O)-O-(-CH_2-)$_2$-,

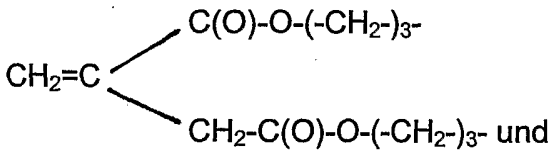
-(-CH_2-)$_3$-O-(O)C-CH=CH-C(O)-O-(-CH_2-)$_3$- und

-(-CH_2-)$_4$-O-(O)C-CH=CH-C(O)-O-(-CH_2-)$_4$-

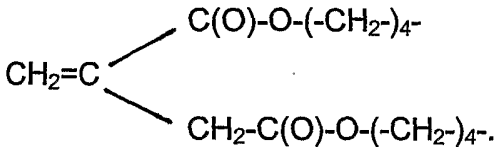
in der cis- und trans-Form sowie







und



Der erfindungsgemäße Konjuensäureester (A) kann mindestens einen Konjuensäureester (B) der allgemeinen Formel II enthalten:

$$X_mZ \quad (II),$$

worin der Index m für 1 oder eine ganze Zahl > 1, insbesondere für 1 oder 2, insbesondere 2, steht, die Variable X die vorstehend angegebene Bedeutung hat und die Variable Z für einen gesättigten oder aromatischen, vorzugsweise gesättigten, insbesondere alicyclisch

gesättigten, organischen Rest mit einer Bindigkeit von 1 oder > 1, bevorzugt von 1 oder 2, insbesondere von 2, steht.

Beispiele besonders gut geeigneter einbindiger Reste Z sind 4-Hydroxy-, 3-Hydroxy-und 2-Hydroxy-cyclohexan und -benzol sowie omega-Hydroxyalkylreste mit 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2-Hydroxyethyl-, 3-Hydroxypropyl- und 4-Hydroxybutylreste.

Beispiele besonders gut geeigneter zweibindiger Reste Z sind Cyclohexan-1,4-, 1,3- und 1,2-diyl, 1,4-, 1,3- und 1,2-Phenylen sowie Alkylenreste mit 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Eth-1,2-ylen, Prop-1,3-ylen (Trimethylen) und But-1,4-ylen (Tetramethylen)

Die erfindungsgemäße Mischung aus erfindungsgemäßem Konjuensäureester (A) und Konjuensäureester (B) kann bis zu 50 Gew.-% an Konjuensäureester (B) enthalten.

Der erfindungsgemäße Konjuensäureester (A) und die erfindungsgemäße Mischung aus erfindungsgemäßem Konjuensäureester (A) und Konjuensäureester (B) können im Grunde nach den üblichen und bekannten Verfahren der präparativen organischen Chemie zur Herstellung von Estern hergestellt werden. Es ist indes von Vorteil, sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden

(i) mindestens eine der vorstehend beschriebenen Konjuensäuren, insbesondere Konjuenfettsäuren, oder mindestens ein Ester dieser Konjuensäuren, insbesondere Konjuenfettsäuren, vorzugsweise mindestens ein Cycloalkyl-, Alkyl- und Arylester, bevorzugt ein

Alkylester, insbesondere ein Ester eines niedermolekularen Alkohols mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 4, speziell Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol oder Isobutanol, oder eines Polyols, speziell Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Glyzerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder ein Zuckeralkohol wie Sorbit oder Mannit,

(ii) mit mindestens einer, insbesondere einer, hydroxylgruppenhaltigen Verbindung, enthaltend mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen, in der Gegenwart eines Katalysators umgesetzt.

Erfindungsgemäß wird als Katalysator mindestens ein, insbesondere ein, Enzym, das die Umesterung oder Veresterung katalysiert, und/oder mindestens ein, insbesondere ein Organismus, der die Umesterung oder Veresterung katalysiert, verwendet.

Als Enzyme werden Hydrolasen [EC 3.x.x.x], insbesondere Esterasen [EC 3.1.x.x.] und Proteasen [EC 3.4.x.x], eingesetzt. Bevorzugt sind die Carboxyl Ester Hydrolasen [EC 3.1.1.x]. Besonders bevorzugt werden Lipasen als Hydrolasen eingesetzt. Insbesondere werden Lipasen aus Achromobacter sp., Aspergillus sp., Burholderia sp., Candida sp., Mucor sp., Penicillium sp., Pseudomonas sp., Rhizopus sp., Thermomyces sp. oder Schweinepankreas verwendet. Die Enzyme und ihre Funktionen werden beispielsweise in Römpp Online, 2002, »Hydrolasen«, »Lipasen« und »Proteasen«, beschrieben. Sie können mobilisiert oder immobilisiert sein.

Als Organismen kommen alle natürlich vorkommenden oder gentechnisch veränderten Mikroorganismen, einzellige Lebewesen oder Zellen in Betracht, die die Umesterung oder Veresterung mittels einer Hydrolase

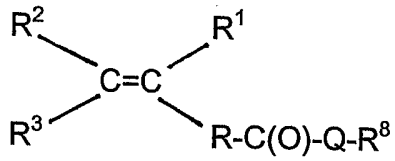
[EC 3.x.x.x], bevorzugt einer Esterase [EC 3.1.x.x.] oder Protease [EC 3.4.x.x], besonders bevorzugt einer Carboxyl Ester Hydrolase [EC 3.1.1.x] und insbesondere einer Lipase katalysieren. Es sind alle dem Fachmann bekannten Organismen einsetzbar, die Hydrolasen beinhalten. Bevorzugt werden Organismen eingesetzt, die als Hydrolasen Lipasen umfassen. Insbesondere finden Achromobacter sp., Aspergillus sp., Burholderia sp., Candida sp., Mucor sp., Penicillium sp., Pseudomonas sp., Rhizopus sp., Thermomyces sp. und Zellen aus Schweinepankreas Verwendung. Dabei kann es sich um die unveränderten Organismen selbst oder um gentechnisch veränderte Organismen handeln, die die Enzyme ursprünglich nicht oder nur ungenügend stark exprimieren und erst nach Veränderung eine genügend hohe Enzymaktivität und Produktivität aufweisen. Ferner können die Organismen durch die gentechnische Veränderung an die Reaktionsbedingungen und/oder Kultivierungsbedingungen angepasst werden.

Die eingesetzte Menge des Enzyms und/oder des Organismus kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach der Reaktionsfähigkeit der Ausgangsprodukte und der katalytischen Wirksamkeit und Selektivität des Enzyms bzw. Organismus und der gewählten Bedingungen.

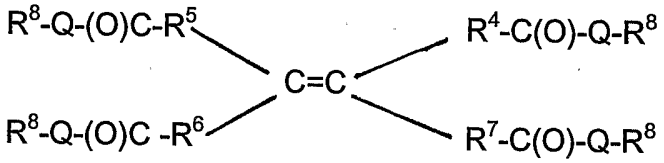
Vorzugsweise wird das Enzym in einer Menge von 0,1 bis 20, bevorzugt 0,2 bis 16, besonders bevorzugt 0,2 bis 14, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 12 insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangsprodukte, eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die unterschiedlichsten hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen eingesetzt werden. Wesentlich ist, dass sie bei der Umsetzung die vorstehend beschriebenen Reste Y, insbesondere die Reste Y der allgemeinen Formeln III oder IV, liefern.

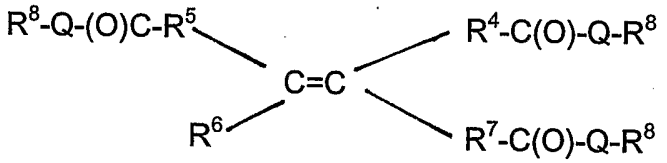
Vorzugsweise werden die hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen aus der Gruppe, bestehend aus Carbonsäureestern und -amiden der allgemeinen Formeln V bis X, bevorzugt V, VIII, IX und X und insbesondere V:



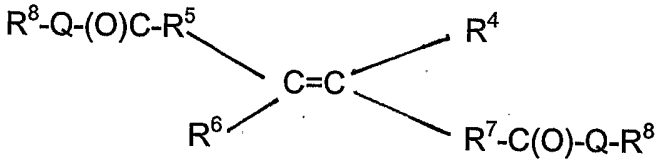
(V),



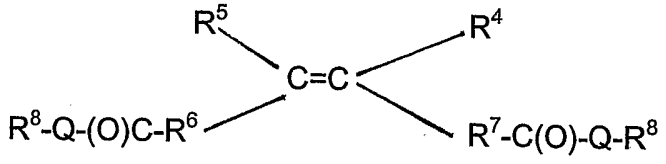
(VI),



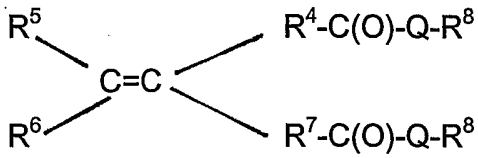
(VII),



(VIII),



(IX),



(X),

worin die Variablen R, R^1, R^2, R^3 R^4, R^5, R^6 und R^7 die vorstehend angegebene Bedeutung haben und die Variable Q für ein Sauerstoffatom oder eine primäre oder sekundäre Iminogruppe, vorzugsweise für ein Sauerstoffatom, und die Variable R^8 für einen hydroxylgruppenhaltigen, einbindigen organischen Rest steht; ausgewählt. Vorzugsweise enthält der einbindige organische Rest R^8 mindestens eine, insbesondere eine, primäre und/oder sekundäre, insbesondere primäre Hydroxylgruppe. Außerdem enthält er mindestens eine, insbesondere eine, Alkyl-, Cycloalkyl und/oder Arylgruppe, insbesondere eine Alkylgruppe.

Vorzugsweise werden die hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenhaltigen Estern und Amiden der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Zimtsäure, Cyclohexencarbonsäure, Endomethylencyclohexancarbonsäure, Norbornencarbonsäure, Dicyclopentadiencarbonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Endomethylentetrahydrophtalsäure und der Methylendomethylentetrahydrophtalsäure, bevorzugt der Acrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und Itaconsäure, insbesondere der Acrylsäure, ausgewählt.

Beispiele ganz besonders gut geeigneter hydroxylgruppenhaltiger Verbindungen sind N-Methylolacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat oder 4-Hydroxybutylacrylat, insbesondere 4-Hydroxybutylacrylat.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das molare Verhältnisses von Konjuensäure bzw. Konjuensäureester zu hydroxylgruppenhaltiger Verbindung breit variieren. Vorzugsweise wird das molare Verhältnis von Konjuensäure bzw. Konjuensäureester zu hydroxylgruppenhaltiger Verbindung so eingestellt, dass ein Äquivalentverhältnis von Carbonsäure- bzw. Carbonsäureestergruppen zu Hydroxylgruppen von 0,5 : 1,0 bis 1,0 : 0,5, bevorzugt 0,65 : 1,0 bis 1,0 : 0,65 und insbesondere 0,8 : 1,0 bis 1,0 : 0,8 resultiert.

Die Umsetzungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können in einem einphasigen oder mehrphasigen, wässrigen und/oder organischen Reaktionsmedium durchgeführt werden. Dabei können die Ausgangsprodukte gelöst, suspendiert oder emulgiert vorliegen. Die Umsetzungen können mit oder ohne Lösemittelzusatz durchgeführt werden. Vorzugsweise werden Lösemittel verwendet, die bezüglich der Umsetzungen inert sind. Bevorzugt werden übliche und bekannte organische, insbesondere aprotisch unpolare, Lösemittel eingesetzt. Außerdem kann ein Überschuss an Konjuensäuren bzw. Konjuensäureestern oder ein Überschuss von hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen als Reaktionsmedium eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden die Umsetzungen in Substanz, d. h. in Abwesenheit oder in der Gegenwart geringer Mengen von organischen Lösemitteln durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden. Die Auswahl des Temperaturbereichs richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach der Reaktionsfähigkeit der Ausgangsprodukte und ihrer thermischen Stabilität sowie nach der katalytischen Wirksamkeit und Selektivität des Enzyms und/oder des Organismus und ihrer thermischen Stabilität. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen

von 0 bis 100, bevorzugt 10 bis 80, besonders bevorzugt 15 bis 75 und insbesondere 20 bis 70°C durchgeführt.

Auch die Dauer der Umsetzungen kann breit variieren und richtet sich ebenfalls nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach der Reaktionsfähigkeit der Ausgangsprodukte und der katalytischen Wirksamkeit und Selektivität des Enzyms und/oder des Organismus. Vorzugsweise liegt die Dauer bei einer Stunde bis einer Woche, bevorzugt zwei Stunden bis fünf Tagen, besonders bevorzugt drei Stunden bis vier Tagen und insbesondere vier Stunden bis drei Tagen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Batch-Fahrweise, bei der alle Ausgangsprodukte in einem geeigneten Reaktiongefäss vorgelegt werden, oder in Semibatch-Fahrweise, bei der einzelne oder alle Ausgangsprodukte im Verlauf der Umsetzung zum Reaktionsmedium zudosiert werden, durchgeführt werden.

Bei den Umsetzungen gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren bildet sich Wasser oder mindestens eine, insbesondere eine, gesättigte hydroxylgruppenhaltige Verbindung, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol. Es empfiehlt sich, die hydroxylgruppenhaltige Verbindung bzw. das Wasser während oder unmittelbar nach der Bildung aus den Reaktionsgemischen zu entfernen. Dabei können alle üblichen und bekannten Methoden, wie beispielsweise Vakuumdestillation oder azeotrope Destillation, Pervaporation oder Durchleiten von Inertgasen, angewandt werden. Wesentlich ist dabei, dass die Ausgangsprodukte, die Katalysatoren und die Endprodukte nicht thermisch geschädigt werden. Den Reaktionsgemischen können auch Stoffe zugesetzt werden, die gesättigte hydroxylgruppenhaltige Verbindungen und/oder Wasser absorbieren. Diese Stoffe dürfen allerdings nicht das erfindungsgemäße Verfahren stören, indem sie beispielsweise die katalytische Wirksamkeit

des Enzyms und/oder des Mikroorganismus verringern und/oder eine eigene katalytische Wirksamkeit entfalten. Beispiele geeigneter absorbierender Stoffe sind Molekularsiebe mit entsprechenden Porengrößen (vgl. auch Römpp Online, 2002, »Molekularsiebe« und »Zeolithe«).

Die resultierenden erfindungsgemäßen Konjuensäureester (A) bzw. die erfindungsgemäßen Mischungen aus den erfindungsgemäßen Konjuensäureestern (A) und den Konjuensäureestern (B) weisen zahlreiche besondere Vorteile auf. So können sie bereits mit einer geringen Dosis an aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung, vernetzt oder gehärtet werden. Außerdem können sie oxidativ getrocknet, d. h. vernetzt oder gehärtet werden. Sie sind geruchsarm und neigen nicht zum Auskristallisieren und zur Wachsbildung. Darüber hinaus sind sie mit allen Bestandteilen von üblichen und bekannten, mit aktinischer Strahlung, oxidativ und/oder thermisch härtbaren Massen gut verträglich. Im gehärteten Zustand haben sie eine ausgezeichnete Haftung auf Metalloberflächen.

Sie können daher den unterschiedlichsten Verwendungszwecken zugeführt werden. Dazu können sie aus den Reaktionsgemischen als Substanzen isoliert werden oder direkt in Lösung eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie als neue, mit aktinischer Strahlung, thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual-Cure-) oder oxidativ härtbare Massen oder in der Funktion von Reaktivverdünnern und/oder Haftvermittlern zu deren Herstellung verwendet. Im Folgenden werden die neuen, mit aktinischer Strahlung härtbaren, thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual-Cure-) oder oxidativ härtbaren Massen als »erfindungsgemäße Massen« bezeichnet.

Demgemäß enthalten die erfindungsgemäßen Massen bis zu 100 Gew.-% der erfindungsgemäßen Konjuensäureestern (A) bzw. der erfindungsgemäßen Mischung aus mindestens einem erfindungsgemäßen Konjuensäureester (A) und mindestens einem Konjuensäureester (B). Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 0,5 bis 80, bevorzugt 1 bis 60, besonders bevorzugt 1,5 bis 50 und insbesondere 2 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die erfindungsgemäße Masse.

Die erfindungsgemäßen Massen können alle üblichen und bekannten Bestandteile mit aktinischer Strahlung, oxidativ und/oder thermisch härtbarer Massen enthalten, wie strahlenhärtbare und thermisch härtbare Bindemittel, zusätzliche strahlenhärtbare und thermisch härtbare Reaktivverdünner, die von den erfindungsgemäßen Konjuensäureestern (A) verschieden sind, thermisch härtbare Reaktivverdünner und Photoinitiatoren. Darüber hinaus können sie übliche und bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe, wie Katalysatoren, Weichmacher, Lichtschutzmittel, Haftvermittler (Tackifier), Slipadditive, Verlaufmittel, Polymerisationsinhibitoren, Mattierungsmittel, Nanopartikel und filmbildende Hilfsmittel, enthalten.

Beispiele geeigneter, üblicher und bekannter Bestandteile mit aktinischer Strahlung härtbarer Massen sind beispielsweise aus dem deutschen Patent DE 197 09 467 C 1, Seite 4, Zeile 30, bis Seite 6, Zeile 30, oder der deutschen Patentanmeldung DE 199 47 523 A 1 bekannt.

Ist die erfindungsgemäße Masse auch noch thermisch härtbar, d. h. Dual-Cure-härtbar, enthält sie vorzugsweise noch übliche und bekannte thermisch härtende Bindemittel und Vernetzungsmittel, die zusätzlich noch mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen enthalten können, und/oder thermisch härtende Reaktivverdünner, wie dies beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 198 187 735 A 1 und DE 199 20 799 A

1 oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A 1 beschrieben wird.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Massen erfolgt vorzugsweise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Kneter, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Mikromischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer. Vorzugsweise wird hierbei unter Ausschluss von Licht einer Wellenlänge $\lambda < 550$ nm oder unter völligem Ausschluss von Licht gearbeitet, um eine vorzeitige Vernetzung der erfindungsgemäßen Massen zu verhindern.

Die erfindungsgemäßen Massen können in den unterschiedlichsten Formen vorliegen. So sind sie konventionelle, organische Lösemittel enthaltende Massen, wässrige Massen, im Wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie flüssige Massen (100%-Systeme), im Wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie feste Pulver oder im Wesentlichen oder völlig lösemittelfreie Pulversuspensionen (Pulverslurries). Außerdem können sie Einkomponentensysteme, in denen die Bindemittel und die Vernetzungsmittel nebeneinander vorliegen, oder Zwei- oder Mehrkomponentensyste, in denen die Bindemittel und die Vernetzungsmittel bis kurz vor der Applikation getrennt voneinander vorliegen, sein. Insbesondere sind sie 100%-Systeme.

Die erfindungsgemäßen Massen dienen der Herstellung mit aktinischer Strahlung gehärteter, Dual-Cure-gehärteter und oxidativ gehärteter Massen, vorzugsweise von Beschichtungen, Lackierungen, Grundierungen, Klebschichten, Dichtungen Formteilen und frei tragenden Folien, insbesondere von Grundierungen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile und Folien werden die erfindungsgemäßen Massen auf übliche und bekannte temporäre oder permanente Substrate appliziert. Vorzugsweise werden für die Herstellung der erfindungsgemäßen Folien und Formteile übliche und bekannte temporäre Substrate verwendet, wie Metall- und Kunststoffbänder oder Hohlkörper aus Metall, Glas, Kunststoff, Holz oder Keramik, die leicht entfernt werden können, ohne dass die erfindungsgemäßen Folien und Formteile beschädigt werden.

Werden die erfindungsgemäßen Massen für die Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten, Grundierungen und Dichtungen verwendet, werden permanente Substrate eingesetzt, wie Fortbewegungsmittel, inklusive Fluggeräte, Wasserfahrzeuge, Schienenfahrzeuge, mit Muskelkraft betriebene Fahrzeuge und Kraftfahrzeuge, und Teile hiervon, Bauwerke im Innen- und Außenbereich und Teile hiervon, Türen, Fenster, Möbel, Glashohlkörper, Coils, Container, Emballagen, industrielle Kleinteile, optische Bauteile, elektrotechnische Bauteile, mechanische Bauteile und Bauteile für weiße Ware. Die erfindungsgemäßen Folien und Formteile können ebenfalls als Substrate dienen.

Methodisch weist die Applikation der flüssigen erfindungsgemäßen Massen keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen und bekannten Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Sprühen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen.

Auch die Applikation der pulverförmigen erfindungsgemäßen Massen weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt beispielsweise nach den üblichen und bekannten Wirbelschichtverfahren, wie sie beispielsweise aus den Firmenschriften von BASF Coatings AG, »Pulverlacke für industrielle Anwendungen«, Januar 2000, oder »Coatings

Partner, Pulverlack Spezial«, 1/2000, oder Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 187 und 188, »Elektrostatisches Pulversprühen«, »Elektrostatisches Sprühen« und »Elektrostatisches Wirbelbadverfahren«, bekannt sind.

Bei der Applikation empfiehlt es sich, unter Ausschluss von aktinischer Strahlung zu arbeiten, um eine vorzeitige Vernetzung der erfindungsgemäßen Massen zu vermeiden.

Vorzugsweise werden die applizierten erfindungsgemäßen Massen mit UV-Strahlung gehärtet. Bevorzugt wird bei der Bestrahlung eine Strahlendosis von 100 bis 6.000, vorzugsweise 200 bis 3.000, bevorzugt 300 bis 2.000 und besonders bevorzugt 500 bis 1.800 $mJcm^{-2}$ eingesetzt, wobei der Bereich < 1.700 $mJcm^{-2}$ ganz besonders bevorzugt ist.

Dabei kann die Strahlenintensität breit variieren. Sie richtet sich insbesondere nach der Strahlendosis einerseits und der Bestrahlungsdauer andererseits. Die Bestrahlungsdauer richtet sich bei einer vorgegebenen Strahlendosis nach der Band- oder Vorschubgeschwindigkeit der Substrate in der Bestrahlungsanlage und umgekehrt.

Als Strahlenquellen für die UV-Strahlung können alle üblichen und bekannten UV-Lampen verwendet werden. Es kommen auch Blitzlampen in Betracht. Vorzugsweise werden als UV-Lampen Quecksilberdampflampen, bevorzugt Quecksilbernieder-, -mittel- und –hochdruckdampflampen, insbesondere Quecksilbermitteldruckdampflampen, verwendet. Besonders bevorzugt werden unmodifizierte Quecksilberdampflampen plus geeignete Filter oder modifizierte, insbesondere dotierte, Quecksilberdampflampen verwendet.

Bevorzugt werden galliumdotierte und/oder eisendotierte, insbesondere eisendotierte, Quecksilberdampflampen verwendet, wie sie beispielsweise in R. Stephen Davidson, »Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing«, Sita Technology Ltd., London, 1999, Chapter I, »An Overview«, Seite 16, Figure 10, oder Dipl.-Ing. Peter Klamann, »eltosch System-Kompetenz, UV-Technik, Leitfaden für Anwender«, Seite 2, Oktober 1998, beschrieben werden.

Beispiele geeigneter Blitzlampen sind Blitzlampen der Firma VISIT.

Der Abstand der UV-Lampen von den applizierten erfindungsgemäßen Massen kann überraschend breit variieren und daher sehr gut auf die Erfordernisse des Einzelfalls eingestellt werden. Vorzugsweise liegt der Abstand bei 2 bis 200, bevorzugt 5 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 30 cm. Deren Anordnung kann außerdem den Gegebenheiten des Substrats und der Verfahrensparameter angepasst werden. Bei kompliziert geformten Substraten, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche), wie Hohlräume, Falzen und andere konstruktionsbedingte Hinterschneidungen, mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, ausgehärtet werden.

Die Bestrahlung kann unter einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre durchgeführt. „Sauerstoffabgereichert" bedeutet, dass der Gehalt der Atmosphäre an Sauerstoff geringer ist als der Sauerstoffgehalt von Luft (20,95 Vol.-%). Die Atmosphäre kann im Grunde auch sauerstofffrei sein, d. h., es handelt sich um ein Inertgas. Wegen der fehlenden inhibierenden Wirkung von Sauerstoff kann dies aber eine starke Beschleunigung der Strahlenhärtung bewirken, wodurch Inhomogenitäten und Spannungen in

den erfindungsgemäßen gehärteten Massen entstehen können. Es ist daher von Vorteil, den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre nicht auf Null Vol.-% abzusenken.

Bei den applizierten, Dual-Cure-härtbaren, erfindungsgemäßen Massen kann die thermische Härtung beispielsweise mit Hilfe eines gasförmigen, flüssigen und/oder festen, heißen Mediums, wie heiße Luft, erhitztes Öl oder erhitzte Walzen, oder mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung, Infrarotlicht und/oder nahem Infrarotlicht (NIR) erfolgen. Vorzugsweise erfolgt das Erhitzen in einem Umluftofen oder durch Bestrahlen mit IR- und/oder NIR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 200°C.

Sowohl die thermische Härtung als auch die Härtung mit aktinischer Strahlung können stufenweise durchgeführt werden. Dabei können sie hintereinander (sequenziell) oder gleichzeitig erfolgen. Erfindungsgemäß ist die sequenzielle Härtung von Vorteil und wird deshalb bevorzugt verwendet. Es ist dabei von besonderem Vorteil, die thermische Härtung nach der Härtung mit aktinischer Strahlung durchzuführen.

Die Härtung mit aktinischer Strahlung und/oder die thermische Härtung kann oder können durch die oxidative Härtung ergänzt bzw. unterstützt werden. Die oxidative Härtung kann bei der entsprechenden Zusammensetzung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen auch alleine durchgeführt werden.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Folien, Formteile, Beschichtungen, Lackierungen, Grundierungen, Klebschichten und Dichtungen eignen sich hervorragend für das Beschichten, Verkleben, Abdichten, Umhüllen und Verpacken von Fortbewegungsmitteln, inklusive Fluggeräte,

Wasserfahrzeuge, Schienenfahrzeuge, mit Muskelkraft betriebene Fahrzeuge und Kraftfahrzeuge, und Teilen hiervon, Bauwerken im Innen- und Außenbereich und Teilen hiervon, Türen, Fenstern und Möbeln sowie im Rahmen der industriellen Lackierung von Glashohlkörpern, Coils, Container, Emballagen, industriellen Kleinteilen, wie Muttern, Schrauben oder Radkappen, optischen Bauteilen, elektrotechnischen Bauteilen, wie Wickelgüter, inklusive Spulen und Statoren und Rotoren für Elektromotoren, mechanischen Bauteilen und Bauteilen für weiße Ware, inklusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren.

Vor allem aber werden die erfindungsgemäßen Massen als Beschichtungsstoffe zur Herstellung von Beschichtungen, Lackierungen und Grundierungen, bevorzugt zur Herstellung von Grundierungen, insbesondere zur Herstellung von Grundierungen zur Herstellung farb- und/oder effektgebender, elektrisch leitfähiger, magnetisch abschirmender oder fluoreszierender Mehrschichtlackierungen, speziell farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen, eingesetzt.

Dabei zeigt sich ein weiterer wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Massen, dass sie nämlich Beschichtungen, Lackierungen und Grundierungen liefern, deren Schichtdicke sehr breit variieren werden kann. Vorzugsweise liegen die Schichtdicken zwischen 2 bis 100 µm.

Bei den resultierenden erfindungsgemäßen Grundierungen handelt es sich um die untersten Schichten von Mehrschichtlackierungen, die ganz wesentlich die Haftungseigenschaften und den Korrosionsschutz bestimmen. Deswegen machen sich auch Defizite der Grundierungen besonders stark bemerkbar und können zur Delamination der Grundierungen und/oder der Mehrschichtlackierungen und/oder zur Korrosionen der Substrate führen. So aber weisen die erfindungsgemäßen Grundierungen eine besonders hohe Haftfestigkeit sowohl zum Substrat

als auch zu den darüber liegenden Schichten der Mehrschichtlackierungen auf. Außerdem schützen sie Metallsubstrate wirksam vor Korrosion.

Die erfindungsgemäßen Substrate, die mit erfindungsgemäßen Beschichtungen beschichtet, mit erfindungsgemäßen Klebschichten verklebt, mit erfindungsgemäßen Dichtung abgedichtet und/oder mit erfindungsgemäßen Folien und/oder Formteilen umhüllt oder verpackt sind, weisen daher hervorragende Dauergebrauchseigenschaften und eine besonders lange Gebrauchsdauer auf.

Beispiele

Beispiel 1

Die Herstellung einer Mischung aus einem Konjuensäureester (A) und einem Konjuensäureester (B)

196 Gewichtsteile Isomerginsäure ® SF der Firma Harburger Fettchemie, enthaltend 60 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C18:2-Fettsäure mit zwei konjungierten Doppelbindungen, wurden mit 100,9 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat (94-prozentig), 7,0 Gewichtsteilen Novozym ® 435 (immobilisierte Lipase aus Candida antarctica der Firma Novozyme, Dänemark), 0,05 Gewichtsteilen p-Methoxyphenol und 0,01 Gewichtsteilen Phenothiazin vermischt. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde während 24 Stunden bei 60 °C im Vakuum (5 mbar) gerührt. Anschließend wurde vom Enzym abfiltriert. Es wurden 250 Gewichtsteile einer schwach gelben, leicht öligen Flüssigkeit erhalten. Sie konnte ohne weitere Aufarbeitung direkt allen für sie vorgesehenen Verwendungszwecken zugeführt werden.

Die analytischen Untersuchungen ergaben die folgenden Ergebnisse:

Die H^1-Kernresonanzspektroskopie in $CDCl_3$ zeigte neben dem Signal der Estergruppe, die sich von 4-Hydroxybutylacrylat ableitet, bei 4,18 ppm ein neues Signal bei 4,08 ppm, das auf die Bildung einer weiteren Estergruppe hinwies. Der Gehalt an Fettsäuren wurde über das Signal der Methylgruppe bei 0,9 ppm bestimmt. Aus dem Signalverhältnis von Estergruppen zu Fettsäuren ergab sich ein Veresterungsgrad von 97%.

Bei der Gelpermeationschromatographie (UV-Detektor, Wellenlänge 254 nm) wurden zwei etwa gleichgroße Hauptsignale bei einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 600 Dalton und 1.200 Dalton erhalten. Diese konnten nach Fraktionierung und massenspektrometrischer Untersuchung dem Isomerginsäure-1-butyl-4-acryloyl-ester (A) ($X\text{-}O\text{-}(\text{-}CH_2\text{-})_4\text{-}O\text{-}(O)C\text{-}CH{=}CH_2$) und dem 1,4-Butandiol-Diisomerginsäureester (B) ($X\text{-}O\text{-}(\text{-}CH_2\text{-})_4\text{-}O\text{-}X$) zugeordnet werden.

Beispiele 2a) bis 2d)

Die Herstellung einer Mischung aus einem Konjuensäureester (A) und einem Konjuensäureester (B) mit verschiedenen Lipasen

2a) bis 2c)

Es wurden jeweils 5 mmol Isomerginsäure ® SF (1,4 g) mit jeweils 5 mmol 4-Hydroxybutylacrylat (0,721 g), jeweils 50 mg eines immobilisierten Enzyms und jeweils 1 g Molekularsieb 3 Angstrom vermischt und während sechs Stunden bei 40 °C geschüttelt. Anschließend wurden das immobilisierte Enzym und der Molekularsieb abfiltriert, wonach man die erhaltenen Öle mittels H^1-NMR (Veresterungsgrad) und Gelpermeationschromatographie (Produktverteilung) untersuchte.

Bei Beispiel 2a) wurde immobilisierte Lipase aus Candida antarctica (Novozym ® 435), bei Beispiel 2b) immobilisierte Lipase aus Mucor miehei und bei Beispiel 2c) immobilisierte Lipase aus Alcaligenes sp. verwendet.

Die Versuchsergebnissen finden sich in der Tabelle 1.

Tabelle 1: Der Einfluss der unterschiedlichen Lipasen auf den Veresterungsgrad und die Produktverteilung

Beispiel	Veresterungsgrad (%)	Produktverteilung: Konjuensäureester (A)	(B)
2a)	96	59	41
2b)	88	96	4
2c)	85	94	6

2d)

1.075,2 g Edenor ® UKG 6010 der Firma Cognis, enthaltend 58 bis 63% einer olefinisch ungesättigten $C_{18:2}$-Fettsäure mit zwei konjugierten Doppelbindungen, wurden mit 553,7 g 4-Hydroxybutylacrylat, 277 mg 4-Methoxyphenol, 55 mg Phenothiazin und 38,4 g immobilisierte Lipase aus Mucor miehei vermischt. Das Reaktionsgemisch wurde während acht Stunden bei 40 °C im Vakuum (20 bis 30 mbar) gerührt. Dabei wurde Umgebungsluft (40 Liter/Stunde) eingeleitet. Anschließend wurde das Enzym abfiltriert. Man erhielt 1.500 g einer schwach gelben, öligen Flüssigkeit, die ohne weitere Aufarbeitung weiterverarbeitet werden konnte.

H^1-Kernresonanzspektroskopie in $CDCl_3$ ergab einen Veresterungsgrad > 98% und eine Produktverteilung von 93% Konjuenfettsäureester A und 7% Konjuenfettsäureester B.

Das Beispiel 2d) wurde dreimal wiederholt, wobei die gleichen Ergebnisse erhalten wurden. Dies untermauert die hervorragende Reproduzierbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Beispiele 3a) bis 3c)

Herstellung eines mit UV-Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffs und von Grundierungen (Beispiele 3a) und 3b)) und einer Mehrschichtlackierung (Beispiel 3c)) hieraus

Der Beschichtungsstoff wurde durch Vermischen von 100 Gewichtsteilen 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-Epoxycyclohexylcarboxylat (Cyracure ® UVR 6105 der Firma Union Carbide), 0,5 Gewichtsteilen eines modifizierten Silicons (Paint Additive 57 der Firma Dow Corning), 10 Gewichtsteilen 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan (Cyracure ® UVR 6000 der Firma Union Carbide), 20 Gewichtsteilen der Mischung aus den Konjuensäureestern (A) und (B) des Beispiels 1, 4 Gewichtsteilen Triarylsulfoniumhexafluorphosphat (Cyracure ® UVR 6990 der Firma Union Carbide) und 1 Gewichtsteil Hydroxycyclohexylphenylketon (Irgacure ® 184 der Firma Ciba Specialty Chemicals) und Homogenisieren der resultierenden Mischung hergestellt.

Der Beschichtungsstoff wies eine vorteilhaft niedrige Viskosität auf und war lagerstabil. Es konnten auch nach einer Lagerung von 1 Monat unter Ausschluss von aktinischer Strahlung keine Phasentrennungen beobachtet werden.

Der Beschichtungsstoff wurde mit einem Stabrakel auf Stahlbleche der Sorte HDG (Feuerverzinkung, ohne Vorbehandlung, entfettet; Beispiel 3a)) und auf Stahlbleche der Sorte Gardobond 901 (Alkaliphosphatierung;

Beispiel 3b)) der Firma Chemetall appliziert. Nach der Applikation wurden die beschichteten Stahlbleche bei 50 °C während zwölf Stunden gealtert. Die Applikation erfolgte in einer Schichtdicke, dass nach der Härtung mit UV-Strahlung einer Dosis von 1.500 mJ/cm2 eine Trockenschichtdicke von 5 bis 10 µm (Beispiel 3a) und 5 bis 6 µm (Beispiel 3b) resultierte.

Die resultierenden Grundierungen der Beispiele 3a) und 3b) wiesen eine sehr gute Haftung zum Substrat auf.

Bei Beispiel 3c) wurde die Beschichtung des Beispiels 3b) mit einem üblichen und bekannten pigmentierten Decklack für industrielle Anwendungen der Firma BASF Coatings AG überschichtet. Die resultierende Mehrschichtlackierung wies eine sehr gute Haftung zum Substrat und eine sehr gute Zwischenschichthaftung auf.

Beispiele 4a) und 4b)

Herstellung eines mit UV-Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffs und von Grundierungen hieraus

Es wurde ein Beschichtungsstoff durch Vermischen von 56,7 Gewichtsteilen eines Epoxypolyetherdiacrylats (Laromer ® 8986 der Firma BASF Aktiengesellschaft), 0,8 Gewichtsteilen Kobaltoctoat 10-prozentig in Testbenzin (Octa Solingen Kobalt 6 in D60 der Firma Borchers GmbH), 18,9 Gewichtsteilen der Mischung aus den Konjuensäureestern (A) und (B) des Beispiels 1, 18,9 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat/Polyphosphorsäure (Gehalt an Diphosphorpentoxid: 84 Gew.-%) im Gewichtsverhältnis 80 : 20 und 4,7 Gewichtsteilen Hydroxycyclohexylphenylketon (Irgacure ® 184 der Firma Ciba Specialty Chemicals) und Homogenisieren der resultierenden Mischung hergestellt.

Der Beschichtungsstoff wies eine vorteilhaft niedrige Viskosität auf (Auslaufbecher, 6 mm Düsenöffnung; Auslaufzeit 24 s). Er war lagerstabil: Es konnten selbst nach einer Lagerung von 1 Monat unter Ausschluss von aktinischer Strahlung keine Phasentrennungen beobachtet werden.

Der Beschichtungsstoff wurde mit einer Stabrakel auf Stahlbleche der Sorte HDG (Feuerverzinkung, ohne Vorbehandlung, entfettet) der Firma Chemetall appliziert. Nach der Applikation wurden die beschichteten Stahlbleche bei 50 °C während zwölf Stunden gealtert. Die Applikation erfolgte in einer Schichtdicke, dass nach der Härtung mit UV-Strahlung einer Dosis von 500 mJ/cm^2 (Beispiel 4a)) und von 1.500 mJ/cm^2 (Beispiel 4b)) eine Trockenschichtdicke von 5 bis 9 µm (Beispiel 4a) und 4 bis 7 µm (Beispiel 4b)) resultierte. Die resultierenden Grundierungen wiesen eine sehr gute Haftung zum Substrat auf.

Beispiele 5a) bis 5c) und Vergleichsversuche V 1a) bis V 1c)

Die Herstellung von Beschichtungsstoffen und von Grundierungen hieraus

Die Beschichtungsstoffe der Beispiele 5a) bis 5c) und der Vergleichsversuche V 1a) bis V 1c) wurden durch Vermischen der in der Tabelle 2 angegebenen Bestandteile in den angegebenen Mengen und Homogenisieren der resultierenden Mischung hergestellt.

Tabelle 2: Die stoffliche Zusammensetzung der Beschichtungsstoffe der Beispiele 5a) bis 5c) und der Vergleichsversuche V 1a) bis V 1c)

Bestandteil	Beispiele:			Vergleichsversuche:		
	5a)	5b)	5c)	V 1a)	V 1b)	V1c)
Laromer ® 8986 [a)]	60	60	60	60	60	60
Polyphosphorsäureester von 4-Hydroxybutylacrylat [b)]	20	20	20	20	20	20
Irgacure ® 184	5	5	5	5	5	5
Isomerginsäure ® SF-4-hydroxybutylester (93-prozentig)	20	40	60	-	-	-
2-Ethylhexylacrylat	-	-	-	20	40	60
Kobaltoctoat [c)]	-	1	1	-	-	-

a) Epoxypolyetherdiacrylat der Firma BASF Aktiengesellschaft;

b) hergestellt durch die Umsetzung von 80 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 20 Gewichtsteilen Polyphosphorsäure eines Gehalts an Diphosphorpentoxid von 84 Gew.-%;

c) 10-prozentig in Testbenzin;

Die Beschichtungsstoffe der Beispiele 5a) bis 5c) und des Vergleichsversuchs V 1a) waren unter Ausschluss von aktinischer Strahlung lagerstabil und zeigten auch nach einmonatiger Lagerung keine Trübungen oder Phasentrennungen. Sie wiesen eine vorteilhaft niedrige Viskosität auf und konnten problemlos appliziert werden. Die Beschichtungsstoffe der Vergleichsversuche V 1b) und V 1c) wiesen nach kurzer Zeit Trübungen auf, die auf die Unverträglichkeit von 2-Ethylhexylacrylat mit den übrigen Bestandteilen der Beschichtungsstoffe zurückzuführen waren.

Die Beschichtungsstoffe wurden mit Stabrakel auf Stahlbleche der Sorte HDG (Feuerverzinkung, ohne Vorbehandlung, entfettet) der Firma Chemetall appliziert. Nach der Applikation wurden die beschichteten Stahlbleche bei 50 °C während zwölf Stunden gealtert. Die Applikation erfolgte in Schichtdicken, dass nach der Härtung mit UV-Strahlung einer Dosis von 1.500 mJ/cm^2 Beschichtungen mit Trockenschichtdicken von 5 bis 9 µm resultierten.

Bei der Bestrahlung mit UV-Strahlung trat bei den Beschichtungsstoffen der Beispiele 5a) bis 5c) keine Geruchsbelästigung auf. Dagegen trat bei der Bestrahlung des Beschichtungsstoffs des Vergleichsversuchs V 1a) ein unangenehmer Geruch auf. Bei den Beschichtungsstoffen der Vergleichsversuche V 1b) und V 1c) trat sogar ein intensiver stechender Geruch auf, der zu einer besonders starken Geruchsbelästigung führte. Dies konnte auf verdampfendes 2-Ethylhexylacrylat zurückgeführt werden.

Der Glanz der Beschichtungen wurde unter einem Winkel von 60 ° nach DIN 67530 gemessen.

Die Lösemittelbeständigkeit wurde in üblicher und bekannter Weise durch Behandlung der Oberfläche der Beschichtungen mit Hilfe eines mit

Methylethylketon getränkten Wattebausches ermittelt. Die Messungen wurden (i) unmittelbar nach der Herstellung der Beschichtungen und (ii) nach ihrer 15stündigen Lagerung bei 50 °C durchgeführt. Es wurden die Anzahl der Doppelhübe angegeben, nach der eine Schädigung der Oberfläche eintrat.

Außerdem wurde die Zeit bestimmt, nach der die in Methylethylketon eingetauchten Beschichtungen anquollen.

Die Haftung der Beschichtungen auf den Substraten wurde mit Hilfe der Gitterschnittprüfung nach DIN ISO 2409:1994-10 bestimmt.

Die Korrosionsschutzwirkung wurde mit Hilfe der Sprühnebelprüfung nach DIN 53167:1985-12 an angeritzten Beschichtungen ermittelt. Dabei wurde nach 72 Stunden überprüft, ob Delamination eingetreten war (Delamination = D) oder nicht (keine Delamination = kD). Nach 100 und 120 Stunden wurde überprüft, ob merkliche Weisskorrosion eingetreten war (Weisskorrosion am Ritz > 2 mm = W) oder keine oder nur unerhebliche (Weisskorrosion am Ritz < 1mm = kW).

Die Versuchsergebnisse finden sich in der Tabelle 3.

Tabelle 3: Glanz, Lösemittelbeständigkeit, Haftung und Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen der Beispiele 5a) bis 5c) und der Vergleichsversuche V 1 a) bis V 1c)

Bsp. und Vgl.	Glanz (60°)	Methylethylketon Doppelhübe (i)	(ii)	Quellung	Gitter-schnitt-prüfung	Sprühnebelprüfung 72h	100h	120h
5a)	107	>100	>200	>6	GT0	kD	kW	kW
5b)	107	25-30	>200	>4	GT0	D	-	-
5c)	107	15-20	180	3	GT0	D	-	-
V1a)	107	>100	>200	>6	GT0	kD	kW	kW
V1b)	83	15-20	180	2,25	GT0	D	-	-
V1c)	34	10-12	80	1,75	GT1	D	-	-

Der Vergleich der Versuchsergebnisse ergab, dass der Konjuensäureester (A) einen vollwertigen Ersatz für den herkömmlichen Reaktivverdünner 2-Ethylhexylacrylat bot. Darüber hinaus bot der Konjuensäureester (A) die wesentlichen Vorteile, dass es bei der Herstellung der betreffenden Beschichtungen zu keiner Entmischung der Bestandteile, keinem Verdampfen von Monomeren und keiner Geruchsbelästigung kam. Gerade die hervorragende Verträglichkeit des Konjuensäureesters (A) bewirkte einen hervorragenden Glanz der Beschichtungen der Beispiele. Dagegen kann es bei höheren Konzentrationen von 2-Ethylhexylacrylat zu Trübungen und zu einem Glanzverlust bei den Beschichtungen der Vergleichsversuche. Des Weiteren verbesserte der Konjuensäureester (A) die Lösemittelbeständigkeit der Beschichtungen. Nicht zuletzt konnten die Beschichtungen der Beispiele 5b und 5c nachträglich noch luftgetrocknet werden.

Beispiel 6 und Vergleichsversuche V 2a) und V 2b)

Die Herstellung von Beschichtungsstoffen und von Grundierungen hieraus

Die Beschichtungsstoffe des Beispiels 6 und der Vergleichsversuche V 2a) und V 2b) wurden durch Vermischen der in der Tabelle 4 Bestandteile in den angegebenen Mengen und Homogenisieren der resultierenden Mischung hergestellt.

Die Beschichtungsstoffe wurden mit Stabrakel auf entfettete blanke Stahlbleche der Firma Chemetall appliziert. Nach der Applikation wurden die beschichteten Stahlbleche bei 50 °C während zwölf Stunden gealtert. Die Applikation erfolgte in Schichtdicken, dass nach der Härtung mit UV-Strahlung einer Dosis von 1.500 mJ/cm^2 Beschichtungen mit Trockenschichtdicken von 8 bis 10 µm resultierten.

Die Haftung der Beschichtungen auf den Substraten wurde mit Hilfe der Gitterschnittprüfung nach DIN ISO 2409:1994-10 bestimmt.

Die Korrosionsschutzwirkung wurde mit Hilfe der Sprühnebelprüfung nach DIN 53167:1985-12 an angeritzten Beschichtungen ermittelt. Dabei wurde nach 72, 120 und 144 Stunden überprüft, ob Delamination eingetreten war (Delamination = D) oder nicht (keine Delamination = kD) und ob merkliche Korrosion eingetreten war (Korrosion am Ritz > 2 mm = K) oder keine oder nur unerhebliche (Korrosion am Ritz < 1mm = kK).

Die Ergebnisse finden sich ebenfalls in der Tabelle 4. Sie belegen die hervorragende Haftung und sehr gute Korrosionsschutzwirkung der Beschichtung des Beispiels 6.

Tabelle 4: Die stoffliche Zusammensetzung der Beschichtungsstoffe des Beispiels 6 und der Vergleichsversuche V 2a) und V 2b)

Bestandteile	Beispiel 6	Vergleichsversuche: V 2a)	V 2b)
Phenolharz (Schenactady SMD 31144), 35-prozentige Lösung in Isomerginsäure ® SF-4-hydroxybutylester (93-prozentig)	12	-	-
Phenolharz (Schenactady SMD 31144), 35-prozentige Lösung in 4-Hydroxybutylacrylat	-	12	-
Alkydharz (Alkydal ® R35 der Firma Bayer AG), 35-prozentige Lösung in Isobornylacrylat	30	30	42
N-(2-Methacryloyleth-1-yl)ethylen -harnstoff und Isobornylacrylat im Gewichtsverhältnis 1 : 1	10	10	10
Isobornylacrylat	9,4	9,4	9,4
Modifiziertes Polyisocyanat-Präpolymer auf Basis Diphenylmethandiisocyanat (Desmodur ® 2010 der Firma Bayer AG) und 4-Hydroxybutylacrylat,	17	17	17

Epoxypolyetherdiacrylat (Laromer ® 8986 der Firma BASF Aktiengesellschaft)	18	18	18
Kobaltoctoat (10-prozentig in Testbenzin)	0,1	0,1	0,1
Irgacure ® 184	5	5	5
Haftung und Korrosionsschutzwirkung:			
Gitterschnitttest	GT 0	GT 0	GT 0
Sprühnebeltest			
72h	kK, kD	K, D	kK, D [a)]
120h	kK, kD	-	K, D
144h	K, kD [b)]	-	-

a) beginnende Delamination;

b) Mikrobläschen, 5 mm am Ritz;

Patentansprüche

1. Olefinisch ungesättigte Ester (A) (Konjuensäureester) der allgemeinen Formel I:

$$X_mY_n \quad (I),$$

worin die Indices m und n für 1 oder eine ganze Zahl > 1 stehen und die Variablen X und Y die folgende Bedeutung haben:

X Rest, abgeleitet von einer olefinisch ungesättigten Carbonsäure, enthaltend eine oder mehr als eine Carboxylgruppe, 6 bis 60 Kohlenstoffatome und mindestens zwei konjugierte Doppelbindungen im Molekül (Konjuensäure); und

Y einbindiger oder mehrbindiger organischer Rest, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung;

mit den Maßgaben, dass

(1) m = 1 und Y = einbindiger Rest, wenn X von einer Konjuensäure mit mehr als einer Carboxylgruppe im Molekül abgeleitet ist, und

(2) n = 1 und X = abgeleitet von einer Konjuensäure mit einer Carboxylgruppe im Molekül, wenn Y = mehrbindiger Rest.

2. Konjuensäureester (A) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens einen Konjuensäureester (B) der allgemeinen Formel II enthalten:

$$X_mZ \quad (II),$$

worin der Index m für 1 oder eine ganze Zahl > 1 steht und die Variablen X und Z die folgende Bedeutung haben:

X Rest, abgeleitet von einer Konjuensäure; und

Z hydroxylgruppenfreier oder hydroxylgruppenhaltiger, gesättigter oder aromatischer organischer Rest mit einer Bindigkeit von 1 oder > 1.

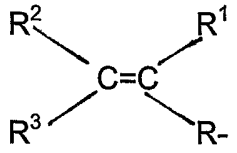
3. Konjuensäureester (A) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Konjuensäure eine konjugiert ungesättigte Fettsäure (Konjuenfettsäure) ist.

4. Konjuensäureester (A) nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Konjuenfettsäuren aus olefinisch ungesättigten Fettsäuren, deren isolierte Doppelbindungen unter Alkalieinwirkung oder biotechnologisch in konjugierte Doppelbindungen überführt werden, herstellbar sind.

5. Konjuensäureester (A) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen des Restes Y Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen und/oder -Dreifachbindungen sind.

6. Konjuensäureester (A) nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen des Restes Y Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen sind.

7. Konjuensäureester (A) nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest Y aus den einbindigen Resten der allgemeinen Formel III:

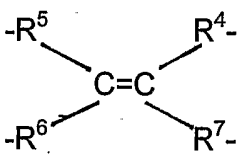


(III),

worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R	Bindungselektronenpaar zwischen dem olefinischen Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom der Oxycarbonylgruppe des Konjuensäurerests oder zu der Oxycarbonylgruppe des Konjuensäurerests verknüpfender organischer Rest; und
R^1, R^2 und R^3	unabhängig voneinander Wasserstoffatom oder organischer Rest; wobei mindestens zwei der Reste R, R^1, R^2 und R^3 cyclisch miteinander verknüpft sein können;

und den mehrbindigen Resten der allgemeinen Formel IV:



(IV),

worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R^4, R^5	
R^6 und R^7	unabhängig voneinander Bindungselektronenpaar zwischen dem olefinischen Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom der Oxycarbonylgruppe des Konjuensäurerests oder zu der Oxycarbonylgruppe des Konjuensäurerests verknüpfender organischer Rest, mit der Maßgabe, dass ein Rest R^4, R^5, R^6 oder R^7, der keine verknüpfende Funktion hat, ein Wasserstoffatom oder ein organischer Rest, wobei mindestens zwei der organischen Reste R^4, R^5, R^6 oder R^7 cyclisch miteinander verknüpft sein können;

ausgewählt wird.

8. Konjuensäureester (A) nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht verknüpfenden organischen Reste R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 und R^7 mindestens eine Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Arylgruppe enthalten oder hieraus bestehen.

9. Konjuensäureester (A) nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die verknüpfenden organischen Reste R, R^4, R^5, R^6 und R^7 aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aliphatisch-aromatischen, cycloaliphatisch-aromatischen und aliphatisch-cycloaliphatisch-aromatischen Resten, die mindestens eine Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-,

Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Hydrazid-, Urethan-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Sulfon- und/oder Sulfoxidgruppe enthalten können, ausgewählt werden.

10. Konjuensäureester (A) nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die verknüpfenden organischen Reste R, R^4, R^5, R^6 und R^7 mindestens eine Carbonsäureester- und/oder Amidgruppe enthalten.

11. Konjuensäureester (A) nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die verknüpfenden organischen Reste R, R^4, R^5, R^6 und R^7 aus einer Carbonsäureestergruppe und mindestens einer Alkylen-, Cycloalkylen- und/oder Arylengruppe bestehen.

12. Verfahren zur Herstellung von Konjuensäureestern (A) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 durch Umsetzung

(i) mindestens einer olefinisch ungesättigten Carbonsäure, enthaltend eine oder mehr als eine Carboxylgruppe, 6 bis 60 Kohlenstoffatome und mindestens zwei konjugierte Doppelbindungen im Molekül (Konjuensäure), oder mindestens eines Esters dieser Konjuensäure mit

(ii) mindestens einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung,

in der Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator mindestens ein die Umesterung oder Veresterung katalysierendes Enzym und/oder mindestens ein die Umesterung oder Veresterung katalysierender Organismus ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Enzym aus der Gruppe der Hydrolasen [EC 3.x.x.x] ausgewählt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolasen [EC 3.x.x.x] Esterasen [EC 3.1.x.x] und Proteasen [EC 3.4.x.x] sind.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolasen Carboxyl Ester Hydrolasen [EC 3.1.1.x] sind.

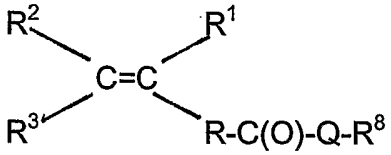
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolasen Lipasen sind.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Lipasen aus aus Achromobacter sp., Aspergillus sp., Burholderia sp., Candida sp., Mucor sp., Penicillium sp., Pseudomonas sp., Rhizopus sp., Thermomyces sp. oder Schweinepankreas gewinnbar sind.

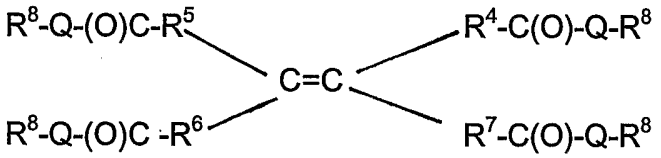
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Organismen natürlich vorkommende oder gentechnisch veränderte Mikroorganismen, einzellige Lebewesen oder Zellen sind, die mindestens ein die Umesterung oder Veresterung katalysierende Enzym umfassen.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Organismen aus der Gruppe, bestehend aus Achromobacter sp., Aspergillus sp., Burholderia sp., Candida sp., Mucor sp., Penicillium sp., Pseudomonas sp., Rhizopus sp., Thermomyces sp. und Zellen aus Schweinepankreas, ausgewählt werden.

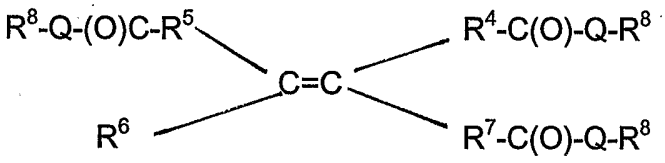
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen (ii) aus der Gruppe, bestehend aus Carbonsäureestern und -amiden der allgemeinen Formel V bis X



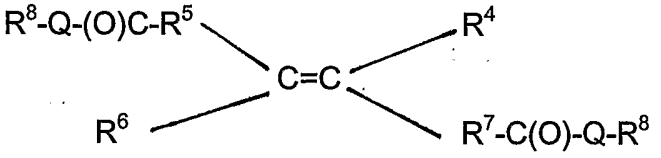
(V),



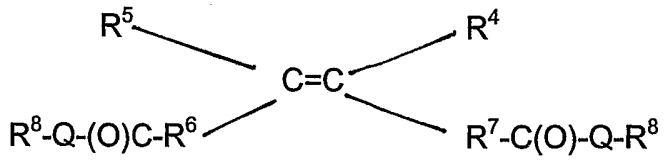
(VI),



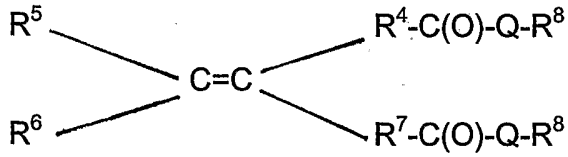
(VII),



(VIII),



(IX),



(X),

worin die Variablen R, R^1, R^2, R^3 R^4, R^5, R^6 und R^7 die vorstehend angegebene Bedeutung haben und die Variable Q für ein Sauerstoffatom oder eine primäre oder sekundäre Iminogruppe, vorzugsweise für ein Sauerstoffatom, und die Variable R^8 für einen hydroxylgruppenhaltigen, einbindigen organischen Rest steht;

ausgewählt werden.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der einbindige organische Rest R^8 mindestens einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenhaltigen Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten, enthält oder hieraus besteht.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der hydroxylgruppenhaltige Alkylrest R^8 ein Hydroxyethylrest, 2- oder 3-Hydroxypropylrest oder 4-Hydroxybutylrest ist.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die hydroxylgruppenhaltige Verbindung (ii) aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenhaltigen Estern und Amiden der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Zimtsäure, Cyclohexencarbonsäure,

Endomethylencyclohexancarbonsäure, Norbornencarbonsäure, Dicyclopentadiencarbonsäure, Endomethylentetrahydrophtalsäure, Methylendomethylentetrahydrophtalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, ausgewählt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass die hydroxylgruppenhaltige Verbindung (ii) 4-Hydroxybutylacrylat ist.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Umsetzung resultierende Wasser oder die bei der Umsetzung resultierenden hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen bei oder unmittelbar nach der Bildung aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird oder werden.

26. Verwendung der Konjuensäureester (A) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 und der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 25 hergestellten Konjuensäureester (A) als mit aktinischer Strahlung härtbare, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare oder oxidativ härtbare Massen oder zu deren Herstellung.

27. Verwendung nach Anspruch 26 dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung härtbaren, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren oder oxidativ härtbaren Massen als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Lackierungen, Grundierungen, Klebschichten, und Dichtungen sowie für die Herstellung von Formteilen und freitragenden Folien verwendet werden.