

(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
9. Juni 2011 (09.06.2011)

PCT

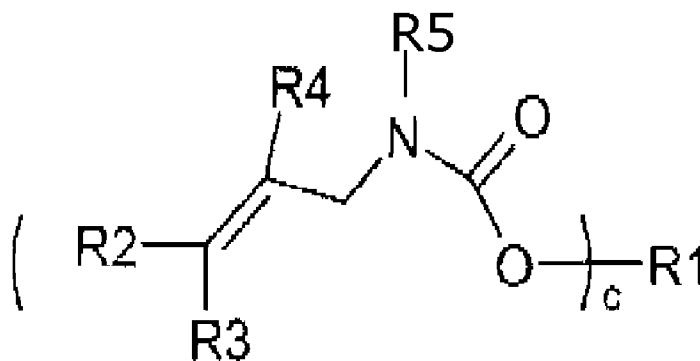
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/067183 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation: C07C 271/12 (2006.01) [DE/DE]; Waldenserstrasse 56, 75382 Neuhengstett (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/068342 (74) **Anwalt: HOEGER, STELLRECHT & PARTNER Patentanwälte**; Uhlandstrasse 14c, 70182 Stuttgart (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 26. November 2010 (26.11.2010) (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102009058297.5 1. Dezember 2009 (01.12.2009) DE
- (71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 München (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **GREISIGER, Heinz** [DE/DE]; Hindenburgstrasse 51/2, 72762 Reutlingen (DE). **ENTENMANN, Marc** [DE/DE]; Am Sandgraben 13, 70734 Fellbach (DE). **SCHAUER, Thadeus**
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** N-ALLYL CARBAMATE COMPOUNDS AND THE USE THEREOF, IN PARTICULAR FOR RADIATION-CURED COATINGS

(54) **Bezeichnung :** N-ALLYLCARBAMAT-VERBINDUNGEN UND DEREN VERWENDUNG, INSBESONDERE IN STRAHLUNGSHÄRTENDEN BESCHICHTUNGEN



(A)

(57) **Abstract:** The invention relates to an N-allyl carbamate compound suitable as an additive, the chemical main body thereof allowing modifications of the overall structure of the compound in order to ensure sufficient compatibility with as many binder systems as possible, wherein the UV cross-linking double bond is designed as much as possible to be steric, undemanding, connected by means of flexible bonds, and highly reactive. For the N-allyl carbamate compound of general formula (A) according to the invention, the radical R1 is selected from straight-chain, branched or cyclical, substituted aliphatic hydrocarbon radicals and heterocyclic radicals, wherein the radical R1 comprises at least one ethylene unsaturated bond, wherein R2, R3, and R4 are selected from hydrogen and hydrocarbon radicals, and wherein c is an integer of 1 or more, wherein R5 is a hydrogen or allyl group, and wherein c is an integer of 1 or more.

(57) **Zusammenfassung:**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2011/067183 A2

RS, SE, SI, SK, SM, 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 (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

-Es wird eine als Additiv geeignete N-Allylcarbamat-Verbindung vorgeschlagen, deren chemischer Grundkörper Modifikationen der Gesamtstruktur der Verbindung zulässt, um eine genügend hohe Kompatibilität mit möglichst vielen Bindemittelsystemen zu gewährleisten, wobei die UV-vernetzbare Doppelbindung möglichst sterisch wenig anspruchsvoll, über flexible Bindungen angebunden und hochreaktiv gestaltet ist. Bei der erfindungsgemäßen N-Allylcarbamat-Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (A) ist der Rest R1 ausgewählt aus geradkettigen, verzweigten oder cyclischen, substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffresten sowie heterocyclischen Resten, wobei der Rest R1 mindestens eine ethylenisch ungesättigte Bindung umfasst, wobei R2, R3 und R4 ausgewählt sind aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoffresten, und wobei c eine ganze Zahl von 1 oder mehr ist, wobei R5 Wasserstoff oder eine Allylgruppe repräsentiert, und wobei c eine ganze Zahl von 1 oder mehr ist.

N-Allylcarbammat-Verbindungen und deren Verwendung, insbesondere in strahlungshärtenden Beschichtungen

Die Erfindung betrifft neue N-Allylcarbammat-Verbindungen und deren Verwendung als Bestandteil in Zusammensetzungen, insbesondere in strahlungshärtenden Beschichtungen, vorzugsweise UV-radikalisch härtbaren Beschichtungszusammensetzungen.

Vernetzte Polymere werden in vielfältiger Art und Weise eingesetzt. Sie stellen wichtige Grundbestandteile vieler Werkstoffe, beispielsweise von duroplastischen Formteilen, Klebmassen, Tinten, jedoch auch von Beschichtungen aller Art dar, wobei letztlich die Art und Weise der Vernetzung und deren Dichte über mechanische und chemische Eigenschaften bzw. Stabilität entscheiden.

Strahlungshärtende Beschichtungen dienen häufig der Verbesserung der Chemikalien- und mechanischen Beständigkeit der beschichteten Substrate, insbesondere der Beständigkeit gegenüber alkalisch und sauer wirkenden Reagenzien. Hierbei sind insbesondere UV-härtende, lösemittelfreie Klarlacksysteme von Bedeutung.

Den Beschichtungen kommen insbesondere als dünne Schichten aktive, anspruchsvolle Aufgaben zu. Sie schützen darunter liegende Substrate neben den erwähnten chemischen vor allem auch vor elektrochemischen und mechanischen Einflüssen und/oder verleihen Objekten eine besondere Farbe und/oder einen besonderen Oberflächenglanz.

Insbesondere die obersten Beschichtungslagen, und hier ganz besonders die Klarlackfilme, sind einer starken Einwirkung von UV-Strahlung, Hitze, Kälte, Feuchtigkeit und Sauerstoff, als auch Säuren und Basen sowie mechanischen Belastungen ausgesetzt, weshalb hier die Erzeugung besonders stark und irreversibel vernetzter, chemisch widerstandsfähiger Schichten, welche zusätzlich hohe mechanische Beständigkeit aufweisen, wichtig ist.

Infolge der Emissionsproblematik von lösemittelbasierenden Beschichtungssystemen und dem Trend zu vereinfachten und energieeffizienten Verfahren werden strahlungshärtende Beschichtungen, insbesondere UV-härtende Systeme, unter Verwendung von sogenannten Reaktivverdünnern, welche das Bindemittel lösen und sich dann bei der Vernetzung in das Netzwerk einpolymerisieren, immer wichtiger.

Die Strahlungshärtung und insbesondere die UV-Härtung über aktive vernetzende vinylfunktionelle Gruppen findet bereits umfangreiche industrielle Anwendung. Beispielhaft seien die JP 2008-274209 A, die EP 1 333 047 A1, die JP 7-069686 A, die WO 93/09084 A1 als auch die DE 24 41 600 A1 genannt, wobei die Anzahl der weltweit erfolgenden Anmeldungen innerhalb der letzten Jahre auch die Praxisrelevanz und die wirtschaftliche Bedeutung von strahlungshärtenden Systemen generell widerspiegelt.

Eine allgemeine Abhandlung über UV-ernetzende Systeme ist in "UV-Coatings" von Reinhold Schwalm, Elsevier-Verlag, Amsterdam, 2007 gegeben.

Obwohl die mechanischen Eigenschaften, als auch der erzielbare Oberflächenglanz von strahlungshärtenden Klarlacken durchaus zufriedenstellend ist, ist die Chemikalienbeständigkeit, insbesondere die Beständigkeit gegenüber alkalischen und sauren Agenzien, insbesondere bezüglich den

von der Automobilindustrie vorgegebenen Kriterien noch als unzureichend zu betrachten.

Weitere aktuelle Aspekte der UV-Härtung von Polymeren beschreibt DE 10 2006 049 764 A1, gemäß der beispielsweise wässrige Polyurethan-Dispersionen, basierend auf ungesättigten Polyestern für UV-vernetzende Systeme Verwendung finden sollen.

Die Verwendung von wässrigen Dispersionen gemäß der DE 10 2006 049 764 A1 greift zwar die Einsparung von Lösemitteln in Hinblick auf den Emissionsschutz auf, ist jedoch von Seiten der Energieeffizienz infolge des notwendigen Trockenschritts bei höheren Temperaturen oder Abtrocknungszeiten kritisch zu beurteilen.

In der DE 10 2004 053 186 A1 sind wasser- und cosolvensfreie, UV-härtende Formulierungen auf der Basis von polymerisierbaren Urethan-Acrylaten und ungesättigter Polyester beschrieben.

Polymere, basierend auf Polyestern sind jedoch aus Gründen der eingeschränkten Hydrolysestabilität gegenüber Säuren und Basen nur sehr bedingt empfehlenswert.

In der WO 2008/049932 A1 sind strahlungshärtende Mischungen beschrieben, welche als Haftklebstoffe geeignet sind und niedermolekulare ethylenische Anteile enthalten. Diese niedermolekularen Anteile werden bei der Vernetzung in das Netzwerk eingebaut. Hiermit können in der Regel sehr gut härtende Formulierungen erhalten werden, wobei es allerdings oftmals zu Unverträglichkeiten und Schwierigkeiten bezüglich des Aushärtegrades kommen kann.

In diesen Systemen werden oftmals niedermolekulare flüssige acrylat-/methacrylatfunktionelle Verbindungen als Reaktivverdünner für die ebenfalls acrylatfunktionellen Bindemittel verwendet. Sehr gebräuchlich ist

diesbezüglich insbesondere Hexandioldiacrylat (HDDA), das beispielsweise von der BASF SE unter dem Handelsnamen Laromer ® HDDA vertrieben wird.

In der WO 2004/000794 A1 werden durch die Umsetzung von ungesättigten Alkoholen mit Diisocyanaten Verbindungen mit Allylfunktionalitäten erhalten, wobei die Anbindung der Doppelbindungsfunktionalität im Molekül über jeweils ein Carbamat-Sauerstoffatom erfolgt. Der Einsatz dieser Verbindungen zeigt in der Tat eine Verbesserung der Chemikalienbeständigkeit, mit Ausnahme der Beständigkeit gegenüber Säuren, die nicht wesentlich beeinflusst wird.

Problematisch ist die Löslichkeit und Kompatibilität dieser Verbindungen in den kommerziell verfügbaren UV-vernetzenden Lacksystemen. Da diese Verbindungen über Diisocyanate synthetisiert werden, ist die Auswahl des molekularen Grundkörpers auf die kommerziell zur Verfügung stehenden Diisocyanate beschränkt, was eine gezielte Anpassung der Kompatibilität oder eine Variation der Lackeigenschaften stark limitiert.

Weiterhin nachteilig ist, dass sich multiple funktionale Anbindungen von Allylgruppen bei diesen Verbindungen schlecht in der Praxis umsetzen lassen, da zum einen die Verfügbarkeit an tri- oder höherfunktionalen Isocyanaten noch stärker als bei den Diisocyanaten begrenzt ist und zum anderen diese Verbindungen leicht zur Polymerisation neigen. Da jedoch die Anzahl von Vinyl-/Allylfunktionalitäten pro Molekül die Vernetzungsdichte und somit maßgeblich die mechanischen Eigenschaften und chemischen Resistenzen der UV-vernetzenden Lackschichten über die Funktionalität der Doppelbindungen beeinflusst, lassen sich mit diesen Verbindungen auch nur begrenzte Verbesserungen der Chemikalienbeständigkeiten erreichen.

Die WO 93/09084 A1 zielt auf Systeme für die Herstellung von Kontaktlinsen und beschreibt Vinylcarbamatgruppen-haltige Verbindungen für

die UV-Härtung von Styrol-/Acrylat-/Vinylmonomermischungen für Hydrogele. Als besonders für diese Monomermischungen geeignet werden Verbindungen beschrieben, welche zumindest eine Vinylgruppe besitzen, wobei eine zweite Gruppe ausgewählt sein muss aus den Funktionalitäten einer Styrol- oder Acrylatgruppe.

Für die meisten UV-vernetzenden Lacksysteme ist jedoch eine Styrolfunktionalität kritisch zu sehen, da oftmals hieraus eine Unverträglichkeit mit bestehenden UV-vernetzenden auf HDDA basierenden Lacksystemen resultiert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine als Additiv geeignete Verbindung vorzuschlagen, deren chemischer Grundkörper Modifikationen der Gesamtstruktur der Verbindung zulässt, um eine genügend hohe Kompatibilität mit möglichst vielen Bindemittelsystemen zu gewährleisten. Dabei sollte die UV-vernetzbare Doppelbindung möglichst sterisch wenig anspruchsvoll, über flexible Bindungen angebunden und hochreaktiv gestaltet sein.

Diese Aufgabe wird von einer neuartigen Verbindung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Insbesondere die Kompatibilität, als auch die Vernetzungsdichte kann durch den Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel A gegenüber den in der WO 2004/000794 A1 vorgeschlagenen verbessert werden.

Die Anbindung der Allyl-Doppelbindungsfunktionalität erfolgt erfindungsgemäß nicht über ein Carbamat-Sauerstoffatom, sondern über das Carbamat-Stickstoffatom. Diese veränderte Anbindung der Doppelbindungsfunktionalität lässt sich erreichen, indem allylfunktionale Isocyanate oder Amine mit entsprechenden Alkoholen bzw. deren Chloroformaten umgesetzt werden.

Wichtig ist bei der erfindungsgemäßen Verbindung eine N-funktionale Anbindung der Allylfunktionalität an die Carbamatgruppe, da gerade hiermit hohe Chemikalienstabilitäten erreicht werden, wie weiter unten im Zusammenhang mit Beispiel 7 gezeigt werden wird.

Durch diese veränderte Anbindung der funktionellen Doppelbindung, kann nun die erfindungsgemäße Verbindung aus einer Vielfalt auf dem Markt erhältlicher alkoholfunktioneller Ausgangsverbindungen gebildet werden.

Niedermolekulare erfindungsgemäße Verbindungen, insbesondere solche, bei denen der Rest R1 von einer C₂-C₅-Kohlenwasserstoffeinheit abgeleitet ist, sind typischerweise flüssig und somit ohne Weiteres als Reaktivverdünner in Beschichtungszusammensetzungen einsetzbar.

Vorzugsweise wird die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Bindung (Vinylfunktion) des Rests R1 ausgewählt aus N-Allyl-, N-Allylcarbamat-, N-Vinyl-, (Meth)Acrylat- und/oder (Meth)Acrylamid-Funktionen.

Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen werden so ausgewählt, dass diese insbesondere in acrylatbasierenden Reaktivverdünnern löslich sind.

Auch höhermolekulare erfindungsgemäße Verbindungen finden so Verwendung in flüssigen Beschichtungszusammensetzungen.

Bei bevorzugten erfindungsgemäßen Verbindungen umfasst der Rest R1 einen Polyol-basierenden Rest.

Hierbei kann der Polyol-basierende Rest insbesondere ausgewählt sein aus Diolen, Triolen, oligomeren oder polymeren Vinylalkoholverbindun-

gen, Mono-, Di- und Polysacchariden sowie Derivaten der vorgenannten Polyole.

Im Falle der Wahl von Mono- und Di-Sacchariden werden diese bevorzugt in der Form ihrer Zuckeralkohole verwendet.

Besonders bevorzugt weist das Polyol eine Molmasse von ca. 3000 g/mol oder weniger, insbesondere von ca. 800 g/mol oder weniger und weiter bevorzugt von ca. 500 g/mol oder weniger auf.

Als besonders wichtig stellt sich heraus, dass bei der erfindungsgemäßen Verbindung auch mit nicht-acrylatischen Doppelbindungsfunktionen eine gute Copolymerisation gewährleistet wird.

Die erfindungsgemäße Verbindung ist sehr gut als Bestandteil von UV- vernetzenden Klarlacksystemen mit gebräuchlichen Reaktivverdünnersystemen geeignet, da sie löslich oder zumindest soweit kompatibel sind, dass Separationserscheinungen weitgehend vermieden werden können.

Weiterhin weist die erfindungsgemäße Verbindung eine Doppelbindungsfunktionalität auf, welche sich mit den gebräuchlichen acrylatfunktionalen Bindemitteln und weiteren Reaktivverdünnern gut copolymerisieren lässt, wobei diese vorzugsweise zumindest teilweise über säure-/basenhydrolysestabile Bindungen angebunden sind.

Eine bevorzugte zusätzliche Funktionalisierung mit Acrylatgruppen ist bei der erfindungsgemäßen Verbindung der Formel A in einfacher Weise möglich und kann die Kompatibilität der erfindungsgemäßen Verbindung mit vorgegebenen Lackkomponenten wesentlich erhöhen. Dieser Aspekt ist gerade für lösemittelfreie UV- vernetzende Klarlacke wichtig, da hier höchste Ansprüche an mechanische Stabilität, Homogenität, Klarheit und Oberflächenglanz gestellt werden.

Auch die Einführung weiterer Vinylgruppen in das betreffende Molekül, insbesondere weitere N-Vinylcarbamatgruppen, ist möglich und kann für bestimmte Lacksysteme zur weiteren Erhöhung der Vernetzungsdichte vorteilhaft sein.

Setzt man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung Amine, welche mehrere Doppelbindungen aufweisen, mit aus Diolen synthetisierten Chloroformaten um, so sind Verbindungen mit vier hydrolysestabilen Allylcarbamatfunktionen im Molekül einfach zugänglich.

Durch die stark vergrößerte Auswahl an molekularen Gesamtstrukturen ausgehend von dem erfindungsgemäßen Grundkörper der Formel A und durch die Variationsmöglichkeit bezüglich der Anzahl und Art von weiteren anknüpfbaren Doppelbindungsfunktionen sind die Möglichkeiten zur Optimierung einer UV-vernetzenden Lackschicht in Bezug auf die Netzwerkdichte, die Kompatibilität, die Flexibilität der Beschichtung und die geforderte Chemikalienbeständigkeit beim Einsatz der erfindungsgemäßen N-Allylcarbamat-funktionalen Verbindungen gegenüber den in der WO 2004/000794 A1 beschriebenen O-Allylcarbamat-funktionalen Verbindungen wesentlich erhöht.

Da generell vinyl-/allylfunktionelle Verbindungen bei radikalischen Härtungsvorgängen ohne die Gegenwart bestimmter anderer Doppelbindungsfunktionen schlecht und unvollständig aushärten bzw. vernetzen, jedoch die Härtung in bestimmten Mischungen, beispielsweise mit Acrylaten, besonders schnell und gut verläuft, werden bei einer Variante der erfindungsgemäßen Verbindungen zusätzlich eine oder mehr Acrylatfunktionen im Molekül integriert.

Die Anknüpfung dieser Acrylatgruppen kann hierbei durchaus über eine Esterbindung erfolgen, da die Säurestabilität der Lackschicht in der Regel durch die im Molekül bereits vorhandene, über eine Carbamatgruppe angeknüpfte N-Allylgruppe gewährleistet wird.

Die Acrylatfunktionen werden im Verhältnis zu den Allylfunktionalitäten bevorzugt abgestimmt, um die Vernetzung zu optimieren.

Hierbei erweist es sich als vorteilhaft, wenn das Verhältnis der N-Allyl-carbamatsfunktionalitäten zu den Acrylatfunktionalitäten im Rest R1 ≥ 1 beträgt.

Den Acrylatfunktionalitäten kommt ferner eine zusätzliche, starke kompatibilisierende Wirkung in den gebräuchlichen, auf Acrylatvernetzung basierenden Systemen zu (siehe Beispiel 7).

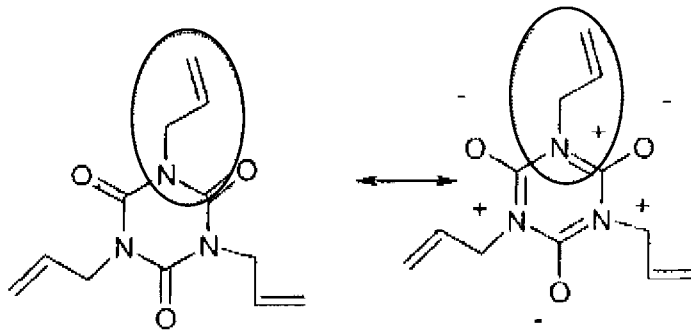
Diese Aspekte lassen sich in der angeführten WO 2004/000794 A1 nicht bzw. schlecht berücksichtigen, wobei insbesondere die erwähnten gemischten acrylatester-/O-allylfunktionellen Stoffe über die in der WO 2004/000794 A1 beschriebene Reaktionsführung präparativ schwierig bis kaum zugänglich sind.

Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung von Alkoholkomponenten mit Allylisocyanaten können die gemischten Acrylatester-/N-Allylverbindungen jedoch einfach durch eine maximal zweistufige Umsetzung erhalten werden (siehe Beispiel 2).

In einer weiteren erfindungsgemäßen Variante ist die Allylfunktionalität angebunden an ein Stickstoffatom, welches in ein heterocyclisches System, insbesondere in eine Triazinverbindung, eingebunden ist. Die Triazinverbindungen können in tautomerer Form vorliegen. Der Begriff Triazin soll im vorliegenden Zusammenhang immer auch tautomere Formen einschließen, auch wenn im Folgenden der Einfachheit halber nicht immer ein expliziter Hinweis darauf erfolgt.

Als Beispiel dieser Ausführungsform ist als N-Allylkomponente Triallylisocyanat (1,3,5-triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6 (1H,3H,5H)-trion) (bzw. die tautomere Form hiervon, vgl. Formel 1) zu nennen.

Das beschriebene N-allylfunktionale Triazin lässt sich unter entsprechender basischer Katalyse aus Allylisocyanaten einfach herstellen und ist kommerziell erhältlich.



Formel 1 1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion
und tautomere Form

Die neuen Verbindungen der Bi-, Tri- und höherfunktionellen N-Allylcarbamate lassen sich in der Regel einfach über die Umsetzung von Allylisocyanat und einem aliphatischen linearen, mono- oder bicyclischen bzw. heterocyclischen Polyol herstellen.

Als Polyole können sowohl monomere mehrfache Alkohole (z.B. Diole und Triole), Saccharide und deren Derivate, insbesondere Zuckeralkohole, aber auch unter Verwendung von Vinylacetat hergestellte Copolymere Verwendung finden, wobei bei letzteren die Alkoholfunktionalitäten durch sauer oder basisch katalysierte Hydrolyse/Solvolysereaktionen gebildet werden.

Werden die Alkoholgruppen im stöchiometrischen Überschuss beispielsweise gegenüber dem Allylisocyanat eingesetzt, so können in einem zweiten Reaktionsschritt, beispielsweise mittels Acrylchlorid oder Methacrylchlorid, unter Aminkatalyse die restlichen OH-Gruppen umgesetzt werden. Man erhält somit die bereits schon beschriebenen, ebenfalls erfindungsgemäßen gemischten N-Allyl- bzw. Acrylatester Verbindungen.

Wie schon erläutert, können die erfindungsgemäßen Verbindungen auch über das aus dem entsprechenden Polyol erhaltene Chloroformat durch Umsetzung mit Allylaminen erhalten werden.

Die letztere Methode eignet sich vor allem zur Herstellung von besonders hochfunktionalen erfindungsgemäßen Allylcarbamaten oder von kurzkettingen neuartigen N-allylcarbamatfunktionalen Verbindungen für radikalisch und strahlungshärtende Systeme (Beispiel 3).

Die genannten N-allylfunktionalen Verbindungen oder deren Mischungen können prinzipiell in allen strahlungshärtenden, auch elektronenstrahlhärtenden Systemen zum Einsatz kommen, wobei acrylatfunktionelle Systeme, insbesondere UV-härtende Beschichtungen, bevorzugt sind.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz dieser Verbindungen in lösemittelfreien UV-härtenden Klarlackformulierungen (siehe Beispiel 6), da hier infolge der hohen Anforderungen an Transparenz andere Additive, beispielsweise puffernde oder matrixverstärkende Pigmente und Füllstoffe, nicht zum Einsatz kommen können.

Die N-allylfunktionalen Verbindungen finden auch Verwendung in UV-vernetzenden Tinten, Pulverlacken oder generell in UV-vernetzenden Polymermatrizen aller Art.

Aus dem Vorstehenden wird deutlich, dass ein weiterer wesentlicher Aspekt der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung einer Zusammen-

setzung besteht, die eine oder mehrere der vorstehend im Einzelnen besprochenen und in den Ansprüchen 1 bis 10 definierten Verbindungen umfasst, die sich in strahlungshärtenden Beschichtungen vorteilhaft einsetzen lassen.

Solche Zusammensetzungen weisen alternativ oder bevorzugt des Weiteren eine Verbindung auf, welche ausgewählt ist aus monomeren, oligomeren und polymeren N-vinyl- oder N-allylfunktionalen 1,3,5-Triazin-Verbindungen, insbesondere 1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind bevorzugt lösemittelfrei.

Der Einsatz von Triallylisocyanat wird herkömmlich in Verbindung mit organischen Schwefelverbindungen in UV-härtenden Systemen beschrieben (siehe z.B. JP 57-133108 A, JP 57-158230 A, JP 58-213022 A, FR 2258436 A1, DE 24 02 390 A1, US 3,855,093 A), wobei der Härteprozess nicht wie bei der vorliegenden Erfindung UV-radikalisch, sondern UV-kationisch verläuft.

Die Verwendung der zumeist giftigen und ökologisch bedenklichen organischen Schwefelverbindungen muss hierbei jedoch zukünftig kritisch gesehen werden, da gerade die Beschichtungsindustrie an Konzepten der Emissionsfreiheit, als auch zur Abwasserreinhaltung interessiert ist. Der Einsatz von UV-härtenden Klarlackschichten, welche jedoch organische Schwefelverbindungen beinhalten, widerspricht einem solchen Konzept und ist für eine umweltfreundliche Beschichtungstechnologie weniger geeignet, zumal sich die Schwefelverbindungen zum Teil aus der Beschichtung herauslösen können.

Die in den vorgenannten Druckschriften beschriebenen Verfahren zur UV-Härtung von Polymeren stellen für strahlungshärtende Lackschichten,

insbesondere für die ökologisch und ökonomisch interessanten UV-härtenden Klarlacke, somit keine sinnvolle Alternativlösung dar.

Triallylisocyanat wurde ferner als Bestandteil von UV-radikalisch härtenden Mischungen zur Herstellung von Thermoplasten und/oder Elastomeren in EP 1 111 008 A1, EP 1 338 623 A1 und EP 1 674 513 A1 beschrieben.

Diese Verfahren betreffen im wesentlichen dickschichtige, unvernetzte oder schwach vernetzte Polymeranwendungen und sind ungeeignet zur Herstellung von dünnenschichtigen, stark vernetzten, gegenüber UV- und Wittereinflüssen stabilisierten, als auch mechanisch beständigen Beschichtungen.

Um die Anforderungen an die resultierenden Beschichtungen und Klarlackeschichten zu erfüllen, sind Verbindungen mit höherem Molekulargewicht weniger geeignet, da generell die Löslichkeit und Kompatibilität mit zunehmender Molmasse in den etablierten strahlungshärtenden Formulierungen in der Regel abnimmt, während die Viskosität stark ansteigt.

Ein starker Viskositätsanstieg in den UV-Lackpräparationen ist zumeist verbunden mit einem schlechten Verlauf, niedrigen Oberflächenglanzwerten und auch geringeren mechanischen und chemischen Stabilitäten, was für Klarlackbeschichtungen besonders problematisch ist.

Bevorzugt werden deshalb niedermolekulare und insbesondere monomolekulare Verbindungen mit einem Molekulargewicht unter 5000 g/mol, weiterhin bevorzugt unter 1000 g/mol und insbesondere mit einem Molekulargewicht unter 700 g/mol verwendet.

Auch Mischungen der beschriebenen N-allylfunktionalen Stoffe können in speziellen Zusammensetzungen vorteilhaft sein, um die Einpolymerisation der Einzelkomponenten durch Copolymerisation stark zu verbessern.

Aus der vorstehenden Erläuterung der erfindungsgemäßen Verbindungen und Zusammensetzungen wurde bereits deutlich, dass ein weiterer wesentlicher Aspekt der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung von Beschichtungszusammensetzungen besteht, wie sie in Anspruch 14 definiert sind.

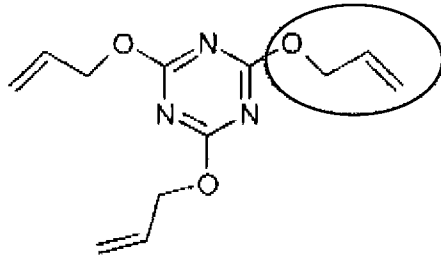
Bevorzugt sind demnach im Wesentlichen lösemittelfreie Zusammensetzungen. Diese Zusammensetzungen können insbesondere auch einen oder mehrere weitere Reaktivverdünner umfassen.

Im Rahmen der Erfindung geeignete weitere Reaktivverdünner sind u. a. das bereits erwähnte Hexandioldiacrylat (HDDA), Hexamethylen-dioldimethacrylat (HDDMA), Isobornylacrylat (IBOA), Tripropylenglykoldiacrylat (TPGDA) und Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA).

In der Mischung der erfindungsgemäßen Verbindung mit einem weiteren Reaktivverdünner beträgt der Anteil der erfindungsgemäßen Verbindung und/oder der N-vinyl-, N-allylfunktionalen 1,3,5-Triazin-Verbindungen vorzugsweise ca. 5 bis ca. 80 Gew.% sowie bei manchen Applikationen auch mehr.

Zu den geeigneten Reaktivverdünnern gehört auch das 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin (Formel 2) als kommerziell erhältliches Beispiel einer ebenfalls auf einem Triazin-Grundkörper basierenden O-allylfunktionellen Verbindung, auch wenn dieser Reaktivverdünner alleine eingesetzt gegenüber den N-allylfunktionellen erfindungsgemäßen Verbindungen ungünstigere Ergebnisse bezüglich Laugenbeständigkeit, Säurenbeständigkeit und/oder Kratzfestigkeit liefert (vgl. Beispiel 7).

Der Reaktivverdünner der Formel 2 eignet sich insbesondere für UV-härtende Beschichtungszusammensetzungen, die bei höheren Temperaturen, beispielsweise 60 bis 80°C, eingesetzt werden.



Formel 2 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin

Des Weiteren umfassen die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen bevorzugt ein polymer- oder oligomer-basierendes Bindemittel.

Solche Bindemittel umfassen bevorzugt eine acrylat-, urethan- oder polyesterfunktionelle Bindemittelkomponente.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen eignen sich insbesondere für die Herstellung von Beschichtungen mit Schichtdicken von ca. 0,5 µm bis ca. 600 µm, weiter bevorzugt ca. 0,5 µm bis ca. 100 µm.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen sind weiter bevorzugt als Lack, insbesondere als Klarlack, formuliert. Hierbei sind besonders bevorzugt Klarlackformulierungen, die UV-härtbar, noch weiter bevorzugt UV-radikalisch härtbar sind.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen sind ebenfalls bevorzugt als Tinte zu formulieren.

Bevorzugte UV-radikalisch härtbare Beschichtungszusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung umfassen eine N-allylcarbamatsfunktionale Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als aliphatische

Reaktivverdünnerkomponente, wobei der Rest R1 von einer C₂-C₅-Kohlenwasserstoffeinheit abgeleitet ist, und/oder eine Triallyl-triazinverbindung (gegebenenfalls in tautomerer Form).

Die erfindungsgemäßen N-allylcarbonatfunktionellen Verbindungen mit einem von einer C₂-C₅ Kohlenwasserstoffeinheit abgeleiteten Rest R1 ist typischerweise flüssig und eignet sich damit in den erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen auch als alleiniger Reaktivverdünner.

Die vorgenannten erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen zeichnen sich bevorzugt dadurch aus, dass der Anteil der Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 ca. 80 Gew.-% oder weniger, insbesondere ca. 5 bis 60 Gew.-% und weiter bevorzugt ca. 8 bis 30 Gew.-% beträgt oder der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 11 bis 14 ca. 80 Gew.-% oder weniger, insbesondere ca. 5 bis 60 Gew.-%, weiter bevorzugt ca. 25 bis 60 Gew.-%, am meisten bevorzugt ca. 30 bis 60 Gew.% beträgt.

Folgende Beispiele sollen die Erfindung noch näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken:

Beispiele:

Beispiel 1: Synthese von Hexamethylen-bis-N-allylcarbammat

11,4 g Hexamethylenol und 0,01216 g Dibuthylzinndodecanat (Katalysator) werden in 70 g Methylenchlorid gelöst, und es werden unter Eiskühlung 16,0 g Allylisocyanat zugetropft.

Nach 20 Stunden Rühren unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur wird das Methylenchlorid im Vakuum abgezogen. Das erhaltene Produkt wird mit 50 °C warmem destilliertem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser pH-neutral ist.

Danach wird mit NaSO_4 getrocknet. Die Produktidentifizierung erfolgte durch Protonenresonanzspektroskopie.

Beispiel 2: Synthese von Acryloyl-hexamethylen-N-allylcarbammat

12,8 g Hexamethylenol werden in 150 g Methylenchlorid gelöst, und es werden unter Eis-Kühlung 9,0 g Allylisocyanat zugetropft.

Nach 20 Stunden Erwärmen auf 35 °C unter Stickstoffatmosphäre wird wiederholt mit Eis-Wasser gekühlt, 15 ml Di-isopropylethylamin zugegeben und 9,8 g Acryloylchlorid zugetropft.

Es wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Methylenchlorid im Vakuum abgezogen.

Das entstehende Produkt wird durch Schütteln mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser eine neutrale pH-Reaktion zeigt.

Danach wird mit ungefähr der gleichen Menge Butylacetat verdünnt und noch dreimal mit kaltem Wasser ausgeschüttelt.

Nach dem Trocknen über Magnesiumchlorid wird das Butylacetat vorsichtig im Vakuum bei möglichst geringer Temperatur abgezogen. Die Produktidentifizierung erfolgte durch Protonenresonanzspektroskopie.

Beispiel 3: Synthese von 1,4-Tetramethylen-bis-(di-allylamino)-carbammat

Zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 10,0 g Butandiol-bis-chloroformiat in 54 ml Methylenchlorid wird eine Lösung von 10,0 g Di-allylamin und nachfolgend 12 ml Di-isopropylethylamin in 80 ml Methylenchlorid zutropft.

Nach 20 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird unter Vakuum das Methylenchlorid abgezogen und vorsichtig mit 50 °C warmem destilliertem Wasser solange gewaschen, bis das Waschwasser pH-neutral ist.

Danach wird mit NaSO₄ getrocknet. Die Produktidentifizierung erfolgte durch Protonenresonanzspektroskopie.

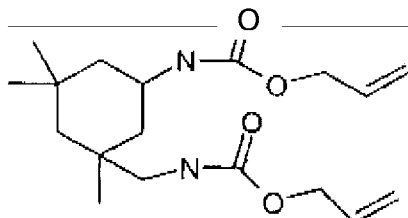
Referenz-Beispiel 4: Synthese von 1,6-Hexamethylen-bis-allyl-carbamat (gemäß WO 2004/000794 A1)

Zu 14,0 g Allylalkohol und 0,0152 g Dibuthylzinndodecanat in 70 g Methylenchlorid werden unter Eis-Kühlung 20,0 g Hexamethylen-diisocyanat zugetropft.

Nach 20 Stunden Rühren unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur wird, nach Abziehen des Methylenchlorid unter Vakuum, durch mehrmaliges Schütteln mit 50 °C warmem destilliertem Wasser solange gewaschen, bis das Waschwasser pH-neutral ist.

Danach wird mit NaSO₄ getrocknet. Die Produktidentifizierung erfolgte durch Protonenresonanzspektroskopie.

Referenz-Beispiel 5: Synthese von N,N-Isophoron-bis-allylcarbamat (gemäß WO 2004/000794 A1)



Formel 3 N,N-Isophoron-bis-allylcarbamat (WO 2004/000794 A1)

Zu 14,0 g Allylalkohol und 0,0152 g Dibuthylzinndodecanat werden unter Eis-Kühlung 26,7 g Isophoron-diisocyanat zugetropft.

Nach 20 Stunden Rühren unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur wird durch mehrmaliges Schütteln mit 50 °C warmem, destilliertem Wasser solange gewaschen, bis das Waschwasser pH-neutral ist.

Danach wird mit NaSO₄ getrocknet. Die Produktidentifizierung erfolgte durch Protonenresonanzspektroskopie.

Beispiel 6: Verarbeitung der Verbindungen aus den Beispielen 1 bis 5 und zusätzlicher kommerziell erhältlicher Komponenten zu Beschichtungsformulierungen

Als Bindemittel für die strahlungshärtenden Testformulierungen dieses Beispiels wurde Desmolux® U 880H von Bayer MaterialScience, als Reaktivverdünner Laromer® HDDA von BASF und als Verlaufsadditiv BYK 306 von BYK Altana verwendet.

Zur Herstellung der Beschichtungsformulierungen wurden die oben genannten Beschichtungskomponenten, der UV-Vernetzer Irgacure 184 von Ciba, sowie gegebenenfalls eine in den Beispielen 1 bis 5 erhaltene Verbindung bzw. 1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (Aldrich) als N-allylfunktionale Triazinverbindung oder 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin (Aldrich) als O-allylfunktionale Triazinverbindung am Hochgeschwindigkeitsrührer mit einer Zahnscheibe für die Dauer von 15 min bei einer Umfangsgeschwindigkeit der Scheibe von 1,0 m/sec, entsprechend den in Tabelle 1 angegebenen Anteilen, gemischt.

Die in Tabelle 1 angegebene Standardformulierung stellt die Grundformulierung dar, welche jeweils durch einen Austausch von 50 % der HDDA-Komponente variiert wurden, um die Verbindungen der Beispiele 1

bis 5 und der weiteren beiden Triazinverbindungen bezüglich ihrer Wirkungsweise auf das Beschichtungssystem zu testen, die in der Tabelle als Austausch-Additive bezeichnet sind.

Appliziert wurden die erhaltenen Testformulierungen unter Verwendung eines 50 µm Spaltrakels auf schwarz vorlackierte Bleche (z.B. schwarzer Anteil von unter der Bezeichnung Leneta-Blech Form M12 black and whight spray monitor erhältlichen Blechen).

Die Strahlungshärtung erfolgte durch UV-Bestrahlung (undotierte Hg-Hochdrucklampe) der applizierten Lackschichten bei Raumtemperatur mit einer UV-Dosis von 1800 mJ/cm² in einer inerten N₂-Atmosphäre.

Tabelle 1

Lackkomponenten	Standard-Rezeptur	modifizierte Rezeptur
Desmolux U 880H [Gew.%]	59,70	59,70
Byk 306 [Gew.%]	0,93	0,93
Irgacure 184 [Gew.%]	2,89	2,89
Laromer HDDA [Gew.%]	36,48	18,24
Austausch-Additiv [Gew.%]	-	18,24

Beispiel 7: Ergebnisse der Prüfungen der Lackschichten

Die Abtestung der Alkali-/Säurenbeständigkeit der in Beispiel 6 hergestellten Lackproben erfolgte durch Auftropfen einer einprozentigen Natronlauge bzw. Schwefelsäurelösung.

Die so behandelten Beschichtungen wurden in einem Gradientenofen für 30 min einem Temperaturgradienten ausgesetzt. Nach dem Spülen der belasteten Flächen mit Wasser und Trocknung erfolgte nach 24 Stunden

Lagerung bei 23 °C bei 50 % rel. Luftfeuchte eine visuelle Bewertung der hervorgerufenen Schädigung.

Es wurde für die Alkali- und Säurebeständigkeit der Beschichtung die niedrigste Temperatur bestimmt, für welche visuell eine Schädigung erkennbar war.

Vergleicht man nun die erhaltenen Säure- und Alkalistabilitäten der Standardformulierung mit den Stabilitäten für die Beschichtungen, welche durch Austausch von 50 % des HDDA-Anteils durch die Austausch-Additive entstehen, so erhält man für die Standardformulierung mit HDDA eine alkalische Temperaturstabilität von 41 °C und eine Säurestabilität von 42 °C.

Für die mit der N-allylfunktionellen Triazinverbindung modifizierte Lackschicht wird eine hohe alkalische Temperaturstabilität von 61 °C und eine erhöhte Säurestabilität von 47 °C detektiert.

Für die O-allylfunktionelle Triazinverbindung wird bei 50 % Austausch mit HDDA eine gegenüber dem N-allylfunktionalen Triazin erniedrigte alkalische Temperaturstabilität von 59 °C und eine ebenfalls erniedrigte Säurebeständigkeit von 44 °C als Ergebnis erhalten.

Jedoch nicht nur bei den Chemikalienbeständigkeiten zeigt die N-allylfunktionale Triazinverbindung gegenüber der O-allylfunktionellen Triazinverbindung Vorteile. Wird eine 300 h Kurzzeitbewitterung in Anlehnung an DIN EN ISO 11341 der erhaltenen Lackschichten durchgeführt, so lässt sich bei Einsatz des O-allylfunktionellen Triazins eine um 0,35 Einheiten stärkere Farbänderung ΔE nach der Belastung beobachten (Messgeometrie $d/8^\circ$, color I5, GretagMacbeth).

Dies spricht für eine höhere Bewitterungsstabilität von N-allylfunktionalen Triazinen gegenüber O-allylfunktionalen Triazin-Verbindungen.

Werden weitere O-allylfunktionale Stoffe, welche sich gemäß der zitierten WO 2004/000794 A1 aus Diisocyanaten und Allylalkoholen herstellen lassen, für die Eignung in einer UV-härtenden Klarlackanwendung untersucht, so wird beim Einsatz des cyclischen N,N-Isophoron-bis-allylcarbamats aus Beispiel 5 (Formel 3) bei einem 50 % Austausch von HDDA nur eine alkalische Temperaturstabilität von 54 °C und eine Säurestabilität von ebenfalls nur 44 °C erreicht.

Analog zu dem N,N-Isophoron-bis-allylcarbamats wird durch Umsetzung des entsprechenden Hexamethylen-diisocyanats mit Allylalkohol gemäß WO 2004/000794 A1 das Hexamethylen-bis-allylcarbamats (Beispiel 4) erhalten. Diese Probe ist inkompatibel mit dem Lacksystem und lässt sich nicht direkt in HDDA lösen, wobei das entsprechende N-allylfunktionelle Hexamethylen-bis-N-allylcarbamats aus Beispiel 1 sich ebenfalls nicht direkt in HDDA lösen lässt, so dass insgesamt auf eine inkompatibilisierende Wirkung des Hexamethylen-Grundkörpers geschlossen werden kann.

Um dennoch eine Abtestung des Einflusses auf die Chemikalienbeständigkeit vornehmen zu können wurde das Hexamethylen-bis-allylcarbamats aus Beispiel 4 zuvor in Methanol gelöst, appliziert und die Lackschicht vor der UV-Vernetzung im Vakuum bei 50 °C zur Entfernung des Methanols für mehrere Stunden getrocknet.

Es wurden zwar transparente Lackschichten erhalten, überraschenderweise wurde jedoch nur eine gegenüber dem Standardlack leicht verbesserte Alkalibeständigkeit von 45 °C und eine Säurebeständigkeit von 44 °C erreicht.

Wird nun ein Teil der Allyl-Carbamatfunktionen erfindungsgemäß durch Acrylatgruppen ausgetauscht, werden die Verbindungen kompatibler mit dem Lacksystem und die Alkalibeständigkeit der Lackschicht steigt bei

Einarbeitung des aus Beispiel 2 erhaltenen Stoffes gegenüber dem gemäß WO 2004/000794 A1 eingesetzten Hexamethylen-bis-allylcarbammat aus Beispiel 4 überraschenderweise von 45 °C auf 48 °C an, während die Säurebeständigkeit mit 44 °C konstant bleibt.

Aufgrund dieses Ergebnisses kann geschlossen werden, dass die Kompatibilität einer Verbindung offenbar stark die erzielbare Chemikalienbeständigkeit der Lackschicht beeinflusst und dass der Einfluss der Kompatibilität einer Verbindung sich stärker auswirken kann, als eine hydrolysestabile Anbindung der Doppelbindungsfunktionalität.

Weiterhin erscheint eine Vereinigung gut copolymerisierender Monomereinheiten im gleichen Molekül sich positiv auf die erreichbare Chemikalienbeständigkeit auszuwirken.

Um den Einfluss des Hexamethylengrundkörpers und der Doppelbindungsfunktionalität eingehender abzuklären wurde in Beispiel 3 über ein Tetramethylen-diolchloroformat ein entsprechendes tetrafunktionelles N-Allylcarbammat, das 1,4-Tetramethylen-bis-(di-allylamino)-carbammat synthetisiert. Die erhaltene Verbindung war bei Raumtemperatur flüssig und vollkommen mischbar mit dem Reaktivverdünner HDDA. Für das resultierende Lacksystem wurde für die Alkalibeständigkeit ein relativ hoher Wert von 56 °C erhalten, während für die Säurebeständigkeit weiterhin 44 °C bestimmt wurden.

Es ist auch möglich das aus Beispiel 3 erhaltene tetrafunktionale N-Allylcarbammat ohne HDDA direkt als alleinigen Reaktivverdünner einzusetzen, da es als Flüssigkeit vorliegt und ein gutes Lösevermögen für UV-Initiatoren und eine hohe Kompatibilität mit gängigen Bindemittelsystemen zeigt. Dies erlaubt auch den Einsatz in hohen Konzentrationen, beispielsweise mit 80 Gew. %-Anteil, in der Beschichtungszusammensetzung.

Fasst man die erhaltenen Ergebnisse zusammen, so lässt sich feststellen, dass sowohl die hydrolysestabile Anknüpfung der zu vernetzenden Doppelbindungsfunktionen, deren Funktionalität im Molekül, als auch der verwendete Grundkörper eine wichtige Rolle spielen.

Die Ergebnisse deuten an, dass die Verwendung von Ringstrukturen, insbesondere von Heterocyclen und weiterhin bevorzugt von Triazin-Verbindungen als Grundkörper, funktionalisiert mit höherfunktionalen, hydrolysestabil über Carbamatgruppen angeknüpften Allylgruppen, sich besonders vorteilhaft für eine sehr hohe Säure- und Basenstabilität auswirkt.

Um jedoch eine ausgezeichnete Chemikalienstabilität zu erreichen, kann erfindungsgemäß zusätzlich die erwähnte Kompatibilität und Reaktivität einer entsprechenden Verbindung, beispielsweise durch zusätzliche Modifizierung mit Acrylatfunktionalitäten, gezielt an das vorliegende Lacksystem angepasst werden.

Hierbei ist auf das richtige Verhältnis von hydrolysestabilen Allylcarbamatfunktionalitäten zu den Acrylatfunktionalitäten im Lacksystem zu achten, damit sich eine optimale Copolymerisation der Komponenten erreichen lässt.

Sollen die Additive Anwendung in bestehenden Lackformulierungen finden, so sollten andere Lackeigenschaften nicht negativ durch den Additivzusatz beeinflusst werden.

Überraschenderweise wurde für die mit dem N-allylfunktionalen Triazin hergestellte Lackschicht zusätzlich auch eine verbesserte Kratzfestigkeit von fast 53 mN bis zur ersten Rissbildung (Rissbildung Standardbeschichtung bei 51 mN), gemessen mit einem Gerät des Typs UNHT von CSM Instruments.

Für die mit dem O-allylfunktionalen Triazin modifizierte Lackschicht wurde eine extrem verringerte Kratzfestigkeit bei einer ersten Rissbildung schon bei 31 mN beobachtet.

Die oben beschriebenen Testergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Lackzusammensetzung mit Austausch-Additiv	Laugenbeständigkeit [°C]	Säurenbeständigkeit [°C]	Kratzfestigkeit [mN]
ohne (Standard)	41	42	51
von Beispiel 1	inkompatibel mit Lacksystem		
von Beispiel 2	48	44	- **)
von Beispiel 3	56	44	- **)
von Beispiel 4*) (Referenz)	45	44	-**)
von Beispiel 5 (Referenz)	54	44	50
der Formel 1 N-allylfunktionales Triazin	61	47	~53
der Formel 2 (Referenz) O-allylfunktionales Triazin	59	44	31

*) modifizierte Verarbeitung, siehe Beschreibung

**) Werte wurden nicht bestimmt

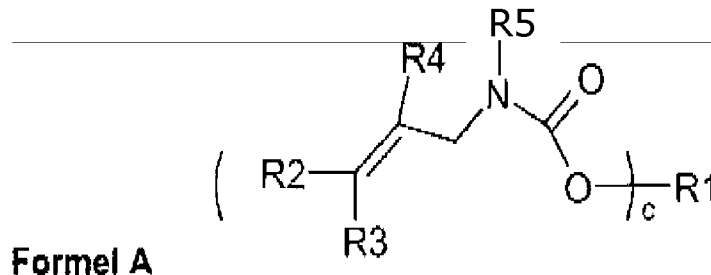
Bei der Abtestung der wichtigen Lackeigenschaften, wie z.B. Oberflächenglanz und Glanzverlust (HazeGloss, Byk Gardner) oder Härte und

Härteverlust nach Bewitterung (Fischerscope H100, Fischer), konnten für die erfindungsgemäßen Additive bis zu einem 50 % Austausch von HDDA in der getesteten Formulierung keine negativen Einflüsse auf die Lackschicht festgestellt werden.

Die neuartigen Additive verbessern deshalb vor allem die Chemikalienbeständigkeit und die mechanischen Beständigkeiten, ohne jedoch die Bewitterungsstabilitäten oder den Oberflächenglanz wesentlich zu beeinflussen. Sie sind infolge dessen als Zusätze in Lacksystemen, insbesondere in UV-Klarlacksystemen besonders vorteilhaft zu verwenden.

Patentansprüche:

1. N-Allylcarbamat-Verbindung gemäß der allgemeinen Formel A



wobei der Rest R1 ausgewählt ist aus geradkettigen, verzweigten oder cyclischen, substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffresten sowie heterocyclischen Resten, wobei der Rest R1 mindestens eine ethylenisch ungesättigte Bindung umfasst, wobei R2, R3 und R4 ausgewählt sind aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoffresten, wobei R5 Wasserstoff oder eine Allylgruppe repräsentiert, und wobei c eine ganze Zahl von 1 oder mehr ist.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Bindung des Rests R1 von einer Funktion repräsentiert wird, welche ausgewählt ist aus N-Allyl, N-Allylcarbamate, N-Vinyl, (Meth)Acrylate und/oder (Meth)Acrylamide.
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R1 einen Polyol-basierenden Rest umfasst, welcher insbesondere ausgewählt ist aus Diolen, Triolen, oligomeren oder polymeren Vinylalkoholverbindungen, Mono- und Di-Sacchariden sowie Derivaten der vorgenannten Polyole.
4. Verbindung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Mono- oder Disaccharid ein Zuckeralkohol ist.

5. Verbindung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol eine Molmasse von ca. 3000 g/mol oder weniger, insbesondere von ca. 800 g/mol oder weniger und weiter bevorzugt von ca. 500 g/mol oder weniger aufweist.
6. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R1 eine Acrylatfunktionalität umfasst.
7. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R1 ein heterozyklischer Rest, insbesondere ein 1,3,5-Triazin-basierender Rest ist.
8. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R1 ein monomerer Rest ist.
9. Verbindung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R1 neben einer Acrylatfunktionalität eine heterozyklische Gruppe, insbesondere eine 1,3,5-Triazingruppe umfasst.
10. Verbindung nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der N-Allylcarbamatfunktionalitäten zu den Acrylatfunktionalitäten im Rest R1 ≥ 1 beträgt.
11. Zusammensetzung zur Verwendung in strahlungshärtenden Beschichtungen, umfassend eine oder mehrere Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 und/oder eine Komponente, ausgewählt aus monomeren, oligomeren und polymeren N-vinyl-, N-allyl-, O-vinyl- und/oder O-allylfunktionalen 1,3,5-Triazin-Verbindungen, insbesondere 1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion oder 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin, gegebenenfalls in tautomerer Form.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung im Wesentlichen aus Verbindungen mit einer Molmasse von ca. 5000 g/mol oder weniger, bevorzugt ca. 1000 g/mol oder weniger besteht.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung im Wesentlichen lösemittelfrei ist und optional einen Reaktivverdünner, insbesondere ausgewählt aus Hexamethylenoldiacrylat (HDDA), Hexamethylenoldimethacrylat (HDDMA), Isobornylacrylat (IBOA), Tripropylenglykoldiacrylat (TPGDA) und Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) umfasst.
14. Beschichtungszusammensetzung umfassend eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11 bis 13.
15. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie im Wesentlichen lösemittelfrei ist.
16. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein polymer- oder oligomer-basierendes Bindemittel umfasst.
17. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel eine acrylat-, urethan- oder polyesterfunktionelle Bindemittelkomponente umfasst.
18. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Lack, insbesondere als Klarlack, weiter bevorzugt als UV-härtbarer Klarlack formuliert ist.

19. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie UV-radikalisch härtbar ist.
20. UV-radikalisch härtbare Beschichtungszusammensetzung, insbesondere nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine N-allylcarbamatsfunktionale Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als aliphatischen Reaktivverdünnerkomponente, wobei der Rest R1 von einer C₂-C₅-Kohlenwasserstoffeinheit abgeleitet ist, und/oder eine Triallyltriazin-Verbindung, gegebenenfalls in tautomerer Form, umfasst.
21. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 14 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die N-allylcarbamatsfunktionelle Verbindung tri- oder tetrafunktionell ist.
22. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 14 bis 17 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Tinte formuliert ist.
23. Beschichtungszusammensetzung, insbesondere für die Herstellung von Beschichtungen mit einer Schichtdicke von ca. 0,5 µm bis ca. 600 µm, nach einem der Ansprüche 14 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 ca. 80 Gew.-% oder weniger, insbesondere ca. 5 bis 60 Gew.-% und weiter bevorzugt ca. 8 bis 30 Gew.-% beträgt, oder dass der Anteil der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 11 bis 13 ca. 80 Gew.-% oder weniger, insbesondere ca. 5 bis 60 Gew.-%, weiter bevorzugt ca. 25 bis 60 Gew.-%, am meisten bevorzugt ca. 30 bis 60 Gew.-% beträgt.