

(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
12. Januar 2012 (12.01.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/004073 A 2

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 25/02 (2006.01) A01N 37/22 (2006.01)
C09D 5/14 (2006.01) A01N 47/22 (2006.01)
C07C 49/603 (2006.01) A01P 13/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP201 1/059325

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Juni 2011 (07.06.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 030 995.8 6. Juli 2010 (06.07.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Relinghauser Straße 1-1 1, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SPYROU, Emmanouil** [GR/DE]; Zur Obstwiese 58, 46514 Schermbeck (DE). **HELLKUHL, Lars** [DE/DE]; Zur alten Vogelstange 53, 48712 Gescher (DE). **GRAMMENOS, Mari-na** [GR/DE]; Gravelottestraße 3, 40476 Düsseldorf (DE). **HENSCHKE, Andrea** [DE/DE]; Am Burdick 25, 48249 Dülmen (DE).

(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, DE, 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.

(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, 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)



WO 2012/004073 A2

(54) Title: USE OF β -ISOPHORONE AS SOLVENT

(54) Bezeichnung : VERWENDUNG VON β -ISOPHORON ALS LÖSEMittel

(57) Abstract: The invention relates to the use of β -isophorone as solvent.

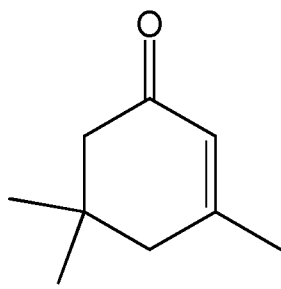
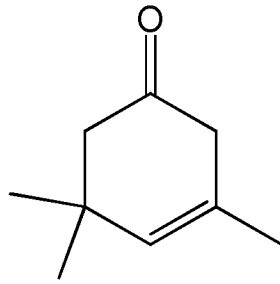
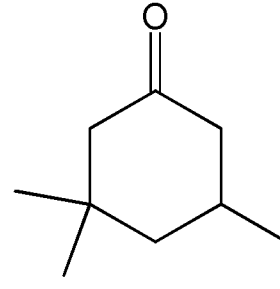
(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von β -Isophoron als Lösemittel.

Verwendung von β -Isophoron als Lösemittel

Die Erfindung betrifft die Verwendung von β -Isophoron als Lösemittel.

- 5 Isophoron, auch α -Isophoron genannt, wird aufgrund seiner hervorragenden Lösungseigenschaften und seines günstigen Preises als Lösungsmittel eingesetzt, vor allem im Bereich Pflanzenschutzmittel (siehe z. B. CN 101569312, RU 2263449, DE 32 25 940, US 3,281 ,234, US 3,253,021), aber auch bei verschiedenen großindustriellen Beschichtungsverfahren, z. B. im Coil-Coating.
- 10 Der Einsatz von Isophoron wird aber heutzutage eingeschränkt, da Isophoron als toxikologisch potentiell gefährlich eingestuft wird und den R-Satz R 40 trägt (Verdacht auf krebserzeugende Wirkung). Der Grund für diesen Verdacht könnte in der Struktur von Isophoron begründet sein, genau genommen in der α,β -ungesättigten Carbonylgruppierung. Solche Gruppierungen sind allgemein dafür bekannt, dass sie das Risiko für eine Krebs
- 15 erzeugende Wirkung tragen. So hat es in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, Isophoron durch andere Lösemittel zu ersetzen. Aber entweder reichten die Lösungseigenschaften nicht aus (z. B. 3,3,5-Trimethylcyclohexanon), oder der Siedepunkt war zu unterschiedlich, oder die Alternativen waren einfach zu kostspielig.
- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, geeignete Ersatzstoffe für Isophoron bereitzustellen. Überraschend wurde gefunden, dass ein Isomer von α -Isophoron, das β -Isophoron, die geforderten Eigenschaften besitzt.
- 25 Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von β -Isophoron als Lösemittel, insbesondere als Lösemittel für Pflanzenschutzmittel sowie für großindustrielle Beschichtungsprozesse, z. B. Coil-Coating. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von β -Isophoron in Beschichtungsmitteln, insbesondere in Primern, Decklacken, Klarlacken, Klebstoffen oder Dichtmaterialien.
- 30 β -Isophoron wurde bislang ausschließlich als Zwischenprodukt verwendet, z.B. in der Synthese von Ketoisophoron (z. B. EP 808 816), ein Ausgangsbaustein z. B. für die Vitamin-E Synthese.

β -Isophoron unterscheidet sich von α -Isophoron durch die Lage der Doppelbindung. In α -Isophoron liegt die Doppelbindung in Konjugation zur Carbonylgruppierung, während sie in β -Isophoron weiter entfernt liegt. Damit ist nicht mehr mit unerwünschten Michael-Additions-Reaktionen zu rechnen, die bekanntlich für Krebs erzeugende Wirkungen verantwortlich
5 gemacht werden.

 α -Isophoron β -Isophoron

3,3,5-Trimethylcyclohexanon

10 β -Isophoron ist aus α -Isophoron durch eine einfache Umlagerung sowie der destillativen Abtrennung mit nahezu 100 % Ausbeute kostengünstig herstellbar. Davon zeugen eine ganze Reihe von Patentschriften und Literaturstellen (z. B. CN 1660752, EP 1 063 220, EP 1 063 219, EP 957 075, JP 11/255706, JP 11/049712, EP 842 918, DE 196 39 570, EP 488 045, DE 37 35 2 11, Journal of Organic Chemistry (1978), 43(9), 1821-3).

15

β -Isophoron hat verglichen mit α -Isophoron sehr ähnliche Lösungseigenschaften (siehe experimentellen Teil), wie auch schon durch den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (log-P-Wert) deutlich wird: α -Isophoron liegt bei 1,7, β -Isophoron bei 1,4, wohingegen ein herkömmlicher Ersatzstoff wie 3,3,5-Trimethylcyclohexanon (TMC-On) bei 2,5 liegt.

20

Bevorzugt wird eine Reinheit an β -Isophoron von > 95 Gew.-%, besonders bevorzugt > 98 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt >99 Gew.-%, verwendet.

25

Im experimentellen Teil soll nachgewiesen werden, dass die Lösungseigenschaften von β -Isophoron ähnlich sind zu α -Isophoron, insbesondere in Bezug auf die beiden am häufigsten in α -Isophoron gelösten Pflanzenschutzmittel PROPANIL und PHENMEDIPHAM, die heutzutage in bis zu 55 Gew.-% in α -Isophoron gelöst werden.

Experimenteller Teil

Einsatzstoffe:

α -Isophoron: Siedepunkt 215 °C, Evonik-Degussa GmbH

β -Isophoron: Siedepunkt 190 °C, Hergestellt aus α -Isophoron (DE 198 21 379, Degussa)

5 TMC-on: Siedepunkt 188 - 192 °C, Evonik-Degussa GmbH

PROPANIL: Schirm

PHENMEDIPHAM: Chemos

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

10 70 Teile PHENMEDIPHAM bzw. PROPANIL wurden in 30 T des Lösemittels gegeben und danach gut verrührt. Nach 2 h Rühren wurde der Rückstand abzentrifugiert und die überstehende klare Lösung in einen Rundkolben gewogen. Das Lösemittel wurde bei 0,06 mbar und 130 °C vollständig abdestilliert und der Rundkolben zurückgewogen. Dabei ergaben sich für die unterschiedlichen Lösemittel folgende Löslichkeiten (in Gew.-%):

15

	α -Isophoron*	β -Isophoron	TMC-on*
PHENMEDIPHAM	58 %	55 %	50 %
PROPANIL	65 %	56 %	58 %

* nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele

Lediglich α -Isophoron und β -Isophoron lösen die beiden gängigsten Pflanzenschutzmittel PHENMEDIPHAM und PROPANIL gleichermaßen in mindestens 55 Gew.-%. TMC-on löst
 20 zwar PROPANIL, nicht aber Phenmedipham in 55 Gew.-%. Daher ist β -Isophoron als Ersatzstoff für α -Isophoron geeignet.

Patentansprüche:

1. Verwendung von β -Isophoron als Lösemittel.
- 5 2. Verwendung nach Anspruch 1 als Lösemittel für Pflanzenschutzmittel.
3. Verwendung nach Anspruch 1 für Beschichtungsprozesse.
4. Verwendung nach Anspruch 3 für das Coil-Coating.
- 10 5. Verwendung nach Anspruch 1 bis 3 in Beschichtungsmitteln, insbesondere in Primern, Decklacken, Klarlacken, Klebstoffen oder Dichtmaterialien.
- 15 6. Verwendung nach Anspruch 1 bis 5 mit einer Reinheit an β -Isophoron von
> 95 Gew.-%, besonders bevorzugt > 98 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt
> 99 Gew.-%.