(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
22. Dezember 2011 (22.12.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/157534 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 69/54 (2006.01) *C09D 133/06* (2006.01)
C08G 65/332 (2006.01) *C08K 5/101* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/058784

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Mai 2011 (30.05.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 030 095.0 15. Juni 2010 (15.06.2010) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **EVONIK RÖHM GMBH** [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KNEBEL, Joachim** [DE/DE]; Alsbacher Straße 11, 64665 Alsbach-Hähnlein (DE). **BELIK, Pavel** [DE/DE]; Rückinger Straße 18, 63517 Rodenbach (DE). **SCHMITT, Bardo** [DE/DE]; An der Helling 26 b, 55252 Mainz-Kastel (DE). **SCHMITT, Gerold** [DE/DE]; Rotäckerstr. 82, 63743 Aschaffenburg (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.

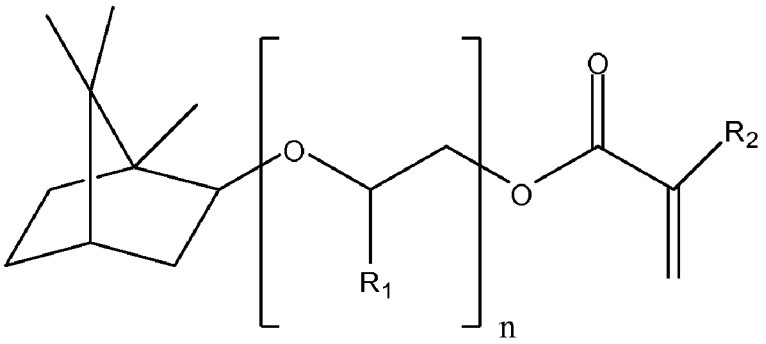
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, 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:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) **Title**: NOVEL MONOMER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) **Bezeichnung** : NEUES MONOMER UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG



(I)

(57) **Abstract**: The invention relates to a novel monomer and to a method for producing same (I), where: R_1 can represent hydrogen, methyl, ethyl, propyl, or isopropyl, R_2 can represent H or CH_3, and n can be a whole number from 1 to 20.

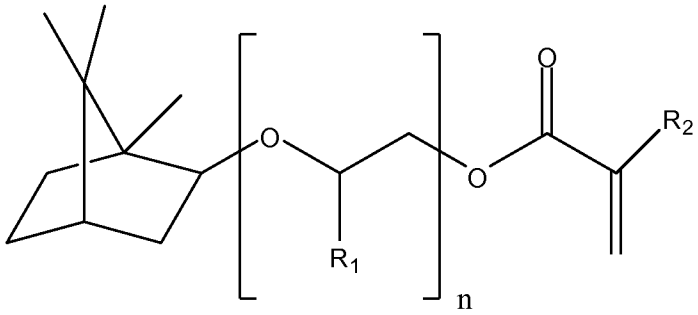
(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft ein neues Monomer und ein Verfahren zu seiner Herstellung (I) wobei gilt: R_1 kann Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl bedeuten, R_2 = kann H oder CH_3 bedeuten, und n kann eine ganze Zahl von 1 bis 20 darstellen.

WO 2011/157534 A1

Neues Monomer und Verfahren zu seiner Herstellung

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist eine neue Gruppe polymerisierbarer Verbindungen: Alkylenglycolmonoisobornylether(meth)acrylate.



Formel (I)

wobei gilt: R_1 kann Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl bedeuten,

R_2 = kann H oder CH_3 bedeuten,

n kann eine ganze Zahl von 1 bis 20 darstellen.

Stand der Technik

(Meth)acrylsäureester, die Strukturelemente des Isoborneols enthalten, sind bekannt. Die Herstellung von Isobornylmethacrylat wird beispielsweise in DE 4316004 oder DE 19920796 beschrieben. Dabei wird Camphen mit Methacrylsäure in Gegenwart saurer Katalysatoren zur Reaktion gebracht. Man kann auch Isoborneol oder Isobornylacetat in Gegenwart alkalischer Katalysatoren mit Methylmethacrylat umsetzen. Als Nebenprodukte entstehen in diesem Fall Methanol oder Methylacetat (DE 19930721). Isobornyl(meth)acrylat ist durch einen intensiv terpenartigen Geruch gekennzeichnet, der bei der Verarbeitung stören kann.

Aufgabe

Es bestand die Aufgabe, ein neues geruchsarmes isobornylgruppenhaltiges (Meth)acrylatmonomer zu entwickeln und ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zu seiner Herstellung anzugeben.

Lösung

Ein Monomer mit den geforderten Eigenschaften ist durch Umesterung von (Meth)acrylsäurealkylester mit Dipropylenglycolmonoisobornylether unter Katalyse von Titanverbindungen zugänglich.
Dipropylenglycolmonoisobornylether wird gemäß EP 943 599 (Clariant) hergestellt und ist kommerziell erhältlich.

Das Monomer kann als Komponente in Lacken, bevorzugt in high-solid Lacken dienen. In diesen Formulierungen verringert es die Lösungsviskosität der Copolymere. Unter einem high-solid Lack wird ein Lack mit einem Feststoffanteil von > 60 Gew.-%, bevorzugt bis zu 80 Gew.-% verstanden, der Lösungsmittelgehalt des Lacks liegt zwischen 10 Gew.-% und 40 Gew.-%, bevorzugt bei 20 Gew.-%.

Eine geringe Viskosität führt zu einer verbesserten Verarbeitbarkeit des Lacks. Übliche Verarbeitungstechniken, wie beispielsweise Spritzen, Rollen, spin-coating usw. sind somit möglich.

Ferner sind Anwendungen als Comonomer in assoziativen Verdickern, Entschäumern, Pigmentdispergierhilfsmitteln oder Bodenbeschichtungmitteln denkbar.

Durchführung der Erfindung

Die Monomere

Dipropylenglycolmonoisobornylether(meth)acrylat wird bevorzugt durch Umesterung hergestellt, d.h. man setzt Dipropylenglycolmonoisobornylether in Gegenwart eines geeigneten Katalysators und eines Inhibitors oder Inhibitorgemisches mit einem in der Regel im Überschuß vorliegenden Alkyl(meth)acrylat um, dessen zugrunde liegender Alkohol dabei in Freiheit gesetzt wird.

Die (Meth)acrylate

Eine besonders bevorzugte Gruppe von Monomeren stellen (Meth)acrylate dar. Der Ausdruck (Meth)acrylate umfasst Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden.

Diese Monomere sind weithin bekannt. Zu diesen gehören unter anderem (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Butoxymethyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, Isodecyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat; (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie beispielsweise Oleyl(meth)acrylat, 2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat; Aryl(meth)acrylate, wie beispielsweise Benzyl(meth)acrylat oder Phenyl(meth)acrylat. Diese Monomere können einzeln oder als Mischung verwendet werden. Hierbei sind Mischungen besonders bevorzugt, die Methacryl- und Acrylsäureester enthalten.

Die Katalysatoren

Als Katalysator wird Tetraalkyltitanat (der Tetraalkoxytitan-Gehalt in Bezug auf eingesetztes Methylmethacrylat beträgt bevorzugt 0,1 Gew.-% - 0,75 Gew.-%) verwendet.

Als Umesterungskatalysatoren können aber auch alle aus dem Stand der Technik bekannten Umesterungskatalysatoren eingesetzt werden. Als Katalysatoren kommen beispielsweise Zirkonacetylacetonat und weitere 1.3-Diketonate des Zirkons in Frage, ferner können Mischungen aus Alkalimetallcyanaten oder Alkalimetallthiocyanaten und Alkalimetallhalogeniden eingesetzt werden, ferner Zinkverbindungen, Erdalkalimetalloxide oder Erdalkalimetallhydroxide, wie beispielsweise CaO, $Ca(OH)_2$, MgO, $Mg(OH)_2$ oder Gemische aus

den vorstehend genannten Verbindungen, ferner Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallalkoxide und Lithiumchlorid und Lithiumhydroxid, es können auch Gemische aus den vorstehend genannten Verbindungen mit den vorstehend genannten Erdalkaliverbindungen und den Li-Salzen eingesetzt werden, Dialkylzinnoxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallcarbonate zusammen mit quartären Ammoniumsalzen, wie beispielsweise Tetrabutylammoniumhydroxid oder Hexadecyltrimethylammoniumbromid, ferner Mischkatalysatoren aus Diorganylzinnoxid und Organylzinnhalogenid, saure Ionenaustauscher, Phosphormolybdän-Heteropolysäuren, Titanalkoholate, Chelatverbindungen der Metalle Titan, Zirkonium, Eisen oder Zink mit 1.3-Di-Carbonylverbindungen, Bleiverbindungen, wie beispielsweise Bleioxide, Bleihydroxide, Bleialkoxide, Bleicarbonate oder Bleisalze von Carbonsäuren.

Ferner kann als Katalysator ein Amid eines Metalls der ersten Hauptgruppe verwendet werden, besonders bevorzugt kann als Katalysator Lithiumamid eingesetzt werden.

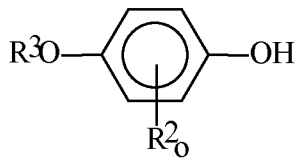
Der Katalysator wird in Mengen von 0,1- 5 Gew.-% bezogen auf eingesetztes Alkyl(meth)acrylat eingesetzt.

Die Inhibitoren

Die für diese Umsetzung geeigneten Inhibitoren sind in der Fachwelt weithin bekannt.

Eingesetzt werden hauptsächlich 1,4-Dihydroxybenzole. Es können jedoch auch anders substituierte Dihydroxybenzole zum Einsatz kommen.

Allgemein lassen sich derartige Inhibitoren mit der allgemeinen Formel (II) wiedergeben



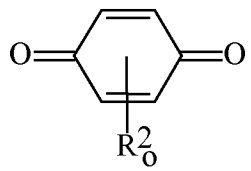
(II),

worin

R^2 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Halogen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Cl, F oder Br; o eine ganze Zahl im Bereich von eins bis vier, vorzugsweise eins oder zwei ist; und

R^3 Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

Es können jedoch auch Verbindungen mit 1,4-Benzochinon als Stammverbindung eingesetzt werden. Diese lassen sich mit der Formel (III) beschreiben

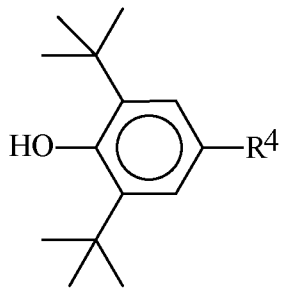


(III)

worin

R^2 und o die oben angegebene Bedeutung haben.

Ebenso werden Phenole der allgemeinen Struktur (IV) eingesetzt

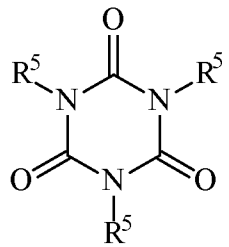


(IV)

worin

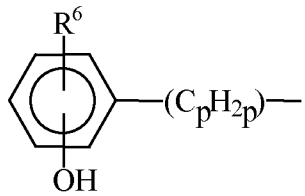
R^4 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Aryl oder Aralkyl, Propionsäureester mit 1 bis 4 wertigen Alkoholen, welche auch Heteroatome wie S, O und N enthalten können, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl bedeutet.

Eine weitere vorteilhafte Substanzklasse stellen gehinderte Phenole auf Basis von Triazinderivaten der Formel (V) dar



(V)

mit R^5 = Verbindung der Formel (VI)



(VI)

worin

$R^6 = C_pH_{2p+1}$

mit p = 1 oder 2 ist.

Besonders erfolgreich werden die Verbindungen 1,4-Dihydroxybenzol, 4-Methoxyphenol, 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzochinon, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-tert.-butylphenol, 2,2-Bis [3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl-1-oxopropoxymethyl)]1,3-propandiylester, 2,2'-Thiodiethylbis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)]propionat, Octadecyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl-2,2-Methylenbis-(4-methyl-6-tert.-butyl)phenol, Tris-(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion, Tris(3,5-ditert.butyl-4-hydroxy)-s-triazin-2,46-(1H, 3H,5H)trion oder tert.-Butyl-3,5-dihydroxybenzol eingesetzt. Vorteilhafterweise werden Kombinationen aus 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinooxyl, gelöstem Sauerstoff, Phenothiazin, 4-(Methacryloyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, N,N-Diethylhydroxylamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin oder Hydrochinonmonomethylether eingesetzt.

Bezogen auf das Gewicht der gesamten Reaktionsmischung beträgt der Anteil der Inhibitoren einzeln oder als Mischung im allgemeinen 0,01 - 0,50 % (wt/wt), wobei man die Konzentration der Inhibitoren vorzugsweise so auswählt, dass die Farbzahl gemäß DIN 55945 nicht beeinträchtigt wird. Viele dieser Inhibitoren sind kommerziell erhältlich.

Das umzusetzende (Meth)acrylat wird in molaren Überschuß zum einzubauenden Alkohol eingesetzt, zwischen 2-fach bis 10-fach molar. Nach Zugabe eines geeigneten Katalysators oder Katalysatorgemischs und eines geeigneten Inhibitors

bzw. Inhibitorgemischs wird die Reaktionsmischung erwärmt, bevorzugt auf den Siedepunkt des eingesetzten (Meth)acrylsäureesters bzw. den Siedepunkt des freiwerdenden Alkohols aus dem eingesetzten (Meth)acrylsäureester. Gegebenenfalls kann unter Unter- oder Überdruck gearbeitet werden.

Die Edukte werden bevorzugt in wasserfreier Form eingesetzt, um Nebenreaktionen mit dem Katalysator zu vermeiden.

Die Reaktionszeit wird in Abhängigkeit von der Bildung des freigesetzten Alkohols gesteuert.

Je nach Art des Katalysators wird der Katalysator abfiltriert ggf. in Gegenwart eines Filterhilfsmittels, oder nach Zugabe eines wässrigen Fällungsmittels, bevorzugt von Wasser, ausgefällt und anschließend abfiltriert.

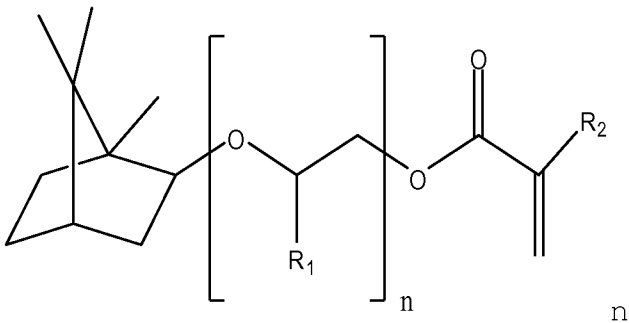
Mittels Destillation, bevorzugt Vakuumdestillation werden die niedrig siedenden Nebenprodukte und/oder Edukte abdestilliert.

Der Rückstand enthält Produkt zu 80-99,5 Gew.-%.

Die im Folgenden gegebenen Beispiele werden zur besseren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung gegeben, sind jedoch nicht dazu geeignet, die Erfindung auf die hierin offenbarten Merkmale zu beschränken.

Beispiel 1

In einem 1 Liter Rundkolben mit mechanischem Rührer, Lufteinleitungsrohr und aufgesetzter Kolonne (Länge: 50 cm, mit 9 Laborpackungen EX der Firma Sulzer gefüllt) sowie automatischem Kolonnenkopf werden 190 g Dipropylenglycolmonoisobornylether mit 630 g Methylmethacrylat (MMA) sowie 0,12 g Hydrochinonmonomethylether und 0,0025 g 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-1-oxyl versetzt und unter Rühren und langsamen Einleiten von Luft zum Sieden erhitzt. Es destillieren 42 g MMA-Wasser-Gemisch ab, so dass die Einwaage azeotrop getrocknet wird. Man kühlt auf 60 Grad Celsius ab und ergänzt die abdestillierte MMA-Menge durch Zugabe von frischem MMA in den Kolben. Man gibt 1,5 g Lithiumamid hinzu und erhitzt zum Sieden, wobei das gebildete MMA-Methanol-Azeatrop bei einem Rücklaufverhältnis von 2:1 abdestilliert. Nach 2,5 h ist das Ende der Umsetzung erreicht, erkennbar an einer konstanten Kolonnenkopftemperatur von 100°C. Das Reaktionsgemisch wird nun bei 70°C mit 1,5 g Tonsil Standard 312 FF (Bentonit der Fa. Südchemie) versetzt und 15 min. gerührt. Bei Raumtemperatur wird druckfiltriert und das Filtrat im Vakuum (2 mbar) von MMA befreit. Der Rückstand (230 g) ist das Produkt, das nach gaschromatographischer Untersuchung zu 91,2 % aus dem Methacrylsäureester des Dipropylenglycolisobornylethers besteht.



n = 2, R_2 = CH_3 und R_1 = CH_3

Formel (Ia)

Beispiel 2

Wie Beispiel 1, aber das MMA wird durch 630 g Ethylacrylat ersetzt. Nach der azeotropen Trocknung gibt man 2 g Isopropyltitanat als Umesterungskatalysator hinzu. Die Bildung des Ethylacrylat-Ethanol-Azeotrops ist nach 4 h beendet. Zur Aufarbeitung versetzt man bei 70°C das Reaktionsgemisch mit 8 g einer 1%-igen Lösung von Schwefelsäure in Wasser, rührt 10 min bei dieser Temperatur und gibt dann 12 g einer 10%-igen Lösung von Natriumcarbonat in Wasser hinzu, wobei man nochmals 10 min bei 70°C rührt. Dann wird wie in Beispiel 1 unter Zugabe von 1,5 g Tonsil Standard 312 FF aufgearbeitet. Der Rückstand (215 g) besteht nach gaschromatographischer Untersuchung zu 92,7 % aus dem Acrylsäureester des Dipropylenglycolisobornylethers.

Beispiel 3

Herstellung eines high-solids-Lackharzes

In einem 0,5l-Vierhalsrundkolben mit Rückflußkühler, mechanischem Rührwerk, Thermometer, Dosierpumpe und Ölbadheizung wird 41,7 g Solvesso 100 (aromatisches Kohlewasserstoffgemisch der Fa. ExxonMobil) vorgelegt und auf 140°C erhitzt. Eine Mischung aus 12,8 g Di-tert.butylperoxid, 49,7 g Dipropylenglycolisobornylethermethacrylat aus Beispiel 1, 51,4 g Hydroxyethylmethacrylat, 17,2 g 2-Ethylhexylmethacrylat, 53,2 g Styrol sowie 3,1 g 2-Mercaptoethanol wird mit einer Dosierpumpe innerhalb von 4 h unter Stickstoff zudosiert. Dabei sinkt die Sumpftemperatur auf 137 °C. Nach Beendigung der Zudosierung wird 30 min weitergerührt. Danach wird auf 80°C abgekühlt. 0,18 g Di-tert.butylperoxid werden gelöst in 10g Solvesso 100 zur Nachreaktion zudosiert. Es wird 2h bei 80°C

gerührt. 10,83 g Solvesso 100 wird zugesetzt und anschließend ohne zu heizen noch ca. 30 min nachgerührt. Es wird 38,46 g n-Butylacetat zugesetzt, um einen Polymergehalt von 65 % einzustellen.

Analytik des Harzes:

Pt-Co-Farbzahl: 114

Hydroxylzahl: 86,6 mg KOH /g

Säurezahl: 1,9 mg KOH /g

Viskosität (23°C): 1920 mPa*s

Glastemperatur (DSC): 33°C

Molmasse (Gelpermeationschromatographie):

Mn = 1850 g /mol

Mw = 4430 g/mol

Man sieht, dass man unter Verwendung von Dipropylenglycolisobornylethermethacrylat eine ähnliche oder geringere Viskosität erhält wie bei Verwendung des bekannten Isobornylmethacrylats.

Vergleichsbeispiel

Herstellung eines high-solids-Lackharzes unter Verwendung von Isobornylmethacrylat

In einem 0,5l-Vierhalsrundkolben mit Rückflußkühler, mechanischem Rührwerk, Thermometer, Dosierpumpe und Ölbadheizung wird 100 g Solvesso 100 vorgelegt und auf 140°C erhitzt. Eine Mischung aus 30,7 g Di-tert.butylperoxid, 82,3 g Isobornylmethacrylat, 123,5 g Hydroxyethylmethacrylat, 82,3 g 2-Ethylhexylmethacrylat,

123,5 g Styrol sowie 7,4 g 2-Mercaptoethanol wird mit einer Dosierpumpe innerhalb von 4 h unter Stickstoff zudosiert. Dabei sinkt die Sumpftemperatur auf 137 °C. Nach Beendigung der Zudosierung wird 30 min weitergerührt. Danach wird auf 80°C abgekühlt. 0,42 g Di-tert.butylperoxid werden gelöst in 50g Solvesso 100 zur Nachreaktion zudosiert. Es wird 2h bei 80°C gerührt. 40 g Solvesso 100 wird zugesetzt und anschließend ohne zu heizen noch ca. 30 min nachgerührt. Es wird 92,3 g n-Butylacetat zugesetzt, um einen Polymergehalt von 65 % einzustellen.

Analytik des Harzes:

Pt-Co-Farbzahl:	32
Hydroxylzahl:	86,4 mg KOH /g
Säurezahl:	1,8 mg KOH /g
Viskosität (23°C):	1950 mPa*s
Glastemperatur (DSC):	22°C

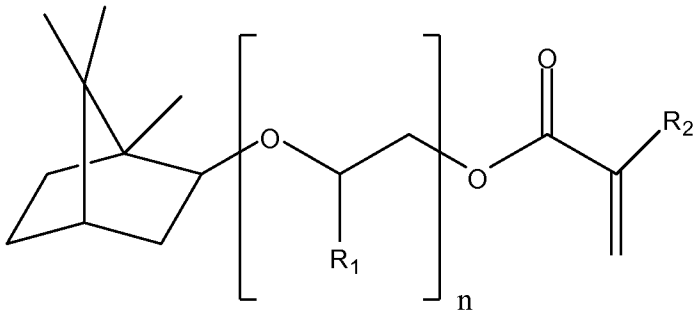
Molmasse (Gelpermeationschromatographie):

Mn = 1990 g /mol

Mw = 4630 g/mol

Patentansprüche

1. Alkylenglycolmonoisobornylether(meth)acrylat



wobei gilt: R_1 kann Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl bedeuten,

R_2 = kann H oder CH_3 bedeuten, und

n kann eine ganze Zahl von 1 bis 20 darstellen.

2. Verfahren zur Herstellung der Verbindung nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass man

Dipropylenglycolmonoisobornylether unter Katalyse mit Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethyl(meth)acrylat oder Butyl(meth)acrylat umsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet, dass man

als Katalysator ein Lithiumamid verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet, dass man

als Katalysator ein Titanalkoholat verwendet.

5. Verwendung des Monomers nach Anspruch 1 als Komponente in einem Copolymer.

6. Copolymer, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, die das Monomer gemäß Formel (I) enthält.

7. Verwendung des Monomers nach Anspruch 1 als Komponente in einem Lackharz.

8. Verwendung des Monomers nach Anspruch 1 als Komponente in einem Copolymer als assoziativen Verdicker.

9. Verwendung des Monomers nach Anspruch 1 als Komponente in einem Entschäumer.

10. Verwendung des Monomers nach Anspruch 1 als Komponente in einem Pigmentdispergierhilfsmittel.

11. Verwendung des Monomers nach Anspruch 1 als Komponente in einem Bodenbeschichtungmittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/058784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C69/54 C08G65/332 C09D133/06 C08K5/101
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C C08G C09D C08K

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 620 028 A (GORMAN C RODNEY [US] ET AL) 28 October 1986 (1986-10-28) the whole document	1-11
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; OKAMOTO, YASUHIRO ET AL: "Isobornyloxyethyl (meth)acrylates", XP000002656789, retrieved from STN Database accession no. 1987:618210 abstract -& JP 62 033135 A (SANYO-KOKUSAKU PULP CO., LTD., JAPAN) 13 February 1987 (1987-02-13)	1-11

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 August 2011	23/08/2011

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Kardinal, Siegmar

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/058784

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 943 599 A1 (CLARIANT GMBH [DE] CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND [DE]) 22 September 1999 (1999-09-22) cited in the application paragraph [0013]	1
A	US 3 354 225 A (KANE BERNARD J) 21 November 1967 (1967-11-21) example 2	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/058784

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4620028 A	28-10-1986	NONE	
JP 62033135 A	13-02-1987	NONE	
EP 0943599 A1	22-09-1999	DE 19812245 A1	23-09-1999
		JP 4444388 B2	31-03-2010
		JP 11310545 A	09-11-1999
		US 6395689 B1	28-05-2002
US 3354225 A	21-11-1967	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/058784

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C69/54 C08G65/332 C09D133/06 C08K5/101
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C C08G C09D C08K

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 620 028 A (GORMAN C RODNEY [US] ET AL) 28. Oktober 1986 (1986-10-28) das ganze Dokument -----	1-11
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; OKAMOTO, YASUHIRO ET AL: "Isobornyloxyethyl (meth)acrylates", XP000002656789, gefunden im STN Database accession no. 1987:618210 Zusammenfassung -& JP 62 033135 A (SANYO-KOKUSAKU PULP CO., LTD., JAPAN) 13. Februar 1987 (1987-02-13) ----- -/--	1-11

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12. August 2011	23/08/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Kardinal, Siegmar

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/058784

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 943 599 A1 (CLARIANT GMBH [DE] CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND [DE]) 22. September 1999 (1999-09-22) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0013]	1
A	US 3 354 225 A (KANE BERNARD J) 21. November 1967 (1967-11-21) Beispiel 2	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/058784

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4620028 A	28-10-1986	KEINE	
JP 62033135 A	13-02-1987	KEINE	
EP 0943599 A1	22-09-1999	DE 19812245 A1	23-09-1999
		JP 4444388 B2	31-03-2010
		JP 11310545 A	09-11-1999
		US 6395689 B1	28-05-2002
US 3354225 A	21-11-1967	KEINE	