

(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

16. Januar 2014 (16.01.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/009113 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 69/716 (2006.01) C08L 33/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/062627

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. Juni 2013 (18.06.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2012 211 908.6 9. Juli 2012 (09.07.2012) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE]; Rellinghauser Strasse 1 - 11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **KNEBEL, Joachim** [DE/DE]; Alsbacher Strasse 11, 64665 Alsbach-Hähnlein (DE). **HERZOG, Volker** [DE/DE]; Seeheimer Strasse 25 a, 64297 Darmstadt (DE). **SCHÜTZ, Thorben** [DE/DE]; Karlstrasse 12, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). **NAWRATH, Tanja** [DE/DE]; Lippmannstrasse 6, 64295 Darmstadt (DE). **ZWIERZCHOWSKI, Ina** [DE/DE]; Adam-Foßhag-Str. 28, 65428 Rüsselsheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: BIO-BASED (METH)ACRYLATES CONTAINING KETO GROUPS AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) Bezeichnung : BIOBASIERTE, KETOGRUPPENHALTIGE (METH)ACRYLATE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to monomer blends comprising bio-based (meth)acrylates containing keto groups, to the production thereof and to the use of same in resins which cross-link at room temperature.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Monomermischungen enthaltend biobasierte, ketogruppenhaltige (Meth)acrylate, deren Herstellung sowie deren Verwendung Raumtemperatur vernetzenden Harzen.



WO 2014/009113 A1

## **Biobasierte, ketogruppenhaltige (Meth)acrylate und Verfahren zu ihrer Herstellung**

Die vorliegende Erfindung betrifft Monomermischungen enthaltend biobasierte,  
5 ketogruppenhaltige (Meth)acrylate, deren Herstellung sowie deren Verwendung in Raumtemperatur vernetzenden Harzen. Mit der Bezeichnung (Meth)acrylate sind sowohl Derivate der Methacrylsäure als auch der Acrylsäure definiert.

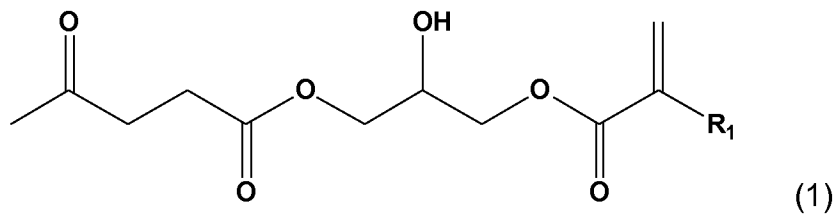
Raumtemperaturvernetzende Harze, deren Vernetzungsmechanismus auf  
10 Reaktionen von Carbonylgruppen basiert, sind weitverbreiteter Stand der Technik und als Lackformulierungen oder Klebstoffanwendungen z.B. in EP 0016518, DE 4237030 oder EP 2246403 beschrieben. Gemeinsam haben diese Harzsysteme in der Regel Copolymere – in den moderneren Realisierungen meist wässrige, VOC-freie Emulsionspolymerisate, die aus Comonomeren mit seitenständiger  
15 Carbonylfunktion aufgebaut sind. Am häufigsten werden hierzu Diacetonacrylamid (DAAM) oder Acetoacetoxyethylmethacrylat (AAEMA) eingesetzt. Diese beiden carbonylfunktionalen Monomere haben jedoch entscheidende Nachteile: ersteres besitzt eine relativ stark sterisch gehinderte und damit schlecht zugängliche Carbonylfunktion, während die Estergruppe des letzteren eine signifikante  
20 Hydrolyseempfindlichkeit aufweist.

Hinzu kommt, dass diese Monomere nur mit hohem Aufwand herstellbar sind. AAEMA benötigt Diketen als Rohstoff, das toxisch und nur begrenzt lagerfähig ist. Bei der Herstellung von DAAM werden das toxische Acrylnitril und das nur schwer zu  
25 handhabende Oleum benötigt. Ferner ist dieses Monomer ein Feststoff, was eine Handhabbarkeit in größerem Maßstab in der Regel erschwert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, die genannten Nachteile im Eigenschaftsprofil der Copolymeren sowie die Schwierigkeiten bei der Herstellung  
30 der Monomeren zu beseitigen oder zumindest zu minimieren. Ferner besteht die Aufgabe (Meth)acrylate mit diesen Eigenschaften auf Basis nachwachsender Rohstoffe zur Verfügung zu stellen.

## 2

Gelöst wird diese Aufgabe durch Bereitstellen von ketogruppenhaltigen (Meth)acrylaten der Formel (1)

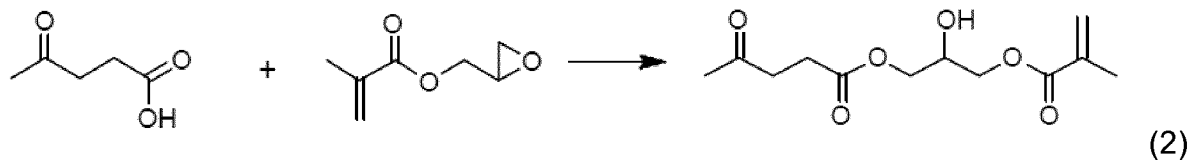


5

wobei  $R_1 = \text{CH}_3$  oder H bedeutet.

Diese Monomeren besitzen eine für die Vernetzung gut zugängliche Carbonylfunktion und sind leicht durch Umsetzung von Lävulinsäure, einem nachhaltigen Rohstoff auf Basis von Kohlehydraten, mit Glycidyl(meth)acrylat in Anwesenheit eines quartären Ammoniumsalzes als Katalysator, z.B. gemäss Formel (2), zugänglich.

10



15

Sie können zur weiteren Verarbeitung, in der Regel ist dies die Polymerisation in wässriger Emulsion oder Suspension, ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt werden, der Katalysator muss nicht entfernt werden.

20

Die Umsetzung des Glycidyl(meth)acrylates mit Lävulinsäure erfolgt in an sich bekannter Weise durch Zusammenfügen der Komponenten in entsprechender Menge, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme eines Lösungsmittels und eines Katalysators.

25

Der Katalysator wird ausgewählt aus den an sich bekannten Gruppen Metallsalze, wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Zinnoktoat, Phosphorverbindungen wie z.B. Triphenylphosphin oder Ethyltriphenylphosphoniumbromid, tert. Aminen, wie z.B. Dimethylaminopyridin oder Benzyltrimethylamin oder quarternäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugte Beispiele für die quarternären

Ammoniumsalze sind Tetramethylammoniumchlorid, Tetramethylammoniumbromid, Trimethyldodecylammoniumchlorid, Trimethylbenzylammoniumchlorid, Triethylbenzylammoniumchlorid und dergleichen. Diese Verbindungen können alleine oder in Kombination aus zwei oder mehreren zum Einsatz gelangen.

5 Besonders bevorzugt ist Triethylbenzylammoniumchlorid.

Die Reaktion erfolgt während mehrstündigem Erwärmen bei Temperaturen im Bereich von 60-120 °C, bevorzugt in Gegenwart eines Inhibitors oder während Sauerstoff oder ein Sauerstoff-enthaltendes Gas durch das Reaktionsgemisch  
10 geleitet wird, um eine Polymerisation zu verhindern. Bevorzugt ist ein Batchverfahren mit Vorlage der Lävulinsäure bei sukzessiver Zugabe der Epoxidverbindung.

Als Inhibitoren eignen sich beispielsweise Hydrochinone, Hydrochinonether, wie Hydrochinonmonomethylether oder Di-tert-butylbrenzcatechin, Phenothiazin, 4-  
15 Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, Methyleneblau oder sterisch gehinderte Phenole, die in der Fachwelt weithin bekannt sind. Diese Verbindungen können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden und sind im Allgemeinen kommerziell erhältlich. Die Wirkung der  
20 Stabilisatoren besteht meist darin, dass sie als Radikalfänger für die bei der Polymerisation auftretenden freien Radikale wirken. Für weitere Details wird auf die gängige Fachliteratur, insbesondere auf das Römp-lexikon Chemie; Herausgeber: J. Falbe, M. Regitz; Stuttgart, New York; 10. Auflage (1996); Stichwort "Antioxidantien" und die an dieser Stelle zitierten Literaturstellen verwiesen.  
Vorzugsweise werden insbesondere Phenole als Polymerisationsinhibitor eingesetzt.  
25 Besondere Vorteile können bei Verwendung von Hydrochinonmonomethylether erzielt werden.

Bezogen auf das Gewicht der gesamten Reaktionsmischung kann der Anteil der Inhibitoren einzeln oder als Mischung im Allgemeinen 0,01-0,5 Gew.-% betragen.

30

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Monomere zur Herstellung von Copolymeren für den Einsatz in Raumtemperatur vernetzenden Harzen kann in an

sich bekannter Weise erfolgen. Dazu ist prinzipiell jede Form eines radikalisch initiierten Polymerisationsverfahrens wie z.B. in Emulsion, Mini-Emulsion, Lösung, Suspension, Mini-Suspension oder Substanz geeignet, wobei sich die jeweilige Polymerisationstemperatur nach der Zerfallscharakteristik des jeweils eingesetzten Polymerisationsinitiators richtet. Bevorzugt ist die wässrige Emulsionspolymerisation.

Die Initiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere. Als Initiatoren können sämtliche unter den

Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxinitiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Initiatoren zu verwenden, beispielsweise Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat.

Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, tert.-

Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohecanoat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperisononanoat, tert.-Butylpermaleat, tert.-Butylperbenzoat, Di-(2-ethylhexyl)-peroxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Dimyristilperoxydicarbonat,

Diacetylperoxydicarbonat, Allylperester, Cumylperoxyneodecanoat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid, Dilaurylperoxid,

Dibenzoylperoxid und tert.-Amylpemeodekanoat. Bevorzugte Initiatoren sind Azoverbindungen, beispielsweise 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril).

Geeignete nicht-vernetzungsfunktionale Comonomere zum Einsatz in Kombination mit den erfindungsgemäßen Monomeren sind Vinylmonomere wie z.B. 1,3-Butadien, Isopren, Styrol, substituierte Styrole, Divinylbenzol, heterocyclische Vinylverbindungen oder Vinylhalogenide; Vinylester wie z.B. Vinylformat, Vinylacetat,

- Vinylpropionat, Vinylversatrat oder Vinylaurat; Vinylether wie z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether, Vinyl-2-methoxyethylether, oder Vinyl-2-chlorethylether; (Meth)acrylester mit C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkoholen wie z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, n- oder Isopropyl(meth)acrylat, Amyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, tert.-Amyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Cetyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat; (Meth)acrylester von Ether-Alkoholen wie z.B.
- 5 Ethylenglykolmonomethylether(meth)acrylat, sowie Di(meth)acrylate von C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Diolen wie z.B. 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat oder (Meth)acrylsäure bzw. andere, vinylisch ungesättigte Carbonsäuren, Carbonsäureamide oder -nitrile.
- 10

Geeignete vernetzungsfunktionale Comonomere zum Einsatz in Kombination mit den erfindungsgemässen Monomeren in selbstvernetzenden Harzen sind Comonomere, deren funktionelle Seitengruppe mit den erfindungsgemässen ketogruppenhaltigen Monomeren reagieren können, wie z.B. Amine, Hydrazine oder Oxim-geblockte Isocyanate. Solche Comonere sind z.B. in EP 2246403 oder DE 4237030 beschrieben.

15

20

Die erfindungsgemässen Monomere eignen sich auch zum Einsatz in Harzen, bei denen die Vernetzungsfunktion nicht in die Polymerkomponente selbst eingebaut ist, sondern ein separater Vernetzer zugesetzt wird. Typischer Weise werden hier z.B. Amine, Diamine, Triamine, Hydroxylamine, Oxime, Oximether, Oxyamine, Dihydrazine, Dihydrazide, Trihydrazide oder Polyhydrazide eingesetzt. Weitere geeignete Vernetzer sind z.B. in WO 2006/086322 beschrieben.

25

Die Einsatzmenge der erfindungsgemässen Monomere in den Copolymeren beträgt 0,2-35 Gew.-%, bevorzugt 0,5-20 Gew.-% und besonders bevorzugt 1-10%. Die Einsatzmenge der jeweils vernetzungsaktiven Comonomere ist darauf molar abgestimmt. Dies gilt auch für den Einsatz der separaten Vernetzter.

30

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern aber in keiner Weise limitieren.

## Beispiele

### 5 Beispiel 1

#### **Herstellung von Lävulinsäuremethacrylat (KEMA).**

- In einen 250 ml Fünfhalsrundkolben, enthaltend Säbelrührer mit Rührhülse und Rührmotor, Thermometer, Tropftrichter, Rückflußkühler, Lufteinleitrohr sowie temperaturgeregeltes Ölbad wiegt man 81.3 g (0,70 mol) Lävulinsäure, 0,028 g
- 10 Hydrochinonmonomethylether als Polymerisationsinhibitor sowie 0,86 g Benzyltriethylammoniumchlorid (Katalysator) ein. Die Lösung bestehend aus Lävulinsäure, Stabilisator und Katalysator wird unter Rühren und Lufteinleiten auf 75 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden innerhalb von 30 min 99,5 g (0,70 mol) Glycidylmethacrylat zugetropft. Danach wird die Lösung für 10 h bei 85 °C gerührt.
- 15 Man lässt abkühlen und analysiert das Produkt gaschromatographisch. Die GC-Analytik ergibt 73,8 Flächen-% Lävulinsäuremethacrylat.

### Beispiel 2

#### **Herstellung von KEMA-Copolymeren durch Emulsionspolymerisation**

- 20 Apparatur: Witt'scher Topf (2L) mit Edelstahlblattrührer, Rührmotor, Rückflusskühler, Thermoelement, Wasserbad (mit Heizung, Kühlung und Umlaufpumpe), Temperaturregler, Zulaufgefäß, Kolbenpumpe, Temperaturschreiber. Durchführung: In 359 ml VE-Wasser werden 12 g Emulgator (Disponil FES32, Cognis) gelöst, 400 g Monomermischung (4 Gew.-% KEMA, 50 Gew.-% Methylmethacrylat (MMA),
- 25 45 Gew% Butylacrylat und 1 Gew.-% Methacrylsäure) und 1,2 g Initiator (Ammoniumperoxodisulfat, Merck) zugegeben und anschließend 3 min mittels Ultra-Turrax bei 4000 UpM emulgiert. Die Emulsion wird in das Zulaufgefäß überführt. Die Dosiergeschwindigkeit der Kolbenpumpe wird durch Prüfintervalle von je 1 min so eingestellt, dass die gesamte Dosierzeit 4 h beträgt. In der Apparatur werden
- 30 230 mL VE-Wasser und 0,3 g Emulgator vorgelegt und unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Die Polymerisation wird durch Intervallstart gestartet: Zugabe der wässrigen Initiatorlösung (0,3 g APS in 10 g Wasser), 5 min Pause, 3 min Zudosierung der

Emulsion, 4 min Pause, Restzulauf über 3:57 h. Nach Zulaufende erfolgt eine Nachreaktion über 1 h bei 80 °C. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt, die fertige Dispersion über ein Schnellsieb (Maschenweite 125 µm) abfiltriert und mit 25%iger Ammoniaklösung auf pH 9 eingestellt.

5

### **Vergleichsbeispiel 1**

#### **Herstellung von AAEMA-Copolymeren durch Emulsionspolymerisation**

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben, es wurden lediglich 4 Gew.-% AAEMA (Eastman) anstelle von 4 Gew.-% KEMA eingesetzt. Die fertige Dispersion hatte einen pH-Wert von 4,2.

10

### **Vergleichsbeispiel 2**

#### **Herstellung von DAAM-Copolymeren durch Emulsionspolymerisation**

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben, es wurden lediglich 4 Gew.-% DAAM (Aldrich) anstelle von 4 Gew.-% KEMA eingesetzt. Die fertige Dispersion hatte einen pH-Wert von 4,6.

15

### **Vernetzung**

Jeweils 100 g der sauer bzw. alkalisch eingestellten Dispersionen wurden in 125 mL Weithalsflaschen eingewogen und unter Rühren (Magnetrührer) tropfenweise mit wässriger Adipinsäuredihydrazidlösung (Fluka, 15%ige Lösung) versetzt (äquimolar, jeweils bezogen auf die Einbaumenge von KEMA, AAEMA oder DAAM). Die Mischungen wurden 2 h gerührt und danach Messungen zu Pendelhärte, Glanz und Wasseraufnahme auf Holz (siehe Tab. 1) durchgeführt.

20

25



**Tab. 1: Messungen**

|                     |     | <b>Beispiel 2</b> | <b>Vergleichsbeispiel 1</b> | <b>Vergleichsbeispiel 2</b> |
|---------------------|-----|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                     |     | <b>KEMA</b>       | <b>AAEMA</b>                | <b>DAAM</b>                 |
| Pendelhärte         | 1d  | 79,8s             | 89,6s                       | 44,8s                       |
|                     | 7d  | 74,6s             | 77,0s                       | 46,2s                       |
|                     | 14d | 81,9s             | 60,7s                       | 51,8s                       |
|                     | 21d | 80,5s             | 77,0s                       | 55,3s                       |
|                     | 28d | 78,8s             | 67,2s                       | 62,3s                       |
| Glanz               | 20° | 101               | 92,0                        | 52,9                        |
|                     | 60° | 129               | 123                         | 80,9                        |
|                     | 85° | 97,0              | 89,9                        | 78,3                        |
| Wasseraufnahme Holz | 1h  | 3,63%             | 3,23%                       | 4,90%                       |
|                     | 2h  | 5,46%             | 4,79%                       | 8,26%                       |
|                     | 3h  | 6,09%             | 5,82%                       | 11,45%                      |
|                     | 4h  | 7,81%             | 6,95%                       | 13,98%                      |
|                     | 5h  | 8,89%             | 7,81%                       | 16,04%                      |
|                     | 6h  | 9,55%             | 8,59%                       | 18,61%                      |
|                     | 7h  | 10,52%            | 9,26%                       | 21,50%                      |
|                     | 8h  | 11,10%            | 10,07%                      | 22,73%                      |
|                     | 24h | 19,68%            | 18,55%                      | 37,58%                      |

5

**Messverfahren****Bestimmung der Pendelhärte nach König (DIN 53157)**

- 10 Jeweils zwei Glasplatten (9x12 cm) werden mittels Filmziehrahmen mit Dispersionsfilm beschichtet (Schichtdicke nass: 200 µm). Nach verschiedenen Trockenzeiten wird jeweils die Pendelhärte bestimmt. Zur Prüfung wird die beschichtete Glasplatte in das Testgerät eingelegt, das Pendel auf die Filmoberfläche aufgesetzt, auf 6° ausgelenkt und ausgelöst. Gemessen wird die
- 15 Anzahl der Pendelschwingungen zwischen 6° (Auslenkung zu Beginn der Messung) und 3° Auslenkung. Es wird jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt und der

Mittelwert gebildet. Die Pendelhärte wird nach DIN 53157 in s angegeben (eine Schwingung entspricht 1,4 s).

### **Glanz (DIN 67530)**

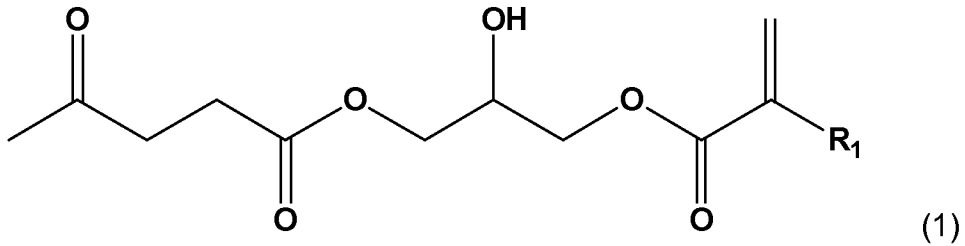
- 5    Schwarzlackierte Metallpanels (Metopac, Fa. Leneta) werden mittels Filmziehrahen mit Dispersionsfilm beschichtet (Schichtdicke nass: 200 µm). Nach 7 d Trockenzeit bei RT werden mittels Glanzmessgerät (Picogloss 503, Fa. Erichsen) die Reflektometerwerte bei 20°, 60° und 85° bestimmt. Es werden jeweils 5-fach Bestimmungen durchgeführt, der niedrigste und der höchste Wert gestrichen und aus  
10    den verbleibenden drei Werten der Mittelwert gebildet.

### **Wasseraufnahme auf Holz**

- Probekörper aus unbehandeltem massivem Kiefernholz (Maße: 45-50 mm x 45-50 mm x 17 mm) werden auf der Oberseite und den Seitenflächen mit Dispersionsfilm  
15    beschichtet, wobei der Probekörper mittels eines flachen Borstenpinsels zügig zweimal in Holzmaserrichtung und die Schnittkanten dreimal mit Dispersion bestrichen werden. Die Probekörper werden nach einer Trockenzeit von 7 d gewogen und mit der beschichteten Seite nach unten in VE-Wasser gelegt. Über acht Sunden werden die Probestücke stündlich herausgenommen, abgetupft,  
20    ausgewogen und in VE-Wasser zurückgelegt, eine letzte Wägung findet nach 24 h statt. Die Masse des aufgenommenen Wassers wird zur Masse des trockenen Probekörpers ins Verhältnis gesetzt (Wasseraufnahme in %).

# **Patentansprüche**

## 1. Ketogruppenhaltige (Meth)acrylate der Formel (1)



wobei  $R_1 = \text{CH}_3$  oder H bedeutet.

## 2. Verfahren zur Herstellung eines (Meth)acrylats der Formel (1) dadurch gekennzeichnet, dass man Glycidyl(meth)acrylat mit Lävulinsäure in Gegenwart eines Katalysators umsetzt.

## 3. Verfahren nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Ammoniumsalz ist.

## 4. Verwendung eines (Meth)acrylats der Formel (1) zur Herstellung von Copolymeren zur Raumtemperaturvernetzung mit carbonylgruppen-reaktiven Vernetzern.

## 5. Verwendung eines (Meth)acrylats der Formel (1) nach Anspruch 4, wobei die Vernetzer Amin-, Hydrazin- oder Hydrazid-Gruppen aufweisen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/062627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C07C69/716 C08L33/06  
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 C08L

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 practicable, 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         | WO 2011/127641 A1 (DEUCHEM SHANGHAI<br>CHEMICAL CO LTD [CN]; TSAI CHIH-HUNG [CN])<br>20 October 2011 (2011-10-20)<br>Bsp. 1, Table 1 (GMA-sdduct), S. 18, 2;<br>S. 4, 22, S. 7, 15-20. | 1,4                   |
| A         | US 2012/157609 A1 (MADDOX JOHN THORTON<br>[US] ET AL) 21 June 2012 (2012-06-21)<br>the whole document                                                                                  | 1-5                   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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 application or patent 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

1 October 2013

Date of mailing of the international search report

10/10/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fritz, Martin

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/062627

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date         |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| WO 2011127641                             | A1                  | 20-10-2011                 | NONE                        |
| -----                                     |                     |                            |                             |
| US 2012157609                             | A1                  | 21-06-2012                 | CA 2818528 A1 21-06-2012    |
|                                           |                     |                            | CN 103282340 A 04-09-2013   |
|                                           |                     |                            | EP 2651873 A1 23-10-2013    |
|                                           |                     |                            | US 2012157609 A1 21-06-2012 |
|                                           |                     |                            | WO 2012082340 A1 21-06-2012 |
| -----                                     |                     |                            |                             |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C07C69/716 C08L33/06  
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C07C C08L

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          | WO 2011/127641 A1 (DEUCHEM SHANGHAI<br>CHEMICAL CO LTD [CN]; TSAI CHIH-HUNG [CN])<br>20. Oktober 2011 (2011-10-20)<br>Bsp. 1, Table 1 (GMA-sdduct), S. 18, 2;<br>S. 4, 22, S. 7, 15-20. | 1,4                |
| A          | US 2012/157609 A1 (MADDOX JOHN THORTON<br>[US] ET AL) 21. Juni 2012 (2012-06-21)<br>das ganze Dokument                                                                                  | 1-5                |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach  
dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-  
scheinen 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  
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

1. Oktober 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/10/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fritz, Martin

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/062627

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 2011127641 A1                                   | 20-10-2011                    | KEINE                             |                               |
| -----                                              |                               |                                   |                               |
| US 2012157609 A1                                   | 21-06-2012                    | CA 2818528 A1                     | 21-06-2012                    |
|                                                    |                               | CN 103282340 A                    | 04-09-2013                    |
|                                                    |                               | EP 2651873 A1                     | 23-10-2013                    |
|                                                    |                               | US 2012157609 A1                  | 21-06-2012                    |
|                                                    |                               | WO 2012082340 A1                  | 21-06-2012                    |
| -----                                              |                               |                                   |                               |