

(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
13. Januar 2011 (13.01.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/003669 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 67/26 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/057101

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Mai 2010 (25.05.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102009027579.7 9. Juli 2009 (09.07.2009) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRÖLL, Dirk**
[DE/DE]; Nördliche Ringstraße 26, 63225 Langen (DE).
KNEBEL, Joachim [DE/DE]; Alsbacher Straße 11,
64665 Alsbach-Hähnlein (DE). **GOMEZ, Mario**
[DE/DE]; Raiffeisenstraße 13, 64319 Pfungstadt (DE).
KLEIN, Isabelle [DE/DE]; Schillerstr. 50, 63801 Klei-
nostheim (DE). **OHL, Thomas** [DE/DE]; Gutenbergstr.
35, 64289 Darmstadt (DE). **LAUX, Benedikt** [DE/DE];
Donnersberger Str. 19, 55234 Monzernheim (DE).
MAUL, Christian [DE/DE]; Von-Geißel-Strasse 35,
67435 Neustadt a. d. W. (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,
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)

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR PURIFYING REACTION MIXTURES COMPRISING POLYALKYLENE GLY-
COL MONO(METH)ACRYLATE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND ANLAGE ZUR AUFREINIGUNG VON REAKTIONSMISCHUNGEN, DIE POLY-
ALKYLENGLYKOLMONO(METH)ACRYLATE UMFASSEN

(57) Abstract: The present invention relates to a method for purifying reaction mixtures comprising BF₃ and/or at least one BF₃ complex and at least one polyalkylene glycol mono(meth)acrylate, wherein Na₂CO₃ comprising water of crystallization is added for separating out the BF₃ and/or the BF₃ complex from the reaction mixture. The present invention further relates to a method for producing polyalkylene glycol mono(meth)acrylates, wherein the reaction mixture obtained after conversion is purified by means of a method according to the invention. Polyalkylene glycol mono(meth)acrylate compositions having particularly low water content can be obtained by means of the present method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufreinigung von Reaktionsmischungen, die BF₃ und/oder mindestens einen BF₃-Komplex und mindestens ein Polyalkylenglykolmono(meth)acrylat umfassen, wobei zur Abtrennung des BF₃ und/oder des BF₃-Komplexes aus der Reaktionsmischung kristallwasserhaltiges Na₂CO₃ zugegeben wird. Darüber hinaus beschreibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkylenglykolmono(meth)acrylaten, bei welchem die nach der Umsetzung erhaltene Reaktionsmischung mit einem erfindungsgemäßen Verfahren aufgereinigt wird. Durch die vorliegenden Verfahren können besonders wasserarme Polyalkylenglykolmono(meth)acrylat-Zusammensetzungen erhalten werden.



WO 2011/003669 A2

**Verfahren und Anlage zur Aufreinigung von
Reaktionsmischungen, die
Polyalkylenglykolmono(meth)acrylate umfassen**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufreinigung von Reaktionsmischungen, die Polyalkylenglykolmono(meth)acrylate umfassen. Darüber hinaus beschreibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkylenglykolmono(meth)acrylaten.
- 10 Polyalkylenglykolmono(meth)acrylate sind an sich bekannte Monomere, die zur Modifikation vieler Polymere eingesetzt werden. Ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkylenglykolmono(meth)acrylaten wird beispielsweise in
- 15 WO 2005/000929 dargelegt. Gemäß dieser Druckschrift können die genannten Monomeren durch Umsetzung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Alkylenoxiden in Gegenwart von Katalysatoren erhalten werden. Zur Abtrennung des Katalysators kann die Reaktionsmischung mit wässriger
- 20 Na_2CO_3 -Lösung versetzt werden. Die so erhaltene Reaktionsmischung umfasst recht große Mengen an Wasser, welches nicht ohne weiteres vollständig abgetrennt werden kann. In diesem Zusammenhang ist festzuhalten, dass die gemäß der Druckschrift WO 2005/000929 erhaltenen
- 25 Zusammensetzungen leicht polymerisieren können. Daher können die Mischungen beim Erhitzen leicht Gele bilden, die nur schwer abgetrennt werden können. Der Einsatz von großen Mengen an Trocknungsmitteln führt zu einer starken Verminderung der Ausbeuten. Werden geringere Wassermengen
- 30 eingesetzt, gelingt die Abtrennung des Katalysators nur sehr unvollständig. Bei Verwendung von stärkeren Basen, beispielsweise NaOH tritt eine verstärkte Bildung von Nebenprodukten auf, die nur sehr schwer aus der

Reaktionsmischung abgetrennt werden können. Dementsprechend ist die Herstellung von besonders hohen Qualitäten, die sich durch einen geringen Wassergehalt und eine geringe Säurezahl auszeichnen, mit dem in der Druckschrift

- 5 WO 2005/000929 dargelegten Verfahren sehr unwirtschaftlich. Derartige Monomere werden insbesondere für spezielle Polymerisationen benötigt, bei denen wasserempfindliche Reagenzien eingesetzt werden.
- 10 In Anbetracht des Standes der Technik war es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Aufreinigung von Polyalkylenglykolmono(meth)acrylaten bereitzustellen, mit dem eine besonders hohe Produktqualität erhältlich ist, die sich insbesondere durch einen geringen Wasser- und
- 15 Säuregehalt auszeichnet. Hierbei sollte das Produkt möglichst in hohen Ausbeuten und, insgesamt gesehen, unter geringem Energieverbrauch erhalten werden.

- Darüber hinaus war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung,
- 20 ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkylenglykolmono(meth)acrylaten zur Verfügung zu stellen. Diese Verfahren sollten einfach und kostengünstig durchgeführt werden können.

- 25 Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne Weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch ein Verfahren zur Aufreinigung von Reaktionsmischungen mit allen Merkmalen des
- 30 Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen abhängigen Ansprüchen unter Schutz gestellt. Hinsichtlich eines Verfahrens zur Herstellung von

Polyalkylenglykolmono(meth)acrylaten liefert Anspruch 8 eine Lösung der zugrunde liegenden Aufgaben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend
5 ein Verfahren zur Aufreinigung von Reaktionsmischungen, die BF_3 und/oder mindestens einen BF_3 -Komplex und mindestens ein Polyalkylenglykolmono(meth)acrylat umfassen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass zur Abtrennung des BF_3 aus der Reaktionsmischung kristallwasserhaltiges Na_2CO_3
10 zugegeben wird.

Hierdurch gelingt es auf nicht vorhersehbare Weise ein Verfahren zur Aufreinigung von Reaktionsmischungen, die BF_3 und/oder mindestens einen BF_3 -Komplex und mindestens ein
15 Polyalkylenglykolmono(meth)acrylat umfassen bereitzustellen, mit dem eine besonders hohe Produktqualität, die sich insbesondere durch einen geringen Wasser- und Säuregehalt auszeichnet, erzielt werden kann. Hierbei kann das Produkt in hohen Ausbeuten und, insgesamt
20 gesehen, unter geringem Energieverbrauch erhalten werden.

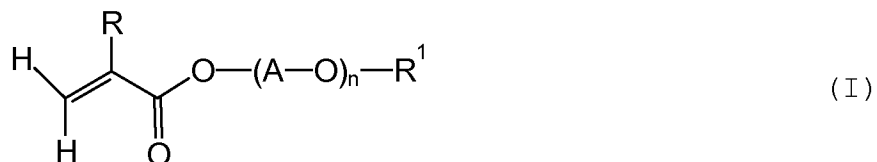
Die Reaktionsmischung der vorliegenden Erfindung umfasst mindestens ein Polyalkylenglykolmono(meth)acrylat. Unter dem Begriff Polyalkylenglykolmono(meth)acrylat wird im
25 Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere ein Monoester der (Meth)acrylsäure verstanden, der von einem Ether, insbesondere einem Polyether abgeleitet ist. Der Ausdruck (Meth)acrylsäure umfasst Methacrylsäure, Acrylsäure und Mischungen derselben.

30 Zu den Etherverbindungen, von denen der (Meth)acrylsäureester abgeleitet ist, zählen insbesondere Poly- C_2 - C_4 -alkylenglykolverbindungen, die verschiedentlich

auch als Poly-C₂-C₄-alkylenoxide oder Poly(oxy-C₂-C₄-alkylen)verbindungen bezeichnet werden. Diese Ether weisen üblich wenigstens 2, häufig wenigstens 4 und insbesondere wenigstens 5 und in der Regel nicht mehr als 500, häufig

5 nicht mehr als 400, z. B. 2 bis 100 und insbesondere 3 bis 50 Wiederholungseinheiten auf, die von C₂-C₄-Alkylenglykolen abgeleitet sind. Diese Verbindungen können linear oder verzweigt sein.

10 Bevorzugte Polyalkylenglykolmono(meth)acrylate lassen sich durch die allgemeine Formel (I) beschreiben



worin R Wasserstoff oder eine Methylgruppe, n die Anzahl der Wiederholungseinheiten angibt und in der Regel für eine Zahl im Bereich von 2 bis 100, insbesondere im Bereich von

15 3 bis 50, besonders bevorzugt im Bereich von 4 bis 15 und ganz besonderes bevorzugt im Bereich von 5 bis 10 steht, A für C₂-C₄-Alkylen wie 1,2-Ethandiyl, 1,3-Propandiyl, 1,2-Propandiyl, 1,2-Butandiyl oder 1,4-Butandiyl und R¹ für Wasserstoff steht.

20

Von besonderem Interesse sind insbesondere Polyalkylenglykolmono(meth)acrylate, die vorzugsweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichts im Bereich von 200 bis 2000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 300 bis 1000

25 g/mol aufweisen, bestimmt über ihre Hydroxylzahl.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung umfasst die Reaktionsmischung bevorzugt

Polyethylenmono(meth)acrylat, welches im Mittel etwa 3 bis 10, besonders bevorzugt etwa 4 bis 6 Einheiten umfasst, die von Ethylenoxid abgeleitet sind. Besonders bevorzugt stellt der Rest R^1 in diesen Verbindungen Wasserstoff, A

- 5 ausschließlich 1,2-Ethandiyl und n eine ganze Zahl im Bereich von 3 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 6 dar.

Nach einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Reaktionsmischung bevorzugt

- 10 Polypropylenglycolmono(meth)acrylat, welches im Mittel etwa 3 bis 10, besonders bevorzugt etwa 4 bis 6 Einheiten umfasst, die von Propylenoxid abgeleitet sind. Besonders bevorzugt stellt der Rest R^1 in diesen Verbindungen Wasserstoff, A ausschließlich 1,2-Propandiyl und n eine
15 ganze Zahl im Bereich von 3 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 6 dar.

- Polyalkylenglykolmono(meth)acrylate können insbesondere durch die Umsetzung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit
20 mindestens einem Alkylenoxid erhalten werden.

- Der Ausdruck Hydroxyalkyl(meth)acrylate umfasst Hydroxyalkylmethacrylate, Hydroxyalkylacrylate und Mischungen derselben. Hydroxyalkyl(meth)acrylate sind in
25 der Fachwelt weithin bekannte Ester der (Meth)acrylsäure, deren Alkoholrest mindestens eine Hydroxy-Gruppe aufweist. Zu den bevorzugten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten zählen beispielsweise 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat,
30 insbesondere 2-Hydroxypropylmethacrylat und 3-Hydroxypropylmethacrylat, und/oder Hydroxypropylacrylat, insbesondere 2-Hydroxypropylacrylat und 3-Hydroxypropylacrylat. Die zuvor dargelegten

Hydroxyalkyl(meth)acrylate können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

Zu den bevorzugten Alkylenoxiden zählen insbesondere

- 5 Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, wobei diese Verbindungen einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden können.

Das Gewichtsverhältnis von Hydroxyalkyl(meth)acrylat zu

- 10 Alkylenoxid kann bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 1:10, besonders bevorzugt im Bereich von 1:2 bis 1:3 liegen.

Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung kann das Molverhältnis von Hydroxyalkyl(meth)acrylat zu

- 15 Alkylenoxid bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 1:100, besonders bevorzugt im Bereich von 1:2 bis 1:50 und ganz besonders bevorzugt von 1:4 bis 1:15 liegen.

Die Reaktionstemperatur bei der Umsetzung des

- 20 Hydroxyalkyl(meth)acrylats mit mindestens einem Alkylenoxid kann in einem weiten Bereich liegen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Umsetzung vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 30°C bis 90°C, besonders

- 25 bevorzugt im Bereich von 40°C bis 70°C.

Die Umsetzung kann bei Über- oder Unterdruck erfolgen.

Gemäß einer besonders zweckmäßigen Abwandlung der vorliegenden Erfindung kann die Umsetzung des

- 30 Hydroxyalkyl(meth)acrylats mit mindestens einem Alkylenoxid bei einem Druck im Bereich von 100 mbar bis 10 bar, vorzugsweise im Bereich von 1000 bis 5000 mbar, besonders

bevorzugt im Bereich von 1500 bis 3000 mbar durchgeführt werden (absolut).

Zur Katalyse der zuvor dargelegten Reaktion wird BF_3 oder
5 mindestens ein BF_3 -Komplex eingesetzt. Diese Verbindungen
können einzeln oder als Mischung verwendet werden.
Bortrifluorid (BF_3) besitzt die CAS-Nummer 7637-07-2. Neben
Bortrifluorid können weiterhin BF_3 -Komplexe, auch BF_3 -
Addukte genannt, als Katalysator verwendet werden, wie BF_3 -
10 Methanol, BF_3 -Phenol, BF_3 -Dibutylether, BF_3 -Diethylether,
 BF_3 -Dimethylether, BF_3 -THF (Tetrahydrofuran), BF_3 -
Essigsäure, BF_3 -Acetonitril, BF_3 -Dihydrat und/oder BF_3 -
Phosphorsäure. Die BF_3 -Komplexe können einzeln oder als
Mischung eingesetzt werden. Die Menge an Katalysator (BF_3
15 und/oder BF_3 -Komplex) kann vorzugsweise im Bereich von 0,1%
bis 1%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5% bis 0,7%
liegen, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung.
Gemäß einem besonderen Aspekt kann die Reaktionsmischung
1000 bis 5000 ppm, besonders bevorzugt ca. 2000 bis 4000
20 ppm BF_3 umfassen.

Die Umsetzung des Hydroxyalkyl(meth)acrylats mit mindestens
einem Alkylenoxid kann chargenweise oder kontinuierlich
erfolgen, wobei auch so genannte Semibatch-Verfahren
25 eingesetzt werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren
kann in Substanz, d.h. ohne Verwendung eines weiteren
Lösungsmittels durchgeführt werden. Falls gewünscht kann
auch ein inertes Lösungsmittel eingesetzt werden. Hierzu
gehören unter anderem Benzin, Benzol, Toluol, n-Hexan,
30 Cyclohexan und Methylisobutylketon (MIBK), Methylethylketon
(MEK). Besondere Vorteile, insbesondere hinsichtlich der
Aufreinigung der Produkte sowie der Produktreinheit, können
erzielt werden, falls die eingesetzte Reaktionsmischung

mindestens 90 Gew.-% Hydroxyalkyl(meth)acrylate und Alkylenoxid, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% Hydroxyalkyl(meth)acrylate und Alkylenoxid umfasst. Daher werden gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform des

5 erfindungsgemäßen Verfahrens nur geringe Mengen, besonders bevorzugt keine Lösungsmittel eingesetzt.

Bei einer besonders zweckmäßigen Varianten der erfindungsgemäßen Umsetzung werden sämtliche Komponenten,

10 wie beispielsweise das Hydroxyalkyl(meth)acrylat, das Alkylenoxid und der Katalysator, gemischt, wonach diese Reaktionsmischung auf mindestens 40°C, bevorzugt etwa 50 bis 60°C erwärmt wird. Diese Reaktion kann in Gegenwart von Luftsauerstoff erfolgen, wobei jedoch Verfahren bevorzugt

15 sind, die unter einer sauerstoffreduzierten Atmosphäre, beispielsweise einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden.

Die Reaktionszeiten sind unter anderem von den gewählten Parametern, wie zum Beispiel Druck und Temperatur,

20 abhängig. Sie liegen aber im Allgemeinen im Bereich von 2 bis 24 Stunden, bevorzugt von 3 bis 20 Stunden und ganz besonders bevorzugt 4 bis 8 Stunden. Bei kontinuierlichen Verfahren liegen die Verweilzeiten im Allgemeinen im

25 Bereich von 5 Minuten bis 14 Stunden, bevorzugt von 10 Minuten bis 8 Stunden und ganz besonders bevorzugt 15 Minuten bis 1 Stunde.

Die Umsetzung der Hydroxyalkyl(meth)acrylate mit mindestens

30 einem Alkylenoxid erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines Polymerisationsinhibitors. Diese Verbindungen, wie beispielsweise Hydrochinone, Hydrochinonether, wie Hydrochinonmonomethylether oder Di-tert-butylbrenzcatechin,

Phenothiazin, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, Methylenblau oder sterisch gehinderte Phenole, beispielsweise 2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol, sind in der Fachwelt weithin bekannt. Diese Verbindungen können einzeln
5 oder in Form von Mischungen eingesetzt werden und sind im Allgemeinen kommerziell erhältlich. Für weitere Details wird auf die gängige Fachliteratur, insbesondere auf das Römpp-Lexikon Chemie; Herausgeber: J. Falbe, M. Regitz; Stuttgart, New York; 10. Auflage (1996); Stichwort
10 "Antioxidantien" und die an dieser Stelle zitierten Literaturstellen verwiesen.

Vorzugsweise werden insbesondere Phenole als Polymerisationsinhibitor eingesetzt. Besonders
15 überraschende Vorteile können bei Verwendung von Mischungen erzielt werden, die Hydrochinonmonomethylether und/oder 2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol enthalten. Besonders bevorzugt liegt das Molverhältnis von Hydrochinonmonomethylether zu 2,4-Dimethyl-6-tert-
20 butylphenol hierbei im Bereich von 2:1 bis 1:2. Bezogen auf das Gewicht der gesamten Reaktionsmischung kann der Anteil der Inhibitoren einzeln oder als Mischung im Allgemeinen 0,01 - 0,5 % (wt/wt) betragen.

25 Diese Polymerisationsinhibitoren können vor oder zu Beginn der Reaktion in die Reaktionsmischung gegeben werden. Darüber hinaus können auch Teile der beigefügten Polymerisationsinhibitoren während der Umsetzung hinzu gegeben werden.

30

Vorzugsweise kann die Reaktion unter Rühren stattfinden, wobei die Rührgeschwindigkeit besonders bevorzugt im

Bereich von 50 bis 2000 Upm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 500 Upm liegen kann.

Der pH-Wert kann in einem weiten Bereich liegen. Zweckmäßig kann die Umsetzung bei einem pH-Wert im Bereich von 0 bis 8, vorzugsweise 2 bis 7 durchgeführt werden, wobei sich dieser Wert anhand einer mit einem 10 fachen Überschuss mit Wasser gemischten Probe der Reaktionsmischung gemessen wird.

10

Eine geeignete Anlage zur Durchführung der vorliegenden Umsetzung kann beispielsweise einen Rührkesselreaktor mit Rührwerk und Dampfheizung umfassen. Derartige Anlagen sind an sich bekannt und beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (6. Auflage), Verlag Wiley-VCH, Weinheim 2003, Band 10, Seite 647, beschrieben. Die Größe der Anlage ist von der herzustellenden Menge an Polyalkylenglykolmono(meth)acrylat abhängig, wobei das vorliegende Verfahren sowohl im Labormaßstab als auch in großtechnischem Maßstab durchgeführt werden kann. Gemäß einem besonderen Aspekt kann der Rührkesselreaktor dementsprechend ein Kesselvolumen im Bereich von 1 m^3 bis 30 m^3 , bevorzugt 3 m^3 bis 20 m^3 aufweisen. Das Rührwerk des Reaktorkessels kann insbesondere in Form eines Ankerrührers, Impellers, Schaufel-oder Inter-MIG-Rührers ausgestaltet sein.

25

Nach Beendigung der Umsetzung wird zur Abtrennung des Katalysators, insbesondere des Bortrifluorids und/oder des Bortrifluoridkomplexes zur Reaktionsmischung Na_2CO_3 zugegeben, welches Kristallwasser aufweist, wie zum Beispiel $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Hierbei kann das kristallwasserhaltige Na_2CO_3 Additive enthalten, die ein

30

Verblocken (Aggregieren, Verklumpen) des zugegeben Natriumcarbonats verhindern. Zu diesen Additiven zählen insbesondere Natriumphosphate und/oder Silikate, insbesondere Aerosile, die vorzugsweise eine Korngröße im Bereich von 20 µm bis 1000 µm und besonders bevorzugt 30 µm bis 200 µm aufweisen.

Die Menge an zuzugebendem kristallwasserhaltige Na_2CO_3 hängt unter anderem von der Menge und der Art des verwendeten Bortrifluorids ab. Von Interesse sind insbesondere Verfahren bei denen vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-% kristallwasserhaltiges Na_2CO_3 zugegeben wird, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann der Gesamtwassergehalt der Reaktionsmischung beim Abtrennen des Katalysators im Bereich von 0,1 bis 5 %, vorzugsweise 0,2 bis 2%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,9% bis 1,5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung liegen.

Nach Zugabe des kristallwasserhaltigen Na_2CO_3 kann die erhaltene Zusammensetzung für eine Zeit gemischt werden, um eine Neutralisation des Katalysators, insbesondere eine Bildung von Natriumboraten bzw. -fluorboraten zu erzielen. Nach der Zugabe des kristallwasserhaltigen Natriumcarbonats kann die Reaktionsmischung filtriert werden, um die entstandenen Salze abzutrennen. Filtrationsverfahren sind aus dem Stand der Technik bekannt (W. Gösele, Chr. Alt in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (6. Auflage), Verlag Wiley-VCH, Weinheim 2003, Band 13, Seiten

- 731 und 746). Überraschende Vorteile können unter anderem durch Filtrationshilfsmittel erzielt werden, wobei diese Vorteile besonders außergewöhnlich durch Verwendung von Magnesiumsilikaten als Filtrationshilfsmittel gesteigert werden können. Beispielsweise können unter anderem kontinuierlich betreibbare Filter für eine Anschwemmfiltration verwendet werden. Die Reaktionszeit, die zwischen der Zugabe von kristallwasserhaltigem Na_2CO_3 und dem Filtrieren vorgesehen sein kann, liegt vorzugsweise im Bereich von 60 bis 360 Minuten, besonders bevorzugt im Bereich von 120 bis 300 Minuten. Hierbei kann die Temperatur vorzugsweise im Bereich von 50 bis 100°C, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 90°C und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 70 bis 80°C liegen.
- Die zur Abtrennung des Katalysators durchgeführte Neutralisation kann vorzugsweise in Gegenwart von Sauerstoff, insbesondere Luftsauerstoff bewirkt werden.
- Zur weiteren Steigerung der Produktqualität können niedrig siedende Bestandteile der Reaktionsmischung mit einem Verdampfer entfernt werden. Der Ausdruck "Verdampfer" bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Vorrichtung, die zum Überführen von niedrig siedenden Bestandteilen in die Gasphase geeignet ist. Hierzu gehören insbesondere Dünnschichtverdampfer, wie beispielsweise Fallfilmverdampfer und Verdampfer mit einem rotierenden Wischersystem, sowie Umlaufverdampfer. Auch Kurzwegverdampfer können eingesetzt werden. Solche Vorrichtungen sind bekannt (vgl. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (6. Auflage), Verlag Wiley-VCH, Weinheim 2003, Band 36, Seite 505). Niedrig siedende Bestandteile weisen im Allgemeinen einen Siedepunkt von

höchstens 120°C, besonders bevorzugt höchstens 100°C auf, gemessen bei Normaldruck (1013 mbar). Zu den niedrig siedenden Bestandteilen, die in die Gasphase überführt werden können, gehört insbesondere Wasser, sowie das als

5 Edukt eingesetzte Alkylenoxid.

Von besonderem Interesse sind unter anderem Aufreinigungsverfahren, bei denen die Temperatur im Verdampfer vorzugsweise im Bereich von 100 bis 150 °C,

10 besonders bevorzugt im Bereich von 110 bis 140°C liegt. Der Druck im Verdampfer kann entsprechend bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 100 mbar, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 25 mbar und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 4 mbar liegen.

15 Durch das vorliegende Verfahren sind überraschend hohe Produktqualitäten möglich. So kann der Wasseranteil in der aufgereinigten Reaktionsmischung höchstens 0,3 %, besonders bevorzugt höchstens 0,2 % und ganz besonders bevorzugt

20 höchstens 0,1%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, betragen, bestimmt gemäß der Karl-Fischer-Methode (DIN EN 14 214). Weiterhin kann die aufgereinigte Reaktionsmischung eine Säurezahl von höchstens 1,5 mg KOH/g, besonders bevorzugt höchstens 0,5

25 mg KOH/g und ganz besonders bevorzugt höchstens 0,1 mg KOH/g aufweisen, gemessen gemäß DIN EN ISO 2114.

Nachfolgend soll die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen erläutert werden, ohne

30 dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Beispiel 1

- 400 g Polypropylenglycolmonomethacrylat mit einer mittleren
5 Molmasse von 409 g/mol, das aus der Herstellung 3,4 g
Bortrifluorid-Essigsäurekomplex enthielt, wurde mit 0,04g
Hydrochinonmonomethylether (entsprechend 200ppm) und 0,008g
4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-N-oxyl (entsprechend
20ppm) versetzt. Anschließend wurden 12 g
10 Natriumcarbonatdekahydrat hinzu gegeben und unter Rühren
und Lufteinleiten 4 h auf 70°C erhitzt. Danach wurde das
Gemisch mit 400 g Methylmethacrylat versetzt, welches aus
der Mischung beginnend bei Normaldruck bis zu einem Druck
von 5 mbar und einer Sumpftemperatur von max. 120 °C
15 wieder abdestilliert wurde. Man kühlte auf Raumtemperatur
ab und filtrierte an einer Filterschicht Seitz K 800. Das
Filtrat besaß eine Säurezahl von 0,1 mg KOH/g und einen
Wassergehalt von 0,06 % (bestimmt nach Karl Fischer). Der
Methylmethacrylatgehalt betrug 0,18 %.

20

Beispiel 2

- 400 g Polypropylenglycolmonomethacrylat mit einer mittleren
Molmasse von 409, das aus der Herstellung 3,4 g
25 Bortrifluorid-Essigsäurekomplex enthielt, wurde mit 0,04g
Hydrochinonmonomethylether (entsprechend 200ppm) und 0,008g
4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-N-oxyl (entsprechend
20ppm) versetzt. Anschließend gab man 12 g
Natriumcarbonatdekahydrat hinzu und erhitzt unter Rühren
30 und Lufteinleiten 4 h auf 70°C. Man kühlte auf
Raumtemperatur ab und filtrierte an einer Filterschicht
Seitz K 800. Das Filtrat dosierte man in einen
Dünnschichtverdampfer (DS 125 der Fa. Normschliff GmbH,

Wertheim), der mit einer Kolonne versehen war (30 cm lang, Durchmesser 2,5 cm, gefüllt mit 6x6 mm²-Glasraschigringen).

- Bei 130°C Heizmanteltemperatur und einem Druck von 3 mbar
5 zog man Wasserspuren über Kopf ab. Das Sumpfprodukt besaß eine Säurezahl von 0,1 mg KOH/g und einen Wassergehalt von 0,04 % (bestimmt nach Karl Fischer).

- Vergleichsbeispiel 1: Verwendung von wasserfreiem
10 Natriumcarbonat

- 400 g Polypropylenglycolmonomethacrylat mit einer mittleren Molmasse von 409, das aus der Herstellung 3,4 g Bortrifluorid-Essigsäurekomplex enthielt, wurde mit 0,04g
15 Hydrochinonmonomethylether (entsprechend 200ppm) und 0,008g 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-N-oxyl (entsprechend 20ppm) versetzt. Anschließend gab man 5,6 g Wasser hinzu und erhitzt 1 h auf 70 °C. Dann fügte man 12 g wasserfreies Natriumcarbonat hinzu und erhitzt unter Rühren und
20 Lufteinleiten weitere 4 h auf 70°C. Man kühlt auf Raumtemperatur ab und filtriert an einer Filterschicht Seitz K 800. Das Filtrat dosierte man in einen Dünnschichtverdampfer (DS 125 der Fa. Normschliff GmbH, Wertheim), der mit einer Kolonne versehen ist (30 cm lang,
25 Durchmesser 2,5 cm, gefüllt mit 6x6 mm²-Glasraschigringen).

- Bei 130°C Heizmanteltemperatur und einem Druck von 3 mbar zog man Wasserspuren über Kopf ab. Das Sumpfprodukt besaß eine Säurezahl von 1,8 mg KOH/g und einen Wassergehalt von
30 0,05 % (bestimmt nach Karl Fischer).
Die Neutralisation war unvollständig.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufreinigung von Reaktionsmischungen,
die BF_3 und/oder mindestens einen BF_3 -Komplex und
mindestens ein Polyalkylenglykolmono(meth)acrylat
umfassen, dadurch gekennzeichnet, dass zur Abtrennung
des BF_3 und/oder des BF_3 -Komplexes aus der
Reaktionsmischung kristallwasserhaltiges Na_2CO_3
zugegeben wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass die Reaktionsmischung filtriert wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
dass zwischen der Zugabe von kristallwasserhaltigem
 Na_2CO_3 und dem Filtrieren eine Reaktionszeit
vorgesehen ist, die im Bereich von 1 bis 6 h liegt.
4. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass niedrig
siedende Bestandteile der Reaktionsmischung mit einem
Verdampfer entfernt werden.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
dass die Temperatur im Verdampfer im Bereich von 100
bis 150 °C liegt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch
gekennzeichnet, dass der Druck im Verdampfer im
Bereich von 1 bis 25 mbar liegt.

7. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasseranteil in der aufgereinigten Reaktionsmischung
5 höchstens 0,3 %, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung beträgt.
8. Verfahren zur Herstellung von Polyalkylenglykolmono(meth)acrylaten, umfassend die
10 Umsetzung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Alkylenoxiden in Gegenwart von BF_3 und/oder BF_3 -Komplexen, dadurch gekennzeichnet, dass die nach der Umsetzung erhaltene Reaktionsmischung mit mindestens einem der Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7
15 aufgereinigt wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkylenoxid Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid ist.
20
10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydroxyalkyl(meth)acrylat 2-Hydroxyethylmethacrylat oder Hydroxypropylmethacrylat ist.
25
11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsmischung 1000 bis 5000 ppm BF_3 umfasst.
- 30 12. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsmischung mindestens einem Polymerisationsinhibitor umfasst.

13. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyalkylenglykolmono(meth)acrylat ein Zahlenmittel des Molekulargewichts im Bereich von 300 bis 1000 g/mol aufweist, bestimmt aus der Hydroxylzahl.
- 5
14. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Hydroxyalkyl(meth)acrylat zu Alkylenoxid im Bereich von 1:1 bis 1:10 liegt.
- 10