



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2009 033 831.4**
(22) Anmeldetag: **18.07.2009**
(43) Offenlegungstag: **20.01.2011**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 67/26** (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)

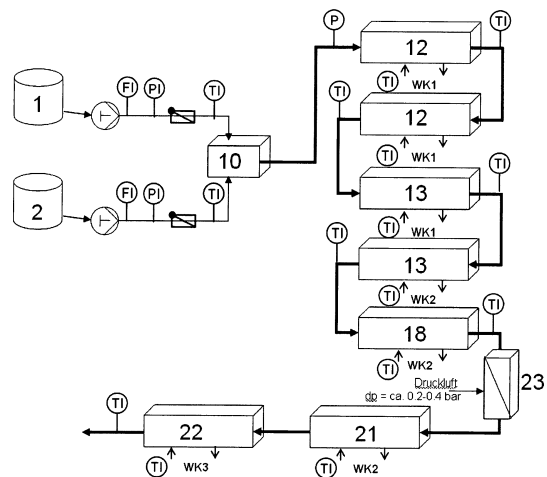
(71) Anmelder:
Bayer MaterialScience AG, 51373 Leverkusen, DE;
Bayer Technology Services GmbH, 51373
Leverkusen, DE

(72) Erfinder:
Henninger, Björn, Dr., 50677 Köln, DE; Tracht,
Ursula, Dr., 51379 Leverkusen, DE; Buchholz,
Sigurd, Dr., 50767 Köln, DE; Willems, Claudia, Dr.,
51373 Leverkusen, DE; Bachmann, Rolf, Dr., 51469
Bergisch Gladbach, DE; Ludewig, Michael, Dr.,
51373 Leverkusen, DE; Fischer, Wolfgang, Dr.,
40668 Meerbusch, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkyl(meth)-acrylaten, insbesondere von solchen Hydroxyalkyl(meth)-acrylaten, die mehr als eine (Meth)-acrylatgruppe pro Molekül aufweisen.



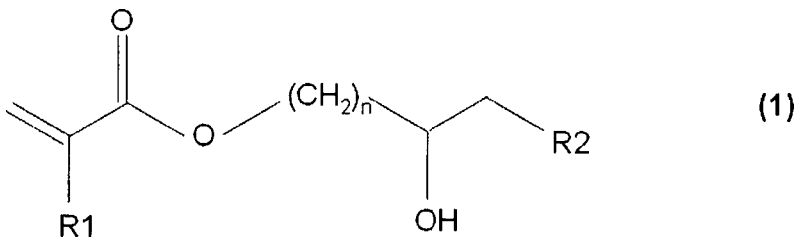
Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, insbesondere von solchen Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, die mehr als eine (Meth)acrylatgruppe pro Molekül aufweisen.

[0002] Hydroxyalkyl(meth)acrylate sind bekannt. Sie werden unter anderem für die Umsetzung mit isocyanathaltigen Verbindungen zur Herstellung von Urethan(meth)acrylaten und ungesättigten Polyurethandispersio-nen verwendet (siehe z. B. EP 1700873 A1).

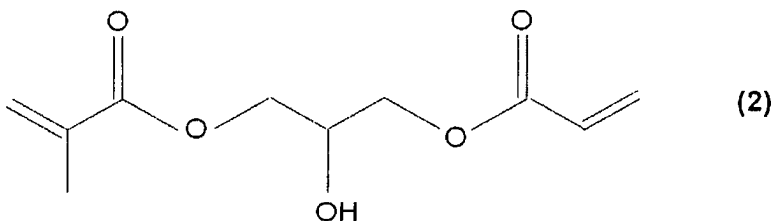
[0003] Sie sind insbesondere Bestandteile von Beschichtungsmitteln, die durch radikalische Polymerisation ausgehärtet werden (siehe z. B. EP 1541609 A2).

[0004] Unter Hydroxyalkyl(meth)acrylaten werden hier und im Folgenden spezielle Ester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit der allgemeinen Formel (1) verstanden:



[0005] Dabei ist R1 = H oder CH₃ und n eine ganze Zahl (1, 2, 3,...). R2 ist eine beliebige Gruppe, die bevorzugt über ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom angebunden ist, z. B. Alkoxy-, Alkenoxy-, Alkinoxy-, Phenoxy-, Amino-, Carboxy-, Acryloyloxy-, Methacryloyloxy- und andere.

[0006] Ein spezieller Vertreter der Hydroxyalkyl(meth)acrylate ist 3-Acryloyloxy-2-hydroxypropylmethacrylat, im Folgenden auch als GAMA bezeichnet:



[0007] Es ist bekannt, dass Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen enthaltende Verbindungen temperatur- und/oder scherempfindlich sind und eine spontane Polymerisation durch mechanische und/oder thermische Belastung auftreten kann (siehe z. B. EP 1 293 547 B1).

[0008] Die Exothermie der Polymerisation kann zum Auftreten so genannter Hot Spots führen, was bei der Herstellung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten im günstigsten Fall zu uneinheitlichen und nicht reproduzierbaren Produkten führt, was im ungünstigsten Fall jedoch das Durchgehen der Reaktion bedeuten kann. Insbesondere bei Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, bei denen die Gruppe R2 in der Strukturformel (1) eine weitere Acrylat- oder Methacrylatfunktion umfasst, ist das Gefährdungspotential bei absatzweise geführter Produktion besonders hoch, da bei solchen Verbindungen eine hohe Konzentration an temperatur- und/oder scherempfindlichen Gruppen vorliegt. Ein Vertreter dieser besonders gefährlichen Verbindungen ist GAMA. Die Herstellung von solchen Verbindungen stellt demnach höchste Ansprüche an die Sicherheit. Nach dem Stand der Technik werden solche Verbindungen unter genau kontrollierten Bedingungen durchgeführt, um das Auftreten von Hot Spots zu vermeiden. Die Temperatur wird weit unterhalb derjenigen Temperatur gehalten, bei der Hydroxyalkyl(meth)acrylate Folgereaktionen, z. B. eine spontane Polymerisation, eingehen können. Die geringen Temperaturen führen zu langen Reaktionszeiten und daher zu einer geringen Raumzeitausbeute. Die Reaktionsansätze werden entsprechend klein gewählt, um bei Auftreten von ungewollten Folgereaktionen die Gefährdung für die Umgebung zu minimieren. Die in Batch-Verfahren umgesetzten Mengen sind nach dem Stand der Technik entsprechend gering.

[0009] In EP-A1 693359 ist beispielsweise ein Batch-Verfahren zur Herstellung von GAMA beschrieben, bei dem Glycidylmethacrylat mit Acrylsäure bei einer Temperatur von 80°C durch Katalyse mit schwach lewissau-

ren Boranverbindungen wie beispielsweise Trisdimethylaminoboran zu GAMA umgesetzt werden. Die Reaktionszeiten betragen 24 bis 48 Stunden und mehr.

[0010] Insofern unterliegt die Synthese von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten einer Reihe von Anforderungen, die einer schnellen und unkomplizierten Herstellung entgegenstehen. Dies gilt insbesondere für solche Hydroxyalkyl(meth)acrylate gemäß der Strukturformel (1), bei denen R2 eine Acrylat- oder Methacrylatfunktion umfasst. Es wäre wünschenswert, die Synthese von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten bei höheren Temperaturen als im Stand der Technik beschrieben durchführen zu können, um die Reaktionszeiten zu verkürzen. Hier besteht aber die Gefahr, dass Folgereaktionen, insbesondere die radikalische Polymerisation der ungesättigten Doppelbindung des (Meth)acrylats einsetzt. Dies gilt in besonderem Maße für Hydroxyalkyl(meth)acrylate gemäß der Strukturformel (1), bei denen R2 eine weitere Acrylat- oder Methacrylatfunktion umfasst.

[0011] Ausgehend vom Stand der Technik stellt sich somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten bereitzustellen, das ein höhere Raumzeitausbeute bei vergleichbarer Produktqualität als die im Stand der Technik beschriebenen Verfahren ermöglicht. Das Verfahren soll insbesondere die Herstellung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten ermöglichen, die als Gruppe R2 in der Strukturformel (1) eine Acrylat- oder Methacrylatfunktion aufweisen.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Verbindung A und mindestens eine Verbindung B kontinuierlich in einem Reaktionsapparat zusammengeführt werden und als Reaktionsmischung bei einer Temperatur von +20°C bis +200°C durch den Reaktionsapparat gefördert werden, wobei die mindestens eine Verbindung A mindestens eine Epoxidgruppe aufweist, wobei die mindestens eine Verbindung B mindestens eine nukleophile Gruppe aufweist, die unter nukleophilem Angriff zur Öffnung einer Epoxidgruppe geeignet ist, und wobei A und/oder B mindestens eine (Meth)acrylatgruppe aufweisen.

[0013] Kontinuierliche Reaktionen im Sinne der Erfindung sind solche, bei denen der Zulauf der Edukte in den Reaktor und der Austrag der Produkte aus dem Reaktor gleichzeitig aber räumlich getrennt stattfinden, während bei diskontinuierlicher Reaktion die Reaktionsfolge Zulauf der Edukte, chemische Umsetzung und Austrag der Produkte zeitlich nacheinander ablaufen. Die kontinuierliche Verfahrensweise ist von wirtschaftlichem Vorteil, da Reaktorstillzeiten infolge von Befüllungs- und Entleerungsprozessen und lange Reaktionszeiten infolge sicherheitstechnischer Vorgaben, reaktorspezifischer Wärmetauschestleistungen als auch Aufheiz- und Abkühlungsprozesse, wie sie bei Batch-Verfahren auftreten, vermieden werden.

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Verbindung A und mindestens eine Verbindung B kontinuierlich in einem Reaktionsapparat zusammengeführt werden und als Reaktionsmischung durch den Reaktionsapparat gefördert werden. Entlang der Verweilstrecke durch den Reaktionsapparat erfolgt die kontinuierliche Umsetzung von A und B zu einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat gemäß Strukturformel (1).

[0015] Die kontinuierliche Umsetzung erfolgt unter Druck von 0–30 bar, bevorzugt von 0–10 bar, besonders bevorzugt im Bereich von 0–4 bar und bei Temperaturen von +20°C bis +200°C, bevorzugt im Bereich von +80°C bis +160°C und besonders bevorzugt im Bereich von +90°C bis +120°C.

[0016] Neben den Verbindungen A und B können weitere Komponenten in der Reaktionsmischung enthalten sein oder dieser entlang der Reaktionsstrecke zugeführt werden. Die weiteren Komponenten können z. B. eine oder mehrere Verbindungen A und/oder B, Lösemittel und/oder Katalysator umfassen.

[0017] Die Dosiergeschwindigkeiten aller Komponenten hängen in erster Linie von den gewünschten Verweilzeiten bzw. zu erreichenden Umsätzen ab. Je höher die maximale Reaktionstemperatur, desto kürzer sollte die Verweilzeit sein. In der Regel haben die Reaktionspartner in der Reaktionszone Verweilzeiten zwischen 20 Sekunden (20 sek.) und 400 Minuten (400 min.), bevorzugt zwischen 40 min. und 400 min., ganz besonders bevorzugt zwischen 90 min. und 300 min.

[0018] Die Verweilzeit kann beispielsweise durch die Volumenströme und das Volumen der Reaktionszone gesteuert werden. Der Reaktionsverlauf wird vorteilhaft durch verschiedene Messeinrichtungen verfolgt. Dazu geeignet sind insbesondere Einrichtungen zur Messung der Temperatur, der Viskosität, der Wärmeleitfähigkeit und/oder des Brechungsindex in strömenden Medien und/oder zur Messung von Infrarot- und/oder Nahinfrarotspektren.

[0019] Die Komponenten können dem Reaktor in getrennten Strömen zudosiert werden. Bei mehr als zwei Stoffströmen können diese auch gebündelt zugeführt werden. Es ist möglich, Stoffströme in unterschiedlichen Anteilen an verschiedenen Stellen dem Reaktor zuzuführen, um auf diese Weise gezielt Konzentrationsgradienten einzustellen, z. B. um die Vollständigkeit der Reaktion herbeizuführen. Die Eintrittsstelle der Stoffströme in der Reihenfolge kann variabel und zeitlich versetzt gehandhabt werden. Zur Vorreaktion und/oder Vervollständigung der Reaktion können mehrere Reaktoren auch kombiniert werden.

[0020] Die Stoffströme können vor der Zusammenführung durch einen Wärmetauscher temperiert werden, d. h. auf eine Temperatur von -20°C bis $+200^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $+10^{\circ}\text{C}$ bis $+140^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $+20^{\circ}\text{C}$ bis $+120^{\circ}\text{C}$ gebracht werden.

[0021] Bevorzugt erfolgt die Zusammenführung der Komponenten, insbesondere der Verbindungen A und B, unter Verwendung von Mischelementen, die eine intensive Vermischung der Reaktionspartner bewirken. Vorteilhaft ist der Einsatz eines Intensiv-Mischers (μ -Mischer), mit dessen Hilfe die Reaktionslösungen sehr schnell miteinander vermischt werden, wodurch ein möglicher radialer Konzentrationsgradient vermieden wird. Die Verwendung von Mikroreaktoren/Mikromischern bewirkt eine reduzierte Scherung der Reaktionsmischung, die bei den scherempfindlichen (Meth)acrylaten zu einer sichereren Prozessfahrweise führt und zudem eine erhöhte Produktqualität bedeutet.

[0022] Nach der Zusammenführung/Mischung der Reaktionspartner werden diese durch den Reaktionsapparat, der ggf. weitere Mischelemente enthält, gefördert. Weitere Mischelemente entlang der Reaktionsstrecke führen zu einer bevorzugten engeren Verweilzeitverteilung. Der Reaktionsapparat ist dadurch gekennzeichnet, dass er ein Verweilvolumen von mindestens 60 min. bis 300 min. zur Verfügung stellt.

[0023] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Reaktionsstrecken zeichnen sich weiterhin durch ihre hohe Wärmeübertragungsleistung aus, welche durch die spezifische Wärmeübertragungsrate in $\text{W}/(\text{K}\cdot\text{m}^3)$ gekennzeichnet sind, also Wärmeübertrag pro Kelvin Temperaturdifferenz zum Wärmeträgermedium bezogen auf das freie Volumen des Reaktors. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Reaktionsstrecken sind dadurch charakterisiert, dass sie eine Wärmeübertragungsrate von 10 bis $750 \text{ kW}/(\text{K}\cdot\text{m}^3)$, bevorzugt 50 bis $750 \text{ kW}/(\text{K}\cdot\text{m}^3)$ und besonders bevorzugt 100 bis $750 \text{ kW}/(\text{K}\cdot\text{m}^3)$ ermöglichen.

[0024] Insbesondere werden durch diese hohen Wärmeübertragungsraten Temperaturdifferenzen zwischen dem Reaktorinhalt und dem Kühlmedium gering gehalten, so dass eine sehr enge Temperaturkontrolle möglich ist, die sich positiv auf die Stabilität des Prozesses und auch hinsichtlich potentieller Belagbildung an den Oberflächen auswirkt.

[0025] Bevorzugt erfolgt die Umsetzung der Edukte in mikrostrukturierten Mixern in Kombination mit intensiven Wärmetauschern, welche neben einer effizienten Temperaturkontrolle eine enge Verweilzeit ermöglichen. Durch diese strikte Prozesskontrolle wird eine im Vergleich zum bestehenden Prozess deutlich höhere Reaktionstemperatur ermöglicht, so dass eine drastische Verkürzung der Verweilzeit realisiert werden kann. Insbesondere dieses ist überraschend, da die verwendeten Reaktionstemperaturen bereits im Bereich einer exothermen Produktfolgereaktion, welcher mittels Differentialthermoanalyse (DTA) bestimmbar ist, liegen.

[0026] Geeignete Reaktionsapparate sind z. B. Intensivwärmetauscher, wie z. B. CSE-XR-Typen der Firma Fluitec. Ebenfalls denkbar sind Verknüpfungen von Mikroreaktoren mit anderen größer strukturierten Wärmetauschern, wie z. B. der Firma Fluitec oder Sulzer. Wesentliches Merkmal bei diesen Verknüpfungen ist die Anordnung der einzelnen Reaktortypen entsprechend der jeweilig erwarteten, notwendigen Wärmeleistung der einzelnen Apparate unter Berücksichtigung der auftretenden Viskositäten bzw. Druckverluste.

[0027] Es bietet sich auch die Verwendung der Mikroreaktionstechnik (μ -Reaktionstechnik) unter Einsatz von Mikroreaktoren an. Die verwendete Bezeichnung "Mikroreaktor" steht dabei stellvertretend für mikrostrukturierte, vorzugsweise kontinuierlich arbeitende Reaktoren, die unter der Bezeichnung Mikroreaktor, Minireaktor, Mikrowärmetauscher, Minimischer oder Mikromischer bekannt sind. Beispiele sind Mikroreaktoren, Mikrowärmetauscher, T- und Y-Mischer sowie Mikromischer verschiedenster Firmen (z. B. Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, Siemens AG, CPC-Cellulare Process Chemistry Systems GmbH, und anderen), wie sie dem Fachmann allgemein bekannt sind, wobei ein „Mikroreaktor“ im Sinne der vorliegenden Erfindung üblicherweise charakteristische/bestimmende innere Abmessungen von bis zu 1 mm aufweist und statische Mischeinbauten enthalten kann.

[0028] Neben der Wärmeübertragungseigenschaften der Reaktionsstrecke ist ebenfalls eine enge Verweil-

zeitverteilung im Reaktorsystem von Vorteil, so dass das für den gewünschten Umsatz notwendige Verweilvolumen möglichst klein gehalten werden kann. Erreicht wird dieses üblicherweise durch die Verwendung von statischen Mischelementen oder von Mikroreaktoren, wie oben beschrieben. Typischerweise erfüllen ebenso Intensivwärmetauscher wie z. B. der CSE-XR-Typ diese Anforderung hinreichend.

[0029] Es ist denkbar, mehrere Reaktoren hintereinander zu schalten. Jeder dieser Reaktoren ist vorteilhaft mit einer Kühl- und/oder Heizvorrichtung z. B. einem Mantel, durch den eine temperierte Wärmeträgerflüssigkeit geleitet wird, versehen.

[0030] Die Verwendung mehrerer unabhängig temperierbarer Heiz-/Kühlzonen ermöglicht es zum Beispiel, das strömende Reaktionsgemisch zu Beginn der Reaktion, also kurz nach dem Vermischen, zu kühlen und freiwerdende Reaktionswärme abzuführen und gegen Ende der Reaktion, also kurz vor dem Austrag aus dem Reaktor, zu heizen, um einen möglichst vollständigen Umsatz zu erreichen. Die Kühl- und Heizmitteltemperatur kann dabei zwischen +25 und +250°C, bevorzugt unter +200°C liegen. Die Temperatur des Reaktionsgemischs wird neben Heizung und/oder Kühlung auch durch die Reaktionswärme beeinflusst. Bei Anwesenheit von ethylenisch ungesättigten Verbindungen ist es zweckmäßig, bestimmte Temperaturobergrenzen nicht zu überschreiten, weil sonst das Risiko einer ungewollten Polymerisation steigt. Für ungesättigte Acrylate sollte die maximale Reaktionstemperatur Werte von +250°C nicht übersteigen. Bevorzugt werden +200°C nicht überschritten.

[0031] Im Gegensatz zu den bestehenden Semi-Batch oder Batch-Prozessen ist bei dem kontinuierlich geführten, erfindungsgemäßen Verfahren eine sichere und produktkonforme Herstellung bei deutlich höherer Raumzeitausbeute und verringertem Hold-up in der Anlage möglich. Insbesondere aus der sicherheitstechnischen Sicht ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Produktion von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten auch im größeren Maßstab, da durch das kontinuierliche Verfahren der Hold-up im Reaktor deutlich verringert werden kann.

[0032] Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Verbindung A mit mindestens einer Verbindung B kontinuierlich umgesetzt wird, wobei die mindestens eine Verbindung A mindestens eine Epoxidgruppe aufweist, die mindestens eine Verbindung B mindestens eine nukleophile Gruppe aufweist, die unter nukleophilem Angriff zur Öffnung einer Epoxidgruppe geeignet ist, und A und/oder B mindestens eine (Meth)acrylatgruppe aufweisen.

[0033] Bevorzugt umfassen die mindestens eine Verbindung A und die mindestens eine Verbindung B jeweils mindestens eine (Meth)acrylatgruppe.

[0034] Als Verbindungen A sind sowohl Monoepoxidverbindungen als auch polyfunktionelle Epoxide, insbesondere di- oder trifunktionelle Epoxide, geeignet. Zu nennen sind beispielsweise epoxidierte Olefine, Glycidylether(cyclo)aliphatischer oder aromatischer Polyole und/oder Glycidylester von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren. Als Monoepoxidverbindung besonders geeignet sind beispielsweise Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Versäureglycidylester, Butylglycidylether, 2-Ethylhexylglycidylether, Phenylglycidylether, o-Kresylglycidylether oder 1,2-Epoxybutan.

[0035] Als Polyepoxidverbindungen besonders geeignet sind Polyglycidylverbindungen vom Bisphenol-A- oder Bisphenol-F-Typ sowie deren perhydrierten Derivate oder Glycidylether multifunktionaler Alkohole wie Butandiol, Hexandiol, Cyclohexandimethanol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit.

[0036] Ebenfalls ist es möglich epoxyfunktionelle Polymerisate von Vinylmonomeren wie z. B. monofunktionelle Acrylate, Methacrylate oder Styrol unter anteiliger Verwendung von z. B. Glycidylmethacrylat einzusetzen.

[0037] Als Verbindungen B sind z. B. Mono-, Di- oder höher funktionelle Carbonsäuren geeignet. Als Monocarbonsäuren kommen gesättigte und bevorzugt ungesättigte Carbonsäuren in Frage wie Benzoesäure, Cyclohexancarbonsäure, 2-Ethylhexansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, natürliche und synthetische Fettsäuren, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, dimere Acrylsäure oder Crotonsäure. Geeignete Dicarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure sowie hydrierte Dimerfettsäuren.

[0038] Es ist möglich die Dicarbonsäuren in Form ihrer – soweit verfügbaren – Anhydride unter Zusatz einer

entsprechenden Menge Wasser einzusetzen. Neben den reinen Säuren können auch säurefunktionelle Polyester oder entsprechende Reaktionsgemische, die mit einem Überschuss an Säure hergestellt wurden, eingesetzt werden. Solche Gemische, insbesondere enthaltend Polyether- und/oder Polyesteracrylate mit z. B. überschüssiger Acrylsäure, sind beispielsweise in EP-A 0 976 716, EP-A 0 054 105 und EP-A 0 126 341 beschrieben.

[0039] Ebenfalls ist es möglich, säurefunktionelle Polymerisate z. B. Polyacrylate von Vinylmonomeren wie z. B. monofunktionelle Acrylate, Methacrylate oder Styrol unter anteiliger Verwendung von z. B. Acrylsäure oder Methacrylsäure einzusetzen.

[0040] Das Equivalentverhältnis von Säure zu Epoxid kann in weiten Bereichen variiert werden. Bevorzugt ist jedoch ein Equivalentverhältnis von 1,2 zu 1,0 bis 1,0 zu 1,2, insbesondere 1,05 zu 1,00 bis 1,00 zu 1,05.

[0041] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Umsetzung von Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder dimerer Acrylsäure mit Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, besonders bevorzugt erfolgt eine Umsetzung von Glycidylmethacrylat mit Acrylsäure. Die Umsetzung der Säure mit der Glycidylverbindung erfolgt im Equivalentverhältnis 0,90 zu 1,00 bis 1,30 zu 1,00, bevorzugt von 1,01 zu 1,00 bis 1,20 zu 1,00. Es kann insbesondere zweckmäßig sein, einen leichten Überschuss an einer Komponente zu verwenden, um zu besonders niedrigen Restgehalten der anderen Komponente im Verfahrensprodukt zu gelangen. Beispielsweise sind mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bei geeigneter Wahl der Equivalentverhältnisse Restgehalte an Acrylsäure oder Glycidylmethacrylat unter 0,1 Gew.-% sicher zu realisieren.

[0042] Die Reaktion wird bevorzugt katalysiert durchgeführt. Als Katalysatoren kommen die in der Literatur als Katalysatoren für die Reaktion von Glycidylverbindungen mit Carbonsäuren bekannten Verbindungen wie z. B. tert. Amine, tert. Phosphine, Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen, Thiodiglykol, Zinn-, Chrom-, Kalium- und Cäsiumverbindungen in Betracht. Bevorzugt sind solche, die frei von Amin- oder Ammoniumverbindungen sind. Insbesondere bevorzugt ist Triphenylphosphin.

[0043] Bevorzugt wird die Reaktion in Anwesenheit von Stabilisatoren für Acrylate und Methacrylate durchgeführt. Neben sauerstoffhaltigem Gas eignen sich chemische Stabilisatoren zur Vermeidung vorzeitiger Polymerisation in einer Menge von 0,001–1 Gew.-%, bevorzugt 0,005–0,05 Gew.-% bezogen auf die Menge der ungesättigten Verbindungen. Solche Stabilisatoren sind beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band XIV/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, Seite 433 ff. beschrieben. Als Beispiele seien genannt: Natriumdithionit, Natriumhydrogensulfid, Schwefel, Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydrazobenzol, N-Phenyl- β -naphthylamin, N-Phenyl-ethanoldiamin, Dinitrobenzol, Picrinsäure, p-Nitroso-dimethylanilin, Diphenylnitrosamin, Phenole, wie para-Methoxyphenol, 2,5-Di-tert.-Butylhydrochinon, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, p-tert-Butyl-brenzcatechin oder 2,5-Di-tert.-amyl-hydrochinon, Tetramethylthiuramdisulfid, 2-Mercaptobenzthiazol, Dimethyl-dithiocarbaminsäure-natriumsalz, Phenothiazin, N-Oxyl-Verbindungen wie z. B. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-Oxid (TEMPO) oder eines seiner Derivate. Bevorzugt sind 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol und para-Methoxyphenol sowie deren Mischungen.

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das erfindungsgemäße Verfahren unter Ausschluss von Sauerstoff (anaerobe Bedingungen), unter Einsatz eines Stabilisators wie beispielsweise Phenothiazin.

[0045] Stabilisatoren wie Phenothiazin können eine leichte Färbung verursachen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung von Sauerstoff als Stabilisator, der vorzugsweise über eine Membran in das Reaktionsgemisch eingepresst werden kann. Anstelle von reinem Sauerstoff sind auch Gasgemische wie beispielsweise Luft einsetzbar.

[0046] Die Reaktion kann in Anwesenheit eines gegenüber Edukten und Produkten inerten organischen Lösungsmittels, das bevorzugt auch inert gegenüber Isocyanaten ist, durchgeführt werden. Beispiele sind Lacklösemittel wie Butylacetat, Solventnaphtha, Methoxypropylacetat oder Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Isooktan.

[0047] Die entstandenen Hydroxyalkyl(meth)acrylaten können sofort weiter umgesetzt werden, z. B. mit isocyanathaltigen Verbindungen zur Herstellung von Urethan(meth)acrylaten und ungesättigten Polyurethandispersionen, oder zunächst gelagert oder transportiert werden. Bevorzugt erfolgt der weitere Umsatz ohne weitere Reinigung wie z. B. Extraktion oder Destillation mit isocyanalhaltigen Verbindungen.

[0048] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren her-

gestellten Hydroxyalkyl(meth)acrylate als Komponente in mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen und bei der Synthese von Komponenten für mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen.

[0049] Insbesondere eignen sich die mittels erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Hydroxyalkyl(meth)acrylate zur Herstellung von durch radikalische Polymerisation härtbaren Bindemitteln für beispielsweise Lacke, Klebstoffe, Dichtstoffe und andere.

[0050] Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen erläutert ohne sich jedoch hierauf zu beschränken.

Beispiel 1: Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens

[0051] **Fig. 1** zeigt schematisch einen Aufbau zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Es sind zwei Vorlagen **1** und **2** vorhanden, aus denen die Edukte dem Reaktor getrennt zugeführt werden können. Bevorzugt befindet sich in einer der Vorlagen eine Verbindung A, die eine Epoxidgruppe aufweist, und in der jeweils anderen Vorlage eine Verbindung B, die eine nukleophile Gruppe aufweist. A und/oder B weisen mindestens eine (Meth)acrylatgruppe auf. Bevorzugt weisen sowohl A als auch B eine (Meth)acrylatgruppe auf.

[0052] Im vorliegenden Beispiel werden Glasgefäße mit einem Fassungsvermögen von 5 L als Vorlagen verwendet.

[0053] Die Edukte werden in einem Mischer **10** zusammengeführt. Im vorliegenden Beispiel wird jeweils 1 Membrankolbenpumpe (Lewa ecodos 6S1x3) pro Dosierstrom eingesetzt. Als Mischer wird ein Kaskadenmischer der Fa. Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH verwendet.

[0054] Nach der Vermischung der Edukte wird das Reaktionsgemisch durch eine Reaktionsstrecke geführt, die im vorliegenden Beispiel durch 5 Fluitec Wärmetauscher des Typs CSE_XR gebildet wird, wobei die Wärmetauscher **12** (DN25) ein Volumen von jeweils ca. 0,37 L, die Wärmetauscher **13** (DN50) ein Volumen von jeweils ca. 1,7 L und der Wärmetauscher **18** (DN80) ein Volumen von ca. 4 L aufweisen.

[0055] An die in Reihe geschalteten Wärmetauscher schließt sich im vorliegenden Beispiel ein Rohrreaktor **21** (DN100) mit einem Volumen von ca. 8 L an, der mit statischen Mischelementen ausgerüstet ist. Die Temperierung der Reaktionsstrecke erfolgt mittels 2 Kreisläufen, die jeweils parallel angeschlossen sind und durch Thermostaten (1x Huber (WK1), 1x Lauda (WK2)) temperiert werden. An den Rohrreaktor **21** schließt sich ein IKSM Rohrreaktor als Nachkühler mit einer Wasserkühlung WK3 an.

[0056] Zwischen den Reaktoren **18** und **21** befindet sich eine Begasungseinrichtung, bestehend aus einer mit dem Reaktionsmedium durchströmten, keramischen Membran des Typs Inopor nano (TiO₂, 0,9 nm, Trenngrenze 450D) und einem umfassenden Gasraum, beaufschlagt mit Druckluft. Der Druck auf der Gasseite wird etwa 0,2–0,4 bar höher eingestellt als der Druck im Inneren der Membran. Die Begasungseinrichtung wird unter ihrem blasenbildenden Betriebspunkt betrieben, d. h. es entsteht keine Gasphase auf der Seite des Reaktionsmediums.

Beispiel 2: Synthese von 3-Acryloyloxy-2-hydroxypropylmethacrylat (GAMA)

[0057] Es wird die Vorrichtung aus Beispiel 1 eingesetzt. Alle verwendeten Chemikalien sind kommerziell z. B. bei der Fa. Sigma Aldrich erhältlich.

[0058] Die Vorlage **1** wird mit einer GMA-Lösung der folgenden Zusammensetzung befüllt:

Glycidylmethacrylat (GMA): 98,2 Gew.-%

Triphenylphosphin (TPP): 1,5 Gew.-%

Phenothiazin: 0,004 Gew.-%

Di-tert. Butylmethylphenol (Inhibitor KB) 0,22 Gew.-%

[0059] Die Vorlage **2** wird mit Acrylsäure befüllt.

[0060] Die Reaktionsapparatur wird leer auf 80°C temperiert. Aus der Vorlage **1** wird Edukt mit einer Massenflussrate von 3,07 kg/h dosiert; aus der Vorlage **2** wird Edukt mit einer Massenflussrate von 1,56 kg/h dosiert.

[0061] Die Reaktoren werden jeweils mit einer Massenflussrate von 500 kg Thermostatöl (Silikonöl) pro Stun-

de temperiert (WK1, WK2).

[0062] Nach dem Start der Dosierungen wird die Anlage langsam geflutet. Sobald die Reaktoren des ersten Wärmekreislaufes (WK1) gefüllt sind, wird in diesem langsam die Temperatur in mehreren Schritten auf 110°C Manteltemperatur angehoben. Im gleichen Maße wird mit den Reaktoren des zweiten Temperierkreislaufes (WK2) verfahren, sobald diese gefüllt sind, wobei hier eine Manteltemperatur von 110°C eingestellt wird. Nach weiteren 3 Verweilzeiten wird das Produkt (GAMA) erhalten.

Ergebnis: Restmonomergehalt: 0,5 Gew.-% Acrylsäure, 0.48 Gew.-% GMA

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

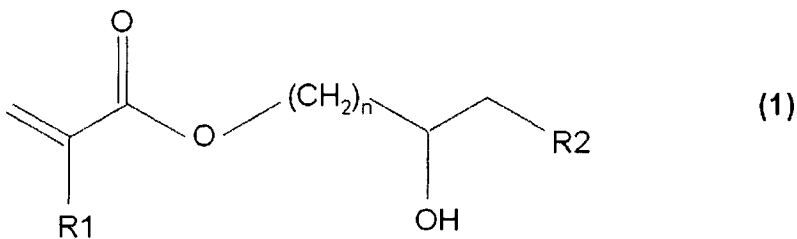
- EP 1700873 A1 [0002]
- EP 1541609 A2 [0003]
- EP 1293547 B1 [0007]
- EP 1693359 [0009]
- EP 0976716 A [0038]
- EP 0054105 A [0038]
- EP 0126341 A [0038]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band XIV/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, Seite 433 ff. [0043]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens eine Verbindung A und mindestens eine Verbindung B kontinuierlich in einem Reaktionsapparat zusammengeführt werden und als Reaktionsmischung bei einer Temperatur von +20°C bis +200°C durch den Reaktionsapparat gefördert werden, wobei die mindestens eine Verbindung A mindestens eine Epoxidgruppe aufweist, wobei die mindestens eine Verbindung B mindestens eine nukleophile Gruppe aufweist, die unter nukleophilem Angriff zur Öffnung einer Epoxidgruppe geeignet ist, und wobei A und/oder B mindestens eine (Meth)acrylatgruppe aufweisen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur im Bereich von +80°C bis +160°C, bevorzugt im Bereich von +90°C bis +120°C liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammenführung der Verbindungen A und B unter Verwendung eines statischen Mischers, bevorzugt unter Verwendung Intensiv-Mischers (μ -Mischer) erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionsapparat weitere Mischelemente enthält, um eine enge Verweilzeitverteilung entlang der Reaktionsstrecke zu erzielen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionsapparat über eine Wärmeübertragungsrate von 10 bis 750 kW/(K·m³), bevorzugt 50 bis 750 kW/(K·m³) und besonders bevorzugt 100 bis 750 kW/(K·m³) verfügt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydroxyalkyl(meth)acrylat eine Struktur der Formel (1) besitzt,



wobei R1 = H oder CH₃,

R2 = Alkoxy-, Alkenoxy-, Alkinoxy-, Phenoxy-, Amino-, Carboxy-, Acryloyloxy-, Methacryloyloxy- und n eine ganze Zahl (1, 2, 3,...) ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe R2 eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe umfasst.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder dimere Acrylsäure mit Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat umgesetzt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Säure mit der Glycidylverbindung im Äquivalentverhältnis 0,90 zu 1,00 bis 1,30 zu 1,00, bevorzugt von 1,01 zu 1,00 bis 1,20 zu 1,00 erfolgt.
10. Verwendung der nach einem der Verfahren 1 bis 9 hergestellten Hydroxyalkyl(meth)acrylate zur Herstellung von durch radikalische Polymerisation härtbaren Bindemitteln.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

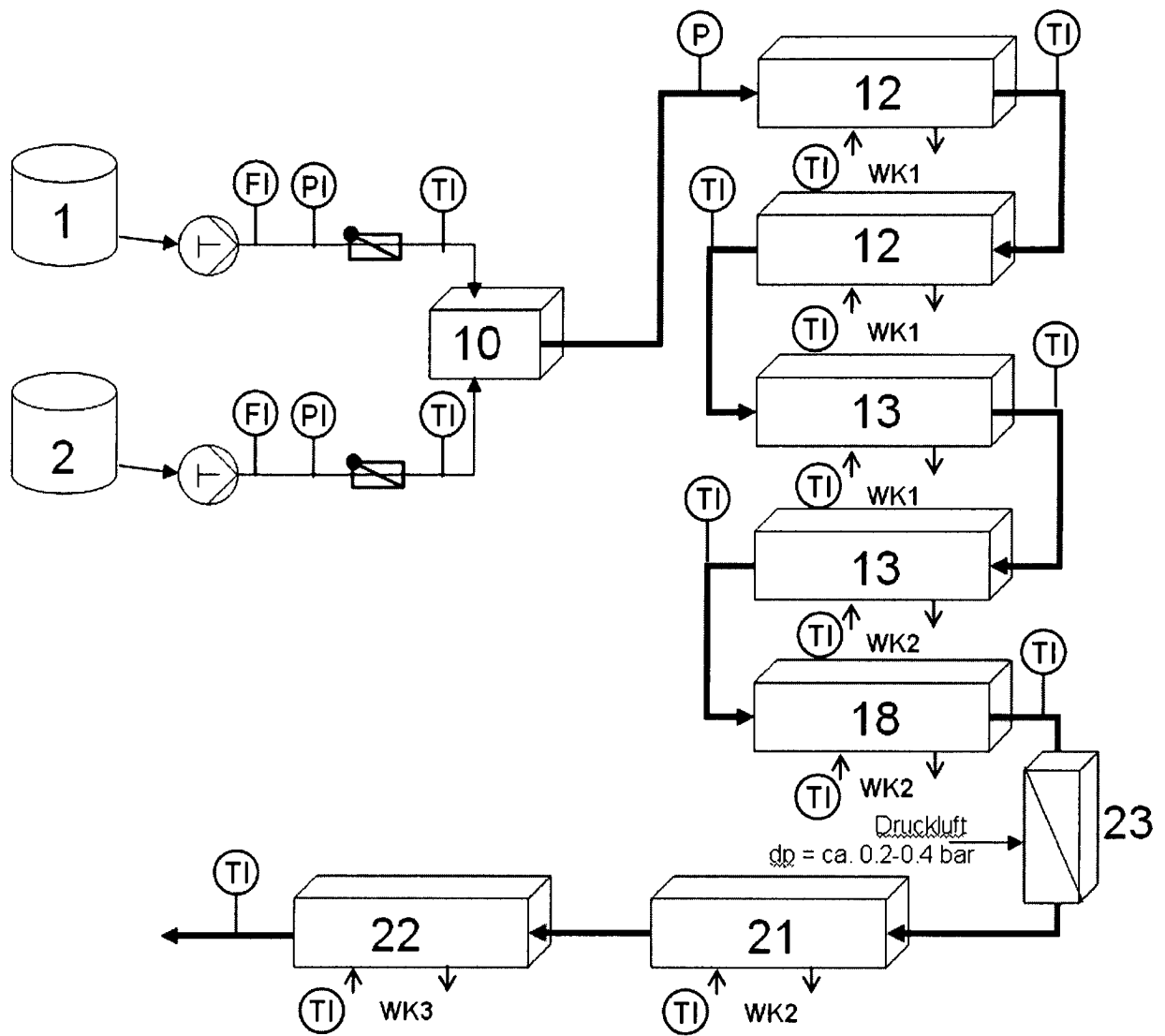


Fig. 1