

(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  
07. März 2019 (07.03.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2019/042807 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 67/39 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01)  
C07C 45/75 (2006.01) C07C 47/22 (2006.01)  
C08L 33/12 (2006.01)

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).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/072419

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. August 2018 (20.08.2018)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
17188252.5 29. August 2017 (29.08.2017) EP

(71) Anmelder: **EVONIK RÖHM GMBH** [DE/DE]; Kir-  
schenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: **KRILL, Steffen**; Im Allertsgrund 8, 64367  
Mühltal (DE). **AIT AISSA, Belaid**; Martin-Buber-Straße  
103, 64287 Darmstadt (DE). **ZSCHUNKE, Florian**; Tage-  
tesweg 2, 60433 Frankfurt (DE). **KÖLBL, Gerhard**; Ein-  
siedlerstrasse 87, 64579 Gernsheim (DE). **CARLOFF, Rü-  
diger**; Malvenweg 29, 64291 Darmstadt (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, DJ, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,  
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,  
SA, 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, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) **Title:** PROCESS FOR PRODUCING OPTICAL MOLDING MATERIALS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG OPTISCHER FORMMASSEN

(57) **Abstract:** The present invention relates to a process for producing optical molding materials on the basis of methyl methacrylate, wherein said MMA is produced by means of an optimized method and the molding materials exhibit in particular a very low yellowness index. The MMA used according to the invention was produced by direct oxidative esterification of methacrolein. In particular, the present invention relates to an optimized workup of the reactor discharge of the oxidative esterification of methacrolein, by means of which in particular coloring secondary products are removed. Furthermore, this process has the advantage that fewer demands than described in the prior art are placed on plant apparatus configuration.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von optischen Formmassen auf Basis von Methylmethacrylat, wobei dieses MMA mittels einer optimierten Methode hergestellt wurde und sich die Formmassen insbesondere durch einen sehr geringen Gelbwert auszeichnen. Das erfindungsgemäß verwendete MMA wurde dabei durch direkte oxidative Veresterung von Methacrolein hergestellt. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine optimierte Aufarbeitung des Reaktorausstrags der oxidativen Veresterung von Methacrolein, mittels der besonders färbende Nebenprodukte entfernt werden. Darüber hinaus hat dieses Verfahren den Vorteil, dass an die Apparative Ausgestaltung der Anlage weniger Ansprüche als im Stand der Technik beschrieben gestellt werden müssen.



WO 2019/042807 A1

## Verfahren zur Herstellung optischer Formmassen

### Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von optischen Formmassen auf Basis von Methylmethacrylat, wobei dieses MMA mittels einer optimierten Methode hergestellt wurde und sich die Formmassen insbesondere durch einen sehr geringen Gelbwert auszeichnen. Das erfindungsgemäß verwendete MMA wurde dabei durch direkte oxidative Veresterung von Methacrolein hergestellt.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine optimierte Aufarbeitung des Reaktorausstrags der oxidativen Veresterung von Methacrolein, mittels der besonders färbende Nebenprodukte entfernt werden. Darüber hinaus hat dieses Verfahren den Vorteil, dass an die Apparative Ausgestaltung der Anlage weniger Ansprüche als im Stand der Technik beschrieben gestellt werden müssen.

### Stand der Technik

Methylmethacrylat wird in großen Mengen zur Herstellung von Polymeren und Copolymeren mit anderen polymerisierbaren Verbindungen eingesetzt. Weiterhin ist Methylmethacrylat ein wichtiger Baustein für diverse, auf Methacrylsäure (MAS) basierenden Spezialester, die durch Umesterung mit dem entsprechenden Alkohol hergestellt werden können. Hieraus ergibt sich ein großes Interesse an möglichst einfachen, wirtschaftlichen und umweltschonenden Herstellungsverfahren für diesen Ausgangsstoff. Dabei ist es besonders von Interesse, MMA oder andere Methacrylataalkylester zur Verfügung zu stellen, die in dem Polymer, z.B. zur Verarbeitung zur Formmasse zu besonders geringen Gelbfärbungen führen.

Methylmethacrylat (MMA) wird heute mittels diverser Verfahren, die von C<sub>2</sub>- C<sub>3</sub>- oder C<sub>4</sub>-Bausteinen ausgehen, hergestellt. In einem als besonders effizient geltenden Verfahren wird MMA durch Oxidation von Isobutylene oder tert-Butanol mit Luftsauerstoff in der Gasphase am heterogenen Kontakt zu Methacrolein und anschließender oxidativer Veresterungsreaktion von Methacrolein unter Verwendung von Methanol erhalten. Dieses von ASAHI entwickelte Verfahren ist unter anderem in den Druckschriften US 5,969,178 und US 7,012,039 beschrieben. Nachteil dieses Verfahrens ist insbesondere ein sehr hoher Energiebedarf. In einer Weiterentwicklung des Verfahrens wird das Methacrolein in der ersten Stufe aus Propanal und Formaldehyd gewonnen. Ein solches Verfahren ist in WO 2014/170223 beschrieben.

In US 5,969,178 ist ein solches Verfahren zur oxidativen Umsetzung von Isobuten oder tert-Butanol zu Methacrolein und die folgende oxidative Veresterung zu MMA beschrieben. In dieser zweiten Stufe wird eine flüssige, im Wassergehalt reduzierte Mischung aus Methacrolein und Methanol mit molekularem Sauerstoff und einem Palladiumkatalysator umgesetzt, wobei dieser zumeist auf einem Träger als Palladium- Blei-Katalysator vorliegt. Aus dem Rohprodukt der oxidativen Veresterung wird darauf in einer ersten Destillationsstufe ein Gemisch aus Methacrolein und Methanol unterhalb des Kopfes der Kolonne abgetrennt, während über Kopf leichtsiedende Bestandteile entfernt werden. Der MMA-haltige Sumpf wird darauf in eine zweite Destillationsstufe geführt, in der über Kopf ein Azeotrop aus Methanol und gesättigten Kohlenwasserstoffen abgetrennt wird. Der Sumpf, enthaltend das Roh-MMA wird einer weiteren Aufarbeitung zugeführt, während aus der über Kopf gewonnenen Fraktion mittels einem Phasentrenner und einer dritten Destillationskolonne Methanol isoliert und zurück in den Reaktor geführt wird. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Methanol aufgrund des gebildeten Azeotrops relativ viel Wasser enthalten kann und damit einer Entwässerung zugeführt werden muss.

Als Alternative zu diesem Verfahren offenbart die US 5,969,178 die Aufarbeitung in nur einer Kolonne, wobei sich bei dieser der Zulauf zwingend oberhalb des Sumpfes befindet. Über Kopf werden dieser Kolonne leichtsiedende Bestandteile aus dem Reaktorausstrag entfernt. Im Sumpf verbleibt eine Mischung aus Roh-MMA und Wasser, welche einer weiteren Aufarbeitung zuzuführen ist. Über einen Seitenstrom, dessen genaue Lage zunächst bestimmt werden muss und die durch Hinzufügen verschiedener Siedeböden eingestellt werden kann, wird der Kolonne schließlich eine Mischung aus Methacrolein und Methanol, gedacht zur Zurückführung in den Reaktor, entnommen. US 5,969,178 weist dabei selbst darauf hin, dass ein solches Verfahren aufgrund diverser Azeotrope schwierig durchzuführen ist. Darüber hinaus spielt dabei insbesondere Methacrylsäure, die immer als Nebenprodukt vorliegt eine große Rolle. Nach diesem Verfahren, auch wenn die US 5,969,178 darüber schweigt, würde die Methacrylsäure derart abgetrennt werden, dass sie in einer der Entsorgung zuzuführenden Phase verbleibt und sich eine Isolierung nur bedingt lohnen würde. Damit jedoch sinkt die Gesamtausbeute an methacrylischen Produkten dieses Verfahrens.

In US 7,012,039 wird eine etwas abweichende Aufarbeitung des Reaktorausstrags der oxidativen Veresterung offenbart. Hier wird in einer ersten Destillationsstufe über Siebböden Methacrolein über Kopf abdestilliert und die wässrige, MMA haltige Mischung aus dem Sumpf in einen Phasenseparator geleitet. In diesem wird die Mischung durch Zugabe von Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 2 eingestellt. Die Trennung des schwefelsauren Wassers von der organischen bzw. Öl-Phase erfolgt dann mittels Zentrifugieren. Diese Ölphase wird in einer weiteren Destillation in hochsiedende Bestandteile und eine MMA haltige Phase, welche über Kopf abgezogen wird, getrennt. Die MMA haltige Phase wird danach in einer dritten Destillation von niedrigsiedenden Bestandteilen getrennt. Darauf folgt noch eine vierte Destillation zur endgültigen Reinigung.

Problematisch an diesem Verfahren ist die Schwefelsäure, die in großen Mengen zugegeben werden muss und in Teilen der Anlage korrosiv wirken kann. Entsprechend müssen diese Teile, wie insbesondere der Phasenseparator oder auch die zweite Destillationskolonne aus dafür geeigneten Materialien gefertigt sein.

Weiterhin schweigt auch die US 7,012,039 über den Umgang mit der gleichsam anfallenden Methacrylsäure oder dem im Produkt verbleibenden restlichen Methanol. Es ist jedoch zu vermuten, dass die erstgenannte in den Destillationsstufen mit abgetrennt wird, während das Methanol nur teilweise mit dem Methacrolein gewonnen und zurückgeführt werden kann, während der Rest wahrscheinlich in der dritten Destillationsstufe verloren geht.

WO 2014/170223 beschreibt ein ähnliches Verfahren wie US 7,012,039. Es besteht nur der Unterschied, dass in der eigentlichen Reaktion mittels Zugabe einer methanolischen Natriumhydroxidlösung in einer Kreislaufführung der pH-Wert eingestellt wird. Dies dient unter anderem dazu, den Katalysator zu schonen. Weiterhin ist die Abtrennung der wässrigen Phase in der Phasenseparation aufgrund des Salzgehalts einfacher. Es führt jedoch auch dazu, dass die entstehende Methacrylsäure als Natriumsalz vorliegt und später mit der wässrigen Phase abgetrennt und verworfen wird. Bei der Variante einer Schwefelsäurezugabe in der Phasenseparation wird die freie Säure zwar wiedergewonnen. Dafür fällt jedoch Natrium(hydrogen)sulfat an, welches bei der Entsorgung zu anderen Problemen führen kann.

Die WO 2017/046110 schließlich lehrt ein optimierte Aufarbeitung des aus einer oxidativen Veresterung erhaltenen roh-MMA zunächst von einer Schwerphase getrennt wird und aus dieser Schwerphase anschließend eine Alkohol-enthaltende Leichtphase abdestilliert wird, die wiederum recycelt werden kann. Das Besondere an diesem Verfahren ist zudem, dass das Methacrolein hier auf Basis von Propanal und Formaldehyd, wobei ersteres auf Basis von C2-Bausteinen, z.B. aus Ethylen und Synthesegas, gewonnen wird, erhalten wurde.

Insgesamt führen jedoch alle diese Verfahren, unabhängig von der Rohstoffbasis für das eingesetzte Methacrolein zu MMA oder im Allgemeinen Alkylmethacrylaten, die zu einer Gelbfärbung der Folgeprodukte, wie z.B. Formmassen. Es besteht also ein Verbesserungsbedarf derart, die Quelle dieser Gelbfärbung zu identifizieren und vor der Polymerisation möglichst effizient aus dem entsprechenden Alkylmethacrylat, insbesondere MMA zu entfernen.

## **Aufgabe**

In Anbetracht des Standes der Technik ist es daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein technisch verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polymerharzen zur Verfügung zu stellen, die eine besonders geringe Gelbfärbung aufweisen.

Insbesondere bestand die Aufgabe, die zur Herstellung dieser Polymerharze eingesetzten Alkylmethacrylate, insbesondere MMA auf Basis einer oxidativen Veresterung von Methacrolein zur Verfügung zu stellen.

Darüber hinaus lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, die bei der oxidativen Veresterung von Methacrolein entstehenden, zur Gelbfärbung der Folgeprodukte führenden Nebenprodukte zu identifizieren und effizient aus dem Alkylmethacrylat zu entfernen.

Insbesondere bestand auch die Aufgabe, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das mit einem möglichst geringen Entsorgungsaufwand, insbesondere durch ein reduziertes Anfallen organischer Bestandteile und Säuren im Abfallstrom, betrieben werden kann.

Weiterhin soll das Verfahren gegenüber dem Stand der Technik kostengünstig, insbesondere in Bezug auf die bei der Konstruktion der Anlage zu verwendenden Materialien sein.

## Lösung

Gelöst wurden diese Aufgaben durch die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Herstellung von Alkylmethacrylatharzen. Dieses Verfahren weist die folgenden Verfahrensschritte auf:

- a. Herstellung von Methacrolein in einem Reaktor I,
- b. oxidative Veresterung des Methacroleins in Anwesenheit eines Alkohols, Sauerstoffs und eines heterogenen Edelmetall-haltigen Katalysators bei einem Wassergehalt zwischen 0,1 und 10 Gew% und einem pH-Wert zwischen 5 und 8, bevorzugt zwischen 6 und 8 in mindestens einem Reaktor II,
- c. Nachbearbeitung des Reaktorausstrags aus Reaktor II in einem Reaktor III,
- d. Isolierung und Reinigung des roh-Alkylmethacrylats aus Reaktor III und
- e. Polymerisation der Alkylmethacrylate aus Verfahrensschritt d oder einer Mischung enthaltend Alkylmethacrylate aus Verfahrensschritt d zum Erhalt eines Alkylmethacrylatharzes.

Dabei gilt es festzustellen, dass die einzelnen Verfahrensschritte nicht kontinuierlich, direkt auf einander folgend durchgeführt werden müssen. Auch können weitere Verfahrensschritte, wie beispielsweise Zwischenreinigungen, zwischen den aufgeführten Schritten a bis e durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgen die Verfahrensschritte a bis d, optional ergänzt durch Zwischenschritte, aufeinanderfolgend in der angegebenen Reihenfolge und in einem kontinuierlichen Betrieb. Verfahrensschritt e dagegen kann zeitlich und räumlich deutlich getrennt von den anderen Schritten, nach einer optionalen zusätzlichen Reinigung, Transport und/oder Lagerung auch Wochen oder sogar Monate nach der Monomersynthese der Schritte a bis d durchgeführt werden.

Erfindungsgemäß zeichnet sich die vorliegende Erfindung insbesondere dadurch aus, dass in Verfahrensschritt c in Reaktor III der Wassergehalt um mindestens 0,5 Gew%, bevorzugt um mindestens

0,75 Gew%, insbesondere bevorzugt um mindestens 1 Gew% höher ist als in Reaktor II. Zusätzlich ist die Alkoholkonzentration in Verfahrensschritt c in Reaktor III geringer ist als in Reaktor II, in dem Verfahrensschritt b durchgeführt wird. Schließlich ist dieses neuartige Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert in Reaktor III zwischen 0,5 und 7, insbesondere zwischen 0,5 und 6 liegt und dabei mindestens 0,5 geringer als in Reaktor II eingestellt wird.

Grundsätzlich kann das Methacrolein in Verfahrensschritt a in Reaktor I auf Basis von C2- oder C4-Bausteinen hergestellt werden. Bevorzugt handelt es bei Verfahrensschritt a um die Umsetzung von Propanal mit Formaldehyd in Gegenwart mindestens einer Säure und optional eines Amins, also um einen Verfahrensschritt, der von C2-Bausteinen ausgeht. Insbesondere kann das erfinderische Verfahren auf die Kombinationen aus einem solchen C2-basierten Verfahren zur Herstellung des Methacroleins und eine anschließende oxidative Veresterung zu einem Alkylmethacrylat in Verfahrensschritt b angewendet werden. Dies betrifft insbesondere die Beschreibungen für eine solche Kombination der Verfahrensschritte a und b, wie sie beispielsweise in DE 3 213 681, US 4,408,079, CN 1 038 461 04 oder in der europäischen Patentanmeldung mit dem Anmeldeaktenzeichen 14185345.7 zu finden ist.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Alkohol in Verfahrensschritt b um Methanol und bei dem Alkylmethacrylat, welches sich als Rohprodukt aus diesem Verfahrensschritt ergibt, entsprechend um MMA.

Bevorzugt wird in Verfahrensschritt c dem Reaktor III zur Einstellung des pH-Werts eine organische und/oder eine mineralische Säure zugegeben. Dabei gleichzeitig oder unabhängig und genauso bevorzugt wird in diesem Reaktor III Dimethoxyisobuten mit Wasser in Methacrolein und Methanol gespalten.

Die Säurezugabe kann dabei dergestalt erfolgen, dass diese direkt in Reaktor III geleitet wird. Alternativ kann die Säure jedoch auch der Zuleitung aus z.B. Reaktor II in Reaktor III zugeführt werden. Weiterhin möglich ist, dass das Rohprodukt aus Reaktor II erst in einer Mischkammer mit der Säure versehen wird, bevor eine Zuleitung dieser Mischung in den Reaktor III erfolgt.

Insbesondere bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren in Bezug auf Verfahrensschritt c dadurch gekennzeichnet, dass zur Einstellung des pH-Werts Schwefelsäure in Reaktor III gegeben wird, und dass die Flüssigphase in Reaktor III eine Temperatur zwischen 0 und 140 °C aufweist. Dabei hängt diese Innentemperatur, gemessen in der Flüssigphase, insbesondere von der genauen Ausgestaltung des verwendeten Reaktors ab. Erfindungsgemäß gibt es bezüglich der genauen Ausgestaltung des Reaktors III vier besonders bevorzugte Ausführungsformen:

In der ersten Ausführungsform handelt es sich bei Reaktor III um eine Destillationskolonne. In diesem Fall wird die Säure, optional zusammen mit zusätzlichem Wasser, bevorzugt in den Sumpf dieser Destillationskolonne eingeleitet. In diesem Kolonnensumpf finden sich dabei unter anderem flüssiges Methacrolein und Teile des verbleibenden Alkohols, die dabei von dem roh-Alkylmethacrylat bei einer Temperatur zwischen 50 und 100 °C getrennt werden.

In der zweiten bevorzugten Ausführungsform des Verfahrensschritts c handelt es sich bei Reaktor III um einen Phasentrenner, in dessen wässrige Phase die Säure und optional zusätzliches Wasser eingeleitet werden. In diesem Phasentrenner wird eine wässrige Phase, enthaltend den verbleibenden Alkohol, von einer organischen Phase, enthaltend das Alkylmethacrylat, bei einer Temperatur zwischen 0 und 100 °C getrennt.

In der dritten bevorzugten Ausführungsform des Verfahrensschritts c handelt es sich bei Reaktor III um einen Rohrreaktor, in dem der Reaktorausstrag aus Reaktor II mit einer Innentemperatur zwischen 50 und 140 °C, die Säure und optional zusätzliches Wasser vermischt werden. Diese Mischung kann anschließend in eine Destillationskolonne oder einen Phasentrenner geleitet werden.

In der vierten bevorzugten Ausführungsform des Verfahrensschritts c handelt es sich bei Reaktor III um einen kontinuierlich betriebenen Rührreaktor. Auch in diesem Reaktor wird analog zu dem zuvor beschriebenen Rohrreaktor der Reaktorausstrag aus Reaktor II bei einer Innentemperatur zwischen 50 und 140 °C mit der Säure und optional zusätzlichem Wasser vermischt. Anschließend wird diese Mischung bevorzugt in eine Destillationskolonne oder einen Phasentrenner geleitet.

Die genaue Ausgestaltung des Verfahrensschritts d ist dem Fachmann leicht, insbesondere in Hinblick auf die genaue Ausgestaltung der vorangehenden Verfahrensschritte herleitbar. Dabei können eine Reihe verschiedener Reinigungsstufen, bevorzugt, jedoch nicht zwangsläufig in Serie geschaltet, eingesetzt werden. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Isolierungs- und Reinigungsstufen um mindestens einen optionalen Phasentrenner, mindestens eine Hochsiederkolonne, mindestens eine Niedersiederkolonne und optional um mindestens eine Kristallisationskammer. Besonders bevorzugt werden diese Vorrichtungen in Reihe durchlaufen.

Einen weiteren wichtigen Verfahrensschritt stellt Verfahrensschritt e, die Polymerisation des Produktes aus Verfahrensschritt d, dar. Bezüglich Verfahrensschritt e gibt es naturgemäß viele alternative Ausführungsformen. So kann in Verfahrensschritt e aus dem Alkylmethacrylat oder aus einer Mischung, enthaltend mindestens ein Alkylmethacrylat aus Verfahrensschritt d ein Polymer oder eine Mischung, enthaltend ein Polymer, hergestellt werden. Bei einer solchen Mischung kann es sich zum Beispiel um eine nur teilweise polymerisierte Monomermischung, z.B. in Form eines Sirups oder eines sogenannten MoPo (Monomer-Polymer-System) handeln. Die Polymerisation kann dabei mittels Substanz-, Emulsions-, Suspensions- oder Lösungspolymerisation erfolgen. In der Regel handelt es sich bei der Polymerisation um eine radikalische Polymerisation. Es ist aber auch möglich andere Polymerisation wie eine anionische oder beispielsweise eine Gruppen-Transfer-Polymerisation einzusetzen. Bei der Polymerisation wird erfindungsgemäß ein Alkylmethacrylatharz hergestellt, welches beispielsweise anschließend zu einer Formmasse oder in Mischung mit anderen Komponenten zu einer Formmasse verarbeitet werden kann.

Polymerharze sind durch Wahl einer geeigneten Temperatur thermoplastisch verformbare Polymere. Je nach Molekulargewicht der Polymerketten des Polymeren, Polymeranteil im Polymerharz und einer optional vorliegenden Teilvernetzung der Polymerketten, kann die Umformtemperatur bei Alkylmethacrylatpolymeren bei über 320°C liegen. Sollte die Polymerisation von Alkylmethacrylaten in Gegenwart von vernetzend wirkenden Monomeren oder Stoffen erfolgen, so steigt in der Regel der Anteil an Polymerketten die miteinander vernetzt sind. Die notwendige Temperatur für die thermoplastische Umformung des Polymerharzes wird dadurch steigen. Bei sehr hohen Gehalten Vernetzermomeren oder Stoffen, die zur Vernetzung führen steigt die notwendige Umformtemperatur bis in den Bereich der thermischen Degradation des Polymerharzes.

Erfindungsgemäß werden unter einem Polymerharz auch solche, wie bereits ausgeführte Systeme verstanden, die nur teilweise polymerisiert wurden.

Erfindungsgemäß können die zu polymerisierenden Zusammensetzungen neben den obigen, erfindungsgemäß über die Verfahrensschritte a bis d hergestellten Alkylmethacrylaten auch weitere ungesättigte Monomere aufweisen, die mit Methylmethacrylat und den zuvor genannten (Meth)acrylaten copolymerisierbar sind. Hierzu gehören unter anderem Alkyl(meth)acrylate, Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Norbornyl(meth)acrylat, Styrol, substituierte Styrole, Vinylcyclohexan, Vinylacetat, (Meth)acrylsäure, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, n-Isopropyl(meth)acrylamid, (Meth)acrylamid und Acrylnitril.

Optional enthält das Polymerharz Zusatzstoffe bzw. Additive, die diesem vor oder nach Verfahrensschritt e, bevorzugt vor Verfahrensschritt e zugesetzt werden können. Hierzu gehören unter anderem UV-Stabilisatoren, UV-Absorber, Gleitmittel, Antistatika, Flammenschutzmittel, Additive zur Erhöhung der Kratzfestigkeit, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, organische Phosphorverbindungen, Verwitterungsschutzmittel und/oder Weichmacher.

Insbesondere gibt es erfindungsgemäß bezüglich Verfahrensschritt e drei besonders bevorzugte Ausführungsformen:

In der ersten Ausführungsform, das Verfahren der Suspensionspolymerisation, wird eine thermoplastisch verformbare Formmasse erhalten, in dem das Polymerharz mit hohem Monomerumsatz, z.B größer gleich 80% optional getrocknet wird, um nicht umgesetzten Alkylmethacrylate, andere Monomere oder Wasser abzuziehen. Das erhaltene Perlpolymerisat kann dann optional in einem Entgasungsapparat, wie beispielsweise einem Kneiter oder einem Entgasungsextruder, weiter entgast und anschließend granuliert werden. Die Granulate oder Polymerharzperlen können im nachfolgenden Schritt in geeigneten Verarbeitungsapparaten zu den gewünschten Formkörpern weiter verarbeitet werden.

In einer zweiten Ausführungsform, das Verfahren der Lösungs- oder Substanzpolymerisation, wird aus Verfahrensschritt d oder aus einer Mischung enthaltend zumindest ein Alkylmethacrylat gemäß Verfahrensschritt d mittels radikalischer Polymerisation ein Polymersirup gebildet. Dieser Sirup wird darauf optional in einem geeigneten Entgasungsapparat entgast, um nicht umgesetzten Alkylmethacrylate, andere Monomere oder Wasser abziehen. Der entgaste Polymersirup wird dann optional granuliert. Die Granulate können im nachfolgenden Schritt in geeigneten Verarbeitungsapparaten zu den gewünschten Formkörpern weiter verarbeitet werden.

In einer dritten Ausführungsform, das Verfahren der Blockpolymerisation, wird die Polymerisation einer optional Lösungsmittel enthaltenen Mischung bis zu einem Feststoffgehalt von 80 Gew% durchgeführt. Bevorzugt wird bei dieser Ausführungsform ein lösungsmittelfreies System bis zu einem Umsatz von kleiner 80% polymerisiert. Bevorzugt wird die Polymerisation in einem lösungsmittelfreien System bis zu einem Umsatz von kleiner 80% durchgeführt. Anschließend wird der Polymersirup dann in eine Form gegossen. Dabei können Zuschlagstoffe zugegeben werden. In der Form wird die Polymerisation des Polymersirups dann zu höheren Umsätzen fortgeführt. Enthält der Polymersirup keine Vernetzermomere oder ist der Gehalt an Vernetzermomeren gering, dann kann die Form anschließend thermisch umgeformt werden. Bei höheren Gehalten an Vernetzermomeren ist eine thermische Umformung deutlich schwieriger.

Optimalerweise werden die zumindest optional in allen drei Ausführungsformen gewonnenen durch Entgasung gewonnenen Recyclate zurückgeführt und in einem weiteren Polymerisationsschritt e eingesetzt. Dabei kann es zur Anreicherung von Nebenprodukten, insbesondere solchen mit geringerem Dampfdruck während des Prozesses kommen. Diese Anreicherung, insbesondere mit den bei dem C2-Verfahren gebildeten Dimethoxyisobuten (DMIB) und Methylisobutyrat führt bei späteren Chargen zu einer weiter zunehmenden Gelbfärbung des Formkörpers. Daher müssen nach einigen Recyclaten Teile des Recyclates verworfen werden, um den Recyclatkreislauf bezüglich dieser Nebenprodukte abzureichern. Dies wiederum führt zu einer Verringerung der Polymergesamtausbeute. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es jetzt überraschend möglich, deutlich mehr Chargen unter Rückführung und Wiederverwendung des Recyclats durchzuführen und somit die Polymergesamtausbeute relevant zu steigern.

Mit dem C2-Verfahren werden erfindungsgemäß Verfahren beschrieben, die bei der Synthese eines Alkylmethacrylats von einem C2-Baustein ausgehen. Besonders bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung dazu das Propanal in Verfahrensschritt a) auf Basis von Ethylen und Synthesegas gewonnen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Alkylmethacrylatharze können vielfältig Verwendung finden. Dabei ist einerseits zwischen transparenten und nicht transparenten und andererseits zwischen farbigen und farblosen Formkörpern, die aus den Alkylmethacrylatharzen hergestellt werden, zu unterscheiden.

So können transparente Formkörper, bevorzugt farblose, transparente Alkylmethacrylatharze insbesondere zur Herstellung von Formkörpern zur Verwendung als Lichtleiterplatten, als Scheinwerferlinsen, in Scheinwerferabdeckungen, in Abdeckungen von Lichtquellen, in Displayabdeckungen, in Lärmschutzwänden oder in der Konstruktion von Gewächshäusern eingesetzt werden. Naturgemäß ist insbesondere für farblose Produkte, ganz besonders für transparente, farblose Produkte der Gelbwert des Polymers, aus dem der Formkörper hergestellt wurde, von besonders hoher Bedeutung, so dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren jetzt überraschend auch Alkylmethacrylate, hergestellt auf Basis von C2-Rohstoffen, eingesetzt werden können.

Farbig eingefärbte Alkylmethacrylatharze, insbesondere solche die gefüllt und damit intransparent sind, können zu Formkörpern, bevorzugt zur Verwendung in Abdeckungen, in Säulenblenden oder in Zierleisten im PKW-Innen- und/oder Außenbereich eingesetzt werden. Jedoch selbst für gefärbt, intransparent verwendete Alkylmethacrylatharze spielt der Gelbwert in Bezug auf die Farbechtheit, die Farbstabilität und die universelle Verwendbarkeit der Farbrezepturen bei Alkylmethacrylaten aus anderen Verfahren eine große Rolle.

Neben dem aufgeführten Verfahren sind auch neuartige Alkylmethacrylate, welche beispielsweise als Produkt aus den erfindungsgemäßen Verfahrensschritten a bis d gewonnen werden können, Bestandteil der vorliegenden Erfindung. So zeichnen sich diese neuartigen Alkylmethacrylate dadurch aus, dass das Alkylmethacrylat zwingend DMIB als Bestandteil aufweist. Darüber hinaus weist das Alkylmethacrylat in der Regel auch Methylisobutyrat auf.

Insbesondere handelt es sich bei diesen Alkylmethacrylaten um solche, die mittels einem sehr vorteilhaften Verfahren, welches von einer C2- anstelle einer C3- oder C4-Basis als Grundbaustein der Methacrylatsynthese ausgeht, hergestellt werden können. C3- oder C4-basierte Alkylmethacrylate weisen dieses Nebenprodukt in der Regel gar nicht auf. Neu ist dabei insbesondere an diesem Alkylmethacrylat, dass dieses im Vergleich zu den im Stand der Technik beschriebenen Materialien zwar DMIB aufweist, dieses jedoch in einem nicht bekannten Gehalt kleiner 300 ppm, bevorzugt kleiner 150 ppm, ganz besonders bevorzugt kleiner 100 ppm, optimalerweise kleiner 80 ppm und in äußerst optimaler Ausführung kleiner 20 ppm. Dabei sind insbesondere Gehalte kleiner 100 ppm besonders geeignet, Methacrylatharze ohne sichtbare Gelbfärbung herzustellen.

Weiterhin bevorzugt weist das erfindungsgemäße Alkylmethacrylat zusätzlich einen Methylisobutyrat-Gehalt kleiner 600 ppm, besonders bevorzugt kleiner 300 ppm und insbesondere bevorzugt kleiner 100 ppm auf.

Neben diesen Alkylmethacrylaten sind ferner Alkylmethacrylatharze, die aus einer Monomermischung, enthaltend 30 bis 100 Gew% der erfindungsgemäßen Alkylmethacrylate hergestellt werden, Bestandteil der vorliegenden Erfindung. Diese Alkylmethacrylatharze können darüber hinaus aus Mischungen, die 0 bis 70 Gew% weiterer mit Alkylmethacrylaten co-polymerisierbarer Monomere und/oder mittels anderer Verfahren

hergestellter Alkylmethacrylate, sowie optional 0 bis 5 Gew% weiterer Zuschlagstoffe enthalten, hergestellt werden.

Bevorzugt sind diese Alkylmethacrylatharze dadurch gekennzeichnet, dass dieses Alkylmethacrylatharz ein gewichtsmittleres Molekulargewicht, bestimmt mittels Gel Permeations Chromatography (GPC), zwischen 50.000 g/mol und 2.000.000 g/mol aufweist. Insbesondere bevorzugt handelt es sich bei dem in dem Alkylmethacrylatharz verwendeten, erfindungsgemäß herstellbaren Alkylmethacrylat um Methylmethacrylat.

Der überraschend identifizierte negative Effekt, den das DMIB in einem Alkylmethacrylatharz und den daraus hergestellten Folgeprodukten bewirkt, ist neben der Gelbfärbung eine verringerte thermische Stabilität des Produkts. Dies ist auf einen stärkeren Polymerkettenabbau bei der thermischen Verarbeitung zurückzuführen und kommt insbesondere bei der Verarbeitung zu einem Formkörper und bei der Aufarbeitung des Polymersirups zum Tragen. Überraschend wurde jetzt festgestellt, dass ein erfindungsgemäßes Methacrylatharz, ein erfindungsgemäßes Methacrylat bzw. ein erfindungsgemäß hergestelltes Methacrylatharz beide Nachteile nicht aufweist.

#### Beispiele

Um die Qualität der Alkylmethacrylatharze zu untersuchen, wurde Methylmethacrylat gemäß den Verfahrensschritten a bis d aus dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von PMMA polymerisiert. Aus dem erhaltenen Polymer wurden anschließend 145 mm lange Messformkörper hergestellt, an denen die optischen Eigenschaften gemessen wurden.

Für die Herstellung der Polymere wurden folgende Rohstoffe eingesetzt:

Methylmethacrylat von Evonik Industries und aus Verfahren a bis d stabilisiert mit 3 ppm Hydroquinonmonomethylether.

n-Dodecylmercaptan wurde von der Firma Chevron Phillips und

tert-Butylperisononanoat von der Firma United Initiator GmbH bezogen.

Zur Polymerisation wurden die Edukte kontinuierlich einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit einem Innenvolumen von 2,4 L zugeführt und dabei darauf geachtet, dass die Polymerisationstemperatur immer im Bereich zwischen 120 °C und 150 °C liegt. Die Polymerisation erfolgte bis zu einem Monomer-Umsatz von 55%. Die Restmonomere des Polymersirups des Auslaufes wurden auf einem Extruder bei 250°C kontinuierlich entgast. Die so erhaltenen Polymerstränge der entgasten Polymerschmelze wurden an der Luft abgekühlt und anschließend granuliert.

Reaktorzulauf für die Polymerisation

3500 g/h Methylmethacrylat

7,0 g/h n-Dodecylmercaptan

2,0 g/h tert-Butylperisononanoat

Zur Beurteilung der optischen Qualität der Polymere wurde Polymergranulat bei 220 °C und 50 bar Druck zu Formkörpern gepresst, aus denen dann Stäbe mit den Abmessungen 10 mm x 10 mm x 145 mm herausgeschnitten und die Oberflächen mittels Diamantschleifer poliert wurde.

Der Gelbwert Y.I. und Transmissionskoeffizient D<sub>65/10°</sub> dieses Formkörpers wurden über die 145 mm Länge in einem Varian Cary 5000 gemessen.

Zu den spezifischen Beispielen sind im Weiteren die jeweiligen Nebenproduktanteile an DMIB bzw. Methylisobutyrat in den Monomeren aus Verfahrensschritt d angegeben. Die in den Beispielen 3 und 4 eingesetzten MMA-Chargen dienen als Referenz. Dieses jeweilige MMA wurde mittels eines C3-Verfahrens produziert und enthält entsprechend weder DMIB, noch Methylisobutyrat.

Beispiel 1

Methylmethacrylat aus Verfahren a bis d mit

<6 ppm DMIB; 230 ppm Methylisobutyrat

(nach Verfahrensschritt d)

Dabei wurde insbesondere in Bezug auf Verfahrensschritt c folgender Prozess eingesetzt:

Der Austrag aus Verfahrensschritt b, Reaktor II, wurde zur Aufarbeitung in den Verfahrensschritt c, Reaktor III geleitet. Reaktor III wurde als kontinuierlich betriebener Rührkessel mit nachgeschaltetem Dekanter ausgeführt.

pH-Wert in Rührkessel: 2

Verweilzeit in Rührkessel: 60min

Temperatur im Rührkessel: 25 °C

Verweilzeit im Dekanter: 60min

Temperatur im Dekanter: 25 °C

Zuläufe in den Reaktor III, Verfahrensschritt c:

1. Saure wässrige Phase:

Schwefelsäure 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>= 1,05 g/h

Wasser= 106,05 g/h

2. Zulaufs aus Verfahrensschritt b:

MMA= 56,11 Gew%

Methanol= 13,67 Gew%

DMIB =1659 ppm

Methylisobutyrat=305 ppm

Organischer Rest= 18,57 Gew%

H<sub>2</sub>O= 11,44 Gew%

Total Flow : 150 g/h

Zusammensetzung des roh-Alkylmethacrylats nach Verfahrensschritt c:

DMIB < 6ppm (1 ppm in der organischen Phase)

Methylisobutyrat organische Phase = 449 ppm

Methylisobutyrat wässrige Phase= 14 ppm

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Methylmethacrylat aus Verfahren a, b und d, ohne Verfahrensschritt c mit  
1550 ppm DMIB; 475 ppm Methylisobutyrat

Beispiel 3 (Referenzbeispiel)

Methylmethacrylat von Evonik Industries versetzt mit  
1000 ppm DMIB; 50 ppm Methylisobutyrat

Beispiel 4 (Referenzbeispiel)

Methylmethacrylat von Evonik Industries als Referenz mit  
< 5 ppm DMIB; 50 ppm Methylisobutyrat

Im Beispiel 1 wurde MMA gemäß der Verfahrensschritte 1 a bis d eingesetzt und ein geringer Gelbwert und eine hohe Transmission erzielt. Der Gehalt an DMIB ist mit kleiner 6ppm niedrig. Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel) verwendet MMA gemäß Verfahrensschritte a, b und d, aber ohne den Aufarbeitungsschritt c. Der Gehalt an DMIB ist mit 1550 ppm höher als im Beispiel 1 wodurch sich ein höherer Gelbwert und eine geringere Transmission des Polymethacrylatharzes ergeben. In Beispiel 3 und 4 (Referenzbeispiele) wurde jeweils Evonik MMA aus dem ACH Verfahren, in dem kein DMIB gebildet wird, verwendet. Einmal mit künstlich zugesetzten 1000 ppm DMIB und in Beispiel 4 ohne Zusatz von DMIB. Beispiel 3 zeigt wieder einen höheren Gelbwert und eine geringere Transmission als Beispiel 4.

Die Kondensate der entgasten Restmonomere waren bei hohen DMIB-Gehalten im eingesetzten MMA sehr gelb, Beispiel 2 und Beispiel 3.

Tabelle 1: gegenübergestellte Ergebnisse

	MMA	DMIB [ppm]	Methylisobutyrat [ppm]	Y.I. 145mm Polymer [-]	Transmission D65/10° Polymer [%]	Y.I. 10mm Kondensat [-]
Beispiel 1	Verfahren a-d	<6	230	4,1	92,2	3,2
Beispiel 2	Verfahren a-d / ohne c	1550	475	12,0	91,5	9,8
Beispiel 3	Evonik Ind.	1000	50	7,0	91,8	8,7
Beispiel 4	Evonik Ind.	<1	50	4,1	92,7	3,5

Die jeweiligen Gelbwerte der Kondensate der entgasten Polymersirups werden durch die DMIB Konzentration im eingesetzten Alkylmethacrylat beeinflusst. So sind die Gelbwerte der Vakuumkondensate aus den Beispielen 1 und 4 sehr gering während die Vakuumkondensate der Beispiele 2 und 3 deutlich höher sind.

## Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylmethacrylatharzen, aufweisend die Verfahrensschritte
  - a. Herstellung von Methacrolein in einem Reaktor I,
  - b. oxidative Veresterung des Methacroleins in Anwesenheit eines Alkohols, Sauerstoffs und eines heterogenen Edelmetall-haltigen Katalysators bei einem Wassergehalt zwischen 0,1 und 10 Gew% und einem pH-Wert zwischen 5 und 8 in mindestens einem Reaktor II,
  - c. Nachbearbeitung des Reaktorausstrags aus Reaktor II in einem Reaktor III,
  - d. Isolierung und Reinigung des roh-Alkylmethacrylats aus Reaktor III und
  - e. Polymerisation der Alkylmethacrylate aus Verfahrensschritt d oder einer Mischung enthaltend Alkylmethacrylate aus Verfahrensschritt d zum Erhalt eines Alkylmethacrylatharzes,dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritt c in Reaktor III der Wassergehalt um mindestens 0,5 Gew% höher ist als in Reaktor II, die Alkoholkonzentration geringer ist als in Reaktor II und der pH-Wert zwischen 0,5 und 6, dabei mindestens 0,5 geringer als in Reaktor II eingestellt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Verfahrensschritt a in Reaktor I um die Umsetzung von Propanal mit Formaldehyd in Gegenwart mindestens einer Säure und optional eines Amins handelt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Alkohol um Methanol und bei dem Alkylmethacrylat um MMA handelt.
4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritt c dem Reaktor zur Einstellung des pH-Werts eine organische und/oder eine mineralische Säure zugegeben wird, und dass in diesem Reaktor Dimethoxyisobuten mit Wasser in Methacrolein und Methanol gespalten wird.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritt e aus dem Alkylmethacrylat oder aus einer Mischung enthaltend mindestens ein Alkylmethacrylat aus Verfahrensschritt d mittels Substanz-, Emulsions-, Suspensions- oder Lösungspolymerisation ein Alkylmethacrylatharz hergestellt und anschließend zu einer Formmasse oder in Mischung mit anderen Komponenten zu einer Formmasse verarbeitet wird.

6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritt e aus dem Alkylmethacrylat aus Verfahrensschritt d oder aus einer Mischung enthaltend zumindest ein Alkylmethacrylat gemäß Verfahrensschritt d mittels radikalischer Polymerisation bis zu einem Feststoffgehalt von weniger als 80% ein Sirup gebildet wird, dieser in eine Form gegossen und dort auspolymerisiert wird.
7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritt e aus dem Alkylmethacrylat aus Verfahrensschritt d oder aus einer Mischung enthaltend zumindest ein Alkylmethacrylat gemäß Verfahrensschritt d mittels radikalischer Lösungs- oder Substanzpolymerisation ein Sirup gebildet wird, dieser optional entgast, optional granuliert, und zu einem Formkörper verarbeitet wird.
8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritt e aus dem Alkylmethacrylat aus Verfahrensschritt d oder aus einer Mischung enthaltend zumindest ein Alkylmethacrylat gemäß Verfahrensschritt d mittels radikalischer Suspensionspolymerisation bei einem Umsatz von mindestens 80% der Monomere ein Polymerharz gebildet wird, dieses optional getrocknet wird, dieses optional entgast, optional granuliert wird und aus dem Granulat oder der Polymerharzperlen Formkörper hergestellt werden.
9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das in einem Entgasungsschritt gewonnene Recyclat zurückgeführt und der Monomermischung in einem Verfahrensschritt e zugeführt wird.
10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritt c Schwefelsäure zur Einstellung des pH-Werts in Reaktor III gegeben wird, und dass die Flüssigphase in Reaktor III eine Temperatur zwischen 0 und 140 °C aufweist.
11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Reaktor III um eine Destillationskolonne handelt, in deren Sumpf die Säure und optional zusätzliches Wasser eingeleitet werden, und in der Methacrolein und Teile des verbleibenden Alkohols von dem roh-Alkylmethacrylat bei einer Temperatur zwischen 50 und 100 °C getrennt werden.
12. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Reaktor III um einen Phasentrenner handelt, in dessen wässrige Phase die Säure und optional zusätzliches Wasser eingeleitet werden, und in dem eine wässrige Phase, enthaltend den verbleibenden Alkohol, von einer organischen Phase, enthaltend das Alkylmethacrylat, bei einer Temperatur zwischen 0 und 100 °C getrennt wird.

13. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Reaktor III um einen Rohrreaktor handelt, in dem der Reaktorausstrag aus Reaktor II mit einer Innentemperatur zwischen 50 und 140 °C, die Säure und optional zusätzliches Wasser vermischt werden und diese Mischung anschließend in eine Destillationskolonne oder einen Phasentrenner geleitet wird.
14. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Reaktor III um einen kontinuierlich betriebenen Rührreaktor handelt, in dem der Reaktorausstrag aus Reaktor II mit einer Innentemperatur zwischen 50 und 140 °C, die Säure und optional zusätzliches Wasser vermischt werden und diese Mischung anschließend in eine Destillationskolonne oder einen Phasentrenner geleitet wird.
15. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Isolierungs- und Reinigungsstufen um mindestens einen Phasentrenner, mindestens eine Hochsiederkolonne, mindestens eine Niedersiederkolonne und optional um mindestens eine Kristallisationskammer handelt, und dass diese Vorrichtungen in Reihe durchlaufen werden.
16. Alkylmethacrylat, herstellbar mittels der Verfahrensschritte a bis d eines Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkylmethacrylat Dimethoxyisobuten (DMIB) und Methylisobutyrat aufweist und dabei einen DMIB-Gehalt von kleiner 300 ppm und einen Methylisobutyrat-Gehalt kleiner 600 ppm aufweist.
17. Alkylmethacrylat gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkylmethacrylat einen Gehalt an DMIB kleiner 100 ppm und einen Methylisobutyrat-Gehalt kleiner 300 ppm aufweist.
18. Alkylmethacrylatharz, dadurch gekennzeichnet, dass dieses aus einer Monomermischung, enthaltend 30 bis 100 Gew% Alkylmethacrylate gemäß Anspruch 16 oder 17 und 0 bis 70 Gew% weiterer mit Alkylmethacrylaten co-polymerisierbarer Monomere und/oder mittels anderer Verfahren hergestellter Alkylmethacrylate, sowie optional 0 bis 5 Gew% weiterer Zuschlagstoffe hergestellt wurde.
19. Verwendung eines Alkylmethacrylatharzes, hergestellt mittels eines Verfahrens gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, als transparenter Formkörper, insbesondere als Lichtleiterplatten, als Scheinwerferlinsen, in Scheinwerferabdeckungen, in Abdeckungen von Lichtquellen, in Displayabdeckungen, in Lärmschutzwänden oder in der Konstruktion von Gewächshäusern.
20. Verwendung eines Alkylmethacrylatharzes, hergestellt mittels eines Verfahrens gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, als farbig eingefärbter Formkörper in Abdeckungen, in Säulenblenden oder in Zierleisten im PKW-Innen- und/oder Außenbereich.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2018/072419**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C07C 67/39</i> (2006.01)i; <i>C07C 45/75</i> (2006.01)i; <i>C08L 33/12</i> (2006.01)i; <i>C07C 69/54</i> (2006.01)i; <i>C07C 47/22</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 7012039 B2 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP [JP]) 14 March 2006 (2006-03-14) cited in the application column 19, line 26 - column 24, line 31 column 32, lines 11-18 column 15, lines 37-55	1-20
X	WO 2017046110 A1 (EVONIK RÖHM GMBH [DE]) 23 March 2017 (2017-03-23) cited in the application page 1, lines 10-11 page 4, line 20 - page 8, line 31	1-20
X	WO 2011051032 A1 (EVONIK ROEHM GMBH [DE]; CARLOFF RUEDIGER [DE]; RECKTENWALD ROGER [DE]) 05 May 2011 (2011-05-05) page 8, paragraph 1 page 19, paragraph 1 - page 22, paragraph 2	16-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>15 October 2018</b>		Date of mailing of the international search report <b>23 October 2018</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Fitz, Wolfgang</b>  Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2018/072419**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	7012039	B2	14 March 2006	AU	2002354236	A1	09 July 2003
				CN	1596149	A	16 March 2005
				EP	1459803	A1	22 September 2004
				JP	4076227	B2	16 April 2008
				JP	WO2003053570	A1	02 September 2005
				KR	20040061010	A	06 July 2004
				TW	I257925	B	11 July 2006
				US	2005032639	A1	10 February 2005
				WO	03053570	A1	03 July 2003
				<hr/>			
WO	2017046110	A1	23 March 2017	CN	108124444	A	05 June 2018
				EP	3350153	A1	25 July 2018
				JP	2018527375	A	20 September 2018
				KR	20180053716	A	23 May 2018
				SG	11201802078S	A	27 April 2018
				TW	201722900	A	01 July 2017
				US	2018251419	A1	06 September 2018
				WO	2017046110	A1	23 March 2017
<hr/>							
WO	2011051032	A1	05 May 2011	BR	112012009219	A2	23 August 2016
				CN	102574942	A	11 July 2012
				DE	102009046197	A1	05 May 2011
				EP	2493936	A1	05 September 2012
				JP	5591342	B2	17 September 2014
				JP	2013509461	A	14 March 2013
				TW	2011134867	A	16 October 2011
				US	2012172563	A1	05 July 2012
				WO	2011051032	A1	05 May 2011
				<hr/>			
WO	2014170223	A1	23 October 2014	BR	112015025959	A2	25 July 2017
				CN	105189444	A	23 December 2015
				CN	108164417	A	15 June 2018
				EP	2986589	A1	24 February 2016
				ES	2673104	T3	19 June 2018
				JP	2016515645	A	30 May 2016
				KR	20150143785	A	23 December 2015
				RU	2015149480	A	24 May 2017
				SG	11201508639W	A	27 November 2015
				TW	201509895	A	16 March 2015
				US	2016068464	A1	10 March 2016
				US	2018050977	A1	22 February 2018
				WO	2014170223	A1	23 October 2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C67/39 C07C45/75 C08L33/12 C07C69/54 C07C47/22 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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 7 012 039 B2 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP [JP]) 14. März 2006 (2006-03-14) in der Anmeldung erwähnt Spalte 19, Zeile 26 - Spalte 24, Zeile 31 Spalte 32, Zeilen 11-18 Spalte 15, Zeilen 37-55 -----	1-20
X	WO 2017/046110 A1 (EVONIK RÖHM GMBH [DE]) 23. März 2017 (2017-03-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeilen 10-11 Seite 4, Zeile 20 - Seite 8, Zeile 31 -----	1-20
X	WO 2011/051032 A1 (EVONIK ROEHM GMBH [DE]; CARLOFF RUEDIGER [DE]; RECKTENWALD ROGER [DE]) 5. Mai 2011 (2011-05-05) Seite 8, Absatz 1 Seite 19, Absatz 1 - Seite 22, Absatz 2 ----- -/--	16-20
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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 15. Oktober 2018		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 23/10/2018
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 Fitz, Wolfgang

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2014/170223 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]; KRILL STEFFEN [DE]; BALDUF TORSTEN [DE]; KÖ) 23. Oktober 2014 (2014-10-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeilen 1-9 Seite 1, Absatz 1 - Absatz 3 -----	16-18

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/072419

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 7012039	B2	14-03-2006	AU 2002354236 A1	09-07-2003
			CN 1596149 A	16-03-2005
			EP 1459803 A1	22-09-2004
			JP 4076227 B2	16-04-2008
			JP WO2003053570 A1	02-09-2005
			KR 20040061010 A	06-07-2004
			TW 1257925 B	11-07-2006
			US 2005032639 A1	10-02-2005
			WO 03053570 A1	03-07-2003
			-----	
WO 2017046110	A1	23-03-2017	CN 108124444 A	05-06-2018
			EP 3350153 A1	25-07-2018
			JP 2018527375 A	20-09-2018
			KR 20180053716 A	23-05-2018
			SG 11201802078S A	27-04-2018
			TW 201722900 A	01-07-2017
			US 2018251419 A1	06-09-2018
			WO 2017046110 A1	23-03-2017
-----				
WO 2011051032	A1	05-05-2011	BR 112012009219 A2	23-08-2016
			CN 102574942 A	11-07-2012
			DE 102009046197 A1	05-05-2011
			EP 2493936 A1	05-09-2012
			JP 5591342 B2	17-09-2014
			JP 2013509461 A	14-03-2013
			TW 201134867 A	16-10-2011
			US 2012172563 A1	05-07-2012
			WO 2011051032 A1	05-05-2011
-----				
WO 2014170223	A1	23-10-2014	BR 112015025959 A2	25-07-2017
			CN 105189444 A	23-12-2015
			CN 108164417 A	15-06-2018
			EP 2986589 A1	24-02-2016
			ES 2673104 T3	19-06-2018
			JP 2016515645 A	30-05-2016
			KR 20150143785 A	23-12-2015
			RU 2015149480 A	24-05-2017
			SG 11201508639W A	27-11-2015
			TW 201509895 A	16-03-2015
			US 2016068464 A1	10-03-2016
			US 2018050977 A1	22-02-2018
			WO 2014170223 A1	23-10-2014
-----				