

(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
8. Januar 2009 (08.01.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/003744 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 69/54 (2006.01) C07C 67/03 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/055667

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Mai 2008 (08.05.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 031 470.3 5. Juli 2007 (05.07.2007) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PROTZMANN, Guido** [DE/DE]; Ludwigstrasse 13, 64625 Bensheim (DE). **TRAUTHWEIN, Harald** [DE/DE]; Röntgenstr. 2, 68642 Bürstadt (DE). **KNEBEL, Joachim** [DE/DE]; Alsbacher Str. 11, 64665 Alsbach-Hähnlein (DE). **SCHÜTZ, Thorben** [DE/DE]; Carl-Ulrich-Strasse 36, 64297 Darmstadt (DE). **KÖLBL, Gerhard** [DE/DE]; Einsiedlerstrasse 87, 64579 Gernsheim (DE). **KEHR, Thomas** [DE/DE]; Bahnhofstr. 52, 64367 Muehlthal (DE). **LAUSTER, Günter** [DE/DE]; Friedlich-Engels-Strasse 1, 67547 Worms (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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING (METH)ACRYLATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON (METH)ACRYLATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing (meth)acrylates, comprising the transesterification of an alcohol with a low-boiling ester of the (meth)acrylic acid in the presence of catalysts, the alcohol released by the low-boiling ester of the (meth)acrylic acid being removed by distillation. The invention is characterized in that the mole ratio of the low-boiling ester of the (meth)acrylic acid to the feedstock alcohol present in the reaction mixture is increased during the reaction by adding low-boiling esters of the (meth)acrylic acid. The method according to the invention allows an especially cost-effective production of high-purity (meth)acrylates.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylaten, umfassend die Umesterung eines Alkohols mit einem niedrig siedenden Ester der (Meth)acrylsäure in Gegenwart von Katalysatoren, wobei der aus dem niedrig siedenden Ester der (Meth)acrylsäure freigesetzte Alkohol durch Destillation abgetrennt wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das in der Reaktionsmischung vorhandene Molverhältnis von niedrig siedendem Ester der (Meth)acrylsäure zu Eduktalkohol während der Umsetzung durch Zugabe von niedrig siedenden Ester der (Meth)acrylsäure erhöht wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine besonders kostengünstige Herstellung von (Meth)acrylaten mit einer sehr hohen Reinheit.

WO 2009/003744 A1

5

Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylaten

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylaten.

10

(Meth)acrylate sind weithin bekannte und vielfach eingesetzte Monomere. Dementsprechend sind vielfältige Methoden bekannt, um diese Verbindungen zu erhalten. Zur Herstellung von Spezial(meth)acrylaten werden vielfach Umesterungsreaktionen durchgeführt, bei denen Methylmethacrylat mit einem entsprechenden Alkohol umgesetzt wird. Zur Verbesserung der Ausbeute und der Selektivität der Reaktion wurden bisher unterschiedliche Katalysatoren eingesetzt.

15

20

Beispielsweise beschreibt die Druckschrift DE 28 05 702 die Herstellung von Estern ungesättigter Carbonsäuren. Zur Katalyse der beschriebenen Reaktionen können insbesondere Verbindungen eingesetzt werden, die Zirkonium und/oder Calcium enthalten. Zu den besonders geeigneten Katalysatoren gehört insbesondere Zirkoniumacetylacetonat. Die Umsetzungen führen zu hohen Ausbeuten von ca. 97%, bezogen auf den eingesetzten Alkohol.

25

Des Weiteren können Säuren oder Basen eingesetzt werden, um die Umesterung zu katalysieren. Derartige Reaktionen werden beispielsweise in CN 1355161, DE 34 23 443 oder EP-A-0 534 666 dargelegt. Zu den basischen Katalysatoren gehört insbesondere Lithiumamid, wie dies beispielhaft in den Druckschriften DE 34 23 443, CA 795814 und US 6,194,530 dargelegt wird.

30

Darüber hinaus wurde vorgeschlagen, die Wirtschaftlichkeit der Herstellung durch eine Zugabe der Ausgangsverbindungen im Verlauf der Reaktion zu verbessern.

So beschreibt beispielsweise die Druckschrift US 5,072,027 eine Zugabe von
5 Alkohol und Methylmethacrylat nach einem hohen Umsatz der zu Beginn der Reaktion eingesetzten Ausgangsverbindungen. Eine Erhöhung des Molverhältnisses während der Reaktion wird in dieser Druckschrift nicht beschrieben.

10 Die zuvor dargelegten Umsetzungen führen bereits zu einem hohen Umsatz und zu reinen Produkten. Aufgrund der hohen wirtschaftlichen Bedeutung von Spezial(meth)acrylaten besteht jedoch das dauerhafte Bestreben die Herstellung dieser Verbindungen weiter zu verbessern.

15 Aufgabe

In Anbetracht des Standes der Technik war es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylaten zur Verfügung zu stellen, bei dem das Produkt sehr wirtschaftlich erhalten werden kann. Darüber hin-
20 aus sollte das erhaltene (Meth)acrylat nur sehr geringe Mengen an Nebenprodukten und Katalysatorresten enthalten.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zu schaffen, bei dem (Meth)acrylate sehr selektiv erhalten werden können.

25 Darüber hinaus war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylaten zur Verfügung zu stellen, die einfach und kostengünstig durchgeführt werden können. Hierbei sollte das Produkt möglichst in hohen Ausbeuten und, insgesamt gesehen, unter geringem Energieverbrauch erhalten werden.
30

Lösung

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch
5 aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne Weiteres ableitbar
oder erschließbar sind, durch Verfahren mit allen Merkmalen des Patentan-
spruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen Verfahren wer-
den in den auf Anspruch 1 rückbezogenen abhängigen Ansprüchen unter Schutz
gestellt.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur
Herstellung von (Meth)acrylaten, umfassend die Umesterung eines Alkohols mit
einem niedrig siedenden Ester der (Meth)acrylsäure in Gegenwart von
Katalysatoren, wobei der aus dem niedrig siedenden Ester der (Meth)acrylsäure
15 freigesetzte Alkohol durch Destillation abgetrennt wird, welches dadurch
gekennzeichnet ist, dass das in der Reaktionsmischung vorhandene
Molverhältnis von niedrig siedendem Ester der (Meth)acrylsäure zu Eduktalkohol
während der Umsetzung durch Zugabe von niedrig siedenden Ester der
(Meth)acrylsäure erhöht wird.

20 Hierdurch gelingt es auf nicht vorhersehbare Weise ein Verfahren zur Herstellung
von (Meth)acrylaten zur Verfügung zu stellen, bei dem das Produkt sehr wirt-
schaftlich erhalten wird. Überraschend enthält das erhaltene Produkt nur sehr ge-
ringe Mengen an Nebenprodukten und Katalysatorresten.

25 Des Weiteren ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren eine besonders selek-
tive Herstellung von (Meth)acrylaten.

- 4 -

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Verfahren einfach und kostengünstig durchgeführt werden, wobei das Produkt in hohen Ausbeuten und, insgesamt gesehen, unter geringem Energieverbrauch erhalten werden kann.

- 5 Darüber hinaus kann durch das erfindungsgemäße Verfahren eine besonders hohe Ausnutzung des Kesselvolumens erzielt werden, so dass große Mengen an Spezial(meth)acrylaten auch mit relativ kleinen Anlagen erzeugt werden können. Weiterhin kann die Menge an Spezial(meth)acrylat, die pro Ansatz erzeugt wird, erhöht werden, so dass weitere Vorteile erzielt werden können, da die Kosten zur
10 Durchführung der Reaktion, bezogen auf die erhaltene Menge an Produkt, sinken.

- Erfindungsgemäß werden (Meth)acrylate hergestellt, wobei der Ausdruck (Meth)acrylat für Methacrylat, Acrylat und Mischungen aus Methacrylaten und Acrylaten steht. (Meth)acrylate sind an sich weithin bekannt. Zu diesen
15 Verbindungen gehören unter anderem (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, 2-(tert.-Butylamino)ethyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3-iso-Propylheptyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Undecyl(meth)acrylat, 5-Methylundecyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat,
20 2-Methyldodecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, 5-Methyltridecyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, 5-iso-Propylheptadecyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butyloctadecyl(meth)acrylat, 5-Ethyloctadecyl(meth)acrylat,
25 3-iso-Propyloctadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Eicosyl(meth)acrylat, Cetyleicosyl(meth)acrylat, Stearyleicosyl(meth)acrylat, Docosyl(meth)acrylat und/oder Eicosyltetratriacontyl(meth)acrylat;
(Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z. B. 2-
30 Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat;

- 5 -

- Cycloalkyl(meth)acrylate, wie Cyclopentyl(meth)acrylat,
3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat;
(Meth)acrylate, die zwei oder mehr (Meth)acryl-Gruppen aufweisen,
Glycoldi(meth)acrylate, wie Ethylenglycoldi(meth)acrylat,
5 Diethylenglycoldi(meth)acrylat, Triethylenglycoldi(meth)acrylat, Tetra- und
Polyethylenglycoldi(meth)acrylat, 1,3- Butandiol(meth)acrylat,
1,4-Butandiol(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Glycerindi(meth)acrylat
und Dimethacrylate von ethoxyliertem Bisphenol A; (Meth)acrylate mit drei oder
mehr Doppelbindungen, wie z.B. Glycerintri(meth)acrylat,
10 Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat und
Dipentaerythritpenta(meth)acrylat.

Zu den besonders bevorzugten (Meth)acrylaten gehören insbesondere
Ethylenglycoldimethacrylat (2-Methylpropensäure-1,2-ethandiyldiester; CAS-
15 Nummer 97-90-5), 1,3- Butandioldimethacrylat (CAS-Nummer 1189-08-8), 1,4-
Butandioldimethacrylat (CAS-Nummer 2082-81-7) und/oder
Trimethylolpropantrimethacrylat.

Zur Herstellung der (Meth)acrylate wird erfindungsgemäß ein Alkohol eingesetzt,
20 der hierin auch als Eduktalkohol bezeichnet wird. Die Art des Alkohols ergibt sich
hierbei von der beabsichtigten Zielverbindung. Dementsprechend können
insbesondere Alkohole mit 5 oder mehr Kohlenstoffatomen, ungesättigte Alkohole
und/oder mehrwertige Alkohole eingesetzt werden. Zu den bevorzugten Alkoholen
mit 5 oder mehr Kohlenstoffatomen gehören beispielsweise Pentanol, Hexanol,
25 2-Ethylhexanol, Heptanol, 2-tert.-Butylheptanol, Octanol, 3-iso-Propylheptanol,
Nonanol, Decanol, Undecanol, 5-Methylundecanol, Dodecanol,
2-Methyldodecanol, Tridecanol, 5-Methyltridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol,
Hexadecanol, 2-Methylhexadecanol, Heptadecanol, 5-iso-Propylheptadecanol,
4-tert.-Butyloctadecanol, 5-Ethyloctadecanol, 3-iso-Propyloctadecanol,
30 Octadecanol, Nonadecanol, Eicosanol, Cetyleicosanol, Stearyleicosanol,

- 6 -

Docosanol und/oder Eicosyltetracontanol. Zu den bevorzugten ungesättigten Alkoholen gehören insbesondere 2-Propin-1-ol, Allylalkohol und Vinylalkohol und/oder Oleylalkohol.

- 5 Besonders bevorzugt werden mehrwertige Alkohole eingesetzt. Mehrwertige Alkohole sind organische Verbindungen mit zwei, drei, vier oder mehr Hydroxygruppen. Zu diesen Verbindungen gehören insbesondere Ethylenglycol, Trimethylolpropan, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Pentaerythrit, Polyethylenglycol, insbesondere Polyethylenglycol
10 400, und/oder Glycerin, wobei Trimethylolpropan besonders bevorzugt ist. Die Verbindungen sind vielfach kommerziell zum Beispiel von BASF AG oder Celanese AG erhältlich.

- Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Alkohol mit einem niedrig siedenden
15 Ester der (Meth)acrylsäure umgesetzt. Der Begriff „niedrig siedender Ester“ bedeutet, dass der als Ausgangsverbindung eingesetzte Ester einen niedrigeren Siedepunkt aufweist als der durch die Umesterung erhaltene Ester. Bei einem Druck von 10 mbar beträgt die Differenz des Siedepunkts vorzugsweise mindestens 2°C, besonders bevorzugt mindestens 10°C und ganz besonders
20 bevorzugt mindestens 20°C. Besonders geeignete (Meth)acrylate werden insbesondere von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen gebildet. Zu diesen gehören insbesondere Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol und tert.-Butanol. Besonders bevorzugt wird insbesondere Ethyl(meth)acrylat oder Methyl(meth)acrylat eingesetzt, wobei Methylmethacrylat ganz besonders
25 bevorzugt ist.

- Das Gewichtsverhältnis von Eduktalkohol zum niedrig siedenden Ester der Methacrylsäure liegt vorzugsweise im Bereich von 1:2 bis 1:20, besonders bevorzugt 1:5 bis 1:15 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1:6 bis
30 1:10.

Die erfindungsgemäße Umesterung findet vorzugsweise in Gegenwart von Katalysatoren statt. Die hierfür einsetzbaren Katalysatoren sind an sich weithin bekannt, wobei diese ausführlich im zuvor dargelegten Stand der Technik
5 aufgeführt sind. Hierzu gehören insbesondere Verbindungen des Zirkoniums, wie zum Beispiel Zirkoniumacetylacetonat. Die CAS-Nummer von Zirkoniumacetylacetonat ist 17501-44-9. Die Herstellung von Zirkoniumacetylacetonat aus Acetylaceton (Pentan-2,4-dion) und Zirkoniumverbindungen ist beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der
10 organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. VI/2, 1963, Seiten 53-55 und 58 bis 61 sowie in A.E. Martell, M. Calvin, "Die Chemie der Metallchelateverbindungen" (1958) beschrieben. Vorteilhaft können 0,2 bis 5 mmol, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 mmol Zirkoniumacetylacetonat pro Mol umzuesterndem Alkohol eingesetzt werden. Die Herstellung des Katalysators kann auch in situ erfolgen, wobei die
15 Ausgangsstoffe vor oder während der Umesterung der Reaktionsmischung beigelegt werden können.

Besonders zweckmäßig können insbesondere Katalysatoren verwendet werden, die Lithiumverbindungen und/oder Calciumverbindungen umfassen, wobei
20 mindestens eine der Verbindungen des Lithiums und/oder des Calciums ein Oxid, ein Hydroxid, ein Alkoxid mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Carboxylat mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist. Vorzugsweise umfasst der Katalysator mindestens eine Lithiumverbindung ausgewählt aus der Gruppe aus Lithiumchlorid (LiCl), Lithiumamid (LiNH₂) Lithiumoxid (Li₂O), Lithiumhydroxid (LiOH), Lithiumalkoholat
25 mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Lithiummethanolat (Li(CH₃O)), Lithiumethanolat (Li(CH₃CH₂O)) und/oder Lithiumcarboxylat mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Lithiumacetat, und mindestens eine Calciumverbindung ausgewählt aus der Gruppe aus Calciumoxid (CaO), Calciumhydroxid (Ca(OH)₂), Calciumalkoholat mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie
30 Calciummethanolat (Ca(CH₃O)₂), Calciumethanolat (Ca(CH₃CH₂O)₂) und/oder

- 8 -

Calciumcarboxylat mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Calciumacetat.

Die Verbindungen des Lithiums und/oder des Calciums können vorzugsweise basischer Natur sein, d.h. beim Auflösen in Wasser erfolgt eine Erhöhung des pH-Wertes.

Zweckmäßig kann der Katalysator als Lithiumverbindung zum Beispiel Lithiumhydroxid (LiOH), Lithiumoxid (Li_2O), Lithiummethanolat ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{O})_2$) und/oder Lithiummethanolat ($\text{Li}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})$) enthalten.

Von besonderem Interesse sind des Weiteren Katalysatoren, die als Calciumverbindung Calciumoxid (CaO), Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Calciummethanolat ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{O})_2$) und/oder Calciummethanolat ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2$) umfassen.

Vorzugsweise kann als Katalysator eine Mischung eingesetzt werden, die Lithiumhydroxid und Calciumoxid oder Lithiumhydroxid und Calciumhydroxid umfasst. Diese Mischungen sind insbesondere zur Umesterung von Butandiolen besonders zweckmäßig.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann zur Katalyse eine Mischung eingesetzt werden, die Lithiumamid (LiNH_2) und Lithiumchlorid (LiCl) umfasst. Diese Mischung eignet sich beispielsweise zur Herstellung von Ethylenglycoldimethacrylat.

Darüber hinaus sind Kombinationen zur Katalyse besonders zweckmäßig, die Lithiumchlorid (LiCl) und Calciumoxid (CaO) umfassen. Diese Katalysatoren können insbesondere zur Herstellung von Trimethylolpropantrimethacrylat eingesetzt werden.

- 9 -

Die Menge an eingesetztem Katalysator kann in einem weiten Bereich liegen. Von besonderem Interesse sind jedoch Verfahren, bei denen der Anteil an Katalysator, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Alkohols, im Bereich von 0,05 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.-% liegt.

Die eingesetzte Gesamtmenge des Katalysators kann zu Beginn der Reaktion in die Reaktionsmischung gegeben werden. Gemäß einer besonders zweckmäßigen Abwandlung kann ein Teil des Katalysators, beispielsweise ein Teil des Lithiumamids im Verlauf der Reaktion der Reaktionsmischung beigelegt werden. Vorzugsweise kann nach einem Umsatz im Bereich von 20 bis 80%, besonders bevorzugt im Bereich von 30% bis 60%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Alkohols, weiterer Katalysator in die Reaktionsmischung hinzugelegt werden.

Die Umsetzung kann bei Über- oder Unterdruck erfolgen. Gemäß einer besonders zweckmäßigen Abwandlung der vorliegenden Erfindung kann die Umesterung bei einem Druck im Bereich von 200 mbar bis 2.000 mbar, besonders bevorzugt im Bereich von 500 mbar bis 1.300 mbar durchgeführt werden.

Die Reaktionstemperatur kann, insbesondere in Abhängigkeit des Druckes, ebenfalls in einem weiten Bereich liegen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Umsetzung vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 60°C bis 150°C, besonders bevorzugt im Bereich von 70°C bis 140°C und ganz besonders bevorzugt 90°C bis 130°C.

Überraschend können besondere Vorteile erzielt werden, falls die Temperatur, bei der die Umsetzung erfolgt, im Verlauf der Umsetzung erhöht wird. Gemäß dieser bevorzugten Abwandlung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Temperatur zu Beginn der Umsetzung, insbesondere bis zu einem Umsatz von 80%, bevorzugt bis zu einem Umsatz von 70%, bezogen auf das Gewicht des

- 10 -

eingesetzten Alkohols, vorzugsweise im Bereich von 90°C bis 110°C und gegen Ende der Umsetzung, insbesondere nach einem Umsatz von 80%, bevorzugt nach einem Umsatz von 90%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Alkohols, im Bereich von 115 °C bis 130 °C liegen.

5

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 Benzol, Toluol, n-Hexan, Cyclohexan und Methylisobutylketon (MIBK) und

10 Methylethylketon (MEK).

Bei einer besonders zweckmäßigen Varianten der erfindungsgemäßen Umesterung werden sämtliche Komponenten, wie beispielsweise der Alkohol, der Methacrylsäureester sowie der Katalysator, gemischt, wonach diese

15 Reaktionsmischung bis zum Sieden erwärmt wird. Anschließend kann der frei werdende Alkohol, beispielsweise Methanol oder Ethanol, destillativ, gegebenenfalls azeotrop mit Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat, aus der Reaktionsmischung entfernt werden.

20 Die Reaktionszeiten sind unter anderem von den gewählten Parametern, wie zum Beispiel Druck und Temperatur, abhängig. Sie liegen aber im Allgemeinen im Bereich von 1 bis 24 Stunden, bevorzugt von 5 bis 20 Stunden und ganz besonders bevorzugt 6 bis 12 Stunden. Bei kontinuierlichen Verfahren liegen die Verweilzeiten im Allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 24 Stunden, bevorzugt von 1

25 bis 12 Stunden und ganz besonders bevorzugt 2 bis 3 Stunden. Weitere Hinweise in Bezug auf die Reaktionszeiten kann der Fachmann den beigefügten Beispielen entnehmen.

- 11 -

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.

- 5 Der pH-Wert kann in einem weiten Bereich liegen. Zweckmäßig kann die Umsetzung bei einem pH-Wert im Bereich von 8 bis 14, vorzugsweise 9 bis 13 durchgeführt werden.

Um eine unerwünschte Polymerisation der Methacrylate zu verhindern, können
10 bei der Umsetzung Polymerisationsinhibitoren eingesetzt werden. Diese Verbindungen, wie beispielsweise Hydrochinone, Hydrochinonether, wie Hydrochinonmonomethylether oder Di-tert-butylbrenzcatechin, Phenothiazin, N,N'-(Diphenyl)-p-phenylendiamin, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, p-Phenylendiamin, Methylenblau oder sterisch gehinderte Phenole, sind in der
15 Fachwelt weithin bekannt. Diese Verbindungen können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden und sind im Allgemeinen kommerziell erhältlich. Die Wirkung der Stabilisatoren besteht meist darin, dass sie als Radikalfänger für die bei der Polymerisation auftretenden freien Radikale wirken. Für weitere Details wird auf die gängige Fachliteratur, insbesondere auf das Römpp-Lexikon
20 Chemie; Herausgeber: J. Falbe, M. Regitz; Stuttgart, New York; 10. Auflage (1996); Stichwort "Antioxidantien" und die an dieser Stelle zitierten Literaturstellen verwiesen.

Vorzugsweise werden insbesondere Phenole als Polymerisationsinhibitor
25 eingesetzt. Besonders überraschende Vorteile können bei Verwendung von Hydrochinonmonomethylether erzielt werden. Bezogen auf das Gewicht der gesamten Reaktionsmischung kann der Anteil der Inhibitoren einzeln oder als Mischung im Allgemeinen 0,01 - 0,5 % (wt/wt) betragen.

- 12 -

Diese Polymerisationsinhibitoren können vor oder zu Beginn der Reaktion in die Reaktionsmischung gegeben werden. Darüber hinaus können auch Teile der beigefügten Polymerisationsinhibitoren während der Umesterung hinzu gegeben werden. Von besonderem Interesse sind hierbei insbesondere Verfahren bei denen ein Teil des Polymerisationsinhibitors über den Kolonnenrücklauf zugefügt wird. Besonders zweckmäßig sind unter anderem Mischungen, die Methylmethacrylat, Hydrochinonmonomethylether und 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl enthalten. Durch diese Maßnahme kann insbesondere eine unerwünschte Polymerisation innerhalb der Destillationskolonne vermieden werden.

Zur Inhibierung kann des Weiteren Sauerstoff verwendet werden. Hierbei kann dieser zum Beispiel in Form von Luft eingesetzt werden, wobei die Mengen vorteilhaft so dosiert werden, dass der Gehalt in der Gasphase über dem Reaktionsgemisch unterhalb der Explosionsgrenze bleibt. Besonders bevorzugt sind hierbei Luftmengen im Bereich von 0,05 bis 0,5 l pro Stunde und Mol Alkohol. Bei Chargenverfahren kann sich diese Menge auf die ursprünglich eingesetzte Menge an Alkohol beziehen. Bei kontinuierlichen Verfahren kann sich diese Menge auf die zugeführte Menge an Alkohol beziehen. Ebenso können Inertgas-Sauerstoff-Gemische, z.B. Stickstoff-Sauerstoff- oder Argon-Sauerstoff-Gemische eingesetzt werden.

Gemäß einer besonderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung kann zur Inhibierung eine Kombination von Sauerstoff mit mindestens einem Phenol, vorzugsweise Hydrochinonmonomethylether, eingesetzt werden.

Der aus dem eingesetzten (Meth)acrylat freigesetzte Alkohol, beispielsweise Methanol und/oder Ethanol, wird durch Destillation abgetrennt. Hierbei kann vorteilhaft beispielsweise eine Mischung abgetrennt werden, die Methylmethacrylat und Methanol enthält. Überraschend kann mit Vorteil ein Teil

- 13 -

der abgetrennten Mischung in den folgenden Ansatz zurückgeführt werden. Gemäß dieser Abwandlung kann der zurückführbare Anteil der abgetrennten Mischung zu Ende der Reaktion, insbesondere nach einem Umsatz von 80%, bevorzugt nach einem Umsatz von 90% des eingesetzten Alkohols, erhalten
5 werden. Beispielsweise kann der Anteil der zurückgeführten Mischung zu Beginn des folgenden Ansatzes im Bereich von 10 bis 50%, bezogen auf die Gesamteinwaage an umzuesterndem Methacrylsäureester liegen.

Die Umesterung kann sowohl kontinuierlich als auch chargenweise durchgeführt
10 werden. Die erfindungsgemäße Erhöhung des Molverhältnisses von niedrig siedendem Ester der (Meth)acrylsäure zu Eduktalkohol durch Zugabe von niedrig siedendem Ester der (Meth)acrylsäure während einer kontinuierlichen Umsetzung kann beispielsweise insbesondere in Anlagen mit mehreren Reaktoren ausführt werden.

15 Von besonderem Interesse sind insbesondere Semibatch-Verfahren, bei denen ein Teil der Reaktionsmischung vorgelegt wird. In weiteren Schritten oder kontinuierlich kann nach Beginn der Umsetzung niedrig siedender Ester der (Meth)acrylsäure in die Reaktionsmischung hinzugefügt werden.

20 Gemäß einer besonderen Ausgestaltung kann die Menge an zugegebenen niedrig siedenden Ester der (Meth)acrylsäure durch die aus der Reaktionsmischung abgetrennte Menge an freigesetztem Alkohol gesteuert werden. Zur Steuerung kann beispielsweise die Temperatur eingesetzt werden, die sich in der Kolonne
25 bei einer geeigneten Höhe einstellt. Auch kann das Rücklaufverhältnis über die Temperatur in der Kolonne während der destillativen Entfernung des aus dem Edukt freigesetzten Alkohols eingestellt werden. Wird beispielsweise ein Gemisch aus der Reaktionsmischung abgetrennt, das Methanol und Methylmethacrylat umfasst, so kann über einen längeren Zeitraum eine Temperatur von ca. 75 °C bis
30 85°C vorgegeben werden, oberhalb von der kein Destillat abgezogen wird. Erst

- 14 -

unterhalb dieser Temperatur wird eine entsprechende Menge eines Gemisches abgetrennt. Hierdurch kann erreicht werden, dass ein relativ hohes Verhältnis von niedrig siedendem (Meth)acrylat zu Eduktalkohol über einen langen Zeitraum aufrecht erhalten bleibt, ohne dass der Reaktionsmischung allzu große Mengen an
5 niedrig siedendem (Meth)acrylat zugeführt werden müssen.

Wesentlich für den erfindungsgemäßen Erfolg ist, dass das in der Reaktionsmischung vorhandene Molverhältnis von niedrig siedendem Ester der (Meth)acrylsäure zu Eduktalkohol während der Umsetzung durch Zugabe von
10 niedrig siedendem Ester der (Meth)acrylsäure erhöht wird. Der Ausdruck „Zugabe von niedrig siedendem Ester“ bedeutet, dass von einer externen Quelle diese Verbindung zugeführt wird. Ein reiner Rückfluß, der innerhalb der Destillationskolonne erfolgt, stellt dementsprechend keine Zugabe dar. Von besonderem Interesse sind insbesondere Verfahren in denen das in der
15 Reaktionsmischung vorhandene Molverhältnis des Anteils an niedrig siedendem Ester der (Meth)acrylsäure zum Anteil des zur Umesterung eingesetzten Alkohols während der Umsetzung durch Zugabe von niedrig siedenden Ester der (Meth)acrylsäure um mindestens 10%, besonders bevorzugt um mindestens 40% und ganz besonders bevorzugt um mindestens 100% erhöht wird. Beispielsweise
20 kann das Molverhältnis des während der Umsetzung zugegebenen niedrig siedenden Esters zur Menge des zu Beginn der Reaktion eingesetzten niedrig siedenden Esters im Bereich von 1:5 bis 2:1 liegen, besonders bevorzugt 1:3 bis 1:1,5 liegen. Zweckmäßig kann das Gewichtsverhältnis von Eduktalkohol zum niedrig siedenden Ester der (Meth)acrylsäure zu Beginn der Reaktion
25 vorzugsweise im Bereich von 1:2 bis 1:8, besonders bevorzugt 1:2,5 bis 1:6 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1:3 bis 1:4 liegen. Durch Zugabe von niedrig siedendem Ester während der Umsetzung kann dieses Verhältnis beispielsweise auf 1:3 bis 1:20, bevorzugt 1:4 bis 1:15 und ganz besonders bevorzugt 1:6 bis 1:10 erhöht werden. Diese Werte beziehen sich jeweils auf den
30 in der Reaktionsmischung vorhandenen Eduktalkohol. Der bereits zum

Produktester umgesetzte Anteil des Eduktalkohols kann vielfach durch den Anteil an abdestilliertem Alkohol bestimmt werden, der durch die Reaktion freigesetzt wurde. Darüber hinaus kann der in der Reaktionsmischung befindliche Anteil an Eduktalkohol durch Gaschromatographie bestimmt werden.

5

Zweckmäßig kann die Zugabe des niedrig siedenden Esters der (Meth)acrylsäure über einen Zeitraum erfolgen, der mindestens 30%, bevorzugt mindestens 50 % und ganz besonders mindestens 70% der Reaktionszeit entspricht. Hierbei kann die Zugabe innerhalb dieses Zeitraums in Schritten erfolgen, wobei die erste Zu-

10 gabe den Beginn dieses Zeitraums und die letzte Zugabe den Endpunkt dieses Zeitraums festlegt. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe in mindestens drei bevorzugt mindestens 5 und ganz besonders bevorzugt mindestens 10 Schritten. Darüber hinaus kann diese Zugabe auch kontinuierlich erfolgen.

15 Von besonderem Interesse sind unter anderem Chargenverfahren, bei denen während der Umesterung Methylmethacrylat zugegeben wird. Diese Ausführungsform ist beispielsweise von Vorteil, falls Methylmethacrylat zusammen mit Methanol aus der Reaktionsmischung entfernt wird. Vorzugsweise kann das Gewichtsverhältnis der Menge an während der Umesterung zugegebenem Methylmethac-

20 rylat zur Menge an abgetrenntem Methanol-Methylmethacrylat-Gemisch im Bereich von 2:1 bis 1:2, besonders bevorzugt 1,5:1 bis 1:1,5 liegen.

Bei Chargenverfahren kann gegen Ende der Reaktion überschüssiges Edukt, insbesondere der nicht umgesetzte Ester der (Meth)acrylsäure durch Destillation

25 abgetrennt werden. Auch dieser kann im nächsten Batch ohne weitere Reinigung wieder eingesetzt werden.

Das zu Beginn der Umsetzung erhaltene Destillat, welches beispielsweise große Mengen an Methanol oder Ethanol umfassen kann, kann ebenfalls recycelt

- 16 -

werden, beispielsweise durch Einarbeitung in eine im Verbund betriebene Anlage zur Herstellung des umzuesternden (Meth)acrylatesters.

Eine geeignete Anlage zur Durchführung der vorliegenden Umesterung kann beispielsweise einen Rührkesselreaktor mit Rührwerk, Dampfheizung, Destillationskolonne und Kondensator 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 (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.

Die Aufgabe der Destillationskolonne ist es, sicherzustellen, dass ein methanol- bzw. ethanolreiches Azeotrop abgeführt wird um die Verluste an zwangsläufig mit ausgetragenem Eduktester zu minimieren. Die Destillationskolonne kann ein, zwei oder mehr Trennstufen besitzen. Als Anzahl der Trennstufen wird die Anzahl der Böden bei einer Bodenkolonne oder die Anzahl der theoretischen Trennstufen im Fall einer Packungskolonne oder eine Kolonne mit Füllkörpern bezeichnet. Beispiele für eine mehrstufige Destillationskolonne mit Böden beinhalten solche wie Glockenböden, Siebböden, Tunnelböden, Ventilböden, Schlitzböden, Sieb-Schlitzböden, Sieb-Glockenböden, Düsenböden, Zentrifugalböden, für eine mehrstufige Destillationskolonne mit Füllkörpern solche wie Raschig-Ringe, Lessing-Ringe, Pall-Ringe, Berl-Sättel, Intalox Sättel und für eine mehrstufige Destillationskolonne mit Packungen wie solche vom Typ Mellapak (Sulzer), Rombopak (Kühni), Montz-Pak (Montz). Durch die umsatzabhängige Anpassung des Rücklaufverhältnisses gelingt es beispielsweise, bei Verwendung von Methylmethacry-

- 17 -

lat über weite Bereiche des Umsatzes einen Methanolanteil im Destillat einzustellen, der oberhalb von 60% liegt.

5 Zu den geeigneten Kondensatoren, die in der Anlage zur Durchführung der vorliegenden Umesterung enthalten sein kann, gehören unter anderem Platten- und Rohrbündelwärmetauscher.

10 Nach Beendigung der Umsetzung genügt das erhaltene (Meth)acrylat bereits vielfach den zuvor dargelegten hohen Anforderungen, so dass eine weitere Aufreinigung vielfach nicht notwendig ist. Zur weiteren Qualitätssteigerung und insbesondere der Katalysatorabtrennung kann die erhaltene Mischung durch bekannte Verfahren aufgereinigt werden.

15 Gemäß einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die erhaltene Produktmischung durch Filtrationsverfahren aufgereinigt werden. Diese Verfahren 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), wobei übliche Filtrationshilfsmittel, wie beispielsweise Bleicherde und/oder Aluminiumsilicat (Perlit) eingesetzt werden können. 20 Beispielsweise können unter anderem kontinuierlich betreibbare Filter für eine Anschwemmfiltration oder Kerzenfilter verwendet werden.

25 Eine weitere Verbesserung der Qualität des Produkts kann beispielsweise durch eine Destillation des erhaltenen Filtrats erzielt werden. Wegen der Polymerisationsneigung des Monomeren sind Destillationsverfahren angeraten, bei denen die thermische Belastung des zu destillierenden Stoffes minimiert ist. Gut geeignet sind Vorrichtungen, bei denen das Monomer aus einer dünnen Schicht heraus kontinuierlich verdampft wird, wie Fallfilmverdampfer und Verdampfer mit einem rotierenden Wischersystem. Auch Kurzwegverdampfer können eingesetzt werden. 30 Solche Vorrichtungen sind bekannt (Ullmanns Encyclopedia of Industrial Che-

mistry (6. Auflage), Verlag Wiley-VCH, Weinheim 2003, Band 36, Seite 505). So kann zum Beispiel ein kontinuierlicher Verdampfer mit rotierendem Wischersystem und aufgesetzter Kolonne eingesetzt werden. Die Destillation kann beispielsweise bei Druck im Bereich von 1 bis 40 mbar und einer Verdampfertemperatur von 120°C bis 150°C durchgeführt werden.

Nachfolgend soll die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen erläutert werden, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Vergleichsbeispiel 1

In einem 6m³ - Rührkesselreaktor mit Rührwerk, Dampfheizung, Destillationskolonne und Kondensator werden 600 kg Trimethylolpropan, 3348 kg Methacrylsäuremethylester (MMA), 0,1 kg Hydrochinonmonomethylether als Inhibitor und als Katalysator ein Gemisch aus 5 kg Calciumoxid und 1 kg Lithiumchlorid vereint und unter Einleiten von Luft gerührt. Zur Kolonnenstabilisierung werden im Laufe der Reaktion insgesamt 151 kg MMA, die 0,12 kg Hydrochinonmonomethylether und 0,016 kg 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl gelöst enthalten in den Kolonnenrücklauf dosiert. Man erhitzt auf 96°C Sumpftemperatur, wobei die Kolonne zunächst unter vollständigem Rücklauf betrieben wird. Sobald die Temperatur am Kolonnenkopf unter 70°C fällt, zieht man unter einem Rücklaufverhältnis von 8:1 das Methanol-MMA-Gemisch ab. Ab einer Kolonnenkopftemperatur von 85 °C ist das Methanol-MMA-Gemisch methanolarm und wird in einem separaten Behälter gesammelt, um im nächsten Ansatz erneut als Rohstoff eingesetzt zu werden. Erreicht man eine Sumpftemperatur von 115 °C, so ist die Reaktion beendet und man zieht überschüssiges MMA im Vakuum ab, wobei man den Druck allmählich bis auf 100 mbar reduziert. Wenn kein MMA mehr abdestilliert, wird das Vakuum aufgehoben. Der Kesselinhalt, bestehend aus dem katalysator-

- 19 -

haltigen Trimethylolpropantrimethacrylat wird mit 15 kg Bleicherde und 5 kg Aluminiumsilicat (Perlit) als Filterhilfsmittel versetzt und per Anschwemmfiltration vom Katalysator befreit. Das Filtrat wird in einen kontinuierlichen Verdampfer (Fläche 2 m²) mit rotierendem Wischersystem bei 15 Torr Druck und 142°C Verdampfer-
 5 temperatur eingespeist. Aus dem Sumpfaustrag erhält man insgesamt 1.420 kg Trimethylolpropantrimethacrylat.

Zusammensetzung (gaschromatographisch ermittelt):

	90,6 %	Trimethylolpropantrimethacrylat
10	0,031 %	MMA
	0,09 %	Trimethylolpropanmonomethacrylat
	2 %	Trimethylolpropandimethacrylat
	2,4 %	2-[[2-(methoxycarbonyl)propoxy)methyl]-2-[(2-methylprop-2-enoyloxy)methyl]butyl 2-methylprop-2-enoat
15	3,5 %	2-[[2-({2,2-bis[(2-methylprop-2-enoyloxy)methyl]butyl}oxycarbonyl) propoxy)methyl]-2-[(2-methylprop-2-enoyloxy)methyl]butyl 2-methylprop-2-enoat

20 Beispiel 1

In einem 6m³ - Rührkesselreaktor mit Rührwerk, Dampfheizung, Destillationskolonne und Kondensator werden 775 kg Trimethylolpropan, 1.018 kg Methacrylsäuremethylester (MMA) sowie 1.433 kg MMA-Recyclat aus Vergleichsbeispiel 1,
 25 0,123kg Hydrochinonmonomethylether als Inhibitor und als Katalysator ein Gemisch aus 10 kg Calciumoxid und 2,5 kg Lithiumchlorid vereint und unter Einleiten von Luft gerührt. Zur Kolonnenstabilisierung werden im Laufe der Reaktion insgesamt 151 kg MMA, die 0,12 kg Hydrochinonmonomethylether und 0,016 kg 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl gelöst enthalten in den Kolonnen-
 30 rücklauf dosiert. Man erhitzt auf 100°C Sumpftemperatur, wobei die Kolonne zu-

- 20 -

nächst unter vollständigem Rücklauf betrieben wird. Sobald die Temperatur am Kolonnenkopf unter 70°C fällt, zieht man unter einem Rücklaufverhältnis von 4 :1 das Methanol-MMA-Gemisch ab. Dabei ergänzt man den MMA-Vorrat im Reaktor durch Zudosieren von gleichen Teilen frischem MMA pro Teil abgezogenem Methanol-MMA-Gemisch. Innerhalb von 5 h werden so insgesamt 1414 kg MMA eingebracht. Innerhalb von 8 h wird das Rücklaufverhältnis bis auf 27:1 der abnehmenden Methanolentwicklung angepaßt. Insgesamt werden 1410 kg Methanol-MMA-Gemisch ausgetragen. Ab einer Kolonnenkopftemperatur von 85 °C ist das Methanol-MMA-Gemisch methanolarm und wird in einem separaten Behälter gesammelt, um im nächsten Ansatz erneut als Rohstoff eingesetzt zu werden. Bei einer Sumpftemperatur von 115 °C ist die Reaktion beendet und man zieht überschüssiges MMA im Vakuum ab, wobei man den Druck allmählich bis auf 100 mbar reduziert. Wenn kein MMA mehr abdestilliert, wird das Vakuum aufgehoben. Der Kesselinhalt, bestehend aus dem katalysatorhaltigen Trimethylolpropantrimethacrylat wird mit 18 kg Bleicherde und 12 kg Aluminiumsilicat (Perlit) als Filterhilfsmittel versetzt und per Anschwemmfiltration vom Katalysator befreit. Das Filtrat wird in einen kontinuierlichen Verdampfer (Fläche 3,5 m²) mit rotierendem Wischersystem bei 18 Torr Druck und 134°C Verdampfertemperatur eingespeist. Aus dem Sumpfaustrag erhält man insgesamt 1830 kg Trimethylolpropantrimethacrylat.

Zusammensetzung (gaschromatographisch ermittelt):

93,6 %	Trimethylolpropantrimethacrylat
0,1 %	MMA
0,09 %	Trimethylolpropanmonomethacrylat
0,66 %	Trimethylolpropandimethacrylat
1,8 %	2-[[2-(methoxycarbonyl)propoxy]methyl}-2-[(2-methylprop-2-enoyloxy)methyl]butyl 2-methylprop-2-enoat

- 21 -

2,9 % 2-{[2-({2,2-bis[(2-methylprop-2-enoyloxy)methyl]butyl}oxycarbonyl) propoxy]methyl}-2-[(2-methylprop-2-enoyloxy)methyl]butyl 2-methylprop-2-enoat

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylaten, umfassend die Umesterung eines Alkohols mit einem niedrig siedenden Ester der (Meth)acrylsäure in Gegenwart von Katalysatoren, wobei der aus dem niedrig siedenden Ester der (Meth)acrylsäure freigesetzte Alkohol durch Destillation abgetrennt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das in der Reaktionsmischung vorhandene Molverhältnis von niedrig siedendem Ester der (Meth)acrylsäure zu Eduktalkohol während der Umsetzung durch Zugabe von niedrig siedenden Ester der (Meth)acrylsäure erhöht wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Methyl(meth)acrylat und/oder Ethyl(meth)acrylat als niedrig siedender Ester der (Meth)acrylsäure eingesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Methylmethacrylat als niedrig siedender Ester der (Meth)acrylsäure eingesetzt wird.
4. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein mehrwertiger Alkohol als Eduktalkohol eingesetzt wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol Ethylenglycol, Trimethylolpropan, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und/oder Pentaerythrit eingesetzt wird.
6. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator mindestens eine Lithiumver-

- 23 -

bindung und/oder mindestens eine Calciumverbindung verwendet wird, wobei mindestens eine der Verbindungen des Lithiums und/oder des Calciums ein Oxid, ein Hydroxid, ein Alkoxid mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Carboxylat mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

5

7. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator eine Mischung eingesetzt wird, die Lithiumchlorid und Calciumoxid umfasst.

10

8. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe über einen Zeitraum erfolgt, der mindestens 50 % der Reaktionszeit entspricht.

15

9. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an zugegebenen niedrig siedenden Ester der (Meth)acrylsäure durch die aus der Reaktionsmischung abgetrennte Menge an freigesetztem Alkohol gesteuert wird.

20

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an freigesetztem Alkohol, der aus der Reaktionsmischung abgetrennt wird, durch die Temperatur in der Kolonne der Destille gesteuert wird.

25

11. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das in der Reaktionsmischung vorhandene Molverhältnis von niedrig siedendem Ester der (Meth)acrylsäure zu Eduktalkohol während der Umsetzung durch Zugabe von niedrig siedenden Ester der (Meth)acrylsäure um mindestens 40% erhöht wird.

- 24 -

12. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung abgetrennt wird, die Methylmethacrylat und Methanol enthält.
- 5 13. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass während der Umesterung Methylmethacrylat zugegeben wird.
- 10 14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Menge an während der Umesterung zugegebenem Methylmethacrylat zur Menge an abgetrenntem Methanol-Methylmethacrylat-Gemisch im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegt.
- 15 15. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis des während der Umsetzung zugegebenen niedrig siedenden Esters zur Menge des zu Beginn der Reaktion eingesetzten niedrig siedenden Esters im Bereich von 1:5 bis 2:1 liegt.
- 20 16. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszeit im Bereich von 5 bis 20 Stunden liegt.
- 25 17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszeit im Bereich von 6 bis 12 Stunden liegt.
- 30 18. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Eduktalkohol zu niedrig siedenden Ester der (Meth)acrylsäure im Bereich von 1:2 bis 1:20 liegt.

19. Verfahren gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Eduktalkohol zu niedrig siedendem Ester der (Meth)acrylsäure im Bereich von 1:5 bis 1:15 liegt.
- 5
20. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einem Druck im Bereich von 200 bis 2000 mbar erfolgt.
- 10
21. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 90°C bis 130°C erfolgt.
- 15
22. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur, bei der die Umsetzung erfolgt, im Verlauf der Umsetzung erhöht wird.
- 20
23. Verfahren gemäß Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur zu Beginn der Umsetzung im Bereich von 90°C bis 110°C und gegen Ende der Umsetzung im Bereich von 115 °C bis 130 °C liegt.
- 25
24. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Polymerisationsinhibitors erfolgt.
- 25.
25. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung unter Einleitung von Sauerstoff erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/055667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C69/54 C07C67/03

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 094 998 A (VERGIER CHEMICAL COMPANY LTD D) 13 December 1967 (1967-12-13) page 1, line 23 - line 30; claims 1-16; examples 1-3	1-25
A	US 4 745 213 A (SCHLOSSER FRITZ [DE] ET AL) 17 May 1988 (1988-05-17) column 7, line 24 - line 33; claims 1-17	1-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 2008

Date of mailing of the international search report

25/11/2008

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

Authorized officer

Kleidernigg, Oliver

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/055667

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1094998	A	13-12-1967	NONE
US 4745213	A	17-05-1988	DE 3423441 A1 02-01-1986
			FR 2566393 A1 27-12-1985
			IT 1183900 B 22-10-1987
			JP 2097287 C 02-10-1996
			JP 7113003 B 06-12-1995
			JP 61050940 A 13-03-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/055667

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C69/54 C07C67/03

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C

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	GB 1 094 998 A (VERGIER CHEMICAL COMPANY LTD D) 13. Dezember 1967 (1967-12-13) Seite 1, Zeile 23 - Zeile 30; Ansprüche 1-16; Beispiele 1-3	1-25
A	US 4 745 213 A (SCHLOSSER FRITZ [DE] ET AL) 17. Mai 1988 (1988-05-17) Spalte 7, Zeile 24 - Zeile 33; Ansprüche 1-17	1-25

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. November 2008

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/11/2008

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

Kleidernigg, Oliver

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/055667

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1094998	A	13-12-1967	KEINE	
US 4745213	A	17-05-1988	DE 3423441 A1	02-01-1986
			FR 2566393 A1	27-12-1985
			IT 1183900 B	22-10-1987
			JP 2097287 C	02-10-1996
			JP 7113003 B	06-12-1995
			JP 61050940 A	13-03-1986