



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 054 611 A1** 2010.06.17

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 054 611.9**

(22) Anmeldetag: **15.12.2008**

(43) Offenlegungstag: **17.06.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 57/30** (2006.01)

(71) Anmelder:
Evonik Röhm GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:
Knebel, Joachim, Dr., 64665 Alsbach-Hähnlein, DE; Klesse, Wolfgang, Dr., 55127 Mainz, DE; Breiner, Christine, Dr., 69514 Laudendach, DE; Schmitt, Gerold, Dr., 63743 Aschaffenburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von methacrylierten Benzophenonen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von methacrylierten Benzophenonen und deren Verwendung.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von methacrylierten Benzophenonen und deren Verwendungen.

[0002] Im Stand der Technik ist ein Methacrylsäureanhydridverfahren zur Herstellung der oben genannten Ester beschrieben (JP2003261506, Mitsubishi Rayon). Als Katalysator wird Triethylamin eingesetzt. Da das Amin mit der bei der Reaktion entstehenden Methacrylsäure ein Salz bildet, muß es äquimolar zum Benzophenon bemessen werden. Entsprechend erhält man äquimolare Salzmenge, die als Abfall entsorgt werden müssen. Das Verfahren ist von daher wenig wirtschaftlich.

[0003] Weitere Methoden des Standes der Technik sind die Umsetzung von Methacrylsäurechlorid mit hydroxyfunktionellen Benzophenon sowie die Umsetzung dieses Rohstoffs mit Glycidylmethacrylat. Beim Umgang mit Methacrylsäurechlorid müssen die korrosiven und ätzenden Eigenschaften beachtet werden. Bei Kontakt mit Wasser wird zudem HCl frei.

[0004] In der DE 1720603 wird ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen leicht vernetzbarer Polymerisate beschrieben. Hierbei werden Acryl- und Methacrylsäureester mit lichtaktiven, olefinisch ungesättigten Monomeren copolymerisiert, ggf. unter Mitverwendung von lichtaktiven, nichtionogenen Emulgatoren.

[0005] Die EP0346788 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung strahlungsempfindlicher Carbamoylbenzo- und -acetophenone mit mindestens einer Methacrylat- bzw. Acrylatendgruppe. Dabei werden Isocyanatoalkyl(meth)acrylate mit Hydroxyacetophenonen oder Hydroxybenzophenonen mit einem basischen Katalysator umgesetzt. Hierbei muß unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden. Zudem können nur getrocknete nicht nucleophile Lösungsmittel verwendet werden.

[0006] Aufgabe war es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern von hydroxyfunktionellen Benzophenonen zur Verfügung zu stellen.

[0007] Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Benzophenon(meth)acrylaten, dadurch gekennzeichnet, dass Hydroxybenzophenone und (Meth)acrylsäureanhydrid in Gegenwart katalytischer Säuremengen umgesetzt werden, dann der Katalysator neutralisiert wird und anschließend das Rohmonomer aufgereinigt wird.

[0008] Die Schreibweise (Meth)acrylat bedeutet hier sowohl Methacrylat, wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat usw., als auch Acrylat, wie z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat usw., sowie Mischungen aus beiden.

[0009] Überraschend wurde gefunden, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hohe Umsätze erzielt werden, und die Menge der Nebenprodukte stark reduziert wird. Es wurde gefunden, dass das erfindungsgemäße Verfahren nur durch eine geringe Salzfracht belastet ist, die entsteht, wenn die Katalysatorsäure bei der Aufarbeitung neutralisiert wird. Die als Nebenprodukt anfallende Methacrylsäure kann bei der anschließenden Polymerisation des Benzophenonmonomeren als Comonomer mit verwendet werden oder zur Herstellung von neuem Methacrylsäureanhydrid recycelt werden.

[0010] Die Umsetzung kann in Gegenwart gängiger Alkyl- oder Arylsulfonsäuren, bevorzugt mit Schwefelsäure erfolgen.

[0011] Vorzugsweise werden 4-Hydroxybenzophenon und (Meth)acrylsäureanhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen konzentrierter Schwefelsäure umgesetzt.

[0012] (Meth)acrylsäureanhydrid wird in leichtem Überschuß zum Hydroxybenzophenon gegeben. Die Umsetzung erfolgt bei Temperaturen zwischen 50 bis 120°C, vorzugsweise bei 80°C bis 100°C, über 4 bis 8 Stunden, bevorzugt über 5,5 bis 6,5 Stunden.

[0013] Die Neutralisation der katalytisch eingesetzten Säure erfolgt mit wässrigen Basen, vorzugsweise mit Alkalilauge oder Ammoniaklösung.

[0014] Die anschließende Aufbereitung des Rohmonomeren erfolgt durch Zugabe von Wasser. So werden die Verunreinigungen gelöst und können problemlos abgetrennt werden. Die wasserlöslichen Verunreinigungen der [(Meth)acryloyloxy]benzophenon-Schmelze werden vorzugsweise durch die Zugabe von Wasser entfernt.

[0015] [(Meth)acryloyloxy]benzophenon wird durch die Zugabe überschüssigen Wassers in das Reaktionsgemisch ausgefällt und durch Filtration in fester Form isoliert.

[0016] Die in hoher Reinheit hergestellten Benzophenon(meth)acrylate können in Lösung mit Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, i-Butylmethacrylat oder Styrol gelagert und weiter umgesetzt werden.

[0017] Benzophenon(meth)acrylate können zur nachträglichen Photovernetzung von Polymeren durch Tages- oder UV-Licht sowie als polymere Photoinitiatoren verwendet werden.

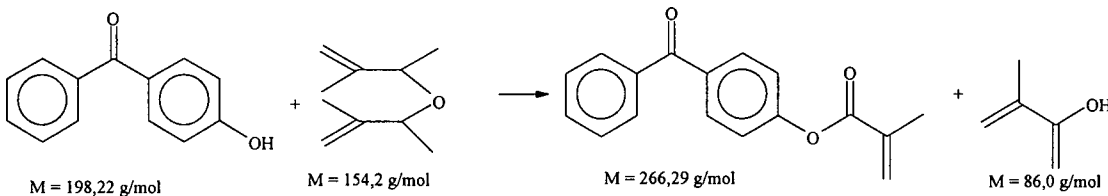
[0018] Die Benzophenon(meth)acrylate können zudem als Comonomer für Polymerisationsreaktionen verwendet werden.

[0019] Die im Folgenden gegebenen Beispiele werden zur besseren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung gegeben, sind jedoch nicht dazu geeignet, die Erfindung auf die hierin offenbarten Merkmale zu beschränken.

BEISPIELE

[0020]

Beispiel 1:



Apparatur: 4 l Vierhalsrundkolben mit mechanischem Rührer, Rückflusskühler, Pt100-Temperaturfühler, Luft-einleitrohr, Anschützaufsatz, Tropftrichter, elektrisch beheiztem Ölbad

Ansatz:

3,5 mol 4-Hydroxybenzophenon, 99,7%: 695,9 g
 3,85 mol Methacrylsäureanhydrid (stabilisiert mit 2000 ppm 2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol): 618,4 g
 0,020 mol konzentrierte Schwefelsäure: 1,99 g
 1864 mg Hydrochinonmonomethylether
 932 mg 2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol

[0021] Neutralisation der Katalysatorsäure mit 1,8 g Natronlauge gelöst in 10 g Wasser Veresterung des überschüssigen Methacrylsäureanhydrids mit 22,4 g Methanol Theoretische Ausbeute: 930,0 g

Durchführung:

[0022] Der Ansatz wurde komplett eingewogen und dann unter Rühren und Einleiten von Luft auf 90°C erhitzt. Reaktionszeit bei 90°C: 6 h. Es wurde dann auf ca. 60°C abgekühlt und das in Wasser gelöste Natriumhydroxid zur Neutralisation der Katalysatorschwefelsäure sowie das Methanol zur Veresterung des unumgesetzten Methacrylsäureanhydrids zugegeben. Anschließend wurde 1 h bei 60°C gerührt, dann wurde der Ansatz unter Rühren (Metallflügelrührer, Rührmotor) im dünnen Strahl in 3 l Wasser gegossen. Es wurde 0,5 h gerührt und die Ausfällung dann über eine Glasfilterfritte abgesaugt, noch zweimal mit je 2 l Wasser nachgewaschen; und anschließend auf der Nutsche mittels Luft vorgetrocknet. Der Feststoff wurde anschließend an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 924,6 g (99,4% d. Theorie)

Analysen:

Wassergehalt: 0,08%

Hydrochinonmonomethylether: 6 ppm

2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol: 174 ppm

Gaschromatographie:

0,047% Methylmethacrylat
0,013% Methacrylsäure
0,637% 4-Hydroxybenzophenon
97,56% 4-(Methacryloyloxy)benzophenon

Pt-Co-Farbzahl als 20%ige Lösung in Aceton: 150

Beispiel 2:

Apparatur: 4 l Vierhalsrundkolben mit mechanischem Rührer, Rückflusskühler, Pt100-Temperaturfühler, Luft-einleitrohr, Anschützaufsatz, Tropftrichter, elektrisch beheiztem Ölbad

Ansatz:

1,5 mol 4-Hydroxybenzophenon: 303 g
1,65 mol Methacrylsäureanhydrid (stabilisiert mit 2000 ppm 2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol): 262 g
0,0087 mol konzentrierte Schwefelsäure: 0,84 g
798 mg Hydrochinonmonomethylether
399 mg 2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol

Durchführung:

[0023] Der Ansatz wurde komplett eingewogen und dann unter Rühren und Einleiten von Luft auf 90°C erhitzt. Reaktionszeit bei 90°C: 6 h. Es wurde dann auf ca. 60°C abgekühlt und das in Wasser gelöste Natriumhydroxid zur Neutralisation der Katalysatorschwefelsäure sowie das Methanol zur Veresterung des unumgesetzten Methacrylsäureanhydrids zugegeben. Anschließend wurde 1 h bei 60°C gerührt, dann wurde der Ansatz unter Rühren mit 1566 g Methylmethacrylat versetzt. Die entstandene Lösung wurde unter Rühren auf Raumtemperatur gekühlt und filtriert. Die Lösung des 4-(Methacryloyloxy)benzophenons in Methylmethacrylat hat die folgende gaschromatographisch bestimmte Zusammensetzung:

56,016% Methylmethacrylat
6,954% Methacrylsäure
2,399% 4-Hydroxybenzophenon
32,717% 4-(Methacryloyloxy)benzophenon.

[0024] Der Wassergehalt beträgt 0,27%, der Stabilisatorgehalt 113 ppm 2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol und 4 ppm Hydrochinonmonomethylether. Die Pt-Co_Farbzahl ist 169.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- JP 2003261506 [\[0002\]](#)
- DE 1720603 [\[0004\]](#)
- EP 0346788 [\[0005\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Benzophenon(meth)acrylaten, **dadurch gekennzeichnet**, dass Hydroxybenzophenone und (Meth)acrylsäureanhydrid in Gegenwart katalytischer Säuremengen umgesetzt werden, dann der Katalysator neutralisiert wird und anschließend das Rohmonomer aufgereinigt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 4-Hydroxybenzophenon und (Meth)acrylsäureanhydrid in Gegenwart katalytischer Säuremengen umgesetzt werden, die dann mit wässrigen Basen neutralisiert werden und anschließend die löslichen Verunreinigungen der [(Meth)acryloyloxy]benzophenon-Schmelze durch Zugabe von Wasser gelöst werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Gegenwart einer katalytischen Menge konzentrierter Schwefelsäure, einer Alkyl- oder Arylsulfonsäure umgesetzt wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mit wässriger Alkalilauge oder Ammoniaklösung neutralisiert wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung über 4–8 Stunden bei 50 bis 120°C erfolgt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das [(Meth)acryloyloxy]benzophenon durch Zugabe überschüssigen Wassers in das Reaktionsgemisch ausgefällt und durch Filtration in fester Form isoliert wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das [(Meth)acryloyloxy]benzophenon durch Zugabe eines flüssigen (Meth)acrylsäureesters oder Styrol in das Reaktionsgemisch als Lösung in diesem Ester verwendet wird.
8. Verwendung von Benzophenon(meth)acrylaten gemäß Anspruch 1 als Comonomer für Polymerisationsreaktionen.
9. Verwendung von Benzophenon(meth)acrylaten zur nachträglichen Photovernetzung von Polymeren.
10. Verwendung von Benzophenonmethacrylaten als polymere Photoinitiatoren.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen