

Ungesättigte Ester, enthaltend ein Additiv zur Reduktion und Stabilisierung des Gelbwertes

5

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Reduzierung des Gelbwertes von Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere von MMA, sowie von Polymeren, die aus diesen Alkyl(meth)acrylaten hergestellt wurden. Diese Wirkung entfaltet das neuartige Verfahren auch nach längerer Lagerung der Monomere. Bei dem Verfahren handelt es sich um die Zugabe von speziellen Aldehyden in die Monomerzusammensetzung. Dies kann unabhängig vom jeweiligen Herstellungsverfahren der Alkyl(meth)acrylate erfolgen und ist somit einfach und kostengünstig zu realisieren.

Weiterhin sind die entsprechenden Monomerzusammensetzungen Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

20 **Stand der Technik**

Methylmethacrylat (MMA) wird heute mittels diverser Verfahren, die von C2-, C3- oder C4-Bausteinen ausgehen, dabei noch überwiegend ausgehend von Blausäure und Aceton über das entstehende Acetoncyanhydrin (ACH) als Zentralintermediat, hergestellt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass sehr große Mengen an Ammoniumsulfat erhalten werden, deren Aufbereitung mit sehr hohen Kosten verbunden ist. Weitere Verfahren, die eine andere Rohstoffbasis als ACH verwenden, sind in der einschlägigen Patentliteratur beschrieben und mittlerweile im Produktionsmaßstab realisiert worden. Ein weiterer Nachteil ist, dass das hergestellte, C3-basierte MMA keine optimalen Gelbwerte aufweist. Diese sind zwar relativ gering, führen aber insbesondere bei der Herstellung von PMMA-Platten, -Folien oder -Formteilen, die in optisch relevanten Anwendungen Verwendung finden, immer noch zu störenden leichten Gelbfärbungen.

In einem auf C-4 Rohstoffen basierenden Verfahren zur Herstellung von MMA geht man von Edukten wie Isobutylen oder tert-Butanol, die über mehrere Verfahrensstufen in die gewünschten Methacrylsäurederivate umgewandelt werden, aus. Dabei werden diese in einer ersten Stufe zu Methacrolein und in einer zweiten Stufe zu Methacrylsäure oxidiert. Abschließend erfolgt eine Veresterung zum gewünschten Alkylester, insbesondere mit Methanol zu MMA. Nähere Einzelheiten zu diesem Verfahren sind unter anderem in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Methacrylic Acid and Derivatives, DOI: 10.1002/14356007.a16_441.pub2 sowie in Krill und Rühling et. al. „Viele Wege

führen zum Methacrylsäuremethylester“, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, doi.org/10.1002/ciuz.201900869 dargelegt.

Hierbei wird im Allgemeinen Isobutylen oder tert-Butanol zu Methacrolein in einer ersten Stufe oxidiert, welches anschließend zu Methacrylsäure mit Sauerstoff umgesetzt wird. Die erhaltene
5 Methacrylsäure wird nachfolgend mit Methanol in MMA überführt. Nähere Einzelheiten zu diesem Verfahren sind unter anderem in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Methacrylic Acid and Derivatives, DOI: 10.1002/14356007.a16_441.pub2 dargelegt.

Im Detail unterscheidet man drei Prozesse zur Herstellung von MMA auf dieser Basis. Als Rohstoffe
10 werden z.B. tert-Butanol, das durch Wasser Eliminierung zu Isobuten umgewandelt wird, alternativ Methyl-tert-butylether, welches durch Methanol-Eliminierung zu Isobuten umgesetzt wird, oder Isobuten selbst, welches beispielsweise aus einem Cracker als Rohstoff zur Verfügung steht, eingesetzt. Zusammengefasst ergeben sich daraus die folgenden drei Routen:

Verfahren A, „Tandem C₄ Direct Oxidation“ Verfahren, ohne Zwischenisolierung von Methacrolein“:
15 Hier wird in einem ersten Schritt aus Isobuten Methacrolein hergestellt, das in einem Schritt 2 zu Methacrylsäure oxidiert wird, bevor schließlich diese in einem Schritt 3 mit Methanol zu MMA verestert wird.

Verfahren B, „Separate C₄ Direct Oxidation“ Verfahren: Hier wird soweit identisch in einem ersten Schritt aus Isobuten Methacrolein hergestellt, das in einem Schritt 2 zunächst isoliert und
20 zwischengereinigt wird, bevor es in Schritt 3 zu Methacrylsäure und diese schließlich in einem Schritt 4 mit Methanol zu MMA verestert wird.

Verfahren C, „Direct Metha Process“ oder Direkter Oxidativer Veresterungs-Prozess: Auch hier wird in einem ersten Schritt aus Isobuten Methacrolein hergestellt, welches auch hier in einem Schritt 2
25 zunächst isoliert und zwischengereinigt wird, bevor es in einem Schritt 3 mit Methanol und Luft direkt oxidativ zu MMA verestert wird.

Alle dargestellten Verfahren sind im Stand der Technik gut dokumentiert, unter anderem in (i) IHS Chemical Process Economics Program, Review 2015-05, R.J. Chang, Syed Naqvi (ii) Vapor Phase Catalytic Oxidation of Isobutene to Methacrylic Acid, Stud. Surf. Sci. Catal. 1981, 7, 755-767

Auch wenn sich das Edukt- und Nebenproduktprofil des auf C₄-basierenden MMA relevant von
30 solchen, welches von C₃-Bausteinen ausgehend erhalten wurde, unterscheidet, stellt man ebenfalls bei C₄-basierten MMA ohne sehr aufwendige mehrstufige Reinigung unter Produktverlust eine leichte, dennoch für optische Endanwendungen störende Gelbfärbung fest. Grundsätzlich und auch wenn störend, ist die Gelbfärbung bei C₄-basierten Produkten jedoch tendenziell etwas geringer als bei C₃-basierten Produkte. Diese Gelbfärbung konnte weiterhin etwas, wenn auch

nicht ausreichend, durch die Zurverfügungstellung eines alternativen C4-basierten Verfahrens, reduziert werden.

In diesem alternativen C4-basierten Verfahren wird MMA durch Oxidation von Isobutylen oder tert-Butanol mit Luftsauerstoff in der Gasphase am heterogenen Kontakt zu Methacrolein und
5 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. Ein 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
10 2014/170223 beschrieben. Jedoch auch mit dieser Optimierung stellt man oft fest, dass auch C4-basiertes MMA oft relevante Restgelbwerte aufweist.

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
15 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
20 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
25 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
30 Phasenseparator geleitet. In diesem wird die Mischung durch Zugabe von Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 2 bis 3 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
35 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
5 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
10 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 zum Teil als Natriumsalz vorliegt und später mit der wässrigen Phase abgetrennt und verworfen wird. Bei der Variante einer Schwefelsäurezugabe in der
15 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
20 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.

25 Insgesamt führen alle diese Verfahren, unabhängig von der Rohstoffbasis für das eingesetzte Methacrolein, zu MMA oder im Allgemeinen zu Alkylmethacrylaten, die als Monomere selbst eine messbare Gelbfärbung aufweisen.

Wie im Stand der Technik dargestellt, werden bei den diversen MMA Verfahren unabhängig von der Rohstoffbasis eine Vielzahl von Trennschritten durchlaufen, um zum einen die Isolierung des
30 Monomeren spezifikationsgerecht durchzuführen, und zum anderen eine ausreichend geringe Farbzahl des monomeren Endprodukts zu erreichen. Damit können schließlich transparente polymere Produkte erzeugt werden.

Der leichte Gelbfärbung der Monomere steigt zudem bei längerer Lagerung etwa in einem Lagertank oder durch die Transportzeit zur Weiterverarbeitung grundsätzlich leicht an. Die leichte
35 Gelbfärbung der Monomere führt ebenfalls zu einer Gelbfärbung der Folgeprodukte, wie z.B. Formmassen oder anderen Polymeren beispielsweise Plexiglas-basierte Granulate und Halbzeuge, die ausgehend von MMA erzeugt werden.

Es besteht also ein Verbesserungsbedarf derart, die Quelle dieser Gelbfärbung zu identifizieren und vor der Polymerisation möglichst effizient aus dem entsprechenden Alkylmethacrylat,
40 insbesondere MMA zu entfernen.

Die EP 36 762 41 schlägt zur Reduzierung des Gelbwertes explizit, bei der oxidativen Veresterung den pH-Wert und den Wassergehalt spezifisch einzustellen und das Rohprodukt dieser Stufe in einem weiteren Reaktor weiter zu behandeln, wobei der Wassergehalt bei der Nachbehandlung
5 höher und der pH-Wert geringer ist als bei der ursprünglichen Reaktion. Dieses Vorgehen hat sich zwar als effektiv, jedoch auch als verfahrenstechnisch aufwendig erwiesen.

Als dritte Rohstoffalternative gibt es darüber hinaus noch C2-basierte Verfahren zur Herstellung von Alkylmethacrylaten, insbesondere von MMA. Auch diese Verfahren weisen Methacrolein,
10 hergestellt aus Formaldehyd und Propanal, wobei letzteres aus Ethylen erhalten wird, als Zwischenstufe auf. Bei dieser Herstellung von Methacrolein nach dem C2-Verfahren wird aus Formalin und Propionaldehyd in Gegenwart eines sekundären Amins und einer Säure, zumeist einer organischen Säure, das Zielprodukt erhalten. Die Umsetzung erfolgt dabei über eine Mannich-Reaktion. Das so synthetisierte Methacrolein (MAL) kann dann in einem nachfolgenden
15 Schritt durch Oxidation in der Gasphase zu Methacrylsäure oder durch oxidative Veresterung zu Methylmethacrylat umgesetzt werden. Ein solches Verfahren zur Herstellung von Methacrolein, ist unter anderem in den Druckschriften US 7,141,702, US 4,408,079, JP 3069420, JP 4173757, EP 0 317 909 und US 2,848,499 beschrieben.

20 Die zur Herstellung von Methacrolein geeigneten, auf einer Mannich-Reaktion basierenden Verfahren sind dem Fachmann im Allgemeinen bekannt und Gegenstand entsprechender Übersichtsartikel, zum Beispiel in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Acrolein and Methacrolein, DOI: 10.1002/14356007.a01_149.pub2.
25 Für eine wirtschaftliche Nutzung dieses Verfahrens ist eine hohe Ausbeute und ein geringer spezifischer Energiebedarf zu erreichen. Auch die Gelbfärbung dieses C2-basierten MMA ist geringer als bei MMA, welches auf alternativen Rohstoffquellen basiert. Trotzdem ist auch hier eine Gelbfärbung, vor allem im polymerisierten Endprodukt, aktuell nur schwierig ganz zu vermeiden und führt ohne Zugabe von Bläuungsmitteln zu relevanten Gelbfärbungen in aus dem Monomer
30 hergestellten, farblosen, transparenten Kunststoffe, wie z.B. Plexiglasplatten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es eine Vielzahl von Verfahren gibt, die auf den Rohstoffen Ethylen, Aceton oder Isobuten basieren. Je nach Technologien und Aufbereitungsverfahren, ebenfalls spezifisch für die verschiedenen Herstellprozesse, wird eine
35 Monomer Qualität – z.B. des MMA - erzeugt, die sich anhand der Spurenkomponenten tatsächlich unterscheiden kann.

Für das C2-basierte LIMA-Verfahren ist grundsätzlich festzuhalten, dass im Produkt kein (Meth)acrylnitril enthalten ist, aber ein relativ hoher Anteil im ppm-Bereich an
40 Isobuttersäuremethylester, welches auch als Methylisobutyrat bezeichnet wird. Der Gehalt

schwankt in der Regel zwischen 100 und 700 ppm. Weitere kennzeichnende Spuren sind Dimethoxyisobuten und Dimethoxyisobutan.

Für das ebenfalls C2-basierte ALPHA-Verfahren, welches wie das LIMA-Verfahren ebenfalls auf Ethylen als Grundstoff basiert, ist grundsätzlich festzuhalten, dass hier wiederum kein (Meth)acrylnitril enthalten ist. Dafür kann hier aber ein relativ hoher Wert im ppm-Bereich an Propionsäuremethylester, welches auch als Methylpropionat bezeichnet wird, enthalten sein. Der Gehalt schwankt zwischen 10 bis 100 ppm. Im Vergleich zum LIMA-Verfahren ist die Isobuttersäuremethylester reduziert vorhanden (einige 10 ppm). Weitere kennzeichnende Spuren des MMA aus dem ALPHA-Verfahren sind Pentanone, wie etwa Diethylketone oder Isopropylmethylketon und Ethanol.

Für das C3-basierte ACH-Sulfo Verfahren, welches vor allem auf Aceton als Ausgangsstoff basiert, ist grundsätzlich festzuhalten, dass (Meth)acrylnitril in der Regel in Konzentrationen von 30 bis 250 ppm enthalten ist. Ebenso wird Methylpropionat und Isobuttersäuremethylester festgestellt, allerdings in niedrigeren Konzentrationen als bei den C2-basierten Verfahren. Pentanone, wie etwa Diethylketon oder Isopropylmethylketon und Ethanol werden nicht gefunden, bzw. sind nur im einstelligen ppm Bereich zu finden.

Die C4-basierten Verfahren, insbesondere solche, die als Gasphasenverfahren durchgeführt werden, weisen wiederum andere spezifische Spuren auf. Auch hier werden Spuren an Methylisobutyrat und Methylpropionat nachgewiesen, kennzeichnend dagegen sind insbesondere Dimethylfuran und Brenztraubensäure als Spurenkomponenten, die auch Einfluss auf den Gelbwert im isolierten Monomer nehmen.

Als spezielles C4-basierte Verfahren muss an dieser Stelle das Verfahren der Asahi hervorgehoben werden, das eine direkte oxidative Flüssigphasenoxidation als zweiten Reaktionsschritt aufweist. Bei dieser MMA-Qualität wird wiederum Methylisobutyrat als kennzeichnende Spurenkomponente gefunden.

Bei den meisten Verfahren, insbesondere bei den beiden C3- und C4-basierten Verfahren, ist Diätyl eine farbgebende Komponente, die beim Isolierungsprozess entfernt werden muss, aber teilweise bis in das isolierte MMA durchschlägt. Dabei können bei kommerziell erhältlichem MMA Gehalte zwischen knapp über 0 und 10 ppm detektiert werden.

Unter Berücksichtigung dieser spezifischen Zusammensetzung der gemäß den unterschiedlichen Verfahren hergestellten MMA Monomer Qualitäten, war es eine besonders komplexe Aufgabe, die Gelbfärbung der Produkte zu reduzieren und der Nachgilbung bei Transport und Lagerung entgegenzuwirken.

Insgesamt besteht also ein großes Bedürfnis dafür, der Gelbfärbung von MMA effektiv und einfach entgegenzuwirken. Insbesondere besteht dieses Bedürfnis unabhängig von dem Verfahren zur MMA Herstellung.

5

Aufgaben

Daher lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, in einer möglichst einfachen Art der Weise, den Gelbwert von Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere von MMA zu reduzieren.

10

Dabei bestand insbesondere die Aufgabe, dass diese Reduzierung unabhängig von der Herstellungsmethode des Alkyl(meth)acrylats einsetzbar sein soll.

Weiterhin bestand die Aufgabe, dass die Reduzierung des Gelbwertes nachhaltig, d.h. auch nach langer Lagerung der das Alkyl(meth)acrylat enthaltenden Zusammensetzung vorhanden sein soll.

15

Weiterhin bestand die Aufgabe eine monomere Produktqualität des Alkyl(meth)acrylats zur Verfügung zu stellen, die hinsichtlich des Gelbwerts verbessert ist. In diesem Zusammenhang ergab sich die Aufgabe, dass diese verbesserte optische Produktqualität der Monomere auch nach der Polymerisation in den so erzeugten Poly(meth)acrylaten zu verbesserten optischen Eigenschaften mit einem reduzierten Gelbwert führen soll.

20

Weiterhin soll das Verfahren zur nachhaltigen Gelbwertreduktion toxikologisch unbedenklich und einfach sowie kostengünstig anwendbar sein.

25

Ferner bestand die Aufgabe, dass das Verfahren ohne größere Veränderungen der Produktionsanlagen ohne größeres Investment realisierbar sein soll.

Weitere nicht explizit gestellte Aufgaben können sich aus der Beschreibung, den Ansprüchen, den Beispielen oder dem Gesamtzusammenhang der vorliegenden Erfindungsbeschreibung ergeben.

30

Lösung

35

Gelöst wurden die Aufgaben mittels einem neuartigen Verfahren zur Reduktion des Gelbwertes von Alkyl(meth)acrylaten. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass dem Alkyl(meth)acrylat 0,5 bis 500 Gew-ppm eines Aldehyds mit der allgemeinen Formel $R-HC=O$ zugesetzt werden. Überraschend sind die Aldehyde dabei relativ frei wählbar. So sind erfindungsgemäß Aldehyde einsetzbar, die einen Rest R haben, der zwischen 1 und 20

40

Kohlenstoffatome und optional bis zu drei Sauerstoffatome als Ether und/oder Hydroxygruppen aufweist. Dabei kann es sich bei R um eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe, eine aromatische Gruppe, eine Ethergruppe oder eine Kombination mehrerer dieser Gruppen handeln.

- 5 Beispiele für gebräuchliche lineare Alkylgruppen sind Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, n-Hexyl oder n-Dodecylgruppen. Verzweigte Alkylgruppen umfassen solche Alkylgruppen die eine oder mehrere z.B. tertiäre oder quarternäre Kohlenstoffatome aufweise. Beispiele hierfür sind iso-Propyl-, iso-bzw. tert-Butyl- oder Ethylhexyl-Gruppen. Bei cyclischen Alkylgruppen kann es sich beispielsweise um Cyclohexyl-, Cyclopentyl- oder Methylcyclohexylgruppen handeln.

10

Neben den gesättigten Alkylgruppen sind auch aromatische Gruppen oder Kombinationen aus aromatischen und gesättigten Alkylgruppen einsetzbar. Beispiele für aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Benzylgruppen.

- 15 Erfindungsgemäß können des weiteren auch Reste eingesetzt werden, die insgesamt bis zu 20 Kohlenstoffatome und zusätzliche Sauerstoffatome in Form von einer oder mehreren Ether- oder Hydroxygruppen enthalten.

- 20 Erfindungsgemäß nicht einsetzbar sind Aldehyde, die olefinische Gruppen enthalten, da diese potentiell polymerisationsaktiv sind. Außerdem scheinen sie keinen Effekt zu zeigen, wie man an unterschiedlichen Konzentrationen von restlichen Methacrolein in C2- oder C4-MMA feststellen kann.

- 25 Ferner sind weitere Heteroatome, wie insbesondere Stickstoff- oder Schwefelheteroatome im Aldehyd ausgeschlossen, da diese z.B. einer Oxidationsempfindlichkeit unterliegen können und selbst wiederum zu einer Verfärbung führen können. Halogenatome sind wiederum aus Gründen der Reaktivität und aus toxikologischer Sicht nicht geeignet.

- 30 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Aldehyd um Acetaldehyd, Propanal, 3-Methylpentanal, iso- oder n-Butanal und n-Pentanal.

- 35 Besonders bevorzugt wird das vorliegenden Verfahren zur Additivierung von kommerziell gebräuchlichen Alkyl(meth)acrylaten, wie Methylmethacrylat (MMA) eingesetzt. Es können aber auch andere Monomere wie insbesondere n- oder tert-Butylmethacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Ethyl- oder Propylmethacrylat additiviert werden. Weiterhin ist das Verfahren auch für Acrylate, wie Methyl- oder Butylacrylat einsetzbar. Auch können die Gelbwerte wichtiger funktioneller (Meth)acrylate, wie Methacrylsäure, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropyl(meth)acrylat reduziert werden. Bevorzugt handelt es sich bei dem Alkyl(meth)acrylat um Methylmethacrylat.

Erfindungsgemäß werden zwischen 0,5 und 500 Gew-ppm des Aldehyds der jeweiligen Monomerzusammensetzung zugesetzt. Die optimale Menge hängt dabei von dem zu additivierenden (Meth)acrylat und dem eingesetzten Aldehyd ab. Diese Menge lässt sich durch den Fachmann für die jeweiligen Kombination mit wenigen, einfachen Handversuchen bestimmen. Für
5 viele dieser Kombinationen hat sich eine bevorzugte zugesetzte Aldehydmenge zwischen 1 und 250 Gew-ppm, insbesondere bevorzugt zwischen 10 und 150 Gew-ppm als vorteilhaft erwiesen.

Bevorzugt werden dem Alkyl(meth)acrylat zusätzlich zwischen 1 und 300 Gew-ppm eines oder mehrerer Polymerisationsstabilisatoren zugesetzt. Bevorzugt wird nur ein
10 Polymerisationsstabilisator eingesetzt. Polymerisationsstabilisator für (Meth)acrylate sind dem Fachmann allgemein bekannt. Bevorzugt wird in Kombination mit dem erfindungsgemäßen Verfahren 2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol (DMBP) oder ein Hydrochinon, ganz besonders bevorzugt Hydrochinonmethylether (HQME) eingesetzt.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren derart angewendet, dass das Alkyl(meth)acrylat eine Stunde nach Zugabe des Aldehyds einen um mindestens 10%, besonders bevorzugt mindestens 15% reduzierten Gelbwert [D65/10] aufweist. Insbesondere bevorzugt weist das Alkyl(meth)acrylat eine Stunde nach Zugabe des Aldehyds wie z.B. iso-Butanal einen um
15 mindestens 40% reduzierten Gelbwert [D65/10] auf.

Überraschend wurde gefunden, dass sich der Gelbwert eines (Meth)acrylalkylesters nicht nur durch die einfache Zugabe von beschriebenen Aldehyden binnen kurzer Zeit markant senken lässt. Mindestens genauso überraschend wurde gefunden, dass diese Reduktion des Gelbwertes derart nachhaltig ist, dass sie auch nach mehreren Tagen Lagerung noch in gleichem oder zumindest
20 ähnlichem Maße feststellbar ist. Dies ist sogar nach einer Lagerung bei erhöhten Temperaturen, wie zum Beispiel bei 40 °C zu beobachten.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren dabei derart angewendet, dass das Alkyl(meth)acrylat 8 Tage, bevorzugt 1 Monat nach Zugabe des Aldehyds noch einen um mindestens 10%, besonders bevorzugt mindestens 15% reduzierten Gelbwert [D65/10] aufweist. In
25 der Regel stellt man dabei über diesen Zeitraum – im Vergleich zu dem Gelbwert eine Stunde nach Zugabe des Aldehyds – keine oder nur recht kleine Zunahme des Gelbwertes der Zusammensetzung fest.

Weiterhin wurde sehr überraschend festgestellt, dass der Gelbwert auch von Polymerisaten, hergestellt aus erfindungsgemäß additivierten Alkyl(meth)acrylaten, gegenüber analog
35 hergestellten Polymerisaten ohne die erfindungsgemäße Additivierung deutlich reduziert wird. Dieser Effekt ist sogar bei langer Lagerung der Polymerisate über zum Beispiel einen Monat noch stabil. Sogar nach Bewitterungstests der Polymere ist die Farbstabilisierung gut messbar und überraschend stark.

40

Grundsätzlich ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur für die Reduktion des Gelbwertes von reinen Alkyl(meth)acrylaten wie MMA einsetzbar, sondern auch von Monomermischungen, überwiegend bestehend aus verschiedenen Alkyl(meth)acrylaten einsetzbar. Dabei kann das Aldehyd in die Monomermischung gegeben werden oder alternativ ist ein zugemischtes Monomer bereits derart mit einem oder mehreren Aldehyden erfindungsgemäß versetzt, dass die gesamte Mischung mit einer erfinderischen Konzentration des Aldehyds erhalten wird. Weiterhin besteht der erfindungsgemäße Effekt auch bei den aus diesen Monomermischungen hergestellten Polymeren.

- Überraschend wurde auch gefunden, dass viele, genauer alle untersuchten Aldehyde, die der Beschreibung weiter oben entsprechen, den erfindungsgemäßen Effekt zeigen. Gemäß durchgeführter Tests sind zum Beispiel Methanal, Acetaldehyd, Propanal, iso- oder n-Butanal, Pentanal, 2-Methylpentanal, Decanal, Dodecanal besonders gut geeignet.
- Ebenfalls einen Effekt, wenn auch einen anfangs gegenüber Aldehyden mit reinen Alkylgruppen reduzierten, zeigen aromatische Aldehyde, wie Benzaldehyd, 3-Hydroxybenzaldehyd. Diese sind somit erfindungsgemäß einsetzbar, dabei aber weniger bevorzugt.

- Neben dem erfindungsgemäßen Verfahren sind auch Zusammensetzungen, enthaltend mindestens 97,5 Gew% eines Alkyl(meth)acrylats, Teil der vorliegenden Erfindung. Diese Zusammensetzungen sind erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, dass sie zwischen 0,5 und 500 Gew-ppm eines Aldehyds mit der allgemeinen Formel $R-HC=O$ enthalten. Dabei gilt für das Aldehyd das gleiche wie zuvor im Kontext zum Verfahren ausgeführt. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Aldehyde sind iso-Butanal, n-Pentanal oder 3-Methylpentanal.

- Besonders bevorzugt - jedoch nicht einschränkend - handelt es sich bei dem Alkyl(meth)acrylat um Methylmethacrylat (MMA). Bevorzugt enthält die Zusammensetzung dabei mindestens 99,5 Gew%, idealerweise mindestens 99,9 Gew% MMA. Weitere Monomere, die erfindungsgemäß in der Zusammensetzung enthalten sein können, wurden bereits in der Beschreibung zum Verfahren aufgezeigt.

- Erfindungsgemäß weist die Zusammensetzung bevorzugt mindestens 97,5 Gew% des Alkyl(meth)acrylats und mindestens zwischen 0,5 und 500 Gew-ppm des Aldehyds auf. Bevorzugt enthält die Zusammensetzung 99,5 Gew%, besonders bevorzugt 99,8 Gew% Alkyl(meth)acrylat und zwischen 1 und 300 Gew-ppm, insbesondere zwischen 20 und 250 Gew-ppm und ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 130 Gew-ppm, insbesondere zwischen 30 und 90 Gew-ppm des Aldehyds aufweist. Bei dem Aldehyd bzw. den Aldehyden in der Zusammensetzung handelt es sich besonders bevorzugt um Methanal, Acetaldehyd, Propanal, iso- oder n-Butanal, Pentanal, 2-Methylpentanal, Decanal, Dodecanal oder um eine Mischung mindestens zweier dieser Aldehyde.

Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung zusätzlich zwischen 1 und 300 Gew-ppm eines Polymerisationsstabilisators. Bevorzugt handelt es sich bei diesen um 2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol oder ein Hydrochinon, ganz besonders bevorzugt um Hydrochinonmethylether (HQME).

5

Überraschend wurde darüber hinaus festgestellt, dass durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine Farbstabilisierung von funktionellen oder nicht funktionellen Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere von dem kommerziell bedeutendsten MMA, unabhängig von den jeweiligen zugrunde liegenden Herstellungsverfahren, erzielt werden kann. Dabei war aber besonders überraschend, dass der erfindungsgemäße Effekt bei MMA grundsätzlich unabhängig vom Herstellverfahren auftritt, jedoch bezüglich der Effektausprägung, insbesondere in Bezug auf den Grad der Farbreduzierung sehr wohl eine Abhängigkeit von dem zugrundeliegenden Herstellverfahren aufweist. Dies kann empirisch nur auf Wechselwirkungen mit anderen Komponenten in den jeweiligen Zusammensetzungen zurückgeführt werden. Dennoch war es in keiner Weise zu erwarten, dass der Effekt trotz sehr unterschiedlicher Nebenkompenten im Alkyl(meth)acrylat festzustellen ist.

10

15

So ist der erfindungsgemäße Effekt besonders stark ausgeprägt bei MMA, bzw. anderen Alkyl(meth)acrylaten, welche unter anderem mittels dem C3-basierten ACH-Verfahren hergestellt wurde. Dieser überraschende Effekt ist gemäß Analysen insbesondere darauf zurückzuführen, dass die Zusammensetzung Acrylnitril und/oder Methacrylnitril enthält. Dabei ist es besonders bevorzugt, wenn in Summe weniger als 300 Gew-ppm, insbesondere weniger als 200 Gew-ppm Acrylnitril und Methacrylnitril in der Zusammensetzung vorliegen.

20

25

30

35

Ebenfalls besonders stark ausgeprägt ist der erfindungsgemäße Effekt bei MMA, bzw. anderen Alkyl(meth)acrylaten, welche unter anderem mittels eines C2-basierten Verfahren hergestellt wurde. Dieser überraschende Effekt ist gemäß Analysen insbesondere darauf zurückzuführen, dass die Zusammensetzung mindestens zwei Komponenten ausgewählt aus n-Butanol, tert-Butanol, Methylacrylat, Isobuttersäuremethylester, Methylpropionat, 1,1-Dimethoxyisobuten und Ethylmethacrylat enthält, insbesondere, wenn die Zusammensetzung n-Butanol, tert-Butanol, Methylacrylat, Methylpropionat und Ethylmethacrylat aufweist. Dabei ist es besonders bevorzugt, wenn alle diese Komponenten vorliegen, aber dabei in Summe weniger als 5 Gew-ppm n-Butanol, tert-Butanol, Methylacrylat, Methylpropionat und Ethylmethacrylat in der Zusammensetzung vorliegen. Genauso bevorzugt ist, wenn in Summe weniger als 700 Gew-ppm n-Butanol, tert-Butanol, Isobuttersäuremethylester, Methylacrylat, Methylpropionat und Ethylmethacrylat vorliegen.

40

Ebenfalls ausgeprägt, wenn auch nicht so deutlich, wie in den anderen Fällen, ist der erfindungsgemäße Effekt bei MMA, bzw. anderen Alkyl(meth)acrylaten, welche unter anderem mittels einem C4-basierten Verfahren, ausgehend von Isobuten, Isobutanol oder MTBE hergestellt wurde.

40

Dieser überraschende Effekt ist gemäß Analysen insbesondere darauf zurückzuführen, dass die Zusammensetzung Dimethylfuran, Brenztraubensäuremethylester und/oder Diacetyl, bevorzugt alle drei Komponenten enthält. Dabei ist es besonders bevorzugt, wenn in Summe diese drei Komponenten mit weniger als 30 Gew-ppm, insbesondere weniger als 10 Gew-ppm in der Zusammensetzung vorliegen.

Bezugszeichenliste

- 10 In Figur 1 sind die Ergebnisse der Beispiele 1 bis 12, im Verhältnis zu den Vergleichsbeispielen VB1, 2 und 3, bzgl. einer Stabilisierung von C2-, C3- bzw. C4-MMA mit verschiedenen Konzentrationen iso-Butanal einander gegenüber gestellt (siehe auch Ergebnisse in Tabelle 1).
- 15 In Figur 2 sind die Ergebnisse der Beispiele 13 bis 16 einer Stabilisierung von C3-MMA über einen Zeitraum von 8 Wochen Lagerung (bei 50 °C) mit verschiedenen Konzentrationen iso-Butanal und im Verhältnis zu Vergleichsbeispiel VB4 einander gegenüber gestellt (siehe auch Ergebnisse in Tabelle 2).
- 20 In Figur 3 sind die Ergebnisse der Beispiele 17 bis 20 einer Stabilisierung von C4-MMA über einen Zeitraum von 8 Wochen Lagerung (bei 50 °C) mit verschiedenen Konzentrationen iso-Butanal und im Verhältnis zu Vergleichsbeispiel VB5 einander gegenüber gestellt (siehe auch Ergebnisse in Tabelle 2).
- 25 **Beispiele**

Absenken des Gelbwertes

- Um das Absenken des Gelbwertes an Methylmethacrylat aus dem C2-, C3- oder dem C4-Prozess durch Zugabe des Aldehyds iso-Butanal gemäß der vorliegenden Erfindung zu bestimmen, wurde Methylmethacrylat mit einem Aldehyd, wie zum Beispiel iso-Butanal dotiert. Dieses Vorgehen betrifft zunächst die Beispiele 1 bis 12. Anschließend bzw. zu angegebenen Zeitpunkten wurde der Gelbwert Y.I. D65/10° gemäß DIN 6167 ermittelt. Zur Herstellung der dotierten Methylmethacrylat Proben wurden folgende Rohstoffe eingesetzt:
- 35 - Methylmethacrylat aus einem C2-Prozess der Fa. Röhm, hergestellt nach dem LiMA-Verfahren (im Weiteren C2-MMA)
- Methylmethacrylat aus einem C3-Prozess der Fa. Röhm, hergestellt nach dem ACH-Verfahren (im Weiteren C3-MMA)
- 40 - Methylmethacrylat aus einem C4-Prozess der Fa. Röhm, hergestellt aus Isobuten, welches bereits mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether stabilisiert war (im Weiteren C4-MMA)

- iso-Butanal von der Firma Merck KGaA

Zur Herstellung der zu untersuchenden mit iso-Butanal dotierten Methylmethacrylat Proben, wurde Methylmethacrylat in einem Becherglas vorgelegt, bei Bedarf der Stabilisator

- 5 Hydrochinonmonomethylether darin gelöst und iso-Butanal zugegeben. Die Mischung wurde eine Stunde mit einem Magnetrührer homogenisiert. Anschließend wurde zur Beurteilung der optischen Qualität der Gelbwert bestimmt.

Vergleichsbeispiel VB1 (Referenzbeispiel für Gelbwert):

- 10 C3-MMA, stabilisiert mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether, ohne Zugabe eines Aldehyds

Beispiel 1:

C3-MMA, stabilisiert mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether und versetzt mit 12 ppm iso-Butanal

15

Beispiel 2:

C3-MMA, stabilisiert mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether und versetzt mit 25 ppm iso-Butanal

20 Beispiel 3:

C3-MMA, stabilisiert mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether und versetzt mit 60 ppm iso-Butanal

Beispiel 4:

- 25 C3-MMA, stabilisiert mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether und versetzt mit 100 ppm iso-Butanal

Vergleichsbeispiel VB2 (Referenzbeispiel):

- 30 C4-MMA, bereits enthaltend mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether ohne Zugabe eines Aldehyds

Beispiel 5:

C4-MMA, bereits enthaltend mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether, versetzt mit 12 ppm iso-Butanal

35

Beispiel 6:

C4-MMA, bereits enthaltend mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether, mit 25 ppm iso-Butanal

Beispiel 7:

C4-MMA, bereits enthaltend mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether, versetzt mit 60 ppm iso-Butanal

5

Beispiel 8:

C4-MMA, bereits enthaltend mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether, versetzt mit 100 ppm iso-Butanal

10 Vergleichsbeispiel VB3 (Referenzbeispiel):

C2-MMA, bereits enthaltend mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether ohne Zugabe eines Aldehyds

Beispiel 9:

15 C2-MMA, bereits enthaltend mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether, versetzt mit 12 ppm iso-Butanal

Beispiel 10:

C2-MMA, bereits enthaltend mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether, mit 25 ppm iso-Butanal

20

Beispiel 11:

C2-MMA, bereits enthaltend mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether, versetzt mit 60 ppm iso-Butanal

25 Beispiel 12:

C2-MMA, bereits enthaltend mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether, versetzt mit 100 ppm iso-Butanal

30 Die jeweiligen Gelbwerte der mit iso-Butanal dotierten Methylmethacrylat Proben des C3-MMA, respektive C4-MMA und C2-MMA, wurden in Relation zu dem jeweiligen Gelbwert des reinen Methylmethacrylats aus dem C3-, respektive C4- und C2-Prozess (VB1, VB2 bzw. VB3) gesetzt. Hieraus ergibt sich die prozentuale Reduktion des Gelbwertes gegenüber dem Ausgangswert. Die Werte sind in Tabelle 1 abgebildet, bzw. in Figur 1 optisch einander gegenübergestellt.

Tabelle 1

Beispiel	MMA	iso-Butanal [ppm]	Gelbwert D65/10	Prozentuale Veränderung gegenüber Ausgangswert [%]
VB1	C3-MMA	0	0,56	
1	C3-MMA	12	0,30	-46,4%
2	C3-MMA	25	0,25	-55,4%
3	C3-MMA	60	0,14	-75,0%
4	C3-MMA	100	0,19	-66,1%
VB2	C4-MMA	0	0,54	
5	C4-MMA	12	0,53	-1,9%
6	C4-MMA	25	0,44	-18,5%
7	C4-MMA	60	0,48	-11,1%
8	C4-MMA	100	0,47	-13,0%
VB3	C2-MMA	0	0,30	
9	C2-MMA	12	0,20	-33,3%
10	C2-MMA	25	0,25	-16,7%
11	C2-MMA	60	0,27	-10,0%
12	C2-MMA	100	0,27	-10,0%

5 Betrachtung des Absenkens des Gelbwertes über Zeit

Um ein stabiles Absinken des Gelbwertes über einen längeren Zeitraum zu zeigen, wurde Proben von C3- bzw. C4-MMA gemäß vorliegender Erfindung mit iso-Butanal als Aldehyds versetzt und bei 50°C gelagert. Entsprechende Versuche finden sich in den Beispielen 9 bis 16 bzw. den dazu gehörenden Vergleichsbeispielen VB4 und VB5. Der Gelbwert Y.I. D65/10° wurde nach den in

10 Tabelle 2 angegebenen Zeitpunkten gemäß DIN 6167 gemessen. Es wurden die gleichen Rohstoffe wie in den Beispielen 1 bis 12 eingesetzt.

Zur Herstellung der zu untersuchenden mit iso-Butanal dotierten Proben wurde Methylmethacrylat

15 in einem Becherglas vorgelegt, bei Bedarf der Stabilisator Hydrochinonmonomethylether darin gelöst und iso-Butanal zugegeben. Die Mischung wurde eine Stunde mit einem Magnetrührer homogenisiert. Anschließend wurden 25±1 g der Lösung in braune 30 mL-Enghalsflaschen gefüllt und bei 50°C im Umlufttrockenschrank gelagert.

Zur Beurteilung der optischen Qualität wurde der Gelbwert zu Beginn der Lagerung bei 50°C und

20 jeweils nach einer Lagerzeit von 4 Wochen und 8 Wochen bei entsprechender Lagertemperatur von 50 °C bestimmt.

Vergleichsbeispiel VB4 (Referenzbeispiel für Gelbwert nach Lagerung):

C3-MMA, stabilisiert mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether, ohne Zugabe eines Aldehyds mit Lagerung bei 50 °C im Umlufttrockenschrank für 8 Wochen

5 Beispiel 13:

C3-MMA, stabilisiert mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether und versetzt mit 12 ppm iso-Butanal

sowie Lagerung bei 50°C im Umlufttrockenschrank für 8 Wochen

10 Beispiel 14:

C3-MMA, stabilisiert mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether und versetzt mit 25 ppm iso-Butanal

sowie Lagerung bei 50°C im Umlufttrockenschrank für 8 Wochen

15 Beispiel 15:

C3-MMA, stabilisiert mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether und versetzt mit 60 ppm iso-Butanal

sowie Lagerung bei 50°C im Umlufttrockenschrank für 8 Wochen

20 Beispiel 16:

C3-MMA, stabilisiert mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether und versetzt mit 100 ppm iso-Butanal sowie Lagerung bei 50°C im Umlufttrockenschrank für 8 Wochen

Vergleichsbeispiel VB5 (Referenzbeispiel):

25 C4-MMA, bereits enthaltend mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether ohne Zugabe eines Aldehyds mit Lagerung bei 50°C im Umlufttrockenschrank für 8 Wochen

Beispiel 17:

C4-MMA, bereits enthaltend mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether und versetzt mit 12 ppm

30 iso-Butanal sowie Lagerung bei 50°C im Umlufttrockenschrank für 8 Wochen

Beispiel 18:

C4-MMA, bereits enthaltend mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether und versetzt mit 25 ppm iso-Butanal sowie Lagerung bei 50°C im Umlufttrockenschrank für 8 Wochen

35

Beispiel 19:

C4-MMA, bereits enthaltend mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether und versetzt mit 60 ppm iso-Butanal sowie Lagerung bei 50°C im Umlufttrockenschrank für 8 Wochen

40

Beispiel 20:

C4-MMA, bereits enthaltend mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether und versetzt mit 100 ppm iso-Butanal sowie Lagerung bei 50°C im Umlufttrockenschrank für 8 Wochen

- 5 Die jeweiligen Gelbwerte der mit iso-Butanal dotierten Methylmethacrylat Proben des C3-MMA, respektive C4-MMA wurden jeweils ohne Lagerung sowie nach Lagerung von 4 bzw. 8 Wochen zu dem jeweiligen Gelbwert des reinen Methylmethacrylats aus dem C3-respektive C4-Prozess in Relation gesetzt. Hieraus ergibt sich die prozentuale Reduktion des Gelbwertes gegenüber dem
- 10 Ausgangswert. Die Werte finden sich in Tabelle 2, bzw. unter Angabe der prozentualen Reduktion graphisch dargestellt in Figur 2 für C3-MMA bzw. Figur 4 für C4-MMA.

15 Tabelle 2

Beispiel	MMA	iso-Butanal [ppm]	Gelbwert [D65/10] Lagerzeit bei 50°C		
			0 Wochen	4 Wochen	8 Wochen
VB4	C3 Prozess	0	0,56	1,01	1,30
13	C3 Prozess	12	0,30	0,59	0,85
14	C3 Prozess	25	0,25	0,67	0,85
15	C3 Prozess	60	0,14	0,45	0,68
16	C3 Prozess	100	0,19	0,47	0,53
VB5	C4 Prozess	0	0,54	0,83	1,35
17	C4 Prozess	12	0,54	0,79	1,14
18	C4 Prozess	25	0,44	0,90	0,99
19	C4 Prozess	60	0,48	0,70	0,95
20	C4 Prozess	100	0,47	0,75	0,97

Vergleichsbeispiel VB1 (Referenzbeispiel):

C3-MMA stabilisiert mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether ohne Zugabe eines Aldehyds

20

Beispiele 21 bis 34:

C3-MMA stabilisiert mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether, versetzt mit einem Aldehyd gemäß Angabe Tabelle 3 und Lagerung bei 50 °C im Umlufttrockenschrank für 8 Wochen mit Messungen des Gelbwertes nach 4 Wochen bzw. 8 Wochen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 3.

25

Anmerkung zu Beispiel 27: die Messung des Gelbwertes nach direkter Zugabe von 10 Gew-ppm Dodecanal scheint auf einen Messfehler zurückzuführen zu sein. Die Reduktion des Gelbwertes nach 4 bzw. 8 Wochen ist auch in diesem Beispiel konsistent mit den anderen Beispielen bzw. den erfindungsgemäß zu erwartenden Ergebnissen.

Beispiel 35 bis 40:

C3-MMA stabilisiert mit 50 ppm Hydrochinonmonomethylether, versetzt mit n-Pentanal, gemäß
Angabe Tabelle 4 und Lagerung bei 50 °C im Umlufttrockenschrank für 8 Wochen mit Messungen

5 des Gelbwertes nach 4 Wochen bzw. 8 Wochen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 4.

Tabelle 3: Gelbwerte und prozentuale Reduktion gegenüber Ausgangswert von C3-MMA

Beispiel	Zugegebenes Aldehyd	Konz. [ppm]	Gelbwert D65/10	Veränderung Gelbwert in Prozent	Gelbwert D65/10	Veränderung Gelbwert in Prozent	Gelbwert D65/10	Veränderung Gelbwert in Prozent
			Initial		4 Wochen bei 50°C		8 Wochen bei 50°C	
VB1	-	0	0,91		1,12		1,29	
21	Methanal	10	0,81	-11%	0,83	-26%	1,04	-19%
22	Methanal	100	0,58	-36%	0,78	-30%	1,32	2%
23	Propanal	10	0,85	-7%	1,04	-7%	1,06	-18%
24	Propanal	100	0,78	-14%	0,95	-15%	1,09	-16%
25	Decanal	10	0,85	-7%	0,78	-30%	1,01	-22%
26	Decanal	100	0,62	-32%	0,8	-29%	1,00	-22%
27	Dodecanal	10	1,33	46%	1,03	-8%	1,26	-2%
28	Dodecanal	100	0,71	-22%	1,09	-3%	1,34	4%
29	3-Hydroxybenzaldehyd	10	0,56	-38%	0,78	-30%	1,32	2%
30	3-Hydroxybenzaldehyd	100	0,85	-7%	0,83	-26%	1,01	-22%
31	4-Hydroxybenzaldehyd	10	0,64	-30%	1,35	21%	1,42	10%
32	4-Hydroxybenzaldehyd	100	0,83	-9%	1,15	3%	1,51	17%
33	3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd	10	0,64	-30%	0,77	-31%	1,06	-18%
34	3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd	100	0,61	-33%	0,98	-13%	1,15	-11%

Tabelle 4: Gelbwerte und prozentuale Reduktion gegenüber Ausgangswert von C3-MMA (Aceton basiertes MMA Verfahren) bei Zugabe von n-Pentanal

Beispiel		Konzentration [ppm]	Gelbwert D65/10	Prozentuale Veränderung gegenüber Ausgangswert	4 Wochen bei 50°C		8 Wochen bei 50°C	
					Gelbwert D65/10	Prozentuale Veränderung gegenüber Ausgangswert	Gelbwert D65/10	Prozentuale Veränderung gegenüber Ausgangswert
				Initial				
VB1	-	0	0,56		1,01		1,30	
35	n-Pentanal	1	0,26	-54%	0,60	-41%	0,60	-54%
36	n-Pentanal	5	0,35	-38%	0,28	-72%	0,60	-54%
37	n-Pentanal	10	0,20	-64%	0,27	-73%	0,45	-65%
38	n-Pentanal	25	0,17	-70%	0,53	-48%	0,73	-44%
39	n-Pentanal	50	0,25	-55%	0,76	-25%	0,58	-55%
40	n-Pentanal	100	0,24	-57%	0,48	-52%	0,59	-55%

Ansprüche

- 5 1. Verfahren zur Reduktion des Gelbwertes von Alkyl(meth)acrylaten, dadurch gekennzeichnet, dass dem Alkyl(meth)acrylat 0,5 bis 500 Gew-ppm eines Aldehyds mit der allgemeinen Formel $R-HC=O$ zugesetzt werden, wobei R zwischen 1 und 20 Kohlenstoffatome und optional bis zu drei Sauerstoffatomen als Ether und/oder Hydroxygruppen aufweist und es sich bei R um eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe, eine aromatische Gruppe, eine Ethergruppe oder eine Kombination mehrerer dieser Gruppen handelt.
- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Alkyl(meth)acrylat um Methylmethacrylat handelt.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass dem Alkyl(meth)acrylat zwischen 1 und 150 Gew-ppm des Aldehyds zugesetzt werden.
- 20 4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass dem Alkyl(meth)acrylat zusätzlich zwischen 1 und 300 Gew-ppm eines oder mehrerer Polymerisationsstabilisatoren, bevorzugt DMBP (2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol) oder HQME (Hydrochinonmonomethylether) zugesetzt werden.
- 25 5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkyl(meth)acrylat 1 h nach Zugabe des Aldehyds einen um mindestens 5 % reduzierten Gelbwert [D65/10] aufweist.
- 30 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkyl(meth)acrylat 1 h nach Zugabe des Aldehyds einen um mindestens 15 % reduzierten Gelbwert [D65/10] aufweist.
- 35 7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Aldehyd um Methanal, Acetaldehyd, Propanal, iso- oder n-Butanal, Pentanal, 2-Methylpentanal, Decanal, Dodecanal, Benzaldehyd, 3-Hydroxybenzaldehyd handelt.
- 40 8. Zusammensetzung, enthaltend mindestens 97,5 Gew% eines Alkyl(meth)acrylats, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zwischen 0,5 und 500 Gew-ppm eines Aldehyds mit der allgemeinen Formel $R-HC=O$ enthält, wobei R zwischen 1 und 20 Kohlenstoffatome und optional bis zu drei Sauerstoffatomen als Ether und/oder Hydroxygruppe aufweist und es sich bei R um eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe, eine Ethergruppe, eine aromatische Gruppe oder eine Kombination mehrerer dieser Gruppen handelt.

9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Alkyl(meth)acrylat um Methylmethacrylat (MMA) handelt, und dass die Zusammensetzung mindestens 99,5 Gew% MMA enthält.
- 5 10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mindestens 99,8 Gew% eines Alkyl(meth)acrylats und zwischen 1 und 250 Gew-ppm des Aldehyds aufweist.
- 10 11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zwischen 10 und 130 Gew-ppm des Aldehyds aufweist.
- 15 12. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Aldehyd um Methanal, Acetaldehyd, Propanal, iso- oder n-Butanal, Pentanal, 2-Methylpentanal, Decanal, Dodecanal oder eine Mischung mindestens zweier dieser Aldehyde handelt.
- 20 13. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Acrylnitril und/oder Methacrylnitril enthält, wobei in Summe weniger als 200 Gew-ppm Acrylnitril und Methacrylnitril in der Zusammensetzung vorliegen.
- 25 14. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Dimethylfuran, Brenztraubensäuremethylester und Diacetyl enthält, wobei in Summe weniger als 30 Gew-ppm Dimethylfuran, Diacetyl und Brenztraubensäuremethylester in der Zusammensetzung vorliegen.
- 30 15. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mindestens zwei Komponenten ausgewählt aus n-Butanol, tert-Butanol, Isobuttersäuremethylester, Methylacrylat, 1,1-Dimethoxyisobuten, Methylpropionat und Ethylmethacrylat enthält, wobei in Summe weniger als 700 Gew-ppm an n-Butanol, tert-Butanol, Isobuttersäuremethylester, Methylacrylat, 1,1-Dimethoxyisobuten, Methylpropionat und Ethylmethacrylat vorliegen.
- 35 16. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zusätzlich zwischen 1 und 300 Gew-ppm eines Polymerisationsstabilisators, bevorzugt HQME (Hydrochinonmonomethylether) aufweist.