

(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
4. Juni 2015 (04.06.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/078747 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 67/10 (2006.01) C07C 69/24 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/075014
- (22) Internationales Anmeldedatum:
19. November 2014 (19.11.2014)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2013 224 496.7
29. November 2013 (29.11.2013) DE
- (71) Anmelder: WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hamns-
Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (72) Erfinder: GIGLER, Peter; Erich-Hubmann-Str. 24a,
85221 Dachau (DE). STOHRER, Jürgen; Michl-Lang-
Weg 9, 82049 Pullach (DE).
- (74) Anwälte: SCHUDERER, Michael et al.; Wacker Chemie
AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

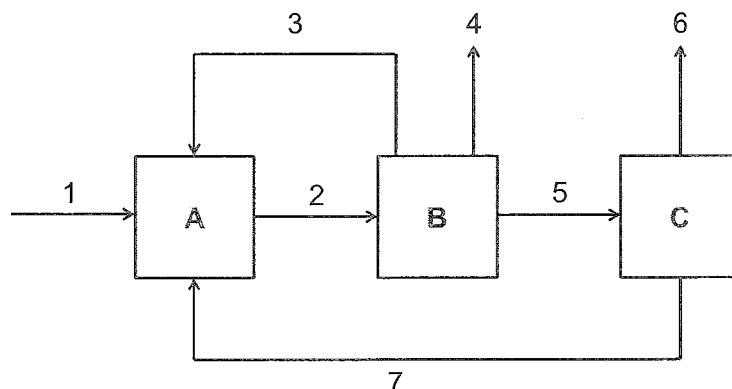
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: PROCESS FOR RUTHENIUM-CATALYSED TRANSVINYLATION OF CARBOXYLIC ACIDS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR RUTHENIUM-KATALYSIERTEN UMVINYLIERUNG VON CARBONSÄUREN

Figur 1:



(57) Abstract: The invention provides a process for selective transvinylation of a reactant carboxylic acid with a reactant vinyl ester to give a product vinyl ester and the corresponding acid of the reactant vinyl ester in the presence of one or more ruthenium catalysts, wherein a) the reactant vinyl ester, the reactant carboxylic acid and the ruthenium catalyst are supplied to a reactor, characterized in that b) the molar ratio of reactant vinyl ester to reactant carboxylic acid is 1:3 to 3:1, and c) the transvinylation reaction is conducted, d) on completion of the transvinylation reaction, the reactant vinyl ester and the corresponding acid are separated from the reaction mixture by distillation, e) the product vinyl ester is separated by distillation from the bottom product of the distillation, and f) the remaining reaction mixture is recycled into the reactor.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur selektiven Umvinylieung einer Eduktcarbonsäure mit einem Eduktvinylester zu einem Produktvinylester und der korrespondierenden Säure des Eduktvinylesters in Gegenwart von einem oder mehreren Rutheniumkatalysatoren, wobei a) der Eduktvinylester, die Eduktcarbonsäure und der Rutheniumkatalysator einem Reaktor zugeführt werden, dadurch gekennzeichnet, dass b) das molare Verhältnis von Eduktvinylester zu Eduktcarbonsäure 1:3 bis 3:1 beträgt, und c) die Umvinylieungsreaktion durchgeführt wird, d) nach Abschluß der Umvinylieungsreaktion der Eduktvinylester und die korrespondierende Säure aus dem Reaktionsgemisch destillativ abgetrennt werden, e) aus dem Sumpfprodukt der Destillation der Produktvinylester destillativ abgetrennt wird, und f) das verbleibende Reaktionsgemisch in den Reaktor zurückgeführt wird.

Verfahren zur Ruthenium-katalysierten Umvinylie- rung von Carbonsäuren

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Umvinylie-
rung einer Eduktcarbonsäure mit einem Eduktvinylester zu einem
Produktvinylester und der korrespondierenden Säure des Eduktvi-
nylesters in Gegenwart von einem oder mehreren Rutheniumkataly-
satoren.

10

Die Umvinylie-
rung von Carbonsäuren dient der Darstellung von
Vinylestern. Darunter versteht man die Übertragung einer Vinyl-
Einheit eines Eduktvinylesters (1V) auf eine Eduktcarbonsäure
(2S) unter Generierung eines Produktvinylesters (2V) und der
15 korrespondierenden Säure des Eduktvinylesters (1S).



20 Aus der EP 376075 B1 ist die Umvinylie-
rung von Vinylestern mit
Carbonsäuren in Gegenwart von Palladiumkatalysator bekannt, wo-
bei Kupferbromid und spezielle Lithiumverbindungen als Cokata-
lysatoren eingesetzt werden.

25 Neben Palladium-Katalysatoren und Quecksilber-Katalysatoren
werden im Stand der Technik zur Umvinylie-
rung von Vinylestern
mit Carbonsäuren auch Ruthenium-Verbindungen als Katalysator
eingesetzt. Ruthenium-Verbindungen zeichnen sich durch ihre ho-
he Löslichkeit, geringe Flüchtigkeit und hohe thermische Stabi-
30 lität aus. Hinzu kommt eine hohe, Temperatur-induzierbare Akti-
vität. Problematisch beim Einsatz von Ruthenium-Verbindungen
als Katalysatoren bei der Umvinylie-
rung von Vinylestern mit
Carbonsäuren ist allerdings die Carbonsäureanhydrid-Bildung als

Nebenreaktion zur Umvinylisierung. Diese Nebenreaktion reduziert die Selektivität der Reaktion. Zusätzlich handelt es sich bei den Anhydriden der Eduktcarbonsäure um relativ hoch siedende Nebenprodukte, welche sich nur mit erheblichem Aufwand von der katalysator-haltigen Reaktionsmasse abtrennen lassen und bei deren Wiedereinsatz somit akkumuliert würden.

In der EP 351603 A2 (US4981973) wird ein Verfahren zur Umvinylisierung von Carbonsäuren unter Verwendung verschiedener Ru-Verbindungen als Katalysator beschrieben. Zur Verschiebung des Gleichgewichts wird empfohlen, eines der Reaktionsprodukte kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Bei Anwesenheit von Wasser wird die Erhöhung der Katalysatorkonzentration empfohlen. So wird in Beispiel 60 bei einem Wassergehalt von 2 % eine zehnfach höhere Katalysatorkonzentration als im wasserfreien Fall eingesetzt. Nach Abschluss der Umvinylisierung wird das Produktgemisch destillativ aufgetrennt. Die Rückführung des Ru-Katalysators wird nicht beschrieben.

Die EP 497340 A2 (US5210207) beschreibt ein Umvinylisierungsverfahren zur Darstellung von Produktvinylestern, deren Siedepunkte höher liegen als die der Eduktvinylester. Durch Reaktivdestillation von mindestens einer der Produktkomponenten wird das Gleichgewicht der Reaktion auf die Produktseite verschoben. Der zugleich destillierte Eduktvinylester wird der Reaktion rückgeführt. Bei Verwendung von Ru-Katalysatoren wird die Bildung von Anhydriden als Nebenprodukt beschrieben. Begünstigt wird deren Bildung durch hohe Reaktionstemperatur, hohen Umsatzgrad, lange Verweilzeit sowie durch eine hohe Konzentration der Reaktanden. Die Autoren empfehlen für eine maximale Selektivität bzw. die Minimierung der Anhydrid-Bildung die Reaktion bei möglichst niedrigem Umsatzgrad und geringer Verweilzeit durchzuführen. Der Wiedereinsatz eines Ru-haltigen Katalysa-

tors unter solchen Bedingungen wird in Beispiel 3 beschrieben. Hier erfolgt die Umvinylierung von Neodecansäure bei einem Umsatz von nur 50 %. Die Reaktivdestillation bedingt jedoch hohe Überschüsse an Eduktvinylester, die aufgrund der kurzen Verweilzeit nötig sind, um ausreichend Reaktionspartner für die Eduktcarbonsäure bereitzustellen. Hohe Raum-Zeit-Ausbeuten sind mit diesem Verfahren somit nicht erreichbar.

10 In der WO 92/09554 A1 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem die Reaktionsmasse nach der Umvinylierung in einem ersten Schritt von Eduktcarbonsäure und Katalysator separiert und der Produktvinylester anschließend durch Azeotropdestillation abgetrennt wird. Dieses Verfahren zielt vor allem auf die Trennung
15 von Säure/Vinylester-Gemischen mit geringen Siedepunktdifferenzen. Die Umvinylierung selbst wird kontinuierlich betrieben. Nur Eduktvinylester sowie ein Gemisch aus Katalysator und Eduktcarbonsäure werden dem Reaktor kontinuierlich rückgeführt. Die Bildung von Anhydriden sowie deren Rückführung wird nicht
20 beschrieben.

Wegen der bereits beschriebenen Problematik beim Einsatz von Ru-Katalysator, der geringen Selektivität aufgrund Anhydridbildung, wird in den jüngeren Publikationen des Stands der Technik
25 in den konkret offenbarten Ausführungsformen überwiegend mit Palladium-Katalysatoren gearbeitet. Die WO 2011/139360 A1 beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Darstellung von Carbonsäurevinylestern durch Reaktivdestillation. Dabei werden Vinylacetat als Eduktvinylester und die daraus entstehende Essigsäure kontinuierlich abdestilliert, wobei das Vinylacetat
30 dem Prozess rückgeführt wird. In den Beispielen werden ausschließlich Pd-katalysierte Systeme angeführt, welche sich durch eine hohe Selektivität auszeichnen und keine Anhydride

bilden. Die WO 2011/139361 A1 beschreibt ein sehr ähnliches Verfahren, mit dem einzigen Unterschied, dass die Umvinylierung nicht kontinuierlich, sondern semi-kontinuierlich durchgeführt wird.

5

Die WO 2013/117294 A1 beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Darstellung von Carbonsäurevinylestern. Im Unterschied zu den gerade diskutierten Reaktivdestillationsverfahren wird die Übergangsmetallkatalysierte Umvinylierung im stationären Zustand betrieben und das Reaktionsgemisch in einem Folgeschritt aufgetrennt. WO 2013/117295 beschreibt eine weitere Ausgestaltung dieses Verfahrens mit einer nachträglichen Derivatisierung der entstehenden, konjugaten Säure des Eduktvinylesters. In beiden Schriften wird auf die geringe Ausbeute bzw. Selektivität Ru-katalysierter Umvinylierungen und auf eine Umsatzbeschränkte Fahrweise zur Unterdrückung der Anhydridbildung hingewiesen. Im Gegensatz zu den Pd-katalysierten Systemen werden in den Ru-katalysierten Beispielen beider Schriften trotz geringen Umsätzen niedrige Selektivitäten und in der Folge niedrige Raum-Zeit-Ausbeuten beschrieben.

Die Verwendung von Ru-Katalysatoren in der Umvinylierungsreaktion birgt deutliche Vorteile gegenüber Pd-Katalysatoren hinsichtlich Löslichkeit, Flüchtigkeit, thermische Stabilität und thermisch induzierbarer Aktivität. Als wesentlicher Nachteil dieser Systeme wird im Stand der Technik die im Gegensatz zur Pd-Katalyse signifikant auftretende Bildung von Anhydriden beschrieben, die die Selektivität des Prozesses und damit die Möglichkeit des Wiedereinsatzes des Katalysators deutlich erniedrigt. Nicht zuletzt begünstigt auch eine destillative Aufarbeitung des Produktvinylesters die Bildung von Anhydriden, da dabei hohe Temperaturen, lange Verweilzeiten und hohe Konzentrationen im Destillationssumpf auftreten. Auch bei einer äqui-

molaren Zusammensetzung bzw. geringen Überschüssen einer der Ausgangskomponenten und daher niedrigen theoretisch erreichbaren Umsätzen lässt sich die Anhydrid-Bildung daher nicht vollständig vermeiden. Solche Zusammensetzungen wären jedoch insofern von Interesse, da dadurch die Massenströme minimiert und hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erhalten werden könnten. Die beschriebenen Reaktivdestillationsverfahren bedingen einen deutlichen Überschuss an Eduktvinylester, da dieser nach nur sehr kurzer Verweilzeit verdampft und für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung steht. Hohe Raum-Zeit-Ausbeuten sind mit solchen Verfahren daher nicht erreichbar.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Umvinylierung zu entwickeln, welches sich durch eine hohe Selektivität bei gleichzeitig hoher Raum-Zeit-Ausbeute auszeichnet.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur selektiven Umvinylierung einer Eduktcarbonsäure mit einem Eduktvinylester zu einem Produktvinylester und der korrespondierenden Säure des Eduktvinylesters in Gegenwart von einem oder mehreren Rutheniumkatalysatoren, wobei

- a) der Eduktvinylester, die Eduktcarbonsäure und der Rutheniumkatalysator einem Reaktor zugeführt werden, dadurch gekennzeichnet, dass
- b) das molare Verhältnis von Eduktvinylester zu Eduktcarbonsäure 1:3 bis 3:1 beträgt, und
- c) die Umvinylierungsreaktion durchgeführt wird,
- d) nach Abschluss der Umvinylierungsreaktion der Eduktvinylester und die korrespondierende Säure aus dem Reaktionsgemisch destillativ abgetrennt werden,
- e) aus dem Sumpfprodukt der Destillation der Produktvinylester destillativ abgetrennt wird, und

f) das verbleibende Reaktionsgemisch in den Reaktor zurückgeführt wird.

Der prinzipielle Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Figur 1 dargestellt. Die Edukte (1) werden einem Reaktor (A) einzeln oder als Gemisch zugeführt. Im Reaktor (A) erfolgt die Umvinylierungsreaktion. Das resultierende Reaktionsgemisch (2) wird in einer Destillationsvorrichtung (B) von Eduktvinylester (3) und dessen korrespondierender Säure (4) befreit. Der Eduktvinylester (3) wird gegebenenfalls dem Reaktor (A) zurückgeführt. Vom verbleibenden Produktgemisch (5) wird anschließend der Produktvinylester (6) in einer Destillationsvorrichtung (C) vollständig oder teilweise abgetrennt. Der zurückbleibende Katalysatorhaltige Reaktionssumpf (7) wird in den Reaktor (A) zurückgeführt und der Katalysator somit erneut eingesetzt.

Als Reaktor (A) können Rührkessel, Rührkessel-Kaskaden oder Rohrreaktoren eingesetzt werden. Vorzugsweise ist der Reaktor (A) ein Rohrreaktor.

20

Als Eduktvinylester können beliebige Carbonsäurevinylester der allgemeinen Formel $R-C(O)O-CH=CH_2$ eingesetzt werden, wobei R ein aliphatisches Rest mit 1 bis 12 C-Atomen sein kann, oder ein cycloaliphatischer Rest mit bis zu 12 C-Atomen sein kann, oder ein aromatischer Rest mit bis zu 12 C-Atomen sein kann. Bevorzugt ist die Verwendung niedermolekularer Eduktvinylester, wobei R ein Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen ist. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Vinylacetat.

30 Ferner wird dem Reaktor mindestens eine Eduktcarbonsäure der allgemeinen Formel $R'-COOH$ zugeführt, wobei R' ein aliphatischer Rest mit 1 bis 22 C-Atomen sein kann, oder ein cycloaliphatischer Rest mit bis zu 22 C-Atomen sein kann, oder ein

aromatischer Rest mit bis zu 22 C-Atomen sein kann. Bevorzugt werden Eduktcarbonsäuren der genannten Verbindungsklassen mit 6 bis 18 C-Atomen eingesetzt. Beispiele hierfür sind Capronsäure, Cyclohexancarbonsäure, n-Heptansäure, 2-Methylhexansäure, 2-Ethylhexansäure, n-Octansäure, n-Nonansäure, Isononansäure, Neononansäure, n-Decansäure, Neodecansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Benzoesäure, Naphtalincarbonsäure. Besonders bevorzugt werden Versaticsäuren^R (alpha-verzweigte Carbonsäuren mit 9 bis 12 C-Atomen der Fa. Momenti-

10 ve) oder Neo-Säuren mit 9 bis 12 C-Atomen und Fettsäuren wie Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure.

Als Katalysator geeignete Rutheniumverbindungen sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise aus dem US-Patent 4,981,973 auf dessen diesbezügliche Offenbarung Bezug genommen wird. Geeignete Rutheniumverbindungen sind beispielsweise Rutheniumcarbonylverbindungen und Rutheniumcarboxylatverbindungen. Weitere Rutheniumverbindungen welche zu hoch aktiven Katalysatoren führen, sind Ruthenium(III)acetylacetonat, Ruthenium(IV)oxid, Ruthenium auf Träger wie Kohle oder Aluminiumoxid, Rutheniumhalogenide wie Ru(III)Chlorid und Ru(III)Jodid.

15 20

Der Ru-Katalysator wird typischerweise in Konzentrationen von 0,1 bis 10000 ppm (Gehalt Ruthenium bezogen auf die Reaktionsmasse aus Eduktvinylester und Eduktcarbonsäure) eingesetzt, bevorzugt ist die Verwendung von 1 bis 1000 ppm (Gehalt Ruthenium bezogen auf die Reaktionsmasse aus Eduktvinylester und Eduktcarbonsäure).

25

Den Edukten kann gegebenenfalls ein Polymerisationsinhibitor zugesetzt werden. Bevorzugt werden 100 bis 10000 ppm, bezogen auf die Reaktionsmasse aus Eduktvinylester und Eduktcarbonsäure, Polymerisationsinhibitor eingesetzt. Beispiele für Poly-

30

merisationsinhibitoren sind Hydrochinon, Methoxyhydrochinon, tertiär-Butylcatechol, Phenothiazin oder Nitroxidradikale wie TEMPO oder 4-OH-TEMPO (TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl). Bevorzugt ist die Verwendung von Phenothiazin oder Hydrochinon.

Gegebenenfalls kann auch ein Anhydrid der jeweiligen Eduktcarbonsäure als Edukt zugegeben werden. Die gegebenenfalls zugeführten Anhydride der Eduktcarbonsäure der allgemeinen Formel $R^1-C(O)-O-C(O)-R^2$ können als gemischte ($R^1 \neq R^2$) oder symmetrische ($R^1 = R^2$) Anhydride vorliegen, wobei R^1 und R^2 jeweils einen aliphatischen Rest mit 1 bis 22 C-Atomen, oder einen cycloaliphatischen Rest mit bis zu 22 C-Atomen oder einen aromatischen Rest mit bis zu 22 C-Atomen darstellt. Beispiele hierfür sind gemischte oder symmetrische Anhydride folgender Säuren: Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, iso-Buttersäure, n-Valeriansäure, 2-Methylbuttersäure, 3-Methylbuttersäure, Pivalinsäure, Capronsäure, Cyclohexancarbonsäure, n-Heptansäure, 2-Methylhexansäure, 2-Ethylhexansäure, n-Octansäure, n-Nonansäure, Isononansäure, Neononansäure, n-Decansäure, Neodecansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Benzoesäure, Naphtalincarbonsäure. Bevorzugt werden die symmetrischen Anhydride der Eduktcarbonsäure eingesetzt.

Zur Umvinylierung können die Reaktanden Eduktvinylester, Eduktcarbonsäure und Ru-Katalysator, sowie gegebenenfalls Inhibitor sowie gegebenenfalls Anhydrid der Eduktcarbonsäure, dem Reaktor einzeln oder in einem Gemisch zugeführt werden.

Es wurde gefunden, dass das molare Verhältnis von Eduktvinylester zu Eduktcarbonsäure die maximal erreichbare Raum-Zeit-Ausbeute bestimmt, da dadurch sowohl der theoretische erreichbare Umsatz der Gleichgewichtsreaktion als auch die Massenströ-

me pro Volumeneinheit festgelegt sind. Hohe Raum-Zeit-Ausbeuten können somit nur mit einem äquimolaren Verhältnis von Eduktvinylester zu Eduktcarbonsäure oder geringen Überschüssen einer der beiden Ausgangskomponenten erreicht werden. Das molare Verhältnis von Eduktvinylester zu Eduktcarbonsäure kann 1 : 3 bis 3 : 1 betragen. Bevorzugt ist ein Verhältnis von Eduktvinylester zu Eduktcarbonsäure von 1 : 1 bis 2 : 1, besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von etwa 1 : 1.

- 10 Die Umvinylierung wird im Allgemeinen bei einer Temperatur von 100°C bis 170°C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 120°C bis 150°C durchgeführt. Der Druck, bei welchem die Umvinylierung erfolgt, ist von der Temperatur abhängig und beträgt im Allgemeinen ≥ 2 bar abs., vorzugsweise 5 bis 15 bar abs., und
15 am meisten bevorzugt 5 bis 10 bar abs.. Die Reaktion wird bevorzugt in einer Schutzgasatmosphäre, beispielsweise Stickstoff, in an sich bekannter Weise, durchgeführt.

- Die Verweilzeit im Reaktor beträgt bei dem erfindungsgemäßen
20 Verfahren im Allgemeinen 0,25 bis 5 Stunden, vorzugsweise 1 Stunde bis 4 Stunden.

- Im Unterschied zu einer Reaktivdestillation erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren die Auftrennung des erhaltenen Produktgemisches erst nach Abschluss der Umvinylierung vorzugsweise
25 mittels Destillation in entsprechenden Destillationskolonnen. Druck und Temperatur der Destillation sowie die Auslegung der Destillationskolonnen hängen von den im Produktgemisch vorliegenden Komponenten ab und können beispielsweise mittels Routinversuchen vom Fachmann ermittelt werden. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird keine Azeotropdestillation durchgeführt.
30

Bei der Auftrennung des Produktgemisches werden in einem ersten Schritt der nicht umgesetzte Rest des Eduktvinylesters und dessen korrespondierende Säure jeweils aus dem Produktgemisch abgetrennt. Der damit erhaltene Eduktvinylester kann gegebenenfalls zur neuerlichen Umvinylie-
5 führt werden. Die damit erhaltene korrespondierende Säure des Eduktvinylesters kann als Edukt in anderen chemischen Prozessen eingesetzt werden; im Falle von Essigsäure beispielsweise zur Herstellung von Vinylacetat.

10

Zur weiteren Aufarbeitung des danach verbleibenden Produktgemisches können verschiedene Wege eingeschlagen werden:

In einer ersten Ausführungsform wird der Produktvinylester aus dem verbleibenden Produktgemisch durch Destillation zumindest
15 teilweise oder vollständig abgetrennt. Der resultierende Reaktionssumpf, welcher Eduktcarbonsäure, Anhydride der Eduktcarbonsäure, Ruthenium-Katalysator und gegebenenfalls weitere Komponenten wie Produktvinylester oder polymere Bestandteile ent-
20 halten kann, wird unter Zusatz von frischen Edukten und gegebenenfalls frischem Katalysator in den Reaktor für eine neuerliche Umvinylie-
25 rung zurückgeführt.

In einer alternativen Ausführungsform wird ebenfalls der Produktvinylester aus dem, nach Abtrennung des Eduktvinylesters und dessen korrespondierende Säure, verbleibenden Produktgemisch durch Destillation zumindest teilweise oder vollständig abgetrennt. Nach Abtrennung des Produktvinylesters wird dem resultierenden Reaktionssumpf Wasser zugegeben. Die zugegebene
30 Wassermenge beträgt vorzugsweise 1 bis 5 Mol-Äquivalente bezogen auf die im Reaktionssumpf vorliegende Menge an Anhydrid der Eduktcarbonsäure. Besonders bevorzugt wird etwa ein Äquivalent Wasser pro Äquivalent Anhydrid der Eduktcarbonsäure zugegeben.

Anschließend wird der Reaktionssumpf so behandelt, dass das Anhydrid der Eduktcarbonsäure vollständig hydrolysiert wird, vorzugsweise zu mindestens 80 Mol-%. Dazu wird eine Temperatur von 40°C bis 160°C, vorzugsweise von 100°C bis 140°C eingestellt.

5 Die Hydrolyse wird über einen Zeitraum von 1 bis 30 Minuten, vorzugsweise 1 bis 10 Minuten ausgeführt. Der nach der Hydrolyse des Anhydrids der Eduktcarbonsäure erhaltene Reaktionssumpf, welcher Eduktcarbonsäure, Ru-Katalysator und gegebenenfalls weitere Komponenten wie Produktvinylester oder polymere Bestandteile enthalten kann, wird unter Zusatz von frischen Edukten und gegebenenfalls frischem Katalysator in den Reaktor für eine neuerliche Umvinylierung zurückgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform wird dem, nach Abtrennung des Eduktvinylesters und dessen korrespondierende Säure, verbleibenden Produktgemisch in einem ersten Schritt Wasser zugegeben. Die zugegebene Wassermenge beträgt vorzugsweise 1 bis 5 Mol-Äquivalente bezogen auf die im Reaktionssumpf vorliegende Menge an Anhydrid der Eduktcarbonsäure. Besonders bevorzugt wird etwa
20 ein Äquivalent Wasser pro Anhydrid der Eduktcarbonsäure zugegeben. Anschließend wird der Reaktionssumpf so behandelt, dass das Anhydrid der Eduktcarbonsäure vollständig hydrolysiert wird, vorzugsweise zu mindestens 80 Mol-%. Dazu wird eine Temperatur von 40°C bis 160°C, vorzugsweise von 100°C bis 140°C
25 eingestellt. Die Hydrolyse wird über einen Zeitraum von 1 bis 30 Minuten, vorzugsweise 1 bis 10 Minuten ausgeführt. Anschließend wird der Produktvinylester zumindest teilweise oder vollständig mittels Destillation abgetrennt. Der nach der Destillation des Produktvinylesters erhaltene Reaktionssumpf, welcher
30 Eduktcarbonsäure, Ru-Katalysator und gegebenenfalls weitere Komponenten wie Produktvinylester oder polymere Bestandteile enthalten kann, wird unter Zusatz von frischen Edukten und ge-

gegebenenfalls frischem Katalysator in den Reaktor für eine neuerliche Umvinylie- rung zurückgeführt.

Der Zusatz von frischen Edukten und gegebenenfalls frischem Katalysator in den Reaktor für eine neuerliche Umvinylie- rung kann jeweils im Gemisch mit dem zurückgeführten Reaktionssumpf erfolgen oder jeweils getrennt vom zurückgeführten Reaktionssumpf erfolgen.

Im Produktgemisch vorliegende polymere Bestandteile können gegebenenfalls teilweise oder vollständig abgetrennt werden. Die Abtrennung der polymeren Bestandteile kann beispielsweise über Filtration, Extraktion, Sedimentation oder Fällung erfolgen, bevorzugt ist die Abtrennung über Fällung, Sedimentation oder Filtration. Die Abtrennung kann vor oder erst nach einem Wasserzusatz erfolgen. Die Abtrennung erfolgt unter Rückhaltung des Ru-Katalysators, sodass die abgetrennten polymeren Bestandteile eine geringere Masse an Ruthenium aufweist, als der in den Reaktor (A) zurückgeführte Reaktionssumpf (7).

Die Teilschritte des Verfahrens, sowohl die Umvinylie- rung als auch die Aufarbeitungsschritte, können diskontinuierlich, semikontinuierlich und vollkontinuierlich durchgeführt werden. Das Verfahren wird bevorzugt vollkontinuierlich durchgeführt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch bei hohen Raum-Zeit-Ausbeuten von vorzugsweise ≥ 280 g/l*h, besonders bevorzugt ≥ 300 g/l*h, am meisten bevorzugt ≥ 330 g/l*h, hohe Selektivitäten erreicht werden. Die Raum-Zeit-Ausbeute berechnet sich nach $RZA \text{ (g/l*h)} = m_P / (V_R * t_R)$, wobei m_P die Masse an Produktvinylester, V_R das Eduktgesamtvolumen und t_R die Reaktionszeit darstellt. Die Selektivität der Umvinylie- rungsreaktion beträgt vorzugsweise ≥ 95 %, besonders bevorzugt ≥ 97 %, am meis-

ten bevorzugt $\geq 99\%$. Die Selektivität bezieht sich auf die Ausbeute A an Produktvinylester pro umgesetzter Ausgangskomponente, gemäß $S = A/U$. Die Ausbeute berechnet sich nach $A (\%) = 100 \times (p_E - p_0)/n_0$, wobei p_E die Stoffmenge des nach der Reaktion erhaltenen Produktvinylesters darstellt, p_0 die Stoffmenge des Produktvinylesters zu Beginn der Reaktion (im wieder eingesetzten katalysatorhaltigen Reaktionssumpf enthalten) und n_0 die Stoffmenge der im geringeren molaren Anteil eingesetzten Ausgangskomponente darstellt.

Eine Akkumulation von Carbonsäureanhydrid durch wiederholte Rückführung von Katalysator und Anhydride der Eduktcarbonsäure enthaltendem Reaktionssumpf, wurde überraschenderweise nicht beobachtet. Überraschend wurde gefunden, dass Carbonsäureanhydride in der Ru-katalysierten Umvinylie-
rungsreaktion zu Produktvinylestern umgesetzt werden können.

Ferner kann durch Zugabe von Wasser das Carbonsäureanhydrid hydrolysiert werden. Überraschend wurde gefunden, dass auch durch Zugabe größerer Mengen Wasser zum Ru-haltigen Reaktionssumpf die Aktivität des Katalysators beim Wiedereinsatz zur Umvinylie-
rung nicht beeinträchtigt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit eine wirtschaftliche Fahrweise der Umvinylie-
rung, bei der der Ru-Katalysator durch Rückführung des Reaktionssumpfes wiederholt eingesetzt werden kann.

Beispiele:

Die nachfolgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung.

Die Ausbeute berechnet sich nach $A (\%) = 100 \times (p_E - p_0) / n_0$, wobei p_E die Stoffmenge des nach der Reaktion erhaltenen Produktvinylesters darstellt, p_0 die Stoffmenge des Produktvinylesters zu Beginn der Reaktion (im wiedereingesetzten katalysatorhaltigen Reaktionssumpf enthalten) und n_0 die Stoffmenge der im geringeren molaren Anteil eingesetzten Ausgangskomponente darstellt.

Die Raum-Zeit-Ausbeute berechnet sich nach $RZA (g/l \cdot h) = m_P / (V_R \cdot t_R)$, wobei m_P die Masse an Produktvinylester, V_R das Eduktgesamt volumen und t_R die Reaktionszeit darstellt.

Angegebene Selektivitäten S beziehen sich auf die Ausbeute A an Produktvinylester pro umgesetzter Ausgangskomponente, gemäß $S = A/U$. Der Umsatz U ist definiert als $U (\%) = 100 \times (n_0 - n_E) / n_0$, wobei n_0 die Stoffmenge der Ausgangskomponente zu Beginn der Reaktion und n_E die Stoffmenge am Ende der Reaktion darstellt.

Vergleichsbeispiel 1:

Umvinylierung bei niedriger Raum-Zeit-Ausbeute (molares Verhältnis Laurinsäure/Vinylacetat = 1:6) und hoher Selektivität mit Rückführung des Anhydrid-haltigen Reaktionssumpfes.

In einem 100 ml Berghoff-Autoklav wurden 20,5 g Laurinsäure, 52,9 g Vinylacetat und 0,016 g Trirutheniumdodecacarbonyl bei 5 bar abs. 1 Stunde lang auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden Essigsäure und Vinylacetat am Rotationsdampfer entfernt und Vinyllaurat im Vakuum destilliert. Der Rückstand aus Laurinsäureanhydrid, Laurinsäure und Ru-Katalysator wurde nach Zusatz von frischer Laurinsäure und frischem Vinylacetat unter gleichen Bedingungen erneut eingesetzt.

Bei jedem Umlauf wurden die für die Berechnung von Raum-Zeit-Ausbeute und Selektivität benötigten Mengen und molaren Anteile im Reaktionsgemisch mittels quantitativer NMR-Spektroskopie ermittelt.

5

Umlauf		Molare Anteile			Raum-Zeit-Ausbeute	Selektivität
		Laurin-säure	Vinyl-laurat	Laurin-säure-anhydrid	Vinyllaurat [g/(l*h)]	Vinyllaurat [%]
1	Start	0,990	0,010	0,000		
	Ende	0,139	0,854	0,008	247	99,1
2	Start	0,961	0,022	0,018		
	Ende	0,136	0,853	0,012	250	100,7
3	Start	0,965	0,010	0,025		
	Ende	0,160	0,830	0,010	246	101,9
4	Start	0,968	0,010	0,022		
	Ende	0,126	0,859	0,015	254	100,8
5	Start	0,957	0,014	0,029		
	Ende	0,146	0,840	0,014	250	101,9

Das Beispiel zeigt, dass es beim Wiedereinsatz von katalysatorhaltigem Reaktionssumpf nach einem ersten Anstieg zu keiner weiteren Akkumulation von Laurinsäureanhydrid kommt. Ferner erkennt man, dass durch die destillative Aufarbeitung, die zwischen dem Ende der Reaktion eines Umlaufes und dem Start des nächsten Umlaufes liegt, der Anhydridanteil ansteigt. Ein Teil dieses Anhydrids wird im folgenden Umlauf auch zu Vinyllaurat umgesetzt, woraus rechnerisch Selektivitäten größer 100 % erhalten werden. Ferner wird deutlich, dass bei einem eingesetzten molaren Laurinsäure/Vinylacetat-Verhältnis von 1 : 6 lediglich Raum-Zeit-Ausbeuten < 260 g/l*h erhalten werden.

10

15

Beispiel 2:

Umvinylierung bei hoher Raum-Zeit-Ausbeute (molares Verhältnis Laurinsäure/Vinylacetat = 1:1) und hoher Selektivität mit Rück-
 5 führung des Anhydrid-haltigen Reaktionssumpfes.

In einem 100 ml Berghoff-Autoklav wurden 50 g Laurinsäure, 21,5 g Vinylacetat und 0,16 g Trirutheniumdodecacarbonyl bei 2 bar abs. 1 Stunde lang auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden
 10 Essigsäure und Vinylacetat am Rotationsdampfer entfernt und Vinyllaurat im Vakuum destilliert. Der Rückstand aus Laurinsäureanhydrid, Laurinsäure und Ru-Katalysator wurde nach Zusatz von frischer Laurinsäure und frischem Vinylacetat unter gleichen Bedingungen erneut eingesetzt.

15

Umlauf		Molare Anteile			Raum-Zeit-Ausbeute	Selektivität
		Laurinsäure	Vinyllaurat	Laurinsäureanhydrid	Vinyllaurat [g/(l*h)]	Vinyllaurat [%]
1	Start	0,995	0,005	0,000		
	Ende	0,488	0,493	0,019	348	96,3
2	Start	0,994	0,005	0,001		
	Ende	0,580	0,400	0,020	282	95,3
3	Start	0,963	0,005	0,033		
	Ende	0,558	0,419	0,022	305	102,6
4	Start	0,959	0,006	0,035		
	Ende	0,501	0,472	0,027	344	101,8
5	Start	0,926	0,035	0,040		
	Ende	0,496	0,475	0,030	337	102,3

Das Beispiel zeigt, dass bei Einsatz eines Laurinsäure/Vinylacetat-Verhältnis von 1:1 deutlich höhere Raum-Zeit-Ausbeuten (> 280 g/l*h) erhalten werden. Gleichzeitig wird ne-

ben der eingesetzten Laurinsäure ein Anteil des Anhydrids zu Vinyllaurat umgesetzt. Anhydrid akkumuliert nicht.

Beispiel 3:

5

Umvinylierung von Laurinsäureanhydrid

10

In einem 100 ml Berghoff-Autoklav wurden 25 g Laurinsäureanhydrid und 454 ppm Ru in Form eines katalysatorhaltigen Reaktionssumpfes vorgelegt und bei 6 bar abs. auf 140°C erhitzt. Bei dieser Temperatur erfolgte die Zugabe von 45 g Vinylacetat. Anschließend wurde die Zusammensetzung der Reaktionsmischung im zeitlichen Verlauf NMR-spektroskopisch untersucht.

Zeit	Umsatz [%]	Ausbeute [%] Vinyllaurat	Selektivität [%]
10min	18,5	11,4	62
20min	27,4	21,1	77
30min	34,4	28,7	83
45min	40,1	35,1	88
60min	45,7	41,9	92
90min	54,0	50,5	94
120min	60,2	57,2	95

15

Das Beispiel demonstriert, dass auch Laurinsäureanhydrid unter den gegebenen Bedingungen zu Vinyllaurat umgesetzt wurde. Im stationären Zustand liegt auch hier der Umsatz höher als 60 %.

20

Beispiel 4:

Umvinylierung bei hoher Raum-Zeit-Ausbeute (molares Verhältnis Laurinsäure/Vinylacetat = 1:3) und hoher Selektivität mit Rückführung des Anhydrid-haltigen Reaktionssumpfes.

25

In einem 100 ml Berghoff-Autoklav wurden 23,2 g Laurinsäure, 29,9 g Vinylacetat und 0,074 g Trirutheniumdodecacarbonyl bei 4 bar abs. 1 Stunde lang auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden Essigsäure und Vinylacetat am Rotationsdampfer entfernt und Vinyl-
 5 Laurat im Vakuum destilliert. Der Rückstand aus Laurinsäureanhydrid, Laurinsäure und Ru-Katalysator wurde nach Zusatz von frischer Laurinsäure und frischem Vinylacetat unter gleichen Bedingungen erneut eingesetzt.

Umlauf		Molare Anteile			Raum-Zeit-Ausbeute	Selektivität
		Laurinsäure	Vinyl-laurat	Laurinsäure-anhydrid	Vinyl- laurat [g/(l*h)]	Vinyl- laurat [%]
1	Start	0,996	0,004	0,000		
	Ende	0,253	0,741	0,006	331	99,2
2	Start	0,932	0,053	0,015		
	Ende	0,223	0,759	0,018	340	99,5
3	Start	0,899	0,023	0,078		
	Ende	0,233	0,735	0,032	355	106,9
4	Start	0,910	0,008	0,083		
	Ende	0,240	0,733	0,027	358	108,3
5	Start	0,913	0,028	0,058		
	Ende	0,249	0,729	0,022	344	105,4

10

Beispiel 5:

Umvinylierung bei hoher Raum-Zeit-Ausbeute (molares Verhältnis Laurinsäure/Vinylacetat = 1:3) und hoher Selektivität mit
 15 Rückführung des Reaktionssumpfes nach Wasserzugabe (Vinyl-lauratabtrennung vor Wasserzugabe)

In einem 100 ml Berghoff-Autoklav wurden 32,5 g Laurinsäure, 41,9 g Vinylacetat und 0,010 g Trirutheniumdodecacarbonyl bei 4 bar abs. 1 Stunde lang auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden Essigsäure und Vinylacetat am Rotationsdampfer entfernt und anschließend Vinyllaurat im Vakuum abdestilliert. Nach Zugabe von 5 Gew.-% Wasser (bezogen auf die Masse des Reaktionssumpfes) und nach 5 min Rühren bei 140°C wurde der Rückstand aus Laurinsäure und Ru-Katalysator nach Zusatz von frischer Laurinsäure und frischem Vinylacetat unter gleichen Bedingungen erneut zur Umvinylierung eingesetzt.

Umlauf		Molare Anteile			Raum-Zeit-Ausbeute	Selektivität
		Laurinsäure	Vinyllaurat	Laurinsäure-anhydrid	Vinyllaurat [g/(l*h)]	Vinyllaurat [%]
1	Start	0,997	0,003	0,000		
	Ende	0,226	0,766	0,008	343	99,0
2	Start	0,988	0,012	0,000		
	Ende	0,221	0,757	0,021	338	97,2
3	Start	0,920	0,043	0,037		
	Ende	0,217	0,765	0,018	352	102,8
4	Start	0,933	0,015	0,052		
	Ende	0,210	0,762	0,028	359	103,4
5	Start	0,923	0,013	0,063		
	Ende	0,212	0,761	0,026	363	105,2

Beispiel 6:

15

Umvinylierung bei hoher Raum-Zeit-Ausbeute (molares Verhältnis Laurinsäure/Vinylacetat = 1:3) und hoher Selektivität mit Rückführung des Reaktionssumpfes nach Wasserzugabe (Vinyllauratabtrennung nach Wasserzugabe)

In einem 100 ml Berghoff-Autoklav wurden 26,9 g Laurinsäure, 34,7 g Vinylacetat und 0,086 g Trirutheniumdodecacarbonyl bei 4 bar abs. 1 Stunde lang auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden Essigsäure und Vinylacetat am Rotationsdampfer entfernt. Nach Zugabe von 10 Gew.-% Wasser (bezogen auf das Produktgemisch) wurde Vinyl Laurat im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand aus Laurinsäure und Ru-Katalysator wurde nach Zusatz von frischer Laurinsäure und frischem Vinylacetat unter gleichen Bedingungen erneut zur Umvinylierung eingesetzt.

Umlauf		Molare Anteile			Raum-Zeit-Ausbeute	Selektivität
		Laurinsäure	Vinyl Laurat	Laurinsäureanhydrid	Vinyl Laurat [g/(l*h)]	Vinyl Laurat [%]
1	Start	0,996	0,004	0,000		
	Ende	0,253	0,741	0,006	331	99,2
2	Start	0,932	0,022	0,045		
	Ende	0,263	0,720	0,018	336	104,1
3	Start	0,936	0,020	0,044		
	Ende	0,276	0,708	0,016	330	104,2
4	Start	0,950	0,013	0,037		
	Ende	0,271	0,716	0,013	332	103,5
5	Start	0,946	0,017	0,037		
	Ende	0,261	0,724	0,015	336	103,2

Der Vergleich der Ergebnisse von Beispiel 4 mit denen von Beispiel 5 und 6 zeigt, dass es durch den Zusatz von Wasser (Beispiel 5 und 6) zu keiner Inhibierung der Ru-Katalyse nach Wiedereinsatz des Katalysators kommt. Es wurden ähnlich hohe Werte für die Raum-Zeit-Ausbeute und Selektivität erhalten.

Beispiel 7:

Abtrennung polymerer Bestandteile vom Reaktionssumpf

- 5 Aus 15,6 g eines Ru-haltigen (0,023g Ru) Reaktionssumpfes enthaltend Laurinsäure, Laurinsäureanhydrid, Vinyl Laurat und polymeren Bestandteilen wurden 0,34 g polymere Bestandteile durch Sedimentation abgetrennt. Die verbliebene Lösung enthielt 0,021 g Ruthenium.
- 10 Das Beispiel zeigt, dass polymere Bestandteile ohne signifikante Verluste an Ru-Katalysator abgetrennt werden können.

Patentansprüche:

- 5 1. Verfahren zur selektiven Umvinylie-
säure mit einem Eduktvinylester zu einem Produktvinylester
und der korrespondierenden Säure des Eduktvinylesters in
Gegenwart von einem oder mehreren Rutheniumkatalysatoren,
wobei
- 10 a) der Eduktvinylester, die Eduktcarbonsäure und der Ru-
theniumkatalysator einem Reaktor zugeführt werden, dadurch
gekennzeichnet, dass
- b) das molare Verhältnis von Eduktvinylester zu Eduktcar-
bonsäure 1:3 bis 3:1 beträgt, und
- 15 c) die Umvinylierungsreaktion durchgeführt wird,
- d) nach Abschluß der Umvinylierungsreaktion der Eduktvi-
nylester und die korrespondierende Säure aus dem Reakti-
onsgemisch destillativ abgetrennt werden,
- e) aus dem Sumpfprodukt der Destillation der Produktvi-
nylester destillativ abgetrennt wird, und
- 20 f) das verbleibende Reaktionsgemisch in den Reaktor zu-
rückgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- 25 nach der Abtrennung des Produktvinylesters in Schritt e)
dem verbleibenden Reaktionssumpf Wasser zugegeben wird,
und der Reaktionssumpf so behandelt wird, dass der Carbon-
säureanhydridanteil hydrolysiert wird, und das danach ver-
bleibende Reaktionsgemisch in den Reaktor zurückgeführt
- 30 wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
nach der Abtrennung von Eduktvinylester und der korrespon-

dierende Säure aus dem Reaktionsgemisch in Schritt d), dem Sumpfprodukt der Destillation Wasser zugegeben wird, und der Reaktionssumpf so behandelt wird, dass der Carbonsäureanhydridanteil hydrolysiert wird, anschließend der Produktvinylester mittels Destillation abgetrennt wird, und das danach verbleibende Reaktionsgemisch in den Reaktor zurückgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Eduktvinylester ein Carbonsäurevinylester der allgemeinen Formel $R-C(O)O-CH=CH_2$ eingesetzt wird, wobei R ein aliphatischen Rest mit 1 bis 12 C-Atomen ist, oder ein cycloaliphatischer Rest mit bis zu 12 C-Atomen ist, oder ein aromatischer Rest mit bis zu 12 C-Atomen ist.

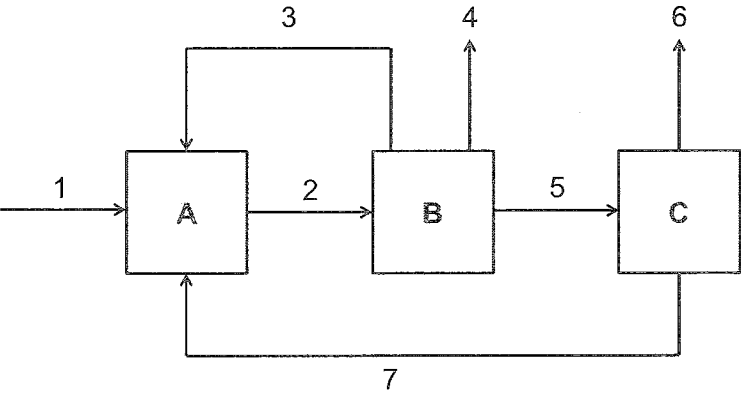
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Eduktvinylester Vinylacetat eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Eduktcarbonsäure eine Carbonsäure der allgemeinen Formel $R'-COOH$ eingesetzt wird, wobei R' ein aliphatischer Rest mit 1 bis 22 C-Atomen ist, oder ein cycloaliphatischer Rest mit bis zu 22 C-Atomen ist, oder ein aromatischer Rest mit bis zu 22 C-Atomen ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Eduktcarbonsäure eine Carbonsäure eingesetzt wird aus der Gruppe umfassend Versaticsäuren und Neo-Säuren, jeweils mit 9 bis 12 C-Atomen, und Fettsäuren wie Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
dass ein Anhydrid der jeweiligen Eduktcarbonsäure als
Edukt zugegeben wird.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,
dass im Reaktionsgemisch vorliegende polymere Bestandteile
teilweise oder vollständig abgetrennt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet,
10 dass die Teilschritte des Verfahrens jeweils vollkontinu-
ierlich durchgeführt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet,
dass die Selektivität der Umvinylierungsreaktion $\geq 95\%$
15 beträgt, bei einer Raum-Zeit-Ausbeute von $\geq 280\text{ g/l}\cdot\text{h}$.

Figur 1:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/075014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C67/10
ADD. C07C69/24

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/117294 A1 (OXEA GMBH [DE]) 15 August 2013 (2013-08-15) cited in the application page 19, line 5 - page 20, line 19; figure 1; examples 19,20; table 5 page 29, line 20 - page 30, line 15 -----	1-11
A	EP 0 351 603 A2 (UNION CARBIDE CORP [US]) 24 January 1990 (1990-01-24) cited in the application claims; examples -----	1-11



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 application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 January 2015

Date of mailing of the international search report

23/04/2015

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

Ginoux, Claude

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/075014

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013117294	A1	15-08-2013	DE 102012002282 A1	08-08-2013
			EP 2812307 A1	17-12-2014
			KR 20140113708 A	24-09-2014
			TW 201343624 A	01-11-2013
			US 2014343310 A1	20-11-2014
			WO 2013117294 A1	15-08-2013

EP 0351603	A2	24-01-1990	AT 115113 T	15-12-1994
			AU 623151 B2	07-05-1992
			AU 3717789 A	04-01-1990
			BR 8903207 A	13-02-1990
			CA 1337869 C	02-01-1996
			DE 68919766 D1	19-01-1995
			DE 68919766 T2	04-05-1995
			DK 324889 A	31-12-1989
			EP 0351603 A2	24-01-1990
			ES 2064385 T3	01-02-1995
			FI 893186 A	31-12-1989
			HU 208519 B	29-11-1993
			JP H0256438 A	26-02-1990
			JP H0684317 B2	26-10-1994
			MC 2036 A	30-05-1990
			NO 892717 A	02-01-1990
			RO 105609 B1	30-10-1992
			RU 2051143 C1	27-12-1995
			US 4981973 A	01-01-1991
			ZA 8904954 A	25-04-1990

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C67/10

ADD. C07C69/24

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, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2013/117294 A1 (OXEA GMBH [DE]) 15. August 2013 (2013-08-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 19, Zeile 5 - Seite 20, Zeile 19; Abbildung 1; Beispiele 19,20; Tabelle 5 Seite 29, Zeile 20 - Seite 30, Zeile 15 -----	1-11
A	EP 0 351 603 A2 (UNION CARBIDE CORP [US]) 24. Januar 1990 (1990-01-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-11



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Januar 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/04/2015

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

Ginoux, Claude

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/075014

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 2013117294	A1	15-08-2013	DE 102012002282	A1	08-08-2013	
			EP	2812307	A1	17-12-2014
			KR	20140113708	A	24-09-2014
			TW	201343624	A	01-11-2013
			US	2014343310	A1	20-11-2014
			WO	2013117294	A1	15-08-2013

EP 0351603	A2	24-01-1990	AT	115113	T	15-12-1994
			AU	623151	B2	07-05-1992
			AU	3717789	A	04-01-1990
			BR	8903207	A	13-02-1990
			CA	1337869	C	02-01-1996
			DE	68919766	D1	19-01-1995
			DE	68919766	T2	04-05-1995
			DK	324889	A	31-12-1989
			EP	0351603	A2	24-01-1990
			ES	2064385	T3	01-02-1995
			FI	893186	A	31-12-1989
			HU	208519	B	29-11-1993
			JP	H0256438	A	26-02-1990
			JP	H0684317	B2	26-10-1994
			MC	2036	A	30-05-1990
			NO	892717	A	02-01-1990
			RO	105609	B1	30-10-1992
			RU	2051143	C1	27-12-1995
			US	4981973	A	01-01-1991
			ZA	8904954	A	25-04-1990
