

(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. Februar 2016 (04.02.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/016285 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 67/56 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/067337

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Juli 2015 (29.07.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14179461.0 1. August 2014 (01.08.2014) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: MAKARCZYK, Piotr; In den Almen 16, 67256 Weisenheim am Sand (DE). BREITSCHEIDEL, Boris; Goethestr. 72, 67165 Waldsee (DE). ROESSLER-FEIGEL, Beatrice; Schlagweg 14, 67256 Weisenheim am Sand (DE). FRANK, Kerstin; Isoldestr. 10, 68199 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: REITSTÖTTER KINZEBACH; Sternwartstraße 4, 81679 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).

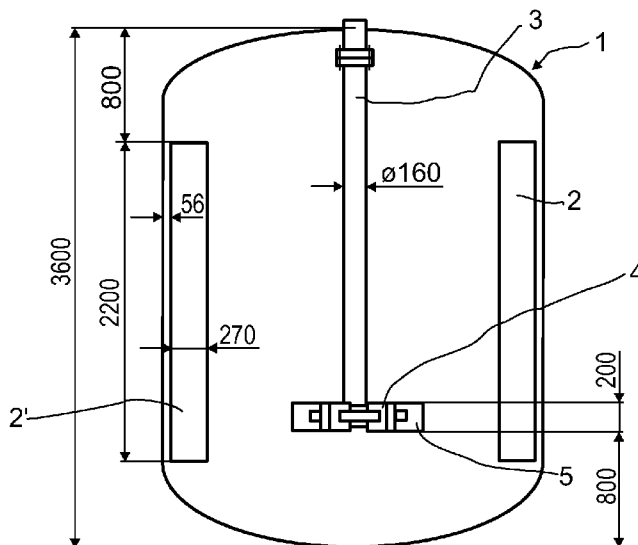
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PROCESS FOR WORKUP OF A CRUDE ESTER COMPRISING ESTERIFICATION CATALYST HYDROLYSIS PRODUCT IN SUSPENDED PARTICULATE FORM

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR AUFARBEITUNG EINES ROHESTERS, DER VERESTERUNGSKATALYSATOR-HYDROLYSEPRODUKT IN SUSPENDIERTER PARTIKULÄRER FORM ENTHÄLT

FIG.1A



(57) Abstract: In a process for workup of a crude ester comprising esterification catalyst hydrolysis product in suspended particulate form, a) the crude ester is admixed in an emulsifying tank with 1% to 10% by weight of water and the water is emulsified in the crude ester to obtain a suspoemulsion, b) the suspoemulsion from the emulsifying tank is transferred to an agglomerating tank containing an initial charge of water-undersaturated crude ester, such that a water content below the solubility limit of water in the crude ester is established in the mixture of the suspoemulsion and the initial charge of crude ester, as a result of which the suspended particulate esterification catalyst hydrolysis products form stable agglomerates, and c) the agglomerates formed are filtered off.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren [Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2016/016285 A1



zur Aufarbeitung eines Rohesters, der Veresterungskatalysator- Hydrolyseproduktin suspendierter partikulärer Form enthält, wird a) der Rohester in einem Emulgier-Kessel mit 1 bis 10 Gew.-% Wasser versetzt und das Wasserunter Erhalt einer Suspo-Emulsion im Rohester emulgiert, b) die Suspo-Emulsion aus dem Emulgier-Kessel in einen Agglomerier-Kessel mit vorgelegtem, Wasser-untersättigten Rohester überführt, so dass sich im Gemisch der Suspo-Emulsion und des vorgelegten Rohesters ein Wassergehalt unterhalb der Löslichkeitsgrenze von Wasser im Rohester einstellt, wodurch die suspendierten partikulären Veresterungskatalysator- Hydrolyseprodukte stabile Agglomerate ausbilden, und c) die gebildeten Agglomerate werden abfiltriert.

Verfahren zur Aufarbeitung eines Rohesters, der Veresterungskatalysator-Hydrolyseprodukt in suspendierter partikulärer Form enthält

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung eines Rohesters einer Veresterungsreaktion, die mit einem metallhaltigen Veresterungskatalysator katalysiert ist, wobei der Rohester Veresterungskatalysator-Hydrolyseprodukte in suspendierter partikulärer Form enthält.

10

STAND DER TECHNIK

Ester der Phthalsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure oder Maleinsäure finden weite Anwendung in Lackharzen, als Bestandteile von Anstrichmitteln und insbesondere als Weichmacher für Kunststoffe.

15

Es ist bekannt, Carbonsäureester durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Alkoholen herzustellen. Diese Reaktion kann autokatalytisch oder katalytisch, beispielsweise durch Brönstedt- oder Lewissäuren, durchgeführt werden. Vielfach werden Metallverbindungen als Katalysatoren verwendet, wie die Alkoholate, Carboxylate und Chelatverbindungen von Titan, Zirkonium, Zinn, Zink und Aluminium.

20

Ogleich die katalytischen Eigenschaften dieser metallhaltigen Katalysatoren zufriedenstellend sind, bereitet die Entfernung der Katalysatorrückstände aus den Veresterungsprodukten Schwierigkeiten. Zur Reinigung versetzt man die rohen Ester in der Regel zunächst zur Neutralisation von nicht oder unvollständig umgesetzter Säure (Partialester) mit Alkalihydroxiden und entfernt die freien Alkohole durch Wasserdampfdistillation. Nach kurzer Vakuumdestillation zur Trocknung des Produkts werden dann die Katalysator-Rückstände durch Filtration entfernt. Da die Katalysator-Rückstände in der Regel von schleimiger, gelartiger Konsistenz sind, ist die Filtration meist nur unter Zuhilfenahme von Filtrierhilfsmitteln, wie z. B. Aktivkohle, Holzmehl oder Kieselgur, möglich. Dennoch ist eine derartige Filtration noch mit schwerwiegenden Nachteilen verbunden: Es werden lange Filtrationszeiten benötigt und die Ausbeute an Ester wird verringert, weil im Filterkuchen große Mengen Produkt festgehalten werden.

25

30

35

In der WO 2010/076193 A1 ist ein Verfahren zur Aufarbeitung eines rohen Esters aus einer Veresterungsreaktion, die mit einem metallhaltigen Veresterungskatalysator katalysiert wurde, bekannt. Die Aufarbeitung erfolgt indem man a) den rohen Ester bei ei-

ner Temperatur T von mehr als 100 °C unter einem Druck p, der gleich oder größer ist als der Dampfdruck von Wasser bei der Temperatur T, mit einer wässrigen Base versetzt, b) das Ester-Base-Gemisch entspannt und Wasser abdampft, c) die erhaltene flüssige Phase unter Bildung einer Wasser-in-Öl-Emulsion mit Wasser versetzt, d) aus
5 der Emulsion Wasser abdestilliert und e) den Ester filtriert.

Aus der DE 194 53 59 geht ein Verfahren zur Aufarbeitung von rohen Weichmachern hervor, das die folgenden aufeinanderfolgenden Schritte aufweist: (i) die Restsäure im Roh-Weichmacher wird mit alkalischen Stoffen (z. B. 25 %ige Natronlauge) neutrali-
10 siert; (ii) die freien Alkohole im Roh-Weichmacher werden durch Wasserdampf-Destillation entfernt; (iii) das Produkt wird auf Temperaturen abgekühlt, die unter dem Siedepunkt des Wassers beim jeweiligen Druck liegen; (iv) es werden mindestens 0,5 Gewichtsprozent Wasser, bezogen auf das aufzuarbeitende Produkt, zugesetzt; (v)
15 das Gemisch aus Wasser und aufzuarbeitendem Produkt wird mindestens 15 Minuten bei Temperaturen, die unter der Siedetemperatur des Wassers beim jeweiligen Druck liegen, intensiv gerührt; (vi) das zugesetzte Wasser wird durch Vakuumdestillation entfernt; (vii) der Weichmacher wird filtriert. Bei Zugabe der Natronlauge unter den angegebenen Bedingungen verdampft sofort ein wesentlicher Teil des mit der wässrigen
20 Lauge zugeführten Wassers, so dass festes Natriumhydroxid ausfällt. Festes Natriumhydroxid reagiert wesentlich langsamer als gelöstes NaOH. Außerdem führt die Ausfällung zu Ablagerungen an Rohrleitungen und Behältern, die häufiges Reinigen erforderlich machen.

Die DE 23 30 435 beschreibt ein Verfahren zur Aufarbeitung von rohen Estern, bei
25 dem man den 140 bis 250 °C heißen rohen Ester bei vermindertem Druck gleichzeitig mit wässrigen Lösungen von Alkali- oder Erdalkalihydroxid neutralisiert und durch Versetzen mit Wasser bei vermindertem Druck einer Wasserdampfdestillation unterwirft, anschließend trocknet und die gebildeten festen Bestandteile abfiltriert. Der Druck und die Geschwindigkeit der Wasserzugabe sollen so geregelt werden, dass das zugege-
30 bene Wasser rasch verdampft.

Unter den Verfahrensbedingungen, bei denen zugegebenes Wasser sofort verdampft, kann festes Alkali- oder Erdalkalihydroxid ausfallen, was zu den vorstehend beschriebenen Nachteilen führt. Da festes Hydroxid wesentlich langsamer reagiert, sind zur
35 vollständigen Neutralisation bisweilen hohe Basenüberschüsse erforderlich.

Die EP 1 300 388 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern, wobei der überschüssige Alkohol nach der Veresterungsreaktion entfernt, der so erhaltene Rohester durch Basenzugabe neutralisiert und anschließend filtriert wird. Der Alko-

hol wird durch mindestens eine Wasserdampfdestillation abgetrennt und die Basenzugabe erfolgt während einer Wasserdampfdestillation. Die Lauge soll unten in das Reaktionsgemisch eingedüst werden. Durch die hohe Temperatur verdampft das Wasser. Durch geringe Zudosierungsgeschwindigkeiten der Lauge sollen Nebenreaktionen, wie
5 beispielsweise die Verseifung der Ester, gering gehalten werden. Dies hat aber den Nachteil langer Neutralisationszeiten bzw. geringer Durchsätze.

Die US 5,434,294 beschreibt ein Verfahren zur Titanat-katalysierten Herstellung von Weichmachereestern. Das Produkt wird mit wässriger Base behandelt und dann unter
10 Zuhilfenahme eines Filtrierhilfsmittels wie Bleicherde, Hydrotalcit oder Magnesiumsilikat, filtriert. Das Vorlegen eines Wasser-untersättigten Rohesters, wodurch die suspendierten partikulären Veresterungskatalysator-Hydrolyseprodukte stabile Agglomerate ausbilden, ist nicht bekannt.

Die WO 97/11048 veranschaulicht die Herstellung von gemischten Phthalsäureestern. Die Umsetzung eines Phthalsäurehalbesters mit einem Polyethylenglykolmonomethylether wird mit Tetraisopropyl-Titan katalysiert. Nach beendeter Umsetzung wird tropfenweise Natriumbicarbonatlösung zugegeben. Nach dem Abkühlen gibt man 2 %
15 Wasser zu, destilliert flüchtige Verbindungen, wie Wasser und Lösungsmittel, im Vakuum ab und filtriert.
20

Die DE 197 21 347 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Esterweichmachern, bei dem man eine Mischung von Säure oder Säureanhydrid und Alkohol zunächst bei 100 bis 160 °C unter Entfernung gegebenenfalls gebildeten Wassers miteinander reagieren lässt, die Reaktion unter Zusatz des Katalysators und durch Erhöhen der Temperatur bis auf 250 °C zu Ende führt, das Reaktionsgemisch mit einer wässrigen Alkali- oder Erdalkalihydroxid-Lösung umsetzt, darauf den überschüssigen Alkohol abtrennt, den zurückbleibenden Rohester trocknet und filtriert. Die alkalische Behandlung soll zweckmäßigerweise unmittelbar im Anschluss an den Veresterungsschritt ohne vorherige Abkühlung des Reaktionsgemisches erfolgen.
25
30

Die US 2006/0270868 A1 beschreibt ein Verfahren zur Reinigung eines Rohesters einer Veresterungsreaktion, die mit einem Veresterungskatalysator katalysiert wurde und einer Behandlung mit einer basischen, wässrigen Alkalimetallsalzlösung bei einem Wassergehalt im Bereich von 0,7 bis 1,4 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Rohesters. Vorzugsweise wird ein Titankatalysator eingesetzt, was zur Verbesserung der Filtrierbarkeit und der Reinheit der hergestellten Esters führt.
35

Bekannte Verfahren zur Aufarbeitung eines suspendiert partikulär Veresterungskatalysator-Hydrolyseprodukt enthaltenden Rohesters sind noch verbesserungswürdig und haben oft den Nachteil der schlechten Abtrennbarkeit der Veresterungskatalysatorreste, von langen Verfahrenszeiten, von Verstopfungen und Ausfällen von Filtereinheiten und schlecht regelbaren Verfahrensparametern.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Aufarbeitung eines rohen Estergemisches anzugeben, das mit hohem Durchsatz in gut reproduzierbarer Weise zu Estern mit niedriger Säurezahl führt und bei dem die festen Katalysator-Rückstände in kurzer Zeit agglomerieren und in gut abfiltrierbarer Form anfallen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Die Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch ein Verfahren zur Aufarbeitung eines Rohesters, der Veresterungskatalysator-Hydrolyseprodukte in suspendierter partikulärer Form enthält, bei dem man

- a) den Rohester in einem Emulgier-Kessel mit 1 bis 10 Gew.-% Wasser versetzt und das Wasser unter Erhalt einer Suspo-Emulsion im Rohester emulgiert,
- b) die Suspo-Emulsion aus dem Emulgier-Kessel in einen Agglomerier-Kessel mit vorgelegtem, Wasser-untersättigten Rohester überführt, so dass sich im Gemisch der Suspo-Emulsion und des vorgelegten Rohesters ein Wassergehalt unterhalb der Löslichkeitsgrenze von Wasser im Rohester einstellt, wodurch die suspendierten partikulären Veresterungskatalysator-Hydrolyseprodukte stabile Agglomerate ausbilden, und
- c) die gebildeten Agglomerate abfiltriert.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst mehrere Schritte: eine Emulgation (Schritt a)), eine Agglomeration (Schritt b)) und eine Filtration (Schritt c)).

Das Verfahren kann kontinuierlich durchgeführt werden, wobei die einzelnen Schritte in hintereinander geschalteten kontinuierlich betriebenen Apparaturen durchgeführt werden. Alternativ kann das Verfahren diskontinuierlich durchgeführt werden.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Das erfindungsgemäße Verfahren geht von einem Rohester aus, der Veresterungskatalysator-Hydrolyseprodukte in suspendierter partikulärer Form enthält. Dieser Rohester wird im Allgemeinen erhalten, indem man das Veresterungsprodukt einer Veresterungsreaktion, die mit einem metallhaltigen Veresterungskatalysator katalysiert ist, mit

einer wässrigen Base versetzt und anschließend Wasser aus dem Veresterungsprodukt-Base-Gemisch abdampft. Durch Zugabe einer wässrigen Base wird der zur Synthese eingesetzte Veresterungskatalysator durch Hydrolyse desaktiviert und ausgefällt. Gleichzeitig werden die bei der Veresterungsreaktion nicht umgesetzte Säure bzw. Partialester der Säure in Salze überführt. Die zugegebene Menge wässrige Base ist so bemessen, dass sie zur vollständigen Neutralisation der sauren Komponenten des rohen Esters ausreicht. In der Praxis wird ein mehr oder weniger großer Überschuss an Base eingesetzt. Die Gesamtmenge der sauren Komponenten des rohen Esters wird zweckmäßig durch die Säurezahl SZ in mg KOH/g erfasst.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Rohester vor der Neutralisation eine Säurezahl von kleiner als 0,1 mg KOH/g Rohester auf. Es wurde gefunden, dass bei höherer Säurezahl eine kontinuierliche Filtration der gebildeten Agglomerate nur sehr schwer möglich bis unmöglich ist, da das Filtermedium zusetzt und verstopft. Es wird angenommen, dass höhere Säurezahlen nach der Neutralisation die Anwesenheit höherer Konzentrationen von Partialester-Salzen bedingen, die als Emulgatoren wirken. Vermutlich reichern sich die Partialester-Salze in der wässrigen Phase an und erschweren die Ausbildung definierter Agglomerate. Des Weiteren können die nach der Entfernung der sichtbaren Wasserphase in den Agglomeraten verbleibenden Partialester-Salze die Eigenschaften der Agglomerate verändern, so dass diese nicht mehr zufriedenstellend filtrierbar sind.

Vorzugsweise bringt man mit der wässrigen Base 100 bis 300 % Neutralisationsäquivalente ein, bezogen auf die Säurezahl des rohen Esters, insbesondere 130 bis 220 %. Unter Neutralisationsäquivalent wird dabei der fiktive Bruchteil eines Base-Moleküls verstanden, der ein Proton binden kann. Mit anderen Worten verwendet man einen Basenüberschuss von bis zu 200 %, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 120 %.

Als wässrige Base kommen Lösungen von Hydroxiden, Carbonaten, Hydrogencarbonaten von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen in Betracht. Wässrige Alkalimetallhydroxidlösungen sind im Allgemeinen bevorzugt. Wässrige Natriumhydroxidlösung ist aufgrund ihrer leichten Verfügbarkeit besonders bevorzugt.

Die Konzentration der wässrigen Base ist an sich nicht kritisch, jedoch kann es beim Einsatz konzentrierter Alkalilösungen an der Einleitstelle der Base zur Hydrolyse der Ester kommen. Andererseits soll die Konzentration der wässrigen Base nicht zu niedrig sein, da das mit der wässrigen Base eingebrachte Wasser im nachfolgenden Schritt wieder entfernt werden muss. Daher sind wässrige Basen mäßiger bis geringer Konzentration bevorzugt, z. B. solche mit einer Konzentration von 0,5 bis 25 Gew.-%, ins-

besondere von 1 bis 10 Gew.-%. wässrige Natriumhydroxidlösung mit einer Konzentration von 1 bis 5 Gew.-% ist besonders bevorzugt.

Vorzugsweise versetzt man das rohe Veresterungsprodukt bei einer Temperatur T von
 5 mehr als 100 °C unter einem Druck p, der gleich oder größer ist als der Dampfdruck von Wasser bei der Temperatur T, mit der wässrigen Base. Es wurde festgestellt, dass eine ausreichend schnelle und vollständige Neutralisation erreicht wird, wenn die wässrige Base bei einer Temperatur T von mehr als 100 °C unter einem Druck p, der gleich oder größer ist als der Dampfdruck von Wasser bei der Temperatur T, zugegeben wird.
 10 Das rohe Veresterungsprodukt, der nach der Veresterungsreaktion bzw. nach der Abtrennung von überschüssigem Alkohol vorliegt, weist im Allgemeinen eine erhöhte Temperatur auf. Es kann gegebenenfalls abgekühlt werden, jedoch nur soweit, dass seine Temperatur noch mehr als 100 °C beträgt. Die Zugabe der wässrigen Base erfolgt unter Druckbedingungen, unter denen das Wasser nicht spontan verdampft. Die
 15 Base steht daher für die Neutralisationsreaktion vollständig in gelöster, flüssiger Form zur Verfügung. Dies beschleunigt die Reaktion und erlaubt einen vollständigen Umsatz. Würde die wässrige Base bei geringerem Druck zugegeben werden, würde Wasser verdampfen und die gelöste Base als Feststoff ausfallen. Die feste Base stünde nicht oder nur mit deutlich geringerer Reaktionsgeschwindigkeit für die Neutralisation zur
 20 Verfügung.

In der Regel weist das rohe Veresterungsprodukt eine Temperatur T von 120 bis 185 °C auf. Der zugehörige Dampfdruck p_{vap} von Wasser kann der nachstehenden Tabelle oder dem Fachmann bekannten Nachschlagewerken entnommen werden. Dem Fachmann ist bekannt, dass der Dampfdruck von Lösungsmitteln von gelösten Stoffen oder
 25 Mischungsphänomenen beeinflusst wird. Diese Einflüsse können vorliegend vernachlässigt werden. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird auf den Dampfdruck von reinem Wasser abgestellt.

30 Tabelle: Dampfdruck von Wasser

| T [°C] | p_{vap} [bar] |
|--------|------------------------|
| 105 | 1.208 |
| 110 | 1.432 |
| 115 | 1.690 |
| 120 | 1.985 |
| 125 | 2.320 |
| 130 | 2.700 |
| 135 | 3.128 |
| 140 | 3.613 |

| | |
|-----|--------|
| 145 | 4.154 |
| 150 | 4.758 |
| 160 | 6.179 |
| 170 | 7.917 |
| 180 | 10.026 |
| 190 | 12.549 |
| 200 | 15.547 |

In der Regel ist der Druck p , bei dem die wässrige Base zugegeben wird, höher als der Dampfdruck p_{vap} bei der Temperatur T . Vorzugsweise beträgt der Druck p wenigstens das 1,1-fache von p_{vap} , insbesondere wenigstens das 1,25-fache von p_{vap} . Drücke von
5 mehr als 25 bar sind technisch nur aufwendig zu realisieren und daher nicht bevorzugt.

Die Zugabe der wässrigen Base kann auf beliebige geeignete Weise erfolgen. Sie erfolgt vorzugsweise unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche des rohen Veresterungsprodukts. Hierfür eignen sich z. B. Lanzen oder Düsen, die an einem Behälterboden oder
10 der Behälterwand vorgesehen sind. Das Gemisch wird dann intensiv durchmischt, z. B. mittels Rührer oder einer Umwälzpumpe.

Bei kontinuierlicher Durchführung führt man die Basenzugabe zweckmäßigerweise durch, indem man die wässrige Base in einen Strom des rohen Veresterungsprodukts
15 einspritzt. Zur homogenen Einmischung der wässrigen Base führt man den gemischten Strom durch wenigstens einen Mischer. Hierbei kommen dynamische Mischer oder statische Mischer oder Kombinationen davon in Betracht. Statische Mischer sind bevorzugt. Die statischen Mischer lassen sich strömungsmechanisch in Turbulenz- und Laminarmischer unterteilen. Bei den Turbulenzmischern kommen sowohl freie turbu-
20 lenzerzeugende Mischsysteme als auch solche mit Einbauten in Betracht. Zu den geeigneten statischen Mixern zählen Multiflux-Mischer, Wendelmischer, Wirbelmischer, Gittermischer, Sulzer-SMX-Mischer, Sulzer-SMV-Mischer und Kenics-Mischer. In einer geeigneten Ausführungsform ist der statische Mischer ein Rohr mit einer querschnittsverengenden Blende. Der Drucksprung hinter der Blende erzeugt eine Turbulenz, die
25 zu einer ausreichenden Vermischung führt.

Nach Zugabe der Base wird das mit der wässrigen Base eingebrachte Wasser entfernt. Hierzu wird das mit der wässrigen Base versetzte rohe Veresterungsprodukt zweck-
30 mäßigerweise entspannt, z. B. auf einen Druck von weniger als 800 mbar, insbesondere weniger als 250 mbar, z. B. im Bereich von 50 bis 150 mbar. Auf diese Weise kann das mit der wässrigen Base eingebrachte Wasser entfernt werden, ohne den Rohester übermäßig thermisch zu belasten. Infolge der Entspannung trennt sich das Gemisch in

eine flüssige Phase und eine Dampfphase. Mit der Dampfphase, die abgezogen wird, wird das mit der wässrigen Base eingeführte Wasser wieder entfernt. Neben dem mit der wässrigen Base eingeführten Wasser dampft bei dieser Behandlung gewöhnlich auch ein Teil des Restalkohols ab. Die Wasser und Alkohol enthaltenden Brüden können gesammelt und kondensiert werden und verworfen oder einer Wiederverwendung zugeführt werden.

Die flüssige Phase weist nach der Entspannung im Allgemeinen eine Temperatur von 130 bis 200 °C auf. Hierzu kann bei Bedarf die flüssige Phase erwärmt werden.

Die Art des Entspannungsgefäßes ist nicht kritisch. Z. B. kann man das Gemisch in einen Rührkessel entspannen, in dem eine weitere Behandlung der flüssigen Phase erfolgt.

Zur Vervollständigung des Abdampfens des Wassers ist es bevorzugt, die bei der Entspannung erhaltene flüssige Phase während einer Verweilzeit von z. B. 5 Minuten bis 1 Stunde, insbesondere 10 bis 40 Minuten, unter vermindertem Druck mechanisch zu bewegen. Hierzu eignen sich Rührer verschiedener Bauarten, wie z. B. ein Kreuzbalkenrührer.

Das im Rohester enthaltene suspendiert partikuläre Veresterungskatalysator-Hydrolyseprodukt als ausgefallener Feststoff umfasst im Wesentlichen Katalysator-Zersetzungsprodukte und Salze von nicht umgesetzter Säure bzw. Partialestern mehrbasiger Säuren, in fein verteilter, schwer filtrierbarer Form. Das erfindungsgemäße Verfahren sieht daher Maßnahmen vor, bei denen die feinen Teilchen zu größeren, leicht abtrennbaren Teilchen agglomeriert werden.

Hierzu versetzt man in Schritt a) die flüssige Phase in einem Emulgier-Kessel mit Wasser unter Bildung einer Suspo-Emulsion. Das Wasser wird als disperse Phase in Form feiner Tröpfchen in der flüssigen organischen Phase verteilt. Es wird angenommen, dass sich die feinen Feststoffteilchen an der Grenzfläche zwischen Wassertröpfchen und umgebender organischer Phase und/oder in den Wassertröpfchen sammeln. Das sich bildende ternäre Gemisch wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Suspo-Emulsion bezeichnet; hierunter wird eine Emulsion verstanden, die eine disperse wässrige Suspension in einer kontinuierlichen Öl-Phase umfasst.

Damit sich eine eigene Wasserphase ausbildet, muss die zugegebene Wassermenge größer sein, als der Löslichkeit von Wasser in der organischen Phase entspricht. Die Wasserlöslichkeit in der organischen Phase hängt unter anderem vom Gehalt an nicht

umgesetzten Alkohol ab, da der Alkohol als Lösungsvermittler wirkt. Je höher der Alkoholgehalt, umso mehr Wasser muss im Schritt a) zugesetzt werden. Bei üblichen Restalkoholgehalten von 1 bis 3 Gew.-% sind im allgemeinen Mengen von 1 bis 10 Gew.-% Wasser, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gewicht des

5 Rohesters, geeignet.

Der Emulgiervorgang kann mit einem geeigneten Rührer, Rührer-Stator-System oder Homogenisator in einem Emulgier-Kessel durchgeführt werden. Die flüssige Wasserphase wird hierbei in feine Wassertropfen zerteilt. Geeignete Rührer, die auch als

10 Rührorgan bezeichnet werden, sind ausgewählt unter Radialrührern, insbesondere Kreuzbalkenrührern, Gitterrührern, Blattrührern, Ankerrührern, Wendelrührern, MIG-Rührern, Scheibenrührern, Schrägblattrührern, Propellerrührern, Impellerrührern, Turbinenrührern, schneckenförmigen Rührern, Halbmondrührern und Kombinationen hiervon. Als Rührer mit hoher spezifischer Rührleistung eignen sich beispielsweise Schei-

15 benrührer. Alternativ kann man besonders bei kontinuierlicher Verfahrensführung eine Mischdüse verwenden, bei der über ein Dispergierventil Wasser direkt in den Rohesterstrom zugegeben wird. In einer Ausführungsform kann zum Durchmischen auch ein Behälter mit einem Umpumpkreislauf mit einer Umwälzpumpe vorgesehen sein.

Es wurde gefunden, dass für eine optimale Emulgierung der volumenspezifische Leistungseintrag und/oder die Umfangsgeschwindigkeit kritisch sind. In einer bevorzugten Ausführungsform emulgiert man in Schritt a) das zugegebene Wasser mit mindestens einem Mischer bei einer Reynoldszahl von mehr als 10^4 bei einem volumenspezifischen Leistungseintrag im Bereich von 0,25 bis 2,2 kW/m³, vorzugsweise 0,6 bis 2,0

25 kW/m³, im Rohester. Niedrigere als die angegebenen Leistungseinträge führen zu groben instabilen Suspo-Emulsionen, die rasch koagulieren. Höhere als die angegebenen Leistungseinträge führen zu hochdispersen Suspo-Emulsionen, die im Schritt b) sehr kleinteilige Agglomerate bilden, welche schwer filtrierbar sind, oder bei denen keine Agglomerate ausgebildet werden, da die Tröpfchengröße der Suspo-Emulsion kleiner

30 als oder vergleichbar der Primärteilchengröße der Veresterungskatalysator-Hydrolyseprodukte ist.

Der Leistungseintrag eines Mixers in ein mehrphasiges System ist eine dem Fachmann bekannte Größe. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird der Leistungseintrag für exemplarische Rotor-Stator Systeme sowie für Rührer für wie nachfolgend beschrieben experimentell bestimmt.

35

Für ein Rotor-Stator-Rührsystem wird in einem adiabaten Rührgefäß eine Anfangsmenge eines zu rührenden Systems mit einer oder mehreren Phase(n) und einer Dich-

te vorgelegt und das Rotor-Stator-Rührsystem in dem Rührgefäß angeordnet. Die Anfangstemperatur des zu rührenden Systems wird gemessen, das Rotor-Stator-Rührsystem gestartet und die Temperaturänderung mit dem Einbringen von Scherkräften in das zu rührenden System durch das Rotor-Stator-Rührsystem über eine Rührzeit t bei einer Drehzahl n des Rotor-Stator-Rührsystems gemessen. Zudem wird die Endtemperatur des zu rührenden Systems gemessen. Mit den ermittelten Daten wird der spezifische Leistungseintrag in das zu rührende System berechnet. Die nachfolgenden Berechnungen werden am Beispiel von Wasser als zu rührendes System durchgeführt.

5

Der Leistungseintrag wird nach Formel 1 berechnet:

$$\text{Formel 1: } P = [(mW_{\text{quer}} * cpW_{\text{quer}} * \Delta T) + (\Delta mW * \Delta H_{\text{quer}})] / t,$$

wobei P der Leistungseintrag in Watt, mW_{quer} die mittlere Wassermenge in kg, cpW_{quer} die mittlere Wärmekapazität von Wasser in $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, ΔT die Differenz zwischen Anfangs- und Endtemperatur des Wassers in $^{\circ}\text{C}$, ΔmW die Differenz zwischen Anfangs- und Endwassermenge in kg, ΔH_{quer} die mittlere Verdampfungsenthalpie von Wasser in kJ/kg und t die Rührzeit in s ist.

20

Für Systeme mit Rührorganen (Rührer-Systemen) wird bei einer gegebenen Drehzahl n in min^{-1} im Reaktionsprodukt das Drehmoment M in $\text{N} \cdot \text{cm}$ gemessen.

Die Leistung berechnet sich mit nachfolgender Formel 2 wie folgt:

25

$$\text{Formel 2: } P = M * 2 * \pi * n,$$

wobei M das Drehmoment in $\text{N} \cdot \text{m}$ und n die Drehzahl in s^{-1} ist.

Alternativ kann die Leistung eines Rührers über die Stromaufnahme des Rührerantriebs ermittelt werden, wobei die auf diese Weise ermittelte Leistung die Antriebsenergieverluste und/oder die Reibungsverluste, insbesondere durch Reibung in Lagern und Dichtungen beinhaltet.

Mit dem in der Formel 1 und oder Formel 2 bestimmten Leistungseintrag P wird die dimensionslose Newton-Leistungskennzahl Ne berechnet nach Formel 3:

$$\text{Formel 3: } Ne = P / (\rho W * n^3 * d_2^5),$$

wobei P der volumenspezifische Leistungseintrag in Watt, ρ_W die Dichte von Wasser in kg/m^3 , n die Rührerdrehzahl in s^{-1} und d_2 der Rührorgandurchmesser in m ist.

5 In einem turbulenten Strömungsbereich in Rührersystemen ist die Ne-Zahl nahezu konstant. Die dimensionslose Reynolds-Zahl wird mit nachfolgender Formel 4 ermittelt.

$$\text{Formel 4: } Re = n * d_2^2 * (\rho/\eta),$$

10 wobei n die Rührerdrehzahl in s^{-1} , d_2 der Rührorgandurchmesser in m, ρ die Dichte des zu rührenden Systems in kg/m^3 und η die dynamische Viskosität des zu rührenden Systems in $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ist.

15 Für Strömungssysteme in welchen Rührer eingesetzt werden, kann eine turbulente Strömung in dem Bereich von Reynoldszahlen von größer als 1000 angenommen werden.

20 Mit nachfolgender Formel 5 wird der mit der Formel 3 für Wasser bestimmte Newtonzahl auf ein spezifisches zu rührenden Systems mit einer spezifischen Dichte übertragen, wobei das Volumen des Systems berücksichtigt und der volumenspezifische Leistungseintrag P_s bestimmt wird:

$$\text{Formel 5: } P_s = Ne * (\rho_s * n^3 * d_2^5) / V,$$

25 wobei P_s der volumenspezifische Leistungseintrag in Watt/m^3 , Ne die dimensionslose Newton-Leistungskennzahl, ρ_s die spezifische Dichte des spezifischen zu rührenden Systems in kg/m^3 und d_2 der Rührorgandurchmesser in m und V das Volumen in m^3 der zu rührenden Flüssigkeit ist.

30 Der volumenspezifische Leistungseintrag P_s in Watt wird berechnet mit Bezug auf das Volumen des zu rührenden Systems.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform emulgiert man in Schritt a) das zugegebene Wasser mit mindestens einem Rührer bei einer Umfangsgeschwindigkeit im Bereich von 2,8 bis 6,2 m/s, vorzugsweise im Bereich von 3,3 bis 5,6 m/s, besonders bevorzugt im Bereich von 3,8 bis 5,1 m/s im Rohester.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Emulgier-Kessel eine zylindrische Grundform auf, welche mit einem Boden und vorzugsweise mit einem Deckel abgeschlossen ist. Die Boden- und Deckelformen sind ausgewählt unter Klöpferböden,

halb elliptische Böden, Korbbogenböden, ebenen Böden, konischen Böden, Formen für Böden und Deckel nach dem ASME-Standard (American Society of Mechanical Engineering) und Kombinationen hiervon.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Emulgier-Kessel einen Schlankheitsgrad H/D in einem Bereich von 1 bis 6, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 4 auf. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter Schlankheitsgrad H/D eines Behälters, das Verhältnis zwischen der Behältergesamthöhe H (einschließlich des Bodens und des Deckels) und dem Behälterdurchmesser D verstanden.
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Emulgier-Kessel an der Behälterinnenwandung angeordnete Strombrecher, insbesondere in einer Anzahl von 3 bis 12, vorzugsweise von 4 bis 8, je Druck- und Saugseite, auf.
- 15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Strombrechern, auch bekannt als Stromstörer, strömungsbrechende Einbauten in Rührkesseln verstanden. Strombrecher verhindern ein Mitrotieren des durch ein Rührwerk bewegten Mediums in dem Rührkessel. Strombrecher sind beispielsweise an der Behälterinnenwand oder am Boden innerhalb des Rührkessels installiert.
- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Emulgier-Kessel an der Behälterinnenwandung angeordnete Strombrecher mit einem Verhältnis von Strombrecherbreite zu Behälterdurchmesser im Bereich von 0,05 bis 0,5, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,35 auf. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter Strombrecherbreite die
- 25 Breite des Strombrechers in die von der Behälterinnenwandung in den Behälter hineinragende Richtung verstanden.
- In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Emulgier-Kessel an der Behälterinnenwandung angeordnete Strombrecher mit einer Strombrecherlänge im Bereich zwischen dem halben Emulgier-Kesseldurchmesser bis maximal zu der Höhe des Emulgier-Kessels auf.
- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Emulgier-Kessel einen Füllgrad definiert durch das Verhältnis des Flüssigkeitsfüllstandes H_f bezogen auf die Behältergesamthöhe H in einem Bereich von 0,5 bis 0,9, vorzugsweise in einem Bereich von 0,6 bis 0,8 auf.
- 35

Die Wassertröpfchen der so erhaltenen Suspo-Emulsion weisen im Allgemeinen eine mittlere Teilchengröße von mehr als 10 bis weniger als 2000 μm , insbesondere 200 bis 1000 μm , auf, bestimmbar z.B. durch Laserbeugungsmethoden.

5 Der Schritt a) erfolgt zweckmäßigerweise bei etwa Normaldruck.

Für den Schritt b) wird in einem Agglomerier-Kessel Wasser-untersättigter Rohester vorgelegt. "Wasser-untersättigt" bedeutet, dass der Rohester einen Wassergehalt aufweist, der geringer ist als die Löslichkeit von Wasser im Rohester unter den Bedingun-
10 gen im Agglomerier-Kessel. Der Wasser-untersättigte Rohester vermag Wasser einzu-
lösen, ohne dass sich eine diskrete Wasserphase ausbildet. Der vorgelegte Wasser-
untersättigte Rohester kann, insbesondere bei kontinuierlicher oder semi-
kontinuierlicher Verfahrensführung, Agglomerate von Veresterungskatalysator-
Hydrolyseprodukten enthalten.

15 Die Suspo-Emulsion aus dem Emulgier-Kessel wird dann in den Agglomerier-Kessel mit dem vorgelegten, Wasser-untersättigten Rohester überführt, z. B. umgepumpt. Die relativen Mengen von vorgelegtem Rohester und Suspo-Emulsion und der Grad der Wasser-Untersättigung des vorgelegten Esters werden so gewählt, dass sich im Ge-
20 misch der Suspo-Emulsion und des vorgelegten Rohesters ein Wassergehalt unterhalb der Löslichkeitsgrenze von Wasser im Rohester einstellt. Durch das Unterschreiten der Löslichkeitsgrenze von Wasser im Gemisch kann das Wasser nicht mehr als eigene Phase existieren. Den Wassertröpfchen wird schlagartig Wasser entzogen und die in
25 den Wassertröpfchen suspendierten bzw. um die Wassertröpfchen angelagerten parti-
kulären Veresterungskatalysator-Hydrolyseprodukte ballen sich zusammen und bilden
stabile Agglomerate aus, die grobe, gut abtrennbare Teilchen bilden.

Die Löslichkeit von Wasser im Rohester hängt von verschiedenen Faktoren ab, insbe-
sondere aber von dem Gehalt an nicht umgesetzten Alkohol und der Temperatur. Al-
30 kohol kann in Abhängigkeit von der Konzentration als Lösungsvermittler wirken. Die Löslichkeit von Wasser ist abhängig von dem zugehörigen Alkoholgehalt. Durch Zusatz von (nicht verestertem) Alkohol kann daher eine gewünschte Löslichkeit von Wasser im Rohester eingestellt werden. Höhere Temperaturen begünstigen die Löslichkeit von Wasser ebenfalls. Die Temperatur des vorgelegten Rohesters beträgt daher vorzugs-
35 weise 60 bis 80 $^{\circ}\text{C}$, insbesondere 65 bis 75 $^{\circ}\text{C}$.

Das Überführen der Suspo-Emulsion in die Agglomerate enthaltende Suspension muss einstufig und schnell erfolgen. Um bei einer kontinuierlichen oder semi-kontinuierlichen Verfahrensführung die Wasser-Untersättigung des im Agglomerier-Kessels vorgelegten

Rohesters aufrecht zu erhalten, muss aus dem Agglomerier-Kessel kontinuierlich das gelöste Wasser entzogen werden, vorzugsweise indem man kontinuierlich Wasser abdestilliert. Vorzugsweise wird ein Blasensieden vermieden. Hierzu kann die Suspension durch einen Verdampfer, z. B. einen Fallfilmverdampfer, geführt werden. Alternativ
5 kann man die Suspension unter vermindertem Druck mechanisch bewegen, z. B. rühren. Das Rühren kann im Agglomerier-Kessel erfolgen, zweckmäßigerweise unter wenig scherenden Bedingungen. Ein übermäßiger Eintrag von Scherenergie könnte die noch labilen Agglomerate der festen Katalysatorrückstände wieder zu unerwünschten feinteiligen Partikeln zerteilen. In einer bevorzugten Ausführungsform mischt man im
10 Agglomerier-Kessel die Suspo-Emulsion mit mindestens einem Mischer bei einem volumenspezifischen Leistungseintrag von weniger als $0,2 \text{ kW/m}^3$ ein.

Vorzugsweise destilliert man das Wasser bei einer Temperatur von 60 bis weniger als $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von weniger als 500 mbar, ab. Gewünschtenfalls kann man
15 das gelöste Wasser auch in mehreren Schritten in aufeinander folgenden Rührbehältern abdestillieren, wobei im zweiten oder weiteren Schritt ein niedrigerer Druck und/oder eine höhere Temperatur als im vorhergehenden Schritt angewandt wird. Das Überführen von einem Rührbehälter in den darauffolgenden Rührbehälter erfolgt vorzugsweise unter wenig scherenden Bedingungen, z. B. durch freien Überlauf und nicht
20 durch Umpumpen. Bei mehrstufiger Durchführung der Entfernung des gelösten Wassers kann es empfehlenswert sein, Rohester aus der letzten Stufe (d.h. Rohester mit dem geringsten Wassergehalt) in den Agglomerier-Kessel zurückzuführen, um im Agglomerierkessel die Wasser-Unsättigung des vorgelegten Rohesters zu begünstigen.

25 Neben dem in der Suspo-Emulsion enthaltenem Wasser destilliert bei dieser Behandlung gewöhnlich auch ein Teil des Restalkohols ab. Die Wasser und Alkohol enthaltenden Brüden können gesammelt und kondensiert werden und verworfen oder einer Wiederverwendung zugeführt werden.

30 Nach dieser Behandlung liegt der Feststoff in gut filtrierbarer Form vor; es schlägt kein Feinanteil bei der Filtration in Schritt c) durch. Die Anwendung von Filtrierhilfsmitteln ist nicht erforderlich; ihre Verwendung ist nicht bevorzugt.

Aus dem Agglomerier-Kessel kann Rohester mit darin suspendierten Agglomeraten
35 abgezogen und einer Filtrationseinheit zugeführt werden. Zur Filtration des Esters eignen sich alle geeigneten Filter wie Kammerfilterpressen, Bandfilter, Kerzenfilter oder Tellerfilter. Zur kontinuierlichen Verfahrensführung eignen sich besonders Tellerfilter mit Zentrifugalkuchenabwurf. Der abgetrennte Feststoff wird im Allgemeinen verworfen.

Vorzugsweise erfolgt die Filtration der Agglomerate enthaltenden Suspension in Abwesenheit vom freien Wasser. Die Agglomerate sind hydrophil; beim Kontakt mit Wasser zerfallen sie erneut in nicht filtrierbare nanopartikuläre Feststoffe. Freies Wasser kann beispielweise entstehen, wenn die Suspension gelöstes Wasser enthält. Durch Herab-

5 setzten der Temperatur im Filtrationsschritt, z.B. im Kontakt mit kalten Filtriervorrichtungen, wird die Wasserlöslichkeit im Rohester erniedrigt und es entsteht freies Wasser. Bei der Verwendung von semi-kontinuierlichen Filtern müssen diese nach der Reinigung mit Wasser oder Dampf gründlich getrocknet werden, damit kein freies Wasser in den Filtrationsprozess gelangt.

10

Der Feststoff kann unter einer hohen relativen Luftfeuchtigkeit Wasser absorbieren, wodurch sich die Agglomerate zersetzen und in eine wässrige Paste überführt werden die nur sehr schlecht oder gar nicht filtrierbar ist. In einer bevorzugten Ausführungsform führt man den Schritt c) daher unter Ausschluss von Feuchtigkeit, insbesondere in einer Umgebung mit trockener Luft und/oder Inertgas.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform unterzieht man das Filtrat aus Schritt c) als flüssige Phase der Suspension einer Strippbehandlung, ausgewählt unter einer Durchströmung mit Dampf, insbesondere Wasserdampf, mit einem inerten Gas, insbesondere mit Stickstoff, CO₂, Helium, Neon, Argon sowie Mischungen davon.

20

Der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte rohe Ester entstammt einem üblichen Veresterungsverfahren. Derartige Verfahren sind dem Fachmann bekannt und in vielen Patentveröffentlichungen beschrieben. Dabei wird wenigstens eine Carbonsäure und/oder Carbonsäureanhydrid mit einem Alkohol oder Alkoholgemisch umgesetzt. Vielfach dient der Alkohol gleichzeitig als Schleppmittel für das bei der Umsetzung entstehende Reaktionswasser und wird daher im Überschuss eingesetzt. Vorzugsweise entfernt man vor dem Schritt a) aus dem rohen Ester die Hauptmenge des hier noch enthaltenen nicht umgesetzten Alkohols. Der Alkoholgehalt des im Schritt a) eingesetzten rohen Esters beträgt im Allgemeinen weniger als 5 Gew.-%, z. B. 1 bis 3 Gew.-%.

25

30

Im Veresterungsverfahren werden als Säurekomponente Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydride eingesetzt. Bei mehrbasigen Carbonsäuren können auch teilweise anhydridisierte Verbindungen eingesetzt werden. Ebenso ist es möglich, Gemische aus Carbonsäuren und Anhydriden zu verwenden. Die Säuren können aliphatisch, einschließlich carbocyclisch, heterocyclisch, gesättigt oder ungesättigt, sowie aromatisch, einschließlich heteroaromatisch, sein.

35

Zu den geeigneten Carbonsäuren zählen aliphatische Monocarbonsäuren mit wenigsten 5 Kohlenstoffatomen, insbesondere 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie n-Pentansäure, 2-Methylbuttersäure, 3-Methylbuttersäure, 2-Methylpentansäure, 2-Ethylbuttersäure, n-Heptansäure, Isoheptansäuren, 2-Methylhexansäure, Cyclohexancarbonsäure, n-Octansäure, 2-Ethylhexansäure, Isooctansäuren, n-Nonansäure, 2-Methyloctansäure, Isononansäuren, n-Decansäure, Isodecansäuren, 2-Methylundecansäure, Isoundecansäure, Tricyclodecancarbonsäure und Isotridecansäure.

Weiter eignen sich aliphatische C₄-C₁₀-Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Adipinsäure, Korksäure, Trimethyladipinsäure, Azelainsäure, Decandisäure, Dodecandisäure, Brassylsäure. Beispiele für carbocyclische Verbindungen sind: Hexahydrophthalsäureanhydrid (Cyclohexan-1,2-dicarbonsäureanhydrid), Hexahydrophthalsäure (Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure), Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Cyclohex-4-en-1,2-dicarbonsäure, Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid, 4-Methylcyclohexan-1,2-dicarbonsäure, 4-Methylcyclohexan-1,2-dicarbonsäureanhydrid, 4-Methylcyclohex-4-en-1,2-dicarbonsäure, 4-Methylcyclohex-4-en-1,2-dicarbonsäureanhydrid.

Beispiele geeigneter aromatischer Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride sind: Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Therephthalsäure, oder Naphthalindicarbonsäuren und deren Anhydride.

Beispiele geeigneter aromatischer Tricarbonsäuren bzw. deren Anhydride sind Trimellitsäure, Trimellitsäureanhydrid oder Trimesinsäure; Beispiele einer geeigneten aromatischen Tetracarbonsäure bzw. ihres Anhydrids sind Pyromellitsäure und Pyromellitsäureanhydrid.

Besonders bevorzugt wird Phthalsäureanhydrid oder Adipinsäure als Carbonsäurekomponente eingesetzt.

Es werden bevorzugt verzweigte oder lineare aliphatische Alkohole mit 4 bis 13 C-Atomen eingesetzt. Die Alkohole sind einwertig und können sekundär oder primär sein.

Die eingesetzten Alkohole können aus verschiedenen Quellen stammen. Geeignete Einsatzstoffe sind beispielsweise Fettalkohole, Alkohole aus dem Alfolprozess oder Alkohole oder Alkoholgemische, die durch Hydrierung von gesättigten oder ungesättigten Aldehyden gewonnen wurden, insbesondere solchen, deren Synthese einen Hydroformylierungsschritt einschließt.

Alkohole, die im Veresterungsverfahren eingesetzt werden, sind beispielsweise n-Butanol, Isobutanol, n-Octanol(1), n-Octanol(2), 2-Ethylhexanol, Nonanole, Decylalkohole oder Tridecanole hergestellt durch Hydroformylierung oder Aldolkondensation und anschließende Hydrierung. Die Alkohole können als reine Verbindung, als Gemisch
5 isomerer Verbindungen oder als Gemisch von Verbindungen mit unterschiedlicher C-Zahl eingesetzt werden. Z. B. können C₉/C₁₁-Alkoholgemische eingesetzt werden.

Bevorzugte Einsatzalkohole sind Gemische isomerer Octanole, Nonanole oder Tridecanole, wobei die letzteren aus den entsprechenden Butenoligomeren, insbesondere
10 Oligomeren von linearen Butenen, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung gewonnen werden können. Die Herstellung der Butenoligomeren kann im Prinzip nach drei Verfahren durchgeführt werden. Die sauer katalysierte Oligomerisierung, bei der technisch z. B. Zeolithe oder Phosphorsäure auf Trägern eingesetzt werden, liefert die verzweigtesten Oligomere. Bei Einsatz von linearen Butenen entsteht bei-
15 spielsweise eine C₈-Fraktion, die im Wesentlichen aus Dimethylhexenen besteht (WO 92/13818). Ein ebenfalls weltweit ausgeübtes Verfahren ist die Oligomerisierung mit löslichen Ni-Komplexen, bekannt als DIMERSOL-Verfahren (B. Cornils, W. A. Herrmann, Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds, Seite 261-263, Verlag Chemie 1996). Weiterhin wird die Oligomerisierung an Nickel-Festbett-
20 Katalysatoren ausgeübt, wie beispielsweise der OCTOL-Process (Hydrocarbon Process., Int. Ed. (1986) 65 (2. Sect. 1), Seite 31-33).

Ganz besonders bevorzugte Einsatzstoffe für die erfindungsgemäße Veresterung sind Gemische isomerer Nonanole oder Gemische isomerer Tridecanole, die durch Oligo-
25 merisierung linearer Butene zu C₈-Olefinen und C₁₂-Olefinen nach dem Octol-Prozess, mit anschließender Hydroformylierung und Hydrierung hergestellt werden.

Weiterhin eignen sich Alkylenglykolmonoether, insbesondere Ethylenglykolmonoether, z. B. Ethylenglykolmono-C₁-C₁₈-alkylether, wie Ethylenglykolmonomethylether, Ethyl-
30 englykolmonoethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmonobutylether (2-Butoxy-ethanol) und deren Gemische; und Polyalkylenglykolmonoether insbesondere Polyethylenglykolmonoether, wie Polyethylenglykolmonomethylether.

Besonders bevorzugte Alkohole sind 2-Ethylhexanol, 2-Propylheptanol, Isononanol-
35 Isomerengemische, Decanol-Isomerengemische und C₉/C₁₁-Alkoholgemische sowie Ethylenglykolmonobutylether.

Geeigneter weise ist der Veresterungskatalysator unter Alkoholaten, Carboxylaten und Chelatverbindungen von Titan, Zirkonium, Zinn, Aluminium und Zink ausgewählt. Es

eignen sich Tetraalkyltitanate, wie Tetramethyltitanat, Tetraethyltitanat, Tetra-n-propyltitanat, Tetra-isopropyltitanat, Tetra-n-butyltitanat, Tetra-isobutyltitanat, Tetra-sec-butyltitanat, Tetraoctyltitanat, Tetra-(2-ethylhexyl)-titanat; Dialkyltitanate ((RO)₂TiO₂, worin R z.B. für iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl steht), wie Isopropyl-n-butyltitanat; Titan-Acetylacetonat-Chelate, wie Di-isopropoxy-bis(acetylacetonat)titanat, Di-isopropoxy-bis(ethylacetylacetonat)titanat, Di-n-butyl-bis(acetylacetonat)titanat, Di-n-butyl-bis(ethylacetoacetat)titanat, Tri-isopropoxid-bis(acetylacetonat)titanat; Zirkontetraalkylate, wie Zirkontetraethylat, Zirkontetrabutylat, Zirkontetrabutyrat, Zirkontetra-propylat, Zirkoncarboxylate, wie Zirkondiacetat; Zirkon-Acetylacetonat-Chelate, wie Zirkontetra(acetylacetonat), Tributoxyzirkonacetylacetonat, Dibutoxyzirkon(bis-acetylacetonat); Aluminiumtrisalkylate, wie Aluminiumtriisopropylat, Aluminiumtrisbutylat; Aluminium-Acetylacetonat-Chelate, wie Aluminiumtris(acetylacetonat) und Aluminiumtris(ethylacetylacetonat). Insbesondere werden Isopropyl-n-butyltitanat, Tetra(isopropyl)orthotitanat oder Tetra(butyl)orthotitanat eingesetzt.

15

Die Katalysatorkonzentration beträgt im allgemeinen 0,005 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf das Reaktionsgemisch, insbesondere 0,01 bis 0,3 Gew.-%.

Der umzusetzende Alkohol, der als Schleppmittel dient, kann im stöchiometrischen Überschuss, bevorzugt 30 bis 200 %, besonders bevorzugt 50 bis 100 % der stöchiometrisch notwendigen Menge eingesetzt werden.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren weist die folgenden Vorteile auf:

- 25 - Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet stabile Agglomerationsbedingungen, die einen störungsfreien Verfahrensablauf ermöglichen.
- Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Ausbildung gut filtrierbarer Agglomerate und verhindert ein sofortiges Zusetzen von Filtergeweben.
- Der Druckverlust über den Filterkuchen steigt langsamer an, wodurch Filtrationszykluslängen verlängert werden können und die Filter höher beladen werden können.
- 30 - Durch Vorlage des Wasser-untersättigten Rohesters im Agglomerier-Kessel wird eine schnelle und stabile Überführung der Veresterungskatalysator-Hydrolyseprodukte, neutralisierten Monoester und überschüssige Base enthaltenden Wassertropfen in die Agglomerate erreicht und eine Koagulation der Emulsion verhindert;
- 35 - Durch Vorgabe eines spezifischen Leistungseintrages im Emulgier-Kessel wird eine effektivere Überführung der suspendierten partikulären Veresterungskatalysator-Hydrolyseprodukte in die wässrige Phase erreicht und es kann die Wasser-

tropfengröße und somit auf die Größe der Agglomerate Einfluss genommen und diese angepasst/gesteuert werden.

Die so hergestellten Ester aus mehrbasischen Carbonsäuren, wie beispielsweise
 5 Phthalsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, und aus Alkoholen, finden weite
 Anwendung in Lackharzen, als Bestandteile von Anstrichmitteln und insbesondere als
 Weichmacher für Kunststoffe. Spezielle Ester, die nach dem erfindungsgemäßen Ver-
 fahren aufgearbeitet werden können, sind Weichmacher für PVC, wie Dioctylphthalate,
 Diisononylphthalate, Diisodecylphthalate und Dipropylheptylphthalate; Weichmacher,
 10 beispielsweise für den Einsatz in Polyvinylbutyral, wie Dibutylglycoladipat, Dioctylazel-
 at, Dioctyladipat, Dibutylsebacat, Di-(2-ethylhexyl)sebacat und Dioctylsebacat, sowie
 Dibutylglycolphthalat.

FIGUREN UND BEISPIELE

15

Die Erfindung wird durch die beigefügten Zeichnungen 1 und 2 sowie die folgenden
 Beispiele 1 bis 4 näher erläutert.

- Fig. 1A: zeigt schematisch einen Längsschnitt durch eine beispielhafte Ausführ-
 20 rungsform eines Emulgier-Kessel zur Durchführung von Schritt a) des er-
 findungsgemäßen Verfahrens,
 Fig. 1B: zeigt schematisch einen Querschnitt durch eine beispielhafte Ausführungs-
 form eines Emulgier-Kessel zur Durchführung von Schritt a) des erfin-
 dungsgemäßen Verfahrens,
 25 Fig.: 2: zeigt beispielhaft den Zusammenhang zwischen Temperatur und Wasser-
 gehalt des Rohesters sowie die Löslichkeit von Wasser im Rohester.

In den Figuren 1A und 1B werden folgende Bezugszeichen verwendet:

- 30 1 Emulgier-Kessel
 2 erster Strombrecher
 2' zweiter Strombrecher
 2'' dritter Strombrecher
 2''' vierter Strombrecher
 35 3 Rührwerk
 4 Rührscheibe
 5 Rührblatt

Fig. 1 stellt beispielhaft den Aufbau eines Emulgier-Kessels 1 zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dar. Der Emulgier-Kessel besteht aus einem Behälter in welchem ein Rührwerk 3 angeordnet ist. Beispielhaft ist das Rührwerk 3 als ein Scheibenrührer mit einer Rührscheibe 4 an welcher sechs Rührblätter 5 angeordnet sind, ausgestaltet. An der Behälterwandung sind vier Strombrecher 2, 2', 2'', 2''' angeordnet. Als Antrieb für das Rührwerk 3 kann ein Motor mit 75 kW eingesetzt werden, um eine spezifische Leistung an der Rührerwelle im Bereich von 1 bis 3,5 kW/m² zu erreichen. Die Rührerdrehzahl kann insbesondere im Bereich zwischen 80 bis 140 U/min eingestellt werden. Die angeführten Bemaßungen sind Beispiele für den erfindungsgemäß beanspruchten Schlankheitsgrad H/D und die an der Behälterwandung angeordneten Strombrecher.

Die Figur 2 wird im nachfolgenden Beispiel 3 ausführlich beschrieben.

15 Beispiel 1

Ein Strom von 20.000 kg/h rohes Diisononylphthalat (DINP) mit einer Säurezahl von ca. 0,05 mg KOH/g und einem Alkoholgehalt von 2,0 Gew.-% wurde kontinuierlich aufgearbeitet.

20 Der DINP-Strom mit einer Temperatur von etwa 150 °C wurde unter einem Druck von 6 bar mit 100 kg/h 2 %iger wässriger Natriumhydroxidlösung (entsprechend ca. 200 % Überschuss, bezogen auf die Säurezahl des Rohesters) versetzt. Der gemischte Strom passierte eine Mischstrecke. Dann wurde der Strom in einen Rührbehälter auf etwa 100 mbar entspannt. Die Verweilzeit im Rührbehälter betrug etwa 0,5 h, während der das Gemisch mit einem dreistufigen Kreuzbalkenrührer bei 160 °C gerührt wurde.

Das Gemisch wurde in einen Emulgier-Kessel, wie in der Fig. 1 dargestellt, umgepumpt und dabei auf etwa 80 °C gekühlt. Im Emulgier-Kessel herrschte Umgebungsdruck. Der eingesetzte Rührer war ein Scheibenrührer mit 4 Stromstörern mit einer spezifischen Leistung an der Welle im Bereich von 1 bis 3,5 kW/m³ bei der Drehzahl von 80 bis 140 U/min. Man setzte 800 kg/h Wasser (entsprechend 4 Gew.-%, bezogen auf den Rohesterstrom) zu. Die Verweilzeit im Emulgier-Kessel betrug etwa 0,5 h, während der das Gemisch mit einem Scheibenrührer (spezifischer Leistungseintrag: 3 W/l) intensiv durchmischt wurde bei 85 U/min.

35

Die Suspo-Emulsion wurde mit einer Temperatur von 80 °C in einen Agglomerier-Kessel übergeführt, in dem sich vorgelegtes, trockenes Diisononylphthalat aus einer vorhergehenden Produktion befand. Im Agglomerier-Kessel herrschte ein Druck von etwa 150 mbar. Die Verweilzeit im Agglomerier-Kessel betrug etwa 0,5 h, während der

das Gemisch mit einem dreistufigen Kreuzbalkenrührer mit geringer Rührleistung von weniger als 0,1 W/l gerührt wurde. Die Wasser und Alkohol enthaltenden Brüden wurden abgezogen. Es stellte sich ein stationärer Wassergehalt von 0,12 Gew.-% ein. Dieser Wert ist unterhalb der Löslichkeitsgrenze bei der gegebenen Temperatur und dem gegebenen Alkoholgehalt.

Die Suspo-Emulsion wurde in einen weiteren Agglomerier-Kessel mit einer Temperatur von 90 °C übergeführt. Im weiteren Rührbehälter herrschte ein Druck von etwa 100 mbar. Die Verweilzeit im weiteren Rührbehälter betrug etwa 0,5 h, während der das Gemisch mit einem dreistufigen Kreuzbalkenrührer mit geringer Rührleistung von weniger als 0,1 W/l gerührt wurde. Die Wasser und Alkohol enthaltenden Brüden wurden abgezogen.

Das Produkt wurde kontinuierlich über einen Zwischenbehälter einem Filter zugeführt und dort über ein Teflongewebe mit 10 µm Porenweite filtriert.

Man erhielt ein klares, von Katalysatorresten vollkommen freies Produkt mit einer Säurezahl von 0,01 mg KOH/g, einem Alkoholgehalt von 1,3 Gew.-% und einem Wassergehalt von 0,1 Gew.-%. Durch Strippen mit Wasserdampf konnte der Alkoholgehalt auf weniger als 0,01 Gew.-% vermindert werden.

Beispiel 2

Variation der Rührerdrehzahl im Emulgier-Kessel.

Das Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei der volumenspezifische Leistungseintrag und die Umfangsgeschwindigkeit des Rührers im Emulgier-Kessel variiert wurden, indem die Umdrehungszahl des Rührers im Emulgier-Kessel zwischen 55 bis 120 U/min stufenweise verändert wurde, wie in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Emulgier-Kesselparameter und Agglomerierverhalten

| Umdrehungen [U/min] | Umfangs- geschwindigkeit [m/s] | Volumenspezifischer Leistungseintrag [kW/m ³] | Beobachtung* |
|------------------------|--------------------------------------|---|-----------------------|
| 114 | 5,8 | 2,18 | (+) |
| 120 | 6,2 | 2,54 | (-) Probe trüb |
| 114 | 5,8 | 2,18 | (+) Probe leicht trüb |
| 110 | 5,6 | 1,96 | (+) |
| 100 | 5,1 | 1,47 | (+) |
| 85 | 4,4 | 0,90 | (+) |
| 75 | 3,8 | 0,62 | (+) |
| 65 | 3,3 | 0,40 | (+) Probe trüb |
| 55 | 2,8 | 0,24 | (+) Probe trüb |

*(+): Agglomeratbildung

(-): es erfolgte keine Agglomeratbildung

5

Die Erhöhung der Umdrehungszahl auf 120 U/min führte dazu, dass keine Agglomerate mehr gebildet wurden. Das erhaltene Produkt weist gegenüber dem Beispiel 1 einen höheren Filterwiderstand auf. Dadurch wird der Filter in kürzester Zeit verstopft und die Aufarbeitung muss angehalten werden. Die Erniedrigung der Umdrehungszahl auf unter 70 U/min führte zu einem trübem Ester; die Trübung weist auf die Anwesenheit von nicht agglomeriertem Veresterungskatalysator-Hydrolyseprodukt hin. Daneben waren Agglomerate sichtbar und das Produkt war filtrierbar.

10

Beispiel 3

15 Variation der Temperatur im Agglomerier-Kessel

Das Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Temperatur im Agglomerier-Kessel im Bereich zwischen 60 bis 80 °C in 5K Stufen variiert wurde. Aufgrund der Temperaturvariation änderte sich auch der Wassergehalt, da bei einem gleichbleibenden Druck von etwa 150 mbar bei niedrigerer Temperatur weniger Wasserdampf abgezogen wird. Bei jeder der Temperaturstufen wurden aus dem Kessel Proben gezogen und auf Wasser und Alkoholgehalt analysiert. Der Alkoholgehalt lag für alle Proben zwischen etwa 1,6 und 2 Gew.-%. Der Wassergehalt ist in der Figur 2 als durchgezogene Kurvenlinie dargestellt. In der Figur 2 ist außerdem die Löslichkeitskurve von Wasser im Rohester (bei einem angenommenen Alkoholgehalt von 2 Gew.-%, dargestellt als gestrichelte Trendgerade durch die unausgefüllten Rautepunkte) eingezeichnet. Oberhalb der Löslichkeitskurve liegt Wasser als diskrete Phase vor. Bis zu einer Temperatur von 65 °C und einem Wassergehalt von 0,27 Gew.-% konnte Produkt kontinuierlich filtriert werden

25

und die gebildeten Agglomerate waren sichtbar. Wird allerdings die Probe mit den Agglomeraten auf Raumtemperatur abgekühlt, fällt das freie Wasser aus der Lösung aus und die Agglomerate werden innerhalb von Sekunden zersetzt, wobei sich ein weißer, wässriger Niederschlag auf dem Boden der Probenflasche ausbildete.

5

Vergleichsbeispiel

Die Erniedrigung der Temperatur im Agglomerier-Kessel im Verfahren von Beispiel 3 auf unter 65 °C bei einem Wassergehalt von über 0,5 Gew.-% resultierte in einem Ausfall des Agglomerationsprozesses. Das Produkt weist gegenüber dem Beispiel 1 einen höheren Filterwiderstand auf. Dadurch wird der Filter in kürzester Zeit verstopft und die Aufarbeitung muss angehalten werden. Wie aus Figur 2 ersichtlich, ist bei einer Temperatur unter 65 °C und einem Wassergehalt von 0,5 Gew.-% die Löslichkeitsgrenze von Wasser im Rohester überschritten und Wasser liegt als diskrete Phase vor. Unter diesen Bedingungen bilden sich keine stabilen Agglomerate aus.

15

Beispiel 4

Das Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Säurezahl SZ des rohen Diisononylphthalat (DINP) im Bereich zwischen 0,045 bis 0,1 mg KOH pro g Lösung im Agglomerier-Kessel variiert wurde. Dabei wurde die Menge an Natronlauge so angepasst, dass der Rohester vollständig neutralisiert wurde (200% Überschuss). Bis zu einer SZ von 0,09 konnte Produkt kontinuierlich filtriert werden. Bei SZ von 0,1 weist das Produkt gegenüber dem Beispiel 1 einen höheren Filterwiderstand auf. Dadurch wird der Filter in kürzester Zeit verstopft und die Aufarbeitung muss angehalten werden.

25

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufarbeitung eines Rohesters, der Veresterungskatalysator-Hydrolyseprodukt in suspendierter partikulärer Form enthält, bei dem man
 - 5 a) den Rohester in einem Emulgier-Kessel mit 1 bis 10 Gew.-% Wasser versetzt und das Wasser unter Erhalt einer Suspo-Emulsion im Rohester emulgiert,
 - b) die Suspo-Emulsion aus dem Emulgier-Kessel in einen Agglomerier-Kessel mit vorgelegtem, Wasser-untersättigten Rohester überführt, so dass sich im
10 Gemisch der Suspo-Emulsion und des vorgelegten Rohesters ein Wassergehalt unterhalb der Löslichkeitsgrenze von Wasser im Rohester einstellt, wodurch die suspendierten partikulären Veresterungskatalysator-Hydrolyseprodukte stabile Agglomerate ausbilden, und
 - c) die gebildeten Agglomerate abfiltriert.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Rohester eine Säurezahl von kleiner als 0,1 mg KOH/g Rohester aufweist.
3. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei man in Schritt a) das
20 zugegebene Wasser mit mindestens einem Mischer bei einer Reynoldszahl von größer als 10^4 bei einem volumenspezifischen Leistungseintrag im Bereich von 0,4 bis 2,54 kW/m³ im Rohester emulgiert.
4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei man in Schritt a) das
25 zugegebene Wasser mit mindestens einem Rührer bei einer Umfangsgeschwindigkeit im Bereich von 2,8 bis 6,2 m/s, vorzugsweise im Bereich von 3,3 bis 5,6 m/s, besonders bevorzugt im Bereich von 3,8 bis 5,1 m/s im Rohester emulgiert.
5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die im Schritt a) erhaltene
30 Suspo-Emulsion verteilte Wassertröpfchen mit einer mittleren Tröpfchengröße mittlere Teilchengröße von mehr als 10 bis weniger als 2000 µm enthält.
6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Emulgier-Kessel einen
35 Schlankheitsgrad H/D in einem Bereich von 1 bis 6, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 4 aufweist.
7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei man in Schritt b) die Wasser-Untersättigung des im Agglomerier-Kessels vorgelegten Rohesters aufrecht erhält, indem man kontinuierlich Wasser abdestilliert.

8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei man im Agglomerier-Kessel die Suspo-Emulsion mit mindestens einem Mischer bei einem volumenspezifischen Leistungseintrag von kleiner als $0,2 \text{ kW/m}^3$ einmischt.
- 5
9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei man das Filtrat aus Schritt c) einer Stripptbehandlung unterzieht.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der suspendierte partikuläre Veresterungskatalysator-Hydrolyseprodukte enthaltende Rohester erhalten ist, indem man das Veresterungsprodukt einer Veresterungsreaktion, die mit einem metallhaltigen Veresterungskatalysator katalysiert ist, mit einer wässrigen Base versetzt und anschließend Wasser aus dem Veresterungsprodukt-Base-Gemisch abdampft.
- 15
11. Verfahren nach dem vorherigen Anspruch 10, wobei man dem Veresterungsprodukt die wässrige Base bei einer Temperatur T von mehr als $100 \text{ }^\circ\text{C}$ unter einem Druck p zusetzt, der gleich oder größer ist als der Dampfdruck von Wasser bei der Temperatur T .
- 20
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, wobei man Wasser aus dem Veresterungsprodukt-Base-Gemisch abdampft, indem man das Veresterungsprodukt-Base-Gemisch entspannt.

FIG.1A

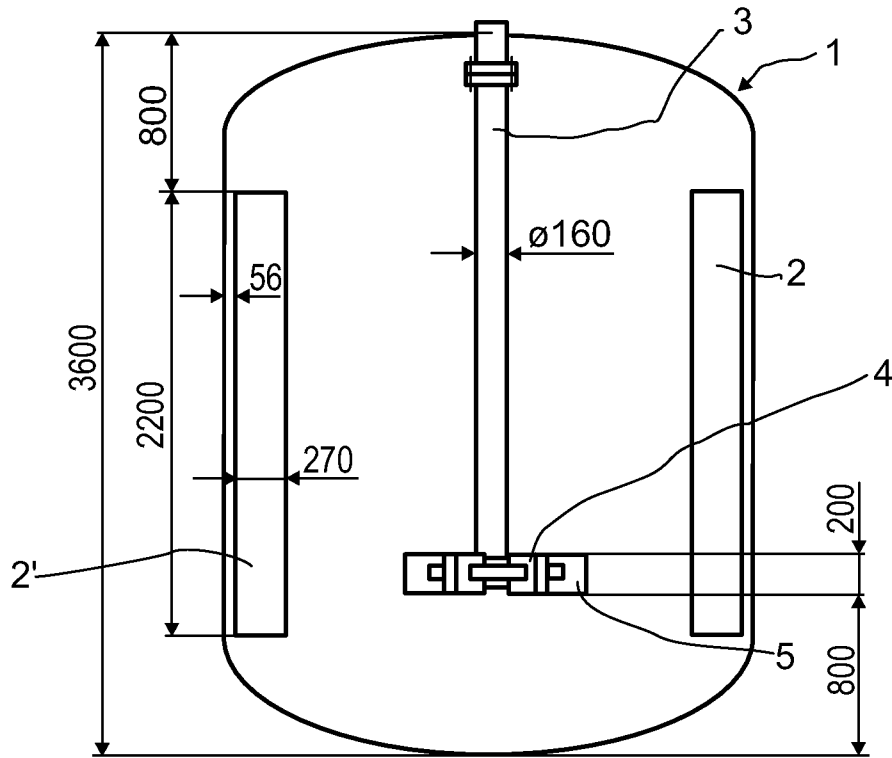


FIG.1B

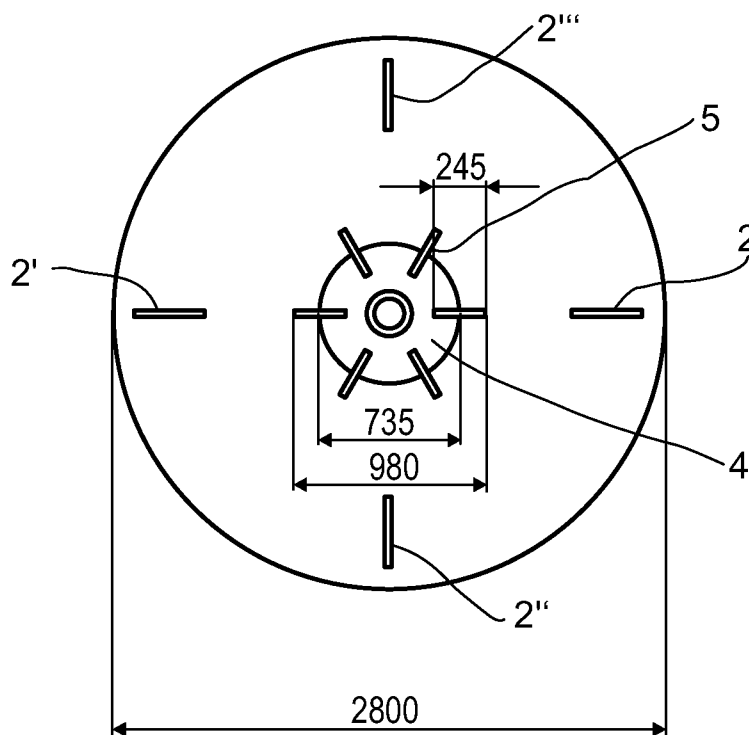
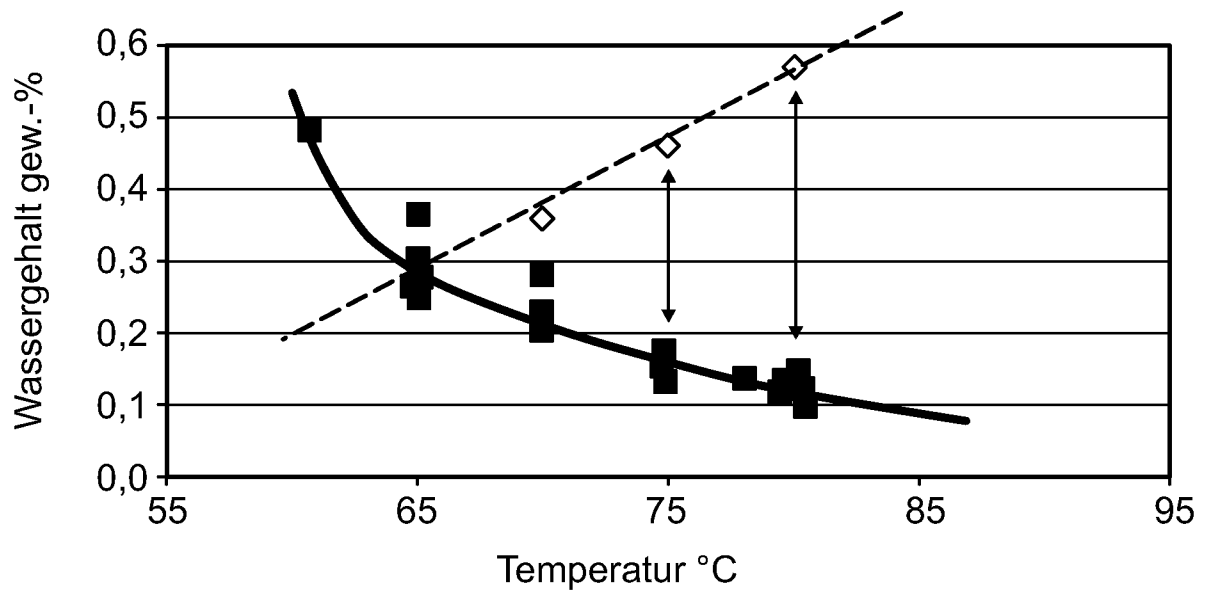


FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/067337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C67/56
ADD.
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, 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. |
| X | WO 2010/076193 A1 (BASF SE [DE]; FRIESE KATRIN [DE]; DISTELDORF WALTER [DE]; PETERS JARRE) 8 July 2010 (2010-07-08) cited in the application abstract; claims; figures; examples; tables ----- | 1-12 |

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

30 September 2015

Date of mailing of the international search report

08/10/2015

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

van Laren, Martijn

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/067337

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| WO 2010076193 | A1 | 08-07-2010 | |
| | | CA 2744130 A1 | 08-07-2010 |
| | | CN 102256925 A | 23-11-2011 |
| | | EP 2379483 A1 | 26-10-2011 |
| | | ES 2422262 T3 | 10-09-2013 |
| | | JP 5559193 B2 | 23-07-2014 |
| | | JP 2012512230 A | 31-05-2012 |
| | | KR 20110094351 A | 23-08-2011 |
| | | US 2011251419 A1 | 13-10-2011 |
| | | WO 2010076193 A1 | 08-07-2010 |
| ----- | | | |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C67/56
 ADD.

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, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | WO 2010/076193 A1 (BASF SE [DE]; FRIESE KATRIN [DE]; DISTELDORF WALTER [DE]; PETERS JARRE) 8. Juli 2010 (2010-07-08) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche; Abbildungen; Beispiele; Tabellen ----- | 1-12 |



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

30. September 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/10/2015

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

van Laren, Martijn

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/067337

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 2010076193 A1 | 08-07-2010 | CA 2744130 A1 | 08-07-2010 |
| | | CN 102256925 A | 23-11-2011 |
| | | EP 2379483 A1 | 26-10-2011 |
| | | ES 2422262 T3 | 10-09-2013 |
| | | JP 5559193 B2 | 23-07-2014 |
| | | JP 2012512230 A | 31-05-2012 |
| | | KR 20110094351 A | 23-08-2011 |
| | | US 2011251419 A1 | 13-10-2011 |
| | | WO 2010076193 A1 | 08-07-2010 |
| ----- | | | |