



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 201 299

Int.Cl.³ 3(51) C 07 C 69/60
C 07 C 67/08

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2355 968 (22) 10.12.81 (44) 13.07.83

- (71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA;DD;
(72) PAULAT, GERHARD;MARSHNER, HORST,DR.;BAUER, GUENTER;VOIGT, HANS-DIETER,DR. DIPL.-ING.;DD;
METZNER, KLAUS,DR.;BORSBACH, ULLRICH,DR.;LULEY, HORST,DIPL.-ING.;STOCK, WILLY;DD;
(73) siehe (72)
(74) DIPL.-CHEM. O. HEYER KOMB. VEB CHEMISCHE WERKE BUNA 4212 SCHKOPAU

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MALEINSAEUREESTERN

(57) Das Ziel der Erfindung bestand darin, das Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureestern schonender sowie zügiger als bisher zu gestalten und bei hohen Ausbeuten. Maleinsäureester in hoher Reinheit durch Reduzierung der Nebenprodukte zu erzielen. Die Veresterung von Maleinsäure oder deren Anhydrid mit Alkoholen unter der katalytischen Wirkung eines Kationenaustauscherharzes ist Inhalt der Erfindung. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß als Katalysator ein wasserfreies, kupferhaltiges, stark saures Kationenaustauscherharz eingesetzt wird. Durch den erfindungsgemäßen heterogenen Katalysator wird die Veresterungsreaktion beschleunigt und schonender gestaltet. Die Nebenproduktbildung wird stark eingeschränkt, und es wurden Selektivitäten, von Maleinsäurediestern, bezogen auf Maleinsäure bzw. des entsprechenden Anhydrids, bis zu 97% erzielt. Die Verfärbung der Produkte ist wesentlich geringer als bisher.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureestern, die durch Umsetzung von Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid mit Alkoholen gewonnen werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Veresterungsreaktionen nach den unterschiedlichsten Verfahren durchzuführen.

Durch die direkte Veresterung einer ungesättigten oder gesättigten aliphatischen oder aromatischen ein- oder mehrwertigen Carbonsäure mit Allylalkohol oder anderen Alkoholen entsteht der entsprechende Ester (US-PS 2221 662, FR-PS 955 416, US-PS 2441 023).

Als Carbonsäuren können unter anderem Maleinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Oxalsäure oder Fumarsäure eingesetzt werden. An Stelle der freien Carbonsäuren können auch die Anhydride für die Veresterungsreaktionen mit Allylalkohol und anderen Alkoholen eingesetzt werden (US-PS 2311 327). Zur Beseitigung des sich bildenden Reaktionswassers werden zweckmäßig bei den Umsetzungen, Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Toluol, Benzol, Xylol, Trichloräthylen oder Diallyläther als Schleppmittel für die azeotrope Destillation eingesetzt (FR-PS 95 5416).

Durch Veresterungskatalysatoren lassen sich die Reaktionsabläufe beschleunigen. So werden beispielsweise durch die Anwendung von wasserhaltigen sauren Kationenaustauscherharzen als Katalysatoren die Ester des Allylalkohols synthetisiert. Die Austauschkapazität dieser Kationenaustauscherharze wird mit 4,36 mg - äqu - 1 g angegeben. Die Entfernung des ge-

bildeten sauren Monoesters erfolgt anschließend mit einem stark basischen Anionenaustauscher (J. angew. Chemie - UdSSR - W. J. Issaguljanz 35/2109 - 2111/1962).

Der Nachteil dieser Katalysatoren für die Herstellung von Maleinsäureestern besteht darin, daß durch die Anwesenheit von Wasser im Katalysator längere Reaktionszeiten auftreten und höhere Temperaturen für die Umsetzung erforderlich sind, wodurch Verfärbungen auftreten.

Nachteilig wirkt sich weiterhin der hohe Anfall von Nebenprodukten aus.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, das Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureestern schonender sowie zügiger zu gestalten als bisher und bei hohen Ausbeuten, Maleinsäureester in hoher Reinheit durch Reduzierung der Bildung von Nebenprodukten z.B. von Fumarsäurediallylester, zu erzielen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Aufgabe der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureestern durch Veresterung von Maleinsäure oder deren Anhydrid mit Alkoholen unter der katalytischen Wirkung eines Kationenaustauscherharzes, dem Ziel der Erfindung gemäß zu entwickeln.

- Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß als Katalysator ein wasserfreies, kupferhaltiges stark saures Kationenaustauscherharz eingesetzt wird.

Die Zugabe des Katalysators kann zu Beginn der Reaktion oder zweckmäßigerweise nach dem Ende der exothermen Vorreaktion erfolgen, wenn die Bildung des Monoesters fast vollständig abgeschlossen ist.

Die Veresterung kann in bekannter Weise unter einem Vakuum von 130 bis 750 Pa in einem Temperaturbereich von 333 bis 373 K, vorteilhafterweise bei 358 bis 368 K, ablaufen.

Zur Unterbindung von Polymerisationsreaktionen können Inhibitoren handelsüblicher Art eingesetzt werden.

Durch den erfindungsgemäßen heterogenen Katalysator wird die Veresterungsreaktion überraschend beschleunigt und schonender gestaltet. Die Nebenproduktbildung wird stark eingeschränkt und es wurden Umsätze von 92 bis 97 % erzielt. Die Verfärbung des Endproduktes wird durch die Verkürzung der Reaktionszeit und durch die schonende Reaktionsführung deutlich zurückgedrängt.

Der Katalysator läßt sich leicht abtrennen und mehrfach einsetzen. Eine Regenerierung kann in bekannter Verfahrensweise vorgenommen werden.

Die Veresterung erfolgt in Gegenwart eines Schleppmittels wie Diallyläther. Bei der azeotropen Destillation wird das Schleppmittel vorteilhaft in üblicher Weise im Kreis gefahren.

- Als Kationenaustauscher können die handelsüblichen Produkte eingesetzt werden.
- Die Beladung des Kationenaustauschers mit Kupferverbindungen erfolgt in üblicher Weise so, daß der handelsübliche Kationenaustauscher in destilliertem Wasser suspendiert, auf 30°C erwärmt und mit 0,1 molarer Kupfersulfat-

lösung versetzt wird. Unter ständigem Rühren wird die Beladung ca. 30 Minuten durchgeführt. Nach anschließendem Absaugen wird das beladene Produkt zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist sofort einsetzbar.

Ausführungsbeispiel

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Die Prozentangaben stellen Gewichtsprozentente dar.

Beispiel 1

Herstellung von Maleinsäurediallylester aus Maleinsäureanhydrid und Allylalkohol in Gegenwart eines Katalysators. Zum Auskreisen des Reaktionswassers wurde Diallyläther verwendet.

Ein Gemisch bestehend aus 100 g (1,0 Mol) Maleinsäureanhydrid, 190 g (3,3 Mol) Allylalkohol, 30 g wasserfreiem saurem Kationenaustauscher, 46 g Diallyläther und 0,5 g Hydrochinon wurde unter schwachem Stickstoffstrom auf Siedetemperatur erwärmt. Die Reaktion fand bei Sumpftemperaturen zwischen 370 K und 338 K und Atmosphärendruck statt.

Nach 4 stündiger Reaktionszeit wurde nach dem Abtreiben des überschüssigen Allylalkohols, des Diallyläthers und des Restwassers, Maleinsäurediallylester mit folgender Reinheit erhalten:

Maleinsäurediallylester:	93,8 %
Maleinsäuremonoallylester:	2,1 %
Fumarsäurediallylester:	2,2 %
Oligomere und Polymere:	3,1 %

Färbung des Produktes: Braun

Die Selektivität von Maleinsäurediallylester bezogen auf eingesetztes Maleinsäureanhydrid beträgt 93,8 %.

Beispiel 2

Ein Gemisch bestehend aus 100 g (1,0 Mol) Maleinsäureanhydrid, 190 g (3,3 Mol) Allylalkohol, 30 g kupferhaltigem Kationenaustauscher, 46 g Diallyläther und 0,5 g Hydrochinon wurde unter schwachem Stickstoffstrom auf Siedetemperatur erwärmt.

Die Reaktion fand bei Sumpftemperaturen von 370 bis 383 K und Atmosphärendruck statt. Nach 3 stündiger Reaktionszeit wurde, nach dem Abtreiben des überschüssigen Allylalkohols, des Diallyläthers und des Restwassers, Maleinsäurediallylester mit folgender Reinheit erhalten:

Maleinsäurediallylester:	95,3 %
Maleinsäuremonoallylester:	1,3 %
Fumarsäurediallylester:	1,2 %
Oligomere und Polymere:	2,2 %

Färbung des Produktes: Hellbraun

Die Selektivität von Maleinsäurediallylester, bezogen auf eingesetztes Maleinsäureanhydrid, beträgt 95,3 %.

Beispiel 3

Ein Gemisch bestehend aus 100 g (1,0 Mol) Maleinsäureanhydrid, 190 g (3,3 Mol) Allylalkohol, 15 g wasserfreiem saurem Kationenaustauscher, 15 g kupferhaltigem Kationenaustauscher, 46 g Diallyläther und 0,5 g Hydrochinon, wurde

auf Siedetemperatur erwärmt. Bei einem Unterdruck von 130 bis 750 Pa und einer Sumpftemperatur von 353 bis 368 K lief die Reaktion ab.

Nach 3,5 stündiger Reaktionszeit wurde nach dem Abtreiben des überschüssigen Allylalkohols, des Diallyläthers und des Restwassers, Maleinsäurediallylester mit folgender Reinheit erhalten:

Maleinsäurediallylester:	96,7 %
Maleinsäuremonoester:	2,6 %
Fumarsäurediallylester:	0,2 %
Oligomere und Polymere:	0,5 %

Färbung des Produktes: Gelb

Die Selektivität von Maleinsäurediallylester, bezogen auf eingesetztes Maleinsäureanhydrid, beträgt 96,7 %.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureestern, vorzugsweise von Diallylmaleat, durch Umsetzung von Allylalkohol mit Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid unter Anwendung von herkömmlichen Schleppmitteln für die azeotrope Destillation bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Kationenaustauscherharzes als Katalysator gekennzeichnet dadurch, daß als Katalysator ein wasserfreies, kupferhaltiges, stark saures Kationenaustauscherharz allein oder im Gemisch mit einem kupferfreien Kationenaustauscherharz eingesetzt wird.