



Wirtschaftspatent

Ereilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

208 146

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 976 (22) 10.12.81 (44) 28.03.84

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, SCHKOPAU, DD
(72) PAULAT, GERHARD; MARSCHNER, HORST, DR.; BAUER, GUENTER; VOIGT, HANS-DIETER, DR. DIPL.-ING.; DD;
METZNER, KLAUS, DR.; BORSBACH, ULLRICH, DR.; LULEY, HORST, DIPL.-ING.; DECKER, URSULA, DR.; 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, jedoch mit höherer Reaktionsgeschwindigkeit zu gestalten als bisher und bei hohen Ausbeuten, Maleinsäureester in hoher Reinheit, durch Reduzierung der Nebenproduktbildung zu erzielen. Inhalt der Erfindung ist, ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureestern durch Veresterung von Maleinsäure oder deren Anhydrid mit Allylalkohol oder anderen Alkoholen unter der katalytischen Wirkung von Mineralsäuren in Kombination mit Kupfer oder mit Elementen der I. und II. Nebengruppe des PSE enthaltenden Molekularsieben oder Komplexkatalysatoren, zu entwickeln. Die Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß als Katalysator eine Mischung aus starken Mineralsäuren und vorzugsweise kupferhaltigen Molekularsieben oder kupferhaltigen Komplexkatalysatoren, eingesetzt wird. Durch die erfindungsgemäße Katalysatorkombination, wird die Veresterungsreaktion erheblich verkürzt und schonender gestaltet. Die Nebenproduktbildung wird stark eingeschränkt und es werden Selektivitäten von Maleinsäurediestern, bezogen auf Maleinsäure, bis zu 97% erhalten.

235597 6

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureestern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureestern, vorzugsweise von Maleinsäureallylester, die durch Umsetzung von Alkoholen mit Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid 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 Malonsäure, 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. Als Katalysatoren finden z.B. aromatische Sulfonsäuren, D-Camphersäuren, p-Toluolsulfonsäuren in Verbindung mit Kupfersalzen, metallischem Kupfer oder amalgamiertem Aluminium Verwendung (US-PS 2461 301, US-PS 2249 768, FP-PS 1372 967).

Beim Einsatz von Schwefelsäure oder Phosphorsäure als Katalysatoren werden stark verfärbte Produkte erhalten, da der Allylalkohol durch die Einwirkung dieser Säuren zersetzt wird (Allylpolymere - J. Schreiber - Farben und Lacke 64/1958/7/ S. 373 - 381).

In einigen Fällen erfolgt besonders leicht die Bildung des entsprechenden Monoallylestere. Diese Veresterung läuft dabei schon bei tieferen Temperaturen als exotherme Reaktion ohne Katalysator ab. Die Bildung der Maleinsäurediester ist eine endotherme Reaktion und vollzieht sich erst in einem höheren Temperaturbereich.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, Maleinsäurediallyl-ester in hoher Ausbeute und in hoher Reinheit, durch Reduzierung der Nebenproduktbildung, z.B. von Fumarsäurediallyl-ester zu erzielen, den Verfahrensablauf schonender und zügiger zu gestalten als bisher, eine Farbaufhellung des Produktes zu erreichen, sowie eine leichte Abtrennung des Katalysators zu ermöglichen.

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 Allylalkohol oder anderen Alkoholen unter der katalytischen Wirkung von Mineralsäuren in Kombination mit Kupfer oder mit Elementen der I. und II. Nebengruppe des PSE enthaltenden Molekularsiebes oder Komplexkatalysatoren, unter Anwendung herkömmlicher Schleppmittel, zu entwickeln.

- Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß als Katalysator eine Mischung aus starken Mineralsäuren und vorzugsweise kupferhaltigen Molekularsieben oder kupferhaltigen Komplexkatalysatoren mit einem Kupferanteil von 0,1 bis 5 % vorzugsweise 1 bis 2 % eingesetzt wird.

Durch die erfindungsgemäße Kombination von starken Mineralsäuren wie z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure und kupfer-

haltigen Komplexkatalysatoren mit einem Kupfergehalt von 0,1 bis 5 % vorzugsweise 1 bis 2 %, wird überraschend die Veresterungsreaktion beschleunigt und schonender gestaltet. Neben einer deutlichen Farbaufhellung, verringert sich gleichzeitig der Anfall von Nebenprodukten, insbesondere des Fumarsäurediesteranteils, der durch übliche Reinigungsverfahren wie z.B. Destillation oder Auswaschen nicht zu entfernen ist.

Es werden Umsätze von 95-97 % an Maleinsäureestern erzielt. Die Zugabe der starken Mineralsäure mit dem kupferhaltigen Molekularsieb oder dem kupferhaltigen Komplexkatalysator 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 unter einem Vakuum von 130 bis 750 Pa bei 330 K bis 373 K Sumpftemperatur vorteilhafterweise bei 358 bis 368 K ablaufen.

Zur Unterbindung von Polymerisationsreaktionen können handelsübliche Inhibitoren eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiel

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

Beispiel 1

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

Ein Gemisch, bestehend aus 100 g (1,0 Mol) Maleinsäureanhydrid, 190 g (3,3 Mol) Allylalkohol, 1,5 g Schwefelsäure (96 %ig) 0,5 g Hydrochinon und 46 g Diallyläther werden unter schwachem Stickstoffstrom auf Siedetemperatur erwärmt.

Die Reaktion wurde bei Sumpftemperaturen zwischen 370 und 393 K und Atmosphärendruck durchgeführt. Nach 5 stündiger Reaktionszeit wurde nach dem Abtreiben des überschüssigen Allylkohols, des Diallyläthers sowie des Restwassers, Maleinsäurediallylester in folgender Reinheit erhalten:

Maleinsäurediallylester:	81,8 %
Maleinsäuremonoallylester:	11,1 %
Fumarsäurediallylester:	3,4 %
Oligomere und Polymere:	3,7 %

Färbung des Produktes: Schwarzbraun

Die Selektivität des Maleinsäurediallylesters bezogen auf eingesetztes Maleinsäureanhydrid beträgt 81,8 %.

Beispiel 2

Ein Gemisch bestehend aus 100 g (1,0 Mol) Maleinsäureanhydrid, 190 g (3,3 Mol) Allylkohol, 1,5 g Schwefelsäure (96 %ig) 4,0 g kupferhaltiges Molekularsieb, 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 Allylkohols, des Diallyläthers und des Restwassers, Maleinsäurediallylester in folgender Reinheit erhalten:

Maleinsäurediallylester:	96,5 %
Maleinsäuremonoester:	2,8 %
Fumarsäurediallylester:	0,3 %
Oligomere und Polymere:	0,5 %

Färbung des Produktes: Hellbraun

Die Selektivität von Maleinsäurediallylester, bezogen auf eingesetztes Maleinsäureanhydrid, beträgt 96,5 %.

Beispiel 3

Ein Gemisch bestehend aus 100 g (1,0 Mol) Maleinsäureanhydrid, 190 g (3,3 Mol) Allylalkohol, 1,5 g Schwefelsäure (96 %ig), 4,0 g kupferhaltiges Molekularsieb und 0,5 g Hydrochinon wurde auf Siedetemperatur erwärmt. Die Reaktion lief bei einem Unterdruck von 130 bis 750 Pa und Sumpftemperaturen zwischen 358 und 368 K ab. Nach 3 stündiger Reaktionszeit wurde nach dem Abtreiben des überschüssigen Allylalkohols, des Diallyläthers und des Restwassers, Maleinsäurediallylester in folgender Reinheit erhalten:

Maleinsäurediallylester:	97,2 %
Maleinsäuremonoallylester:	2,3 %
Fumarsäurediallylester:	0,2 %
Oligomere und Polymere:	ca 0,3 %

Färbung des Produktes: Farblos

Die Selektivität von Maleinsäurediallylester, bezogen auf eingesetztes Maleinsäureanhydrid, beträgt 97,2 %.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureestern, vorzugsweise von Diallylmaleat, durch Umsetzung von Allylalkohol oder anderen Alkoholen mit Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid unter Anwendung herkömmlicher Schleppmittel für die azeotrope Destillation in Gegenwart von sauren Katalysatoren, gekennzeichnet dadurch, daß als Katalysator eine Mischung aus starken Mineralsäuren und vorzugsweise kupferhaltigen Molekularsieben oder kupferhaltigen Komplexkatalysatoren mit einem Kupferanteil von 0,1 bis 5 % vorzugsweise 1 bis 2 % eingesetzt wird.