

(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
22. Juni 2017 (22.06.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/102297 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 67/04 (2006.01) C07C 67/62 (2006.01)
C07C 67/54 (2006.01) B01D 3/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/079025

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. November 2016 (28.11.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2015 121 860.7
15. Dezember 2015 (15.12.2015) DE
62/267,331 15. Dezember 2015 (15.12.2015) US

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Straße 38,
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: HORSTMANN, Catharina; Im Mahrgrund 23,
68549 Ilvesheim (DE). HECHLER, Claus; Taubenstr. 21,
67063 Ludwigshafen (DE). GRACKIEWICZ, Gregor;
Sternstr. 69, 67063 Ludwigshafen (DE). SCHALL,
Bernd; Am Pflaster 2, 67575 Eich (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, DJ, 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, KW, 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: PRODUCTION OF TERT-BUTYL ESTERS OF ETHYLENICALLY UNSATURATED CARBOXYLIC ACIDS

(54) Bezeichnung : HERSTELLUNG VON TERT-BUTYLESTERN ETHYLENISCH UNGESÄTTIGTER CARBONSÄUREN

(57) Abstract: A process for continuously producing the tert-butyl ester of an ethylenically unsaturated carboxylic acid where a) an ethylenically unsaturated carboxylic acid is reacted with isobutene in the presence of an acidic catalyst to give an esterification mixture; b) the acidic catalyst is removed; c) low-boiling-point constituents are removed; and d) a liquid containing tert-butyl ester is introduced into a distillation device and the product is purified by distillation in the distillation device, where d1) the liquid containing tert-butyl ester is separated in the distillation device to give a gaseous overhead product containing tert-butyl ester and a liquid bottom product containing carboxylic acid; d2) the gaseous overhead product containing tert-butyl ester is at least to some extent condensed and some of the condensate is returned to the distillation device; d3) the liquid bottom product containing carboxylic acid is at least to some extent returned to step a); d4) liquid bottom product containing carboxylic acid is drawn off and conducted to a heater, a superheated liquid return stream is taken from the heater and the superheated return stream is depressurized into the distillation device; and d5) at least in the overhead region of the distillation device those walls of the distillation device that are in contact with the vapours are thermally insulated and/or heated at least in some regions. The separation of the tert-butyl ester from unreacted carboxylic acid in the process proceeds with a particularly small extent of polymerization both of the tert-butyl ester and of the carboxylic acid.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung des tert-Butylesters einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, bei dem man a) eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure mit Isobuten in Gegenwart eines sauren Katalysators zu einem Veresterungsgemisch umsetzt; b) den sauren Katalysator abtrennt; c) leichtsiedende Komponenten abtrennt; und d) einen tert-Butylester enthaltende Flüssigkeit einer Destillationsvorrichtung zuführt und in der Destillationsvorrichtung reindestilliert, wobei d1) die tert-Butylester enthaltende Flüssigkeit in der Destillationsvorrichtung in einen tert-Butylester enthaltendes gasförmiges Kopfprodukt und ein Carbonsäure enthaltendes flüssiges Sumpfprodukt auftritt; d2) das tert-Butylester enthaltende gasförmige Kopfprodukt

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2017/102297 A1



zumindest teilweise kondensiert und das Kondensat teilweise als Rücklauf in die Destillationsvorrichtung zurückführt;d3) das Carbonsäure enthaltende flüssige Sumpfprodukt zumindest teilweise in Schritt a) zurückführt;d4) Carbonsäure enthaltendes flüssiges Sumpfprodukt abzieht und zu einem Aufheizer leitet,einen überhitzten, flüssigen Rückführstrom aus dem Aufheizer entnimmt und den überhitzten Rückführstrom in die Destillationsvorrichtung entspannt; und d5)zumindest im Kopfbereich der Destillationsvorrichtung die mit dem Brüden in Kontakt stehenden Wände der Destillationsvorrichtung zumindest in Teilbereichen beheizt und/oder thermisch isoliert. Beim Verfahren verläuft die Trennung des tert-Butylesters von nicht umgesetzter Carbonsäure unter besondersgeringer Polymerisation sowohl des tert-Butylesters als auch der Carbonsäure.