

## Inhalt

Zweck und Ziel der Sammlung . . . . .	V
Vorwort . . . . .	VI
<b>1. Phthalsäureanhydrid</b>	
(bearbeitet von HUBERT SUTER)	
1.1 Historie . . . . .	1
1.2 Wirtschaftlich-technische Bedeutung . . . . .	6
1.2.1 Allgemeine Überlegungen . . . . .	6
1.2.2 Markt- und Kapazitätsüberblick . . . . .	8
1.2.3 Marktanteile der einzelnen Anwendungsgebiete . . . . .	10
1.2.4 Investitionsvolumen . . . . .	11
1.3 Derivate des Phthalsäureanhydrids bzw. der Phthalsäure . . . . .	12
1.4 Reaktionen von industrieller Bedeutung . . . . .	16
1.5 Chemische Grundlagen des Luftoxidationsverfahrens . . . . .	16
1.5.1 Allgemeines Verfahrensschema . . . . .	17
1.5.2 Oxidation . . . . .	18
1.5.2.1 Katalysator . . . . .	19
1.5.2.2 Reaktor . . . . .	24
1.5.2.2.1 Festbettreaktoren . . . . .	25
1.5.2.2.2 Andere Festbettreaktoren . . . . .	27
1.5.2.2.3 Wirbelbettreaktoren . . . . .	31
1.5.2.3 Abscheidung und Gaswäsche . . . . .	34
1.5.2.3.1 Abscheidung . . . . .	34
1.5.2.3.2 Gaswäsche . . . . .	39
1.5.3 Reinigung . . . . .	39
1.5.3.1 Vorbehandlung . . . . .	41
1.5.3.2 Destillation . . . . .	44
1.5.3.3 Transport, Lagerung und Abschuppung . . . . .	45
1.6 Technologie des Luftoxidationsverfahrens . . . . .	48
1.6.1 BASF-Verfahren für o-Xylool und Naphthalin . . . . .	49
1.6.2 Sherwin Williams/Badger-Verfahren für Naphthalin . . . . .	54
1.6.3 Abluft und Abwasser mit MSA- bzw. Fumarsäuregewinnung . . . . .	55
1.7 Grundlage und Technologie des Flüssigoxidationsverfahrens . . . . .	57
1.8 Gesundheits- und Sicherheitsfaktoren . . . . .	58
1.9 Betriebssicherheit von PSA-Anlagen . . . . .	59
1.10 Diskussion der Zukunftschancen der Verfahren . . . . .	62
<b>2. Phthalsäureanhydrid für Weichmacher</b>	
(bearbeitet von HUBERT SUTER)	
2.1 Begriff und Historie . . . . .	65
2.1.1 Begriff . . . . .	65
2.1.2 Historie . . . . .	66

<b>2.2 Wirtschaftlich-technische Bedeutung . . . . .</b>	<b>67</b>
2.2.1 Allgemeine Überlegungen . . . . .	67
2.2.2 Markt- und Kapazitätsüberblick . . . . .	68
2.2.3 Phthalatweichmacher-Verbrauch in den einzelnen Anwendungsgebieten . . . . .	70
<b>2.3 Qualität der Phthalsäureester als Weichmacher . . . . .</b>	<b>71</b>
<b>2.4 Grundlagen des Veresterungsverfahrens. . . . .</b>	<b>72</b>
2.4.1 Mechanismus und Kinetik der Veresterung . . . . .	73
2.4.2 Veresterung . . . . .	76
2.4.3 Reinigung . . . . .	77
2.4.4 Diskontinuierliche und kontinuierliche Arbeitsweise . . . . .	77
<b>2.5 Technologie des kontinuierlichen Veresterungsverfahrens. . . . .</b>	<b>78</b>
2.5.1 BASF-Verfahren . . . . .	79
2.5.2 Andere Verfahren . . . . .	81
2.5.3 Abluft und Abwasser . . . . .	82
<b>2.6 Direkte Veresterung von PSA durch Olefine . . . . .</b>	<b>82</b>
<b>2.7 Gesundheits- und Sicherheitsfaktoren . . . . .</b>	<b>83</b>
<b>2.8 Betriebssicherheit von kontinuierlichen Weichmacheranlagen . . . . .</b>	<b>83</b>
<b>2.9 Diskussion der Zukunftschancen der kontinuierlichen Veresterung . . . . .</b>	<b>84</b>

### **3. Phthalsäureanhydrid für Polyesterharze**

(bearbeitet von HUBERT SUTER)

<b>3.1 Begriff und Historie . . . . .</b>	<b>85</b>
3.1.1 Alkydharze . . . . .	85
3.1.2 Ungesättigte Polyesterharze . . . . .	85
3.1.3 Historie . . . . .	86
<b>3.2 Wirtschaftlich-technische Bedeutung . . . . .</b>	<b>88</b>
3.2.1 Allgemeine Überlegungen . . . . .	88
3.2.2 Markt- und Kapazitätsüberblick . . . . .	89
3.2.3 Anwendungsgebiete der Alkydharze . . . . .	90
3.2.4 Anwendungsgebiete der UP-Harze . . . . .	92
<b>3.3 Allgemeine Eigenschaften der Polyesterharze . . . . .</b>	<b>93</b>
3.3.1 Alkydharze . . . . .	93
3.3.2 UP-Harze . . . . .	95
<b>3.4 Grundlagen der Polyesterharz-Verfahren . . . . .</b>	<b>96</b>
3.4.1 Chemische Reaktionen bei Alkydharzen . . . . .	97
3.4.1.1 Veresterung und Umesterung . . . . .	97
3.4.1.2 Additionsreaktionen der ungesättigten, monobasischen Fettsäuren . . . . .	99
3.4.1.3 Trocknungs vorgang . . . . .	100
3.4.1.4 Harzaufbau . . . . .	100
3.4.2 Chemische Reaktionen bei UP-Harzen . . . . .	100
3.4.2.1 Glykol-Anhydrid-Reaktion . . . . .	101
3.4.2.2 Alkylenoxid-Anhydrid-Reaktion . . . . .	103
3.4.2.3 Stabilisierung des Polyester systems durch Inhibitoren . . . . .	105
3.4.2.4 Vinylmonomere als Lösungsmittel für ungesättigte Polyester . . . . .	106

<b>3.5 Produktionsmethoden . . . . .</b>	109
3.5.1 Alkydharze . . . . .	109
3.5.1.1 Fettsäure-Methode . . . . .	109
3.5.1.2 Fettsäure-Öl-Methode . . . . .	109
3.5.1.3 Ölverdünnungs-Methode . . . . .	110
3.5.1.4 Alkoholyse-Methode . . . . .	110
3.5.1.5 Schmelz- oder Lösungsmittelprozeß . . . . .	110
3.5.1.6 Prozeßkontrolle . . . . .	111
3.5.2 UP-Harze . . . . .	112
3.5.2.1 Schmelzprozeß . . . . .	113
3.5.2.2 Lösungsmittelprozeß . . . . .	113
3.5.2.3 Prozeßkontrolle . . . . .	113
3.5.3 Diskontinuierliche und kontinuierliche Arbeitsweise . . . . .	114
3.5.4 Lieferung . . . . .	115
<b>3.6 Technologie des kontinuierlichen UP-Harz-Verfahrens . . . . .</b>	116
3.6.1 BASF-Verfahren . . . . .	116
3.6.2 Andere Verfahren . . . . .	119
3.6.3 Abluft und Abwasser . . . . .	119
<b>3.7 Gesundheits- und Sicherheitsfaktoren bei Polyesterharzen . . . . .</b>	119
<b>3.8 Betriebssicherheit von kontinuierlichen Polyesterharz-Anlagen . . . . .</b>	120
<b>3.9 Diskussion der Zukunftschancen der kontinuierlichen Polyesterharz-Synthese . . . . .</b>	120

#### **4. Phthalsäureanhydrid für Farbstoffe und spezielle Produkte**

(bearbeitet von FRIEDRICH WIRTH)

<b>4.1 Begriff und Historie . . . . .</b>	122
4.1.1 Begriff . . . . .	122
4.1.2 Historie . . . . .	122
<b>4.2 Wirtschaftlich-technische Bedeutung . . . . .</b>	123
<b>4.3 Technologie . . . . .</b>	123
<b>4.4 Phthaleine . . . . .</b>	123
<b>4.5 Rhodamine . . . . .</b>	125
<b>4.6 Anthranilsäure – Indigo und Chinaldinderivate . . . . .</b>	126
<b>4.7 Anthrachinonderivate . . . . .</b>	127
4.7.1 Indanthren/Indanthron . . . . .	127
4.7.2 Flavanthren u. a. . . . .	128
4.7.3 2-Alkylanthrachinone . . . . .	129
<b>4.8 Phthalocyanine . . . . .</b>	129
4.8.1 Synthese aus PSA . . . . .	130
4.8.2 Synthese aus Phthalodinitril . . . . .	131
<b>4.9 Azokörper . . . . .</b>	131
<b>4.10 Gerbstoffe . . . . .</b>	131
<b>4.11 Phthalimidderivate . . . . .</b>	132
<b>4.12 Ausblick . . . . .</b>	132

**5. Phthalsäureanhydrid für Zwischenprodukte**

(bearbeitet von HEINZ NOHE)

5.1 Cyclohexa-3,5-dien-1,2-dicarbonsäure = $\Delta^{3,5}$ -Dihydropthalsäure und ihre Folgeprodukte . . . . .	134
5.2 Bekannte Darstellungsweisen . . . . .	134
5.2.1 Reduktion von o-Phthalsäure mit Natriumamalgam . . . . .	134
5.2.2 Elektrochemische Reduktion von o-Phthalsäure . . . . .	134
5.2.3 Diensynthese . . . . .	135
5.3 BASF-Verfahren zur Herstellung von $\Delta^{3,5}$ -Dihydropthalsäure . . . . .	136
5.3.1 Grundlagen und Reaktionsbedingungen . . . . .	137
5.3.2 Elektrolysezelle nach dem Prinzip der Filterpresse . . . . .	143
5.3.3 Technologie des kontinuierlichen Verfahrens . . . . .	146
5.4 Derivate der $\Delta^{3,5}$ -Dihydropthalsäure . . . . .	148
5.4.1 Isomere der $\Delta^{3,5}$ -Dihydropthalsäure . . . . .	148
5.4.1.1 Strukturisomere der $\Delta^{3,5}$ -Dihydropthalsäure . . . . .	148
5.4.1.2 Konfigurationsisomere der $\Delta^{3,5}$ -Dihydropthalsäure . . . . .	149
5.4.2 Reaktionen der Carboxylgruppen . . . . .	150
5.4.2.1 Anhydrisierung . . . . .	150
5.4.2.2 Veresterung . . . . .	152
5.4.2.3 Kondensationen . . . . .	152
5.4.3 Reaktionen der konjugierten Doppelbindungen . . . . .	153
5.4.3.1 Additionsreaktionen . . . . .	153
5.4.3.2 Hydrierung . . . . .	153
5.4.3.3 Diensynthesen mit $\Delta^{3,5}$ -DHPS bzw. $\Delta^{3,5}$ -DHPS-anhydrid . . . . .	153
5.4.3.3.1 Literaturüberblick . . . . .	154
5.4.3.3.2 Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarbonsäuredianhydrid (BTA) . . . . .	155
5.4.3.3.3 Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5-tricarbonsäure-2,3-anhydrid (BTR) . . . . .	157
5.4.3.3.4 Sonstige Dienaddukte . . . . .	157
5.4.3.3.5 $\Delta^{3,5}$ -Dihydropthalsäureanhydrid als Dienophil . . . . .	158
5.4.3.3.6 Übersicht über die Dienaddukte . . . . .	158
5.5 Derivate der Dienaddukte . . . . .	160
5.5.1 Reaktionen der funktionellen Gruppen . . . . .	160
5.5.1.1 BTR-Derivate . . . . .	160
5.5.1.1.1 Hydrolyse . . . . .	160
5.5.1.1.2 Veresterung . . . . .	160
5.5.1.1.3 Kondensationen . . . . .	160
5.5.1.2 BTA-Derivate . . . . .	161
5.5.1.2.1 Hydrolyse . . . . .	161
5.5.1.2.2 Veresterung . . . . .	161
5.5.1.2.3 Kondensationen . . . . .	161
5.5.2 Reaktionen der Doppelbindung . . . . .	163
5.5.2.1 Oxidation . . . . .	163
5.5.2.1.1 Oxidation von BTR . . . . .	164
5.5.2.1.2 Oxidation von BTA . . . . .	164
5.6 Ausblick . . . . .	166
<b>Anhang (Stoffwerte und Spezifikationen)</b>	
1. Phthalsäureanhydrid . . . . .	168

1.1 Physikalische Daten . . . . .	168
1.2 Biologische Wirkung . . . . .	176
1.3 Spezifikationen von reinem PSA . . . . .	177
1.4 Anforderung an die Spezifikation der Rohstoffe . . . . .	177
<b>2. Phthalatweichmacher . . . . .</b>	<b>179</b>
2.1 Physikalische und chemische Daten der wichtigsten Weichmacher . . . . .	179
2.2 Spezifikationen von ausgewählten Weichmachermarken . . . . .	180
2.3 BASF-Anforderung an die Spezifikation der Alkohole . . . . .	181
2.4 Phthalatweichmacherpalette . . . . .	182
<b>3. Ungesättigte Polyesterharze . . . . .</b>	<b>183</b>
3.1 Physikalische und chemische Daten . . . . .	183
3.2 BASF-Anforderung an die Spezifikation der Rohstoffe . . . . .	186
<b>Literaturverzeichnis</b>	
1. Phthalsäureanhydrid . . . . .	187
2. Phthalsäureanhydrid für Weichmacher . . . . .	188
3. Phthalsäureanhydrid für Polyesterharze . . . . .	190
4. Phthalsäureanhydrid für Farbstoffe und spezielle Produkte . . . . .	191
5. Phthalsäureanhydrid für Zwischenprodukte . . . . .	192
<b>Sachverzeichnis . . . . .</b>	<b>193</b>