

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 761167 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 761167

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07D

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 27.04.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 27.04.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 15.01.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

14.07.1975 US 595531

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Diamond Shamrock Corporation, 1100 Superior Avenue, Cleveland, Ohio 44114, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Hlynsky, Alex, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Griggs, Jan Milton, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Osgood, Edmond Randolph, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Butadieenisulfonin klooraus 3,3,4,4,-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidiksi

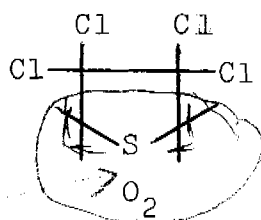
Klorering av butadien till 3,3,4,4,-tetraklortetrahydrotiofen-1,1-dioxid

Diamond Shamrock Corporation, 1100 Superior Avenue, Cleveland, Ohio,
USA

Butadieenisulfonin klooraus 3,3,4,4-tetraklooritetrahydro-
tiofeeni-1,1-dioksidiksi - Klorering av butadien till 3,3,4,4-
tetraklortetrahydrotiofen-1,1-dioxid

3,3,4,4-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidilla on rakenne-
kaava:

*kaavassa on
nämä korjaukset
vähemmän
puutteita*



Tätä yhdistettä, sen valmistusta ja sen hyödyllisyyttä biologisesti
aktiivisena kemikaalina kuvataan amerikkalaisessa patentissa 2 957 887.
Tähän saakka kaupallisessa mittakaavassa tavanomaisella tavalla toteu-
tettuna tämän yhdisteen valmistus on tapahtunut vaiheittaisen klooraus-
prosessin kautta lähtien butadieenisulfonista, joka on syklinen tyydyt-
tämätön butadieenijohdannainen. Butadieenisulfoni määritellään kemial-
lisesti myös 2,5-dihydrotiofeeni-1,1-dioksidiksi. Aluksi inertin
liuottimen, kuten hiilitetrakloridin liuoksessa oleva syklinen lähtö-
aine tyydytetään klooraamalla kaksoissidokseen, joka additioklooraus
suoritetaan kohtuullisissa lämpötiloissa. Saatu tyydytetty 3,4-dikloori-
tetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidi tuote, joka myös on liuoksessa,

kloorataan kohtuullisissa reaktiopaineissa fotokloorauksena. Toisin sanoen valokemiallista valosäteilyä syötetään reaktiovyöhykkeeseen toimimaan kloorauskatalyyttinä.

Toisen vaiheen fotokloorausvaihe tarjoaa kuitenkin monia haittoja. Substituointikloorauksen aikaansaamiseksi ja 3,3,4,4-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidin saamiseksi kaupallisesti mahdollisina määrinä, hidasta valokatalysoitua kloorausreaktiota on tavallisesti suoritettava 50-60 tunnin ajan. Sitä on lisäksi ylläpidettävä jonkin verran kriittisten reaktio-olosuhteiden alapuolella, jotta tuotteen hajaantuminen jäisi mahdollisimman pieneksi pitkän reaktioajan kuluessa. Vaikka näin on, hajaantumista tapahtuu tyypillisesti ja muodostuu polymeerisia johdannaisia samoin kuin sekä trikloori- että diklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidianalogeja, jotka kloorautuvat pentakloori- ja heksaklooriyhdisteiksi. Näin ollen halutun 3,3,4,4-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidi tuotteen saannot ovat useimmiten pienempiä kuin kaupallisesti on toteutettavissa. Kloorireaktion hyötyosuhteet koko kloorausreaktiolle ovat huonot tehden sivutuotteena olevan kloorivetyhapon poislaskemisen ja/tai laajan kloorin talteenottolaitteiston välttämättömäksi kaupallisissa prosesseissa. On ollut kauan olemassa tarvetta nopeammasta, taloudellisemmasta ja kaupallisesti houkuttelevasta menetelmästä butadieenisulfonin konvertoimiseksi 3,3,4,4-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidiksi.

Tämän keksinnön mukaisesti on todettu, että jos edellä mainitun koko kloorausprosessin toinen vaihe, so. substituointikloorausreaktio suoritetaan katalyyttinä olevan, vapaita radikaaleja synnyttävän yhdisteen avulla eikä valokemiallisella valolähteellä, kuten nykyisin käytetään, oleellisesti suuremmat saannot tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidi tuotetta voidaan saada merkittävästi lyhyemmillä reaktioajoilla kuin tähän saakka on ollut mahdollista. Samoin klooraushyötysuhteet ovat tavallisesti paljon suuremmat kuin 50 %. Tyypillisiä vapaita radikaaleja synnyttäviä yhdisteitä, jotka sopivat kloorisubstituointireaktioon, ovat bentsoyyliperoksidi ja meripihkahappoperoksidi.

Kuten tässä esityksessä edellä korostettiin tämä keksintö koskee ainoastaan substituointikloorausvaiheen parannuksia butadieenisulfonin klooraukseen liittyvässä kokonaisprosessissa. Sen enempää lähtöaineen kuin minkään reaktion aikana tapahtuvasta additiokloorausmekanismista johtuvan klooratun välituoteyhdisteenkään valmistus eivätkä nämä

välituotemateriaalit itsessään muodosta osaa tästä keksinnöstä.

Ensimmäinen tässä esitetty additio- tai "pimeä" kloorausreaktio suoritetaan sopivassa liuottimessa, kuten hiilitetrakloridissa. Se on voimakkaasti eksoterminen reaktio ja etenee tasaisesti normaalipaineessa antaen tuotteen oleellisesti kvantitatiivisina saantoina. Se voidaan yleensä saada päätökseen 4-8 tunnin kuluessa riippuen reaktoriin menevän kloorisyötön nopeudesta. Koska kloorin syöttönopeus säättää myös reaktiolämpötilaa, klooria syötetään nopeudella, jolla reaktiolämpötila ei nouse yli n. 50°C. Tällä tavoin estetään oleellisesti ei-toivottujen tuotteiden muodostuminen. Reaktion lämpötilan ja hyötysuhteen optimaaliseksi säätämiseksi kloorin syöttönopeus vaihtelee tyypillisesti välillä n. 6,8-8,2 kg/h.

Kuten edellä esitettiin additiokloorausvaiheesta saadun, välituotteena olevan butadieenisulfonidikloridin substituoitinklooraus on uusi reaktio tämän keksinnön kokonaisprosessin puitteissa. Se suoritetaan tiettyjen vapaita radikaaleja synnyttävien yhdisteiden avulla, joita syötetään reaktioseokseen, eikä käyttämällä valokemiallista valoa, kuten tähän saakka on käytetty halutun säteilyn syöttämiseen tarkoituksena katalysoida kloorin vapaiden radikaalien muodostumista ja johtaa substituointiin.

Yllättäen vapaita radikaaleja synnyttävän yhdisteen valinta on erityisen kriittinen kloorausreaktion suorittamiselle. Kaksi orgaanista peroksidia on havaittu sopiviksi katalyytteinä. Tarkemmin sanoen nämä ovat bentsoyyliperoksidi, joka on öljyliukoinen yhdiste, ja meripihkahappoperoksidi, joka on vesiliukoinen materiaali. Tätä keksintöä toteutettaessa korkeammat kloorihyötysuhteet ja tuotesaannot on tyypillisesti saatu bentsoyyliperoksidilla, jota nykyään suositellaan käytettäväksi.

Substituoitinklooraus suoritetaan samoin sopivassa orgaanisessa nestemäisessä väliaineessa, kuten hiilitetrakloridissa. Yleensä se voidaan suorittaa sekoittamalla keskenään reaktioväliaine ja ensimmäisen vaiheen kloorauksesta saatu butadieenisulfonidikloridituote, kuumentamalla tämä seos haluttuun reaktiolämpötilaan ja syöttämällä sitten klooria ja katalyyttiä sisään esitetyillä nopeuksilla. Tämän keksinnön suositeltavissa menetelmissä suoritetaan additioklooraus ja sen jälkeen substituoitinklooraus samassa reaktorissa eristämättä välituotetta.

Lämpötila, jossa substituoointikloorausreaktio suoritetaan, vaihtelee välillä n. 75-90°C. Tämän lämpötila-alueen on havaittu olevan kriittinen. Matalammissa lämpötiloissa substituoointia ei tapahdu tai se edistyy niin hitaasti, että mitään merkittäviä halutun klooratun tuotteen saantoja ei kyetä saamaan useiden päivien aikana. Toisaalta lämpötilassa, joka on paljon yli 90°C butadieenisulfonidikloridireagenssi saattaa jopa hajaantua merkittävästi. Samoin substituoointikloorausreaktio on suositeltavaa suorittaa lievässä ylipaineessa kaasumaisen kloorin optimiabsorption ja hyväksikäytön varmistamiseksi reaktioseokseen. Yleensä 2,8-4,2 kg/cm²:n paine on riittävä tähän tarkoitukseen.

Vaikka monet nykyään alalla tunnetut orgaaniset peroksiyhdisteet dissosioituvat ja synnyttävät tehokkaasti vapaita radikaaleja yllä esitetyllä lämpötila-alueella, on todettu, että vain kahden siellä mainitun orgaanisen peroksiyhdisteen aktiivisuus ei inhibitoitu reagenssimolekyylin voimakkaasti elektronegatiivisen sulfoniosan vaikutuksesta ja niitä voidaan näin ollen sopivasti käyttää katalyytteinä tämän keksinnön substituoointikloorausreaktiossa. Yleensä näitä yhdisteitä käytetään n. 5,0-15,0 % ja mieluummin n. 7,0-12,0 % laskettuna butadieenisulfonilähtöaineen painosta. Käyttöä varten katalyyttiyhdiste liuotetaan tai dispergoidaan samaan liuottimeen kuin reaktioseoksessa käytetään tai sen kanssa sekoittuvaan orgaaniseen nesteseen, kuten kloroformiin. Käytännössä katalyyttiliuosta tai -dispersiota on suositeltavaa syöttää reaktoriin esitetyllä nopeudella koko reaktion ajan reaktion optimitasaisuuden aikaansaamiseksi, tuotteen hajaantumisen estämiseksi ja samoin turvallisuuden vuoksi.

Kuten tyypillisissä esimerkeissä jäljempänä esitetään tämän keksinnön kokonaisprosessi on suositeltavaa toteuttaa klooraamalla aluksi ilmatomassa tilassa butadieenisulfonia liuottimessa, kuten hiilitetrakloridissa 4-8 tunnin ajan ja korkeintaan 50°C:n lämpötilassa, mieluummin 30-40°C:ssa. Kun ensimmäisen vaiheen klooraus on päättynyt, reaktioseos kuumennetaan lämpötilaan, joka vaaditaan substituoointikloorausreaktioon samalla, kun aloitetaan katalyyttiliuoksen lisäys reaktioseokseen esitetyllä nopeudella. Tyypillisesti katalyyttiä syötetään nopeudella 0,227-0,454 kg/tunti, kunnes klooraus on mennyt loppuun. Kun reaktioseoksen lämpötila saavuttaa halutun tason, klooria syötetään reaktoriin esitetyllä nopeudella. Tämä nopeus on yleensä 5,4-6,8 kg/h, kunnes klooraus on mennyt loppuun määritettynä kaasukromatografisella analyysillä, joka osoittaa, että oleellisesti kaikki tri-

klooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidivälituote on kloorattu.

Reaktion päätyttyä osa liuotinväliaineesta poistetaan reaktioseoksessa olevan tuotteen väkevyyden lisäämiseksi. Jäljelle jäävä reaktiomassa jäähdytetään sitten ja kiinteä tuote eristetään sentrifugoimalla ja kuivaamalla.

Suorittamalla substituointikloorausreaktio katalyyttinä toimivan orgaanisen peroksiyhdisteen avulla eikä käyttämällä valokemiallista säteilyä kuten tähän saakka alalla on käytetty, merkittäviä so. yli 70 %:n teoreettisia saantoja 3,3,4,4-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidia voidaan saada korkeintaan 30 tunnin reaktioajoilla. Sitä vastoin 40-60 tunnin reaktioaikoja vaaditaan merkittävien saantojen saamiseen fotokloorauksella.

Tämän keksinnön prosessia toteutettaessa kloorihyötysuhteet kasvavat samoin merkittävästi. Nämä hyötysuhteet määritetään tässä tavanomaisin menetelmin, kuten esimerkiksi ottamalla näyte ja titraamalla klooripitoisuus kaasua lukuunottamatta määrittämällä kloorivetyhapon määrä vedessä mitatuista jakeista kaasua lukuunottamatta jne. Yli 80 %:n kloorihyötysuhde voidaan toteuttaa vastakohtana keskimääräiselle kloorihyötysuhteen lukemalle 20-25 %, kun substituointikloorausvaihe suoritetaan valokemiallisella säteilyllä.

3,3,4,4-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidin käyttökelpoisuutta sienimyrkkynä, bakteerimyrkkynä, matomyrkkynä ja sieniä tappavana siementen suoja-aineena on esitetty edellä mainitussa amerikkalaisessa patentissa 2 957 887. Yhdiste on samoin hyödyllinen joko käytettynä yksin tai yhdessä muiden kemikaalien kanssa limanmuodostuksen hillintään teollisuuden prosessivesissä tai jäähdytysvesisysteemeissä, kuten esitetään esimerkiksi amerikkalaisissa patenteissa 3 862 322 ja 3 865 724.

Tämän keksinnön prosessia kuvataan yksityiskohtaisemmin seuraavissa tyyppillisissä esimerkeissä.

Esimerkki 1

A. Ensimmäisen vaiheen klooraus

Vaipalla varustettuun 378,5 litran lasilla vuorattuun reaktoriin panostetaan 64,6 kg (5,5 kg. moolia) butadieenisulfonia ja 430,8 kg

hiilitetrakloridia. Reaktori suljetaan ja ilma poistetaan huuhtelemalla typellä. Pumppaamalla $9 \pm 1^{\circ}\text{C}$:ista jäähdytysvettä reaktorin vaipan läpi klooria syötetään reaktoriin nopeudella 6,8 kg/h. Kloorauksen edistytessä reaktioseoksen lämpötila nousee 33°C :een, vaikka vaippaan menevää jäähdytysvettä pidetään 9°C :ssa. Kun 39,8 kg klooria on lisätty, klooraus on mennyt loppuun (5 1/2 tunnin reaktioaika).

B. Toisen vaiheen klooraus

Vaipan veden lämpötila nostetaan 88°C :een ja kloorin syöttönopeus säädetään 5,9 kg/h. Käytetään $2,8 \text{ kg/cm}^2$:n typpipainetta. Valmistetaan katalyyttiliuos, joka sisältää 227 g bentsoyyliperoksidia litraa kohti kloroformia. Katalyytin syöttöpumppu säädetään pumppaamaan 1000 ml tätä liuosta tunnissa. Kun reaktioseoksen lämpötila saavuttaa 50°C , katalyytin syöttöpumppu kytketään päälle ja katalyyttiä syötetään jatkuvasti koko reaktion ajan. Reaktioseos kuumennetaan 83°C :een ja pidetään tässä lämpötilassa. Käytetty katalyyttimäärä on 10,2 paino-% butadieenisulfonista. Kloorausaika tälle reaktiovaiheelle on 29 tuntia. Kokonaiskloorihyötysuhde on 58,6 %.

Reaktion päätyttyä 132,5 l hiilitetrakloridia tislataan reaktioseoksesta, minkä jälkeen jäljellä oleva reaktiomassa jäähdytetään 10°C :een. Saatu paksu liete pumpataan sentrifugiin ja siitä poistetaan edelleen liuotinväliainetta. Märkäkakkutuote kuivataan sitten, jolloin saadaan 73 % teoreettisesta saaliista tuotetta, joka höyryfaasikromatograafisesti analysoituna on 94 %:sesti haluttua 3,3,4,4-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidia.

Esimerkki 2

Noudattaen esimerkissä 1 yllä hahmoteltua menettelyä seos, jossa on 64,4 kg butadieenisulfonia ja 283,9 l hiilitetrakloridia, puhdistetaan ilmasta ja kloorataan normaalipaineessa samalla, kun sitä pidetään 30°C :ssa. Klooria syötetään nopeudella 5,0-5,5 kg/h. Reaktion tämä vaihe saadaan päätökseen 8 tunnissa.

Substituointikloorausta suoritetaan 21 tuntia 83°C :ssa käyttäen yhteensä 4,54 kg bentsoyyliperoksidia (kloroformiliuoksessa), joka määrä vastaa 7,0 paino-% butadieenisulfonireagenssista. Tämän esimerkin prosessin laskettu kokonaiskloorihyötysuhde on 81,6 %.

Tuote otetaan talteen ja kuivataan esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Tämä tuote painaa 117,46 kg, 79,3 % teoreettisesta saaliista ja sisältää 95 % haluttua 3,3,4,4-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidia.

Esimerkki 3

Esimerkissä 2 hahmoteltu prosessi toistetaan. Additiokloorausreaktiota suoritetaan 35°C:n maksimilämpötilassa 5 1/2 tuntia. Substituointikloorausta suoritetaan 83-85°C:n lämpötilassa 18 tuntia käyttäen kaikkiaan 11,2 % bentsoyyliperoksidikatalyyttiä laskettuna butadieenisulfonireagenssin painosta. Tässä esimerkissä kloroformiliuoksessa olevaa katalyyttiä syötetään reaktoriin nopeudella 0,454 kg/h. Kokonaiskloorihyötysuhde tässä kokeessa on 43,5 %.

Esimerkki 4

Edellisissä esimerkeissä esitetty prosessi toistetaan suorittaen additiokloorausta 40°C:n maksimilämpötilassa 5 1/2 tuntia. Substituointikloorausta suoritetaan 83°C:ssa 26 1/2 tuntia syöttäen kloroformiliuoksessa olevaa katalyyttiä nopeudella 0,272 kg/h, kunnes kaikkiaan 5,44 kg katalyyttiä on pumpattu reaktioon. Käytetty kokonaiskatalyyttimäärä on 8,8 % butadieenisulfonin painosta. Kokonaiskloorihyötysuhde määritetään 58,7 %:ksi.

77,7 %:n saannolla talteen saadun lopputuotteen analyysi osoittaa siinä olevan 96 % 3,3,4,4-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidia.

Esimerkki 5

Samanlaiseen vaipalla varustettuun 378,5 l reaktoriin, jota käytettiin edellisissä esimerkeissä, panostetaan 208,2 l hiilitetrakloridia. Liuotinväliaine kuumennetaan sitten kiehumispisteeseen siihen liuenneen ilman poistamiseksi. Kun liuotin on jäähtynyt, lisätään 61,3 kg (0,5 kg/moolia) butadieenisulfonia, reaktori suljetaan ja painekoestetaan vuotojen varalta. Pumpaten 6°C:ista jäähdytysvettä reaktorin vaipan läpi klooria syötetään reaktoriin nopeudella 6,8 kg/h. Additiokloorausreaktio menee loppuun 5 1/4 tunnissa.

Reaktioseos kuumennetaan sitten hitaasti 80°C:een 2,8 kg/cm²:n paineessa samalla, kun aloitetaan lietteen panostus, joka sisältää 227 g meripihkahappoperoksidia litraa kohti hiilitetrakloridia. Katalyyttiä syötetään nopeudella 227 g katalyyttiä/h. Katalyyttiä syötetään, kun-

nes kaikkiaan 5,0 kg katalyyttiä on lisätty (8,1 % katalyyttiä sulfonireagenssin painosta). Kokonaiskloorausaika on 30 tuntia keskimääräisen kloorihyötysuhteen ollessa 45 %.

Kun osa liuottimesta on tislattu reaktioseoksesta ja jäljelle jäänyt reaktiomassa on suodatettu, saadaan talteen 170,36 kg märkäkakkua, jonka havaitaan sisältävän 33 % liuotinta. Kuivattuna saadaan 114 kg tuotetta (76,8 %:n saalis). Tämä tuote sisältää 90 % haluttua 3,3,4,4-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidia.

Alan aikaisempi fotokloorausprosessi

Vertailutarkoituksessa vaipalla varustettuun 378,5 l lasilla vuorattuun reaktoriin panostettiin 68,02 kg butadieenisulfonia ja 227 l hiilitetrakloridia. Reaktori suljettiin ja ilma poistettiin siitä huuhtomalla tyypellä. Reaktioseos jäähdytettiin 13°C:een. Kloorausta suoritettiin sitten 5 1/2 tuntia, jona aikana reaktioseoksen lämpötila vähitellen nousi 31°C:een.

Reaktiolämpötila nostettiin sitten 50°C:een. Ultraviolettivalo kytkettiin päälle ja klooria syötettiin reaktioon. Reaktiolämpötila nostettiin sitten 80°C:een. Kloorausreaktio suoritettiin samalla, kun reaktioseos pidettiin 79-82°C:ssa 2,8 kg/cm²:n typpipaineessa. Reaktio meni loppuun 42 1/2 tunnissa aikaansaaden tuotetta 65 %:n saannolla. Reaktion tämän vaiheen keskimääräinen kloorihyötysuhde oli vain 23,5 %.

Patenttivaatimukset

1. Parannettu menetelmä 3,3,4,4-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että ensiksi lisätään klooria butadieenisulfonia^m etyleeniseen kaksoissidokseen klooraamalla sanottua butadieenisulfonia inertissä liuotinväliaineessa korkeintaan 50°C:n lämpötilassa; toiseksi kloorataan saatu tyydytetty 3,4-diklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidi kloorauskatalyyttinä toimivan orgaanisen peroksiyhdisteen avulla, sanotun kloorauksen tapahtuessa inertissä liuotinväliaineessa 75-90°C:n lämpötilassa ja 2,8-4,2 kg/cm²:n paineessa, sanotun orgaanisen peroksiyhdisteen ollessa bentsoyyliperoksidi tai meripihkahappoperoksidi; ja lopuksi otetaan 3,3,4,4-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidi tuote talteen yli 70 %:n saannolla.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen peroksikatalyytti on bentsoyyliperoksidi.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen peroksikatalyytti on meripihkahappoperoksidi.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sekä ensimmäiseen että toiseen kloorausreaktioon käytetty inertti liuotinväliaine on hiilitetrakloridi.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaanista peroksikatalyyttiä käytetään määrä, joka vaihtelee välillä n. 5,0-15,0 % laskettuna butadieenisulfonireagenssin painosta.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toista kloorausreaktiota suoritetaan 15-30 tunnin ajan.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kokonaiskloorihyötysuhde on suurempi kuin 40 %.
8. Menetelmä 3,3,4,4-tettraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidin valmistamiseksi, jossa menetelmässä ensin kloorataan butadieenisulfoni kloorin lisäämiseksi sen etyleeniseen kaksoissidokseen tyydytetyn 3,4-diklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidivälituotteen saamiseksi ja toiseksi kloorataan edelleen tätä tuotetta 3,3,4,4-tettraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidin saamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kloorataan tyydytetty 3,4-diklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidi- välituote katalyyttinä toimivan orgaanisen peroksidin avulla, jolloin 3,3,4,4-tettraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidi tuote saadaan yli 70 %:n saannolla 15-30 tunnin kloorausajoilla.

PATENTKRAV

1. Förfarande för framställning av 3,3,4,4-tetraklortetrahydrotiofen-1,1-dioxid, k ä n n e t e c k n a t av att klor initie- tiellt tillsättes över etendubbelbindningen i butadiensulfon geno- klorering av butadiensulfonen i ett inert lösningsmedel vid en temperatur av inte högre än 50°C, den erhållna mättade 3,4-diklor tetrahydrotiofen-1,1-dioxiden därefter kloreras med hjälp av en organisk peroxidförening som kloreringskatalysator, vilken klo- rering genomföres i ett inert lösningsmedel vid en temperatur av 75°-90°C och under ett övertryck av 2,81-4,22 kp/cm², vilken or- ganiska peroxidförening är bensoylperoxid eller bärnstenssyraperox och av att 3,3,4,4-tetraklortetrahydrotiofen-1,1-dioxidprodukt slutligen utvinnes med ett större utbyte än 70 %.

2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av at- den organiska peroxikatalysatorn är bensoylperoxid.

3. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av at- den organiska peroxikatalysatorn är bärnstenssyraperoxid.

4. Förfarande enligt ett eller flera av kraven 1-3, k ä n- n e t e c k n a t av att det inerta lösningsmedlet, som användes för både den första och den andra kloreringsreaktionen, är kol- tetraklorid.

5. Förfarande enligt ett eller flera av kraven 1-4, k ä n- n e t e c k n a t av att den organiska peroxikatalysatorn an- vändes i en mängd inom området 5,0 - ca 15,0 vikt%, beräknat på vikten av butadiensulfonreaktionsmedlet.

6. Förfarande enligt ett eller flera av kraven 1-5, k ä n n t e c k n a t av att den andra kloreringsreaktionen genomföres under en tidsperiod av 15-30 h.

7. Förfarande enligt ett eller flera av kraven 1-6, k ä n n t e c k n a t av att den totala kloreffektiviteten är större än 40 %.

8. Sätt vid förfarande för framställning av 3,3,4,4-tetraklo tetrahydrotiofen-1,1-dioxid, varvid butadiensulfon först kloreras för att tillsätta klor tvärsöver etendubbelbindningarna därav för att binda den mättade 3,4-diklortetrahydrotiofen-1,1-dioxidmellan- produkten och därefter ytterligare klorera denna produkt för att erhålla 3,3,4,4-tetraklortetrahydrotiofen-1,1-dioxid, k ä n n e- t e c k n a t av att den mättade 3,4-diklortetrahydrotiofen-1,1- -dioxidmellanprodukten kloreras med hjälp av en organisk peroxid som kloreringskatalysator, varvid 3,3,4,4-tetraklortetrahydrotiofe- -1,1-dioxidprodukten erhålles med ett större utbyte än 70 % på kloreringstider av 15-30 h.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patent-
ansökningar: _____

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patenskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

The Journal of Organic Chemistry
Vol 26 pp 346-351 (1961)

14/11-83 Pekka Sahunen