

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 770196 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 770196

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **21.01.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **21.01.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **31.07.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

30.01.1976 US 653797 21.12.1976 US 751491

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Stauffer Chemical Company, Westport, Conn., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Matsumoto, Kent Edward, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Chan, Jimmy Hua-Hin, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Baker, Don Robert, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarekatu 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä 1,3-diklooriasetonioksiimin ja sen asetaattijohdannaisten valmistamiseksi

Förfarande för framställning av 1,3-dikloracetonoxim och dess acetatderivat

Stauffer Chemical Company
Westport, Connecticut 06880
U.S.A.

1,3-diklooriasetonioksiimin ja sen asetaattijohdannaisten valmistusmenetelmä. - Förfarande för framställning av 1,3-dikloracetonoxim och dess acetatderivat.

1,3-diklooriasetonioksiimia valmistetaan 1,3-diklooripropanonista saattamalla tämä reagoimaan hydroksyyliamiinisuolan kanssa vahvasti happamessa väliaineessa emäksen, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat tertiääriset amiinit, alemmat alkyylimidit, alkalimetallibikarbonaatit, alkalimetallikarbonaatit ja maa-alkalimetallikarbonaatit, läsnäollessa. 1,3-diklooriasetonioksimi-asetaatti valmistetaan edullisesti saattamalla oksiimi reagoimaan etikkahappoanhydridin kanssa. Asetaatti saadaan erittäin puhtaana.

Tämä hakemus koskee 1,3-diklooriasetonioksiimin ja 1,3-diklooriasetonioksiimi-asetaatin valmistusmenetelmää.

1,3-diklooriasetonioksiimi, kuten on esitetty Arnold D. Gutman'in amerikkalaisessa patentissa 3,733,419, on välituote valmistettaessa useita sienten ja bakteereiden kontrolloinnissa hyödyllisiä yhdisteitä. Eräs näistä yhdisteistä on 1,3-diklooriasetonioksiimi-asetaatti (mainitun patentin yhdiste 5). Tämän patentin mukaisesti oksiimi valmistetaan saattamalla 1,3-diklooripropanoni reagoimaan hydroksyyliamiinihydrokloridin kanssa etanolin ja veden läsnäollessa. Oksiimi saadaan

reaktiotuotteista uuttamalla kloroformilla.

Esimerkit oksiimin muuntamisesta johdannaisikseen, esimerkiksi triklooriasetaatiksi ja krotonaatiksi, osoittavat, että reaktio suoritettiin oksiimin ja asyylikloridin välillä bentseenin läsnäollessa ja tuote otettiin talteen bentseenifaasista. Kun tämän tyyppisiä menetelmiä sovellettiin 1,3-diklooriasetonioksiimi-asetatin valmistukseen, tuote kuitenkin tummui joko talteenoton aikana tai myöhemmin seistettäessä.

Oheisen keksinnön tavoitteena on tuoda esiin parempi 1,3-diklooriasetonioksiimin valmistusmenetelmä.

Tämän keksinnön tavoitteena on edelleen tuoda esiin parempi 1,3-diklooriasetonioksiimi-asetatin valmistusmenetelmä oksiimiväliaineiden kautta.

Oheisen keksinnön tavoitteena on edelleen tuoda esiin menetelmä sellaisen 1,3-diklooriasetonioksiimi-asetatin valmistamiseksi, joka on suhteellisen pysyvä ja jonka väri ei muutu seistessä.

Tämän keksinnön kohteena on 1,3-diklooriasetonioksiimin valmistusmenetelmä, jossa menetelmässä 1,3-diklooripropanoni saatetaan reagoimaan hydroksyyliamiinisuolan kanssa, säädetään reaktiojärjestelmän pH arvoon 2 tai alle ja sen jälkeen pidetään reaktiojärjestelmän pH arvossa 2 tai alle koko reaktion loppuosan.

Tämä keksintö koskee myös 1,3-diklooriasetonioksiimi-asetatin valmistusmenetelmää, jossa menetelmässä:

- a) 1,3-diklooriasetonioksiimi valmistetaan seuraavasti: 1,3-diklooripropanoni saatetaan reagoimaan hydroksyyliamiinisuolan kanssa, säädetään reaktiojärjestelmän pH arvoon 2 tai alle ja sen jälkeen pidetään reaktiojärjestelmän pH arvossa 2 tai alle läpi koko reaktion loppuosan;
- b) vaiheesta a) saatu 1,3-diklooriasetonioksiimi saatetaan reagoimaan etikkahappoanhydridin kanssa.

Kun oksiimi valmistetaan saattamalla ketoni reagoimaan hydroksyyliamiinisuolan kanssa, tähän mennessä on järjestelmän parhaimpana pH-

arvona pidetty arvoa noin 4 - 5, kts. esimerkiksi, Sidgwick, The Organic Chemistry of Nitrogen, Clarendon Press (Oxford), 1945, s. 170. Alhaisemmassa pH-arvossa toimimisen uskottiin johtavan oksiimin hydrolysoitumiseen. Nyttemmin on kuitenkin havaittu, että ainakin mitä tulee diklooriasetonioksiimin valmistukseen optimaalisia ja aivan odottamattomia tuloksia saadaan säätämällä reaktiojärjestelmä erittäin happameen tilaan, pH-arvoon 2 tai alle, ja sen jälkeen pitämällä reaktiojärjestelmä pH-arvossa 2 tai alle koko reaktion loppuosan.

Kun reaktio suoritetaan pH-arvoissa yli 2 koko reaktion ajan, tuloksena on yleensä kumimaista tai limaista ainetta.

Hydroksyyliamiinisuolet voi olla mikä tahansa yleisesti käytetty suola, kuten hydroksyyliamiinihydrokloridi ja hydroksyyliamiinisulfaatti.

Oheisessa menetelmässä kuten myös aikaisemmin käytetyissä menetelmissä on suositeltavaa suorittaa reaktio lisätyn emäksen läsnäollessa. Jos hydroksyyliamiinisuoletaa käytetään riittävä ylimäärä, tämä voi toimia emäksenä; tällainen käytäntö merkitsee kuitenkin suhteellisen kalliiden aineiden tarpeetonta hukkaa. Yleisesti ottaen voidaan käyttää mitä tahansa sopivaa emästä edellyttäen, että ne voidaan helposti dispergoida koko reaktioväliaineeseen niin, ettei muodostu liian korkeita paikallisia pH-arvoja. Tässä menetelmässä suositeltuja emäksiä ovat alkalimetallikarbonaatit ja -bikarbonaatit ja maa-alkalimetallikarbonaatit, erityisesti kalsiumkarbonaatti. Myös muut tämän ryhmän jäsenet ovat sopivia, kuten natrium-, magnesium-, barium-, strontiumkarbonaatit ja natrium- ja kaliumbikarbonaatit. Myös tertiäärisiä amiineja, kuten trietyyliamiinia, pyridiiniä, substituoituja pyridiinejä, kuten lutiniideja ja dimetyylianiiliinia voidaan käyttää.

Tähän reaktioon sopivia emäksiä ovat myös alemmat alkyylamidit, kuten asetamidi, formamidi ja dimetyyliformamidi. Nämä ovat kuitenkin vähemmän suositeltuja, koska, vaikkakin oksiimituotetta voidaan saada hyvällä saannolla, se voi sisältää niin paljon reagoimatonta 1,3-diklooripropanonia, että tämä aiheuttaa ongelmia ärsyttävien ominaisuuksiensa vuoksi. Tämä yhdiste on sen vuoksi poistettava oksiimituotteesta, mikä vaatii lisää puhdistusvaiheita ja laitteita.

Yleisesti ottaen vahvat emäkset, kuten natrium- ja kaliumhydroksidit eivät ole suositeltuja tässä menetelmässä, koska niiden lisääminen voi aiheuttaa paikallisten pH-arvojen yli 2 muodostumista.

pH voidaan säätää arvoon 2 tai alle millä tahansa lukuisalla apuaineella ja tämä voidaan tehdä aktiivisin tai passiivisin toimenpitein. 1,3-diklooripropanonin ja hydroksyyliamiinisuolan reaktioseoksen pH alussa on yleensä noin 3,7 - noin 4. Reaktion edetessä pH laskee, koska hydroksyyliamiinisuolan reagoidessa muodostuu vetyioneja. Sekä menetelmän eräässä suoritustavassa 1,3-diklooripropanoni ja hydroksyyliamiinisuola saatetaan reagoimaan, ja kun pH laskee alle noin 2 (yleensä 15 - 45 minuutin kuluessa), aloitetaan emäksen lisääminen. Tämän jälkeen mitataan reaktioseoksen pH ja emäksen lisäämistä säädetään niin, että pH ei nouse yli 2. Reaktion kokonaisaika on yleensä noin 2 - 4 tuntia, eikä reaktion suorittamisen kannalta ole haitallista että järjestelmän pH on yli 2 ensimmäisten 15 - 45 minuutin aikana.

Eräissä tapauksissa, kuten on asianlaita jäljempänä esitetyssä esimerkissä 2, reaktiojärjestelmän pH alussa voi olla itse asiassa alhaisempi kuin noin 3,7 - 4. Tähän uskotaan olevan syynä menetelmässä käytettyjen reaktioaineiden tai liuotinten, todennäköisimmin hydroksyyliamiinin happamien epäpuhtauksien. Tällaisessa tapauksessa emäs voidaan lisätä aikaisemmin reaktion aikana, jolloin pH-arvoa seurataan ja emäksen lisäämistä säädellään kuten edellä.

Vaihtoehtoisessa toimintatavassa osa emäksestä lisätään reaktion alussa. Tällaisessa tapauksessa samalla kertaa lisätään myös riittävä määrä mineraalihappoa, kuten suolahappoa, rikkihappoa, fosforihappoa tai typpihappoa niin, että reaktiojärjestelmän pH saadaan laskemaan alkuarvoon 2 tai alle. Loput emäksestä lisätään myöhemmin samalla kun pH-arvoa seurataan ja emästä lisätään niin, että pH pysyy arvossa 2 tai alle.

Eräässä suositellussa suoritustavassa oksiimin valmistusvaihe suoritetaan inertin orgaanisen liuottimen, kuten bentseenin, tolueenin, ksyleenin, kloorattujen hiilivetyjen, kuten kloroformin, metyleenikoridin, perkloorietyleeni, 1,2-dikloorietaanin ja muiden läsnäollessa.

Oksiimin valmistusvaihe suoritetaan yleensä lämpötiloissa välillä noin 5 - noin 85°C riippuen emäksestä ja liuottimesta, jos tätä käy-

tetään. Kun käytetään tertiääristä amiinia, alhaisemmat lämpötilat ovat suositeltuja, parhaiten toimitaan välillä noin 5 - noin 40°C, kaikkein parhaiten välillä noin 15 - noin 25°C. Kun käytetään maa-alkalimetallikarbonaattia tai alkalimetallikarbonaattia, reaktio etenee parhaiten lämpötilassa välillä noin 35 - noin 45°C, vaikkakin voidaan käyttää korkeampia lämpötiloja, aina noin 85°C:een asti, riippuen liuottimen kiehumispisteestä.

1,3-diklooriasetonioksiimin reaktio etikkahappoanhydridin kanssa suoritetaan esimerkiksi edellä mainitunlaisen inertin liuottimen läsnäollessa. Pienet vesimäärät ovat siedettäviä, mikäli erillistä vesifaasia ei muodostu, koska reaktio ei etene loppuun kaksivaiheisessa järjestelmässä. Tämä vaihe suoritetaan lämpötilassa noin 5 - noin 40°C. Jotta reaktio olisi täydellinen, etikkahappoanhydridiä tulisi käyttää pieni ylimäärä, esimerkiksi noin 1,4 - 1,5 moolia per mooli oksiimia. Pienempää ylimäärää voidaan käyttää, jos oksiimin orgaaninen liuos kuivataan ennen sen käyttöä asetaatin valmistusvaiheessa.

Oksiimi voidaan erottaa reaktioseoksesta ennen sen saattamista reagoimaan etikkahappoanhydridin kanssa. Suositellussa suoritussuodossa sekä oksiimin valmistus- että asetaatin valmistusreaktiot suoritetaan kuitenkin saman inertin liuottimen läsnäollessa. Koska oksiimi pysyy ensimmäisen reaktion orgaanisessa kerroksessa, se voidaan käyttää seuraavassa oksiimin liuksena liuotuksessa. Oksiimin valmistusvaiheen orgaanisen faasin erottaminen vesifaasista tulisi suorittaa huolellisesti, jotta estettäisiin liian suuren vesimäärän vieminen asetaatin muodostusvaiheeseen.

Oksiimi voi hajota, jos sen pH:n annetaan nousta yli noin 3 tai sen annetaan seistä pitkiä aikoja.

Eräässä toisessa suoritussuodossa 1,3-diklooripropanoni voidaan valmistaa hapettamalla 1,3-diklooripropanoli hapettimella, kuten natriumdikromaatilla tai väkevällä rikkihapolla. 1,3-diklooripropanoni voidaan ottaa talteen reaktiotuotteista uuttamalla tolueenilla tai muulla sopivalla liuotimella ja tämän yhdisteen liuos voidaan käyttää oksiimin valmistusreaktion yhtenä lähtöaineena ketonista erottamatta. Kaikissa menetelmän vaiheissa liuottimen poistaminen reaktiotuotteesta haihduttamalla tulisi suorittaa huolellisesti, koska kaikki halutut tuotteet ovat jokseenkin haihtuvia, ja niitä voi kulkeutua pois oleel-

lisia määriä liuottimien kanssa.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä; keksintö voi kuitenkin sisältää menetelmän olosuhteita ja/tai muunnelmia, joita ei ole mainittu tai jotka ovat esimerkkien alueiden ulkopuolella; keksintöä ne eivät kuitenkaan rajoita, vaan ainoastaan jäljempänä seuraavat patenttivaatimukset.

Esimerkki 1

12 litran astiaan lisättiin 2,5 kg (8,8 moolia) natriumdikromaattidihydraattia ja 1 litra vettä. Seosta sekoitettiin suolan liuottamiseksi. Sen jälkeen lisättiin 1,94 kg (15,0 moolia) 1,3-dikloori-2-propanolia ja tämän jälkeen 2,95 kg (30 moolia) väkevää rikkihappoa liuotettuna 0,75 litraan vettä. Reaktiolämpötila pidettiin noin 20°C:ssä reaktion aikana ja sekoittamista jatkettiin kohtuullisella nopeudella. Rikkihapon lisäämisessä noudatettiin varovaisuutta, koska tämä seos on hyvin eksoterminen. Reaktion lopussa reaktioseos oli viskoosinen ja musta.

Sen jälkeen reaktioseokseen lisättiin 3,3 litraa vettä ja 5,2 litraa tolueenia ja saadun seoksen faasit erotettiin. Alempi vesifaasi uutettiin tolueenilla ja yhdistetyt tolueeniliuokset pestiin pienellä vesimäärällä. 1,3-diklooripropanonin saanto oli noin 98 %.

Edellisessä vaiheessa valmistettu 1,3-diklooripropanonin tolueeniliuos laitettiin 12 litran astiaan ja lisättiin 1,43 kg (8,7 moolia) hydroksyyliamiinisulfaattia, $(\text{HONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, liuotettuna 3 litraan vettä ja 48 ml väkevää suolahappoa. Sen jälkeen lisättiin hitaasti ja samalla sekoittaen 1,19 g (15 moolia) pyridiiniä pH-arvoa seuraten. Reaktion lämpötila pidettiin 20 - 25°C:ssä. pH pidettiin arvossa alle 2 koko emäksen lisäämisen ajan. Lisääminen suoritettiin loppuun noin 2 - 2,5 tunnissa ja reaktioseosta sekoitettiin tämän jälkeen 0,5 tuntia. Kaasukromatografinen analyysi osoitti, että ketoni oli kokonaan muuntunut vastaavaksi oksiimiksi. Reaktiotuotteiden faasit erotettiin, jolloin oksiimi oli tolueenikerroksessa.

Edellisen vaiheen tolueeni-oksiimiliuos laitettiin 12 litran astiaan ja tähän lisättiin hitaasti 2,2 kg (21,6 moolia) etikkahappoanhydridiä. Reaktioseos pidettiin noin 20°C:ssä. Anhydridin lisääminen tapahtui loppuun noin 2 tunnissa. Reaktion tapahduttua loppuun lisättiin 0,5

litraa vettä, liuosta sekoitettiin ja faasit erotettiin. Tolueeni-kerros pestiin natriumbikarbonaatin kyllästetyllä liuoksella, kuivat-
tiin magnesiumsulfaattilla, suodatettiin ja haihdutettiin. Nestettä
väkevöitiin tyhjiössä 1,5 - 2 tuntia noin 50°C:ssa. Saatiin 2,041 g
1,3-diklooriasetonioksiimi-asetaatia, kiehumispiste 80 - 82°C
4mm Hg paineessa. Puhtaus oli 95 painoprosenttia; saanto oli 74 %
laskettuna lähtöaineena käytetystä 1,3-dikloori-2-propanolista ja
välituote-ketonista.

Esimerkki 2

300 ml pulloon lisättiin liuos, joka sisälsi 12,7 g (0,10 moolia)
1,3-dikloori-2-propanonia 29,5 ml:ssa 1,2-dikloorietaania, ja liuos,
joka sisälsi 9,5 g (0,058 moolia) hydroksyyliamiini-sulfaattia
20 ml:ssa vettä. Astia asetettiin vesihauteeseen, jota pidettiin
40°C:ssa. Alku-pH oli noin 1,5, mikä luultavasti johtui reagenssissa
tai dikloorietaanissa olevista happamista epäpuhtauksista. 60 minuutin
kuluttua pH oli laskenut negatiiviseen arvoon. Lisättiin 2,50 g
(0,025 moolia) kalsiumkarbonaattia ja jälleen 30 minuutin kuluttua
vielä 2,50 g. pH nousi tällöin arvoon 1,5. Reaktio kesti yhteensä
195 minuuttia, minkä jälkeen pH oli noin 0,8. Reaktiotuote jäähdy-
tettiin, suodatettiin ja faasi^t erotettiin. Orgaaninen faasi laitettiin
100 ml:n astiaan, johon lisättiin 14,7 g (0,144 moolia) etikkahappo-
anhydridiä. Lämpötila pidettiin 40°C:ssa. Reaktio oli tapahtunut
96-prosenttisesti loppuun 180 minuutin kuluttua: sen jälkeen seoksen
annettiin jäähtyä ja seistä. Saatu seos stripattiin tyhjiössä 50°C:ssa.
Saatiin 16,8 g vaaleankeltaista nestettä, joka sisälsi 95,2 paino-
prosenttia (teoreettinen saanto 91,3 %) 1,3-diklooriasetonioksiimi-
asetaatia ja 1,3 % 1,3-dikloori-2-propanonia.

Esimerkki 3

Oksiimi valmistettiin esimerkin 2 menetelmällä ja eristettiin. Oksii-
min saanto oli 98 %; puhtaus 85 - 9%.

Esimerkki 4

Oksiimi valmistettiin esimerkin 2 mukaisesti pitämällä reaktion lämpö-
tila 22°C:ssa. Oksiimia saatiin 80 % saannolla ja 85,1 % puhtaudella.

Esimerkki 5

Oksiimi valmistettiin esimerkin 2 mukaisesti, mutta kalsiumkarbonaattia lisättiin vain kerran 2,50 g (0,025 moolia) (noin 0,5 mooliekvivalenttia per mooliekvivalentti hydroksyyliamiinisulfaattia). Oksiimin saanto oli 73 %; puhtaus 74,1 %.

Esimerkki 6

Oksiimi valmistettiin esimerkin 2 mukaisesti, mutta kalsiumkarbonaattia lisättiin yhteensä 7,50 g (0,075 moolia) (noin 1,5 mooliekvivalenttia per mooliekvivalenttia hydroksyyliamiinisulfaattia). Oksiimin saanto oli 74 %; puhtaus oli 79,4 %.

Patenttivaatimukset

1. 1,3-diklooriasetonioksiimin valmistusmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että 1,3-diklooripropanoni saatetaan reagoimaan hydroksyyliamiinisuo-
lan kanssa, reaktiojärjestelmän pH säädetään arvoon 2 tai alle ja sen jälkeen pidetään reaktiojärjestelmän pH arvossa 2 tai alle koko reaktion loppuosan.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan emäksen, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat tertiääriset amiinit, alemmat alkyylimidit, alkalimetallibikarbonaatit, alkalimetallikarbonaatit ja maa-alkalimetallikarbonaatit, läsnäollessa.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäs on pyridiini.
4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäs on natriumkarbonaatti.
5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäs on maa-alkalimetallikarbonaatti.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäs on kalsiumkarbonaatti.
7. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäs on alkalimetallibikarbonaatti.
8. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäs lisätään reaktiojärjestelmään hetkellä, joka on reaktion alkamisen jälkeen ja jolloin reaktiojärjestelmän pH on arvossa 2 tai alle, ja emäksen lisäämistä säädetään siten, että tämän jälkeen reaktiojärjestelmän pH pysyy arvossa 2 tai alle.
9. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että osa emäksestä lisätään reaktiojärjestelmään reaktion alussa ja loput lisätään sen jälkeen kontrolloidulla tavalla niin, että reaktiojärjestelmän pH pysyy arvossa 2 tai alle, ja edelleen, että samanaikaisesti lisätään niin paljon mineraalihappoa, että reaktiojärjestelmän pH pysyy arvossa 2 tai alle.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila on välillä noin 5 ja noin 85°C.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan inertin orgaanisen liuottimen läsnäollessa.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuotin on tolueeni.

13. 1,3-diklooriasetonioksiimi-asetatin valmistusmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että:

a) valmistetaan diklooriasetonioksiimia menetelmällä, jossa: 1,3-diklooripropanoni saatetaan reagoimaan hydroksyyliamiinisulolan kanssa, säädetään reaktiojärjestelmän pH arvoon 2 tai alle ja sen jälkeen pidetään reaktiojärjestelmän pH arvossa 2 tai alle koko reaktion loppuosan; ja

b) vaiheesta a) saatu 1,3-diklooriasetonioksiimi saatetaan reagoimaan etikkahappoanhydridin kanssa.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaihe a) suoritetaan emäksen, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat tertiääriset amiinit, alemmat alkyyliamidit, alkalimetallibikarbonaatit, alkalimetallikarbonaatit ja maa-alkalimetallikarbonaatit, läsnäollessa.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäs on pyridiini.

16. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäs on natriumkarbonaatti.

17. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäs on maa-alkalimetallikarbonaatti.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäs on kalsiumkarbonaatti.

19. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäs on alkalimetallibikarbonaatti.

20. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäs lisätään reaktiojärjestelmään hetkellä, joka on reaktion alun jälkeen ja jolloin reaktiojärjestelmän pH on arvossa 2 tai alle, ja emäksen lisäämistä kontrolloidaan siten, että sen jälkeen järjestelmän pH pysyy arvossa 2 tai alle.

21. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään osa emäksestä lisätään reaktiojärjestelmään reaktion alussa ja loput lisätään sen jälkeen kontrolloidulla tavalla niin, että järjestelmän pH pysyy arvossa 2 tai alle, ja edelleen, että samanaikaisesti lisätään niin paljon mineraalihappao, että reaktiojärjestelmän pH pysyy arvossa 2 tai alle.

22. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (b) käytetään etikkahappoanhydridiä ylimäärä oksiimin suhteen.

23. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheet (a) ja (b) suoritetaan inertin orgaanisen liuottimen läsnäollessa.

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuotin on tolueeni.

25. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että oksiimi viedään vaiheeseen (b) oksiimin liuoksena vaiheesta (a) saadussa orgaanisessa liuottimessa.

Patentkrav

1. Framställningsförfarande av 1,3-dikloracetoxim, k ä n n e t e c k n a t därav, att 1,3-diklorpropanon bringar att reagera med hydroxylaminsalt, reaktionssystemets pH regleras till värdet 2 eller under därefter reaktionssystemets pH hålles i värdet 2 eller lägre under hela slutfasem av reaktionen.
2. Förfarandet enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionen utförs med närvaro av bas, som är vald ur gruppen, som uppvisar tertiäriska aminer, lägre alkylaminer, alkalmetallbikarbonater, alkalmetallkarbonater samt jordalkalmetallkarbonater.
3. Förfarandet enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att basen avser pyridin.
4. Förfarandet enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att basen avser natriumkarbonat.
5. Förfarandet enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att basen avser jordalkalimetallkarbonat.
6. Förfarandet enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att basen avser kalsiumkarbonat.
7. Förfarandet enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att basen avser alkalimetallkarbonat.
8. Förfarandet enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att basen ösas i reaktionssystemet vid tillfället, som råder efter reaktionens start och varvid reaktionsystemets pH är i värdet 2 eller lägre, och basens ösning regleras så, att härefter reaktionssystemets pH hålles i värdet 2 eller lägre.
9. Förfarandet enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att en del av basen ösas i reaktionssystemet i början av reaktionen och slutet ösas därefter kontrollerat så, att reaktionssystemets pH hålles i värdet 2 eller lägre och vidare, att samtidigt ösas så mycket mineralsyra, att reaktionssystemets pH hålles i värdet 2 eller lägre.

10. Förfarandet enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att temperaturen ligger emellllan cirka 5 och cirka 85°C.
11. Förfarandet enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att reatkionen utförs med närvaro av inert organisk lösare.
12. Förfarandet enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösaren avser toluen.
13. Framställningsförfarandet av 1,3-dikloracetonoxim-acetat, k ä n n e t e c k n a t därav att
- a) dikloraceteonoxim framställles medels förfaradet, där 1,3-diklorpropanon bringas att reagera medhydroxylaminsalt, reaktionssystemets pH regleras i värdet 2 eller lägre och därefter reaktionssystemets pH håller i värdet 2 eller lägre under reatkionens hela slutfas; och
- b) ur fasen a) hållen 1-3-dikloracetonoxim bringas att reagera med ättikasyraanhydrid.
14. Förfarandet enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a t därav, att fasen a) utförs med närvaro av basen, som är vald ur gruppen, som uppvisar tertiäriskä aminer, lägre alkylamider, alkalimetallbikarbonater, alkalimetallkarbonater samt jordalkalimetallkarbonater.
15. Förfarandet enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att base avser pyridin.
16. Förfarandet enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att basen avser natriumkarbonat.
17. Förfarandet enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att basen avser jordalkalimetallkarbonat.
18. Förfarandet enligt patentkravet 17, k ä n n e t e c k n a t därav, att basen abser kalsiumkarbonat.
19. Förfarandet enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att basen avser alkalimetallbikarbonat.
20. Förfarandet enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att basen ösas i reaktionssystemet vid tillfället, som är efter början av reaktionen och varvid reatkionssystemets pH ligger i värdet 2 eller

lägre, och ösningen av basen kontrolleras så, att därefter systemets pH hålles i värdet 2 eller lägre.

21. Förfarandet enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att minst en del av basen ösas i reaktionssystemet i början av reaktionen och avfallet ösas därefter kontrollerat så, att systemets pH hålles i värdet 2 eller lägre och vidare, att samtidigt ösas så mycket mineralsyra, att reaktionssystemets pH hålles i värdet 2 eller lägre.

22. Förfarandet enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a t därav, att i fasen (b) användes ättikasyraanhydrid översskott med avseende på oxim.

23. Förfarandet enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a t därav, att faserna (a) och (b) utförs med närvaro av inertisk organisk lösare.

24. Förfarandet enligt patentkravet 23, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösaren avser toluen.

25. Förfarandet enligt patentkravet 23, k ä n n e t e c k n a t därav, att oxim bringas i fasen (b) som oximens lösning i den organiska lösaren av fasen (b).

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utlägg-
nings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA 5735419 (A01m 9/20)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

30.3.1985 Smilgen Hietanen

Allekirjoitus