



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 07 C 103/38

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

620 670

<p>⑳ Gesuchsnummer: 9287/76</p> <p>㉑ Anmeldungsdatum: 20.07.1976</p> <p>㉓ Priorität(en): 23.07.1975 DE 2532805 09.03.1976 DE 2532805</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.12.1980</p> <p>㉕ Patentschrift veröffentlicht: 15.12.1980</p>	<p>㉗ Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)</p> <p>㉘ Erfinder: Wilfried Paulus, Krefeld (DE) Karl-Heinz Rullmann, Krefeld (DE)</p> <p>㉙ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten Lösungen von N-Methylol-chlor-acetamid.**

⑤⑦ Hochkonzentrierte Lösungen von N-Methylol-chlor-acetamid werden hergestellt, indem Chloressigsäure-methylester in isopropanolischer Lösung bei Temperaturen von -20 bis 10°C mit Ammoniak behandelt und dann nach Zusatz von Wasser und einem basischen Katalysator bei Temperaturen von 60 bis 120°C mit Formaldehyd umgesetzt wird.

Die N-Methylol-chlor-acetamid-lösungen können als mikrobizide Mittel eingesetzt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten Lösungen von N-Methylol-chlor-acetamid, dadurch gekennzeichnet, dass man Chloressigsäuremethylester in isopropanolischer Lösung bei Temperaturen von -20 bis 10°C mit Ammoniak behandelt und dann nach Zusatz von Wasser und einem basischen Katalysator bei Temperaturen von 60 bis 120°C mit Formaldehyd umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man mit Paraformaldehyd oder Metaformaldehyd umsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine 35 bis 45 gew.-%ige Lösung von N-Methylol-chloracetamid herstellt.

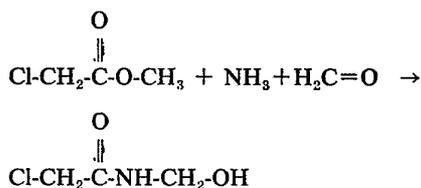
Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten Lösungen von N-Methylol-chloracetamid.

Es ist bereits bekannt geworden, N-Methylol-chlor-acetamid durch Umsetzung von Chloracetamid mit Formaldehyd in Gegenwart von Säuren herzustellen [Liebigs Ann. Chem. 343, 280 (1905)]. Dieses Verfahren weist jedoch eine Reihe von Nachteilen auf. So fällt N-Methylol-chlor-acetamid nach diesem Verfahren in geringen Ausbeuten an.

Ausserdem ist aus der DOS 2 351 821 bekannt, dass die Umsetzungsprodukte aus Chloracetamid, Alkoholen und Formaldehyd in Gegenwart von Kaliumcarbonat eine konservierende und desinfizierende Wirkung haben.

Es wurde ein neues Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten Lösungen von N-Methylol-chlor-acetamid gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Chloressigsäuremethylester in isopropanolischer Lösung bei Temperaturen von -20 bis 10°C mit Ammoniak behandelt und dann nach Zusatz von Wasser und einem basischen Katalysator bei Temperaturen von 60 bis 120°C mit Formaldehyd umsetzt.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann anhand der folgenden Reaktionsgleichung erläutert werden:



Der Chloressigsäuremethylester kann rein oder in handelsüblicher Qualität eingesetzt werden. Geringe Verunreinigungen sind ohne Bedeutung für das erfindungsgemässe Verfahren.

Der Formaldehyd kann selbstverständlich auch in polymerer Form, z.B. als Paraformaldehyd oder Metaformaldehyd, bevorzugt als Paraformaldehyd, eingesetzt werden.

Die Konzentration der isopropanolischen Chloressigsäuremethylesterlösung beträgt nach dem erfindungsgemässen Verfahren insbesondere 20 bis 85%, vorzugsweise 50 bis 60%.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren setzt man im allgemeinen 1 Mol Chloressigsäuremethylester mit einem Überschuss an Ammoniak, vorzugsweise 1 bis 1,1 Mol und mit einem Überschuss an Formaldehyd, vorzugsweise 1 bis 1,5 Mol, um.

Die Menge des eingesetzten Wassers beträgt gewöhnlich 40 bis 50%, bevorzugt 44 bis 46%, bezogen auf den Chloressigsäuremethylester.

Als basische Katalysatoren seien Alkali- und Erdalkalicarbonate, wie Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Natrium-

hydrogencarbonat, Calciumcarbonat und Bariumcarbonat, vorzugsweise Kaliumcarbonat, genannt. Die Menge des eingesetzten Katalysators beträgt insbesondere 2 bis 5%, bevorzugt 3 bis 4%, bezogen auf den Chloressigsäuremethylester.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann wie folgt durchgeführt werden:

In die isopropanolische Lösung des Chloressigsäuremethylesters leitet man bei -20 bis 10°C , bevorzugt 0 bis 5°C gasförmig Ammoniak ein. Nach dem Einleiten des Ammoniaks setzt man in dem gleichen Reaktionsgefäss Wasser und einen basischen Katalysator zu, und setzt das Reaktionsgemisch bei 60 bis 120°C , bevorzugt 80 bis 90°C , mit Formaldehyd um.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann in an sich bekannter Weise durch Abfiltrieren des Katalysators und nachfolgender fraktionierter Destillation erfolgen.

Bevorzugt wird das Reaktionsgemisch jedoch nicht weiter aufgearbeitet sondern direkt als mikrobizides Mittel verwendet.

Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht vorteilhafterweise die direkte Herstellung von N-Methylol-chlor-acetamid-lösungen in Konzentrationen von 35 bis 45 Gew.-% in einem Medium, das für die Verwendung als Mikrobizid geeignet ist. Da die Löslichkeit des N-Methylol-chlor-acetamids in den einzelnen Komponenten wesentlich geringer ist (Wasser 16,7 Gew.-%, Methanol 11,1 Gew.-%, Isopropanol 2,5 Gew.-%), ist es überraschend, dass sich Lösungen von 35 bis 45 Gew.-% N-Methylol-chlor-acetamid herstellen lassen. Die Herstellung von 35 bis 45 gew.-%igen N-Methylol-chlor-acetamid-lösungen sind vorteilhaft für die Anwendung.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Lösungen enthalten im allgemeinen ausser N-Methylol-chlor-acetamid noch Formaldehyd, Isopropanol, Methanol und Isopropylformal.

Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht vorteilhafterweise die Herstellung von N-Chlor-methylol-acetamid-lösungen auf einfache Weise, mit hohen Ausbeuten und ohne Zwischenisolierung des N-Methylol-chlor-acetamids.

Die erfindungsgemäss erhaltenen N-Methylol-chlor-acetamid-lösungen zeichnen sich ausserdem vorteilhafterweise durch einen guten Geruch aus. Sie sind mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und können gegebenenfalls in Kombinationen mit anderen mikrobiziden Mitteln angewandt werden.

Die N-Methylol-chlor-acetamid-lösungen können als mikrobizide Mittel eingesetzt werden (DOS 2 351 821).

Beispiel

In einem 20 l Kolben werden unter Rühren 4,42 kg Chloressigsäuremethylester (40,8 Mol) und 3,5 kg Isopropanol gegeben und durch Auskühlung auf -20°C abgekühlt. Unter Rühren werden 0,74 kg Ammoniak (43,5 Mol) gasförmig so eingeleitet, dass die Temperatur des Gemisches im Reaktionsgefäss $+10^{\circ}\text{C}$ nicht überschreitet. Im Anschluss an die Einleitung von Ammoniak wird in dem Temperaturbereich von 10 bis 20°C etwa 10 Stunden weiter gerührt. Die Mischung wird dann mit 0,15 kg Kaliumcarbonat, gelöst in 2 l Wasser, versetzt. Nach 15-minütigem Rühren werden 1,6 kg Paraformaldehyd (53,4 Mol) ebenfalls unter Rühren zugegeben und das Gemisch durch Ausheizung auf 90°C erwärmt. Nach 50 Minuten und bei 90°C ist der Paraformaldehyd vollständig depolymerisiert und die Reaktion beendet. Es entsteht eine klare, farblose Lösung mit einem pH-Wert von 4,0 und der folgenden Zusammensetzung:

40 Gew.-% N-Methylol-chlor-acetamid,
3 Gew.-% Formaldehyd,
1 Gew.-% Isopropylformal

der restliche Teil besteht im wesentlichen aus Wasser, Methylalkohol und Isopropanol.