



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN



FI 000105809B

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 105809 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

13.10.2000

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C07C 19/12, 17/42

(21) Patentihakemus - Patentansökning

924586

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

09.10.1992

(24) Alkupäivä - Löpdag

09.10.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

12.04.1993

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

11.10.1991 FR 9112542 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Elf Atochem S.A., 4 & 8 Cours Michelet, La Defense 10, 92800 Puteaux, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Lantz, André, Domaine de la Hetraie, 69390 Vernaison, RANSKA, (FR)

2 •Bertocchio, René, 49 bis, Rue des Vallieres, 69390 Vourles par Vernaison, RANSKA, (FR)

3 •Lambert, Patrick, 51 Quai Clémenceau, 69300 Caluire, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab
Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

1,1-dikloori-1-fluorietaanin stabilointi
Stabilisering av 1,1-dikloro-1-fluoroetan

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 1902155, Chemical Abstracts, vol. 111 (1989), 173592h; JP Kokai 01-50829

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Hieman vinylideenikloridia sisältävän 1,1 -
dikloori-1-fluorietaanin stabilisoimiseksi
siihen lisätään vähintään yhtä etyleenistä
hiilivetyä, joka sisältää vähintään 4 hii-
liatomia.

För stabilisering av föga vinylidenklorid
innehållande 1,1 -dikloro-1-fluoroetan
tillsätts åtminstone ett etyleniskt kolvä-
te som innehåller åtminstone 4 kolatomer.

1,1-dikloori-1-fluorietaanin stabilointi - Stabilisering av 1,1-dikloro-1-fluoroetan

5 Tämän keksinnön kohteena on pieniä määriä vinylideenikloridia sisältävän 1,1-dikloori-1-fluorietaanin stabilointi. Tämä yhdiste, jota kutsutaan myös nimellä HFA 141b, on tuotu esiin CFC-yhdisteiden korvaajana, erityisesti polymeerivaahoja laajentavissa aineissa, esimerkiksi korvaamaan trikloorifluorimetaania
10 (CFC 11) samoin kuin korvaamaan liuottimia kuten 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaania (CFC 113).

HFA 141b voidaan valmistaa saattamalla vinylideenikloridia (CV₂) tai 1,1,1,-trikloorietaania reaktioon fluorivetyhapon kanssa.
15 Menetelmät voidaan toteuttaa joko kaasufaasissa tai nestefaasissa ja katalysaattorin läsnäollessa tai ilman katalysaattoria. Tällaisia valmistusmenetelmiä koskevia patentteja on julkaistu useita (US-2894044, EP-391102 ja EP-353059: fluoraus kaasufaasissa; US-3833676: fluoraus nestefaasissa ilman katalysaattoria;
20 EP-361578, EP-378942 ja EP-391103: fluoraus nestefaasissa katalysaattorin läsnäollessa).

Kaikilla näillä menetelmillä saatava HFA 141b sisältää kuitenkin pieniä määriä CV₂:ta. Tällainen CV₂ voi tulla epätäydellisestä
25 konvertoitumisesta jos menetelmänä on CV₂ + HF, mutta myös menetelmä 1,1,1-trikloorietaani + HF voi johtaa trikloorietaanin hajoamiseen. Näissä molemmissa menetelmissä CV₂ voi muodostua myös HFA 141b:n hajoamisen myötä, erityisesti sellaisten viimeistelyvaiheiden kuten tislauksen, puhdistuksen ja kuivauksen
30 aikana. Vinylideenikloridia voi olla läsnä HFA 141b:ssä pitoisuuksina noin 200 ppm - 1 %.

HFA 141b:ssä voi olla läsnä muitakin etyleenisii epäpuhtauksia, esimerkiksi 1,1-kloorifluorietyyleeniä, mutta paljon pienempiä
35 määriä.

CV₂:ta ja muita etyleenisitä epäpuhtauksia ei saisi olla läsnä suuria määriä kun käytetään HFA 141b:tä, ja CV₂:n ja seoksen CCl₂ = CH₂+ CFC1 = CH₂ määrien tulee olla alle 500 ppm.

5 CV₂:n poistamiseksi HFA 141b:stä on ehdotettu erilaisia menetelmiä. US-4940824 ja US-4950816 kuvaavat CV₂:n selektiivistä absorptiota karbonoideille molekyyliseuloille ja aktiivihille. Näiden kahden imukykyisen aineen absorptiokyky ei kuitenkaan ole huomattava, ja lisäksi on vaikea päästä kohtuullisiin kus-
10 tannuksin alle 200 ppm:n pitoisuuksiin.

Muitakin puhdistusmenetelmiä on kuvattu, esimerkiksi etyleenisten epäpuhtauksien poistamista fotokloorauksen avulla ja/tai reaktiolla vetyhapon kanssa (EP-401493, EP-420709 ja US-
15 4962244). Vaikka nämä menetelmät ovatkin tehokkaita, on vaikea saada poistetuksi kaikki etyleeniset epäpuhtaudet (erityisesti CV₂), ja olisi kiintoisaa saada markkinoille HFA 141b, joka sisältäisi vielä muutaman ppm:n CV₂:ta, mutta olisi kuitenkin sta-
biili.

20

Puhdas HFA 141b on täysin stabiili tuote, joka ei transformoidu tai hajoa. Mutta kun lläsnä on tiettyjä yhdisteitä, esimerkiksi alkoholeja, HFA 141b voi hajota. US-4816174 kuvaa HFA
141b:n ja metanolin seosten stabiloimista nitrometaanin avulla.
25 Alkoholien tai polyolien läsnäollessa myös suurin osa CFC-yhdisteistä tai HCFC-yhdisteistä täytyy stabiloida, ja lukuisia stabiloimisaineita onkin kehitetty, esimerkiksi epoksibuteeni (JP-01056630), α-metyylistyreeni (JP-01050829), akryyli- tai metakryyliesterit (JP-01211538), nitrometaani (JP-01128944),
30 nitrattujen johdannaisten ja epoksidien seokset (JP-01128945) sekä seokset, jotka sisältävät styreenin ja epoksidien, fenolien, akryylin tai metakryylin johdannaisia (JP-01056631, JP-01056632, JP-01211539).

35 Mainitut patentit koskevat itse asiassa vain CFC-yhdisteiden ja HCFC-yhdisteiden stabiloimista niiden käytön aikana, erityises-

:

ti silloin kun niitä käytetään solumuovien solustusaineina. Tiedossamme ei ole muita lähteitä, jotka käsittelisivät itse HFA 141b:n stabiloimista.

- 5 Patentin hakija on havainnut, että CV₂:ta sisältävä HFA 141b muuttuu hitaasti varastoinnin aikana. Tällaista epästabiili-
suutta ilmenee sellaisellakin HFA 141b:llä, joka sisältää vain
hyvin vähän CV₂:ta, noin 100-500 ppm. HFA 141b:n muuttuminen on
ennen kaikkea tuotteen happamoitumista. Hapon, erityisesti
10 kloorivetyhapon muodostuminen liittyy kuitenkin myös muiden
tuotteiden kuten fosgeenin ja peroksidituotteiden muodostumi-
seen. Muitakin hajoamistuotteita voidaan löytää, erityisesti
formaldehydiä, muurahaishappoa, glyoksaalihappoa ja monokloo-
rietikkahappoa. Vaikka tämän hajoamisen mekanismia ei tunneta-
15 kaan, on erittäin todennäköistä, että se johtuu CV₂:n peroksi-
doitumisesta ympäröivän tai liuenneen ilman vaikutuksesta, ja
että erilaiset havaitut ja edellä esiin tuodut tuotteet synty-
vät peroksidin hajoamisen myötä. Ei myöskään voida tietää,
koskeeko tämä mahdollinen CV₂:n peroksidointuminen vain HFA
20 141b:ssä läsnä olevaa CV₂:ta, tai että hajoaisiko HFA 141b itse
CV₂:ksi näiden samojen CV₂:n hajoamistuotteiden vaikutuksesta.

Tällaista HFA 141b:n muuttumista on havaittu sekä pimeässä että
päivänvalossa, mutta se on huomattavasti nopeampaa päivänvalos-
25 sa. Ilmiötä voidaan nopeuttaa huomattavasti UV-lampun sätei-
lyllä.

Jotkut yhdisteet kuten nitrometaani tai nitroetaani, joita laa-
jalti käytetään CFC-yhdisteiden stabiloimiseen ja joiden paten-
30 tit koskevat HFA 141b:n ja metanolin seoksien stabiloimista,
eivät varmasti vaikuta millään tavalla CV₂:ta sisältävän HFA
141b:n stabilointiin. Myöskään fenolijohdannaiset, erityisesti
hydrokinonimonometyylietteri, eivät ole kovin tehokkaita.

35 Olemme keksineet, että lisäämällä vähintään 4 hiiliatomia si-
sältäviä etyleenisiä hiilivetyjä pieniä CV₂-määriä sisältävään
:

HFA 141b:hen saadaan vähennettyä huomattavasti, jopa kokonaan poistettua tämä hajoamisreaktio, ja että etyleeniset hiiliveyt stabiloivat erittäin hyvin HFA 141b:tä.

- 5 Keksinnössä käytettävät hiilivedyt voivat sisältää yhden tai useamman etyleenisen kaksoissidoksen ja olla asyklisiä (lineaarisia tai haarautuneita) tai syklisiä (aromaattisia tai ei aromaattisia) yhdisteitä. Ei rajoittaavina esimerkkeinä asyklisistä etyleenisistä hiilivedyistä voidaan mainita alkeenit kuten 1- tai 2-buteeni, isobutyleeni, 1- tai 2-penteeni, amyleenit, 2-metyyli-1-buteeni, 1-hekseeeni ja di-isobutyylit, alkadieneit kuten butadieeni, isopreeni, 3-metyyli-1,2-butadieeni ja 1,3-pentadieeni sekä alkatrieenit kuten allo-osimeeni. Ei rajoittamina esimerkkeinä syklisistä etyleenisistä hiilivedyistä voidaan mainita aromaattiset yhdisteet kuten styreeni ja α -metyylistyreeni, sekä sykloalifaattiset yhdisteet kuten dipenteeni, terpineenit ja pineenit.

Joissain HFA-141b:n käyttökohteissa saattaa olla edullista käyttää stabiloimisaineena etyleenistä hiilivetyä, jonka kiehumispiste on suurin piirtein sama kuin HFA 141b:llä (32°C), erityisesti sellaista, jonka kiehumispiste sijoittuu alueelle noin 20-45°C.

25. Täysin stabiilin HFA 141b:n aikaansaamiseen tarvittava stabilointiaineen määrä vaihtelee suuresti. Yleisesti ottaen 100 - 1000 ppm on riittävä määrä HFA 141b:n hyvään stabiilisuuteen ja säilyvyyteen. Näin suuria määriä ei aina kuitenkaan tarvita, joissain tapauksissa riittää muutama miljoonasosa (5-10 ppm) tai muutama kymmenen ppm (10-100 ppm).

Koska stabilointiainetta tarvitaan niin vähän, stabiloitua tuotetta voidaan käyttää täysin puhtaan ja stabiloimattoman HFA 141b:n asemesta haitatta suurimmassa osassa sen tavallisia käyttökohteita.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä sitä rajoittamatta.

Koe A

2000 ppm dikloro-1,1-etyleenä (CV_2) sisältävä 250 g:n erä HFA
5 141b:tä pannaan lasiastiaan ja altistetaan luonnon valolle. 18
päivän kuluttua tuotteesta on tullut hapanta ja se sisältää
pieniä määriä peroksiedeja: 2 mg H_2O_2 /litra (indikaattoripaperina
Peroxyde(e)-Test Merckoquant ^R10011). 60 päivän kuluttua happa-
muus on 8 meq H^+ /kg HFA 141b.

10

Koe B

300 ppm CV_2 :ta ja 6 ppm HFA 365 fmc:tä ($CF_3-CH_2-CF_2-CH_3$) sisältä-
vä 100 ml:n erä HFA 141b:tä pannaan 25 ml:n lasiastiaan (hal-
kaisija 27 mm) ja altistetaan 5 tunniksi korkeapaine-UV-lampun
15 säteilylle (typpi Hanovia 25 W, aallonpituus max 360 nm), la-
siastian akseli 26 mm lampun reunasta.

Käsittelyn aikana tuote muuttui happamaksi (1,3 meq H^+ /kg), ja
peroksidinetsintäkokeen tulos oli positiivinen : 0,5 mg
20 H_2O_2 /litra. Fosgeenianalyysi osoittaa 13 ppm:n pitoisuutta.

Koe C

10 ml:n erä samaa HFA 141b:tä kuin esimerkissä B (300 ppm CV_2 :ta
ja 6 ppm HFA 365 fmc:tä) lisätään 500 ppm:aan nitrometaania ja
25 käsitellään samanlaisissa olosuhteissa kuin kokeessa B. Altis-
tamisen jälkeen tuote on hapanta (3 meq H^+ /kg) ja sisältää pe-
roksiedeja 1 mg H_2O_2 /litra.

Esimerkki 1

30 10 ml:n erä samaa HFA 141b:tä kuin esimerkissä B lisätään 500
ppm:aan α -metyylistyreeniä ja altistetaan kuten edellä 5 tun-
niksi UV-lampun säteilylle. Kokeen jälkeen HFA 141b ei ole
hapanta (alle 0,03 meq H^+ /kg), eikä peroksiedeja ole havaittavis-
sa (pitoisuus selvästi pienempi kuin kokeen alkuvaiheessa, 0,5
35 mg H_2O_2 /litra).

Esimerkki 2

Toistetaan edellinen esimerkki, mutta käytetään vain 200 ppm α -metyylistyreeniä. Happamuutta tai peroksideja ei ole havaittavissa 5 tunnin UV-lampun säteilylle altistamisen jälkeen.

5

Esimerkki 3

Toistetaan esimerkki 1, korvataan vain α -metyylistyreeni samalla määrällä 1,3-pentadieeniä (cis- ja trans-muotojen seos).

Kokeen jälkeen tuote on edelleen neutraalia eikä sisällä peroksideja.

Esimerkit 4-9

Toistetaan esimerkki 1, mutta korvataan α -metyylistyreeni 50 tai 100 ppm:llä 1,3-pentadieeniä (cis ja trans), 3-metyyli-1,2-butadieenillä tai 2-metyyli-1-buteenilla. Happamuutta tai peroksideja ei ole havaittavissa 5 tunnin UV-lampun säteilylle altistamisen jälkeen.

Seuraavaan taulukkoon on koottu edelliset kokeet ja esimerkit ja niiden tulokset.

20

		STABILISOIVA AINE			TULOS
		Luonne	Pitoisuus (ppm)	Happamuus (meq H ⁺ /kg)	Peroksideja (mg H ₂ O ₂ /litra)
5					
10	KOE B KOE C	(ei) Nitrometaani	500	1,3 3	0,5 1
	Esimerkki 1	α -metyyli-styreeni	500	< 0,03	ei havaittavissa ((*)
15	Esimerkki 2	" "	200	< 0,03	" "
	Esimerkki 3	1,3-pentadieni	500	< 0,03	" "
	Esimerkki 4	" "	100	< 0,03	" "
20	Esimerkki 5	" "	50	< 0,03	" "
	Esimerkki 6	3-metyyli-1,2-butadieni	100	< 0,03	" "
25	Esimerkki 7	" "	50	< 0,03	" "
	Esimerkki 8	2-metyyli-1-buteeni	100	< 0,03	" "
	Esimerkki 9	" "	50	< 0,03	" "
30	Esimerkki10	2-metyyli-1,3-butadieni	100	< 0,03	" "
35	Esimerkki11	" "	50	< 0,03	" "

(*) selvästi alle 0,5 mg H₂O₂/litra

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä pieniä määriä vinylideenikloridia sisältävän 1,1,-dikloori-1-fluorietaanin stabilisoimiseksi, **tunnettu** siitä, 5 että siihen lisätään riittävä määrä vähintään yhtä etyleenistä hiilivetyä, joka sisältää vähintään 4 hiiliatomia.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että etyleenisen hiilivedyn (etyleenisten hiilivetyjen) määrä 10 on 5-1000 ppm suhteessa 1,1-dikloori-1-fluorietaanin painoon, edullisesti 10-100 ppm.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että etyleeninen hiilivety on alkeeni. 15
4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että etyleeninen hiilivety on alkadieeni.
5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että etyleeninen hiilivety on aromaattinen yhdiste, edul- 20 lisesti styreeni tai α -metyylistyreeni.
6. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että etyleeninen hiilivety on syklinen ei-aromaattinen 25 yhdiste.
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että etyleenisen hiilivedyn kiehumispiste on 20-45 °C.
- 30 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että etyleeninen hiilivety on 1,3-pentadieeni, 3-metyyli-1,2-butadieeni, 2-metyyli-1-buteeni, 2-metyyli-1,3-butadieeni tai näiden yhdisteiden seos.

Patentkrav

1. Förfarande för stabilisering av 1,1-dikloro-1-fluoroetan innehållande små mängder vinylidenklorid, **kännetecknat** av att en tillräcklig mängd av minst ett etyleniskt kolväte innehållande minst 4 kolatomer tillsätts.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att mängden etyleniskt kolväte (etyleniska kolväten) är 5-1000 ppm i förhållande till vikten av 1,1-dikloro-1-fluoroetan, företrädesvis 10-100 ppm.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat** av att det etyleniska kolvätet är alken.

4. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat** av att det etyleniska kolvätet är alkadien.

5. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat** av att det etyleniska kolvätet är en aromatisk förening, företrädesvis styren eller α -metylstyren.

6. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat** av att det etyleniska kolvätet är en cyklisk icke-aromatisk förening.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att det etyleniska kolvätet har en kokpunkt 20-45 °C.

8. Förfarande enligt patentkrav 7, **kännetecknat** av att det etyleniska kolvätet är 1,3-pentadien, 3-metyl-1,2-butadien, 2-metyl-1-buten, 2-metyl-1,3-butadien eller en blandning av dessa föreningar.