

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 891475 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **891475**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C07C 29/70
C07C 31/38
C07C 31/40
C08G 79/02**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **28.03.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **28.03.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **30.09.1989**

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

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

29.03.1988 FR 8804086

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Atochem, La Défence 10 - 4 & 8, Cours Michelet 92800 Puteaux, France, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Pagniez, Guy, France, RANSKA, (FR)

2 •Potin, Philippe, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

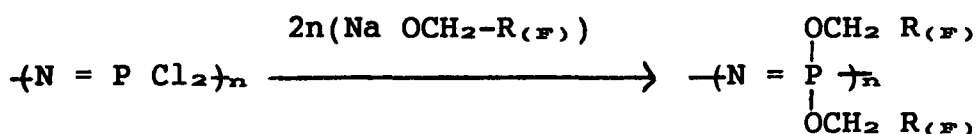
Natriumfluoralkoholaattien valmistusmenetelmä

Förfarande för framställning av natriumfluoralkoholat

Natriumfluorialkoholaattien valmistusmenetelmä

Keksinnön kohteena on parannettu natriumfluorialkoholaattien valmistusmenetelmä.

Fluorattujen alkoholien monista sovellutuksista voidaan mainita poly(fluorialkoksi)fosfatsiinien valmistus saatamalla natriumalkoholaatteja reaktioon polydikloorifosfatsiinin kanssa.



(ks. esimerkiksi US-patentti 3 515 688).

Natriumalkoholaattien valmistamiseksi alkalointireaktiossa natriumia tai jotain natriumyhdistettä hyväksi käyttäen on ehdotettu monia eri menetelmiä. Yksinkertaisuuden vuoksi kutsumme tätä reaktiota jäljempänä pelkäksi alkaloinniksi (sodation).

US-patentissa 3 702 833 ehdotetaan fluoratuille alkoholeille ja natriummetallille refluksointia tetrahydrofuraanissa (THF). Reaktiossa alkaa käytettävän alkoholin mukaan tapahtuva eri asteinen hajoaminen, jossa muodostuu natriumfluoridia ja voidaan havaita odotettu seoksen muuttuminen emäkseksi, käytettävän natriumin määrä vaikuttaa asiaan.

US-patentissa 4 357 458 ehdotetaan alkalointia soodalla käyttämällä hyväksi epätasapainoa, joka syntyy hiilivetytislauksessa, mukana poistuu reaktiossa muodostunutta vettä.

Tämä menetelmä vaatii pitkän reaktioajan (yleensä yli 20 tuntia).

US-patenteissa 4 568 779 ja 4 593 129 ehdotetaan natriumin hajottamista hienoksi ennen kuin se saatetaan kosketuksiin

fluorattujen alkoholien kanssa. Näin lisätään natriumin reaktiivisuutta ja voidaan käyttää alhaisempia lämpötiloja. Tässä menetelmässä tarvitaan kuitenkin reaktori, jossa on laitteet natriumin hienontamiseen ja toinen, jäähdytysreaktori, alkaloimisen toteuttamiseksi, substituointireaktio puolestaan toteutetaan vielä kolmannessa eri reaktorissa.

On huomattava, että vaikka natrium hienonnetaan, reaktio kestää kauan, koska se toteutetaan alhaisessa lämmössä.

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä, jolla ensisijaisesti saadaan toteutettua nopea fluorattujen alkoholien alkalointi.

Keksinnön mukaisesti menetelmässä käytettävät tai saatavat tuotteet eivät huonone millään tavalla.

Keksintö koskee myös menetelmää, jonka avulla voidaan toteuttaa samassa reaktorissa alkalointireaktio ja polydikloorifosfatsiinin substituointireaktio.

Menetelmä on tunnettu siitä, että siinä a) toteutetaan fluorattujen alkoholien alkalointi natriummetylaattia käyttäenliuoksessa, joka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat liuottimet, joiden kiehumispiste on korkeampi kuin metanolin ja/tai liuottimet, jotka voivat metanolin kanssa muodostaa atseotrooppisen seoksen ja b) otetaan valikoidusti talteen metanoli, jota vapautuu höyryistä, joita syntyy kun kohdassa a) saatua koostumusta refluksoidaan.

Liuottimella, jonka kiehumispiste on metanolin kiehumispistettä korkeampi, tarkoitetaan mitä tahansa liuosta, jossa tämä ominaisuus ilmenee ainakin tietyssä paineessa.

Metanolin valikoiva erotus voidaan toteuttaa käyttämällä sopivan huokoista molekyylliseulaa. On edullista käyttää seuloja, joissa huokosten läpimitta on noin 4 ångströmiä.

Toteutetaan seuraavat vaiheet:

1) Valmistetaan natriummetylaatti käyttämällä esimerkiksi natriumia ja metanolianhydridiä jossain edellä mainitun kaltaisessa liuottimessa, sellainen voi olla esimerkiksi THF, dimetoksietaani, bentseeni, sykloheksaani, dioksaani tai tolueeni.

Erään toteutusmuodon mukaan natriummetylaatti voidaan valmistaa metanoliyliijäämässä, joka sitten haihdutetaan ja korvataan liuottimella, joka voidaan valita edellä mainituista.

2) Pannaan samaan reaktoriin fluorattua alkoholia, jolla on alhainen kiehumispiste, yksin tai seoksena muitten fluorattujen alkoholien ja/tai muitten liikkuvan vedyn sisältävien yhdisteiden, kuten alifaattisten alkoholien tai fenolien, kanssa.

Fluoratut alkoholit voivat kuulua erilaisiin kaavan $R_{(F)}(CH_2)_n OH$ mukaisiin tuotteisiin, jossa kaavassa $R_{(F)}$ voi olla alifaattinen hiilivetyketju, joka sisältää 1-12 hiiliatomia, osittain fluorattu tai perfluorattu, ja n on 1 tai 0. Keksinnön kannalta erityisen hyvin sopivat mono-, di- ja trifluorietanolit.

3) Kiehutetaan kohdasta 2) saatua koostumusta.

Höyryt muodostuvat metanolista, fluoratusta alkoholista ja liuottimesta. Ensimmäisessä toteutusmuodossa (kuvio 1) höyryt nousevat molekyyliaseulan (esimerkiksi zeoliitti 4A) sisältävän kolonnin läpi, tiivistyvät ja laskeutuvat taas reaktoriin.

Eräässä toisessa toteutusmuodossa (kuvio 2) höyryt tiivistyvät suoraan ja kondensaatti kulkeutuu ylhäältä alas molekyyliaseulakolonnin, jonka lappo pitää täynnä.

Kolmannessa toteutusmuodossa (kuvio 3) höyryt tiivistyvät suoraan ja kondensaatti kulkeutuu ylhäältä alas pitkin sanottua molekyylliseulakolonnia. Jokaisessa kuviossa 1 on reaktori, 2 molekyylliseulakolonne ja 3 kondensaattori.

Kaikissa kolmessa tapauksessa molekyylliseula pidättää valikoivasti metanolin, fluorattu alkoholi ja liuotin palaavat reaktoriin.

Reaktion loppu voidaan helposti todeta metanolin puuttumisena vapaana tai natriummuodossaa reaktioseoksessa.

Paitsi, että reaktioon osallistuvat aineet ja/tai alkalointireaktiossa syntyvät tuotteet eivät huonone lainkaan, keksinnön huomattavaksi eduksi voidaan lukea myös se, että saatavat natriumfluorialkoholaatit voidaan käyttää suoraan, samassa reaktorissa, polydikloorifosfatsiinien substituointireaktiossa. Edellä mainitulla tavalla saatuun seokseen voidaan yksinkertaisesti lisätä polydikloorifosfatsiini, edullisesti liuoksen muodossa jossain hiilivedyissä, esimerkiksi jossain aromaattisessa mono- tai polysyklisessä hiilivedyissä (bentseeni, naftaleeni) tai seosta, joka sisältää näitä tuotteita ja suorittaa sitten tämä substituointireaktio tavanomaisissa olosuhteissa.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä.

Esimerkeissä kaikki vaiheet on suoritettu typpipaineistuksessa liuottimien ja dehydratoitujen reaktioon osallistuvien aineiden kanssa. Natriumista on poistettu tarkoin kaikki sooda.

Esimerkki 1 (vertaileva)

Reaktoriin pannaan 26,22 g (0,262 moolia) trifluorietanolia, 24,55 g (0,122 moolia) omega-1-perfluoriaalkanolia ($\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_{2,4} \text{CH}_2 \text{OH}$), 150 g dietyleeniglykolidimetyylieetteriä ja 8,03 g (0,349 atomia) natriumia.

Seosta pidetään 60°C:ssa. Natrium häviää tällöin 2 tunnissa. Natriumin hävitessä ilmestyy runsaasti sakkaa ja reaktioseos tummuu.

Seoksen teoreettisen emäksisyyden täytyy olla 0,349 ekvivalenttia. Happamuuden mittauksissa todetaan emäksisyyden olevan vain 0,026 ekvivalenttia. Natriumista on siis kulunut 92,5 % reaktiossa fluorin kanssa. Tämän vahvistaa sakan analyysi.

Esimerkki 2 (vertaileva)

3,29 g (0,143 atomia) natriumia hajotetaan hienojakoiseksi sekoittamalla voimakkaasti 196 g:ssa tolueenia refluksoiden. 0°C:een jäähtyneeseen seokseen lisätään 43,85 g (0,217 moolia) omega-1-perfluorialkanolia.

0-10°C:ssa ei ole havaittavissa reaktiota.

10-20°C:ssa ilmenee heikkoa vedyn vapautumista.

Reaktiota pidetään yllä 24 tuntia 25°C:ssa. Kaikki natrium häviää ja muodostuu valkea saos.

Happamuuden mittauksissa emäksisyys on 0,114 ekvivalenttia odotetun 0,143:n asemesta, häviö 20 %.

Esimerkki 3

Valmistetaan natriummetylaattimetanoliliuos käyttämällä 180 g metanolia ja 3,40 g natriumia (0,147 atomia).

Metanoli haihdutetaan ja korvataan 300 ml:lla THF:a. Liuokseen lisätään seos, jossa on 9,98 g (0,0997 moolia) trifluorietanolia, 9,61 g (0,0476 moolia) 1,1'-trihydro-omega-1-perfluorialkanolia ja 1,50 g (0,0108 moolia) ortoallyyli-fenolia.

Reaktoriin on liitetty kuvion 2 mukainen laitteisto, jossa kolonnissa on 140 g molekyyliseula-ainetta 4A.

Aletaan refluksoida. Höyryt kulkevat siis molekyyliseulan läpi ennen kuin palaavat reaktoriastiaan. 2 tunnin kuluttua reaktoriseoksessa ei voida havaita lainkaan metanolia. Minkäänlaista saostumista ei ilmene.

Happoannostusmittaus osoittaa 0,147 ekvivalentin emäksisyyttä eli $R_{(F)}(CH_2)ONa$:n kvantitatiivista saantoa.

Esimerkki 4

Valmistetaan natriummetylaattimetanoliliuos käyttämällä 20 g metanolia ja 2,135 g natriumia (0,0928 atomia).

Metanoli haihdutetaan ja korvataan 217,5 g:lla dimetoksietaania.

Liuokseen lisätään 5,545 g (0,055 moolia) trifluorietanolia, 5,778 g (0,029 moolia) 1,1'-trihydro-omega-1-perfluorialkanolia ja 0,825 g (0,006 moolia) ortoallyylifenolia.

Reaktorissa on laitteisto, jossa on takaisinvirtauskondensaattori, jossa kondensaatit palaavat reaktoriastiaan kuvion 1 mukaisesti ja kolonnissa on 65 g molekyyliseula-ainetta 4A.

2 tunnin refluksoinnin jälkeen reaktoriseoksessa ei ole kuin 3 ppm metanolia, eikä minkäänlaista saostumista ilmene.

Happoannostusmittaus osoittaa 0,093 ekvivalentin emäksisyyttä eli natriumfluorialkoholaattien kvantitatiivista saantoa.

Esimerkki 5

Esimerkin 4 mukaisesti saatuun alkoholaattien liuokseen lisätään liuosta, jossa on 4,93 g polydikloorifosfatsiinia (0,085 klooriekvivalenttia), 14,8 g naftaleeniä ja 14,8 g bentseeniä.

Pidetään 12 tuntia 70°C:ssa.

Reaktioseos konsentroidaan ja liuotetaan uudestaan minimimäärään THF:a, suodatetaan piimaalla ja saostetaan metanolissa. Trituroidaan sitten metanolissa ja kuivataan tyhjössä (lämpötila 60°C, paine alennettu 133 Pa:iin).

Näin saadaan 12,46 g polymeeriä kumimaisessa muodossa, saanto on 85 % suhteessa käytettävään polymeeriin.

Esimerkki 6

Valmistetaan natriummetylaattimetanoliliuos käyttämällä 6 g metanolia 200 g:ssa dimetoksietaania ja 3,430 g natriumia (0,149 atomia).

Liuokseen lisätään 8,720 g (0,087 moolia) trifluorietanolia, 8,438 g (0,042 moolia) 1,1'-trihydro-omega-1-perfluorialkannolia ja 4,508 g (0,033 moolia) ortoallyylifenolia.

Reaktorissa on laitteisto, jossa on takaisinvirtauskondensaattori, jossa kondensaatit palaavat reaktoriastiaan kuvion 3 mukaisesti ja kolonnissa on 65 g molekyylliseula-ainetta 4A.

2 tunnin refluksoinnin jälkeen reaktoriseoksessa ei ole kuin 6 ppm metanolia, eikä minkäänlaista saostumista ilmene.

Happoannostusmittaus osoittaa 0,150 ekvivalentin emäksisyyttä eli kvantitatiivista saantoa.

Esimerkki 7

Esimerkin 6 mukaisesti saatuun alkoholaattien liuokseen lisätään liuosta, jossa on 7,83 g polydikloorifosfatsiinia (0,135 klooriekvivalenttia), 23 g naftaleeniä ja 23 g bentseeniä.

Pidetään 12 tuntia 70°C:ssa.

Reaktioseos konsentroidaan ja liuotetaan uudestaan THF:in, suodatetaan piimaalla, konsentroidaan ja saostetaan meta-

nolissa. Trituroidaan sitten metanolissa ja kuivataan tyh-
jössä (lämpötila 60°C, paine alennettu 133 Pa:iin).

Näin saadaan 19,09 g polymeeriä eli saanto on 82 %.

U
R
A
A
O
O

O
O
A
O
O
A

Patenttivaatimukset

1. Natriumfluorialkoholaattien valmistusmenetelmä, tunnettu siitä, että siinä a) toteutetaan fluorattujen alkoholien alkalointi natriummetylaattia käyttäen liuoksessa, joka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat liuottimet, joiden kiehumispiste on korkeampi kuin metanolin ja/tai liuottimet, jotka voivat metanolin kanssa muodostaa atseotrooppisen seoksen ja b) otetaan valikoidusti talteen metanoli, jota vapautuu höyryistä, joita syntyy kun kohdassa a) saatua koostumusta refluksoidaan.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että metanolin selektiivinen erottaminen tehdään molekyyliseulaa käyttäen.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että molekyyliseulan huokosten keskimääräinen läpimitta on noin 4 ångströmiä.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että siinä a) valmistetaan natriummetylaatti käyttämällä natriumia ja metanolianhydridiä patenttivaatimuksen 1 mukaisessa liuottimessa tai käyttämällä natriumia ja metanoliylimäärää, haihduttamalla ja korvaamalla sitten edellä määritellyn kaltaisella liuottimella b) lisätään sanottuun seokseen yhtä tai useampaa fluorattua alkoholia, mahdollisesti seoksena muitten liikkuvan vedyn sisältävien yhdisteiden kanssa c) kiehutetaan koostumusta ja erotetaan metanoli saattamalla koostumus läpi molekyyliseulan sisältävän kolonnin.
5. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-4 mukaista menetelmää käyttämällä aikaansaatuojen tuotteiden soveltaminen polydikloorifosfatsiinien substituointiin.

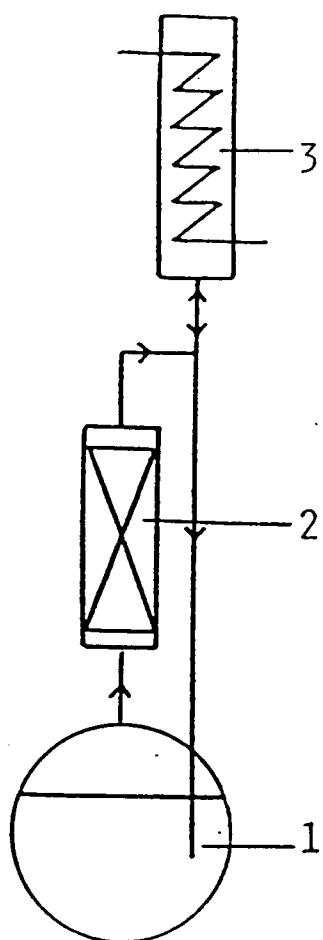


FIG. 1

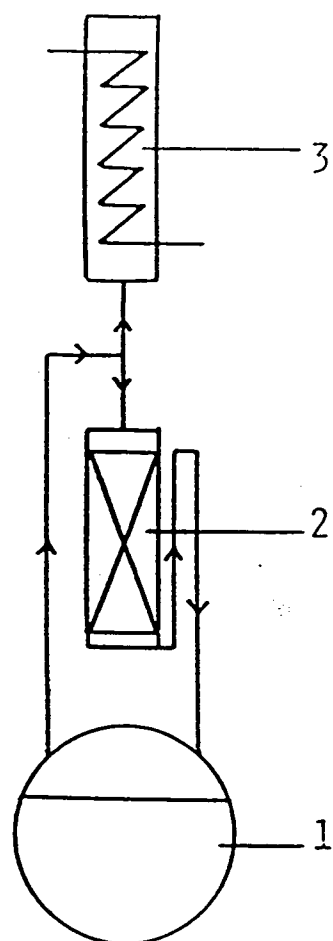


FIG. 2

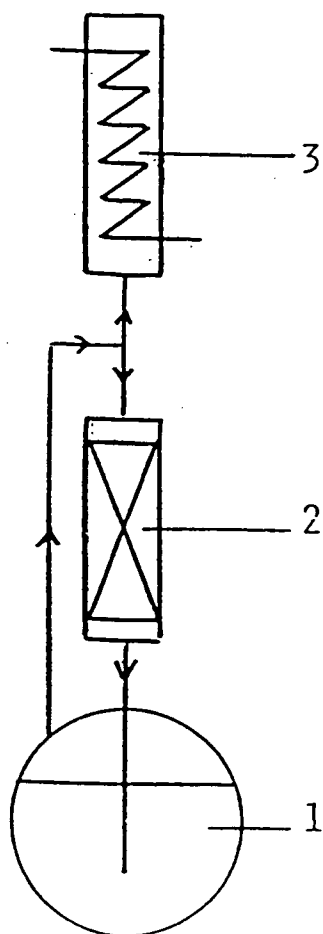


FIG. 3

TUTKIMUSRAPORTTI

KÄÄNNÄ!

