[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07C 19/08
C07C 17/42
C08K 5/02

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93102302.5

[45]授权公告日 2002 年 1 月 16 日

[11]授权公告号 CN 1077872C

[22]申请日 1993.2.26 [24]颁证日 2002.1.16
[21]申请号 93102302.5
[30]优先权
[32]1992.4.6 [33]US [31]07/863,611
[32]1992.11.18 [33]US [31]07/978,956
[73]专利权人 北美埃尔夫爱托化学股份有限公司
地址 美国宾夕法尼亚州
[72]发明人 理查德·M·克鲁克
马厄·Y·埃尔斯海克
[56]参考文献

EP0353059A1	1990. 1.31	C07C19/08
EP0399705A1	1990.11.28	C07C19/08
JP平2-123119	1990. 5.10	C08G18/50
US3696156	1992.10. 3	C07C17/38
US5135680	1992. 4. 4	C09K3/00

审查员 郭 俭

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 林蕴和

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备稳定的 1,1-二氯-1-氟乙烷的方法及由其制得的产品

[57]摘要

本发明涉及通过将 1,1-二氯-1-氟乙烷(141b)与氧化铝在约 0—100 ℃的温度下接触制备储藏稳定的 141b,含这种处理的 141b 的组合物，和用它们制备聚氨基甲酸乙酯和聚异氰脲酸酯泡沫。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种制备稳定的 1,1-二氯-1-氟乙烷的方法，其特征在于，它包括将所述 1,1-二氯-1-氟乙烷与活性氧化铝在 20 至 40 ℃ 的温度下分批或连续地接触几秒钟到 48 小时，当分批接触时，活性氧化铝与 1,1-二氯-1-氟乙烷的重量比为 0.42 。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于， 1,1-二氯-1-氟乙烷是液体。

3. 一种储藏稳定的 1,1-二氯-1-氟乙烷，其特征在于，它是通过将所述 1,1-二氯-1-氟乙烷与活性氧化铝在 20 至 40 ℃ 的温度下分批或连续地接触几秒钟到 48 小时制得，当分批接触时，活性氧化铝与 1,1-二氯-1-氟乙烷的重量比为 0.42 。

说　明　书

制备稳定的 1,1-二氯-1-氟乙烷的方法及由其制得的产品

本申请是未审定申请 No. 07/863,611，申请日为 1992.4.6 的部分延续。

本发明涉及使 1,1-二氯-1-氟乙烷（“141b”)储藏稳定的方法，和作为发泡剂的应用，在由它制备的多羟基化合物配方或相应的聚氨基甲酸乙酯或聚异氰脲酸酯泡沫中是稳定的且不易分解。特别地，本发明涉及将氧化铝用于稳定 141b，在储藏或使用过程中抗分解。

在目前的纱领域中更多地关注于将 141b 作为 CFC-11(三氯氟甲烷)的替代，作为泡沫发泡剂，溶剂，等。然而，发现在 141b 的制备过程中，如通过将氟化氢与 1,1,1-三氯乙烷或 1,1-二氯乙烯（“VDC”）反应，会得到不需要的杂质如不饱和碳化合物 (包括 VDC)。这样，已经研制了经光氯化作用将 VDC 从 141b 中除去的过程，正如在 U.S.Patent No. 4,948,479 中所揭示的。

然而，现在发现，即使用这种提纯方法制备的 141b 在储藏过程中也是不稳定的，会产生不需要的副产物如光气。这样，工业上就需要制备储藏稳定的 141b 的方法。

如在 U.S.Patent No. 5,135,680，中所记载的，141b 在发泡剂的应用中同样存在着稳定性问题，其描述如下，“聚氨基甲酸乙酯和聚异氰脲酸酯泡沫通常通过将有机聚异氰酸酯（包括二异氰酸酯)-‘A’组分与含有机多羟基化合物，发泡剂，表面活性剂，催化剂和可能的其它添加剂如阻燃剂，抗氧剂和 U.V.稳定剂的预混多羟基化合物-‘B’组分反应制备。这种 A 和 B 组分可以分开容器形式被最终使用者购得并储藏以备今后使用。由于在 B 端预混物的储藏和

制备泡沫的过程中发现HCFC发泡剂的分解，因而极希望HCFC组合物能抑制这种分解。例如，已发现在制备泡沫的过程中优选的141b发泡剂分解达约1%，(基于配方和反应条件)，各种分解产物中主要产物是1-氯-1-氟乙烯（“1131a”）。由于毒性的影响以及分解是通过形成等量的酸而后导致催化剂失活而完成的，因而希望抑制这种分解。”

本发明揭示了使141b储藏稳定的方法，包括在0—100℃（优选地为20—40℃）的温度下将所述141b与氧化铝接触；所得储藏稳定的141b组合物只包含141b或为包含于含多羟基化合物，和任意其它组份如表面活性剂，催化剂和阻燃剂的预混组合物的141b；泡沫组合物含141b，多羟基化合物，和聚异氰酸酯；由这种组合物制备泡沫的方法；以及所得泡沫。

现在发现，经氧化铝处理的141b在储藏过程中是稳定的不易分解。特别惊奇的是发现氧化铝对除去任何已形成的光气并进一步阻止它在储藏过程中再次出现都是有效的。作为比较，用氢氧化钠溶液除去141b中的光气不能阻止光气在储藏过程中再次出现。同样惊奇的是发现这样处理的141b作为发泡剂的应用时，不需要加入抑制剂，是稳定的且不易分解成1131a。

任何氧化铝都可使用，并不要求特别的晶体结构，优选使用的氧化铝具有高表面积如已发现的活性氧化铝，下述实施例1和2列举了各种在商业上可购买的活性氧化铝的有效性。

可分批或连续处理141b，如将141b在氧化铝床上通过。

温度的范围约0—100℃，优选地约20—40℃，更高的温度将导致生成不需要的分解产物，较低的温度会使光气的吸附速率显著下降。

接触时间按情况变化，从几秒到48小时或更长，最佳时间随接触方法，氧化铝床的尺寸，141b的流动速率，141b中的光气量（若

有的话)等而变化，如由文献中技术熟练者容易地确定。

下面列举了以液体状态来处理 141b 的方法，同样也可以气体状态来处理 141b。

本发明列举的下述实施例中使用的"纯"141b 是经如 U.S.-Patent No. 4,948,479 中所述的方法制备的，即将氟化氢和 1,1,1-三氯乙烷反应，经光氯化作用，蒸馏制得，典型的产物分析如上述专利表 1 中所列。然而，本发明同样可经其它方法制备 141b，如将 HF 与 1,1-二氯乙烯反应。

实施例 1-在室温下 (约 22℃)将含在储藏时已形成的约 12ppm 光气的 A"纯化"液体 141b(120g)与 50g 各种商业上可买到的，干燥的活性氧化铝 (La Roche's A201,和 A204, Alfa Thiokol's γ 氧化铝,Harshaw's Al 4126, 和 Alcoa's 5χ7 LDS)分批混合经 1 个半小时。用 4-(p-硝基苄基)吡啶对光气进行分光光度分析，在各种情况下测得光气降至 3ppm 以下。

实施例 2-在此实施例中室温下将含约 14ppm 光气的 141b 以 20ml/min 的加料速度通过各种装在 100ml 滴定管内的干燥的活性氧化铝 (La Roche's 210, 202, 204.1, 和 204.4)床 (每种都为 85g)，接触时间约为 5.3 分钟。对用 4 种氧化铝处理过的 141b 一一进行分析，测得光气量小于 0.4ppm。

实施例 3-将实施例 2 经氧化铝处理的 141b 在有空气存在的条件下紫外照射 4 小时，这种照射 5 小时后，室温下模拟老化 1 年。分析表明没有明显的光气生成；相反，未经处理的 141b 经照射，有 20ppm 的光气生成。

实施例 4-除了只使用 8g 活性氧化铝，且接触时间为 0.53 和 0.26 分钟，基本上重复进行用 La Roche 204.4 氧化铝的实施例 2 的试验，0.53 分钟时光气降至 0.4ppm 或更少；0.26 分钟时，光气降至约 1ppm。

作为发泡剂的应用，同样可将 141b 加入含多羟基化合物的组合物或含多羟基化合物，催化剂，表面活性剂，和任意其它添加剂的完整配制的 B 组份配方中。典型的多羟基化合物，例如，由 Stepan 公司销售的 Stepanol PS 2502A,芳族聚酯多羟基化合物；由 Cape 工业公司销售的 Terate 203，芳族聚酯多羟基化合物；由 BASF 公司销售的 Pluracol Polyol 975,以蔗糖基的多羟基化合物；由 Olin 销售的 Poly-G 71 － 530 聚醚多羟基化合物固体；和由 BASF 提供的 Quadrol，以胺基多羟基化合物。典型的催化剂包括由 Mooney 化学公司销售的 Potassium HEX-CEM,辛酸钾；由 Air Products 公司销售的 Polycat 41，N,N,N-三 (二甲基氨基丙基)环己三嗪；由 Air Products 公司销售的 Polycat 8，N,N-二甲基环己胺；由 Air Products 提供的 Dabco TMR-30，2,4,6-三 (二甲氨基甲基)苯酚；和由 Air Products 公司提供的 Dabco K-15，溶于二甘醇的 2-乙基己酸钾。典型的表面活性剂为 Dow Corning 193,硅氧烷聚合物。典型的 A 组份为由 Miles Inc.，提供的 Mondur E-489，二异氰酸芳基酯，或由 BASF 提供的 Lupranate M20S，聚二异氰酸亚甲基酯。

实施例 5-用未经处理的 141b 和室温下用 La Roche 204.4 氧化铝处理 5 分钟的 141b 制备聚氨基甲酸乙酯泡沫，在每种情况下，通过搅拌含多羟基化合物 (100g Stepanol PS 2502A),141b(25.8g),表面活性剂 (1.51g Dow Corning 193),催化剂(2.82g Potassium HEX-CEM 和 0.7g Polycat 41),和二异氰酸酯 (127.2g Mondur E-489)的配方制备泡沫，取出热的泡沫约 1 小时冷至室温，在 121 ℃下固化泡沫 20 小时后，通过粉碎从泡沫中心取出的样品并将释出的气体混合物直接注射入气体色谱仪中分析泡沫单元气体，测得由未处理 141b 制得的泡沫的单元气体中含 2587ppm1131a，由用氧化铝处理 141b 制得的泡沫的单元气体中只含 820ppm 1131a 。