

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 912296 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentsökan - Patent application 912296

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C 19/08
C07C 17/20

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 10.05.1991

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 10.05.1991

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 12.11.1991

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

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

11.05.1990 FR 9005908

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Cheminal, Bernard, France, RANSKA, (FR)

2 •Lacroix, Eric, France, RANSKA, (FR)

3 •Lantz, André, Vernaison, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Menetelmä 1,1,1,2-tetrafluorikloorietaanin ja pentafluorietaanin valmistamiseksi

Ett förfarande för framställning av 1,1,1,2-tetrafluorokloroetan och pentafluoroetan

Menetelmä 1,1,1,2-tetrafluorikloorietaanin ja pentafluorietaanin valmistamiseksi - Ett förfarande för framställning av 1,1,1,2-tetrafluorokloroetan och pentafluoroetan

5

Tämän keksinnön kohteena on jatkuva menetelmä 1,1,1,2-tetrafluorikloorietaanin (F124) ja pentafluorietaanin (F125) valmistamiseksi, erityisesti näiden kahden yhdisteen valmistaminen fluoraamalla kaasufaasissa 1,1,1-trifluoridikloorietaania (F123) fluorivetyhapon avulla jonkin katalysaattorin läsnäollessa.

F124- ja F125-yhdisteitä voidaan käyttää perkloorifluorihillivetyjen (CFC) asemesta aerosoleissa (ponneaineet) ja jäähdytyslaitteissa. Tehokkaita menetelmiä niiden teolliseen valmistamiseen tutkitaan nykyisin.

Patentissa US-4766260 kuvataan F123- ja F124-yhdisteiden valmistamista hydrofluoraamalla perhalogenoituja olefiineja kaasufaasissa, tarkoituksena minimoida F125:n muodostuminen. Esimerkissä 13 (palsta 6) kuvataan tetrakloorietyleenin fluoraamista katalysaattorina $\text{CrCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; vaikka lämpötila on 350°C , kosketusaika pitkä (60 sekuntia) ja moolisuhde $\text{HF}/\text{C}_2\text{Cl}_4$ huomattava (6/1), F124- ja F125-selektiivisyydet ovat heikot (33,3 % ja 7,2 %).

Japanilaisessa patenttihakemuksessa, joka on julkaistu numerolla 48-72105/73, puolestaan on kohteena kromi(III) (CrCl_3) -pohjaisen hiilialustalla olevan katalysaattorin käyttö halogenoitujen olefiinien katalyyttisessä fluoraamisessa kaasufaasissa, ja siinä esimerkissä 4 kuvataan tetrakloorietyleenin fluoraamista. Myös siinä, vaikka reaktiolämpötila on 400°C ja moolisuhde $\text{HF}/\text{C}_2\text{Cl}_4$ huomattava (5/1), muodostuvien tuotteiden koostumus rajoittuu F121:een ($\text{CHCl}_2\text{-CFCl}_2$: 6,8 %), F122:een ($\text{CHCl}_2\text{-CClF}_2$: 10,5 %) ja F123:een (82,7 %).

Patentti US-3258500 kuvaa yhtenäisen tai alumiinialustalla olevan kromin käyttöä katalyyttisissä fluorausreaktioissa kaasufaasissa. Erityisesti esimerkki 17 (palsta 14) kuvaa tetrakloorietyleenin fluoraamista. Lämpötilan ollessa 400 °C ja moolisuhteen HF/C₂Cl₄ 6,2/1 selektiivisyys F123 + F124 + F125 on huono (47,7 %); lämpötilan alentaminen (300 °C) parantaa selektiivisyyttä (79,7 %), mutta jakauma kallistuu tällöin voittopuolisesti vähemmän fluorattuihin yhdisteisiin (F123 ja F124) päin.

Patenttihakemus EP-0349298 kuvaa yhdisteiden F123 ja F124 syntetointia pentahalogeenietaaneista käyttäen katalyyttistä fluoraamista kaasufaasissa alumiinille asetetun kromista, koboltista, nikkelistä ja manganeesistä valitun metalliyhdistekatalysaattorin läsnäollessa. Asiakirjassa korostetaan toisaalta katalysaattorin lisääntyntä aktivoitumista fluorivetyhapon vaikutuksesta (vähintään 90 % alustasta on aktivoinnin jälkeen AlF₃-muodossa) ja toisaalta F125:n minimaalista muodostumista reaktion aikana. Esimerkissä 6, jossa kuvataan F122:n fluoraamista 350 °C:ssa pitkällä kosketusajalla (30 sekuntia), F125-selektiivisyys on vain 1,1 % ja kumuloitunut selektiivisyys (F123 + F124 + F125) vain 71,5 %. Esimerkissä 5, jossa kuvataan F123:n fluoraamista kaasufaasissa NiCl₂/Al₂O₃ katalysaattorina 400 °C:ssa, kosketusaika 30 sekuntia ja moolisuhde HF/F123 tasan 4, F125-selektiivisyys on vain 7,5 %.

Fluorattujen alifaattisten hiilivetyjen tuottamiseksi tarkoitettua menetelmää, joka pohjautuu halogenoitujen alifaattisten vähintään yhden muun halogeeniatomin kuin fluorin sisältävien hiilivetyjen fluorivetyhappofluoraamiseen kaasufaasissa, kuvataan patentissa US-3755477, siinä katalysaattori on yhtenäinen kromioksidi, joka on käsitelty höyryllä ennen kalsinointia ja fluorivetyhappoaktivointia käyttäen. Esimerkissä 25 käytetään tällaista katalysaattoria F123:n fluoraamiseen 390 °C:ssa moolisuhteen HF/F123

ollessa huomattava (9,5/1); F125- ja F124-selektiivisyydet ovat 67 ja 21 %, mutta lisäksi on havaittavissa kierrätykseen kelpaamattoman klooripentafluorietaanin (F115) 2,5-prosenttinen selektiivisyys.

5

Alan nykyistä tilaa tarkasteltaessa näyttää ilmeiseltä, että on vaikeaa syntetoida kahta haluttua yhdistettä (F124 ja F125), niin että selektiivisyys olisi hyvä ja tuottavuus merkittävä, kun käytetään tetrakloorietyleenin tai F122:n suoraa fluoraamista. Kun lähdetään tetrakloorietyleenistä, eivät huomattavat kosketusajat, lämpötilat ja moolisuhteet riitä, vaan näyttää olevan vaikeaa saada F124:ää ja erityisesti F125:tä niin että saanto olisi hyvä. Näiden kahden yhdisteen valmistaminen on helpompaa kun lähdetään F122:-sta, mutta tällöin on vaikeutena selektiivisyys (muodostuu huomattavat määrät sivutuotteita).

Patentissa US-3755477 puolestaan osoitetaan, että lähdettäessä F123:sta F125:n syntetoinnissa moolisuhteiden (9,5) ja lämpötilan (390 °C) suurista arvoista huolimatta muodostuu samanaikaisesti huomattava määrä ei-toivottua F115:tä.

F124 ja F125 ovat niin merkittäviä CFC-yhdisteiden korvauksia, että niiden teolliseen tuottamiseen tarvitaan erityisen tehokas menetelmä, eli että saavutettaisiin:

- erittäin huomattava F124- ja F125-selektiivisyys
- hyvä F124- ja/tai F125-tuotto
- suuri joustavuus ohjata tuotto F124- tai F125-voittoseksi sivutuotteiden syntymisen jäädessä kuitenkin minimaaliseksi.

Tällainen menetelmä on nyt keksitty. Siinä fluorataan kaasufaasissa vähintään yksi pentahalogeenietaani $C_2HX_{2-n}F_{3+n}$, jossa X on kloori- tai bromiatomi ja n on 0 tai 1, käyttäen fluorivetyhappoa, katalysaattorina katalyyttinen määrä kro-

mia, jonka hapetusaste on tasan tai yli 3, alustana aktiivihili. Tällaista katalysaattoria käytettäessä F124- + F125-selektiivisyydeksi saadaan noin 95 % tai enemmän samalla kun saadaan minimoitua F124a:n (1-kloori-1,1,2,2-tetrafluorietaani) muodostuminen.

Lähtöpentahalogeenietaani saisi edullisesti olla F123, yksin tai seoksena F123a:n (1,2-dikloori-1,1,2-trifluorietaani) kanssa. F125:n edulliseen valmistamiseen voidaan lähtötuotteena kuitenkin käyttää F124:ää, sen isomeeriä F124a, F123b:tä (1,1-dikloori-1,2,2-trifluorietaani) tai jotain näiden yhdisteiden seosta. Toisaalta joitain reaktiotuotteita (esimerkiksi F122, C_2Cl_4 , $CFCl = CCl_2$, $CF_2 = CCl_2$ ja F124a) voidaan uudelleenkierrättää fluorausreaktoriin.

Tämän keksinnön piiristä ei siis poikettaisi, vaikka reaktoriin syötettäisiin seosta, joka sisältää vähintään 50 mooli% F123:a ja/tai F124:ää, 0-5 mooli% alifluorattuja yhdisteitä ja 0-50 mooli% F123a:ta, F123b:tä ja/tai F124a:ta.

Vaikka klooratut pentahalogeenietaanit $C_2HCl_{2-n}F_{3+n}$ ovat suositeltavampia, keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan käyttää niiden bromattuja homologeja, esimerkiksi: 1-bromi-1-kloori-2,2,2-trifluorietaani ($CF_3CHBrCl$), 1,1-dibromi-2,2,2-trifluorietaani (CF_3CHBr_2), 1-bromi-2-kloori-1,1,2-trifluorietaani ($CF_2BrCHClF$) tai 1,1-dibromi-1,2,2-trifluorietaani ($CFBr_2CHF_2$).

Tässä menetelmässä käytettävä katalysaattori voidaan valmistaa impregnoimalla aktiivihili kromipohjaisen yhdisteen liuoksella. Kromipohjainen aktiivinen aine voi olla oksidien, hydroksidien, halogenidien (poikkeuksena jodi), oksihalogenidien, nitraattien, sulfaattien tai muiden kromiyhdisteiden muodossa, suositeltavimpana kromi(III)oksidi.

Katalysaattorin aktiivisen aineen pitoisuus kromimetallina ilmaistuna voi vaihdella alueella 0,1- 50 paino%, edullisesti alueella 1-20 paino%.

5 Eräs erityisen edullinen katalysaattori on kromioksidipohjainen katalysaattori aktiivihiilellä, jonka kokonaisspesifinen pinta oli suuri (yli 800 m²/g). Tämän tyyppinen katalysaattori voidaan valmistaa, kuten patentista EP-0055659 ilmenee, impregnoimalla aktiivihiili kromitrioksidin vesiliuoksella, kuivaamalla 100-300 °C:ssa, edullisesti 150-200 °C:ssa. Lopullisessa katalysaattorissa suurin osa kromitrioksidista pelkistyy seskvioksidiksi Cr₂O₃ nimenomaan aktiivihiilen vaikutuksesta.

15 Kuivan katalysaattorin aktivointi on vaativaa ja se tulee sovittaa aktiivihiilialustalle asetettavan katalyyttisen aineen määrän mukaan. Yleisesti ottaen aktivoimattomia happea sisältämättömiä katalysaattoreita ei voida fluorata happilähteen (esimerkiksi ilman) läsnäollessa, eikä myöskään suorittaa lämpökäsittelyä tällaisen happilähteen läsnäollessa. Sen sijaan katalysaattori, jonka katalyyttisenä osana on kromin oksidi, voidaan mahdollisen tehostetun typ-
 20 pikuihvaamisen (noin 400 °C:ssa) jälkeen fluorata suoraan typellä laimennetun tai laimentamattoman fluorivetyhapon kanssa. Katalysaattorin aktiivisuuden säilyttämiseksi on edullista tarkkailla aktivoimisen eksotermisuutta ja varoa saattamista liian korkeisiin lämpötiloihin (600-700 °C). On siis suositeltavaa alkaa fluoraus matalassa lämpötilassa ja vasta "eksotermisyysaaltojen" jälkeen lisätä lämpötilaa asteittain, niin että aktivoinnin lopuksi ollaan 350-450 °C:ssa.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä pentahalogeenietaanin fluoraus HF:llä voidaan toteuttaa lämpötilan ollessa 250-
 35 470 °C, erityisesti 280-410 °C. Kuitenkin, jos reaktiota halutaan ohjata F124-voittoiseksi, sopiva työskentelylämpö-

tila on mainitun lämpötila-alueen alempia lukemia (300-330 °C); käänteisesti korkeampi lämpötila taas suosii F125-synteesiä.

5 Kosketusaika keksinnön mukaisessa reaktiossa on 3-100 sekuntia, erityisesti 5-30 sekuntia. Pyrittäessä tasapuolisesti hyvään F123:n konvertoitumiseen ja korkeaan F124- ja/tai F125-tuottavuuteen sopivin aika on 7-15 sekuntia.

10 Moolisuhde HF/pentahalogeenietaani voi vaihdella 1/1 - 20/1, edullisesti 2/1 - 9/1. Tässäkin F123:n konvertoitumisaste ja muodostuvien tuotteiden jakauma riippuu valitun moolisuhteen mukaan, moolisuhteen lisääminen parantaa F123:n konvertoitumisastetta ja muuttaa muodostuvat tuotteet
15 voittopuolisesti fluoratummiksi yhdisteiksi (F125). On kuitenkin huomattava, että pienempi moolisuhde (alle 2) lisää kierrätykseen kelpaamattomien tuotteiden (perhalogeenietaanit ja tetrahalogeenietaanit) muodostumista.

20 Keksinnön mukainen fluorausreaktio voidaan toteuttaa fluorausreaktorissa kaasufaasissa kiinteällä alustalla tai leijukerroksessa. Laitteiston valmistusmateriaalin tulee kestää vetyhappoja kuten HCl ja HF, sopivia ovat esimerkiksi "Hastelloy" tai "Inconel", joissa voidaan käsitellä syövyttäviä vetyhappoja sisältäviä seoksia.

Keksinnössä fluorausreaktio voidaan toteuttaa ilmakehän paineessa tai sitä suuremmassa paineessa. Käytännön syistä tavallisimmat arvot sijoittuvat alueelle 0-25 suhteellista baaria.
30

Keksinnön mukaista menetelmää käytettäessä haluttujen pentahalogeenietaanien F124 ja F125 selektiivisyysaste on erinomainen (tasan tai yli noin 95 %), ja isomeerien a ja
35 kierrätykseen kelpaamattomien tuotteiden (perhalogeenietaanit ja tetrahalogeenietaanit) määrä on hyvin vähäinen.

Keksinnön mukaisen menetelmän etuja on myös sen suuri joustavuus: kuten seuraavista esimerkeistä ilmenee, moolisuhde F124/F125 voi saatavassa tuotteessa vaihdella alueella 10/1 - 1/10 valmistusolosuhteiden mukaan. Toisaalta mahdollisuus vaikuttaa moolisuhteisiin sekä lyhyet kosketusajat johtavat hyvään tuottavuuteen samalla kun F123:n transformoitumisaste pysyy tyydyttävänä.

Muodostuvat alifuoratut (F122: 0-0,2 % ja F1111: 0,1-1,2 %) voidaan eristää tai uudelleenkierrättää yhdessä transformoitumattoman F123:n ja F123a:n kanssa. Haluttaessa myös yhdisteet F124 ja F124a voidaan uudelleenkierrättää reaktoriin F125:n tuottavuuden parantamiseksi.

Seuraavissa keksintöä kuvaavissa ei-rajoittavissa esimerkeissä esiin tulevat prosentit ovat mooliprosentteja ja käytettävä kloorivetyhappo on erittäin vähän vettä sisältävä kaupallinen tuote.

Esimerkki 1

CrIII/hiili -katalysaattorin valmistaminen

250 ml(103 g) etukäteen 150 °C:ssa kuivattua kasvipiperäistä aktiivihiiiltä, jonka ominaisuudet ovat:

- näennäistiheys: 0,41
- raekoko: 0,8 mm:n suulakepuristeet
- BET-pinta-ala: 922 m²/g
- pinta-alasta 50-250 Å:n huokosia: 20,4 m²/g
- pinta-alasta 250-320 Å:n huokosia: 3,2 m²/g

impregnoidaan vesiliuoksella, joka sisältää 56 g (0,56 moolia) kromitrioksidia 65 g:ssa vettä.

Aktiivihiiili absorboi kaiken vesiliuoksen. Katalysaattori kuivataan leijukerroksessa ilmaa käyttäen 150 °C:ssa.

- 5 Kuivan katalysaattorin analysointi osoittaa suurimman osan kromista olevan kolmiarvoisessa muodossa.

Esimerkit 2-8

F123:n fluoraus

- 10 Orgaanisena lähtöreagenssina käytettävä F123 on raakatuote, joka koostuu olennaisesti F123:sta (96,1 %), muut aineosat ovat F123a (3,6 %), F123b (alle 0,1 %) ja F113 (noin 0,1 %).

- 15 Reaktori on 250 ml:n Inconel-putki, jota kuumennetaan fluidisoidussa alumiinikylvyssä.

Reaktoriin pannaan 100 ml esimerkin 1 mukaisesti valmistettua katalysaattoria. Katalysaattori kuivataan ensin ilma-
 20 virrassa (2 l/h) 120 °C:ssa 5 tunnin ajan, sitten edelleen samassa lämpötilassa lisätään asteittain fluorivetyhappoa ilmassa 3 tunnin ajan (yksi mooli HF 3 tunnin kuluessa). Tämän alustavan matalassa lämpötilassa suoritettun aktivoinnin jälkeen katalysaattori kuumennetaan typpivirrassa (1
 25 l/h) 400 °C:een. Kun tähän lämpötilaan on päästy, typpi korvataan asteittain fluorivetyhapolla ja loppuaktivoinnissa käytetään puhdasta HF (0,5 moolia/h), 8 tuntia 400 °C:ssa.

30 Aktivoidun katalysaattorin lämpötila saatetaan aiotun fluorausreaktion mukaisesti valittuun arvoon typpihuuhtelussa (0,5 l/h). Typpivirta korvataan virralla, joka muodostuu HF:sta ja raa'asta F123:sta, jotka on etukäteen sekoitettu ja saatettu reaktiolämpötilaan Inconel-esilämmittimessä.
 35 HF:n ja F123:n määrät ja virtausnopeus valitaan sen mukaan,

mitkä ovat moolisuhteen HF/F123 ja kosketusajan valitut arvot.

Kun on suoritettu pesu vedellä vetyhappojen poistamiseksi ja kuivaus kalsiumkloridilla, reaktorista saatavat tuotteet
5 analysoidaan kaasukromatografiaa käyttäen. Laitteena käytetään kromatografia (DELSI IGC 11), jossa on tungsteeni-hehkulangat, 200 mA, sekä 5 m pitkä ja läpimitaltaan 3,175 mm oleva kolonni, joka on täytetty seoksella, joka sisältää polypropyleeniglykolia (UCON LB 550 X) 25-prosenttisena
10 huokoisella piioksidialustalla (SPHEROSIL XOA 200). Kanto-kaasuna on helium (20 ml/min) ja analysointilämpötila pidetään vakiona 100 °C:ssa.

Seuraavaan taulukkoon on koottu valmistusolosuhteet ja tulokset, jotka on saatu ilmakehän paineessa suoritetuilla eri valmistustavoilla, kahdelle eri valmistuserälle: ensimmäiselle erälle vaiheet 2-5 ja toiselle vaiheet 6-8. Katalysaattorin ikä tarkoittaa sen toiminta-aikaa sen käytön aloittamisen jälkeen, eli sen jälkeen kun se on lisätty
20 seokseen HF + raaka F123 (vaiheet 2 ja 6).

ESIMERKIT	2	3	4	5	6	7	8
VALMISTUSOLOSUHTEET							
- lämpötila °C	350	350	300	330	340	340	340
- moolisuhde HF/F123	5	2,9	3	2	3,3	4,3	3,3
- kosketusaika (s)	9,7	9,7	11,2	9,7	9,9	9,9	10,3
- katalysaattorin ikä (h)	59	65	69	87	60	84	210
TULOKSET							
- F123:n transformoi- tumis-aste (%)	90,4	83,4	49,2	66,8	78,8	83,5	78,4
- selektiivisyys (%):							
F124 (CF ₃ CFCl)	17,7	22,6	87,8	43	25,9	24,9	27
F125 (CF ₃ CHF ₂)	78,8	71,6	10	52,4	70,1	72	69
F122 (CF ₂ ClCHCl ₂)	0	0,05	0	0,1	0,05	0	0
F123a (CHF ₂ ClCHFCl)	0	0	0	0	0	0	0
F124a (CF ₂ ClCHF ₂)	0,2	0,3	0,8	0,2	0,3	0,2	0,3
F1111 (Cl ₂ C=CFCl)	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2
F114 + F114a (C ₂ F ₄ Cl ₂)	1,7	2,1	0,3	1,5	1,3	1,1	1
F115 (C ₂ ClF ₅)	0,4	0,5	0,1	0,4	0,3	0,3	0,5
F133a (CF ₃ CH ₂ Cl)	0,9	1,3	0,6	1,3	1,1	1	0,9
F1110 (Cl ₂ C=CCl ₂)	0	1,2	0	0,6	0,5	0,1	0,4

Esimerkkejä 6 ja 8 vertailtaessa voidaan havaita, että katalyyttinen aktiivisuus säilyy täydellisesti.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä 1,1,1,2-tetrafluorikloorietaanin ja/tai pentafluorietaanin valmistamiseksi fluoraamalla katalyyttisesti kaasufaasissa vähintään yksi pentahalogeenietaani

5 $C_2HX_{2-n}F_{3+n}$, jossa X on kloori- tai bromiatomi ja n on 0 tai 1, käyttäen fluorivetyhappoa, menetelmä on t u n n e t t u siitä, että katalysaattorina käytetään katalyyttistä määrää kromia, jonka hapetusaste on tasan tai yli 3, alustana aktiivihili.

10

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kromi tulee aktiivihilille kromin oksidin, hydroksidin, halogenidin (poikkeuksena jodi), oksihalogenidin, nitraatin tai sulfaatin muodossa.

15

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kromi on kromi(III)oksidin muodossa.

20

4. Jonkin patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalysaattorin aktiivisen aineen pitoisuus kromimetallina ilmaistuna vaihtelee alueella 0,1- 50 paino%, edullisesti alueella 1-20 paino%.

25

5. Jonkin patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fluorivetyhappo ja pentahalogeenietaani(t) saatetaan kosketuksiin moolisuhteen HF/pentahalogeenietaani(t) ollessa 1/1 - 20/1, keston ollessa 3-100 sekuntia ja lämpötilan ollessa 250-470 °C.

30

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että moolisuhde on 2/1 - 9/1, kosketusaika 5-30 sekuntia, edullisesti 7-15 sekuntia ja lämpötila 280-410 °C.

35

7. Jonkin patenttivaatimusten 1-6 mukainen menetelmä,

t u n n e t t u siitä, että lähtöpentahalogeenietaani on 1,1,1-trifluoridikloorietaani ja/tai 1,1,1,2-tetrafluorikloorietaani.

5 8. Jonkin patenttivaatimusten 1-6 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että lähtötuote on seos, joka si-
sältää mooleina ilmaistuna vähintään 50 % 1,1,1-trifluori-
diloorietaania ja/tai 1,1,1,2-tetrafluorikloorietaania, 0-5
% uudelleenkierrätettyjä alifluorattuja yhdisteitä ja 0-50
10 % 1,1,2-trifluori-1,2-dikloorietaania, 1,2,2-trifluori-1,1-
dikloorietaania ja/tai 1,1,2,2-tetrafluorikloorietaania.

9. Jonkin patenttivaatimusten 1-8 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että toimitaan paineen ollessa 0-25
15 suhteellista baaria, edullisesti ilmakehän paineessa.

[illegible]

PATENTTIVIRASTOJEN JULKAISUT	LUOKKA	HUOM!
10)		
11)		
12)		
13)		
14)		
15)		
16)		
17)		
18)		
19)		

MUITA JULKAISUJA / ON-LINE TUTKIMUS, JOS TEHTY (TIETOKANTA,
HAKUSANAT YM.)

Patent Abstracts of Japan, vol. 5 (1981)
n^o 75, p. 83 C 55 : JP 56-24050.

HELSINKI

26.9.1994
PÄIVÄYS

ALLEKIRJOITUS