



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101993900293948
Data Deposito	01/04/1993
Data Pubblicazione	01/10/1994

Priorità	07/863.611
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	

Priorità	07/978.956
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	G		

Titolo

METODO PER STABILIZZARE 1, 1-DICLORO-1-FLUOROETANO, PRODOTTO OTTENUTO E
RELATIVE COMPOSIZIONI.

DESCRIZIONE

a corredo di una domanda di Brevetto d'Invenzione,
avente per titolo:

"Metodo per stabilizzare 1,1-dicloro-1-fluoroetano,
prodotto ottenuto e relative composizioni"
a nome: ELF ATOCHEM NORTH AMERICA, INC.

RM 93 A 000201

La presente invenzione si riferisce ai pro-
cedimenti per rendere il prodotto 1,1-dicloro-1-fluo-
roetano ("141b") stabile all'immagazzinamento e, per
applicazioni come agente di soffiaggio o di rigonfia-
mento, stabile contro la decomposizione nelle formu-
lazioni dei polioli oppure i corrispondenti espansi
di poliuretano o di poliisocianurato così prodotti.
Più in particolare, l'invenzione si riferisce allo
impiego di allumina per stabilizzare il 141b contro
la decomposizione durante l'immagazzinamento o l'u-
so.

Ing. Barrano & Barardo
Roma s.p.a.

Precedenti dell'Invenzione

Molta attenzione è stata dedicata in questi
ultimi anni al 141b come succedaneo del CFC-11 (tri-
clorofluorometano) in qualità di agente di rigonfia-
mento delle schiume, in qualità di solvente e così
via. Nella preparazione del 141b, tuttavia, ad esem-
pio mediante reazione di acido fluoridrico con

1,1,1-tricloroetano oppure cloruro di vinilidene ("VDC"), si è verificato che si riscontrano delle impurezze indesiderate, per esempio composti di carbonio insaturi (incluso il VDC). Perciò, alcuni procedimenti sono stati sviluppati per rimuovere il VDC dal 141b attraverso la fotoclorurazione, come per esempio descritto nel brevetto statunitense No. 4.948.479.

E' stato ora constatato, comunque, che, anche con una tale procedura di purificazione, il 141b può essere instabile all'immagazzinamento, con risultante formazione di sottoprodotti indesiderati, come il fosgene. Perciò, nell'industria si riscontra la esigenza di un mezzo per produrre il 141b stabile all'immagazzinamento.

Come già notato nel brevetto statunitense No. 5.135.680, il 141b inoltre presenta problemi di stabilità in applicazioni come agente di rigonfiamento. Come ivi specificato, "gli espansi di poliuretano e di poliisocianurato vengono preparati convenzionalmente facendo reagire un poliisocianato organico (incluso il diisocianato) come componente "sul lato A" con un componente di miscuglio preliminare di polioli "sul lato B" contenenti polioli organici, agenti di rigonfiamento, tensioattivi, cata

Ing. Giovanni S. Sarnaldi
Roma 4/4/68

lizzatori e possibilmente altri additivi, come i com-
posti di rallentamento delle fiamme, gli antiossidan-
ti e gli stabilizzanti ai raggi U.V.. Questi compo-
nenti sul lato A e sul lato B possono essere acqui-
stati dall'utente finale in contenitori separati e
possono quindi essere immagazzinati per l'uso suc-
cessivo. Poichè la decomposizione degli agenti di
rigonfiamento di HCFC è stata osservata nei miscu-
gli preliminari sul lato B durante l'immagazzinamen-
to e durante il processo di preparazione delle'espanso,
le composizioni di HCFC inibite contro tali de-
composizioni sarebbero altamente desiderabili. Per
esempio, il preferito agente di rigonfiamento basa-
to sul composto 141b ha dimostrato di decomporsi du-
rante il processo di preparazione dell'espanso in
misura fino a circa 1%, a seconda della formulazio-
ne e delle condizioni di reazione, dei vari prodot-
ti di decomposizione tra i quali il prodotto di gran
lunga predominante è 1-cloro-1-fluoroetilene ("1131a").
La inibizione di tale decomposizione è desiderata
sia a causa dei problemi di tossicità sia perchè la
decomposizione è accompagnata dalla formazione di
quantità equivalenti di acido che, a loro volta, pro-
vocano la disattivazione del catalizzatore.

Ing. Barrano & Barardo
Reana s.p.a.

Sommario dell'Invenzione

La presente invenzione concerne un procedimento per rendere il 141b stabile all'immagazzinamento, il quale consiste nel mettere detto composto 141b in contatto con allumina ad una temperatura circa fra 0 e 100°C (preferibilmente circa fra 20 e 40°C); l'invenzione si riferisce anche alle risultanti composizioni di 141b stabili all'immagazzinamento costituite dal 141b da sole oppure dal 141b in una composizione di mescolamento preliminare contenente un poliolo e facoltativamente altri ingredienti, quali tensioattivi, catalizzatore ed agenti di rallentamento delle fiamme; l'invenzione si riferisce anche alle composizioni espandibili contenenti il 141b, poliolo e poliisocianato; ai procedimenti per la produzione di espansi partendo da tali composizioni ed agli espansi risultanti.

Descrizione dettagliata dell'Invenzione

E' stato ora constatato che il 141b viene stabilizzato contro la decomposizione durante l'immagazzinamento mediante trattamento con allumina. Particolarmente sorprendente è la scoperta del fatto che l'allumina è efficace sia per la rimozione di eventuale fosgene già formato sia per prevenire il suo riverificarsi durante l'immagazzinamento. In

Ingeg. Giovanni S. Sarnano
Roma spa

contrasto con ciò, la rimozione del fosgene dal 141b con una soluzione di idrossido di sodio non impedisce il riverificarsi del fosgene durante l'immagazzinamento. Ugualmente sorprendente è la scoperta del fatto che il 141b così trattato è stabilizzato, senza la necessità di ulteriori inibitori, contro la decomposizione nel composto 1131a per applicazioni come agente di rigonfiamento.

Sebbene una qualsiasi allumina possa essere usata e non si richieda alcuna specifica struttura cristallina, si preferisce impiegare allumina avente una estesa area superficiale, come quella che si trova nell'allumina attivata. I seguenti Esempi 1 e 2 dimostrano l'efficacia di una varietà di allumine attivate reperibili in commercio.

Il composto 141b può essere trattato in maniera discontinua o continua, per esempio facendo passare tale composto 141b su un letto di allumina.

La temperatura può essere compresa fra circa 0 e circa 100°C, preferibilmente fra circa 20 e circa 40°C. Temperature superiori possono portare alla formazione di indesiderati prodotti di decomposizione, mentre a temperature inferiori, la velocità di assorbimento del fosgene può essere significativamente ridotta.

Ing. Barrano & Zanardo
Roma s.p.a.

Il tempo di contatto può variare da un giro di alcuni secondi fino a 48 ore o più. Il tempo ottimale varia in funzione del procedimento di contatto, della dimensione del letto di allumina, della portata di 141b, del livello di fosgene (se vi è) nel 141b e così via, come si può facilmente determinare da parte di una persona esperta nel settore.

Il procedimento verrà dimostrato nel seguito mediante trattamento del composto 141b allo stato liquido, ma dovrebbe anche avere utilità per il trattamento del composto 141b mentre si trova allo stato gassoso.

L'invenzione è stata illustrata nei seguenti esempi applicando un composto 141b puro prodotto con un procedimento come quello esposto nel brevetto statunitense No. 4.948.479, vale a dire facendo reagire acido fluoridrico e 1,1,1-tricloroetano, effettuando quindi fotoclorurazione e distillazione.

Le tipiche analisi dei prodotti sono riportate nella Tabella 1 del brevetto in questione. L'invenzione, tuttavia, è ugualmente applicabile al composto 141b prodotto con altri procedimenti, mediante reazione di HF con cloruro di vinilidene.

Esempio 1 - Un composto 141b liquido "purificato" (120 grammi) in cui il fosgene si era già

Ing. Giovanni S. Sarnano
Roma aprile

formato a seguito di immagazzinamento ad un livello di circa 12 ppm (parti per milione) è stato mescolato in maniera discontinua con 50 grammi ciascuno di una varietà di allumine attivate, essiccate, disponibili in commercio, i tipi A201 e A204 della La Roche, l'allumina gamma della Alfa Thiokol, il prodotto Al 4126 della Harshaw ed il prodotto 5x7 LDS della Alcoa per una mezz'ora a temperatura ambiente (circa 22°C). La analisi per il fosgene che è stata effettuata per via spettrofotometrica applicando 4-(p-nitrobenzil)-piridina, dimostra che in ogni caso il fosgene era ridotto a meno di 3 ppm.

Esempio 2 - In questo esempio, il composto 141b avente un livello di circa 14 ppm di fosgene era alimentato in quantità di 20 ml/minuto a temperatura ambiente attraverso letti o strati (85 grammi ciascuno) di una varietà di allumine essiccate attivate (La Roche 210, 202, 204.1 e 204.4) ed è stato caricato in una buretta da 100 ml. Il tempo di contatto era di circa 5,3 minuti. Per ciascuna delle 4 allumine collaudate, l'analisi del prodotto 141b trattato dimostrava livelli di fosgene inferiori a 0,4 ppm.

Esempio 3 - Il prodotto 141b trattato con allumina secondo l'Esempio 2 è stato sottoposto ad

Ing. Barriano & Barriano
Roma s.p.a.

irradiazione U.V. per quattro ore in presenza di aria, poichè cinque ore di tale irradiazione hanno dimostrato di simulare un anno di invecchiamento a temperatura ambiente. L'analisi non ha mostrato alcun segno evidente di formazione del fosgene. Viceversa, quando il 141b non trattato è stato irradiato, si formavano 20 ppm di fosgene.

*Ing. Giovanni G. Zanardi
Roma s.p.a.*

Esempio 4 - L'Esempio 2 con allumina La Roche 204.4 era essenzialmente ripetuto, eccetto per il fatto che si usavano soltanto 8 grammi di allumina attivata e si sperimentavano tempi di contatto di 0,53 e di 0,26 minuti. Al livello di 0,53 minuti, il fosgene veniva ancora ridotto a 0,4 ppm o meno, mentre, al livello di 0,26 minuti, il fosgene veniva ridotto a circa 1 ppm.

Per applicazioni come agente di rigonfiamento, il 141b può anche essere incorporato in composizioni contenenti un poliolo oppure una formulazione del lato B completamente formulata contenente un poliolo, catalizzatore, tensioattivo e, facoltativamente, altri additivi. I polioli tipici sono per esempio Stepanol PS 2502A, un poliestere poliolo aromatico venduto dalla Stepan Company; Terate 203, un poliestere poliolo aromatico venduto dalla Cape Industries; il Pluracol Polyol 975, un poliolo a base

di saccarosio venduto dalla BASF; il poli-G 71-530,
un polietere poliolo venduto dalla Olin e Quadrol,
un poliolo a base amminica fornito dalla BASF. I ca-
talizzatori tipici comprendono Potassium HEX-CEM,
un ottoato di potassio venduto dalla Mooney Chemicals;
il Polycat 41, una N,N,N-tri(dimetilamminopropil)ci-
cloesatriazina venduta dalla Air Products; il Poly-
cat 8, una N,N-dimetilcicloesilammina venduta dalla
Air Products; Dabco TMR-30, un 2,4,6-tri-(dimetilam-
minometil)fenolo fornito dalla Air Products; ed il
Dabco K-15, un 2-etilesoato di potassio in glicol
dietilenico fornito dalla Air Products. Un tensioat-
tivo tipico è il Dow Corning 193, un polimero sili-
conico. Un tipico componente del lato A è il Mondur
E-489, un diisocianato aromatico fornito dalla Miles
Inc., oppure il Lupranate M20S, un polimetilen-diiso-
cianato fornito dalla BASF.

Esempio 5 - Espansi poliuretanici sono sta-
ti preparati impiegando il 141b non trattato ed il
141b trattato con La Roche 204.4 allumina a tempera-
tura ambiente per 5 minuti. In ogni caso, l'espanso
veniva preparato mediante agitazione di una formula-
zione contenente poliolo (100 grammi di Stepanol PS
2502A), il 141b (25,8 grammi), il tensioattivo (1,51
grammi del Dow Corning 193), il catalizzatore (2,82

Ing. Barrano & Barardo
Roma s.p.a.

grammi di Potassium HEX-CEM e 0,7 grammi di Polycat 41), nonchè il diisocianato (127,2 grammi del Mondur E-489). L'espanso caldo veniva lasciato raffreddare a temperatura ambiente per circa un'ora. Dopo l'indurimento dell'espanso a 250°F per 20 ore, il gas delle cellule dell'espanso veniva analizzato mediante frantumazione di un campione tagliato dal centro dell'espanso ed iniettando il miscuglio gassoso rilasciato direttamente in un cromatografo a gas. Il gas delle cellule dell'espanso prodotto dal 141b non trattato dimostrava di contenere 2587 ppm di 1131a, mentre il gas delle cellule dell'espanso prodotto dal 141b trattato con allumina conteneva soltanto 820 ppm del 1131a.

UN MANDATARIO
per se e per gli altri
Antonio Talierno
(N° d'iscr. 171)

Talierno

[Handwritten signature]

Ing. Giovanni S. Tancardi
Roma 1964

1. Procedimento per stabilizzare 1,1-dicloro-1-fluoroetano che consiste nel mettere in contatto detto 1,1-dicloro-1-fluoroetano con allumina ad una temperatura compresa fra circa 0 e circa 100°C.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui l'allumina è allumina attivata.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la temperatura è compresa circa fra 20 e 40°C.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detto 1,1-dicloro-1-fluoroetano è un liquido.

5. 1,1-dicloro-1-fluoroetano stabile all'immagazzinamento risultante dalla messa in contatto di 1,1-dicloro-1-fluoroetano con allumina ad una temperatura compresa fra circa 0 e circa 100°C.

6. 1,1-dicloro-1-fluoroetano stabile all'immagazzinamento secondo la rivendicazione 5, in cui l'allumina è allumina attivata.

7. 1,1-dicloro-1-fluoroetano stabile all'immagazzinamento secondo la rivendicazione 5, in cui la temperatura di contatto è compresa fra circa 20 e circa 40°C.

8. Composizione comprendente un poliolo e 1,1-dicloro-1-fluoroetano stabile all'immagazzinamento secondo la rivendicazione 5.

Ing. Barano & Barano
Roma s.p.a.

9. Composizione comprendente un poliolo e 1,1-dicloro-1-fluoroetano stabile all'immagazzinamento secondo la rivendicazione 6.

10. Procedimento per la produzione di un espanso che consiste nel mescolare la composizione secondo la rivendicazione 8 con un poliisocianato.

11. Espanso prodotto con il procedimento secondo la rivendicazione 10.

12. Procedimento per la produzione di un espanso che consiste nel mescolare 1,1-dicloro-1-fluoroetano stabile all'immagazzinamento secondo la rivendicazione 5 con un poliolo e con un poliisocianato.

13. Espanso prodotto con il procedimento secondo la rivendicazione 12.

Roma, - 1 m.R. 1993

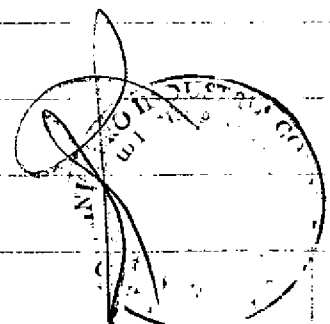
p.p. ELF ATOCHEM NORTH AMERICA, INC.

ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

TA/cc/ec 13840

IL MANDATARIO
per e per gli altri
Antonio Talierno
(n° d'iscr. 171)

Talierno



*Ing. Barzano & Zanardo
Roma S.p.A.*