

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

240535

(11)

(81)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 21/10

(22) Prihlášené 06 02 84

(21) (PV 811-84)

(40) Zverejnené 16 07 85

(45) Vydané 15 08 87

(75)

Autor vynálezu

ŠINGLIAR MICHAL doc. ing. CSc., PRIEVIDZA;
MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., NOVÁKY;
BLAŽEJ ANTON akademik, prof. ing. DrSc.; MIHÁLY FRANTIŠEK ing.;
LAPČÍK LUBOMÍR doc. ing. CSc., BRATISLAVA;
GLEVITZKÝ EDMUND ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob prípravy vysokočistého trichlóretylénu

1

2

Spôsob prípravy vysokočistého trichlóretylénu čistoty MOS Selectipur z vopred vyrobeného trichlóretylénu technickej čistoty a/alebo z bezprostredne vyrábaného, jeho prípadnou fyzikálno-chemickou rafináciou, stabilizáciou a spravidla úpravou sa uskutočňuje tak, že sa trichlóretylén odobrá z destilačnej alebo rektifikačnej kolóny do predlohy, v ktorej sa zastabilizováva aspoň jedným kyslíkatým organickým antioxidantom o mólovej hmotnosti 140 až 360 g. $\cdot$ mól^{-1} v množstve $1 \cdot 10^{-4}$ až $1 \cdot 10^{-2}$ ($2 \cdot 10^{-3}$ až $4 \cdot 10^{-3}$) % hmot. Kyslíkatými organickými antioxidantmi sú kumylfenoly, benzylmetylfenoly a dibenzylmetylfenoly ako aj 1-fenoxy-1-fenyletán, alkylfenol alebo dialkylfenol so 4 až 16 atómami uhlíka v alkyle.

Vynález sa týka prípravy vysokočistého trichlóretylénu čistoty MOS Selectipur úpravou technológie a s využitím účinných a technicky dostupných stabilizátorov.

Trichlóretylén je chlórovaný uhľovodík, ktorý sa používa ako odmasťovacie činidlo v strojárstve, elektrotechnike a inde. Pri všetkých týchto jeho aplikáciách sa starostlivo sleduje obsah kyseliny chlorovodíkovej, ktorá ako silná minerálna kyselina môže atakovať príslušný kovový predmet alebo elektrotechnickú súčiastku. Kyselina chlorovodíková vzniká hlavne pôsobením kyslíka na trichlóretylén. Mechanizmus vzniku je pravdepodobne taký, že reakciou kyslíka s trichlóretylénom vzniká dichlóracetylchlorid, ktorý sa rozkladá za vzniku fosgénu, oxidu uhoľnatého a chlorovodíka. Reakciu kyslíka s trichlóretylénom katalyzuje, či iniciuje teplo a svetlo. Aby sa tejto reakcii zabránilo, musí sa do trichlóretylénu pridať stabilizátor.

Dodnes bolo použitých viacero typov stabilizátorov. V patente USA 2 795 623 (1957) sa odporúča N-metylpyrol, prípadne táto látka v kombinácii s butylacetoacetátom meďnatým. Kyslosť trichlóretylénu a jej úbytok sa pritom vyjadruje mililitrami 0,1 HCl. V tom istom patente sa okrem butylacetoacetátu meďnatého odskúšal tiež salicylát meďnatý, aluminiummetylsalicylát a etylacetoacetát hlinitý. Všetky tieto stabilizátory sa však pridávali v množstve okolo 1 % hmot.

V patente USA 2 818 446 (1957) sa chránila ako stabilizátory látky, ktoré majú epoxyskupinu, napríklad: epichlórhýdrín, butylénoxid, prípadne tieto látky v kombinácii s etylacetátom, s metylakrylátom alebo metylpropionátom. Uvedené stabilizátory sa pridávajú v množstve 0,1 až 0,3 % hmot.

Látky s oxiranovým kyslíkom sa chránia vo V. Brit. patente 794 700, pričom napr., butylénoxid ako stabilizátor sa používa v množstve 0,2 % hmot., prípadne v kombinácii s trietylamínom v množstve 0,001 % hmot. Stabilizačný účinok sa hodnotí nameraním pH vodného extraktu trichlóretylénu. Okrem týchto látok sú známe (Krik — Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, second revised ed, vol. 5, 1964, strana 103) ako stabilizátory mnohé ďalšie látky ako: amíny (diizopropylamín, trietylamín, anilín), borátové estery, acetón, hydrazíny, hydrazóny, alifatické izokyanáty, laktóny, o-nitrofenol, dusíkaté heterocyklické zlúčeniny (napríklad pyrol, pyrazol a ich deriváty), kyslíkaté heterocyklické zlúčeniny (furan, tetrahydrofuran a i.), sírne heterocyklické zlúčeniny (tetrahydrotiofén, tiazol), oxid síričitý, estery kyseliny steárovej, alifatické alkoholy (izobutanol, n-pentanol, propargylalkohol), aromatické alkoholy (fenol, o-krezol, p-butyl-o-metylphenol, p-terc.butyl-1,2-dihydroxybenzén).

Navyše trichlóretylén, ktorý sa používa

pri výrobe mikroelektroniky, musí vyhovovať viacerým špecifickým požiadavkám:

a) ako stabilizátory sa nesmú používať amíny alebo izokyanáty, ktoré reakciou dávajú amín,

b) nesmú sa použiť látky, ktoré obsahujú kovy, napríklad estery kyseliny bóritej, acetylacetáty medi, hliníka, pretože celkový obsah týchto kovov nesmie byť v trichlóretyléne vyšší ako $1 \cdot 10^{-4}$ % hmot. (1 ppm),

c) nemožno tiež použiť ako stabilizátory látky, ktoré svojím zápachom zhoršujú pracovné ovzdušie, alebo sú potenciálne karcinogény, či mutagény (epichlórhýdrín, propylénoxid),

e) obsah stabilizátora v trichlóretyléne pre mikroelektroniku môže byť najviac $4 \cdot 10^{-3}$ % hmot. (40 ppm).

Na strane druhej, dovolená kyslosť trichlóretylénu je až 10násobne nižšia, ako v trichlóretyléne pre iné účely. Z týchto dôvodov sa musí použiť vysokoúčinný stabilizátor.

Stabilita trichlóretylénu sa laboratórne obvykle skúša stanovovaním kyslosti titráciou 0,01 M roztokom hydroxidu sodného na fenolftaleín ako indikátor. Trichlóretylén je vyhovujúcej kvality, ak na titráciu 50 g trichlóretylénu je spotreba titračného roztoku $\leq 0,5 \text{ cm}^3$.

Preto bolo potrebné vyhľadať a odskúšať taký stabilizátor, ktorý by vyhovoval všetkým uvedeným požiadavkám. Dosiaľ používané stabilizátory sú buď menej účinné, alebo majú korozívne a ďalšie nežiadúce vedľajšie účinky pri aplikácii. V tejto súvislosti sa podarilo nájsť jednu z hlavných prvotných príčin zhoršovania kvality trichlóretylénu, ktorým je kyslík, objasniť mechanizmus jeho účinku na znižovanie kvality, prejavujúcim sa hlavne zvyšovaním „kyslosti“ trichlóretylénu a nadväzne vypracovať spôsob prípravy vysokočistého trichlóretylénu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob prípravy trichlóretylénu čistoty MOS Selectipur z vopred vyrobeného trichlóretylénu technickej až chemickej čistoty a/alebo z bezprostredne vyrábaného trichlóretylénu, jeho prípadnou fyzikálno-chemickou rafináciou, stabilizáciou a spravidla úpravou uskutočňuje tak, že trichlóretylén sa z destilačnej alebo rektifikačnej kolóny odoberá do predlohy, v ktorej sa stabilizuje aspoň jedným v kyslíkatých organických antioxidantov fenolického typu o mólovej hmotnosti 140 až 400 gramov $\cdot \text{mól}^{-1}$ v množstve $1 \cdot 10^{-4}$ až $1 \cdot 10^{-2}$ % hmot.

Vysokočistý trichlóretylén kvality MOS Selectipur sa vyznačuje nielen nízkym obsahom voľnej kyseliny (10 ppm), ale nízkym obsahom ťažkých kovov (do 1 ppm), alkalických kovov (do 0,5 ppm) a obmedzený počet heteročastíc určitej veľkosti zrna.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je dosiahnutie pomerne dlhodobej stability vy-

sokočistého trichlóretylénu, ďalej možnosť pomerne jednoduchým postupom pripraviť vysokočistý stabilný trichlóretylén, ako z komerčných typov bežných kvalít trichlóretylénu, tak aj odoberať a jednoduchou úpravou zabezpečiť prípravu vysokočistého trichlóretylénu z obvyklých veľkotonážnych výrobní trichlóretylénu. V neposlednom rade, výhodou je široký sortiment technicky ľahko dostupných stabilizátorov.

Trichlóretylén pripravený spôsobom podľa tohto vynálezu z hľadiska svojej čistoty a stability je vhodný na najnáročnejšie aplikácie.

Fyzikálno-chemickou rafináciou sa rozumie odstraňovanie tekavých stabilizátorov, ako dietylamínu ap., ďalej destilácia, resp. rektifikácia, spolupôsobenie „lapačov“ chlórovodíka, ako napr. epoxyzlúčenín (epichlórhýdrín, epoxidované oleje ap.), organicky pevných alebo aspoň nízkotekavých dusíkatých zlúčenín, ako močoviny, monoetanolamínu, dietanolamínu, hexametyléntetramínu ap., ešte pred vydestilovaním trichlóretylénu. Pod úpravou sa rozumie hlavne filtrácia prípadných pevných častíc, či iný spôsob ich separácie.

Kyslíkatými organickými antioxidantmi sú predovšetkým kumylfenoly (2-kumylfenol, 4-kumylfenol), benzylmetylfenoly [1-fenyl-1-(2-hydroxyfenyl)etán, 1-fenyl-1-(4-hydroxyfenyl)etán] a dibenzylmetylfenoly, fenoxifenoly, alkoxyfenoly, alkylfenoly až trialkylfenoly, hlavne s alkylmi o počte C-atómov 4 až 16. Z nich hlavne nonylfenol, oktylfenol, 2,4-dioktylfenol, 4-terc.butylfenol, 2,4-di-terc.butylfenol, 2,6-di-terc.butyl-4-metylfenol, terc.butyl-kumylfenol a di-terc.butyl-kumylfenol ap.

Množstvo stabilizátora v trichlóretyléne môže byť v rozsahu $1 \cdot 10^{-4}$ až $1 \cdot 10^{-2}$ % hmot., avšak pertrichlóretylén pre rad použití, ako napr. pri výrobe vysokočistých elementov pre mikroelektroniku si vyžaduje prítomnosť stabilizátora maximálne v množstve $4 \cdot 10^{-3}$ % hmot.

Vhodné je pracovať v inertnej atmosfére, ktorá sa dosiahne odstránením vzduchu evakuovaním, alebo privádzaním, či prefukovaním inertného plynu, ako čistého dusíka, argónu, oxidu uhličitého ap., lebo prvotnou príčinou nízkej stability trichlóretylénu je kyslík. Jeho pôsobením na trichlóretylén sa tvorí v konečnom dôsledku fosgén, chlórovodík a oxid uhoľnatý.

Spôsob prípravy podľa tohoto vynálezu možno uskutočňovať pretržite, polokontinuálne i kontinuálne.

Ďalšie podrobnosti spôsobu ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do sklenenej banky o objeme 500 cm^3 z

bežného chemického skla sa dá 300 cm^3 trichlóretylénu a $1,75 \text{ cm}^3$ trichlóretylénového roztoku kumylfenolu o koncentrácii $1 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ trichlóretylénu ako stabilizátora. Použitý kumylfenol (zmes 91 % 4-kumylfenolu a 8 % 2-kumylfenolu) má teplotu topenia 68 až $69,5^\circ \text{C}$ a obsah hydroxylových skupín 9,35 percenta hmot. (teória 9,34 %).

Potom sa sleduje zmena kyslosti titráciou odobratých vzoriek trichlóretylénu v množstvách po 50 g.

Dosiahnuté výsledky sú v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Doba expozície — skladovania (dni)	Spotreba vodného roztoku $0,01 \text{ M NaOH}/50 \text{ g}$ trichlóretylénu
1	$0,27 \text{ cm}^3$
3	$0,25 \text{ cm}^3$
6	$0,31 \text{ cm}^3$
9	$0,30 \text{ cm}^3$
13	$0,28 \text{ cm}^3$
16	$0,24 \text{ cm}^3$
19	$0,30 \text{ cm}^3$

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale do trichlóretylénu sa nepridá stabilizátor. Dosiahnuté zmeny kyslosti vzorky v závislosti od času sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2

Doba expozície — skladovania (dni)	Spotreba vodného roztoku $0,01 \text{ M NaOH}/50 \text{ g}$ trichlóretylénu
1	$0,27 \text{ cm}^3$
2	$2,50 \text{ cm}^3$
3	nedá sa stitrovať

Príklad 3

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že ako stabilizátor sa pridá $1,75 \text{ cm}^3$ trichlóretylénového roztoku produktu arylalkylácie fenolu styrenom o koncentrácii 1 % hmot. Špecifikácia produktu arylalkylácie fenolu styrenom je takáto: pri teplote miestnosti viskózna kvapalina a pozostáva z 22,1 % hmot. fenolu, 18,6 % hmot. 1-fenoxy-1-fenyletánu a 55,6 % hmot. zmesi 1-fenyl-1-(4-hydroxyfenyl)etánu s 1-fenyl-1-(2-hydroxyfenyl)etánom. Obsah hydroxyskupín je 8,96 % hmot. a index lomu $n_D^{20} = 1,5888$.

Dosiahnuté výsledky stabilizácie trichlóretylénu sú v tabuľke 3.

Tabuľka 3

Doba expozície trichlóretylénu — skladovania (dni)	Spotreba vodného roztoku 0,01 M NaOH/50 g trichlóretylénu
1	0,27 cm ³
3	0,28 cm ³
6	0,25 cm ³
9	0,28 cm ³
13	0,25 cm ³
16	0,21 cm ³
19	0,32 cm ³

Príklad 4

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto roztoku kumylfenolu sa pridá 1,75 cm³ trichlóretylénového roztoku 2,6-di-terc-butyl-4-metylphenolu o koncentrácii 1 % hmot. Použitý 2,6-di-terc-butyl-4-metylphenol je biela kryštalická látka o teplote topenia 67,5 až 68,5 °C. Obsah hydroxylových skupín je 7,60 % hmot. (teoreticky 7,72 % hmot.). Takto dosiahnuté výsledky stabilizácie tri-

chlóretylénu sú zrejmé z výsledkov v tabuľke 4.

Tabuľka 4

Doba expozície — skladovania trichlóretylénu (dni)	Spotreba vodného roztoku 0,01 M NaOH/50 g trichlóretylénu
1	0,27 cm ³
3	0,25 cm ³
6	0,41 cm ³
9	0,50 cm ³
13	0,75 cm ³

Príklad 5

Postupuje sa podobne ako v príklade 3, len sa do troch baniek pridá rôzne množstvo styrenom aralkylovaného fenolu, a to do prvej banky 1 · 10⁻³ % hmot. (10 ppm), do druhej 2 · 10⁻³ % hmot. (20 ppm) a do tretej 3 · 10⁻³ % hmot. (30 ppm). V dňových intervaloch sa sledujú zmeny kyslosti trichlóretylénu. Dosiahnuté výsledky sú zhrnuté v tabuľke 5.

Tabuľka 5

Doba expozície — skladovania trichlóretylénu (dni)

Spotreba roztoku 0,01 M NaOH/
/50 g trichlóretylénu

obsah stabilizátora

	1 · 10 ⁻³ % (10 ppm)	2 · 10 ⁻³ % (20 ppm)	3 · 10 ⁻³ % (30 ppm)
1	0,20 cm ³	0,20 cm ³	0,20 cm ³
3	0,27 cm ³	0,19 cm ³	0,19 cm ³
6	0,81 cm ³	0,44 cm ³	0,24 cm ³
9	1,00 cm ³	0,98 cm ³	0,26 cm ³
13	—	—	0,35 cm ³
16	—	—	0,48 cm ³

Príklad 6

Postupuje sa podobne ako v príklade 5, len ako stabilizátor sa použije kumylfenol.

Dosiahnuté výsledky závislosti zmeny kyslosti trichlóretylénu od množstva pridaného kumylfenolu a času sú uvedené v tabuľke 6.

Tabuľka 6

Doba expozície — skladovania trichlóretylénu (dni)

Spotreba (v cm³) vodného
roztoku 0,01 M NaOH/50 g
trichlóretylénu

obsah pridaného kumylfenolu
do trichlóretylénu

	1 · 10 ⁻³ % (10 ppm)	2 · 10 ⁻³ % (20 ppm)	3 · 10 ⁻³ % (30 ppm)
1	0,20	0,19	0,20
3	0,33	0,22	0,22
6	0,64	0,23	0,23
9	0,75	0,44	0,43
13	—	0,60	0,56

Príklad 7

Postupuje sa podobne ako v príklade 5, len ako stabilizátor sa v množstve $3 \cdot 10^{-3}$ % hmot. (30 ppm) použije jednak nonylfenol, jednak zmes 86 % hmot. benzylmetylfenol-

lov [1-fenyl-1(4-hydroxyfenyl)etán s 1-fenyl-1(2-hydroxyfenyl)etánom], 6,5 % hmot. dibenzylmetylfenolov [$C_6H_5CH(CH_3)_2$] C_6H_5OH , 0,8 % hmot. fenolu a 6,8 % hmot. 1-fenoxy-1-fenyletánu.

Dosiahnuté výsledky sú v tabuľke 7.

Tabuľka 7

Doba expozície — skladovania Spotreba (v cm^3) vodného roz toku 0,01 M NaOH/50 g trichlór trichlóretylénu (dni) etylénu

	trichlóretylén stabilizovaný nonylfenolom	trichlóretylén stabilizovaný benzylmetylfenolmi
1	0,21	0,24
3	0,19	0,29
6	0,29	0,37
8	0,31	0,37
10	0,30	0,35
13	0,31	0,35
16	0,31	0,36
19	0,35	0,38

Príklad 8

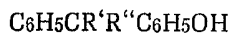
Komerčný trichlóretylén sa rektifikuje na kolóne o počte TP 10 pri refluxnom pomere 1:5 v inertnej atmosfére, pričom sa do trichlóretylénu pred nástrekom do rektifikačnej kolóny alebo do varáka kolóny pridá 1,6 % hmot. epoxidovaného rastlinného oleja a 0,7 % hmot. močoviny, počítané na

trichlóretylén. Rektifikovaný trichlóretylén sa bezprostredne vedie cez filter pevných častíc do nádoby o objeme 200 dm^3 s predloženými 3 g cyklohexylfenolu, 4 g nonylfenolu a 1 g kumylfenolu. Spotreba vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentrácii 0,01 M na 50 g vzorky trichlóretylénu po 16 dňoch je 0,28 cm^3 .

PREDMET VYNÁLEZU

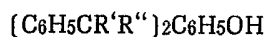
1. Spôsob prípravy trichlóretylénu čistoty MOS Selectipur z vopred vyrobeného trichlóretylénu technickej až chemickej čistoty a/alebo z bezprostredne vyrábaného trichlóretylénu, jeho prípadnou fyzikálno-chemickou rafináciou, stabilizáciou a spravidla úpravou, vyznačujúci sa tým, že trichlóretylén sa z destilačnej alebo rektifikačnej kolóny odoberá do predlohy, v ktorej sa stabilizuje aspoň jedným z kyslíkatých organických antioxidantov fenolického typu o mólovej hmotnosti 140 až 400 $gmol^{-1}$ v množstve $1 \cdot 10^{-4}$ až $1 \cdot 10^{-2}$ % hmot.

2. Spôsob prípravy vysokočistého trichlóretylénu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa trichlóretylén stabilizuje aspoň jedným arylalkylfenolom obecného vzorca



v ktorom

R' a R'' sú rôzne alebo totožné a predstavujú H a CH_3 , s výhodou 2-kumylfenol, 4-kumylfenol, 1-fenyl-1(2-hydroxyfenyl)etán, 1-fenyl-1(4-hydroxyfenyl)etán a/alebo diarylalkylfenolom všeobecného vzorca



kde

R' a R'' majú vyššie uvedený význam s výhodou dibenzylmetylfenoly v množstve $1 \cdot 10^{-4}$ až $1 \cdot 10^{-2}$ % hmot., s výhodou $2 \cdot 10^{-3}$ až $4 \cdot 10^{-3}$ % hmot.

3. Spôsob prípravy vysokočistého trichlóretylénu podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa trichlóretylén zostabilizováva aspoň jedným alkylfenolom až trialkylfenolom s počtom uhlíkových atómov v alkyle 4 až 16, s výhodou oktylfenol, mono-terc.butyl-p-krezol a di-terc.butyl-p-krezol, v množstve $1 \cdot 10^{-4}$ až $1 \cdot 10^{-2}$ % hmot., s výhodou $2 \cdot 10^{-3}$ až $4 \cdot 10^{-3}$ % hmot.

4. Spôsob prípravy vysokočistého trichlóretylénu podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa trichlóretylén stabilizuje aspoň jedným fenoxyfenolom, s výhodou 1-fenoxy-1-fenyletánom a/alebo cykloalkylfenolom, s výhodou cyklohexylfenolom.

5. Spôsob prípravy vysokočistého trichlóretylénu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa trichlóretylén stabilizuje terc.butylkumylfenolom a/alebo di-terc.butylkumylfenolom.

6. Spôsob prípravy vysokočistého trichlóretylénu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa trichlóretylén stabilizuje terc.butylbenzylmetylfenolom a/alebo di-terc.butylbenzylmetylfenolom.