



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 C 19/05  
C 07 C 17/42  
C 23 G 5/02

**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑪

**640 492**

⑳ Numéro de la demande: 6110/79

⑦③ Titulaire(s):  
Chloé Chimie, Puteaux/Hauts-de-Seine (FR)

㉔ Date de dépôt: 29.06.1979

㉓ Priorité(s): 30.06.1978 FR 78 19591

⑦② Inventeur(s):  
Yves Correia, Château Arnoux (FR)  
Jean Lesparre, Volonne (FR)

㉒ Brevet délivré le: 13.01.1984

㉑ Fascicule du brevet  
publié le: 13.01.1984⑦④ Mandataire:  
Kirker & Cie SA, Genève⑤④ **Procédé de stabilisation du trichloro-1,1,1 éthane.**

⑤⑦ En vue de stabiliser du trichloro-1,1,1 éthane vis-à-vis des métaux en présence de lumière et/ou de gaz contenant de l'oxygène, on lui incorpore:

- a) de l'alcool butylique tertiaire;
- b) au moins un composé choisi dans le groupe du méthyl-2 butyne-3 ol-2 et du trioxanne, les proportions cumulées de a et de b étant comprises entre 0,5 et 6 % en poids par rapport au trichloro-1,1,1 éthane;
- c) 0,1 à 5 % en poids d'au moins un époxyde, éventuellement chloré, renfermant 3 à 8 atomes de carbone;
- d) 0,1 à 3 % en poids d'au moins un nitroalcane renfermant 1 à 3 atomes de carbone et;
- e) 0,001 à 1 % en poids d'une amine aliphatique ou cyclique comportant 4 à 10 atomes de carbone.

Application de la composition qui en résulte au dégraisage et/ou nettoyage d'objets métalliques, ou au nettoyage à sec de textiles.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de stabilisation du trichloro-1,1,1 éthane, caractérisé par le fait qu'on lui incorpore:

- a) 0,1 à 5% en poids d'alcool butylique tertiaire;
- b) 0,1 à 5% en poids d'au moins un composé choisi parmi le méthyl-2 butyne-3 ol-2 et le trioxanne;
- c) 0,1 à 5% en poids d'au moins un époxyde, éventuellement chloré, renfermant 3 à 8 atomes de carbone;
- d) 0,1 à 3% en poids d'au moins un nitroalcane renfermant 1 à 3 atomes de carbone;
- e) 0,001 à 1% en poids d'au moins une amine aliphatique, cyclique ou hétérocyclique, comportant 4 à 10 atomes de carbone et présentant un caractère basique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, dans le cas où l'on associe de l'alcool butylique tertiaire et du méthyl-2 butyne-3 ol-2, ce mélange binaire est constitué de 1 à 99% et de préférence de 25 à 80% en poids d'alcool butylique tertiaire et de 99 à 1% et de préférence de 75 à 20% en poids de méthyl-2 butyne-3 ol-2.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'époxyde en  $C_3$  à  $C_8$  est choisi dans le groupe constitué par l'épichlorhydrine, le glycidol et ses éthers méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, allylique, butylique primaire, secondaire ou tertiaire, l'oxyde de propylène-1,2, l'oxyde de styrène, l'oxyde de cyclohexène et, de préférence, l'oxyde de butylène-1,2.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le composé choisi en b est le trioxanne seul en quantités comprises entre 0,5 et 3% en poids.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'amine est la diisopropylamine, la N-méthylmorpholine et la pyrrolidine.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la stabilisation est renforcée en ajoutant au moins un agent antioxydant choisi dans le groupe des phénols, et des hétérocycles azotés possédant 1 à 2 atomes d'azote et 3 à 5 atomes de carbone avec, éventuellement, 1 atome d'oxygène dans le cycle et, de préférence, la N-méthylpyrrole, en quantité jusqu'à 1% en poids et, de préférence, entre 0,001 et 0,1% en poids par rapport au trichloro-1,1,1 éthane.

7. Composition stabilisée à base de trichloro-1,1,1 éthane obtenue par le procédé selon la revendication 1 renfermant comme stabilisants essentiels:

- a) 0,1 à 5% en poids d'alcool butylique tertiaire;
- b) 0,1 à 5% en poids d'au moins un composé choisi parmi le méthyl-2 butyne-3 ol-2 et le trioxanne;
- c) 0,1 à 5% en poids d'au moins un époxyde, éventuellement chloré, renfermant 3 à 8 atomes de carbone;
- d) 0,1 à 3% en poids d'au moins un nitroalcane renfermant 1 à 3 atomes de carbone;
- e) 0,001 à 1% en poids d'au moins une amine aliphatique, cyclique ou hétérocyclique comportant 4 à 10 atomes de carbone, et présentant un caractère basique, et
- f) 0 à 1% en poids d'au moins un agent antioxydant choisi parmi les phénols, et les hétérocycles azotés possédant 3 à 5 atomes de carbone et 1 ou 2 atomes d'azote et, éventuellement, 1 atome d'oxygène dans le cycle.

8. Composition selon la revendication 7 qui renferme un mélange binaire d'alcool butylique tertiaire et de méthyl-2 butyne-3 ol-2 constitué, de préférence, de 25 à 80% en poids d'alcool butylique tertiaire pour 75 à 20% en poids de méthyl-2 butyne-3 ol-2.

9. Composition selon l'une des revendications 7 ou 8, dans laquelle l'époxyde en  $C_3$  à  $C_8$  est choisi dans le groupe constitué par l'épichlorhydrine, le glycidol et ses éthers méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, allylique, butylique primaire, secondaire ou tertiaire, l'oxyde de propylène-1,2, l'oxyde de styrène, l'oxyde de cyclohexène et, de préférence, l'oxyde de butylène-1,2.

10. Composition selon l'une des revendications 7 à 9, dans laquelle la quantité de trioxanne est comprise entre 0,5 et 3% et qui est exempte de méthyl-2 butyne-3 ol-2.

11. Composition selon l'une des revendications 7 à 10, dans laquelle l'amine est la diisopropylamine, la N-méthylmorpholine et la pyrrolidine.

12. Composition selon l'une des revendications 7 à 11, dans laquelle l'antioxydant est le N-méthylpyrrole.

13. Composition selon l'une des revendications 7 à 12, caractérisée en ce qu'elle est essentiellement constituée de trichloro-1,1,1 éthane renfermant:

- a) 1 à 3% d'alcool butylique tertiaire;
- b) 0,5 à 2,5% de méthyl-2 butyne-3 ol-2 et jusqu'à 2,5% de trioxanne;
- c) 0,2 à 3% d'oxyde de butylène-1,2;
- d) 0,5 à 1,5% de nitrométhane et/ou de nitroéthane;
- e) 0,005 à 0,1% de N-méthylmorpholine et/ou de diisopropylamine.

La présente invention concerne un procédé de stabilisation du trichloro-1,1,1 éthane, ainsi que la composition stabilisée qui en

résulte. Il est bien connu que le trichloro-1,1,1 éthane est instable lorsqu'il est mis en contact avec des métaux tels que, entre autres, l'aluminium ou ses alliages et le magnésium ou ses alliages. Son instabilité se traduit par une décomposition avec formation concomitante d'acide chlorhydrique et d'autres produits de décomposition, et coloration du trichloro-1,1,1 éthane.

Cela constitue un grave inconvénient sur le plan de son utilisation comme solvant de dégraissage et/ou de nettoyage de pièces ou organes métalliques.

De très nombreux composés ont été préconisés comme agents inhibiteurs de la décomposition, ou stabilisants du trichloro-1,1,1 éthane.

Ainsi, le brevet US N° 2371644 propose les alcools aliphatiques monohydroxylés, primaires, secondaires ou tertiaires. Les alcools tertiaires tels que l'alcool amylique tertiaire sont décrits comme étant moins efficaces que les alcools primaires et secondaires, alors que le brevet US N° 3000978 signale l'alcool butylique tertiaire comme présentant une efficacité supérieure à celle de l'alcool amylique tertiaire, et à celle aussi de l'alcool butylique secondaire, de l'isopropanol, du n-propanol ou de l'éthanol.

De plus, le brevet US N° 2371645 décrit les éthers-oxydes cycliques tels que l'oxyde de propylène et l'oxyde d'isobutylène, et le brevet canadien N° 627411 propose l'incorporation de nitrométhane au trichloro-1,1,1 éthane.

Cependant, ces constituants, pris séparément, ne confèrent qu'une stabilité très insuffisante, surtout pour des utilisations prolongées du trichloro-1,1,1 éthane dans le dégraissage et/ou le nettoyage d'objets métalliques ou autres.

Afin d'améliorer la stabilité de ce solvant chloré, le brevet britannique N° 912118 préconise l'adjonction au trichloro-1,1,1 éthane d'un nitroalcane et d'un époxyde simultanément, ou d'un nitroalcane et d'un alcool aliphatique monohydroxylé contenant jusqu'à 5 atomes de carbone. Mais le trichloro-1,1,1 éthane étant lui-même rendu particulièrement sensible à la décomposition aux températures de sa mise en œuvre comme agent de dégraissage et/ou de nettoyage en raison de la présence de graisses, de surfaces métalliques et d'impuretés métalliques en suspension dans le bain de nettoyage, ces combinaisons d'agents stabilisants sont incapables de conférer une stabilité efficace au trichloro-1,1,1 éthane.

Même la combinaison ternaire nitrométhane/alcool butylique tertiaire/oxyde de butylène-1,2 mentionnée dans le brevet US N° 3281480 ne peut empêcher l'apparition d'un précipité de couleur ambre dans le solvant, après 24 h au contact de l'aluminium. Il en

est de même pour les alcools acétyléniques aliphatiques mono-hydroxylés à moins de 8 atomes de carbone, plus particulièrement le méthyl-2 butyne-3 ol-2, associés au dioxanne-1,4 suivant le brevet US N° 2838458.

La présente invention a pour objet de remédier aux inconvénients précités tout en permettant une stabilisation efficace et prolongée du trichloro-1,1,1 éthane soumis à des conditions d'utilisation des plus sévères et, ainsi, d'opérer le dégraissage et/ou le nettoyage des pièces métalliques, de matières plastiques, de matières textiles ou d'autres matériaux, sans observer de dégradation, aussi bien du solvant que des matières à traiter.

Conformément à l'invention, on réalise la stabilisation du trichloro-1,1,1 éthane en lui incorporant:

- a) 0,1 à 5% et, de préférence, 0,5 à 3,5% en poids d'alcool butylique tertiaire;
- b) 0,1 à 5% et, de préférence, 0,3 à 3% en poids d'au moins un composé choisi parmi le méthyl-2 butyne-3 ol-2 et le trioxanne;
- c) 0,1 à 5% en poids d'au moins un époxyde, éventuellement chloré, renfermant 3 à 8 atomes de carbone;
- d) 0,1 à 3% en poids d'au moins un nitroalcane renfermant 1 à 3 atomes de carbone, et
- e) 0,001 à 1% et, de préférence, 0,005 à 0,1% en poids d'au moins une amine aliphatique, cyclique ou hétérocyclique comportant 4 à 10 atomes de carbone, à caractère basique.

Selon l'invention, les amines répondant à cette définition sont choisies parmi les amines aliphatiques, de préférence secondaires ou tertiaires à chaîne carbonée linéaire ou ramifiée; les amines aromatiques en C<sub>6</sub> substituées par des atomes d'halogène ou des groupes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>; des amines hétérocycliques possédant 1 ou 2 atomes d'azote dans la molécule. On peut citer, à titre d'exemples non limitatifs, les amines suivantes: diéthylamine, triéthylamine, diisopropylamine, disec.-butylamine, amylamines, hexylamines, pyridines, picolines, morpholine, N-alkylmorpholine où l'alkyle est en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>, pyrrolidine et N-alkylpyrrolidine où l'alkyle est également en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>.

Les amines particulièrement avantageuses, selon l'invention, sont la N-méthylmorpholine, la diisopropylamine et la pyrrolidine.

Dans les développements qui suivent et afin d'alléger l'exposé, les pourcentages indiqués, sauf avis contraire, sont exprimés en poids.

Dans le cas où l'on associe au trichloro-1,1,1 éthane le mélange d'alcool butylique tertiaire et de méthyl-2 butyne-3 ol-2, ce mélange binaire est constitué de 1 à 99% d'alcool butylique tertiaire et de 99 à 1% de méthyl-2 butyne-3 ol-2 et, de préférence, de 25 à 80% d'alcool butylique tertiaire pour 75 à 20% de méthyl-2 butyne-3 ol-2.

Selon une forme avantageuse de réalisation de l'invention, on incorpore au trichloro-1,1,1 éthane du trioxanne en proportions comprises entre 0,5 et 3% sans méthyl-2 butyne-3 ol-2.

Comme composés représentatifs de l'époxyde en C<sub>3</sub> à C<sub>8</sub>, éventuellement chloré, on peut citer notamment l'épichlorhydrine, le glycidol et ses éthers méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, allylique, butylique primaire, secondaire ou tertiaire, l'oxyde de propylène-1,2, l'oxyde de styrène, l'oxyde de cyclohexène et, de préférence, l'oxyde de butylène-1,2. Les proportions préférées d'époxyde qu'on incorpore sont comprises entre 0,2 et 3% par rapport au trichloro-1,1,1 éthane.

Les nitroalcane dont on incorpore au moins un et, de préférence, un mélange d'au moins deux d'entre eux, sont représentés par le nitrométhane, le nitroéthane et les deux isomères du nitropropane. Les proportions préférées que l'on incorpore sont comprises entre 1 et 2% par rapport au trichloro-1,1,1 éthane.

La titulaire a en effet trouvé que l'association des composés précités s'est révélée spécialement avantageuse du fait qu'elle possède, à concentration comparable, une action stabilisante nettement plus élevée que l'action stabilisante additionnée de chacun des constituants pris isolément.

L'association des composés précités peut être, de plus, renforcée par l'adjonction au trichloro-1,1,1 éthane, stabilisé comme sus-indi-

qué, d'au moins un agent antioxydant choisi dans le groupe des phénols, et des hétérocycles azotés possédant 3 à 5 atomes de carbone et 1 ou 2 atomes d'azote avec, éventuellement, 1 atome d'oxygène dans le cycle, en quantités jusqu'à 1% et, de préférence, entre 0,001 et 0,1% par rapport au trichloro-1,1,1 éthane.

Comme exemples de phénols, on peut citer les monophénols tels que le phénol, les crésols, les éthylphénols, les butylphénols, en particulier le p-terbutylphénol, le thymol, les naphthols, les méthyl-naphthols, l'eugénol, les éthers-oxydes alcoyliques en C<sub>1</sub> ou C<sub>2</sub> de monophénols tels que l'anisole, le galacol, et l'éthoxy-2 phénol; les diphenols tels que le résorcinol, le pyrocatechol, la naphthoquinone, et en particulier l'hydroquinone, les éthers-oxydes alcoyliques en C<sub>1</sub> ou C<sub>2</sub> de ces diphenols, tels que le monométhyléther de l'hydroquinone; des triphénols tels que le pyrogallol, le phloroglucinol, l'hydroxyhydroquinone et les trihydroxytoluènes.

Comme exemples d'hétérocycles à 1 atome d'azote, on peut citer le pyrrole, les N-alcoylpyrroles où le groupe alcoyle renferme de 1 à 4 atomes de carbone et, de préférence, le N-méthylpyrrole; l'indole, le méthyl-1 indole, le butyl-2 indole, le phényl-2 indole, le toluyl-2 indole, le butyl-2 indole et leurs isomères respectifs; l'oxazole et l'isoxazole sont représentatifs d'hétérocycles à 1 atome d'azote et un atome d'oxygène.

Comme exemples d'hétérocycles azotés à 2 atomes d'azote, on peut citer l'imidazole, le pyrazole, la pyrazoline, la pyrazolidine, l'imidazoline, l'imidazolidine, la pipérazine ou leurs dérivés N-alcoylés, le groupement alcoyle renfermant de 1 à 4 atomes de carbone, la pyrazine, la pyrimidine et la pyridazine.

L'invention vise, en outre, la composition constituée essentiellement de trichloro-1,1,1 éthane renfermant comme stabilisants:

- a) 0,1 à 5% et, de préférence, 0,5 à 3,5% d'alcool butylique tertiaire;
- b) 0,1 à 5% et, de préférence, 0,3 à 3% d'au moins un composé choisi parmi le méthyl-2 butyne-3 ol-2 et le trioxanne;
- c) 0,1 à 5% d'au moins un époxyde, éventuellement chloré, renfermant 3 à 8 atomes de carbone;
- d) 0,1 à 3% d'au moins un nitroalcane renfermant 1 à 3 atomes de carbone;
- e) 0,001 à 1% et, de préférence, 0,005 à 0,1% d'au moins une amine aliphatique, cyclique ou hétérocyclique comportant 4 à 10 atomes de carbone et présentant un caractère basique, et
- f) 0 à 1% et, de préférence, moins de 0,2% d'au moins un agent antioxydant choisi parmi les phénols, et les hétérocycles azotés possédant 3 à 5 atomes de carbone et 1 ou 2 atomes d'azote et, éventuellement, 1 atome d'oxygène dans le cycle tels que définis ci-dessus, ces proportions étant exprimées par rapport au trichloro-1,1,1 éthane de ladite composition.

Les compositions préférées de l'invention sont constituées essentiellement de trichloro-1,1,1 éthane renfermant:

- a) 1 à 3% d'alcool butylique tertiaire;
- b) 0,5 à 2,5% de méthyl-2 butyne-3 ol-2 et jusqu'à 2,5% de trioxanne;
- c) 0,2 à 3% d'oxyde de butylène-1,2;
- d) 0,5 à 1,5% de nitrométhane et/ou de nitroéthane, et
- e) 0,005 à 0,1% de N-méthylmorpholine et/ou de diisopropylamine.

Les exemples suivants ont pour seul but d'illustrer l'invention de façon non limitative et les avantages spéciaux qui s'y rattachent.

#### Exemple 1:

On incorpore à du trichloro-1,1,1 éthane les composés suivants:

	(%)
alcool butylique tertiaire	2,0
méthyl-2 butyne-3 ol-2	1,5
oxyde de butylène-1,2	0,45
nitrométhane	1,3
N-méthylmorpholine	0,008

On a soumis la composition qui en résulte à l'épreuve des distillations successives qui consiste à distiller quatre fois successivement

et en ne recueillant à chaque distillation que les premiers 90% en volume qui passent. Sur chacun des quatre distillats, on procède au test de grattage de plaques d'aluminium suivant la norme ASTM D 2943-71 T.

Ce test de grattage a pour objet de déterminer l'aptitude de l'association de stabilisants dans le trichloro-1,1,1 éthane à éviter la dégradation de ce solvant chloré en présence d'aluminium ou d'alliages d'aluminium. Il consiste à prendre un morceau de métal nettoyé et dégraissé, qualité AA 1100 (norme ASTM correspondant à l'aluminium A 45 symbole AFNOR), à l'immerger dans 50 cm<sup>3</sup> de trichloro-1,1,1 éthane stabilisé, à température ambiante, et à le gratter à l'aide d'une tige en acier doux. Au bout d'un temps suffisant (1 h) pour laisser se produire une réaction quelconque, on note la présence ou l'absence de bulles, la coloration du solvant ou la présence de produits résineux foncés. Le trichloro-1,1,1 éthane est convenablement stabilisé si l'on n'observe aucune réaction.

La composition ci-dessus passe cette épreuve sans qu'on observe aucune trace de réaction sur les plaques d'aluminium.

On a également effectué un test très sévère de stabilisation de longue durée, le test du BAM (Bundesanstalt für Materialprüfung, de la République fédérale d'Allemagne). Ce test consiste à effectuer, sur le mélange de 100 cm<sup>3</sup> de trichloro-1,1,1 éthane stabilisé et de 100 cm<sup>3</sup> de toluène, trois essais:

— essai: addition de 18 g d'aluminium en lamelles et 0,7 g de chlorure d'aluminium

— essai 2: *idem* essai 1 + 1 g de stéarate de zinc

— essai 3: *idem* 1 + 10 ml d'acide oléique.

Pour chaque essai, les mélanges sont portés au reflux, la température du bain étant de 114°C, pendant 18 h.

Le trichloro-1,1,1 éthane stabilisé est ensuite distillé en trois fractions égales, suivant la norme DIN 51 751, puis sur 100 cm<sup>3</sup> de chacune des fractions, mélangées avec 100 cm<sup>3</sup> de toluène, on effectue uniquement l'essai 1.

On admet que le solvant satisfait au test s'il n'y a eu aucune réaction exothermique violente enregistrée au cours de chacun des six essais considérés séparément.

La composition donnée ci-dessus passe le test, sans qu'on observe de réaction exothermique violente.

#### Exemple 2:

Du trichloro-1,1,1 éthane renfermant:	(%)
alcool butylique tertiaire	2,0
méthyl-2 butyne-3 ol-2	1,85
oxyde de butylène-1,2	0,45
nitroéthane	1,3
pyrrolidine	0,01

50 passe avec succès les tests de distillations successives et du BAM respectivement décrits dans l'exemple 1.

#### Exemple 3:

Du trichloro-1,1,1 éthane auquel on a ajouté:	(%)
alcool butylique tertiaire	1,7
méthyl-2 butyne-3 ol-2	2,0
oxyde de butylène-1,2	0,45

nitroéthane	0,6
nitrométhane	0,5
N-méthylmorpholine	0,005

5 passe également avec succès les tests des distillations successives et du BAM respectivement décrits dans l'exemple 1.

#### Exemple 4:

Du trichloro-1,1,1 éthane auquel on a ajouté:	(%)
alcool butylique tertiaire	2,0
10 Méthyl-2 butyne-3 ol-2	1,5
oxyde de butylène-1,2	0,45
nitrométhane	1,3
N-méthylpyrrole	0,008
N-méthylmorpholine	0,01

15 passe également avec succès les tests des distillations successives et du BAM respectivement décrits dans l'exemple 1.

#### Exemple 5:

Afin de montrer l'intérêt d'ajouter une amine associée aux autres agents stabilisants de l'invention, on a effectué l'essai suivant.

On a porté 98 ml de trichloro-1,1,1 éthane stabilisé, mélangé avec 2 ml d'un mélange de white spirit et d'eau (à raison de 90% en volume de white spirit pour 10% en volume d'eau), à l'ébullition à reflux pendant 72 h. On a mesuré le pH du solvant avant et après le test.

25 Avec du trichloro-1,1,1 éthane stabilisé suivant la formule décrite dans l'exemple 4, mais sans N-méthylmorpholine, le pH est passé de 6,7 avant l'essai à 4,5 après 72 h de reflux (pour cette valeur de pH, il est connu que le solvant est particulièrement corrosif pour les machines de dégraissage).

30 Avec du trichloro-1,1,1 éthane stabilisé suivant la formule décrite dans l'exemple 4 (renfermant 0,01% de N-méthylmorpholine), le pH est resté à 8,3 après 72 h de reflux. Pour cette valeur de pH, il n'y a pratiquement pas de corrosion des machines de dégraissage.

#### Exemple 6:

Du trichloro-1,1,1 éthane renfermant les corps suivants:	(%)
alcool butylique tertiaire	2,4
méthyl-2 butyne-3 ol-2	2,1
40 éther méthylglycidique	0,5
nitrométhane	1,3
diisopropylamine	0,005

50 passe avec succès les tests des distillations successives et du BAM respectivement décrits dans l'exemple 1.

#### Exemple 7:

La composition suivante passe également avec succès les tests des distillations successives et du BAM décrits respectivement dans l'exemple 1:

50 trichloro-1,1,1 éthane	94,995
alcool butylique tertiaire	2,5
trioxanne	1,4
oxyde de butylène-1,2	0,4
nitrométhane	0,7
55 N-méthylmorpholine	0,005