



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

UIBM

| | |
|---------------------------|------------------------|
| DOMANDA NUMERO | 101993900294342 |
| Data Deposito | 05/04/1993 |
| Data Pubblicazione | 05/10/1994 |

| | |
|-------------------------------|------------|
| Priorità | 07/869.225 |
| Nazione Priorità | US |
| Data Deposito Priorità | |

| | |
|-------------------------------|------------|
| Priorità | 07/983.919 |
| Nazione Priorità | US |
| Data Deposito Priorità | |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|----------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|
| C | 07 | C | | |

Titolo

| |
|---|
| PROCEDIMENTO PER INIBIRE LA FORMAZIONE DI COMPOSTI DI DECOMPOSIZIONE DAL RISCALDAMENTO DI 1, 1-DICLORO-1-FLUOROETANO. |
|---|

stata qui identificata.

Per autorizzazione del

COMMISSARIO AI BREVETTI E MARCHI DI FABBRICA

F.to (illeggibile) Funzionario Certificante

SIGILLO

Data: 4 Febbraio 1993

INIBIZIONE DELLA DECOMPOSIZIONE DEL 141b

Campo dell'Invenzione

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per inibire la formazione di composti insaturi di carbonio e di altri indesiderati prodotti collaterali formati durante il riscaldamento di 1,1-dicloro-1-fluoroetano ("141b"), specialmente nella misura in cui si riferisce alla separazione del composto 141b da un miscuglio liquido che comprende 1,1,1,2-tetracloroetano ("130a") e, se presente, 1,1,1-tricloroetano ("140a") per via di distillazione.

Precedenti dell'Invenzione

L'idroclorofluorocarbonio 141b è un succedaneo del triclorofluorometano ("11") in qualità di agente di rigonfiamento di espansi. Come dimostrato dal brevetto statunitense No. 4.948.479 di Brooks et al (la cui intera descrizione viene citata per riferimento), comunque, la produzione del composto

Ing. Giovanni S. Ramando
Roma 1993

141b dal composto 140a e da acido fluoridrico o fluoruro di idrogeno ("HF") comporta la formazione di cloruro di vinilidene ("1130a") e di altri sottoprodotti insaturi e di acidi, principalmente HCl. A causa dei punti di ebollizione vicini, il composto 141b (punto di ebollizione 32°C) ed il composto 1130a (punto di ebollizione 31°C) non possono essere facilmente separati per via di distillazione. Perciò, il brevetto di Brooks et al prevede l'impiego di una operazione di fotoclorurazione per convertire il composto 1130a nella corrente del prodotto 141b nel composto 130a con punto di ebollizione superiore (punto di ebollizione 130,5°C), quindi la distillazione del miscuglio liquido fotoclorurato per separare il 141b a basso punto di ebollizione dai liquidi a più alto punto di ebollizione, per esempio il composto 130a (e possibilmente il composto 140a, almeno che esso non sia stato rimosso a monte). Tuttavia, è stato constatato che il composto 1130a e l'acido (principalmente HCl con minori quantità di HF) vengono riformati nella colonna di distillazione e si distillano come prodotto di testa insieme con il prodotto 141b. Mentre l'acido può essere rimosso dal prodotto mediante una reazione oppure mediante una operazione di adsorbimento selettivo, per esempio

Ing. Barzani & C. Zanardo
Roma spa

facendo passare il composto acidulo 141b attraverso uno strato di idrossiod di potassio, ciò è indesiderabile poichè si tratta di un'operazione supplementare. La riformazione del prodotto 1130a è più difficile, comunque, poichè, come precedentemente notato, esso presenta approssimativamente lo stesso punto di ebollizione del prodotto 141b desiderato. Perciò, ancora un altro post-trattamento sarebbe richiesto per rimuovere il composto 1130a, a meno che la sua formazione nella colonna di distillazione non possa essere inibita. Lo stesso problema si presenta quando il composto 141b viene formato dalla reazione del composto 1130a e di HF (come specificato per esempio da Henne et al., JACS 65, 1271 (1943)), comportando una corrente che contiene i prodotti 141b e 1130a.

Sommario dell'Invenzione

Viene fornito un procedimento per la inibizione della formazione di composti insaturi di carbonio durante il riscaldamento del composto 141b (da solo oppure come un miscuglio liquido che contiene il composto 130a oppure ambedue i composti 130a e 140a), il quale procedimento consiste nel condurre detto riscaldamento (a) in presenza di una quantità efficace di un inibitore scelto da una dialchil-

Ing. Giovanni Samanin
Roma sp.a.

idrossiammina, in cui i gruppi alchilici contengono da 1 a 4 atomi di carbonio, come metile, etile, propile o butile (preferibilmente dietilidrossilamina ("DEHA")); un epossido (oppure un ossido ciclico) come l'ossido alfa-pinenico ("APO"), l'ossido 1,2-esadecenico ("HO"), ossido butilenico ("BO"), monossido di limonene, biossido di limonene, metil eossi soiato, alcool del biossido dicitclopentadienico, ossido isoprenico, etere glicidil isopropilico, 1,4-diossano oppure un'alfa olefinica epossidata, per esempio $C_{10}H_{20}O$, $C_{12}H_{24}O$ oppure $C_{16}H_{32}O$ (preferibilmente APO, HO oppure BO); un dispositivo di assorbimento dei radicali liberi, per esempio alfa-metil-stirene ("AMS"), limonene oppure uno dei suoi isomeri ottici, come d-limonene ("DL"), allocimene, oppure isoprene (preferibilmente AMS oppure DL); oppure (b) in un recipiente fatto di una lega di nichelio.

Questo procedimento è particolarmente applicabile alla separazione del composto 141b da un miscuglio liquido che contiene il composto 130a (e facoltativamente il composto 140a) in una colonna di distillazione. Se viene usato un inibitore, esso vie-

segue pag.-7

Ing. Burrano & Ranardo
Roma s.p.a.

ne aggiunto al fondo (oppure alla sezione del "ribollitore") della colonna, se la colonna è realizzata in una lega di nichelio, l'impiego di un inibitore non è necessario.

Descrizione dettagliata dell'Invenzione

In una forma di realizzazione dell'invenzione, è stato ora constatato che la presenza dei summenzionati inibitori inibisce la formazione di composti insaturi di carbonio, per esempio il composto 1130a e di acidi come HCl e HF durante il riscaldamento del composto 141b, come si verifica per esempio quando un miscuglio liquido comprendente i composti 141b, 130a e facoltativamente 140a viene riscaldato in una colonna di distillazione per separare i composti a basso punto di ebollizione, con il composto 141b, dai composti a più elevato punto di ebollizione, come il composto 130a (ed il composto 140a, se presente).

Quando aggiunto ad una colonna di distillazione, l'inibitore dovrebbe essere aggiunto al fondo ovvero alla sezione del ribollitore della colonna nella quale la temperatura è massima, tipicamente di un ordine di grandezza fra circa 75°F e circa 200°F (preferibilmente circa fra 90 e 160°F), pari rispettivamente a 24 e 93, ed a 32 e 71°C. La tempe

Ing. Barzani & Zanardi
Roma s.p.a.

ratura alla sommità della colonna è tipicamente di circa 20°F, pari a 11,2°C, inferiore a quella del fondo. L'aggiunta dell'inibitore alla corrente di alimentazione alla colonna, contrariamente che al fondo della colonna, ha dimostrato di essere inefficace.

L'inibitore viene generalmente alimentato alla colonna in quantità sufficiente per mantenere nella corrente di fondo che esce dalla colonna un livello di inibitore compreso fra circa 500 e circa 5000 parti per milione (ppm), più tipicamente fra circa 1500 e circa 3500 ppm.

Questa forma di realizzazione è illustrata negli Esempi 1-5 che seguono (in cui le percentuali sono percentuali in peso, a meno che non sia diversamente indicato). Gli Esempi 1-3 utilizzano una convenzionale colonna di acciaio al carbonio.

In una seconda forma di realizzazione, è stato ora constatato che l'impiego delle leghe di nichel, come Nickel, Monel, Inconel, Hastelloy o Carpenter 20 per il recipiente in cui viene eseguito il riscaldamento oppure la distillazione è efficace per inibire la formazione degli acidi e del composto 1130a senza ricorrere all'uso di inibitori. Le leghe Inconel e Hastelloy sono particolarmente pre-

Ing. Romano S. Zanardi
Roma spa

ferite. La esclusione dell'aria da tali procedimen-
ti agevola anche la inibizione. Questa forma di rea-
lizzazione è illustrata dagli esempi 5 e 6.

Esempio 1 - Un miscuglio grezzo fotoclorura
to prodotto in conformità con i procedimenti di Brooks
et al e contenenti circa 100 ppm del composto 1130a
e, come altri componenti maggiori, circa il 98% del
composto 141b, l'1,5% del composto 140a e lo 0,3%
del composto 130a, è stato distillato in una colon-
na riscaldata con vapore la quale era fatta funzio-
nare ad una temperatura della sommità della colonna
di circa 120°F, pari a 49°C, con una temperatura del
fondo della colonna di circa 140°F, pari a 60°C e
con una pressione di circa 15 libbre per pollice qua-
drato, pressione al manometro, pari a 1,05 Kg/cm².
Il composto 141b prelevato come prodotto di testa
tipicamente presentava la formazione di una quanti-
tà del composto 1130a compresa fra 300 e 600 ppm ed
una acidità di più di 20 ppm (calcolata come HCl).

Esempio 2 - L'Esempio 1 è stato ripetuto con
eccezione per il fatto che l'ossido butilenico era
alimentato alla sezione del ribollitore della colon-
na in quantità sufficiente per mantenere un livello
di 2500 ppm dell'ossido butilenico nella corrente
dei prodotti di fondo. Non si riscontrava alcuna for-

Ing. Barzani & C. Zanardi
Genova spa

mazione percettibile del composto 1130a o di acido, come risultato della distillazione.

Esempio 3 - Gli Esempi 1 e 2 sono stati ripetuti con eccezione per il fatto che il livello del composto 140a nella corrente di alimentazione era ridotto a circa 50 ppm. La distillazione come nello Esempio 1 comportava la formazione di circa 170 ppm del composto 1130a e di più di 10 ppm di acidità. Con l'impiego dell'ossido butilenico come nell'Esempio 2, la distillazione comportava la formazione soltanto di circa 30 ppm del composto 1130 e circa 1 ppm di acidità.

Esempio 4:

A) Un miscuglio contenente in qualità di componenti maggiori circa l'84,1% del composto 141b, lo 0,2% del composto 130a ed il 15,3% del composto 140a è stato sperimentato per confrontare la capacità dei vari inibitori di prevenire la formazione della acidità (il miscuglio di partenza conteneva 5,3 ppm di acido, come HCl). Campioni contenenti 2000 ppm dello inibitore (eccetto nel composto di controllo che non conteneva inibitori) sono stati collocati in bottiglie di vetro e quindi disposte ad un pollice, pari a 2,54 cm, da una lampada UV da 450 watt per 5 ore. Senza alcun inibitore (il controllo) si riscontrava-

Ing. Romano S. Sarnardo
Roma spa

no più di 120 ppm di acidità. Con sei inibitori secondo la presente invenzione (DEHA, APO, HO, BO, AMS e DL) si riscontravano meno di 10 ppm di acidità.

Esempio 5 - Materiale di fondo della colonna grezzo contenente il composto 141b è stato riscaldato in cilindri fatti di metalli diversi e quindi è stato analizzato. Un contenitore di acciaio inossidabile 316 riscaldato alla temperatura di 180°F, pari a 82°C per 16,5 ore presentava un incremento di 5 volte nel composto 1130a, mentre lo stesso contenitore riscaldato alla temperatura di 252°F, pari a 122°C, per 23 ore, non presentava alcun incremento del composto 1130a quando si aggiungevano 1800 ppm di ossido butilenico in qualità di inibitore. I contenitori di acciaio dolce riscaldati alla temperatura di 257°F, pari a 125°C per 4 ore, presentavano

Ing. Barzani & C.
Roma spa

un incremento di 340 ppm nel composto 1130a senza alcun inibitore, ma un incremento soltanto di 50 ppm nel composto 1130a quando si aggiungevano 1600 ppm di ossido butilenico in qualità di inibitore. Quando la lega Monel (una lega contenente 63-70% in peso di nichelio) era riscaldata alla temperatura di 257°F, pari a 125°C, per 4 ore, non si verificava alcun incremento del composto 1130a, anche se non era presente alcun inibitore.

Esempio 6 - Campioni del composto 141b relativamente puro (99,3% di 141b) senza alcun inibitore erano collocati in tubetti di vetro contenenti piccoli campioni di vari metalli e riscaldati per 2 ore alla temperatura di 356°F, pari a 179°C. L'acciaio dolce e l'acciaio inossidabile comportavano la formazione di 495-1755 ppm del composto 1130a, mentre l'Inconel 600 (una lega contenente il 72% di nichelio) e la lega Hastelloy C-276 (una lega contenente circa il 60% di nichelio) non comportavano alcuna formazione del composto 1130a, la lega Nickel (99-100% di nichelio) comportava la formazione di 250 ppm del composto 1130a, la lega Monel 400 (63-70% di nichelio) comportava la formazione di 335 ppm del composto 1130a e la lega Carpenter 20 (una lega contenente dal 32 al 38% di nichelio) comportava la

Eng. Giovanni S. Sarnaldi
Scrittura

formazione di 450 ppm del composto 1130a.

Ing. Barone & Barone
Roma spa

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per inibire la formazione di composti insaturi di carbonio durante il riscaldamento di 1,1-dicloro-1-fluoroetano, il quale procedimento consiste nel riscaldare il composto 1,1-dicloro-1-fluoroetano in presenza di una quantità efficace di un inibitore scelto fra una dialchilidrossilamina, in cui i gruppi alchilici contengono da 1 a 4 atomi di carbonio, un epossido avente da 3 a 6 oppure da 10 a 30 atomi di carbonio, un assorbitore di radicali liberi avente almeno due doppi legami ed un punto di ebollizione superiore a quello dell'1,1-dicloro-1-fluoroetano, un fenolo ed un 1,4-benzochinone.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui l'inibitore è ossido butilenico.

3. Procedimento per inibire la formazione di composti insaturi di carbonio durante il riscaldamento di 1,1-dicloro-1-fluoroetano, il quale procedimento consiste nel riscaldare 1,1-dicloro-1-fluoroetano in un recipiente fatto di una lega di nichel.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, in cui la lega è Inconel 600.

5. In un procedimento per la separazione di

Ingeg. Giovanni S. Sarnardo
Roma

1,1-dicloro-1-fluoroetano da un miscuglio liquido contenente 1,1,1,2-tetracloroetano in una colonna di distillazione, il perfezionamento che consiste nell'aggiungere alla sezione di fondo di detta colonna una quantità efficace di un inibitore scelto fra una dialchilidrossilamina in cui i gruppi alchilici contengono da 1 a 4 atomi di carbonio, un assorbitore di radicali liberi.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui l'inibitore è ossido butilenico.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui il fondo di detta colonna viene mantenuto ad una temperatura compresa fra circa 90°F, pari a 32°C, e circa 160°F, pari a 71°C.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 7 in cui ossido butilenico viene alimentato alla colonna in quantità sufficiente per mantenere da circa 500 ppm a circa 5000 ppm di ossido butilenico nella corrente che esce dal fondo della colonna.

9. In un procedimento per la separazione di 1-dicloro-1-fluoroetano da un miscuglio liquido contenente 1,1,1,2-tetracloroetano in una colonna di distillazione, il perfezionamento che consiste nell'impiegare una colonna fatta di una lega di nichelio.

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

10. Procedimento secondo la rivendicazione
9, in cui la lega è Inconel 600.

INIBIZIONE DELLA DECOMPOSIZIONE DEL 141b

Riassunto della descrizione

La inibizione della formazione di composti
insaturi di carbonio durante il trattamento del
composto 141b che implica l'aggiunta di vari inibi-
tori, come ossido di butilene e/o l'impiego di un
recipiente fatta di una lega di nichelio.

(segue Dichiarazione)

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