

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 905795 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **905795**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C07C 19/14
C07C 17/093**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.11.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.11.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **25.05.1991**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

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

24.11.1989 FR 8915522

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Drivon, Gilles, France, RANSKA, (FR)

2 •Durual, Pierre, France, RANSKA, (FR)

3 •Ghenassia, Elie, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Perfluoralkyylibromidien synteesi

Syntes av perfluoralkylbromider

Perfluorialkyylibromidien synteesi

Esillä oleva keksintö koskee alifaattisten perhalogenoitujen hiilivetyjen alaa ja sen kohteena on erityisesti perfluori-alkyylibromidien eli bromiperfluori-alkaanien R_F-Br valmistaminen, joiden kaavassa R_F esittää perfluorialkyyli-ryhmää C_nF_{2n+1} , joko suoraketjuista tai haarautunutta, joka sisältää 1 - 20 hiiliatomia.

Näitä tunnettuja yhdisteitä käytetään useilla eri aloilla, erikoisesti lääketieteessä röntgensäteitä läpäisemättöminä aineina tai happea kuljettavina aineina verenkorvikkeissa. Eräs tällä alalla erikoisesti tutkittu yhdiste on n.perfluori-oktyylibromidi $C_8F_{17}Br$.

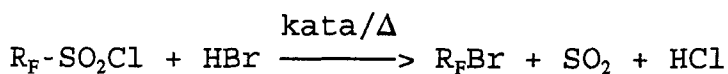
Näiden yhdisteiden tunnetuista valmistusmenetelmistä voidaan esittää erikoisesti seuraavat:

- bromin vaikutus yhdisteeseen R_F-SF_5 500°C:ssa nikkelin mukana ollessa (US patentti 3 456 024);
- 1-vety-perfluoriaalkaanin ja $BrCl$:n tai BrF :n seoksen fotolyysi kaasufaasissa (Adcock et al., Chem. Abstr.100:34092e);
- bromin vaikutus yhdisteisiin R_F-I radikaali-initiaattorin kuten AIBN:n mukana ollessa (Japanilainen patenttihakemus Kokai 85-184033);
- näiden samojen jodiyhdisteiden fotobromaus UV-säteilytyksen avulla (Huang et al., Huaxue Xuebao 1984, 42 (10) 1106-8, yhteenveto Chem.Abstr.102 : 78312x).

Saatujen tuotosten heikkous ja/tai näiden menetelmien hidas kinetiikka aiheuttavat sen, ettei ole mahdollista valmistaa taloudellisesti perfluorialkyylibromideja teollisella tasolla. Näiden yhdisteiden tärkeyden vuoksi lääketieteellisellä alalla on erittäin edullista, että voidaan valmistaa niitä mahdollisimman halvoin kustannuksin.

Patenttihakemuksessa EP 0298870 tehdään selkoa perfluorialkyylibromidien valmistusmenetelmästä lähtemällä vastaavista

perfluorialkaani-sulfonyyliklorideista R_F-SO_2Cl . Tässä menetelmässä, joka vastaa seuraavaa reaktiokaavaa:



5

annetaan kaasumaisen bromivedyn reagoida perfluorialkaani-sulfonyylikloridin kanssa katalysaattorin mukana ollessa, joka on tertiäärinen amiini tai fosfiini tai kvaternäärinen ammonium- tai fosfoniumsuola, lämpötilassa joka voi olla välillä 80 - 200°C (mieluummin välillä 90 - 150°C); katalysaattorin määrä voi olla 0,1 - 5 moolia 100 moolia kohti kloridia R_F-SO_2Cl ja se on mieluummin välillä noin 1 - 2 moolia 100 moolia kohti. Vaikka tämän menetelmän avulla voidaan valmistaa perfluori-alkyylibromideja yhdessä ainoassa vaiheessa erinomaisin tuotoksin ja hyvin selektiivisesti, se vaatii kuivan kaasumaisen HBr:n käyttämistä, joka on kallista tuotetta valmistajalle, jolla ei ole spesifistä HBr:n valmistuslaitosta teollisuuskunnassaan. Lisäksi määrättyissä tapauksissa HBr:n pelkistävä luonne voi aiheuttaa samanlaisesti rikkipitoisten epäpuhtauksien muodostumista (esimerkiksi $R_F-S-S-R_F$ ja R_F-SBr) ja siis tuotoksen alentumista. Nyt on keksitty, että tetrabutyyli-ammoniumbromidilla ja yleisemmin yhdisteillä, joiden yleinen kaava on:

20

25



30

jossa X esittää typpi- tai fosforiatomia, symbolit R^1 , R^2 , R^3 ja R^4 ovat identtiset tai erilaiset ja esittävät kukin hiilivetyryhmää, joka on mahdollisesti substituoitu, ja symboli R^1 voi myös olla vetyatomi ja/tai symbolit R^2-R^4 voivat myös muodostaa yhdessä X:n kanssa pyridiiniryhmän, on se ominaisuus, että ne voivat hyvin nopeasti vaihtaa bromiatominsa sulfokloridin R_FSO_2Cl :n klooriatomiin ja edistää, jopa alhaisessa lämpötilassa, välituotteena muodostuneen sulfobromidin R_FSO_2Br :n hajoamista R_FBr :ksi.

35

Mikäli siis käytetään ainakin ekvimolaarinen määrä yhdistettä I, on mahdollista valmistaa perfluorialkyyli-bromideja

R_F -Br sulfoklorideista R_F -SO₂Cl turvautumatta kaasumaisen HBr:n käyttämiseen.

Keksinnön kohteena on siis perfluorialkyyli-bromidien valmistusmenetelmä, joka on tunnettu siitä, että annetaan perfluorialkaani-sulfonyylikloridin reagoida ainakin ekvimo-

laarisen määrän kanssa yleisen kaavan I mukaista yhdistettä.

Tässä kaavassa voivat hiilivetyryhmät $R^1 - R^4$ olla nimenomaan alkyyli-ryhmiä, jotka sisältävät 1 - 16 ja mieluummin 1 - 8 hiiliatomia (esimerkiksi metyyli, etyyli, propyyli, -butyyli, oktyyli), aryyli-ryhmiä, mieluummin fenyyli, tai aralkyyli-ryhmiä, mieluummin bentsyyli. Nämä ryhmät voivat olla identtisiä tai erilaisia ja niissä voi olla yksi tai useampia substituentteja, mikäli ne eivät ole taipuvaisia reagoimaan lähtöaineena käytetyn sulfokloridin kanssa.

Eräs erikoisesti etusijalle asetettava kaavan I mukainen yhdiste on tetrabutyyli-ammoniumbromidi (josta tästä lähtien tullaan käyttämään lyhennystä TBAB). Muina kaavan I mukaisen yhdisteiden esimerkkeinä voidaan mainita ilman rajoittamista tetrametyyli-ammoniumbromidi, tetrabutyyli-fosfoniumbromidi, fenyyli-*trimetyyli*-ammoniumbromidi, bentsyyli-*trimetyyli*-ammoniumbromidi, tripropyyliamiini-bromihydraatti ja pyridiini-bromihydraatti.

Kuten edellä on ilmoitettu, kaavan I mukaista yhdistettä on käytettävä ainakin ekvimolaarinen määrä laskettuna lähtöaineena käytetystä sulfokloridista. Reaktion nopeuttamiseksi on tavallisesti edullista käyttää kaavan I mukaista yhdistettä hieman ylimäärin (suunnilleen 10 %:iin saakka). Esillä olevan keksinnön piiristä ei kuitenkaan poiketa, vaikka käytettäisiin yli 10 %:n ylimäärää kaavan I mukaista yhdistettä.

Keksinnön mukainen reaktio voidaan suorittaa konsentroidussa väliaineessa (ilman liuotinta). Pidetään kuitenkin parhaana työskennellä jossakin liuottimessa, joka valitaan kahden

reagoivan aineen suhteen inerteistä yhdisteistä käytetyissä reaktio-olosuhteissa ja joiden kiehumapiste on eri kuin halutun yhdisteen R_FBr . Käytettäviksi soveltuvista liuottimista voidaan mainita ilman rajoittamista vesi, alkoholit
 5 (esimerkiksi metanoli), alifaattiset halogenoidut hiilivedyt kuten metyleenikloridi, kloroformi ja metyleenibromidi, tai muut liuottimet kuten aseton, asetonitriili, tolueeni.

Keksinnön mukainen reaktio voidaan suorittaa lämpötilavä-
 10 lillä, joka on ympäristön lämpötilasta noin $150^{\circ}C$:een asti. Valitun lämpötilan on kuitenkin oltava alle käytetyn, kaavan I mukaisen yhdisteen hajoamislämpötilan. Lisäksi pidetään parhaana, perfluorialkyylikloridin R_F-Cl samanaikaisen muodostumisen pitämiseksi mahdollisimman vähäisenä, työskennellä
 15 nellä alle $60^{\circ}C$:n lämpötilassa. Tässä suhteessa on erikoisen edullista käyttää liuottimena metyleenikloridia, jonka kiehumapisteen ($40^{\circ}C$) ansiosta on mahdollista säädellä helposti reaktioseoksen lämpötilaa; metyleenikloridi on lisäksi TBAB:n erinomainen liuotin.

20

Keksinnön mukaisen menetelmän eräässä erikoisen parhaana pidetyssä toteutusmuodossa lisätään kaavan I mukainen yhdiste alhaisessa lämpötilassa (noin $20 - 30^{\circ}C$) ja pidetään
 25 sitten reaktioseos tässä lämpötilassa, kunnes sulfokloridin muuttumisaste on suunnilleen 80 % ja päätetään lopuksi reaktio kuumentamalla refluksoiden.

Työskennellään mieluummin atmosfäärin paineessa, mutta esillä olevan keksinnön piiristä ei poistuta, vaikka työskenneltäisiin atmosfäärin painetta alemmassa tai ylemmässä
 30 paineessa.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää yhtä hyvin lähdettaessa puhdistamattomasta sulfokloridista R_F-SO_2Cl
 35 kuin tislamalla puhdistetusta sulfokloridista. Tuotosta haittaamatta voidaan työskennellä lisäämällä sulfokloridi kaavan I mukaiseen yhdisteeseen, tai päinvastoin lisäämällä kaavan I mukainen yhdiste sulfokloridiin.

Perfluorialkyylibromidin R_F -Br eristäminen voidaan suorittaa jonkin tavanmukaisen tekniikan mukaan, esimerkiksi dekantamalla reaktioseos, pesemällä alkalisesti ja fraktiotislaamalla.

Siinä tapauksessa, että dekantoidussa aineessa on jäljellä hieman sulfokloridia, voidaan edullisesti lisätä ennen alkalista pesuvaihetta dekantoituun aineeseen (joka on mieluiten vielä kuumaa) pieni määrä tuoretta kaavan I mukaista yhdistettä (noin 1 - 10 kertaa sulfokloridijäännöksen stökiometrinen määrä) ja suorittaa uusi dekantointi.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä sitä rajoittamatta.

Esimerkki 1

Lasiseen 500 ml:n reaktoriin, joka on varustettu sekottajalla, valutusampullilla, jäähdyttäjällä ja kuumennuslaitteella, lisätään 89 g metyleenikloridia ja 89 g (0,275 moolia) TBAB:tä, jolloin saadaan ympäristön lämpötilassa homogeeninen, nestemäinen liuos.

Tätä liuosta kuumennetaan 50°C :een, sitten lisätään yhden tunnin kuluessa liuos, jossa on 130 g $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{Cl}$:a, jonka puhtausaste on $\geq 99\%$ (eli 0,250 moolia) 30 g:ssa metyleenikloridia.

Lisäämisen loputtua pidetään yllä refluksilämpötilaa ($50 - 55^{\circ}\text{C}$) 3 h ajan.

Kun kaasut on poistettu reaktorista typen avulla, dekantoidaan reaktioseos ja otetaan talteen tällä tavoin:

- ylempi faasi (216 g), joka on metyleenikloridia, SO_2 :ta (0,231 moolia) ja kloridia (0,249 moolia);
- alempi, käytännöllisesti katsoen väritön faasi (122 g), jonka CPV-analyysi ilmaisee seuraavan koostumuksen:

$C_8F_{17}Br$	=	85,1 % (eli 83 %:n tuotos)
CH_2Cl_2	=	9,4 %
$C_8F_{17}SO_2Cl$	=	0,8 %
$C_8F_{17}Cl$	=	3,8 %.

5

Tämä alempi faasi pestään sitten 12 g:n kanssa 10-paino-
prosenttista natriumhydroksidin vesiliuosta. Kun on dekan-
toitu ja pesty vedellä, suoritetaan fraktiotislaus atmos-
fäärin paineessa. Näin saadaan perfluorioktyylibromidia,
jonka puhtausaste on yli 99 %.

10

Esimerkki 2

Työskennellään samassa laitteistossa kuin esimerkissä 1.
Reaktoriin panostetaan 130 g $C_8F_{17}SO_2Cl$:a ja 80,5 g TBAB:tä.
Reaktioseosta kuumennetaan hitaasti (yksi tunti)
125°C:een, sitten pidetään 4 h ajan tässä lämpötilassa.

15

Dekantoidaan kuumassa ja otetaan talteen 2 faasia:

- ylempi faasi (90 g), joka sisältää 0,217 moolia $Cl^{\ominus}$ -ione-
ja;
- alempi, kirkkaan keltainen faasi (115,5 g), jonka koos-
tumus on seuraava (CPV-analyysi) :

20

$C_8F_{17}Br$	=	89,3 % (eli 82,5 %:n tuotos)
$C_8F_{17}SO_2Cl$	$\leq$	0,1 %
$C_8F_{17}Cl$	=	9,1 %.

25

Esimerkki 3

Työskennellään samassa laitteistossa kuin esimerkissä 1.
Reaktoriin panostetaan liuos, jossa on 80,5 g (0,25 moolia)
TBAB:tä 87 g:ssa metyleenikloridia.

30

Sitten lisätään hyvin nopeasti liuos, jossa on 130 g
 $C_8F_{17}SO_2Cl$:a, jonka puhtausaste on ≥ 99 % (eli 0,25 moolia)
46 g:ssa metyleenikloridia, sitten pidetään yllä sekottamis-
ta lämpötilavälillä 20 - 30°C 24 h ajan.

35

Kun reaktioseos on dekantoitu, otetaan talteen:

- ylempi faasi (216 g), joka on pääasiassa metyleenikloridia ja sisältää 0,232 moolia SO₂:ta ja 0,231 moolia kloridia
- alempi, käytännöllisesti katsoen väritön faasi (127 g), jonka koostumus on seuraava:

5	C ₈ F ₁₇ Br	= 84,3 % (eli 85,5 %:n tuotos)
	CH ₂ Cl ₂	= 9,1 %
	C ₈ F ₁₇ SO ₂ Cl	= 4,1 %
	C ₈ F ₁₇ Cl	= 2,3 %.

10 Esimerkki 4

100 ml:n reaktoriin, joka on varustettu samalla tavoin kuin esimerkissä 1, panostetaan 46,5 g metyleenikloridia ja 18,65 g (55 millimoolia) tetrabutyyli-fosfoniumbromidia.

- 15 Liuosta kuumennetaan 40°C:ssa (CH₂Cl₂:n refluksointi) ja lisätään yhden tunnin kuluessa liuos, jossa on 26 g (55 millimoolia) C₈F₁₇SO₂Cl:a 6,5 g:ssa metyleenikloridia.

Sen jälkeen refluksoidaan (noin 42°C) 6 h ajan. Kun on dekantoitu, otetaan talteen:

- 20 - ylempi faasi (75 g), joka on pääasiassa metyleenikloridia ja sisältää 45 millimoolia SO₂:ta ja 45 millimoolia kloridia
- alempi, käytännöllisesti katsoen väritön faasi (22 g), jonka koostumus on seuraava:

	C ₈ F ₁₇ Br	= 78,6 % (eli 69 %:n tuotos)
25	CH ₂ Cl ₂	= 14,4 %
	C ₈ F ₁₇ SO ₂ Cl	= 4,1 %
	C ₈ F ₁₇ Cl	= 1,5 %.

Esimerkki 5

- 30 1 litran reaktoriin, joka on varustettu kuten esimerkissä 1, panostetaan 652 g liuosta, jossa on 20 % C₈F₁₇SO₂Cl:a CH₂Cl₂:ssa (eli 1 mooli sulfokloridia), sitten lisätään yhden tunnin kuluessa lämpötilavälillä 20 - 30°C liuos, jossa on 355 g TBAB:tä (1,1 moolia) 355 g:ssa metyleenikloridia.
- 35

Reaktori pidetään sekoitettuna noin 12 h lämpötilassa 20 - 30°C, sen jälkeen nostetaan refluksilämpötilaan

(50 + 2°C) 12 tunnin ajaksi.

Dekantoimalla eroitetaan kaksi orgaanista faasia. Alempi orgaaninen faasi (477 g) on pääasiallisesti perfluorioktyylibromidia, jossa on hieman (3,9 %) jäännössulfokloridia, joka otetaan 50 g:n avulla liuosta, jossa on CH₂Cl₂:ssa 50 % TBAB:tä, ja sen jälkeen kuumennetaan refluksoiden (noin 60°C:ssa) 2 h ajan.

Kun on dekantoitu ja pesty vedellä, otetaan talteen orgaaninen faasi (468 g), joka sisältää 94,8 % perfluorioktyylibromidia (tuotos: 89 %) ja alle 0,1 % sulfokloridia. Tätä ainetta voidaan puhdistaa tislaamalla kuten esimerkissä 1.

15 Esimerkit 6 - 8

Noudattamalla esimerkki 1:n työskentelymallia annettiin sulfokloridin C₈F₁₇SO₂Cl reagoida muiden kaavan I mukaisten bromiyhdisteiden kanssa, nimittäin:

- esimerkki 6: bentsyyli-*trimetyyli*-ammoniumbromidi
- 20 - esimerkki 7: pyridiini-bromihydraatti
- esimerkki 8: tripropyyliamiini-bromihydraatti.

Työskentelyolosuhteet ja saadut tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon.

25	Esimerkki	6	7	9
	Käytetyt määrät:			
	-yhdiste I	0,22 moolia	0,31 moolia	0,32 moolia
	-C ₈ F ₁₇ SO ₂ Cl	0,2 moolia	0,28 moolia	0,31 moolia
	-CH ₂ Cl ₂ (a)	190 g	180 g	140 g
30	Reaktion kesto (b)	6,75 h	6,25 h	7,75 h
	Lämpötila	42°C	42°C	47°C
	Tulokset:			
	Talteenotettu aine (c)	108,6 g	151,6 g	150 g
	Sulfokloridin muut-			
35	tumisaste	93 %	71 %	100 %
	C ₈ F ₁₇ Br:n tuotos (d)	57 %	70 %	60 %

- a) : 128 g per mooli sulfokloridia ja loput kaavan I mukaiselle yhdisteelle
 b) : josta 1 tunti sulfokloridiliuoksen lisäämiseen
 c) : alempi faasi dekantoinnin jälkeen
 5 d) : tuotos laskettuna muuttuneesta sulfokloridista.

Esimerkki 9

- Samaan laitteistoon kuin esimerkissä 1 panostetaan liuos, jossa on 89 g TBAB:tä 89 g:ssa vettä. Tähän 50°C:een kuumentuun liuokseen lisätään yhden tunnin kuluessa 130 g
 10 sulfokloridia $C_8F_{17}SO_2Cl$. Pidetään sitten 50°C:ssa 6 h ajan, sitten nostetaan seos refluksilämpötilaan (101°C) ja pidetään siinä 6 h ajan.
- 15 Kun on dekantoitu, otetaan talteen alempi faasi (122 g), joka sisältää 48 % perfluorioktyyli-bromidia.

Esimerkki 10

- Samaan laitteistoon kuin esimerkissä 1 panostetaan liuos, jossa on 89 g TBAB:tä 89 g:ssa metyleenikloridia, sitten
 20 lisätään yhden tunnin aikana lämpötilavälillä 25 - 30°C 105 g sulfokloridia $C_6F_{13}SO_2Cl$ (0,25 moolia). Pidetään sekoitettuna 12 h ajan ympäristön lämpötilassa, sitten 12 h refluksilämpötilassa (54°C).
- 25 Kun on dekantoitu, otetaan talteen 70 g ainetta joka sisältää 89,7 g perfluori-heksyylibromidia.

Esimerkki 11

- 30 Työskennellään kuten esimerkissä 10, mutta korvaten sulfo-
 kloridi $C_6F_{13}SO_2Cl$ 80 g:lla sulfokloridia $C_4F_9SO_2Cl$.

Reaktion lopussa otetaan talteen dekantoinnin jälkeen aine, jonka puhtaus CPV (ilman liuotinta CH_2Cl_2) on 96,5 %.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa perfluori-alkyylibromideja, t u n n e t t u siitä, että annetaan perfluorialkaani-sulfonyylikloridin reagoida ainakin ekvi-
5 molaarisen määrän kanssa yhdistettä, jonka yleinen kaava on:



- 10 jossa X esittää typpi- tai fosforiatomia, symbolit R^1 , R^2 , R^3 ja R^4 ovat identtiset tai erilaiset ja esittävät kukin hiilivetyryhmää, joka on mahdollisesti substituoitu, ja symboli R^1 voi myös olla vetyatomi ja/tai symbolit $\text{R}^2 - \text{R}^4$ voivat myös muodostaa yhdessä X:n kanssa pyridiiniryhmän.

15

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että hiilivetyryhmät ovat alkyyli-,
aryyli- tai aralkyyli-ryhmiä, jotka ovat mahdollisesti
substituoituja.

20

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että kaavan I mukainen yhdiste on
tetrabutyyli-ammoniumbromidi.

25

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen menetel-
mä, t u n n e t t u siitä, että työskennellään inertissä
liuottimessa, jonka kiehumapiste on eri kuin halutun yh-
disteen R_fBr vastaava.

30

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että liuotin on metyleenikloridi.

35

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 5 mukainen menetel-
mä, t u n n e t t u siitä, että käytetään ylimäärä kaa-
van I mukaista yhdistettä ja tämä ylimäärä voi nousta
suunnilleen 10 %:iin.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että työskennellään lämpötilavälillä, joka ulottuu ympäristön lämpötilasta noin 150°C:een, mieluummin lämpötilassa alle 60°C.

5

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yhdiste I lisätään lämpötilassa noin 20-30°C, sen jälkeen pidetään reaktioseos tässä lämpötilassa siksi, kunnes sulfokloridin muutosaste on suunnilleen 80 % ja reaktio päätetään kuumentamalla refluksoiden.

10

9. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lähtöaineena käytetään perfluorioktaani-sulfonyylikloridia perfluorioktyyli-bromidin valmistamiseksi.

15

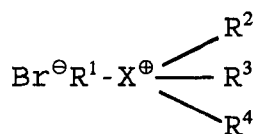
10. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lähtöaineena käytetään perfluoriheksaani-sulfonyylisulfokloridia perfluoriheksyyli-bromidin valmistamiseksi.

20

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av perfluoralkylbromider, k ä n n e t e c k n a t av att man omsätter en perfluoralkansulfonylklorid med åtminstone ekvimolär kvantitet av en förening med den allmänna formeln:

25



I

30

vari X representerar en kväve- eller fosforatom, symbolerna R^1 , R^2 , R^3 och R^4 är identiska eller olika och var och en representerar en eventuellt substituerad kolvätegrupp, och symbolen R^1 kan också vara en väteatom och/eller symbolerna R^2 - R^4 kan också tillsammans med X bilda en pyridingrupp.

35

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att kolvätegrupperna är eventuellt substituerade alkyl-, aryl- eller aralkylgrupper.

3. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k -
n a t av att föreningen med formeln I är tetrabutylammo-
niumbromid.

5 4. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 3,
k ä n n e t e c k n a t av att man arbetar i ett inert
lösningsmedel med annan kokpunkt än den för den önskade
föreningen R_FBr .

10 5. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k -
n a t av att lösningsmedlet är metylenklorid.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 5,
k ä n n e t e c k n a t av att man använder ett överskott
15 av föreningen med formeln I, vilket överskott kan vara upp
till ca 10 %.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 6,
k ä n n e t e c k n a t av att man arbetar vid ett tempe-
20 raturintervall av från omgivningstemperatur upp till ca
150°C, företrädesvis vid en temperatur understigande 60°C.

8. Förfarande enligt patentkrav 7, k ä n n e t e c k -
n a t av att man inför föreningen I vid en temperatur av
25 ca 20-30°C, därefter upprätthåller reaktionsblandningen
vid denna temperatur tills omvandlingsgraden av sulfoklo-
riden är ca 80 % och avslutar reaktionen genom upphettning
under återflöde.

9. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 8,
30 k ä n n e t e c k n a t av att man utgår från perfluorok-
tansulfonylklorid till bildning av perfluoroktylbromid.

10. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 8,
35 k ä n n e t e c k n a t av att man utgår från perfluorhe-
xansulfonylsulfoklorid till bildning av perfluorhexylbro-
mid.

PATENTTI-JA REKISTERIHALLITUS
PATENTTIOSASTO

TUTKIMUSRAPORTTI

PATENTTIHAK. NRO 905795	LUOKKA C07C 19/08	TUTKIJA NH	TUTKIMUSTUL. SAATU <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td style="width: 10%;">EP</td> <td style="width: 10%;">NO</td> <td style="width: 10%;">US</td> <td style="width: 10%;"></td> <td style="width: 10%;"></td> <td style="width: 10%;"></td> <td style="width: 10%;"></td> <td style="width: 10%;"></td> </tr> <tr> <td style="height: 20px;"></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	EP	NO	US																																																																																																																																																																																																																																																									
EP	NO	US																																																																																																																																																																																																																																																													
TUTKITUT LUOKAT	TUTKITUT MAAT FI SE NO DK CH DE WO EP GB US		TUTK. KESK. *)																																																																																																																																																																																																																																																												
C07C 17/22, 19/08	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 5%; height: 20px;"></td> <td style="width: 5%;"></td> <td style="width: 5%;"></td> <td style="width: 5%;"></td> <td style="width: 5%;"></td> <td style="width: 5%;"></td> <td style="width: 5%;"></td> <td style="width: 5%;"></td> <td style="width: 5%;"></td> <td style="width: 5%;"></td> <td style="width: 5%;"></td> <td style="width: 5%;"></td> <td style="width: 5%;"></td> <td style="width: 5%;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; font-size: 1.5em;">X</td> <td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td> </tr> <tr><td style="height: 20px;"></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td style="height: 20px;"></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td style="height: 20px;"></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td style="height: 20px;"></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td style="height: 20px;"></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td style="height: 20px;"></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td style="height: 20px;"></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td style="height: 20px;"></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td style="height: 20px;"></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td style="height: 20px;"></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td style="height: 20px;"></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td style="height: 20px;"></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td style="height: 20px;"></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td style="height: 20px;"></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td style="height: 20px;"></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td style="height: 20px;"></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> </table>																X																																																																																																																																																																																																																																														
X																																																																																																																																																																																																																																																															
PATENTTIVIRASTOJEN JULKAISUT	LUOKKA	HUOM!																																																																																																																																																																																																																																																													
1) 2) 3) 4) 5) 6) 7) 8) 9) 																																																																																																																																																																																																																																																															
*) TUTKIMUS KESKEYTETTY ESTEEN LÖYTÄMISEN TAKIA KÄÄNNÄ!																																																																																																																																																																																																																																																															

[illegible]