(19) DANMARK

PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **155217 B**

(21) Patentansøgning nr.: **2550/84**

(51) Int.Cl.[4] **C 07 C 23/24**

(22) Indleveringsdag: **24 maj 1984**

(24) Løbedag: **24 feb 1978**

(41) Alm. tilgængelig: **24 maj 1984**

(44) Fremlagt: **06 mar 1989**

(86) International ansøgning nr.: -

(62) Stamansøgning nr.: **4319/82**

(30) Prioritet: **25 feb 1977 US 771873**

(71) Ansøger: ***ADAMANTECH INC.; Second and Green Streets; P.O.Box 1195; Marcus Hook; PA 19061, US**

(72) Opfinder: **Robert Emory *Moore; US**

(74) Fuldmægtig: **Firmaet Chas. Hude**

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af perfluortetrahydrodicyklopentadien**

(56) Fremdragne publikationer

DK 155217 B

Den foreliggende opfindelse angår en særlig fremgangsmåde til fremstilling af perfluortetrahydrodicyklopentadien, ved hvilken fremstilling af uønskede biprodukter effektivt elimineres.

Amerikansk patentskrift nr. 3.641.167 og amerikansk patentskrift nr. 4.041.086 beskriver en fremgangsmåde i ét trin til fremstilling af perfluoralkyladamantaner. Nyere data under anvendelse af en ny analytisk teknik viser nu, at under de anvendte reaktionsbetingelser under anvendelse af CoF_3 og høj temperatur forekommer der nedbrydning af den ikke fluorerede cykliske struktur med dannelse af ringåbnede produkter.

Ifølge den foreliggende opfindelse har det vist sig, at tetrahydrodicyklopentadien kan perfluoreres med i det væsentlige ingen nedbrydning af den cykliske struktur ved en fremgangsmåde, som er ejendommelig ved (1) fluorering af tetrahydrodicyklopentadien med en fluoreringsgrad på indtil 50% af den til perfluorering svarende fluorering i dampfase med CoF_3 i en reaktionszone ved en temperatur på højst 50°C over kogepunktet af det indfyldte, delvis fluorerede materiale, til dannelse af et højt fluoreret materiale med en fluoreringsgrad svarende til 75 til 95% perfluorering, og (2) udvinding og recirkulering af det højt fluorerede materiale til reaktionszonen, hvor det igen bringes i berøring med CoF_3 i dampfase ved temperaturer højere, end der først blev anvendt, til dannelse af en i hovedsagen perfluoreret tetrahydrodicyklopentadien.

Udgangsmaterialerne til denne forbedrede perfluoreringsmetode er delvis fluoreret endo- og exo-tetrahydrodicyklopentadien med en fluoreringsgrad på indtil 50% af den til perfluorering svarende fluorering. Når disse forbindelser omsættes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, fås de tilsvarende perfluorerede tetrahydrodicyklopentadiener i højt udbytte og renhed, hvor mindst 95% af hydrogenatomerne og fortrinsvis 97 til 100% er erstattet med fluoratomer. Med denne særlige fremgangsmåde er omdannelsen af udgangsmaterialet til den tilsvarende perfluorerede forbindelse i almindelighed mindst 50% og i reglen ca. 90% eller mere.

Disse perfluorerede materialer er nyttige til flere forskellige industrielle og farmaceutiske anvendelser.

Fremstillingen af det delvis fluorerede udgangsmateriale udføres bekvemt ved at bringe tetrahydrodicyklopentadien i væskefase i berøring med et fluoreringsmiddel valgt blandt AgF_2, MnF_3 og $KCoF_4$ under varierende betingelser med hensyn til temperatur, tryk og lignende, afhængende af det anvendte fluoreringsmiddel. Disse fluoreringsmidler er meget mildere i deres virkning end CoF_3 på tetrahydrodicyklopentadien. Derfor kan fluoreringsgraden reguleres ved passende valg af middel. Det har vist sig, at inkorporering af fra 3-8 fluoratomer i tetrahydrodicyklopentadien stabiliserer materialet til de mere voldsomme betingelser, der anvendes til udtømmende fluorering med CoF_3.

Den grad af fluorering, som er nødvendig for at bibringe ringstrukturen stabilitet i tetrahydrodicyklopentadien før dets reaktion med CoF_3, er ikke af afgørende betydning, men skal omfatte erstatning af fra ca. 3-6 hydrogenatomer med fluoratomer op til så meget som 50% af den til perfluorering svarende fluorering. Det vil forstås, at udgangsmaterialet til den omhandlede fremgangsmåde kan omfatte enten et enkelt produkt eller en blanding af delvis fluorerede materialer, afhængende af det anvendte fluoreringsmiddel. Før berøring med CoF_3 i første trin af den omhandlede fremgangsmåde skal dette materiale først skilles fra det første fluoreringsmiddel fortrinsvis ved destillation.

Ved det første trin i fremgangsmåden ifølge opfindelsen er formålet at opnå en så høj fluoreringsgrad som mulig, bortset fra nedbrydning af forbindelsens ringstruktur. Virkningen af dette fluoreringstrin er at bibringe en meget større stabilitet til den delvis fluorerede tetrahydrodicyklopentadien, for at der i sidste trin kan opnås praktisk taget 100% perfluorering under meget strengere reaktionsbetingelser uden dannelse af biprodukter ved ringnedbrydning. Denne høje fluoreringsgrad, som kun mangler 5-25% i perfluorering, opnås let ved at

bringe den delvis fluorerede tetrahydrodicyklopentadien i berøring med CoF_3 i dampfase (ved forvarmning) ved en moderat indflydningsgrad ved temperaturer, der ligger fra lige over kogepunktet af de indfyldte materialer til 50°C over kogepunktet. Fortrinsvis skal anvendes en reaktor med flere zoner med temperaturer gradueret fra lige over kogepunktet til 50° over. Da reaktionen er eksoterm, må man drage omsorg for at regulere temperaturen inden for omtrent disse intervaller for at undgå nedbrydning af molekylerne.

Det sidste trin, der ligeledes er i dampfase, omfatter recirkulering af det højt fluorerede produkt fra CoF_3-reaktoren tilbage til samme reaktor, som denne gang opvarmes til en betydelig højere temperatur, fortrinsvis ca. 100°C over kogepunktet af det recirkulerede materiale for at opnå i det væsentlige fuldstændig perfluorering og opnå udbytter på ca. 50-95%, beregnet på mængden af det oprindeligt indfyldte materiale.

Perfluoreringsproduktet bliver hensigtsmæssigt afkølet til temperaturer fra ca. 0°C til -80°C ved at lede det igennem flere kølelåse, efterhånden som det fjernes fra reaktoren, for ikke blot at opsamle produktet, men også HF og eventuelle andre luftformige produkter.

Opfindelsen illustreres nærmere i eksempel 2, idet eksempel 1 er et sammenligningseksempel.

Eksempel 1 (Sammenligningseksempel)

Det følgende eksempel illustrerer de resultater, der fås, når der ikke anvendes et delvis fluoreret udgangsmateriale.

Exo-tetrahydrodicyklopentadien (25 cm^3, 24,15 g, 0,1776 mol) blev fyldt i en forvarmer med en hastighed på 0,494 cm^3 pr. min. Forvarmertemperaturen var 225°C, og CoF_3 reaktortemperaturen blev gradueret fra 200°C i zone 1 til 250°C i zone 4. Rørledningen for produktet blev holdt på 225°C. Efter at al

kulbrinten var fyldt i reaktoren, blev reaktoren skyllet med nitrogen i 3,25 timer. Det rå produkt vejede 63,6 g. Dette materiale blev vasket med vand, indtil vandets pH-værdi var 5.

Materialet fra det første trin blev tørret over molekularsigte natten over, og derefter blev 55,84 g fyldt i reaktoren igen med en hastighed på 0,764 cm^3 pr. min., hvilken reaktor var gradueret fra 300°C i zone 1 til 375°C i zone 4 til det sidste trin. Reaktoren blev skyllet med nitrogen i fire timer, før forlaget med produktet indeholdende 60,8 g fluorkulstof blev fjernet. 87% materialebalance beregnet på de 24,15 g indfyldte THDCP. G.C.-analyse viste, at produktet indeholdt 40% endo- og exo-perfluor-tetrahydrodicyklopentadien, 45% perfluorbicyklo [3,5,0]-decan og ca. 15% ukendte fluorkulstoffer.

Eksempel 2

35 g exo-tetrahydrodicyklopentadien sættes langsomt til en opslæmning af MnF_3 (454 g) i perfluor(1-methyl)decalin som opløsningsmiddel. Efter at al kulbrinten er tilsat, opvarmes blandingen til 200°C og omrøres hurtigt i 24 timer. Produktet ekstraheres med Freon 113 og destilleres for at fjerne både Freon 113 og perfluor(1-methyl)decalin. Destillationsresten består af delvis fluoreret tetrahydrodicyklopentadien, hvori gennemsnitsmolekylet indeholder ca. 7 fluoratomer: $C_{10}H_9F_7$. Kogepunkt 175°C-185°C.

Når den således fremkomne delvis fluorerede tetrahydrodicyklopentadien derefter perfluoreres med CoF_3 i dampfase i et første trin, hvor temperaturen er i intervallet fra lige over kogepunktet af det indfyldte materiale til 50°C over kogepunktet af det indfyldte materiale, og i et andet trin, hvori temperaturen er ca. 100°C højere end i det første trin, får i hovedsagen ren exo- og endo-perfluortetrahydrodicyklopentadien i 60-70%'s udbytte, som er i det væsentlige fri for nogen af de biprodukter, der er nævnt i eksempel 1. Fluoreringsgraden af produktet fra det første trin er ca. 90%.

P a t e n t k r a v.

1. Fremgangsmåde til fremstilling af perfluortetrahydrodicyklopentadien, k e n d e t e g n e t ved,

(1) fluorering af tetrahydrodicyklopentadien med en fluoreringsgrad på indtil 50% af den til perfluorering svarende fluorering i dampfase med CoF_3 i en reaktionszone ved en temperatur på højst 50°C over kogepunktet af det indfyldte, delvis fluorerede materiale, til dannelse af et højt fluoreret materiale med en fluoreringsgrad svarende til 75 til 95% perfluorering, og

(2) udvinding og recirkulering af det højt fluorerede materiale til reaktionszonen, hvor det igen bringes i berøring med CoF_3 i dampfase ved temperaturer højere, end der først blev anvendt, til dannelse af en i hovedsagen perfluoreret tetrahydrodicyklopentadien.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at temperaturerne i trin (1) gradueres fra lige over kogepunktet for det indfyldte materiale i første del af reaktionszonen til ca. 50°C over dette kogepunkt i sidste del af reaktionszonen.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at temperaturerne i trin (2) gradueres fra ca. 100°C over kogepunktet for det recirkulerede materiale i første del af reaktionszonen til ca. 150°C over kogepunktet i sidste del af reaktionszonen.