



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent .

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **213 916 B1**

4(51) ~~C 07 C 21/18~~
C 07 C 19/08
C 07 C 17/26
B 01 J 19/08
C 08 F 8/50

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 07 C / 248 402 7

(22) 02.03.83

(45) 08.06.88

(44) 26.09.84

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin, 1199, DD

(72) Lunkwitz, Klaus, Dr. rer. nat.; Glöckner, Volker, Dipl.-Chem.; Brink, Hans-Jürgen, Dr.-Ing.; Handte, Dietmar, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Gemischen perfluorierter Alkene und Alkane mit einer Kettenlänge von C₆ bis C₁₄

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Gemischen perfluorierter Alkane und Alkene mit einer Kettenlänge von C_6 bis C_{14} aus perfluorierten Alkanen mit einer Kettenlänge von C_1 bis C_5 , **dadurch gekennzeichnet**, daß die perfluorierten Alkane mit energiereicher Strahlung in inerter Atmosphäre bestrahlt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die bei der Bestrahlung von perfluorierten organischen Verbindungen, insbesondere von Polytetrafluorethylen, entstehenden perfluorierten Alkane des Kettenlängenbereiches C_1 bis C_5 nochmals mit energiereichen Strahlen bestrahlt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die perfluorierten Alkane des Kettenlängenbereiches C_1 bis C_5 gemeinsam mit Polytetrafluorethylen bestrahlt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die nach der Bestrahlung verbleibenden Gase des Kettenlängenbereiches C_1 bis C_5 im Kreislauf erneut der Bestrahlung zugeführt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur in der Reaktionszone so eingestellt wird, daß vorzugsweise Produkte des gewünschten Kettenlängenbereiches die Reaktionszone dampfförmig verlassen.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Reaktionsraum vor Beginn der Bestrahlung mit Stickstoff durchspült wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als energiereiche Strahlung beschleunigte Elektronen verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen perfluorierter Alkane und Alkene mit einer Kettenlänge von C_6 bis C_{14} durch Bestrahlung von perfluorierten Alkanen mit energiereicher Strahlung in inerter Atmosphäre. Die perfluorierten Alkene eignen sich als Zwischenprodukte zur Synthese fluororganischer Verbindungen, z. B. grenzflächenaktiver Substanzen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, vorzugsweise geradkettige Perfluoralkene durch thermische Zersetzung von Alkalisalzen perfluorierter Alkansäuren herzustellen (J. D. La Zerte; L. J. Hals; T. S. Reid; G. H. Smith; J. Amer. chem. Soc. **75** [1953] 4525). Die dafür benötigten Perfluoralkansäuren werden durch eine aufwendige elektrochemische Fluorierung von Alkansäurehalogeniden erzeugt. Die Ausbeuten sind niedrig und nehmen mit wachsender Kettenlänge ab, so daß auf diesem Wege nur Perfluoralkene bis zu einer Kettenlänge von etwa C_9 zugänglich sind.

Weiterhin ist bekannt, daß ein stark verzweigtes Alken ($C_{10}F_{20}$) durch ionische Oligomerisation von Tetrafluorethylen im Autoklaven mit einer Ausbeute von 50 bis 60% erhalten wird (GB-PS 1 082 127). Die Umsetzung erfolgt in einem wasserfreien Lösungsmittel bei Sauerstoffausschluß und Gegenwart des teuren Cäsiumfluorids als Katalysator. Das Verfahren verläuft diskontinuierlich und erfordert besondere Sicherheitsmaßnahmen. Ferner ist ein Verfahren bekannt, nach dem perfluorierte organische Verbindungen, vorzugsweise Polytetrafluorethylen, unter inerten Bedingungen durch Einwirkung energiereicher Strahlung zu einem Gemisch von nur geringfügig verzweigten Perfluoralkenen und Perfluoralkanen abgebaut werden (DD-PS 137 706). Aus den dabei anfallenden Perfluoralkanen des Kettenlängenbereiches C_6 bis C_{14} können durch erneute strahlenchemische Behandlung weitere Mengen von Perfluoralkenen des gleichen Kettenlängenbereiches gewonnen werden (DD-PS 151 156).

Ein Nachteil des strahlenchemischen Abbaus von perfluorierten organischen Verbindungen, insbesondere PTFE, ist, daß er, auch wenn er auf den technisch interessanten Kettenlängenbereich C_6 bis C_{14} optimiert ist, größenordnungsmäßig 20% gasförmiger bzw. leicht flüchtiger Nebenprodukte des Bereichs C_1 bis C_5 liefert. Für diese Nebenprodukte können zwar Einsatzmöglichkeiten erschlossen werden, geeignet zur Herstellung hochwertiger grenzflächenaktiver Fluorverbindungen sind aber nur die Perfluoralkene des Kettenlängenbereiches $> C_5$.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, den Anteil der gasförmigen und leicht flüchtigen Nebenprodukte des Bereichs C_1 bis C_5 des strahlenchemischen Abbaus von perfluorierten organischen Verbindungen, insbesondere PTFE, signifikant zu reduzieren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auf neuartige Weise die Umwandlung von gasförmigen perfluorierten Alkanen des Kettenlängenbereiches C_1 bis C_5 in Gemische aus Perfluoralkanen und Perfluoralkenen des Kettenlängenbereiches C_6 bis C_{14} zu lösen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß perfluorierte Alkane des Kettenlängenbereiches C_1 bis C_5 bestrahlt werden. Vorteilhaft ist es, die bei der Bestrahlung von perfluorierten organischen Verbindungen, insbesondere von Polytetrafluorethylen, entstehenden perfluorierten Alkane des Kettenlängenbereiches C_1 bis C_5 nochmals mit energiereichen Strahlen zu bestrahlen. Die perfluorierten Alkane dieses Kettenlängenbereiches können auch gemeinsam mit Polytetrafluorethylen bestrahlt werden.

Überraschend wurde gefunden, daß bei Bestrahlung kurzkettiger Perfluoralkane des Kettenlängenbereiches $< C_6$ mit energiereicher Strahlung eine Zunahme der durchschnittlichen Molekülkettenlänge bis in den Bereich der flüssigen Produkte C_6 bis C_{14} und zum Teil darüber hinaus stattfindet und daß dabei sich ein Gemisch von Perfluoralkanen und Perfluoralkenen bildet. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den über die Behandlung von Perfluorcarbonen mit energiereicher Strahlung vorliegenden Kenntnissen, nach denen Abbaureaktionen gegenüber Reaktionen der Kettenverlängerung überwiegen, mit Ausnahme der strahleninduzierten Polymerisation von Tetrafluorethylen, die zu hochmolekularem Polytetrafluorethylen führt. Bei einem einmaligen Durchströmen der gasförmigen Perfluoralkane des strahlenchemischen PTFE-Abbaus durch das Reaktionsgefäß bei einer Strahlstromstärke von 2,1 mA, einer Beschleunigerspannung von 0,9 MV und einer durchschnittlichen Verweilzeit von 17 min wurden 27,6% zu kondensierten Produkten des Siedebereichs $> 50^\circ\text{C}$ umgesetzt, davon war ein Fünftel wachstartig bis fest ($K_p > 200^\circ\text{C}$).

Es ist vorteilhaft, für die strahlenchemische Umsetzung der Gase dieselbe Apparatur wie für den PTFE-Abbau zu verwenden und die Gase entweder gesondert unter speziellen optimierten Bedingungen oder gemeinsam mit dem PTFE zum Einsatz zu bringen und die nach der Reaktion verbleibenden Gase im Kreislauf zu führen. Es ist ferner vorteilhaft, die Temperatur in der Reaktionszone so einzustellen, daß vorzugsweise Produkte des gewünschten Kettenlängenbereiches den Reaktionsraum dampfförmig verlassen, um dann in einer nachgeschalteten Verfahrensstufe kondensiert zu werden. Die gewonnenen kondensierten Produkte stellen ein Gemisch geradkettiger und verzweigter perfluorierter Alkene und Alkane dar. Der Perfluoralkenanteil hängt von den Versuchsbedingungen ab und liegt gewöhnlich zwischen 35 und 65%. Die Perfluoralkenmoleküle enthalten endständige oder innenständige Doppelbindungen. Die Perfluoralkene können im Gemisch mit den Perfluoralkanen weiteren chemischen Umsetzungen zugeführt werden (z. B. zu Fluortensiden nach DD-PS 131555). Der Perfluoralkananteil des Produktgemisches stört diese Reaktionen nicht. Er kann nach der Funktionalisierung der Perfluoralkene auf Grund unterschiedlicher Löslichkeiten abgetrennt werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Beispiel 1

In einem vorher mit Stickstoff gespülten Reaktionsraum werden die durch Abbau von PTFE erhaltenen gasförmigen Perfluoralkane bei einem Volumenstrom von 35 l/h und Kühlung des Reaktionsgefäßes mit Leitungswasser einer Elektronenstrahlung von 0,9 MV Beschleunigungsspannung, 2,1 mA Strahlstromstärke (gemessen durch Ausblendung unmittelbar oberhalb des Gasraumes) und einer Stromdichte von 14 mA/m^2 ausgesetzt. Die Temperatur in der Strahlenzone beträgt 180°C . Pro Stunde werden 68,2 g Reaktionsprodukt kondensiert. Es ist ein Gemisch von 57% Perfluoralkenen und 43% Perfluoralkanen. Davon liegen 80% im Kettenlängenbereich C_5 bis C_{13} und 20% im Bereich $> C_{13}$.

Beispiel 2

In einem mit Stickstoff gespülten Reaktionsraum wird Perfluorpropan bei einem Volumenstrom von 40 l/h und Kühlung des Reaktionsgefäßes mit Leitungswasser einer Elektronenstrahlung von 1,2 MV Beschleunigungsspannung, 2,0 mA Strahlstromstärke und einer Stromdichte von $13,5 \text{ mA/m}^2$ ausgesetzt. Die Temperatur in der Reaktionszone beträgt 190°C . Pro Stunde werden 75 g Kondensat erhalten. Es ist ein Gemisch von 55% Perfluoralkenen und 45% Perfluoralkanen, von dem 83% im Kettenlängenbereich C_5 bis C_{13} liegen.