



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

Int.Cl.<sup>3</sup> (11) 3(51) C 07 C 21/18

C 07 C 17/26

213 916

## AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 07 C / 2484 027

(22) 02.03.83

(44) 26.09.84

(71) ADW DER DDR, BERLIN, DD

(72) LUNKWITZ, KLAUS, DR. RER. NAT.; GLOECKNER, VOLKER, DIPL.-CHEM.; BRINK, HANS-JUERGEN, DR.-ING.;  
HANDTE, DIETMAR, DIPL.-CHEM.; DD;

## (54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG PERFLUORIERTER ALKENEN MITTLERER KETTENLAENGE

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von perfluorierten Alkenen mittlerer Kettenlänge, vorzugsweise mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen im Molekül, nach dem gasförmige perfluorierte Alkane und Alkene des Kettenlängenbereichs C<sub>1</sub> bis C<sub>5</sub> mit energiereichen Strahlen bestrahlt werden. Vorteilhaft ist es, die bei der Bestrahlung von Polytetrafluorethylen entstehenden Gase nochmals mit energiereichen Strahlen zu behandeln. Es wurde überraschend gefunden, daß dabei eine Zunahme der durchschnittlichen Molekülkettenlänge eintritt und wiederum ein Gemisch von Perfluoralkenen und Perfluoralkanen des technisch interessanten Kettenlängenbereichs C<sub>6</sub> bis C<sub>14</sub> erhalten wird. Diese Perfluoralkene können zur Synthese extrem grenzflächenaktiver Verbindungen eingesetzt werden.



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

213 916

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 07 C 21/18

C 07 C 17/26

## AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) WP C 07 C / 2484 027 (22) 02.03.83 (44) 26.09.84

---

(71) ADW DER DDR, BERLIN, DD  
 (72) LUNKWITZ, KLAUS, DR. RER. NAT.; GLOECKNER, VOLKER, DIPL.-CHEM.; BRINK, HANS-JUERGEN, DR.-ING.;  
 HANDTE, DIETMAR, DIPL.-CHEM.; DD;

---



---

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG PERFLUORIERTER ALKENE MITTLERER KETTENLAENGE

---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von perfluorierten Alkenen mittlerer Kettenlänge, vorzugsweise mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen im Molekül, nach dem gasförmige perfluorierte Alkane und Alkene des Kettenlängenbereichs C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub> mit energiereichen Strahlen bestrahlt werden. Vorteilhaft ist es, die bei der Bestrahlung von Polytetrafluorethylen entstehenden Gase nochmals mit energiereichen Strahlen zu behandeln. Es wurde überraschend gefunden, daß dabei eine Zunahme der durchschnittlichen Molekülkettenlänge eintritt und wiederum ein Gemisch von Perfluoralkenen und Perfluoralkanen des technisch interessanten Kettenlängenbereichs C<sub>6</sub> bis C<sub>14</sub> erhalten wird. Diese Perfluoralkene können zur Synthese extrem grenzflächenaktiver Verbindungen eingesetzt werden.

Zur PS Nr. 213 916...  
 ist eine Zweitschrift erschienen.  
 (Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges. z. Pat.Ges.)

Verfahren zur Herstellung perfluorierter Alkene mittlerer Kettenlänge

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von perfluorierten Alkenen mittlerer Kettenlänge, vorzugsweise mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, die sich als Zwischenprodukte zur Synthese fluororganischer Verbindungen, z. B. grenzflächenaktiver Substanzen, eignen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, vorzugsweise geradkettige Perfluoralkene durch thermische Zersetzung von Alkalalisalzen 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<sub>9</sub> zugänglich sind.

Weiterhin ist bekannt, daß ein stark verzweigtes Alken (C<sub>10</sub>F<sub>20</sub>) 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 Kettenlängenbereichs  $C_6$  bis  $C_{14}$  können durch erneute strahlenchemische Behandlung weitere Mengen von Perfluoralkenen des gleichen Kettenlängenbereichs 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, größtenteils 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 Kettenlängenbereichs  $> C_5$ .

#### 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

##### Technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auf neuartige Weise die Umwandlung von gasförmigen perfluorierten Alkanen und Alkenen des Kettenlängenbereichs  $C_1$  bis  $C_5$  in Perfluoralkene des Bereichs  $C_6$  bis  $C_{14}$  zu lösen.

### Merkmale der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß gasförmige perfluorierte Alkane und Alkene des Kettenlängenbereichs C<sub>1</sub> bis C<sub>5</sub> einzeln oder im Gemisch miteinander, insbesondere nach DD-PS 137 706 erhaltene Produkte des strahlenchemischen Abbaus von perfluorierten organischen Verbindungen, insbesondere PTFE, vom Kettenlängenbereich C<sub>1</sub> bis C<sub>5</sub> erneut, in inerter Atmosphäre mit energiereicher Strahlung, vorzugsweise Elektronenstrahlung, behandelt werden. Überraschend wurde gefunden, daß bei Bestrahlung eines Gemisches kurzkettiger Perfluoralkane und Perfluoralkene des Kettenlängenbereichs < C<sub>6</sub> mit energiereicher Strahlung eine Zunahme der durchschnittlichen Molekülkettengröße bis in den Bereich der flüssigen Produkte C<sub>6</sub> bis C<sub>14</sub> und zum Teil darüber hinaus stattfindet. 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 strahleninitiierten Polymerisation von Tetrafluorethylen, die zu hochmolekularem Polytetrafluorethylen führt.

Bei einem einmaligen Durchströmen der gasförmigen Reaktionsprodukte 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 °C umgesetzt, davon war ein Fünftel wachsartig bis fest (K<sub>p</sub> > 200 °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 Kettenlängenbereichs 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 der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches und den Versuchsbedingungen ab und liegt gewöhnlich zwischen 40 und 70 %. 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 131 555). 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 nach DD-PS 137 706 durch Abbau von PTFE erhaltenen gasförmigen Produkte 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  $14 \text{ mA/m}^2$  ausgesetzt. Die Temperatur in der Strahlenzone beträgt  $180^\circ\text{C}$ . Pro Stunde werden 68,2 g Reaktionsprodukt kondensiert. Es ist ein Gemisch von 60 % Perfluoralkenen und 40 % Perfluoralkanen. Davon liegen 80 % im Kettenlängenbereich  $\text{C}_5$  bis  $\text{C}_{13}$  und 20 % im Bereich  $> \text{C}_{13}$ .

### Beispiel 2

In einem mit Stickstoff gespülten Reaktionsraum wird ein Gemisch von äquimolaren Mengen Hexafluorethan, Perfluorpropen und Perfluorbutan 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  $190^\circ\text{C}$ . Pro Stunde werden 75 g Kondensat erhalten. Es ist ein Gemisch von 55 % Perfluoralkenen und 45 % Perfluoralkanen, von dem 83 % im Kettenlängenbereich  $\text{C}_5$  bis  $\text{C}_{13}$  liegen.

## Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von perfluorierten Alkenen mittlerer Kettenlänge, vorzugsweise mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen im Molekül, dadurch gekennzeichnet, daß gasförmige perfluorierte Alkane und Alkene des Kettenlängenbereichs C<sub>1</sub> bis C<sub>5</sub> einzeln oder im Gemisch miteinander in inerter Atmosphäre mit energiereichen Strahlen bestrahlt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Bestrahlung von perfluorierten organischen Verbindungen, insbesondere von Polytetrafluorethylen, entstehenden gasförmigen Produkte nochmals mit energiereichen Strahlen bestrahlt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die perfluorierten Alkane und Alkene des Kettenlängenbereichs C<sub>1</sub> bis C<sub>5</sub> gemeinsam mit Polytetrafluorethylen bestrahlt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die nach der Bestrahlung verbleibenden Gase des Kettenlängenbereichs C<sub>1</sub> bis C<sub>5</sub> im Kreislauf erneut der Bestrahlung zugeführt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in der Reaktionszone so eingestellt wird, daß vorzugsweise Produkte des gewünschten Kettenlängenbereichs die Reaktionszone dampfförmig verlassen.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsraum vor Beginn der Bestrahlung mit Stickstoff durchspült wird.
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als energiereiche Strahlung beschleunigte Elektronen verwendet werden.

19 AUG 1983 \* 111151