



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 08 294 T2** 2007.04.05

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 422 211 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 08 294.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 024 144.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **20.10.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.05.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **13.09.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.04.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07C 17/278** (2006.01)  
**C07C 19/16** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**301181                      21.11.2002                      US**

(73) Patentinhaber:

**DUPONT DOW ELASTOMERS L.L.C., Wilmington,  
Del., US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT**

(72) Erfinder:

**Dindi, Hasan, Wilmington Delaware 19808, US;  
Hagedorn, John Joseph, Newark Delaware 19711,  
US; Hung, Ming-Hong, Wilmington Delaware  
19803, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Dijodhalogenalkanen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung****GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0001]** Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkanen aus der Reaktion von Tetrafluorethylen und 1,2-Dijodperfluorethan mit einer periodischen Entnahme des Nebenproduktes Perfluorocyclobutan.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0002]** Es ist bekannt, dass  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkane, dargestellt durch die Formel  $I-(CF_2CF_2)_n-I$ , in welcher  $n$  eine ganze Zahl von 2 bis 6 darstellt, nützlich sind als Reagenzien für die Synthese von verschiedenen Fluorchemikalien und Fluorpolymeren. Zum Beispiel offenbaren Carlson et al. (U.S. Patent No. 5,214,106) Fluorelastomere mit endständigen Jodgruppen, die durch eine Polymerisation in Gegenwart von einem oder von mehreren dieser  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkane gebildet worden sind.

**[0003]** Im Allgemeinen erfordert die Herstellung von  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkanen aus Jod und aus Tetrafluorethylen (TFE) oder aus 1,2-Dijodperfluorethan und TFE eine hohe Reaktionstemperatur ( $> 240^\circ C$ ) und einen hohen TFE Druck ( $> 3,1$  MPa) für eine vernünftige Umwandlung und einen vernünftigen Ertrag (das heisst weniger als 40 Molprozent an nicht reagiertem 1,2-Dijodperfluorethan verbleiben in der Produktmischung).

**[0004]** Bedford und Baum (J. Org. Chem. 1980, 45, 347-348) offenbaren ein Verfahren im Laboratoriumsmaßstab zur Herstellung von  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkanen durch eine Telomerisation von Jod und Tetrafluorethylen. Der Ertrag und die Umwandlung sind jedoch ganz schlecht.

**[0005]** Suzuki et al. (JP 61-31084) offenbaren die Herstellung von 1,4-Dijodperfluorbutan (und Dijodperfluoralkanen von einer höheren Ordnung) durch die thermische Zerlegung von 1,2-Dijodperfluorethan mit der vorherigen Zugabe von Jod und einem Inertgas in den Reaktor. Die Umwandlung ist jedoch noch ziemlich niedrig und das daraus resultierende Produkt muss von einer großen Menge von Jod getrennt werden.

**[0006]** Tortelli et al. (Journal of Fluorine Chemistry, 47, 199-217 (1990) beschreiben eine Telomerisation von i) TFE mit Jod und ii) Hexafluorpropen mit einem  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkan, um lineare bzw. verzweigte  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkane bei einem hohen Druck herzustellen.

**[0007]** GB 1301617 offenbart ein Verfahren zum Herstellen von  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkanen durch eine mit Hilfe von freien Radikalen katalysierte Reaktion

von Dijodtetrafluorethan mit TFE. Eine Rückführung von nicht reagiertem TFE wird nicht beschrieben.

**[0008]** GB 1218528 offenbart ein Telomerisationsverfahren eines sekundären Perfluorallcyljodids mit TFE, um ein fluoriertes Alkyljodidtelomer von einer höheren Ordnung zu bilden, wobei dieses Verfahren bei hohen Temperaturen betrieben wird.

**[0009]** Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung,  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkane unter relativ milden Umständen in einem Verfahren herzustellen, welches sich durch relativ hohe Umwandlungen auszeichnet und in welchem minimale Mengen an Jod von den hergestellten Dijodperfluoralkanen getrennt werden müssen.

**ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG**

**[0010]** Die Anmelder haben ein unter einer relativ niedrigen Temperatur und unter einem relativ niedrigen Druck ablaufendes Verfahren für die Herstellung von Dijodperfluoralkanen mit annehmbaren Umwandlungsraten entwickelt. Demgemäß besteht ein Aspekt der vorliegenden Erfindung in einem Verfahren zur Herstellung von  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkanen, welches die darin bestehenden Schritte umfasst:

- A. 1,2-Dijodperfluorethan in einem Reaktor auf eine Temperatur zwischen  $200^\circ C$  und  $240^\circ C$  zu erwärmen;
- B. eine gewisse Menge an Tetrafluorethylen derart in den Reaktor hinein zu geben, dass sich daraus in dem Reaktor ein Gesamtdruck zwischen 1,7 und 3,4 MPa ergibt;
- C. die Temperatur und den Druck während einer gewissen Zeitdauer beizubehalten, um eine Mischung aus  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkanen und Perfluorocyclobutan herzustellen;
- D. die Mischung auf eine Temperatur unter  $75^\circ C$  abzukühlen und dann das gasförmige Perfluorocyclobutan und das nicht in Reaktion getretene Tetrafluorethylen aus dem Reaktor zu entfernen, was in dem Reaktor eine flüssige Mischung zurücklässt;
- E. die flüssige Mischung auf eine Temperatur zwischen  $160^\circ C$  und  $235^\circ C$  zu erwärmen; und
- F. die Schritte B) – E) mindestens einmal zu wiederholen, bis eine gewünschte Mischung aus  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkanen entsprechend der Formel  $I-(CF_2CF_2)_n-I$  hergestellt ist, in welcher  $n$  eine ganze Zahl von 2 bis 6 darstellt.

**DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGEN**

**[0011]** Die vorliegende Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung von  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkanen aus 1,2-Dijodperfluorethan und aus Tetrafluorethylen (TFE). Die durch dieses Verfahren hergestellten  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkane entsprechen der Formel

$I-(CF_2CF_2)_n-I$ , in welcher  $n$  eine ganze Zahl von 2 bis 6 darstellt.

**[0012]** In dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird 1,2-Dijodperfluorethan zuerst in einem Reaktor bis auf eine Temperatur erwärmt, welche ausreichend dafür ist, dasselbe thermisch in das  $I-(CF_2CF_2)_n$ -Radikal zu zerlegen. Diese Temperatur liegt typischerweise in dem Bereich von 200° bis 240°C, vorzugsweise von 210° bis 235°C und am stärksten bevorzugt von 220° bis 230°C.

**[0013]** Ein molarer Mengenüberschuss an Tetrafluorethylen wird dann dem Reaktor zugeführt, so dass der gesamte Reaktordruck in dem Bereich von 1,7 bis 3,4 MPa liegt (vorzugsweise von 2,1 bis 3,1 MPa und am stärksten bevorzugt von 2,6 bis 2,9 MPa). Die Temperatur und der Druck werden in diesem Bereich während einer gewissen Zeitdauer aufrechterhalten, typischerweise während einer Zeitdauer von 5 bis 20 Stunden, um es der Telomerisationsreaktion zu ermöglichen abzulaufen, was zu  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkanen führt.

**[0014]** Während dieser Reaktionsperiode bildet eine gleichzeitig ablaufende, konkurrierende Reaktion das Nebenprodukt Perfluorcyclobutan über eine Dimerisierung von TFE. Das Perfluorcyclobutan hemmt die Bildung von den  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkanen. Die Anmelder haben herausgefunden, dass das Entfernen des Perfluorcyclobutans (das heißt TFE-Dimer) aus dem Reaktor im Verlauf des Reaktionszeitraumes die Umwandlung von 1,2-Dijodperfluorethan in einem starken Maße verbessert. Daher wird während des Reaktionszeitraumes mindestens einmal (vorzugsweise mindestens zweimal, am stärksten bevorzugt mindestens dreimal) die Mischung in dem Reaktor auf eine Temperatur bis unter 75°C abgekühlt, so dass das nicht in Reaktion getretene 1,2-Dijodperfluorethan und die  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkane sich in einem flüssigen Zustand befinden. Nicht in Reaktion getretenes TFE und gasförmige Perfluorcyclobutane werden dann aus dem Reaktor entladen.

**[0015]** Ein jedes Mal, nachdem die Perfluorcyclobutane entladen worden sind, wird die in dem Reaktor zurückgelassene verbleibende flüssige Mischung erneut auf eine Temperatur zwischen 160° und 235°C erwärmt. Der Reaktor wird mit einem molaren Überschuss an TFE beladen, um so zu einem gesamten Reaktordruck in dem Bereich zwischen 1,7 und 3,4 MPa zu führen (vorzugsweise von 2,1 bis 3,1 MPa und am stärksten bevorzugt von 2,6 bis 2,9 MPa), und es wird der Telomerisationsreaktion ermöglicht fortzuschreiten.

**[0016]** Wahlweise kann das Verfahren gemäß dieser Erfindung mit der Reaktion von Jod und TFE beginnen, um 1,2-Dijodperfluorethan herzustellen, wel-

ches dann thermisch zerfällt, um das  $I-(CF_2CF_2)_n$ -Radikal zu bilden und das Verfahren läuft so wie oben weiter ab.

## BEISPIELE

### VERGLEICHENDES BEISPIEL A

**[0017]** Ein Einliterreaktor wird mit Jod (500 Gramm) und Tetrafluorethylen (TFE, 80 Gramm) beladen. Der Reaktor wird auf 130°C erwärmt und es wird zusätzliches TFE (120 Gramm) mit einer Geschwindigkeit von 1 Gramm/Minute in den Reaktor geladen. Nachdem die Zugabe abgeschlossen ist, wird der Reaktor auf 225°C erwärmt. Ein weiterer Teil an TFE (300 Gramm) wird dann mit der Geschwindigkeit von 1 Gramm/Minute hinzugefügt. Nachdem die TFE-Zugabe abgeschlossen ist, wird es der Reaktion ermöglicht, während einer Zeitdauer von 12 Stunden bei 245°C in ihrem Ablauf weiter voranzuschreiten. Während des überwiegenden Teils der Reaktionsperiode liegt der Druck in dem Bereich von 3,65-3,86 MPa. Nach der Abkühlung und nach dem Entladen wiegt die erzielte Produktmischung 550 Gramm. Eine Gaschromatographieanalyse liefert einen Hinweis, dass dieses Produkt eine Zusammensetzung aufweist von C2:C4:C6:C8:C10 = 7,29:48,27:29,68:10,50:3,64 (Molprozent), wobei die Abkürzungen C2, C4, C6, C8 und C10 jeweils stehen für 1,2-Dijodperfluorethan; 1,4-Dijodperfluorbutan; 1,6-Dijodperfluorhexan; 1,8-Dijodperfluoroctan und 1,10-Dijodperfluordecane.

### VERGLEICHENDES BEISPIEL B

**[0018]** Ein Eingallonen-Autoklav wird mit Jod (1700 Gramm) und Tetrafluorethylen (TFE, 272 Gramm) beladen. Der Reaktor wird auf 130°C erwärmt und es wird zusätzliches TFE (408 Gramm) mit einer Geschwindigkeit von 4 Gramm/Minute in den Reaktor geladen. Nachdem die Zugabe abgeschlossen ist, wird der Reaktor auf 225°C erwärmt. Ein weiterer Teil an TFE (1020 Gramm) wird dann mit der Geschwindigkeit von 4 Gramm/Minute hinzu gegeben. Nachdem die TFE Zugabe abgeschlossen ist, wird es der Reaktion ermöglicht, während einer Zeitdauer von 10 Stunden bei 245°C in ihrem Ablauf weiter voranzuschreiten. Während des überwiegenden Teils der Reaktionsperiode liegt der Druck in dem Bereich von 3,72-4,14 MPa. Nach der Abkühlung und nach dem Entladen wiegt die erhaltene Produktmischung 1924 Gramm (Durchschnitt von 7 Durchführungen). Eine Gaschromatographieanalyse liefert einen Hinweis darauf dass das Produkt eine durchschnittliche Zusammensetzung von C2:C4:C6:C8:C10 = 7,08 49,52:29,91:10,73:2,77 (Molprozent) aufweist.

**[0019]** Die vergleichenden Beispiele A und B liefern einen Hinweis, dass eine hohe Reaktionstemperatur und ein hoher Druck erforderlich sind, um eine vernünftige  $I-(CF_2CF_2)_n-I$  ( $n \geq 2$ ) Oligomerbildung zu er-

zielen. Dazu ist noch die gesamte Produktrückführung relativ niedrig (55-57 %).

#### VERGLEICHENDES BEISPIEL C

**[0020]** Ein Eingallonen-Reaktor wird mit 1,2-Dijodperfluorethan (1700 Gramm) beladen. Der Reaktor wird abgedichtet und kalt evakuiert und dann wird Tetrafluorethylen (TFE) so lange in den Reaktor aufgegeben, bis der gesamte Druck in dem Reaktor etwa 0,41 MPa beträgt. Der Reaktor wird dann auf 220°C erwärmt und es wird zusätzliches TFE hinzu gegeben, um den Gesamtdruck in dem Reaktor bei 1,72 MPa aufrechtzuerhalten. Der Reaktion wird es ermöglicht, während einer Zeitdauer von 20 Stunden unter diesen Bedingungen in ihrem Ablauf weiter voranzuschreiten. Eine Gesamtmenge von 676 Gramm an TFE wird dem Reaktor zugeführt. Nach der Abkühlung und nach dem Entladen wiegt die erhaltene Produktmischung 1378 Gramm. Eine Gaschromatographieanalyse liefert einen Hinweis darauf, dass dieses Produkt eine Zusammensetzung aufweist von C2:C4:C6:C8 = 66,18:28,02:3,26:0,17 (Molprozent).

#### VERGLEICHENDES BEISPIEL D

**[0021]** Ein Einliterreaktor wird mit 1,2-Dijodperfluorethan (977 Gramm) beladen. Der Reaktor wird abgedichtet und kalt evakuiert und dann auf 215°C erwärmt. Tetrafluorethylen (TFE) wird so lange in den Reaktor aufgegeben, bis der gesamte Druck in dem Reaktor 3,03 MPa erreicht hat. Der Reaktion wird es ermöglicht, während einer Zeitdauer von 20 Stunden unter diesen Bedingungen in ihrem Ablauf weiter voranzuschreiten. Die Reaktorinhalte werden dann auf 160°C abgekühlt und es wird zusätzliches Tetrafluorethylen hinzu gegeben, um so bis zu einem Reaktordruck von 0,69 MPa über dem beobachteten Druck zu führen. Die Reaktion schreitet während einer Zeitdauer von 5 Stunden voran, bevor sie durch Abkühlen abgeschreckt wird. Eine Gesamtmenge von 230 Gramm an TFE wird dem Reaktor zugeführt. Die erhaltene Produktmischung wiegt 1063 Gramm. Eine Gaschromatographieanalyse liefert einen Hinweis darauf, dass dieses Produkt eine Zusammensetzung von C2:C4:C6:C8 = 61,14:29,18:5,67:0,70 (Molprozent) aufweist.

#### VERGLEICHENDES BEISPIEL E

**[0022]** Ein Einliterreaktor wird mit 1,2-Dijodperfluorethan (977 Gramm) beladen. Der Reaktor wird abgedichtet, kalt evakuiert und dann auf 215°C erwärmt. Tetrafluorethylen (TFE) wird so lange in den Reaktor zugeführt, bis der gesamte Druck in dem Reaktor 3,1 MPa erreicht. Der Reaktion wird es ermöglicht, während einer Zeitdauer von 20 Stunden unter diesen Bedingungen in ihrem Ablauf weiter voranzuschreiten. Die Reaktorinhalte werden dann auf 160°C abgekühlt und es wird zusätzliches Tetrafluorethylen

hinzu gegeben, um so zu einem Reaktordruck von 0,34 MPa über dem beobachteten Druck zu führen. Die Reaktion schreitet während einer Zeitdauer von weiteren 6 Stunden voran, bevor sie durch Abkühlen abgeschreckt wird. Eine Gesamtmenge von 158 Gramm an TFE wird dem Reaktor zugeführt. Die erhaltene Produktmischung wiegt 1081 Gramm. Eine Gaschromatographieanalyse liefert einen Hinweis darauf, dass dieses Produkt eine Zusammensetzung von C2:C4:C6:C8 = 53,38:34,17 8,41:1,32 (Molprozent) aufweist.

**[0023]** Die vergleichenden Beispiele C-E liefern einen Hinweis darauf, dass Umwandlungen zu dem großen Oligomer I-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-I (n ≥ 2) eher niedrig sind, wenn Reaktionstemperaturen und Reaktionsdrücke angewandt werden, welche denjenigen ähnlich sind, die in dem Verfahren gemäß dieser Erfindung, eingesetzt werden, aber ohne eine periodische Entladung des Nebenproduktes Perfluorocyclobutan aus dem Reaktor.

#### BEISPIEL 1

**[0024]** Ein Einliter-Autoklav wird mit 1,2-Dijodperfluorethan (977 Gramm) beladen. Der Reaktor wird auf 225°C erwärmt und es wird Tetrafluorethylen (TFE) so lange hinzu gegeben, bis der gesamte Druck in dem Reaktor 2,76 MPa erreicht. Der Reaktion wird es ermöglicht, während einer Zeitdauer von 10 Stunden in ihrem Ablauf weiter voranzuschreiten. Die Reaktorinhalte werden dann auf 50°C abgekühlt und das sich oben befindliche Gas wird entladen. Der Reaktor wird erneut auf 225°C erwärmt und es wird wieder Tetrafluorethylen (TFE) so lange in den Reaktor zugeführt, bis der gesamte Druck in dem Reaktor 2,76 MPa erreicht hat. Der Reaktion wird es ermöglicht, während einer Zeitdauer von weiteren 10 Stunden in ihrem Ablauf weiter voranzuschreiten. Die Reaktorinhalte werden dann auf 50°C abgekühlt und das sich oben befindliche Gas wird wieder entladen. Der Reaktor wird dann erneut auf 160°C erwärmt und es wird zusätzliches Tetrafluorethylen so lange zugeführt, bis der Druck 0,69 MPa über dem beobachteten Druck liegt. Die Reaktion schreitet während einer Zeitdauer von weiteren 2,5 Stunden voran. Eine Gesamtmenge von 773 Gramm an TFE wird dem Reaktor zugeführt. Die erhaltene Produktmischung wiegt 1220 Gramm. Eine Gaschromatographieanalyse (GC-Analyse) liefert einen Hinweis darauf, dass dieses Produkt eine Zusammensetzung von C2:C4:C6:C8:C10 = 28,83:38,67:21,89:8,31:2,31 (Molprozent) aufweist.

#### BEISPIEL 2

**[0025]** Ein Einliterreaktor wird mit 1,2-Dijodperfluorethan (977 Gramm) beladen. Der Reaktor wird auf 225°C erwärmt und es wird Tetrafluorethylen (TFE) so lange hinzu gegeben, bis der gesamte Druck in

dem Reaktor 2,76 MPa erreicht. Der Reaktion wird es ermöglicht, während einer Zeitdauer von 6 Stunden in ihrem Ablauf weiter voranzuschreiten. Die Reaktorinhalte werden dann auf 50°C abgekühlt und das sich oben befindliche Gas wird entladen. Der Reaktor wird dann erneut auf 225°C erwärmt und es wird wieder Tetrafluorethylen (TFE) so lange in den Reaktor zugeführt, bis der gesamte Druck in dem Reaktor 2,76 MPa erreicht hat. Der Reaktion wird es ermöglicht, während einer Zeitdauer von weiteren 6 Stunden in ihrem Ablauf weiter voranzuschreiten. Die Reaktorinhalte werden dann auf 50°C abgekühlt und das sich oben befindliche Gas wird wieder entladen. Der Reaktor wird dann erneut auf 160°C erwärmt und es wird zusätzliches Tetrafluorethylen zugeführt, um so bis zu einem Druck von 0,69 MPa über dem beobachteten Druck zu führen. Die Reaktion schreitet während einer Zeitdauer von einer weiteren Stunde voran. Eine Gesamtmenge von 609 Gramm an TFE wird dem Reaktor zugeführt. Die erhaltene Produktmischung wiegt 1185 Gramm. Eine Gaschromatographieanalyse liefert einen Hinweis darauf, dass dieses Produkt eine Zusammensetzung von C2:C4:C6:C8:C10 = 33,05:40,38:19,08:6,06:1,42 (Molprozent) aufweist.

### BEISPIEL 3

**[0026]** Ein Einliterreaktor wird mit 1,2-Dijodperfluoräthan (545 Gramm) und Jod (526 Gramm) beladen. Der Reaktor wird auf 160°C erwärmt. Tetrafluorethylen (TFE) wird dann in den Reaktor zugeführt, um so zu einem Druck von 0,69 MPa über dem beobachteten Druck bei dieser Temperatur zu führen. Der Reaktion wird es ermöglicht, während einer Zeitdauer von 3 Stunden in ihrem Ablauf weiter voranzuschreiten. Die Reaktorinhalte werden dann auf 50°C abgekühlt und das sich oben befindliche Gas wird entladen. Der Reaktor wird dann erneut auf 225°C erwärmt und es wird wieder Tetrafluorethylen (TFE) so lange in den Reaktor hinzugeführt, bis der gesamte Druck in dem Reaktor 2,76 MPa erreicht hat. Der Reaktion wird es ermöglicht, während einer Zeitdauer von weiteren 6 Stunden in ihrem Ablauf weiter voranzuschreiten. Die Reaktorinhalte werden dann auf 50°C abgekühlt und das sich oben befindliche Gas wird wieder entladen. Der Reaktor wird dann erneut auf 225°C erwärmt und TFE wird wieder so lange dem Reaktor zugeführt, bis der gesamte Druck in dem Reaktor 2,76 MPa erreicht hat. Der Reaktion wird es ermöglicht, während einer Zeitdauer von weiteren 6 Stunden in ihrem Ablauf weiter voranzuschreiten. Die Reaktorinhalte werden dann auf 50°C abgekühlt und das sich oben befindliche Gas wird entladen. Der Reaktor wird dann erneut auf 160°C erwärmt und zusätzliches TFE wird zugeführt, um so zu einem Reaktordruck von 0,69 MPa über dem beobachteten Druck zu führen. Die Reaktion schreitet während einer Zeitdauer von einer weiteren Stunde voran. Eine Gesamtmenge von 1011 Gramm an TFE

wird in den Reaktor zugeführt. Die erhaltene Produktmischung wiegt 1388 Gramm. Eine Gaschromatographieanalyse liefert einen Hinweis darauf, dass dieses Produkt eine Zusammensetzung von C2:C4:C6:C8:C10 = 38,62:41,14:15,60:3,94:0,70 (Molprozent) aufweist.

**[0027]** Die Ergebnisse aus den Beispielen 1-3 zeigen deutlich, dass ein periodisches Abführen des sich oben in dem Reaktor befindlichen Gases in einem erheblichen Maße die Umwandlung zu dem großen Oligomer I-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-I (n ≥ 2) verbessert. Man hat herausgefunden, dass weniger als 40 Molprozent an C2 in den Endproduktmischungen vorliegen, wenn das Verfahren gemäß dieser Erfindung angewandt wird.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von α,ω-Dijodperfluoralkanen, welches die darin bestehenden Schritte umfasst:

A. 1,2-Dijodperfluoräthan in einem Reaktor auf eine Temperatur zwischen 200°C und 240°C zu erwärmen;

B. eine gewisse Menge Tetrafluorethylen derart in den Reaktor hinzuzugeben, dass sich daraus in dem Reaktor ein Gesamtdruck zwischen 1,7 und 3,4 MPa ergibt;

C. die Temperatur und den Druck während einer gewissen Zeitdauer beizubehalten, um eine Mischung aus α,ω-Dijodperfluoralkanen und Perfluorcyclobutan herzustellen;

D. die Mischung auf eine Temperatur unter 75°C abzukühlen und dann das gasförmige Perfluorcyclobutan und das nicht in Reaktion getretene Tetrafluorethylen aus dem Reaktor zu entladen, was in dem Reaktor eine flüssige Mischung zurücklässt;

E. die flüssige Mischung auf eine Temperatur zwischen 160°C und 235°C zu erwärmen; und

F. die Schritte B) – E) mindestens einmal zu wiederholen, bis eine gewünschte Mischung aus α,ω-Dijodperfluoralkanen entsprechend der Formel I-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-I hergestellt ist, in welcher n eine ganze Zahl von 2 bis 6 darstellt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem das 1,2-Dijodperfluoräthan durch die Reaktion von Jod mit Tetrafluorethylen bei einer Temperatur zwischen 100°C und 235°C hergestellt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem der Schritt A) bei einer Temperatur zwischen 210°C und 235°C durchgeführt wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, bei welchem der Schritt A) bei einer Temperatur zwischen 220°C und 230°C durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem

der Schritt B) bei einem Gesamtdruck zwischen 2,1 und 3,1 MPa durchgeführt wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, bei welchem der Schritt B) bei einem Gesamtdruck zwischen 2,6 und 2,9 MPa durchgeführt wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem die Mischung aus  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkanen in dem Schritt F) im Wesentlichen aus  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkanen besteht mit n-Werten in dem Bereich von 2 bis 4.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, bei welchem die Mischung aus  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkanen in dem Schritt F) im Wesentlichen aus  $\alpha,\omega$ -Dijodperfluoralkanen besteht mit n-Werten in dem Bereich von 2 bis 3.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen