



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

244 792

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 01 85
(21) /PV 381 - 85/

(51) Int. Cl. ⁴

C 07 C 31/38

(40) Zveřejněno 13 11 85
(45) Vydáno 01 06 88

(75)
Autor vynálezu

PALETA OLDŘICH ing.CSc., PRAHA;
GÖNTER JAROSLAV ing., LINDAVA;
LIŠKA FRANTIŠEK Ing. CSc.;
DĚDEK VÁCLAV prof.ing.CSc., PRAHA

(54)

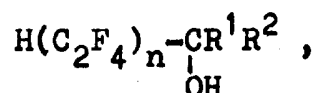
Způsob výroby fluorovaných alkanolů

Účelem vynálezu je příprava fluorovaných alkanolů, a to primárních, sekundárních i terciárních, které obsahují v molekule fluorované alkylu typu $H/C_2F_4/-$.

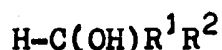
Alkanoly se vyrábějí podle vynálezu reakcí tetrafluorethenu s alifatickými primárními a sekundárními alkoholy o počtu atomů uhlíku 1 až 8 za iniciace ultrafialovým zářením. Výroba se provádí ve fotochemickém reaktoru za tlaku 0,1 až 1 MPa a při teplotách - 60 až 150 °C.

Fluorované alkanoly připravené podle vynálezu slouží jako speciální rozpouštědla polymerů, přísady do povrchově aktivních látek, uplatňují se v přípravě látek pro úpravu textilií a při syntéze monomerů pro mikroelektroniku a optoelektroniku.

Vynález se týká způsobu výroby fluorovaných alkanolů obecného vzorce



kde n činí 1 až 6, R^1 je vodík nebo alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 3, R^2 je vodík nebo alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 4, reakcí tetrafluorethenu s alkanoly o počtu atomů uhlíku 1 až 8 obecného vzorce



za iniciace ultrafialovým zářením.

Fluorované alkanoly se připravují řadou syntetických postupů a metod. Z hlediska posledního syntetického stupně se při syntéze těchto látek používají reakce substituční, adiční a redukční. Mezi substitučními reakcemi se uplatnily přeměny terminálních polyfluoralkyljodidů na odpovídající primární fluorované alkoholy.

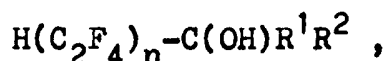
Adiční reakce zahrnují několik typů. Patří sem adice fluorovaných nebo nefluorovaných organokovových činidel na karbonylovou skupinu nefluorovaných nebo fluorovaných aldehydů, vedoucí ke vzniku primárních a zejména sekundárních fluorovaných alkoholů. Dále se jedná o adice formaldehydu na fluorované alkeny v prostředí fluorovodíku nebo za katalýzy fluoridy alkalických kovů. Konečně jsou to adice alkanolů na fluorované alkeny, kdy vznikají primární, sekundární i terciární fluorované alkanoly.

Redukce zahrnují rovněž několik metod. Katalytickou redukcí fluorovaných ketonů se získávají sekundární alkoholy, katalytická redukce perfluorkarboxylových kyselin poskytl odpovídající primární fluorované alkanoly. Redukce funkčních derivátů kyselin, které se provádějí různými komplexními hydridy, poskytují rovněž příslušné alkanoly, přitom funkční deriváty dikarboxylových fluorkyselin poskytly odpovídající fluorované dioly.

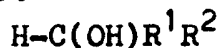
V literatuře je rovněž uvedena příprava fluorovaných alkanolů typu $\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n-\text{CR}^1\text{R}^2(\text{OH})$ adicí alifatických alkoholů na

tetrafluorethen. Adice jsou vyvolány radikálovými iniciátory na bázi organických peroxidů nebo azolátek, dále se iniciace provádí gama radiací ^{60}Co . V prvním případě je nutno pracovat za tlaku a vyšších teplot, v druhém případě ozařování paprsky gama vyžaduje speciální provoz. V literatuře je rovněž uvedena příprava (tetrafluorethyl)alkanolů obecného vzorce $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{OH})\text{R}^1\text{R}^2$ fotochemicky iniciovanou adicí nízkých alkanolů na tetrafluorethen. Podle této literatury se reakce provádí v ampulích za působení vnějšího zdroje ultrafialového záření, přitom je bráněno vzniku telomerních alkanolů, dále je reakce omezena na adici nízkých alkoholů do počtu atomů uhlíku 3 a přitom nejsou blíže specifikovány podmínky reakce, jako je tlak a teplota.

Nevýhody dřívějších postupů odstraňuje způsob přípravy fluorovaných alkanolů obecného vzorce



kde n činí 1 až 6, R^1 je vodík nebo alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 3, R^2 je vodík nebo alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 6, reakcí tetrafluorethenu s alkanoly o počtu atomů uhlíku 1 až 6 obecného vzorce



za iniciace ultrafialovým zářením. Podstata způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se reakce provádí za tlaku 0,1 až 1 MPa při teplotě -60 až 150°C . Při reakci se tetrafluorethen uvádí do reaktoru. Reakční doba je závislá na objemu reaktoru a na množství příslušného alkoholu, který v reaktoru předložen, na tlaku i na reakční teplotě. Zdroj světla v křemenném obalu je buď zcela ponořen do kapalné fáze nebo jen zčásti, případně při malém množství alkoholu může být zdroj umístěn nad kapalnou fází uvnitř reaktoru. Ultrafialové záření, účinné pro adici, je z oblasti 200 až 400 nm a je emitováno například rtuťovou, xenonovou, vodíkovou nebo deuteriovou lampou.

Postup podle vynálezu má řadu výhod. Umístěním zdroje záření uvnitř reaktoru se výrazně zvýší využití energie záření, reakci je možno provádět ve značném objemu. Dále pomocí teploty a tlaku je možno regulovat podíl telomerních produktů, například snížením teploty nebo zvýšením tlaku se podíl telomerů v produktu zvýší, zvýšením teploty až k bodu varu alkanolů

se reakce značně urychlí.

244 792

Způsob podle vynálezu je dále popsán na několika příkladech provedení.

Příklad 1

Do ponorného fotochemického reaktoru, který obsahoval 450 g methanolu, byl 9 hodin uváděn tetrafluorethen při 20°C a tlaku 0,12 MPa takovou rychlostí, aby stačil zreagovat. Zdrojem záření byla ultrafialová výbojka 400 W. Celkem bylo spotřebováno 72 g tetrafluorethenu. Reakční směs pak byla podrobena rektifikaci a jako hlavní produkt byl jímán 2,2,3,3-tetrafluorpropanol při 106-108°C ve výtěžku 70,9 g. Podíl výševroucích produktů, které byly separovány, činil 18,6 g.

Příklad 2

Do ponorného fotochemického reaktoru, který obsahoval 310 g methanolu, byl 11 hodin uváděn tetrafluorethen při teplotě -50 až -55°C a za tlaku 0,54 MPa takovou rychlostí, aby stačil zreagovat. Zdrojem záření byla ultrafialová výbojka 250 W. Celkem bylo spotřebováno 59 g tetrafluorethenu. Reakční směs pak byla podrobena rektifikaci a jako hlavní produkt byl jímán 2,2,3,3-tetrafluorpropanol v rozmezí 106-108°C ve výtěžku 37,6 g. Výševroucí podíl činil 31,5 g a obsahoval jednak hlavní produkt (12% hm.), dále 1H,1H,5H-oktafluorpentanol (I, 32% hm.), 1H,1H,7H-dodekafluorheptanol (II, 18% hm.), 1H,1H,9H-hexadekafluornonanol (III, 11% hm.), 1H,1H,11H-eikosfluorundekanol (IV, 6% hm.) a 1H,1H,13H-tetrakosafluortridekanol (V, 2,5% hm.).

Spojené výševroucí podíly ze čtyř reakcí byly podrobeny rektifikaci a jednotlivé telomery byly jímány v rozmezí:

I 139-141°C, II 167-170°C, III 162-166°C při 35,5 kPa, IV 178-181°C při 26,3 kPa.

Příklad 3

Do ponorného fotochemického reaktoru, který obsahoval 320 g ethanolu, byl 6 hodin uváděn tetrafluorethen takovou rychlostí při 48 až 52°C a tlaku 0,11 MPa, aby stačil zreagovat a neunikal z aparatury. Zdrojem záření byla xenonová

lampa 200 W. Celkem bylo spotřebováno 41,5 g tetrafluorethenu. Při rektifikaci byl jímán jako hlavní produkt 3,3,4,4-tetrafluor-2-butanol v rozmezí 108-110°C s výtěžkem 43,7 g. Destilační zbytek činil 8,4 g.

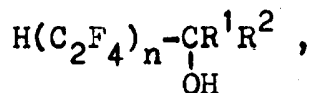
Příklad 4

Do ponorného fotochemického reaktoru, který obsahoval 300 g 1-butanolu, byl 4 hodiny uváděn při 110°C a za tlaku 0,11 MPa tetrafluorethen takovou rychlostí, aby stačil zreagovat. Zdrojem záření byla ultrafialová výbojka 250 W. Celkem bylo spotřebováno 42 g tetrafluorethenu. Reakční směs pak byla rektifikována a jako hlavní produkt byl jímán 1,1,2,2-tetrafluor-3-hexanol při 136-139°C s výtěžkem 58,4 g, destilační zbytek činil 8,2 g.

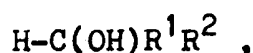
Fluorované alkanoly připravené podle vynálezu mají řadu použití. Nízkovroucí slouží jako speciální rozpouštědla, například pro polyamidy. Dále se používají jako přísady do povrchově aktivních látek, uplatňují se při syntéze monomerů pro mikroelektroniku, při přípravě látek pro úpravu textilií a při přípravě polymerů pro optoelektroniku.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby fluorovaných alkanolů obecného vzorce



kde n činí 1 až 6, R^1 je vodík, methyl, ethyl a propyl, R^2 je vodík nebo alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 8, reakcí tetrafluorethenu s alkanoly o počtu atomů uhlíku 1 až 8 obecného vzorce



iniciované ultrafialovým zářením v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce tetrafluorethenu s alkanoly provádí ve fotochemickém reaktoru za tlaku 0,1 až 1 MPa při teplotách -60 až 150°C.