



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 010 980 T2** 2008.12.18

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 524 287 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 65/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 010 980.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 022 780.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **24.09.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.04.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.01.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.12.2008**

(30) Unionspriorität:

MI20031915 03.10.2003 IT

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(73) Patentinhaber:

Solvay Solexis S.p.A., Mailand/Milano, IT

(72) Erfinder:

Marchionni, Giuseppe, 20100 Milano, IT; Pagano, Elvira, 20100 Milano, IT; Guarda, Pier Antonio, 20020 Arese, Milano, IT

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538 München

(54) Bezeichnung: **Perfluoropolyether**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Perfluorpolyethern, welche eine verbesserte (reduzierte) Absorption bei Wellenlängen unter 250 nm aufweisen und die insbesondere als Index-Matching-Medium in der Tauchlithographie geeignet sind, wobei eine Wellenlänge von 157 nm verwendet wird.

[0002] Spezifischer betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren für die Herstellung von Perfluorpolyethern, die durch folgende Kombination von Eigenschaften gekennzeichnet sind:

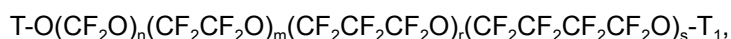
- das Risiko versehentlicher Explosionen infolge eines unkontrollierten P.O.-Anstiegs über 4–5 (g aktiver Sauerstoff/100 g Polymer) ist stark verringert;
- Verbesserte Selektivität des Kettentransfermittels in der Größenordnung von 90%;
- Elimination des Aktivatorgebrauchs zur Reduzierung der Reaktionsinduktionszeit.

[0003] Polymerisationsverfahren für die Herstellung von Perfluorpolyethern in Gegenwart von UV-Strahlung oder in Abwesenheit der Bestrahlung unter Verwendung von Polymerisationsinitiatoren sind gut bekannt. Siehe beispielsweise USP 3,704,214, USP 3,715,378, USP 3,722,792, USP 5,258,110, USP 5,149,842. Es ist gut bekannt, dass das im ersten Reaktionsschritt zum Erhalten der Perfluorpolyetherpolymere gebildete peroxidische Polymer außerdem bei hohen Molekulargewichten von den Reaktionslösungsmitteln gelöst werden muss, um eine homogene Lösung zu bilden, wodurch die Trennung des peroxidischen Polymers vermieden wird. Dies verhindert das Verstopfen der Industrieanlagenrohrleitungen infolge des Stattfindens einer unkontrollierten Erhöhung der Viskosität. Falls dies erreicht wird, ist der Wärmeaustausch darüber hinaus äußerst effektiv, und der unkontrollierte Abbau des peroxidischen Polymers wird vermieden.

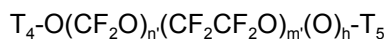
[0004] Bei der Synthese von peroxidischem Perfluorpolyether ist es erforderlich, dass das Regulierungsmittel des Molekulargewichts, wenn verwendet, die Kontrolle der Viskosität der Reaktionsmasse zugunsten des Wärmeaustausches ermöglicht, wodurch die Polymertrennung während der Synthese vermieden wird. Darüber hinaus wäre es wünschenswert, dass das Regulierungsmittel des Molekulargewichts in dem Schritt der Synthese des peroxidischen Perfluorpolyethers verbesserte Selektivität in der Größenordnung von 90% ergeben würde, wodurch unerwünschte sekundäre lokale Reaktionen vermieden werden, die zu Prozessunterbrechungen aufgrund der Verschmutzung des Reaktors und des optischen Systems (UV-Lampe) im Falle einer Polymerisation in Gegenwart von UV-Strahlungen führen. Darüber hinaus kann in solchen Fällen ein unkontrollierter P.O.-Anstieg über 4–5 (g aktiver Sauerstoff/100 g Polymer) stattfinden, was zu Explosionsrisiken in dem System führt.

[0005] Darüber hinaus war es wünschenswert, dass in dem Schritt der Synthese des peroxidischen Perfluorpolyethers die Reaktionsinduktionszeiten reduziert bzw. wesentlich reduziert werden, wodurch die Verwendung von Aktivatoren vermieden wird.

[0006] EP 1 454 938 beschreibt Perfluorpolyetherverbindungen mit der Struktur:



wobei T und T₁ gleich oder voneinander verschieden aus CF₃-, CF₃CF₂-, C₃F₇-, C₄F₉-, ClCF₂-, ClCF₂CF₂- ausgewählt sind. Die Synthese der Verbindungen besteht aus zwei Schritten. In dem ersten Schritt (Schritt a) wird eine peroxidische Verbindung:

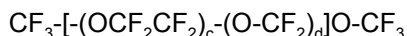
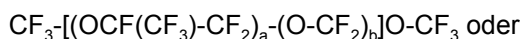


wobei T₄, T₅ Perfluoralkyl-, Perfluoralkoxyalkyl-COF-Endgruppen, chlorhaltige Endgruppen sein können, in einem von einem Perfluorpolyetheröl gebildeten Reaktionsmedium erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend kontinuierlich extrahiert und Fraktionen gesammelt. Solche Fraktionen, die das Perfluorpolyetheröl nicht enthalten, werden bei Temperaturen erhitzt, die zwischen 150°C–250°C liegen, wodurch die verbleibenden peroxidischen Gruppen vollständig entfernt werden. Im zweiten Schritt (Schritt b) wird die in Schritt (a) erhaltene Verbindung fluoriert.

[0007] EP 1 388 555 beschreibt die Synthese von Perfluorpolyethern mit Acylfluoridendgruppen, indem peroxidische Perfluorpolyether, die durch Photooxidation von TFE und/oder HFP erhalten werden können, einer chemischen Reaktion mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators umfassend Metalle der Gruppe VIII auf Basis eines Metallfluorids unterzogen werden.

[0008] WO 02/38718 beschreibt flüssige nicht brennbare Zusammensetzungen, die beispielsweise als Kühlmittel oder als Blähmittel verwendet werden können.

[0009] Sie umfassen mindestens ein Hydrofluoralkan mit einem Siedepunkt von mindestens 10°C bei 101,3 kPa und mindestens einen Perfluorpolyether. Die Perfluorpolyether haben folgende Formeln:



[0010] Die Perfluorpolyether lassen sich durch ein Verfahren erhalten, das Folgendes umfasst:

- (a) Photooxidation eines Fluorolefins;
- (b) chemische und/oder physikalische Behandlung der Photooxidation;
- (c) Destillation zur Isolierung des gewünschten Perfluorpolyethers.

[0011] Die chemische Behandlung kann beispielsweise eine Fluorierung sein; die physikalische Behandlung kann eine Photolyse oder eine Thermolyse sein.

[0012] WO 02/12404 beschreibt ein Display-Element, umfassend: ein im Wesentlichen durchsichtiges Substrat, eine Hardcoat-Schicht, umfassend anorganische Oxidpartikel, die in einer Bindemittelmatrix dispergiert sind, und eine Antisoiling-Schicht, umfassend einen Perfluorpolyether über der Hardcoat-Schicht.

[0013] Bevorzugte Perfluorpolyether der Antisoiling-Schicht weisen terminal polymerisierbare (z. B. Acrylat- oder Methacrylat-)Gruppen auf.

[0014] WO 02/06375 beschreibt Perfluorpolyether, welche sowohl verzweigte als auch lineare Wiederholungseinheiten und verzweigte oder geradkettige Perfluoralkylradikal-Endgruppen aufweisen. Die Endgruppen weisen je Radikal mindestens 3 Kohlenstoffatome auf. Die Verbindungen zeigen eine verbesserte Thermostabilität.

[0015] Die Synthese der Perfluorpolyether erfolgt durch mehrere aufeinander folgende chemische Reaktionen. Es wird ein Metallsalz eines Perfluoralkoxids hergestellt, das anschließend entweder mit Hexafluorpropylenoxid oder Tetrafluoroxetan in Berührung gebracht wird, um ein Säurefluorid zu produzieren. Das Säurefluorid wird mit einem Alkohol umgesetzt, um einen Ester zu bilden. Durch Reduktion des Letzteren wird ein Alkohol erhalten, der anschließend mit einer Base in ein Salz überführt wird. Das Salz wird mit einem Olefin umgesetzt, um einen Fluorpolyether zu bilden. Der letzte Schritt ist eine Fluorierung.

[0016] WO 97/35906 beschreibt poröse Polymere, welche mindestens eine Perfluorpolyethereinheit umfassen. Die Polymere werden verwendet, um Membranen oder ophthalmische Vorrichtungen herzustellen. Die Polymere werden erhalten, indem von Perfluorpolyetherketten mit mindestens einer polymerisierbaren Endgruppe gebildete Makromere polymerisiert werden.

[0017] US 5 872 157 beschreibt ein Verfahren zum Oxidieren von Olefinen, das in einem Reaktionsmedium durchgeführt wird, welches Kohlendioxid umfasst. Die anschließende Entfernung des Peroxids aus den Perfluorpolyethern kann durch chemische, photochemische oder thermische Mittel durchgeführt werden.

[0018] In der Patentanmeldung USP 2002/0163629 ist die Verwendung von Perfluorpolyethern (PFPE) als Fluidum in optischen Systemen bei Wellenlängen unter 250 nm beschrieben, insbesondere als Index-Matching-Medium für lithographische Vorrichtungen, welche bei Wellenlängen unter 220 nm und insbesondere bei 157 nm arbeiten. In dieser Patentanmeldung sind Absorptionsdaten für den Perfluorpolyether mit einer linearen Struktur beschrieben, der kommerziell als Fomblin® Z bekannt ist. Es ist angegeben, dass die Absorption dieses Perfluorpolyethers bei der Wellenlänge von 157 nm derart ist, dass eine Flüssigkeitsschicht von 50 µm 10% des einfallenden Lichts absorbiert.

[0019] Es ist bekannt, dass das kommerzielle Produkt Fomblin® Z durch einen Syntheseprozess erhalten wird, der folgende Schritte umfasst:

- 1) Tetrafluorethylen-Photooxidation in Gegenwart von UV-Licht bei Temperaturen zwischen -40°C und -100°C in Gegenwart eines Reaktionslösungsmittels, im Allgemeinen CFC 12 (CF₂Cl₂), wahlweise in Gegenwart von CTFE (Chlortrifluorethylen CFCI = CF₂) als Kettenübertragungsmittel.
- 2) thermische Behandlung des in dem vorherigen Schritt erhaltenen peroxidischen Perfluorpolyethers bei

Temperaturen im Bereich von 180°C–250°C;

3) Neutralisation der sauren Endgruppen des in Schritt 2) erhaltenen Polymers durch Behandlung mit Fluor bei Temperaturen von 100°C bis 250°C oder durch Behandlung mit Fluor in Gegenwart von UV-Strahlung bei Temperaturen im Bereich von 50°C bis 120°C.

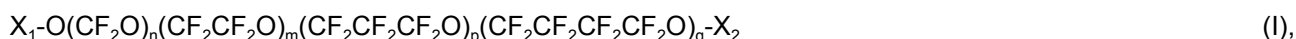
[0020] Siehe D. Sianesi et al. „Organic Fluorine Chemistry, Principles and Commercial Applications" Plenum Press 1994, Seite 431-461, insbesondere Seite 431-440; G. Marchionni et al. „Perfluoropolyethers: Synthesis and Commercial Products" in „Fluoropolymers '92 6.-8. Januar 1992 bei UMIST – Manchester" Aufsatz 14.

[0021] Es wurde die Notwendigkeit empfunden, ein Verfahren zur Herstellung von Perfluoropolyethern mit folgender Kombination von Eigenschaften zur Verfügung zu haben:

- Die Perfluoropolyetherprodukte hätten im Bereich von Wellenlängen unter 250 nm, insbesondere bei 157 nm, eine geringere Absorption im Vergleich zu den Perfluoropolyethern aus dem Stand der Technik;
- Die peroxidischen Perfluoropolyetherpolymere waren selbst bei hohen Molekulargewichten durch die Reaktionslösungsmittel gelöst, wobei sie eine homogene Lösung bilden, und somit die Trennung der Verbindungen vermieden wird;
- Das Regulierungsmittel des Molekulargewichts würde die Kontrolle der Viskosität der Reaktionsmasse zugunsten des Wärmeaustausches ermöglicht, wodurch die Trennung des Polymers von dem Lösungsmittel während der Synthese vermieden wird;
- Bei dem Schritt der Synthese des peroxidischen Perfluoropolyethers würde das Regulierungsmittel des Molekulargewichts verbesserte Selektivität in der Größenordnung von 90% ergeben, wodurch unerwünschte lokale sekundäre Reaktionen mit folgender Unterbrechung des Verfahrens aufgrund der Verschmutzung des Reaktors und des optischen Systems (UV-Lampe) im Fall einer Polymerisation in Gegenwart von UV-Strahlen vermieden würden;
- Bei dem Schritt der Synthese des peroxidischen Perfluoropolyethers könnte ein unkontrollierter P.O.-Anstieg auf Werte über 4–5 (g aktiver Sauerstoff/100 g Polymer), der mit einem Explosionsrisiko in dem System verbunden ist, vermieden werden;
- Bei dem Schritt der Synthese des peroxidischen Perfluoropolyethers waren die Reaktionsinduktionszeiten reduziert oder im Wesentlichen eliminiert, wodurch die Verwendung von Aktivatoren vermieden wird;
- Verbesserte Polymerausbeuten in der Phase der thermischen Behandlung.

[0022] Der Anmelder hat überraschender- und unerwarteterweise Perfluoropolyether und ein Syntheseverfahren gefunden, welches es erlaubt, Perfluoropolyether zu erhalten, wodurch das obige technische Problem gelöst wird.

[0023] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Erhalten von Perfluoropolyethern der Formel (I),



worin:

- die sich wiederholenden Einheiten $-CF_2O-$, $-CF_2CF_2O-$, $-CF_2CF_2CF_2O-$, $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$ entlang der Kette statistisch verteilt sind;
 - $-X_1$ und $-X_2$ Perfluoralkylkettenendgruppen sind, die gleich oder voneinander verschieden sind, mit der Formel $-(CF_2)_zCF_3$, worin z eine ganze Zahl von 0 bis 3 darstellt;
 - n , m , p , q ganze Zahlen von 0 bis 100 sind,
- mit der Maßgabe, dass:
- wenigstens eine Zahl unter n , m , p und q von Null verschieden ist;
 - das Verhältnis zwischen den Sauerstoffatomen und den Kohlenstoffatomen O/C größer als 0,33 ist; wobei die Chloratome, ermittelt nach ^{19}F NMR, fehlen;
- wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:
- a) die Synthese des peroxidischen Perfluoropolyethers, ausgeführt durch eine der folgenden Reaktionen:
 - a1) die TFE-Photooxidation in Gegenwart von UV-Licht bei niedriger Temperatur, im allgemeinen von $-40^\circ C$ bis $-100^\circ C$, in flüssigen Lösungsmitteln unter den ausgewählten Reaktionsbedingungen zwischen Perfluorokohlenstoffen und (Mono)Hydrofluorkohlenstoffen, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel:



worin y eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist, x eine ganze Zahl gleich 0 oder 1 ist; in Gegenwart von Fluor als Regulierungsmittel des Molekulargewichts, verdünnt mit einem Inertgas;

oder

a2) die TFE-Oxidation unter Verwendung von Fluor oder Hypofluoriten der Formel

R_fOF

(III)

als radikalischem Initiator, worin R_f ein Perfluoralkylradikal mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist, wobei das Verfahren im Temperaturbereich von -40°C bis -100°C bei einem Druck von 0 bis 12 bar betrieben wird, in einem inerten Lösungsmittel unter den Reaktionsbedingungen, welches auch Chlor enthält,

b) die thermische Behandlung des im Schritt a) erhaltenen peroxidischen Produkts bei einer Temperatur von 150°C bis 250°C , wahlweise in Gegenwart eines Molekulargewichtsregulators, welcher unter Fluor oder Hypofluorit der Formel (III) ausgewählt ist;

c) die Behandlung des im Schritt b) erhaltenen Polymers mit Fluor bei Temperaturen von 100°C bis 250°C , oder durch Behandlung mit Fluor in Gegenwart von UV-Strahlung bei Temperaturen im Bereich von -50°C bis 120°C .

[0024] Mit im Wesentlichen abwesenden Chloratomen ist gemeint, dass ihre Menge niedriger ist als die Empfindlichkeitsgrenze des ^{19}F NMR-Analyseverfahrens, d. h. niedriger als 1 meq/kg Flüssigkeit der Formel (I).

[0025] Die Produkte der Formel (I) weisen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 220 bis 60000, vorzugsweise von 285 bis 40000 auf und sind bei einer Temperatur von 20°C flüssige Verbindungen.

[0026] In Schritt a1) wird das Fluor allgemein in einer derartigen Menge zugegeben, dass das Molverhältnis von Fluor/Tetrafluorethylen im Bereich von $2 \cdot 10^{-2}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$, vorzugsweise von $1,2 \cdot 10^{-2}$ – $1,7 \cdot 10^{-3}$ liegt und mit dem Inertgas in Volumenverhältnissen von 1/50 bis 1/1000 verdünnt wird.

[0027] In Schritt a1) handelt es sich bei den verwendeten Lösungsmitteln vorzugsweise um Folgende: Perfluorpropan (C_3F_8), Hydropentafluorethan ($\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$) und 2-Hydroheptafluorpropan ($\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$), $\text{C}_4\text{F}_9\text{H}$ (beispielsweise $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$, $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$, $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$).

[0028] Das in Schritt a1) verwendete Lösungsmittel ist bei den Synthesetemperaturen (-40°C ÷ -80°C) flüssig und löst das peroxidische Polymer sogar bei hohen Molekulargewichten, wodurch eine homogene Lösung gebildet wird. Dies stellt einen bemerkenswerten Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens dar, da keine Trennung des peroxidischen Polymers stattfindet. Dies gestattet die industrielle Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens, da keine Verstopfungen der Industrieanlagenrohrleitungen aufgrund eines unkontrollierten Anstiegs der Viskosität stattfinden; der Wärmeaustausch ist extrem effektiv, was einen unkontrollierten Abbau des peroxidischen Polymers vermeidet.

[0029] Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die in Schritt a1) verwendeten Lösungsmittel eine hohe Reaktionskinetik ermöglichen, um eine hohe Produktivität in Kombination mit einem niedrigen Peroxidgehalt in dem Polymer, unter 4–5 (g aktiver Sauerstoff/100 g Polymer), aufrecht zu erhalten, um das Explosionsrisiko zu umgehen.

[0030] Es wurde unerwarteterweise festgestellt, dass die Anwendung von verdünntem Fluor als Molekulargewichtsregulator in Schritt a1) es ermöglicht, die Viskosität der Reaktionsmasse zugunsten des Wärmeaustausches zu steuern, wodurch während der Synthese die Trennung des Polymers von dem Lösungsmittel vermieden wird. Siehe die vergleichenden Beispiele.

[0031] Wie gesagt, muss das in Schritt a1) verwendete Fluor mit einem Gas verdünnt werden. Als Verdünnungsgas wird allgemein ein Inertgas verwendet, beispielsweise Stickstoff oder Helium. Zur Verdünnung des Fluors kann auch Sauerstoff verwendet werden, das in der erfindungsgemäßen Reaktion auch ein Reaktionspartner ist. Tatsächlich wurde von dem Anmelder festgestellt, dass bei Verwendung von unverdünntem Fluor das Fluor unkontrollierte lokale Reaktionen und gasförmige Abbauprodukte hervorbringt, was zu einem Abbruch des Prozesses wegen Verschmutzung des Reaktors und des optischen Systems (UV-Lampe) im Fall einer Polymerisation in Gegenwart von UV-Strahlung führt. Darüber hinaus kann in solchen Fällen ein unkontrollierter P.O.-Anstieg über 4–5 (g aktiver Sauerstoff/100 g Polymer) stattfinden, was zu einem Explosionsrisiko in dem System führt. Wird das Fluor in Schritt a1) verdünnt verwendet, wirkt es als Molekulargewichtsregulator mit einer sehr hohen Selektivität in der Größenordnung von 90%.

[0032] Der Anmelder hat darüber hinaus festgestellt, dass das Fluor in Schritt a1) die Reaktionsinduktionszeiten reduziert und im Wesentlichen beseitigt, wodurch die Anwendung von Reaktionsaktivatoren umgangen

wird.

[0033] In Schritt a2), worin die TFE-Oxidation ohne Anwendung von UV-Licht durchgeführt wird, können die oben erwähnten Lösungsmittel oder chlorierte Lösungsmittel verwendet werden. Beispielsweise kann CF_2Cl_2 , wahlweise in Beimischung mit COF_2 , erwähnt werden.

[0034] In Schritt a2) liegt das Molverhältnis von Tetrafluorethylen/chemischer Initiator im Bereich von 10 bis 200, vorzugsweise von 40 bis 120.

[0035] In Schritt b) kann die Verwendung von Fluor und Hypofluoriten der Formel (III) weggelassen werden, wenn keine Kontrolle des Molekulargewichts erforderlich ist, beispielsweise wenn die kinematische Viskosität des peroxidischen Rohproduktes niedriger als 5000 cSt ist.

[0036] In Schritt b) werden das Fluor bzw. die Hypofluorite der Formel (III), wenn vorhanden, allgemein mit einem Durchsatz von $1 \cdot 10^{-2}$ bis 3 Mol.h./kg Polymer, vorzugsweise von $2 \cdot 10^{-2}$ bis 2 verwendet.

[0037] Mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung werden, wie gesagt, lineare Perfluorpolyether erhalten, die bei optischen Anwendungen eine Absorption bei 157 nm aufweisen, die sehr viel niedriger ist als die der Perfluorpolyether aus dem Stand der Technik.

[0038] Darüber hinaus hat der Anmelder festgestellt, dass es die Verwendung von Fluor und Hypofluoriten der Formel (III) in dem thermischen Behandlungsschritt b) ermöglicht, die Polymerausbeute wesentlich zu steigern. Siehe die Beispiele.

[0039] Schritt a) und Schritt b) des Verfahrens der vorliegenden Erfindung können auf diskontinuierliche, semikontinuierliche oder kontinuierliche Weise ausgeführt werden.

[0040] Schritt b) endet, wenn das Peroxid in dem Polymer im Wesentlichen abwesend ist. Mit im Wesentlichen abwesend ist gemeint, dass sein Wert (P.O.) gleich oder niedriger ist wie der Empfindlichkeitsgrenzwert des verwendeten Analyseverfahrens (1 ppm). Siehe die Beispiele. Im Allgemeinen liegen die thermischen Behandlungszeiten zwischen 10 Std. und 30 Std. als Funktion des P.O. und der Temperatur, die in diesem Schritt verwendet wird.

[0041] Schritt c) wird in der Regel auf diskontinuierliche Weise durchgeführt. Die Reaktion endet, wenn bei der ^{19}F NRM-Analyse festgestellt wird, dass die funktionellen Endgruppen (hauptsächlich $-\text{OCF}_2\text{COF}$ und $-\text{OCOF}$) zu Perfluoralkylendgruppen transformiert worden sind (Empfindlichkeitsgrenze des Verfahrens: 1 meq/kg Polymer). Siehe die Beispiele.

[0042] In Schritt c) wird das Fluor in einer derartigen Menge zugeführt, damit eine Konzentration in dem Perfluorpolyether erhalten wird, die allgemein der Fluorlöslichkeitsgrenze entspricht, welche in dem angewandten Temperaturbereich in der Größenordnung von 10^{-2} Mol Fluor/Liter Polymer liegt.

[0043] Wahlweise kann das Produkt destilliert werden, um Fraktionen zu erhalten, die ein bestimmtes zahlenmittleres Molekulargewicht und eine bestimmte Molekulargewichtsverteilung aufweisen.

[0044] Die Perfluorpolyether der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise im Wesentlichen frei von gelösten Gasen, insbesondere Sauerstoff, verwendet, wenn sie für optische Anwendungen, beispielsweise als Index-Matching-Medium bei der Tauchlithographie, bei der eine Wellenlänge von 157 nm verwendet wird, eingesetzt werden. Mit dem Ausdruck „im Wesentlichen frei von Sauerstoff“ ist gemeint, dass die Sauerstoffkonzentration in der Flüssigkeit nicht höher als $2 \cdot 10^{-5}$ meq/kg Polymer ist. Die Behandlung wird allgemein unter Vakuum ausgeführt, beispielsweise bei 10^{-3} mbar, im Allgemeinen durch Verwendung einer mechanischen Pumpe. Das Entgasen erfolgt vorzugsweise, indem die Probe zunächst bei Raumtemperatur gehalten und anschließend in flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Wenn der Perfluorpolyether einen niedrigen Siedepunkt aufweist, wird das Verfahren vorzugsweise ausgeführt, indem die Verbindung mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird und anschließend das Entgasen stattfindet.

[0045] Die folgenden Beispiele dienen veranschaulichenden und nicht einschränkenden Zwecken der vorliegenden Erfindung.

BEISPIELE

Absorptionsmessverfahren

[0046] Die Absorptionsmessungen sind mit einem VUV (Vakuum-UV)-Spektrometer ausgeführt worden, das unter Vakuum arbeitet und mit einer Wasserstoffdampfampe und einem Chrom-Iridium-Gitter mit 1200 Reihen/mm ausgestattet ist, um Transmissions- und Reflektionsmessungen bei zwischen 100 und 250 nm mit einer Auflösung von 0,5 nm durchzuführen.

[0047] Die Proben wurden in eine Aluminiumdichtungszelle gegeben, die mit zwei CaF_2 -Fenstern getrennt durch einen PTFE-Abstandshalter mit einer Dicke im Bereich von 25 Mikron bis 2 mm ausgestattet war. Die Messung wurde mit einer Doppelstrahltechnik durchgeführt, die mögliche Variationen der Lampenintensität kompensieren kann. Die Absorptionswerte wurden berechnet, indem die Absorption der mit der leeren Zelle erhaltenen Fenster von der experimentellen Messung subtrahiert wurde. Die Genauigkeit der Transmissionsmessung liegt im Bereich von 5%. Die berichteten Absorptionen wurden anhand der Beziehung

$$A (\text{cm}^{-1}) = \log_{10}(T)/s,$$

berechnet, wobei T die Transmission und s die Dicke (in cm) des Abstandshalters sind, der sich zwischen den Fenstern befindet.

[0048] Die Proben wurden durch Behandlung unter Vakuum mit einer mechanischen Pumpe (10^{-3} mbar) sorgfältig entgast, um die gelösten Gase zu entfernen, indem die Probe anfangs bei Raumtemperatur gehalten und anschließend mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde.

[0049] Das entgaste Produkt wurde in einer Glasphiole aufbewahrt, die mit einem gasdichten „Rotaflö“-Hahn ausgestattet war.

[0050] Die Messzelle wurde in einer mit Stickstoff gefluteten Trockenbox befüllt und versiegelt, um eine Absorption von Luft durch die Probe zu vermeiden.

Bestimmung der Menge an chlorierten Endgruppen als meq/kg.

[0051] Die Menge wird mit folgender Formel berechnet:

$$\frac{1000 \times 2 \times (\% -\text{CF}_2\text{Cl} + \% -\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}) \times 10}{M_n}$$

wobei:

$(\% -\text{CF}_2\text{Cl} + \% -\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl})$ = Summe der molaren Prozentanteile der chlorierten Endgruppen, bestimmt mittels ^{19}F NMR.

M_n = zahlenmittleres Molekulargewicht, bestimmt beispielsweise mittels ^{19}F NMR

[0052] Die Empfindlichkeitsgrenze des Verfahrens beträgt 1 meq/kg.

Verfahren der Bestimmung der Peroxidmenge (P.O.)

[0053] Die Analyse des Peroxidgehalts wird durch indometrische Titration nach folgendem Verfahren durchgeführt. Eine gewogene Polymermenge (einige Gramm) wird in etwa 20 ml Galden® ZT 130 (Hydrofluorpolyether mit $-\text{CF}_2\text{H}$ -Endgruppen), vom Anmelder hergestellt, gelöst. Es werden 1 ml Eisessig und 30 ml einer Natriumiodidlösung 5% Gew./Gew. in Isopropylalkohol zugegeben. Die resultierende Suspension wird 15 Minuten gerührt, bis sich das Iodid vollständig gelöst hat. Das sich bei der Reaktion mit dem Peroxid entwickelnde Iod wird unter Verwendung einer potentiometrischen Titrationsvorrichtung Mettler® DL 40, ausgestattet mit einer Platinelektrode und einer Referenzelektrode, mit einer wässrigen Lösung von Natriumthiosulfat titriert, welche einen bekannten Titer aufweist.

[0054] Der Peroxidgehalt (P.O.-Gehalt) wird in g aktiver Sauerstoff (Molekulargewicht 16)/100 g Polymer ausgedrückt.

[0055] Die Empfindlichkeitsgrenze des Verfahrens beträgt 1 ppm.

Verfahren der Bestimmung der kinematischen Viskosität

[0056] Die Bestimmung erfolgt mit zuvor auf 20°C konditionierten Viskosimetern vom Typ Cannon-Fenske.

Verfahren der Bestimmung des Molekulargewichts

[0057] Das Molekulargewicht wird mittels ^{19}F NMR bestimmt, wobei eine Vorrichtung verwendet wird, die mit einer Frequenz von 400 MHz arbeitet.

[0058] Das Spektrum zeigt die Signale der Fluoratome in Verknüpfung mit den Hauptkettenendgruppen ($\text{CF}_3\text{O}-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}-$, $\text{ClCF}_2\text{O}-$, $\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$, $\text{FC(O)CF}_2\text{O}-$, $\text{FC(O)O}-$) und den in der Polymerkette vorhandenen Wiederholungseinheiten.

[0059] Aus dem Verhältnis zwischen den Signalen der mit den Endgruppen und jeweils den in der Polymerkette vorhandenen Wiederholungseinheiten verknüpften Fluoratomen wird das zahlenmittlere Molekulargewicht errechnet.

Verfahren der Bestimmung des Verhältnisses von Sauerstoffatomen/Kohlenstoffatomen (O/C)

[0060] Mit der vorherigen ^{19}F NMR-Analyse des Polymers werden die jeweiligen molaren Prozentanteile der verschiedenen Wiederholungseinheiten bestimmt. Aus der Zahl der in jeder Wiederholungseinheit vorhandenen Kohlenstoff- und Sauerstoffatome wird das molare O/C-Verhältnis berechnet.

BEISPIEL 1

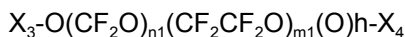
Synthese eines linearen Perfluorpolyethers ohne Chlor mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 10000 und einem Molverhältnis = 0,7

a) Synthese des peroxidischen Perfluorpolyethers

[0061] Es wird ein zylindrischer photochemischer Reaktor verwendet, der innen mit einem Koaxialmantel ausgestattet ist, in den eine Quecksilberhochdrucklampe (Hanau TQ 150) eingesetzt ist, gekühlt durch eine zirkulierende Flüssigkeit (Galden® D100), die bei der von der Lampe abgegebenen UV-Strahlung transparent ist, darüber hinaus mit einem Kondensator ausgestattet, der auf -75°C gehalten wird, und mit Zufuhrleitungen der Reaktionsgase, die von einem externen Bad bei -50°C gekühlt werden. Es werden 847,2 g 2-Hydroheptafluorpropan (R 227 ea) eingeführt. Anschließend wird damit begonnen, 18,0 NI/Std. Sauerstoff zuzuführen, und unmittelbar im Anschluss daran wird die UV-Lampe eingeschaltet. Anschließend werden durch einen separaten, Blasen bildenden Einlass 9,0 NI/Std. Tetrafluorethylen zugeführt, und 2,5 NI/Std. eines 1%igen molaren Fluorgemisches in Stickstoff werden gemeinsam mit dem Sauerstoff zugeführt; die Durchsätze der Reaktionspartner werden während der gesamten Dauer des Tests (300 Minuten) konstant gehalten, wobei die Reaktortemperatur bei -50°C gehalten wird.

[0062] Während der gesamten Dauer der Reaktion bleibt die Lösung homogen.

[0063] Am Ende der Reaktion wird die Zufuhr der Reaktionspartner unterbrochen, die UV-Lampe ausgeschaltet, und das Lösungsmittel und die gasförmigen Nebenprodukte können verdunsten. Das Gewicht des gewonnenen Produktes nach dem Entgasen beträgt 91.3 g, P.O. = 2,28; die ^{19}F NMR-Analyse bestätigt die folgende Struktur:



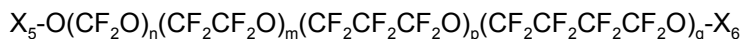
wobei die Endgruppen $-\text{X}_3$ und $-\text{X}_4$ gleich oder voneinander verschieden sind. Die Endgruppen und die entsprechenden molaren Prozentanteile in Bezug auf die Summe der Endgruppen sind folgende: $-\text{CF}_3$, 41,2%; $-\text{CF}_2\text{CF}_3$, 42,4%; $-\text{CF}_2\text{COF}$, 16,3%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht beträgt 18.000; $\text{h}/(\text{n1} + \text{m1}) = 0,108$, $\text{m1}/\text{n1} = 0,90$; O/C = 0,76.

b) Thermische Behandlung

[0064] Es werden 57,0 Gramm des im vorherigen Schritt erhaltenen Produktes in einen Glasreaktor eingeführt, der mit einem Magnetrührer, einem Mantel zur Temperaturmessung durch ein Thermoelement, einem

Stickstoffeinlass und einem Auslass für gasförmige Produkte ausgestattet ist. Während der gesamten Dauer des Tests werden 5 NI/Std. Stickstoff zugeführt. Die Systemtemperatur wird allmählich unter Rühren durch ein Ölbad erhöht, bis sie 150°C erreicht. Zu Beginn wird gasförmiges Fluor mit einem Durchsatz von 0,2 NI/Std. 1 Stunde lang bei konstanten 150°C zugeführt. Anschließend wird die Temperatur jede Stunde um 10°C erhöht, bis 190°C erreicht sind. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird die Reaktionstemperatur alle zwei Stunden um 10°C erhöht, bis 230°C erreicht sind. Nach zwei Stunden bei dieser Temperatur wird das Reaktionsgemisch 4 Stunden lang bei 235°C behandelt.

[0065] Es wird gekühlt, und es werden 47 g des Produktes gewonnen, das sich nach dem obigen Analyseverfahren als peroxidfrei erweist; die ¹⁹FNMR-Analyse bestätigt die folgende Struktur:

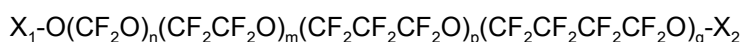


wobei die Endgruppen -X₅ und -X₆ gleich oder voneinander verschieden sind. Die Endgruppen und die entsprechenden molaren Prozentanteile in Bezug auf die Summe der Endgruppen sind folgende: -CF₃, 52,4%; -CF₂CF₃, 42,0%; -CF₂COF, 5,6%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht beträgt 10.000; m/n = 0,65; (p + q)/(m + n + p + q) = 0,023; n/(n + m + p + q) = 0,613; O/C = 0,70.

c) Neutralisation der sauren Endgruppen

[0066] Das im vorherigen Schritt erhaltene Produkt wird 10 Stunden lang bei 230°C mit gasförmigem Fluor (5 NI/Std.) behandelt.

[0067] Es werden 44,5 g Produkt erhalten, das folgende Struktur aufweist:



wobei die Endgruppen -X₁ und -X₂ gleich oder voneinander verschieden sind. Die Endgruppen und die entsprechenden molaren Prozentanteile in Bezug auf die Summe der Endgruppen sind folgende: -CF₃, 58,0%; -CF₂CF₃, 42,0%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht beträgt 10.000; m/n = 0,65; (p + q)/(m + n + p + q) = 0,023; n/(n + m + p + q) = 0,613; O/C = 0,70.

[0068] Die ¹⁹FNMR-Analyse bestätigt die Abwesenheit chlorierter Endgruppen in dem Produkt.

Beispiel 2 (vergleichend)

Synthese eines peroxidischen Perfluorpolyethers mittels Durchführung des Photosyntheseschritts a) in Abwesenheit von gasförmigem Fluor.

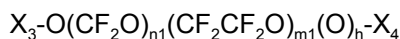
[0069] Schritt a) von Beispiel 1 wird in Abwesenheit von Fluor wiederholt. Nach einer Stunde ist es erforderlich, die Synthese abzubrechen, da sich der Perfluorpolyether vom Lösungsmittel trennt. Das gewonnene Produkt hat nach dem oben beschriebenen Analyseverfahren einen P.O.-Wert = 5,5.

BEISPIEL 3 (vergleichend)

Synthese eines peroxidischen Perfluorpolyethers mittels Durchführung des Photosyntheseschritts a) in einem chlorhaltigen Lösungsmittel.

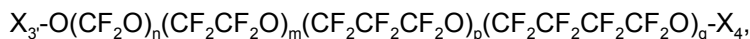
[0070] Durch Verwendung derselben Ausrüstung wie in Schritt a) von Beispiel 1 beschrieben wird das Gemisch mithilfe eines externen Bades auf -60°C gekühlt, und es werden 636 g Dichlordifluormethan (R 12) eingeführt. Anschließend wird mit der Zuführung von 18,0 NI/Std. Sauerstoff begonnen und unmittelbar im Anschluss die UV-Lampe eingeschaltet. Anschließend werden 9,0 NI/Std. Tetrafluorethylen durch einen separaten Blasen bildenden Einlass zugeführt und zusammen mit dem Sauerstoff 4,2 NI/Std. eines 2%igen molaren Fluorgemisches in Stickstoff zugeführt; die Durchsätze des Reaktionspartners werden während der gesamten Dauer des Tests (240 Minuten) konstant gehalten, indem die Reaktortemperatur bei -60°C gehalten wird.

[0071] Am Ende der Reaktion folgt das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren. Das Gewicht des gewonnenen Produktes nach dem Entgasen beträgt 110,2 g. P.O. = 3; kinematische Viskosität = 400 cSt. Die ¹⁹FNMR-Analyse bestätigt folgende Struktur:



wobei die Endgruppen $-X_3$ und $-X_4$ gleich oder voneinander verschieden sind. Die Endgruppen und die entsprechenden molaren Prozentanteile in Bezug auf die Summe der Endgruppen sind folgende: $-CF_3$, 21,7%; $-CF_2CF_3$, 53,0%; $-CF_2COF$, 5,9%; $-OCF_2Cl$, 8,5%; $-OCF_2CF_2Cl$, 10,9%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht beträgt 8.400; $h/(n+1) = 0,260$, $m/n = 1,590$; $O/C = 0,73$.

[0072] 100 g des so erhaltenen peroxidischen Produktes werden Schritt b) und c) wie in Beispiel 1 beschrieben unterzogen, außer, dass in diesem Fall in Schritt b) kein Fluor verwendet wird. Es werden 61,7 g Perfluorpolyether mit folgender Formel erhalten:



wobei die Endgruppen $-X_3$ und $-X_4$ gleich oder voneinander verschieden sind. Die Endgruppen und die entsprechenden molaren Prozentanteile in Bezug auf die Summe der Endgruppen sind folgende: $-CF_3$, 27,9%; $-CF_2CF_3$, 52,9%; $-CF_2Cl$, 9,1%; CF_2CF_2Cl , 10,1%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht beträgt 12.500; $m/n = 0,76$; $(p+q)/(m+n+p+q) = 0,025$; $n/(n+m+p+q) = 0,553$; $O/C = 0,67$.

[0073] Das Beispiel zeigt, dass durch Synthese des peroxidischen Perfluorpolyethers, bei der im Photosyntheseschritt a) ein chlorhaltiges Lösungsmittel in Gegenwart von Fluor als Molekulargewichtsregulator verwendet wird, Verbindungen mit chlorierten Endgruppen erhalten werden.

BEISPIEL 4

[0074] Synthese eines linearen Perfluorpolyethers, der keine chlorierten Endgruppen aufweist, wobei der thermische Behandlungsschritt b) in Abwesenheit eines Molekulargewichtsregulators (gasförmiges Fluor) durchgeführt wird

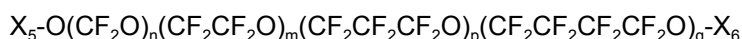
a) Synthese des peroxidischen Perfluorpolyethers

[0075] Es wird der in Beispiel 1 beschriebene Prozess beschrieben.

b) Thermische Behandlung

[0076] 58,7 Gramm des im vorherigen Schritt erhaltenen Produktes werden in den in Schritt b) von Beispiel 1 beschriebenen Reaktor eingeführt, und das darin beschriebene Verfahren befolgt, außer, dass kein gasförmiges Fluor zugeführt wird.

[0077] Am Ende wird das Gemisch gekühlt, und es werden 41,2 des Produktes gewonnen, das frei von Peroxid ist; die ^{19}F NMR-Analyse bestätigt folgende Struktur:



wobei die Endgruppen $-X_5$ und $-X_6$ gleich oder voneinander verschieden sind. Die Endgruppen und die entsprechenden molaren Prozentanteile in Bezug auf die Summe der Endgruppen sind folgende: $-CF_3$, 37,6%; $-CF_2CF_3$, 42,7%; $-CF_2COF$, 19,7%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht beträgt 19.000; $m/n = 0,59$; $(p+q)/(m+n+p+q) = 0,023$; $n/(n+m+p+q) = 0,613$; $O/C = 0,70$.

c) Neutralisation der sauren Endgruppen

[0078] Das in Schritt b) erhaltene Produkt wird bei 230°C 10 Stunden lang mit Fluor (5 NI/Std.) behandelt. Es werden 39,7 g Produkt mit folgender Struktur erhalten



wobei die Endgruppen $-X_1$ und $-X_2$ gleich oder voneinander verschieden sind. Die Endgruppen und die entsprechenden molaren Prozentanteile in Bezug auf die Summe der Endgruppen sind folgende: $-CF_3$, 59,0%; $-CF_2CF_3$, 41,0%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht beträgt 19.400; $m/n = 0,60$; $(p+q)/(m+n+p+q) = 0,023$; $n/(n+m+p+q) = 0,613$; $O/C = 0,70$.

[0079] Die ^{19}F NMR-Analyse bestätigt die Abwesenheit chlorierter Endgruppen in dem Produkt.

[0080] Durch Vergleich der Bedingungen, unter denen Schritt b) in Beispiel 4 durchgeführt wird, mit denen in Beispiel 1 wurde festgestellt, dass sich bei Durchführung des Verfahrens in Gegenwart von Fluor (Beispiel 1) die Ausbeute von Schritt b) um etwa 10% erhöht und es möglich ist, das Molekulargewicht zu modulieren.

[0081] Die Analyseigenschaften des Produktes, insbesondere die Absorption bei 157 nm, sind in Tabelle 1 angegeben.

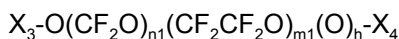
BEISPIEL 5

Synthese eines linearen Perfluorpolyethers, der frei von chlorierten Endgruppen ist, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 4.000 und $\text{O/C} = 5,4$

a) Synthese des peroxidischen Perfluorpolyethers

[0082] 20 Liter eines Gemisches aus Dichlordifluormethan und COF_2 in einem Molverhältnis von 1:1 werden bei einer Temperatur von -80°C in einen 25-1-AISI-Stahlreaktor eingeführt. Es werden 400 NI/Std. gasförmiger Sauerstoff zugeführt, was den Reaktor innen auf den Druck von 10 bar absolut bringt. Anschließend werden 2 NI/Std. Fluor, 224 NI/Std. TFE zugeführt, wobei Druck und Temperatur 180 Minuten lang bei den oben angegebenen Werten gehalten werden.

[0083] Am Ende der Reaktion kann das Lösungsmittel verdampfen, und es werden 2,4 kg Produkt mit einem P.O.-Wert von 2,7 erhalten; die ^{19}F NMR-Analyse bestätigt folgende Struktur:



wobei die Endgruppen -X_3 und -X_4 gleich oder voneinander verschieden sind. Die Endgruppen und die entsprechenden molaren Prozentanteile in Bezug auf die Summe der Endgruppen sind folgende: -CF_3 , 2,0%; $\text{-CF}_2\text{CF}_3$, 98,0%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht beträgt 16.200; $h/(n1 + m1) = 0,198$; $m1/n1 = 6,8$; $\text{O/C} = 0,64$.

b) Thermische Behandlung

[0084] Es wird ein 500-ml-Glaskolben verwendet, der mit einem Rührer, einem Mantel zur Temperaturkontrolle, einem Tropftrichter, einem Zwei-Wege-Anschlussstück für die Zugabe des Übertragungsmittels Methylhypofluorit (CF_3OF) und zum Auslass der Reaktionsgase (hauptsächlich COF_2), einem Blasen bildenden Glaseinlass für den kontinuierlichen Auslass des erhaltenen Produktes und mit einer derartigen Höhe ausgestattet ist, dass der Füllstand der Reaktionsmasse in dem Reaktor konstant bleibt. Es werden 195 g des im vorherigen Schritt erhaltenen peroxidischen Perfluorpolyethers zugeführt und das Gemisch mit einem Ölbad langsam unter Rühren erhitzt, bis die Temperatur 230°C erreicht. Anschließend wird mit der kontinuierlichen Zufuhr des peroxidischen Perfluorpolyethers mit einem Durchsatz begonnen, der 172 g/Std. entspricht, und gleichzeitig das Übertragungsmittel Methylhypofluorit mit einem Durchsatz von 1,2 NI/Std. zugegeben. Diese Durchsätze werden 10 Stunden lang konstant beibehalten, wobei das Reaktionsprodukt kontinuierlich aufgefangen wird.

[0085] Am Ende dieses Zeitraums wird die Reaktion abgebrochen. Das aufgefangene Produkt, das einer Menge von 1.375 g entspricht, wird in einem Reaktor unter Rühren auf 240°C erhitzt, bis die P.O.-Restmengen entfernt sind.

[0086] Das erhaltene Produkt weist folgende Strukturformel auf:

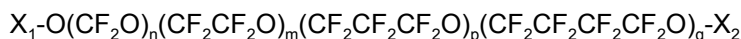


wobei die Endgruppen -X_5 und -X_6 gleich oder voneinander verschieden sind. Die Endgruppen und die entsprechenden molaren Prozentanteile in Bezug auf die Summe der Endgruppen sind folgende: $\text{CF}_3\text{-}$, 8,0%; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-}$, 85,5%; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$, 3,0%; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$, 3,0%; $\text{-CF}_2\text{COF}$, 0,5%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht beträgt 4.000 und die Molverhältnisse der Ketteneinheiten sind $m/n = 2,34$; $(p + q)/(m + n + p + q) = 0,078$ und $n/(n + m + p + q) = 0,276$; $\text{O/C} = 0,54$.

c) Neutralisation der sauren Endgruppen auf photochemischem Weg

[0087] Das in Schritt b) erhaltende Produkt wird einem photochemischen Reaktor zugeführt, der mit einer 150-W-Quecksilberhochdrucklampe ausgestattet ist, und es wird insgesamt 11 Stunden lang bei einer Temperatur von 50°C eine photochemische Fluorierung durchgeführt, wobei der Fluss des gasförmigen Fluors 5 Liter/Std. beträgt.

[0088] Entsprechend der ^{19}F NMR-Analyse weist das resultierende Produkt folgende Struktur auf:



wobei die Endgruppen -X_1 und -X_2 gleich oder voneinander verschieden sind. Die Endgruppen und die entsprechenden molaren Prozentanteile in Bezug auf die Summe der Endgruppen sind folgende: -CF_3 , 10,0%; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-}$, 85,0%; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$, 2,5%; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$, 2,5%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht beträgt 4.000. Die Molverhältnisse der Ketteneinheiten sind $\text{min} = 2,34$; $n/(n + m + p + q) = 0,276$; $(p + q)/(m + n + p + q) = 0,078$; $\text{O/C} = 0,54$.

[0089] Die Beispiele 1 und 5 zeigen, dass es durch Anwendung des in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Verfahrens möglich ist, das Molekulargewicht der linearen Perfluorpolyether, die frei von chlorierten Endgruppen sind, zu modulieren.

[0090] Die Analyseigenschaften des Produktes, insbesondere die Absorption bei 157 nm, sind in Tabelle 1 angegeben.

BEISPIEL 6–8 (vergleichend)

[0091] Drei verschiedene kommerzielle Proben von Fomblin® Z sind wie nach Tabelle 1 analysiert worden.

[0092] In Beispiel 6 (vergleichend) wurde eine kommerzielle Probe von Fomblin® Z 25 verwendet, in Beispiel 7 (vergleichend) eine Probe von Fomblin® M 60, in Beispiel 8 (vergleichend) eine Probe von Fomblin® M 30.

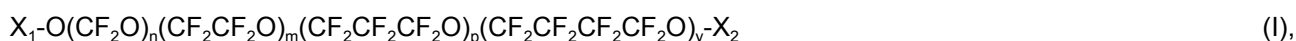
[0093] Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Absorption der Proben bei 157 nm um etwa eine Größenordnung höher ist als die der Verbindungen der vorliegenden Erfindung.

Tabelle 1

Bestimmung der Absorption bei 157 nm der in den Beispielen 4 bis 8 (vergleichend) erhaltenen Proben. In der Tabelle sind außerdem folgende Parameter angegeben: zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n), kinematische Viskosität (η), die Zahl der chlorierten Endgruppen, ausgedrückt in meq/kg.				
Probe	M_n	Chlorierte Endgruppen (meq/kg)	η (cSt)	Absorption (cm^{-1})
Beispiel 4	19.400	0	650	0,5
Beispiel 5	4.000	0	30	0,6
Beispiel 6 (vergleichend)	15.200	26,6	260	5,0
Beispiel 7 (vergleichend)	19.700	38,3	600	7,5
Beispiel 8 (vergleichend)	15.100	71,8	280	12,5

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Perfluorpolyethern der folgenden Formel:



worin:

- die sich wiederholenden Einheiten $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$,
 - $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ entlang der Kette statistisch verteilt sind;
 - $-\text{X}_1$ und $-\text{X}_2$ Perfluoralkylkettenendgruppen sind, die gleich oder voneinander verschieden sind, mit der Formel $-(\text{CF}_2)_z\text{CF}_3$, worin z eine ganze Zahl von 0 bis 3 darstellt;
 - n , m , p , q ganze Zahlen von 0 bis 100 sind,
- mit der Maßgabe, dass:
- wenigstens eine Zahl unter n , m , p und q von Null verschieden ist;
 - das Verhältnis zwischen den Sauerstoffatomen und den Kohlenstoffatomen O/C größer als 0,33 ist;
 - wobei die Chloratome, ermittelt nach ^{19}F NMR, fehlen;
 - wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:
- a) die Synthese des peroxidischen Perfluorpolyethers, ausgeführt durch eine der folgenden Reaktionen:
- a1) die TFE-Photooxidation in Gegenwart von UV-Licht bei niedriger Temperatur, im allgemeinen von -40°C bis -100°C , in flüssigen Lösungsmitteln unter den ausgewählten Reaktionsbedingungen zwischen Perfluorkohlenstoffen und (Mono)Hydrofluorkohlenstoffen, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel:



worin y eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist, x eine ganze Zahl gleich 0 oder 1 ist;

in Gegenwart von elementarem Fluor als Regulierungsmittel des Molekulargewichts, verdünnt mit einem Inertgas;

oder

a2) die TFE-Oxidation unter Verwendung von Fluor oder Hypofluoriten der Formel



als radikalischen Initiator, worin R_f ein Perfluoralkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist, welches Verfahren im Temperaturbereich von -40°C bis -100°C bei einem Druck von 0 bis 12 bar betrieben wird, in einem inerten Lösungsmittel unter den Reaktionsbedingungen, welches auch Chlor enthält,

b) die thermische Behandlung des im Schritt a) erhaltenen peroxidischen Produkts bei einer Temperatur von 150°C bis 250°C , wahlweise in Gegenwart eines Molekulargewichtsregulators, welcher unter elementarem Fluor oder Hypofluorit der Formel (II) ausgewählt ist;

c) die Behandlung des im Schritt b) erhaltenen Polymers mit elementarem Fluor bei Temperaturen von 100°C bis 250°C , oder durch Behandlung mit Fluor in Gegenwart von UV-Strahlung bei Temperaturen im Bereich von -50°C bis 120°C .

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei im Schritt a1) das Fluor in einem Molverhältnis von Fluor/Tetrafluorethylen im Bereich von $2 \cdot 10^{-2}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$ vorzugsweise von $1,2 \cdot 10^{-2}$ – $1,7 \cdot 10^{-3}$, umgesetzt und mit dem Intergas in Volumsverhältnissen von 1/50 bis 1/1000 verdünnt wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, wobei im Schritt a1) die eingesetzten Lösungsmittel vorzugsweise die folgenden sind: Perfluorpropan (C_3F_8), Hydropentafluorethan ($\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$) und 2-Hydroheptafluorpropan ($\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$), $\text{C}_4\text{F}_9\text{H}$.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei das im Schritt a1) verwendete Fluor mit einem unter Stickstoff oder Helium ausgewählten Inertgas oder mit Sauerstoff verdünnt wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei im Schritt a2) chlorierte Lösungsmittel, vorzugsweise CF_2Cl_2 verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei CF_2Cl_2 in Mischung mit COF_2 verwendet wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei im Schritt a2) das Molverhältnis von Tetrafluorethylen/chemischem Initiator von 10 bis 200, vorzugsweise von 40 bis 120, beträgt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei im Schritt b) von der Verwendung von Fluor oder von Hypofluoriten der Formel (III) abgesehen wird, wenn die kinematische Viskosität des peroxidischen Rohprodukts niedriger als 5000 cSt ist.

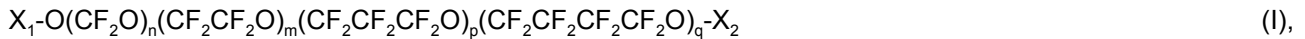
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei im Schritt b) das Fluor oder die Hypofluorite der Formel (III), wenn sie vorhanden sind, mit einem Durchsatz, ausgedrückt in Mol.h/kg Polymer von $1 \cdot 10^{-2}$ bis 3, vor-

zugsweise von 2·10² bis 2 eingesetzt werden.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei die Schritte a) und b) auf diskontinuierliche, halbkontinuierliche oder kontinuierliche Weise ausgeführt werden.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, wobei der Schritt c) diskontinuierlich ausgeführt wird.

12. Verwendung von Perfluorpolyethern der folgenden Formel:



worin:

- die sich wiederholenden Einheiten $-CF_2O-$, $-CF_2CF_2O-$,
 - $-CF_2CF_2CF_2O-$, $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$ entlang der Kette statistisch verteilt sind;
 - $-X_1$ und $-X_2$ Perfluoralkylkettenendgruppen sind, welche gleich oder voneinander verschieden sind, mit der Formel $-(CF_2)_zCF_3$, worin z eine ganze Zahl von 0 bis 3 darstellt;
 - n, m, p, q ganze Zahlen von 0 bis 100 sind,
- mit der Maßgabe, dass:
- wenigstens eine Zahl unter n, m, p und q von Null verschieden ist;
 - das Verhältnis zwischen den Sauerstoffatomen und den Kohlenstoffatomen O/C größer als 0,33 ist;
- wobei die Chloratome, ermittelt durch ¹⁹FNMR, fehlen; als Index-Matching-Medium in der Tauchlitographie bei einer Wellenlänge von 157 nm.

13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Perfluorpolyether ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 220 bis 60000, vorzugsweise von 285 bis 40000 aufweisen.

14. Verwendung nach Anspruch 12, wobei die Perfluorpolyether ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 220 bis 60000, vorzugsweise von 285 bis 40000, aufweisen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen