



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2006 000 036 T2 2008.03.13**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 702 940 B1**

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

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2006 000 036.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **06 003 453.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **21.02.2006**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.09.2006**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **11.07.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.03.2008**

(30) Unionspriorität:

MI20050383 10.03.2005 IT

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

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

(74) Vertreter:

**PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339
München**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung peroxidischer 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 bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Peroxidperfluorpolyethern mit einem Peroxidgehalt (PO), ausgedrückt in g an aktivem Sauerstoff pro 100 g Peroxidperfluorpolyether, kleiner oder gleich 1,2 durch Tetrafluorethylenphotooxidation (TFE-Photooxidation) in Gegenwart von umweltfreundlichen Lösungsmitteln.

[0002] Genauer gesagt bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung von Peroxidperfluorpolyethern mit einem Peroxidgehalt (PO) kleiner oder gleich 1,2 unter Verwendung eines Ersatz-Lösungsmittels (Drop-in-Lösungsmittels) für CFC 12 durch Tetrafluorethylenphotooxidation (TFE-Photooxidation).

[0003] Noch spezieller bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung, durch Tetrafluorethylenphotooxidation (TFE-Photooxidation), von Peroxidperfluorpolyethern mit einem Peroxidgehalt (PO) kleiner oder gleich 1,2 unter Verwendung eines Ersatz-Lösungsmittels CFC 12, mit dem im wesentlichen dieselben Peroxidpräkursoren erhalten werden können, aus denen die verschiedenen kommerziellen Produkte erhalten werden.

[0004] Bekanntermaßen werden Peroxidperfluorpolyether (PFPEs) als Präkursoren der verschiedensten Perfluorpolyether-basierenden Verbindungen verwendet, die kommerziell als Fomblin®Z und Fomblin®M bekannt sind.

[0005] Genauer gesagt wird das in Tabelle 1 angegebene Fomblin®Z ausgehend von Peroxidperfluorpolyethern mit der Formel



worin

- A und B, gleich oder verschieden voneinander, aus der Gruppe, gebildet aus -Cl, -F, -F₂CCl, -COF, -OCOF, -CF₃, ausgewählt sind;
- m, m1, n, n1 ganze Zahlen sind, durch die das nachstehende zahlenmittlere Molekulargewicht erhalten wird

und mit

- einem PO zwischen 0,5 und 1,0;
- einem m/n zwischen 0,5 und 0,8, wobei n von 0 verschieden ist;
- einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von 35.000-45.000,

erhalten.

[0006] Das in Tabelle 2 angegebene Fomblin®M wird ausgehend von Peroxidperfluorpolyethern mit der Formel (I), jedoch mit:

- einem PO zwischen 1,0 und 1,2;
- einem m/n zwischen 0,8 und 1,2, wobei n von 0 verschieden ist;
- einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von 35.000-45.000

erhalten.

[0007] Alle Peroxidperfluorpolyether der Formel (I) werden gemäß einem Verfahren hergestellt, das die TFE-Photooxidation bei Temperaturen zwischen -40 °C und -80 °C umfaßt, worin als Lösungsmittel Dichlordifluormethan (CFC-12) verwendet wird. Zur Herstellung der obigen Präkursoren hält man sich an die Lehren von USP 3,715,378, USP 4,451,646.

[0008] Aus den Peroxidpräkursoren der Formel (I) werden durch Eliminierung der Peroxidbindungen durch Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 160 °C und 250 °C und anschließende Fluorierung der -COF- und -OCOF-Endgruppen, beispielsweise gemäß der Beschreibung in Marchionni G., Srinivasan P., „Proceedings of the Fluoropolymer Conference 1992“, UMIST Manchester 1992, Dokument 14, nicht funktionalisierte Perfluorpolyether mit der Formel:



erhalten, worin

- r, q ganze Zahlen sind, so daß das r/q-Verhältnis zwischen 0,5 und 1,2 liegt, wobei q verschieden ist von 0;
- das zahlenmittlere Molekulargewicht zwischen 1.000 und 30.000 liegt;
- die Kettenendgruppen T und T', gleich oder verschieden voneinander, nicht-funktionale Endgruppen vom $-(CF_2)_pZ$ -Typ sind, worin p eine ganze Zahl ist und 0 oder 1 sein kann, und Z ein Halogen, ausgewählt aus Fluor und Chlor, ist.

[0009] Siehe auch die Veröffentlichung von Sianesi et. al., „Organic Fluorine Chemistry, Principles and Commercial Applications“, Plenum Press 1994, Seiten 431-461; insbesondere die Seiten 431-440.

[0010] Die Transformation von Verbindungen der Formel (I) in Verbindungen der Formel (II) impliziert eine vernachlässigbare Variation des Verhältnisses $(CF_2CF_2O)/(CF_2O)$, d. h. das m/n-Verhältnis des Peroxidpräkursors (I) bleibt im wesentlichen gleich zu dem r/q-Verhältnis von Verbindung (II). Die Perfluorpolyether der Formel (II) werden der Molekulardestillation unterzogen, um die verschiedenen kommerziellen Sorten der in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Produkte zu erhalten. Die Destillationen verändern die Verhältnisse zwischen (CF_2CF_2O) - und (CF_2O) -Einheiten nicht. Daher haben die kommerziellen Produkte Fomblin[®]M und Fomblin[®]Z im wesentlichen die gleichen $(CF_2CF_2O)/(CF_2O)$ -Verhältnisse wie ihre Peroxidpräkursoren (I). Zum Erhalt der kommerziellen Nicht-Peroxid-Produkte ist es daher wichtig, daß beide der oben genannten Klassen spezieller Präkursoren verfügbar sind.

[0011] Die Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) unter Verwendung von CFC 12 erfordern mehrere und schwierige Bemühungen hinsichtlich der Modifikationen der Reaktionsbedingungen zur Herstellung der obigen beiden Präkursorarten, aus denen die kommerziellen Produkte mit den in den Tabellen 1 und 2 angegebenen technischen Spezifikationen erhalten werden. Bekanntermaßen sind CFCs, gemäß dem Montreal Protocol und seinen Ergänzungen jedoch verboten worden oder werden demnächst verboten.

[0012] Es sollte ein Verfahren zur Herstellung der Präkursoren der Formel (I) mit den obigen PO-, Molekulargewichts- und m/n-Werten, durch die Verwendung eines umweltfreundlichen Lösungsmittels im Hinblick auf Ozon (ODP) und bevorzugt mit einem geringen Treibhauseffekt (GWP), das ein Ersatz-Lösungsmittel für CFC-12 ist, mit dem dieselben Peroxidpräkursoren, insbesondere dieselben Peroxidpräkursoren der beiden obigen Klassen, erhalten werden können, verfügbar sein.

[0013] USP 5,777,291, im Namen des Anmelders, verweist auf Perfluorpropan (FC 218) als Ersatz für CFC-12. Im Betrieb unter denselben Verfahrensbedingungen: Reaktorvolumen, Fließgeschwindigkeiten gasförmige Reaktanten, Strahlungsfluß, Reaktionstemperatur, werden jedoch Peroxidperfluorpolyether der Formel (I) mit anderen m/n-Verhältnissen als denen, die beim Betrieb mit CFC-12 erhalten wurden, erhalten. Genauer gesagt werden Peroxidperfluorpolyether mit einem m/n-Verhältnis, das höher ist als das, das mit CFC-12 erhalten wurde, erhalten. Daher haben die entsprechenden Derivate der Formel (II) ein höheres r/q-Verhältnis. Diese Verhältnisvariationen sind in den obigen kommerziellen Produkten nicht zulässig, da sie mit gut definierten technischen Spezifikationen verkauft werden. Tatsächlich benötigen die Endverbraucher Produkte mit Spezifikationen, da ihre Verfahren und/oder Produkte von den gut definierten technischen Spezifikationen der in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Produkte abhängen. Wenn aus kommerzieller Sicht die Produkte nicht innerhalb dieser Spezifikationen liegen, werden sie vom Verbraucher nicht akzeptiert, um zu vermeiden, daß durch deren Verwendung die Leistungen der Endprodukte oder -verfahren schwanken. Wenn beispielsweise die Perfluorpolyether der Formel (II) andere r/q-Verhältnisse als die kommerziellen Produkte aus den Tabellen 1 und 2 haben, zeigen sie physiko-chemische Eigenschaften, wie zum Beispiel Viskosität, Dichte und Tg (Glasübergangstemperatur), die sich von denen der kommerziellen Produkte aus den Tabellen 1 und 2 unterscheiden, und sind daher den Anforderungen des Nutzers nicht gewachsen.

[0014] Die obigen Eigenschaften sind für die Perfluorpolyether Fomblin[®]Z und Fomblin[®]M wesentlich, da sie im allgemeinen als Schmieröle oder -fette unter Bindungen verwendet werden, die breite Temperaturbereiche erfordern, wie zum Beispiel zwischen -100 °C und +250 °C.

[0015] USP 5,783,789, im Namen des Anmelders, verweist auf HFC 125 (Pentafluorethan) als Lösungsmittel bei der TFE-Photooxidation. Gemäß diesem Patent agieren Gemische aus HFC 125 mit C₃-C₇-Perfluorkohlenstoffen ähnlich wie HFC 125. Die vom Anmelder durchgeführten Tests haben jedoch gezeigt, daß mit HFC 125 Peroxidperfluorpolyether mit einem hohem Molekulargewicht (zahlenmittleres Molekulargewicht), zum Beispiel höher als 30.000 Dalton, nicht synthetisiert werden können. Bei dem Versuch Produkte mit Molekulargewichten zwischen 35.000 und 45.000 herzustellen, kommt es zu einer unkontrollierten Trennung des Peroxidproduktes. Dies führt zu Verstopfungen in der Anlage, reduziert den Wärmeaustausch und verursacht Produkts-

tagnationen mit Explosionsrisiken, wenn der PO-Wert über 4,5 steigt. Tatsächlich findet unter diesen Synthebedingungen eine unkontrollierte Erhöhung des PO statt. Daher weist das Verfahren unter Verwendung von HFC-125 als Lösungsmittel Nachteile dahingehend auf, daß die Peroxid-PFPEs der Formel (I) mit zahlenmittleren Molekulargewichten im Bereich von 35.000-45.000, die zum Erhalt der kommerziellen Produkte aus den Tabellen 1 und 2 notwendig sind, nicht hergestellt werden können.

[0016] Die EP-Anmeldung 04 022 780.3, im Namen des Anmelders, beschreibt HFC-227ea (2-Hydroheptafluorpropan) als Lösungsmittel in TFE-Photooxidationsverfahren. Arbeitet man jedoch unter denselben Bedingungen wie CFC-12, erhält man Peroxidperfluorpolyether der Formel (I) mit anderen m/n-Verhältnissen als denen, die man unter Verwendung von CFC-12 erhalten hat. Genauer gesagt erhält man Peroxidperfluorpolyether mit einem niedrigeren m/n-Verhältnis. Die Folge ist, daß die entsprechenden Derivate der Formel (II) ein niedrigeres r/q-Verhältnis aufweisen. Wie oben erwähnt, bedeutet dies den Erhalt von Produkten mit anderen physiko-chemischen Eigenschaften wie Viskosität, Dichte und Tg als denen der kommerziellen Produkte aus den Tabellen 1 und 2.

[0017] Man verlangte daher nach einem Verfahren zur Herstellung der Präkursoren der Formel (I) mit den obigen PO-, Molekulargewichts- und m/n-Werten, unter Verwendung eines Lösungsmittels, das umweltfreundlich und ein Ersatz für CFC-12 ist, mit dem im wesentlichen dieselben Peroxidpräkursoren wie die der obigen Klassen erhalten werden können.

[0018] Überraschend und unerwartet ist herausgefunden worden, daß die obigen Nachteile wie nachstehend beschrieben überwunden werden können.

[0019] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Peroxidperfluorpolyethern mit einem Peroxidgehalt (PO) kleiner als oder gleich 1,2 der Formel:



worin

- A, B, gleich oder verschieden voneinander, aus der Gruppe, gebildet aus -Cl, -F, -F₂CCl, -COF, -OCOF, -CF₃, ausgewählt sind;
- m, m1, n, n1 ganze Zahlen sind, so daß das (m + m1)/(n + n1)-Verhältnis zwischen 0,6 und 1,3 liegt, wobei (n + n1) verschieden von 0 ist und das m/n-Verhältnis zwischen 0,5 und 1,2 liegt, wobei n verschieden von 0 ist;
- das zahlenmittlere Molekulargewicht im Bereich von 35.000-45.000 liegt,

wobei:

- wenn m/n zwischen 0,5 und 0,8 liegt (wobei n verschieden von 0 ist), der PO zwischen 0,5 und 1,0 liegt;
- wenn m/n zwischen mehr als 0,8 und 1,2 liegt (wobei n verschieden von 0 ist), der PO zwischen mehr als 1,0 und 1,2 liegt;

durch Tetrafluorethylenphotooxidation (TFE-Photooxidation) in Gegenwart von UV-Licht bei niedriger Temperatur, bevorzugt -80 °C bis -40 °C, stärker bevorzugt -65 °C bis -50 °C, in Gegenwart eines Gemisches aus Lösungsmitteln, gebildet aus HFC-227 (Heptafluorpropan) und einem Lösungsmittel, ausgewählt aus HFC-125 (Pentafluorethan) und FC-218 (Perfluorpropan), in einem Volumenverhältnis HFC 125 (oder FC 218)/HFC 227 zwischen 90/10 und 10/90, bevorzugt zwischen 85/15 und 30/70, in Gegenwart eines Kettenüberträgers.

[0020] Bevorzugt wird der Kettenüberträger aus Fluor, verdünnt mit einem Inertgas, oder Chlortrifluorethylen ausgewählt.

[0021] Als Lösungsmittel können auch ternäre Gemische aus HFC-227 mit HFC-125 und FC-218 verwendet werden.

[0022] Im allgemeinen wird die TFE-Konzentration zwischen 0,005 und 0,06 mol/Liter des Reaktionsgemisches, bevorzugt zwischen 0,01 und 0,05 mol/Liter liegen. Daher hat TFE eine Fließgeschwindigkeit, mit der diese Konzentrationen erhalten werden können.

[0023] Die Sauerstoffmenge reicht im allgemeinen zur Sättigung des Reaktionsgemisches aus. Im allgemeinen wird ein molarer Überschuß an Sauerstoff in bezug auf TFE verwendet und der Sauerstoffpartialdruck liegt im allgemeinen zwischen 0,1 und 2 atm, bevorzugt zwischen 0,2 und 1 atm.

[0024] Bevorzugt liegt das Volumenverhältnis HFC 125/HFC 227 zwischen 90/10 und 40/60, stärker bevorzugt zwischen 85/15 und 70/30.

[0025] Bevorzugt liegt das Volumenverhältnis FC 218/HFC 227 zwischen 70/30 und 30/70.

[0026] HFC 125/227-Gemische sind aufgrund ihres geringen Umwelteinflusses (geringer GWP) bevorzugt.

[0027] Das UV-Licht mit einer Wellenlänge zwischen 200 und 350 nm wird in Bezug auf das Reaktorvolumen mit einer Strahlungsleistung zwischen 5 und 40 W/Liter, bevorzugt zwischen 10 und 30 W/Liter des Reaktionsgemisches verwendet.

[0028] Die Peroxidperfluorpolyetherpräkursoren (I) von Fomblin®Z aus Tabelle 1 haben einen PO zwischen 0,5 und 1,0, ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 35.000-45.000 und ein m/n-Verhältnis zwischen 0,5 und 0,8. Zur Herstellung dieser Peroxidperfluorpolyether mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung arbeitet man bevorzugt unter den folgenden Bedingungen:

- einer Temperatur zwischen -55°C und -50°C ;
- einer TFE-Eintragsflußrate pro Volumeneinheit zwischen 10 und 30 $\text{kg}/(\text{h}\cdot\text{m}^3)$;
- einer O_2 -Eintragsflußrate die so ist, daß das Molverhältnis O_2/TFE zwischen 1,1 und 3 liegt;
- einem Volumenverhältnis HFC 125/227 zwischen 85/15 und 70/30, oder einem Volumenverhältnis FC-218/HFC-227 zwischen 70/30 und 30/70;

in Gegenwart eines Kettenüberträgers, ausgewählt aus Fluor, verdünnt mit einem Inertgas, oder Chlortrifluorethylen, in einer solchen Menge, daß das Molverhältnis von Kettenüberträger/Tetrafluorethylen zwischen $1\cdot 10^2$ und $1\cdot 10^{-3}$ liegt und, im Falle von Fluor, der Kettenüberträger mit dem Inertgas in Volumenverhältnissen von 1/50 bis 1/1.000 verdünnt ist.

[0029] Die Peroxidperfluorpolyether (I), aus denen Fomblin®M aus Tabelle 2 erhalten wird, haben einen PO zwischen 1,0 und 1,2, ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 35.000

- 45.000 und ein m/n-Verhältnis zwischen 0,8 und 1,2. Zur Herstellung dieser Peroxidperfluorpolyether mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung arbeitet man bevorzugt unter den folgenden Bedingungen:
- einer Temperatur zwischen -65°C und -55°C ;
- einer TFE-Eintragsflußrate pro Volumeneinheit zwischen 10 und 30 $\text{kg}/(\text{h}\cdot\text{m}^3)$;
- einer O_2 -Eintragsflußrate, die so ist, daß das Molverhältnis O_2/TFE zwischen 1,1 und 3 liegt;
- einem Volumenverhältnis HFC 125/227 zwischen 85/15 und 70/30, oder einem Volumenverhältnis FC-218/HFC-227 zwischen 70/30 und 30/70;

in Gegenwart eines Kettenüberträgers, ausgewählt aus Fluor, verdünnt mit einem Inertgas, oder Chlortrifluorethylen, in einer solchen Menge, daß das Molverhältnis von Kettenüberträger/Tetrafluorethylen zwischen $1\cdot 10^{-2}$ und $1\cdot 10^{-3}$ liegt und, im Falle von Fluor, der Kettenüberträger mit dem Inertgas in Volumenverhältnissen von 1/50 bis 1/1.000 verdünnt ist.

[0030] Die kommerziell als Fomblin®M bekannten Produkte werden in einem breiten Temperaturbereich zwischen -80°C und $+300^{\circ}\text{C}$ als Schmieröle, als Grundlagen für fluorierte Schmierfette, als Hydraulikflüssigkeiten in Gegenwart ionisierender Strahlung verwendet.

[0031] Die kommerziell als Fomblin®Z bekannten Produkte werden in einem breiteren Temperaturbereich als dem von Fomblin®M, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, zum Beispiel in Raumfahrtanwendungen verwendet.

[0032] Wie bereits erwähnt, stellt das Verfahren der vorliegenden Erfindung Gemische aus Ersatz-Lösungsmitteln für CFC 12 bei der Herstellung kommerzieller Perfluorpolyether bereit. Insbesondere ermöglicht das Verfahren der vorliegenden Erfindung den Austausch des CFC-12-Lösungsmittels ohne Modifizierung der Betriebsbedingungen des TFE-Photooxidationsverfahrens zur Herstellung kommerzieller Perfluorpolyether und daher ohne Steigerung der Kosten, den Erhalt von Peroxidperfluorpolyethern mit derselben Struktur wie die der Formel (I), aus denen die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Perfluorpolyether, die der Markt fordert und die vermarktet werden, erhalten werden.

[0033] Einige veranschaulichende aber nicht einschränkende Beispiele der vorliegenden Erfindung folgen.

Beispiele

Charakterisierung

Iodometrische Analyse

[0034] Die Analyse des Peroxidgehalts (PO) wird gemäß dem folgenden Verfahren durchgeführt: Man löst eine abgewogene Menge Polymer (einige Gramm) in etwa 20 ml Galden® ZT 130, 1 ml Essigsäure und 30 ml Natriumiodidlösung bei 5 % in Isopropylalkohol werden zugegeben. Das Gemisch wird 15 Minuten kräftig gerührt und das Iod, das sich aus der Reaktion mit dem Peroxid entwickelte, wird mit einer wässrigen Lösung aus Natriumthiosulfat mit einem bekannten Titer unter Verwendung eines potenziometrischen Titriergerätes, Mettler DL40, ausgestattet mit einer Platinelektrode und einer Referenzelektrode, titriert.

[0035] Der Peroxidgehalt (PO) wird in Gramm aktiver Sauerstoff (MW = 16) pro 100 Gramm Peroxidperfluorpolyether ausgedrückt.

¹⁹F-NMR-Analyse

[0036] Das Molekulargewicht wird durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie unter Verwendung eines Gerätes, das bei einer Frequenz von 400 MHz arbeitet, bestimmt. Das Spektrum zeigt die Signale, hervorgerufen durch die Fluoratome, die mit den Kettenendgruppen verbunden sind wie CF₃O-, CF₃CF₂O-, ClCF₂O-, ClCF₂CF₂O-, FC(O)CF₂O-, FC(O)O- und der Wiederholungseinheiten in der polymeren Kette (CF₂CF₂O), (CF₂O), (CF₂CF₂OO), (CF₂OO). Aus dem Verhältnis zwischen den Signalen der Fluoratome, die mit den Endgruppen verbunden sind, und denen der Wiederholungseinheiten in den polymeren Ketten wird das zahlenmittlere Molekulargewicht berechnet.

BEISPIEL 1

Herstellung eines Peroxidperfluorpolyethers (PFPE) mit einem PO = 1,05 % unter Verwendung eines HFC-125/227ea-Gemisches

[0037] Die kontinuierliche Photosyntheseanlage ist ausgestattet mit: einer Hochdruckquecksilberlampe, eingelassen in die koaxiale Hülle des zylindrischen 30-Liter-Reaktors und gekühlt mittels zirkulierendem, demineralisiertem Wasser; mit Reaktionsgaszuführleitungen und einer Abzugsleitung für das Reaktionsgemisch, verbunden mit einer Säule für das Eindampfen des Reaktionslösungsmittels aus dem Produkt.

[0038] Der Reaktor wurde auf -65 °C abgekühlt und 50 kg des HFC-125/227ea-Gemisches, 72/28 Gew./Gew., wurden entsprechend einem Volumenverhältnis von 75/25 eingeführt.

[0039] Dann wurden zuerst 250 NI/h Sauerstoff eingeführt und unmittelbar danach wurde die Quecksilberlampe mit einer Strahlungsleistung gleich 330 W in einem UV-Wellenlängenbereich zwischen 200 und 350 nm angeschaltet.

[0040] Dann wurden 0,8 kg/h Tetrafluorethylen zusammen mit dem Sauerstoff und 0,3 NI/h CTFE (CF₂CFCl) durch einen anderen Wirbeleinflaß eingespeist. Die Extraktionsfließgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches ist derart, daß eine konstante Konzentration des Peroxidperfluorpolyethers in dem Lösungsmittel, in der Größenordnung von 7 %, vorliegt.

[0041] Das unter den stationären Bedingungen erhaltene Produkt hatte die folgenden Merkmale: einen Peroxidgehalt (PO), bestimmt durch iodometrische Analyse, von 1,05 g aktiver Sauerstoff/100 g Polymer. Die ¹⁹F-NMR-Analyse bestätigte die folgende Struktur: A-CF₂O(CF₂O)_n(CF₂CF₂O)_m(CF₂OO)_{n1}(CF₂CF₂OO)_{m1}-CF₂-B, worin die Endgruppen -CF₂-A und -CF₂-B gleich oder verschieden voneinander sind. Die Endgruppen und die jeweiligen Molprozentage in Bezug auf alle Endgruppen waren wie folgt: -CF₃ 22,00 %; -CF₂Cl 36,9 %; -CF₂COF 41,1 %. Das zahlenmittlere Molekulargewicht betrug 41.000; m = 203,43, m1 = 20,21, n = 216,41, n1 = 5,50, woraus sich ein m/n-Verhältnis = 1,04 ergab.

BEISPIEL 2 (Vergleich)

[0042] Das Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von CFC-12 als Lösungsmittel. Der erhaltene Peroxid-PFPE hatte einen PO, bestimmt durch iodometrische Analyse, von 1,1 g aktiver Sauerstoff/100

g Polymer. Die ^{19}F -NMR-Analyse bestätigte die folgende Struktur: $\text{A-CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{OO})_{n1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OO})_{m1}\text{-CF}_2\text{-B}$, worin die Endgruppen $\text{-CF}_2\text{-A}$ und $\text{-CF}_2\text{-B}$ gleich oder verschieden voneinander sind. Die Endgruppen und die jeweiligen Molprozent in bezug auf alle Endgruppen waren wie folgt: -CF_3 15,3 %; $\text{-CF}_2\text{Cl}$ 42,23 %; $\text{-CF}_2\text{COF}$ 42,45 %. Das zahlenmittlere Molekulargewicht betrug 37.300; $m = 196,70$, $m1 = 18,83$, $n = 175,41$, $n1 = 5,12$; $m/n = 1,12$.

[0043] Durch einen Vergleich der Daten aus Beispiel 1 mit den Daten aus Beispiel 2 (Vergleich) ergab sich, daß die Peroxid-PFPEs, die mit dem HFC 125/227ea-Gemisch der Erfindung erhalten wurden, denen, die unter Verwendung von CFC-12 erhalten wurden, im wesentlichen ähnlich sind, da sie im wesentlichen dasselbe zahlenmittlere Molekulargewicht (MW), denselben PO und dasselbe m/n-Verhältnis von den Etherstrukturen, ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$), (CF_2O), haben.

BEISPIEL 3 (Vergleich)

[0044] Das Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch nur unter Verwendung von HFC-227ea als Lösungsmittel, anstelle des HFC-227-Gemisches mit HFC-125 (oder mit FC-218) der vorliegenden Erfindung.

[0045] Der erhaltene Peroxid-PFPE hatte einen Peroxidgehalt (PO), bestimmt durch indometrische Analyse, von 1,25 g aktiver Sauerstoff/100 g Polymer. Die ^{19}F -NMR-Analyse bestätigte die folgende Struktur: $\text{A-CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{OO})_{n1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OO})_{m1}\text{-CF}_2\text{-B}$, worin die Endgruppen $\text{-CF}_2\text{-A}$ und $\text{-CF}_2\text{-B}$ gleich oder verschieden voneinander sind. Die Endgruppen und die jeweiligen Molprozent in bezug auf alle Endgruppen waren wie folgt: -CF_3 30,3 %; $\text{-CF}_2\text{Cl}$ 22,23 %; $\text{-CF}_2\text{COF}$ 47,5 %. Das zahlenmittlere Molekulargewicht betrug 37.300; $m = 180,31$, $m1 = 21,53$, $n = 272,58$, $n1 = 12,81$; $m/n = 0,66$.

[0046] Durch einen Vergleich von Beispiel 1 mit Beispiel 3 (Vergleich) ergab sich, daß das unter Verwendung von reinem HFC-227ea erhaltene Produkt, auch mit einem Molekulargewicht und PO-Werten, die zur Herstellung der kommerziellen Produkte aus Tabelle 2 (Fomblin[®]M) geeignet sind, ein viel geringeres m/n-Strukturverhältnis als die zur Herstellung des Fomblin[®]M erforderlichen Werte ($m/n = 0,8\text{-}1,2$) zeigt.

BEISPIEL 4

Herstellung eines Peroxidperfluorpolyethers (PFPE) mit einem PO = 1,2 % unter Verwendung eines HFC-227ea/FC-218-Gemisches

[0047] Man arbeitet unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 1, jedoch unter Verwendung eines HFC-227ea/FC-218-Gemisches in einem 53/47 Gew./Gew.-Verhältnis, das einem Volumenverhältnis von 50/50 entspricht, und mit verringerten Fließgeschwindigkeiten von 0,53 kg/h TFE, 0,2 NI/h CTFE und 250 NI/h O_2 .

[0048] Es wurde ein Peroxidrohprodukt mit einem PO gleich 1,2 mit der Formel $\text{A-CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{OO})_{n1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OO})_{m1}\text{-CF}_2\text{-B}$ erhalten, worin die Endgruppen $\text{-CF}_2\text{-A}$ und $\text{-CF}_2\text{-B}$ gleich oder verschieden voneinander sind. Die Endgruppen und die jeweiligen Molprozent in bezug auf alle Endgruppen waren wie folgt: -CF_3 31,7 %; $\text{-CF}_2\text{Cl}$ 33,1 %; $\text{-CF}_2\text{COF}$ 35,2 %. Das zahlenmittlere Molekulargewicht betrug 43.000; $m = 187,09$, $m1 = 41,86$, $n = 223,73$, $n1 = 12,26$, woraus sich ein m/n-Verhältnis = 0,84 ergab.

BEISPIEL 5

Erhalt der kommerziellen Produkte Fomblin[®]M aus einem Peroxidperfluorpolyether (PFPE) (I)

[0049] Der in Beispiel 1 erhaltene Peroxidperfluorpolyether wurde durch Wärmebehandlung reduziert.

[0050] Es wurde ein 1-Liter-Glaskolben verwendet, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, einer Hülle zur Temperaturkontrolle, einem Tropftrichter, einer Zweiwegerohrleitung für den Fluoreinlaß (F_2 ; Überträger) und einem Reaktionsgasauslaß (hauptsächlich COF_2), einem Glaswirbeleinlaß für den kontinuierlichen Ausfluß des behandelten Produktes, so daß das Niveau der Reaktionsmasse konstant gehalten wird.

[0051] 390 g des in Beispiel 1 erhaltenen Peroxidperfluorpolyethers wurden unter Rühren eingeführt, wobei mit einem Ölbad bis auf eine Temperatur von 230 °C erhitzt wurde. Dann wurden der Peroxidperfluorpolyether mit einer Fließgeschwindigkeit gleich 280 Gramm/h und gleichzeitig der Überträger mit einer Fließgeschwin-

digkeit von 0,5 NI/h in den Reaktor eingespeist.

[0052] Diese Fließgeschwindigkeiten wurden während des gesamten Tests, der 10 Stunden dauerte, gehalten.

[0053] 2.560 g eines im wesentlichen Nicht-Peroxidproduktes mit einer Ausbeute von 80 % wurden erhalten, die dann in einem gerührten Reaktor auf 240 °C erhitzt, bis die Eliminierung der kleinen Mengen an restlichem PO abgeschlossen war, und fluoriert wurden.

[0054] Das erhaltene Produkt hatte die folgende Formel: $T-CF_2O(CF_2CF_2O)_r(CF_2O)_qCF_2-T'$, worin die Endgruppen $-CF_2T$ und $-CF_2T'$ gleich oder verschieden sind. Die Endgruppen und die jeweiligen Molprozentage in bezug auf alle Endgruppen waren wie folgt: $-CF_3$ 77,57 %; $-CF_2Cl$ 22,42 %; das zahlenmittlere Molekulargewicht ist gleich 20.000; $r = 109,3$ und $q = 111$, was ein r/q -Verhältnis zwischen den Ethereinheiten gleich 0,98 ergab.

[0055] Das Produkt wurde dann durch Molekulardestillation unter Vakuum fraktioniert, wodurch die in Tabelle 2 angegebenen kommerziellen Produkte Fomblin®M erhalten wurden.

[0056] Durch einen Vergleich des m/n -Verhältnisses des Peroxid-PFPEs mit dem r/q -Verhältnis des daraus erhaltenen Produktes wird ersichtlich, daß die Wärmebehandlung das Verhältnis zwischen den Ethereinheiten $(CF_2CF_2O)/(CF_2O)$ nicht wesentlich verändert.

BEISPIEL 6

Herstellung eines Peroxidperfluorpolyethers (PFPE) mit einem PO = 0,94 % unter Verwendung eines HFC-125/227ea-Gemisches

[0057] Das Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung einer Reaktionstemperatur gleich $-55^\circ C$. Der erhaltene Peroxidperfluorpolyether hatte einen PO, bestimmt durch indometrische Analyse, von 0,94 g aktivem Sauerstoff/100 g Polymer. Die ^{19}F -NMR-Analyse bestätigte die folgende Struktur: $A-CF_2O(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_m(CF_2OO)_{n1}(CF_2CF_2OO)_{m1}-CF_2-B$, worin die Endgruppen $-CF_2-A$ und $-CF_2-B$ gleich oder verschieden voneinander sind. Die Endgruppen und die jeweiligen Molprozentage in bezug auf alle Endgruppen waren wie folgt: $-CF_3$ 29,3 %; $-CF_2Cl$ 33,2 %; $-CF_2COF$ 37,5 %. Das zahlenmittlere Molekulargewicht betrug 37.200; $m = 166,50$, $m1 = 15,31$, $n = 234,91$, $n1 = 4,39$, $m/n = 0,71$.

BEISPIEL 7 (Vergleich)

[0058] Das Beispiel 6 wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von CFC-12 als Lösungsmittel. Der erhaltene Peroxid-PFPE hatte einen PO, bestimmt durch indometrische Analyse, von 0,92 g aktivem Sauerstoff/100 g Polymer. Die ^{19}F -NMR-Analyse bestätigte die folgende Struktur: $A-CF_2O(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_m(CF_2OO)_{n1}(CF_2CF_2OO)_{m1}-CF_2-B$, worin die Endgruppen $-CF_2-A$ und $-CF_2-B$ gleich oder verschieden voneinander sind. Die Endgruppen und die jeweiligen Molprozentage in bezug auf alle Endgruppen waren wie folgt: $-CF_3$ 25,3 %; $-CF_2Cl$ 37,4 %; $-CF_2COF$ 37,1 %. Das zahlenmittlere Molekulargewicht betrug 37.000; $m = 172,43$, $m1 = 15,86$, $n = 220,18$, $n1 = 4,55$, $m/n = 0,78$.

[0059] Durch einen Vergleich der Daten aus Beispiel 6 mit den Daten aus Beispiel 7 (Vergleich) ergab sich, daß die Peroxid-PFPEs, die mit dem HFC 125/227ea-Gemisch der Erfindung erhalten wurden, denen, die unter Verwendung von CFC-12 erhalten wurden, im wesentlichen ähnelten, da sie im wesentlichen dasselbe zahlenmittlere Molekulargewicht (MW), denselben PO und dasselbe m/n -Verhältnis zwischen den Etherstrukturen (CF_2CF_2O) , (CF_2O) zeigten.

BEISPIEL 8 (Vergleich)

[0060] Das Beispiel 6 wurde wiederholt, jedoch nur unter Verwendung von FC 218 als Lösungsmittel.

[0061] Der erhaltene Peroxid-PFPE hatte einen PO, bestimmt durch indometrische Analyse, von 1,24 g aktivem Sauerstoff/100 g Polymer. Die ^{19}F -NMR-Analyse bestätigte die folgende Struktur: $A-CF_2O(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_m(CF_2OO)_{n1}(CF_2CF_2OO)_{m1}-CF_2-B$, worin die Endgruppen $-CF_2-A$ und $-CF_2-B$ gleich oder verschieden voneinander sind. Die Endgruppen und die jeweiligen Molprozentage in bezug auf alle Endgruppen waren wie folgt: $-CF_3$ 15,2 %; $-CF_2Cl$ 42,7 %; $-CF_2COF$ 42,1 %. Das zahlenmittlere Molekulargewicht

betrug 38.200; $m = 218,17$, $m_1 = 17,23$, $n = 155,83$, $n_1 = 4,05$, $m/n = 1,4$.

[0062] Durch den Vergleich von Beispiel 6 mit Beispiel 8 (Vergleich) wird ersichtlich, daß die nur unter Verwendung von FC-218 erhaltenen Peroxid-PFPEs ein m/n -Verhältnis außerhalb des Bereiches der Werte, die zur Herstellung des kommerziellen Fomblin[®]M ($m/n = 0,8-1,2$) und Fomblin[®]Z ($m/n = 0,5-0,8$) erforderlich sind, zeigen.

BEISPIEL 9 (Vergleich)

[0063] Das Beispiel 6 wurde wiederholt, jedoch nur unter Verwendung von HFC 125 als Lösungsmittel.

[0064] Nach 4 Stunden wurde der Test unterbrochen, da sich der Peroxidperfluorpolyether aus dem Reaktionslösungsmittel abtrennte. Die Reaktionsumgebung war nicht homogen, ein unkontrollierter Anstieg des PO und des Molekulargewichtes wurde erhalten: der Peroxidgehalt, bestimmt durch indometrische Analyse, betrug 4,5 g aktiver Sauerstoff/100 g Polymer.

BEISPIEL 10

Erhalt der kommerziellen Produkte Fomblin[®]Z aus einem Peroxidperfluorpolyether (PFPE) (I)

[0065] 3.180 g des Peroxidperfluorpolyethers aus Beispiel 6 mit einem m/n -Verhältnis = 0,71, erhalten unter Verwendung des HFC-125/227ea-Gemisches, wurden gemäß dem Verfahren aus Beispiel 5 wärmebehandelt und fluoriert.

[0066] 2.350 g eines Produktes, entsprechend einer Ausbeute von 74 %, mit der folgenden Formel wurden erhalten: $T-CF_2O(CF_2CF_2O)_r(CF_2O)_qCF_2-T'$, worin die Endgruppen $-CF_2T$ und $-CF_2T'$ gleich oder verschieden sind. Die Endgruppen und die jeweiligen Molprozentage in bezug auf alle Endgruppen waren wie folgt: $-CF_3$ 75,1 %; $-CF_2Cl$ 24,9 %; das zahlenmittlere Molekulargewicht ist gleich 20.500; $r = 94,3$ und $q = 144,9$, was ein r/q -Verhältnis zwischen den Ethereinheiten gleich 0,65 ergab.

[0067] Das Produkt wurde dann durch Molekulardestillation unter Vakuum fraktioniert, wodurch die in Tabelle 1 angegebenen kommerziellen Produkte Fomblin[®]Z erhalten wurden.

[0068] Durch einen Vergleich des m/n -Verhältnisses des Peroxid-PFPEs mit dem r/q -Verhältnis des daraus erhaltenen Produktes wird ersichtlich, daß die Wärmebehandlung das Verhältnis zwischen den Ethereinheiten (CF_2CF_2O), (CF_2O) nicht wesentlich verändert.

BEISPIEL 11 (Vergleich)

[0069] Das Beispiel 10 wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von 3.195 g des Peroxidperfluorpolyethers aus Beispiel 8 (Vergleich), erhalten unter Verwendung von FC-218 und mit einem m/n -Verhältnis = 1,4.

[0070] 2.560 g eines Produktes, entsprechend einer Ausbeute von 80 %, mit der folgenden Formel wurden erhalten: $T-CF_2O(CF_2CF_2O)_r(CF_2O)_qCF_2-T'$, worin die Endgruppen $-CF_2T$ und $-CF_2T'$ gleich oder verschieden sind. Die Endgruppen und die jeweiligen Molprozentage in bezug auf alle Endgruppen waren wie folgt: $-CF_3$ 72,1 %; $-CF_2Cl$ 27,9 %; das zahlenmittlere Molekulargewicht ist gleich 19.900; $r = 119,4$ und $q = 91,6$, was ein r/q -Verhältnis zwischen den Ethereinheiten gleich 1,3 ergab.

[0071] Durch den Vergleich der Daten aus Beispiel 10 mit denen aus Beispiel 11 (Vergleich) ergab sich, daß die Nicht-Peroxidperfluorpolyether ein r/q -Verhältnis zwischen den Ethereinheiten außerhalb des Bereiches, der für die in Tabelle 1 angegebenen kommerziellen Produkte Fomblin[®]Z erforderlich sind, zeigten.

[0072] Ferner wird durch einen Vergleich des m/n -Verhältnisses des Peroxid-PFPEs mit dem r/q -Verhältnis des hier erhaltenen Produktes ersichtlich, daß die Wärmebehandlung das Verhältnis zwischen den Ethereinheiten (CF_2CF_2O), (CF_2O) nicht wesentlich beeinflußt.

Tabelle 1. Fomblin® Z

kommerzieller Name	Farbe	MW	r/q (NMR)	Viskosität bei 20 °C (cSt)	Viskosität bei 40 °C (cSt)	Viskosität bei 100 °C (cSt)	V.I.	P.P. (°C)	Verlust beim Eindampfen % (22 h) 149 °C	Verlust beim Eindampfen % (22 h) 204 °C	Dichte bei 20 °C (g/ml)	Oberflächen- spannung bei 20 °C (Dyn/cm)
Z 03	farblos	4000	0,7	30	18	5,6	317	-90	6	-	1,82	23
Z 15	farblos	8000	0,7	160	92	28	334	-80	0,2	1,2	1,84	24
Z 25	farblos	9500	0,7	260	159	49	358	-75	<1. r.	0,4	1,85	25
Z 60	farblos	13000	0,7	600	355	98	360	-63	<1. r.	0,2	1,85	25

Tabelle 2. Fomblin® M

kommerzieller Name	Farbe	MW	m/n (NMR)	Viskosität bei 20 °C (cSt)	Viskosität bei 40 °C (cSt)	Viskosität bei 100 °C (cSt)	V.I.	P.P. (°C)	Verlust beim Eindampfen % (22 h) 149 °C	Verlust beim Eindampfen % (22 h) 204 °C	Dichte bei 20 °C (g/ml)	Oberflächen- spannung bei 20 °C (Dyn/cm)
M 03	farblos	4000	1	30	17	5	253	-85	15	-	1,81	23
M 15	farblos	8000	1	150	85	22	286	-75	0,8	3	1,83	24
M 30	farblos	9800	1	280	159	45	338	-65	<1. r.	0,7	1,85	25
M 60	farblos	12500	1	550	310	86	343	-60	<1. r.	0,4	1,86	25

MW: Molekulargewicht

V.I.: Viskositätsindex

P.P.: Fließpunkt

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Peroxidperfluorpolyethern mit einem Peroxidgehalt (PO) kleiner oder gleich 1,2 der Formel



worin

– A, B, gleich oder verschieden voneinander, aus der Gruppe, gebildet aus -Cl, -F, -F₂CCl, -COF, -OCOF, -CF₃, ausgewählt sind;

– m, ml, n, n₁ ganze Zahlen sind, so daß das (m + m₁)/(n + n₁)-Verhältnis zwischen 0,6 und 1,3 liegt, wobei (n + n₁) verschieden von 0 ist und das m/n-Verhältnis zwischen 0,5 und 1,2 liegt, wobei n verschieden von 0 ist;

– das zahlenmittlere Molekulargewicht im Bereich von 35.000-45.000 liegt,

wobei:

– wenn m/n zwischen 0,5 und 0,8 liegt (wobei n verschieden von 0 ist), der PO zwischen 0,5 und 1,0 liegt;

– wenn m/n zwischen mehr als 0,8 und 1,2 liegt (wobei n verschieden von 0 ist), der PO zwischen mehr als 1,0 und 1,2 liegt;

durch Tetrafluorethylenphotooxidation (TFE-Photooxidation) in Gegenwart von UV-Licht bei niedriger Temperatur, bevorzugt –80 °C bis –40 °C, stärker bevorzugt –65 °C bis –50 °C, in Gegenwart eines Gemisches aus Lösungsmitteln, gebildet aus HFC-227 (Heptafluorpropan) und einem Lösungsmittel, ausgewählt aus HFC-125 (Pentafluorethan) und FC-218 (Perfluorpropan), in einem Volumenverhältnis HFC 125 (oder FC 218)/HFC 227 zwischen 90/10 und 10/90, bevorzugt zwischen 85/15 und 30/70, in Gegenwart eines regulierenden Überträgers.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die TFE-Konzentration zwischen 0,005 und 0,06 mol/Liter des Reaktionsgemisches, bevorzugt zwischen 0,01 und 0,05 mol/Liter, liegt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1-2, wobei der Sauerstoff bezogen auf das TFE in einem molaren Überschuß vorliegt und der Sauerstoffpartialdruck im allgemeinen zwischen 0,1 und 2 atm, bevorzugt zwischen 0,2 und 1 atm, liegt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1-3, wobei das Volumenverhältnis HFC 125/HFC 227 zwischen 90/10 und 40/60, stärker bevorzugt zwischen 85/15 und 70/30, liegt; oder wobei das Volumenverhältnis FC 218/HFC 227 zwischen 70/30 und 30/70 liegt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1-3, wobei der Kettenüberträger aus Fluor, verdünnt mit einem Inertgas, oder Chlortrifluorethylen ausgewählt ist.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1-5 zur Herstellung von Peroxidperfluorpolyethern (I) mit einem PO zwischen 0,5 und 1,0, einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von 35.000-45.000 und einem m/n-Verhältnis zwischen 0,5 und 0,8, worin:

– die Temperatur zwischen –55 °C und –50 °C liegt;

– die TFE-Eintragsflußrate pro Volumeneinheit zwischen 10 und 30 kg/(h·m³) liegt;

– die O₂-Eintragsflußrate so ist, daß das Molverhältnis O₂/TFE zwischen 1,1 und 3 liegt;

– das Volumenverhältnis HFC 125/227 zwischen 85/15 und 70/30 liegt, oder das Volumenverhältnis FC-218/HFC-227 zwischen 70/30 und 30/70 liegt;

in Gegenwart eines Kettenüberträgers, ausgewählt aus Fluor, verdünnt mit einem Inertgas, oder Chlortrifluorethylen, in einer solchen Menge, daß das Molverhältnis von Kettentüberträger/Tetrafluorethylen zwischen 1·10⁻² und 1·10⁻³ liegt und, im Falle von Fluor, der Kettenüberträger mit dem Inertgas in Volumenverhältnissen von 1/50 bis 1/1.000 verdünnt ist.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1-5 zur Herstellung von Peroxidperfluorpolyethern (I) mit einem PO zwischen mehr als 1,0 und 1,2, einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von 35.000-45.000 und einem m/n-Verhältnis zwischen mehr als 0,8 und 1,2, worin:

– die Temperatur zwischen –65 °C und –55 °C liegt;

– die TFE-Eintragsflußrate pro Volumeneinheit zwischen 10 und 30 kg/(h·m³) liegt;

– die O₂-Eintragsflußrate so ist, daß das Molverhältnis O₂/TFE zwischen 1,1 und 3 liegt;

– das Volumenverhältnis HFC 125/227 zwischen 85/15 und 70/30 liegt, oder das Volumenverhältnis FC-218/HFC227 zwischen 70/30 und 30/70 liegt;

in Gegenwart eines Kettenüberträgers, ausgewählt aus Fluor, verdünnt mit einem Inertgas, oder Chlortrifluor-

ethylen, in einer solchen Menge, daß das Molverhältnis von Kettenüberträger/Tetrafluorethylen zwischen $1 \cdot 10^{-2}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ liegt und, im Falle von Fluor, der Kettenüberträger mit dem Inertgas in Volumenverhältnissen von 1/50 bis 1/1.000 verdünnt ist.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1-7, wobei das Gemisch aus Lösungsmitteln HFC 125/227 ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen