DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(19) DD (11) 266 742 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) B 01 J 13/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP B 01 J / 302 216 2	(22)	28.04.87	(44)	12.04.89
(31)	20910A/86	(32)	26.06.86	(33)	IT
	19454A/87		26.02.87		

(71) siehe (73)
(72) Visca, Mario, Dr.; Chittofrati, Alba, Dr., IT
(73) Ausimont S. p. A.,Milan, IT
(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Mikroemulsionen des Typs „Öl in Wasser" oder „Wasser in Öl"

(55) neuartige Mikroemulsionen, Grundlage Perfluorpolyether, dauerhaft stabil, einfache Herstellung, Anwendung zur Herstellung von Schmierstoffen

(57) Erfindungsgemäß werden Mikroemulsionen des Typs „Öl in Wasser" oder „Wasser in Öl" zur Verfügung gestellt, die makroskopisch aus einer einzigen homogenen, durchsichtigen oder durchscheinenden Flüssigkeit bestehen und im wesentlichen folgende Komponenten enthalten:

– eine wäßrige Lösung
– einen Perfluorpolyether mit Perfluoralkyl-Endgruppen
– ein fluorhaltiges oberflächenaktives Mittel, dessen hydrophober Teil aus einer Perfluorpolyetherkette gebildet wird.

Die Mikroemulsion kann weiterhin ein wasserlösliches Salz und/oder einen fluorhaltigen Alkohol oder ein Alkanol mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen enthalten. Der Perfluorpolyether besteht aus einem Gemisch von Perfluorpolyethern mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 10000. Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen sind innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs unendlich lange stabil.

ISSN 0433-6461

14 Seiten

Patentansprüche:

1. Mikroemulsionen des Typs „Öl in Wasser" oder „Wasser in Öl" **dadurch gekennzeichnet,** daß sie makroskopisch aus einer einzigen homogenen, durchsichtigen oder durchscheinenden Flüssigkeit bestehen, innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches unendlich lange stabil sind und aus folgenden wesentlichen Komponenten bestehen:
   — einer wäßrigen Lösung,
   — einem Perfluorpolyether mit Perfluoralkyl-Endgruppen,
   — einem fluorhaltigen oberflächenaktiven Mittel.
2. Mikroemulsion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß sie ein oberflächenaktives Mittel enthält, dessen hydrophober Teil aus einer Perfluorpolyetherkette gebildet wird.
3. Mikroemulsion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß sie weiterhin ein wasserlösliches, anorganisches Salz und/oder einen fluorhaltigen Alkohol oder einen Alkanol mit 1 bis 6 Kohlentstoffatomen enthält.
3. Mikroemulsion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Perfluorpolyether aus einem Gemisch von Perfluorpolyethern mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 10000 besteht.
5. Wäßrige Mikroemulsion eines Perfluorpolyethers nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Perfluorpolyether aus einer oder mehreren der folgenden Klassen ausgewählt wird:

a) $R_fO(\underset{\underset{CF_3}{|}}{CF-CF_2O})_n(\underset{\underset{CF_3}{|}}{CFO})_m(CF_2O)_pR'_f$

mit einer statistischen Verteilung der Perfluoroxyalkylen-Einheiten, worin R_f und R'_f, die gleich oder verschieden voneinander sein können, $-CF_3$, $-C_2F_5$, oder $-C_3F_7$ bedeuten und m, n, p solche Werte aufweisen, daß die oben genannten Bedingungen bezüglich des Molekulargewichtes erfüllt werden;

b) $R_fO(CF_2CF_2O)_n(CF_2O)_mR'_f$

mit einer statistischen Verteilung der Perfluoroxyalkyleneinheiten, worin R_f und R'_f, die gleich oder verschieden voneinander sein können, $-CF_3$ oder $-C_2F_5$ bedeuten, und m und n solche Werte aufweisen, daß die oben genannten Bedingungen erfüllt werden;

c) $R_fO(CF_2CF_2O)_n(CF_2O)_m(\underset{\underset{CF_2}{|}}{CFO})_p(\underset{\underset{CF_3}{|}}{CF-CF_2O})_q-R'_f$

mit einer statistischen Verteilung der Perfluoroxyalkylen-Einheiten, worin R_f und R'_f, die gleich oder verschieden sein können, $-CF_3$, $-C_2F_5$ oder $-C_3F_7$ bedeuten und m, n, p und q solche Werte aufweisen, daß die oben genannten Bedingungen erfüllt werden;

d) $R_fO(\underset{\underset{CF_3}{|}}{CF-CF_2O})_n-R'_f$

worin R_f oder R'_f, die gleich oder verschieden voneinander sein können, $-C_2F_5$ oder $-C_3F_7$ bedeuten und n einen solchen Wert aufweist, daß die oben genannten Bedingungen erfüllt werden;

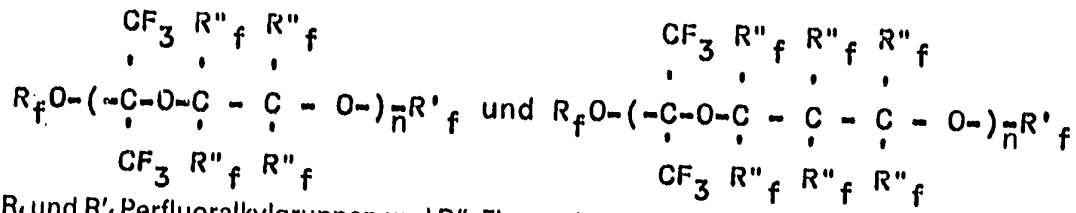
e) $R_fO(CF_2CF_2O)_nR'f$

worin R_f und R'_f, die gleich oder verschieden voneinander sein können, $-CF_3$ oder $-C_2F_5$ bedeuten und n einen solchen Wert aufweist, daß die oben genannten Bedingungen erfüllt werden;

f) $R_fO(CF_2CF_2CF_2O)_nR'_f$

worin R_f und R'_f, die gleich oder verschieden voneinander sein können, $-CF_3$ oder $-C_2F_5$ oder $-C_3F_7$ bedeuten und n einen solchen Wert aufweist, daß die oben genannten Bedingungen erfüllt werden;

g)



worin R_f und R'_f Perfluoralkylgruppen und R''_f Fluor oder Perfluoralkylgruppen bedeuten und n einen solchen Wert aufweist, daß die oben genannten Bedingungen hinsichtlich des Molekulargewichtsbereiches erfüllt werden.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Mikroemulsionen des Typs „Öl in Wasser" oder „Wasser in Öl" auf der Grundlage von Perfluorpolyethern.
Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen können insbesondere zur Herstellung von Schmierstoffen verwendet werden, die wasserlösliche Zusatzstoffe enthalten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Der Begriff „Mikroemulsion", wo er auch immer in dieser Beschreibung verwendet werden mag, bedeutet flüssige Stoffe, die klar oder etwas opaleszierend sind, in denen eine Flüssigkeit, die mit der Flüssigkeit, die die kontinuierliche Phase bildet, nicht mischbar ist, in Form mikrodispergierter Tröpfchen mit Dimensionen nicht größer als 2000Å vorliegt oder die im Gemisch der oberflächenaktiven Stoffe gelöst ist. Eine Mikroemulsionsstruktur, in der die zwei miteinander nicht mischbaren Phasen in Form eines dreidimensionalen Films vorliegen (siehe „Microemulsions Theory and Practice", Academic Press, 1977), wird als möglich betrachtet.
Es wird angenommen, daß die Mikroemulsionen Systeme darstellen, die in einem bestimmten Temperaturbereich thermodynamisch stabil sind und die durch Vermischen der Komponenten miteinander gebildet werden, wobei die Temperatur des Gemisches im Bereich der Stabilität liegt, ohne daß dem System eine größere Menge an Dispersionsenergie zugeführt werden muß, wie es im Falle der üblichen Dispersionen notwendig ist. Wie bekannt, sind die letzteren kinetisch stabile Systeme der irreversiblen Art in dem Sinne, daß, wenn die flüssigen Phasen einmal getrennt sind, es nicht möglich ist, durch einfaches Mischen wieder die Emulsion herzustellen.
Wenn sie aus dem Temperaturbereich, in dem die Mikroemulsionen existieren, herausgebracht werden, neigen die Mikroemulsionen dazu, sich in zwei Phasen zu trennen, wenn sie jedoch wieder in diesen Bereich zurückgebracht werden, bildet sich die Mikroemulsion durch einfaches Mischen zurück. Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen sind in der Praxis in ihrem Stabilitätsbereich unendlich lange stabil.
Dieses Verhalten unterscheidet die erfindungsgemäßen Systeme von den konventionellen Emulsionen, die durch eine kinetische, jedoch nicht durch eine thermodynamische Stabilität ausgezeichnet sind.
Im Falle der konventionellen Emulsionen ist es immer notwendig, große Dispersionsenergien zu verwenden, um die Dispersion zu erhalten (z.B. Ultraturrax, Ultraschall, schnelle Dispergiervorrichtungen).
Es sind wäßrige Emulsionen perfluorierter Verbindungen spezieller Art bekannt: so werden z.B. in der US-PS 3.778.381 Mikroemulsionen fluorhaltiger Verbindungen mit einer oder zwei Perfluorisopropoxygruppen beschrieben, wobei diese Mikroemulsionen mit Unterstützung durch ein Fluorhalogencarbid mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, das am Ende des Herstellungsprozesses angedampft wird, erhalten werden. In der EPÜ 51.526 werden wäßrige Mikroemulsionen von Perfluorkohlenwasserstoffen beschrieben, die unter Verwendung nichtionischer, fluorhaltiger, oberflächenaktiver Stoffe, die in bezug auf den Temperaturbereich, in dem die Mikroemulsion stabil sein soll, ausgewählt werden, hergestellt werden.
Wie bereits hierin ausgeführt worden ist, wird angenommen, daß die Mikroemulsionen durch eine thermodynamische Stabilität ausgezeichnet sind und daß sie sich spontan bilden, wenn die Grenzflächenspannung zwischen den beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten auf Werte nahe Null sinkt. Tatsächlich ist unter diesen Bedingungen die Mikroemulsion durch einfaches Vermischen der Komponenten und unabhängig von der Reihenfolge der Zugabe der Komponenten herstellbar.
Die Bedingungen, unter denen sich die Mikroemulsionen bilden, können jedoch nicht vorherbestimmt werden und sind stark von den molekularen Daten der Flüssigkeiten und der oberflächenaktiven Stoffe abhängig. Die meisten der in der Literatur beschriebenen Beispiele beziehen sich besonders auf ideale Systeme mit Kohlenwasserstoffen, worin die Kohlenwasserstoff-Phase aus einer reinen Verbindung besteht. Deshalb handelt es sich hier um „monodisperse" Systeme.
Mikroemulsionen auf der Grundlage von Perfluorpolyethern sind in der technischen Literatur nicht bekannt. Es ist bekannt, daß die handelsüblichen Perfluorpolyether aus einem Gemisch von Produkten mit unterschiedlichem Molekulargewicht bestehen (polydisperse Systeme). Im Falle der polydispersen Systeme ist die Auswahl von oberflächenaktiven Mitteln wesentlich komplizierter, da ganz allgemein das optimal anzuwendende oberflächenaktive Mittel für jede einzelne Komponente ein anderes ist, was von deren Molekulargewicht abhängig ist.
Wäßrige Perfluorpolyether-Emulsionen werden in der italienischen Patentanmeldung Nr. 20161 A/85 der gleichen Anmelderin beschrieben: in diesem Falle wird die Emulsion jedoch unter Verwendung eines Hilfsöls hergestellt. Die in Frage stehende Emulsion ist folglich eine Drei-Phasen-Emulsion: Öl/Wasser/Perfluorpolyether. Darüber hinaus ist diese Emulsion thermodynamisch nicht stabil, die Entmischung der Emulsion ist in der Tat ein irreversibler Vorgang.

Es ist offensichtlich von Vorteil, Mikroemulsionen an Stelle von Emulsionen zur Verfügung zu haben, da die ersteren zur Herstellung keine großen Dispersionsenergien benötigen, regenerierbar sind und unendlich lange stabil sind, während die letzteren unter Beachtung der Reihenfolge der Zumischung der Komponenten und unter Zuführung einer großen Dispersionsenergiemenge hergestellt werden, eine zeitlich begrenzte Stabilität aufweisen und wenn sie auf Grund der Alterung zur Phasentrennung neigen, können sie in vielen Fällen nicht wieder in den ursprünglichen Zustand einer Emulsion zurückgeführt werden, auch nicht durch die Zuführung der großen Energiemenge, die zu ihrer Herstellung notwendig war.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Mikroemulsionen auf der Basis von Perfluorpolyethern, die in einem bestimmten Temperaturbereich dauerhaft stabil sind und auf einfache Weise hergestellt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete Komponenten für die Herstellung von Mikroemulsionen mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden.
Erfindungsgemäß werden Mikroemulsionen zur Verfügung gestellt, die auf Perfluorpolyethern basieren, die in einem bestimmten Temperaturbereich dauerhaft stabil sind und die im wesentlichen aus einer homogenen klaren oder opaleszierenden Flüssigkeit bestehen, die
— eine wäßrige Flüssigkeit,
— einen Perfluorpolyether,
— ein fluorhaltiges, oberflächenaktives Mittel
und gegebenenfalls weiterhin ein C_1-C_{12}-Alkanol (das vorzugsweise 1 bis 2 Kohlenstoffatome enthält) oder einen fluorhaltigen Alkohol, vorzugsweise mit Perfluorpolyetherstruktur, oder einen Alkohol, der eine teilweise oder vollständig fluorierte aufweist, enthalten.
Weitere, gegebenenfalls geeignete Bestandteile sind wasserlösliche Salze, die in der Lage sind, die Ionenstärke der wäßrigen Lösung zu verändern.
Erfindungsgemäß ist es möglich, Mikroemulsionen, die Perfluorpolyether enthalten, wobei die Perfluorpolyether auch in Gemischen von Verbindungen mit der gleichen molekularen Struktur, jedoch mit einem unterschiedlichen Molekulargewicht (polydisperse Systeme), in einem breiten Bereich mittlerer Molekulargewichte vorliegen können, in Gegenwart geeigneter Konzentrationen fluorhaltiger, oberflächenaktiver Mittel und gegebenenfalls in Gegenwart fluorhaltiger Alkohole oder kurzkettiger Alkanole herzustellen. Es kann darüber hinaus vorteilhaft sein, gegebenenfalls wasserlösliche Salze, z.B. KNO_3, zu verwenden, die die Funktion haben, die Ionenstärke der wäßrigen Phase zu erhöhen und die Grenzflächenspannung zwischen den nicht mischbaren Flüssigkeiten zu modifizieren.
Perfluorpolyether, die zur Herstellung der als Gegenstand der Erfindung bezeichneten Mikroemulsionen geeignet sind, sind solche, die ein mittleres Molekulargewicht von 400 bis 10000 und vorzugsweise zwischen 500 und 3000 aufweisen und die zu einer oder mehrerer der folgenden Klassen gehören:

1) $$R_fO(\underset{\displaystyle CF_3}{CF-CF_2O})_n(\underset{\displaystyle CF_3}{CFO})_m(CF_2O)_pR'_f$$

mit einer statistischen Verteilung der Perfluoroxyalkylen-Einheiten, worin R_f und R'_f, die gleich oder verschieden voneinander sein können, $-CF_3$, $-C_2F_5$ oder $-C_3F_7$ bedeuten und m, n und p solche Werte aufweisen, daß die oben genannten Bedingungen hinsichtlich des Molekulargewichtes erfüllt werden;

2) $R_fO(CF_2CF_2O)_n(CF_2O)_mR'_f$

mit einer statistischen Verteilung der Perfluoroxyalkylen-Einheiten, worin R_f und R'_f, die gleich oder verschieden voneinander sein können, $-CF_3$ oder $-C_2F_5$ bedeuten können und m und n solche Werte aufweisen, daß die oben genannten Bedingungen erfüllt werden;

3) $$R_fO(CF_2CF_2O)_n(CF_2O)_m(\underset{\displaystyle CF_3}{CFO})_p(\underset{\displaystyle CF_3}{CF-CF_2O})_q-R'_f$$

mit einer statistischen Verteilung der Perfluoroxyalkylen-Einheiten, worin R_f und R'_f, die gleich oder verschieden voneinander sein können, $-CF_3$, $-C_2F_5$ oder - C_3F_7 bedeuten und m, n, p und q solche Werte aufweisen, daß die oben genannten Bedingungen erfüllt werden;

4) $R_fO(CF-CF_2O)_n-R'_f$

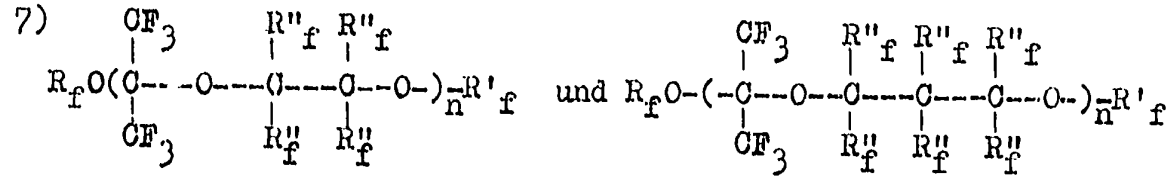
worin R_f und R'_f, die gleich oder verschieden voneinander sein können, $-C_2F_5$ oder $-C_3F_7$ bedeuten und n einen solchen Wert aufweist, daß die oben genannten Bedingungen erfüllt werden;

5) $R_fO(CF_2CF_2O)_nR'_f$

worin R_f und R'_f, die gleich oder verschieden voneinander sein können, $-CF_3$ oder $-C_2F_5$ bedeuten und n einen solchen Wert aufweist, daß die oben genannten Bedingungen erfüllt werden;

6) $R_fO(CF_2CF_2CF_2O)_nR'_f$

worin R_f und R'_f, die gleich oder verschieden voneinander sein können, $-CF_3$, $-C_2F_5$ oder $-C_3F_7$ bedeuten und n einen solchen Wert aufweist, daß die oben genannten Bedingungen erfüllt werden;

7) 

worin R_f und R''_f sind Perfluoralkylgruppen, R''_f Fluor oder Per-Fluoralkylgruppen bedeuten und n einen solchen Wert aufweist, daß die oben genannten Bedingungen in bezug auf den Molekulargewichtsbereich erfüllt werden.
Perfluorpolyether der Klasse 1) sind als Handelsprodukte unter dem Handelsnamen Fomblin® Y oder Galden®, diejenigen der Klasse 2) unter dem Handelsnamen Fomblin® Z bekannt.
Handelsprodukte der Klasse 4) sind die Krytox®. Diejenigen der Klasse 5) werden in US-PS 4523039 oder in J. Amer. Chem. Soc. 107 (1985), S. 1197–1201, beschrieben.
Diejenigen der Klasse 6) werden im EP-PS 148482 von Daikin beschrieben. Die Perfluorpolyether der Klasse 3) werden nach der Methode in US-PS 3665041 hergestellt. Die Perfluorpolyether der Klasse 7) werden nach dem Verfahren in der PCT-Anmeldung Nr. WO 87/00.538 hergestellt.
Die fluorhaltigen oberflächenaktiven Mittel, die in der Mikroemulsion enthalten sind, die den Gegenstand dieser Erfindung bilden, können entweder ionische oder nicht-ionische sein. Insbesondere können die folgenden benannt werden:

a) Perfluorcarbonsäuren mit 5 bis 11 Kohlenstoffatomen und deren Salze;
b) Perfluorsulfonsäuren mit 5 bis 11 Kohlenstoffatomen und deren Salze;
c) die nicht ionischen oberflächenaktiven Mittel, die in der EP-Anmeldung 0051.526 beschrieben werden;
d) die Mono- und Dicarbonsäuren, die sich von Perfluorpolyethern ableiten, und deren Salze;
e) die nicht ionischen oberflächenaktiven Mittel, die eine Perfluorpolyetherkette, die an eine Polyoxyalkylenkette gebunden ist, darstellen;
f) die kationischen, perfluorierten oberflächenaktiven Mittel oder diejenigen, die von Perfluorpolyethern mit 1, 2 oder 3 hydrophoen Ketten abgeleitet sind.

Vom makroskopischen Standpunkt aus erscheinen die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen als eine einheitliche, klare oder opaleszierende Phase, die in einem bestimmten Temperaturbereich stabil ist, was von dem Anteil der Struktureinheiten und dem mittleren Molekulargewicht des PFPE-Öls, von der Art und der Konzentration des oberflächenaktiven Mittels, von der möglichen Anwesenheit eines Alkohols oder von Elektrolyten und, ganz allgemein, von der Zusammensetzung der wäßrigen Phase abhängig ist.
Diese Mikroemulsionen können von der Art Perfluorpolyether (Ölphase) in Wasser, worin die kontinuierliche Phase durch eine wäßrige Flüssigkeit (oder eine wäßrige Lösung) gebildet wird und worin die disperse Phase durch den Perfluorpolyether (PFPE) in Form mikrodispergierter Teilchen, die im allgemeinen eine Größe im Bereich von 50 bis 2000 Å aufweisen, gebildet wird, oder sie sind von der Art Wasser in PFPE, worin die disperse Phase durch die wäßrige Flüssigkeit (oder wäßrige Lösung) in Form mikrodisperser Teilchen, die im allgemeinen eine Größe im Bereich von 50 bis 2000 Å aufweisen, gebildet wird.
Mikroemulsionen der ersten Art werden dadurch hergestellt, daß das Gemisch der drei wesentlichen Komponenten die wäßrige Flüssigkeit in einer Menge (in Volumenteilen) enthält, die größer als die Menge an PFPE ist. Wenn dagegen die Menge an PFPE größer als die der wäßrigen Flüssigkeit ist, ist die Bildung einer Mikroemulsion des zweiten Typs wahrscheinlicher.
Bei beiden Arten von Mikroemulsionen erweist es sich in vielen Fällen als günstig, einen fluorhaltigen oder nicht-fluorierten Alkohol der Art, wie sie bereits beschrieben worden ist, zuzugeben: diese Zusatzstoffe werden als zweites oberflächenaktives Mittel definiert.
In einigen Fällen ist es möglich, eine Mikroemulsion des ersten Typs in eine solche des zweiten Typs umzuwandeln, oder umgekehrt, indem PFPE bzw. Wasser zu der Zusammensetzung zugesetzt werden und/oder indem die Temperatur der Zusammensetzung verändert wird. Der Übergang von einer Art der Mikroemulsion zur anderen verläuft über einen Übergangszustand, in dem es schwierig ist festzustellen, welches die kontinuierliche Phase und welches die disperse Phase ist.
Es wurde festgestellt, daß die Struktur und die Eigenschaften der Mikroemulsionen, die Perfluorpolyether enthalten, durch eine Reihe von Parametern bestimmt werden, insbesondere:

— Art des oberflächenaktiven Mittels und seine chemischen und physikalischen Eigenschaften;
— Molekulargewicht des oberflächenaktiven Mittels und eine mögliche Polydispersität;
— Molekulargewicht des Perfluorpolyetheröls;
— Art und Konzentration des zweiten oberflächenaktiven Mittels;
— Temperatur;
— Konzentration an Elektrolyten.

Man kann z. B. annehmen, daß die Bildung von Mikroemulsionen der Art „Wasser in Öl" (w/o) durch oberflächenaktive Mittel mit einer hydrophoben Kette, die länger ist als bei den oberflächenaktiven Mitteln, die zur Herstellung von Mikroemulsionen der Art „Öl in Wasser" (o/w) verwendet werden, unterstützt wird.

Zunächst kann angenommen werden, daß bei konstanter Temperatur und Ionenstärke die kontinuierliche Phase durch die Phase gebildet wird, die in der überwiegenden Menge anwesend ist, zumindest wenn der Anteil an oberflächenaktivem Mittel und zweitem oberflächenaktivem Mittel ziemlich niedrig ist, vorzugsweise niedriger als 70 Gew.-%, wie es schematisch in der Abbildung 1 dargestellt ist.
Im allgemeinen kann die Mikroemulsion mit der Flüssigkeit, die die kontinuierliche Phase bildet, verdünnt werden und dabei immer noch im Bereich der Stabilität verbleiben. So kann man z. B. im Falle des oberflächenaktiven Mittels, das durch eine Carbonsäure mit Perfluorpolyether-Struktur mit einem mittleren Molekulargewicht von 634 gebildet wird, und als zweitem oberflächenaktiven Mittel C_2H_5OH bei einem Verhältnis von oberflächenaktivem Mittel/zweitem oberflächenaktiven Mittel wie 0,3 Mikroemulsionen von Perfluorpolyether (PFPE) in Wasser mit einer Zusammensetzung erhalten, die im Stabilitätsbereich liegen, wie es in Abbildung 2 für drei verschiedene Temperaturen dargestellt ist.
Diese Mikroemulsionen sind von der Art o/w, da sie durch Wasser stark verdünnbar sind und weniger als 30 Gew.-% PFPE-Öl enthalten. Das gleiche oberflächenaktive Mittel in Gegenwart des Alkohols $H(CF_2)_6CH_2OH$ als zweitem oberflächenaktiven Mittel löst eine 0,1 M wäßrige Lösung von HNO_3 in PFPE-Öl, wie es in der Abbildung 3 dargestellt ist, und bildet dabei eine Mikroemulsion der Zusammensetzung: 40 Gew.-% oberflächenaktives Mittel plus zweites oberflächenaktives Mittel, 15% wäßrige Phase, 45% PFPE-Öl. Die auf diese Art hergestellte Mikroemulsion ist von der Art w/o: es ist in der Tat möglich, durch Zugabe von Punkt a in der Abbildung 3 zu Punkt b überzugehen. Es wurde weiterhin festgestellt, daß durch Verwendung stärker verdünnter wäßriger Lösungen, nämlich 0,01 M HNO_3, eine größere Menge an wäßriger Phase in PFPE-Öl gelöst werden kann.
Die Annahme, daß die überwiegende Phase die kontinuierliche Phase darstellt und daß das System durch diese Phase verdünnt werden kann, ist die Grundlage einer empirischen Methode zur Strukturanalyse der Mikroemulsionen. Diese Methode kann unter der Voraussetzung angewendet werden, daß der Anteil an oberflächenaktivem Mittel nicht zu groß ist (unterhalb 70 Gew.-%), da bei einem hohen Anteil an oberflächenaktivem Mittel (und gegebenenfalls zusätzlich zweitem oberflächenaktiven Mittel) die Mikroemulsion mit beiden Phasen, Öl oder Wasser, verdünnt werden kann: in diesem Falle kann die Methode zur Feststellung der kontinuierlichen Phase nicht angewendet werden.
Weiterhin ist die Struktur eines bikontinuierlichen Films möglich (siehe: B. W. Ninham, S. J. Chen et al, J. Phys. Chem. 90 [1986], S. 842–847), die an einem beliebigen Punkt des Phasendiagramms auftreten kann: in diesem Falle ist die einzige Methode zur Feststellung der kontinuierlichen Phase diejenige, die die Verdünnung zur Grundlage hat. Im Fall das bikontinuierliche System enthält die Ölphase und die wäßrige Phase in ungefähr der gleichen Menge, ist das oben beschriebene Verfahren nicht einfach anwendbar, jedoch ist für derartige Systeme die Unterscheidung zwischen kontinuierlicher Phase und disperser Phase ziemlich ohne Bedeutung.
Bei der gemeinsamen Lösung der Komponenten (Dispersionsgrad auf molekularem Niveau) ist es nicht mehr möglich, die Struktur des Systems zu bestimmen (disperse Phase oder bikontinuierlicher Film), jedoch ist es auch für diese Systeme ziemlich ohne Bedeutung, zwischen w/o- oder o/w-Systemem zu unterscheiden.
Weiterhin wurde eine Phasenumkehr im Falle der Mikroemulsion vom Typ o/w bei der Zugabe von PFPE-Öl festgestellt. Dieser Vorgang der Phasenumkehr wird im folgenden Schema unter Bezugnahme auf das Diagramm der Zusammensetzung in der Abbildung 4 dargestellt.
Abkürzungen:
S: oberflächenaktives Mittel (Ammoniumsalz der Monocarbonsäure mit Perfluorpolyetherstruktur der Klasse 1) mit einem mittleren Molekulargewicht von 636);
PFPE 800: Perfluorpolyether der Klasse 1), mittleres Molekulargewicht 800;
Zusammensetzung a (Mikroemulsion vom Typ o/w, Stabilitätsbereich 60 bis 76°C):
S = 30,5 Gew.-%
H_2O = 50,9 Gew.-%
PFPE 800 = 18,6 Gew.-%
Durch Zugabe von PFPE 800 und S wird eine Zusammensetzung b erhalten (Mikroemulsion des Typs o/w, Stabilitätsbereich 60 bis 70°C):
S = 30,9 Gew.-%
H_2O = 42,9 Gew.-%
PFPE 800 = 26,2 Gew.-%
Durch weitere Zugabe von PFPE 800 wird ein Gel erhalten, das bei einer Temperatur oberhalb 58°C transparent ist, die Zusammensetzung c, worin:
S = 29,4 Gew.-%
H_2O = 40,8 Gew.-%
PFPE 800 = 29,9 Gew.-%
Durch weitere Zugabe von PFPE 800 und S wird ein dreiphasiges System erhalten (bei 95°C: durchsichtig/weiß/durchsichtig), die Zusammensetzung d, worin:
S = 19,6 Gew.-%
H_2O = 19,3 Gew.-%
PFPE 800 = 61,1 Gew.-%
Durch weitere Zugabe von S wird eine Mikroemulsion des Typs w/o erhalten, die bei Temperaturen oberhalb 58°C stabil ist, die Zusammensetzung e, worin:
S = 28 Gew.-%
H_2O = 17,3 Gew.-%
PFPE 800 = 54,8 Gew.-%
Durch weitere Zugabe von PFPE 800 wird eine Mikroemulsion des Typs w/o erhalten, die bei Temperaturen oberhalb 56°C stabil ist, nämlich die Zusammensetzung F, worin:
S = 25,5 Gew.-%
H_2O = 15,6 Gew.-%
PFPE 800 = 59,1 Gew.-%

Der Übergang von einer Mikroemulsion des Typs o/w zu einer Mikroemulsion des Typs w/o verläuft in diesem Falle über die zwischenzeitliche Bildung einer Übergangsphase mit hoher Viskosität, die die Bildung flüssiger, anisotroper Kristalle (Doppelbrechung) aufweist.
Die oben angestellten Betrachtungen und Feststellungen werden als Informationen für den Fachmann gegeben, damit dieser in die Lage versetzt wird, Mikroemulsionen mit PFPE der Typen o/w und w/o herzustellen, und sie sind nicht als begrenzende Regeln aufzufassen.
Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen können insbesondere zur Herstellung von Schmierstoffen, die wasserlösliche Zusatzstoffe enthalten, verwendet werden, um eine hohe Stabilität der Dispersion der Zusatzstoffe im Öl zu erhalten.
Wie bekannte Mikroemulsionen organischer Fluorverbindungen mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen, z.B. diejenigen, die in der US-PS 3.778.381 beschrieben sind, weisen die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen eine große Absorptionskapazität für Sauerstoff auf, wodurch sich eine wirksame und ökonomische Verwendung als Gesamtblutersatz bei der Konservierung tierischer Organe ergibt.
Die folgenden Beispiele werden im wesentlichen zur Illustration möglicher Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens gegeben.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1
18g einer Säure mit der Perfluorpolyetherstruktur von Klasse 1), wie sie hierin bereits definiert worden ist, mit einer Monocarbonsäure-Funktionalität ($R'_f = CF_2COOH$), die nur eine geringe Menge an Bicarbonsäue ($R'_f = R_f = CF_2COOH$) enthielt und aus einem Gemisch von Komponenten mit unterschiedlichen Molekulargewichten mit einem mittleren Äquivalentgewicht von 466 bestand, wurde mit 11 ml einer Ammoniaklösung mit 10 Gew.-% NH_3 neutralisiert und anschließend mit bidestilliertem Wasser auf ein Volumen von 50 ml verdünnt.
25 ml dieser Lösung wurden auf einem Wasserbad erwärmt, bis das überschüssige NH_3 abgedampft war: der Rückstand wurde mit bidestilliertem Wasser auf 20 ml verdünnt.
Zu der so erhaltenen Lösung des oberflächenaktiven Mittels wurden unter leichtem Rühren zugesetzt: 1 ml eines Alkohols mit der Perfluorpolyetherstruktur der Klasse 1) und mit einem mittleren Molekulargewicht von 600, der im wesentlichen aus einem Monoalkohol ($R'_f = CH_2OH$) bestand und nur geringe Mengen eines zweiwertigen Alkohols ($R'_f = R_f = -CH_2OH$) enthielt, danach 3 ml eines Perfluorpolyethers der Klasse 1), der aus einem Komponentengemisch unterschiedlicher Molekulargewichte zusammengesetzt war und ein mittleres Molekulargewicht von 600 aufwies. Auf diese Weise wurde eine Mikroemulsion erhalten, die durch die folgenden Eigenschaften charakterisiert wurde: es war eine durchsichtige, klare Flüssigkeit, die bei Zimmertemperatur stabil war. Eine Beobachtung durch Augenschein des Systems nach zwei Monaten nach der Herstellung wies keine Veränderungen in den oben genannten Eigenschaften aus. Wenn dieses Produkt auf Temperaturen oberhalb 40 bis 50°C erwärmt wurde, neigte der Perfluorpolyether zur Abtrennung und das Produkt wurde trübe.
Durch Abkühlung auf Zimmertemperatur erhielt das System spontan die Eigenschaft einer über der Zeit stabilen Mikroemulsion zurück.

Beispiel 2
18g einer Säure mit einer Perfluorpolyetherstruktur, die die in Beispiel 1 spezifizierten Eigenschaften aufweist und ein Äquivalentgewicht von 632 aufweist, wurden mit 10 ml einer wäßrigen Ammoniaklösung von 10% Gehalt und zusätzlich 20 ml bidestilliertem Wasser neutralisiert. Zu der so erhaltenen, auf eine Temperatur von 70°C erwärmten Lösung wurden unter leichtem Rühren 6 ml eines Perfluorpolyethers, der zur Klasse 1) gehört und ein mittleres Molekulargewicht von 800 aufweist, zugegeben. Die so erhaltene Zusammensetzung war eine Perfluorpolyether-Mikroemulsion, die durch einen Stabilitätsbereich bei Temperaturen von 60°C bis 90°C charakterisiert ist.
Wenn dieses System auf Zimmertemperatur abgekühlt wurde, fand eine Entmischung in seine Komponenten Wasser und Öl statt: durch Erwärmen auf Temperaturen innerhalb des Stabilitätsbereiches löste sich der Perfluorpolyether spontan wieder auf.

Beispiel 3
Zu 0,5 ml eines Alkohols mit einer Perfluorpolyether-Struktur der Klasse 1) ($R_f = -CH_2OH$), mit einem mittleren Äquivalentgewicht von 600, wurden 4 ml alkalischer Lösung der Säure mit einer Perfluorpolyether-Struktur der Klasse 1) mit einem mittleren Äquivalentgewicht von 466, die wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt worden ist, zugegeben. Danach wurden 0,3 ml bidestilliertes Wasser, 3 ml eines zur Klasse 1) gehörenden Perfluorpolyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 und 0,1 ml 1 M KNO_3-Lösung zugegeben. Es wurde festgestellt, daß die so hergestellte Zusammensetzung im Temperaturbereich von 15°C bis 23°C aus einer einzigen, opaleszierenden Phase bestand. Außerhalb dieses Temperaturbereiches entmischten sich Wasser und Perfluorpolyether. Wenn das System wieder in den stabilen Temperaturbereich übergeführt wurde, löste sich PFPE spontan wieder auf.

Beispiel 4
Zu 2 ml einer alkalischen Lösung eines oberflächenaktiven Mittels mit einer Perfluorpolyether-Struktur, die wie in Beispiel 1 hergestellt worden war, wurden 0,1 ml eines Alkohols mit einer Perfluorpolyether-Struktur, die zur Klasse 1) gehört, mit einem mittleren Äquivalentgewicht von 600, und 0,2 ml eines neutralen Perfluorpolyethers, der zur Klasse 2) gehört, mit einem mittleren Molekulargewicht von 700 zugegeben. Das so erhaltene System war eine einzelne klare und transparente Phase, die bei Zimmertemperatur stabil war und aus dem gelösten, neutralen Perfluorpolyether bestand.

Beispiel 5
Eine Lösung, die 10 ml einer Säure mit einer Perfluorpolyether-Struktur der Klasse 1) und einem mittleren Äquivalentgewicht von 690, 10 ml einer 10 Gew.-% NH_3 enthaltenden Lösung, 6 ml absolutes Ethanol und 20 ml bidestilliertes Wasser enthält, wurde hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 6 ml eines Perfluorpolyether-Öls mit einer Struktur der Klasse 1) und mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 zugegeben. Das System bestand aus einer einzigen, klaren Phase und war bei Zimmertemperatur stabil.

Beispiel 6
Das in Beispiel 5 beschriebene System wurde erneut hergestellt, wobei die Komponenten jedoch in der folgenden Reihenfolge zugegeben wurden: Öl, Säure, Wasser, Ammoniak-Lösung, Ethanol. Auch in diesem Falle wurde ein System erhalten, in dem der Perfluorpolyether gelöst war.

Beispiel 7
1,53 g des Ammoniumsalzes einer Bicarbonsäure mit einem mittleren Äquivalentgewicht von 500 (mittleres Molekulargewicht 1 000) mit einer zur Klasse 2) gehörenden Perfluorpolyether-Struktur wurden mit 3 ml bidestilliertem Wasser und 0,8 ml absolutem Ethanol versetzt. Zu der so erhaltenen Lösung wurden 0,3 ml eines Perfluorpolyether-Öls, das zur Klasse 1) gehört, mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 zugegeben. Es wurde so eine durchsichtige Zusammensetzung erhalten, die bei Zimmertemperatur stabil war und in der das Öl gelöst war.

Beispiel 8
1 ml der gelösten Zusammensetzung, die in Beispiel 2 hergestellt worden war, wurde auf eine Temperatur von 70 °C erwärmt und mit 1 ml bidestilliertem Wasser verdünnt. Es ergab sich, daß der Perfluorpolyether immer noch in der Zusammensetzung gelöst blieb und daß diese im Temperaturbereich von 40 °C bis 70 °C stabil war.

Beispiel 9
1 ml des gelösten Systems, das in Beispiel 2 beschrieben worden ist, wurde auf eine Temperatur von 70 °C erwärmt und mit 2 ml bidestilliertem Wasser verdünnt. Es wurde ein System erhalten, in dem der Perfluorpolyether immer noch in gelöster Form vorlag und das in einem Temperaturbereich von 35 °C bis 68 °C stabil war.

Beispiel 10
Es wurde eine Lösung hergestellt, wie es in Beispiel 5 beschrieben worden war. Unter leichtem Rühren wurden dazu 4 ml eines Perfluorpolyether-Öls, das zur Klasse 1) gehört, zugegeben. Auf diese Weise wurde eine Lösung, die aus einer einzigen, durchsichtigen Phase bestand und bei Zimmertemperatur stabil war, erhalten.

Beispiel 11
Es wurde eine Lösung hergestellt, wie es in Beispiel 5 beschrieben worden ist. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurden 2 ml eines Perfluorpolyether-Öls, dessen Struktur zur Klasse 1 gehört, mit einem mittleren Molekulargewicht von 1 500 zu dieser Lösung zugegeben. Es wurde so eine Lösung, die aus einer einzigen, klaren Phase bestand und bei Zimmertemperatur stabil war, hergestellt. Die Lösung des Öls erfolgte langsam, sie kann aber durch vorsichtiges Erwärmen beschleunigt werden.

Beispiel 12
Es wurde eine Lösung hergestellt, wie es in Beispiel 5 beschrieben worden ist. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren mit einem Magnetrührer 0,5 ml eines Perfluorpolyether-Öls, das zur Klasse 1) gehört, mit einem mittleren Molekulargewicht von 3000 zugegeben. Es wurde so eine Lösung, die aus einer einzigen Phase bestand und bei einer Temperatur von 50 °C stabil war, erhalten. Die Auflösung des Öls erfolgte langsam.

Beispiel 13
Zu 2 ml einer alkalischen Lösung eines oberflächenaktiven Mittels mit einer Perfluorpolyether-Struktur, die wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt wurde, wurden 0,1 ml eines Alkohols mit einer Perfluorpolyether-Struktur, die zur Klasse 1 gehört, und mit einem mittleren Äquivalentgewicht von 600 und 0,2 ml eines neutralen Perfluorethers, der zur Klasse 3) gehört und ein mittleres Molekulargewicht von 610 aufweist, zugegeben. Es wurde so ein System erhalten, das aus einer einzigen klaren und durchsichtigen Phase bestand und bei Zimmertemperatur stabil war.

Beispiel 14
Zu 10 ml einer Lösung von Ammoniumperfluoroctanoat mit einer Konzentration von 360 g/l wurden 0,5 ml eines Alkohols mit einer Perfluorpolyether-Struktur und mit einem mittleren Äquivalentgewicht von 780, 2 ml einer 1 M Lösung von KNO_3 und 0,5 ml eines Perfluorpolyether-Öls, das zur Klasse 3) gehört und ein mittleres Molekulargewicht von 610 aufweist, zugegeben. Das System bestand aus einer einzigen Phase, die bei Temperaturen oberhalb 32 °C klar war. Das System war bei Temperaturen oberhalb 85 °C immer noch stabil.

Beispiel 15

1 ml einer Säure mit einer Perfluorpolyether-Struktur der Klasse 1) (R'_f = $-CF_2COOH$) und einem durchschnittlichen Äquivalentgewicht von 694 wurde mit 1 ml einer wäßrigen Ammoniaklösung (10 Gew.-% NH_3) neutralisiert. Dazu wurden dann 0,5 ml Wasser und 0,25 ml eines zweiten oberflächenaktiven Mittels, $H(CF_2)_6CH_2OH$, zugegeben. Danach wurden mit diesem Gemisch 1,4 ml PFPE mit einem mittleren Molekulargewicht von 800 und einer Struktur der Klasse 1) vermischt, wodurch eine Mikroemulsion des Typs w/o erhalten wurde, die im Temperaturbereich von 20 °C bis 85 °C stabil war und die folgende Zusammensetzung aufwies:

Oberflächenaktives Mittel + zweites oberflächenaktives Mittel	35,6 Gew.-%
Wäßrige Phase	23,8 Gew.-%
PFPE 800	40,6 Gew.-%

Die Zugabe von weiteren 1,2 ml PFPE 800 ergibt eine Mikroemulsion, die im Temperaturbereich von 25 °C bis 85 °C stabil ist. Werden zu der hergestellten Mikroemulsion 0,5 ml Wasser zugegeben, wird eine Mikroemulsion des Typs w/o hergestellt, die im Temperaturbereich von 35 °C bis 75 °C stabil ist.

Beispiel 16

1 ml einer Carbonsäure mit einer Perfluorpolyether-Struktur der Klasse 1) (R_f = –COOH) mit einem durchschnittlichen Äquivalentgewicht von 570 wird mit 1,1 ml einer wäßrigen Ammoniaklösung (10 Gew.-% NH_3) zum Salz umgesetzt und mit 3 ml Wasser verdünnt. Als zweites oberflächenaktives Mittel werden 0,5 ml eines Alkohol-Derivates eines Perfluorpolyethers der Klasse 1) mit einem mittleren Molekulargewicht von 690 und endständigen Gruppen R'_f = $-CH_2OH$ zugegeben. Danach wird 1 ml einer wäßrigen, 1 n Lösung von HNO_3 zugesetzt. In das Gemisch werden dann 2 ml eines Perfluorpolyethers (PFPE) der Klasse 1) zugesetzt, die jeweils ein durschnittliches Molekulargewicht von 600, 800 bzw. 900 aufweisen. Die spezifische Dichte aller verwendeten Perfluorpolyether ist ungefähr 1,8 g/ml. Die erhaltenen Gemische weisen alle einen *p*H-Wert von 9 auf. Die prozentuale Zusammensetzung ist:

oberflächenaktives Mittel + zweites oberflächenaktives Mittel	26,0 Gew.-%
Wasser	39,4 Gew.-%
Perfluorpolyether	34,6 Gew.-%

Die so erhaltenen Mikroemulsionen wiesen die folgenden Stabilitätsbereiche auf:

Durchschnittliches Molekulargewicht des PFPE	Stabilitätsbereich (°C)
600	36–48
650	35–48
800	30–43
900	33–44

Beispiel 17

Zu 5 ml eines Perfluorpolyethers der Klasse 1) mit einem mittleren Molekulargewicht von 650 wurden 5,40 g einer Säure mit Perfluorpolyetherstruktur mit einer Carbonsäuregruppe als funktioneller Gruppe (R'_f = $-CF_2COOH$), die nur geringe Mengen an Bicarbonsäure enthielt, und einem durchschnittlichen Äquivalentgewicht von 735, die durch 1 ml einer wäßrigen Ammoniaklösung mit 10 Gew.-% NH_3 zum Salz umgesetzt worden war, zugegeben. Die vollständige Lösung der wäßrigen Phase im Öl wurde durch Erwärmen der Probe auf 40 °C erreicht. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur trat eine Trennung in zwei Phasen ein, jedoch wurde die Mikroemulsion durch erneutes Erwärmen der Probe auf eine Temperatur von über 40 °C spontan wieder gebildet; der Wassergehalt der Mikroemulsion betrug 6,5 Gew.-%.

Beispiel 18

Zu 6,56 g des Ammoniumsalzes einer Carbonsäure mit einer Perfluorpolyetherstruktur, die zur Klasse 1) gehört und die ein durchschnittliches Äquivalentgewicht von 700 aufweist, wurden 5 ml des gleichen Perfluorpolyethers, der in Beispiel 17 beschrieben worden ist, und 3 ml Wasser zugegeben, wodurch eine einzige, klare Phase erhalten wurde, die bei Temperaturen oberhalb 30 °C stabil ist. Diese Mikroemulsion kann mit Perfluorpolyether bis zu 4mal ihres ursprünglichen Volumens verdünnt werden, wobei in diesem Falle eine Mikroemulsion erhalten wird, die bei Zimmertemperatur unendlich lange stabil ist.

Beispiel 19

5 ml des Perfluorpolyethers, der in Beispiel 17 beschrieben worden ist, werden in Gegenwart von 5,34 g des Ammoniumsalzes eines oberflächenaktiven Mittels mit Perfluorpolyetherstruktur und Carbonsäure-Endgruppen, der zur Klasse 1) gehört und ein durchschnittliches Äquivalentgewicht von 600 aufweist, 3 ml Wasser gelöst. Es bildet sich spontan eine Mikroemulsion, die bei Temperaturen oberhalb 11 °C stabil ist.

Beispiel 20

3,4 ml eines Perfluorpolyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 600, der zur Klasse 1) gehört, lösen in Gegenwart von 1 ml einer Carbonsäure mit Perfluorpolyetherstruktur, die zur Klasse 1) gehört und ein durchschnittliches Äquivalentgewicht von 694 aufweist, mit 0,6 ml einer wäßrigen Ammoniaklösung mit 20 Gew.-% NH_3 neutralisiert worden ist und von 0,4 ml tert.-Butanol 2 ml Wasser. Es wird eine klare Phase, die bei Temperaturen unterhalb 30 °C stabil ist, erhalten.

Beispiel 21

5 ml eines Perfluorpolyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 800, der zur Klasse 1) gehört, lösen in Gegenwart von 2 ml einer Carbonsäure mit Perfluorpolyetherstruktur, die zur Klasse 1) gehört und ein durchschnittliches Äquivalentgewicht von 630 aufweist, 1,1 ml einer wäßrigen Lösung von Ammoniumhydroxid mit einem Gehalt von 10 Gew.-% NH_3. Durch einfaches

Vermischen der Komponenten wird eine klare Flüssigkeit erhalten, die bei Zimmertemperatur stabil ist; bei der Erwärmung auf eine Temperatur oberhalb 35°C tritt eine Trennung in zwei Phasen ein und das Produkt wird trübe; durch Abkühlung dieser Zusammensetzung auf eine Temperatur unterhalb 35°C wird diese wieder zu einer über der Zeit stabilen Mikroemulsion. Diese Mikroemulsion, die 7,9% Wasser enthält, kann Wasser bis zu einem Wassergehalt von 11,1% lösen, wobei der Stabilitätsbereich bis auf eine Temperatur unterhalb 28°C gesenkt wird. Der Stabilitätsbereich kann vergrößert werden, indem ein Alkohol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 700, der sich von einem Perfluorpolyether der Klasse 1) ableitet, zugegeben wird: in der Tat ist der Zusatz von 1,3 Gew.-% des Alkohols ausreichend, um eine Mikroemulsion herzustellen, die bei Temperaturen unterhalb 65°C unendlich lange stabil ist.

Beispiel 22
Zu 2 ml eines Perfluorpolyethers, der zur Klasse 1) gehört und ein Molekulargewicht von 800 aufweist, wird 1 ml eines oberflächenaktiven Mittels mit einer Perfluorpolyether-Struktur, die zur Klasse 1 gehört, und das ein Molekulargewicht von 690 aufweist, 1 ml einer 10%igen Ammoniaklösung und 0,1 ml Nonanol zugegeben. Es wird eine einzige, klare Phase erhalten, die im Temperaturbereich von 0°C bis oberhalb 95°C stabil ist. Durch die weitere Zugabe von 0,1 ml Wasser wird der Stabilitätsbereich auf Temperaturen von ungefähr 1°C bis ungefähr 62°C verändert.

Beispiel 23
Eine Matrix, die aus 5 ml eines Perfluorpolyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 800, 1,5 ml einer Carbonsäure mit PFPE-Struktur und mit einem durchschnittlicher Äquivalentgewicht von 636 und 0,5 ml Ammoniaklösung mit 10 Gew.-% NH_3 zusammengesetzt ist, ist innerhalb des gesamten, untersuchten Temperaturbereiches (von 15–20°C bis 90–95°C) klar und enthält 4,0 Gew.-% wäßrige Phase und 74,1 Gew.-% Ölphase. Diese Matrix ist in der Lage, reversibel Wasser zu lösen, wobei folgendes Verhalten beobachtet wird:

Zusatz ml Wasser	Gew.-%	Stabilitätsbereich w/OF Mikroemulsion
0,1	4,8	$T \geq 31°C$
0,2	5,6	$T \geq 45°C$
0,4	7,1	$T \geq 63°C$

Beispiel 24
Zu der Matrix, die in Beispiel 23 beschrieben worden ist, werden 0,2 ml Methanol zugegeben. Das System ist flüssig und isotrop (w = 4,0%) innerhalb des gesamten, untersuchten Temperaturbereiches; es ist in der Lage, Wasser unter Bildung einer Mikroemulsion reversibel zu dispergieren, wobei das folgende Verhalten beobachtet wird:

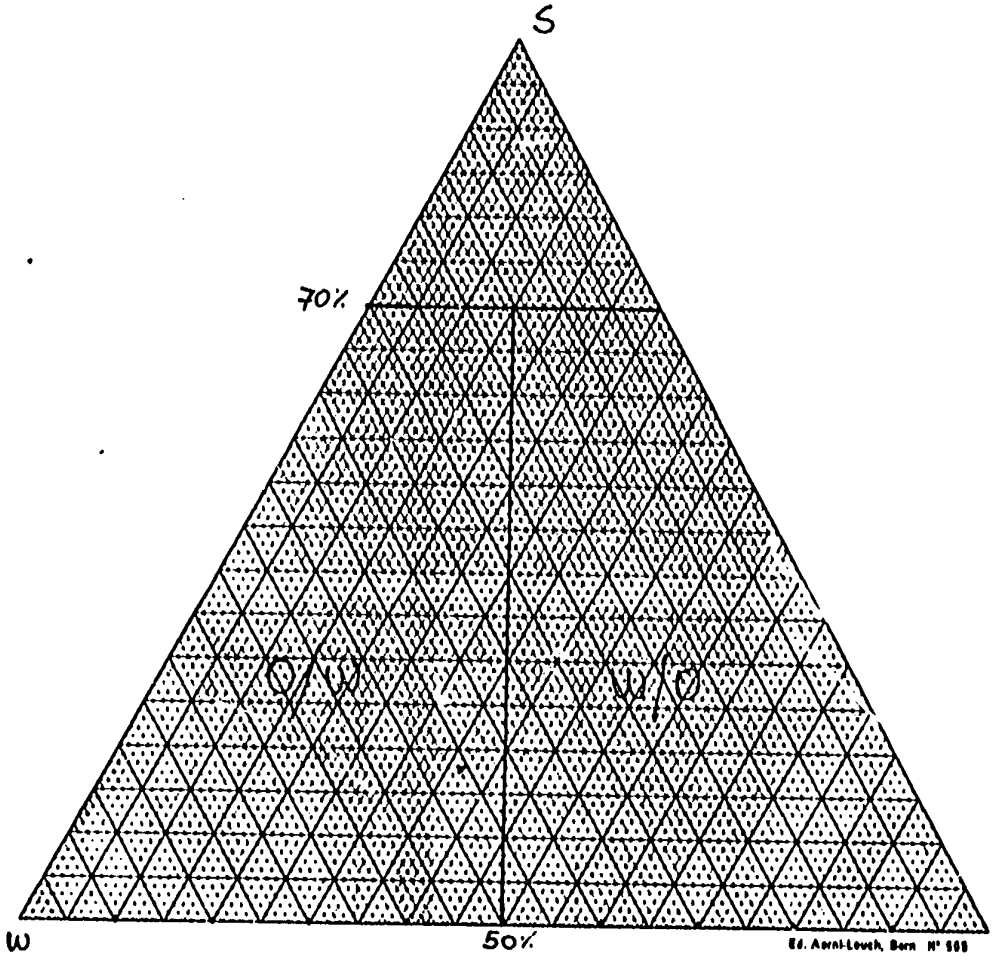
Zusatz (ml H_2O)	Gew.-%	Stabilitätsbereich von w/OF Mikroemulsion
0,1	4,8	jede Temperatur
0,2	5,5	$T \leq 73°C$
0,4	7,0	$T \leq 67°C$
0,6	8,4	$T \leq 62°C$
1,0	11,1	$36°C \leq T \leq 59°C$
1,4	13,7	$32°C \leq T \leq 70°C$
2,2	18,4	$28°C \leq T \leq 37°C$

Beispiel 25
Zu der Matrix, die in Beispiel 23 beschrieben worden ist, werden 0,2 ml Ethanol zugegeben, wodurch ein System erhalten wird, das innerhalb des gesamten, untersuchten Temperaturbereiches flüssig und isotrop ist, das Wasser mikrodispers reversibel löst und folgendes Verhalten aufweist:

Zusatz (ml H_2O)	Gew.-%	Stabilitätsbereich von w/OF Mikroemulsion
0,2	5,5	alle Temperaturen
0,6	8,4	alle Temperaturen
1,0	11,1	$23 \leq T \leq 85°C$

266 742

Fig 1



PFPE

Fig 2

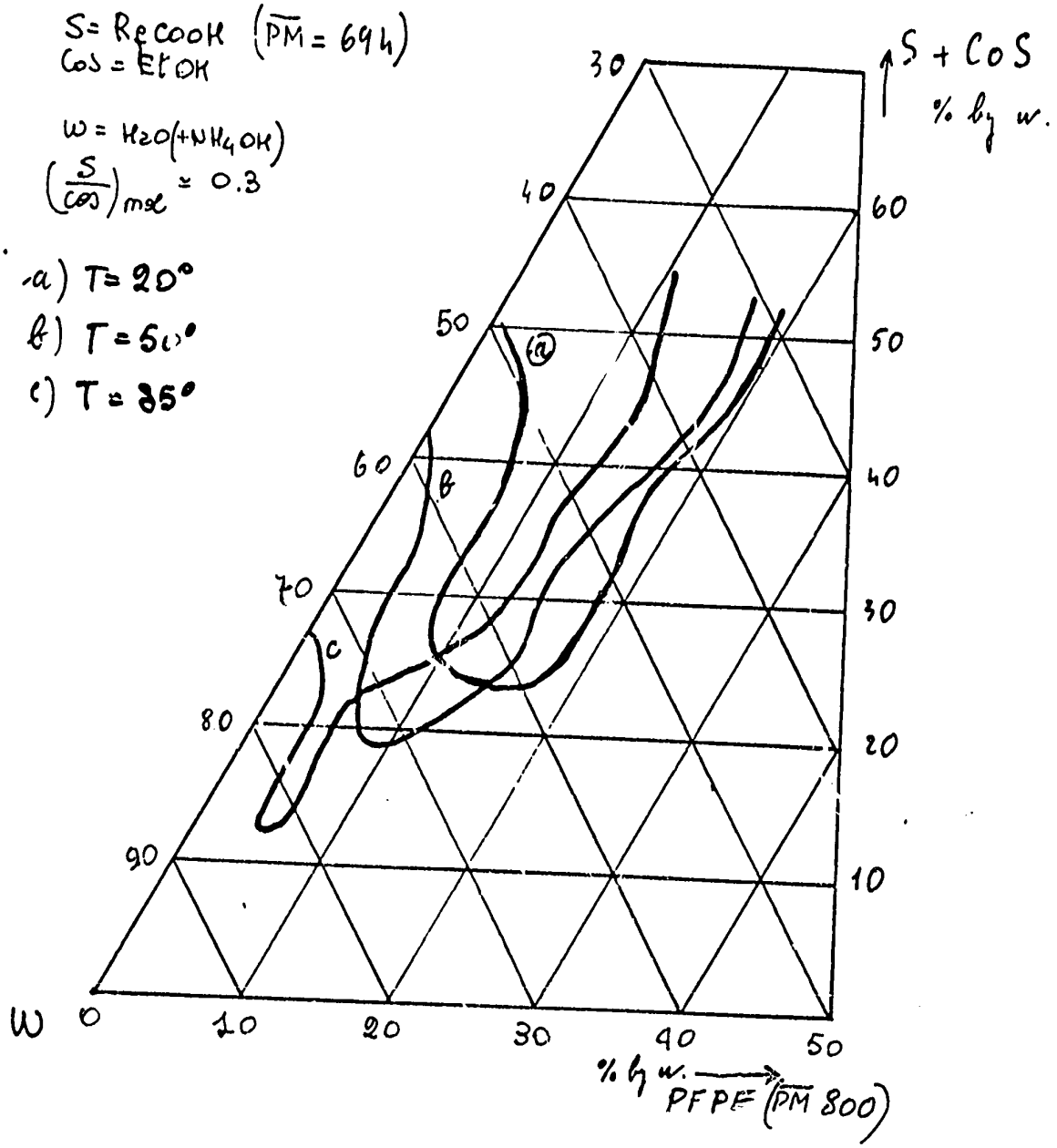

S = RcOOH (PM = 694)
CoS = EtOH
W = H2O(+NH4OH)
(S/CoS)mol ≈ 0.3
a) T = 20°
b) T = 50°
c) T = 85°
S + CoS
% by w.
% by w. PFPE (PM 800)
W
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
a
b
c

Fig. 3

S = R_8COONH_4 ($\overline{PM}$ = 6°4)

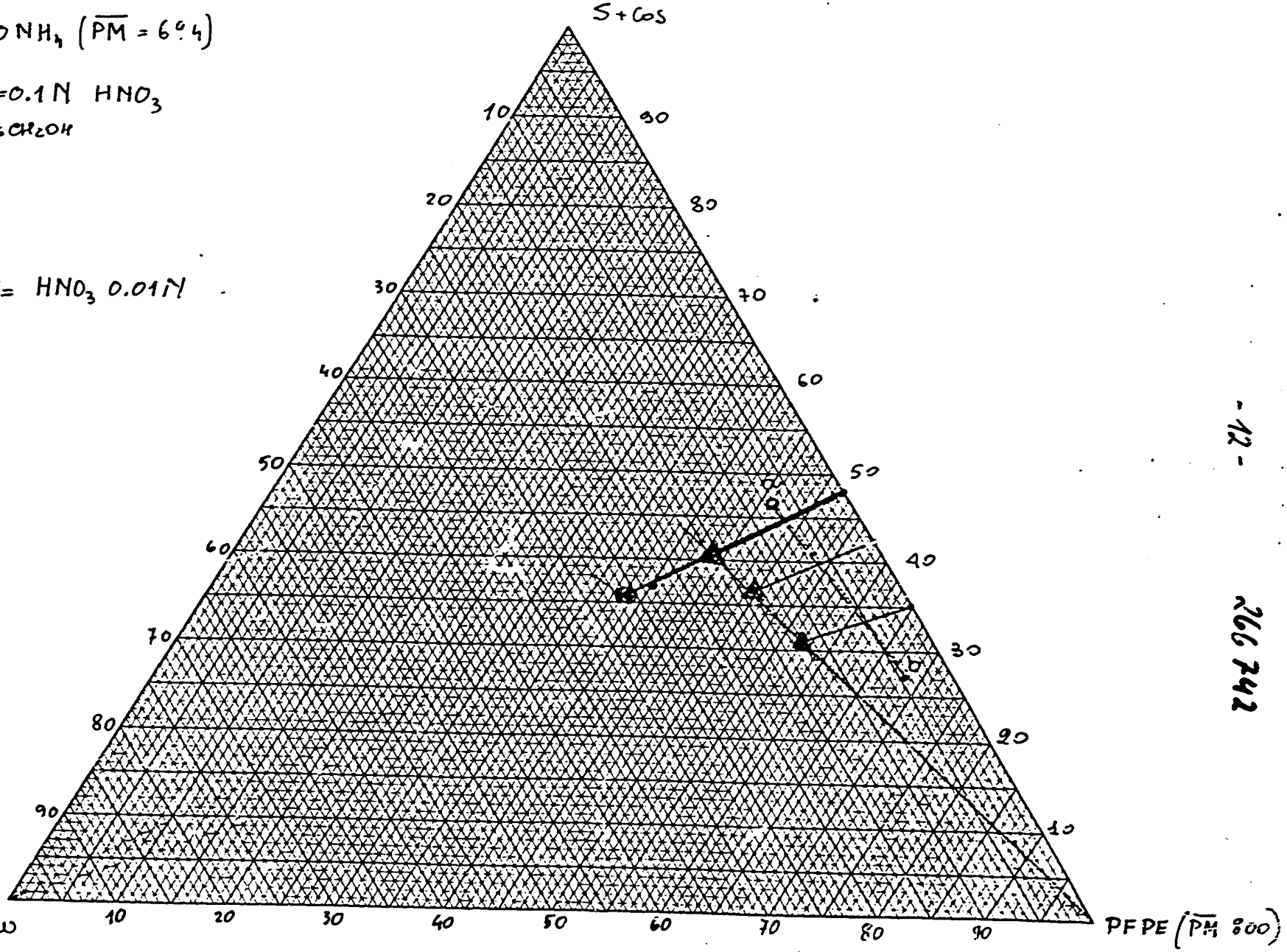
△ when W=0.1 N HNO_3

Cos = $H(CF_2)_6CH_2OH$

$\left(\frac{S}{Cos}\right)_{mol}$ = 2.09

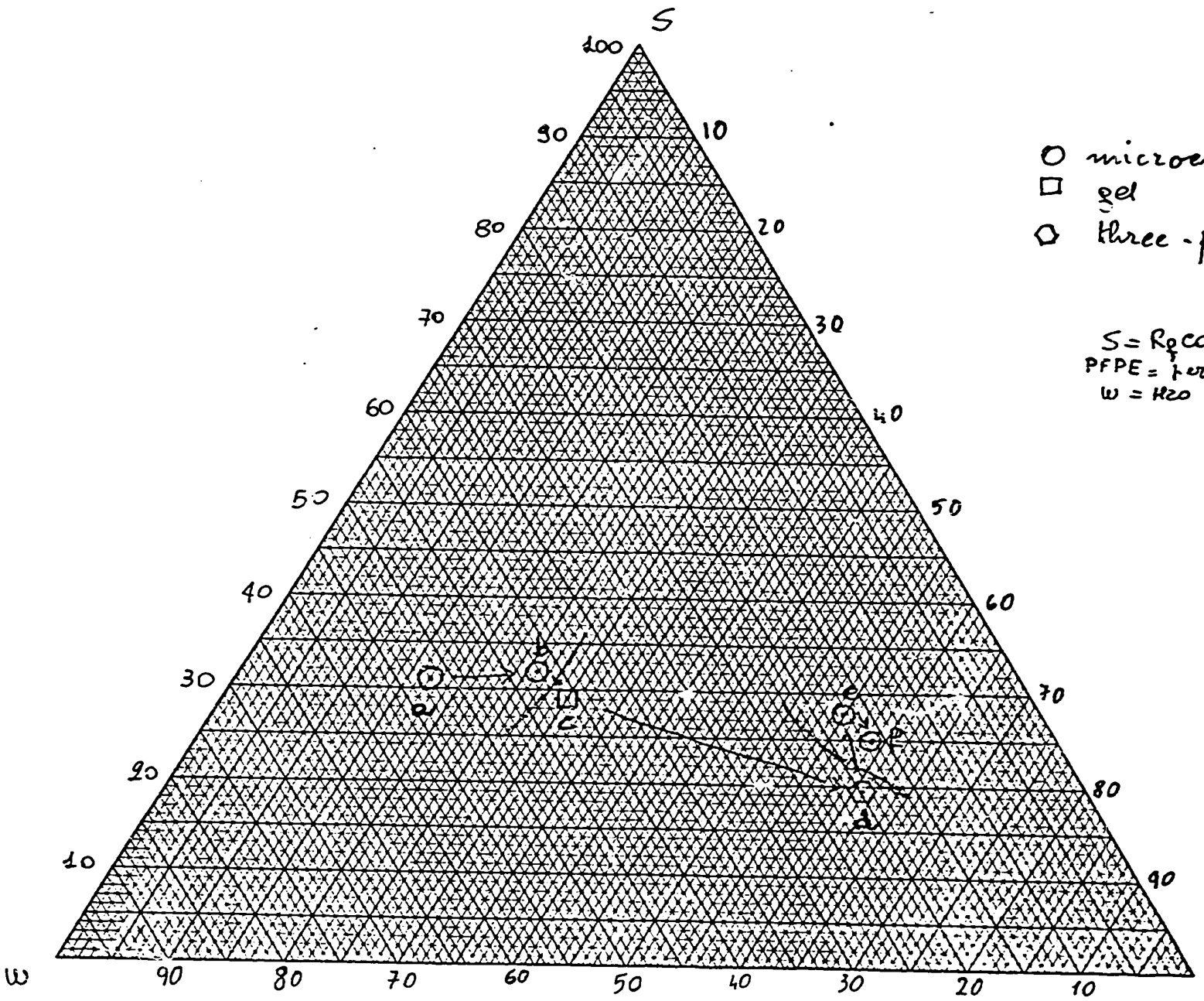
T = 20°C

● when W = HNO_3 0.01 N



266 742

Fig. 4



○ microemulsion
□ gel
⬠ three-phase system

S = R_8COONH_4 $\overline{PE}$ = 636
PFPE = perfluoropolyether 80
W = H_2O

266742