



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 269 152 A5

4(51) C 08 F 283/06

C 07 C 41/06

C 07 C 43/13

C 08 G 65/48

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 08 F / 306 748 6  
(31) 86/21794

(22) 07.09.87  
(32) 10.09.86

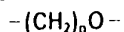
(44) 21.06.89  
(33) GB

(71) siehe (73)  
(72) Powell, Richard L.; Young, Brian D., GB  
(73) Imperial Chemical Industries PLC, London, GB  
(74) Internationales Patentbüro Berlin, Walstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

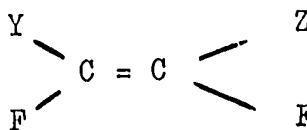
(54) Verfahren zur Herstellung von fluorhaltigen Polyolen

(55) Herstellungsverfahren, fluorhaltige Polyole, neues Intermediärprodukt für die Herstellung von makromolekularem Material, wie Polyurethan, Polymeren des Vinyl-Typs, Epoxidharzen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von fluorhaltigen Polyolen. Erfindungsgemäß werden die fluorhaltigen Polyolen hergestellt, indem ein Fluoroolafin mit der allgemeinen Formel, wobei die Substituenten, die in der Beschreibung angegebene Bedeutung aufweisen, an ein Polyol addiert wird, wobei jede Hydroxylgruppe direkt an eine Gruppe der Formel

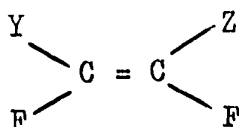


angelagert ist, wobei wiederum p einen ganzzahligen von mindestens 4 entspricht, in Gegenwart eines Initiators für freie Radikale. Formel

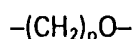


**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von fluorhaltigem Polyol, **dadurch gekennzeichnet**, daß Fluoroolefin mit der allgemeinen Formel,



wobei Y für F steht und Z für Chlor oder  $\text{F}(\text{CF}_2)_n-$  steht, wobei n einem Ganzzahligen von 0 bis 10 entspricht, oder Y und Z bilden zusammen eine  $-(\text{CF}_2)_m-$ -Kette, wobei m einem Ganzzahligen von 2 bis 4 entspricht an ein Polyol addiert wird, wobei jede Hydroxyl-Gruppe direkt an eine Gruppe der Formel



angelagert ist, wobei wiederum p einem Ganzzahligen von mindestens 4 entspricht, in Gegenwart eines Initiators für freie Radikale.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem Fluoroolefin um Tetrafluoroethan, Chlorotetrafluoroethan oder Hexafluoropropen handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem Polyol um ein Polytetramethylenether-Glycol mit einer relativen Molekülmasse im Bereich von 162 bis 5000 handelt.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung fluorhaltigen Polyolen, insbesondere dabei als chemische Intermediärprodukte brauchbare fluorhaltige Polyole.

Die erfindungsgemäßen Polyole werden angewandt für die Herstellung makromolekularen Materials, wie z.B. von Polyurethanen, Polymeren des Vinyl-Typs, Epoxidharzen und anderen.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Es sind keine Angaben darüber bekannt, welche Intermediärprodukte bisher für die Herstellung von makromolekularem Material, wie Polyurethanen, Polymeren des Vinyl-Typs, Epoxidharzen u. a. eingesetzt werden.

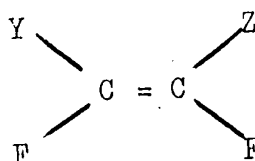
**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung neuartiger fluorhaltiger Polyole, die als Intermediärprodukte für die Herstellung makromolekularen Materials angewandt werden können.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

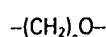
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verfahren zur Herstellung neuer fluorhaltiger Polyole mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden.

Erfindungsgemäß werden fluorhaltige Polyole gewonnen durch die über freie Radikale verlaufende Addition eines Fluoroolefins mit der allgemeinen Formel:



(1),

wobei Y für F steht und Z für Cl oder  $\text{F}(\text{CF}_2)_n-$  steht, wobei n einem Ganzzahligen von 0 bis 10 entspricht, oder Y und Z bilden zusammen eine  $-(\text{CF}_2)_m-$ -Kette, wobei m einem Ganzzahligen von 2 bis 4 entspricht an ein Polyol, wobei jede Hydroxyl-Gruppe direkt an eine Gruppe der Formel



(2)

angelagert ist, wobei wiederum p einem Ganzzahligen von mindestens 4 entspricht.

Fluoroolefine der Formel (1), die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen fluorhaltigen Polyole verwendet werden können, umfassen Tetrafluoroethen, Chlortetrafluoroethen, Hexafluorpropen, perfluoriertes Nonen-1, Hexafluorocyclobuten, Octafluorocyclopenten und Decafluorocyclohexen.

Beispiele für Polyole, bei denen jede Hydroxyl-Gruppe direkt an eine Gruppe der Formel (2) angelagert ist, umfassen 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und 1,10-Decandiol sowie davon abgeleitete Polyester.

Zu den für die Herstellung der erfindungsgemäßen fluorhaltigen Polyole besonders brauchbaren Polyolen gehören Polytetramethylenglycole, wie sie etwa durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran in Anwesenheit eines sauren Katalysators wie etwa Bortrifluorid hergestellt werden können. Die Polytetramethylenglycole haben geeigneterweise relative Molekülmassen im Bereich von 162 bis 5000.

Die über freie Radikale verlaufende Addition des Fluoroolefins an das Polyol wird unter Bedingungen vorgenommen, in denen freie Radikale erzeugt werden. Derartige Bedingungen sind bereits umfänglich beschrieben worden und beinhalten den Einsatz bekannter Erzeuger von freien Radikalen wie beispielsweise Azo-Verbindungen und die Peroxy-Verbindungen wie etwa die Peroxide, Persulfate, Percarbonate und Perborate wie auch Ultraviolett- und Gamma-Strahlung.

Di-t-butyl-Peroxid hat sich als besonders wirkungsvoll erwiesen.

Die über freie Radikale ablaufende Addition kann bei normalen oder erhöhten Temperaturen, beispielsweise Temperaturen bis zu 200°C vorgenommen werden. Lösungsmittel sind üblicherweise nicht erforderlich, wenn das Polyol bei der Reaktionstemperatur als eine Flüssigkeit vorliegt, erforderlichenfalls können aber inerte Lösungsmittel verwendet werden. Die Abscheidung des Reaktionsproduktes von etwaigen verbleibenden Ausgangsstoffen und etwaigem verwendetem Lösungsmittel kann unter Anwendung konventioneller Techniken vorgenommen werden.

Der Fluorgehalt der fluorhaltigen Polyole kann durch Variieren der Konstitution und/oder der Menge des Fluoroolefins und/oder durch Variieren der Bedingungen der über freie Radikale ablaufenden Addition variiert werden. Im typischen Fall können die fluorhaltigen Polyole einen Fluorgehalt im Bereich von 5 bis 60 Ma.-% aufweisen, wobei die Möglichkeit niedrigerer oder höherer Fluorgehalte nicht ausgeschlossen wird.

Die erfindungsgemäßen fluorhaltigen Polyole können als Polyole mit an Kohlenstoffatomen in den Polyolen angelagerten fluorierten Seitenketten angesehen werden. Speziell können die erfindungsgemäßen fluorhaltigen Polyole als Polyole mit freischwebenden Gruppen der Formel



angesehen werden, wobei Y und Z den obigen Definitionen entsprechen und x ein positives Ganzzahliges ist, welches 1 sein muß, wenn Z für Cl oder  $\text{F}(\text{CF}_2)_n$  steht.

Durch die Addition der Fluoroolefine zu nichtpolymerischen Polyolen gewonnene Produkte können durchschnittlich bis zu 1 oder sogar mehr Gruppen der Formel 3 pro Polyol-Molekül enthalten. Polymeres Fluor enthaltende Polyole wie beispielsweise Polyether-Polyole können im Durchschnitt bis zu 1 oder mehr Gruppen der Formel 3 pro Monomer-Rückstand enthalten. Im allgemeinen wird angenommen, daß die Addition der Fluoroolefine an Kohlenstoffatomen erfolgt, die sich in der Nachbarschaft von Sauerstoffatomen befinden, wobei die Erfindung jedoch nicht durch eine derartige oder irgendeine andere Theorie eingegrenzt werden soll.

Die erfindungsgemäßen fluorhaltigen Polyole können als chemische Intermediärprodukte anstelle von oder in Verbindung mit niedrigeren Polyolen verwendet werden. Darüber hinaus können die fluorhaltigen nichtpolymeren Polyole oder Polyole mit niedriger relativer Molekülmasse mittels bekannter Reaktionen zu fluorhaltigen polymeren Polyolen umgewandelt werden, welche ihrerseits brauchbare chemische Intermediärstoffe darstellen. Mithin können die fluorhaltigen Polyole niedriger relativer Molekülmasse mit Dicarbonsäuren oder deren Abkömmlingen zwecks Bildung wertvoller Polyester oder auch mit Alkylenoxiden zwecks Bildung wertvoller Polyether-Polyole zur Reaktion gebracht werden.

Insbesondere wertvoll sind die erfindungsgemäßen fluorhaltigen polymeren Polyole für Reaktionen mit Verbindungen, die eine Vielzahl von gegenüber Hydroxyl-Gruppen reaktiven Gruppen enthalten, um nützliche makromolekulare Materialien zu erzeugen, welche die Form von Elastomeren, Beschichtungen, schmutz-, öl- und wasserabstoßende Textilappreturen, Schaumstoffen oder Thermoplasten annehmen können. Beispiele für derartige reaktive Verbindungen sind Polyisocyanate, (Meth)Acrylate und Epoxide. Bei derartigen Reaktionen können die erfindungsgemäßen fluorhaltigen polymeren Polyole auf Wunsch in Verbindung mit konventionellen fluorfreien polymeren Polyolen und/oder nichtpolymeren fluorhaltigen oder fluorfreien Polyolen verwendet werden. Die gewonnenen makromolekularen Produkte sind durch im allgemeinen überragende mechanische Eigenschaften, reduzierte Wasserdampfdurchlässigkeit, niedrigere oberflächenfreie Energie sowie niedrigere Oberflächenreibung im Vergleich zu entsprechenden, aus konventionellen fluorfreien Polyolen gewonnenen Produkten gekennzeichnet.

Makromolekulare Materialien, die aus den erfindungsgemäßen fluorhaltigen Polyolen gewonnen werden können, beinhalten Polyurethane, die durch Reagieren der Polyole mit organischen Polyisocyanaten erzeugt wurden, wobei der Hydroxylgehalt der Polyole in der bekannten Weise ausgewählt wird, um je nach Wunsch flexible oder starre Produkte zu schaffen.

Zu den organischen Polyisocyanaten, die mit den fluorhaltigen Polyolen zur Reaktion gebracht werden können, gehören die aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Diisocyanate, die in der Polyurethan-Literatur ausführlich beschrieben worden sind. Geeignete aliphatische und cycloaliphatische Diisocyanate umfassen Hexamethylen-, Isophoron- und 4,4'-Dicyclohexylmethan-Diisocyanate, und geeignete aromatische Diisocyanate umfassen Phenyl-, 2,4-Tolylen-, 2,6-Tolylen- und 4,4'-Diphenylmethan-Diisocyanate. Es können Gemische von Polyisocyanaten verwendet werden, beispielsweise Gemische aus Tolylen-Diisocyanat- oder Diphenylmethan-Diisocyanat-Isomeren. Andere geeignete Gemische umfassen die üblicherweise als „Roh-MDI“ bekannten Handelsprodukte aus Diphenylmethan-Diisocyanaten zusammen mit Polymethylen-Polyphenyl-Polyisocyanaten höherer Funktionalität wie etwa Gemische, die durch die Phosgenierung roher Anilin-Formaldehyd-

Reaktionsprodukte gewonnen werden. Bedarfswise können die Polyisocyanate in jedweder der bekannten modifizierten Formen eingesetzt werden, beispielsweise als Vorphymere, die durch Reaktion mit fluorfreien oder fluorhaltigen Polyolen gewonnen wurden oder als harnstoff-, biuret-, carbodiimid- oder uretoniminmodifizierte Polyisocyanate. Auf Wunsch können auch entsprechende Polyisothiocyanate verwendet werden.

Bei der Erzeugung von Polyurathanen können die erfindungsgemäßen fluorhaltigen Polyole unter Anwendung der in der vorliegenden Literatur bereits ausführlich beschriebenen konventionellen Techniken mit den Polyisocyanaten zur Reaktion gebracht werden. In Abhängigkeit davon, ob es sich bei dem Produkt um ein homogenes oder mikrozelluläres Elastomer, einen flexiblen oder starren Schaumstoff, ein Adhäsivum, ein Beschichtungsmittel oder eine andere Form handeln soll, kann das Reaktionsgemisch andere konventionelle Zusatzstoffe wie etwa Kettenverlängerer wie beispielsweise 1,4-Butandiol oder Hydrazin, Katalysatoren wie beispielsweise tertiäre Amine oder Zinnverbindungen, oberflächenaktive Stoffe wie beispielsweise Siloxan-Oxyalkylen-Kopolymere, Treibmittel wie beispielsweise Wasser und Trichlorfluoromethan, Vernetzungsmittel wie beispielsweise Triethanolamin, Füllstoffe, Pigmente, feuerhemmende Mittel und dergleichen enthalten.

Weitere von den erfindungsgemäßen fluorhaltigen Polyolen gewinnbare makromolekulare Stoffe sind Polymere des Vinyl-Typs, die durch Polymerisieren ethylenisch ungesättigter Abkömmlinge der Polyole erzeugt wurden. Derartige Abkömmlinge können beispielsweise durch Reagieren der Polyole mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie beispielsweise Acryl-, Methacryl- und Itaconsäuren oder deren esterbildenden Abkömmlinge gewonnen werden.

Ein weiteres brauchbares Verfahren der Bildung ethylenisch ungesättigter Abkömmlinge der fluorhaltigen Polyole besteht darin, die genannten Polyole mit organischen Polyisocyanaten wie beispielsweise den weiter oben erwähnten zur Reaktion zu bringen und dann die gewonnenen isocyanatgruppenbegrenzten Produkte mit Hydroxyalkyl-Acrylaten oder -Methacrylaten wie beispielsweise den 2-Hydroxyethyl- oder 2-Hydroxypropyl-Verbindungen zur Reaktion zu bringen. Anderenfalls können die fluorhaltigen Polyole mit Isocyanato-Acrylaten zur Reaktion gebracht werden, welche ihrerseits durch Reagieren eines Diisocyanats mit einem Hydroxalkylacrylat oder -methacrylat gewonnen wurden.

Die ethylenisch ungesättigten Abkömmlinge der fluorierten Polyole können polymerisiert werden, dies vorzugsweise in Anwesenheit von Komonomeren wie etwa Acrylonitril, Styren, Ethylacrylat, Butylacrylat oder Methylmethacrylat, wobei Bedingungen anzuwenden sind, die in der Beschreibung des Standes der Technik für Vinylpolymerisationen bereits ausführlich dargestellt worden sind. Auf diese Weise können brauchbare Plastikformartikel hergestellt werden.

Weitere makromolekulare Materialien, die aus den erfindungsgemäßen fluorhaltigen Polyolen gewonnen werden können, umfassen Epoxy-Harze, die in konventioneller Weise aus Epoxy-Abkömmlingen der Polyole hergestellt werden. Derartige Abkömmlinge können beispielsweise durch Reagieren der Polyole mit Epichlorohydrin in Anwesenheit von Basen gewonnen werden.

In all diesen Anwendungen kann der Fluorgehalt des finalen makromolekularen Produktes durch Einsatz eines fluorhaltigen Polyols des passenden Fluorgehalts oder durch Verwendung eines Gemisches aus fluorhaltigen und fluorfreien Polyolen festgelegt werden.

### Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch die folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulicht, aber nicht eingegrenzt.

#### Ausführungsbeispiel 1

Ein ausgekleideter 500-ml-Hastelloy-Autoklav, ausgerüstet mit „Flipflop“-Rührwerk, Manometer, Thermoelementkammer, Berstscheibe sowie Einlaß/Auslaß-Ventil wurde mit 175 g geschmolzenem Poly-Tetrahydrofuran (rel. Molekülmasse 650) und 0,7 g Di-t-Butyl-Peroxid beschickt. Der Autoklav wurde sodann zusammengesetzt, auf  $-70^{\circ}\text{C}$  gekühlt und evakuiert. Nunmehr wurden 175 g HFP (Hexafluorpropylen) in den Autoklaven vakuumdestilliert. Der Autoklav wurde nunmehr unter Rühren auf  $150^{\circ}\text{C}$  erwärmt (der Maximaldruck erreichte 4482 kPa), worauf das Rühren fortgesetzt wurde, bis kein weiterer Druckabfall zu beobachten war (ungefähr 1,5 h). Anfangs kam es zu einer leichten exothermischen Reaktion, die jedoch leicht zu kontrollieren war.

Nachdem keine weitere Gasaufnahme zu beobachten war, wurde der Autoklav auf Raumtemperatur gekühlt und entlüftet. Das Produkt, 330 g farblose viskose Flüssigkeit, wurde dann in einem 500-ml-Rundkolben (ausgerüstet mit Thermometer, N<sub>2</sub>-Entlüftungs- und Überlaufkopf mit Verbindung zu 2 Drikold-Auffanggefäßen) 2 h lang auf  $80^{\circ}\text{C}$  @ 10 mm Hg erwärmt, worauf mittels Protonen-NMR nachgewiesen werden konnte, daß nur noch extrem niedrige Gehalte an Peroxid und dessen Zersetzungsprodukten vorlagen.

Das Produkt wurde mittels  $^{19}\text{F}$  identifiziert, wobei sich zeigte, daß das Produkt 37,3% F enthielt, was ungefähr einer HFP-Einheit entspricht, die auf jede andere Tetrahydrofuran-(THF) Einheit des Polymers aufpolymerisiert wurde.

Es wurde ein Blindversuch ohne Initiator durchgeführt, und das sehr schwache  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum dieses Produktes deutete darauf hin, daß sehr wenige der endständigen -OH-Gruppen des Polymers unter Bildung von Ethergruppen ( $-\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ ) in Reaktion gegangen waren.

Die Polymerisierungsversuche wurden mit ähnlichem Erfolg auch an Poly-THF höherer relativer Molekülmasse (1000 und 2000) vorgenommen.

Es wurden auch andere Initiatoren für freie Radikale ausprobiert, aus der folgenden Tabelle ist indes zu ersehen, daß Di-t-Butyl-Peroxid bei weitem der wirksamste Initiator war.

Initiator	Initiator- masse, g	Temperatur, $^{\circ}\text{C}$	Zeit h	% F im Produkt	je einer HFP-Einheit entsprechen
Di-t-Butyl-Peroxid	0,7	150	1,5	37,3	2 Einheiten THF
Di-Benzoyl-Peroxid	2	80 + 100	2 + 2	8,9	16 Einheiten THF
A.D.I.B.	2	80	8,75	0,7	200 Einheiten THF
Di-Lauryl-Peroxid	3	72	8	13,8	9,5 Einheiten THF

#### Ausführungsbeispiel 2

Ein gemäß Ausführungsbeispiel 1 ausgerüsteter ausgekleideter 500-ml-Hastelloy-Autoklav wurde mit 175 g geschmolzenem Polytetrahydrofuran (rel. Molekülmasse 650) und 2,1 g Di-t-Butyl-Peroxid beschickt. Der Autoklav wurde sodann mit Stickstoff durchspült, evakuiert, auf 140°C erwärmt und mit HFP unter einen Druck von 551,6 kPa gesetzt. Mit fortschreitender Reaktion (die einen Druckabfall zur Folge hatte) wurde der Autoklav wiederholt über eine Zeitspanne von 1,75 h hinweg mit HFP erneut unter Druck gesetzt, worauf nur noch eine extrem langsame Gasaufnahme erfolgte. Der Autoklav wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und entlüftet, worauf 23 g Produkt zu Analyse Zwecken entnommen wurden. Der verbleibenden Menge wurden weitere 2,1 g Initiator zugesetzt, worauf der Autoklav erneut zusammengesetzt wurde. Nach einem Durchspülen mit Stickstoff und anschließend mit HFP wurde der Autoklav unter Verrühren erneut auf 140°C erwärmt. Der Autoklav wurde für weitere 1,25 h in der oben beschriebenen Weise mit HFP wiederholt erneut unter Druck gesetzt. Nach dem Auskühlen und Entlüften des Autoklaven wurden 21,3 g blaßgelbe viskose Flüssigkeit entnommen, die einen Fluorgehalt von 31,6% aufwies. Die nach 1,75 h entnommene Probe enthielt 20,7% Fluor.

#### Ausführungsbeispiel 3

Der ausgekleidete 500-ml-Hastelloy-Autoklav wurde mit 175 g Poly-THF (rel. Molekülmasse 650) und 0,2 ml Di-t-Butyl-Peroxid beschickt, mit Stickstoff durchspült und evakuiert. Der Autoklav wurde sodann unter Rühren auf 140°C erwärmt und in der oben beschriebenen Weise wiederholt mit HFP unter Druck gesetzt, bis es zu keiner weiteren Gasaufnahme kam. Sodann wurden weitere 0,2 ml Initiator in den Autoklaven injiziert und die Zugabe von HFP fortgesetzt. Nach weiterer Zugabe Initiator über eine Zeitspanne von 7 h hinweg wurde der Autoklav auf Raumtemperatur gekühlt und durchlüftet. Gewonnen wurden 323 g sehr blaßgelbe viskose Flüssigkeit mit 35,3% Fluorgehalt.

#### Ausführungsbeispiel 4

Für diesen Versuch wurde ein mit 4 Prallblechen und einem Gas-Turborührer ausgerüsteter 1-Liter-Autoklav verwendet. Der Autoklav wurde mit 350 g Poly-THF (relative Molekülmasse 650) sowie 1,6 g Di-t-Butyl-Peroxid beschickt und auf 140°C erwärmt, wobei die Rührerdrehzahl auf 1000 U/min eingestellt worden war. HFP wurde wie im vorstehenden Versuch als ein Gas eingespeist, wobei dies jedoch mit einem Druck von 689 kPa erfolgte. Nach vier Stunden war die Gasaufnahme extrem niedrig, so daß nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Durchlüften eine erste Produktmenge entnommen wurde, deren Fluorgehalt 29,1% betrug.

Dem verbleibenden Produkt wurden weitere 1,6 g Di-t-Butyl-Peroxid zugesetzt, worauf der Autoklav unter Verrühren erneut auf 140°C erwärmt wurde. Über weitere 3,5 h hinweg wurde HFP eingespeist, worauf der Autoklav erneut auf Raumtemperatur abgekühlt und durchlüftet wurde.

Es wurden 671 g einer nahezu farblosen viskosen Flüssigkeit gewonnen, die einen Fluorgehalt von 37,7% aufwies.

#### Ausführungsbeispiel 5

Ein (mit Gaselutionsrührwerk und Prallblechen ausgerüsteter) 3,7-Liter-Autoklav wurde mit 1225 g Poly-THF (rel. Molekülmasse 650) und 7 ml Di-t-Butyl-Peroxid beschickt. Der Autoklav wurde sodann evakuiert und (durch Anlegen eines Druckes von 413,7 kPa) mit 250 g HFP beschickt sowie unter Verrühren (1000 U/min) auf 140°C erwärmt. Mit fortschreitender Reaktion wurde der Autoklav wiederholt über eine Zeitspanne von 4 h hinweg mit HFP unter einen Druck von 896 kPa gesetzt. Eine Produktprobe wies einen Fluorgehalt von 31,5% auf.

Nach dem Zusetzen von weiteren 7 ml Peroxid wurde die Reaktion weitere 2 h fortgesetzt, worauf sich der Fluorgehalt des Produktes auf 34,5% erhöht hatte.

Nach weiterem Zusetzen von 7 ml Initiator sowie Fortsetzung der Reaktion über weitere 2 h hinweg ein Produkt mit einem Fluorgehalt von 41,2% gewonnen.

#### Ausführungsbeispiel 6

Ein ausgekleideter 500-ml-Hastelloy-Autoklav, ausgerüstet mit Flipflop-Rührwerk, Manometer, Thermoelement, Berstscheibe und Einlaß/Auslaß-Ventil wurde mit 175 g geschmolzenem Poly-THF (rel. Molekülmasse 650) und 2 g Di-t-Butylperoxid beschickt. Der Autoklav wurde sodann zusammengesetzt, mit Stickstoff durchspült, auf –60°C abgekühlt, evakuiert und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Erwärmen auf 106°C wurde er mit Tetrafluoroethylen unter einen Überdruck von 379,2 kPa gesetzt. Nach Erreichen einer Temperatur von ungefähr 100°C begann der Druck mit Einsetzen der Reaktion zu fallen. Dem Autoklaven wurden portionsweise mehr TFE-Gas zugegeben, um den Druck im Bereich von 0 bis 1793 kPa und die Temperatur im Bereich von 134 bis 147°C zu halten. Die Reaktion verlief exothermisch, wurde jedoch durch das vorsichtige Zusetzen von TFE gesteuert. Das Zusetzen wurde fortgesetzt, bis der Gesamt-Druckabfall bei der Reaktionstemperatur 10377 kPa betrug.

Der Autoklav wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und entlüftet. Nach dem Entgasen bestand das Produkt aus 313,5 g einer milchigweißen viskosen Flüssigkeit. Es wurde mittels F19-NMR identifiziert, wobei sich zeigte, daß es 32% F enthielt.

#### Ausführungsbeispiel 7

Ein ausgekleideter 500-ml-Hastelloy-Autoklav, ausgerüstet mit Flipflop-Rührwerk, Manometer, Thermoelement, Berstscheibe und Einlaß/Auslaß-Ventil wurde mit 175 g geschmolzenem Poly-THF (rel. Molekülmasse 650) und 2 g Di-t-Butylperoxid beschickt. Der Autoklav wurde zusammengesetzt, mit Stickstoff durchspült, auf –60°C gekühlt, evakuiert und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Sodann wurde der Autoklav erwärmt. Nach Erreichen einer Temperatur von 129°C wurde flüssiges Chlorotrifluoroethylen (10 ml) in den Autoklaven injiziert. Die Reaktion wurde durch den Druckabfall angezeigt. Portionsweise wurde mehr Chlorotrifluoroethylen in den Autoklaven eingespritzt, um den Druck im Bereich von 896 bis 1758 kPa und die Temperatur im Bereich von 137 bis 138°C zu halten. Nach 2,25 h endete der Druckabfall, wodurch die Beendigung der Reaktion angezeigt wurde.

Der Autoklav wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und durchlüftet. Bei dem nach dem Entgasen vorliegenden Produkt handelte es sich um 194,2 g einer klaren farblosen viskosen Flüssigkeit. Sie wurde mittels F19-NMR identifiziert, wobei ein Fluorgehalt von 2% nachgewiesen werden konnte.

#### Ausführungsbeispiel 8

Ein ausgekleideter 500-ml-Hastelloy-Autoklav, ausgerüstet mit Flipflop-Rührwerk, Manometer, Thermoelement, Berstscheibe und Einlaß/Auslaß-Ventil wurde mit 175 g geschmolzenem Poly-THF (rel. Molekülmasse 650) und 5 g Di-t-Butylperoxid beschickt. Der Autoklav wurde zusammengesetzt, evakuiert und auf  $-60^{\circ}\text{C}$  gekühlt, worauf mittels Vakuumdestillation 137 g Chlorotrifluoroethan eingebracht wurden. Sodann wurde der Autoklav erwärmt. Nach Erreichen einer Temperatur von etwa  $120^{\circ}\text{C}$  bei einem Druck von 3172 kPa begann mit Einsetzen der Reaktion der Druck zu fallen. Die Temperatur wurde im Bereich von  $120$  bis  $138^{\circ}\text{C}$  über 1,67 h hinweg gehalten, und der Druck fiel auf 3034 kPa bei  $138^{\circ}\text{C}$ . Die Geschwindigkeit des Druckabfalls am Ende dieser Periode betrug Null.

Der Autoklav wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und entlüftet. Bei dem nach dem Entgasen vorliegenden Produkt handelte es sich um 209,8 g einer klaren farblosen viskosen Flüssigkeit. Aus der Massezunahme des Produktes gegenüber dem Poly-THF-Ausgangsmaterial wurde errechnet, daß der Fluorgehalt des Produktes 3% betrug.