(19) **Bundesrepublik Deutschland**
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 60 2006 000 029 T2** 2008.03.13

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 702 939 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2006 000 029.4**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **06 003 452.7**
(96) Europäischer Anmeldetag: **21.02.2006**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.09.2006**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **27.06.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.03.2008**

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

(30) Unionspriorität:
**MI20050384 10.03.2005 IT**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**DE, FR, GB, IT**

(73) Patentinhaber:
**Solvay Solexis S.p.A., Mailand/Milano, IT**

(74) Vertreter:
**Haft, von Puttkamer, Berngruber, Karakatsanis, 81669 München**

(72) Erfinder:
**Marchionni, Giuseppe, 20100 Milano, IT; Guarda, Pier Antonio, 20020 Arese, IT; Pagano, Elvira, 20100 Milano, IT**

(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 Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung peroxidischer Perfluorpolyether, die einen Peroxid-Gehalt (PO), ausgedrückt in g aktiver Sauerstoff je 100 g peroxidischer Perfluorpolyether, von mehr als 1,2 durch Tetrafluorethylen (TEE)-Photooxidation in Gegenwart von umweltfreundlichen Lösungsmitteln aufweisen.

**[0002]** Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung peroxidischer Perfluorpolyether, die einen Peroxidgehalt (PO) von mehr als 1,2 aufweisen unter Verwendung eines Ersatzlösungsmittels für CFC 12 durch Tetrafluorethylen (TEE)-Photooxidation.

**[0003]** Noch spezieller betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von peroxidischen Perfluorpolyethern durch Tetrafluorethylen (TEE)-Photooxidation, welche einen peroxidischen Gehalt (PO) von mehr als 1,2 aufweisen, in dem ein Ersatzlösungsmittel für CFC 12 verwendet wird, das in der Lage ist, im Wesentlichen dieselben peroxidischen Vorläuferverbindungen oder Precursor von verschiedenen handelsüblichen Perfluorpolyethern zu ergeben.

**[0004]** Es ist bekannt, dass peroxidische Perfluorpolyether (PFPEs) als Precursor für verschiedene Verbindungen auf Perfluorpolyether-Basis eingesetzt werden, die im Handel als Fomblin® Z-Derivate, H-Galden®, Fluorolink® bekannt sind.

**[0005]** Insbesondere die Fomblin® Z-Derivate, die in der Tabelle 1 wiedergegeben sind, werden ausgehend von peroxidischen Perfluorpolyethern erhalten mit der Formel:

$$A\text{-}CF_2O(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n\text{-}(CF_2CF_2OO)_{m1}(CF_2OO)_{n1}CF_2\text{-}B \quad (I),$$

worin A und B, die gleich oder veschieden voneinander sind, Cl-, F-, $ClCF_2$-, COF-, -OCOF, $-CF_3$ sind; m, m1, n, n1 ganze Zahlen sind, um das nachstehend angegebene Molekulargewicht im Zahlenmittel zu erhalten, und mit:

- PO zwischen 1,2 und 1,8;
- m/n zwischen 0,8 und 1,2;
- Molekulargewicht im Zahlenmittel im Bereich von 35000 bis 45000.

**[0006]** Insbesondere werden H-Galden® und Fluorolink®, die in den Tabellen 3 bzw. 2 wiedergegeben sind, aus peroxidischen Perfluorpolyethern mit der gleichen Formel (I) erhalten, jedoch mit:

- PO zwischen 2,5 und 3,5;
- m/n zwischen 1,7 und 3;
- Molekulargewicht im Zahlenmittel im Bereich von 35000 bis 45000.

**[0007]** Sämtliche peroxidischen Perfluorpolyether der Formel (I) werden nach einem Verfahren hergestellt, das die TFE-Photooxidation bei Temperaturen zwischen –40°C und –80°C umfasst, wobei als Lösungsmittel Dichlor-difluormethan (CFC-12) verwendet wird. Zur Herstellung der o. a. Precursor wird der Lehre des USP 3,715,378, USP 4,451,646 gefolgt.

**[0008]** Aus den besagten peroxidischen Precursor der Formel (I) werden durch chemische Reduktion der peroxidischen Bindungen die entsprechenden bifunktionellen Derivate mit der folgenden Formel erhalten:

$$T\text{-}CF_2O(CF_2CF_2O)_r(CF_2O)_qCF_2\text{-}T' \quad (II)$$

worin

- r, q ganze Zahlen sind, sodass das r/q-Verhältnis zwischen 0,8 und 3 beträgt, und das Molekulargewicht im Zahlenmittel zwischen 500 und 2000 liegt;
- die Kettenendgruppen T und T', die gleich oder verschieden voneinander sind, vom -C(O)X-Typ sind, worin X = F oder OR ist, worin R ein Alkyl ist.

**[0009]** Um die Verbindungen der Formel (II) zu erhalten, siehe die Lehre der USP 4,451,646, USP 3,847,978.

**[0010]** Die chemische Reduktion der Peroxid-Verbindung der Formel (I) in die nicht peroxidische Verbindung der Formel (II) bewirkt keine wesentliche Änderung des Molverhältnisses $(CF_2CF_2O)/(CF_2O)$, d. h. das m/n-Verhältnis des peroxidischen Precursors (I) ist im Wesentlichen gleich dem r/q-Verhältnis der Verbindung

(II). Anschließend werden die funktionellen Gruppen T, T' der Derviate der Formel (II) in die funktionellen Gruppen der gewünschten handelsüblichen Verbindungen durch bekannte Reaktionen umgewandelt. Es können beispielsweise die Verfahren verwendet werden, die in USP 3,810,874 aufgeführt sind. Die erhaltenen Produkte werden dann einer fraktionierten Destillation unterworfen, um verschiedene kommerzielle Stufen von Produkten zu erhalten, die in den Tabellen 1, 2 und 3 wiedergegeben sind. Diese Reaktionen umfassen die T,T'-Endgruppen, ändern jedoch nicht das Verhältnis zwischen den $(CF_2CF_2O)$/-$(CF_2O)$-Einheiten, d. h. die r/q-Verhältnisse. Die kommerziellen Produkte, H-Galden®, Fluorolink®, Fomblin Z®-Derivate haben die gleichen Molverhältnisse $(CF_2CF_2O)$/-$(CF_2O)$ der entsprechenden Precursor der Formel (II) und (I). Es ist deshalb wesentlich, die beiden vorstehend genannten spezifischen Precursor zur Verfügung zu haben, um in der Lage zu sein, die verschiedenen nicht peroxidischen kommerziellen Produkte zu erhalten.

**[0011]** Das Verfahren zur Herstellung der peroxidischen Verbindungen der Formel (I) unter Verwendung von CFC 12, erfordert mehrere und schwierige Anstrengungen zur Modifizierung der Reaktionsbedingungen, um die beiden o. a. Precursor-Typen zu erhalten, aus denen kommerzielle Produkte erhalten werden, die die technischen Spezifikationen aufweisen, die in den Tabellen 1 bis 3 wiedergegeben sind. Es ist jedoch allgemein bekannt, dass CFCs nach dem Montreal-Protokoll und seinen Änderungen verbannt worden sind oder bald verbannt werden.

**[0012]** Es war wünschenswert, ein Verfahren zur Herstellung der Precursor der Formel (I) zur Verfügung zu haben, welche einen PO, ein Molekulargewicht und m/n-Werte, wie vorstehend angegeben, haben, in dem ein Lösungsmittel ohne umweltbeeinträchtigende Probleme auf das Ozon (ODP) verwendet wird und das vorzugsweise nur einen geringen Treibhauseffekt (GWP) besitzt, und ein Ersatzlösungsmittel für CFC-12 ist, das in der Lage ist, dieselben peroxidischen Precursor zu ergeben, insbesondere dieselben peroxidischen Precursor der beiden o. a. Klassen.

**[0013]** Der Anmelder hatte vorläufig herausgefunden, dass ein mögliches Lösungsmittel, das kein Chlor enthält und CFC-12 ersetzen kann, Perfluorpropan (FC 218) ist. Siehe beispielsweise USP 5,777,291. Wenn jedoch unter den gleichen Prozessbedingungen (Reaktorvolumen, Strömungsgeschwindigkeit des gasförmigen Reaktanten, Strahlungsintensität, Reaktionstemperatur, gearbeitet wird, werden peroxidische Perfluorpolyether der Formel (I) erhalten, deren m/n-Verhältnis sich von dem unterscheidet, das erhalten wird, wenn mit CFC-12 gearbeitet wird. Insbesondere werden peroxidische Perfluorpolyether mit einem höheren m/n-Verhältnis erhalten, als sie mit CFC-12 erhalten werden, mit der Folge, dass die entsprechenden Derivate der Formel (I) ein höheres r/q-Verhältnis aufweisen. Diese Abweichungen sind bei den o. a. kommerziellen Produkten nicht zulässig, da sie mit genau definierten technischen Spezifikationen verkauft werden. In der Tat benötigen die Endverbraucher Produkte mit Spezifikationen, da sie ihre Prozesse und ihre Produkte derart zu Ende führen, dass sie denselben genau definierte technische Spezifikationen der Verbindungen, wie sie in den Tabellen 1 bis 3 wiedergegeben sind, zu Grunde legen. Vom kommerziellen Standpunkt aus sind sie, wenn diese Produkte nicht innerhalb der Spezifikation liegen, für den Endverbraucher inakzeptabel, um zu verhindern, dass bei Einsatz dieser Produkte sich ihr Verhalten ändert. Dies gilt gleichermaßen für Verfahren, bei denen die Produkte innerhalb solcher Spezifikationen verwendet werden.

**[0014]** Wenn beispielsweise die Perfluorpolyether der Formel (II) ein r/q-Verhältnis aufweisen, das von jenem der kommerziellen Produkte der Tabelle 1, 2, 3 abweicht, zeigen sie physikalisch chemische Eigenschaften, beispielsweise eine Viskosität, Dichte oder einen Tg, der sich von dem der kommerziellen Produkte der Tabelle 1, 2, 3 unterscheidet, sodass sie nicht in der Lage sind, die Anforderungen der Verbraucher zu erfüllen.

**[0015]** Von dem Anmelder ist auch die Verwendung von HFC 125 (Pentafluorethan) bei der TEE-Photooxidation, wie sie in USP 5,783,789 beschrieben wird, vorgeschlagen worden. Nach diesem Patent sollen sich Gemische aus HFC 125 mit $C_3$-$C_7$-Perfluorkohlenstoffen ähnlich HFC 125 verhalten. Versuche, die der Anmelder durchgeführt hat, haben jedoch gezeigt, dass HFC 125 es nicht erlaubt, peroxidische Perfluorpolyether mit einem hohen Molekulargewicht (Molekulargewicht im Zahlenmittel) von beispielsweise mehr als 30000 Dalton zu synthetisieren. Falls man versucht, Produkte mit einem Molekulargewicht zwischen 35000 und 45000 herzustellen, gibt es eine unkontrollierte Trennung des peroxidischen Produkts von dem Lösungsmittel. Dieses führt zu Verstopfungen der Anlage, setzt den Wärmeaustausch herab und verursacht einen Produktstau, welcher ein Explosionsrisiko darstellt, wenn der PO den 4,5-Wert überschreitet. Unter diesen Syntheseprodukten findet damit eine unkontrollierte PO-Zunahme statt. Das Verfahren unter Verwendung von HFC 125 ist daher beschränkt, da es nicht möglich ist, die peroxidischen PFPEs der Formel (I) mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel im Bereich von 35000 bis 45000 herzustellen, wie dies für die kommerziellen Produkte der Tabellen 1, 2 und 3 erforderlich ist.

**[0016]** Ein anderes Lösungsmittel, das vom Anmelder für TFE-Photooxidationsprozesse vorgeschlagen worden ist, ist HFC-227ea (2-Hydroheptafluorpropan). Siehe beispielsweise die Patentanmeldung EP 04022780.3. Wenn jedoch unter den gleichen Bedingungen wie mit CFC-12 gearbeitet wird, werden peroxidische Perfluorpolyether der Formel (I) erhalten, deren m/n-Verhältnis sich von jenen unterscheidet, die erhalten werden, wenn mit CFC-12 gearbeitet wird. Insbesondere werden peroxidische Perfluorpolyether erhalten, die ein m/n-Verhältnis aufweisen, das geringer ist als das, das mit CFC-12 erhalten wird, mit der Folge, dass die entsprechenden Derivate der Formel (II) ein niedrigeres r/q-Verhältnis aufweisen. Wie vorstehend ausgeführt, bedeutet dies den Erhalt von Produkten mit chemisch physikalischen Eigenschaften, wie Viskosität, Dichte und Tg, die sich von jenen der kommerziellen Produkte der Tabellen 1, 2, 3 unterscheiden.

**[0017]** Es besteht daher ein Bedürfnis, ein Verfahren zur Herstellung der Precursor (I) mit dem o. a. PO, Molekulargewicht und m/n-Werten zur Verfügung zu haben, durch Verwendung eines Lösungsmittels ohne umweltbeeinträchtigende Probleme und das ein Ersatz für CFC-12 und in der Lage ist, im Wesentlichen, dieselben peroxidischen Precursor der o. a. Klassen zu bilden.

**[0018]** Es wurde festgestellt, dass es möglich ist, die vorstehenden Nachteile durch Ersatz des CFC-12-Lösungsmittels durch Gemische von besonderen umweltfreundlichen Lösungsmitteln hinsichtlich ODP und insbesondere mit einem niedrigen GWP zu überwinden.

**[0019]** Aufgabe der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von peroxidischen Perfluorpolyether mit einem Peroxid-Gehalt (PO) von mehr als 1,2 der Formel:

$$A\text{-}CF_2O(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n\text{-}(CF_2CF_2OO)_{m1}(CF_2OO)_{n1}CF_2\text{-}B \qquad (I)$$

worin

– A, B, die gleich oder verschieden voneinander sind, Cl-, F-, $ClCF_2$-, -COF, -OCOF, $-CF_3$ sind,
– m, m1, n, n1 ganze Zahlen sind, derart, dass das (m + m1)/(n + n1)-Verhältnis zwischen 0,9 und 5 ist, wenn (n + n1) nicht 0 ist, und das m/n-Verhältnis zwischen 0,8 und 3 ist, wenn n nicht 0 ist,
– das Molekulargewicht im Zahlmittel im Bereich von 35.000 bis 45.000 liegt,

wobei:

– wenn m/n zwischen 0,8 und 1,2 ist (n unterscheidet sich von 0), der PO zwischen mehr als 1,2 und 1,8 ist;
– wenn m/n zwischen 1,7 und 3,0 ist (n unterscheidet sich von 0), der PO zwischen 2,5 und 3,5 ist;

durch Tetrafluorethylen (TFE)-Photooxidation in Gegenwart von UV-Licht bei niedriger Temperatur, vorzugsweise von –80°C bis –40°C, noch bevorzugter von –70°C bis –55°C, in Gegenwart eines Gemischs von 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, vorzugsweise zwischen 85/15 und 30/70 in Gegenwart eines Kettenübertragungsmittels.

**[0020]** Vorzugsweise wird das Kettenübertragungsmittel des Molekulargewichts ausgewählt aus Fluor, verdünnt mit einem Inertgas oder Chlortrifluorethylen.

**[0021]** Als Lösungsmittel, können auch ternäre Gemische von HFC-227 im Gemisch mit HFC-125 und FC-218 verwendet werden.

**[0022]** Im Allgemeinen liegt die TFE-Konzentration zwischen 0,03 und 0,2 Mol/Liter des Reaktionsgemischs, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,15 Mol pro Liter. Die TFE-Strömungsgeschwindigkeit ist daher so, dass die besagten Konzentrationen erhalten werden.

**[0023]** Die verwendete Sauerstoffmenge ist im allgemeinen so, dass das Reaktionsgemisch gesättigt ist; im allgemeinen wird mit einem Sauerstoffüberschuss in Bezug auf TFE gearbeitet und der Sauerstoffpartialdruck beträgt im Allgemeinen zwischen 0,1 und 2 atm, vorzugsweise zwischen 0,2 und 1 atm.

**[0024]** Vorzugsweise ist das Volumenverhältnis HFC 125/227 zwischen 90/10 und 40/60, noch bevorzugter zwischen 85/15 und 70/30.

**[0025]** Vorzugsweise ist das Volumenverhältnis FC 218/HFC 227 zwischen 70/30 und 30/70.

**[0026]** HFC 125/227-Gemische werden aufgrund ihrer geringen Umweltbeeinträchtigung (niedriger GWP) bevorzugt.

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

**[0028]** Die peroxidischen Perfluorpolyether (I) Precursor der bifunktionellen Derivate der Tabelle 1 (Fomblin Z®-Derivate), weisen einen PC zwischen 1,2 und 1,8 und ein Molekulargewicht im Zahlenmittel im Bereich zwischen 35000 und 45000 und ein m/n-Verhältnis zwischen 0,8 und 1,2 auf. Um die besagten peroxidischen Perfluorpolyether mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellen, arbeitet man vorzugsweise unter den folgenden Bedingungen:

– Temperatur zwischen –70°C und –55°C;
– TFE-Zufuhrgeschwindigkeit pro Volumeneinheit zwischen 30 und 50 kg/(h·m$^3$);
– $O_2$-Zufuhrgeschwindigkeit derart, dass das Molverhältnis $O_2$/TFE zwischen 1,1 und 3 liegt;
– Volumenverhältnis HFC 125/227 zwischen 85/15 und 70/30 oder ein Volumenverhältnis FC-218/HFC-227 zwischen 70/30 und 30/70;

in Gegenwart eines Kettenübertragungsmittels des Molekulargewichts, ausgewählt aus Fluor, verdünnt mit einem Inertgas oder Chlortrifluorethylen in einer Menge derart, dass das Molverhältnis Kettenübertragungsmittel/Tetrafluorethylen zwischen $1\cdot10^{-2}$ und $1\cdot10^{-3}$ liegt, wobei im Fall des Fluors dieses mit dem Inertgas in einem Volumenverhältnis von 1/50 zu 1/1000 verdünnt wird.

**[0029]** Die peroxidischen Perfluorpolyether (I), aus denen die bifunktionellen Derivate der Tabellen 2 und 3 erhalten werden (Fluorolink® und H-Galden®) weisen einen PO zwischen 2,5 und 3,5, ein Molekulargewicht im Zahlenmittel im Bereich von 35000 bis 45000 und ein m/n-Verhältnis zwischen 1,7 und 3,0 auf. Um die besagten peroxidischen Perfluorpolyether mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellen, arbeitet man vorzugsweise unter den folgenden Bedingungen:

– Temperatur zwischen –70°C und –55°C;
– TFE-Zufuhrgeschwindigkeit pro Volumeneinheit zwischen 50 und 100 kg/(h·m$^3$);
– $O_2$-Zufuhrgeschwindigkeit derart, dass das Molverhältnis $O_2$/TFE zwischen 1,1 und 3 liegt;
– Volumenverhältnis HFC 125/227 zwischen 85/15 und 70/30, oder ein Volumenverhältnis FC-218/HFC-227 zwischen 70/30 und 30/70;

in Gegenwart eines Kettenübertragungsmittels des Molekulargewichts, ausgewählt aus Fluor, verdünnt mit Inertgas, oder Chlortrifluorethylen, in einer Menge derart, dass das Molverhältnis Kettenübertragungsmittel/Tetrafluorethylen zwischen $1\cdot10^{-2}$ und $1\cdot10^{-3}$ wobei im Fall des Fluors mit einem Inertgas in einem Volumenverhältnis von 1/50 bis 1/1000 verdünnt wird.

**[0030]** Die Derivate, die im Handel als H-Galden® bekannt sind, werden als CFC- und FC-Ersatz als Lösungsmittel und als Fluide zur Wärmeübertragung der Primär- und Sekundärkreisläufe, zur direkten und indirekten Kühlung, zum Trocknen und Reinigen von elektronischen Schaltungen, als Schäummittel und als Feuerlöschmittel verwendet.

**[0031]** Die Derivate, die im Handels als Fomblin Z®-Derivate bekannt sind, werden als Schmiermittel für Magnetmedien als Precursor für die Polykondensationen von Polymeren, beispielsweise Polyurethanen, Polyamiden, Polyestern verwendet. Die Derivate, die im Handel als Fluorolink® bekannt sind, werden zur Oberflächenbehandlung, beispielsweise von Papier, Glas, Keramik, Textilfasern, Metallen verwendet, um wasser- und ölabweisende Eigenschaften zu verleihen. Sie werden auch als Modifiziermittel von nicht fluorierten Polymeren verwendet.

**[0032]** Wie gesagt, wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Gemisch von Ersatzlösungsmitteln für CFC 12 zur Herstellung kommerzieller Perfluorpolyether bereitgestellt. Insbesondere ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren den Ersatz des CFC-12-Lösungsmittels, ohne die Betriebsbedingungen des Photooxidationsprozesses zu modifizieren und daher ohne die Verwendung zusätzlicher industrieller Einheiten, und damit ohne Erhöhung der Kosten, wobei oxidische Perfluorpolyether erhalten werden, die dieselbe Struktur als jene der Formel (I) aufweisen, aus denen die bifunktionellen Derivate erhalten werden, die vom Markt verlangt und die vermarktet werden, wie sie in den Tabellen 1 bis 3 wiedergegeben sind.

**[0033]** Durch einige erläuternde jedoch nicht einschränkende Beispiele wird die Erfindung wie folgt wiederge-

geben.

Beispiele

Charakterisierung

Jodometrische Analyse

**[0034]** Die Analyse des Peroxid-Gehalts (PO) wird nach folgendem Verfahren durchgeführt:
Man löst eine abgewogene Menge des peroxidischen Perfluorpolyether (einige Gramm) in etwa 20 ml von Galden® ZT 130, 1 ml Essigsäure und 30 ml einer 5%igen Natriumjodidlösung in Isopropylalkohol werden hinzugefügt. Das Gemisch wird 15 Minuten kräftig gerührt und das Jod, das sich durch die Reaktion mit dem Peroxid entwickelt, wird mit einer wässrigen Lösung von Natriumthiosulfat mit einem bekannten Titer titriert, in dem ein Mettler DL40 Potentiometertitrator verwendet wird, der eine Plantinelektrode und eine Referenzelektrode aufweist.

**[0035]** Der Peroxid-Gehalt (PO) wird in Gramm aktiver Sauerstoff (MW = 16) je 100 Gramm des peroxidischen Perfluorpolyether ausgedrückt.

$^{19}$F-NMR Analyse

**[0036]** Das Molekulargewicht wird durch $^{19}$F-NMR Spektroskopie unter Verwendung eines Geräts, das mit einer 400 MHz-Frequenz arbeitet, bestimmt. Das Spektrum zeigt die Signale aufgrund von Fluoratomen, die mit Kettenendgruppen verbunden sind, wie $CF_3O$-, $CF_3CF_2O$-, $ClCF_2O$-, $ClCF_2CF_2O$-, $FC(O)CF_2O$-, FC(O)O- und die sich wiederholenden Einheiten, die in der Polymerkette vorliegen ($CF_2CF_2O$), ($CF_2O$), ($CF_2CF_2OO$), ($CF_2OO$). Aus dem Verhältnis zwischen den Signalen der Fluoratome, die mit den Endgruppen verbunden sind, und jenen der sich wiederholenden Einheiten, die in den Polymerketten vorhanden sind, wird das Molekulargewicht im Zahlenmittel errechnet.

Beispiel 1

Herstellung eines peroxidischen Perfluorpolyethers (PFPE) mit einem PO = 3,5 % unter Verwendung eines HFC-125/227ea-Gemischs

**[0037]** Eine kontinuierliche Fotosyntheseanlage ist mit einer Hochdruckquecksilberlampe ausgestattet, die in ein koaxiales Gehäuse des zylindrischen 30 Liter-Reaktors gegeben und mit umlaufendem demineralisiertem Wasser gekühlt wird, mit den Zufuhrleitungen für das reagierende Gas und der Abzugsleitung für das Reaktionsgemisch, die mit einer Verdampferkolonne für das Reaktionslösungsmittel von dem Produkt verbunden ist.

**[0038]** Der Reaktor wird auf –65°C gekühlt und 50 kg HFC-125/227-Gemisch werden in einem Verhältnis 72/28 G/G zugeführt, was einem Volumenverhältnis von 75/25 entspricht. Es werden dann 450 Nl/h Sauerstoff anfangs zugeführt und unmittelbar danach wird die Quecksilberlampe eingeschaltet, die eine Strahlungsintensität von 330 W bei einer UV-Wellenlänge im Bereich von 200 bis 350 nm besitzt.

**[0039]** 2,6 kg/h Tetrafluorethylen werden dann zusammen mit den Sauerstoff und 2,2 Nl/h CTFE ($CF_2CFCl$) durch einen anderen Blaseneinlass zugeführt. Die Extraktionsfließgeschwindigkeit des Reaktionsgemischs ist derart, dass eine konstante Konzentration des peroxidischen Rohprodukts in dem Lösungsmittel in der Größenordnung von 7 % erhalten wird.

**[0040]** Das erhaltene Produkt zeigt unter stationären Bedingungen folgende Eigenschaften: Peroxidgehalt (PO) bestimmt nach der jodometrischen Analyse, 3,5 g aktiver Sauerstoff/100 g peroxidischer Perfluorpolyether. Die $^{19}$F-NMR-Analyse bestätigt folgende Struktur:

$$A\text{-}CF_2O(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_m(CF_2OO)_{n1}(CF_2CF_2OO)_{m1}\text{-}CF_2\text{-}B,$$

worin die Endgruppen $-CF_2$-A und $-CF_2$-B gleich oder verschieden voneinander sind. Die Endgruppen und die jeweiligen Mol-Prozente, bezogen auf die gesamten Endgruppen, sind wie folgt: $-CF_3$ 22,34 %, $-CF_2Cl$ 43,56 %, $-CF_2COF$ 34,1 %. Das Molekulargewicht im Zahlenmittel beträgt 35500; m = 182,0, m1 = 70,9, n = 71,3, n1 = 3,8, woraus sich ein m/n-Verhältnis von 2,51 ergibt.

Beispiel 2 (Vergleich)

**[0041]** Das Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch CFC-12 als Lösungsmittel verwendet wurde.

**[0042]** Das erhaltene peroxidische Rohprodukt weist einen Peroxid-Gehalt (PO), bestimmt durch jodometrische Analyse, von 3,45 g aktiver Sauerstoff/100 g Polymer auf. Die $^{19}$F-NMR-Analyse bestätigt 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 Mol-Prozente, bezogen auf die gesamten Endgruppen, sind wie folgt: -$CF_2$ 15,9 %, -$CF_2Cl$ 48,6 %; -$CF_2COF$ 35,5 %. Das Molekulargewicht im Zahlenmittel beträgt 35000; m = 179,5, m1 = 69,9, n = 70,3, n1 = 3,8, woraus sich ein m/n-Verhältnis von 2,55 ergibt.

**[0043]** Durch Vergleich der Daten des Beispiels 1 mit den Daten des Beispiels 2 (Vergleich) ergibt sich, dass die peroxidischen PFPEs, die unter Verwendung des HFC 125/227ea-Gemischs der vorliegenden Erfindung erhalten werden, im Wesentlichen mit denen übereinstimmen, die unter Verwendung von CFC-12 erhalten werden, da sie im Wesentlichen das gleiche Molekulargewicht im Zahlenmittel (MW), den gleichen PO und dasselbe m/n-Verhältnis der Etherstrukturen aufweisen.

Beispiel 3 (Vergleich)

**[0044]** Das Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch nur $CF_3CFHCF_3$ (HFC-227ea) als Lösungsmittel anstelle des HFC-227-Gemischs mit HFC-125 (oder mit FC-218) nach der vorliegenden Erfindung verwendet wurde.

**[0045]** Nach etwa zwei Stunden wurde der Versuch unterbrochen, da der Peroxid-Gehalt des Produkts die Sicherheitsgrenze (4,5 %) überschritten hatte.

**[0046]** Unter den Betriebsbedingungen des Beispiels 1, jedoch bei ausschließlicher Verwendung von HFC-227ea, war es daher nicht möglich, das peroxidische Rohprodukt, das nach dem Beispiel 1 erhalten wird, herzustellen.

Beispiel 4

Herstellung eines Perfluorpolyether (PFPE) mit einem PO = 2,51 % unter Verwendung eines HFC-125/227ea-Gemischs

**[0047]** Das Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch eine TFE-Zufuhrgeschwindigkeit von 1,9 kg/h und eine CTFE-Zufuhrgeschwindigkeit von 1,6 Nl/h verwendet wurde. Es wurde ein peroxidisches Rohprodukt mit einem PO von 2,51 mit folgender Formel erhalten: 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 sein können. Die Endgruppen und die jeweiligen Mol-Prozente, bezogen auf die gesamten Endgruppen, sind wie folgt: -$CF_3$ 13,2 %, -$CF_2Cl$ 48,9 %; -$CF_2COF$ 37,9 %. Das Molekulargewicht im Zahlenmittel beträgt 35850; m = 189,2, m1 = 49,2, n = 106,2, n1 = 4,8, woraus sich ein m/n-Verhältnis von 1,78 ergibt.

**[0048]** Ein weiterer Versuch, der unter den gleichen Bedingungen, jedoch unter Verwendung von CFC-12 als Lösungsmittel durchgeführt wurde, bestätigt, dass der peroxidische Perfluorpolyether, der unter Verwendung von CFC-12 erhalten wird, im Wesentlichen mit dem übereinstimmt, der unter Verwendung des HFC-125/227ea-Gemischs erhalten wird, in der Struktur und in den Verhältnissen zwischen den m, n-Indizies.

Beispiel 5 (Vergleich)

**[0049]** Wenn unter den gleichen Bedingungen des Beispiels 4 gearbeitet wird, wobei jedoch lediglich HFC-227ea anstelle des erfindungsgemäßen HFC-125/227ea-Gemisches verwendet wird, wird ein peroxidischer Perfluorpolyether erhalten, der einen Peroxid-Gehalt (PO), bestimmt durch jodometrische Analyse, von 3,51 aufweist.

**[0050]** Die $^{19}$F-NMR-Analyse bestätigt die folgende Formel: 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 sein können. Die Endgruppen und die jeweiligen Mol-Prozente, bezogen auf die gesamten Endgruppen, sind wie folgt: -$CF_3$ 11,3 %, -$CF_2Cl$ 42,23 %; -$CF_2COF$ 46,45 %. Das Molekularge-

wicht im Zahlenmittel beträgt 35830; m = 165,8, m1 = 68,94, n = 104,2, n1 = 7,47, woraus sich ein m/n-Verhältnis von 1,59 ergibt.

**[0051]** Durch Vergleich der Daten des Beispiels 1 mit jenen des Beispiels 5 (Vergleich) ist ersichtlich, dass die Produkte, die unter ausschließlicher Verwendung von HFC-227ea erhalten werden, obgleich sie einen PO und ein Molekulargewicht, das zur Herstellung der kommerziellen Produkte der Tabellen 2 und 3 geeignet ist, aufweisen, jedoch ein niedrigeres m/n-Verhältnis (außerhalb des Bereichs oxidischer PFPEs (I)) und daher zur Herstellung der kommerziellen Derivate H-Galden® und Fluorolink®, die in den Tabellen 3–2 wiedergegeben sind. nicht geeignet sind.

Beispiel 6 (Vergleich)

**[0052]** Das Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch lediglich HFC 125 anstelle des erfindungsgemäßen HFC 125/227ea-Gemischs verwendet wurde.

**[0053]** Nach etwa drei Stunden wurde der Versuch unterbrochen, da eine Produktabtrennung von dem Reaktionslösungsmittel erfolgte. Die Reaktionsumgebung war inhomogen, es wurde eine unkontrollierte Zunahme des PO und des Molekulargewichts erhalten. Der Peroxid-Gehalt, bestimmt nach der jodometrischen Analyse, ist 5,1 bis 5,51 g aktiver Sauerstoff/100 g Polymer.

Beispiel 7 (Vergleich)

**[0054]** Das Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch lediglich HFC 125 anstelle des erfindungsgemäßen HFC 125/227ea-Gemischs verwendet und eine erhöhte Übertragungsmittelzufuhrrate von 4,0 l/h angewendet wurde.

**[0055]** Das erhaltene Produkt zeigt einen Peroxid-Gehalt (PO), bestimmt durch jodometrische Analyse von 3,45 g aktiver Sauerstoff/100 g Polymer und die $^{19}$F-NMR-Analyse bestätigt 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 sein können. Die Endgruppen und die jeweiligen Mol-Prozente, bezogen auf die gesamten Endgruppen, sind wie folgt: -$CF_3$ 22,34 %, -$CF_2Cl$ 43,56 %; -$CF_2COF$ 34,1 %. Das Molekulargewicht im Zahlenmittel beträgt 25500; m = 130,5, m1 = 50,9, n = 51,8, n1 = 2,7 und m/n = 2,51.

**[0056]** Bei einer Prüfung der Daten, die mit den Beispielen 1 bis 7 erhalten werden, ist offensichtlich, dass, wenn die Betriebsbedingungen geändert werden, es nicht möglich ist, peroxidische PFPEs zu erhalten, die ein Molekulargewicht zwischen 35000 und 45000 aufweisen, und in dem Reaktionslösungsmittel löslich sind, wenn HFC 125 als Lösungsmittel verwendet wird.

**[0057]** Es ist ferner bestätigt worden, dass, wenn HFC 125 verwendet wird, eine homogene Lösung nur mit peroxidischen Perfluorpolyethern erhalten wird, die ein Molekulargewicht im Zahlenmittel von weniger als 27000 aufweisen, die jedoch nicht zur Herstellung der kommerziellen Produkte der Tabellen 1, 2, 3 geeignet sind.

Beispiel 8

Herstellung eines peroxidischen Perfluorpolyether (PFPE) mit einem PO = 3,31 % unter Verwendung eines HFC-227ea/FC-218-Gemischs

**[0058]** Das Beispiel 4 wurde wiederholt, wobei das HFC-227ea/FC-218-Gemischs in einem 53/47 G/G-Verhältnis, das einem Volumenverhältnis von 50/50 entspricht, verwendet wurde.

**[0059]** Es wird ein peroxidisches Rohprodukt mit einem PO von 3,31 erhalten mit der Formel: 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 sein können. Die Endgruppen und die jeweiligen Mol-Prozente, bezogen auf die gesamten Endgruppen, sind wie folgt: -$CF_3$ 16,8 %, -$CF_2Cl$ 34, 6 %; -$CF_2COF$ 48,5 %. Das Molekulargewicht im Zahlenmittel beträgt 37000; m = 186,11, m1 = 57,44, n = 108,05, n1 = 8,5, woraus sich ein m/n-Verhältnis von 1,72 ergibt.

Beispiel 9

Anwendung der kommerziellen Produkte H-Galden® und Fluorolink® aus einem peroxidischen Perfluorpolyether (PFPE) (I)

**[0060]** Der peroxidische Perfluorpolyether, der nach dem Beispiel 1 erhalten wurde, wurde durch katalytische Reduktion mit Pd (1,5 Gew.%) auf einem $CaF_2$-Träger reduziert.

**[0061]** 200 g des Perfluorpolyethers des Beispiels 1 und 5 g des Katalysators wurden in einen 200 ml-Metallautoklaven gegeben, dem dann 10 Nl/h $H_2$ zugeführt wurden. Die Temperatur wird auf 130°C erhöht und nach drei Stunden werden 130 g eines Produkts entnommen, das die Formel (bestimmt durch NMR) aufweist.

$$T\text{-}CF_2O(CF_2CF_2O)_r(CF_2O)_qCF_2\text{-}T' \qquad (II)$$

worin
r = 4,4, q = 1,7 ist, derart, dass das r/q-Verhältnis zwischen den Ethereinheiten ($CF_2CF_2O$), ($CF_2O$) 2,5 ist, was einen Wert ergibt, der gleich dem m/n-Verhältnis des peroxidischen Precursors, hergestellt nach dem Beispiel 1, ist.

**[0062]** Die Kettenendgruppen-$CF_2$-T, -$CF_2$-T' sind gleich oder verschieden voneinander.

**[0063]** Die Endgruppen und die jeweiligen Molprozente, bezogen auf die gesamten Endgruppen, sind wie folgt: -$CF_3$ 0,4 %; -$CF_2Cl$ 0,8 %; $CF_2COF$ 98,8 %. Das Molekulargewicht im Zahlenmittel ist 620.

**[0064]** Das Produkt der Formel (II) wird dann einer Destillation unterworfen, wobei zwei Fraktionen erhalten werden, wobei die Kopffraktion, die ein Molekulargewicht zwischen 250 und 900 aufweist, die einer Decarboxilierung in Gegenwart von KOH unterworfen wird, das kommerzielle Produkt H-Galden® ergibt, aus dem die kommerziellen Fraktionen von H-Galden®, das in der Tabelle 3 wiedergegeben ist, durch weitere Destillation erhalten werden.

**[0065]** Am Ende wird als Rückstand der ersten Destillation eine Fraktion mit einem Molekulargewicht zwischen 900 und 3500 erhalten, die dann den bekannten Reaktionen unterworfen wird, um funktionelle Endgruppen, beispielsweise jene der kommerziellen Verbindungen Fluorolink®, die in der Tabelle 2 wiedergegeben sind, zu erhalten.

**[0066]** Beispielsweise ist es, um Fluorolink® C zu erhalten, ausreichend, den Rückstand der ersten Destillation zu hydrolisieren und die organische Phase von der wässrigen Phase zu trennen.

Beispiel 10

Herstellung eines peroxidischen Perfluorpolyether (PFPE) mit einem PO = 1,5 unter Verwendung eines HFC-125/227ea-Gemischs

**[0067]** Unter Verwendung der gleichen Anlage wie im Beispiel 1 und unter den gleichen Modalitäten und Bedingungen wie im Beispiel 1, 250 Nl Sauerstoff/h, 1 kg Tetrafluorethylen/h, zusammen mit dem Sauerstoff und 0,4 Nl CTFE ($CF_2CFCl$)/h werden durch einen anderen Blaseneinlass zugeführt.

**[0068]** Das erhaltene Produkt zeigt folgende Eigenschaften:
einen Peroxid-Gehalt (PO), bestimmt durch jodometrische Analyse, von 1,5 g aktiver Sauerstoff/100 g Polymer. Die $^{19}F$-NMR-Analyse bestätigt folgende Struktur: $A\text{-}CF_2O(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_m(CF_2OO)_{n1}(CF_2CF_2OO)_{m1}\text{-}CF_2\text{-}B$, worin die Endgruppen -$CF_2$-A und -$CF_2$-B gleich oder verschieden voneinander sein können. Die Endgruppen und die jeweiligen Mol-Prozente, bezogen auf die gesamten Endgruppen, sind wie folgt: -$CF_3$ 18,86 %, -$CF_2Cl$ 28,35 %; -$CF_2COF$ 52,78 %. Das Molekulargewicht im Zahlenmittel beträgt 35820; m = 170,1, m1 = 32,9, n = 164,9, n1 = 10,5, woraus sich ein m/n-Verhältnis von 1,03 ergibt.

Beispiel 11 (Vergleich)

**[0069]** Das Beispiel 10 wird wiederholt, wobei jedoch CFC-12 als Lösungsmittel verwendet wird. Die erhaltenen peroxidischen Perfluorpolyether weisen einen Peroxid-Gehalt (PO), bestimmt durch jodometrische Analy-

se, von 1,48 g aktiver Sauerstoff/100 g Polymer auf. Die $^{19}$F-NMR-Analyse bestätigt 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 sein können. Die Endgruppen und die jeweiligen Mol-Prozente, bezogen auf die gesamten Endgruppen, sind wie folgt: -$CF_3$ 14,7 %, -$CF_2Cl$ 49,3 %; -$CF_2COF$ 36,0 %. Das Molekulargewicht im Zahlenmittel beträgt 35000; m = 175,8, m1 = 24,9, n = 164,9, n1 = 5,3, woraus sich ein m/n-Verhältnis von 1,1 ergibt.

**[0070]** Ein Vergleich der Daten des Beispiels 10 mit den Daten des Beispiels 11 (Vergleich) ergibt, dass die Produkte, die unter Verwendung des erfindungsgemäßen HFC 125/227ea-Gemischs erhalten werden, im Wesentlichen mit jenen übereinstimmen, die unter Verwendung von CFC-12 erhalten werden, da sie im Wesentlichen das gleiche Molekulargewicht im Zahlenmittel (MW), den gleichen PO und das gleiche m/n-Verhältnis zwischen den Etherstrukturen ($CF_2CF_2O$), ($CF_2O$).

Beispiel 12 (Vergleich)

**[0071]** Indem unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 10 gearbeitet wird, jedoch unter Verwendung von CFC-227ea anstelle des erfindungsgemäßen HFC-125/227ea-Gemischs, wird ein peroxidischer Perfluorpolyether erhalten, der einen Peroxid-Gehalt (PO), bestimmt durch jodometrische Analyse, von 1,38 aufweist.

**[0072]** Die $^{19}$F-NMR-Analyse bestätigt folgende Formel: 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 sein können. Die Endgruppen und die jeweiligen Mol-Prozente, bezogen auf die gesamten Endgruppen, sind wie folgt: -$CF_3$ 28,64 %, -$CF_2Cl$ 24,16 %; -$CF_2COF$ 47,2 %. Das Molekulargewicht im Zahlenmittel beträgt 37200; m = 161,9, m1 = 23,55, n = 222,4, n1 = 7,5, und m/n = 0,73.

**[0073]** Ein Vergleich der Daten des Beispiels 1 mit den Daten des Beispiels 12 (Vergleich) ergibt, dass die Produkte, die unter Verwendung von HFC 125/227ea anstelle des HFC-125/227ea-Gemischs erhalten werden, obgleich sie ein geeignetes Molekulargewicht und einen geeigneten PC aufweisen, um die kommerziellen Produktderivate Fomblin® C der Tabelle 1 zu erhalten, jedoch ein m/n-Verhältnis außerhalb des Bereichs besitzen, der geeignet ist, um die kommerziellen Produktderivate Fomblin® C der Tabelle 1 zu erhalten.

Beispiel 13 (Vergleich)

**[0074]** Das Beispiel 10 wird wiederholt, wobei jedoch HFC-125 anstelle des HFC-125/227ea-Gemischs verwendet wurde.

**[0075]** Nach etwa vier Stunden wurde der Versuch unterbrochen, da eine Abtrennung des peroxidischen Perfluorpolyethers von dem Reaktionslösungsmittel stattfand.

**[0076]** Da die Reaktionsumgebung nicht homogen (zweiphasig) war, wurde eine unkontrollierte Zunahme des PC und des Molekulargewichts erhalten:
Der Peroxid-Gehalt, bestimmt durch jodometrische Analyse, ist 4,81 g aktiver Sauerstoff/100 g Polymer.

**[0077]** Selbst wenn die Betriebsbedingungen geändert wurden, insbesondere die Zufuhrgeschwindigkeit des Kettenübertragungsmittels, war es nicht möglich, einen peroxidischen Perfluorpolyether zu erhalten, der in dem Reaktionslösungsmittel löslich war und ein Molekulargewicht zwischen 35000 und 45000 aufwies.

Beispiel 14

Herstellung eines peroxidischen Perfluorpolyether (PFPE) mit einem PO = 1,49 % unter Verwendung eines HFC-227ea/FC-218-Gemischs.

**[0078]** Das Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch ein HFC-227ea/FC-218-Gemisch in einem 53/47 G/G-Verhältnis, das einem Volumenverhältnis von 50/50 entspricht, verwendet wurde, wobei die Zuflussgeschwindigkeit des TFE auf 0,66 kg/h, des CTFE auf 0,26 Nl/h und von $O_2$ auf 250 Nl/h herabgesetzt wurde.

**[0079]** Es wurde ein peroxidisches Rohprodukt mit einem PO von 1,49 erhalten mit der Formel: 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 sein können. Die Endgruppen und die jeweiligen Mol-Prozente, bezogen auf die gesamten Endgruppen, sind wie folgt: -$CF_3$ 29,0 %, -$CF_2Cl$ 37,1 %; -$CF_2COF$ 33,9 %. Das Molekulargewicht

im Zahlenmittel beträgt 37000; m = 178,96, m1 = 32,06, n = 170,29, n1 = 9,39, woraus sich ein m/n-Verhältnis von 1,05 ergibt.

Beispiel 15

Bildung der kommerziellen Produkte Fomblin® Z-DOL aus einem peroxidisches Perfluorpolyether (PFPE) (I)

**[0080]** Der peroxidische Perfluorpolyether, der nach dem Beispiel 10 erhalten wurde, wurde durch Reduktion mit $SO_2$ Ethanol in Gegenwart einer katalytischen Menge Jod reduziert.

**[0081]** 50 ml Wasser, 150 ml Ethanol, 300 ml CFC 113 und 0,5 g Jod wurden in einen Einliter-Glaskolben gegeben.

**[0082]** Die Lösung wurde mechanisch gerührt und auf 40°C erwärmt, indem 160 g peroxidischer Perfluorpolyether in zwei Stunden durch einen Tropftrichter und 2–3 Nl $SO_2$/h durch einen Blaseneinlass, der in die Flüssigkeit getaucht war, während der ganzen Dauer der Reaktion zugegeben wurden. Nach fünf Stunden wurde das Gemisch entleert, die untere organische Phase von der wässrigen Phase getrennt. Die organische Phase wird dann mit Wasser gewaschen und nach Entfernen des CFC 113 durch Destillation werden 112 g des Produkts erhalten mit der Formel:

$$T\text{-}CF_2O(CF_2CF_2O)_r(CF_2O)_qCF_2\text{-}T' \qquad (II)$$

worin
r = 8,2, q = 8,4, derart dass das r/q-Verhältnis 0,98 ergibt, das Molekulargewicht im Zahlenmittel ist 1500; die Kettenendgruppen $-CF_2T$, $-CF_2T'$ sind gleich oder verschieden voneinander. Die Endgruppen und die jeweiligen Mol-Prozente, bezogen auf die gesamten Endgruppen sind wie folgt: $-CF_3$ 0,8 %; $-CF_2Cl$ 1,2 %; $-CF_2COOR$ (worin R = $CH_2CH_3$ ist), 98 %, woraus sich ein Funktionalitätsgrad F ableitet, definiert als F = 2x (funktionelle Endgruppen/gesamte Endgruppen), der 1,96 ist.

**[0083]** Das r/q-Verhältnis zwischen den Ethereinheiten ($CF_2CF_2O$), ($CF_2O$) stimmt im Wesentlichen mit dem m/n-Verhältnis zwischen den gleichen Ethereinheiten des Precursors überein, der nach dem Beispiel 10 hergestellt worden ist.

**[0084]** Das Produkt der Formel (II) wird dann einer Reduktion durch eine $NaBH_4$-Reaktion nach folgender Prozedur unterworfen.

**[0085]** 50 g Produkt werden allmählich zu einer Lösung gegeben, die 1,5 g $NaBH_4$,gelöst in 100 ml wasserfreiem Ethanol enthält, und zwar unter Rühren, wobei die Temperatur unter 20°C gehalten wird. Wenn die Reaktion vorüber ist, wird eine wässrige 5%ige HCl-Lösung zugegeben, bis ein saurer pH unter 1 erhalten wird. Die untere organische Phase wird von der oberen Phase abgetrennt, und die besagte organische Phase wird dann einer Destillation unterworfen, um die Fraktionen Fomblin® Z-DOL zu erhalten, welche ein Molekulargewicht im Zahlenmittel von 2000, 2500 und 4000 aufweisen, wie in der Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 16 (Vergleich)

**[0086]** Das Beispiel 14 wird wiederholt, wobei jedoch lediglich FC 218 anstelle des HFC-227ea/FC-218-Gemischs verwendet wurde.

**[0087]** Es wurde ein peroxidisches Rohprodukt mit einem PO von 1,61 erhalten mit der Formel: $A\text{-}CF_2O(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_m(CF_2OO)_{n1}(CF_2CF_2OO)_{m1}\text{-}CF_2\text{-}B$, worin die Endgruppen $-CF_2$-A und $-CF_2$-B gleich oder verschieden voneinander sein können. Die Endgruppen und die jeweiligen Mol-Prozente, bezogen auf die gesamten Endgruppen, sind wie folgt: $-CF_3$ 19,8 %, $-CF_2Cl$ 49,2 %; $-CF_2COF$ 31,0 %. Das Molekulargewicht im Zahlenmittel beträgt 38100; m = 223, 6,96, m1 = 24,9, n = 132,1, n1 = 4,3, woraus sich ein m/n-Verhältnis von 1,69 ergibt.

**[0088]** Ein Vergleich der Daten des Beispiels 14 mit jenen des Beispiels 16 (Vergleich) ergibt, dass die peroxidischen PFPEs, die unter Verwendung von FC-218 anstelle des erfindungsgemäßen HFC-227ea/FC-218-Gemisch erhalten werden, obgleich ist einen geeigneten PO und ein geeignetes Molekulargewicht im Zahlenmittel aufweisen, ein m/n-Verhältnis außerhalb des Bereichs aufweisen, der erforderlich ist, um die kommerziellen Produktderivate Fomblin® C der Tabelle 1 zu erhalten. Das besagte peroxidische

PFPE ist nicht einmal geeignet, um die kommerziellen Verbindungen Flurolink® und H-Galden® herzustellen.

Tabelle 1: Eigenschaften von Fomblin® Z-Derivaten in der Formel $YCF_2O(CF_2CF_2O)_r(CF_2O)_qCF_2Y$

| Fomblin® Z Derivate | Y=$CH_2OH$ | | | Y=$CH_2(OCH_2CH_2)_1$-OH I=1,5 | Y=$CH_2OCH_2CH(OH)CH_2$-OH | Y-aromatisch | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Handelsname | Z DOL 2000 | Z DOL 2500 | Z DOL 4000 | Z DOL TX | Z TETRAOL | AM 2001 | AM 3001 |
| Farbe | farblos | farblos | farblos | farblos | farblos | farblos | farblos |
| Molekulargewicht | 2.000 | 2.500 | 4.000 | 2.100 | 2.000 | 2.400 | 3.200 |
| r/q (NMR) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Funktionalität | 1,94 | 1,96 | 1,90 | 1,94 | (1,95) | 1,94 | 1,94 |
| Viskosität 20°C (cSt) | 85 | 76 | 100 | 145 | 2.000 | 75 | 90 |
| Dichte 20°C (g/ml) | 1,81 | 1,80 | 1,82 | 1,73 | 1,75 | 1,72 | 1,75 |
| Oberflächenspannung 20°C (dyn/cm) | 24 | 22 | 22 | 23 | - | 25 | 25 |
| Brechungsindex | 1,300 | 1,297 | 1,296 | 1,316 | - | - | - |
| Dampfdruck bei 20°C (mm HG) | $2x10^{-5}$ | $1x10^{-7}$ | $1x10^{-8}$ | $2x10^{-5}$ | $5x10^{-7}$ | $1x10^{-7}$ | $1x10^{-8}$ |
| bei 100°C (mm HG) | $2x10^{-3}$ | $1x10^{-4}$ | $1x10^{-4}$ | $2x10^{-3}$ | $2x10^{-4}$ | $2x10^{-5}$ | $1x10^{-4}$ |
| Polydispersität | 1,5 | 1,05 | 1,15 | - | - | - | - |



DE 60 2006 000 029 T2 2008.03.13

Tabelle 2: Typische Eigenschaften von Fluorolink® zur Oberflächenbehandlung

| Funktionelle Gruppe | Carboxylsäure | Alkyl amid | Silan | Phosphat |
|---|---|---|---|---|
| Handelsname | Fluorolink C | Fluorolink A10 | Fluorolink S10 | Fluorolink F10 |
| Farbe | schwach gelb | schwach gelb | schwach gelb | schwach braun |
| Molekulargewicht | 2.000 | 1.850-2.050 | 1.750-1.950 | 2.400-3.100 |
| r/q(NMR) (b) | ≈ 2,5 | ≈ 2,5 | ≈ 2,5 | ≈ 2,5 |
| Zustand | flüssig | Wachs | flüssig | flüssig |
| Viskosität (cSt) | 60 | - | 173 | 18.000 |
| Dichte (g $cm^{-3}$) | 1,82 | 1,4 | 1,51 | 1,73 |
| Brechungsindex bei 20°C | - | - | 1,349 | - |
| Schmelzpunkt (°C) | - | 53 | - | - |

(b) m/n=$(CF_2CF_2O)/(CF_2O)$ Verhältnis der Perfluoropolyether-Kette des kommerziellen Produkts



DE 60 2006 000 029 T2 2008.03.13

Tabelle 3: Typische Eigenschaften von H-Galden®:

$HCF_2O(CF_2CF_2O)_r(CF_2O)_qCF_2H$.

| Kommerzielle Stufen | ZT 85 | ZT 130 | ZT 180 |
|---|---|---|---|
| Siedepunkt (°C) | 85 | 130 | 178 |
| Molekulargewicht | 353 | 497 | 648 |
| r/q (NMR) | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Fließpunkt (°C) | -123 | -114 | -110 |
| Oberflächenspannung @ 25°C (dyn/cm) | 13,7 | 14,6 | 14,6 |
| Viskosität @ 25°C (cSt) | 0,59 | 0,89 | 1,50 |
| Dichte @ 25°C (g $cm^3$) | 1,60 | 1,65 | 1,69 |
| Dampfdruck @ 25°C (torr) | 62,4 | 7,92 | 1,80 |
| Spezifische Wärme @ 25°C (cal/g °C) | 0,32 | 0,29 | 0,26 |
| Wärmeleitfähigkeit @ 25°C (W/m K) | 0,102 | 0,092 | 0,088 |
| Dielektrizitätskonstante @ 25°C | 4,4 | 3,6 | 3,3 |



DE 60 2006 000 029 T2 2008.03.13

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung peroxidischer Perfluorpolyether mit einem Peroxid-Gehalt (PO) von mehr als 1,2 der Formel:

$$A\text{-}CF_2O(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n\text{-}(CF_2CF_2OO)_{m1}(CF_2OO)_{n1}\text{-}CF_2\text{-}B \quad (I)$$

worin
– A, B, die gleich oder verschieden voneinander sind, Cl-, F-, $ClCF_2$-, -COF, -OCOF, $-CF_3$ sind,
– m, m1, n, n1 ganze Zahlen sind, derart, dass das (m + m1)/-(n + n1)-Verhältnis zwischen 0,9 und 5 ist, wenn (n + n1) nicht 0 ist, und das m/n-Verhältnis zwischen 0,8 und 3 ist, wenn n nicht 0 ist,
– das Molekulargewicht im Zahlmittel im Bereich von 35.000 bis 45.000 liegt,
wobei:
– wenn m/n zwischen 0,8 und 1,2 ist (n unterscheidet sich von 0), der PO zwischen mehr als 1,2 und 1,8 ist;
– wenn m/n zwischen 1,7 und 3,0 ist (n unterscheidet sich von 0), der PO zwischen 2,5 und 3,5 ist;
durch Tetrafluorethylen (TFE)-Photooxidation in Gegenwart von UV-Licht bei niedriger Temperatur, vorzugsweise von –80°C bis –40°C, noch bevorzugter von –70°C bis –55°C, in Gegenwart eines Gemischs von 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, vorzugsweise zwischen 85/15 und 30/70 in Gegenwart eines Kettenübertragungsmittels des Molekulargewichts.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die TFE-Konzentration zwischen 0,03 und 0,2 Mol/Liter der Reaktionsgemischs ist, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,15 Mol/Liter.

3. Verfahren nach Anspruch 1–2, wobei der Sauerstoff im molaren Überschuss gegenüber dem TFE vorliegt und der Sauerstoffpartialdruck im Allgemeinen zwischen 0,1 und 2 atm beträgt, vorzugsweise zwischen 0,2 und 1 atm.

4. Verfahren nach Anspruch 1–3, wobei das Volumenverhältnis HFC 125/227 zwischen 90/10 und 40/60 beträgt, vorzugsweise zwischen 85/15 und 70/30, oder wobei das Volumenverhältnis FC 218/HFC 227 zwischen 70/30 und 30/70 beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1–3, wobei das Kettenübertragungsmittel des Molekulargewichts ausgewählt wird aus Fluor, verdünnt in einem Inertgas, oder Chlortrifluorethylen.

6. Verfahren nach Anspruch 1–5 zur Herstellung von peroxidischen Perfluorpolyethern (I) mit einem PO zwischen 1,2 und 1,8,
einem Molekulargewicht im Zahlenmittel im Bereich von 35.000 bis 45.000 und einem m/n-Verhältnis zwischen 0,8 und 1,2, wobei
– die Temperatur zwischen –70°C und –55°C beträgt;
– die TFE-Zufuhrgeschwindigkeit pro Volumeneinheit zwischen 30 und 50 kg/(h·m$^3$) ist;
– die $O_2$-Zufuhrgeschwindigkeit derart ist, dass das Molverhältnis $O_2$/TFE zwischen 1,1 und 3 beträgt;
– das Volumenverhältnis HFC 125/227 zwischen 85/15 und 70/30 beträgt, oder das Volumenverhältnis FC-218/HFC-227 zwischen 70/30 und 30/70;
in Gegenwart eines Kettenübertragungsmittel des Molekulargewichts ausgewählt aus Fluor, verdünnt mit einem Inertgas, oder Chlortrifluorethylen in einer solchen Menge, dass das Molverhältnis von Kettenübertragungsmittel/Tetrafluorethylen zwischen $1\cdot10^{-2}$ und $1\cdot10^{-3}$ ist und im Fall des Fluors das Fluor mit dem Inertgas in einem Volumenverhältnis von 1/50 bis 1/1.000 verdünnt ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1–5 zur Herstellung peroxidischer Perfluorpolyether (I) mit einem PC zwischen 2,5 und 3,5, einem Molekulargewicht im Zahlenmittel im Bereich 35.000 bis 45.000 und einem m/n-Verhältnis zwischen 1,7 und 3,0, wobei:
– die Temperatur zwischen –70°C und –55°C ist;
– die TFE-Zufuhrgeschwindigkeit pro Volumeneinheit zwischen 50 und 100 kg/(h·m$^3$) ist;
– die $O_2$-Zufuhrgeschwindigkeit derart ist, dass das Molverhältnis $O_2$/TFE zwischen 1,1 und 3 ist;
– das Volumenverhältnis HFC 125/227 zwischen 85/15 und 70/30 ist, oder das Volumenverhältnis FC-218/HFC 227 zwischen 70/30 und 30/70 ist;
in Gegenwart eines Kettenübertragungsmittels des Molekulargewichts ausgewählt aus Fluor, verdünnt in einem Inertgas, oder Chlortrifluorethylen in einer solchen Menge, dass das Molverhältnis Kettenübertragungs-

mittel-Tetrafluorethylen zwischen $1 \cdot 10^{-2}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ ist, und im Fall des Fluors, das Fluor mit dem Inertgas in einem Volumenverhältnis von 1/50 bis 1/1.000 verdünnt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1–7, wobei das Lösungsmittelgemisch HFC-227/HFC-125 ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen