



**MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO**  
**DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE**  
**UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI**

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>102001900946857</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>26/07/2001</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>26/01/2003</b>

<b>Sezione</b>	<b>Classe</b>	<b>Sottoclasse</b>	<b>Gruppo</b>	<b>Sottogruppo</b>
C	08	F		

Titolo

PROCESSO DI OTTENIMENTO DI POLVERI FINI NON TERMOPROCESSABILI DI PTFE OMOPOLIMERO, O PTFE MODIFICATO.
---

✓

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

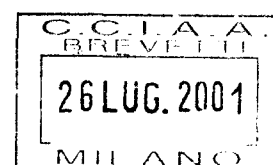
AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,  
Piazzetta Maurilio Bossi, 3

**MI 2001A001615**

\* \* \* \* \*

La presente invenzione si riferisce ad una polvere fine non termoprocessabile di PTFE omopolimero o modificato come sotto definito, e al relativo processo di preparazione, da utilizzarsi nell'estrusione lubrificata in cui possono impiegarsi anche basse pressioni di estrusione. I manufatti ottenibili da dette polveri fini hanno un elevato grado di purezza e presentano assenza di difetti superficiali, come ad esempio fratture, rugosità.

E' noto che i manufatti di politetrafluoroetilene sono ottenuti in diverse forme, ad esempio tubi, cavi o nastri, sottoponendo le polveri fini di PTFE ad un processo di estrusione lubrificata. Generalmente, una maggiore pressione di estrusione comporta un aumento dei difetti del manufatto estruso, per cui è sempre preferibile lavorare ad una bassa pressione di estrusione. Prima dell'estrusione è indispensabile sottoporre ad essiccamento le polveri fini. La pressione di estrusione risulta dipendente dalla temperatura a cui viene effettuato l'essiccamento. Maggiore è la temperatura di essiccamento, maggiore è il grado di coalescenza delle particelle polimeriche per cui si renderà necessaria una pressione di estrusione più elevata. Pertanto è estremamente vantaggioso



poter essiccare la polvere fine ad una temperatura inferiore, per operare a basse pressioni di estrusione. La polvere fine di PTFE ottenuta a temperature di essiccamento inferiori risulta adatta ad essere estrusa con una pressione sufficientemente bassa, ottenendo manufatti estrusi che presentano assenza di difetti superficiali, come ad esempio fratture, rugosità.

E' noto che le polveri fini di PTFE si ottengono attraverso la polimerizzazione in dispersione (emulsione). In questo processo si usa una quantità di tensioattivo sufficientemente alta in modo da poter stabilizzare le particelle colloidali di PTFE, e si applica una blanda agitazione in modo da evitare la coagulazione del polimero. Nel processo di polimerizzazione in dispersione vengono additivati stabilizzanti, iniziatori ed altri additivi (ad esempio nucleanti quali  $\text{ZnCl}_2$ ) per controllare il diametro delle particelle di polimero. Successivamente il lattice ottenuto da questo processo viene coagulato, e la polvere ottenuta viene chiamata "polvere fine". Il processo di coagulazione convenzionale noto, comprende i seguenti passaggi:

- diluizione del lattice con acqua ed eventuale addizione di un elettrolita destabilizzante per favorirne la coagulazione;
- agitazione meccanica del lattice, che provoca l'aggregazione delle particelle colloidali e porta dapprima alla

gelificazione, poi alla granulazione e infine alla flottazione;

- separazione della polvere fine umida dall'acqua di coagulo;
- eventuale lavaggio del polimero, sotto forma di polvere, per alcune volte con acqua al fine di ridurre la concentrazione di elettrolita nella polvere;
- opzionalmente essiccamento della polvere fine.

Nel processo di polimerizzazione in dispersione del PTFE vengono comunemente utilizzati tensioattivi e iniziatori di polimerizzazione, ad esempio persolfati, che dopo il processo di polimerizzazione rimangono nel lattice. Il polimero ottenuto da questo processo tradizionale è, quindi, contaminato da sali inorganici e da tensioattivo. Per questi motivi le polveri fini di PTFE non possono essere utilizzate per la produzione di manufatti porosi, ad esempio membrane sottili, esenti da difetti. Inoltre dette polveri fini non possono essere utilizzate nella produzione di manufatti per l'industria dei semiconduttori. Infatti, come ben noto, nelle applicazioni relative all'industria dei semiconduttori è richiesto un elevato grado di purezza del polimero, in particolare avente un contenuto di cationi residui  $< 1$  ppm.

Nel brevetto US 3.046.263 è descritto un processo di coagulazione in continuo dei lattici di PTFE comprendente:

- una fase di intensa agitazione meccanica con una energia

specifica di 1-100 CVxsec/gallone ( $196 \text{ kJ/m}^3$  -  $19600 \text{ kJ/m}^3$ ), preferibilmente utilizzando una pompa centrifuga con tempo medio di permanenza del lattice nella pompa di 2 secondi;

- passaggio attraverso un capillare con resistenza idraulica di 0,5-20 p.s.i. ( $3,4$  -  $136 \text{ kPa}$ );
- granulazione in presenza di aria mediante agitazione meccanica con energia specifica di 0,25-50 CVxsec/gallone ( $49 \text{ kJ/m}^3$  -  $9800 \text{ kJ/m}^3$ ) con successiva separazione della polvere fine dall'acqua.

L'utilizzo dell'agitazione meccanica con potenze specifiche così elevate ( $\sim 98 \text{ kW/m}^3$  -  $9800 \text{ kW/m}^3$ ) con una pompa centrifuga, che ha una distribuzione larga dei tempi di permanenza, crea una struttura della polvere fine troppo compatta, che non si mescola bene con il lubrificante e non permette di operare a bassa pressione nel processo di estrusione lubrificata come descritto in seguito.

Nel brevetto US 5.391.709 è descritto un processo di purificazione delle polveri fini di PTFE dai contaminanti, in cui uno strato sottile di polvere fine coagulata viene messo sulla superficie di un tessuto polimerico e successivamente esposto ad un flusso di aria calda, che attraversa lo strato di polvere fine passando dalla parte superiore a quella inferiore. In questo processo la temperatura di essiccamento prevista è compresa tra  $110$  e  $200^\circ\text{C}$ , preferibilmente tra  $160$  e

200°C. Prove effettuate dalla Richiedente (si vedano gli esempi di confronto) mostrano che operando nelle condizioni descritte in questo brevetto non si ottiene un prodotto esente da sali iniziatori; infatti il contenuto di cationi residuo rimane superiore a 1 ppm. Pertanto, il processo di purificazione descritto in questo brevetto non è adatto all'ottenimento di manufatti utilizzabili nell'industria dei semiconduttori, che richiede un contenuto di cationi residui  $< 1$  ppm. Inoltre, questo brevetto si riferisce a polveri fini di PTFE coagulate con il processo di coagulazione convenzionale noto, come sopra descritto. Prove effettuate dalla Richiedente (si vedano gli esempi di confronto) mostrano che sottoponendo detta polvere fine di PTFE al processo di purificazione indicato in detto brevetto in cui la temperatura di essiccamento è inferiore a 160°C, si ottiene un prodotto che contiene ancora del tensioattivo. Pertanto i manufatti ottenibili in queste condizioni non hanno i requisiti di purezza per essere utilizzati nell'industria dei semiconduttori. Infatti è necessario operare ad una temperatura di essiccamento di 190°C per ottenere un prodotto purificato dal tensioattivo. Tuttavia in fase di estrusione il prodotto purificato secondo questo brevetto richiede pressioni di estrusione elevate in quanto la temperatura di essiccamento è elevata. Di conseguenza, il processo di purificazione descritto in questo brevetto non consente di ottenere una polvere fine che possa essere sottoposta a basse



pressioni di estrusione.

Era pertanto sentita l'esigenza di avere a disposizione polveri fini non termoprocessabili di PTFE omopolimero o modificato come sotto definito, che possono essere sottoposte a successiva estrusione impiegando basse pressioni di estrusione. I manufatti ottenibili hanno un elevato grado di purezza, presentano assenza di difetti superficiali, come ad esempio fratture e rugosità, e sono utilizzati per l'applicazione nell'industria dei semiconduttori.

La Richiedente ha sorprendentemente trovato un processo di purificazione di PTFE omopolimero o modificato che consente di ottenere polveri fini di PTFE con i vantaggi sopra esposti.

Costituisce pertanto un oggetto della presente invenzione un processo di ottenimento di polveri fini non termoprocessabili di PTFE omopolimero, o PTFE modificato, comprendente le seguenti fasi:

- A) ottenimento del lattice polimerico in forma di gel;
- B) lavaggio del gel polimerico con soluzioni acquose acide, o soluzioni acquose neutre, a pH da 0,5 a 7, preferibilmente da 1 a 4;
- C) granulazione del gel lavato mediante agitazione meccanica, ad una potenza specifica compresa tra 1,5 e 10 kW/m<sup>3</sup>, fino ad avere flottazione della polvere fine di PTFE, e separazione della polvere fine flottata;
- D) essiccamento in forno aerato della polvere fine flottata

ad una temperatura di essiccamento compresa tra 90°C e 160°C, preferibilmente tra 105°C e 150°C.

Il processo della presente invenzione permette di ottenere polveri fini di PTFE adatte per l'estrusione a bassa pressione. Le polveri sono sostanzialmente esenti da cationi inorganici e da tensioattivi.

Le polveri fini di PTFE o PTFE modificato dopo la fase D), come detto sono sostanzialmente esenti da cationi inorganici (quantità residua < 1 ppm) e contengono tensioattivi di polimerizzazione in quantità inferiore ai limiti analitici (< 10 ppm, determinato come indicato nei metodi di caratterizzazione).

Inaspettatamente è stato trovato che con il processo dell'invenzione il tensioattivo di polimerizzazione è facilmente volatizzabile durante la fase D) di essiccamento a bassa temperatura.

Il processo della presente invenzione può essere realizzato in discontinuo (modalità batch) o in modo continuo su lattici di PTFE o PTFE modificato come sotto definito.

Nel caso in cui il processo della presente invenzione sia realizzato in discontinuo, la fase A) di ottenimento del lattice polimerico in forma di gel comprende i seguenti passaggi:

- diluizione del lattice ottenuto dalla polimerizzazione in dispersione ad una concentrazione da 2 a 25% in peso di PTFE, preferibilmente da 8 a 20% in peso di PTFE; la di-



- luizione essendo effettuata mediante aggiunta di acqua ad una temperatura tale che la temperatura del lattice diluito sia da 5°C a 35°C, preferibilmente da 15°C a 30°C;
- opzionalmente, si effettua la filtrazione del lattice diluito per eliminare gli aggregati di particelle eventualmente formatisi;
  - successiva agitazione meccanica del lattice utilizzando una potenza specifica da 1,5 a 10 kW/m<sup>3</sup>;
  - addizione di un elettrolita acido, preferibilmente acido nitrico, fino ad ottenere una dispersione avente pH da 0 a 3,5, preferibilmente da 1 a 3;
  - mantenimento dell'agitazione meccanica alla potenza specifica da 1,5 a 10 kW/m<sup>3</sup>, fino alla formazione del gel.

Per geli si intende che le particelle polimeriche sono immerse nella fase liquida e unite da legami incrociati in modo da formare una fitta rete. Le proprietà dei geli dipendono in misura notevole dalle interazioni di questi due componenti (polimero e liquido). Infatti il liquido che viene trattenuto impedisce che la rete polimerica si trasformi in una massa compatta e la rete impedisce al liquido di fuoriuscire dai geli. A seconda della composizione chimica e di altri parametri del processo, come ad esempio la concentrazione di solido e di elettrolita, la consistenza dei geli può variare da quella di un fluido viscoso a quella di un solido abbastanza rigido.



Nel processo in discontinuo, una volta ottenuto il polimero in forma di gel, la successiva fase di lavaggio B) comprende i seguenti passaggi:

- 1) arresto dell'agitazione meccanica e aggiunta di una soluzione acquosa come sopra indicato in B). La quantità di soluzione acquosa aggiunta è in genere da 100 a 200 parti in volume di soluzione per 100 parti in volume di gel polimerico;
- 2) successiva agitazione meccanica del gel utilizzando una potenza specifica in genere compresa da 0,2 a 2 kW/m<sup>3</sup>, per un tempo generalmente da 1 a 10 minuti; in queste condizioni il gel viene frantumato in piccole masse, ma al medesimo tempo viene minimizzato il contatto tra il gel e l'aria, ottenendo fiocchi che conservano il contatto idraulico con l'acqua senza flottare;
- 3) arresto dell'agitazione, decantazione dei fiocchi di gel e allontanamento dell'acqua sovranatante.

Le fasi 1)-3) vengono ripetute fino alla eliminazione completa dei cationi inorganici dalla fase gel, cioè fino ad una quantità residua di cationi inferiore a 1 ppm. In pratica dopo la fase 3) i cationi residui sono sostanzialmente assenti. La fase di lavaggio B) viene ripetuta da 1 a 10 volte, preferibilmente da 3 a 8 volte.

Una volta realizzato il lavaggio del gel fino a sostanziale eliminazione dei cationi residui, si procede con la suc-

cessiva fase di granulazione C) del gel lavato, la quale comprende i seguenti passaggi:

- agitazione meccanica del gel lavato utilizzando una potenza specifica da 1,5 a 10 kW/m<sup>3</sup>, opzionalmente aggiungendo altro elettrolita acido; la temperatura del gel è da 5°C a 35°C, preferibilmente da 15°C a 30°C; l'agitazione meccanica viene mantenuta fino alla completa granulazione e flottazione della polvere fine;
- arresto dell'agitazione e separazione della fase acquosa sottostante la polvere fine flottata.

La polvere fine ottenuta viene sottoposta alla successiva fase di essiccamento D) in forno aerato. Il materiale del forno deve essere resistente ai vapori acidi che si sviluppano nelle condizioni di essiccamento.

Come detto, il processo della presente invenzione può essere realizzato anche in continuo. In questo caso il lattice polimerico in forma di gel (fase A) è preferibilmente ottenibile mediante i seguenti passaggi:

- a1) diluizione in un montaliquidi (lift) di un lattice di PTFE ottenuto dalla polimerizzazione in dispersione (emulsione) fino a una concentrazione da 5 a 25% p/p di PTFE, e opzionale filtrazione del lattice diluito,
- b1) pressurizzazione del lattice nel lift mediante un gas inerte, fino ad una pressione, relativa alla pressione atmosferica, compresa tra 3 e 40 kg/cm<sup>2</sup> (0,3-4 MPa),



- c1) aggiunta di una soluzione di un elettrolita acido, preferibilmente acido nitrico, al lattice di PTFE, in un miscelatore in linea, in modo tale che il pH sia da 1 a 4,
- d1) passaggio del lattice dal miscelatore in un capillare per l'ottenimento dei geli.

Una volta ottenuto il polimero in forma di gel, si procede alla successiva fase di lavaggio B) come descritto sopra nel caso del processo in discontinuo.

Per effettuare il processo in continuo, al termine della fase b1), mentre si scarica il lattice precedentemente pressurizzato nel miscelatore della fase c1), si utilizza un secondo lift che viene alimentato con lattice da diluire secondo la fase a1). Quando il primo lift é stato svuotato, il lattice caricato nel secondo lift é al termine della fase b1), e pertanto si alimenta di nuovo il lattice nel primo lift.

Come detto, polveri fini di PTFE omopolimero, e modificato come sotto definito, ottenute con il processo della presente invenzione, mediante estrusione lubrificata utilizzando basse pressioni di estrusione, consentono di ottenere manufatti esenti dai contaminanti inorganici e da difetti superficiali. Pertanto, i manufatti ottenuti possono essere utilizzati nelle applicazioni dove è richiesta una elevata purezza del politetrafluoroetilene o PTFE modificato, come per esempio, nell'industria dei semiconduttori.

Nel caso di polveri fini non termoprocessabili di PTFE

82

modificato, il polimero contiene piccole quantità di comonomeri aventi almeno un'insaturazione di tipo etilenico in quantità da 0 fino a 3% in moli, preferibilmente da 0,01 a 1% in moli.

I comonomeri che possono essere utilizzati sono sia di tipo idrogenato che fluorurato. Tra i comonomeri idrogenati si possono citare etilene, propilene, monomeri acrilici, ad esempio metilmetacrilato, acido (met)acrilico, butilacrilato, idrossietilesilacrilato, monomeri stirenici, quali ad esempio stirene. Tra i comonomeri fluorurati si possono citare:

- le perfluoroolefine  $C_3-C_8$ , quali esafluoropropene (HFP);
- le fluoroolefine idrogenate  $C_2-C_8$ , quali fluoruro di vinile (VF), fluoruro di vinilidene (VDF), trifluoroetilene, esafluoroisobutene, perfluoroalchiletilene  $CH_2=CH-R_f$ , dove  $R_f$  è un perfluoroalchile  $C_1-C_6$ ;
- le cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine  $C_2-C_8$ , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE);
- i (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE)  $CF_2=CFOR_f$ , dove  $R_f$  è un (per)fluoroalchile  $C_1-C_6$ , ad esempio  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_3F_7$ ;
- (per)fluoro-ossialchilvinileteri  $CF_2=CFOX$ , dove X è: un alchile  $C_1-C_{12}$ , o un ossialchile  $C_1-C_{12}$ , o un (per)fluoro-ossialchile  $C_1-C_{12}$  avente uno o più gruppi eterici, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile; fluorodiossoli, preferibilmente perfluorodiossoli;
- fluorovinileteri (MOVE) di formula generale



$CFX_{AI} = CX_{AI}OCF_2OR_{AI}$  (A-I) dove  $R_{AI}$  è un gruppo (per)fluoroalchilico  $C_2-C_6$  lineare, ramificato o  $C_5-C_6$  ciclico, oppure un gruppo (per)fluoroossialchilico, contenente da uno a tre atomi di ossigeno,  $C_2-C_6$  lineare, ramificato; quando  $R_{AI}$  è fluoroalchilico o fluoroossialchilico come sopra definito può contenere da 1 a 2 atomi, uguali o diversi, scelti tra i seguenti: H, Cl, Br, I;  $X_{AI} = F, H$ ; preferiti sono i composti di formula generale:

$CFX_{AI} = CX_{AI}OCF_2OCF_2CF_2Y_{AI}$  (A-II) dove  $Y_{AI} = F, OCF_3$ ;  $X_{AI}$  come sopra definito; in particolare (MOVE I)  $CF_2 = CFOCF_2OCF_2CF_3$  (A-III) e (MOVE II)  $CF_2 = CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$  (A-IV).

Il processo dell'invenzione è altamente efficiente, in quanto le perdite del polimero nel processo di purificazione realizzato secondo la presente invenzione sono trascurabili, dell'ordine di 0,1% in peso di PTFE.

Tra gli elettroliti acidi preferiti si possono citare acido nitrico, acido cloridrico, preferito è l'acido nitrico.

Come detto, i materiali utilizzati nel forno di essicca-mento devono essere resistenti agli acidi. La temperatura di essiccamento è preferibilmente da 105° a 150°C. La produttività nel processo della presente invenzione può essere incrementata aumentando lo spessore della polvere posta sul supporto per l'essiccamento. La Richiedente ha sorprendentemente trovato che tale incremento di spessore non provoca problemi di colorazione o comunque un peggioramento del processo di purifi-

OV

cazione. Spessori utilizzati possono anche essere di 5-6 cm.

Nella fase D) di essiccamento, tra i materiali preferiti utilizzati che sono posti a diretto contatto con la polvere fine di PTFE si possono citare i materiali resistenti all'acido nitrico nel range di temperature da 105°C a 150°C. Si possono citare ad esempio fluoropolimeri quali PTFE, PVDF, FEP (opzionalmente modificato con vinileteri), PFA, MFA, oppure PEEK. Altri polimeri idrogenati come ad esempio PET e PPS non sono stati trovati utilizzabili.

Il lattice polimerico da cui si ottengono i geli come descritto sopra, viene ottenuto da polimerizzazione in dispersione (emulsione) di TFE, opzionalmente in presenza di comonomeri come sopra detto. Le particelle primarie del polimero del lattice hanno dimensioni da 0,1 a 0,4 micron. Il processo di ottenimento del lattice può anche essere effettuato in microemulsione. Si vedano ad esempio i brevetti US 4.864.006, US 4.990.283 e EP 969.027. In questo caso il diametro delle particelle primarie del lattice varia da 0,01 a 0,1 micron.

La presente invenzione verrà ora meglio illustrata dai seguenti esempi di realizzazione, i quali hanno funzione puramente indicativa ma non limitativa per la portata dell'invenzione stessa.

SV

**ESEMPI**Metodi di caratterizzazioneDeterminazione quantitativa tensioattivo

La quantità di tensioattivo nella polvere, sia secca che umida, è stata determinata tramite analisi gas-cromatografica del corrispondente estere metilico, secondo il procedimento seguente:

0,5 g di polvere vengono bagnati con etanolo e portati a pH basico con una soluzione di  $\text{NH}_4\text{OH}$ . La polvere viene portata a secco sotto flusso di azoto. Alla polvere essiccata si aggiungono 2 ml di metanolo acido. Si fa avvenire l'esterificazione a  $70^\circ\text{C}$  per 16 ore in provetta chiusa ermeticamente. A questo punto alla miscela si aggiungono 0,5 ml di Delifrene® A113 e 4 ml di acqua.

Si agita e si lascia a riposo. Si separano 2 fasi, si preleva 1  $\mu\text{l}$  della fase fluorurata inferiore che contiene l'estere del tensioattivo. La soluzione viene iniettata in gas-cromatografo con colonna capillare (sistema gascromatografico capillare munito di introduzione split/splitless set  $200^\circ$  - Colonna capillare tipo CP-SIL 8CB 25 cm x 0,32 mm x 1,3  $\mu\text{m}$  - Carrier elio = 50KPa flusso di splittaggio 26 ml/min - Make-up carrier: azoto 40 KPa. - Volume introdotto 1  $\mu\text{l}$  - Profilo di temperatura  $40^\circ\text{C}$  x 4',  $40^\circ/\text{'}$  fino  $60^\circ$ ,  $8^\circ/\text{'}$  fino  $84^\circ$ ,  $40^\circ/\text{'}$  fino  $220^\circ$  x 10'. - Rivelatore FID set a  $250^\circ\text{C}$  (rapp Aria/idrogeno = 100/90 KPa) - Elettrometro: Range 0, AT 0).



L'area del picco viene riportata alla quantità di tensioattivo presente tramite curva di taratura.

Il tensioattivo utilizzato nell'ottenimento del lattice degli esempi é il perfluorooctanoato sale di ammonio (PFOA). Il limite di sensibilità del metodo di determinazione è di 10 ppm.

#### Determinazione cationi

I cationi vengono determinati tramite spettroscopia in Assorbimento Atomico tramite fiamma. Il catione Fe é quello presente in quantità più elevate, in quanto si utilizza come agente riducente in polimerizzazione per ottenimento lattici il sale di Mohr (sale di ferro). Per questo viene riportato in tabelle solo questo catione. Il metodo utilizzato per determinare i vari cationi viene qui esemplificato per lo ione Fe, lo stesso metodo viene ripetuto per gli altri cationi.

1 g di polvere viene bruciato in crogiolo di Pt a 700°C. Il residuo viene ripreso con HCl 37% e portato a volume con acqua. La sospensione risultante viene filtrata. Il filtrato è sottoposto all'analisi, letto a fiamma aria/acetilene con velocità di flusso di 12 e 35 l/min rispettivamente.

Per la lettura del Fe (come  $\text{Fe}^{3+}$ ) si utilizza una lampada HCl a 248,3 nm.

Il valore letto viene riportato al valore in Fe per confronto con una quantità standard letta nelle medesime condizioni.



Per gli altri cationi viene utilizzata la lunghezza d'onda caratteristica dei singoli cationi.

#### Determinazione della pressione reometrica

La pressione viene determinata secondo la norma ASTM D 1457-87. Il rapporto di riduzione utilizzato é 1:100.

#### **ESEMPIO 1A**

##### Preparazione del lattice di PTFE

In un reattore munito di agitatore meccanico, precedentemente messo sotto vuoto, vengono inviate 600 parti in peso di acqua degasata, 0,4 parti di una soluzione acquosa di perfluorooctanoato di ammonio, 0,006 parti di una soluzione acquosa di persolfato di ammonio. Il reattore è pressurizzato con TFE fino ad una pressione di 20 bar (2 MPa) ad una temperatura di 30°C. In seguito vengono alimentate 0,009 parti di una soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (sale di Mohr).

Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar ( $5 \times 10^4 \text{ Pa}$ ) si inizia ad alimentare TFE in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene innalzata fino a 85°C ad una velocità pari a 1°C/min. Durante la reazione nel reattore vengono alimentate 1,05 parti di una soluzione di perfluorooctanoato di ammonio (tensioattivo).

A 50 minuti dall'innesco l'alimentazione del TFE viene interrotta, il reattore sfiatato, posto sotto raffreddamento e infine scaricato. Il lattice scaricato ha una concentrazione

di 510 g di PTFE/litro di acqua.

#### ESEMPIO 1

Lavaggio del gel da lattice di PTFE, coagulazione ed essicca-  
mento in forno statico ad arelle a 130°C per 20 ore

In un reattore della capacità di 50 litri si immettono  
5,9 litri di lattice da esempio polimerizzazione 1A e acqua  
fino a ottenere 15 litri di lattice a concentrazione 15% p/p e  
temperatura 24°C. La miscela viene posta sotto agitazione mec-  
canica (agitatore a pale inclinate - potenza specifica di agi-  
tazione 3 KW/m<sup>3</sup>) e viene addizionata sotto agitazione di HNO<sub>3</sub>  
al 20%, in modo da portare il pH del lattice diluito al 15% al  
valore di 1. Il lattice viene agitato fino a ottenimento del  
gel.

Dopo aver formato il gel si aggiungono 30 litri di acqua  
a temperatura di 24°C in modo da raggiungere la diluizione  
prestabilita, addizionata di HNO<sub>3</sub> al 20% in modo da portare il  
pH della fase acquosa al valore di 1.

La miscela acqua/gel viene messa, per 5 minuti, sotto  
un'agitazione sufficiente a frantumare il gel in fiocchi e  
tale da lasciarli in contatto intimo con l'acqua senza flotta-  
re (potenza specifica dell'agitazione 0,5 KW/m<sup>3</sup>).

Fermata l'agitazione e decantato il polimero (gel) si  
eliminano dal surnatante 30 litri di acqua.

Si ripete la procedura di lavaggio per altre due volte.

Successivamente si agita fino ad ottenere flottazione

OV

della polvere, applicando potenza specifica di  $3 \text{ KW/m}^3$ . Si ferma l'agitazione e l'acqua sottostante viene separata dalla polvere fine umida.

Nella Tabella 1 sono riassunte le condizioni in cui avviene la coagulazione.

La polvere umida (umidità 50% in peso) analizzata con i metodi analitici sopra illustrati ha un contenuto in catione Fe e perfluorooctanoato di ammonio riportato in Tabella 2.

4,5 Kg della polvere umida ottenuta vengono essiccati posti in arella in AISI 316 rivestita di PTFE, in forno statico per 1200 minuti a  $130^\circ\text{C}$  (spessore della polvere nell'arella: 3 cm).

Nella Tabella 1A sono riassunte le condizioni in cui avviene l'essiccamento.

Le determinazioni eseguite sulla polvere essiccata sono riportate in Tabella 3.

Quando la quantità di Fe è minore di 1 ppm, è stata determinata anche la quantità di tutti gli altri cationi presenti. La quantità totale dei cationi presenti risulta inferiore a 1 ppm.

La polvere essiccata viene caratterizzata al reometro capillare con rapporto di riduzione 1:100. La pressione reometrica risultante è di 8,3 Mpa.

L'aspetto del manufatto è ottimo e non presenta difetti.

**ESEMPIO 2**

Lavaggio del gel da lattice di PTFE, coagulazione ed essiccamento in forno statico aerato supporto tessuto in PEEK, a 130°C per 20 minuti

Si ripete la coagulazione come nell'esempio 1. Si veda Tabella 1 e Tabella 2.

4,5 Kg di polvere umida vengono essiccati in forno statico aerato. Il supporto su cui viene messa la polvere è un tessuto in PEEK (polieteretilchetone), lo spessore della polvere è di 3 cm, la temperatura di essiccamento è di 130°C con tempo di stazionamento 20 minuti.

In Tabella 1A sono riassunte le condizioni utilizzate per l'essiccamento della polvere.

La polvere secca ottenuta, analizzata per le impurezze, mostra un contenuto di catione Fe e perfluorooottanoato di ammonio come riportati in Tabella 3.

Quando la quantità di Fe é minore di 1 ppm, é stata determinata anche la quantità di tutti gli altri cationi presenti. La quantità totale dei cationi presenti risulta inferiore a 1 ppm.

La Tabella 3 mostra che non vi sono sostanziali differenze, per quanto riguarda il contenuto di queste impurezze, rispetto all'esempio 1.

La polvere essiccata viene caratterizzata al reometro capillare nelle stesse condizioni sopra descritte. La pressio-

SV

ne reometrica risultante è pari a 8,4 Mpa, come quella dell'esempio precedente. L'aspetto del manufatto è ottimo e privo di difetti.

### ESEMPIO 3 Confronto

Coagulazione da lattice di PTFE, lavaggio della polvere ed essiccamento in forno statico aerato supporto tessuto in PEEK, a 130°C per 20 minuti

In un reattore della capacità di 50 litri si immettono 5,9 litri di lattice da esempio 1A e acqua fino a ottenere 15 litri di lattice a concentrazione 15% p/p e temperatura 24°C.

La miscela viene messa sotto agitazione meccanica (agitatore a pale inclinate) e addizionata di  $\text{HNO}_3$  al 20% in modo da portare il pH del lattice, diluito al 15%, al valore di 1. Il lattice viene agitato fino ad ottenere flottazione della polvere, applicando all'agitatore una potenza specifica di 3  $\text{KW/m}^3$ . Alla fine si ferma l'agitazione e l'acqua sottostante la polvere viene separata dalla polvere fine umida.

La polvere umida viene sottoposta a lavaggio per un tempo di 5 minuti, sotto agitazione applicando una potenza specifica di 3  $\text{KW/m}^3$ , con 30 litri di una soluzione acquosa a temperatura di 24°C, acidificata con  $\text{HNO}_3$  al 20% in modo da portare il pH della fase acquosa al valore di 1.

Alla fine vengono eliminati 30 litri di acqua di lavaggio.

Si ripete la procedura di lavaggio per altre due volte.

ov

Nella Tabella 1 sono riassunte le condizioni in cui avviene la coagulazione.

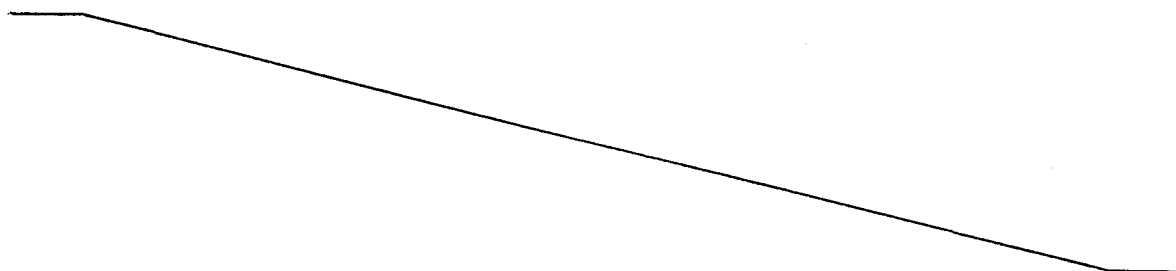
La polvere umida analizzata con i metodi illustrati negli esempi di caratterizzazione mostra un contenuto di catione Fe e di perfluorooctanoato di ammonio come riportati in Tabella 2.

4,5 Kg di polvere umida vengono essiccati in forno statico aerato. Il supporto su cui è posata la polvere è un tessuto in PEEK, lo spessore della polvere è di 3 cm, la temperatura di essiccamento è di 130°C, il tempo di 20 minuti.

In Tabella 1A sono riassunte le condizioni utilizzate per l'essiccamento della polvere.

La polvere secca ha un contenuto di catione Fe e perfluorooctanoato di ammonio come riportato in Tabella 3. La Tabella 3 mostra che il contenuto di catione Fe è superiore a 1 ppm e la quantità residua di PFOA è superiore al limite di sensibilità dello strumento.

Pertanto i risultati degli esempi 1 e 2 rispetto all'esempio di confronto 3 mostrano che il lavaggio del gel è uno step critico per ottenere una polvere che abbia i requisiti richiesti per l'utilizzo nell'industria dei semiconduttori.



**ESEMPIO 4** Confronto

Coagulazione da lattice di PTFE impiegando un elettrolita diverso da quello dell'esempio 3 cfr., lavaggio della polvere ed essiccamento in forno statico aerato supporto tessuto in PEEK, a 130°C per 20 minuti

In un reattore della capacità di 50 litri si immettono 5,9 litri di lattice da esempio 1A e acqua fino a ottenere 15 litri di lattice avente concentrazione 15% p/p e con temperatura di 24°C. La miscela viene posta sotto agitazione meccanica (agitatore a pale inclinate) e addizionata sotto agitazione di una soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  al 15% in modo da portare il pH del lattice diluito al 15% a 8. Il lattice viene agitato fino ad ottenere flottazione della polvere, applicando una potenza specifica di agitazione di 3 KW/m<sup>3</sup>. Si ferma l'agitazione e l'acqua sottostante viene separata dalla polvere fine umida.

La polvere umida viene sottoposta a lavaggio con 30 litri di acqua a pH circa 7, avente temperatura di 24°C. L'agitazione viene mantenuta per 5 minuti applicando una potenza specifica di 3 KW/m<sup>3</sup>.

Fermata l'agitazione si eliminano 30 litri di soluzione acquosa.

Si ripete la procedura di lavaggio per altre due volte.

Nella Tabella 1 sono riassunte le condizioni in cui avviene la coagulazione.

La polvere umida analizzata con i metodi illustrati negli



esempi di caratterizzazione mostra un contenuto in catione Fe e di perfluorooctanoato di ammonio come riportati in Tabella 2.

4,5 Kg di polvere umida vengono essiccati in forno statico aerato. Il supporto su cui è posata la polvere è un tessuto in PEEK, lo spessore della polvere è di 3 cm, la temperatura di essiccamento è di 130°C per un tempo di 20 minuti.

In Tabella 1A sono riassunte le condizioni utilizzate per l'essiccamento della polvere.

La polvere secca ha un contenuto di catione Fe e perfluorooctanoato di ammonio come riportato in Tabella 3. La Tabella 3 mostra che il contenuto di catione Fe è superiore a 1 ppm e la quantità residua di PFOA è superiore al limite di sensibilità dello strumento.

Si possono ripetere gli stessi commenti dell'esempio 3.

La polvere essiccata viene caratterizzata al reometro capillare R:R 1:100. La pressione reometrica risultante è pari a 9,3 Mpa.

#### **ESEMPIO 5** Confronto

Coagulazione da lattice di PTFE impiegando lo stesso elettrolita dell'esempio 4 cfr., lavaggio della polvere ed essiccamento in forno statico aerato supporto tessuto in PEEK, a 190°C per 20 minuti

Si ripete la coagulazione come nell'esempio 4 cfr. Si veda Tabella 1 e Tabella 2.

07✓

4,5 Kg di polvere umida vengono essiccati in forno statico aerato. Il supporto su cui è posata la polvere è un tessuto in PEEK, lo spessore della polvere è di 3 cm, la temperatura di essiccamento è di 190°C con tempo di stazionamento 20 minuti.

In Tabella 1A sono riassunte le condizioni utilizzate per l'essiccamento della polvere.

Il contenuto di catione Fe e di perfluorooctanoato di ammonio sono riportati in Tabella 3. Il contenuto dei sali risulta superiore ai limiti.

La polvere essiccata viene caratterizzata al reometro capillare R:R 1:100. La pressione reometrica risultante è pari a 11,3 Mpa ed è pertanto molto superiore a quella degli esempi dell'invenzione. Il manufatto presenta molte imperfezioni (es. rugosità) e pertanto non è accettabile.

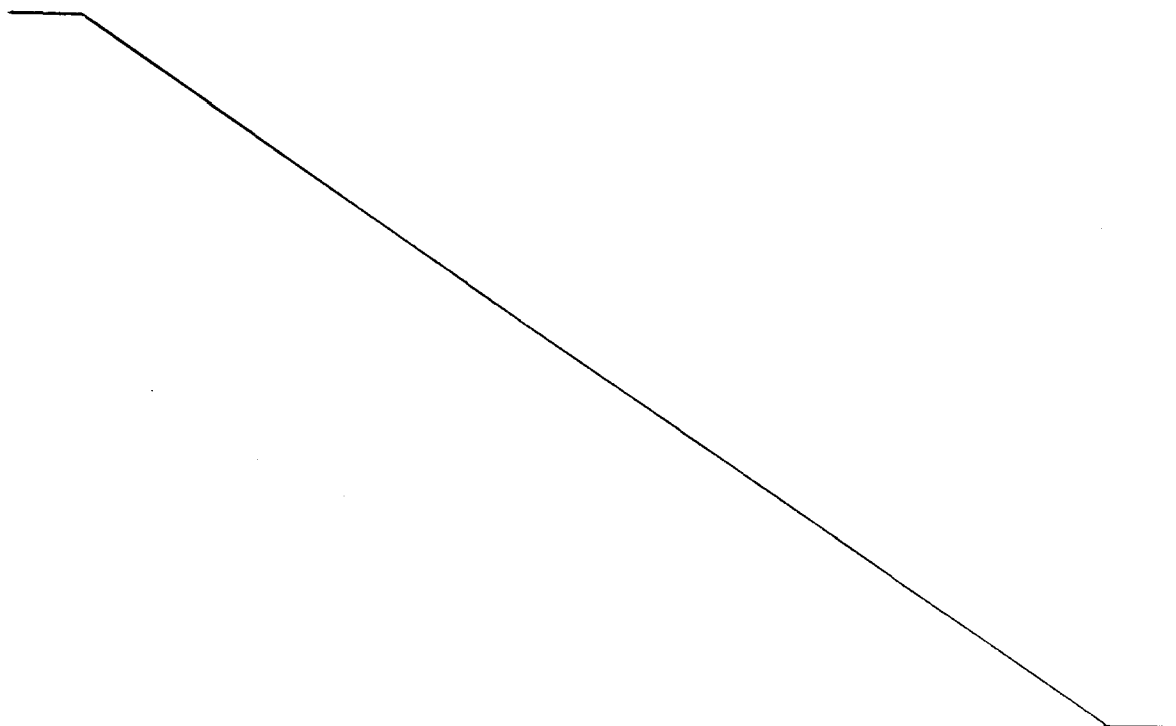




Tabella 1

Condizioni di coagulazione utilizzate negli esempi						
Es	conc. PTFE & p/p	Elettrolita		Potenza specifica agitazione nella formazione del gel Kw/m <sup>3</sup>	Sol. acquosa Litri/Kg <sub>PTFE</sub> pH	Potenza specifica agitazione nella fase di lavaggio Kw/m <sup>3</sup>
		tipo	pH			
1	15	HNO <sub>3</sub>	1	3	42	0,5
2	15	HNO <sub>3</sub>	1	3	42	0,5
3	15	HNO <sub>3</sub>	1	3	42	3
cfr 4	15	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8	3	42	3
cfr 5	15	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8	3	42	3
cfr						



Tabella 1A

Condizioni di essiccamento utilizzate negli esempi				
Es	Supporto		T°C	Tempo min
	Tipo	materiale		
1	arella	AISI riv. PTFE	130	1200
2	tessuto	PEEK	130	20
3 cfr	tessuto	PEEK	130	20
4 cfr	tessuto	PEEK	130	20
5 cfr	tessuto	PEEK	190	20

Tabella 2

Quantità residue di tensioattivo (PFOA) e di catione Fe riportate sulla quantità di polimero		
Esempi	Fe ppm	PFOA ppm
1 - 2	0,4	4430
3 cfr	2,7	4530
4-5 cfr	2,5	4480

02

Tabella 3

Quantità residue di tensioattivo (PFOA) e di catione Fe nelle polveri essiccate, pressione di estrusione della polvere fine (reometria capillare, rapporto di riduzione 1 : 100)			
Es.	Fe ppm	PFOA ppm	Reometria capillare MPa
1	0,3	< 10	8,3
2	0,3	< 10	8,4
3 cfr	1,4	30	8,8
4 cfr	1,5	50	9,3
5 cfr	1,1	< 10	11,3

**RIVENDICAZIONI**

1. Processo di ottenimento di polveri fini non termoprocessabili di PTFE omopolimero, o PTFE modificato, comprendente le seguenti fasi:
  - A) ottenimento del lattice polimerico in forma di gel;
  - B) lavaggio del gel polimerico con soluzioni acquose acide, o soluzioni acquose neutre, a pH da 0,5 a 7, preferibilmente da 1 a 4;
  - C) granulazione del gel lavato mediante agitazione meccanica, ad una potenza specifica compresa tra 1,5 e 10 kW/m<sup>3</sup>, fino a flottazione della polvere fine di PTFE, e separazione della polvere fine flottata;
  - D) essiccamento in forno aerato della polvere fine flottata ad una temperatura di essiccamento compresa tra 90°C e 160°C, preferibilmente tra 105°C e 150°C.
2. Processo secondo la rivendicazione 1, realizzato in discontinuo (modalità batch) o in continuo.
3. Processo secondo le rivendicazioni 1-2 realizzato in discontinuo, in cui la fase A) di ottenimento del lattice polimerico in forma di gel comprende:
  - diluizione del lattice ottenuto dalla polimerizzazione in dispersione ad una concentrazione da 2 a 25% in peso di PTFE, preferibilmente da 8 a 20% in peso di PTFE; la temperatura del lattice diluito essendo da 5°C a 35°C, preferibilmente da 15°C a



30°C;

- filtrazione opzionale del lattice diluito;
- agitazione meccanica del lattice utilizzando una potenza specifica da 1,5 a 10 kW/m<sup>3</sup>;
- aggiunta di un elettrolita acido, preferibilmente acido nitrico, ed ottenimento di una dispersione avente pH da 0 a 3,5, preferibilmente da 1 a 3;
- mantenimento dell'agitazione meccanica, alla potenza specifica sopra indicata, fino alla formazione del gel.

4. Processo in discontinuo secondo le rivendicazioni 1-3 in cui la fase di lavaggio B) comprende i seguenti passaggi:

- 1) arresto dell'agitazione meccanica e aggiunta di una soluzione acquosa come sopra indicato in B) in quantità da 100 a 200 parti in volume di soluzione per 100 parti in volume di gel polimerico;
- 2) successiva agitazione meccanica del gel utilizzando una potenza specifica in genere compresa da 0,2 a 2 kW/m<sup>3</sup>, per un tempo generalmente da 1 a 10 minuti;
- 3) arresto dell'agitazione, decantazione dei fiocchi di gel e allontanamento dell'acqua sovranatante;

la fase di lavaggio B essendo in genere ripetuta per 1-10 volte, preferibilmente per 3-8 volte.

5. Processo in discontinuo secondo le rivendicazioni 1-4 in cui la fase di granulazione C) del gel lavato comprende i



seguenti passaggi:

- agitazione meccanica del gel lavato utilizzando una potenza specifica da 1,5 a 10 kW/m<sup>3</sup>, opzionalmente aggiungendo altro elettrolita acido; la temperatura del gel è da 5°C a 35°C, preferibilmente da 15°C a 30°C; mantenendo l'agitazione meccanica fino alla completa granulazione e flottazione della polvere fine;
- arresto dell'agitazione e separazione della fase acquosa sottostante la polvere fine flottata.

6. Procedimento in continuo secondo le rivendicazioni 1-2 in cui il lattice polimerico in forma di gel (fase A) comprende i seguenti passaggi:

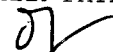
- a1) diluizione in un montaliquidi (lift) di un lattice di PTFE ottenuto dalla polimerizzazione in dispersione (emulsione) fino a una concentrazione da 5 a 25% p/p di PTFE, e opzionale filtrazione del lattice diluito,
- b1) pressurizzazione del lattice nel lift mediante un gas inerte, fino ad una pressione, relativa alla pressione atmosferica, compresa tra 3 e 40 kg/cm<sup>2</sup> (0,3-4 MPa),
- c1) aggiunta di una soluzione di un elettrolita acido, preferibilmente acido nitrico, al lattice di PTFE, in un miscelatore in linea, in modo tale che il pH



sia da 1 a 4,

d1) passaggio del lattice dal miscelatore in un capillare per l'ottenimento dei geli.

7. Processo secondo le rivendicazioni 1-6 in cui il PTFE modificato che costituisce le polveri fini non termoprocessabili contiene comonomeri, idrogenati e/o fluorurati, aventi almeno un'insaturazione di tipo etilenico in quantità da 0 fino a 3% in moli, preferibilmente da 0,01 a 1% in moli.
8. Processo secondo la rivendicazione 7 in cui i comonomeri idrogenati sono scelti tra etilene, propilene, monomeri acrilici, preferibilmente metilmetacrilato, acido (met)acrilico, butilacrilato, idrossietilesilacrilato; e monomeri stirenici.
9. Processo secondo la rivendicazione 7 in cui i comonomeri fluorurati sono scelti tra i seguenti:
  - perfluoroolefine  $C_3-C_8$ , preferibilmente esafluoropropene (HFP);
  - fluoroolefine idrogenate  $C_2-C_8$ , scelte tra fluoruro di vinile (VF), fluoruro di vinilidene (VDF), trifluoroetilene, esafluoroisobutene e perfluoroalchiletilene  $CH_2=CH-R_f$ , dove  $R_f$  è un perfluoroalchile  $C_1-C_6$ ;
  - cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine  $C_2-C_8$ , preferibilmente clorotrifluoroetilene (CTFE);



- (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE)  $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$ , dove  $R_f$  è un (per)fluoroalchile  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , preferibilmente  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7$ ;
- (per)fluoro-ossialchilvinileteri  $\text{CF}_2=\text{CFOX}$ , dove X è: un alchile  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , un ossialchile  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , un (per)fluoro-ossialchile  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  avente uno o più gruppi eterici, preferibilmente perfluoro-2-propossi-propile;
- fluorodiossoli, preferibilmente perfluorodiossoli;
- dieni non coniugati del tipo:  

$$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2,$$

$$\text{CFX}^1=\text{CX}^2\text{OCX}^3\text{X}^4\text{OCX}^2=\text{CX}^1\text{F},$$
dove  $\text{X}^1$  e  $\text{X}^2$ , uguali o diversi tra loro, sono F, Cl o H;  $\text{X}^3$  e  $\text{X}^4$ , uguali o diversi tra loro, sono F o  $\text{CF}_3$ , i quali durante la polimerizzazione ciclopolicimerizzano;
- fluorovinileteri (MOVE) di formula generale  

$$\text{CFX}_{\text{AI}}=\text{CX}_{\text{AI}}\text{OCF}_2\text{OR}_{\text{AI}} \quad (\text{A-I})$$
dove  $R_{\text{AI}}$  è un gruppo (per)-fluoroalchilico  $\text{C}_2\text{-C}_6$  lineare, ramificato o  $\text{C}_5\text{-C}_6$  ciclico, oppure un gruppo (per)fluoro ossialchilico, contenente da uno a tre atomi di ossigeno,  $\text{C}_2\text{-C}_6$  lineare, ramificato; quando  $R_{\text{AI}}$  è fluoroalchilico o fluoroossialchilico come sopra definito può contenere da 1 a 2 atomi, uguali o diversi, scelti tra i seguenti: H, Cl, Br, I;  $\text{X}_{\text{AI}} = \text{F}, \text{H}$ ; preferiti sono i composti di formula generale:  $\text{CFX}_{\text{AI}}=\text{CX}_{\text{AI}}\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Y}_{\text{AI}}$

(A-II) dove  $Y_{AI} = F, OCF_3$ ;  $X_{AI}$  come sopra definito; in particolare (MOVE I)  $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$  (A-III) e (MOVE II)  $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$  (A-IV).

10. Processo secondo le rivendicazioni 1-9 in cui l'elettrolita acido é un acido inorganico, preferibilmente acido nitrico o acido cloridrico, più preferibilmente acido nitrico.
11. Processo secondo le rivendicazioni 1-10 in cui nella fase D) di essiccamento, i materiali utilizzati posti a diretto contatto con la polvere fine di PTFE sono polimeri scelti tra PTFE, PVDF, FEP (opzionalmente modificato con vinil eteri), PFA, MFA e PEEK.
12. Polveri fini di PTFE o PTFE modificato ottenibili secondo le rivendicazioni 1-11 aventi una quantità residua di cationi inorganici < 1 ppm e di tensioattivi < 10 ppm.
13. Uso delle polveri fini di PTFE o PTFE modificato della rivendicazione 12 nell'estrusione lubrificata.

Milano, 26. LUG. 2001

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)