



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 17 073 T2** 2007.07.12

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 366 011 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 17 073.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/03596**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 723 108.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/062742**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.02.2002**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **15.08.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.12.2003**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **27.12.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.07.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07C 51/42 (2006.01)**

**C07C 51/41 (2006.01)**

**C07C 53/21 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**266952 P      07.02.2001      US**

(73) Patentinhaber:

**E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,  
US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**BE, DE, FR, GB, IT, NL**

(72) Erfinder:

**JONES, Woodward, Clay, Washington, WV 26181,  
US; FU, Ta-Wei, Vienna, WV 26105, US**

(54) Bezeichnung: **DIE RÜCKGEWINNUNG UND WIEDERVERWENDUNG VON FLUORIERTEN CARBONSÄUREN**

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****GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0001]** Diese Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Rückgewinnung und der Rückführung einer fluorierten Carbonsäure, die bei einer Fluoropolymerisation in einem wässrigen Medium verwendet worden ist.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0002]** Eine Polymerisation von Fluorolefinen zur Herstellung von Fluoropolymeren, wird oft in einem wässrigen Medium durchgeführt. In einem solchen Verfahren, das man als Dispersionspolymerisation bezeichnet, werden typischerweise fluorierte Carbonsäuren als oberflächenaktive Substanzen in dem wässrigen Medium verwendet, und zwar in Konzentrationen von der Größenordnung von 0,1 Gewichtsprozent des Wassers in der Rezeptur. Beispiele von diesen fluorhaltigen, oberflächenaktiven Substanzen umfassen die perfluorierten Alkancarbonsäuren mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere die Perfluorooctansäure (PFOA). Diese Säuren werden im Allgemeinen in der Salzform verwendet, vorzugsweise als Ammoniumsalze. Eine Fluoropolymerisation für die Herstellung eines "granularen Fluoropolymers", wird auch in einem wässrigen Medium in einem Verfahren durchgeführt, welches manchmal als Suspensionspolymerisation bezeichnet wird, obwohl dabei weniger der fluorhaltigen, oberflächenaktiven Substanz verwendet wird als bei der Dispersionspolymerisation. Für eine Diskussion über die Verfahren wird verwiesen auf "Tetrafluorethylene Polymers" in der Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York, 1989, Vol. 16, S. 580.

**[0003]** Wenn nach der Polymerisation das Fluoropolymer aus dem wässrigen Medium heraus isoliert wird, d.h. durch ein Koagulieren in der Dispersionspolymerisation, dann verbleibt ein wesentlicher Teil der fluorierten Carbonsäure typischerweise in dem Fluoropolymer zurück. Wenn das Fluoropolymer mit dem Zweck des Trocknens erhitzt wird, dann verflüchtigt sich die fluorierte Carbonsäure und sie wird in den Trockner oder über die Ofenabgase weggetragen. Das Abgas wird mit Wasser gereinigt, bevor es an die Umgebung freigesetzt wird. Die fluorierte Carbonsäure akkumuliert sich in der Reinigungslösung. Im Hinblick auf das Interesse, die Emissionen in die Umwelt zu vermindern und wegen des beträchtlichen Kostenaufwandes für die oberflächenaktive Substanz, ist es wünschenswert die fluorierte Carbonsäure aus der Reinigungslösung zurückzugewinnen und dieselbe wieder zu verwenden. Eine Reinigung vor der Wiederverwendung ist notwendig, um das Einführen von Verunreinigungen in die Polymerisation zu vermeiden. Solche Verunreinigungen umfassen sowohl Fluoridionen als auch andere Materialien, von denen einige wegen ihrer niedrigen Konzentrationen nicht identifiziert werden können, die aber nichtsdestotrotz die Polymerqualität beeinträchtigen, zum Beispiel das Molekulargewicht oder die Farbe.

**[0004]** Es sind verschiedene Verfahren zur Rückgewinnung und/oder zur Reinigung von oberflächenaktiven Substanzen bekannt. Das U.S. Patent No. 5990330 offenbart eine Fällung von Perfluoralkancarbonsäure mit einer konzentrierten alkalischen Reinigungslösung. Dies erfordert ein stark basisches Mittel und die zurückgewonnene, fluorierte Carbonsäure bedarf einer weiteren Reinigung, bevor sie sich für eine Wiederverwendung eignet. Die U.S. Patente No. 3882153 und 4282162 offenbaren eine Adsorption an einem Ionenaustauschharz sowie eine nachfolgende Desorption. Derartige Behandlungen verwenden Mengen an Lösungen sowohl während der Durchführung als auch bei dem Regenerieren des Ionenaustauschharzes. Verfahren zum Reinigen von fluorierten Carbonsäuren umfassen eine Veresterung der oberflächenaktiven Substanz, was manchmal eine vorherige Ansäuerung, Destillation des Esters und dann eine Umwandlung in das Ammoniumsalz erfordert (U.S. Patent No. 5442097). Das U.S. Patent No. 4609497 offenbart das Extrahieren einer fluorierten Carbonsäure mit Hilfe eines Lösungsmittels aus Chlorkohlenstoff, das Adsorbieren der fluorierten Carbonsäure aus der Chlorkohlenstofflösung heraus auf Aluminiumoxid, das Trennen des Aluminiumoxids aus der Chlorkohlenstofflösung und das Desorbieren der fluorierten Carbonsäure aus dem Aluminiumoxid mit Hilfe von Ammoniumhydroxid. Dies sind mehrstufige Verfahren, die organische Stoffe implizieren (Alkohole bei der Veresterung, Chlorkohlenstoffe bei der Extraktion).

**[0005]** Verbesserte Verfahren zur Rückgewinnung von fluorierter Carbonsäure werden benötigt, welche in der Lage sind mit einem Minimum an Verfahrensschritten und an Reagenzien die fluorierte Carbonsäure für die Wiederverwendung geeignet zu machen.

**ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG**

**[0006]** Diese Erfindung liefert ein Verfahren für die Rückgewinnung und die Rückführung von fluorierter Carbonsäure, die in dem Abgas enthalten ist, welches erzeugt wird bei dem Trocknen eines Fluoropolymers, das

in einem die fluoridierte Carbonsäure enthaltenden wässrigen Medium polymerisiert worden ist. Das Verfahren umfasst die folgenden Schritte:

- a) ein Reinigen des Abgases, um eine Reinigungslösung zu erzeugen, welche fluoridierte Carbonsäure enthält,
- b) ein Konzentrieren der Reinigungslösung, um eine konzentrierte Reinigungslösung zu erzeugen,
- c) ein Herstellen eines Kontaktes zwischen der konzentrierten Reinigungslösung und einem Aluminiumoxid, um eine Lösung einer zurückgewonnenen, fluoridierten Carbonsäure zu erzeugen, und
- d) ein direktes Wiederverwenden der zurückgewonnenen, fluoridierten Carbonsäurelösung bei einer Fluorpolymerisation in einem wässrigen Medium.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

**[0007]** Man hat entdeckt, dass die fluoridierte Carbonsäure in der Reinigungslösung aus den Waschanlagen der Fluorpolymertrockner auf standardmäßige Niveaus konzentriert werden kann, wobei die konzentrierte Reinigungslösung, die mit Aluminiumoxid in Kontakt gebracht wird, daraus durch eine Trennung zurückgewonnen wird, und wobei die zurückgewonnene Lösung der fluoridierten Carbonsäure direkt bei der Fluorpolymerisation in einem wässrigen Medium wieder verwendet werden kann, ohne dass eine nachteilige Wirkung auf das Verhalten der Polymerisation oder auf die Qualität des hergestellten Polymers sich bemerkbar macht. Unter "direkt" ist gemeint, dass die zurückgewonnene fluoridierte Carbonsäurelösung im Rahmen einer Polymerisation verwendet wird, ohne dass eine weitere Reinigung oder Behandlung stattfindet, mit Ausnahme von solchen beiläufigen Nebenschritten wie etwa eine Anpassung der Konzentration oder des pH-Wertes, ein Erwärmen oder ein Abkühlen, so wie es die Rezeptur für die Polymerisation verlangt, oder ein Kombinieren mit anderen Ingredienzien, so wie dies durch die Rezeptur für die Polymerisation erforderlich sein könnte. "Direkt" hat keine Implikationen auf die Intervallzeit zwischen der Behandlung der konzentrierten Reinigungslösung gemäß dieser Erfindung und der Verwendung der zurückgewonnenen, fluoridierten Carbonsäurelösung bei der Polymerisation.

**[0008]** Fluorpolymere werden in diesem Rahmen als Polymere definiert, welche im Verlauf einer Polymerisation hergestellt werden, in welcher mindestens einige der konstituierenden Monomere aus Fluormonomeren bestehen. Fluorpolymere sind ferner dahingehend definiert, dass sie mindestens etwa 10 Gewichtsprozent Fluor enthalten, vorzugsweise mindestens etwa 35 Gewichtsprozent Fluor. Bevorzugte Fluormonomere sind Fluorolefine. Am stärksten bevorzugt sind Fluorolefine, bei welchen mindestens einer der Substituenten auf den Kohlenstoffatomen mit Doppelbindung aus einem Fluoratom besteht. Eine wässrige Polymerisation ist auf dem Gebiet des Fluorpolymerwesens gut bekannt. Beispiele sind offenbart worden in den U.S. Patenten No. 5399643, 4391940, 4189551 und 3855191.

**[0009]** Homopolymere und Copolymere von Tetrafluorethylen (TFE) können auf diese Art und Weise hergestellt werden. Wichtige Comonomere, die mit TFE verwendet werden, sind Hexafluorpropylen (HFP), Perfluor(alkylvinylether) (PAVE) und Ethylen (E). Perfluor(alkylvinylether) enthalten sowohl Perfluor(propylvinylether), Perfluor(ethylvinylether) und Perfluor(methylvinylether) als auch andere bei welchen die Alkylgruppe durch Gruppen substituiert ist, welche Anlass zu einer Funktionalität geben können, so wie sie etwa bei Ionenaustausch-Polymeren und als Vernetzungsstellen bei Elastomeren Verwendung finden. Chlortrifluorethylen, Trifluorethylen, Vinylidenfluorid und Vinylfluorid können auch in einem wässrigen Medium homo- oder copolymerisiert werden unter Verwendung von oberflächenaktiven Substanzen aus fluorierter Carbonsäure. Typische Fluorpolymere, die durch eine Polymerisation in einem wässrigen Medium hergestellt werden, erstrecken sich auf Polytetrafluorethylen (PTFE), TFE/HFP (FEP), TFE/PAVE (PFA) und E/TFE (verkauft von DuPont unter der Handelsmarke Tefzel®).

**[0010]** Die fluoridierte Carbonsäure, die den Gegenstand dieser Erfindung darstellt, ist eine hochgradig fluoridierte Alkancarbonsäure oder das Salz derselben. Unter "hochgradig fluoridiert" ist gemeint, dass mindestens etwa die Hälfte der Substituenten auf der Alkylkette der Alkancarbonsäure aus Fluoratomen bestehen. Vorzugsweise ist die hochgradig fluoridierte Alkancarbonsäure eine Perfluoralkancarbonsäure oder ein Salz derselben, stärker bevorzugt sechs-bis-zwölf-Kohlenstoff-Perfluoralkancarbonsäuren oder Salze derselben, und am stärksten bevorzugt Perfluoroktansäure (PFOA) oder Salze derselben, vorzugsweise das Ammoniumsalz. PFOA in der Ammoniumsalzform ist im Handel erhältlich von 3M Company, St. Paul, Minnesota, USA. Die PFOA Herstellung ist in dem U.S. Patent No. 5945562 offenbart worden. Unter dem Ausdruck "fluoridierte Carbonsäure", so wie derselbe hierin verwendet wird, versteht man, dass er sowohl die fluoridierte Carbonsäure per se als auch die Salze der fluoridierten Carbonsäure, wie etwa das Ammoniumsalz, enthält.

**[0011]** Die fluoridierte Carbonsäure, die bei der Fluorpolymerisation in einem wässrigen Medium verwendet

wird, muss im Wesentlichen frei von Verunreinigungen sein, welche die Polymerisation oder die Qualität des hergestellten Polymers beeinträchtigen können. Unter "im Wesentlichen frei" ist gemeint, dass die Konzentration solcher Verunreinigungen ausreichend niedrig sein muss, so dass sie die Polymerisation oder das Polymer nicht in schädlicher Weise beeinflussen. Verunreinigungen umfassen auch aus einem Materialen, welche das Polymer oder die Polymerisation auf indirekte Weise beeinträchtigt, wie etwa durch Korrosion des Polymerisationsgefäßes, so dass durch dieselbe eine Verunreinigungsbelastung mit Metallionen bei dem Polymerisationsmedium oder bei dem Polymer verursacht wird. Verunreinigungen umfassen auch ein Material, welches eine telegene Aktivität aufweist, das heißt, welches das Wachstum der Polymerkette stören oder beenden kann, oder welches eine Kettenübertragungsaktivität aufweist. Solche Materialien beeinflussen das Molekulargewicht des Polymers und die Molekulargewichtsverteilung, was wichtige Eigenschaften von Fluoropolymeren sind. Verunreinigungen enthalten auch Materialien, welche andere Polymereigenschaften wie etwa die Farbe beeinflussen. Weil die Verunreinigungen sogar dann schädliche Wirkungen aufweisen können, wenn sie in sehr niedrigen Konzentrationen vorhanden sind, ist es oft schwierig, ihr Vorhandensein nachzuweisen oder ihre Zusammensetzung zu bestimmen.

**[0012]** Wie oben festgestellt, verbleibt ein Teil der fluorierten Carbonsäure, die bei einer wässrigen Polymerisation verwendet wird, mit dem Polymer zurück, wenn dieselbe aus dem Polymerisationsmedium isoliert wird. Bei der Dispersionspolymerisation impliziert eine Isolation im Allgemeinen eine Koagulation der Dispersion, ein Waschen des koagulierten Polymers und ein Entfernen des Wassers mit Hilfe von physikalischen Mitteln so weit wie dies möglich ist. Das Polymer wird dann getrocknet durch eine Erhitzung in einem Trockner oder Ofen bei Temperaturen in dem Bereich von 100 bis 300 °C, wobei die Temperatur von der Art des Polymers abhängig ist. In dem Trockner streicht heiße Luft oder ein anderes Gas über das Polymer hinweg, wobei Wasser und andere flüchtige Materialien, die vorhanden sind, beseitigt werden einschließlich der fluorierten Carbonsäure, so wie dies in dem U.S. Patent No. 5391709 offenbart worden ist. Kleine Menge an Wasserstofffluorid und Ammoniak können von dem trocknenden Polymer abgegeben werden. Zufällig vorhandenes, organisches Nebenmaterial und die Produkte, zu denen dieselben während des Trocknens degradiert werden können, werden auch in dem Abgas bei dem Trocknen weggetragen.

**[0013]** Gemäß der Erfindung wird das Abgas gereinigt, vorzugsweise mit entmineralisiertem Wasser oder mit einer wässrigen Lösung, die im Wesentlichen frei von ionischen Verunreinigungen ist, um flüchtige Materialien zu entfernen und deren Austrag in die Umgebung zu verhindern. Auf diese Weise werden die fluorierte Carbonsäure, Wasserstofffluorid und andere flüchtige Stoffe in der Reinigungslösung eingefangen. Die Reinigungslösung wird vorzugsweise so lange im Kreisprozess herumgeführt, bis die Konzentration an fluorierter Carbonsäure 500 bis 5000 Teile pro Million (ppm), bezogen auf das Gewicht, erreicht hat, stärker bevorzugt man 1000 bis 4000 ppm und am stärksten bevorzugt man 2000 bis 3000 ppm. Ein Schäumen in dem Reinigungssystem liefert eine praktische Grenze für die Konzentration an fluorierter Carbonsäure in der Reinigungslösung.

**[0014]** Die Reinigungslösung wird dann konzentriert, um eine konzentrierte Reinigungslösung zu erzeugen. Vorzugsweise wird dies dadurch bewerkstelligt, dass man die Reinigungslösung durch eine oder durch mehrere RO-Einheiten für die Umkehrosmose (RO = reverse osmosis) hindurchschleust, um die Konzentration an fluorierter Carbonsäure auf 1-35 Gewichtsprozent zu steigern, stärker bevorzugt auf 5 bis 30 Gewichtsprozent und sogar noch stärker bevorzugt auf 10 bis 25 Gewichtsprozent und am stärksten bevorzugt auf  $20 \pm 5$  Gewichtsprozent. Die Art der Membran in den RO-Einheiten kann eine Anpassung des pH-Wertes der Reinigungslösung erfordern, um wirksam arbeiten zu können. Die resultierende konzentrierte Reinigungslösung enthält typischerweise auch mehrere Hundert ppm Fluoridionen und häufig weist sie eine Farbe auf, welche zwischen hellgelbbraun bis braun schwankt, was ein Hinweis auf andere Verunreinigungen ist einschließlich organischer Verunreinigungen. Die Farbe, wie sie durch den unten beschriebenen APHA Farbttest gemessen wird, liegt typischerweise in dem Wertebereich von 50 bis 300.

**[0015]** Der Gehalt der konzentrierten Reinigungslösung an Fluoridionen ist im Allgemeinen hoch genug, um die Ionenstärke des Polymerisationsmediums zu beeinflussen, wenn die Lösung direkt verwendet werden sollte. Eine Veränderung der Ionenstärke kann eine Veränderung der Eigenschaften der resultierenden Dispersion und des Polymers selbst veranlassen, was unerwünscht ist. Weiterhin können, je nach den Materialien der Konstruktion, Fluoridionen ein Korrosionsproblem ergeben und dadurch zu einer Verunreinigungsbelastung bei dem Polymer führen. Daher wird die zurückgewonnene, konzentrierte Reinigungslösung mit Aluminiumoxid in Kontakt gebracht, um die Fluoridkonzentration zu verringern. Dies kann getan werden, indem man die konzentrierte Reinigungslösung durch ein mit Aluminiumoxid gefülltes Bett hindurchleitet, was das bevorzugte Verfahren darstellt, oder indem man die fluorierte Carbonsäurelösung mit Aluminiumoxid aufschlämmt und dann die Lösung von dem Aluminiumoxid trennt. Diese Lösung wird hierin als zurückgewonnene, fluorierte Carbon-

säurelösung bezeichnet. Die Temperatur der konzentrierten Reinigungslösung während der Aluminiumoxidbehandlung kann in dem Bereich von 5 °C bis 90 °C liegen, vorzugsweise in demjenigen von 10 °C bis 50 °C und stärker bevorzugt in demjenigen von 15 °C bis 30 °C. Die Kontaktzeit ist, wenn das Verfahren des Aluminiumoxidbettes verwendet wird, ein bisschen abhängig von der Temperatur, aber sie liegt in dem Bereich von 5 bis 60 Minuten. Die konzentrierte Reinigungslösung, die dem Aluminiumoxid zugeführt wird, weist vorzugsweise einen pH-Wert von 4 bis 7 auf, stärker bevorzugt von 5 bis 6.

**[0016]** Die zurückgewonnene, fluorierte Carbonsäurelösung weist vorzugsweise einen APHA Farbwert von weniger als 100 auf, stärker bevorzugt von weniger als 50. Die Konzentration an Fluorid in der zurückgewonnenen, fluorierten Carbonsäurelösung ist vorzugsweise nicht größer als 30 ppm, am stärksten bevorzugt nicht größer als 10 ppm. Zusätzlich weist die zurückgewonnene, fluorierte Carbonsäurelösung vorzugsweise einen pH-Wert in dem Bereich von 4 bis 9 auf, stärker bevorzugt von 6 bis 8, so dass sie direkt bei der Polymerisation verwendbar ist, ohne eine Anpassung des pH-Wertes. Bei einigen Szenarien der Rückgewinnung kann jedoch zum Beispiel der pH-Wert außerhalb dieses Bereiches liegen, abhängig von dem Typ des Fluorpolymers, aus dem es zurückgewonnen worden ist, und von dem Verfahren, das bei der Koagulation der Dispersion verwendet worden ist. Der pH-Wert kann so angepasst werden, dass er im Hinblick auf die RO-Effizienz außerhalb dieses Bereiches liegt. Wenn dies der Fall ist, dann wird dort wo die zurückgewonnene, fluorierte Carbonsäurelösung zu sauer ist, ein wässriges Ammoniumhydroxid verwendet, um den pH-Wert in den gewünschten Bereich anzuheben. Dort wo die Lösung zu basisch ist, wird eine wässrige Schwefelsäure verwendet, um den pH-Wert in den gewünschten Bereich abzusenken.

**[0017]** Im Handel erhältliche Formen von Tonerde, d.h. Aluminiumoxyd, können verwendet werden. Die physikalische Größe wird ausgewählt indem man sich die Dimension der Vorrichtung und die Fließgeschwindigkeit vor Augen hält. Die Oberflächenausdehnung liegt in dem Bereich von 100 m<sup>2</sup>/g bis 1000 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise von 100 m<sup>2</sup>/g bis 500 m<sup>2</sup>/g.

**[0018]** Eine direkte Wiederverwendung der zurückgewonnenen, fluorierten Carbonsäurelösung wird bei einer Fluorpolymerisation in passender Weise so durchgeführt, dass man bekannte Polymerisationsverfahren zum Einsatz bringt, bei welchen die zurückgewonnene Lösung zu dem wässrigen Medium für die Fluorpolymerisation hinzu gegeben wird, mit einem Teil oder mit der gesamten Menge der gemäß der Rezeptur benötigten oberflächenaktiven Substanzen. Abhängig von der Rezeptur können alle diese fluorhaltigen, oberflächenaktiven Substanzen zu Beginn der Polymerisation hinzu gegeben werden oder ein Teil kann am Anfang der Polymerisation und der Rest während der Polymerisation selbst hinzu gegeben werden.

**[0019]** In überraschender Weise hat man herausgefunden, dass die Behandlung mit Aluminiumoxid die Farbe der zurückgewonnenen, fluorierten Carbonsäurelösung verbessert, wobei sie dieser im Wesentlichen ein farbloses oder ein wasser-weißes Aussehen verleiht. Sogar noch überraschender ist die Entdeckung, dass die zurückgewonnene, fluorierte Carbonsäurelösung rein genug ist, um direkt bei der Fluorpolymerisation in einem wässrigen Medium eingesetzt zu werden.

## BEISPIELE

### Testverfahren

**[0020]** Die APHA Farbe wird bestimmt gemäß der Beschreibung nach "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" ("Standardverfahren für die Untersuchung von Wasser und Abwasser"), veröffentlicht von Hach Company (Loveland, Colorado USA) unter Verwendung des Hach DR/2010 Spektrophotometers. Der Test trägt den Titel "Color, True & Apparent" und verwendet die Platin-Cobaltmethode.

**[0021]** Die Konzentration an Fluorid wird bestimmt unter Verwendung einer ionenselektiven Elektrode und eines Ionenanalysators vom Modell 901 Mikroprozessor von Orion Research, Inc. (Beverly Massachusetts USA).

**[0022]** Schmelzflussgeschwindigkeiten (MFR = melt flow rates) der Fluorpolymere werden bestimmt gemäß dem ASTM Verfahren D1238-52T, welches derart modifiziert worden ist, wie dies in dem U.S. Patent No. 4380618 beschrieben ist.

**[0023]** Fluorpolymerzusammensetzungen werden bestimmt an 0,095-0,105 mm dicken Filmen, welche bei 300 °C gepresst worden sind, unter Verwendung der Fourier Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR).

**[0024]** Für die Bestimmung von Hexafluorpropylen (HFP) wird das in dem U.S. Patent No. 4380618 beschriebene Verfahren verwendet. Bei der Anwendung dieses Verfahrens werden die Absorptionsbänder verwendet, die man bei etwa 10,18 µm und bei etwa 4,25 µm vorfindet. Der Gehalt an HFP wird ausgedrückt als ein HFP Index (HFPI), d.h. das Verhältnis der 10,18 µm Absorption zu der 4,25 µm Absorption. Der HFP Gehalt in Gewichtsprozent wird berechnet als 3,2 x HFPI.

**[0025]** Perfluor(ethylvinylether) (PEVE) wird bestimmt aus einem Infrarotband bei 9,17 µm unter Verwendung der FTIR Spektroskopie. Der PEVE Gehalt in Gewichtsprozent wird berechnet als 1,3 x das Verhältnis der 9,17 µm Absorption zu der 4,25 µm Absorption. Die Absorption bei 9,17 µm wird bestimmt unter Verwendung eines Referenzfilmes aus einem Dipolymer TFE/HFP, um eine starke Absorption abzuziehen, welche das 9,17 µm Band überlagert. Die 4,25 µm Absorption interner Dicke wird bestimmt ohne die Verwendung des Referenzfilmes.

**[0026]** Die durchschnittliche Größe der Polymerpartikel, so wie sie polymerisiert worden sind, d.h. die rohe Dispersionspartikelgröße (RDPS), wird durch eine Photon-Korrelations-Spektroskopie gemessen.

**[0027]** Die Polymerfarbe wird gemessen gemäß ASTM D 6290-98. Das Hunter Lab Tristimulus Color System wird verwendet. "%G" ist der "Y" Wert der XYZ Messung. "YI" ist der Gelindex.

#### BEISPIEL 1

**[0028]** Im Verlauf des Trocknens eines durch eine wässrige Dispersionspolymerisation hergestellten Fluorpolymers wird die Reinigungslösung gesammelt und bis auf 18,9 Gewichtsprozent durch eine Reihe von Einheiten für die Umkehrosmose konzentriert. Die resultierende konzentrierte Reinigungslösung enthält 146 ppm Fluoridionen und weist einen pH-Wert von 3,5 auf. (Eine spätere Erfahrung hat gezeigt, dass ein höherer pH-Wert, zum Beispiel von etwa 4,5, für den besten Betrieb einiger RO-Einheiten zu bevorzugen ist.) Die konzentrierte Reinigungslösung wird durch ein zylindrisches Gefäß hindurchgeleitet, welches mit Aluminiumoxidpartikeln (12 bis 32 Maschengröße, d.h. etwa 0,7 bis 1,4 mm) bepackt ist. Der mit Aluminiumoxid ausgelegte Abschnitt des Gefäßes beträgt etwa 16 Zoll (41 cm) im Durchmesser und 84 Zoll (2,13 m) in der Höhe. Das verwendete Aluminiumoxid ist von dem UOP Grad A-2 (12 bis 32 Maschengröße, 300 m<sup>2</sup>/g) oder A-201 (12 bis 32 Maschengröße, 320 m<sup>2</sup>/g) von UOP LLC, Des Plaines, Illinois USA. Die konzentrierte Reinigungslösung wird durch das Bett mit einer Geschwindigkeit von 0,6 gpm (0,14 m<sup>3</sup>/Stunde) hindurchgeleitet. Die resultierende zurückgewonnene, fluorierte Carbonsäurelösung enthält 4,1 ppm Fluoridionen, sie weist einen pH-Wert von 8,1 auf und ihr APHA Farbwert beträgt 56, was etwa der APHA Farbwert von Wasser ist. Diese zurückgewonnene, fluorierte Carbonsäurelösung wird direkt als eine fluorhaltige, oberflächenaktive Substanz in der wässrigen Polymerisation von TFE und HFP verwendet, um FEP herzustellen. Die Polymerisation verläuft normal und das resultierende Polymer erfüllt die Produktspezifikationen.

#### BEISPIEL 2 BIS 5

**[0029]** Perfluoroktansäure (PFOA) wird beim Trocknen von FEP zurückgewonnen und so behandelt, wie dies in dem Beispiel 1 beschrieben worden ist, und das resultierende Material wird als PFOA-1 identifiziert. Eine zweite Probe wird beim Trocknen von PTFE zurückgewonnen und so behandelt, wie dies in dem Beispiel 1 beschrieben worden ist, und das resultierende Material wird als PFOA-2 identifiziert. Die Tabelle 1 fasst deren Eigenschaften zusammen:

TABELLE 1

| PFOA   | Feststoffe % | pH  | Farbindex | Fluorid (ppm) |
|--------|--------------|-----|-----------|---------------|
| PFOA-1 | 18,72        | 4,9 | 85        | 0,9           |
| PFOA-2 | 19,27        | 8,8 | 11        | 1,5           |

**[0030]** Eine Polymerisation gemäß der Rezeptur aus dem Beispiel 1 des U.S. Patents No. 5700889, welche so angepasst ist, dass sie eine niedrigere Schmelzflussgeschwindigkeit, eine kürzere Polymerisationszeit und eine Zusammensetzung wie diejenige der Kontrollprobe C aus diesem Patent erreicht, wird eingesetzt unter Verwendung von PFOA-1, PFOA-2 und eines im Handel erhältlichen PFOA (Handel) als Kontrollprobe. Typische Ergebnisse mit den im Handel erhältlichen PFOA, welche auf der Erfahrung mit der Rezeptur beruhen,

werden auch gegeben. Die Tabelle 2 fasst die Ergebnisse der Polymerisationen zusammen und die Tabelle 3 einige Eigenschaften der hergestellten Polymere. Typische Eigenschaften sind mit enthalten.

TABELLE 2

| Beispiel | PFOA   | Polymerisationszeit<br>(Minuten) | RDPS<br>(nm) | Dispersion<br>(pH) | Feststoffe (%) |
|----------|--------|----------------------------------|--------------|--------------------|----------------|
| 2        | Handel | 121                              | 196          | 2,33               | 32,3           |
| 3        | 1      | 125                              | 183          | 2,23               | 32,4           |
| 4        | 2      | 125                              | 202          | 2,26               | 32,1           |
| 5        | Handel | 125                              | 186          | 2,19               | 31,6           |
| Typisch  | -      | 125±10                           | 190±10       | 2,2±0,3            | 32±1           |

TABELLE 3

| Beispiel | PFOA   | MFR      | HFP<br>(Gewichtsproz.) | PEVE<br>(Gewichtsproz.) |
|----------|--------|----------|------------------------|-------------------------|
| 2        | Handel | 8,63     | 11,0                   | 0,79                    |
| 3        | 1      | 9,74     | 10,9                   | 0,74                    |
| 4        | 2      | 6,71     | 10,6                   | 0,71                    |
| 5        | Handel | 9,18     | 11,2                   | 0,80                    |
| Typisch  | -      | 5 bis 10 | 10,5±1                 | 0,75±1                  |

**[0031]** Die Polymerisation verläuft normal, wobei das PFOA gemäß dieser Erfindung verarbeitet wird, und das resultierende Polymer ist auch standardgemäß für ein Polymer, das unter Verwendung dieser Rezeptur hergestellt wird.

## BEISPIEL 6 BIS 8

**[0032]** Drei wässrige Dispersionspolymerisationen unter Verwendung von PFOA, welches gemäß dem Verfahren dieser Erfindung zurückgewonnen worden ist, werden unter Verwendung einer Rezeptur wie diejenige von den Beispielen 2 bis 5 durchlaufen, aber sie werden so angepasst, dass sie eine höhere Schmelzflussgeschwindigkeit erzielen, indem man die anfängliche Zuführungsgeschwindigkeit erhöht. Das hergestellte Polymer ist geeignet für eine Extrusion eines Isolierdrahtes. Die Polymereigenschaften sind normal und sie erfüllen die Spezifikationen für MFR und Farbe eines Polymers, welches unter Verwendung von im Handel erhältlichen fluorhaltigen, oberflächenaktiven Substanzen hergestellt wird. Die Polymereigenschaften sind in der Tabelle 4 zusammengefasst.

TABELLE 4

|   | Beispiel 6 | Beispiel 7 | Beispiel 8 |
|---|------------|------------|------------|
| Durchschnittliche Partikelgröße ( $\mu\text{m}$ ) | 198        | 189        | 191        |
| Schmelzflussgeschwindigkeit (g/10 Min)            | 20,64      | 20,69      | 19,81      |
| %G (ASTM D 6290-98)                               | 55,4       | 55,7       | 55,1       |
| Gelindex (ASTM D 6290-98)                         | -4,80      | -5,00      | -4,70      |

### Patentansprüche

1. Verfahren für die Rückgewinnung und die Rückführung von fluorierter Carbonsäure, die in dem Abgas enthalten ist, welches erzeugt wird bei dem Trocknen eines Fluorpolymers, das in einem wässrigen Medium polymerisiert worden ist, welches fluorierter Carbonsäure enthält, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst: a) Reinigen des Abgases, um eine Reinigungslösung zu erzeugen, welche fluorierter Carbonsäure enthält, b) Konzentrieren der Reinigungslösung, um eine konzentrierte Reinigungslösung zu erzeugen, c) Herstellen eines Kontaktes zwischen der konzentrierten Reinigungslösung und einem Aluminiumoxid, um eine Lösung einer zurückgewonnenen, fluorierten Carbonsäure zu erzeugen, und d) direktes Wiederverwenden der zurückgewonnenen, fluorierten Carbonsäurelösung bei einer Fluorpolymerisation in einer wässrigen Dispersion.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem die fluorierter Carbonsäure eine perfluorierte Carbonsäure ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem die fluorierter Carbonsäure eine Perfluorooctansäure ist.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem die Abgasreinigung eine Reinigungslösung ergibt, welche 500 bis 5000 Teile pro Million an fluorierter Carbonsäure enthält.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem das Konzentrieren eine konzentrierte Reinigungslösung ergibt, welche 1 bis 35 Gewichtsprozent an fluorierter Carbonsäure enthält.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem die zurückgewonnene, fluorierter Carbonsäurelösung nicht mehr als 30 Teile pro Million an Fluoridionen enthält.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem die zurückgewonnene, fluorierter Carbonsäurelösung eine APHA Farbe von unter 100 aufweist.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem das Aluminiumoxid eine Oberflächenausdehnung von 100  $\text{m}^2/\text{g}$  bis 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem die zurückgewonnene, fluorierter Carbonsäurelösung einen pH-Wert von 4 bis 9 aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen