



(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 685 703 A5

(51) Int. Cl.⁶: C 08 J 7/12
C 23 C 8/00**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(21) Gesuchsnummer: 2264/93

(73) Inhaber:
Protechna S.A., Fribourg

(22) Anmeldungsdatum: 27.07.1993

(72) Erfinder:
Tarancon, Gregorio, South Plainfield/NJ (US)

(24) Patent erteilt: 15.09.1995

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 15.09.1995(74) Vertreter:
Patentanwälte Georg Römpler und Aldo Römpler,
Heiden(54) **Verfahren zur Oberflächenhalogenierung von polymerischen oder metallischen Materialien.**

(57) Die Erfindung betrifft ein diskontinuierliches Verfahren zur Halogenierung von festen polymerischen oder metallischen Materialien.

Das nach den Verfahren arbeitende geschlossene System bzw. die nach dem Verfahren arbeitende geschlossene Anlage weist eine Kammer auf, die Luft bei etwa Atmosphärendruck enthält und mit Einlass- und Auslassmitteln versehen ist, einen Wärmetauscher und eine Umwälzpumpe, die in Reihe geschaltet sind.

Das Verfahren umfasst folgende Verfahrensschritte:

1. Das feste polymerische oder metallische Material wird in die Kammer der Anlage eingebracht;

2. die Kammer und das Material werden auf eine gewählte Temperatur im Bereich von 38°C bis 93°C erhitzt, in dem die Luft durch den Wärmetauscher hindurch umgewälzt wird;

3. die Anlage wird evakuiert;

4. in die Anlage wird ein Halogen in einer Menge eingebracht, welche die zum Halogenieren des polymerischen Materials bis zu einer gewünschten Tiefe erforderliche theoretische Menge an Halogen um bis zu 10 Gewichtsprozent übersteigt und die ausreicht, um in der Anlage einen Partialdruck im Bereich von $0,007 \times 10^5$ Pa bis $0,21 \times 10^5$ Pa absolut einzustellen;

5. in die Anlage wird ein inertes Gas in ausreichender

Menge eingeleitet, um einen Gesamtdruck in der Anlage von etwa einer Atmosphäre zu bewirken;

6. die gewählte Temperatur wird aufrechterhalten, indem das Halogen/Inertgas-Gemisch durch den Wärmetauscher hindurch umgewälzt wird;

7. das Halogen/Inertgas-Gemisch wird so viele Male umgewälzt, dass die Menge an Halogen auf weniger als 5 Prozent der ursprünglich in die Anlage eingeleiteten Halogenmenge vermindert wird;

8. die Anlage wird evakuiert;

9. in die Anlage wird Luft eingeleitet, um etwa Atmosphärendruck einzustellen und

10. das halogenierte Material wird entnommen.



Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren für die Oberflächenhalogenierung von festen polymerischen Materialien, um deren Durchlässigkeit für Lösungsmittel zu vermindern, und von festen polymerischen und metallischen Materialien, um deren chemische Beständigkeit zu erhöhen.

Die Oberflächenmodifizierung von Kunststoffen, gleichgültig ob es sich dabei um starre oder flexible Kunststoffe handelt, mit Fluor oder anderen Halogenen erwies sich als wirtschaftlich vorteilhaft, weil sie es ermöglicht, beispielsweise Behälter bereitzustellen, die verminderte Durchlässigkeit für Flüssigkeiten mit Lösungsmittleigenschaften sowie erhöhte chemische Beständigkeit gegenüber verschiedenen Flüssigkeiten und Gasen haben, die andernfalls mit dem nichtfluorierten Behälterwerkstoff reagieren würden.

Beispielsweise offenbart die US-A 3 998 180 ein Verfahren zum Fluorieren von Gegenständen, bei dem eine Aufnahmekammer mit einem Gemisch von Fluor und Stickstoff gefüllt wird, der zu fluorierende Gegenstand in eine Reaktionskammer eingebracht wird, nach Evakuieren der letztgenannten Kammer die Drücke in beiden Kammern zum Ausgleich gebracht werden, dem Fluor Gelegenheit zur Reaktion mit den Gegenständen gegeben wird und nach erneutem Evakuieren von Gasen die fluorierten Gegenstände aus der Reaktionskammer herausgenommen werden.

Die Nachteile dieses und anderer Halogenierungsverfahren, die eine Oberflächenmodifikation zum Ziel haben, sind mannigfaltig. Einige der Verfahren erfordern in erheblichem Umfang Vorrichtungen im Hinblick auf die durch das Verfahren vorgegebenen Verfahrensschritte und Bedingungen, zu denen das Bewegen des Fluors beispielsweise von einer Aufnahmekammer zu einer Reaktionskammer und wieder zurück oder die Verwendung von sehr niedrigen oder hohen Drücken gehören kann. Je mehr Vorrichtungen vorhanden sind, umso höher ist selbstverständlich der Kostenfaktor. Andere Verfahren bringen Sicherheitsprobleme mit sich. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Fluor ein in hohem Masse toxisches, stark korrodierendes, reizendes Gas ist. Es ist das am stärksten reaktionsfähige bekannte Element

Fluor reagiert heftig mit nahezu allen organischen und anorganischen Substanzen und hat wegen seines hochoxydierenden Charakters ein Feuerpotential, welches selbst das von Sauerstoff übertrifft. Jedes Verfahren, das mit relativ hohen Temperaturen, Drücken und/oder Konzentrationen an Fluor arbeitet, gehört zu den gefährlichen Verfahren, indem es die Möglichkeit von Brand oder Lecken erhöht. Einige Verfahren erhöhen schliesslich den Schmutzstoff-Belastungsfaktor wegen der Menge an Fluor und/oder Fluornebenprodukten, wie Fluorwasserstoff, die nach Abschluss des Fluorierungsverfahrens beseitigt werden müssen. Die Probleme von Mehrvorrichtungen, Sicherheit und Umweltbelastung sind selbstverständlich untereinander verknüpft, weil zur Ausräumung der Sicherheits- und Umweltbelastungsprobleme für gewöhnlich der Umfang an Ap-

paraturen erhöht wird und damit einhergehend auch die Investitions- und Betriebskosten einschliesslich des Energiebedarfs. Es ist daher nicht überraschend, dass die Industrie ständig bemüht ist, den Umfang an Apparaturen zu vermindern, der notwendig ist, um die Oberflächenmodifizierung durchzuführen, und/oder den Sicherheitsfaktor zu erhöhen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, ein Verfahren zum Modifizieren der Oberfläche von Kunststoffen oder metallischen Werkstoffen mit einem Halogen zu entwickeln, das eine Verminderung der verfahrenstechnischen Apparaturen ermöglicht und sich durch eine erhöhte Sicherheit auszeichnet.

Weitere Aufgaben und Vorteile ergeben sich aus dem Nachstehenden.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde ein diskontinuierliches Verfahren zur Halogenierung von festen polymerischen oder metallischen Materialien gefunden, das die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

(a) Es wird ein geschlossenes System bzw. eine geschlossene Anlage vorgesehen, das bzw. die eine Kammer, die Luft bei etwa Atmosphärendruck enthält und mit Einlass- und Auslassmitteln versehen ist, einen Wärmetauscher und eine Umwälzpumpe aufweist, die in Reihe geschaltet sind;

(b) das feste polymerische oder metallische Material wird in die Kammer eingebracht;

(c) die Kammer und das Material werden auf eine gewählte Temperatur im Bereich von 38°C bis 93°C erhitzt, indem die Luft durch den Wärmetauscher hindurch umgewälzt wird;

(d) die Anlage wird evakuiert;

(e) in die Anlage wird ein Halogen in einer Menge eingeleitet, welche die zum Halogenieren des polymerischen Materials bis zu einer gewünschten Tiefe erforderliche theoretische Menge an Halogen um bis zu 10 Gewichtsprozent übersteigt und die ausreicht, um in der Anlage einen Partialdruck im Bereich von $0,007 \times 10^5$ Pa bis $0,21 \times 10^5$ Pa absolut einzustellen.

(f) in die Anlage wird ein inertes Gas in ausreichender Menge eingeleitet, um einen Gesamtdruck in der Anlage von etwa einer Atmosphäre zu bewirken;

(g) die gewählte Temperatur wird aufrechterhalten, indem das Halogen/Inertgas-Gemisch durch den Wärmetauscher hindurch umgewälzt wird;

(h) das Halogen/Inertgas-Gemisch wird so viele Male umgewälzt, dass die Menge an Halogen auf weniger als 5 Prozent der ursprünglich in die Anlage eingeleiteten Halogenmenge vermindert wird;

(i) die Anlage wird evakuiert;

(j) in die Anlage wird Luft eingeleitet, um etwa Atmosphärendruck einzustellen und

(k) das halogenierte Material wird entnommen.

Bei dem vorliegenden Verfahren handelt es sich um ein diskontinuierliches oder Chargenverfahren im Gegensatz zu einem kontinuierlichen Verfahren. Die zu halogenierenden Kunststoff- oder Metallgegenstände werden in eine Kammer eingebracht, ha-

logenierte und entfernt. Dann wird das Verfahren wiederholt. Der Begriff «Halogen» soll vorliegend alle Halogene und deren Gemische einschliessen. Die Halogene werden in dem vorliegenden Verfahren in gasförmigem Zustand angewendet. Die bevorzugten Halogene sind Fluor und ein Gemisch von Fluor und Brom. Die nachstehend erläuterten Vorrichtungen und Verfahrensschritte sowie Bedingungen sind im allgemeinen auf die Halogene als Gruppe anwendbar.

Die zu behandelnden Gegenstände können von ihrer Struktur her starr oder flexibel sein und eine grosse Mannigfaltigkeit an Formen, Grössen, Texturen und chemischen Zusammensetzungen haben. Die am häufigsten zu verarbeitenden Gegenstände sind Kunststoffbehälter, insbesondere Flaschen; es kommen jedoch auch Folien, Filme, Rohre und Teile für Kraftfahrzeuge und andere Vorrichtungen ebenso wie Metallteile in Betracht, deren Lösungsmittelbeständigkeit und Korrosionseigenschaften dadurch verbessert werden können. Die einzigen Kriterien, die für das vorliegende Verfahren zu erfüllen sind, bestehen darin dass der zu halogenierende Gegenstand in fester Form vorliegt und dass er sich durch Reaktion seiner Oberflächenbestandteile mit dem gewählten Halogen vorteilhaft modifizieren lässt.

Das Verfahren arbeitet mit konventionellen Anlagenteilen, die so angeordnet sind, dass die vorgeschriebenen Verfahrensschritte unter den genannten Bedingungen ausgeführt werden. Ein typisches System ist nachstehend erläutert. Ein solches System weist eine Kammer mit einem Volumen von 135 m³ auf, die auf zwei Stahlkufen aufgebaut ist. Die Kammer hat eine oder zwei hydraulisch geöffnete Türen mit einer Türfläche von etwa 4,5 m².

Die Anschlüsse für die Prozessleitungen sind Rohrgewinde-Flanschöffnungen mit einer Nennabmessung von 100 mm (4 Zoll). Während die Vorrichtung so ausgelegt ist, dass sie leicht einem Druckbereich von vollem Vakuum bis zu $3,10 \times 10^5$ Pa absolut und Temperaturen im Bereich von 21°C bis 200°C standhält, liegt die Arbeitstemperatur für das vorliegende Verfahren im Bereich von 38°C bis 93°C und vorzugsweise im Bereich von 49°C bis 82°C, während der Betriebsdruck im Bereich von $0,007 \times 10^5$ Pa bis etwa eine Atmosphäre liegt.

Die Wände der Kammer können erhitzt werden, um zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Temperatur in der Kammer beizutragen; dabei handelt es sich jedoch nicht um ein Zwangsmerkmal. Die Oberseite und der Boden der Kammer sind mit Anschlüssen für Sammelleitungen versehen, die ihrerseits Anschlüsse für Luft, inertes Gas und in diesem Falle Fluor sowie für das Umwälzen und Evakuieren haben. Sowohl die Kammer als auch die Sammelleitung sind mit verschiedenen Anschlüssen für Thermolemente, Druckwandler, Gasproben, Entnahmerohre und andere Steuereinrichtungen versehen. Eine oder zwei einstufige Vakuumpumpen können benutzt werden, um sowohl für die Gasumwälzung als auch für das Evakuieren des Systems zu sorgen. Dabei kann es sich um in Reihe geschaltete Drehflügel-Vakuumpumpen handeln. Ein magnetisches Zentrifugalgebläse kann an

Stelle der Vakuumpumpen für das Umwälzen des Gasgemisches verwendet werden; in jedem Falle sind die Vakuumpumpen jedoch für das Evakuieren vorgesehen. Alle Anlagenteile, die mit dem Fluor in Berührung kommen, wie die Kammer, die Sammelleitungen, Rohrleitungen und Wärmetauscher, sind aus passiviertem rostfreiem Stahl, z.B. AISI-Typ 304L, gefertigt.

Ein oder mehr Wärmetauscher werden benutzt, um die Temperatur des Systems zu steuern. Es handelt sich dabei um Rohr/Mantelwärmetauscher mit grosser Oberfläche, die eine Mindestkapazität von 10⁸ J pro Stunde (100 000 BTU pro Stunde) haben, um die 135-m³-Kammer zu bedienen. Die Kammer, die Wärmetauscher und die Umwälzpumpe, bei der es sich um eine Vakuumpumpe oder ein Gebläse handeln kann, sind unter Bildung einer geschlossenen Schleife in Reihe geschaltet, und zwar zusammen mit allen Ventilen, die notwendig sind, um das System in vollem Umfang zu steuern. Wenn ein Gebläse zusammen mit der Vakuumpumpe eingesetzt wird, sind diese beiden parallel geschaltet. Ein zwei- oder dreistufiger Flüssigschlamm-Skrubber mit einer Schlammpumpe ist an die Vakuumpumpe angeschlossen, um Prozessnebenprodukte in zweckentsprechende Landauffüllung umzuwandeln. Bei allen Ventilen handelt es sich um mit Balgen abgedichtete Schieberventile. Das gesamte System ist sorgfältig abgedichtet, um Lecken zu verhindern, und die Anlagenteile sind mit Rücksicht darauf ausgewählt.

Bei der Anlage zur Oberflächenhalogenierung von polymerischen oder metallischen Materialien werden konventionelle Anlagenteile verwendet, welche die Verarbeitung von Halogenen erlauben. Beispielsweise kann die Reaktionskammer der Anlage eine für Sterilisationszwecke benutzte Kammer sein. Es kann mit mannigfachen Variationen gearbeitet werden. Die Grösse der Reaktionskammer ist entsprechend der kommerziellen Anwendung und der Menge des bei jeder Charge zu behandelnden Materials bemessen.

Zu Beginn des Halogeniervorgangs wird das zu behandelnde Material in die Kammer des geschlossenen Systems bzw. der Anlage eingebracht. Zu diesem Zeitpunkt befindet sich in der Kammer Luft bei Atmosphärendruck. Dann wird eine Vakuumpumpe oder ein Gebläse aktiviert, um die Luft in einem geschlossenen Kreislauf umzuwälzen, der die Reaktionskammer und einen Wärmetauscher umfasst. Der Wärmetauscher wird in Betrieb genommen, um für eine Temperatur im Bereich von 38°C bis 93°C, vorzugsweise im Bereich von 49°C bis 82°C zu sorgen. Die Luft wird erhitzt und umgewälzt, bis sich die Innenwände der Kammer und das zu behandelnde Material auf einer Temperatur befinden, die vorzugsweise in dem zuletzt genannten Bereich von 49°C bis 82°C liegt. Durch diesen Verfahrensschritt wird etwaige Feuchtigkeit von den zu behandelnden Gegenständen beseitigt. Nachdem die Kammer und der Kammerinhalt die gewählte Temperatur erreicht haben, wird die Luft aus der Anlage mittels der Vakuumpumpe abgezogen, bis ein Druck von weniger als $0,07 \times 10^5$ Pa absolut und vorzugsweise von weniger als $0,035 \times 10^5$ Pa

absolut erreicht ist. Dann wird Fluor in die Anlage in einer Menge eingeleitet, welche die zum Fluorieren des Materials bis zu einer gewünschten Tiefe erforderliche theoretische Menge an Fluor um bis zu etwa 10 Gewichtsprozent übersteigt. Vorzugsweise wird das Fluor in einer Überschussmenge von 5 Gewichtsprozent zugegeben. Das Fluor wird in ausreichender Menge eingeleitet, um den Partialdruck in der Anlage auf $0,007 \times 10^5$ Pa bis $0,21 \times 10^5$ Pa absolut, und vorzugsweise $0,007 \times 10^5$ Pa bis $0,07 \times 10^5$ Pa absolut zu steigern. Die innerhalb der angegebenen Bereiche liegende Menge an Fluor, die notwendig ist, um die Oberfläche des Materials bis zu der gewünschten Tiefe zu fluorieren, d.h. einer Tiefe, die für die Durchlässigkeit und/oder chemische Beständigkeit für den betreffenden Einsatz des Materials sorgt, beruht auf vorhergehenden Erfahrungswerten, die empirisch gefunden wurden. Diese Art der Bestimmung wird wegen der unbegrenzten Anzahl von Variablen benutzt, die hinsichtlich der zu behandelnden Materialien auftreten, beispielsweise hinsichtlich Grösse, Form, chemischer Zusammensetzung, Anwendung, d.h. Tiefe der dazu benötigten Fluorierung, und Anzahl der zu behandelnden Gegenstände (oder der Gesamtoberfläche derselben). Die Grösse und Form der Kammer sowie die Geschwindigkeit, mit welcher das Fluor umgewälzt wird, sind Variablen, die in Betracht zu ziehen sind.

Ein inertes Gas, vorzugsweise Stickstoff, wird dann in die Anlage in ausreichender Menge eingeleitet, um für einen Gesamtdruck von etwa einer Atmosphäre zu sorgen. Es kann jedes beliebige Gas benutzt werden, das nicht mit dem zu behandelnden Material, der Vorrichtung und dem Fluor reagiert; jedoch beeinträchtigt, wie ausgeführt, ein niedriger Luftpartialdruck, d.h. von weniger als $0,07 \times 10^5$ Pa absolut, das Verfahren nicht. Weder das Fluor noch das inerte Gas müssen vor dem Einleiten in die Anlage vorgewärmt werden.

Vorzugsweise wird das Fluor vor dem inertem Gas eingeleitet; dieses Vorgehen kann jedoch in mannigfacher Weise variiert werden. Beispielsweise können zunächst das inerte Gas oder ein Gemisch von Fluor und inertem Gas zugeführt werden, oder es kann zunächst eine gewisse Menge an Fluor oder inertem Gas eingeleitet werden, worauf dann das Gemisch zugeführt wird.

Das Gemisch aus Fluor und inertem Gas wird durch den Wärmetauscher hindurch umgewälzt, um die gewählte Temperatur aufrechtzuerhalten. Die Temperatur des Wärmeübergangsfluids, das durch die Mantelseite des Wärmetauschers hindurchläuft, wird für diesen Zweck extern gesteuert. Auf diese Weise wird die Anlage isotherm betrieben, und die Ergebnisse werden besser voraussagbar. Die Lineargeschwindigkeit des Gemisches wird gleichfalls konstant gehalten. Typische Lineargeschwindigkeiten liegen in dem Bereich von 0,03 m pro Sekunde bis 3 m pro Sekunde. Die konstante Lineargeschwindigkeit sorgt zusammen mit einem leichten Überschuss an Fluor für eine ausreichende Fluid-dynamik, so dass in der Kammer eine turbulente Strömung ausgebildet und aufrechterhalten werden kann. Diese Lineargeschwindigkeiten erlauben eine bis 200 Umwälzungen der Atmosphäre pro Minute.

Das Gemisch wird so oft umgewälzt, dass die Menge an Fluor auf weniger als 5 Prozent und vorzugsweise auf weniger als 2 Prozent der ursprünglich in die Anlage eingeleiteten Fluormengen vermindert wird. Ziel ist es in diesem Falle naturgemäss, die für die Reaktion mit dem Material erforderliche theoretische Menge umzusetzen. Obgleich diese Präzision in der Praxis nicht erreicht wird, ist die verbleibende Menge an teurem Fluor gering, d.h. etwa 99,0 Prozent des verbleibenden Fluors wird in Fluorwasserstoff umgewandelt. Dieses Nebenprodukt wird entfernt, indem die Anlage nochmals auf weniger als $0,07 \times 10^5$ Pa absolut und vorzugsweise auf weniger als $0,007 \times 10^5$ Pa absolut evakuiert wird. Das Nebenprodukt wird einem Flüssigschlamm-Skrubber zugeleitet, in Landauffüllung umgewandelt und auf diese Weise beseitigt. Ein Kalziumkarbonat-Kaskadenschlamm-Skrubber, der unlösliches Kalziumfluorid bildet, kann hier wirkungsvoll eingesetzt werden.

Statt die Anzahl der Umwälzungen von Fluor und Inertgas zu berechnen, um die Fluorkonzentration zu vermindern, kann die Verweildauer des Materials in der Kammer bestimmt werden. Dies geschieht durch Analysieren sowohl der Tiefe der Fluoreindringung in das zu behandelnde Material als auch des dem Scrubber zugehenden Abgases. Ersteres ist am wichtigsten, weil es das Endergebnis bestätigt, d.h. ob der fluorierter Gegenstand in der Lage ist, sich in der beabsichtigten Weise zu verhalten. Letzteres ist ein Hinweis auf die Effizienz des Verfahrens, nachdem die Parameter eingestellt sind, wobei sämtliche Variablen in Betracht gezogen werden. Typische Verweilzeiten liegen im Bereich von 1 bis 1000 Minuten für eine Beladung von mittलगrossen (1 Liter) Polyäthylenflaschen in einer 135-m^3 -Kammer. Die Verweildauer hat jedoch eine geringere Priorität als andere Merkmale des vorliegenden Verfahrens wie Sicherheit, Herabsetzung des Umfangs der Anlage und wirkungsvolle Ausnutzung des Fluors. Infolgedessen wird die Verweildauer zugunsten der letztgenannten Merkmale verlängert.

Nachdem die Anlage evakuiert ist, lässt man Luft eintreten; es wird wieder Atmosphärendruck hergestellt, und die fluorierten Materialien werden entnommen. Es ist festzuhalten, dass diese Luft auch etwaiges restliches Fluor wegspült, das möglicherweise in den Kunststoff hineindiffundiert ist.

Die Vorteile des Verfahrens und der nach dem Verfahren arbeitenden Anlage sind folgende: 1. Eine isothermische Steuerung sorgt für eine konstante Temperatur innerhalb der gesamten Anlage, was zur Erzielung eines gleichförmigen Ergebnisses beiträgt. 2. Eine konstante Umwälzung sucht Konzentrationsgradienten innerhalb der Kammer zu eliminieren. 3. Die Möglichkeit, bei niedrigen Temperaturen und Drucken zu arbeiten, beseitigt praktisch jedes Feuer- und Leckrisiko. 4. Die wirkungsvolle Ausnutzung des Halogens senkt nicht nur die Kosten für dieses teure Gas, sondern vermindert auch den Umweltbelastungsfaktor auf einen minimalen Wert. 5. Da keine Begrenzung hinsichtlich der Grösse der Kammer vorliegt, kann die Kammer so bemessen werden, dass sie den zu behandelnden

täglichen Bedarf in einer Charge aufnehmen kann. Die Charge wird gleichförmig behandelt. 6. Ein Vorhitzen oder Vormischen des Halogens und/oder des inerten Gases ist nicht erforderlich. 7. Ebenso wie es keiner hohen Drücke bedarf, sind auch keine extrem niedrigen Drücke, d.h. Drücke von unter 20 mm Quecksilber notwendig. Dadurch werden sowohl die Anlagen- als auch die Energiekosten gesenkt. 8. Die in der Anlage verwendete Luft braucht nicht vor dem Eintritt getrocknet zu werden. Die im Verfahrensschritt (a) genannte Luft dient dem Erhitzen des zu fluorierenden Materials und führt beim Evakuieren im Verfahrensschritt (d) etwaige Feuchtigkeit ab. Die im Verfahrensschritt (j) eingeleitete Luft wird benutzt, um Fluor aus der Anlage herauszuspülen.

Patentansprüche

1. Diskontinuierliches Verfahren zur Halogenierung von festem polymerischem oder metallischem Material, bei dem
 - (a) ein geschlossenes System bzw. eine geschlossene Anlage vorgesehen wird, das bzw. die eine Kammer, die Luft bei etwa Atmosphärendruck enthält und mit Einlass- und mit Auslassmitteln versehen ist, einen Wärmetauscher und eine Umwälzpumpe aufweist, die in Reihe geschaltet sind;
 - (b) das Material in die Kammer eingebracht wird;
 - (c) die Kammer und das Material auf eine gewählte Temperatur im Bereich von 38°C bis 93°C erhitzt werden, indem die Luft durch den Wärmetauscher hindurch umgewälzt wird;
 - (d) die Anlage evakuiert wird;
 - (e) in die Anlage Halogen in einer Menge eingeleitet wird, welche die zum Halogenieren des polymerischen Materials bis zu einer gewünschten Tiefe erforderliche theoretische Menge an Halogen um bis zu 10 Gewichtsprozent übersteigt und ausreicht, um in der Anlage einen Partialdruck im Bereich von $0,007 \times 10^5$ Pa bis $0,21 \times 10^5$ Pa absolut einzustellen;
 - (f) in die Anlage ein inertes Gas in ausreichender Menge eingeleitet wird, um einen Gesamtdruck in der Anlage von etwa einer Atmosphäre zu bewirken;
 - (g) die gewählte Temperatur aufrechterhalten wird, indem das Halogen/Inertgas-Gemisch durch den Wärmetauscher hindurch umgewälzt wird;
 - (h) das Halogen/Inertgas-Gemisch so viele Male umgewälzt wird, dass die Menge an Halogen auf weniger als 5 Prozent der ursprünglich in die Anlage eingeleiteten Halogenmenge vermindert wird;
 - (i) die Anlage evakuiert wird;
 - (j) in die Anlage Luft eingeleitet wird, um etwa Atmosphärendruck einzustellen und
 - (k) das halogenierte Material entnommen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Temperaturbereich im Verfahrensschritt (c) 49°C bis 82°C beträgt, der prozentuale Überschuss an Halogen im Verfahrensschritt (e)–(i) bis zu 5 Prozent beträgt und die Verminderung der Halogenmenge im Verfahrensschritt (h) auf weniger als 2 Prozent

des ursprünglich in das System eingeleiteten Halogens erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Halogen Fluor oder ein Gemisch aus Fluor und Brom ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Halogen Fluor oder ein Gemisch aus Fluor und Brom ist.