



(19) **UA** (11) **64 017** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 08F 14/18, 6/16**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2001074773, 04.12.1999

(24) Дата начала действия патента: 16.02.2004

(30) Приоритет: 11.12.1998 DE 198 57 111.9

(46) Дата публикации: 15.02.2004

(86) Заявка РСТ:
РСТ/EP99/09500, 19991204

(72) Изобретатель:

Бледель Германн, DE,
Гинтцер Клаус, DE,
Лер Гернот, DE,
Швертфегер Вернер, DE,
Зульцбах Райнхард Альберт, DE

(73) Патентовладелец:

ДИНЕОН ГМБХ & КО. КГ, DE

(54) ВОДНАЯ ФТОРОПОЛИМЕРНАЯ ДИСПЕРСИЯ И СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ЭМУЛЬГАТОРА

(57) Реферат:

Фторсодержащие эмульгаторы могут быть выделены из фторополимерных дисперсий путем добавления к дисперсии неионного эмульгатора, изъятия фторсодержащего эмульгатора путем контакта с анионообменником и отделения дисперсии от анионообменника. Полученные дисперсии могут быть подвергнуты концентрированию и применяться для нанесения

покрытий.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2004, N 2, 15.02.2004. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

U A 6 4 0 1 7 C 2

U A 6 4 0 1 7 C 2



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **64 017** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08F 14/18, 6/16**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 2001074773, 04.12.1999

(24) Effective date for property rights: 16.02.2004

(30) Priority: 11.12.1998 DE 198 57 111.9

(46) Publication date: 15.02.2004

(86) PCT application:
PCT/EP99/09500, 19991204

(72) Inventor:

Bledel Hermann, DE,
HINTZER Klaus, DE,
Lehr Gernot, DE,
Schwertfeger Werner, DE,
SULZBACH Rainhard Albert, DE

(73) Proprietor:

DYNEON GMBH & CO.KG, DE

(54) **AN AQUEOUS FLUOROPOLYMER DISPERSION AND A METHOD FOR THE SEPARATION OF FLUORINE-CONTAINING EMULSIFIER**

(57) Abstract:

Emulsifiers containing fluorine can be separated out of fluoropolymer solutions by adding a non-ionic emulsifier to the dispersion, by separating the emulsifier which contains fluorine by bringing the same into contact with an anion exchanger, and by separating the dispersion from the anion exchanger. The obtained

dispersions can be concentrated and can be used for coating applications.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2004, N 2, 15.02.2004. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U A 6 4 0 1 7 C 2

U A 6 4 0 1 7 C 2



(19) **UA** (11) **64 017** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 08F 14/18, 6/16**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2001074773, 04.12.1999

(24) Дата набуття чинності: 16.02.2004

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 11.12.1998 DE 198 57 111.9

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.02.2004

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:
РСТ/ЕР99/09500, 19991204

(72) Винахідник(и):

Бледель Германн , DE,
Гінтцер Клаус , DE,
Лер Гернот , DE,
Швертфегер Вернер , DE,
Зульцбах Райнхард Альберт , DE

(73) Власник(и):

ДІНЕОН ГМБХ & КО. КГ, DE

(54) ВОДНА ФТОРОПОЛІМЕРНА ДИСПЕРСІЯ ТА СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ ФТОРОВІСНОГО ЕМУЛЬГАТОРА

(57) Реферат:

Фторовмісні емульгатори можуть бути виділені з фторополімерних дисперсій шляхом додавання до дисперсії неіонного емульгатора, вилучення фторовмісного емульгатора шляхом контакту з

аніонообмінником та відокремлення дисперсії від аніонообмінника. Одержані дисперсії можуть бути піддані концентруванню й застосовуватися для нанесення покриттів.

U A 6 4 0 1 7 C 2

U A 6 4 0 1 7 C 2

Опис винаходу

5 Даний винахід стосується водних дисперсій фторополімерів, які практично вільні від фторовмісних емульгаторів, а також способу одержання подібних дисперсій та їх застосування. "Практично вільні" означає, що вміст становить менше ніж 100млн^{-1} , краще - менше ніж 50млн^{-1} , значно краще - менше ніж 25млн^{-1} і найкраще - менше ніж 5млн^{-1} .

10 Дисперсії поліфтороетилену широко застосовуються у нанесенні покриттів, оскільки покриття повинні мати певні властивості, наприклад, протиадгезивні властивості, високу стійкість до атмосферного впливу та незаймистість. Їх застосовують переважно для нанесення покриттів на кухонні набори, хімічну апаратуру та склотканини. В основному при такому застосуванні дисперсії наносять з порівняно високим вмістом твердих речовин, наприклад, до 70мас.%. Ці концентровані дисперсії під впливом колоїднохімічного способу стабілізуються переважно неіонними емульгаторами, наприклад, алкіларилполіетоксиспиртами та алкілполіетоксиспиртами.

15 Для одержання фторополімерів в принципі існують два різні способи полімеризації, а саме - суспензійна полімеризація, яка дає полімерний гранулят, а з другого боку - так звана емульсійна полімеризація, яка дає водну колоїдну дисперсію. Даний винахід стосується емульсійної полімеризації, одержаної з її допомогою дисперсій, та їх застосування.

20 В принципі існують два етапи одержання подібних дисперсій, а саме - полімеризація та концентрування.

25 Згідно зі способом водної емульсійної полімеризації, по-перше, одержують гомополімери, які не можуть бути перероблені з розплавів, наприклад, політетрафтороетилен (PTFE), по-друге, "модифіковані" полімери, наприклад, полімер, який має приблизно 99мол.% тетрафтороетилену (TFE) та лише незначну кількість співмономеру(ів), таким чином, щоб цей продукт продовжував характеризуватися як "такий, що не може бути перероблений з розплаву", по-третє, низькомолекулярні "мікропорошкові" дисперсії, які можуть бути перероблені з розплавів, і по-четверте, співполімери, наприклад, фторотермопласти або фтороеластомери. До фторотермопластів належать співполімери, які містять у собі переважно TFE та таку кількість одного або кількох співмономерів, наприклад, від 1 до 50, краще - від 1 до 10мол.%, щоб продукт можна було переробити з розплаву. Традиційними фторомономерами, крім TFE, є вініліденфторид (VDF), інші фторовані олефіни, наприклад, хлоротрифторетилен (CTFE), зокрема, перфторовані олефіни з 2-8 атомами вуглецю, наприклад, гексафторпропен (HFP), фторовані етери, зокрема, перфторовані вінілалкілові етери з алкільною частиною з 1-6 атомами вуглецю, наприклад, перфтор (п-пропілвініл) етер (PPVE). Як співмономери привертають увагу також нефторовані олефіни, наприклад, етилен та пропілен. Отримані таким чином дисперсії полімерів, які можуть бути перероблені з розплавів або такі, що не можуть бути перероблені з розплавів, як правило, мають вміст твердих частинок від 15 до 30мас.%. Отже, для досягнення вищезгаданого високого вмісту твердих частинок для застосування під час нанесення покриття, а також для зберігання та транспортування, вміст твердих частинок підвищують шляхом концентрування. Для цього застосовують, наприклад, термічне концентрування згідно з US-A 3 316 201, декантування (US-A 3 037 953) та ультрафільтрацію (US-A 4 396 266).

30 Традиційна емульсійна полімеризація відбувається, як правило, у діапазоні тиску від 5 до 30 бар та діапазоні температур від 5 до 100°C , як описано, наприклад, у патенті EP-B 30 663. Спосіб полімеризації для одержання PTFE-дисперсій по суті відповідає загальновідомому способу одержання дрібного смоляного порошку, так званої пасти (US-A 3 142 665). Спосіб полімеризації для одержання співполімерів, наприклад, дисперсій фторотермопластів, відповідає способу одержання цих матеріалів у формі самоплавких котунів.

35 Для всіх цих способів емульсійної полімеризації потрібен емульгатор, який не буде заважати полімеризації через ланцюгову реакцію. Ці емульгатори називаються нетелогенними емульгаторами (US-A 2 559 752). Найчастіше застосовують перфтороктанові кислоти (PFOS, наприклад, n-PFOS, CAS-Nr. 335-67-1) у формі солей амонію та/або лужних металів. Однак використання аббревіатури PFOS далі у тексті не виключає й інших фторованих емульгаторів. Вміст цих емульгаторів, як правило, становить від 0,02 до 1мас.% по відношенню до полімеру.

40 Іноді застосовують інші фторовані емульгатори. Так, наприклад, у заявці EP-A 822 175 описано застосування солей CH_2 -вмісних фторкарбонівих кислот для емульсійної полімеризації TFE. У заявці WO-A 97/08214 описано застосування 2-перфторгексилетансульфонової кислоти або її солей для полімеризації TFE.

45 У патенті US-A 2 559 752 описано інші фторовані емульгатори, які, однак, через свою низьку леткість не мають подальшого поширення. Ці хімічні реактиви можуть призвести до вицвітання кольорів кінцевих продуктів при високій температурі обробки.

50 Одна з найбільших переваг PFOS полягає в їх високій леткості. PFOS дуже ефективні емульгатори і завдяки своїй реакційній інертності при полімеризації практично незамінні. Однак PFOS піддається біологічному розщепленню, і останнім часом їх вважають екологічно небезпечними.

55 Відомим є спосіб виділення PFOS з вихлопних газів (EP 731 081), також було запропоновано вигідний спосіб виділення PFOS зі стічних вод (у патенті US-A 4 282 162 та досі неопублікованих поданих 2 червня 1998р. німецьких патентних заявках 198 24 614.5 та 198 24 615.3).

60 При вищенаведених способах концентрування PFOS найчастіше залишається у полімерній дисперсії, навіть при ультрафільтрації та декантуванні зі 100-разовим надлишком неіонного емульгатора.

65 Так, наприклад, при ультрафільтрації згідно з US-A 4 369 266 залишається приблизно 30% від початкового вмісту PFOS у дисперсіях серійного виробництва. В особливих випадках залишковий вміст PFOS може бути зменшений до показника менше ніж 10%, однак спосіб в цілому економічно недоцільний: щоб досягти такого

зменшення потрібно у дисперсію, яку піддають концентруванню, ще додати воду та неіонний емульгатор. Через це процес стає неприйнятно тривалим.

При багаторазовому застосуванні цих дисперсій PFOS може потрапляти у навколишнє середовище, наприклад, зі стічними водами під час очищення обладнання та з аерозолями в атмосферу. У разі одержання композицій для нанесення покриття ці викиди збільшуються, оскільки PFOS та її амонієва сіль є високолеткими. Крім того, PFOS та її солі при нормальних температурах спікання від 350 до 450°C через декарбоксилування розкладаються на фторовуглеводні речовини, які значно сприяють потеплінню клімату ("парниковий ефект").

Даний винахід забезпечує багаті на тверді речовини дисперсії, які практично не містять PFOS. У контексті даного винаходу вираз "практично не містять" означає вміст менше ніж 100млн⁻¹, краще - менше ніж 50млн⁻¹, значно краще - менше ніж 25млн⁻¹ і найкраще менше ніж 5млн⁻¹. Ці показники стосуються не лише вмісту твердих частинок, але й усієї дисперсії. Це досягається шляхом виділення фторованих емульгаторів, наприклад, PFOS, з фторополімерних дисперсій, наприклад, дисперсій PTFE, фторотермопластів або фтороеластомерів, за допомогою аніонного обміну, коли до фторополімерної дисперсії додають неіонний емульгатор і забезпечується контакт цієї стабілізованої дисперсії з основним аніонообмінником. Цей спосіб спрацьовує без блокування або закупорювання іонообмінної основи коагульованими латексними частинками. Отримана дисперсія у разі потреби може бути піддана концентруванню.

Як фторополімерні дисперсії підходящими у контексті даного винаходу є дисперсії гомополімерів та співполімерів з одного або кількох фторованих мономерів, наприклад, TFE, VDF або CTFE або інших фторованих олефінів з 2-8 атомами вуглецю, перфторованих олефінів з 2-8 атомами вуглецю, наприклад, HFP, фторованих етерів, зокрема, перфторованих вінілалкілових етерів з алкільною часткою з 1-6 атомами вуглецю, наприклад, перфтор (n-пропілвініл) етерів та перфтор (метилвініл) етерів. Як співмономери застосовують також нефторовані олефіни, наприклад, етилен та пропілен. Винахід охоплює подібні дисперсії незалежно від того, чи має одержуваний фторополімер здатність бути переробленим з розплаву, чи не має такої здатності.

Латексні частинки, як правило, мають субмікроскопічний діаметр, менший за 400нм, краще - від 40 до 400нм. Малий розмір частинок забезпечується так званою "мікроемульсійною полімеризацією". Латексні частинки з точки зору колоїдної хімії є аніонно стабілізованими. Аніонній стабілізації сприяють аніонні кінцеві групи, як правило, COOH-групи та аніонні емульгатори, наприклад, PFOS. Подібні аніонно стабілізовані дисперсії швидко коагулюють на аніонообмінній основі й цим блокують іонообмінну основу. Це пояснюється руйнуванням електричного подвійного шару в центрах іонообмінника. Таким чином, обробку аніонно стабілізованої дисперсії аніонообмінником, зокрема, для високих концентрацій, вважають недоцільною.

Пошкодження або закупорювання іонообмінної основи спостерігається вже у разі концентрацій, що становлять 1/1000 необроблених полімерних дисперсій, тобто дисперсій після полімеризації.

У виборі підходящого іонообмінника допомагає дотримання показника рКа кислоти, що відповідає протиіоновому аніонообміннику, який є вищим за показник рКа аніонних кінцевих груп полімеру. Аніонообмінник у оптимальному варіанті має протиіон, який відповідає кислоті з показником рКа не меншим ніж 3.

На відміну від нього, при аніонообміннику у формі SO₄²⁻ або Cl⁻ навіть з дисперсіями співполімерів з TFE та HFP, так званому "FEP", і з TFE та PPVE, так званому "PFA", через тривалий час спостерігають коагуляцію. Обидва ці співполімери мають сильноокислі кінцеві групи. Утворення подібних кінцевих груп пояснюється у роботі "Modern Fluoropolymers", John Scheirs (видавець), John Wiley & Sons, Chichester (1997), стор. 227-288, 244. За умов застосування співполімерних дисперсій TFE-етилену або VDF іонообмінні основи практично відразу блокуються або закупорюються.

Таким чином, аніонний обмін спочатку здійснюють у практично основному середовищі. В оптимальному варіанті іонообмінну смолу переводять у форму OH⁻, але також не виключають таких відповідних слабким кислотам аніонів, як фторид або оксалат. Ці аніони існують головним чином у дисперсіях і походять від композицій для полімеризації.

Спеціальна основність застосовуваного аніонообмінника не є вирішальним чинником. Сильноосновним смолам, завдяки їх високій ефективності, віддають перевагу під час виділення PFOS. Ефективне виділення PFOS з дисперсій залежить від умов іонного обміну.

За наявності слабоосновних іонообмінних смол PFOS відокремлюється раніше. Те саме відбувається і у разі високої швидкості потоку.

Швидкість потоку не є вирішальним чинником, можна застосовувати стандартну швидкість потоку. Потік може бути висхідним або низхідним.

Іонний обмін можна також здійснювати переривчасто, злегка перемішуючи дисперсію з іонообмінною смолою у резервуарі. Після цього дисперсію відфільтровують. Завдяки застосуванню даного винаходу при переривчастому режимі роботи коагуляцію знижують до мінімуму.

Неіонні емульгатори докладно описано у роботі "Nonionic Surfactants", M.J. Schick (видавець), Marcel Dekker, Inc., New York 1967.

Вибір неіонного емульгатора також не є вирішальним чинником. Для цього застосовують алкіларилполіетоксиспирти, алкілполіетоксиспирти або будь-який інший неіонний емульгатор. Це є великою перевагою, оскільки при виділенні PFOS з дисперсій серійного виробництва композиція застосовуваних дисперсій залишається практично незмінною.

З точки зору ефективності виділення PFOS, швидкості потоку або блокування іонообмінної основи при застосуванні неіонних поверхнево-активних речовин, які належать, наприклад, до типу алкіларилполіетоксиспиртів, наприклад, Triton™ X 100, або алкілполіетоксиспиртів, наприклад, GENAPOL™ X

080, ніяких розбіжностей не виявлено.

Виділення PFOS в оптимальному варіанті здійснюють з необробленими дисперсіями з полімеризації. До подібних дисперсій, які мають загальний вміст твердих частинок від 15 до 30мас.%, додають таку кількість неіонного емульгатора, щоб дисперсія під час наступної переробки, наприклад, концентрування, залишалася стабільною. Для цього в цілому вистачає кількості неіонного емульгатора від 0,5 до 15мас.%, краще - від 1 до 5мас.%. Ці відсоткові дані стосуються вмісту твердих частинок у дисперсії. Після виділення PFOS дисперсії піддають концентруванню традиційним способом, наприклад, через ультрафільтрацію або термічне концентрування. Вигідним є те, що концентрація неіонного емульгатора у кінцевому продукті ненабагато вища за концентрацію в аналогічних продуктах серійного виробництва. Завдяки відсутності PFOS у цих способах концентрування ніщо не заважає, тобто, у разі термічного концентрування та у разі ультрафільтрації коагулят не утворюється, на відміну від тих випадків, коли PFOS наявний.

Виділення PFOS шляхом аніонного обміну може здійснюватися також з уже концентрованими дисперсіями з вмістом твердих частинок до 70мас.%. Однак через високу в'язкість та густину подібних дисперсій цей спосіб технічно більш дорогий. У цьому разі іонний обмін краще здійснювати у режимі висхідного потоку, щоб уникнути труднощів зависання іонообмінної основи. Висока в'язкість виключає високу швидкість потоку. Для таких, багатих на тверді речовини дисперсій, переривчастий режим роботи вважають більш вигідним.

Для виділення PFOS до дисперсії, як правило, при легкому перемішуванні додають 1-5мас.% неіонного емульгатора, і дисперсію проносять над аніонообмінником. Аніонообмінник попередньо обробляють розчином неіонного емульгатора, який застосовують для дисперсії, яку піддають обміну. Аніонообмінна смола в оптимальному варіанті має форму OH^- . Для цього беруть аніонообмінну смолу з розчином NaOH.

Як правило, для іонного обміну застосовують дисперсії без регулювання показника рН, хоча показник рН для поліпшення колоїдної стабільності дисперсії можна підвищити шляхом додавання основи, такої як водний розчин аміаку або гідроксиду натрію. Достатнім є показник рН у межах від 7 до 9. Підвищений показник рН майже не впливає на ефективність виділення PFOS. Існує припущення що PFOS не лише заміщується, але й інтенсивно абсорбується іонообмінною смолою.

Після цього дисперсії, що пройшли іонний обмін, піддають концентруванню, в оптимальному варіанті - через термічне концентрування або ультрафільтрацію. Ніякої шкоди для цих способів не спостерігали. Крім того, переробка для кінцевого споживача або властивості кінцевого застосування подібних дисперсій згідно з винаходом залишались незмінними.

Аніонний обмін за наявності неіонного емульгатора без блокування іонообмінної основи можна успішно застосовувати для виділення будь-якого іншого використовуваного при будь-якому способі полімеризації аніонного емульгатора.

Спосіб, який розглядається, можна застосовувати також для всіх фторополімерних необроблених дисперсій, наприклад, дисперсій PFA, FEP, THV (THV є терполімером з TFE, HFP та VDF), ET (ET є співполімером з TFE та етилену), TFE/P (співполімер з TFE та пропілену), співполімерів з VDF та HFP, а також гомополімерів або співполімерів, які містять інші фторовані олефіни або вінілові етери. Ці полімери докладно описано у згаданій вище публікації "Modern Fluoropolymers".

При переробці згідно з US-A 5 463 021, крім іншого також описано і обробку необроблених дисперсій THV за допомогою іонного обміну як одного з етапів переробки. Однак це є катіонний обмін для виділення іонів марганцю, які походять з перманганату, який застосовують як ініціатор полімеризації. При цьому стабілізуючий електричний подвійний шар не зазнає ніякого впливу, оскільки латексні частинки є аніонно стабілізованими.

Винахід докладніше пояснюється нижченаведеними прикладами.

Експериментальні дані:

Усі відсоткові дані стосуються маси, якщо спеціально не вказано іншого.

Визначення PFOS

Кількісне визначення вмісту PFOS у дисперсії, що пройшла аніонний обмін, здійснюють згідно зі способами, описаними у виданні "Encyclopedia of Industrial Chemistry Analysis", том I, стор. 339-340, Interscience Publishers, New York, NY, 1971, та заявці EP-A 194 690.

При інших застосовуваних способах PFOS перетворюють на метиловий естер і піддають аналізу на вміст естеру шляхом газової хроматографії, застосовуючи внутрішні стандарти. При останньому способі межа індикації для PFOS становить 5млн^{-1} . Цей спосіб застосовували у нижченаведених прикладах.

Аніонний обмін

Його здійснюють на стандартній апаратурі. Розміри колонки становлять 5x50см. Як сильноосновну аніонообмінну смолу застосовували AMBERLITE™ IRA 402 з об'ємом 1,2меq/мл (AMBERLITE є товарним знаком Rohm & Haas). Об'єм основи становив, як правило, 400мл. Іонообмінник за допомогою розчину NaOH переводили у форму OH^- . Обмінник попередньо обробляли 5% розчином неіонного емульгатора. Іонний обмін здійснювали при кімнатній температурі. Досліди здійснювали при різних швидкостях потоку, наведених у таблиці. До неіонного емульгатора додавали дисперсії у формі 10% розчину. Вміст змінювали відповідно до даних таблиці. Значення подано відповідно вмісту полімеру. Цей спосіб вважають технічно можливим, якщо можна використати принаймні 5% від теоретичного об'єму застосовуваної іонообмінної смоли з дисперсій, які містять PFOS, без блокування основи та відокремлення PFOS.

При цьому застосовували такі неіонні поверхнево-активні речовини:

NIS 1: Октилфеноксиполіетоксіетанол (серійний продукт TRITON™ X 100, TRITON є товарним знаком Union Carbide Corp.).

NIS 2: Етоксилат довголанцюгового спирту (серійний продукт GENAPOL™ X 080, GENAPOL є товарним знаком Hoechst AG).

Приклади з 1 по 7

Усі досліді здійснювали з AMBERLITE IRA 402 у формі OH^- . Умови попередньої обробки аніонообмінних смол водним розчином неіонної поверхнево-активної речовини змінювали згідно з даними таблиці.

Фторополімерну дисперсію одержували через гомополімеризацію TFE згідно з EP-B 30 663. Вміст твердих частинок у застосовуваній необробленій дисперсії становить приблизно 20%, і середній розмір частинок становить приблизно від 200 до 240нм. Показник рН становить 7. Кількість та тип неіонного емульгатора, який додавали до необробленої дисперсії, змінювали згідно з даними таблиці.

Вміст PFOS у дисперсії становить приблизно 0,13мас.% (що відповідає 3,14ммоль/кг дисперсії). Це відповідає 2,7мл іонообмінної смоли на 1кг необробленої дисперсії. Приклад 3 показує, що витрачається 54мл загального об'єму 400мл іонообмінної смоли. Таким чином, наявний об'єм іонообмінника для всіх прикладів становить більше ніж 5-разовий надлишок.

Експериментальні дані згідно з даними таблиці показують різну швидкість потоку. Під час цих дослідів ніяких змін швидкості потоку не спостерігали. Це вказує на те, що іонообмінна основа не блокувалася. Тривалість досліді становила до 67год без перерви. В усіх прикладах було одержано дисперсії з вмістом PFOS, меншим ніж 5млн^{-1} - аналітична межа індикації застосовуваних способів.

ТАБЛИЦЯ							
Приклад №	1	2	3	4	5	6	7
Іонообмінна смола, мл	400мл	400мл	400мл	4 паралельні колонки по 400мл	4 паралельні колонки по 400мл	400мл	400мл
Попередня обробка іонообмінної смоли водним розчином	1мас.% NIS1	5мас.% NIS 1	3мас.% NIS 1	5мас.% NIS 1	5мас.% NIS 2	5мас.% NIS 2	1мас.% NIS 2
Необроблена дисперсія:							
Вміст твердих частинок	22,7%	22,6%	22,7%	22,7%	22,5%	23%	22,8%
Вміст PFOS	0,132%	0,130%	0,132%	0,136%	0,138%	0,138%	0,136%
Необроблена дисперсія							
Стабілізована*)	1% NIS 1	3% NIS 1	4% NIS 1	5% NIS 1	5% NIS 2	4% NIS 2	1% NIS 2
Перенесена кількість	5кг	19кг	20кг	40кг	50кг	18кг	8кг
Швидкість потоку	0,5л/год	0,6л/год	0,3л/год	0,6л/год	0,6л/год	0,6л/год	0,5л/год
Тривалість	10год	35год	67год	17год	21год	30год	16год
Блокування так/ні	Hi	Hi	Hi	Hi	Hi	Hi	Hi
Піддана іонному обміну дисперсія							
Вміст PFOS	<5млн ⁻¹	<5млн ⁻¹	<5млн ⁻¹	<5млн ⁻¹	<5млн ⁻¹	<5млн ⁻¹	<5млн ⁻¹
*) по відношенню до вмісту твердих частинок у дисперсії							

Приклад 8

800мл AMBERLITE IRA 402 (у формі OH^- , попередньо обробленої 5% розчином NIS 1) повільно додавали у резервуар з мішалкою з 20 літрами дисперсії, подібної до застосовуваної у прикладах з 1 по 7, але концентровану шляхом ультрафільтрації (вміст твердих частинок: 52,5%, вміст PFOS: 0,065 %, вміст NIS 1: 5%, по відношенню до вмісту полімеру). Через 8год легкого перемішування при кімнатній температурі аніонообмінник відфільтровували й аналізували вміст PFOS у дисперсії, що в результаті дало менше ніж 5млн^{-1} PFOS.

Приклад 9

Необроблену дисперсію PFA очищали аналогічно прикладам з 1 по 7. Застосовували 400мл AMBERLITE IRA 402 (у формі OH^- , попередньо обробленої 1% розчином NIS 2). Дисперсію PFA (1500мл, вміст твердих частинок 20%) стабілізували 5% NIS 2, відповідно до вмісту твердих частинок у дисперсії. Ця дисперсія містила 0,066мас.% PFOS і мала показник рН 4. Дисперсію перемішували при швидкості потоку 100мл/год над аніонообмінною основою. Це відповідає тривалості 15год. Блокування основи не спостерігалось, і одержана дисперсія мала вміст PFOS $<5\text{млн}^{-1}$.

Приклад 10

Приклад 9 повторювали зі стабілізованою 5мас.% NIS 2 необробленою дисперсією FEP (вміст твердих частинок 20%, вміст PFOS 0,08мас.%). В результаті іонного обміну одержали дисперсію FEP з $<5\text{млн}^{-1}$ PFOS. Блокування основи не спостерігалось.

Приклад 11

Приклад 9 повторювали з дисперсією THV з вмістом твердих частинок 20% та середнім розміром частинок 80нм. Перед аніонним обміном дисперсію обробляли катіонообмінною смолою, як описано у патенті US-A 5 463 021. В результаті аніонного обміну одержали дисперсію THV з $<5\text{млн}^{-1}$ PFOS, і блокування основи не спостерігалось.

Формула винаходу

1. Водна фторополімерна дисперсія з вмістом твердих речовин щонайменше 15 % мас., одержана за

наявності фторовмісного емульгатора шляхом водноемульсійної полімеризації, з вмістом фторовмісного емульгатора, меншим ніж 100 млн⁻¹.

5 2. Дисперсія за п. 1, яка відрізняється тим, що містить менше ніж 50 млн⁻¹, краще менше ніж 25 млн⁻¹, найкраще менше ніж 5 млн⁻¹ фторовмісного емульгатора.

3. Дисперсія за п. 1 або 2, яка відрізняється тим, що фторополімер є тетрафтороетиленовим полімером.

4. Дисперсія за п. 3, яка відрізняється тим, що полімер містить принаймні один мономер з групи, яка складається з фторованих олефінів з 2-8 атомами вуглецю та фторованих вінілалкілових етерів з алкільною частиною з 1-6 атомами вуглецю.

10 5. Дисперсія за п. 4, яка відрізняється тим, що фторований олефін та фторований етер є перфторованими.

6. Дисперсія за п. 4, яка відрізняється тим, що фторований олефін є гексафторпропеном та/або вініліденфторидом.

7. Дисперсія за п. 5, яка відрізняється тим, що етером є перфтор(п-пропілвініл)етер або перфтор(метилвініл)етер.

15 8. Дисперсія за п. 3, яка відрізняється тим, що полімер містить від 90 до 100 % мол. тетрафтороетилену.

9. Дисперсія за п. 1 або 2, яка відрізняється тим, що фторополімер містить один або кілька фторованих мономерів, причому жоден з мономерів не є тетрафтороетиленом.

20 10. Спосіб вилучення фторовмісного емульгатора з водної фторополімерної дисперсії, за яким до дисперсії для стабілізації додають ефективну кількість неіонного емульгатора, а для значного вилучення фторовмісного емульгатора забезпечують контакт стабілізованої дисперсії з ефективною кількістю аніонообмінника, відокремлюють дисперсію від аніонообмінника й за певних обставин концентрують одержану таким чином дисперсію.

11. Спосіб за п. 10, який відрізняється тим, що вміст твердих частинок дисперсії становить від 10 до 70 % мас.

25 12. Спосіб за п. 11, який відрізняється тим, що вміст твердих частинок становить від 15 до 30 % мас.

13. Спосіб за будь-яким з пп. 10 - 12, який відрізняється тим, що неіонний емульгатор додають в кількості до 15 % мас. щодо маси вмісту твердих частинок у дисперсії.

14. Спосіб за п. 13, який відрізняється тим, що концентрація неіонного емульгатора в оптимальному варіанті становить від 1 до 5 % мас. щодо маси вмісту твердих частинок у дисперсії.

30 15. Спосіб за будь-яким з пп. 10 - 14, який відрізняється тим, що аніонообмінник має протиіон, який відповідає кислоті з показником рКа не менше ніж 3.

16. Спосіб за будь-яким з пп. 10 - 15, який відрізняється тим, що аніонообмінник застосовують у формі ОН.

35 Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2004, N 2, 15.02.2004. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

40

45

50

55

60

65