



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2002127791/04, 10.04.2001

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.04.2001

(30) Конвенционный приоритет:
14.04.2000 (пп.1-20) DE 10018853.2

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2004

(45) Опубликовано: 10.12.2006 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 4609497 A, 02.09.1986. US 4623487
A, 18.11.1986. RU 2141490 C1, 20.11.1999.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
14.11.2002

(86) Заявка РСТ:
US 01/11628 (10.04.2001)

(87) Публикация РСТ:
WO 01/79332 (25.10.2001)

Адрес для переписки:
125009, Москва, Романов пер., 4, стр. 2,
Сквайр, Сандерс энд Демпси (Москва) ЛЛС,
пат.пов. О.М.Безруковой

(72) Автор(ы):

ХИНТЦЕР Клаус (US),
ЛЁР Гернот (DE),
КИЛЛИХ Алберт (DE),
ШВЕРТФЕГЕР Вернер (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ЗМ Инновейтив Пропертиз Компани (US)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ ФТОРПОЛИМЕРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу удаления улетучивающихся в виде паров фторированных эмульгаторов в свободном кислотном виде из водных дисперсий фторполимеров. Способ включает в себя введение неионогенного эмульгатора в указанные водные дисперсии фторполимеров и удаление перегонкой улетучивающегося в виде паров фторированного эмульгатора при значении pH указанной водной дисперсии фторполимера ниже 5 до момента, когда

концентрация улетучивающегося в виде паров фторированного эмульгатора в дисперсии достигнет желаемой величины. Также изобретение относится к способам подготовки водной фторполимерной дисперсии, водной дисперсии, способу обработки подложки и водной дисперсии фторполимера. Изобретение позволяет получать дисперсии с высоким содержанием сухого вещества, в существенной степени свободные от фторсодержащего эмульгатора. 6 н. и 14 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08J 3/03 (2006.01)*C08F 6/16* (2006.01)*C08L 27/12* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2002127791/04, 10.04.2001**(24) Effective date for property rights: **10.04.2001**(30) Priority:
14.04.2000 (cl.1-20) DE 10018853.2(43) Application published: **10.04.2004**(45) Date of publication: **10.12.2006 Bull. 34**(85) Commencement of national phase: **14.11.2002**(86) PCT application:
US 01/11628 (10.04.2001)(87) PCT publication:
WO 01/79332 (25.10.2001)Mail address:
**125009, Moskva, Romanov per., 4, str. 2,
Skvajr, Sanders ehnd Dempshi (Moskva) LLS,
pat.pov. O.M.Bezrukovej**

(72) Inventor(s):

**KhINTTsER Klaus (US),
LER Gernot (DE),
KILLIKh Albert (DE),
ShVERTFEGER Verner (DE)**

(73) Proprietor(s):

ZM Innovejtiv Propertiz Kompani (US)**(54) METHOD OF PREPARING AQUEOUS DISPERSION OF FLUOROPOLYMERS**

(57) Abstract:

FIELD: polymer materials.

SUBSTANCE: invention relates to a method for removing volatile fluorinated emulsifiers in free acid form from aqueous fluoropolymer dispersion, which method comprises introduction of nonionic emulsifier into said aqueous fluoropolymer dispersion and distillation-mediated removal of volatile fluorinated emulsifier at pH value of

aqueous fluoropolymer dispersion below 5 until concentration of volatile emulsifier in dispersion achieves desired value. Invention also discloses a method of preparing aqueous fluoropolymer dispersion, a method of treating substrate and aqueous fluoropolymer dispersion.

EFFECT: increased content of solids in dispersion essentially free of fluorinated emulsifier.

Настоящее изобретение касается процесса приготовления водных дисперсий фторполимеров, в значительной степени свободных от фторсодержащих эмульгаторов. Для целей данного изобретения термин «в значительной степени свободных» означает содержание менее 100 млн^{-1} , предпочтительно менее 50 млн^{-1} , особенно желательно менее 25 млн^{-1} и особенно менее 5 млн^{-1} .

Процесс приготовления фторполимерных дисперсий такого типа был раскрыт в международной публикации WO 00/35971. В процессе, описанном в указанной публикации, фторсодержащий эмульгатор удаляли с помощью анионообменных смол. Эмульгатор удаляется практически в точно определенном количестве.

В процессе, в соответствии с настоящим изобретением, высокую летучесть фторированных эмульгаторов используют в водных дисперсиях при $\text{pH} < 5$, особенно при $\text{pH} < 4$. При этих значениях pH эмульгатор может быть удален полностью путем перегонки с водяным паром. Высокая летучесть является характерной особенностью эмульгаторов в виде фторсодержащих алканкарбоновых кислот, в особенности перфтороктановой кислоты (ПФОК), которая находит частое применение при водоземulsionной полимеризации с получением фторполимеров. Фторированные эмульгаторы, имеющие в своем составе вместо карбоксильной группы прочие диссоциирующие группы, такие как SO_3H и SO_2H , недостаточно летучи в виде паров свободной кислоты и не могут легко удаляться с помощью указанного нового процесса. Для удаления эмульгаторов такого типа процесс анионного обмена в целом подходит в большей степени.

Дисперсии политетрафторэтилена (ПТФЭ) широко применяют при нанесении покрытий, так как указанные покрытия характеризуются уникальной комбинацией эксплуатационных характеристик, таких как антиадгезионные свойства, хорошая устойчивость к неблагоприятным погодным условиям и невоспламеняемость. Данные дисперсии применяют в основном для нанесения покрытий на кухонное оборудование, например, для варки и жарения, химическую аппаратуру и стеклоткань. Во многих применениях такого типа наносят дисперсии с относительно высоким содержанием сухого вещества, например до 70 мас.%. Эти концентрированные дисперсии стабилизируют в основном неионогенными эмульгаторами, применяемыми в коллоидной химии, например алкиларилполиэтоксилированными спиртами и алкилполиэтоксилированными спиртами.

В принципе существуют два разных процесса полимеризации для получения фторполимеров, а именно суспензионная полимеризация, приводящая к образованию гранул полимера, и эмульсионная полимеризация, приводящая к образованию водной коллоидной дисперсии. Настоящее изобретение касается эмульсионной полимеризации, получаемых в результате этого процесса дисперсий и их применения.

В принципе получение дисперсий такого типа проходит в два этапа: полимеризация и повышение концентрации сухого вещества, т.е. концентрирование.

В число полимеров, получаемых полимеризацией в водной эмульсии, входят гомополимеры, не поддающиеся переработке из расплава, такие как, например, ПТФЭ; «модифицированные» полимеры, например сополимер, содержащий более 99 мол.% тетрафторэтилена (ТФЭ) и определенное количество одного сомономера или нескольких сомономеров, которое так мало, что продукт сохраняет свои свойства «невозможности переработки из расплава»; низкомолекулярные «микropорошковые дисперсии, поддающиеся переработке из расплава; сополимеры, например фторированные термопласты или фторэластомеры. В число фторированных термопластов входят сополимеры, состоящие в основном из ТФЭ и одного сомономера или нескольких сомономеров в количестве, необходимом для придания продукту свойства перерабатываемости из расплава, например, от 1 до 50 мол.%, предпочтительно от 1 до 10 мол.%. Обычно применяемые фторсодержащие мономеры, помимо ТФЭ, это трифторэтилен, винилиденфторид (ВДФ), прочие фторированные олефины, такие как хлортрифторэтилен (ХТФЭ), в особенности перфторированные олефины с числом атомов углерода от 2 до 8, такие как гексафторпропилен (ГФП), фторированные простые эфиры, в особенности перфторированные винилалкильные простые эфиры с алкильной частью,

содержащей от 1 до 6 атомов углерода, например перфтор-н-пропилвиниловый эфир (ППВЭ). ВДФ можно также полимеризовать с получением гомополимера. Прочие сомономеры, которые могут быть использованы в процессе, это нефторированные олефины, например этилен или пропилен. Получаемые дисперсии полимеров, которые
 5 могут или не могут подвергаться переработке из расплава, обычно содержат сухое вещество в количестве от 15 до 30 мас.%. Для достижения ранее упомянутого высокого содержания сухого вещества с целью применения в таких процессах, как нанесение покрытий, и удобства хранения и транспортировки содержание сухого вещества приходится
 10 повышать концентрированием. Примерами методов, применяемых для этой цели, являются термическое концентрирование, описанное в патенте US-A-3316201, декантация (US-A-3037953) и ультрафильтрация (US-A-4369266 и US-A-5219910).

В случае фторэластомеров или аморфных фторполимеров, молекулярная масса которых ниже 150000, предпочтительно ниже 100000, нет необходимости добавлять
 15 неионогенный эмульгатор, так как эти полимеры обычно содержат достаточное количество полярных концевых групп (например, COO^- , SO_3^- , O-SO_3^-) для стабилизации латексных частиц. Подкисленные водные дисперсии можно непосредственно подвергать перегонке с получением дисперсий эластомеров со значительно сниженными уровнями ПФОК (например, 50 млн^{-1}) и с содержанием сухого вещества более 50%. Эти дисперсии можно
 20 применять без модифицирования, например, для нанесения покрытий. Такие дисперсии эластомеров с пониженным содержанием ПФОК также легко подвергать коагуляции; иными словами, требуется меньше соли для коагуляции в производственных условиях для получения твердого сырого каучука.

Известные процессы эмульсионной полимеризации главным образом происходят в
 25 интервале давлений от 5 до 30 бар и в температурном диапазоне от 5 до 100°C , как это описано, например, в патенте EP-B-30663. Процесс получения дисперсий ПТФЭ полимеризацией в существенной мере соответствует известному процессу производства порошков смол, известных как пастообразные продукты (US-A-3142665). Процесс полимеризации с получением сополимеров, таких как дисперсии фторированных
 30 термопластов, соответствует процессу приготовления таких материалов в виде гранул расплава.

Во всех этих процессах эмульсионной полимеризации требуется эмульгатор, который не нарушает полимеризацию реакциями переноса цепи. Эти эмульгаторы носят название
 нетелогенных эмульгаторов (US-A-2559752). В основном применяют ПФОК (например, н-ПФОК, № CAS 335-67-1) в виде солей аммония и/или щелочных металлов. Однако
 35 применение аббревиатуры ПФОК в нижерасположенном тексте не означает намерения исключить иные фторированные эмульгаторы, если они улетучиваются в виде паров, т.е. способны подвергаться перегонке. Содержание этого эмульгатора обычно находится в диапазоне от 0,02 до 1 мас.% по отношению к полимеру.

Иногда применяют и другие фторированные эмульгаторы. Например, в патенте EP-A
 40 822175 описано применение солей CH_2 -содержащих фторкарбоновых кислот при эмульсионной полимеризации ТФЭ. В заявке WO-A-97/08214 описано применение 2-перфторгексилэтансульфоновой кислоты или ее солей при полимеризации ТФЭ.

В патенте US-A-2559752 описаны прочие фторированные эмульгаторы, но они не нашли
 45 широкого применения из-за низкой летучести.

Одним из самых больших преимуществ ПФОК является высокая летучесть. ПФОК - это очень эффективный эмульгатор; он практически незаменим благодаря своей инертности в
 реакции полимеризации. Однако ПФОК не подвержен биоразложению.

Известно, что ПФОК можно удалять из отходящих газов (EP 731081) и сточных вод (US-
 50 A-4282162, WO 99/62830 и WO 99/62858).

В вышеприведенных способах повышения концентрации значительное количество ПФОК
 остается в полимерной дисперсии, даже в случае ультрафильтрации или удаления декантацией при использовании 100-кратного избытка неионогенного эмульгатора.

Например, после ультрафильтрации по патенту US-A-4369266 примерно 30%

начального содержания ПФОК остается в дисперсиях, предлагаемых на рынке. В особых случаях остаточное содержание ПФОК может быть снижено примерно до 10%, но такой процесс обычно нерентабелен: достижение указанного уровня снижения требует добавления воды и неионогенного эмульгатора в ту дисперсию, содержание сухого вещества в которой требуется поднять. Это приводит к неприемлемой длительности процесса.

При применении ранее известных методов термического повышения концентрации дисперсий фторполимеров удаление ПФОК перегонкой неприемлемо, так как термическое повышение концентрации проходит при значениях $pH > 7$. Фактически дисперсии проявляют коллоидно-химическую нестабильность при значениях $pH < 7$; в частности, дисперсии ПТФЭ полностью коагулируют при $pH < 3$ при действии малых усилий сдвига, возникающих при перемешивании или транспортировке. Коллоидно-химическую нестабильность водных дисперсий фторполимеров можно устранить, как это описано в настоящем изобретении, путем добавления неионогенных эмульгаторов, например эмульгаторов типа алкиларилполиэтоксифирированных спиртов, таких как ®Triton X 100, или типа алкилполиэтоксифирированных спиртов, таких как ®GENAPOL X 080. TRITON - это товарный знак фирмы «Юнион Карбайд», а GENAPOL - товарный знак фирмы «Клариант ГмбХ».

В ходе последующего применения дисперсий, содержащих ПФОК, этот продукт может попадать в окружающую среду, например, со сточными водами, неизбежно образующимися при очистке оборудования, и в атмосферу в виде аэрозоля. Последний тип выбросов становится еще интенсивнее при нанесении покрытий, так как ПФОК и его аммониевая соль обладают высокой летучестью. Кроме того, ПФОК и ее соли разлагаются путем декарбонирования при обычно применяемых температурах спекания, от 350 до 450°C, с образованием фторированных углеводородов, которые, как известно, вносят свой вклад в эффект глобального потепления (парниковый эффект).

Процесс, описываемый в настоящем изобретении, позволяет получать не содержащие коагулята дисперсии с высоким содержанием сухого вещества, в существенной степени свободные от ПФОК. Этого можно добиться путем удаления ПФОК из дисперсий фторполимеров в присутствии неионогенных эмульгаторов, например при термическом концентрировании дисперсии при $pH < 5$ и особенно при $pH < 4$.

В число дисперсий фторполимеров, которые могут быть использованы в процессе, являющемся предметом изобретения, входят дисперсии гомополимеров или сополимеров, полученные из одного фторированного мономера или большего числа фторированных мономеров, таких как ТФЭ, ВДФ или ХТФЭ, или из других фторированных олефинов, содержащих от 2 до 8 атомов углерода, перфторированных олефинов, содержащих от 2 до 8 атомов углерода, например ГФП, из фторированных простых эфиров, в особенности из перфторированных винилалкильных простых эфиров, у которых алкильная часть содержит от 1 до 6 атомов углерода, например ППВЭ или перфторметилвиниловый эфир. Прочие сомомеры, какие могут быть использованы, это нефторированные олефины, такие как этилен или пропилен. В предмет настоящего изобретения включены дисперсии этого типа, независимо от того, возможна ли переработка фторполимера из расплава или нет.

При повышении концентрации водных дисперсий фторполимеров следует избегать любой, даже слабой тенденции к коагуляции, так как образование коагулята приводит к неприемлемому повреждению наносимого в промышленных условиях покрытия на готовой продукции, например, на стеклоткани или на кухонном оборудовании.

В одном из вариантов осуществления изобретения было обнаружено, что добавление от 0,5 до 10 мас.% неионогенных эмульгаторов по отношению к реальному содержанию сухих веществ при $pH \approx 1$ позволяет поднять концентрацию в производственных условиях в термическом процессе без образования коагулята. Предпочтительным является добавление неионогенных эмульгаторов к дисперсии до снижения pH . Низкое значение pH можно получить путем добавления широко известных сильных минеральных кислот, таких как HCl, H₂SO₄, HClO₄ или HNO₃. Предпочтение следует отдать HNO₃, так как NH₄NO₃, который может образоваться при последующей нейтрализации дисперсии NH₃, не

обладает коррозионной активностью, характеризуется должной летучестью и не препятствует спеканию фторполимера. Процесс катионного обмена, такой как описанный, в частности, в патенте US-A-5463021, также пригоден для установления необходимого значения pH и для приготовления особо чистых дисперсий.

5 Большим преимуществом нового процесса является тот факт, что он очень удобен в применении, то есть не требует значительных капиталовложений для объединения удаления ПФОК с термическим процессом повышения концентрации.

Особое преимущество данного процесса состоит в том, что неожиданно высокая летучесть ПФОК, удаляемой в термическом процессе повышения концентрации, приводит к 10 тому, что ПФОК отгоняется до отгонки воды при перегонке дисперсии, концентрацию которой требуется поднять. По-видимому, в этих условиях ПФОК образует «азеотроп» с водой, которая кипит при температуре около 99°C при атмосферном давлении. Это может быть гидрат ПФОК, обладающий малой смешиваемостью с водой. Отсюда следует, что дисперсия, существенным образом свободная от ПФОК, может быть получена путем 15 отгонки только от примерно 5 до 10% количества воды, подлежащей удалению. В этой двухфазной смеси, которая отгоняется первой, содержатся очень большие количества ПФОК. Данная двухфазная смесь образуется с идентичными соотношениями концентраций в каждой из этих двух фаз независимо от давления перегонки. Поэтому ПФОК можно возвращать в цикл и вновь использовать в эмульсионной полимеризации при относительно 20 малых затратах.

Процессы перевода ПФОК в продукт «для полимеризации» описаны в патентах US-A-5312935, US-A-5442097 и US-A-5591877.

Неионогенные эмульгаторы описаны подробно в книге «Неионогенные поверхностно-активные вещества» (Nonionic Surfactants, M.J.Schick (ed.), Marcel Dekker, Inc., New 25 York, 1967).

Выбор неионогенного эмульгатора не является критически важным. В число примеров успешно применяемых неионогенных эмульгаторов входят алкиларилполиэтоксिलированные спирты, алкилполиэтоксिलированные спирты или любой 30 другой неионогенный эмульгатор. Это обеспечивает большое преимущество, так как рецептуры применяемых дисперсий остаются в значительной степени неизменными при удалении ПФОК из дисперсий, реализуемых на рынке.

Не было обнаружено различий между разными неионогенными поверхностно-активными веществами, такими как продукты типа алкиларилполиэтоксिलированных спиртов или алкилполиэтоксилированных спиртов, в отношении эффективности удаления ПФОК 35 перегонкой.

ПФОК желательно удалять из необработанных дисперсий, поступающих непосредственно со стадии полимеризации. К необработанным дисперсиям добавляют неионогенный эмульгатор; в целом содержание сухого вещества в дисперсиях составляет от 15 до 30 мас.%. Количество добавленного эмульгатора должно быть достаточным для 40 придания дисперсии стабильности в ходе последующего повышения концентрации. Для указанной цели обычно достаточно от 0,5 до 15 мас.%, предпочтительно от 1 до 5 мас.% неионогенного эмульгатора. Приведенные отношения даны для содержания сухого вещества в дисперсии. При необходимости на следующем этапе добавляют соответствующее количество кислоты для подкисления дисперсии, значение pH которой 45 желательно устанавливать равным примерно 2. Установленное значение pH должно быть ниже 5; желательно выдерживать значение pH от 1 до 3. Чем выше pH, тем большее количество воды придется отгонять для полного удаления ПФОК. Относительно высокие значения pH могут тем самым быть использованы при концентрировании дисперсии.

Согласно изобретению удаление ПФОК перегонкой можно также осуществлять без 50 затруднений из дисперсий, концентрация сухого вещества в которых уже была увеличена до требуемого уровня, например, путем ультрафильтрации.

За удалением ПФОК из дисперсии фторполимера обычно следует повторное регулирование pH. Как правило, pH увеличивают после удаления ПФОК путем добавления

аммиака или иных оснований, например NaOH, до значения $\text{pH} > 7$, предпочтительно 9. Это может привести к значительному увеличению содержания солей в дисперсии и, в результате, к отрицательному воздействию на перерабатываемость и качество покрытий, получаемых из дисперсии. Поэтому более предпочтительно использовать азотную кислоту

5 для снижения pH дисперсии при удалении ПФОК, поскольку, как было упомянуто, соли, получающиеся после повторного регулирования pH дисперсии, не мешают переработке.

Процесс, представляющий собой предмет изобретения, может также быть применен в отношении любых необработанных дисперсий фторполимеров, например дисперсий, непосредственно выгружаемых из реактора полимеризации.

10 Изобретение также относится к способу обработки подложки путем приведения подложки в контакт с дисперсией фторполимера.

Дисперсии фторполимеров, получаемые в процессе, составляющем предмет изобретения, могут находить применение при нанесении любых покрытий из фторполимеров. В частности, дисперсии фторполимеров, произведенные по патентуемому

15 изобретению, могут быть нанесены в качестве покрытий на различные подложки; например, покрытия можно наносить на металлы, включая оборудование для варки и жарения, на ткани, в частности на стеклоткань, на химическую аппаратуру.

Процесс подготовки водной фторполимерной дисперсии может находить применение также при изготовлении композиции, в состав которой входит отверждаемый

20 фторэластомер.

Процесс подготовки водной фторполимерной дисперсии, композиция, изготовленная в соответствии с данным процессом, могут быть использованы для изготовления изделия, в которое входит отверждаемый фторэластомер, где отверждаемый фторэластомер отверждается.

25 Приведенные ниже примеры описывают настоящее изобретение более подробно без намерения ограничить область его применения.

Экспериментальные данные

Все содержания даны в массовых процентах, если иное не оговорено специально.

Определение ПФОК

30 Содержание ПФОК в дисперсии, полученной с применением анионного обмена, можно определить количественно по методу, описанному в «Энциклопедии анализов в химической технологии» (Encyclopedia of Industrial Chemistry Analysis, Vol.11, pp.336-343, Interscience Publishers, New York, NY, 1971) и в патенте EP-A-194690. По другому методу ПФОК превращают в метиловый сложный эфир, а содержание эфира определяют

35 газохроматографическим способом с применением внутреннего стандарта. По последнему методу предел обнаружения ПФОК составляет 5 млн^{-1} . Этот метод был применен в примерах, данных ниже.

Были применены следующие неионогенные поверхностно-активные вещества:

40 NIS 1 - октилфеноксиполиэтоксिलированный этанол (коммерческий продукт TRITON X 100).

NIS 2 - этоксилат длинноцепочечного спирта (коммерческий продукт GENAPOL X 080).

Удаление ПФОК:

Удаление перегонкой проводили в стандартном лабораторном циркуляционном или контурном испарителе. Этот аппарат позволяет получить примерно 15 кг дисперсии с

45 содержанием сухого вещества от 50 до 60% за 6 ч. Испаритель работал при атмосферном давлении, т.е. вакуум не применяли. Были исследованы различные дисперсии фторполимеров при разных значениях pH, получаемых путем соответствующего добавления кислоты. Количество ПФОК в дисперсии определяли после повышения концентрации дисперсии. В конце эксперимента в дисперсию с повышенной концентрацией

50 добавляли NH_3 и определяли наличие коагулята. Ни в одном из экспериментов, описанных в табл.1, не был обнаружен коагулят в количествах, отрицательно воздействующих на качество продукта.

Примеры 1-7

Дисперсии фторполимеров, описанных в табл.1:

1. Дисперсия ПТФЭ с содержанием сухого вещества 20% и ПФОК около 1500 млн⁻¹ (примеры 1-4).

2. Дисперсия продукта FEP, полученная путем эмульсионной полимеризации, с содержанием сухого вещества, составляющим 25%, и с содержанием ПФОК, равным примерно 2200 млн⁻¹. Данный продукт является сополимером тетрафторэтилена и гексафторпропилена с содержанием ГФП 12% (пример 5).

3. Дисперсия продукта PFA, полученная путем эмульсионной полимеризации, с содержанием сухого вещества, составляющим 22%, и с содержанием ПФОК, равным примерно 1800 млн⁻¹. Данный продукт является сополимером тетрафторэтилена и перфтор-н-пропилвинилового эфира с содержанием ППВЭ 3,9% (пример 6).

4. Дисперсия продукта THV, полученная путем эмульсионной полимеризации, с содержанием сухого вещества, составляющим 29%, и с содержанием ПФОК, равным примерно 1900 млн⁻¹. Данный продукт является тройным сополимером тетрафторэтилена, гексафторпропилена и винилиденфторида в массовом соотношении 20/25/55 (пример 7).

Таблица 1							
	Дисперсии фторполимеров						
	ПТФЭ				FEP*	PFA	THV**
	1	2	3	4	5	6	7
Добавленна кислота	H ₂ SO ₄	HCl	HCl	H ₂ SO ₄	-	H ₂ SO ₄	-
pH	2	1,5	3	2	2,3	2	1,5
Добавленный неионогенный эмульгатор	5% NIS 1	9% NIS 1	5% NIS 2	5% NIS 2	5% NIS 2	5% NIS 1	5% NIS 1
Содержание сухого вещества в обработанной дисперсии	55%	53%	54%	58%	50%	50%	54%
Содержание ПФОК в обработанной дисперсии	<5 млн ⁻¹	<5 млн ⁻¹	<5 млн ⁻¹	<5 млн ⁻¹	<5 млн ⁻¹	<5 млн ⁻¹	<5 млн ⁻¹
*В добавлении кислоты не было необходимости, так как дисперсия характеризовалась таким значением pH сразу после эмульсионной полимеризации.							
**Дисперсия после процедуры катионного обмена.							

Примеры 8 и 9

Дисперсию ПТФЭ, поставляемую для нанесения покрытий на металлы и содержащую 59% сухого вещества, 9% NIS 1 и 1500 млн⁻¹ ПФОК, подвергли первой стадии перегонки в простом лабораторном перегонном аппарате с удалением примерно 50 мл воды на 1 кг дисперсии. Значение pH установили на уровне около 2 путем добавления H₂SO₄ (пример 8) или HNO₃ (пример 9). Перегонку выполняли при атмосферном давлении при температуре 100°C (пример 8) или 40°C при соответственно уменьшенном давлении (пример 9). Измеренное содержание ПФОК в дисперсиях, подвергнутых такой обработке, составляло во всех случаях менее 5 млн⁻¹.

Пример 10 и сравнительные примеры А и В

Были проведены эксперименты с дисперсией ПТФЭ на простом лабораторном перегонном аппарате, примененном в примерах 8 и 9. Значение pH дисперсии изменяли. Результаты экспериментов даны в табл.2.

Таблица 2			
Пример	А	В	10
Добавленна кислота	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
pH	6,5	5,0	4,2
Содержание NIS 1	5%	5%	5%
Содержание ПФОК перед обработкой	1500	1500	1500
Содержание ПФОК после обработки	1500	1500	1100

В таких условиях значение pH<4 необходимо для эффективного удаления ПФОК. Дисперсия ПТФЭ с pH, установленным на уровне 4, коагулирует во время обработки, представляющей предмет настоящего изобретения, в отсутствие неионогенного эмульгатора. Такое поведение также характерно для других дисперсий фторполимеров, приведенных в табл.1. Таким образом, необходимо добавить неионогенные эмульгаторы.

Пример 11

Инициированная APS дисперсия сополимера (в начале дисперсия содержала 3600 млн⁻¹ ПФОК) ТФЭ (57%), пропилена (14%) и винилиденфторида (29%) характеризовалась 25%-ным содержанием сухого вещества и вязкостью по Муни ML (1+10 при температуре 121°C)=45. Дисперсию пропустили через катионообменную смолу; pH дисперсии составлял 1,5.
 5 Дисперсию подвергли перегонке в стандартном перегонном аппарате при нормальном давлении до тех пор, пока содержание сухого вещества не стало равным 50%. Такая дисперсия не содержала коагулята; уровень ПФОК был ниже 10 млн⁻¹.

Формула изобретения

- 10 1. Способ удаления улетучивающихся в виде паров фторированных эмульгаторов в свободном кислотном виде из водных дисперсий фторполимеров, включающий в себя введение неионогенного эмульгатора в указанные водные дисперсии фторполимеров и удаление перегонкой улетучивающегося в виде паров фторированного эмульгатора при значении pH указанной водной дисперсии фторполимера ниже 5 до момента, когда
 15 концентрация улетучивающегося в виде паров фторированного эмульгатора в дисперсии достигнет желаемой величины.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанное значение pH указанной водной дисперсии фторполимера составляет от 1 до 3.
3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что применена сильная минеральная кислота
 20 для установления указанного значения pH.
4. Способ по п.3, отличающийся тем, что кислотой является азотная кислота.
5. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что указанное значение pH устанавливают путем катионного обмена.
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанная
 25 водная дисперсия фторполимера является необработанным продуктом, полученным в процессе полимеризации, приводящем к получению данного фторполимера.
7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что при перегонке водной дисперсии удаляется вода, что приводит к повышению концентрации данной дисперсии.
8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанный
 30 процесс дополнительно включает в себя увеличение pH указанной водной дисперсии фторполимера до величины, превышающей 7, после указанного удаления улетучивающегося в виде паров фторированного эмульгатора.
9. Способ по п.1, отличающийся тем, что фторполимером является фторэластомер.
- 35 10. Способ по п.9, отличающийся тем, что фторэластомер имеет молекулярную массу ниже 150000.
11. Способ по п.10, отличающийся тем, что в нем молекулярная масса фторэластомера ниже 100000.
12. Способ по п.1, отличающийся тем, что в нем концентрация водной дисперсии
 40 фторполимера была повышена до удаления фторированных эмульгаторов.
13. Способ подготовки водной фторполимерной дисперсии, включающей получение водной фторполимерной дисперсии; добавление неионогенного эмульгатора в данную водную фторполимерную дисперсию; и, при значении pH данной водной фторполимерной дисперсии ниже 5, удаление перегонкой улетучивающегося в виде паров фторированного
 45 эмульгатора до момента, когда концентрация улетучивающегося в виде паров фторированного эмульгатора в дисперсии достигнет желаемой величины.
14. Способ подготовки водной фторполимерной дисперсии, включающей получение водной фторполимерной дисперсии, при этом фторполимером является фторэластомер, имеющий молекулярную массу менее 150000; и включающий при значении pH данной
 50 водной фторполимерной дисперсии ниже 5 удаление перегонкой улетучивающегося в виде паров фторированного эмульгатора до момента, когда концентрация улетучивающегося в виде паров фторированного эмульгатора в дисперсии достигнет желаемой величины.
15. Способ по п.13 или 14, отличающийся тем, что фторполимером является

фторэластомер.

16. Водная дисперсия, подготовленная согласно способу по п.13 или 14, в которой содержится менее 50 млн⁻¹ фторированного эмульгатора.

17. Способ обработки подложки путем приведения подложки в контакт с дисперсией фторполимера, полученной по п.14 или 15.

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что в нем подложкой является металл.

19. Способ по п.17, отличающийся тем, что в нем подложкой является ткань.

20. Водная дисперсия фторполимера, полученная в процессе по любому из п.14 или 15, используемая для нанесения покрытия на подложку.