PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation [7]: C08F 14/18, 6/16	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 00/35971** (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Juni 2000 (22.06.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09500

(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Dezember 1999 (04.12.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 57 111.9 11. Dezember 1998 (11.12.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: DYNEON GMBH [DE/DE]; D–84504 Burgkirchen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BLÄDEL, Hermann [DE/DE]; Mühlbachstrasse 96, D–84547 Emmerting (DE). HINTZER, Klaus [DE/DE]; Lindenstrasse 16a, D–84556 Kastl (DE). LÖHR, Gernot [DE/DE]; Schneibsteinstrasse 6, D–84508 Burgkirchen (DE). SCHWERTFEGER, Werner [DE/DE]; Oberer Grasweg 16c, D–84503 Altötting (DE). SULZBACH, Reinhard, Albert [DE/DE]; Kammererstrasse 10, D–84489 Burghausen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: DYNEON GMBH; D–84504 Burgkirchen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: AQUEOUS DISPERSIONS OF FLUOROPOLYMERS

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE DISPERSIONEN VON FLUORPOLYMEREN

(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.

(57) Zusammenfassung

Fluorhaltige Emulgatoren können aus Fluorpolymerdispersionen abgetrennt werden, indem man die Dispersion mit einem nichtionischen Emulgator versetzt, den fluorhaltigen Emulgator durch Inberührungbringen mit einem Anionenaustauscher abtrennt und die Dispersion vom Anionenaustauscher abtrennt. Die erhaltenen Dispersionen können aufkonzentriert und für Beschichtungsanwendungen verwendet werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Beschreibung

Wäßrige Dispersionen von Fluorpolymeren

Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen von Fluorpolymeren, die im wesentlichen frei von fluorhaltigen Emulgatoren sind, ein Verfahren zur Herstellung derartiger Dispersionen und deren Verwendung. Unter "im wesentlichen frei" ist ein Gehalt von weniger als 100 ppm, bevorzugt weniger als 50 ppm, besonders bevorzugt weniger als 25 ppm und insbesondere weniger als 5 ppm zu verstehen.

Polyfluorethylendispersionen finden in der Beschichtungsindustrie breite Anwendung, da die Beschichtungen einzigartige anwendungstechnische Eigenschaften, wie zum Beispiel Antihafteigenschaften, gute Witterungsbeständigkeit und Nichtentflammbarkeit, aufweisen. Sie werden hauptsächlich zur Beschichtung von Küchengeräten, chemischen Apparaturen und Glasgeweben eingesetzt. Bei vielen derartigen Anwendungen werden die Dispersionen mit verhältnismäßig hohen Feststoffgehalten, zum Beispiel bis zu 70 Gew.-%, aufgetragen. Diese konzentrierten Dispersionen werden vorwiegend mit nichtionischen Emulgatoren, wie zum Beispiel Alkylarylpolyethoxyalkoholen und Alkylpolyethoxyalkoholen, kolloidchemisch stabilisiert.

Zur Herstellung von Fluorpolymeren gibt es im Prinzip zwei verschiedene Polymerisationsverfahren, nämlich die Suspensionspolymerisation, die ein Polymergranulat ergibt, und andererseits die sogenannte Emulsionspolymerisation, die eine wäßrige kolloidale Dispersion ergibt. Die vorliegende Erfindung betrifft die Emulsionspolymerisation, die so erhaltenen Dispersionen und deren Verwendung.

Bei der Herstellung derartiger Dispersionen gibt es im Prinzip zwei Verfahrensschritte, nämlich die Polymerisation und die Aufkonzentrierung.

Nach dem Verfahren der wäßrigen Emulsionspolymerisation gelangt man erstens zu nicht aus der Schmelze verarbeitbaren Homopolymeren, zum Beispiel PTFE, zweitens zu "modifizierten" Polymeren, zum Beispiel einem Polymer mit mehr als etwa 99 Mol-% Tetrafluorethylen (TFE) und nur einer so geringen Menge an Comonomer(en), daß das Produkt seinen Charakter als "nicht aus der Schmelze verarbeitbar" behält, drittens zu niedermolekularen "Mikropulver"-Dispersionen, die aus der Schmelze verarbeitbar sind, und viertens zu Copolymeren, wie zum Beispiel Fluorthermoplasten oder Fluorelastomeren. Zu den Fluorthermoplasten gehören Copolymere, die überwiegend aus TFE und einer solchen Menge eines oder mehrerer Comonomere, zum Beispiel 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 10, Mol-%, bestehen, daß das Produkt aus der Schmelze verarbeitbar ist. Übliche Fluormonomere sind neben TFE Vinylidenfluorid (VDF), andere fluorierte Olefine, wie zum Beispiel Chlortrifluorethylen (CTFE), insbesondere perfluorierte Olefine mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Hexafluorpropen (HFP), fluorierte Ether, insbesondere perfluorierte Vinylalkylether mit Alkylteilen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Perfluor(n-propylvinyl)ether (PPVE). Als Comonomere kommen auch nichtfluorierte Olefine in Betracht, zum Beispiel Ethylen und Propylen. Die so erhaltenen Dispersionen von Polymeren, die aus der Schmelze verarbeitbar oder nicht aus der Schmelze verarbeitbar sind, weisen in der Regel einen Feststoffgehalt von 15 bis 30 Gew.-% auf. Daher muß man zur Erzielung des oben genannten hohen Feststoffgehalts für die Anwendung als Beschichtung und vorteilhafterweise auch für die Lagerung und den Transport den Feststoffgehalt durch Aufkonzentrierung erhöhen. Dazu

bedient man sich beispielsweise der thermischen Aufkonzentrierung gemäß US-A 3 316 201, der Dekantierung (US-A 3 037 953) und der Ultrafiltration (US-A 4 369 266).

Die bekannte Emulsionspolymerisation erfolgt meistens in einem Druckbereich von 5 bis 30 bar und einem Temperaturbereich von 5 bis 100 °C, wie es beispielsweise in der EP-B 30 663 beschrieben ist. Das Polymerisationsverfahren zur Herstellung von PTFE-Dispersionen entspricht im wesentlichen dem bekannten Verfahren zur Herstellung von feinen Harzpulvern, sogenannter Pastenware (US-A 3 142 665). Das Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Copolymeren, wie zum Beispiel Fluorthermoplastdispersionen, entspricht dem Verfahren zur Herstellung dieser Materialien in Form von Schmelz-Pellets.

Bei allen diesen Emulsionspolymerisationen ist ein Emulgator erforderlich, der die Polymerisation nicht durch Kettenübertragung stört. Diese Emulgatoren werden nichttelogene Emulgatoren genannt (US-A 2 559 752). In der Hauptsache verwendet man Perfluoroctansäuren (PFOS, zum Beispiel n-PFOS, CAS-Nr. 335-67-1) in Form von Ammonium- und/oder Alkalisalzen. Bei Verwendung der Abkürzung PFOS im folgenden Text sollen andere fluorierte Emulgatoren jedoch nicht ausgeschlossen sein. Der Gehalt an diesem Emulgator liegt in der Regel im Bereich von 0,02 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Polymer.

Gelegentlich werden andere Fluoremulgatoren eingesetzt. So wird beispielsweise in der EP-A 822 175 die Verwendung von Salzen von CH_2-haltigen Fluorcarbonsäuren zur Emulsionspolymerisation von TFE beschrieben.
In der WO-A 97/08214 wird die Verwendung von 2-Perfluorhexylethansulfonsäure oder deren Salzen für die TFE-Polymerisation beschrieben.

In der US-A 2 559 752 werden weitere fluorierte Emulgatoren beschrieben, die jedoch wegen ihrer geringen Flüchtigkeit keine weite Verbreitung gefunden haben. Diese Chemikalien können zu einer Verfärbung der Endprodukte bei hohen Verarbeitungstemperaturen führen.

Einer der größten Vorteile von PFOS besteht in ihrer hohen Flüchtigkeit. PFOS ist ein sehr wirksamer Emulgator und wegen ihrer Reaktionsträgheit bei der Polymerisation praktisch unentbehrlich. PFOS ist jedoch nicht biologisch abbaubar und wird neuerdings als umweltgefährdend eingestuft.

Es ist jedoch bekannt, PFOS aus Abgasen abzutrennen (EP 731 081), und außerdem wurden vorteilhafte Verfahren zur Abtrennung von PFOS aus Abwasser vorgeschlagen (in der US-A 4 282 162 und den noch unveröffentlichten, am 2. Juni 1998 hinterlegten deutschen Patentanmeldungen 198 24 614.5 und 198 24 615.3).

Bei den oben aufgeführten Aufkonzentrationstechniken verbleibt die PFOS größtenteils in der Polymerdispersion, selbst bei Ultrafiltration und Abdekantierung mit einem 100fachen Überschuß des nichtionischen Emulgators.

So verbleiben beispielsweise bei der Ultrafiltration gemäß US-A 4 369 266 etwa 30 % des ursprünglichen PFOS-Gehalts in den handelsüblichen Dispersionen. In speziellen Fällen kann der PFOS-Restgehalt auf weniger als 10 % verringert werden, jedoch ist das Verfahren im allgemeinen ökonomisch nicht sinnvoll: Zur Erzielung einer derartigen Verringerung muß man in der aufzukonzentrierenden Dispersion Wasser und einen nichtionischen Emulgator nachschleusen. Dadurch werden die Laufzeiten unvertretbar lang.

Bei der nachfolgenden Verwendung dieser Dispersionen kann das PFOS in die Umwelt gelangen, zum Beispiel mit dem unvermeidlichen Abwasser zur Reinigung der Einrichtungen und mit einem Aerosol in die Atmosphäre. Bei der Herstellung von Beschichtungen verstärkt sich letztere Emission noch, da PFOS und ihr Ammoniumsalz hochflüchtig sind. Außerdem werden PFOS und ihre Salze bei den normalerweise angewandten Sintertemperaturen von 350 bis 450 °C durch Decarboxylierung zu Fluorkohlenwasserstoffen zersetzt, die ein großes Erwärmungspotential für das Klima ("Treibhauseffekt") aufweisen.

Die vorliegende Erfindung liefert feststoffreiche Dispersionen, die im wesentlichen PFOS-frei sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter "im wesentlichen frei" ein Gehalt von weniger als 100 ppm, bevorzugt weniger als 50 ppm, besonders bevorzugt weniger als 25 ppm und insbesondere weniger als 5 ppm zu verstehen. Diese Werte beziehen sich nicht nur auf den Feststoffgehalt, sondern auf die gesamte Dispersion. Dies erreicht man durch Abtrennung von fluorierten Emulgatoren, zum Beispiel PFOS, aus Fluorpolymerdispersionen, wie zum Beispiel PTFE-, Fluorthermoplast- oder Fluorelastomerdispersionen, mittels Anionenaustausch, indem man nämlich der Fluorpolymerdispersion einen nichtionischen Emulgator zusetzt und diese stabilisierte Dispersion mit einem basischen Anionenaustauscher in Berührung bringt. Dieses Verfahren arbeitet ohne Blockierung oder Verstopfung des Ionenaustauscherbetts durch koagulierte Latexteilchen. Die erhaltene Dispersion kann gegebenenfalls aufkonzentriert werden.

Als Fluorpolymerdispersionen eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung Dispersionen von Homopolymeren und Copolymeren aus einem oder mehreren fluorierten Monomeren,

wie zum Beispiel TFE, VDF oder CTFE oder anderen fluorierten Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, perfluorierten Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel HFP, fluorierten Ethern, insbesondere perfluorierten Vinylalkylethern mit Alkylteilen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel Perfluor(n-propylvinyl)ether und Perfluor(methylvinyl)ether. Als Comonomere kommen auch nichtfluorierte Olefine in Betracht, zum Beispiel Ethylen und Propylen. Die Erfindung soll derartige Dispersionen unabhängig davon, ob das erhaltene Fluorpolymer aus der Schmelze verarbeitbar ist oder nicht, umfassen.

Die Latexteilchen haben in der Regel einen submikroskopischen Durchmesser von weniger als 400 nm und vorzugsweise von 40 bis 400 nm. Kleinere Teilchengrößen lasen sich mit der sogenannten "Mikroemulsions-polymerisation" erhalten. Die Latexteilchen sind in kolloidchemischem Sinne anionisch stabilisiert. Die anionische Stabilisierung wird durch anionische Endgruppen, meistens COOH-Gruppen, und durch den anionischen Emulgator, wie zum Beispiel PFOS, bewirkt. Derartige anionisch stabilisierte Dispersionen koagulieren in einem Anionenaustauscherbett rasch und blockieren somit das Ionenaustauscherbett. Dies ist auf den Zusammenbruch der elektrischen Doppelschicht an den Ionenaustauscherzentren zurückzuführen. Daher wird die Behandlung einer anionisch stabilisierten Dispersion mit einem Anionenaustauscher insbesondere für höhere Konzentrationen als technisch nicht sinnvoll erachtet.

Die Beeinträchtigung oder Verstopfung des Ionenaustauscherbetts wird schon bei Konzentrationen beobachtet, die 1/1000 der Polymerrohdispersionen, das heißt der Dispersion nach der Polymerisation, betragen.

Für die Wahl eines geeigneten Ionenaustauschers ist die Beobachtung hilfreich, daß der pKa-Wert der mit dem Gegenion des Anionenaustauschers korrespondierenden Säure höher als der pKa-Wert der anionischen Endgruppen des Polymers sein muß. Der Anionenaustauscher weist vorzugsweise ein mit einer Säure mit einem pKa-Wert von mindestens 3 korrespondierendes Gegenion auf.

Demgegenüber wird bei einem Anionenaustauscher in der SO_4^{2-}- oder Cl^--Form selbst mit Dispersionen von Copolymeren aus TFE und HFP, sogenanntem "FEP", und aus TFE und PPVE, sogenanntem "PFA", nach längeren Zeiträumen Koagulation beobachtet. Diese beiden Copolymere weisen stark saure Endgruppen auf. Die Bildung derartiger Endgruppen wird in "Modern Fluoropolymers", John Scheirs (Herausgeber), John Wiley & Sons, Chichester (1997), Seiten 227 bis 288, 244, erklärt. Bei der Verarbeitung von TFE-Ethylen- oder VDF-Copolymerdispersionen werden Ionenaustauscherbetten unter derartigen Bedingungen praktisch sofort blockiert oder verstopft.

Daher wird der Anionenaustausch zu Beginn in einer im wesentlichen basischen Umgebung durchgeführt. Vorzugsweise wird das Ionenaustauscherharz in die OH^--Form überführt, jedoch kommen auch mit schwachen Säuren korrespondierende Anionen wie Fluorid oder Oxalat in Betracht. Diese Anionen liegen im allgemeinen in der Dispersion vor und stammen aus der Polymerisationsformulierung.

Die spezielle Basizität des verwendeten Anionenaustauschers ist nicht kritisch. Stark basische Harze sind aufgrund der beobachteten höheren Effizienz bei der PFOS-Abtrennung bevorzugt. Die wirksame Abtrennung von PFOS aus den Dispersionen hängt von den Ionenaustauschbedingungen ab.

Bei schwach basischen Ionenaustauscherharzen bricht PFOS früher durch. Ähnliches gilt für höhere Durchflußraten.

Die Durchflußrate ist nicht kritisch, man kann Standard-Durchflußraten anwenden. Die Strömung kann aufwärts oder abwärts gerichtet sein.

Der Ionenaustausch kann auch diskontinuierlich durchgeführt werden, indem man die Dispersion mit dem Ionenaustauscherharz in einem Behälter schwach rührt. Danach wird die Dispersion abfiltriert. Durch Anwendung der vorliegenden Erfindung wird bei diskontinuierlicher Fahrweise die Koagulation auf ein Minimum reduziert.

Nichtionische Emulgatoren werden in "Nonionic Surfactants", M. J. Schick (Herausgeber), Marcel Dekker, Inc., New York 1967, ausführlich beschrieben.

Die Wahl des nichtionischen Emulgators ist auch nicht kritisch. Hierfür kommen Alkylarylpolyethoxyalkohole, Alkylpolyethoxyalkohole oder ein beliebiger anderer nichtionischer Emulgator in Betracht. Dies stellt einen großen Vorteil dar, da bei der Abtrennung von PFOS aus handelsüblichen Dispersionen die Formulierung der eingesetzten Dispersionen im wesentlichen unverändert bleibt.

Hinsichtlich der Effektivität der PFOS-Abtrennung, den Durchflußraten oder der Blockierung des Ionenaustauscherbetts konnten bei Verwendung von nichtionischen Tensiden, zum Beispiel vom Alkylarylpolyethoxyalkohol-Typ, zum Beispiel Triton™ X100, oder vom Alkylpolyethoxyalkohol-Typ, zum Beispiel GENAPOL™ X 080, keine Unterschiede festgestellt werden.

Die PFOS-Abtrennung wird vorzugsweise mit Rohdispersionen aus der Polymerisation durchgeführt. Derartigen Dispersionen, die im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 15 bis 30 Gew.-% aufweisen, setzt man eine so große Menge an nichtionischem Emulgator zu, daß die Dispersion während der nachfolgenden Verarbeitung, wie zum Beispiel der Aufkonzentrierung, stabil ist. Hierfür reicht im allgemeinen eine Menge an nichtionischem Emulgator von 0,5 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-% aus. Diese Prozentangaben beziehen sich auf den Feststoffgehalt der Dispersion. Nach der PFOS-Abtrennung können die Dispersionen nach üblichen Verfahren aufkonzentriert werden, wie zum Beispiel durch Ultrafiltration oder thermische Aufkonzentrierung. Vorteilhafterweise ist die Konzentration des nichtionischen Emulgators im Endprodukt nicht viel höher als in vergleichbaren handelsüblichen Produkten. Durch die Abwesenheit von PFOS bei diesen Verfahren wird die Aufkonzentrierung nicht beeinträchtigt, das heißt bei der thermischen Aufkonzentrierung und bei der Ultrafiltration bildet sich nicht mehr Koagulat als in Gegenwart von PFOS.

Die Abtrennung von PFOS mittels Anionenaustausch kann auch mit bereits aufkonzentrierten Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von bis zu 70 Gew.-% durchgeführt werden. Wegen der höheren Viskosität und Dichte derartiger Dispersionen ist dieses Verfahren jedoch technisch aufwendiger. In diesem Fall wird der Ionenaustausch vorzugsweise in Aufstromfahrweise betrieben, um Schwierigkeiten aufgrund des Schwebens des Ionenaustauscherbetts zu vermeiden. Die hohe Viskosität erlaubt meist keine hohen Durchflußraten. Für derartige feststoffreiche Dispersionen erscheint die diskontinuierliche Fahrweise vorteilhafter.

Zur PFOS-Abtrennung setzt man der Dispersion in der Regel unter schwachem Rühren 1-5 Gew.-% an nichtionischem Emulgator zu und führt sie über den Anionenaustauscher. Der Anionenaustauscher kann mit einer Lösung von nichtionischem Emulgator, wie er bei der dem Austausch zu unterwerfenden Dispersion verwendet wird, vorbehandelt werden. Das Anionenaustauscherharz wird vorzugsweise in die OH^--Form gebracht. Hierzu bringt man das Anionenaustauscherharz mit einer NaOH-Lösung in Berührung.

In der Regel verwendet man für den Ionenaustausch Dispersionen ohne Einstellung des pH-Werts, jedoch kann man den pH-Wert zur Verbesserung der kolloidalen Stabilität der Dispersion auch durch Zusatz einer Base wie wäßriger Ammoniak- oder Natriumhydroxidlösung erhöhen. Ein pH-Wert im Bereich von 7 bis 9 ist ausreichend. Der erhöhte pH-Wert nimmt keinen großen Einfluß auf die Effizienz der PFOS-Abtrennung. Es wird angenommen, daß dies darauf zurückzuführen ist, daß die PFOS nicht nur ausgetauscht, sondern auch am Ionenaustauscherharz stark absorbiert wird.

Danach werden die ionenausgetauschten Dispersionen aufkonzentriert, vorzugsweise durch thermische Aufkonzentrierung oder Ultrafiltration. Es konnte keine Beeinträchtigung dieser Verfahren festgestellt werden. Außerdem bleiben die Endverbraucherverarbeitung und die Endanwendungseigenschaften für derartige erfindungsgemäße Dispersionen unverändert.

Der Anionenaustausch in Gegenwart eines nichtionischen Emulgators ohne Blockierung des Ionenaustauscherbetts kann erfolgreich zur Abtrennung eines beliebigen anderen, in einem beliebigen Polymerisationsverfahren eingesetzten anionischen Emulgators angewandt werden.

Das in Rede stehende Verfahren kommt auch für alle Fluorpolymer-Rohdispersionen, wie zum Beispiel Dispersionen von PFA, FEP, THV (THV ist ein Terpolymer aus TFE, HFP und VDF), ET (ET ist ein Copolymer aus TFE und Ethylen), TFE/P (ein Copolymer aus TFE und Propylen), Copolymeren von VDF und HFP sowie Homopolymeren oder Copolymeren, die andere fluorierte Olefine oder Vinylether enthalten, in Betracht. Diese Polymere werden in der oben zitierten Druckschrift "Modern Fluoropolymers" ausführlich beschrieben.

Bei der Aufarbeitung gemäß US-A 5 463 021 wird unter anderem eine Behandlung von THV-Rohdispersionen mittels eines Ionenaustauschs als ein Aufarbeitungsschritt beschrieben. Dabei handelt es sich jedoch um einen Kationenaustausch zur Abtrennung von Manganionen, die aus dem als Polymerisationsinitiator verwendeten Permanganat stammen. Dabei wird die stabilisierende elektrische Doppelschicht nicht beeinflußt, da die Latexteilchen anionisch stabilisiert sind.

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Experimentelle Angaben:

Alle Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders vermerkt.

Bestimmung von PFOS

Die quantitative Bestimmung des PFOS-Gehalts der dem Anionenaustausch unterzogenen Dispersion kann nach der Methode gemäß "Encyclopedia of Industrial Chemistry Analysis", Band 1, Seiten 339 bis 340, Interscience Publishers, New York, NY, 1971, und EP-A 194 690 erfolgen.

Bei einer anderen zur Anwendung kommenden Methode wird das PFOS in den Methylester überführt und der Estergehalt gaschromatographisch unter Verwendung eines internen Standards analysiert. Bei letzterer Methode liegt die Nachweisgrenze für PFOS bei 5 ppm. Diese Methode wurde in den folgenden Beispielen angewandt.

Anionenaustausch

Es wurde mit Standardgeräten gearbeitet. Die Säulenabmessungen betrugen 5 x 50 cm. Als stark basisches Anionenaustauscherharz wurde AMBERLITE™ IRA 402 mit einer Kapazität von 1,2 meq/ml verwendet (AMBERLITE ist ein Warenzeichen von Rohm & Haas). Das Bettvolumen betrug in der Regel 400 ml. Der Ionenaustauscher wurde mit NaOH-Lösung in die OH^--Form gebracht. Der Austauscher wurde mit einer 5%igen Lösung des nichtionischen Emulgators vorbehandelt. Der Ionenaustausch erfolgte bei Raumtemperatur. Die Versuche wurden mit den in Tabelle 1 aufgeführten unterschiedlichen Durchflußraten durchgeführt. Der nichtionische Emulgator wurde den Dispersionen in Form einer 10%igen Lösung zugesetzt. Der Gehalt wurde entsprechend den Angaben in Tabelle 1 variiert. Die Werte beziehen sich auf den Polymergehalt. Die technische Durchführbarkeit dieses Verfahrens wird als erreicht erachtet, wenn mindestens 5 % der theoretischen Kapazität des eingesetzten Ionenaustauscherharzes von der PFOS-haltigen Dispersion genutzt werden, ohne daß das Bett blockiert wird und ohne daß die PFOS durchbricht.

Dabei wurden die folgenden nichtionischen Tenside verwendet:

NIS 1: Octylphenoxypolyethoxyethanol (Handelsprodukt TRITON™ X 100, TRITON ist ein Warenzeichen der Union Carbide Corp.).

NIS 2: Ethoxylat eines langkettigen Alkohols (Handelsprodukt GENAPOL™ X 080, GENAPOL ist ein Warenzeichen der Hoechst AG).

Beispiele 1 bis 7

Alle Versuche wurden mit AMBERLITE IRA 402 in der OH^--Form durchgeführt. Die Vorbehandlung des Anionenaustauscherharzes mit einer wäßrigen Lösung des nichtionischen Tensids wurde gemäß Tabelle 1 verändert.

Die Fluorpolymerdispersion wurde durch Homopolymerisation von TFE gemäß EP-B 30 663 erhalten. Der Feststoffgehalt der verwendeten Rohdispersion beträgt etwa 20 % und die mittlere Teilchengröße beläuft sich auf etwa 200 bis 240 nm. Der pH-Wert beträgt 7. Die Menge und Art des der Rohdispersion zugesetzten nichtionischen Emulgators wurde gemäß Tabelle 1 geändert.

Der PFOS-Gehalt der Dispersion beträgt etwa 0,13 Gew.-% (was 3,14 mmol/kg Dispersion entspricht). Dies entspricht 2,7 ml Ionenaustauscherharz pro kg Rohdispersion. Beispiel 3 zeigt, daß 54 ml des Gesamtvolumens von 400 ml Ionenaustauscherharz verbraucht werden. Somit belief sich die zur Verfügung gestellte Ionenaustauschkapazität für alle Beispiele auf einen mehr als 5-fachen Überschuß.

Die experimentellen Angaben gemäß Tabelle 1 zeigen verschiedene Durchflußraten. Während eines gegebenen Versuchs wurden keine Änderungen der Durchflußrate

beobachtet. Das deutet darauf hin, daß das Ionenaustauscherbett nicht blockiert wurde. Die Laufzeit der Versuche betrug bis zu 67 h ohne Unterbrechung. Alle Beispiele ergeben Dispersionen mit PFOS-Gehalten unter 5 ppm, der analytischen Nachweisgrenze der angewandten Methode.

TABELLE 1

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Ionenaustauscherharz, ml	400 ml	400 ml	400 ml	4 parallele Säulen, jeweils 400 ml	4 parallele Säulen, jeweils 400 ml	400 ml	400 ml
Vorbehandlung des Ionenaustauscher-harzes mit einer wäßrigen Lösung von	1 Gew.-% NIS 1	5 Gew.-% NIS 1	3 Gew.-% NIS 1	5 Gew.-% NIS 1	5 Gew.-% NIS 2	5 Gew.-% NIS 2	1 Gew.-% NIS 2
Rohdispersion:							
Feststoffgehalt	22,7%	22,6%	22,7%	22,7%	22,5%	23%	22,8%
PFOS-Gehalt	0,132%	0,130%	0,132%	0,136%	0,138%	0,138%	0,136%
Rohdispersion							
Stabilisiert mit*)	1% NIS 1	3% NIS 1	4% NIS 1	5% NIS 1	5% NIS 2	4% NIS 2	1% NIS 2
Übergeführte Menge	5 kg	19 kg	20 kg	40 kg	50 kg	18 kg	8 kg
Durchflußrate	0,5 l/h	0,6 l/h	0,3 l/h	0,6 l/h	0,6 l/h	0,6 l/h	0,5 l/h
Laufzeit	10 h	35 h	67 h	17 h	21 h	30 h	16 h
Blockierung ja/nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
Ionenausgetauschte Dispersion							
PFOS-Gehalt	< 5 ppm	< 5 ppm	< 5 ppm	< 5 ppm	< 5 ppm	< 5 ppm	< 5 ppm
	*) bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion						

Beispiel 8

800 ml AMBERLITE IRA 402 (OH^--Form, vorbehandelt mit einer 5%igen Lösung von NIS 1) wurden langsam einem Rührkessel mit 20 Liter Dispersion, die der in den Beispielen 1 bis 7 verwendeten Dispersion ähnlich war, aber durch Ultrafiltration aufkonzentriert worden war (Feststoffgehalt: 52,5 %, PFOS-Gehalt: 0,065 %, NIS-1-Gehalt: 5 %, bezogen auf den Polymergehalt), zugesetzt. Nach 8 h schwachem Rühren bei Raumtemperatur wurde der Anionenaustauscher abfiltriert und der PFOS-Gehalt der Dispersion analysiert, was ein Ergebnis von weniger als 5 ppm PFOS ergab.

Beispiel 9

Eine PFA-Rohdispersion wurde analog den Beispielen 1 bis 7 gereinigt. Es wurden 400 ml AMBERLITE IRA 402 (OH^--Form, vorbehandelt mit einer 1%igen Lösung von NIS 2) verwendet. Die PFA-Dispersion (1500 ml, Feststoffgehalt 20 %) wurde mit 5 % NIS 2, bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion, stabilisiert. Diese Dispersion enthielt 0,066 % PFOS und wies einen pH-Wert von 4 auf. Die Dispersion wurde mit einer Durchflußrate von 100 ml/h über das Anionenaustauscherbett geführt. Dies entspricht einer Laufzeit von 15 h. Es wurde keine Blockierung des Betts beobachtet, und die erhaltene Dispersion wies einen PFOS-Gehalt < 5 ppm auf.

Beispiel 10

Beispiel 9 wurde mit einer mit 5 Gew.-% NIS 2 stabilisierten FEP-Rohdispersion (Feststoffgehalt 20 %,

PFOS-Gehalt 0,08 %) wiederholt. Der Ionenaustausch ergab eine FEP-Dispersion mit < 5 ppm PFOS. Es wurde keine Blockierung des Betts beobachtet.

Beispiel 11

Beispiel 9 wurde mit einer THV-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 % und einer mittleren Teilchengröße von 80 nm wiederholt. Vor dem Anionenaustausch wurde die Dispersion mit einem Kationenaustauscherharz behandelt, wie es in der US-A 5 463 021 beschrieben wird. Der Anionenaustausch ergab eine THV-Dispersion mit < 5 ppm PFOS, und es wurde keine Blockierung des Betts beobachtet.

Ansprüche

1. Wäßrige Fluorpolymerdispersion, die im wesentlichen frei von fluorhaltigem Emulgator ist.

2. Dispersion nach Anspruch 1, enthaltend weniger als 100, bevorzugt weniger als 50, besonders bevorzugt weniger als 25 und insbesondere weniger als 5 ppm an fluorhaltigem Emulgator.

3. Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Fluorpolymer um ein Tetrafluorethylenpolymer handelt.

4. Dispersion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer mindestens ein Monomer aus der Gruppe bestehend aus fluorierten Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und fluorierten Vinylalkylethern mit einem Alkylteil mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält.

5. Dispersion nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das fluorierte Olefin und der fluorierte Ether perfluoriert sind.

6. Dispersion nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem fluorierten Olefin um Hexafluorpropen und/oder Vinylidenfluorid handelt.

7. Dispersion nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Ether um Perfluor(n-propylvinyl)-ether oder Perfluor(methylvinyl)ether handelt.

8. Dispersion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer 90 bis 100 Mol-% Tetrafluorethylen enthält.

9. Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluorpolymer ein oder mehrere fluorierte Monomere enthält mit der Maßgabe, daß es sich bei keinem der Monomere um Tetrafluorethylen handelt.

10. Verfahren zur Abtrennung von fluorhaltigem Emulgator aus einer wäßrigen Fluorpolymerdispersion, bei dem man der Dispersion zur Dispersionsstabilisierung eine wirksame Menge eines nichtionischen Emulgators zusetzt, die stabilisierte Dispersion zur weitgehenden Abtrennung von fluorhaltigem Emulgator mit einer wirksamen Menge eines Anionenaustauschers in Berührung bringt, die Dispersion vom Anionenaustauscher abtrennt und gegebenenfalls die so erhaltene Dispersion aufkonzentriert.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffgehalt der Dispersion 10 bis 70 Gew.-% beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffgehalt 15 bis 30 Gew.-% beträgt.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,5 bis 15 Gew.-% an nichtionischem Emulgator zusetzt, bezogen auf das Gewicht des Feststoffgehalts der Dispersion.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an nichtionischem Emulgator vorzugsweise 1 bis 5 %, bezogen auf den Feststoffgehalt, beträgt.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Anionenaustauscher ein mit einer Säure mit einem pKa-Wert von mindestens 3 korrespondierendes Gegenion aufweist.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man den Anionenaustauscher in der OH-Form einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. ...nal Application No
PCT/EP 99/09500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F14/18 C08F6/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 464 897 A (DAS SURYYA K ET AL) 7 November 1995 (1995-11-07) abstract; claims column 2, line 20 -column 3, line 7	1-9
A	EP 0 408 363 A (FINE CLAY CO LTD) 16 January 1991 (1991-01-16) abstract; claims column 5, line 11 - line 24	10
A	EP 0 014 431 A (HOECHST AG) 20 August 1980 (1980-08-20) cited in the application abstract	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 March 2000	06/04/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Mettler, R-M

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter nal Application No
PCT/EP 99/09500

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5464897 A	07-11-1995	AU 2968095 A	22-02-1996
		WO 9603447 A	08-02-1996
EP 0408363 A	16-01-1991	CA 2021053 A	14-01-1991
		JP 3128903 A	31-05-1991
		US 5118787 A	02-06-1992
EP 0014431 A	20-08-1980	DE 2903981 A	07-08-1980
		CA 1135283 A	09-11-1982
		JP 1456552 C	09-09-1988
		JP 55104651 A	11-08-1980
		JP 63002656 B	20-01-1988
		US 4282162 A	04-08-1981

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nales Aktenzeichen
PCT/EP 99/09500

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F14/18 C08F6/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 464 897 A (DAS SURYYA K ET AL) 7. November 1995 (1995-11-07) Zusammenfassung; Ansprüche Spalte 2, Zeile 20 -Spalte 3, Zeile 7	1-9
A	EP 0 408 363 A (FINE CLAY CO LTD) 16. Januar 1991 (1991-01-16) Zusammenfassung; Ansprüche Spalte 5, Zeile 11 - Zeile 24	10
A	EP 0 014 431 A (HOECHST AG) 20. August 1980 (1980-08-20) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
27. März 2000	06/04/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	**Bevollmächtigter Bediensteter** Mettler, R-M

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inten .ales Aktenzeichen
PCT/EP 99/09500

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5464897	A	07-11-1995	AU	2968095 A	22-02-1996
			WO	9603447 A	08-02-1996
EP 0408363	A	16-01-1991	CA	2021053 A	14-01-1991
			JP	3128903 A	31-05-1991
			US	5118787 A	02-06-1992
EP 0014431	A	20-08-1980	DE	2903981 A	07-08-1980
			CA	1135283 A	09-11-1982
			JP	1456552 C	09-09-1988
			JP	55104651 A	11-08-1980
			JP	63002656 B	20-01-1988
			US	4282162 A	04-08-1981