



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 01 619 T2 2005.10.27**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 243 604 B1**

(51) Int Cl.7: **C08F 259/08**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 01 619.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 005 405.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **08.03.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.09.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **20.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.10.2005**

(30) Unionspriorität:

MIO10580 20.03.2001 IT

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

Solvay Solexis S.p.A., Mailand/Milano, IT

(72) Erfinder:

**Palamone, Giovanna, 15100 Alessandria, IT;
Kapeliouchko, Valery, 15100 Alessandria, IT; Laus,
Michele, 15100 Alessandria, IT**

(74) Vertreter:

**WINTER, BRANDL, FÜRNISS, HÜBNER, RÖSS,
KAISER, POLTE, Partnerschaft, 85354 Freising**

(54) Bezeichnung: **Polymere auf der Basis von PTFE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kern-Schale-Teilchen in wässrigen Dispersionen mit einem Kern, der auf PTFE basiert, und einer Schale, die auf Polystyrol (PS) basiert, wobei die Teilchen eine gewichtsbezogene Menge an PTFE von 5 bis 30 enthalten, und das wie oben definierte Kern-Schale-Produkt.

[0002] Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren, bei dem ausgehend von PTFE-Latizes, welche Teilchen mit einem Durchmesser von 5 bis 100 nm, vorzugsweise von 10 bis 70 nm enthalten, auf welchen Styrol polymerisiert ist, mit einer Bildung einer PS-Schale, Latex-enthaltende Teilchen erhalten werden, die gebildet werden durch einen PTFE-Kern und eine Polystyrolschale.

[0003] Das so erhaltene Nanokomposit kann als solches verwendet werden zum Erhalten von Erzeugnissen oder Beschichtungen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, Abnutzungsbeständigkeit. Die Nanokomposite der Erfindung können auch als Additive für Polymere auf Styrolbasis aufgrund ihrer sehr guten Kompatibilität mit diesen Polymeren verwendet werden.

[0004] Aus dem US-Patent 4,334,037 ist bekannt, dass Erzeugnisse erhalten werden können durch Formen von Zusammensetzungen, die erhalten werden durch Mischen von PS-Granalien mit mindestens 5 Gew.-% an PTFE-Granalien mit einem mittleren Teilchendurchmesser von weniger als 50 µm, vorzugsweise mit einem Durchmesser von 5000 bis 7000 nm. Die PTFE-Granalien wurden gleichförmig in den Polystyrolgranalien dispergiert, die Mischung zur Ausbildung einer homogenen plastifizierten Masse erwärmt, welche später extrudiert wurde. Die durch Formen des extrudierten Materials erhaltenen Erzeugnisse zeigten eine gute Beständigkeit gegenüber Abnutzung und Reibung. Die Erzeugnisse sind insbesondere geeignet für eine Verwendung im wässrigen Medium. Der Nachteil dieser Erzeugnisse liegt darin, dass sie keine homogenen Eigenschaften aufzeigen, wenn diese Artikel durch direktes Formen der Mischung der Granalien von PTFE mit Polystyrol erhalten werden. Untersuchungen, die von dem Anmelder durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass die beiden Polymere schlecht kompatibel sind und Erzeugnisse mit schlechten mechanischen Eigenschaften wie z. B. der Schlagzähigkeit erhalten werden.

[0005] Weitere durch den Anmelder durchgeführte Untersuchungen hinsichtlich eines Versuchs zur Erhöhung der Kompatibilität zwischen PTFE und PS ausgehend von deren Polymer-Latizes haben im Hinblick auf die Pulvermischung nicht zu einer merkwürdigen Verbesserung geführt. Auch in diesem Fall trat während der Koagulation ein Entmischungsphänomen der beiden Polymere zu getrennten Phasen auf. Dieser letzte Schritt ist essentiell zum Erhalt des Materials, welches dann einem Formen oder einem Extrudieren unterzogen wird, um das endgültige Erzeugnis zu erhalten. Eine größere Entmischung und daher geringere mechanische Eigenschaften werden erhalten ausgehend von PTFE-Latizes, bei denen die Teilchengröße einen Durchmesser von weniger als 100 nm aufweist.

[0006] Es bestand die Notwendigkeit der Verfügbarkeit von Polymerzusammensetzungen auf Basis von Styrol, welche PTFE enthalten, mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, verbesserter Abnutzungsbeständigkeit, ohne dass diese die Nachteile der Zusammensetzungen des Stands der Technik aufzeigen.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zusammensetzungen, die Kern-Schale-Teilchen mit einem Kernpolymer auf Basis von Polytetrafluorethylen (PTFE) und einem Schalenpolymer auf Basis von Polystyrol (PS) enthalten, wobei die Teilchen eine gewichtsbezogene Menge an PTFE von 5 bis 30 Gew.-% enthalten, wobei die PTFE-Kernteilchen einen mittleren Durchmesser von 5 bis 100 nm, vorzugsweise von 10 bis 70 nm aufweisen, wobei die Kern-Schaleteilchen einen mittleren Durchmesser von 10 bis 170 nm, vorzugsweise von 20 bis 100 nm aufweisen.

[0008] Als Polymere auf Basis von Polytetrafluorethylen (PTFE), sind Homopolymeren von Tetrafluorethylen oder Copolymeren von TFE mit einem oder mehreren Monomeren, welche mindestens eine Ungesättigkeit vom ethylenischen Typ enthalten, angedacht, wobei diese Comonomere in Mengen von 0 bis zu 3 Mol-%, vorzugsweise von 0, 01 bis 1 Mol-% bezogen auf die Gesamtmole der Monomere vorliegen.

[0009] Die Comonomere mit ethylenischer Ungesättigkeit, welche verwendet werden können, sind sowohl vom hydrierten als auch fluorierten Typ, wobei wir von den hydrierten Ethylen-, Propylen-, Acrylmonomere, z. B. Methylmethacrylat, (Meth)acrylsäure, Butylacrylat, Hydroxyethylhexylacrylat, Styrolmonomere, wie z. B. Styrol, erwähnen können. Von den fluorierten Comonomeren können erwähnt werden:

– C₃-C₈-Perfluorolefine, wie Hexafluorpropen (HFP);

- hydrierte C₂-C₈-Fluorolefine, wie Vinylfluorid (VF), Vinylidenfluorid (VDF), Trifluorethylen, Hexafluorisobuten, Perfluoralkylethylen, CH₂=CH-R_f, wobei R_f ein C₁-C₆-Perfluoralkyl ist;
- C₂-C₈-Chlor- und/oder -Brom- und/oder -Iodfluorolefine, wie Chlortrifluorethylen (CTFE);
- CF₂=CFOR_f (Per)fluoralkylvinylether (PAVE); wobei R_f ein C₁-C₆ (Per)fluoralkyl ist, z. B. CF₃, C₂F₅, C₃F₇;
- CF₂=CFOX (Per)fluoroxyalkylvinylether, wobei X folgendes ist: ein C₁-C₁₂-Alkyl oder ein C₁-C₁₂-Oxyalkyl oder ein C₁-C₁₂-(Per)fluoroxyalkyl mit einer oder mehreren Ethergruppen, z. B. Perfluor-2-propoxypropyl; Fluordioxole, vorzugsweise Perfluordioxole.

[0010] Fluorierte Comonomere sind bevorzugt.

[0011] Mit Polymeren auf Basis von Polystyrol (PS) sind Styrolhomopolymere oder Styrol/Acrylnitril-(SAN)-Polymere, Styroelastomere (SBR), Acryl/Butadien/Styrol-(ABS)-Polymere, Methacryl-Butadin/Styrol-(MBS)-Polymere usw. gemeint. Diese Produkte sind im Stand der Technik gut bekannt.

[0012] Die Zusammensetzungen (Nanokomposite) der Erfindung können als solches verwendet werden zum Erhalt von Erzeugnissen oder Beschichtungen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, Abnutzungsbeständigkeit.

[0013] Die Nanokomposite der Erfindung können auch als Additive für Polymere auf Basis von Styrol, aufgrund ihrer Kompatibilität mit diesen Polymeren, verwendet werden. Als Additive werden sie in einer derartigen Menge verwendet, dass in der entgeltigen Zusammensetzung eine Menge an PTFE von 0,1 bis 10 Gew.-% vorhanden ist. Bei einer Verwendung als Additive ergeben die Nanokomposite der Erfindung eine verbesserte Verarbeitbarkeit, z. B. erlauben Sie einen Betrieb mit höherer Extrusionsgeschwindigkeit, und ergeben eine extrudiertes Produkt mit verbesserten Oberflächeneigenschaften (geringerer Rauheit).

[0014] Die Kern-Schale-Produkte der Erfindung ermöglichen es, Erzeugnisse mit homogeneren Eigenschaften zu erhalten, sowohl wenn sie alleine als auch als Additive verwendet werden. Es zeigte sich, dass kein Entmischungphänomen auftritt.

[0015] Die erfinderischen Zusammensetzungen werden erhalten durch ein Verfahren, umfassend die Herstellung einer Nanoemulsion, die Teilchen enthält, die gebildet sind aus Polytetrafluorethylenpolymeren mit einem mittleren Durchmesser von 5 bis 100 nm, vorzugsweise von 10 bis 70 nm, auf welche ein Polymer auf Basis von Styrol polymerisiert ist, wobei die Menge an Tensid, die vor der Polymerisation des Polymers auf Basis von Styrol in der Nanoemulsion vorhanden ist, derart sein muß, dass das Tensid die durch die Polytetrafluorethylenpolymere gebildete Teilchenoberfläche in einem prozentualen Anteil von 2 bis 100% bedeckt.

[0016] Es wurde durch den Anmelder herausgefunden, dass, wenn der PTFE-Nanoemulsionslatex verwendet wird, welcher das gesamte Tensid umfasst, das für die PTFE-Polymerisation notwendig ist, um die PTFE-Latexkoagulation zu vermeiden, keine homogenen Kern-Schale-Dispersionen erhalten werden, da auch entmischte Teilchen, die durch Polymere auf Basis von Styrol gebildet sind, vorhanden sind. Dies ist insbesondere kritisch, wenn Erzeugnisse auf Basis der Kern-Schale-Nanokomposite der Erfindung hergestellt werden sollen. In diesem Fall würde ein Entmischungphänomen auftreten, welches letztendlich zu einem Erzeugnis führt, das verschlechterte mechanische Eigenschaften aufweist.

[0017] Im speziellen umfasst das Verfahren zur Herstellung des Kern-Schale-Polymers mit einem Kern auf Basis von PTFE und einer Schale auf Basis von PS die folgenden Schritte:

- Herstellen der PTFE-Nanoemulsion mit Teilchen, die die obigen Größen aufweisen,
- Entfernen der Menge des Nanoemulsionstensids bis eine derartige Menge erhalten wird, dass die Oberfläche der PTFE-Teilchen mit einem Oberflächenanteil zwischen 2 und 100% bedeckt ist,
- Zuführen der auf diese Weise erhaltenen Nanoemulsion in einem Polymerisationsreaktor der unter einem Stickstoffstrom und unter Rühren gehalten wird, und Zugeben:
 - einer Menge an Wasser, so dass eine PTFE-Konzentration im Bereich von 5–150 g/l vorliegt,
 - von Styrol und gegebenenfalls anderer Comonomere zum Erhalt der erwähnten Polymere auf Basis von Styrol,
 - des Polymerisationsinitiators,
- dann Polymerisieren bis Kern-Schale-Teilchen erhalten werden, wobei die Teilchen- und Schalengrößen die oben erwähnten sind,
- Ablassen des Polymers aus dem Reaktor.

[0018] Die Polymerisationsphase der Styrolmonomere wird gemäß bekannter Verfahren nach dem Stand der

Technik durchgeführt, z. B. bei beliebigen Temperaturen im Bereich von 60°C–80°C, unter Verwendung von Initiatoren, welche bei diesen Temperaturen Radikale erzeugen, z. B. Alkalimetall oder Ammoniumpersulphate.

- [0019]** Die Herstellung der PTFE-Nanoemulsion wird z. B. gemäß dem folgenden Verfahren durchgeführt:
- Herstellen einer wässrigen Mikroemulsion von Perfluorpolyethern (PFPE) mit nicht reaktiven Endgruppen oder Endgruppen, die gegebenenfalls ein oder mehrere Atome von H, Cl anstelle von Fluor enthalten;
 - Zuführen der Mikroemulsion in den Polymerisationsreaktor, in einer solchen Menge, bei der die Öl-Perfluorpolyether-Phase der Mikroemulsion in einer Konzentration von mehr als 2 ml pro Liter des Reaktionsmediums, vorzugsweise von 2,2 ml bis zu 50 ml pro Liter, noch weiter bevorzugt zwischen 3 und 30 ml pro Liter des Reaktionsmediums vorhanden ist;
 - Zuführen des Reaktionsmediums in den Polymerisationsreaktor, Reaktor spülen, unter Druck setzen des Reaktors mit gasförmigem TFE, gegebenenfalls Zugabe von Tensiden, Stabilisatoren, Comonomeren, Transferreagenzien;
 - Zugabe des Initiators und gegebenenfalls während der Polymerisation von weiteren Mengen an Tensiden, Stabilisatoren, Comonomeren, Transferreagenzien;
 - Ablassen des Polymerlatex aus dem Reaktor.

[0020] Die in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendeten Mikroemulsionen sind beschrieben in den US-Patenten 4,864,006 und 4,990,283, welche hierin durch Verweis mit aufgenommen werden, worin anstelle von Perfluorpolyethern, die die erwähnten nicht reaktiven Endgruppen aufweisen, auch Hydrofluorpolyether verwendet werden können, bei denen eine oder beide Endgruppen ein H-Atom enthalten oder eines oder mehrere Chloratome an der Stelle von Fluor in den Kettenendgruppen vorhanden sind. Das Molekulargewicht der Perfluorpolyether (PFPE), welche verwendet werden können, kann auch geringer als 500, z. B. 300, sein als ein Zahlenmittel des Molekulargewichts. Die Nanoemulsionen, die erhalten werden mit der Verwendung von PFPE mit einem geringen Molekulargewicht in der Größenordnung von 350–600, vorzugsweise 350–500, können vorteilhaft in den Anwendungen verwendet werden, bei denen deren quantitative Entfernung erforderlich ist.

[0021] Die Tenside, die sowohl zur Herstellung der Mikroemulsionen als auch während der Polymerisation verwendet werden können, sind im Stand der Technik bekannte (per)fluorierte Tenside und sind insbesondere solche, die in den zitierten Patenten beschrieben werden, oder solche mit einer Endgruppe, bei der ein oder mehrere Fluoratome durch Chlor und/oder Wasserstoff substituiert sind. Unter den (per)fluorierten Tensiden können anionische (per)fluorierte Tenside mit einer (Per)Fluorpolyether- oder (Per)fluorkohlenstoffstruktur mit z. B. Carboxyl- oder Sulfon-Endgruppen, die mit Alkali- oder Erdalkalimetallen einer Salzbildung unterzogen wurden, kationische (per)fluorierte Tenside, z. B. quartäre Ammoniumsalze, und nicht ionische (per)fluorierte Tenside erwähnt werden. Diese Tenside können auch in einer Mischung verwendet werden.

[0022] Anionische (per)fluorierte Tenside sind bevorzugt, und besonders bevorzugt sind solche mit Carboxylendgruppen, die einer Salzbildung unterzogen wurden.

[0023] Das Molekulargewicht der (per)fluorierten Kette liegt im Bereich von 350–1000 vorzugsweise 400–700.

[0024] Gegebenenfalls können bei der Herstellung der PTFE-Nanoemulsion iodierte und bromierte Kettentransferreagenzien verwendet werden. Zum Beispiel kann $R_f I_2$ erwähnt werden, wobei R_f ein Perfluorkohlenstoff von 4 bis 8 Kohlenstoffatomen ist.

[0025] Um die Erzeugnisse der erfinderischen Zusammensetzung zu erhalten, kann man auch Additive zugeben, die üblicherweise für die Harze auf Styrolbasis verwendet werden. Es können Füllstoffe, Antistatikmittel, Antioxidationsmittel, Weichmacher, Schlagzäh-machende Hilfsstoffe, Stabilisatoren, Farbstoffe erwähnt werden.

[0026] Die Erzeugnisse können auch erhalten werden durch direktes Formen oder Extrudieren ausgehend von den durch Koagulation des Latex erhaltenen Granalien. Diese Artikel zeigen eine hohe Homogenität und sind frei von Rissen und Oberflächendefekten.

[0027] Die Beschichtungen sind erhältlich durch Anwenden der Zusammensetzungen der Erfindung, gegebenenfalls mit einer Zugabe der bekannten Additive nach dem Stand der Technik, mittels eines Sprühverfahrens oder durch Eintauchen auf das Substrat.

[0028] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung ohne deren Umfang einzuschränken.

BEISPIELE

Berechnung der Tensidmenge im Latex

[0029] Die Tensidmenge in dem Latex wurde mittels einer gaschromatographischen Analyse des entsprechenden Methylesters gemäß dem folgenden Verfahren bestimmt:

[0030] 2 ml des Latex wurden genommen und mit 2 ml an saurem Methanol behandelt. Man ließ während 16 Stunden bei 70°C in einem hermetisch abgedichteten Testrohr eine Veresterung ablaufen. Zu diesem Zeitpunkt wurden 1 ml an Delifrene A113 zugegeben. Es trennten sich zwei Phasen, und es wurden 2 ml der unteren Phase genommen und 4 ml an Wasser zugegeben.

[0031] Es wird gerührt, und durch Stehenlassen entmischten sich zwei Phasen, wobei die untere fluorierte Phase, welche den Tensidester enthält, genommen wird. Die Lösung wird in einen Gaschromatographen mit einer Kapillarsäule (kapillargaschromatographisches System, ausgestattet mit einem Einlass-Split/Splitless-Set 200° – Kapillarsäulentyp CP-SIL 8CB 25 cm × 0,32 mm × 1,3 µm – Helium-Carrier = 50 kPa Splitting-flow 26 ml/min – Make-Up-Carrier: Stickstoff 40 kPa – zugegebenes Volumen 1 µl – Temperaturprofil 40°C × 4', 40°/' bis auf 60°, 8°/' bis auf 84°, 40°/' bis auf 220° × 10'. – Detektor FID auf 250°C eingestellt (Verhältnis Luft/Wasserstoff = 100/90 kPa) – Elektrometer: Range 0, AT 0) eingespritzt.

Bestimmung des prozentualen Gewichtsanteils von PTFE und PS in dem Nanokomposit

[0032] Der prozentuale Anteil des Gewichts an PTFE und PS in dem Nanokomposit wurde erhalten, indem die Polymere einer TGA-Analyse unter Verwendung eines Perkin-Elmer-7-Instruments unterzogen wurden. Es wurden ungefähr 10 mg des getrockneten Polymers einem Erwärmen von Raumtemperatur bis auf 700°C mit einem Gradienten von 10°C/min unterzogen. Der prozentuale Verlust, der zwischen 375°C und 450°C erhalten wurde, wird als PS bezeichnet, der zwischen 450°C und 600°C als PTFE.

Berechnung des mittleren Teilchendurchmessers

[0033] Der mittlere Teilchendurchmesser wurde berechnet mittels eines Instruments, das auf einer Laserlichtstreuung basiert, insbesondere auf einer Photonenkorrelationsspektroskopie, welches ausgestattet war mit einem Korrelator des Modells Brookhaven 2030 AT und einer Argonlaserlichtquelle mit einer Wellenlänge von 514,5 nm von Spectra-Physics. Die zu messenden Latexproben werden mit zweifach destilliertem Wasser geeignet verdünnt und mittels eines 0,2 µm Millipore-Filters filtriert. Die Streuungsmessung wird bei Raumtemperatur und unter einem Winkel von 90°C durchgeführt. Der Latexteilchendurchmesser wird mittels des Kumulationsverfahrens erhalten.

Berechnung des Polymergehalts im Latex als g/l H₂O

[0034] Der Gehalt des aus dem Reaktor abgelassenen Latex im trockenen Polymer wird bestimmt durch den Gewichtsverlust während 1 h bei 150°C. Es wurden ungefähr 20 Gramm an Latex in ein Becherglas aus Glas eingewogen und während einer Stunde bei 150°C zur Trocknung in einen Ofen gegeben. Der Trockenlatexgehalt, ausgedrückt als g an Feststoff/l an Wasser wird durch die folgende Formel erhalten:

$$\text{Trockenprodukt} = \frac{\text{Gewicht nach Trocknung}}{\text{Latexanfangsgewicht} - \text{Gewicht nach Trocknung}} \times 1000$$

Berechnung der Gesamtoberfläche der PTFE-Teilchen in der Nanoemulsion, bezogen auf 1 Liter an Wasser

[0035] Zur Berechnung der Gesamtoberfläche der PTFE-Teilchen in der Nanoemulsion bestimmt man die Teilchenanzahl, die in einem Liter an Polymerisationswasser enthalten ist, wobei mittels der folgenden Formel berechnet wird:

$$\frac{\text{Trockenprodukt (g/Liter)}}{(\text{Volumen}_{\text{Teilchen}}) \times \text{Dichte}_{\text{Polymer}}}$$

wobei die Polymerdichte die von PTFE ist.

[0036] Zur Berechnung der Gesamtoberfläche der Polymerteilchen, bezogen auf ein Liter an Wasser, wird die Anzahl an Teilchen mit der mittleren Oberfläche eines Teilchens multipliziert.

Berechnung der Oberfläche/l H₂O, welche die verwendete Menge an Tensid theoretisch abdecken kann

[0037] Zur Berechnung der Oberfläche, welche theoretisch durch das Tensid abgedeckt werden kann, bestimmt man die durch ein Tensidmolekül abgedeckte Oberfläche und die molare Konzentration (M) des selbigen in der Nanoemulsion.

[0038] Die durch ein Tensid abgedeckte Oberfläche wird durch die folgende Formel berechnet:

Tensidmoleküloberfläche \times M \times N_A

wobei M wie oben definiert ist und N_A die Avogadrozahl ist. Die durch ein Tensidmolekül abgedeckte Oberfläche beträgt 40 Å² und wurde gemäß dem folgenden Verfahren mittels der Tensidadsorptionsisothermen in einer Mikroemulsion auf PTFE bestimmt.

[0039] Ein PTFE-Latex wird behandelt durch Leiten über ein Harz, bis eine Leitfähigkeit von weniger als 20 µS/cm erhalten wird. Das restliche Tensid in dem Latex wird analysiert, welches nicht höher als 100 ppm sein muß, und der Feststoffgehalt des Latex wird bestimmt. Der Latex wird verdünnt. Es werden zahlreiche Proben hergestellt, welche erhalten werden durch Mischen von jeweils einem Teil an Latex mit zwei Teilen einer Tensidlösung mit einer zunehmenden Konzentration und durch Zugabe von Wasser.

[0040] Die Proben werden homogenisiert, und man läßt sie während 24 Stunden stehen, um so ein Aufteilungsgleichgewicht für das Tensid zu erreichen.

[0041] Zum Schluß werden die Proben zentrifugiert und es wird die Menge an in der überstehenden Schicht vorhandenem Tensid bestimmt. Mittels des Unterschieds bezogen auf die Anfangsmenge wird die Menge an Tensid, die an der Oberfläche einer jeden Probe adsorbiert ist, bestimmt. Die Daten bezüglich der Menge an adsorbiertem Tensid (mol/m²) werden in einem Graph als Funktion der Tensidkonzentration in der überstehenden Schicht bei Gleichgewicht dargestellt.

[0042] Aus dem Plateauwert wird die Oberfläche berechnet, die von einem Tensidmolekül auf der Polymeroberfläche beansprucht wird (Querschnittfläche).

Bestimmung der Teilchenform und -struktur und der Teilchenverteilung im Film

[0043] Die Teilchenform und die Kern-Schale-Struktur wurden mittels TEM-Mikroskopie (Transmissions-Elektronenmikroskopie) bestimmt.

Formen und Bestimmen der Glasübergangstemperatur der geformten Proben

[0044] Die Probe wurde hergestellt durch Pressen der Granalien bei Raumtemperatur unter einem Druck von 490 MPa (5 t/cm²) während 5 Minuten, und der Druck wurde dann auf einen Wert von 49 MPa (500 kg/cm²) eingestellt und die Probe unter einem festgelegten Temperaturgradienten auf 150°C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur wurde der Druck entfernt und die Probe auf Raumtemperatur gekühlt. Die erhaltene Probe besaß eine Dicke von 2 mm, eine Breite von 5 mm und eine Länge von 20 mm.

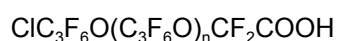
[0045] Die T_g wurde mittels eines Rheometric Scientific Dynamic Mechanical Thermal Analysators DTMA V bestimmt. Die Messung wurde als ein dynamischer Temperaturanstiegstest von 40°C auf 260°C durchgeführt, wobei einem Temperaturanstieg von 4°C/min gefolgt wurde.

BEISPIEL 1A

Herstellung einer PTFE-Nanoemulsion, die mit Perfluordioxol modifiziert ist

[0046] In ein Glasgefäß wurden gegeben:

– 5 Teile eines Ammoniumsalzes einer Säure mit der folgenden Struktur (I):



(I)

wobei n derart ist, dass ein acidimetrisches Molekulargewicht von 530 erhalten wird,
– 3 Teile eines Perfluorpolyethers mit einer Struktur des Typs (II)



wobei n', m' ganze Zahlen sind, derart, dass ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von ungefähr 700 erhalten wird, R_f, R'_f gleich oder voneinander verschiedenen Perfluoralkyle von 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sind, derart, dass das Molekulargewicht das angegebene ist,
– 8 Teile an Wasser.

[0047] Eine vollständig durchsichtige Mikroemulsion wird in einem Temperaturbereich zwischen 2°C und 46°C erhalten.

[0048] Eine Menge von 14.250 g der vorherigen Mikroemulsion, entsprechend 4050 Gramm an Tensid, und 2 kg an Paraffin mit einem Erweichungspunkt von 52°C–54°C werden mit 270 Liter an entgastem Wasser in einem 400 Liter Autoklaven, der mit einem mechanischen Rührer ausgestattet ist und vorher unter Vakuum (–660 mmHg) gesetzt wurde, vermischt. Der Autoklav wird mechanisch gerührt. Es werden 1200 g an Perfluordioxol in den Reaktor eingespeist. Der Reaktor wird mit 20 bar (2 MPa) mit C₂F₄ unter Druck gesetzt und die Mediumtemperatur auf 90°C gebracht. Zu diesem Zeitpunkt werden 700 cm³ an Ammoniumpersulfat-Initiatorlösung, welche 14 g der Verbindung enthält, eingespeist.

[0049] Wenn der Druck um 0,5 bar abnimmt, wird der Reaktordruck durch Zuführung von C₂F₄ wieder hergestellt und auf 20 bar gehalten.

[0050] 30 Minuten nach dem Beginn wird die TFE-Einspeisung gestoppt.

[0051] Die Eigenschaften der erhaltenen wässrigen Dispersion sind in Tabelle 1 aufgezeigt.

BEISPIEL 1B

Herstellung einer PTFE-Nanoemulsion in der Gegenwart eines iodierten Kettentransferreagens

[0052] 30 l an entgastem Wasser und 2500 g der in Beispiel 1A hergestellten Mikroemulsion, gleich 710 g an Tensid, werden einem 50-Liter-Reaktor, der unter Rühren gehalten wird, zugeführt, wobei ein Vakuum (–660 mmHg) erzeugt wurde. Der Reaktor wird mit C₂F₄ bei 20 bar unter Druck gesetzt und die Mediumtemperatur auf 90°C gebracht.

[0053] Zu diesem Zeitpunkt werden 100 cm³ einer Ammoniumpersulfat-Initiatorlösung, welche 2 g des Initiators enthält, zugeführt.

[0054] Wenn der Druck um 0,5 bar abfällt, wird der Reaktordruck durch Zuführen von C₂F₄ wiederhergestellt und auf 20 bar gehalten.

[0055] Nach 10 Minuten werden 250 g an Transferreagenz C₂F₈I₂ in den Reaktor eingespeist. 19 Minuten nach dem Start wird die TFE-Einspeisung gestoppt.

[0056] Die Eigenschaften der erhaltenen wässrigen Dispersion werden in Tabelle 1 aufgezeigt.

[0057] Die Analyse des Iodanteils in dem Polymer, welche durchgeführt wurde mittels Fluoreszenz durch die Ausrüstung ASOMA[®]-Instruments, Modell 200, Serie 4585, hat angezeigt, dass das Transferreagenz quantitativ in das Polymer eingebracht worden ist.

BEISPIEL 2

Erhalt einer Dispersion, welche Kern-Schale-Teilchen enthält, durch Verwendung der in Beispiel 1A erhaltenen Nanoemulsion

[0058] Der in Beispiel 1A erhaltene Latex wurde dialysiert unter Verwendung von Membranen mit einem Porendurchmesser von 25 Å, welche den Durchgang des Tensids aber nicht der Polymerteilchen erlauben. Die Dialyse wurde fortgeführt, bis ein Tensidgehalt in der Nanoemulsion erreicht wurde, der gleich der Menge ist,

die erforderlich ist, um 74% der Gesamtoberfläche der PTFE-Teilchen, die in 1 l an H₂O enthalten sind, zu bedecken.

[0059] Die Werte an Oberfläche/l H₂O, die vor und nach der Dialyse der Nanoemulsion aus Beispiel 1A theoretisch durch das Tensid bedeckt werden, sind in Tabelle 2 aufgeführt.

[0060] In einen 1-Liter-Reaktor, der unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten wird, wird ein Aliquot von 10 cm³ des dialysierten Latex transferiert, welcher mit 500 cm³ an entgastem Wasser vermischt wird.

[0061] Die Mischungstemperatur wird auf 75°C gebracht. Wenn sich das System bei dieser Temperatur stabilisiert hat, werden 70 cm³ an Styrol während 30 Minuten zugetropft. Anschließend werden 15 cm³ einer Lösung, welche 160 mg an Ammoniumpersulfat-Initiator enthält, in den Reaktor eingespeist.

[0062] Nach 23 h wird die Reaktion gestoppt, wobei eine milchige wässrige Dispersion erhalten wird.

[0063] Die TEM-Mikrographie der Dispersion zeigt kugelförmige Teilchen, die eine klare Zone, entsprechend dem PTFE-Kern, enthalten, die umgeben ist von oder eingebettet ist in einer dunkleren Zone, die die PS-Schale bildet.

[0064] Die TEM-Mikrographie des Films, der aus dem erhaltenen Latex hergestellt wurde, zeigt eine homogene Struktur von angeordneten, gleichförmig verteilten Kern-Schale-Teilchen.

[0065] Der Film wurde hergestellt durch Verdampfen eines Aliquots des Latex, der auf einen metallischen Träger gegeben wurde.

[0066] Die Eigenschaften der erhaltenen wässrigen Dispersion sind in Tabelle 3 aufgeführt.

BEISPIEL 3

Erhalt einer Dispersion, welche Kern-Schale-Teilchen enthält, durch Verwenden der in Beispiel 1A erhaltenen Nanoemulsion, Erhöhen des Gewichtsverhältnisses PTFE/PS in Bezug auf Beispiel 2

[0067] Es wurde der dialysierte Latex, der in Beispiel 2 erhalten wurde, verwendet.

[0068] 20 cm³ des dialysierten Latex werden in einen 1-Liter-Reaktor überfüllt, der unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten wird, und mit 500 cm³ an entgastem Wasser vermischt.

[0069] Die Mischungstemperatur wird auf 75°C gebracht. Wenn sich das System bei dieser Temperatur stabilisiert hat, werden 35 cm³ an Styrol während 15 Minuten zugetropft. Anschließend werden 15 cm³ einer Lösung in den Reaktor eingespeist, die 18 mg an Ammoniumpersulfat-Initiator enthält.

[0070] Nach 23 h wird die Reaktion gestoppt, wobei eine milchige wässrige Dispersion erhalten wird.

[0071] Die TEM-Mikrographie der Dispersion zeigt kugelförmige Teilchen, die eine klare Zone enthalten, entsprechend dem PTFE-Kern, die umgeben ist von oder eingebettet ist in einer dunkleren Zone, die aus der PS-Schale besteht.

[0072] Die Eigenschaften der erhaltenen wässrigen Dispersion werden in Tabelle 3 aufgeführt.

BEISPIEL 4

Erhalt einer Dispersion, welche Kern-Schale-Teilchen enthält, durch Verwenden der in Beispiel 1B erhaltenen Nanoemulsion

[0073] Der in Beispiel 1B erhaltene Latex wurde wie in Beispiel 2 beschrieben dialysiert. Die Dialyse wurde fortgeführt, bis ein Tensidgehalt in der Nanoemulsion erhalten wurde, der gleich der Menge ist, die erforderlich ist, um 34% der Gesamtoberfläche der in ein Liter an H₂O enthaltenem PTFE-Teilchen zu bedecken.

[0074] Die Werte der Oberfläche/l H₂O, die theoretisch durch das Tensid bedeckt werden, vor und nach der

Dialyse der Nanoemulsion aus Beispiel 1B werden in Tabelle 2 aufgezeigt.

[0075] In einen 1-Liter-Reaktor, der unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten wird, wird ein Aliquot von 12 cm³ des dialysierten Latex transferiert, welcher mit 500 cm³ an entgastem Wasser vermischt wird.

[0076] Die Mischungstemperatur wird auf 75°C gebracht. Wenn sich das System bei dieser Temperatur stabilisiert hat, werden 70 cm³ an Styrol während 30 Minuten zugetropft. Anschließend werden 15 cm³ einer Lösung in den Reaktor eingespeist, die 160 mg an Ammoniumpersulfat-Initiator enthält.

[0077] Nach 23 h wird die Reaktion gestoppt, wobei eine milchige wässrige Dispersion erhalten wird.

[0078] Die TEM-Mikrographie der Dispersion zeigt kugelförmige Teilchen, die eine klare Zone enthalten, welche dem PTFE-Kern entspricht, die umgeben ist von oder eingebettet ist in einer dunkleren Zone, welche die PS-Hülle bildet.

[0079] Die Eigenschaften der erhaltenen wässrigen Dispersion werden in Tabelle 3 aufgezeigt.

BEISPIEL 5

Erhalt einer Dispersion, welche Kern-Schale-Teilchen enthält, durch Verwenden der in Beispiel 1B erhaltenen Nanoemulsion, Erhöhen des Gewichtsverhältnisses PTFE/PS unter Bezug auf Beispiel 4

[0080] Es wird ein Aliquot des dialysierten Latex, der in Beispiel 4 erhalten wird, verwendet.

[0081] 24 cm³ des dialysierten Latex werden in einen 1-Liter-Reaktor transferiert, der unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten wird, und mit 500 cm³ an entgastem Wasser vermischt.

[0082] Die Mischungstemperatur wird auf 75°C gebracht. Wenn sich das System bei dieser Temperatur stabilisiert hat, werden 35 cm³ an Styrol während 15 Minuten zugetropft. Anschließend werden 15 cm³ einer Lösung, welche 80 mg an Ammoniumpersulfat-Initiator enthält, in den Reaktor eingespeist.

[0083] Nach 23 h wird die Reaktion gestoppt, wobei eine milchige wässrige Dispersion erhalten wird.

[0084] Die TEM-Mikrographie der Dispersion zeigt kugelförmige Teilchen, die eine klare Zone enthalten, welche dem PTFE-Kern entspricht, die umgeben ist von oder eingebettet ist in einer dunkleren Zone, welche die PS-Hülle bildet.

[0085] Die Eigenschaften der erhaltenen wässrigen Dispersion sind in Tabelle 3 aufgezeigt.

BEISPIEL 6 (Vergleich)

Erhalt einer Dispersion, welche Kern-Schale-Teilchen enthält, durch verwenden der in Beispiel 1B erhaltenen Nanoemulsion ohne Durchführen der Latexdialyse

[0086] Beispiel 5 wird wiederholt unter Verwendung derselben Menge der verschiedenen Reaktanten, wobei jedoch der nicht dialysierte Latex aus Beispiel 1B verwendet wird.

[0087] Nach 23 h wird die Reaktion gestoppt, wobei eine milchige wässrige Dispersion erhalten wird.

[0088] Die TEM-Mikrographie der Dispersion zeigt die Gegenwart von zwei Klassen an Teilchen, die wie nachfolgend definiert sind:

- eine Klasse, die gebildet wird durch kugelförmige Kompositteilchen, die eine klare Zone enthalten, welche dem PTFE-Kern entspricht, die umgeben ist von oder eingebettet ist in einer dunkleren Zone, welche die PS-Hülle bildet;
- eine Klasse, die gebildet wird durch kugelförmige homogene Teilchen mit einer gleichförmigen dunklen Farbe, die einen größeren Durchmesser in Bezug auf die Teilchen der vorherigen Klasse besitzen. Diese kugelförmigen homogenen Teilchen sind aus lediglich PS gebildet.

[0089] Der mittlere Teilchendurchmesser betrug 49,8 nm und war größer als der mittlere Durchmesser der

Teilchen, die in Beispiel 5 erhalten wurden (Tabelle 3).

BEISPIEL 7

Formen des koagulierten und getrockneten Polymers aus dem in Beispiel 2 erhaltenen Latex und Bestimmen der Tg der erhaltenen Proben

[0090] Der in Beispiel 2 erhaltene Latex mit einer mittleren Teilchengröße von 97,6 nm, der Kern-Schale-Teilchen gemäß der Erfindung enthält, wurde durch Zugabe von HNO₃ koaguliert. Es ergab sich ein Verhältnis an fluoriertem Kern/Polystyrolschale von gewichtsbezogen 5,2/94,8 (siehe Tabelle 3). Das granuliert Produkt wurde von der Mutterlauge getrennt und getrocknet. Das erhaltene Pulver wurde zum Erhalt einer Probe geformt. Die Bedingungen des Formens wurden oben dargelegt.

[0091] Die erhaltene Probe (Dicke 2 mm) zeigte sich bei einer visuellen Inspektion als gleichförmig opak: d. h., sie ist homogen.

[0092] Die Glasübergangstemperatur betrug 123°C.

BEISPIEL 8A

Herstellung eines Polystyrolatex

[0093] In einen 10-Liter-Reaktor, der unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten wird, werden 8 Liter an entgastem Wasser und 130 g an Natriumdodecylsulfat gegeben. Die Temperatur der wässrigen Lösung wird auf 75°C gebracht. Wenn sich das System bei dieser Temperatur stabilisiert hat, werden 1300 ml an Styrol tropfenweise zugegeben. In den Reaktor wurden 100 ml an wässriger Lösung gegeben, die 2,1 g an Ammoniumpersulfat enthielt. Nach 24 Stunden bei 75°C wurde die Reaktion gestoppt. Der erhaltene Latex besaß einen Feststoffgehalt von 12 Gew.-%. Der mittlere Teilchendurchmesser betrug 120 nm.

BEISPIEL 8

Formen einer Granulatmischung, die erhalten wurde durch Co-Koagulation des in Beispiel 3 erhaltenen Latex mit dem Polystyrolatex

[0094] Der in Beispiel 3 erhaltene Latex mit einer mittleren Teilchengröße von 61 nm der, der Kern-Schale-Teilchen gemäß der Erfindung enthält, wurde mit einem Aliquot des Polystyrolatex aus Beispiel 8A co-koaguliert, um so ein Verhältnis an fluoriertem Polymer/hydriertem Polymer von gewichtsbezogen 5,2/94,8 aufzuweisen. Das granuliert Produkt wurde von der Mutterlauge getrennt und getrocknet. Das erhaltene Pulver wurde wie in Beispiel 7 geformt, wobei eine gleichförmig opake homogene Probe erhalten wurde.

[0095] Die Glasübergangstemperatur betrug 121°C.

BEISPIEL 9 (Vergleich)

Formen einer Granulatmischung, die erhalten wurde durch die Co-Koagulation des in Beispiel 1A erhaltenen Latex mit dem Polystyrolatex

[0096] Der in Beispiel 1A erhaltene Latex, der Teilchen an modifiziertem PTFE enthielt, mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 50 nm (siehe Tabelle 1), wurde mit einem Polystyrolatex aus Beispiel 8A co-koaguliert, um so ein Verhältnis von fluoriertem Polymer/hydriertem Polymer von gewichtsbezogen 5,2/94,8 aufzuweisen. Das granuliert Produkt wurde von der Mutterlauge getrennt und getrocknet. Das Pulver war schwierig zu formen, und die erhaltene Probe war nicht homogen: sie besitzt eine Struktur die aus Abschnitten gebildet ist, welche verschiedene Opakheit aufzeigen: einige Punkte der Probe waren nahezu transparent.

[0097] Die Glasübergangstemperatur betrug 104°C, d. h. sie ist signifikant geringer als diejenigen, die bei den Proben der Beispiele 7 und 8 erhalten wurden. In diesem Fall liegt der Tg-Wert nahe bei dem von Polystyrol (100°C).

BEISPIEL 10 (Vergleich)

Formen einer Granulatmischung, die erhalten wurde durch Mischen des koagulierten und getrockneten Polymers, das in Beispiel 1A erhalten wurde, mit dem koagulierten und getrockneten Polymer, das aus dem Polystyrollatex erhalten wurde

[0098] Der in Beispiel 1A erhaltene Latex wurde durch Zugabe von Salpetersäure koaguliert und der Feststoff von der Mutterlauge getrennt und getrocknet. Das Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser zwischen 5 und 7 μm wurde mit einem Polystyrolpulver gemischt, das erhalten wurde durch Koagulieren des Polystyrollatex auf dieselbe Weise wie bei dem Latex aus Beispiel 1A. Das Verhältnis an fluoriertem Polymer/hydriertem Polymer betrug gewichtsbezogen 5,2/94,8. Das Pulver war sehr schwierig zu formen. Die erhaltene Probe erwies sich als nicht homogen, und sie besaß dieselben Eigenschaften, wie sie für die Probe des Beispiels 9 (Vergleich) beschrieben wurden.

[0099] Dieses Beispiel bestätigt die Ergebnisse, die in dem Vergleichsbeispiel 9 erhalten wurden. In der Tat war es sogar ausgehend von einer Mischung, die gebildet wurde aus koagulierten Pulvern eines PTFE-Latex und eines Polystyrollatex, anstelle eines Pulvers, das erhalten wurde durch Koagulieren der entsprechenden Latizes in einer wässrigen Mischung, nicht möglich, ein homogenes Erzeugnis durch Direktformen zu erhalten.

Tabelle 1

Erhalt der Nanoemulsion gemäß den Beispielen 1A und 1B. Typ des Modifikators und verwendete Mengen an Initiator und Tensid und Eigenschaften der erhaltenen Emulsion.						
Bsp.	Modifizierendes Monomer	Initiatorkonzentration M x 10 ⁻⁴	Tensidkonzentration M	Teilchendurchmesser nm	Trockenprodukt g/l H ₂ O	Teilchenzahl / l H ₂ O x 10 ⁻¹⁸
1A	C ₄ F ₈ O ₃	3,15	0,0282	50	440	3,1
1B	C ₄ F ₈ I ₂	3,54	0,045	37	387	6,8

Tabelle 2

Bsp. 1A und 1B: Berechnung der PTFE-Gesamtoberfläche und der Oberflächen, die mit Tensid bedeckt sind, vor und nach der Dialyse					
Bsp.	Oberfläche PTFE $\text{\AA}^2/\text{l H}_2\text{O}$ $\times 10^{23}$	mit Tensid bedeckte Oberfläche			
		Latex nicht dialysiert	Latex nach Dialyse		
		$\text{\AA}^2/\text{l H}_2\text{O}$ $\times 10^{23}$	% Bedeckung auf PTFE	$\text{\AA}^2/\text{l H}_2\text{O}$ $\times 10^{23}$	% Bedeckung auf PTFE
Bsp. 1A	6,1	6,79	111	4,53	74
Bsp. 1B	7,3	10,8	148	2,48	34

Tabelle 3

Eigenschaften der Kern-Schale-Dispersionen gemäß der Erfindung						
Bsp.	Teilchen- durchmesser nm	Trocken- produkt g/l H ₂ O	PTFE-Gehalt in dem Kern- Schale-Teilchen		PS-Gehalt in dem Kern- Schale-Teilchen	
			theoretisch %	gefunden* %	theoretisch %	gefunden* %
2	97,6	112	6,5	5,2	93,5	94,8
3	61,3	65	21,6	19,4	78,4	80,6
4	63,9	114	6,5	6,7	93,5	93,3
5	41,9	67	21,8	19,4	78,2	80,6

* bestimmt mittels TGA

Patentansprüche

1. Zusammensetzungen, die Kern-Schale-Teilchen mit einem Kernpolymer auf Basis von Polytetrafluoräthylen (PTFE) und einem Schalenpolymer auf Basis von Styrol (PS) enthalten, wobei die Teilchen eine gewichtsbezogene Menge an PTFE von 5 bis 30 Gew.-% enthalten, wobei die PTFE-Kernteilchen einen mittleren

Durchmesser von 5 bis 100 nm, vorzugsweise von 10 bis 70 nm aufweisen, wobei die Kern-Schale-Teilchen einen mittleren Durchmesser von 10 bis 170 nm, vorzugsweise von 20 bis 100 nm aufweisen.

2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, wobei die Polymere des Kerns auf Basis von Polytetrafluorethylen (PTFE) Homopolymere von Tetrafluorethylen oder Copolymere von TFE mit einem oder mehreren Monomeren von sowohl dem hydrierten als auch fluorierten Typ sind, die mindestens eine Ungesättigkeit vom Ethylen-Typ enthalten, wobei die Comonomere in Mengen von 0 bis zu 3 Mol-%, vorzugsweise von 0,01 bis 1 Mol-% bezogen auf die Gesamtmole der Monomere des Kerns vorhanden sind.

3. Zusammensetzungen nach Anspruch 2, wobei die hydrierten Comonomere des Kerns Ethylen, Propylen, Acrylmonomere, vorzugsweise Methylmethacrylat, (Meth)acrylsäure, Butylacrylat, Hydroxyethylhexylacrylat, Styrolmonomere sind.

4. Zusammensetzungen nach Anspruch 2, wobei die fluorierten Comonomere des Kerns die folgenden sind:

- C₃-C₈-Perfluorolefine, vorzugsweise Hexafluorpropen (HFP);
- hydrierte C₂-C₈-Fluorolefine, vorzugsweise als Vinylfluorid (VF), Vinylidenfluorid (VDF), Trifluorethylen, Hexafluorisobuten, Perfluoralkylethylen, CH₂=CH-R_f, wobei R_f ein C₁-C₆-Perfluoralkyl ist;
- C₂-C₈-Chlor- und/oder -Brom- und/oder -Iodfluorolefine, vorzugsweise Chlortrifluorethylen (CTFE);
- CF₂=CFOR_f (Per)fluoralkylvinylether (PAVE); wobei R_f ein C₁-C₆ (Per)fluoralkyl ist, z. B. CF₃, C₂F₅, C₃F₇;
- CF₂=CFOX (Per)fluoroxyalkylvinylether, wobei X folgendes ist: ein C₁-C₁₂-Alkyl oder ein C₁-C₁₂-Oxyalkyl oder ein C₁-C₁₂-(Per)fluoroxyalkyl mit einer oder mehreren Ethergruppen, vorzugsweise Perfluor-2-propoxypropyl; Fluordioxole, vorzugsweise Perfluordioxole.

5. Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 2–4, wobei die Comonomere fluoriert sind.

6. Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1–5, wobei die Polymere der Schale auf Basis von Styrol (PS) Homopolymere von Styrol oder Styrol/Acrylnitril-(SAN)-Polymere, Styrolelastomere (SBR), Acryl/Butadien/Styrol-(ABS)-Polymere, Methacryl/Butadien/Styrol-(MBS)-Polymere sind.

7. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß der Ansprüche 1–6 als solche, zum Erhalt von Erzeugnissen und Beschichtungen.

8. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß der Ansprüche 1–6 als Additive für Polymere auf Basis von Styrol.

9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei die Additive in einer Menge vorliegen, so dass in der endgültigen Zusammensetzung die PTFE-Menge im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% liegt.

10. Erzeugnisse und Beschichtungen, die gemäß den Ansprüchen 7–9 erhältlich sind.

11. Verfahren zum Erhalt der Zusammensetzungen gemäß der Ansprüche 1–6, umfassend die Herstellung einer Nanoemulsion, die aus Teilchen besteht, die gebildet sind aus Polytetrafluorethylenpolymeren, mit einem mittleren Durchmesser von 5 bis 100 nm, vorzugsweise von 10 bis 70 nm, auf welche ein Monomer auf Basis von Styrol polymerisiert ist, wobei die Menge an Tensid, die vor der Polymerisation des Monomers auf Basis von Styrol in der Nanoemulsion vorhanden ist, derart sein muss, dass das Tensid die durch die Polytetrafluorethylenpolymere gebildete Teilchenoberfläche in einem prozentualen Anteil von 2 bis 100% bedeckt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, welches die folgenden Schritte umfasst:

- Herstellen der wie oben definierten PTFE-Nanoemulsion mit Teilchen, die die obigen Größen aufweisen,
- Entfernen der Menge des Nanoemulsionstensides bis eine derartige Menge erhalten wird, dass die Oberfläche der PTFE-Teilchen mit einem Oberflächenanteil zwischen 2 und 100% bedeckt ist,
- Zuführen der auf diese Weise erhaltenen Nanoemulsion in einen Polymerisationsreaktor, der unter einem Stickstoffstrom und unter Rühren gehalten wird, und zu einer Menge an Wasser, so dass eine PTFE-Konzentration im Bereich von 5–150 g/l vorliegt, Zugabe von Styrol und gegebenenfalls anderen Comonomeren, um die erwähnten Polymere auf Basis von Styrol zu erhalten, und eines Polymerisationsinitiators und Polymerisieren bis Kern-Schale-Teilchen erhalten werden, die die oben erwähnten Größen und den Gehalt an PTFE aufweisen.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 11–12, wobei die Polymerisationstemperatur der Styrolmonomere im

Bereich von 60°C bis 80°C liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen