



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 17 944 T2 2007.09.20

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 279 693 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 17 944.0

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 016 468.7

(96) Europäischer Anmeldetag: 23.07.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 29.01.2003

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 31.01.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 20.09.2007

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C08J 3/16 (2006.01)  
C08L 27/18 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

MI20011615 26.07.2001 IT

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

Kapeliouchko, Valery, 15100 Alessandria, IT; Wu,  
Hua, 20021 Bollate, Milano, IT; Palamone,  
Giovanna, 15100 Alessandria, IT

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von nicht thermisch verarbeitbaren Feinpulvern eines homopolymeren oder modifizierten 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 eingelebt, 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 nicht thermisch verarbeitbares Feinpulver aus homopolymerem oder modifiziertem PTFE, wie nachstehend definiert, und ein Verfahren davon, über Pulver, das bei der Schmierextrusion zu verwenden ist, wobei auch niedrige Extrusionsdrücke verwendet werden können. Die industriell hergestellten Gegenstände, die aus den Feinpulvern erhältlich sind, haben einen hohen Reinheitsgrad und sind frei von Oberflächendefekten, wie zum Beispiel Rissen, Rauheit.

**[0002]** Es ist bekannt, dass die aus Polytetrafluorethylen hergestellten Gegenstände in unterschiedlichen Formen erhalten werden, wie zum Beispiel Rohren, Kabeldraht oder Bändern, durch Unterwerfen der PTFE-Feinpulver unter ein Schmierextrusionsverfahren. Im Allgemeinen führt ein höherer Extrusionsdruck zu einer Defektzunahme des hergestellten extrudierten Gegenstands, wodurch es immer bevorzugt ist, bei einem niedrigen Extrusionsdruck zu arbeiten. Vor der Extrusion ist es nötig, die Feinpulver einer Trocknung zu unterziehen. Der Extrusionsdruck hängt von der Temperatur ab, bei der das Trocknen durchgeführt wird. Je höher die Trocknungstemperatur, desto höher der Polymerteilchen-Koaleszenzgrad, wodurch ein höherer Extrusionsdruck notwendig wird. Deshalb ist es extrem vorteilhaft, in der Lage zu sein, das Feinpulver bei einer niedrigeren Temperatur zu trocknen, um bei niedrigen Extrusionsdrucken zu arbeiten. Das bei niedrigen Trocknungstemperaturen erhaltene PTFE-Feinpulver ist geeignet, mit einem ausreichend niedrigen Druck extrudiert zu werden, und man erhält hergestellte extrudierte Gegenstände frei von Oberflächendefekten, wie zum Beispiel Rissen, Rauheit.

**[0003]** Es ist bekannt, dass die PTFE-Feinpulver durch Dispersions-(Emulsions-)polymerisation erhalten werden. In dem Verfahren wird eine ausreichend hohe Menge an grenzflächenaktivem Mittel verwendet, um in der Lage zu sein, die kolloidalen PTFE-Teilchen zu stabilisieren, und ein sanftes Rühren wird angewendet, um die Polymerkoagulation zu verhindern. Beim Dispersionspolymerisationsverfahren werden Stabilisatoren, Initiatoren und andere Zusatzstoffe (zum Beispiel Kristallisationskeimbildende Mittel wie ZnCl<sub>2</sub>) zugegeben, um den Polymerteilchendurchmesser zu kontrollieren. Dann wird der bei diesem Verfahren erhaltene Latex koaguliert, und das erhaltene Pulver wird „Feinpulver“ genannt. Das bekannte herkömmliche Koagulationsverfahren umfasst die nachstehenden Schritte:

- Latexverdünnung mit Wasser und gegebenenfalls Zugabe eines destabilisierenden Elektrolyten, um den Latex zu koagulieren;
- mechanisches Rühren des Latex, was die Aggregation der kolloidalen Teilchen verursacht und zuerst zur Gelbildung, dann zum Granulieren und schließlich zur Flotation führt;
- Trennung des nassen Feinpulvers vom Koagulatwasser;
- gegebenenfalls mehrmaliges Waschen des Polymers in Pulverform mit Wasser, um die Elektrolytkonzentration im Pulver zu verringern;
- gegebenenfalls Trocknen des Feinpulvers.

**[0004]** Beim Dispersionspolymerisationsverfahren von PTFE werden normalerweise grenzflächenaktive Mittel und Polymerisationsinitiatoren verwendet, zum Beispiel Persulfate, die nach dem Polymerisationsverfahren im Latex bleiben. Das bei diesem herkömmlichen Verfahren erhaltene Polymer ist deshalb durch den Initiator und das grenzflächenaktive Mittel verunreinigt. Aus diesen Gründen können die PTFE-Feinpulver nicht zur Herstellung von porösen hergestellten Gegenständen, zum Beispiel von defektfreien dünnen Membranen, verwendet werden. Weiterhin können die Feinpulver nicht zur Herstellung von hergestellten Gegenständen für die Halbleiterindustrie verwendet werden. Tatsächlich ist, wie gut bekannt, bei den Anwendungen, die die Halbleiterindustrie betreffen, ein hoher Reinheitsgrad des Polymers erforderlich, insbesondere mit einem Gehalt an Restkationen < 1 ppm und von Anionen (insbesondere Sulfaten < 1 ppm).

**[0005]** USP 2,593,583 offenbart eine wässrige kolloidale Dispersion aus PTFE, die durch Rühren bei einer kontrollierten Geschwindigkeit im Bereich von 0,08 bis 0,80 hp/gal koaguliert wird, was die Herstellung von frei fließendem nicht-wasserfeuchtem körnigem Pulver von PTFE ermöglicht.

**[0006]** EP 1,065,223 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen aus PTFE, die dann koaguliert und Pastenextrusion unterworfen werden, um poröse Gegenstände zu erhalten. Die Koagulierung wird durch heftiges Rühren, bis das dispergierte Produkt aus PTFE durch Wasser getrennt ist, durchgeführt, wodurch ein granulierte und eingestelltes Feinpulver aus PTFE erhalten wird.

**[0007]** US 3,752,789 offenbart ein Verfahren zum Koagulieren eines PTFE-Latexpolymers unter Rühren und in Gegenwart eines Koagulierungsmittels, wie MgCl<sub>2</sub>, bis eine Aufschlammung oder Suspension von Teilchen aus PTFE erhalten wird.

**[0008]** In USP 3,046,263 wird ein kontinuierliches Koagulierungsverfahren der PTFE-Latexe beschrieben, umfassend:

- eine Phase von starkem mechanischem Rühren mit einer spezifischen Leistung von 1 bis 100 Cvx-sec/Gallone (196 kJ/m<sup>3</sup> bis 19600 kJ/m<sup>3</sup>), vorzugsweise unter Verwendung einer Kreiselpumpe mit einer mittleren Verweilzeit des Latex in der Pumpe von 2 s;
- Durchleiten durch eine Kapillarröhre mit einem hydraulischen Widerstand von 0,5 bis 20 psi (3,4 bis 136 kPa);
- Granulieren in Gegenwart von Luft durch mechanisches Rühren mit einer spezifischen Leistung von 0,25 bis 50 Cvxsec/Gallone (49 kJ/m<sup>3</sup> bis 9800 kJ/m<sup>3</sup>) mit anschließender Trennung des Feinpulvers von Wasser.

**[0009]** Die Verwendung des mechanischen Röhrens mit so hohen spezifischen Leistungen (~98 kW/m<sup>3</sup> bis 9800 kW/m<sup>3</sup>) durch eine Kreiselpumpe, die eine breite Verteilung der Verweilzeiten aufweist, verursacht eine zu kompakte Struktur des Feinpulvers, das sich nicht gut mit dem Schmiermittel mischt und es nicht ermöglicht, beim Schmierextrusionsverfahren, wie hier nachstehend beschrieben, bei niedrigem Druck zu arbeiten.

**[0010]** In USP 5,391,709 wird ein Reinigungsverfahren der PTFE-Feinpulver von Verunreinigungen beschrieben, wobei eine dünne Schicht von koaguliertem Feinpulver auf die Oberfläche eines Polymergewebes gegeben und anschließend einem Strom heißer Luft ausgesetzt wird, der vom oberen Teil zum unteren Teil fließend durch die Feinpulverschicht geht. Bei dem Verfahren liegt die Trocknungstemperatur im Bereich von 110° bis 200°C, vorzugsweise 160° bis 200°C.

**[0011]** Versuche, die vom Anmelder durchgeführt wurden (siehe Vergleichsbeispiele), zeigen, dass durch Arbeiten unter den in diesem Patent beschriebenen Bedingungen kein Produkt erhalten wird, das frei von Initiatorsalzen ist; tatsächlich ist der Restkationengehalt höher als 1 ppm, der Restanionengehalt (Sulfat) ist höher als 1 ppm. Deshalb ist das im Patent beschriebene Reinigungsverfahren nicht geeignet, um hergestellte Gegenstände zu erhalten, die in der Halbleiterindustrie, die einen Restkationengehalt < 1 ppm und einen Restanionengehalt (Sulfat) < 1 ppm erfordert, verwendbar sind. Außerdem betrifft das Patent PTFE-Feinpulver, die mit dem herkömmlichen Koagulierungsverfahren, wie vorstehend beschrieben, koaguliert wurden. Vom Anmelder durchgeführte Versuche (siehe Vergleichsbeispiele) zeigen, dass durch Unterwerfen des PTFE-Feinpulvers unter das in dem Patent angegebene Reinigungsverfahren, wobei die Trocknungstemperatur niedriger als 160°C ist, eine Produkt erhalten wird, das immer noch etwas grenzflächenaktives Mittel enthält. Deshalb erfüllen die unter den Bedingungen erhältlichen hergestellten Gegenstände nicht die Reinheitsanforderungen, die in der Halbleiterindustrie zu verwenden sind. Tatsächlich ist es nötig, bei einer Trocknungstemperatur von 190°C zu arbeiten, um ein vom grenzflächenaktiven Mittel gereinigtes Produkt zu erhalten. Allerdings erfordert das nach dem Patent gereinigte Produkt in der Extrusionsphase hohe Extrusionsdrücke, weil die Trocknungstemperatur hoch ist. Deshalb ermöglicht es das im Patent beschriebene Reinigungsverfahren nicht, ein Feinpulver zu erhalten, das niedrigen Extrusionsdrücken unterworfen werden kann.

**[0012]** Es wurde das Bedürfnis gespürt, nicht thermisch verarbeitbare Feinpulver von homopolymerem oder modifiziertem PTFE, wie nachstehend definiert, verfügbar zu haben, die anschließender Extrusion unter Verwendung von niedrigen Extrusionsdrücken unterworfen werden können. Die erhältlichen hergestellten Gegenstände weisen einen hohen Reinheitsgrad auf, sind frei von Oberflächendefekten, wie zum Beispiel Rissen und Rauheit, und werden zur Anwendung in der Halbleiterindustrie verwendet.

**[0013]** Der Anmelder hat überraschenderweise ein Reinigungsverfahren für homopolymeres oder modifiziertes PTFE gefunden, das es ermöglicht, PTFE-Feinpulver mit den vorstehenden Vorteilen zu erhalten.

**[0014]** Es ist deshalb eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Erhalten von nicht thermisch verarbeitbaren Feinpulvern von homopolymerem oder modifiziertem PTFE bereitzustellen, umfassend die nachstehenden Schritte:

- A) Erhalten des Polymerlatex in Gelform;
- B) Waschen des Polymergels mit sauren wässrigen Lösungen oder neutralen wässrigen Lösungen mit einem pH-Wert von 0,5 bis 7, vorzugsweise von 1 bis 4;
- C) Granulieren des gewaschenen Gels durch mechanisches Rühren bei einer spezifischen Leistung im Bereich von 1,5 bis 10 kW/m<sup>3</sup> bis zur Flotation des PTFE-Feinpulvers, und Abtrennen des flotierten Feinpulvers;
- D) Trocknen des flotierten Feinpulvers in einem belüfteten Ofen bei einer Trocknungstemperatur im Bereich von 90°C bis 160°C, vorzugsweise von 105°C bis 150°C.

**[0015]** Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ermöglicht den Erhalt von PTFE-Feinpulvern, die für Extrusion bei niedrigem Druck geeignet sind. Die Pulver sind im Wesentlichen frei von anorganischen Kationen und von grenzflächenaktiven Mitteln.

**[0016]** Die Feinpulver von PTFE oder modifizierem PTFE sind, wie gesagt, nach Schritt D) im Wesentlichen frei von anorganischen Kationen Restmenge < 1 ppm), im Wesentlichen frei von anorganischen Sulfaten (Restmenge < 1 ppm) und enthalten grenzflächenaktive Mittel zur Polymerisation in einer Menge von weniger als der analytisch detektierbaren Nachweisgrenze (< 10 ppm, bestimmt, wie bei den Charakterisierungsverfahren angegeben).

**[0017]** Unerwarteterweise ist gefunden worden, dass durch das Verfahren der Erfindung das grenzflächenaktive Mittel zur Polymerisation einfach während des Trocknungsschrittes D) bei niedriger Temperatur eliminiert wird.

**[0018]** Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann chargeweise oder kontinuierlich an PTFE- oder modifizierten PTFE-Latexen, wie nachstehend definiert, durchgeführt werden.

**[0019]** Wenn das Verfahren der vorliegenden Erfindung chargeweise durchgeführt wird, umfasst Schritt A) zum Erhalten des Polymerlatex in Gelform die nachstehenden Schritte:

- Verdünnen des Latex, der aus der Dispersionspolymerisation erhalten wurde, auf eine Konzentration von 2 bis 25 Gew.-% PTFE, vorzugsweise von 8 bis 20 Gew.-% PTFE; wobei die Verdünnung durch Zugabe von Wasser bei einer Temperatur so durchgeführt wird, dass die Temperatur des verdünnten Latex 5°C bis 35°C, vorzugsweise 15°C bis 30°C, beträgt;
- gegebenenfalls wird das Filtrieren des verdünnten Latex durchgeführt, um die Teilchenaggregate im Fall ihrer Bildung zu entfernen;
- anschließendes mechanisches Rühren des Latex unter Verwendung einer spezifischen Leistung von 1,5 bis 10 kW/m<sup>3</sup>;
- Zugeben eines Säureelektrolyten, vorzugsweise Salpetersäure, bis eine Dispersion mit einem pH-Wert von 0 bis 3,5, vorzugsweise von 1 bis 3, erhalten wird;
- Fortführen des mechanischen Rührens bei der spezifischen Leistung von 1,5 bis 10 kW/m<sup>3</sup> bis zur Gelbildung.

**[0020]** Mit Gelen ist gemeint, dass die Polymerteilchen in die flüssige Phase getaucht und durch Bindungen vernetzt werden, um so ein dickes Netzwerk zu bilden. Die Geleigenschaften hängen erheblich von den Wechselwirkungen der zwei Komponenten (Polymer und Flüssigkeit) ab. Tatsächlich hindert die zurückbehaltene Flüssigkeit das Polymernetzwerk daran, zu einer kompakten Masse umgeformt zu werden, und das Netzwerk hindert die Flüssigkeit daran, aus den Gelen auszutreten. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung und von anderen Verfahrensparametern, wie zum Beispiel der Feststoff- und Elektrolytkonzentration, kann die Gelkonsistenz von einem viskosen Fluid zu einem ziemlich steifen Feststoff variieren.

**[0021]** Im chargeweisen Verfahren, wenn das Polymer in Gelform erhalten wurde, umfasst der nachfolgende Waschschritt B) die nachstehenden Schritte:

- 1) Unterbrechen des mechanischen Rührens und Zugeben einer wie in B) angegebenen wässrigen Lösung. Die zugegebene Menge der wässrigen Lösung beträgt im Allgemeinen 100 bis 200 Volumenteile Lösung pro 100 Volumenteile Polymergel;
- 2) anschließendes mechanisches Rühren des Gels unter Verwendung einer spezifischen Leistung im Allgemeinen in dem Bereich von 0,2 bis 2 kW/m<sup>3</sup> für eine Zeitdauer im Allgemeinen von 1 bis 10 Minuten; unter den Bedingungen wird das Gel in kleine Massen auseinander gebrochen, aber zur gleichen Zeit wird der Kontakt zwischen Gel und Luft minimiert, und man erhält Flocken, die den hydraulischen Kontakt mit Wasser ohne Flotieren halten;
- 3) Unterbrechen des Rührens, Dekantieren des geflockten Gels und Entfernen des überstehenden Wassers.

**[0022]** Die Schritte 1) bis 3) werden bis zur vollständigen Entfernung der anorganischen Kationen aus der Gelphase wiederholt, d.h. bis zu einer Restmenge von Kationen von weniger als 1 ppm. In der Praxis sind die Restkationen nach Schritt 3) im Wesentlichen abwesend. Es ist gefunden worden, dass auch die Restsulfate im Wesentlichen abwesend sind (< 1 ppm nach Schritt 3). Der Waschschritt B) wird 1 bis 10 Mal, vorzugsweise 3 bis 8 Mal, wiederholt.

**[0023]** Wenn das Waschen des Gels bis zur wesentlichen Entfernung der Restkationen durchgeführt wird,

fährt man mit dem anschließenden Granulierschritt C) des gewaschenen Gels fort, der die nachstehenden Schritte umfasst:

- mechanisches Rühren des gewaschenen Gels unter Verwendung einer spezifischen Leistung von 1,5 bis 10 kW/m<sup>3</sup>, gegebenenfalls Zugeben eines anderen Säureelektrolyten; wobei die Geltemperatur 5°C bis 35°C, vorzugsweise 15°C bis 30°C, beträgt; das mechanische Rühren wird bis zur vollständigen Granulierung und Flotation des Feinpulvers fortgesetzt;
- Unterbrechen des Rührens und Abtrennen der wässrigen Phase, die sich unter dem flotierten Feinpulver befindet.

**[0024]** Das erhaltene Feinpulver wird in einem belüfteten Ofen dem Trocknungsschritt D) unterzogen. Der Ofen muss gegen Säuredämpfe resistent sein.

**[0025]** Wie gesagt, kann das Verfahren der vorliegenden Erfindung auch kontinuierlich durchgeführt werden. In diesem Fall ist der Polymerlatex in Gelform (Schritt A) vorzugsweise durch die nachstehenden Schritte erhältlich:

- a1) Verdünnen eines PTFE-Latex, der aus der Dispersions-(Emulsions-)polymerisation erhalten wurde, in einer Hubvorrichtung, auf eine Konzentration von 5 bis 25 % (Gew./Gew.) PTFE, gegebenenfalls Filtrieren des verdünnten Latex,
- b1) unter Druck Setzen des Latex in der Hubvorrichtung durch ein Inertgas bis auf einen Druck, bezogen auf den Atmosphärendruck, im Bereich von 3 bis 40 kg/cm<sup>2</sup> (0,3 bis 4 MPa),
- c1) Zugeben einer Lösung eines Säureelektrolyten, vorzugsweise Salpetersäure, zu dem PTFE-Latex in einem kontinuierlichen Mischer, so dass der pH-Wert 1 bis 4 beträgt,
- d1) Fließen des Latex von dem Mischer durch eine Kapillarröhre zum Erhalten des Gels.

**[0026]** Wenn das Polymer in Gelform erhalten worden ist, geht man zum anschließenden Waschschritt B), wie vorstehend im Fall des chargenweisen Verfahrens beschrieben, über.

**[0027]** Um das Verfahren kontinuierlich durchzuführen, wird am Ende von Schritt b1), während der zuvor unter Druck gesetzte Latex in den Mischer von Schritt c1) entleert wird, eine zweite Hubvorrichtung verwendet, die mit Latex gefüllt wird, der nach Schritt a1) verdünnt werden soll. Wenn die erste Hubvorrichtung geleert worden ist, ist der in die zweite Hubvorrichtung gefüllte Latex am Ende von Schritt b1), und deshalb wird der Latex wieder in die erste Hubvorrichtung gefüllt.

**[0028]** Wie gesagt, ermöglichen es Feinpulver aus homopolymerem oder modifiziertem PTFE, wie nachstehend definiert, erhalten durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung, durch Schmierextrusion unter Verwendung niedriger Extrusionsdrücke, hergestellte Gegenstände frei von anorganischen Verunreinigungen und von Oberflächendefekten zu erhalten. Deshalb können die erhaltenen hergestellten Gegenstände in Anwendungen verwendet werden, wobei eine hohe Reinheit von Polytetrafluorethylen oder modifiziertem PTFE erforderlich ist, wie zum Beispiel in der Halbleiterindustrie.

**[0029]** Im Fall von nicht thermisch verarbeitbaren Feinpulvern aus modifiziertem PTFE enthält das Polymer kleine Mengen von Comonomeren mit mindestens einer Ungesättigung vom Ethylenotyp in einer Menge von 0 bis 3 Mol-%, vorzugsweise von 0,01 bis 1 Mol-%.

**[0030]** Die Comonomere, die verwendet werden können, sind sowohl vom hydrierten als auch vom fluorierten Typ. Unter den hydrierten Comonomeren können Etylen, Propylen, Acrylmonomere, zum Beispiel Methylmethacrylat, (Meth)acrylsäure, Butylacrylat, Hydroxyethylhexylacrylat, Styrolmonomere, wie zum Beispiel Styrol, genannt werden. Unter den fluorierten Comonomeren können genannt werden:

- C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> Perfluorolefine, wie Hexafluorpropen (HFP);
- hydrierte C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> Fluorolefine, wie Vinylfluorid (VF), Vinylidenfluorid (VDF), Trifluorethylen, Hexafluorisobuten, Perfluoralkylethylen CH<sub>2</sub>=CH-R<sub>f</sub>, wobei R<sub>f</sub> ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Perfluoralkylrest ist;
- C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> Chlor- und/oder Brom- und/oder Iod-Fluorolefine, wie Chlortrifluorethylen (CTFE);
- (Per)fluoralkylyinylether (PAVE) CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>f</sub>, wobei R<sub>f</sub> ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (Per)fluoralkylrest, zum Beispiel CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, ist;
- (Per)fluoroxyalkylyinylether CF<sub>2</sub>=CFOX, wobei X ist: ein C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Alkylrest oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Oxyalkylrest oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> (Per)fluoroxyalkylrest mit einem oder mehreren Ethergruppen, zum Beispiel Perfluor-2-propoxypropyl; Fluordioxole, vorzugsweise Perfluordioxole;
- Fluorvinylether (MOVE) der allgemeinen Formel:  
CFX<sub>A1</sub>=CX<sub>A1</sub>OCF<sub>2</sub>OR<sub>A1</sub> (A-I), wobei R<sub>A1</sub> ein geradkettiger oder verzweigter C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> oder cyclischer C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> (Per)fluoralkylrest, oder ein geradkettiger oder verzweigter C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> (Per)fluoroxyalkylrest, der 1 bis 3 Sauer-

stoffatome enthält, ist; wenn der Rest  $R_{Al}$  wie vorstehend, ein Fluoralkyl- oder Fluoroxyalkylrest ist, kann er 1 bis 2 Atome, gleich oder verschieden, ausgewählt aus den folgenden: H, Cl, Br, I enthalten;  $X_{Al} = F, H$ ; die Verbindungen der allgemeinen Formel  $CFX_{Al}=CX_{Al}OCF_2OCF_2CF_2Y_{Al}$  (A-II), wobei  $Y_{Al} = F, OCF_3$ ;  $X_{Al}$  wie vorstehend, sind bevorzugt; insbesondere sind (MOVE I)  $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$  (A-III) und (MOVE II)  $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$  (A-IV) bevorzugt.

**[0031]** Das Verfahren der Erfindung ist hoch effektiv, da die Polymerverluste im nach der vorliegenden Erfindung durchgeführten Reinigungsverfahren vernachlässigbar sind, in der Größenordnung von 0,1 Gewichts-% des PTFE.

**[0032]** Unter den bevorzugten Säureelektrolyten können Salpeter- und Salzsäure genannt werden, wobei Salpetersäure bevorzugt ist.

**[0033]** Wie gesagt, muss der Trocknungsofen resistent gegen Säuren sein. Die Trocknungstemperatur beträgt vorzugsweise 105°C bis 150°C. Die Produktivität im Verfahren der vorliegenden Erfindung kann durch Erhöhen der Dicke des Pulvers, das auf den Träger zum Trocknen gegeben wird, erhöht werden. Der Anmelder hat überraschenderweise gefunden, dass die Dickenerhöhung keine Färbsungsprobleme oder irgendeine Verschlechterung des Reinigungsverfahrens verursacht. Verwendete Dicken können auch 5 bis 6 cm betragen.

**[0034]** Im Trocknungsschritt D) können unter den bevorzugt verwendeten Substanzen, die in direkten Kontakt mit dem PTFE-Feinpulver gebracht werden, Substanzen genannt werden, die im Temperaturbereich von 105°C bis 150°C gegen Salpetersäure resistent sind. Fluorpolymere, wie PTFE, PVDF, FEP (gegebenenfalls mit Vinylethermodifiziert), PFA, MFA oder PEEK können zum Beispiel genannt werden. Andere hydrierte Polymere, wie zum Beispiel PET und PPS sind nicht als verwendbar gefunden worden.

**[0035]** Der Polymerlatex, aus dem Gele erhalten werden, wie vorstehend beschrieben, wird durch Dispersions-(Emulsions-)polymerisation von TFE, gegebenenfalls in Gegenwart von wie vorstehend genannten Comonomeren, erhalten. Die Primärteilchen des Latexpolymers haben Größen von 0,1 bis 0,4 µm. Das Verfahren zum Erhalten des Latex kann auch in Mikroemulsion durchgeführt werden. Siehe zum Beispiel USP 4,864,006, USP 4,990,283 und EP 969,027. In diesem Fall reicht der Durchmesser der Primärteilchen des Latex von 0,01 bis 0,1 µm.

**[0036]** Die vorliegende Erfindung wird nun durch die nachstehenden Ausführungsbeispiele, die lediglich einen anzeigen aber keinen einschränkenden Zweck für den Umfang der Erfindung selbst haben, besser erläutert.

## BEISPIELE

### Charakterisierungsverfahren

#### Quantitative Bestimmung von grenzflächenaktivem Mittel

**[0037]** Die Menge an grenzflächenaktivem Mittel sowohl in trockenem als auch in nassem Pulver ist durch gaschromatografische Analyse des entsprechenden Methylesters nach dem folgenden Verfahren bestimmt worden:

0,5 g Pulver werden mit Ethanol benetzt und mit einer NH<sub>4</sub>OH-Lösung auf einen basischen pH-Wert gebracht. Das Pulver wird unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Zu dem getrockneten Pulver werden 2 ml saures Methanol gegeben. Die Veresterung wird 16 h lang bei 70°C in einem hermetisch verschlossenen Teströhrchen durchgeführt. An dieser Stelle werden 0,5 ml Delifrene® A113 und 4 ml Wasser zu dem Gemisch gegeben.

**[0038]** Das Gemisch wird gerührt und stehen gelassen. 2 Phasen trennen sich, 1 µl der unteren fluorierten Phase, die den Ester des grenzflächenaktiven Mittels enthält, wird abgezogen. Die Lösung wird in einen Gaschromatografen mit Kapillarsäule injiziert (Kapillargaschromatografensystem, ausgerüstet mit Split/splittlos-Einlass, auf 200°C eingestellt – Kapillarsäulentyp CP-SIL 8CB 25 cm × 0,32 mm × 1,3 µm – Träger Helium = 50 kPa Splitfluss 26 ml/min – Make-up-Trägergas: Stickstoff 40 kPa. – eingeführtes Volumen 1 µl – Temperaturprofil 40°C × 4', 40°/ bis auf 60°, 8°/ bis auf 84°, 40'/ bis auf 220° × 10' – FID-Detektor, auf 250°C eingestellt (Luft/Wasserstoffverhältnis = 100/90 kPa) – Elektrometer: Bereich 0, AT 0).

**[0039]** Die Peakfläche wird mit Hilfe einer Kalibrierkurve in die vorliegende Menge an grenzflächenaktivem Mittel umgerechnet.

**[0040]** Das grenzflächenaktive Mittel, das zum Erhalten des Latex der Beispiele verwendet wird, ist das Ammoniumperfluorooctanoatsalz (PFOA). Die Nachweisgrenze des Bestimmungsverfahrens liegt bei 10 ppm.

#### Kationenbestimmung

**[0041]** Kationen werden mit Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Das Fe-Kation ist dasjenige, das in höherer Menge vorhanden ist, da das Mohrsche Salz (Eisensalz) als Reduktionsmittel bei der Polymerisation zum Erhalten von Latexen verwendet wird. Aus diesem Grund wird nur dieses Kation in den Tabellen aufgeführt. Das zur Bestimmung der verschiedenen Kationen verwendete Verfahren wird hier am Beispiel des Fe-Ions gezeigt, das gleiche Verfahren wird für die anderen Kationen wiederholt.

**[0042]** 1 g Pulver wird in einem Pt-Schmelziegel bei 700°C verbrannt. Der Rückstand wird mit 37%iger HCl behandelt und mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Die so erhaltene Suspension wird filtriert. Das Filtrat wird der Analyse unterzogen, abgelesen in einer Luft/Acetylen-Flamme mit einer Fließgeschwindigkeit von 12 beziehungsweise 35 l/min.

**[0043]** Für das Fe-Ablesen (als Fe<sup>3+</sup>) wird eine HCl-Lampe bei 248,3 nm verwendet.

**[0044]** Der abgelesene Wert wird durch Vergleich mit der unter den gleichen Bedingungen abgelesenen Standardmenge in den Fe-Wert umgerechnet.

**[0045]** Für die anderen Kationen wird die charakteristische Wellenlänge des einzelnen Kations verwendet.

#### Viskosimetrische Druckbestimmung

**[0046]** Der Druck wird nach dem ASTM D 1457-87-Verfahren bestimmt. Das verwendete Verkleinerungsverhältnis beträgt 1:100.

#### Sulfatbestimmung

**[0047]** Die Sulfatmenge ist in Mutterlauge und Waschwasser im Gleichgewicht mit dem Gel bestimmt worden; die gemessene Sulfatmenge ist auf die Gesamtmenge des Pulverpolymers bezogen worden. Die Sulfate werden mit ionenchromatografischer Analyse bestimmt: die Mutterlauge oder die Waschwässer werden direkt in einen Flüssigchromatografen Dionex 4500, ausgerüstet mit einer Leitfähigkeitsmesszelle, injiziert.

**[0048]** Die Peakfläche wird mit Hilfe einer Kalibrierkurve auf die Sulfatmenge in dem Wasser bezogen.

**[0049]** Vom Gewicht des nach jedem Waschen entfernten Wassers wird die durch jedes Waschen entfernte Sulfatmenge erhalten.

**[0050]** Durch Abziehen der durch Wasser entfernten Sulfatmenge von der bei der Polymerisation zugegebenen Menge wird die auf dem Polymer verbleibende Sulfatmenge erhalten.

**[0051]** Die Empfindlichkeitsgrenze des Bestimmungsverfahrens liegt bei 0,05 ppm.

#### BEISPIEL 1A

#### PTFE-Latex-Herstellung

**[0052]** 600 Gewichtsteile entgastes Wasser, 1,33 Teile einer wässrigen Lösung von Ammoniumperfluorooctanoat mit 30% (Gew./Gew.) an Ammoniumperfluorooctanoat, 3 Teile einer wässrigen Lösung von Ammoniumpersulfat mit 0,2% (Gew./Gew.) an Ammoniumpersulfat, werden in einen mit einem mechanischen Rührer ausgerüsteten Reaktor gefüllt, der vorher unter verminderndem Druck gesetzt worden ist. Der Reaktor wird mit TFE bis zu einem Druck von 20 bar (2 MPa) bei einer Temperatur von 30°C unter Druck gesetzt. Dann werden 3 Teile einer wässrigen Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (Morsches Salz) in einer Konzentration von 0,3 Gewichts-% zugeführt.

**[0053]** Wenn der Druck im Reaktor auf 0,5 bar ( $5 \times 10^4$  Pa) abgenommen hat, beginnt man TFE zuzuführen, um so einen konstanten Druck von 20 bar innerhalb des Reaktors aufrecht zu erhalten. In der Zwischenzeit wird die Reaktorinnentemperatur mit einer Geschwindigkeit von 1°C/min auf 85°C erhöht. Während der Reak-

tion werden 3 Teile der vorstehenden wässrigen Ammoniumperfluoroctanoatlösung (grenzflächenaktives Mittel) in den Reaktor eingeführt.

**[0054]** 50 min nach dem Beginn wird die TFE-Zufuhr abgebrochen, der Reaktor wird belüftet, gekühlt und schließlich entleert. Der entleerte Latex weist eine Konzentration von 510 g PTFE/l Wasser auf.

#### BEISPIEL 1B

##### Herstellung von PTFE-Latex

**[0055]** 600 Gewichtsteile entgastes Wasser, 0,67 Teile Ammoniumperfluoroctanoat als wässrige Lösung mit 30% (Gew./Gew.) an Ammoniumperfluoroctanoat und 1 Teil Paraffin mit einem Erweichungspunkt von 52 bis 54°C werden in einen mit einem mechanischen Rührer ausgerüsteten Reaktor gefüllt, der vorher unter verminderten Druck gesetzt worden ist. Dann werden 0,13 Teile Perfluormethoxydioxol zugeführt. Der Reaktor wird mit TFE bis zu einem Druck von 20 bar bei einer Temperatur von 65°C unter Druck gesetzt. Dann werden 1,25 Teile einer wässrigen Lösung, die Ammoniumpersulfat in einer Konzentration von 0,2 Gewichts-% und 4% Peroxydbernsteinsäure enthält, zugeführt.

**[0056]** Wenn der Druck im Reaktor auf 0,5 bar abgenommen hat, wird dem Reaktor TFE zugeführt, um so einen konstanten Druck von 20 bar innerhalb des Reaktors aufrecht zu erhalten. In der Zwischenzeit wird die Innentemperatur mit einer Geschwindigkeit von 0,5°C/min auf 82°C erhöht. Während der Reaktion werden 6,67 Teile von Ammoniumperfluoroctanoat als wässrige Lösung mit 30% (Gew./Gew.) an Ammoniumperfluoroctanoat in den Reaktor eingeführt.

**[0057]** Wenn 80% Umsatz von TFE erreicht ist, werden 0,35 Teile Hexafluorpropen in den Reaktor eingeführt.

**[0058]** 120 min nach dem Beginn wird die TFE-Zufuhr abgebrochen, der Reaktor wird belüftet, gekühlt und entleert. Der entleerte Latex weist eine Konzentration von 32,4 Gewichts-% an PTFE auf.

**[0059]** Die Mengen an PFOA und Sulfat, ausgedrückt in ppm, bezogen auf das Gewicht des trockenen Polymers sind die nachstehenden:

- grenzflächenaktives Mittel (Ammoniumperfluoroctanoat): 3990 ppm bezogen auf das trockene Polymer
- Sulfat: 7,02 ppm bezogen auf das trockene Polymer.

#### BEISPIEL 1

Gelwaschen von PTFE-Latex, Koagulieren und Trocknen in einem statischen Ofen mit Hürden bei 130°C für 20 h

**[0060]** In einen 50-Liter-Reaktor werden 5,9 l Latex aus Beispieldpolymerisation 1A und Wasser gefüllt bis zum Erhalt von 15 l Latex in einer Konzentration von 15 Gewichts-% und einer Temperatur von 24°C. Das Gemisch wird unter mechanisches Röhren gesetzt (schräggestellter Blattrührer – spezifische Rührleistung 3 kW/m<sup>3</sup>) und wird unter Röhren mit 20%iger HNO<sub>3</sub> versetzt, um den pH-Wert des auf 15% verdünnten Latex auf den Wert von 1 zu bringen. Der Latex wird gerührt, bis ein Gel erhalten wird.

**[0061]** Nachdem das Gel erzeugt worden ist, werden 30 l Wasser bei einer Temperatur von 24°C zugegeben, um die vorbestimmte Verdünnung zu erreichen, versetzt mit 20%iger HNO<sub>3</sub>, um den pH-Wert der wässrigen Phase auf den Wert von 1 zu bringen.

**[0062]** Das Wasser/Gel-Gemisch wird 5 min lang unter Röhren gesetzt, das ausreichend ist, um das Gel in Flocken auseinander zu brechen und so, um sie in engem Kontakt mit dem Wasser ohne Flotieren zu lassen (spezifische Rührleistung 0,5 kW/m<sup>3</sup>).

**[0063]** Wenn das Röhren abgebrochen wird und das Polymer (Gel) dekantiert wird, werden 30 l Wasser von der überstehenden Schicht entfernt.

**[0064]** Das Waschverfahren wird weitere zweimal wiederholt.

**[0065]** Anschließend wird das Gemisch bis zum Erhalten der Pulverflotation durch Anwenden einer spezifischen Leistung von 3 kW/m<sup>3</sup> gerührt. Das Röhren wird abgebrochen, und das unten befindliche Wasser wird

vom nassen Feinpulver getrennt.

**[0066]** In Tabelle 1 sind die Bedingungen, bei denen das Koagulieren stattfindet, zusammengefasst.

**[0067]** Das nasse Pulver (Feuchtigkeit 50 Gewichts-%), das mit den vorstehenden analytischen Verfahren analysiert wird, weist den in Tabelle 2 aufgeführten Fe-Kationen- und Ammoniumperfluorooctanoatgehalt auf.

**[0068]** 4,5 kg des erhaltenen nassen Pulvers werden in einem statischen Ofen 1200 min lang bei 130°C, auf eine PTFE-beschichtete AISI 316-Hürde gelegt, getrocknet (Pulverdicke auf der Hürde: 3 cm).

**[0069]** In Tabelle 1A sind die Bedingungen, bei denen das Trocknen stattfindet, zusammengefasst.

**[0070]** Die an dem getrockneten Pulver durchgeföhrten Bestimmungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

**[0071]** Wenn der Fe-Gehalt niedriger ist als 1 ppm, ist auch der Gehalt aller anderen vorhandenen Kationen bestimmt worden. Die Gesamtmenge der vorhandenen Kationen ist niedriger als 1 ppm.

**[0072]** Das getrocknete Pulver wird durch Kapillarviskosimeter mit Verkleinerungsverhältnis 1:100 charakterisiert. Der so erhaltene viskosimetrische Druck beträgt 8,3 MPa.

**[0073]** Das Aussehen des hergestellten Gegenstandes ist sehr gut und zeigt keine Defekte.

## BEISPIEL 2

Gelwaschen vom PTFE-Latex, Koagulieren und Trocknen in einem statischen belüfteten Ofen, PEEK-Gewebeträger bei 130°C für 20 min

**[0074]** Das Koagulieren wie in Beispiel 1 wird wiederholt. Siehe Tabelle 1 und Tabelle 2.

**[0075]** 4,5 kg nasses Pulver werden in einem statischen belüfteten Ofen getrocknet. Der Träger, auf den das Pulver gegeben wird, ist ein PEEK-(Polyetherethylketon-)Gewebe, die Pulverdicke beträgt 3 cm, die Trocknungstemperatur beträgt 130°C bei einer Verweilzeit von 20 min.

**[0076]** In Tabelle 1A sind die Bedingungen, die für das Pulvertrocknen verwendet wurden, zusammengefasst.

**[0077]** Das erhaltene trockene Pulver, auf Verunreinigungen analysiert, zeigt einen Gehalt an Fe-Kationen und Ammoniumperfluorooctanoat wie in Tabelle 3 aufgeführt.

**[0078]** Wenn der Fe-Gehalt niedriger ist als 1 ppm, ist auch der Gehalt aller anderen vorhandenen Kationen bestimmt worden. Die Gesamtmenge der vorhandenen Kationen ist niedriger als 1 ppm.

**[0079]** Tabelle 3 zeigt, dass es keine wesentlichen Unterschiede, den Gehalt dieser Verunreinigungen betrachtend, bezüglich Beispiel 1 gibt.

**[0080]** Das getrocknete Pulver wird durch Kapillarviskosimeter unter den gleichen vorstehenden Bedingungen charakterisiert. Der so erhaltene viskosimetrische Druck beträgt 8,4 MPa, wie der vom vorhergehenden Beispiel. Das Aussehen des hergestellten Gegenstandes ist sehr gut und ohne Defekte.

## BEISPIEL 3 (Vergleich)

Koagulieren von PTFE-Latex, Pulverwaschen und Trocknen in einem statischen belüfteten Ofen, PEEK-Gewebeträger, bei 130°C für 20 min

**[0081]** In einen 50-l-Reaktor werden 5,9 l Latex von Beispiel 1A gefüllt und Wasser bis zum Erhalt von 15 l Latex in einer Konzentration von 15 Gewichts-% und einer Temperatur von 24°C.

**[0082]** Das Gemisch wird unter mechanisches Röhren gesetzt (schräggestellter Blattrührer) und mit 20%iger HNO<sub>3</sub> versetzt, um den pH-Wert des auf 15% verdünnten Latex auf den Wert von 1 zu bringen. Der Latex wird bis zum Erhalt von Pulverflotierung durch Anwenden einer spezifischen Leistung von kW/m<sup>3</sup> auf den Rührer gerührt. Schließlich wird das Röhren abgebrochen, und das Wasser, das sich unter dem Pulver befindet, wird

vom nassen Feinpulver getrennt.

**[0083]** Das nasse Pulver wird für eine Zeitdauer von 5 min dem Waschen unterzogen, unter Rühren durch Anwenden einer spezifischen Leistung von  $3 \text{ kW/m}^3$ , mit 30 l einer wässrigen Lösung bei einer Temperatur von  $24^\circ\text{C}$ , mit 20%iger  $\text{HNO}_3$  angesäuert, um den pH-Wert der wässrigen Phase auf den Wert von 1 zu bringen.

**[0084]** Zuletzt werden 30 l Waschwasser entfernt.

**[0085]** Das Waschverfahren wird weitere zweimal wiederholt.

**[0086]** In Tabelle 1 sind die Bedingungen, bei denen das Koagulieren stattfindet, zusammengefasst.

**[0087]** Das nasse Pulver, das mit den in den Charakterisierungsbeispielen erläuterten Verfahren analysiert wird, weist den in Tabelle 2 aufgeführten Fe-Kationen- und Ammoniumperfluoroctanoatgehalt auf.

**[0088]** 4,5 kg des nassen Pulvers werden in einem statischen belüfteten Ofen getrocknet. Der Träger, auf den das Pulver gegeben wird, ist ein PEEK-Gewebe, die Pulverdicke beträgt 3 cm, die Trocknungstemperatur beträgt  $130^\circ\text{C}$ , die Zeit 20 min.

**[0089]** In Tabelle 1A sind die Bedingungen, die zum Trocknen des Pulvers verwendet wurden, zusammengefasst.

**[0090]** Das trockene Pulver weist einen Gehalt an Fe-Kationen und Ammoniumperfluoroctanoat wie in Tabelle 3 aufgeführt auf. Tabelle 3 zeigt, dass der Fe-Kationengehalt höher als 1 ppm ist, und die Restmenge von PFOA liegt über der Nachweisgrenze des Messinstruments.

**[0091]** Deshalb zeigen die Ergebnisse von Beispiel 1 und 2 im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 3, dass das Gelwaschen ein kritischer Schritt ist, um ein Pulver mit den nötigen Voraussetzungen zur Verwendung in der Halbleiterindustrie zu erhalten.

#### BEISPIEL 4 (Vergleich)

Koagulieren von PTFE-Latex unter Verwendung eines anderen Elektrolyten als in Beispiel 3 (Vergleich), Pulverwaschen und Trocknen in einem statischen belüfteten Ofen, PEEK-Gewebeträger, bei  $130^\circ\text{C}$  für 20 min

**[0092]** In einen 50-l-Reaktor werden 5,9 l Latex von Beispiel 1A gefüllt und Wasser bis zum Erhalt von 15 l Latex in einer Konzentration von 15 Gewichts-% und einer Temperatur von  $24^\circ\text{C}$ . Das Gemisch wird unter mechanisches Rühren gesetzt (schräggestellter Blattrührer) und unter Rühren mit einer 15%igen  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt, um den pH-Wert des auf 15% verdünnten Latex auf 8 zu bringen. Der Latex wird bis zum Erhalt von Pulverflotierung durch Anwenden einer spezifischen Rührleistung von  $3 \text{ kW/m}^3$  gerührt. Das Rühren wird abgebrochen, und das unten befindliche Wasser wird vom nassen Feinpulver getrennt.

**[0093]** Das nasse Pulver wird dem Waschen mit 30 l Wasser mit einem pH-Wert von etwa 7, das eine Temperatur non  $24^\circ\text{C}$  hat, unterzogen. Rühren wird 5 min lang durch Anwenden einer spezifischen Leistung von  $3 \text{ kW/m}^3$  beibehalten.

**[0094]** Wenn das Rühren abgebrochen wird, werden 30 l wässrige Lösung entfernt.

**[0095]** Das Waschverfahren wird weitere zweimal wiederholt.

**[0096]** In Tabelle 1 sind die Bedingungen, bei denen das Koagulieren stattfindet, zusammengefasst.

**[0097]** Das nasse Pulver, das mit den in den Charakterisierungsbeispielen erläuterten Verfahren analysiert wird, weist den in Tabelle 2 aufgeführten Fe-Kationen- und Ammoniumperfluoroctanoatgehalt auf.

**[0098]** 4,5 kg des nassen Pulvers werden in einem statischen belüfteten Ofen getrocknet. Der Träger, auf den das Pulver gegeben wird, ist ein PEEK-Gewebe, die Pulverdicke beträgt 3 cm, die Trocknungstemperatur beträgt  $130^\circ\text{C}$  für eine Zeitdauer von 20 min.

**[0099]** In Tabelle 1A sind die Bedingungen, die zum Trocknen des Pulvers verwendet wurden, zusammenge-

fasst.

**[0100]** Das trockene Pulver weist einen Gehalt an Fe-Kationen und Ammoniumperfluorooctanoat wie in Tabelle 3 aufgeführt auf. Tabelle 3 zeigt, dass der Fe-Kationengehalt höher als 1 ppm ist, und die Restmenge von PFOA liegt über der Nachweisgrenze des Messinstruments.

**[0101]** Die gleichen Kommentare von Beispiel 3 können wiederholt werden.

**[0102]** Das getrocknete Pulver wird mit Kapillarviskosimeter R:R 1:100 charakterisiert. Der so erhaltene viskosimetrische Druck beträgt 9,3 MPa.

#### BEISPIEL 5 (Vergleich)

Koagulieren von PTFE-Latex unter Verwendung des gleichen Elektrolyten von Beispiel 4 (Vergleich), Pulverwaschen und Trocknen in einem statischen belüfteten Ofen, PEEK-Gewebeträger, bei 190°C für 20 min

**[0103]** Das Koagulieren wird wie in Vergleichsbeispiel 4 wiederholt. Siehe Tabellen 1 und 2.

**[0104]** 4,5 kg des nassen Pulvers werden in einem statischen belüfteten Ofen getrocknet. Der Träger, auf den das Pulver gegeben wird, ist ein PEEK-Gewebe, die Pulverdicke beträgt 3 cm, die Trocknungstemperatur beträgt 190°C mit einer Verweilzeit von 20 min.

**[0105]** In Tabelle 1A sind die Bedingungen, die zum Trocknen des Pulvers verwendet wurden, zusammengefasst.

**[0106]** Der Gehalt an Fe-Kationen und Ammoniumperfluorooctanoat ist in Tabelle 3 aufgeführt. Der Salzgehalt liegt über der Grenze.

**[0107]** Das getrocknete Pulver wird mit Kapillarviskosimeter R:R 1:100 charakterisiert. Der so erhaltene viskosimetrische Druck beträgt 11,3 MPa, und er ist deshalb viel höher als der der erfundungsgemäßen Beispiele. Der hergestellte Gegenstand zeigt viele Defekte (z.B. Rauheit), und er ist deshalb nicht akzeptabel.

#### BEISPIEL 6

**[0108]** In einen 50-Liter-Reaktor werden 6,2 l Latex aus Beispiel 1B und Wasser gefüllt bis zum Erhalt von 15 l Latex in einer Konzentration von 15 Gewichts-% und einer Temperatur von 24°C. Das Gemisch wird unter mechanisches Rühren gesetzt (geneigter Blattrührer – spezifische Rührleistung 3 kW/m<sup>3</sup>) und wird unter Rühren mit 20%iger HNO<sub>3</sub> versetzt, um den pH-Wert des auf 14,7% verdünnten Latex auf den Wert von 0,6 zu bringen. Der Latex wird gerührt, bis ein Gel erhalten wird.

**[0109]** Nachdem das Gel erzeugt worden ist, werden 30 l Wasser bei einer Temperatur von 24°C zugegeben, um die vorbestimmte Verdünnung zu erreichen, der pH-Wert der Gesamtmenge der wässrigen Phase beträgt 1.

**[0110]** Das Wasser/Gel-Gemisch wird 5 min lang unter Rühren gesetzt, das ausreichend ist, um das Gel in Flocken auseinander zu brechen und so, um sie in engem Kontakt mit Wasser ohne Flotieren zu lassen (spezifische Rührleistung 0,5 kW/m<sup>3</sup>). Wenn das Rühren abgebrochen wird und das Polymer (Gel) dekantiert wird, werden 35 l Wasser vom Überstand entfernt.

**[0111]** Das Waschverfahren wird wiederholt: 35 l Wasser werden bei einer Temperatur von 24°C zugegeben, um die vorbestimmte Verdünnung, bezogen auf das erste Waschen, zu erreichen. Das Wasser/Gel-Gemisch wird 5 min lang unter Rühren wie bei vorherigen Waschen gesetzt; wenn das Rühren abgebrochen und das Polymer (Gel) dekantiert wird, werden 35 l Wasser vom Überstand entfernt. Dieses Verfahren (35 l Wasser) wird weitere dreimal wiederholt. Anschließend wird bis zum Erhalten der Pulverflotation durch Anwenden einer spezifischen Leistung von 3 kW/m<sup>3</sup> gerührt. Das Rühren wird abgebrochen, und das sich unten befindende Wasser wird vom nassen Feinpulver getrennt.

**[0112]** Die Wässer sind durch Sulfatbestimmung analysiert worden. Die Sulfatwerte aus den Wasseranalysen bezogen auf die Sulfatmenge, die auf dem Pulver nach jedem Waschen vorhanden war, sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Werte zeigen, dass durch Erhöhen der Anzahl der Wäschen die Menge an Sulfaten abnimmt.

[0113] Das nach der vierten Wäsche erhaltene nasse Pulver ist schon frei vom Initiator. Das nasse Pulver (Wassergehalt 55 Gewichts-%) hat einen Gehalt an Ammoniumperfluoroctanoat von 1785 ppm (3970 ppm bezogen auf das trockene Polymer). Siehe Tabelle 2.

[0114] In Tabelle 1 sind die Bedingungen, bei denen das Koagulieren stattfindet, zusammengefasst.

[0115] 4,5 kg des erhaltenen Pulvers werden in einem statischen belüfteten Ofen getrocknet. Der Träger, auf den das Pulver gegeben wird, ist ein PEEK-Gewebe, die Pulverdicke beträgt 3 cm, die Trocknungstemperatur beträgt 130°C, die Verweilzeit beträgt 20 min.

[0116] In Tabelle 1A sind die Bedingungen, bei denen das Trocknen des Pulvers stattfindet, aufgeführt. In dem trockenen Polymer sind nicht nachweisbare Restmengen von PFOA und Sulfaten (Tabelle 3).

[0117] Das getrocknete Pulver wird durch Kapillarviskosimeter mit Verkleinerungsverhältnis 1:1600 charakterisiert. Der so erhaltene viskosimetrische Druck beträgt 43 MPa.

[0118] Das Aussehen des hergestellten Gegenstandes ist sehr gut und zeigt keine Defekte.

#### BEISPIEL 7

[0119] Das Koagulieren wird wie in Beispiel 6 wiederholt und das erhaltene nasse Pulver ist wie in Beispiel 6 aufgeführt.

[0120] 9 kg des erhaltenen Pulvers werden in einem statischen belüfteten Ofen getrocknet. Der Träger, auf den das Pulver gegeben wird, ist ein PEEK-Gewebe, die Pulverdicke beträgt 6 cm. Die Trocknungstemperatur beträgt 130°C mit einer Verweilzeit von 20 min.

[0121] In Tabelle 1A sind die Bedingungen, bei denen das Trocknen stattfindet, aufgeführt.

[0122] Die PFOA- und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Restmengen in trockenem Polymer sind nicht nachweisbar (Tabelle 3).

[0123] Das getrocknete Pulver wird durch Kapillarviskosimeter mit den vorstehend beschriebenen Verfahren charakterisiert. Der so erhaltene viskosimetrische Druck beträgt 43 MPa.

[0124] Das Aussehen des hergestellten Gegenstandes ist sehr gut und ohne Defekte.

#### BEISPIEL 8 (Vergleich)

[0125] In einen 50-Liter-Reaktor werden 6 l Latex aus Beispiel 1B und Wasser gefüllt bis zum Erhalt von 15 l Latex in einer Konzentration von 14,7 Gewichts-% und einer Temperatur von 24°C.

[0126] Das Gemisch wird unter mechanisches Rühren gesetzt (geneigter Blattrührer) und wird mit 20%iger HNO<sub>3</sub> versetzt, um den pH-Wert des auf 15% verdünnten Latex auf den Wert von 1 zu bringen. Der Latex wird bis zum Erhalt von Pulverflotieren unter Anwenden einer spezifischen Leistung von 3 kW/m<sup>3</sup> auf den Rührer gerührt. Schließlich wird das Rühren abgebrochen, und das Wasser, das sich unter dem Pulver befindet, wird vom nassen Feinpulver getrennt.

[0127] Das nasse Pulver wird für eine Zeitspanne von 5 min dem Waschen unter Rühren unter Anwendung einer spezifischen Leistung von 3 kW/m<sup>3</sup>, mit 35 l Wasser bei einer Temperatur von 24°C unterzogen.

[0128] Zuletzt werden 35 l Waschwasser entfernt. Das Waschverfahren wird weitere viermal wiederholt.

[0129] In Tabelle 1 sind die Bedingungen bei denen das Koagulieren stattfindet, aufgeführt.

[0130] Die Sulfatwerte in den Wäschern sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Daten zeigen, dass nach 4 Wäschern die Menge an Sulfaten nicht weiter abnimmt.

[0131] Das nasse Pulver zeigt einen Gehalt an SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> von 0,9 ppm (2 ppm bezogen auf das trockene Polymer) und an Ammoniumperfluoroctanoat von 1790 ppm (3980 ppm bezogen auf das trockene Polymer), wie in Tabelle 2 aufgeführt.

**[0132]** 4,5 kg des nassen Pulvers werden in einem statischen belüfteten Ofen getrocknet. Der Träger, auf den das Pulver gegeben wird, ist ein PEEK-Gewebe, die Pulverdicke beträgt 3 cm, die Trocknungstemperatur beträgt 130°C, die Verweilzeit beträgt 20 min.

**[0133]** In Tabelle 1A sind die Bedingungen, die zum Trocknen des Pulvers verwendet werden, aufgeführt. Das trockene Pulver weist einen Gehalt an  $\text{SO}_4^{2-}$  von 1,5 ppm und Ammoniumperfluorooctanoat von 25 ppm auf (Tabelle 3). Das getrocknete Pulver wird durch Kapillarviskosimeter unter den gleichen, vorstehend beschriebenen Bedingungen charakterisiert. Der so erhaltene viskosimetrische Druck beträgt 43 MPa.

Tabelle 1

in den Beispielen verwendete Koagulierungsbedingungen							
Beispiel	PTFE-Konz. Gew.-%	Elektrolyt		spezifische Rührleistung bei der Gelbildung kW/m <sup>3</sup>	wässrige Lösung		spez. Rührleistung beim Waschschrif t kW/m <sup>3</sup>
		Art	pH		l/kg PTFE	pH	
1	15	HNO <sub>3</sub>	1	3	42	1	0,5
2	15	HNO <sub>3</sub>	1	3	42	1	0,5
3 (Vgl.)	15	HNO <sub>3</sub>	1	3	42	1	3
4 (Vgl.)	15	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8	3	42	7	3
5 (Vgl.)	15	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8	3	42	7	3
6	15	HNO <sub>3</sub>	1	3	71	7	0,5
7	15	HNO <sub>3</sub>	1	3	71	7	0,5
8 (Vgl.)	15	HNO <sub>3</sub>	1	3	71	7	3

Tabelle 1A

in den Beispielen verwendete Trocknungsbedingungen: Dicke 3 cm in allen Beispielen, außer Beispiel 7, wo sie 6 cm betrug				
Beispiel	Träger		T °C	Zeit min
	Art	Material		
1	Hürde	AISI PTFE-beschichtet	130	1200
2	Gewebe	PEEK	130	20
3 (Vgl.)	Gewebe	PEEK	130	20
4 (Vgl.)	Gewebe	PEEK	130	20
5 (Vgl.)	Gewebe	PEEK	190	20
6	Gewebe	PEEK	130	20
7	Gewebe	PEEK	130	20
8 (Vgl.)	Gewebe	PEEK	130	20

Tabelle 2

Restmengen an grenzflächenaktivem Mittel (PFOA) und an Fe-Kation oder SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> umgerechnet in die Polymermenge			
Beispiele	Fe ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ppm	PFOA ppm
1 – 2	0,4	-	4430
3 (Vgl.)	2,7	-	4530
4 – 5 (Vgl.)	2,5	-	4480
6 – 7	-	nicht nachweisbar	3970
8 (Vgl.)	-	2	3980

Tabelle 3

Restmengen an grenzflächenaktivem Mittel (PFOA) und Fe-Kation oder SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> in getrockneten Pulvern, Extrusionsdruck des Feinpulvers (Kapillarviskosimetrie: Verkleinerungsverhältnis 1:100 für Beispiele 1, 2, 3 (Vgl.), 4 (Vgl.), 5 (Vgl.), Verkleinerungsverhältnis 1:1600 für Beispiele 6 bis 8)				
Beispiel	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ppm	Fe ppm	PFOA ppm	Kapillar-viskosimetrie MPa RR 1:1600
1	-	0,3	< 10	8,3
2	-	0,3	< 10	8,4
3 (Vgl.)	-	1,4	30	8,8
4 (Vgl.)	-	1,5	50	9,3
5 (Vgl.)	-	1,1	< 10	11,3
6	nicht nachweisbar	-	< 10	43
7	nicht nachweisbar	-	< 10	43
8 (Vgl.)	1,5	-	25	43

Tabelle 4

	pH-Wert	$\text{SO}_4^{2-}$ bezogen auf trockenes Polymer ppm
<b>Beispiel 6</b>		
Latex/Gel	1	7
nach der 1. Wäsche	1,7	1,5
nach der 2. Wäsche	2,4	0,3
nach der 3. Wäsche	3,1	0,05
nach der 4. Wäsche	3,8	nicht nachweisbar
nach der 5. Wäsche	4,4	nicht nachweisbar
<b>Vergleichsbeispiel 8</b>		
Latex	1	7
nach der 1. Wäsche	1,5	4
nach der 2. Wäsche	2,5	2,5
nach der 3. Wäsche	2,7	2,4
nach der 4. Wäsche	2,8	2
nach der 5. Wäsche	3	2

**Patentansprüche**

1. Verfahren zum Erhalten von nicht-thermisch verarbeitbaren Feinpulvern eines homopolymeren oder modifizierten PTFEs, umfassend die folgenden Schritte:

E) Erhalten des Polymerlatex in Gelform;

F) Waschen des Polymergels mit sauren wässrigen Lösungen oder neutralen wässrigen Lösungen mit einem pH-Wert von 0,5 bis 7, vorzugsweise von 1 bis 4;

G) Granulieren des gewaschenen Gels durch mechanisches Rühren bei einer spezifischen Leistung in dem Bereich von 1,5 bis 10 kW/m<sup>3</sup> bis zur Flotation des PTFE-Feinpulvers, und Trennen des flotierten Feinpulvers;

H) Trocknen des flotierten Feinpulvers in einem belüfteten Ofen bei einer Trocknungstemperatur in dem Bereich von 90°C bis 160°C, vorzugsweise von 105°C bis 150°C.

2. Verfahren nach Anspruch 1, das chargenweise oder auf kontinuierliche Weise durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, das chargenweise durchgeführt wird, wobei Schritt A) zum Erhalten des Polymerlatex in Gelform umfasst:

– Verdünnen des Latex, der aus der Dispersionpolymerisation erhalten wurde, auf eine Konzentration von 2 bis 25 Gew.-% PTFE, vorzugsweise von 8 bis 20 Gew.-% PTFE; wobei die Temperatur des verdünnten Latex 5°C bis 35°C, vorzugsweise 15°C bis 30°C, beträgt;

– gegebenenfalls Filtrieren des verdünnten Latex;

– mechanisches Rühren des Latex unter Verwendung einer spezifischen Leistung von 1,5 bis 10 kW/m<sup>3</sup>;

– Zugeben eines Säureelektrolyten, vorzugsweise Salpetersäure, und Herstellen einer Dispersion mit pH-Wert von 0 bis 3,5, vorzugsweise von 1 bis 3;

– Fortführen des mechanischen Rührens bei der vorstehenden spezifischen Leistung bis zur Gelbildung.

4. Chargenweises Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei der Waschschrift B) die folgenden Schritte umfasst:

1) Unterbrechen des mechanischen Rührens und Zugeben einer wie in B) angegebenen wässrigen Lösung in einer Menge von 100 bis 200 Volumeneilen der Lösung pro 100 Volumeneilen des Polymergels;

2) anschließendes mechanisches Rühren des Gels unter Verwendung einer spezifischen Leistung im Allgemeinen in dem Bereich von 0,2 bis 2 kW/m<sup>3</sup> für eine Zeitdauer im Allgemeinen von 1 bis 10 Minuten;

3) Unterbrechen des Rührens, Dekantieren des geflockten Gels und Entfernen des überstehenden Wassers; wobei der Waschschrift B) im Allgemeinen 1 bis 10 Mal, vorzugsweise 3 bis 8 Mal, wiederholt wird.

5. Chargenweises Verfahren nach den Ansprüche 1 bis 4, wobei der Granulierschritt C) des gewaschenen Gels die folgenden Schritte umfasst:

- mechanisches Rühren des gewaschenen Gels unter Verwendung einer spezifischen Leistung von 1,5 bis 10 kW/m<sup>3</sup>, gegebenenfalls Zugeben eines anderen Säureelektrolyten; wobei die Geltemperatur 5°C bis 35°C, vorzugsweise 15°C bis 30°C, beträgt; Fortsetzen des mechanischen Rührens bis zur vollständigen Granulierung und Flotation des Feinpulvers;
- Unterbrechen des Rührens und Trennen der wässrigen Phase, die dem flotierten Feinpulver unterliegt.

6. Kontinuierliches Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei Schritt A) zum Erhalten des Polymerlatex in Gelform die folgenden Schritte umfasst:

- a1) Verdünnen eines PTFE Latex, der aus der Dispersions(Emulsions-)polymerisation erhalten wurde, in einer Hubvorrichtung, auf eine Konzentration von 5 bis 25 % (Gew./Gew.) PTFE, und gegebenenfalls Filtrieren des verdünnten Latex,
- b1) unter Druck setzen des Latex in der Hubvorrichtung durch ein Inertgas bis auf einen Druck, bezogen auf den Atmosphärendruck, in dem Bereich von 3 bis 40 kg/cm<sup>2</sup> (0,3 bis 4 MPa),
- c1) Zugeben einer Lösung eines Säureelektrolyten, vorzugsweise Salpetersäure, zu dem PTFE-Latex in einem kontinuierlichen Mischer, so dass der pH-Wert 1 bis 4 beträgt,
- d1) Fließen des Latex von dem Mischer durch eine Kapillarröhre zur Herstellung des Gels.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei das modifizierte PTFE, das die nicht-thermisch verarbeitbaren Feinpulver bildet, hydrierte und/oder fluorierte Comonomere mit mindestens einer Ungesättigtheit vom Ethylentyp in einer Menge von 0 bis 3 Mol-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Mol-%, enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die hydrierten Comonomere aus Ethylen, Propylen, Acrylmonomeren, vorzugsweise Methylmethacrylat, (Meth)Acrylsäure, Butylacrylat, Hydroxyethylhexylacrylat, und Styrolmonomeren ausgewählt sind.

9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die fluorierten Comonomere aus den folgenden ausgewählt sind:

- C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> Perfluorolefinen, vorzugsweise Hexafluorpropen (HFP);
- C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> hydrierten Fluorolefinen, ausgewählt aus Vinylfluorid (VF), Vinylidenfluorid (VDF), Trifluorethylen, Hexafluorisobuten und Perfluoralkylethylen CH<sub>2</sub>=CH-R<sub>f</sub>, wobei R<sub>f</sub> ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Perfluoralkylrest ist;
- C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> Chlor- und/oder Brom- und/oder Iod-Fluorolefinen, vorzugsweise Chlortrifluorethylen (CTFE);
- (Per)fluoralkylvinyletherverbindungen (PAVE) CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>f</sub>, wobei R<sub>f</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (Per)fluoralkylrest, vorzugsweise CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, ist;
- (Per)fluor-oxyalkylvinyletherverbindungen CF<sub>2</sub>=CFOX, wobei X ein C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Alkylrest, ein C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Oxyalkylrest, ein C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> (Per)fluor-oxyalkylrest mit einem oder mehreren Etherresten, vorzugsweise Perfluor-2-propoxypropyl ist;
- Fluordioxolen, vorzugsweise Perfluordioxolen;
- nicht konjugierten Dienen des Typs: CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF=CF<sub>2</sub>, CFX<sup>1</sup>=CX<sup>2</sup>OCX<sup>3</sup>X<sup>4</sup>OCX<sup>2</sup>=CX<sup>1</sup>F, wobei X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup>, gleich oder verschieden voneinander, F, Cl oder H sind; X<sup>3</sup> und X<sup>4</sup>, gleich oder verschieden voneinander, F oder CF<sub>3</sub> sind, welche während der Polymerisation cyclopolymerisieren;
- Fluorvinyletherverbindungen (MOVE) der allgemeinen Formel: CFX<sub>AI</sub>=CX<sub>AI</sub>OCF<sub>2</sub>OR<sub>AI</sub> (A-I), wobei R<sub>AI</sub> ein C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> geradkettiger oder verzweigter oder C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> cyclischer (Per)fluoralkylrest, oder ein C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> geradkettiger oder verzweigter (Per)fluoroxyalkylrest, der 1 bis 3 Sauerstoffatome enthält, ist; wenn der Rest R<sub>AI</sub> ein wie vorstehend definierter Fluoralkyl- oder Fluoroxyalkylrest ist, er 1 bis 2 Atome, gleich oder verschieden, ausgewählt aus den folgenden: H, Cl, Br, I, enthalten kann; X<sub>AI</sub> = F, H; Verbindungen der allgemeinen Formel CF-X<sub>AI</sub>=CX<sub>AI</sub>OCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Y<sub>AI</sub> (A-II) sind bevorzugt, wobei Y<sub>AI</sub> = F, OCF<sub>3</sub>; X<sub>AI</sub> wie vorstehend; insbesondere sind (MOVE I) CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (A-III) und (MOVE II) CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub> (A-IV) bevorzugt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Säureelektrolyt eine anorganische Säure, vorzugsweise Salpeter- oder Salzsäure, stärker bevorzugt Salpetersäure, ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in dem Trocknungsschritt D) die verwendeten Substanzen, die in direkten Kontakt mit dem PTFE Feinpulver gebracht werden, Polymere, ausgewählt aus PTFE, PVDF, FEP (gegebenenfalls mit Vinylethern modifiziert), PFA, MFA und PEEK, sind.

12. PTFE oder modifizierte PTFE-Feinpulver, erhältlich nach Anspruch 1, mit einer Restmenge an anorganischen Kationen < 1 ppm und grenzflächenaktiven Mitteln < 10 ppm, wobei die PTFE-Feinpulver die Herstellung gefertigter Gegenstände frei von anorganischen Verunreinigungen und von Oberflächendefekten durch Schmierextrusion unter Verwendung von niedrigem Extrusionsdruck gestatten.

13. Verwendung der PTFE- oder modifizierten PTFE-Feinpulver nach Anspruch 12 bei der Schmierextrusion.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen