



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004134328/04, 05.05.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.05.2003

(30) Конвенционный приоритет:
22.05.2002 (пп.1-12) EP 02100547.5

(43) Дата публикации заявки: 10.07.2005

(45) Опубликовано: 20.03.2008 Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 00/35971 A1, 22.06.2000. WO
01/57100 A1, 09.08.2001. US 2002/0013438 A1,
31.01.2002. RU 2141490 C1, 20.11.1999.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
22.12.2004

(86) Заявка РСТ:
US 03/13839 (05.05.2003)

(87) Публикация РСТ:
WO 03/099879 (04.12.2003)

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

(72) Автор(ы):

ЕПШ Ребекка (US),
ХИНТЗЕР Клаус (US),
ЛЕР Гернот (US),
ШВЕРТФЕГЕР Вернер (US)

(73) Патентообладатель(и):

3М Инновейтив Пропертиз Компани (US)

(54) ПРОЦЕСС, УМЕНЬШАЮЩИЙ КОЛИЧЕСТВО ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В ВОДНЫХ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЯХ

(57) Реферат:

Изобретение описывает способ уменьшения количества фторированного эмульгатора в водной фторполимерной дисперсии путем обеспечения контактирования водной фторполимерной дисперсии с анионообменной смолой в нефиксированном слое смолы, содержащий стадии смешивания водной фторполимерной дисперсии с поверхностно-активным веществом для стабилизации фторполимерной дисперсии в процессе ее контактирования с анионообменной смолой; обеспечения контактирования водной фторполимерной дисперсии с анионообменной смолой путем встряхивания водной фторполимерной дисперсии с анионообменной смолой в течение менее 4 часов для уменьшения

количества фторированного эмульгатора в водной фторполимерной дисперсии и отделения анионообменной смолы от водной фторполимерной дисперсии. Также описан постоянно или периодически осуществляемый способ, содержащий дополнительно стадию по крайней мере однократного повторного использования отделенной анионообменной смолы без регенерации. Предложенные способы направлены на снижение количества фторированного поверхностно-активного вещества в водных фторполимерных дисперсиях, в частности, настоящее изобретение описывает более экономичный способ снижения содержания фторированного поверхностно-активного вещества. 2 н. и 10 з.п. ф-лы, 6 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004134328/04, 05.05.2003**(24) Effective date for property rights: **05.05.2003**(30) Priority:
22.05.2002 (cl.1-12) EP 02100547.5(43) Application published: **10.07.2005**(45) Date of publication: **20.03.2008 Bull. 8**(85) Commencement of national phase: **22.12.2004**(86) PCT application:
US 03/13839 (05.05.2003)(87) PCT publication:
WO 03/099879 (04.12.2003)Mail address:
**125009, Moskva, Romanov per., 4, str. 2,
Skvajr, Sanders ehnd Dempfi (Moskva) LLS,
pat.pov. O.M.Bezrukovoj**

(72) Inventor(s):

**EPSh Rebekka (US),
KhINTZER Klaus (US),
LER Gernot (US),
ShVERTFEGER Verner (US)**

(73) Proprietor(s):

3M Innovejtiv Propertiz Kompani (US)(54) **PROCESS DECREASING AMOUNT OF FLUORO-CONTAINING SURFACTANT IN AQUEOUS FLUOROPOLYMERIC DISPERSIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology.

SUBSTANCE: invention describes a method for decreasing the amount of a fluorinated emulsifier by providing contact of aqueous fluoropolymeric dispersion with anion-exchange resin in non-fixed resin layer. Method involves steps for mixing aqueous fluoropolymeric dispersion with a surfactant for stabilization of fluoropolymeric dispersion in process for its contacting with anion-exchange resin; providing the contact of aqueous fluoropolymeric dispersion with anion-exchange resin by shaking an aqueous fluoropolymeric dispersion with anion-exchange resin for less 4 h to decline the amount

fluorinated emulsifier in aqueous fluoropolymeric dispersion and to separate anion-exchange resin from aqueous fluoropolymeric dispersion. Also, invention describes the constant or periodically carried out method involving the additional step of at least a single repeated using the separated anion-exchange resin without its regeneration. Proposed methods are directed for decreasing amount of fluorinated surfactant in aqueous fluoropolymeric dispersions, in particular, the invention describes the more economy method for decreasing the content of fluorinated surfactant.

EFFECT: improved method for decreasing amount of emulsifier.

12 cl, 6 tbl, 6 ex

1. Область применения изобретения

Содержанием настоящего изобретения является процесс, направленный на снижение количества фторированного поверхностно-активного вещества в водных фторполимерных дисперсиях. В частности, настоящее изобретение описывает более экономичный способ

5 снижения содержания фторированного поверхностно-активного вещества.

2. Предпосылки изобретения

Фторполимеры, т.е. полимеры, в химическую структуру которых входят атомы фтора, известны давно и нашли широкое применение благодаря таким полезным свойствам, как жаропрочность, химическая стабильность, устойчивость к неблагоприятным

10 метеоусловиям и УФ-излучению. Различные фторполимеры описаны, в частности, в книге "Современные фторполимеры" под ред. Д.Шейрса ("Modern Fluoropolymers"; edited by John Scheirs, Wiley Science, 1997). Углеродная цепь фторполимеров может быть фторирована частично, но, как правило, не менее чем на 40% в/в, или полностью. В качестве

15 примеров фторсодержащих полимеров можно назвать политетрафторэтилен (ПТФЭ), сополимеры тетрафторэтилена (ТФЭ) и гексафторпропилен (ГФП) (ФЭП-полимеры), перфторалкокси-сополимеры (ПФА), этилентетрафторэтиленовые (ЭТФЭ) сополимеры, терполимеры тетрафторэтилена, гексафторпропилена и винилидинфторида (ТГВ) и поливинилидинфторид-полимеры (ПВДФ).

Фторполимеры можно использовать в качестве покрытия, придающего различным

20 изделиям и поверхностям такие полезные свойства, как устойчивость к агрессивным химическим веществам, сложным метеоусловиям, органическим растворителям, а также водоотталкивающую способность. Например, водоземulsionные составы фторполимеров можно использовать для обработки кухонной посуды, пропитки тканей и материалов, в том числе стекловолокна, для покрытия бумажных или полимерных материалов. Для многих из

25 этих областей применения фторполимеров, в частности для покрытия различных субстратов, необходимы фторполимерные дисперсии очень высокой степени чистоты. Даже очень небольшие количества примесей могут привести к дефектам покрытий.

Для получения водных дисперсий фторполимеров часто используется способ полимеризации в водной эмульсии одного, двух или нескольких фторированных мономеров

30 с последующим концентрированием для повышения содержания твердого вещества в дисперсии, полученной после эмульсионной полимеризации. Водоземulsionная полимеризация фторированных мономеров обычно проводится с применением фторированного поверхностно-активного вещества. Чаще всего в качестве фторированного поверхностно-активного вещества используют перфтороктановую кислоту и ее соли,

35 например перфторкаприлат аммония.

Кроме того, в качестве фторированного поверхностно-активного вещества используют перфторполиэфирные поверхностно-активные вещества, описанные, например, в патентах

EP 1059342, EP 712882, EP 752432, EP 816397, US 6025307, US 6103843 и US 6126849.

Примерами таких поверхностно-активных веществ могут также служить вещества,

40 описанные в патентах US 5229480, US 5763552, US 5688884, US 5700859, US 5804650, US 5895799, WO 00/22002 и WO 00/71590.

Большая часть таких фторированных поверхностно-активных веществ является низкомолекулярными соединениями, т.е. имеет молекулярный вес менее 1000 г/моль. В последнее время такие низкомолекулярные фторсодержащие соединения стали вызывать

45 беспокойство экологов. Например, перфторалкановые кислоты не подвергаются биodeградации. Кроме того, фторированные поверхностно-активные вещества обычно довольно дороги. Поэтому принимаются меры, направленные либо на полный отказ от применения низкомолекулярных фторсодержащих поверхностно-активных веществ в водоземulsionных составах, либо, по крайней мере, на снижение содержания таких

50 поверхностно-активных веществ в водоземulsionных составах. Так, в патентах WO 96/24622 и WO 97/17381 описывается применение водоземulsionной полимеризации для получения фторполимеров, причем полимеризация проводится без добавления фторированных поверхностно-активных веществ.

Однако в большинстве случаев водозмульсионная полимеризация по-прежнему проводится с применением фторированных поверхностно-активных веществ, и поэтому сохраняется потребность в полном или максимально возможном удалении фторированных поверхностно-активных веществ из полученной эмульсии. В патенте US 4369266

5 описывается способ частичного удаления фторированных поверхностно-активных веществ способом ультрафильтрации. В последнем случае повышается количество твердого вещества в дисперсии, т.е. при удалении фторированных поверхностно-активных веществ происходит концентрирование дисперсии. Недостатком процесса, описанного в патенте US 4396266, является то, что существенное количество фторированного поверхностно-
10 активного вещества уходит из дисперсии через фильтрат. Восстановление поверхностно-активного вещества из такого фильтрата обходится дорого.

В документе WO 00/35971 описывается еще один способ, при котором количество фторированного поверхностно-активного вещества снижается в результате контакта фторполимерной дисперсии с анионообменной смолой. Согласно описанию основного
15 варианта процесса, изложенного в этом документе, при контакте с анионообменной смолой в водную эмульсию для ее стабилизации добавляется неионное поверхностно-активное вещество. Полученную таким образом эмульсию пропускают через колонку, заполненную анионообменной смолой, что приводит к снижению содержания фторированной смолы на выходе из колонки до уровня $5 \cdot 10^{-6}$ или ниже.

20 Эффективное удаление фторированного поверхностно-активного вещества в этом процессе, очевидно, связано с применением включенного хроматографического процесса.

При удалении фторированного поверхностно-активного вещества с помощью анионообменной смолы обнаруживается ряд недостатков, связанных с применением колоночной технологии. В частности, обнаружено, что колоночная технология не
25 обеспечивает оптимального с экономической точки зрения решения в отношении удаления фторированного поверхностно-активного вещества в промышленных масштабах, когда возникает необходимость в обработке тысяч тонн дисперсий, содержащих обычно около 0,1% в/в фторированного поверхностно-активного вещества в пересчете на сухое вещество. В частности, если та же колонка используется для обработки дисперсии
30 другого состава, то для перехода от одной системы к другой необходимо проводить дополнительные циклы промывания, чтобы избежать возможного загрязнения второй дисперсии. Альтернативный подход заключается в использовании разных колонок для разных систем. Однако любое из этих решений связано с дополнительными и существенными расходами.

35 Помимо этого, показано, что в колонках в слое анионита могут образоваться каналы, что приводит к снижению эффективности удаления и иногда к так называемому пробоям колонки, когда каналы распространяются практически по всей колонке. Хотя обратный ток может закрыть такие каналы, однако это влияет на доступность оборудования и за счет этого повышает стоимость.

40 К тому же колоночная технология остается уязвимой для крупных частиц, которые могут содержаться в некоторых дисперсиях или формироваться при коагуляции более мелких частиц. Коагуляция может начаться в ходе обработки дисперсии, и полностью избежать ее очень трудно. Кроме того, с помощью фильтрации трудно удалить коагулят, образовавшийся в дисперсии, и этот подход экономически себя не оправдывает. Так как
45 верхние слои в колонке служат своего рода фильтром, то даже небольшие количества коагулята в дисперсии могут заблокировать колонку. С помощью обратного тока колонку можно разблокировать, однако это тоже влияет на стоимость процесса.

Наконец, самого пристального внимания заслуживает тот факт, что при колоночной хроматографии нередко образуются абразивные частицы анионообменной смолы, которые
50 могут стать примесями в дисперсиях. Как уже упоминалось выше, даже небольшие количества примесей в получившейся дисперсии могут сделать ее бесполезной для целого ряда областей применения, в частности для нанесения покрытий.

Еще один вариант процесса, описанного в документе WO 00/35971, заключается в том,

что водную эмульсию встряхивают в мягких условиях вместе с анионообменной смолой. В Примере 8 этого документа предлагается считать, что для уменьшения концентрации фторированного поверхностно-активного вещества до уровня $5 \cdot 10^{-6}$ или ниже необходима обработка в течение 8 часов. Кроме того, в этом примере используется всего лишь 1/20

5 часть емкости анионообменной смолы. Слабая загрузка анионообменной смолы в сочетании с продолжительной обработкой делает такой процесс практически не приемлемым с экономической точки зрения.

В связи с этим представляется весьма актуальной задача поиска процесса для удаления фторированных поверхностно-активных веществ из водных фторполимерных эмульсий

10 таким образом, чтобы содержание примесей в эмульсии, например отколовшихся частиц смолы, было сведено к минимуму или доведено до нуля. Предпочтительно, чтобы процесс был экономически привлекательным, даже при внедрении его в промышленное производство. Желательно, чтобы предлагаемый процесс позволял максимально эффективно использовать емкость анионообменной смолы с минимальным риском

15 внесения примесей в дисперсию и без существенного снижения эффективности удаления фторированного поверхностно-активного вещества.

3. Краткое описание изобретения

Во-первых, настоящее изобретение описывает процесс, направленный на снижение количества фторированного эмульгатора в водной фторполимерной дисперсии благодаря

20 контакту водной фторполимерной дисперсии с анионообменной смолой на нефиксированной подложке, причем процесс включает следующие стадии:

(а) смешивание водной фторполимерной дисперсии с эффективным количеством поверхностно-активного вещества, достаточным для стабилизации фторполимерной дисперсии в процессе ее контакта с анионообменной смолой;

(b) взаимодействие водной дисперсии, содержащей фторполимер, с анионообменной смолой путем встряхивания водной фторполимерной дисперсии с эффективным количеством анионообменной смолы в течение 4 часов или менее, что обеспечивает уменьшение содержания фторированного эмульгатора в водной фторполимерной дисперсии до желаемого уровня;

(с) отделение анионообменной смолы от водной фторполимерной дисперсии.

Под термином "эффективное количество анионообменной смолы" понимается такое количество анионита, которое достаточно для снижения количества фторсодержащего эмульгатора, называемого также фторсодержащим поверхностно-активным веществом, до

35 желаемого уровня за период времени, не превышающий 4 часов. Термин

"нефиксированный слой анионообменной смолы" используется как антоним понятия "фиксированный слой анионообменной смолы", соответствующего ситуации, при которой слой анионообменной смолы не встряхивается. Понятие "фиксированный слой анионообменной смолы" обычно связано с так называемой колоночной технологией, при которой смола сохраняется, а удаление вещества происходит в результате

хроматографического процесса. Таким образом, в настоящем изобретении термин "нефиксированный слой анионообменной смолы" используется для указания на то, что анионообменная смола перемешивается с помощью, например, флюидизации, встряхивания или качания. Технология с применением нефиксированной анионообменной смолы описана в энциклопедии "Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry" (5th Edition,

45 Vol. A 14, p.439 ff.) и в книге "Ion Exchangers" под ред. Дорффера (Konrad Dorfher), издательство Walter De Gruyter, Берлин, Нью-Йорк, 1991, p.694 ff. В этих публикациях описываются также технологии, использующие фиксированный слой анионообменной смолы и получившие широкие сферы применения. Технологии с применением нефиксированной анионообменной смолы используются гораздо реже.

Показано, что в ходе процесса, предлагаемого в настоящем изобретении, фторсодержащие поверхностно-активные вещества, такие как перфторалкановые кислоты и их соли, можно эффективно удалить в течение довольно короткого промежутка времени: за 30 минут или еще быстрее. Более того, обнаружено, что анионообменную смолу можно

использовать повторно без регенерации, загружая ее емкость на 80% и более. Кроме того, процесс, предлагаемый в настоящем изобретении, является более устойчивым в том смысле, что препятствует образованию коагулятов, обычно происходящему при обработке дисперсий. Таким образом, этот процесс обладает преимуществом большей экономической привлекательности, в частности, для применения в промышленных масштабах. Кроме того, процесс, предлагаемый в настоящем изобретении, сводит к минимуму или практически устраняет риск загрязнения фторполимерной эмульсии отколовшимися частицами анионообменной смолы.

Во-вторых, настоящее изобретение предлагает процесс, обеспечивающий непрерывное или серийное уменьшение количества фторсодержащего эмульгатора в водной фторполимерной дисперсии путем обеспечения контакта с анионообменной смолой в нефиксированном слое и проходящий в несколько этапов:

(а) смешивание водной фторполимерной дисперсии с эффективным количеством поверхностно-активного вещества, достаточным для стабилизации фторполимерной дисперсии в процессе ее контакта с анионообменной смолой;

(b) взаимодействие водной фторполимерной дисперсии с анионообменной смолой путем встряхивания водной фторполимерной дисперсии с эффективным количеством анионообменной смолы в течение промежутка времени, достаточного для уменьшения содержания фторированного эмульгатора в водной фторполимерной дисперсии до желаемого уровня;

(с) отделение анионообменной смолы от водной фторполимерной дисперсии;

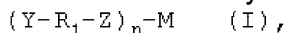
(d) по крайней мере, однократное повторное использование на этапе (b) анионообменной смолы, отделенной на этапе (с), без предварительной регенерации.

Обнаружено, что при вышеупомянутом непрерывном или серийном процессе второго аспекта изобретения анионообменную смолу можно использовать до достижения высокого процента ее полной эффективной емкости, например, в диапазоне от 10 до 90% ее теоретической емкости, без существенного риска контаминации фторполимерной дисперсии частицами анионообменной смолы.

4. Подробное описание изобретения

Фторполимерные дисперсии, из которых необходимо удалить фторированное поверхностно-активное вещество или в которых количество этого поверхностно-активного вещества должно быть снижено, можно получить разными способами, однако чаще всего для получения фторполимер-водных дисперсий используется полимеризация в водной эмульсии. Как правило, в водной фторполимерной дисперсии содержится не менее 10% в/в фторполимера, например в концентрации от 10 до 70% в/в фторполимера, чаще от 20 до 65% в/в фторполимера. Фторполимерные дисперсии, которые содержат фторполимер в высоких концентрациях - от 35 до 70% в/в - обычно получают в результате концентрирования.

Фторированный эмульгатор в водной фторполимерной дисперсии обычно относится к классу анионных фторированных поверхностно-активных веществ, которые часто используются для эмульсионной полимеризации при получении фторполимеров. Часто используемые фторированные поверхностно-активные вещества являются нетелогенными и включают молекулы, соответствующие следующей формуле:



где Y представляет собой водород, Cl или F; R₁ представляет собой перфторированный алкилен с линейной или разветвленной цепью, содержащей от 4 до 10 атомов углерода; Z представляет собой COO⁻ или SO₃⁻; M представляет собой катион, который может быть одновалентным или мультивалентным, например ион щелочного металла, ион аммония или ион кальция, а n соответствует валентности M и обычно равен 1, 2 или 3.

Репрезентативными примерами эмульгаторов в соответствии с приведенной выше формулой (I) являются перфторалкановые кислоты и их соли, например перфторалкановые кислоты и их соли, в частности соли аммония.

Фторированное поверхностно-активное вещество может содержаться в любой

концентрации во фторполимерной эмульсии, которую предполагается обрабатывать способом, представленным в настоящем изобретении. Обычно водная фторполимерная дисперсия содержит фторированное поверхностно-активное вещество в количестве от 0,05 до 5% в/в от общего веса сухого вещества в дисперсии, но чаще от 0,05 до 5% в/в от общего веса сухого вещества.

Фторполимеры, содержащиеся в водной дисперсии, бывают плавкими и неплавкими фторполимерами. Под термином "плавкий" понимается фторполимер, который имеет достаточно большой показатель плавления (MFI) для того, чтобы полимер можно было обработать с помощью доступного оборудования для плавления полимеров. В качестве примеров неплавких полимеров можно назвать политетрафторэтилен (ПТФЭ) и так называемый модифицированный ПТФЭ, который является полимером тетрафторэтилена, модифицированного минорными количествами, т.е. 1% или менее, другого фторированного мономера, например перфторированного винилового эфира. Плавкими фторполимерами являются так называемые фтортермопласты и фторполимеры для получения фторэластомеров. Фтортермопласты обычно имеют хорошо определяемую и выраженную точку плавления и обладают показателем плавления более 0,1 при 265°C и при нагрузке 5 кг. Как правило, температура плавления фтортермопластов оказывается не менее 60°C, а чаще всего находится в диапазоне от 100 до 290°C. Фторполимер из фторполимерной дисперсии также может быть полимером, который после термообработки превращается во фторэластомер. Как правило, такие фторполимеры являются аморфными фторполимерами, которые не имеют точки плавления или точка плавления у которых определяется с трудом. Кроме того, фторполимер может быть представлен в виде так называемого микропорошка, который обычно является низкомолекулярным политетрафторэтиленом. Благодаря низкому молекулярному весу ПТФЭ микропорошки являются плавкими.

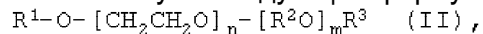
В качестве примеров фторполимеров, содержащихся во фторполимерных дисперсиях, можно назвать ПТФЭ, модифицированный ПТФЭ, микропорошок, сополимер винилидинфторида и гексафторпропилена, сополимер тетрафторэтилена и винилидинфторида, сополимер тетрафторэтилена и пропилена, сополимер тетрафторэтилена и перфторвинилового эфира, сополимер винилидинфторида и перфторвинилового эфира, сополимер тетрафторэтилена, этилена или пропилена и перфторвинилового эфира, сополимер тетрафторэтилена, гексафторпропилена и перфторвинилового эфира, сополимер тетрафторэтилена, винилидинфторида и гексафторпропилена и иногда хлортрифторэтилена (CTFE), сополимер винилидинфторида, тетрафторэтилена и перфторвинилового эфира, а также сополимер тетрафторэтилена, этилена или пропилена, гексафторпропилена и перфторвинилового эфира.

Размер частиц фторполимера в водной фторполимерной дисперсии обычно находится в диапазоне от 40 до 400 нм, поскольку частицы именно такого размера (среднего диаметра) образуются, как правило, в результате эмульсионной полимеризации. Возможно образование и более мелких частиц, например от 5 до 20 нм, которые обычно получаются в результате микроэмульсионной полимеризации.

В соответствии с технологией процесса удаления фторированного поверхностно-активного вещества из водной фторполимерной дисперсии поверхностно-активное вещество, способное стабилизировать дисперсию во время ее контакта с анионообменной смолой, добавляют к водной фторполимерной дисперсии до контакта водной фторполимерной дисперсии с анионообменной смолой. Добавляемое поверхностно-активное вещество обычно является нефторированным и предпочтительно неионным, как описано в примере в WO 00/35971, в частности, могут использоваться поверхностно-активные вещества, часто применяемые в продажных водных дисперсиях. Однако можно использовать и другие нефторированные поверхностно-активные вещества, если они способны стабилизировать фторполимерную дисперсию, то есть если они могут препятствовать коагуляции во фторполимерной дисперсии во время ее контакта с

анионообменной смолой.

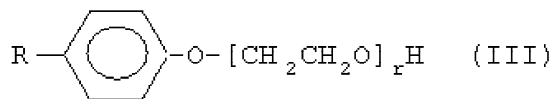
Примеры неионных поверхностно-активных веществ, которые можно использовать, включают поверхностно-активные вещества, описанные в книге М.Шика "Неионные поверхностно-активные вещества" ("Non-ionic Surfactants" M.J.Schick, Marcel Dekker, Inc.; Нью-Йорк, 1967) и, в частности, те поверхностно-активные вещества, которые соответствуют следующей формуле:



где R^1 - ароматическая или алифатическая углеводородная группа длиной не менее 8 углеродных атомов, R^2 - алкилен, содержащий 3 атома углерода, R^3 - водород или алкильная группа C_1-C_3 , n - число от 0 до 40, m - число от 0 до 40, при этом сумма $n+m$ равна 2 или более.

Подразумевается, что в приведенной выше формуле (II) величины, обозначенные буквами n и m , могут быть представлены блоками или они могут быть представлены в альтернативной или случайной конфигурации.

Примерами неионных поверхностно-активных веществ, описываемых приведенной выше формулой (II), являются алкилфенолоксиэтилаты, соответствующие формуле



где R - алкильная группа длиной от 4 до 20 атомов углерода, а r - число от 4 до 20. В качестве примеров поверхностно-активных веществ, соответствующих формуле (III), можно назвать этоксилированный n -изооктилфенол, поступающий в продажу под торговой маркой TRITON™, например TRITON™ X100, в котором число этоксигрупп равно примерно 10.

В качестве дополнительных примеров можно назвать поверхностно-активные вещества, у которых R^1 в приведенной выше формуле (II) - алкильная группа длиной от 4 до 20 атомов углерода, $m=0$, а R^3 - водород. Примером такого соединения может служить изотридеканол, этоксилированный примерно 8 этоксигруппами, который известен под торговой маркой GENAPOL® X080 от компании Clariant GmbH. Можно использовать также неионные поверхностно-активные вещества, которые соответствуют формуле (II) и в структуре которых гидрофильная часть представлена блок-сополимером этоксигрупп и пропоксигрупп. Такие неионные поверхностно-активные вещества выпускаются компанией Clariant GmbH под торговым названием GENAPOL® PF40 и GENAPOL® PF80.

Стабилизирующее поверхностно-активное вещество добавляют во фторполимерную дисперсию в количестве, достаточном для достижения стабилизирующего действия на фторполимерную дисперсию во время ее контакта с анионообменной смолой. Эффективное количество может легко определить опытный специалист с помощью обычных способов, однако обычно оно находится в диапазоне от 0,5 до 15% в/в, чаще от 1 до 5% в/в от общего веса сухого вещества в водной фторполимерной дисперсии. Добавление стабилизирующего поверхностно-активного вещества во фторполимерную дисперсию обычно проводится при осторожном перемешивании, например, путем встряхивания фторполимерной дисперсии. Стабильность фторполимерной дисперсии может быть в дальнейшем повышена путем добавления гидроксида аммония или натрия и доведения pH дисперсии до величины в диапазоне от 7 до 9. Хотя обычно более предпочтительно доведение pH дисперсии до величины в диапазоне от 7 до 9, это условие не является жестким технологическим требованием, и поэтому допускается контакт стабилизированной фторполимерной дисперсии с анионообменной смолой без доведения pH. Впоследствии к фторполимерной дисперсии могут быть добавлены вещества, разрушающие остаточный инициатор, такой как остаточный персульфат, для подавления коррозии оборудования. Например, можно добавить органические восстановители, такие как гидроксилламины, азодикарбонамиды и витамин С.

Не существует специальных требований в отношении основности анионообменной

смолы, которая может применяться, хотя обычно более предпочтительно использование сильноосновной анионообменной смолы вследствие повышенной активности анионообменной смолы при повышении основности смолы. Тем не менее в патентуемом процессе возможно использование анионообменной смолы со слабой или умеренной

основностью. Термины "сильная", "умеренная" и "слабая" основность анионообменной смолы определяются в энциклопедии "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" (John Wiley & Sons, 1985, Volume 8, page 347) и книге "Kirk-Othmer" (John Wiley & Sons, 3rd edition, Volume 13, page 687). Сильноосновная анионообменная смола обычно содержит четвертичные аммонийные группы, умеренно основные смолы обычно содержат третичные

аминогруппы, а слабоосновные смолы содержат вторичные амины в качестве анионообменных функциональных групп. В качестве примеров анионообменных смол, коммерчески доступных в настоящее время и пригодных для применения в патентуемой технологии, можно назвать AMBERLITE® IRA-402, AMBERLITE® IRA 4200, AMBERLITE® IRA-67 и AMBERLITE® IRA-92 (все производства Rohm & Haas), PUROLITE® A845 (Purolite GmbH) и LEWATIT® MP-500 (Bayer AG).

Более предпочтителен вариант, при котором производится перевод анионообменной смолы в ее ОН-форму до использования ее в технологическом процессе. Обычно такой перевод проводится путем обработки водным раствором гидроксида аммония или натрия. Анионообменную смолу можно предварительно обрабатывать водным раствором стабилизирующего поверхностно-активного вещества, используемого для того, чтобы стабилизировать фторполимерную дисперсию. Таким образом, если, например, в качестве стабилизирующего поверхностно-активного вещества используется неионное поверхностно-активное вещество, то анионообменную смолу можно предварительно обработать водным раствором неионного поверхностно-активного вещества.

Согласно технологии процесса удаления фторированного поверхностно-активного вещества стабилизированная фторполимерная дисперсия контактирует с анионообменной смолой в течение времени, достаточного для снижения уровня фторированного поверхностно-активного вещества до желаемого уровня. В соответствии с этой технологией фторполимерная дисперсия контактирует с анионообменной смолой путем перемешивания смеси водной фторполимерной дисперсии и анионообменной смолы. Среди способов перемешивания допустимо встряхивание сосуда, содержащего смесь, перемешивание с помощью мешалки или вращение сосуда вокруг собственной оси. Вращение вокруг оси может быть полным или частичным, а может включать движение, альтернативное вращению. Вращение сосуда обычно оказывается удобным способом перемешивания. Если для перемешивания используется вращение, в сосуд можно включить перегородки. Кроме того, перемешивание смеси анионообменной смолы и фторполимерной дисперсии может осуществляться путем пропускания через смесь газа. Обычно для этого используется инертный газ, например азот или воздух. Еще одной привлекательной альтернативой для проведения перемешивания смеси анионообменной смолы и фторполимерной дисперсии является флюидизация анионообменной смолы.

Флюидизация может быть проведена путем пропускания дисперсии через анионообменную смолу в сосуде, поскольку протекание дисперсии вызывает вихревые движения анионообменной смолы. Условия перемешивания обычно выбираются таким образом, чтобы, с одной стороны, анионообменная смола полностью контактировала с водной фторполимерной дисперсией, то есть анионообменная смола была полностью погружена в дисперсию, а с другой стороны, условия перемешивания будут достаточно мягкими для того, чтобы не допустить повреждения анионообменной смолы и/или вызвать загрязнение фторполимерной дисперсии.

Количество анионообменной смолы, достаточное для эффективного снижения уровня фторированного поверхностно-активного вещества за 4 часа, обычно составляет не менее 10% и предпочтительно не менее 15% об/об от общего объема анионообменной смолы и фторполимерной дисперсии. Использование количества смолы, составляющего 15% от объема, обычно позволяет снизить содержание фторированного поверхностно-активного

вещества до желаемого уровня, что обычно составляет не более 0,01%, предпочтительно не более 0,001%, а еще более предпочтительно не более 0,0005%, причем время обработки должно быть экономически приемлемым, особенно при проведении процесса в промышленных условиях. Как правило, время, необходимое для снижения уровня фторированного поверхностно-активного вещества до нужной величины в ходе процесса, представленного в настоящем изобретении, продолжается от 5 минут до 4 часов. Чаще всего для достижения нужного уровня остаточного фторированного поверхностно-активного вещества требуется от 15 минут до 1-2 часов.

Время, необходимое для снижения уровня остаточного фторированного поверхностно-активного вещества до нужной величины, зависит от степени загрузки анионообменной смолы и количества анионообменной смолы, контактирующей с водной фторполимерной дисперсией. Время контакта возрастает с увеличением степени загрузки анионообменной смолы. К тому же, чем выше количество анионообменной смолы, тем меньше времени требуется для контакта. Тем не менее количество анионообменной смолы, как правило, не должно превышать 50% об/об от общего объема анионообменной смолы и фторполимерной дисперсии, это необходимо для минимизации риска контаминации фторполимерной дисперсии частицами анионообменной смолы. Необходимое время контакта лишь в малой степени зависит от условий перемешивания.

Особенно интересное открытие, сделанное в рамках настоящего изобретения, заключается в том, что анионообменную смолу можно повторно использовать в том же технологическом процессе без всякой регенерации. Таким образом, в рамках настоящего изобретения можно использовать практически всю емкость анионообменной смолы, что вносит определенный вклад в экономическую эффективность процесса, который может применяться в промышленных масштабах.

Как правило, настоящее изобретение позволяет использовать анионообменную смолу примерно на 90% ее полной эффективной емкости, по-прежнему достигая эффективного удаления фторированного эмульгатора.

Патентуемый процесс может осуществляться так называемым циклическим способом или непрерывно. В циклическом процессе сосуд заполняется анионообменной смолой и фторполимерной дисперсией. Затем смесь в сосуде перемешивают в течение промежутка времени, достаточного для снижения содержания остаточного фторированного поверхностно-активного вещества до желаемого уровня, после чего дисперсию отделяют от анионообменной смолы, например, способом фильтрации. Затем сосуд можно заполнить заново фторполимерной дисперсией и анионообменной смолой, которая может быть свежей или повторно используемой, после чего процесс повторяют.

При непрерывном проведении процесса фторполимерную дисперсию, из которой необходимо удалить остатки фторированного поверхностно-активного вещества, постоянно добавляют через один конец перемешиваемого сосуда, который содержит анионообменную смолу, а фторполимерную дисперсию со сниженным содержанием фторированного поверхностно-активного вещества сливают через другой конец сосуда в постоянном режиме. При непрерывном проведении процесса оборудование устроено таким образом, что время пребывания дисперсии в сосуде достаточно для снижения количества фторированного поверхностно-активного вещества до желаемого уровня. При некоторых вариантах проведения непрерывного процесса возможно использование нескольких, т.е. 2 или более, перемешиваемых сосудов, каждый из которых заряжен анионообменной смолой. Соответственно, фторполимерную дисперсию можно непрерывно добавлять в первый сосуд и сливать из него. Фторполимерную дисперсию из первого сосуда можно заливать в постоянном режиме в следующий сосуд, из которого она будет постоянно сливаться, и этот процесс можно повторить, если используется более 2 сосудов. При использовании нескольких сосудов их обычно размещают каскадным образом.

Процесс, патентуемый в настоящем изобретении, является экономически привлекательным, в том числе и для применения в промышленном масштабе, что можно подтвердить тем фактом, что сосуд объемом 1 м³ может обрабатывать в год 5000 м³

фторполимерной дисперсии, которую получают обычно в результате водоземulsionной полимеризации, при условии заполнения на 75%, соотношении объемов анионообменной смолы и фторполимерной дисперсии 40:60 и загрузке анионообменной смолы на 80% от ее полной емкости. В этих условиях более 95% фторированного поверхностно-активного

5 вещества удаляется из фторполимерной дисперсии. Это может контрастировать процессу, описанному в примере 8 документа WO 00/35971, в котором при использовании сосуда объемом 1 м³ удавалось обработать всего лишь около 400 м³ дисперсии в год.

Кроме того, патентуемый процесс предоставляет еще одно преимущество: замену фторполимерной дисперсии одного типа на систему другого типа можно провести быстро и

10 без риска перекрестной контаминации. Например, используемую анионообменную смолу можно легко и быстро удалить из сосуда и заменить свежей анионообменной смолой или используемую анионообменную смолу можно быстро и эффективно промыть в сосуда перед загрузкой новой порции фторполимерной дисперсии.

Анионообменную смолу со связанным фторированным поверхностно-активным

15 веществом можно регенерировать путем элюции анионообменной смолы согласно способам, описанным, например, в патентах US 4282162, WO 01/32563 и EP 1069078, после чего фторированное поверхностно-активное вещество можно восстановить из элюата. Восстановленное фторированное поверхностно-активное вещество можно впоследствии использовать повторно, например, в реакции водоземulsionной

20 полимеризации одного или нескольких фторированных мономеров с образованием фторполимера. Способ регенерации анионообменной смолы, описанный в патенте US 4282162, включает элюцию смолы смесью минеральной кислоты и органического растворителя, в котором можно растворить воду, например метанола. Способ регенерации анионообменной смолы, описанный в документе WO 01/32563 включает элюцию

25 слабоосновной или умеренно основной анионообменной смолы смесью аммиака и водорастворимого органического растворителя с точкой кипения не выше 150°C. Согласно способу, описанному в EP 1069078, анионообменную смолу элюируют смесью воды, фторида аммония, хлорида аммония, фторида или хлорида щелочного металла и органического растворителя, в котором можно растворить воду и галогенид. Чтобы

30 восстановить фторированное поверхностно-активное вещество из элюата, можно использовать процесс, описанный в US 5442097.

Далее в качестве иллюстраций к настоящему изобретению описывается несколько примеров, однако без намерения ограничить область действия изобретения.

Пример 1

35 Условия мягкого перемешивания были созданы с помощью 11 вращающихся стеклянных бутылей на ротационном аппарате со скоростью вращения 40 об/мин (оборотов в минуту). Показано, что в этих условиях анионообменная смола полностью погружена во фторполимерную дисперсию. Степень заполнения бутылей составила 75%. Использовали анионообменную смолу марки Amberlite® IRA 402 (производитель Rohm and Haas, США).

40 Использовали анионообменную смолу в OH⁻-форме. В качестве фторированного поверхностно-активного вещества использовали ПТФЭ-водную дисперсию, содержащую 22% сухого вещества в/в и 0,075% перфторкаприлата (ПФК) аммония.

Размер фторполимерных частиц равняется 210 нм. Величину pH дисперсии довели до 9 добавлением аммиака. К дисперсии добавляли неионный эмульгатор Triton™ X 100

45 (производитель Dew Chemical, США) в количестве 3,5% в/в от общего веса сухого вещества.

В этом примере количество анионообменной смолы в дисперсии варьирует в диапазоне 15-50% об./об. от общего объема смолы и дисперсии. Через разные временные интервалы контакта со смолой отбирали образцы дисперсии и определяли фактическое содержание

50 ПФК. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1					
% об./об. анионита	15	25	35	40	50
Время контакта [час]	Содержание ПФК в 1·10 ⁻⁶				

0,25	80	60	15	7	<5
0,5	26	16	7	<5	<5
1	18	6	<5	<5	<5
2	16	<5	<5	<5	<5
4	11	<5	<5	<5	<5

Пример 2

Выполнены эксперименты, как описано в примере 1, но с использованием 3,5% Gempol® X 080, алкилполиэтоксиспирт (производитель Clariant) вместо Triton® X100. Результаты представлены в таблице 2. Не обнаружено заметных изменений на выходе.

Таблица 2		
% об./об. анионита	15	40
Время контакта [час]	Содержание ПФК в $1 \cdot 10^{-6}$	
0,25	75	8
0,5	25	<5
1	17	<5
2	17	<5
4	10	<5

Пример 3

Выполнены эксперименты, как описано в примере 1. Отношение объема анионообменной смолы к объему дисперсии составило 30:70. Скорость вращения варьировали от 20 до 80 об/мин. Результаты представлены в таблице 3. При самой низкой скорости вращения - 20 об/мин - анионообменная смола была не полностью погружена в дисперсию. Увеличение скорости вращения до 40 и 80 об/мин не показало заметных изменений по степени удаления фторированного поверхностно-активного вещества.

Таблица 3			
Скорость вращения [об/мин]	20	40	80
Время контакта [час]	Содержание ПФК в $1 \cdot 10^{-6}$		
0,25	200	50	55
0,5	60	12	11
1	22	8	7
2	12	<5	<5
4	9	<5	<5

Пример 4

Выполнены эксперименты, как описано в примере 1, но с использованием дисперсии, содержащей сополимер терафторэтилена и гексафторпропилена вместо ПТФЭ. Дисперсная среда содержит 28% сухого вещества и 0,0015% ПФК. Размер частиц 150 нм. pH довели гидроокисью натрия. Скорость вращения 30 об/мин. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4		
% об./об. анионита	25	40
Время контакта [час]	Содержание ПФК в $1 \cdot 10^{-6}$	
0,25	140	18
0,5	35	7
1	15	<5
2	<5	<5
4	<5	<5

Пример 5

Исследование механического истирания

Дисперсию из примера 1 обрабатывали в барабане в течение 14 дней при разных скоростях вращения. Отношение объема анионообменной смолы к объему дисперсии составило 40:60. Степень загрузки варьировали. Через 14 дней смолу фильтровали через сито 100 мкм. Дисперсии давали отстояться в течение 2 недель и проводили визуальный контроль взвешенных или осевших частиц анионообменной смолы. AMBERLITE® IRA 402 - анионообменная смола темно-коричневого цвета. Следовые количества смолы можно

легко обнаружить, если они присутствуют. Результаты представлены в таблице 5. Ни в одном случае не обнаружены частицы анионообменной смолы.

5

Таблица 5						
Скорость вращения (об/мин)	40	40	40	80	80	80
Степень загрузки* анионита (%)	10	50	95	10	50	95
Обнаружено анионита	нет	нет	нет	нет	нет	нет

*Степень загрузки достигается путем добавления в дисперсию соответствующего количества ПФК

Сравнительный пример

20 м³ дисперсии, описанной в примере 1, пропускали через 50 л анионообменную колонку. Скорость тока 50 л/час. После пропускания каждого кубометра измеряли содержание ПФК. Сводные результаты эксперимента приведены в таблице 6. Как можно видеть из этих данных, концентрация ПФК оказалась менее 0,0005% для первых 5 кубометров, что соответствует 100 объемам слоя. При пропускании следующих 10 кубометров содержание ПФК постепенно повышалась до 0,003%, что связано с началом образования каналов. Еще через 2 кубометра содержание ПФК достигло 0,04%. Удаляется только половина ПФК. "Пробой колонки". Каналы достигли вершины анионообменного слоя.

15

Обращение направления тока в колонке в течение 2 часов привело к закрытию каналов. Еще 8 кубометров дисперсии можно было обработать, доводя содержание ПФК до уровня ниже 0,001%. Скорость тока составила 25 л/час.

20

Таблица 6						
Объем (м ³), пропущенный через колонку	1	5	10	15	18	20
Содержание ПФК в обработанной дисперсии (10 ⁻⁶)	<5	<5	18	30	55	450
Степень загрузки* смолы (%)	3,5	16	33	57	60	65

*Ионнообменный объем смолы AMBERLITE® IRA 402:1,2 формовочной смолы

25

Все эти дисперсии концентрировали способом ультрафильтрации. Содержание TRITON® X100 доводили до 5% в/в от сухого вещества. Все дисперсии не имели признаков коагуляции. Однако последняя партия, полученная из последних 3 кубометров, прошедших через колонку, показала наличие частиц анионообменной смолы. Через 2 недели на поверхности дисперсии обнаружен тонкий слой коричневатой жидкости.

30

Формула изобретения

1. Способ уменьшения количества фторированного эмульгатора в водной фторполимерной дисперсии путем обеспечения контактирования водной фторполимерной дисперсии с анионообменной смолой в нефиксированном слое смолы, содержащий следующие стадии:

35

(а) смешивание водной фторполимерной дисперсии с поверхностно-активным веществом для стабилизации фторполимерной дисперсии в процессе ее контактирования с анионообменной смолой;

40

(b) обеспечение контактирования водной фторполимерной дисперсии с анионообменной смолой путем встряхивания водной фторполимерной дисперсии с анионообменной смолой в течение менее 4 ч для уменьшения количества фторированного эмульгатора в водной фторполимерной дисперсии и

(с) отделение анионообменной смолы от водной фторполимерной дисперсии.

45

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанное время составляет от 5 мин до 2 ч.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанное поверхностно-активное вещество для стабилизации водной фторполимерной дисперсии является неионным поверхностно-активным веществом.

50

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что используемое количество анионообменной смолы соответствует отношению объема анионообменной смолы к объему фторполимерной дисперсии по меньшей мере 15:85.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что используемое количество поверхностно-активного вещества для стабилизации фторполимерной дисперсии составляет от 1 до 5% веса от общего количества сухого вещества в указанной водной фторполимерной

дисперсии.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный фторполимер является фторполимером, выбранным из группы, состоящей из политетрафторэтилена, модифицированного политетрафторэтилена и термопластических плавких фторполимеров.

5 7. Способ по п.1, отличающийся тем, что фторированный эмульгатор является перфторалкановой кислотой или ее солью.

8. Постоянно или периодически осуществляемый способ, обеспечивающий уменьшение количества фторсодержащего эмульгатора в водной фторполимерной дисперсии путем обеспечения контактирования водной фторполимерной дисперсии с анионообменной смолой в нефиксированном слое смолы, содержащий следующие стадии:

(а) смешивание водной фторполимерной дисперсии с поверхностно-активным веществом для стабилизации фторполимерной дисперсии в процессе ее контактирования с анионообменной смолой;

15 (b) обеспечение контактирования водной фторполимерной дисперсии с анионообменной смолой путем встряхивания водной фторполимерной дисперсии с анионообменной смолой в течение промежутка времени, достаточного для уменьшения количества фторированного эмульгатора в водной фторполимерной дисперсии;

(с) отделение анионообменной смолы от водной фторполимерной дисперсии; и

20 (d) по крайней мере, однократное повторное использование на стадии (b) анионообменной смолы, отделенной на стадии (с), без регенерации.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что количество анионообменной смолы, используемой на стадии (b), соответствует отношению объема анионообменной смолы к объему водной фторполимерной дисперсии по меньшей мере 15:85.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что указанное соотношение составляет от 15:85 до 50:50.

11. Способ по п.8, отличающийся тем, что указанную анионообменную смолу используют повторно на величину от 10 до 90% от максимальной емкости анионообменной смолы.

12. Способ по п.8, отличающийся тем, что указанное поверхностно-активное вещество для стабилизации водной фторполимерной дисперсии является неионным поверхностно-активным веществом.

35

40

45

50