



(10) **DE 10 2011 078 766 B4** 2017.02.02

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 078 766.6**

(22) Anmeldetag: **06.07.2011**

(43) Offenlegungstag: **10.01.2013**

(45) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: **02.02.2017**

(51) Int Cl.: **C08J 3/12 (2006.01)**

**C08K 5/04 (2006.01)**

**C08L 27/18 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden  
e.V., 01069 Dresden, DE**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden, DE**

(72) Erfinder:

**Lehmann, Dieter, 01640 Coswig, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

<b>DE</b>	<b>695 26 591</b>	<b>T2</b>
<b>DE</b>	<b>16 79 830</b>	<b>A</b>
<b>DE</b>	<b>23 15 942</b>	<b>A</b>
<b>US</b>	<b>3 265 679</b>	<b>A</b>

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR VERARBEITUNG VON PTFE**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Verarbeitung von PTFE, bei dem mindestens ein nicht rieselfähiges PTFE-Rohmaterial mit mindestens einer niedrigsiedenden Flüssigkeit und/oder einer oder mehreren hochsiedenden und/oder höhersiedenden Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemischen gemischt wird, wobei hochsiedende Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt über 150 °C und höhersiedende Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt zwischen 180 °C und 250 °C und niedrigsiedende Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt von 55 °C bis 150 °C eingesetzt werden, wobei diese Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische mit Wasser mischbar und/oder wasserlöslich sind, und wobei die Menge an einer oder mehreren niedrigsiedenden und/oder hochsiedenden und/oder höhersiedenden Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemischen danach bemessen wird, dass die Oberfläche des PTFE-Rohmaterials durch diese Flüssigkeit kontaktiert und/oder benetzt ist, nachfolgend Wasser der Mischung zugegeben wird und das sedimentierte PTFE separiert, verdichtet, vermahlen und getrocknet wird.

### Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Polymerverarbeitung und betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung von Polytetrafluorethylen (PTFE) zu dosierfähigen PTFE-Produkten, welche ohne oder mit Additiven, Füll- und/oder Verstärkungsstoffen beispielsweise mittels Ram-Extrusion oder Pressen zu PTFE-Halbzeugen oder PTFE-Formteilen weiterverarbeitet werden können.

**[0002]** PTFE liegt nach der Herstellung/Polymerisation als Pulver vor, das im Allgemeinen bei Temperaturen größer 19 °C zu sintern beginnt und Flocken bildet. „Ungesinterte und unverpreßte PTFE-Emulsions- und -Suspensionspolymerisate sind von fasrig-filzigem Charakter.“ (A. Heger, Technologie der Strahlenchemie von Polymeren, Hanser Verlag 1990, S. 469; ISBN 3-446-15630-5). Das flockige Rohmaterial ist in dieser Form nicht rieselfähig und folglich auch nicht dosierbar.

**[0003]** Zur Verarbeitung von PTFE zu Halbzeugen ist es notwendig, das PTFE-Rohmaterial derart in eine Form zu bringen, dass es für nachfolgende Verfahren einsetzbar und verarbeitbar ist. Für das, dem Fachmann bekannte Verfahren der Halbzeugherstellung durch Ram-Extrusion (Pulverextrusion) wird ein dosierfähiges PTFE-Produkt benötigt, d.h. mit dem unbehandelten Rohmaterial ist eine Ram-Extrusion nur eingeschränkt oder nicht realisierbar.

**[0004]** Um ein geeignetes Ausgangsmaterial für dieses Verarbeitungsverfahren von PTFE zu erhalten, wird das PTFE-Rohmaterial in einer vorgelagerten Verfahrensstufe zu einem riesel- und dosierfähigen Pulver-Material verarbeitet.

**[0005]** Die Herstellung dieses riesel- und dosierfähigen PTFE-Pulver-Materials kann bekanntermaßen durchgeführt werden, indem das PTFE-Rohmaterial aus der Herstellung/Polymerisation ohne oder mit Zusatzstoffen (Additiven und/oder Füll- und/oder Verstärkungsstoffen) mit Ethanol versetzt und in einem Mischer gemischt wird. Beim Einsatz von Zusatzstoffen wird das PTFE-Rohmaterial mit den Zusatzstoffen schon vorgemischt. Ethanol als niedrigsiedende und mit Luft Explosionsgemische bildende Komponente wirkt auf das geflockte, fasrig-filzige PTFE-Rohmaterial „benetzend“. Die zugesetzte Ethanolmenge wird dabei so bemessen, dass das PTFE insgesamt gut benetzt wird, d.h. es liegt „lösemittelgetränkt“ vor und lässt sich noch gut mischen.

**[0006]** Die Ethanol-getränkte PTFE-Masse wird unter Verdichtung zu Grobpulver verarbeitet. Dieses Grobpulver wird anschließend in einem speziellen Trockenprozess unter Abdestillation/Entfernung des Ethanols und der Erhöhung der Trocknertemperatur bis auf ca. 300 °C getrocknet. Die Kornhärte nimmt zu, so dass nach dem Prozess ein vorgesintertes PTFE-Grobpulver vorliegt, das für nachfolgende Verarbeitungsprozesse der Halbzeugherstellung ausreichend bis gut riesel- und dosierfähig ist.

**[0007]** Das Problem bei diesem Verfahren vom Benetzungs-/Mischprozess bis zum getrockneten riesel- und dosierfähigen PTFE-Material ist die permanente Gefahr der Bildung von explosiven Ethanol-Luft-Gemischen und die ständige Exposition der Verarbeiter mit Alkoholdämpfen, so dass die Arbeiten sehr sorgfältig und in Räumen mit einer ausreichenden Abluftanlage durchgeführt werden müssen. Bei Laborversuchen ist die Explosionsgefahr/das Gefährdungspotenzial aufgrund der geringen Mengen relativ gering – beim industriellen Verfahren jedoch ist eine permanente Gefährdung von Personal und Anlagentechnik nicht vollständig auszuschließen, auch wenn die Räume mit einer entsprechenden Abluftanlage und die Anlagen explosionsgeschützt ausgerüstet sind. Ist keine Abluftanlage und/oder liegt kein Ex-Schutz vor, ist das Gefahrenpotenzial permanent vorhanden. Nicht zu unterschätzen ist eine ständige Belastung des Personals durch Ethanoldämpfe als gesundheitsgefährdender Aspekt, die auch durch entsprechende Anlagentechnik im industriellen Maßstab nicht immer sicher verhindert werden kann.

**[0008]** Ein Verfahren der PTFE-Kompaktierung zu rieselfähigem Material ist aus US 3,265,679 A bekannt, in dem niedrigsiedende, organische Lösemittel oder Gemische davon zur PTFE-Benetzung eingesetzt werden. Dieses Verfahren wird seit Jahren in PTFE-verarbeitenden Unternehmen technisch angewandt, jedoch ist das spezielle Know-how hinsichtlich der Anpassungen und Änderungen zu diesem Verfahren nicht öffentlich bekannt.

**[0009]** Eine Übersicht zum Stand der Technik der unterschiedlichen Verfahren und/oder der verschiedenen Benetzungsmittel zur Agglomeration von PTFE sind aus CA 1184728 A bekannt.

**[0010]** In GB 1 428 838 A und US 4,774,304 A werden Verfahren und die verwendeten Gemische aus Wasser und einer organischen Flüssigkeit, die unkompatibel/nicht mischbar mit Wasser ist, beschrieben.

**[0011]** In US 4,665,113 A wird eine verbesserte Benetzung von PTFE und Metallenthaltenden Füllstoffen im System Wasser/organische Flüssigkeit durch Zugabe von Tensid, speziell Alkylsulfaten und/oder Alkylsulfonaten, erreicht.

**[0012]** Gemäß DE 2 315 942 A ist ein Verfahren zur Herstellung von freifließendem Polytetrafluoräthylen-Granulat mit glatter Oberfläche im Korngrößenbereich zwischen 0,1 und 4 mm aus nicht freifließendem Polytetrafluoräthylen-Polymerisat, welches in Autoklaven in feinteiliger Form gewonnen oder in üblichen Nass- oder Trockenmühlen vermahlen wurde, bekannt, bei dem das Polytetrafluoräthylen-Ausgangsmaterial von beliebiger Form mit einer mittleren Korngröße von 0,5 mm oder darunter in inerte Flüssigkeiten, deren Grenzflächenspannung zum Polytetrafluoräthylen so groß ist, dass die Randwinkel größer als  $90^\circ$  auf dessen Oberflächen bilden, bei einer Temperatur unterhalb des Siedepunktes der Flüssigkeit eingebracht und mechanische Arbeit zugeführt wird, dass die übertragenen Kräfte vorwiegend Normalkräfte sind und das sich bildende Dreiphasensystem zwischen Polytetrafluoräthylen, Flüssigkeit und Dampf-Luft-Gemisch stabil erhalten bleibt.

**[0013]** Gemäß DE 695 26 591 T2 ist ein Verfahren zur Herstellung eines agglomerierten Tetrafluorethylenpolymers bekannt, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst: (A) Befeuchten eines Tetrafluorethylenpolymers mit einer wässrigen Lösung, die ein Benetzungsmittel enthält, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (a) Ethylenglykolethern der folgenden allgemeinen Formel  $C_nH_aO(C_2H_4O)_xH$ , wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 8 ist, a eine ganze Zahl gleich  $2n + 1$ ,  $2n - 1$  oder  $2n - 3$  ist, x eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, und x gleich 2 oder 3 ist, wenn n gleich 7 oder 8 ist, (b) Propylenglykolethern der folgenden allgemeinen Formel ist  $C_nH_aO(C_3H_6O)_xH$ , wobei n eine ganze Zahl von 3 oder 4 ist, a eine ganze Zahl gleich  $2n + 1$ ,  $2n - 1$  oder  $2n - 3$  ist, x eine ganze Zahl von 1 oder 2 ist, mit der Bedingung, dass a entweder  $2n + 1$  oder  $2n - 1$  ist, wenn n gleich 3 ist, (c) Diole oder Trioie der allgemeinen Formel  $R-(OH)_x$ , wobei R ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und x eine ganze Zahl gleich 2 oder 3 ist, (B) mechanisches Rühren der befeuchteten Zusammensetzung, um sie in ein Agglomerat zu überführen und (D) Trocknen des Agglomerats.

**[0014]** Gemäß der US 3,265,679 A ist ein Verfahren zur Herstellung eines rieselfähigen granuliertem Polytetrafluorethylen-Presspulver bekannt, das folgende Schritte umfasst: Befeuchten eines wenig rieselfähigen gemahlene granulierten Polytetrafluorethylenpulvers bei Vorliegen einer Luftsedimentationsgröße mit weniger als  $100 \mu\text{m}$  mit einer inerten Flüssigkeit in Bezug auf das genannte Harz mit einer Oberflächenspannung im Bereich von 15 bis 38 Dyn pro Zentimeter, das Verhältnis Flüssigkeit:Pulver liegt im Bereich von 10 bis 100 ml der Flüssigkeit pro 100 g Harz, das nasse Pulver wird mechanische in Kügelchen geformt mit einer Trockensiebgröße im Bereich von 300 bis  $3000 \mu\text{m}$  und anschließendem Trocknen der Kügelchen, um die besagte Flüssigkeit zu entfernen.

**[0015]** Gemäß DE 1 679 830 A ist ein einstufiges Verfahren zur Herstellung eines Granulats aus Polytetrafluoräthylen von beliebiger Korngröße und hervorragender Rieselfähigkeit bekannt, bei dem man fein- oder grobpulveriges Polytetrafluoräthylen in Gegenwart von geeigneten Suspendiermitteln – wie mit zwei oder mehreren Oxy- und/oder Aminogruppen substituierten Alkanen und/oder Verbindungen, die sich formal aus den vorgenannten durch Verknüpfung über die Substituenten ableiten lassen – unter Rühren einige Zeit auf Temperaturen zwischen Raumtemperatur und Sintertemperatur, vorzugsweise auf Temperaturen zwischen Raumtemperatur und  $150^\circ\text{C}$ , bringt.

**[0016]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines Verfahrens zur Verarbeitung von PTFE, welches ohne Materialien auskommt, die explosionsgefährdend und/oder gesundheitsschädlich wirken können, und weiterhin einfach und kostengünstig realisiert werden kann.

**[0017]** Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

**[0018]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Verarbeitung von PTFE wird mindestens ein nicht rieselfähiges PTFE-Rohmaterial mit mindestens einer niedrigsiedenden Flüssigkeit und/oder einer oder mehreren hochsiedenden und/oder höhersiedenden Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemischen gemischt, wobei hochsiedende Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt über  $150^\circ\text{C}$  und höhersiedende Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt zwischen  $180^\circ\text{C}$  und  $250^\circ\text{C}$  und niedrigsiedende Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt von  $55^\circ\text{C}$  bis  $150^\circ\text{C}$  eingesetzt werden, wobei diese Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische mit Wasser mischbar und/oder wasserlöslich sind, und wobei die Menge an einer oder mehreren niedrigsiedenden und/oder hochsiedenden und/oder höhersiedenden Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemischen danach bemessen wird, dass mindestens die Oberfläche des PTFE-Rohmaterials durch diese Flüssigkeit kontaktiert und/oder benetzt ist, nachfolgend

Wasser der Mischung zugegeben wird und das sedimentierte PTFE separiert, verdichtet, vermahlen und getrocknet wird.

**[0019]** Vorteilhafterweise werden dem PTFE-Rohmaterial Additive und/oder Füll- und/oder Verstärkungsstoffe zugesetzt.

**[0020]** Vorteilhaft ist es auch, wenn als hochsiedende Flüssigkeiten 2-Propyl-oxy-ethanol, 1,2-Diacetoxyethan, Propylendiacetat, Diethyldiglykol, Butyldiglykol, Butylglykol-acetat, Diethylenglykol-monoethylether, Ethyldi-glykol-acetat, Butyldiglykol-acetat, Hexyldiglykol, Diethylenglykol-monomethyl-ether, Diethylenglykol-monoethylether, Diethylen-glykol-monopropylether, Triglym, Triethylenglykol-monoethylether, Propylenglykol-monomethylether-acetat, Dipropylenglykol-dimethylether, Dipropylenglykol-methylether-acetat (Isomeren-gemisch), Dipropylenglykol-monomethylether (Isomeren-gemisch), Dipropylen-glykol-monopropylether (Isomeren-gemisch), Dipropylenglykol-monobutylether (Isomeren-gemisch), Tripropylenglykol-monomethylether (Isomeren-gemisch), Tripropylenglykol-mono-butylether (Isomeren-gemisch), Tripropylenglykol-monopropylether (Isomeren-gemisch) als Reinsubstanz oder im Gemisch eingesetzt werden.

**[0021]** Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn eine Menge an hochsiedenden oder höhersiedenden Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemischen von 40 bis 80 Masseteilen zu 100 Masseteilen PTFE zugegeben wird.

**[0022]** Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn die Mischung durch Flügelrührer/Ankerrührer in einem Behälter oder in einem Innenmischer oder in einem Taumelmischer verdichtet wird.

**[0023]** Und auch vorteilhaft ist es, wenn die Trocknung in einem Umluft-Etagen-Ofen mit Flüssigkeitskondensatoreinrichtung mit einem Temperaturprogramm mit stufenweiser Anhebung der Temperaturen von 150 °C bis 290 °C, abgestimmt auf die eingesetzte hochsiedende oder höhersiedende Flüssigkeit oder Flüssigkeitsmischung innerhalb von 1 bis 8 Stunden durchgeführt wird.

**[0024]** Ebenfalls vorteilhafterweise werden als niedrigsiedende Flüssigkeiten Ethanol, Methanol, Iso-Propanol, Aceton und Methylethylketon eingesetzt.

**[0025]** Durch die erfindungsgemäße Lösung wird es erstmals möglich, auf einfache und kostengünstige Art und Weise ein rieselfähiges verarbeitbares PTFE-Produkt herzustellen, ohne dass explosionsgefährdende und/oder gesundheitsschädliche Materialien eingesetzt werden müssen.

**[0026]** Dies wird erreicht, indem anstelle des niedrigsiedenden Ethanol eine oder mehrere hochsiedende oder höhersiedende Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische zu dem PTFE-Rohmaterial zugegeben werden. Diese Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische treten mit dem PTFE-Rohmaterial oberflächlich in direkte Wechselwirkung und/oder benetzen die Oberfläche des PTFE-Rohmaterials, so dass es verdichtet und während oder nach der Trocknung zu einem rieselfähigen Produkt verarbeitet werden kann. Dabei werden die Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische im Trocknungsprozess möglichst vollständig bis vollständig aus der Mischung entfernt, so dass am Prozessende alle zugesetzten Wechselwirkungs- oder Benetzungsmittel als Verunreinigungen wieder entfernt worden sind.

**[0027]** Dass es durch die erfindungsgemäße Lösung erstmals möglich wird, auf einfache und kostengünstige Art und Weise ein rieselfähiges verarbeitbares PTFE-Produkt herzustellen, ohne dass explosionsgefährdende und/oder gesundheitsschädliche Materialien eingesetzt werden müssen, wird erfindungsgemäß und überraschenderweise auch noch auf andere Art und Weise möglich. Dazu wird das PTFE-Rohmaterial mit bekannten, niedrig- und/oder hochsiedenden, mit Wasser mischbaren Flüssigkeiten, wie z.B. Ethanol und/oder Dipropylenglykol-monobutylether, gemischt und die Oberfläche des PTFE mit der niedrig- und/oder hochsiedenden und/oder höhersiedenden, mit Wasser mischbaren Flüssigkeiten mengenmäßig mindestens so in direkte Wechselwirkung gebracht/kontaktiert, und/oder benetzt, dass das PTFE mindestens verklumpt oder kompaktierbar ist und mit Wasser benetzbar wird. Nachfolgend wird diese Mischung in Wasser eingebracht oder Wasser zugegeben. Nach der Sedimentation des PTFE kann dieses durch bekannte Verfahren wie Filtration, Absaugen, Zentrifugieren usw. separiert, kompaktiert, gemahlen und getrocknet werden.

**[0028]** Unter „direkter Wechselwirkung“, „Kontaktierung“ oder „Benetzung“ soll im Rahmen dieser Erfindung verstanden werden, dass die eingesetzten hochsiedenden oder höhersiedenden Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische, in aller Regel ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch, schnell und ohne Probleme mit dem PTFE in Kontakt, d.h. in direkte Wechselwirkung tritt und von den PTFE-Partikeln und/oder PTFE-Flocken oberflächlich adsorbiert wird, ohne dass das PTFE insgesamt oder seine kristallinen Bereiche angelöst werden

müssen oder angelöst werden. „Kontaktieren“, „in Wechselwirkung treten“ und „benetzen“ wird im Weiteren nur als „benetzen“ oder „Benetzung“ bezeichnet.

**[0029]** Der Begriff „Benetzung“ wird im Stand der Technik vorrangig für den Bereich der Tenside eingesetzt. Tenside als Reinsubstanz wirken großteils ebenfalls benetzend auf PTFE, lassen sich aber, sofern diese nicht destillierbar oder destillativ entfernbar sind, nicht mehr vollständig aus dem PTFE-Produkt entfernen und sind daher weniger geeignet. Es gibt nur wenige Tenside, die stabil vakuumdestillierbar oder bei Temperaturen bis 320 °C rückstandslos pyrolysierbar sind und deshalb technisch für dieses Verfahren wenig oder nicht relevant sind. Wenn Tenside bei der Herstellung eines rieselfähigen PTFE-Produktes nicht vollständig abtrennbar sind und im PTFE-Produkt verbleiben, besteht die Gefahr bei der Weiterverarbeitung z.B. durch Ram-Extrusion, dass sich diese Reste zersetzen und das PTFE-Produkt verunreinigen.

**[0030]** Der Begriff „Benetzung“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung daher nicht nur auf den Bereich der Tenside angewandt, sondern auch auf Lösemittel erweitert, die eine gute und innige Wechselwirkung mit den PTFE-Partikeloberflächen eingehen.

**[0031]** Da der (Haut-)Kontakt zu den benetzend wirkenden Materialien und vorzugsweise zu den Flüssigkeiten sowie das Einatmen von Dämpfen in den zum Teil offenen Systemen nicht ausgeschlossen werden kann, müssen bei der praktischen Umsetzung der Erfindung die dem Fachmann bekannten Aspekte Toxizität, Gesundheitsgefährdung und Resorption durch die (Schleim-)Haut bei der Auswahl der erfindungsgemäß eingesetzten hochsiedenden oder höhersiedenden Flüssigkeit mit beachtet werden.

**[0032]** Unabhängig davon sind jedoch zahlreiche hochsiedende oder höhersiedende Flüssigkeiten einsetzbar, die die Oberfläche des PTFE erfindungsgemäß benetzen und zu dem erfindungsgemäßen Ergebnis führen. Sie werden jedoch in der industriellen Praxis wenig Relevanz haben.

**[0033]** Überraschenderweise konnten mehrere hochsiedende oder höhersiedende Flüssigkeiten gefunden werden, die den Anforderungen eines Siedepunktes > 150 °C und vorzugsweise > 180 °C sowie ein gutes Wechselwirkungs- oder Benetzungsverhalten mit PTFE aufweisen.

**[0034]** Unter hochsiedenden Flüssigkeiten sollen im Rahmen dieser Erfindung Flüssigkeiten verstanden werden, die aus Verbindungen mit einem Siedepunkt über 150 °C bestehen. Unter höhersiedenden Flüssigkeiten sollen im Rahmen dieser Erfindung Flüssigkeiten verstanden werden, die aus Verbindungen mit einem Siedepunkt zwischen 180 °C und 250 °C bestehen.

**[0035]** Mischungen solcher Verbindungen sind erfindungsgemäß auch einsetzbar.

**[0036]** Unter hochsiedenden oder höhersiedenden Flüssigkeiten sollen im Rahmen dieser Erfindung auch Flüssigkeiten verstanden werden, die niedrigviskose Flüssigkeiten, und insbesondere Lösemittel und/oder Benetzungsmittel, umfassen.

**[0037]** Es hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, dass nach der Wechselwirkung oder Benetzung der PTFE-Oberfläche bei bestimmten hochsiedenden Flüssigkeiten das kontaktierte oder benetzte PTFE-Material in Wasser dispergiert werden kann, ohne dass das PTFE sofort „aufschwimmt“, d.h. auf der Wasseroberfläche schwimmt.

**[0038]** Bei der besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lösung, bei der bekannte, niedrig- und/oder hoch- und/oder höhersiedende, mit Wasser mischbaren/wasserlösliche Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische eingesetzt werden und die Oberfläche des PTFE mindestens benetzt und nachfolgend diese Mischung in Wasser eingebracht oder Wasser zugegeben wird, wobei kaltes oder auch warmes Wasser zugeetzt werden kann, wodurch ein „wässriges PTFE-Produkt“ entsteht. Es ist aber ebenfalls möglich, hochsiedende oder höhersiedende Flüssigkeiten, die mit Wasser mischbar oder wasserlöslich sind, erfindungsgemäß einzusetzen. Das mit der hochsiedenden oder höhersiedenden Flüssigkeit behandelte PTFE wird in Wasser unter Rühren flockig/grob zerteilbar und setzt sich nach Beendigung des Rührens durch Sedimentation auf dem Boden ab. Dadurch wird die überschüssige, hochsiedende oder höhersiedende Flüssigkeit im PTFE durch Lösen in Wasser abgereichert. Das PTFE kann vom „wässrigen PTFE-Produkt“ durch die dem Fachmann bekannten Trennverfahren, wie Sedimentieren und Dekantieren, getrennt werden. Durch diese Verfahren wird aber keine vollständige Trennung von wässrigen Rückständen erreicht. Dies kann beispielsweise durch Dekantieren und/oder durch Filtrieren in den verschiedenen Labor- und (klein-)technischen Formen (Filtrieren mittels Filterpapier und Filtertücher, Filterpressen usw.) und/oder Absaugen in den verschiedenen Labor- und

(klein-)technischen Formen (Nutschen, Fritten usw.), und/oder durch Zentrifugieren vollständig erreicht werden, so dass das PTFE in konzentrierter, d.h. kompakter Form erhalten werden kann.

**[0039]** Da es bei der zweiten Variante der vorliegenden Erfindung auch möglich ist, die an sich bekannten und bisher schon eingesetzten niedrigsiedenden Flüssigkeiten, wie z.B. Ethanol, Methanol, Iso-Propanol, Aceton und Methylethylketon oder Gemische davon, einzusetzen, wird erfindungsgemäß das aufgrund der niedrigen Siedepunkte hohe Gefahrenpotenzial der Bildung von explosiven Gemische mit Luft dadurch verhindert, dass die Verarbeitung des PTFE mit der Flüssigkeit in Wasser durchgeführt wird, wobei vorteilhafterweise ein Überschuss an Wasser realisiert wird.

**[0040]** Bei Einsatz der niedrigsiedenden Flüssigkeiten wird nach der Mischung und Kontaktierung, d.h. Benetzung des PTFE mit den niedrigsiedenden Flüssigkeiten die Mischung in einen volumenmäßigen Überschuss an Wasser eingebracht oder entsprechend Wasser zugegeben. Der Hauptteil an niedrigsiedenden Flüssigkeiten kann folglich extrahiert werden, ohne dass das PTFE sofort oder später „aufschwimmt“. Im Wasser sedimentiert das mit den niedrigsiedenden Flüssigkeiten benetzte PTFE. Nach dem Abtrennen des Wassers durch beispielsweise Abfiltrieren, Abnutschen oder Zentrifugieren wird je nach Verfahren ein wasserfeuchtes bis weitgehend trockenes PTFE-Produkt erhalten, das nach dem eingesetzten Lösemittel riecht, d.h. das Produkt gibt noch Lösemitteldämpfe ab. Wird dieses Produkt gleich unter Verdichtung vermahlen und getrocknet, wird ein rieselfähiges Produkt erhalten. Die Gefahr der Bildung explosionsfähiger Gemische ist zwar gesenkt, jedoch nicht vollständig beseitigt. Daher sollten die Lösemittelreste erst durch beispielsweise Trocknung entfernt und nachfolgend die Verdichtung und Vermahlung des Produktes erfolgen.

**[0041]** Obwohl halogenierte Kohlenwasserstoffe mit PTFE sehr gut in Wechselwirkung treten, d.h. PTFE sehr gut benetzen, sind diese wasserunlöslich oder wasserverdünnbar und es wird der Einsatz von halogenierten Kohlenwasserstoffen aufgrund des toxischen Potenzials praktisch nicht relevant sein.

**[0042]** Der Einsatz von niedrigsiedenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen (wie beispielsweise Petrolbenzin und andere Benzine) und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen (wie beispielsweise Toluol, Xylol usw.) und/oder Estern (wie beispielsweise Butylacetat), die ebenfalls gegenüber PTFE eine sehr gut benetzende Wirkung aufweisen und nicht wasserlöslich oder wasserverdünnbar sind, ist praktisch ebenfalls nicht relevant, da diese niedrigsiedenden Flüssigkeiten ebenso das Gefahrenpotenzial der Bildung von explosiven Gemischen mit Luft sowie z.T. ein gesundheitsschädliches Potenzial besitzen.

**[0043]** Der Einsatz von N,N'-Dimethylformamid, N,N'-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid und ähnlichen aprotisch dipolaren Lösemitteln entfällt, da diese Lösemittel PTFE ohne einen weiteren Zusatz nicht oder nicht ausreichend benetzen und außerdem ein erhebliches gesundheitsgefährdendes Potenzial besitzen.

**[0044]** Höhersiedenden Flüssigkeiten wie beispielsweise 2-Ethylhexanol und/oder Cyclohexanon und/oder Benzylalkohol oder Ähnliches wirken sehr gut auf PTFE benetzend, jedoch werden aufgrund der Unlöslichkeit oder der zu geringen Löslichkeit in Wasser und/oder der Geruchsintensität und/oder des gesundheitsgefährdenden Potenzials für den praktischen Einsatz der vorliegenden Erfindung nicht favorisiert.

**[0045]** Etylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol und 1,4-Butandiol oder Mischungen davon wirken auf PTFE ohne weitere Zusätze nicht oder nicht ausreichend benetzend und sind also wenig bis nicht geeignet.

**[0046]** Dagegen hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass hochsiedende oder höhersiedende Flüssigkeiten in Form von Verbindungen der allgemeinen Formel:



mit

$R^1$  = Alkyl (vorzugsweise  $C_1$  bis  $C_6$ ) und/oder Acyl (vorzugsweise H-CO- und/oder  $CH_3$ -CO-)

$R^2$  und  $R^3$  = H und/oder Alkyl (vorzugsweise  $C_1$  bis  $C_6$ )

$R^4$  = H und/oder Alkyl (vorzugsweise  $C_1$  bis  $C_6$ ) und/oder Acyl (vorzugsweise H-CO- und/oder  $CH_3$ -CO-)

n mit 1 bis 5 (vorzugsweise 1 oder 2)

sich als sehr geeignet erwiesen haben, als erfindungsgemäße hochsiedende oder höhersiedende Flüssigkeiten zu dienen. Für die industrielle Praxis sind bei der Auswahl der Verbindungen die einschränkenden Krite-

rien Toxizität, Gesundheitsgefährdung, Siedebereich, Zündtemperatur und Ex-Grenzen zu beachten. Diese Kriterien schränken jedoch den Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung nicht ein. Die hochsiedenden oder höhersiedenden Flüssigkeiten in Form von Verbindungen der oben genannten allgemeinen Formel 1 haben sich, sofern diese destillativ (auch vakuumdestillativ) entfernbar sind, als besonders geeignet erwiesen. Dadurch wird jedoch die Erfindung nicht eingeschränkt, da auch andere Glykol-Verbindungen erfindungsgemäß einsetzbar sind.

**[0047]** Als hochsiedende oder höhersiedende Flüssigkeiten in Form von reinen Verbindungen oder Gemischen sind vorteilhafterweise die Verbindungen einsetzbar, die in Tabelle 1 angegeben sind.

Tabelle 1:

Verbindung	Siedepunkt
2-Propoxy-ethanol	150–153 °C
1,2-Diacetoxyethan	186–187 °C
Propylendiacetat	191 °C
Diethyldiglykol	180–190 °C
Butyldiglykol	231 °C
Butylglykol-acetat	245 °C
Diethylenglykol-monoethylether	202 °C
Ethyldiglykol-acetat	218–219 °C
Butyldiglykol-acetat	245 °C
Hexyldiglykol	260 °C
Diethylenglykol-monomethylether	194 °C
Diethylenglykol-monoethylether	202 °C
Diethylenglykol-monopropylether	212–216 °C
Triglym	216 °C
Triethylenglykol-monoethylether	256 °C
Propylenglykol-monomethylether-acetat	145–146 °C
Dipropylenglykol-dimethylether	175 °C
Dipropylenglykolmethylether-acetat (Isomerengemisch)	200 °C
Dipropylenglykol-monomethylether (Isomerengemisch)	190 °C
Dipropylenglykol-monopropylether (Isomerengemisch)	212 °C
Dipropylenglykol-monobutylether (Isomerengemisch)	222–232 °C
Tripropylenglykol-monomethylether (Isomerengemisch)	100 °C/2 mm Hg
Tripropylenglykol-monobutylether (Isomerengemisch)	276 °C
Tripropylenglykol-monopropylether (Isomerengemisch)	261 °C

**[0048]** Der wesentliche Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht im Einsatz von hochsiedenden oder höhersiedenden Flüssigkeiten als Wechselwirkungs- oder Benetzungsmittel für PTFE und/oder deren Einsatz im Zusammenhang mit Wasser. Durch den wesentlich höheren Siedepunkt dieser Flüssigkeiten und/oder durch den Einsatz von Wasser werden explosive Gasgemische vermieden, eine Gesundheitsgefährdung im Wesentlichen ausgeschlossen und die Handhabung und Verarbeitung der Materialien erleichtert. Die Verarbeitung der Materialien kann bei Raumtemperatur in ungesicherten Räumlichkeiten, d.h. Räumen, die keinen speziellen Anforderungen hinsichtlich Brand- und/oder Explosionsschutz genügen müssen, durchgeführt werden. Ferner kann aus der Vielzahl der möglichen Verbindungen ausgewählt werden – wichtig ist neben der Senkung des Gefahrenpotenzials hinsichtlich der Bildung explosiver Gasgemische auch die Unbedenklichkeit beim Umgang mit Chemikalien hinsichtlich Gesundheitsschutz unter Einhaltung der Vorschriften des Arbeits-, Brand- und Gesundheitsschutzes.

**[0049]** Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass das entstandene PTFE-Produkt keine Reste an unerwünschten Fremdstoffen aufweist.

**[0050]** Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Vergleichsbeispiel 1:

**[0051]** 50 g PTFE-Rohpolymer werden in einem Erlenmeyerkolben mit 30 ml Ethanol zu einer pastenartigen Masse angeteigt. Die Masse wird im Abzug mittels Mörser zu einer klumpigen Masse verrieben. Diese Masse wird anschließend in einer Labormühle vermahlen und das Grobpulver in einem Vakuumrotationsverdampfer unter angelegtem Vakuum und Abdestillation des noch verbliebenen Ethanols getrocknet. In einem (Umluft-)Trockenschrank wird das PTFE-Grobpulver noch 2 Stunden bei 250 °C und danach noch 2 Stunden bei 290 °C thermisch behandelt. Es wird ein rieselfähiges und dosierbares PTFE-Produkt erhalten. Während der gesamten Verarbeitung an der Luft/im offenen System bis zur Trocknung entwich in unmittelbarer Umgebung zum PTFE-Produkt ein Ethanol-Luft-Gasgemisch, was permanent eine Gefährdung darstellt.

#### Beispiel 1:

**[0052]** 50 g PTFE-Rohpolymer werden in einem Erlenmeyerkolben mit 25 ml Dipropylenglycol-monobutylether zu einer pastenartigen Masse angeteigt. Die Masse verhält sich in der Konsistenz analog zum Vergleichsbeispiel 1, jedoch wird keine Belastung hinsichtlich des Benetzungsmittels festgestellt. In einem Mörser wird die angeteigte, pastenartige PTFE-Masse zu einer klumpigen Masse verrieben. Diese Masse wird in einer Labormühle vermahlen und das Grobpulver anschließend im Vakuumrotationsverdampfer unter Abdestillation des Dipropylenglycolmonobutylethers grob getrocknet. Die Feintrocknung erfolgt in einem Umlufttrockenschrank bei 250 °C. Die thermische Behandlung des PTFE-Grobpulvers erfolgt danach noch 2 Stunden bei 290 °C. Es wird ein rieselfähiges und dosierbares PTFE-Produkt erhalten. Während der gesamten Verarbeitung trat keine Belastung oder Gefährdung durch das hochsiedende Benetzungsmittel auf, wodurch die Gefährdung der Bildung explosiver Gasgemische minimiert oder beseitigt wurde.

#### Beispiel 2:

**[0053]** 50 g PTFE-Rohpolymer werden in einem Erlenmeyerkolben mit 25 ml Dipropylenglycol-monomethylether zu einer pastenartigen Masse angeteigt. Die Masse verhält sich in der Konsistenz analog zum Vergleichsbeispiel 1, jedoch wird keine Belastung hinsichtlich des Benetzungsmittels festgestellt. Anschließend wird diese angeteigte/pastenartige PTFE-Masse in 250 ml Wasser gegeben, 5 Minuten vorsichtig gerührt und danach wird das wässrige Produkt filtriert. Das feuchte, teigige/pastenartige PTFE-Produkt wird in einem Mörser zu einer klumpigen Masse verrieben. Diese Masse wird in einer Labormühle vermahlen und das Grobpulver anschließend im Vakuumrotationsverdampfer unter Abdestillation von Wasser und Dipropylenglycol-monomethylether grob getrocknet. Die Feintrocknung erfolgt in einem Vakuumtrockenschrank bei 200 °C. Die thermische Behandlung des PTFE-Grobpulvers erfolgt danach noch 2 Stunden bei 290 °C. Es wird ein rieselfähiges und dosierbares PTFE-Produkt erhalten. Das Filtrat kann über Destillation oder Membranverfahren in Wasser und die Benetzungsmittelkomponente Dipropylenglycol-monomethylether getrennt werden. Auf diese Weise kann das Benetzungsmittel zurückgewonnen werden. Während der gesamten Verarbeitung trat keine Belastung oder Gefährdung durch das hochsiedende Benetzungsmittel auf, wodurch die Gefährdung der Bildung explosiver Gasgemische minimiert oder beseitigt wurde.

#### Beispiel 3

**[0054]** 50 g PTFE-Rohpolymer werden in einem Erlenmeyerkolben mit 30 ml Ethanol wie in Vergleichsbeispiel 1 zu einer pastenartigen Masse angeteigt. Wie im Vergleichsbeispiel 1 wird in dieser Verfahrensstufe eine Belastung durch Ethanol festgestellt. Anschließend wird diese angeteigte/pastenartige PTFE-Masse erfindungsgemäß in 500 ml Wasser gegeben, 5 Minuten gerührt und danach wird das wässrige Produkt gefrittet und der feste Rückstand durch Ausdrücken auf der Fritte grob vorgetrocknet und verdichtet. Das feuchte, teigige/pastenartige PTFE-Produkt wird in einem Mörser zu einer klumpigen Masse verrieben und verdichtet. Diese Masse wird in einer Labormühle vermahlen und das Grobpulver anschließend im Umlufttrockenschrank von Feuchtigkeit (Wasser) und Ethanolspuren unter stufenweiser Anhebung der Temperatur auf 200 °C getrocknet. Die thermische Behandlung des PTFE-Grobpulvers erfolgt danach noch 2 Stunden bei 290 °C. Es wird ein rieselfähiges und dosierbares PTFE-Produkt erhalten.

**[0055]** Das Filtrat kann in eine biologische Kläranlage entsorgt oder über Destillation oder Membranverfahren in Wasser und Ethanol getrennt werden. Auf diese Weise kann das Benetzungsmittel zurückgewonnen werden. Am Anfang bei der Herstellung der pastenartigen Masse mittels Ethanol trat noch eine Belastung oder Gefährdung durch Ethanol auf, die nach der Wasserbehandlung in den anschließenden Verfahrensschritten hinsichtlich Gefährdung durch Bildung explosiver Gasgemische minimiert oder fast vollständig beseitigt wurde.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Verarbeitung von PTFE, bei dem mindestens ein nicht rieselfähiges PTFE-Rohmaterial mit mindestens einer niedrigsiedenden Flüssigkeit und/oder einer oder mehreren hochsiedenden und/oder höhersiedenden Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemischen gemischt wird, wobei hochsiedende Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt über 150 °C und höhersiedende Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt zwischen 180 °C und 250 °C und niedrigsiedende Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt von 55 °C bis 150 °C eingesetzt werden, wobei diese Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische mit Wasser mischbar und/oder wasserlöslich sind, und wobei die Menge an einer oder mehreren niedrigsiedenden und/oder hochsiedenden und/oder höhersiedenden Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemischen danach bemessen wird, dass die Oberfläche des PTFE-Rohmaterials durch diese Flüssigkeit kontaktiert und/oder benetzt ist, nachfolgend Wasser der Mischung zugegeben wird und das sedimentierte PTFE separiert, verdichtet, vermahlen und getrocknet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem dem PTFE-Rohmaterial Additive und/oder Füll- und/oder Verstärkungsstoffe zugesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als hochsiedende Flüssigkeiten 2-Propyl-oxy-ethanol, 1,2-Diacet-oxyethan, Propylendiacetat, Diethyldiglykol, Butyldiglykol, Butylglykol-acetat, Diethylenglykol-monoethylether, Ethyldiglykol-acetat, Butyldiglykol-acetat, Hexyldiglykol, Diethylenglykol-monomethylether, Diethylenglykol-monoethylether, Diethylen-glykol-monopropylether, Triglym, Triethylenglykol-monoethylether, Propylenglykol-monomethylether-acetat, Dipropylenglykol-dimethylether, Dipropylenglykol-methylether-acetat (Isomerengemisch), Dipropylenglykol-monomethylether (Isomerengemisch), Dipropylen-glykol-monopropylether (Isomerengemisch), Dipropylenglykol-monobutylether (Isomeren-gemisch), Tripropylenglykol-monomethylether (Isomerengemisch), Tripropylenglykol-mono-butylether (Isomerengemisch), Tripropylenglykol-monopropylether (Isomerengemisch) als Reinsubstanz oder im Gemisch eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem eine Menge an hochsiedenden oder höhersiedenden Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische von 40 bis 80 Masseteilen zu 100 Masseteilen PTFE zugegeben wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Mischung durch Flügelrührer/Ankerrührer in einem Behälter oder in einem Innenmischer oder in einem Taumelmischer verdichtet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Trocknung in einem Umluft-Etagenofen mit Flüssigkeitskondensatoreinrichtung mit einem Temperaturprogramm mit stufenweiser Anhebung der Temperaturen von 150 °C bis 290 °C, abgestimmt auf die eingesetzte hochsiedende oder höhersiedende Flüssigkeit oder Flüssigkeitsmischung innerhalb von 1 bis 8 Stunden durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als niedrigsiedende Flüssigkeiten Ethanol, Methanol, Iso-Propanol, Aceton und Methyllethylketon eingesetzt werden.

Es folgen keine Zeichnungen