

# Literaturrecherche zum historischen und aktuellen Einsatz fluorierter Papierbeschichtungen

Aktueller Stand: 13.02.2017

**Fraunhofer Institut  
Verfahrenstechnik und Verpackung IVV  
Freising**

**Autoren:**  
Ludwig Gruber  
Dr. Martin Schlummer  
Dominik Fiedler

## **Inhalt**

<b>1</b>	<b>AUSGANGSSITUATION</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>STAND DES WISSENS</b>	<b>5</b>
3.1	Historischer Abriss	7
3.2	Verbindungen der Sulfonylchemie	10
3.3	Perfluoralkylphosphate mit den Untergruppen PAPs, diPAPs und SAmPAPs	11
3.3.1	PAPs und diPAPs	13
3.3.2	SAmPAP	14
3.3.3	Weitere verwandte Papierhilfsmittel	15
3.4	Fluoralkylacrylat-Polymere bzw. Fluortelomeracrylate	16
3.5	Polyfluorierte Polyether (PFPE) und andere Verbindungen	18
3.6	Fluorfreie fettdichte Papiere	22
3.7	Anwendungen in der Photoindustrie	23
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>24</b>
<b>5</b>	<b>LITERATURQUELLEN</b>	<b>25</b>
5.1	Wissenschaftliche Literatur	25
5.2	Patentrecherche	31

# 1 Ausgangssituation

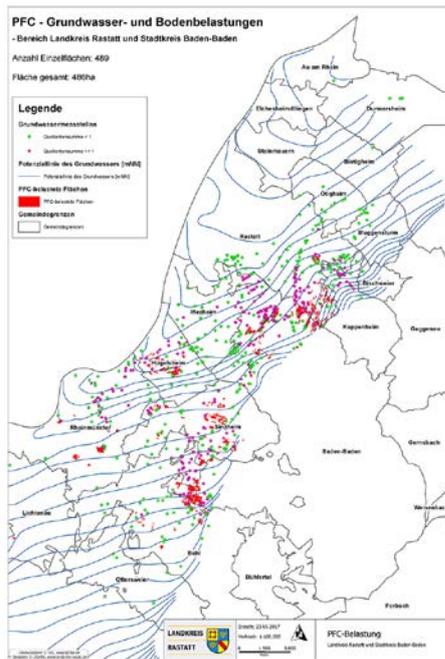
Die Literaturrecherche zum historischen und aktuellen Einsatz fluorierter Papierbeschichtungen steht im Zusammenhang mit einem Kontaminationsfall mit per- und polyfluorierten Chemikalien (PFAS<sup>1</sup>) in Baden-Baden, dem Landkreis Rastatt und Mannheim.

Im Sommer 2013 wurde bei einer Routinebeobachtung eines Trinkwasserbrunnens der Trinkwasserversorgung des Landkreises Rastatt eine Belastung mit poly- und perfluorierten Chemikalien (PFAS) festgestellt. Bei den weiteren Nachforschungen wurden im größeren Umfang im Landkreis Rastatt sowie im Stadtkreis Baden-Baden und in Mannheim durch PFAS verunreinigte, landwirtschaftlich genutzte Böden und eine dadurch verursachte Verunreinigung des Grundwassers mit PFAS vorgefunden. Im Rahmen der Ursachenforschung wurde ermittelt, dass der PFAS-Eintrag nach derzeitigem Kenntnisstand flächenhaft im Rahmen der landwirtschaftlichen Bewirtschaftung erfolgte.

Aufgrund des Ausmaßes und des Verteilungsmusters der belasteten Flächen kann für die maßgebliche Belastung ein Eintrag über Einzelereignisse (Unfälle, Schadensfälle, Einsatz von Löschschaum etc.) oder über den Luftpfad (Deposition, Flugbenzin, Verwehung von Löschmitteln etc.) ausgeschlossen werden. Für die überwiegende Mehrzahl der belasteten Flächen liegen konkrete Erkenntnisse vor, dass mit Papierschlämmen versetzter Kompost aufgebracht wurde. Untersuchungsflächen, auf die mit hinreichender Sicherheit kein solcher Kompostauftrag erfolgte (Referenzflächen) waren regelmäßig unbelastet. Die PFAS bzw. Vorläufersubstanzen, die sich in PFAS umwandeln, sind aller Wahrscheinlichkeit nach über zugemischte Papierschlämme in den Kompost und damit auf die Böden gelangt. (Regierungspräsidium Karlsruhe, 2017) Die Frankfurter Rundschau hat dazu Anfang 2017 recherchiert (Frey and Klatt, 2017) und fasst zusammen, dass um die Jahre 2003 bis 2008 „innerhalb von drei Jahren mehr als hunderttausend Tonnen Papiermüll an den Kompostbetrieb von Franz Vogel geliefert“ worden sind. Dem Landratsamt Rastatt liegen Zahlen vor, dass allein in einer Papierfabrik pro Jahr für die Produktion von 14 000 Tonnen Papier fast 83 Tonnen fluorierte Barrierechemikalien eingesetzt wurden. (Landratsamt Rastatt, 2017)

---

<sup>1</sup> PFAS (von engl. *Per- and polyfluoroalkyl Substances*) ist das inzwischen international gebräuchliche Akronym für per- und polyfluorierte Chemikalien. In Deutschland wird dagegen häufig noch der veraltete Begriff PFC verwendet.



**Abb. 1: PFAS – Grundwasser- und Bodenbelastungen**

## 2 Analytische Untersuchungen

Im ersten Teil eines vom Land Baden-Württemberg geförderten BWPLUS-Projekts „Optimierung der EOF-Analytik unter Berücksichtigung der Beiträge verschiedener Stoffklassen poly- und perfluorierter Verbindungen (EOFplus)“ wurde ein Verfahren erarbeitet, das die Bestimmung von extrahierbarem organisch gebundenem Fluor bis zu einer Bestimmungsgrenze von 50 µg/kg TS ermöglicht. Bei der orientierenden Anwendung dieser Methode auf ausgewählte Böden PFAS-belasteter Flächen aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden wurde eine Erklärungslücke zwischen dem EOF und den aus den gemessenen PFAS-Konzentrationen berechnete Summe der Fluoräquivalente ( $\Sigma F(\text{PFAS})$ ) zwischen ca. 10 % und 90 % deutlich. Der erklärbare Anteil des EOF ergibt sich aus den Fluoräquivalenten der nachgewiesenen Perfluorcarboxylate und -sulfonate sowie zweier ausgewählter diPAP (Lange et al., 2017).

Im jetzigen Teilvorhaben „Untersuchung von fluortelomerbasierten Acrylaten und Polyacrylaten in PFT-belasteten Böden und Pflanzen“ sollen analytische Nachweismethoden für fluorhaltige (Vorläufer-) Verbindungen (Polyacrylate mit fluorierten Seitenketten, Fluortelomeracrylate) der PFAS in Böden entwickelt werden, um die bestehende Erklärungslücke zwischen dem

Summenparameter EOF und der Einzelstoffanalytik auf PFT weiter zu schließen. Ein weiterer Arbeitsschwerpunkt liegt auf einem tiefergehenden Verständnis des Transfers von Vorläufersubstanzen aus kontaminierten Böden in angebaute Nutzpflanzen.

Im Unterschied zur Einzelsubstananalytik mittel LC-MS werden bei Summenmethoden wie dem EOF strukturelle oder physikalisch-chemische Gemeinsamkeiten von Molekülgruppen zu ihrer Analyse genutzt. Solche summarischen Analysen liefern bereits wertvolle Informationen über die allgemeine Belastungssituation einer Probe. Verglichen mit der Fülle unterschiedlicher PFAS in technischen Produkten ist die Anzahl verfügbarer Reinsubstanzen von analysenreinen PFAS-Standards relativ gering, jedoch für den Aufbau von Methoden zur Einzelsubstananalytik notwendig. Daher wurden besonders in den letzten Jahren summarische Ansätze zur Erfassung des extrahierbaren organisch gebundenen Fluors für unterschiedliche Probenmatrices wie Sedimente und Böden entwickelt.

Ein Defizit der EOF Analytik besteht in der für die Methode notwendigen Vortrocknung des Bodenmaterials, da hier bereits flüchtige Komponenten wie Fluortelomeralkohole aus der Probe entfernt werden. Arbeiten mit dem Echelle Plasma Emissions Detektor (EPED) in Verbindung mit Purge&Trap mit eingebauter Wasserfalle können möglicher weise dieses Problem lösen. Für Übersichtsmessungen zur vorliegenden Belastungssituationen mit Organofluorverbindungen ist die Anwendung eines fluorselektiven Detektors, wie dem EPED ein möglicher komplementärer Lösungsansatz zur Bestimmung des EOF. Der EPED ermöglicht in Verbindung mit Purge&Trap-Techniken die Erfassung unbekannter flüchtiger perfluorierter Verbindungen (Strigl, 2010). Beim genannten Detektor handelt es sich um einen Multielement-GC-Detektor mit hoher Empfindlichkeit, Selektivität und Equimolarität für Schwefel und die Halogene Chlor, Brom, Fluor und Jod. Der EPED wurde im Rahmen des Perfood-Projektes bereits erfolgreich vom IVV zum Screening auf fluorierte Verbindungen in Verpackungspapieren eingesetzt. Dabei wurden nach einer thermischen Belastung der fettdichten Papiere im Purge&Trap-Modul flüchtige fluorierte Verbindungen (u. a. Fluortelomere) abgespalten und mittels GC-EPED quantifiziert (Schlummer et al., 2010).

Für die polymeren Papierhilfsmittel ist keine chromatographische Methode geeignet. Neben der Gesamtfluor-Bestimmung durch Verbrennung und Ionenchromatographie sind die Schnellverfahren WD-RFA und Gleitfunken spektroskopie geeignet, um Fluorgehalte zu bestimmen (Fiedler et al., 2010; Gruber et al., 2011).

### 3 Stand des Wissens

Die LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg hat im Jahr 2016 Literatur und Informationen zu PFAS-haltigen Einsatzstoffen in der Papierindustrie recherchiert (LUBW, 2017). Die Studie kam zu dem Ergebnis, dass folgende Stoffgruppen als Einsatzstoffe in der Papierindustrie eine besondere Bedeutung haben:

- **Polyfluorierte Alkylphosphate (PAP)**, das sind Ester aus Phosphorsäure und polyfluorierten Alkoholen, häufig sogenannten Fluortelomeralkoholen (FTOH), deren Ketten unterschiedlich lang sein können. Es werden mono-, di- und tri-PAP (einfach, zweifach und dreifach veresterte Phosphorsäuren) in der Regel in Form von Gemischen eingesetzt. Die PAP können durch Hydrolyse der Esterbindung die polyfluorierten Alkohole abspalten. Diese können relativ leicht biologisch zu poly- und perfluorierten Carbonsäuren wie PFOA abgebaut werden. Es wird von Halbwertszeiten einzelner PAP in Böden von zwei Monaten berichtet.
- **Fluoralkylacrylat-Polymere**, auch Fluorcarbonharze genannt, das sind Polymere der Acrylsäure, deren Seitenketten (Carboxylgruppen) mit polyfluorierten Alkoholen o.ä. verestert sind. Auch bei dieser Stoffgruppe kann theoretisch der polyfluorierte Alkohol abgespalten und zur Carbonsäure oxidiert werden. Dieser Abbauweg ist aber aufgrund der polymeren Struktur deutlich erschwert. Geschätzte Halbwertszeiten liegen hier bei 1000 Jahren.
- **Polyfluorierte Polyether (PFPE)**, das sind mehr oder weniger lange fluorierte Polyetherketten, deren Enden unterschiedliche funktionelle Gruppen haben können. Ein theoretisch möglicher Abbau kann nicht zu poly-/perfluorierten Carbonsäuren mit mehr als 3 C-Atomen führen.

Wichtige Quellen der genannten Literaturrecherche sind eine Antwort der Bundesregierung auf eine Kleine Anfrage (Bundestag, 2015), ein Report der OECD (OECD, 2007), ein Bericht des Danish EPA (Lassen et al., 2013) sowie eine REACH-Recherche (öffentlich zugänglich unter [echa.eu](http://echa.eu)). In diesem Zusammenhang ist aber auf die Vielzahl per- und polyfluorierter Verbindungen hinzuweisen, die technisch zum Einsatz kommen und in den genannten Quellen teilweise nicht aufgeführt werden. Man geht von mehr als 3000 per- und polyfluorierten Verbindungen (PFAS) aus. Einen Eindruck vermittelt sowohl eine Übersicht über die aktuell

publizierte wissenschaftliche Literatur (Wang et al., 2017) als auch die im Anhang aufgeführte (bei weitem nicht vollständige) Patentübersicht.

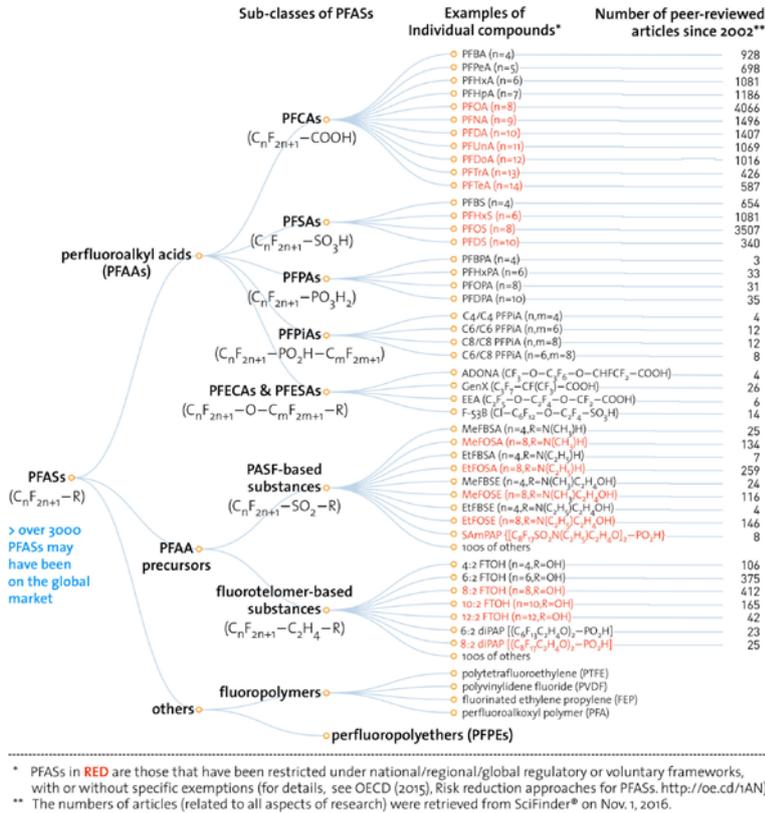
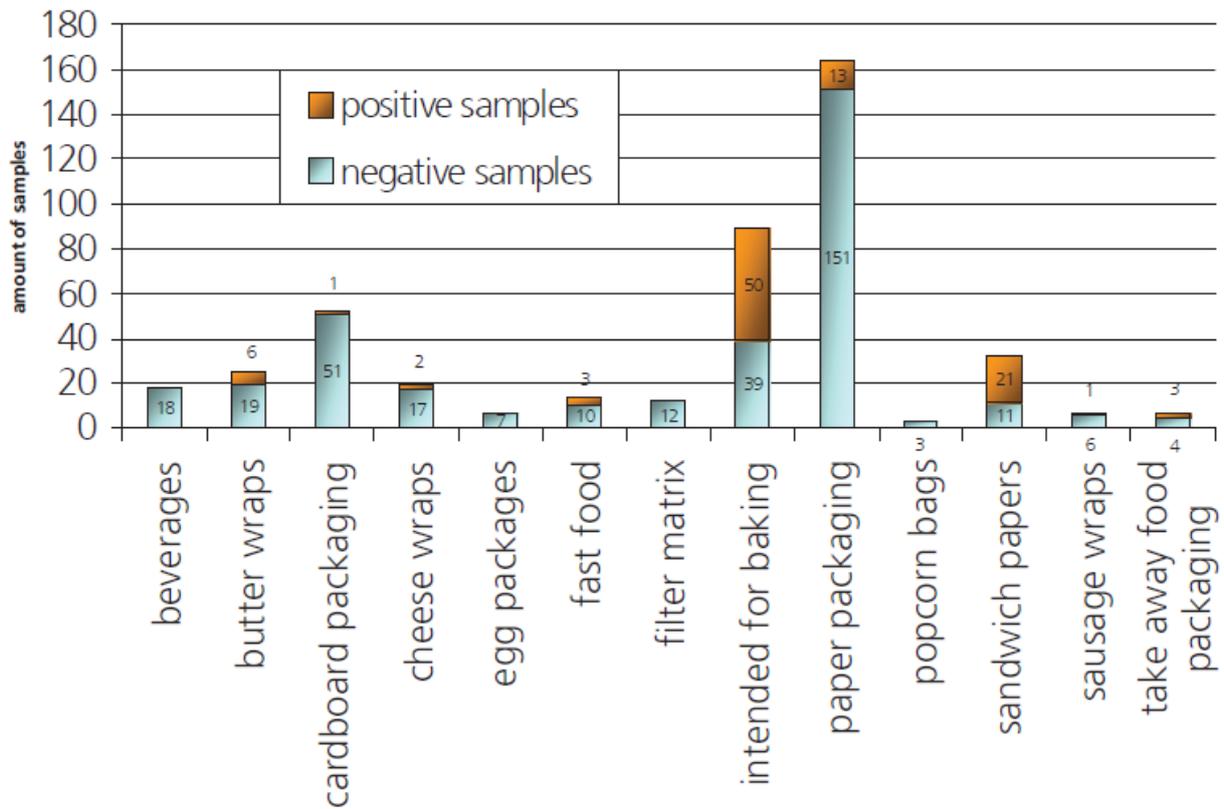


Abb. 2: Verfügbare Literatur nach Wang et al., 2017

Laut derzeitigem Kenntnisstand werden fluorierter Substanzen in der Regel als Mittel zur Phobierung eingesetzt. Der Einsatz als Nassfestmittel ist teilweise technisch möglich, aber aufgrund der vergleichsweise hohen Kosten für die Mittel und der meist unerwünschten technischen Eigenschaften (Hydrophobierung) unwahrscheinlich. In Leimungschemikalien, Farben und Lacken ist in diesem Bereich kein Einsatz von PFC bekannt. Allerdings wird z.B. Baryt als anorganische Fluorverbindung als Weisspigment in der Papierindustrie eingesetzt.

Bei einer Untersuchung im Rahmen des EU-Projekts PERFOOD wurde folgender Anteil Fluorhaltiger Papiere festgestellt (Fiedler et al., 2011):



**Abb. 3: Anteil F-positiver-Proben an 430 Lebensmittelverpackungen aus der EU 2009 bis 2011**

PFAS werden nach dieser Studie in größeren Mengen nur bei fettdichten Papieren, Backpapieren und Butterwicklern eingesetzt.

### 3.1 Historischer Abriss

Fettdichte Papiere wie Pergamin werden bereits seit dem 19. Jahrhundert eingesetzt. Dabei handelte es sich seinerzeit technisch um Papier aus fein gemahlenem Zellstoff, das weitgehend fettdicht, aber nicht nassfest ist. Sie werden unter anderem für die Verpackung von Lebensmitteln wie z. B. Käse- oder Wurstwaren oder auch als Backpapiere verwendet. Um Nassfestigkeit zu erzielen, wurden bereits in den 1930er Jahren Polymere und andere Zusätze verwendet. Erste Ansätze zum Einsatz von Perfluorverbindungen in fettdichten Papieren werden bereits seit den frühen 1960er Jahren gemacht (Rengel et al., 1966). Der Einsatz beschränkte sich aus Kostengründen in der Regel auf fettdichte Papiere und Spezialanwendungen wie

Backpapiere. Dabei wurden zuerst Stoffe wie N-EtFOSE als Ausgangsstoffe eingesetzt. Später wurden auch Fluortelomerthiol- und Fluortelomeralkohol-basierte Phosphate verwendet; auch Fluortelomeracrylate wurden bereits früh eingesetzt (Footitt et al., 2004) (Posner, 2013), wie auch entsprechende Patente belegen (Holland and Uffner, 1974). In den BfR-Empfehlungen XXXVI „Papiere für den Lebensmittelkontakt“ und XXXVI/2 „Backpapiere“ wurde eine Reihe von Perfluorverbindungen als Mittel zur Oberflächenausrüstung und -beschichtung berücksichtigt.

Nach Aussagen des Verbandes Deutscher Papierfabriken (VDP) werden PFAS nur in Lebensmittelkontaktpapieren eingesetzt (Held and Arcadis Deutschland GmbH, 2015). Somit kommen in der Regel nur Stoffe zur Anwendung, die in der XXXVI. Empfehlung des Bundesinstitutes für Risikobewertung (BfR) aufgeführt sind (BfR, 2016a). Für Backpapiere gilt die Empfehlung XXXVI/2 (BfR, 2016b). Substanzen werden dabei auf Antrag der Hersteller und nach Prüfung des BfR in die Empfehlungen aufgenommen. Die Empfehlungen richten sich nach dem aktuellen Stand in Wissenschaft und Technik, stellen aber keine rechtlich bindenden Normen dar. Mit Stand vom 01.01.2003 wurden genannt:

- Ammoniumsalze von perfluoralkylsubstituierten Phosphorsäureestern, gebildet als Reaktionsprodukt aus 2,2-Bis( $\alpha$ ,  $\omega$ -perfluoro-C4-C20-alkylthio)methyl]-1,3-propandiol, Polyphosphorsäure und Ammoniumhydroxid, höchstens 0,44%. Die mit diesem Beschichtungsmittel behandelten Papiere, Kartons und Pappen durften nicht mit alkoholischen Lebensmitteln in Berührung gebracht werden.
- Diethanolaminsalze der 4,4-Bis[( $\gamma$ ,  $\omega$ -perfluor-C8-C20-alkyl)thio]pentansäure, höchstens 0,38%.
- Copolymer aus Perfluoralkylethylacrylat, Vinylacetat und N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, höchstens 0,87%.
- Mischung aus Bis-(diethanolammonium)-mono-1H-1H, 2H-2H-perfluoralkylorthophosphat und Diethanolammonium-bis-(1H-1H, 2H-2H-perfluoralkyl)orthophosphat, höchstens 8,3 mg/dm<sup>2</sup>. Die mit diesem Beschichtungsmittel behandelten Papiere, Kartons und Pappen durften nicht mit alkoholischen Lebensmitteln in Berührung gebracht werden.
- Copolymer aus Perfluoralkyl(C4-C18)-ethylacrylat, 2-(Diethylamino)ethylmethacrylat und 2,3-Epoxypropylmethacrylat mit einem Fluorgehalt von 54%, höchstens 0,48%.
- Copolymer aus Perfluoralkylethylacrylat, Vinylacetat, Methacrylsäure und N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, höchstens 0,87 %.

Die Bewertung der aufgeführten Verbindungen wurde durch das BfR und seine Vorgängerinstitutionen überwiegend zu einer Zeit durchgeführt, als der Stand der Analytik noch keine spezifische Bestimmung von Perfluorverbindungen im Lebensmittel und in

Migrationslösungen erlaubte. Zu dieser Zeit erfolgte die Messung des Übergangs von perfluorierten Substanzen lediglich als Gesamtfluorbestimmung mittels fluorspezifischer Elektrode unter Berücksichtigung des Fluorgehaltes der entsprechenden Aktivsubstanz. Aufgrund neuerer wissenschaftlicher Erkenntnisse startete das BfR ab 2004 eine weitergehende gesundheitliche Bewertung (BfR, 2005). Die Hersteller von Verpackungen für Lebensmittel wurden aufgefordert, Informationen zum Gehalt von FTOH und PFOA in den Perfluorchemikalien, sowie zu ihrem Übergang aus entsprechend beschichteten Papieren auf Lebensmittel vorzulegen.

Nach Bekanntwerden der hohen Bioakkumulationsfähigkeit von PFOS stieg das US-amerikanische Unternehmen 3M, bis dahin größter PFOS-Hersteller weltweit, zum Jahresende 2002 aus der Produktion und Verarbeitung von PFOS aus (3M, 2000). Es ist bekannt, dass im Bereich der PFAS (der per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen) die Anwendung der ursprünglich PFOSA-basierten Beschichtungen zurückging, zugunsten von Fluortelomer-basierten Phosphaten, Stearaten und Polymeren.

Grundsätzliche Überlegungen zur Toxikologie führten dazu, dass heute vor allem Polymere wie Fluorcarbonharze und PFPE (Reichart, 2009) eingesetzt werden. PFOS und PFOA wurden und werden in der Papierindustrie nicht direkt eingesetzt, sondern treten nur zusammen mit FTOH als Verunreinigung oder als Umwandlungsprodukte in den Produkten auf. Innerhalb der EU kamen im Jahr 2000 jedoch noch ca. 160 Tonnen PFOS-verwandte Verbindungen in der Papierindustrie zum Einsatz (Brooke et al., 2004).

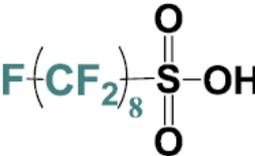
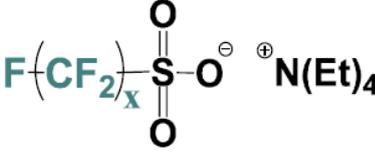
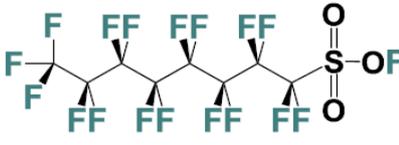
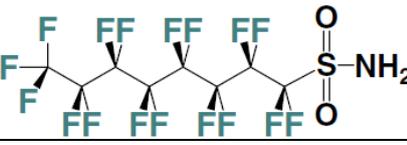
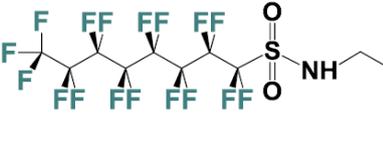
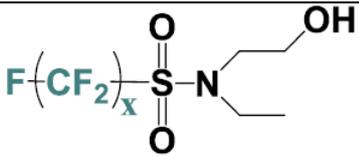
Perfluoralkylphosphate mit längerkettigen Fluortelomeralkoholen (C8-C14) wurden um 2012 aus dem Markt genommen; dies zugunsten von Verbindungen mit kurzkettigen Fluortelomerderivaten wie C4 und C6 als Seitenketten (Wang et al., 2017). 2015 wurden von der US-FDA entsprechende Zulassungen für PAP mit längerkettigen Fluortelomeralkoholen zurückgezogen (FDA, 2015). Analoge Arbeiten erfolgten im Rahmen der XXXVI. Empfehlung des BfR.

In der EU wurden im Jahr 2004 nur noch etwa 1.000 kg PFAS (PFOS und Derivate) in der Fotoindustrie eingesetzt. (Held and Arcadis Deutschland GmbH, 2015)

### 3.2 Verbindungen der Sulfonylchemie

Erste Ansätze zum Einsatz von Perfluorverbindungen in fettdichten Papieren werden bereits seit den frühen 1960er Jahren gemacht. Dabei wurden zuerst Stoffe auf Basis von N-EtFOSE u.ä. Verbindungen der Sulfonylchemie als Ausgangsstoffe eingesetzt, die heute als PFOS-Vorläufer (PreFOS) gelten. Stoffe auf Basis von N-EtFOSE u.ä. Verbindungen der Sulfonylchemie wurden daher in der Regel ab ca. 2002 vom Markt genommen.

Abb. 4: Papierhilfsmittel aus der Reihe der PreFOS nach Trier (Trier et al., 2011a)

Common name	Tradenames	Structure	Used or present as	Composition
<b>PFOS</b> Perfluorooctan esulfonate	T-PFOS (techn. mix)		Starting chemical for syntheses, degradation product of PFOS derivatives	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> S(O)(O)OH >98%
<b>PFSA</b> Perfluoroalkyl sulfonate, tetraethylamm onium salt	FT-248		Starting chemical for syntheses, degradation product of PFOS derivatives	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> S(O)(O)OH
<b>PFOSF</b> Perfluoro octane sulfonate fluoride	FX-8		Starting chemical for syntheses	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> S(O)(O)OF >90%
<b>PFOSA</b> Perfluoro octane Sulfonamide	FOSA		Intermediate chemical	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> S(O)(O)NH <sub>2</sub> 99%
<b>Et-PFOSA</b> Perfluoro octane 1- sulfonamide N- ethyl ester	FF-09		Intermediate chemical	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> S(O)(O)- NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> >95%
<b>Alkyl-PFOSA</b> Alkyl Perfluoro octane sulfonamide	FC-10		Intermediate chemical	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> S(O)(O)N(CH <sub>2</sub> ) <sub>z</sub> C H <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH >90%

### **3.3 Perfluoralkylphosphate mit den Untergruppen PAPs, diPAPs und SAmPAPs**

FTOH-basierende Phosphatester (PAPs und diPAPs) sind eine Stoffgruppe in der Familie der Perfluoralkylphosphate, die zu den PFOA-Precursoren gezählt wird. Technische Mischungen sind z.B. Zonyl RP; Masurf 115 und 130B oder Fluorad FC-807 und 742. FC-807 enthält bis zu 15% diPAP (Patent EP1484445B1).

Kommerzielle Produkte, die diPAPS enthalten, sind u.a. Zonyl NF, Zonyl UR2, Zonyl FSE der Fa. Du Pont und MASURF FS-120A. Auch Zonyl RP zählt zu den Produkten, die diPAPS enthalten. (Gebbinck et al., 2013).

Studien liefern Hinweise darauf, dass aus mit Perfluoralkylphosphat behandelten Verpackungen fluorierte Stoffe in Lebensmittel migrieren. So wurde im Jahr 2008 von Begley et al. Perfluoralkylphosphate in Mikrowellenpopcorn fünf verschiedener Marken aus den USA in Konzentrationen von 1,4 bis 3,9 mg/kg nachgewiesen (Begley et al., 2008). Ebenso detektierten Trier et al. Perfluoralkylphosphate und deren Abbauprodukte in Migraten von vier verschiedenen Mikrowellenpopcornverpackungen aus Dänemark (Trier et al., 2011a).

Xenia Trier beschreibt im Rahmen ihrer Promotion (Trier, 2011) eine Reihe möglicher fluorierter Papierbeschichtungsmittel, die im Lebensmitteldirektkontakt eingesetzt werden und schlägt Analysemethoden für diese Substanzen aus Verpackungspapieren und Lebensmittelsimulantien vor. Weiterhin sind in der wissenschaftlichen Literatur und verschiedenen Patentschriften (vgl. Anhang) weitere organische fluorierte Papierbeschichtungsmittel beschrieben.

Die Analytik der Perfluoralkylphosphate ist komplex (Trier et al., 2011b; Guo et al., 2012a; Guo et al., 2012b; Gebbinck et al., 2013; Kubwabo et al., 2013), sie gelten als wichtiger Präkursor für PFOA in verschiedensten Matrices (D'Leon and Mabury, 2011; De Silva et al., 2012; Kubwabo et al., 2013; Gebbinck et al., 2014, 2015; Gebbinck et al., 2016).

**Abb. 5: Papierhilfsmittel aus der Reihe der Perfluoralkylphosphate nach Trier (Trier et al., 2011a)**

Common name	Tradenames	Structure	Used or present as	Composition
<b>FTOH</b> x:2 fluorotelomer alcohols	Zonyl BA-L		Starting chemical for syntheses of fluoromonomers and polymers	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O H Solvent unknown
<b>monoPAPs</b> x:2 FTOH di- substituted phosphate surfactant	Zonyl RP; Masurf 115 and 130B; or Fluorad FC- 807 and 742. FC-807 also contains up to 15% of the phosphate diester		Food paper grease/water repellent; synthesis byproduct or degradation product of diPAPS	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O P(O)(O)(O)H <sub>2</sub>
<b>diPAPs</b> x:2/y:2 FTOH disubstituted phosphate surfactant or Disubstituted phosphate surfactants	Zonyl NF Zonyl UR2 Zonyl FSE MASURF FS- 120A		Food paper grease/ water repellent (incl. Zonyl NF) Mold release spray and internal lubricant (polymers); semi release (adhesives) (Zonyl UR) Antisoiling (paints/ coatings), levelling and gloss and semirelease agent (waxes, adhe- sives), external lubri- cant (polymers), hair conditioning and rinse	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O PO(O-)(H or NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )(O)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>y</sub> F + F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O PO(OH)OH  NF: 19.5% solids; water UR: 100% solids FSE: 14% solids, 24% Ethylenglycol, 62% water
<b>triPAPs</b> x:2/y:2/z:2 FTOH trisubstituted phosphate surfactant	-		Present in diPAPS and industrial blends	[F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O ] <sub>2</sub> P(O)- OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>y</sub> F
<b>S-diPAPs</b> x:2/y:2 FTOH disubstituted thioether phosphate surfactant	Lodyne P208E		Food paper grease/water repellent	[F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> - (CCH <sub>2</sub> OP(O- )O)OCH <sub>2</sub> )
<b>SN-diPAPs</b> di (N-ethyl-2- perfluoroocta nesulfona midoethyl) phosphate	FC 807		Food paper grease/water repellent	[F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> S(O)(O)N- (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> -P(O)OH
<b>Alkyl-PAPs</b> Perfluoro alkyl organic phosphate	FF-807		Food paper grease/water repellent	Mixture of mono-, di- and tri-PAPS (as FC807): 100%

### 3.3.1 PAPs und diPAPs

Verwendete Handelsmarken sind dabei u.a. Zonyl von Du Pont, Masurf von Masurf FS-Fluoro surfactants, Lodyne von CIBA, Fluorad FC von 3 M und Fomblin und Solvera von Solvay Solexis.

Im Zusammenhang mit der Migration aus Lebensmittelverpackungen wird bereits im Jahr 2005 (Begley et al., 2005) auf mögliche Kontaminationsquellen für Lebensmittel hingewiesen. D'eon et al. wiesen Di-Perfluoralkylphosphate (di-PAPs) im Klärschlamm von sechs Kläranlagen in Ontario aus dem Jahr 2002 nach. Außerdem in Papierfasern von vier Papiermühlen aus den Jahren 2002 und 2003 und von einer Papiermühle aus Ontario aus dem Jahr 2008 (D'eon et al., 2009). Die weiter reichenden Auswirkungen veranschaulichen die Ergebnisse des ebenfalls von D'eon et al. 2009 und von Lee und Mabury 2011 durchgeführten Humanbiomonitorings. In beiden Studien konnten diPAPs auch in menschlichen Serum nachgewiesen werden (D'eon et al., 2009) (Lee and Mabury, 2011).

PAPs und diPAPs wurden z.B. in Backpapieren und Muffinpapieren regelmäßig nachgewiesen. Untersuchungen der Zusammensetzung von mono-, di- und triPAPs in Zonyl®-RP zeigen, dass bei den di- und tri-PAPs auch unsymmetrische Seitenketten wie 6:2/6:2/10:2 vorkommen, so dass die bisherige Analytik auf PAPs die Gesamtmenge nicht vollständig erfasst.

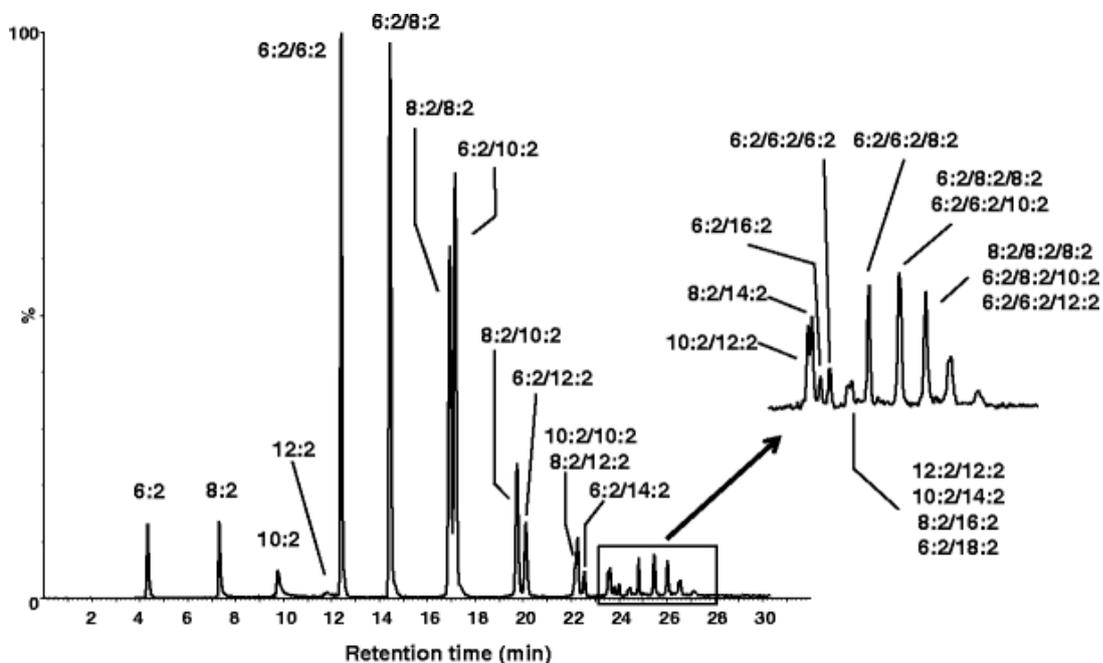


Abb. 6: Verschiedene mono-, di- und triPAPs in Zonyl®-RP (Gebbink et al., 2013)

Wichtig ist auch der Hinweis auf die mangelnde Stabilität insbesondere der triPAP, was zu Unsicherheiten bei der Quantifizierung führen kann (Trier et al., 2011b).

Ein weiterer wichtiger Aspekt zur Stabilität der PAP wurde im Rahmen des EU-Projekts PERFOOD gezeigt. Bei PAPs enthaltenden Backpapieren kam es bei Backversuchen nur unter bestimmten Bedingungen zu einer Freisetzung der fluorierten Seitenketten als FTOH. Notwendig ist dazu die Anwesenheit von Wasser (Fengler et al., 2011). Die Stabilität der Verbindungen ist also nicht nur von der Temperatur, sondern auch von zur Verfügung stehenden Reaktionspartnern abhängig. Im vorliegenden Fall ist Wasser zur Hydrolyse erforderlich.

Die gebildeten FTOH-Mengen können die im Material vorhandenen FTOH-Mengen um Größenordnungen übersteigen. Zum 01.01.2012 wurden sie aus beiden Empfehlungen (XXXVI. und XXXVI/2) gestrichen (Bundesgesundheitsblatt, 2012). Ein deutlicher Rückgang mit PAP behandelte Backpapiere war in der Folgezeit zu bemerken. Untersuchungen in Dänemark aus dem Jahr 2016 fanden keine Hinweise mehr auf Verpackungen, die auf diese Weise FTOH freisetzen können (Trier et al., 2016).

### **3.3.2 SAmPAP**

EtFOSE-basierende Phosphatdiester (SAmPAP diester) sind eine zweite Stoffgruppe in der Familie der Perfluoralkylphosphate, die allerdings zu den PFOS-Precursoren gezählt werden. Sie migrieren aus Lebensmittelkontaktmaterialien (Begley et al., 2008) und bauen sich entsprechend ab. Arbeiten zeigen die Bildung von EtFOSE (Peng et al., 2014) oder EtFOSAA (Plumlee et al., 2009). LODYNE® P-208E ist ein solches technisches Produkt, das zu den sogenannten SAmPAP gezählt wird. Technisch handelt es sich um ein anionisches polyfluoriertes Beschichtungsmittel auf Wasserbasis, mit dem Lebensmittelverpackungen aus Papier und Pappkarton, z. B. für Mikrowellenpopcorn oder für fettiges Gebäck, Öl und Fett abweisend ausgerüstet werden können.

Der biologische Abbau von LODYNE® P-208E bei der Abwasserbehandlung wurde im Rahmen einer Promotion am Bayerischen LGL in Zusammenarbeit mit dem LfU in Versuchskläranlagen simuliert. Dabei wurde das Mittel den Anlagen kontinuierlich mit einem synthetischen Abwasser zugeführt und aus dem Kläranlagenablauf regelmäßig Proben entnommen (Lechner, 2014). Die Adsorptionsraten am Belebtschlamm für das LODYNE-Kongener m/z 921 liegen im Bereich

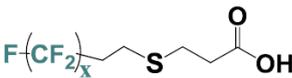
zwischen 15 % und 23 %, für das Kongener m/z 1021 zwischen 35 % und 60 % und zwischen 46 % und 107 % für das Kongener m/z 1121. Die Eliminationsraten der LODYNE-Kongenerere im Ablauf der Kläranlagen wurden durch Vergleich der Konzentration im Zulauf und der ermittelten Konzentrationen im Ablauf bestimmt. Im Versuchszeitraum von 42 Tagen liegen in den beiden Prüfanlagen die Eliminationswerte von LODYNE m/z 921 zwischen 91% und 99%, für m/z 1021 zwischen 63 % und 98 %, und für m/z 1121 zwischen 36 % und 95 %.

LODYNE® P-208E (ein x:2/y:2 FTOH di-substituierter Thioetherphosphat) wurde 1994 in die Empfehlungen XXXVI und XXXVI/2 des BfR als Mittel zur Oberflächenveredelung und – beschichtung für Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt und für Backzwecke aufgenommen. Es war dabei unter der Bezeichnung „Reaktionsprodukt aus 2,2-Bis(α,ω-perfluoro-C4-C20-alkylthio)methyl]-1,3-propandiol, Polyphosphorsäure und Ammoniumhydroxid“ aufgeführt (Bundesgesundheitsblatt, 1994). Zum 01.01.2012 wurde es aus beiden Empfehlungen gestrichen (Bundesgesundheitsblatt, 2012).

### 3.3.3 Weitere verwandte Papierhilfsmittel

Weitere eingesetzte perfluorierte Papierhilfsmittel sind z.B. Alkyl-PAPs wie das Produkt FF-807 (Perfluoro alkyl organic phosphate) des chinesischen Herstellers Wuhan und Zonyl FSA (3-[2-(perfluoroalkyl)ethylthio] propionate), zu denen keine weiteren Daten bekannt sind.

**Abb. 7: Weitere Papierhilfsmittel nach Trier (Trier et al., 2011a)**

Common name	Tradenames	Structure	Used or present as	Composition
<b>Alkyl-Thio propionates</b> 3-[2-(perfluoroalkyl) ethylthio] propionate	Zonyl FSA		Levelling and gloss (paints/coatings, waxes, adhesives), mold release spray and CaSO <sub>4</sub> scale removal (polymers),..	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SC H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH 50% solids, 37.5 % isopropyl alcohol, 37.5% water

2012 setzte die US-FDA auf Grund von Überlegungen zum „C8 Health Project“ (Frisbee et al., 2009) den freiwilligen Verzicht der Hersteller fluorhaltiger Seitenkettenpolymere mit Kettenlängen von C8 oder länger durch. So verzichtete der Hersteller BASF auf Druck der FDA auf den Verkauf folgender fluorierter Substanzen:

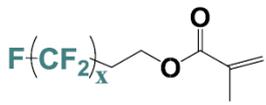
- Cyclohexene-1-carboxylic acid, 6-[(di-2-propenylamino) carbonyl]-, sodium salt, reaction products with pentafluoriodoethane-tetrafluoroethylene telomer, ammonium salts (CAS Reg. No. 392286-82-7)
- Glycine, N,N-bis[2-hydroxy-3-(2-propenyloxy)propyl]-, monosodium salt, reaction products with ammonium hydroxide and pentafluoriodoethane-tetrafluoroethylene telomer (CAS Reg. No. 220459-70-1)

2015 wurden von der US-FDA entsprechende Zulassungen für diese Papierhilfsmittel zurückgezogen (FDA, 2015).

### 3.4 Fluoralkylacrylat-Polymere bzw. Fluortelomeracrylate

Diese auch als Fluorcarbonharze benannten Verbindungen sind Polymere der Acrylsäure, deren Seitenketten (Carboxylgruppen) mit polyfluorierten Alkoholen o.ä. verestert sind. Eine gute Übersicht zu Synthese und Eigenschaften ist verfügbar. (Yao et al., 2014)

**Abb. 8: Papierhilfsmittel aus der Reihe der Fluoralkylacrylat-Polymere nach Trier (Trier et al., 2011a)**

Common name	Tradenames	Structure	Used or present as	Composition
Fluoro acrylate	Zonyl TM		For acrylate polymers; coatings of textiles, paper, leather; UV curable coatings, fire fighting agents and emulsifier for copolymers	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O C(O)- C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub> Solvent unknown

Bereits 1956 hat die Minnesota Mining and Manufacturing Company ein Patent (US2803615) auf "Fluorocarbon acrylate and methacrylate esters and polymers" angemeldet um wasser- und fettabweisende Beschichtungen herzustellen. Dieses Patent wurde mittlerweile 237 mal zitiert.

Weitere Patente der Firma befassen sich mit ähnlichen Themen wie Patent US3102103A „Perfluoroalkyl acrylate polymers and process of producing a latex thereof“ aus dem Jahr 1957 und Patent US3356628A „Copolymers of perfluoro acrylates and hydroxy alkyl acrylates“ aus dem Jahr 1964.

Nach aktuellem Kenntnisstand wurden nach dem Jahr 2000 neben Zonyl TM u.a. folgende kommerzielle Produkte in fettdichten Papieren eingesetzt, die im Rahmen des PERFOOD-Projekts (in Klammern Beschreibung der Hersteller) untersucht wurden:

- Capstone P620 (Fluorinated acrylic copolymer)
- Capstone P600 (Fluorinated acrylic copolymer)
- AG-Paper P3010 (Perfluoroalkyl ethylmethacrylate copolymer)
- UNIDYNE TG-8151 (Fluoro acrylate copolymer solution: copolymer of C-6 fluoroacrylate, 1-vinyl-2-pyrrolidone, 2-hydroxyethyl methacrylate and acrylic acid)
- UNIDYNE TG-8111 (Fluoro acrylate copolymer solution)

2012 setzte die US-FDA auf Grund von Überlegungen zum „C8 Health Project“ (Frisbee et al., 2009) den freiwilligen Verzicht der Hersteller von Papierhilfsmitteln mit fluorhaltigen Seitenkettenpolymeren mit Kettenlängen von C8 oder länger durch. So verzichtete der Hersteller *E. I du Pont de Nemours and Company* auf Druck der FDA auf den Vertrieb folgender Fluoralkylacrylat-Polymere:

- Copolymers of 2-perfluoroalkylethyl acrylate, 2-N,N-diethylaminoethyl methacrylate, and glycidyl methacrylate (CAS Reg. No. 247047-61-6)
- Copolymers of 2-perfluoroalkylethyl acrylate, 2-N,N-diethylaminoethyl methacrylate, glycidyl methacrylate, acrylic acid, and methacrylic acid (CAS Reg. No. 870465-08-0“)

Der Hersteller *Clariant* verzichtete 2012 auf Druck der FDA auf den Vertrieb von:

- Copolymer of 2-perfluoroalkylethyl acrylate, 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate, and oxidized 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (CAS Reg. No. 479029-28-2)

2015 wurden von der US-FDA entsprechende Zulassungen für diese Papierhilfsmittel zurückgezogen (FDA, 2015).

Wenige Arbeiten beschäftigen sich mit dem Abbau dieser Seitenkettenpolymere und dem Pflanzentransfer von Abbauprodukten wie Fluortelomeren ((Liu and Avendano, 2013), (Zhang et al., 2016), (Washington et al., 2009), (Rankin et al., 2014)). Diese Arbeiten postulieren für Seitenkettenpolymere auf Polyacrylatbasis eine Halbwertszeit im Boden von 10-17 Jahren. Die Aufnahme von Fluortelomeren in Sojapflanzen wurde von Zhang et al. untersucht, die 8:2 FTOH und Abbauprodukte (beispielsweise 7:3 FTCA und PFOA) in allen Pflanzenteilen nachweisen

konnten. Die Fluorchemikalien wurden in allen Fällen als Polymer oder Chemikalie appliziert, nicht in Form eines Papierschlammes. Aufgrund der guten durch die Fluorierung der Seitenketten erreichten Inertisierung der dargebotenen Polymere steht allerdings infrage, ob diese Versuche ein gutes Modell für die Freisetzung von Fluorchemikalien aus Papierschlämmen darstellen.

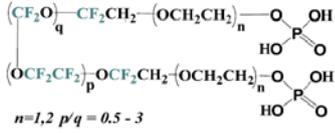
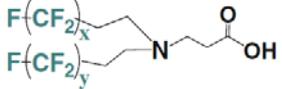
Diese und weitere Arbeiten von Rankin und Washington (Rankin and Mabury, 2014, 2015; Washington et al., 2015; Rankin et al., 2016) sind aber aus einer anderen Perspektive interessant. Sie untersuchten den Abbau von Fluoracrylpolymeren im Boden anhand von Änderungen im Massenspektrum (MALDI-TOF) in Bodenextrakten mit Trifluortoluol. Dieses Lösemittel erlaubt die Inlösungnahme von fluorierten Polyacrylaten. Nach Filtration und Einengen wurden diese Polymerlösungen zur direkten massenspektrometrischen Untersuchungen mittels MALDI-TOF herangezogen. Die Untersuchungen erlauben einerseits die Abschätzung der Molekülgewichte als Maß für die Polymergröße. Weiterhin konnten Änderungen im Massenspektrum über die Zeit qualitativ ausgewertet werden und waren als Indiz für den Polymerabbau heranzuziehen. Als dominierender Abbauprozess wird schlussendlich die Hydrolyse der Acrylat-Fluortelomeralkohol-Bindung erwartet. Das Potential bodenchemischer Prozesse (im niedrigen Temperaturbereich) zum Angriff auf das Acrylat-Rückgrat und damit die Freisetzung von Acrylatmonomeren wird als deutlich geringer eingestuft.

Insgesamt identifizieren die zitierten Arbeiten allerdings zwei mögliche Quellen für die Präkursoren-Funde im Zusammenhang mit fluortelomerhaltigen Seitenkettenpolymeren: 1) Restgehalte aus unvollständiger Polymerisierung und Reinigung im Produktionsprozess und 2) den biotischen oder abiotischen Abbau.

### **3.5 Polyfluorierte Polyether (PFPE) und andere polymere Verbindungen**

Polyfluorierte Polyether (PFPE) sind mehr oder weniger lange fluorierte Polyetherketten, deren Enden unterschiedliche funktionelle Gruppen haben können. Im Freiland kann ein theoretisch möglicher Abbau nicht zu poly-/perfluorierten Carbonsäuren mit mehr als 3 C-Atomen führen.

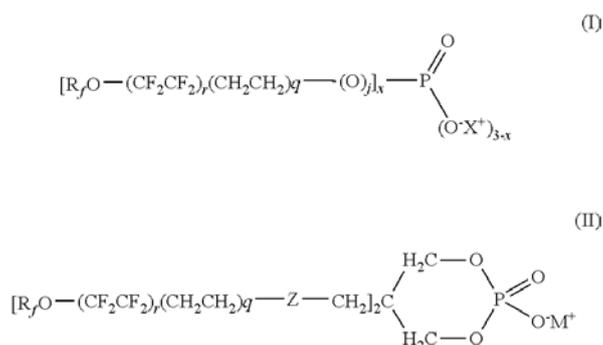
**Abb. 9: Papierhilfsmittel aus der Reihe der Polyfluorierte Polyether (PFPE) sowie Lodyne 2000 nach Trier (Trier et al., 2011a)**

Common name	Tradenames	Structure	Used or present as	Composition
<b>Fluoro carbon</b> polyfluoro polyether (PFPE) di- (monophosphate)	Fomblin HC/P2 10005 Solvera <sup>®</sup> PT 5045a		Food paper grease/water repellent, antistick and antiirritant in lipsticks, creams, hair conditioner Emulsifier/preservative- free systems, antimicrobial agent.	HO(O)(OH)PO- (CH2CH2O)n- CH2CF2-(OCF2)p- (OCF2CF2)p- OCF2CH2- (OCH2CH2)nOP(O H)- (O)OH, 93% disfunctional content
<b>Fluoro N-propanoat</b> (N-ethyl perfluoro alkyl) N-propanoic acid	Lodyne 2000		Food paper grease/water repellent etc.	F(CF2)x(CH2CH2) ( F(CF2)y(CH2CH2) )-NCH2CH2COOH F(CF2)x ( F(CF2)y )C14H23O6N Solvent unknown

Eine Patentrecherche ergibt folgendes Bild:

Patent US7674928B2 (Polyfluoroether basierende Phosphate ) der Firma E I du Pont de Nemours and Co beschreibt Polyfluoroether-basierende Phosphate mit linearen oder verzweigten Perfluoralkylketten mit 1 bis sieben 7 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Sauerstoffatomen (Ether). Einsatzgebiet ist u.a. die Beschichtung von Papieren und anderen Oberflächen.

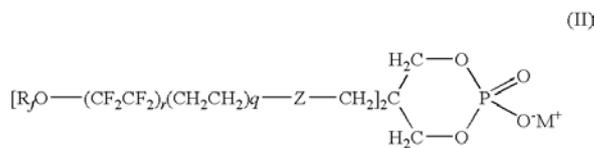
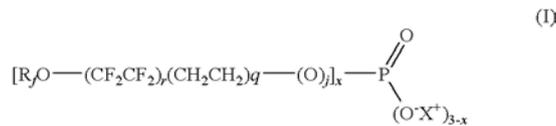
Formelbeispiele:



Patent US7815816B2 der Firma E I du Pont de Nemours and Co beschreibt Polyfluoroether-basierende Phosphate mit linearen oder verzweigten Perfluoralkylketten mit 1 bis sieben 7

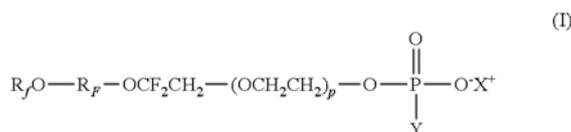
Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Sauerstoffatomen (Ether). Einsatzgebiet ist u.a. die Beschichtung von Papieren und anderen Oberflächen.

Formelbeispiele:



Derivate von Fluoropolyether Phosphaten laut Patent US20130068408A1 der Firma Solvay Specialty Polymers Italy SpA umfassen verschiedene modifizierte Polymere und Produkte zur fettabweisenden Oberflächenbeschichtung auf der Basis von Fluoropolyether Phosphaten mit linearen Perfluorpolyalkylketten .

Formelbeispiel:



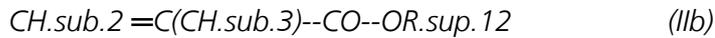
Mischungen von (Per)fluorpolyethern werden für die Behandlung von Cellulose Substraten in Patent WO2017102670A1 der Firma Solvay Specialty Polymers Italy S.P.A. beschrieben.

Patent US5247008A (Fluorhaltige Copolymere und daraus hergestellte wässrige Dispersionen ) der Firma Bayer AG beinhaltet die Herstellung von wässrigen Dispersionen aus Copolymeren und Comonomeren in den prozentualen Gewichtsverhältnissen des Comonomers zum Gesamtgewicht des Copolymeren:

- a) 45-75% des Gewichts von (Meth)acrylat welches Perfluoralkylgruppen, mit der Formel  $\text{C.sub.n F.sub.2n+1 --X--OCO--CR.sup.1 =CH.sub.2}$  (I) enthält
- b) 10-50% des Monomers mit der Formel



und/oder



c) 4-30% des Monomers mit der Formel ##STR1##

d) 1-15% des Monomers mit der Formel ##STR2##

Die Monomere in b) können komplett oder teilweise durch Monomere aus der Gruppe bestehend aus Styrol, Acrylonitril, Vinylacetat, Vinylpropionat und Methylmethacrylat ersetzt werden.

Die Dispersionen dienen als Ausrüstungsmittel für Textilien, Leder, Papier und mineralische Substrate.

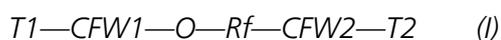
Patent US5663273A (Polyurethane derivatisiert aus Oligoperfluoralkylalkoholen) der Firma Ciba-Geigy Corp beschreibt aus Perfluoralkyliodiden und di-, tri- oder Polyallylalkoholen- oder Säuren hergestellte Di-, tri- und poly-Perfluoralkyl-substituierte Alkohole und deren Derivate. Diese Verbindungen enthalten 2 oder mehr perfluoralkyl-iodalkyl oder perfluoralkyl-alkenyl-Gruppen und 1 oder 2 alkoholische oder saure Gruppen oder derivatisierte alkoholische oder saure Gruppen. Durch Reaktion mit Isocyanaten, Epoxyverbindungen, Anhydriden, Säuren oder Säurederivaten kann eine große Vielfalt an fett- und wasserabweisenden Zusammensetzungen hergestellt werden, die im Textil-, Papier und Lederbereich etc. Anwendung finden.

“(Per)fluoropolyether carboxylic acids” zur Herstellung fettabweisender Papierbeschichtungen werden in Patent EP1489124 A1 der Firma Solvay Solexis S.p.A. beschrieben

*Carboxylic acids comprising perfluoropolyether chains, of formula: T1-CFW1-O-Rf-CFW2-T2 wherein T1, T2, equal to or different from each other, are selected from the group formed of -CH2-B-Y-(COOH)n, -CH(CF3)O-Y(COOH)n, -F, -CF3, -C2F5, -(C2F4)Cl, wherein B = -O- or -S-; Y = C1-C20 alkylene chain, n = 1-4; with the proviso that at least one of the two end groups T1, T2 be -CH2-B-Y-(COOH)n, -CH(CF3)O-Y(COOH)n; W1, W2, equal to or different from each other, are -F or -CF3; Rf is a (per)fluoropolyoxyalkylene chain formed of one or more repeating units, statistically distributed along the chain, having a number average molecular weight in the range 500-10,000.*

Patent US7252740B2 der Firma Solvay Specialty Polymers Italy SpA zur Herstellung fettabweisender Papierbeschichtungen benennt folgende Chemikalien:

*Carboxylic acids comprising perfluoropolyether chains, of formula:*



*wherein T1, T2, equal to or different from each other, are selected from the group formed of -CH2-B-Y-(COOH)n, -CH(CF3)O-Y(COOH)n, -F, -CF3, -C2F5, -*

*(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub>, wherein B=—O— or —S—; Y=C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub> alkylene chain, n=1-4; with the proviso that at least one of the two end groups T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> be —CH<sub>2</sub>—B—Y—(COOH)<sub>n</sub>, —CH(CF<sub>3</sub>)O—Y(COOH)<sub>n</sub>; W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, equal to or different from each other, are —F or —CF<sub>3</sub>; R<sub>f</sub> is a (per)fluoropolyoxyalkylene chain formed of one or more repeating units, statistically distributed along the chain, having a number average molecular weight in the range 500-10,000.*

Für das Abbauverhalten der PFPE liegen dagegen kaum wissenschaftliche Daten vor. 2013 wurde das Verhalten von Lebensmittelkontaktpapieren in Kompostsystemen untersucht (Westbury and Michitsch, 2013). Dabei konnte kein Abbau der PFPE festgestellt werden. Die gefundenen PFAS konnten auf ubiquitäre Quellen zurückgeführt werden. Chemisch zumindest verwandte Flourpolymere wie PTFE gelten als stabil gegen thermale, chemische, photochemische, hydrolytische, oxidative und biologische Zersetzung. Im Endprodukt finden sich nur vernachlässigbare Spuren von Oligomeren und extrahierbaren Substanzen (Henry et al., 2018). Die thermische Zersetzung ist nur bei höheren Temperaturen wie Back- und Bratprozessen (verstärkt ab 370°C) zu beobachten (Schlummer et al., 2015).

Teilweise werden in anderen Bereichen wie der PTFE-Herstellung als Ersatzprodukte für PFOA auch perfluorierte Etherverbindungen wie z.B. ADONA (Gordon, 2011) eingesetzt. Der Vollständigkeit halber ist das in Deutschland bekanntermaßen eingesetzte Lodyne 2000 aufgeführt, ein Fluoro N-propanoat, das aber bereit seit dem Jahr 2014 vom Markt verschwunden ist.

### 3.6 Fluorfreie fettdichte Papiere

Fettdichte Papiere werden bereits seit dem 19. Jahrhundert eingesetzt. Dabei handelte es sich seinerzeit meist um Papier aus fein gemahlenem Zellstoff. Um Nassfestigkeit zu erzielen, wurden bereits in den 1930er Jahren Polymere und andere Zusätze verwendet.

Die technische Weiterentwicklung ist hier auch unter dem Gesichtspunkt der Vermeidung des Einsatzes von fluorhaltigen Inhaltsstoffen im Gange. Bekannt sind Verfahren, nach denen die Papierbahn innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine mit Lösungen von nativen und/oder synthetischen Polymeren, Paraffinen und Wachsen imprägniert wird. Ein nach einem solchen Verfahren hergestelltes Papier verfügt aber nur über eine vergleichsweise niedrige Fettdichte und ist kaum mehr recycelbar. Bekannt sind weiterhin Verfahren, nach denen das Papier innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine in der Oberfläche versiegelt wird. Als Mittel hierzu werden

Polymerdispersionen und/oder Wachsdispersionen und/oder Paraffindispersionen verwendet. Papiere die nach diesen Verfahren hergestellt werden, sind ebenfalls nicht mehr recycelbar; mit zunehmendem Anteil der Wachs- bzw. Paraffindispersionen nimmt auch die Bedruckbarkeit des Papiers ab.

Auch mit Schmelzen von Polymeren, Wachsen, Hotmelts und/oder Paraffinen können auf dem Weg der Extrusionsbeschichtung außerhalb der Papiermaschine hohe Durchdringungswiderstände gegen Fette und Öle verliehen werden. Patent EP1170418A1 beschreibt darüber hinaus eine Beschichtung für fettbeständiges Papier mit einer speziellen hydrophob modifizierten Stärke.

Aus der Patentschrift DE1020049734A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Papier mit einem hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle bekannt, das aus hochausgemahlene Zellstoffen mit einem Mahlgrad von 65°SR bis 90°SR hergestellt ist, wobei das Papier zusätzlich mit Alkenylbernsteinsäureanhydrid massegeleimt und mit einer Imprägnierflotte behandelt ist, die ein Bindemittelsystem aus 80 bis 100 Masseteilen wasserlöslichen Bindemitteln und 20 bis 0 Masseteilen wasserunlöslicher Polymere in Dispersion enthält.

Weitere Verfahren zur Herstellung Fluorfreier fettdichter Papiere sind diversen Patenten zu entnehmen.

### **3.7 Anwendungen in der Photoindustrie**

Neben dem Einsatz der PFAS in der Papierindustrie werden auch bei Photopapieren solche Substanzen verwendet (Department of Environment England and Wales, 2004). Eingesetzte Chemikalien in der Photoindustrie waren neben PFOS hauptsächlich 6 verschiedene Formulierungen (Held and Arcadis Deutschland GmbH, 2015). Bei vier Produkten handelt es sich um PFAS-Polymere, zu denen keine weiteren Informationen vorliegen, zwei weitere Produkte sind:

- Perfluoralkylsulfonyl-quaternäre-Ammoniumiodide (CAS-Nr. 1652-63-7, Emulsion zusammen mit anderen PFAS zur Herstellung photographische Filme, Papier und Druckformen) und
- Heptadecafluorooctansulfonsäure-tetraethylammoniumsalz (CAS-Nr. 56773-42-3, Emulsion zur Nutzung bei der Filmherstellung).

In der EU wurden im Jahr 2004 nur noch etwa 1.000 kg PFAS (PFOS und Derivate) in der Fotoindustrie eingesetzt. (Held and Arcadis Deutschland GmbH, 2015)

## 4 Zusammenfassung

Folgende Stoffgruppen haben als Einsatzstoffe in der Papierindustrie eine besondere Bedeutung:

- Stoffe auf Basis von N-EtFOSE u.ä. Verbindungen der Sulfonylchemie, die als erste Ausgangsstoffe in den 1960er Jahren eingesetzt wurden und ab ca. 2002 vom Markt verschwunden sind. Sie gelten als PFOS-Vorläufer (PreFOS).
- FTOH-basierende Perfluoralkylphosphate (PAPs und diPAPs), die zu den PFOA-Precursoren gezählt werden. Sie sind seit 2012 fast völlig vom Markt verschwunden.
- EtFOSE-basierende Phosphatester (SAmPAP) sind eine zweite Stoffgruppe in der Familie der Perfluoralkylphosphate, die zu den PFOS-Precursoren gezählt wird. Sie werden seit 2011 i.d.R. nicht mehr eingesetzt.
- Polyfluorierte Polyether (PFPE), die seit 2010 am Markt befindlich sind.
- Fluoralkylacrylat-Polymere sind bereits seit den 1960er Jahren im Gebrauch. 2012 setzte die US-FDA auf Grund von Überlegungen zum „C8 Health Project“ den freiwilligen Verzicht der Hersteller von Papierhilfsmitteln mit fluorhaltigen Seitenkettenpolymeren mit Kettenlängen von C8 oder länger durch. Kurzkettige Fluoralkylacrylat-Polymere sind weiter im Gebrauch.

PFAS wurden und werden im Bereich der Papierfabrikation nur in Lebensmittelkontaktpapieren eingesetzt. Somit kommen in der Regel nur Stoffe zur Anwendung, die in der XXXVI. Empfehlung des Bundesinstitutes für Risikobewertung (BfR) aufgeführt sind. Für Backpapiere gilt die Empfehlung XXXVI/2 (BfR, 2016b). Genaue Einsatzmengen der Papierhilfsmittel sind nicht eruiierbar. Es ist aber aufgrund der technischen Einsatzbedingungen, Patentbeschreibungen und den in den Empfehlungen des BfR genannten Obergrenzen davon auszugehen, dass fluorierte Papierhilfsmittel im Bereich zwischen einigen Promille und wenigen Prozent eingesetzt werden.

Die Vielzahl eingesetzter Substanzen und möglicher Abbauprodukte zeigt, dass *PFOA* und *PFOS* als alleinige Leitsubstanzen zu Beurteilung von Produkten und Abfällen der Papierindustrie nicht geeignet sind.

## 5 Literaturquellen

### 5.1 Wissenschaftliche Literatur

- 3M, 2000. Phase-out Plan for POSF-Based Products. St. Paul, MN: 3M, Speciality Materials Markets Group.
- Begley, T.H., Hsu, W., Noonan, G., Diachenko, G., 2008. Migration of fluorochemical paper additives from food-contact paper into foods and food simulants. Food Additives & Contaminants: Part A 25, 384 - 390.
- Begley, T.H., White, K., Honigfort, P., Twaroski, M.L., Neches, R., Walker, R.A., 2005. Perfluorochemicals: potential sources of and migration from food packaging. Food Addit Contam 22, 1023--1031.
- BfR, 2005. Perfluorchemikalien in Papieren und Kartons für Lebensmittelverpackungen. Gesundheitliche Bewertung Nr. 049/2005 vom 27. Oktober 2005, Berlin.
- BfR, 2016a. Empfehlung XXXVI. Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt (Stand vom 01.07.2016).
- BfR, 2016b. Empfehlung XXXVI/2. Papiere, Kartons und Pappen für Backzwecke (Stand vom 01.07.2016).
- Brooke, D., Footitt, A., Nwaogu, T.A., 2004. ENVIRONMENTAL RISK EVALUATION REPORT: PERFLUOROOCTANESULPHONATE (PFOS). Environment Agency, UK, p. 1004.
- Bundesgesundheitsblatt, 1994.
- Bundesgesundheitsblatt, 2012.
- Bundestag, D., 2015. Per- und polyfluorierte Chemikalien in der Umwelt (Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage der Abgeordneten Peter Meiwald, Oliver Krischer, Dr. Julia Verlinden, weiterer Abgeordneter und der Fraktion BÜNDNIS 90/DIE GRÜNEN), Drucksache 18/5708.
- D'eon, J.C., Crozier, P.W., Furdui, V.I., Reiner, E.J., Libelo, E.L., Mabury, S.A., 2009. Observation of a Commercial Fluorinated Material, the Polyfluoroalkyl Phosphoric Acid Diesters, in Human Sera, Wastewater Treatment Plant Sludge, and Paper Fibers. Environmental Science & Technology ASAP.
- D'eon, J.C., Mabury, S.A., 2011. Exploring Indirect Sources of Human Exposure to Perfluoroalkyl Carboxylates (PFCAs): Evaluating Uptake, Elimination, and Biotransformation of Polyfluoroalkyl Phosphate Esters (PAPs) in the Rat. Environmental Health Perspectives 119, 344-350.
- De Silva, A.O., Allard, C.N., Spencer, C., Webster, G.M., Shoeib, M., 2012. Phosphorus-Containing Fluorinated Organics: Polyfluoroalkyl Phosphoric Acid Diesters (diPAPs),

Perfluorophosphonates (PFPAs), and Perfluorophosphinates (PFPIAs) in Residential Indoor Dust. *Environmental Science & Technology* 46, 12575-12582.

- Department of Environment England and Wales, 2004. Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks for perfluorooctane sulphonate (PFOS). Department of Environment, Food and Rural Affairs & Environment agency of England and Wales, UK. .
- FDA, 2015. FDA Revokes Food Additive Approval for the Use of Long-Chain Perfluorinated Compounds as Oil and Water Repellents for Paper Used in Food Packaging December 31, 2015.
- Fengler, R., Schlummer, M., Gruber, L., Fiedler, D., Weise, N., 2011. Migration of Fluorinated Telomer Alcohols (FTOH) from Food Contact Materials into Food at Elevated Temperatures. 31th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs) - Dioxin 2011, Brussels.
- Fiedler, D., Schlummer, M., Gruber, L., Wolz, G., 2010. Screening of packaging materials from the German market for fluorine-containing coatings by Sliding Spark Spectroscopy (SSS) and Headspace-GC/MS. 2nd INTERNATIONAL WORKSHOP on New Developments of fluorinated surfactants, Idstein, Germany.
- Fiedler, D., Schlummer, M., Kizlauskas, M., Gruber, L., 2011. Update on the occurrence of fluorinated compounds in European food packaging items. 3rd International Workshop Anthropogenic Perfluorinated Compounds, Amsterdam.
- Footitt, A., Nwaogu, T., Brooke, D., 2004. Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks for Perfluorooctane Sulphonate (PFOS). Prepared for UK Department of Environment, Food and Rural Affairs and the Environment Agency for England and Wales by RPA and BRE Environment.
- Frey, A., Klatt, P., 2017. Verseuchtes Grundwasser : Wer trägt die Schuld? Frankfurter Allgemeine, Frankfurt.
- Frisbee, S.J., Brooks, A.P., Jr., Maher, A., Flensburg, P., Arnold, S., Fletcher, T., Steenland, K., Shankar, A., Knox, S.S., Pollard, C., Halverson, J.A., Vieira, V.M., Jin, C., Leyden, K.M., Ducatman, A.M., 2009. The C8 Health Project: Design, Methods, and Participants. *Environmental Health Perspectives* 117, 1873-1882.
- Gebbink, W.A., Bignert, A., Berger, U., 2016. Perfluoroalkyl Acids (PFAAs) and Selected Precursors in the Baltic Sea Environment: Do Precursors Play a Role in Food Web Accumulation of PFAAs? *Environmental Science & Technology* 50, 6354-6362.
- Gebbink, W.A., Glynn, A., Darnerud, P.O., Berger, U., 2014. Perfluoroalkyl acids and their precursors in Swedish food: the relative importance of direct and indirect dietary exposure. 6th International Workshop Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances – PFASs; Poster presentation PO-10, Idstein, Germany.

- Gebbink, W.A., Glynn, A., Darnerud, P.O., Berger, U., 2015. Perfluoroalkyl acids and their precursors in Swedish food: The relative importance of direct and indirect dietary exposure. *Environmental Pollution* 198, 108-115.
- Gebbink, W.A., Ullah, S., Sandblom, O., Berger, U., 2013. Polyfluoroalkyl phosphate esters and perfluoroalkyl carboxylic acids in target food samples and packaging-method development and screening. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 7949-7958.
- Gordon, S.C., 2011. Toxicological evaluation of ammonium 4,8-dioxa-3H-perfluorononanoate, a new emulsifier to replace ammonium perfluorooctanoate in fluoropolymer manufacturing. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 59, 64-80.
- Gruber, L., Fiedler, D., Schlummer, M., Ewender, J., Kizlauskas, M., 2011. Screening Methods for Polyfluorinated Coatings of Textiles. 31th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs) - Dioxin 2011, Brussels.
- Guo, R., Reiner, E., Bhavsar, S., Helm, P., Mabury, S., Braekevelt, E., Tittlemier, S., 2012a. Determination of polyfluoroalkyl phosphoric acid diesters, perfluoroalkyl phosphonic acids, perfluoroalkyl phosphinic acids, perfluoroalkyl carboxylic acids, and perfluoroalkane sulfonic acids in lake trout from the Great Lakes region. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 404, 2699-2709.
- Guo, R., Reiner, E.J., Bhavsar, S.P., Helm, P.A., Mabury, S.A., Braekevelt, E., Tittlemier, S.A., 2012b. Determination of polyfluoroalkyl phosphoric acid diesters, perfluoroalkyl phosphonic acids, perfluoroalkyl phosphinic acids, perfluoroalkyl carboxylic acids, and perfluoroalkane sulfonic acids in lake trout from the Great Lakes region. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 404, 2699-2709.
- Held, T., Arcadis Deutschland GmbH, 2015. LFP Projekt B4.14: Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFC bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen, Projektstufe 1. Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO).
- Henry, B.J., Carlin, J.P., Hammerschmidt, J.A., Buck, R.C., Buxton, L.W., Fiedler, H., Seed, J., Hernandez, O., 2018. A Critical Review of the Application of Polymer of Low Concern and Regulatory Criteria to Fluoropolymers. *Integrated environmental assessment and management*, n/a-n/a.
- Holland, D., Uffner, M., 1974. Oil and grease resistant paper products and process for treating cellulosic materials (US Patent US3811933 A).
- Kubwabo, C., Kosarac, I., Lalonde, K., 2013. Determination of selected perfluorinated compounds and polyfluoroalkyl phosphate surfactants in human milk. *Chemosphere* 91, 771-777.
- Landratsamt Rastatt, 2017. Daten zum Verbrauch von Papierchemikalien einer Papierfabrik.

- Lange, F.T., Müller, J., Körner, B., 2017. Entwicklung eines fluorspezifischen Gruppenparameters „EOF“ für Boden und weitere Feststoffmatrices. in: Ministerium für Umwelt, K.u.E.B.-W. (Ed.). Umweltforschung Baden-Württemberg. DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW).
- Lassen, C., Jensen, A.A., Potrykus, A., Christensen, F., Kjølholt, J., Jeppesen, C.N., Mikkelsen, S.H., Innanen, S., 2013. Survey of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. The Danish Environmental Protection Agency.
- Lechner, M., 2014. Nachweis und Eintrag perfluorierter Tenside (PFT) in Lebensmittel. Naturwissenschaftliche Fakultät. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen.
- Lee, H., Mabury, S.A., 2011. A Pilot Survey of Legacy and Current Commercial Fluorinated Chemicals in Human Sera from United States Donors in 2009. *Environmental Science & Technology* 45, 8067-8074.
- Liu, J.X., Avendano, S.M., 2013. Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review. *Environment International* 61, 98-114.
- LUBW, 2017. Recherche fluorhaltiger Einsatzstoffe in der Papierindustrie.
- OECD, 2007. OECD Series on Risk Management, No. 21: Lists of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, Related Compounds and Chemicals that may degrade to PFCA.
- Peng, H., Zhang, S.Y., Sun, J.X., Zhang, Z., Giesy, J.P., Hu, J.Y., 2014. Isomer-Specific Accumulation of Perfluorooctanesulfonate from (N-Ethyl perfluorooctanesulfonamido)ethanol-based Phosphate Diester in Japanese Medaka (*Oryzias latipes*). *Environmental Science & Technology* 48, 1058-1066.
- Plumlee, M.H., McNeill, K., Reinhard, M., 2009. Indirect Photolysis of Perfluorochemicals: Hydroxyl Radical-Initiated Oxidation of N-Ethyl Perfluorooctane Sulfonamido Acetate (N-EtFOSAA) and Other Perfluoroalkanesulfonamides. *Environmental Science & Technology* 43, 3662-3668.
- Posner, S., 2013. Per and polyfluorinated substances in the Nordic Countries. Nordic Council of Ministers.
- Rankin, K., Lee, H., Tseng, P.J., Mabury, S.A., 2014. Investigating the Biodegradability of a Fluorotelomer-Based Acrylate Polymer in a Soil-Plant Microcosm by Indirect and Direct Analysis. *Environmental Science & Technology* 48, 12783-12790.
- Rankin, K., Mabury, S.A., 2014. Influence of fluorination on the characterization of fluorotelomer-based acrylate polymers by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 808, 115-123.
- Rankin, K., Mabury, S.A., 2015. Matrix Normalized MALDI-TOF Quantification of a Fluorotelomer-Based Acrylate Polymer. *Environmental Science & Technology* 49, 6093-6101.

- Rankin, K., Mabury, S.A., Jenkins, T.M., Washington, J.W., 2016. A North American and global survey of perfluoroalkyl substances in surface soils: Distribution patterns and mode of occurrence. *Chemosphere* 161, 333-341.
- Regierungspräsidium Karlsruhe, 2017. Überblick zur PFC-Problematik in Mittel- und Nordbaden.
- Reichart, A., 2009. Perfluorierte organische Verbindungen (PFC) in der Papierindustrie sowie Weiterentwicklung des Anhang 28 AbwV. Fachgespräch des MKUNLV und UBA zu PFC, Berlin.
- Rengel, G., Perrault, E., Rambosek, G., 1966. Fluorochemical Sizing Agent For Wet End Addition. *Tappi* 49, A76.
- Schlummer, M., Gruber, L., Wolz, G., Fiedler, D., 2010. Emission of perfluorinated telomer alcohols (FTOH) from food contact materials intended for baking. 2nd INTERNATIONAL WORKSHOP on New Developments of fluorinated surfactants, Idstein, Germany.
- Schlummer, M., Sölch, C., Meisel, T., Still, M., Gruber, L., Wolz, G., 2015. Emission of perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCA) from heated surfaces made of polytetrafluoroethylene (PTFE) applied in food contact materials and consumer products. *Chemosphere* 129, 46-53.
- Strigl, E., 2010. Hochselektive GC-Detektion: Bestimmung von Halogen- und Schwefelverbindungen. *GIT-Labor* 3, 210-212.
- Trier, X., 2011. Polyfluorinated surfactants in food packaging of paper and board. IGM - Faculty of Life sciences. University Kopenhagen, Kopenhagen.
- Trier, X., Cederberg, T.L., Jensen, L.K., 2016. Fluorerede stoffer i mademballage af pap og papir.
- Trier, X., Granby, K., Christensen, J.H., 2011a. Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging. *Environmental Science and Pollution Research* 18, 1108-1120.
- Trier, X., Nielsen, N.J., Christensen, J.H., 2011b. Structural isomers of polyfluorinated di- and tri-alkylated phosphate ester surfactants present in industrial blends and in microwave popcorn bags. *Environmental Science and Pollution Research* 18, 1422-1432.
- Wang, Z.Y., DeWitt, J.C., Higgins, C.P., Cousins, I.T., 2017. A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)? *Environmental Science & Technology* 51, 2508-2518.
- Washington, J.W., Ellington, J.J., Jenkins, T.M., Evans, J.J., Yoo, H., Hafner, S.C., 2009. Degradability of an Acrylate-Linked, Fluorotelomer Polymer in Soil. *Environmental Science & Technology* 43, 6617-6623.

- Washington, J.W., Jenkins, T.M., Rankin, K., Naile, J.E., 2015. Decades-Scale Degradation of Commercial, Side-Chain, Fluorotelomer-Based Polymers in Soils and Water. *Environmental Science & Technology* 49, 915-923.
- Westbury, T., Michitsch, R., 2013. Food paper products treated for grease resistance with PFPE (perfluoropolyether) and their fate in compost systems. University of Wisconsin.
- Yao, W., Li, Y., Huang, X., 2014. Fluorinated poly(meth)acrylate: Synthesis and properties. *Polymer* 55, 6197-6211.
- Zhang, H.N., Wen, B., Hu, X.Y., Wu, Y.L., Pan, Y., Huang, H.L., Liu, L., Zhang, S.Z., 2016. Uptake, Translocation, and Metabolism of 8:2 Fluorotelomer Alcohol in Soybean (*Glycine max* L. Merrill). *Environmental Science & Technology* 50, 13309-13317.

## 5.2 Patentrecherche

Die folgende Liste gibt Patente wieder, die wichtige Meilensteine für den Einsatz fluorierter Papierhilfsmittel speziell für die Fertigung von fettdichten Papieren und Backpapieren darstellen. Die angegebenen Patentnummern dienen der leichteren Suche, in der Regel sind vergleichbare Patente auch in anderen Ländern erworben worden. Die Liste ist nicht vollständig.

Patent-Nr./ Publication number	Priority date	Offenlegung/ Publication date	Einreichende Stelle/ Assignee	Titel / Title
US2626252A	12.11.1948	20.01.1953	US Rubber Co	Interpolymers of trihaloalkenes
US2559749	29.06.1950	10.07.1951	Du Pont	Fluorinated aliphatic phosphates as emulsifying agents for aqueous polymerizations
US2597702	29.06.1950	20.05.1952	Du Pont	Fluoroalkylphosphoric compounds
US2782184A	17.07.1953	19.02.1957	Minnesota Mining and Manufacturing Company	N, N-bis(1, 1-dihydroperfluoroalkyl) acylamides and polymers thereof
US2803615A	23.01.1956	20.08.1957	Minnesota Mining and Manufacturing Company	Fluorocarbon acrylate and methacrylate esters and polymers
US3102103A	09.08.1957	27.08.1963	Minnesota Mining and Manufacturing Company	Perfluoroalkyl acrylate polymers and process of producing a latex thereof
BE571310A, US2958683A	18.09.1957	15.09.1958	National Smelting Co Ltd	Copolymers of octafluorocyclohexa-1, 3-diene
FR1333768A	03.05.1961	02.08.1963	Du Pont	Products and compositions for waterproofing fibrous materials and method for the treatment of these materials
US3256230A	03.05.1961	14.06.1966	Du Pont	Polymeric water and oil repellents
US3256231A	03.05.1961	14.06.1966	Du Pont	Polymeric water and oil repellents
US3378609A	03.05.1961	16.04.1968	Du Pont	Oil- and water-repellent compositions
FR1316488A	01.09.1961	01.02.1963	Minnesota Mining and Manufacturing Company	Fluorocarburées compositions
US3271430	07.02.1963	06.09.1966	Dow Chemical Co	Nu-perfluoroacyl polyalkylenimines
US3277039A	26.09.1963	04.10.1966	Du Pont	Oil and water repellent compositions
US3356628A	01.12.1964	05.12.1967	Minnesota Mining and Manufacturing Company	Copolymers of perfluoro acrylates and hydroxy alkyl acrylates
US3459696A	24.06.1965	05.08.1969	Du Pont	Water-repellent compositions
US3341349	11.07.1966	12.09.1967	Int Paper Co	Folding carton blank having edges sealed with fluorochemical complexes and hydrogenated castor oils
US3491169A	22.07.1966	20.01.1970	Du Pont	Oil and water repellent
US3503915A	29.08.1966	31.03.1970	Minnesota Mining and Manufacturing Company	Fabric treating composition and treated fabric
US3544663A	30.01.1967	01.12.1970	Pennwalt Corp	Fluorinated organic compounds and polymers thereof
US3528849A	22.05.1967	15.09.1970	Hooker Chemical Corp	Method for imparting oil and water repellency to textile materials
US3341497A	12.09.1967	21.01.1967	Minnesota Mining and Manufacturing Company	Organic solvent soluble perfluorocarbon copolymers
US3567500	18.04.1968	02.03.1971	US Agriculture	Fluoroamide-amino polymers and process for imparting oleophobic yet hydrophilic properties to fibrous materials

Fortsetzung Patentliste

US3503915A	29.08.1966	31.03.1970	Minnesota Mining and Manufacturing Company	Fabric treating composition and treated fabric
US3528849A	22.05.1967	15.09.1970	Hooker Chemical Corp	Method for imparting oil and water repellency to textile materials
US3341497A	12.09.1967	21.01.1967	Minnesota Mining and Manufacturing Company	Organic solvent soluble perfluorocarbon copolymers
US3567500	18.04.1968	02.03.1971	US Agriculture	Fluoroamide-amino polymers and process for imparting oleophobic yet hydrophilic properties to fibrous materials
US3498958	27.06.1968	03.03.1970	Nat Starch Chem Corp	Water-and oil repellency agents
US3637614A	27.02.1969	25.01.1972	Du Pont	Solvent soluble dry soil resistant fluoropolymers
US3547856A	11.03.1969	15.12.1970	Du Pont	Fluorinated oil and water repellents
US3754026	17.10.1969	21.08.1973	Allied Chem	Fluorocarbon amides
US3811933A	15.12.1969	21.05.1974	Air Prod & Chem	Oil and grease resistant paper products and process for treating cellulosic materials
US3769307	18.09.1970	30.10.1973	US Agriculture	Fluoroamide-amino polymers and process for imparting oleophobic yet hydrophilic properties to fibrous materials
US4013627A	20.09.1972	22.03.1977	E. I. Du Pont De Nemours and Company	Oil and water repellent polymer containing onium groups
US3997507A	22.09.1972	14.12.1976	Asahi Glass Co., Ltd.	Novel oil and water repellent composition
US3920614A	24.11.1972	18.11.1975	Asahi Glass Co Ltd	High soil release oil- and water-repellent copolymer
US3818074	20.04.1973	18.06.1974	Minnesota Mining and Manufacturing Company	Fluorinated esters
GB1454906A	10.09.1973	10.11.1976	Ici Ltd	Fluorocarbon containing vinyl copolymers
US3919183A	12.09.1973	11.11.1975	Ciba Geigy AG	Perfluoroalkyl groups containing polymerisation products
US3919183	17.09.1973	11.11.1975	Ciba Geigy Ag	Perfluoroalkyl groups containing polymerisation products
DE2405042A1	02.02.1974	14.08.1975	Hoechst Ag	Mixed fluorinated oxyalkylated alkyl phosphate esters - for oil-repellant finishes on paper
US3968066A	18.04.1974	06.07.1976	Ciba-Geigy Corporation	Oil and water repellent textile composition containing a fluorochemical polyurethane resin and a quaternary ammonium salt
US4097297A	07.08.1975	27.06.1978	E. I. Du Pont De Nemours and Company	Barrier coatings
US4100340A	08.03.1976	11.07.1978	Hoechst Aktiengesellschaft	Copolymers containing perfluoroalkyl groups
US4127711A	31.03.1977	28.11.1978	E. I. Du Pont De Nemours and Company	Fluorine-containing terpolymers
US4391833	24.04.1978	05.07.1983	International Paper Company	Method of making and using heat resistant resin coated paperboard product and product thereof
US4147851A	13.06.1978	03.04.1979	E. I. Du Pont De Nemours and Company	Fluorine-containing oil- and water-repellant copolymers
US4272569	01.06.1979	09.06.1981	Allied Paper Incorporated	Water and solvent resistant coated paper and method for making the same
FR2476097A1	19.02.1980	21.08.1981	Ugine Kuhlmann	
US4366299A	19.02.1980	28.12.1982	P C U K Produits Chimiques Ugine Kuhlmann	Copolymers containing fluorine and their use for the water-repellent and oil-repellent treatment of various substrates
US4341839	17.12.1980	27.07.1982	Allied Paper Incorporated	Water and solvent resistant coated paper and method for making the same
US4426466	09.06.1982	17.01.1984	Minnesota Mining And Manufacturing Company	Paper treatment compositions containing fluorochemical carboxylic acid and epoxidic cationic resin
DE3375415D1	13.10.1982	25.02.1988	Minnesota Mining and Manufacturing Company	Fluorochemical copolymers and ovenable paperboard and textile fibers treated therewith
US4525423A	13.10.1982	25.06.1985	Minnesota Mining and Manufacturing Company	Fluorochemical copolymers and ovenable paperboard and textile fibers treated therewith
US4529658	13.10.1982	16.07.1985	Minnesota Mining And Manufacturing Company	Fluorochemical copolymers and ovenable paperboard and textile fibers treated therewith

Fortsetzung Patentliste

DE3307420A1	03.03.1983	13.09.1984	Bayer AG	Textilaustrüstungsmittel
DK145184D0	28.03.1983	29.02.1984	Du Pont	Fluorine-containing copolymers
US4489112	28.03.1983	18.12.1984	Ex-Cell-O Corporation	Laminated paperboard container with absorption resistance means, and blank for constructing same
US4513036	17.10.1983	23.04.1985	Champion International Corporation	Barrier laminates for containment of essential oils and flavors and cartons made therefrom
US4537815	09.03.1984	27.08.1985	Ex-Cell-O Corporation	Laminated paperboard container with absorption resistance means, and blank for constructing same
US4606973	11.05.1984	19.08.1986	The Dow Chemical Company	Substrate with perfluorocarbon polymeric coatings having low critical surface tensions
FR2579211B1	20.03.1985	18.09.1987	Atochem	Copolymères fluores et leur application au traitement hydrophobe et oleophobe de substrats divers
US4564561A	27.03.1985	14.01.1986	E. I. Du Pont De Nemours and Company	Fluorine-containing polymer compositions and their preparation
US4582882	05.04.1985	15.04.1986	Minnesota Mining And Manufacturing Company	Fluorochemical copolymers and ovenable paperboard and textile fibers treated therewith
US4698246	05.03.1986	06.10.1987	International Paper Company	Novel laminates for paperboard cartons and a process of forming said laminates
DE3720618A1	07.01.1988	07.01.1988	Valmet Oy	Verfahren im Papierherstellungsprozess zur Verbesserung der Papiereigenschaften, speziell der Retention
JPH04132729A	25.09.1990	07.05.1992	Sanyo Chem Ind Ltd	Flattening material and curing thereof
EP0462063A1	04.06.1991	18.12.1991	Ciba-Geigy Ag	Fluorinated paper sizes
US5247008A	22.01.1992	21.09.1993	Bayer Aktiengesellschaft	Fluorine containing copolymers and aqueous dispersions prepared therefrom
US5330622	24.07.1992	19.07.1994	AUSsedat-Rey	Composition for rendering a paper or textile base resistant to water, oil and solvents, treated base and process for the production of the treated base
US5271806	28.10.1992	21.12.1993	Minnesota Mining And Manufacturing Company	Method for sizing paper
US5370919	06.11.1992	06.12.1994	Minnesota Mining And Manufacturing Company	Fluorochemical water- and oil-repellant treating compositions
US5654039A	10.05.1993	05.08.1997	International Paper Company	Recyclable and compostable coated paper stocks and related methods of manufacture
US5989724A	10.05.1993	23.11.1999	International Paper Company	Recyclable and repulpable ream wrap and related methods of manufacture
US5663273	31.05.1995	02.09.1997	Ciba-Geigy Corporation	Polyurethanes derived from oligoperfluoroalkyl alcohols
US5626930	22.02.1996	06.05.1997	Minnesota Mining And Manufacturing Company	Multi-layer compositions having a fluoroplastic layer
US5674961A	12.04.1996	07.10.1997	E. I. Du Pont De Nemours and Company	Oil water and solvent resistant paper by treatment with fluorochemical copolymers
US5674961	12.04.1996	07.10.1997	E. I. Du Pont De Nemours And Company	Oil water and solvent resistant paper by treatment with fluorochemical copolymers
US5510406A	23.04.1996	01.06.1990	Asahi Glass Co Ltd	Fluoropolymer composition for coating and article coated with the same
US20060057365 A1	26.02.1997	16.03.2006	Fort James Corporation	Coated paperboards and paperboard containers having improved tactile and bulk insulation properties
US20070215678 A1	26.02.1997	20.09.2007	Dixie Consumer Products Llc	Paperboard containers having improved bulk insulation properties
US5876617	06.06.1997	02.03.1999	Nippon Mektron, Limited	Copolymer and water- and oil-repellent agent containing the same
FR2766216A1	17.07.1997	22.01.1999	Faci France Sarl	Additives for making paper greaseproof materials

Fortsetzung Patentliste

US6162369	14.05.1998	19.12.2000	3M Innovative Properties Company	Fluorochemical composition comprising a polyurethane having a fluorochemical oligomer and a hydrophilic segment to impart stain release properties to a substrate
US6153675	13.08.1998	28.11.2000	Nippon Mektron, Limited	Fluorinated water-and oil-repellent agents with improved freeze-thaw stability
US6284843B1	24.09.1999	04.09.2001	3M Innovative Properties Company	Fluorochemical oligomer and use thereof
US6387292	28.07.2000	14.05.2002	Nippon Mektron, Limited	Process for producing anti-soil finishing agent
US6566470	12.04.2001	20.05.2003	Ciba Specialty Chemicals Corporation	Fluorinated polymeric paper sizes and soil-release agents
US20030136533 A1	05.07.2001	24.07.2003	AUSimont S.P.A.	Dispersions of fluorinated polymers
US6894106	13.09.2001	17.05.2005	Daikin IndUStries, Ltd.	Aqueous dispersion of water- and oil-repellent and process for the production thereof
US20030217824 A1	12.04.2002	27.11.2003	Bottorff Kyle J.	Oil/grease- and water-sizing agent for treatment of cellulose
US20030226648 A1	06.06.2002	11.12.2003	Mcdonnell William T.	Multiple ply paperboard material having improved oil and grease resistance and stain masking properties and method for forming same
US20040024100 A1	26.07.2002	05.02.2004	Parent Michael J.	Dyed fluoropolymers
US20040091585 A1	08.11.2002	13.05.2004	Theisen John A.	Treated paper product, combination food and treated paper product, and methods for manufacturing and using treated paper product
EP1327649A2	10.01.2003	16.07.2003	Solvay Solexis S.p.A.	Aqueous compositions of perfluoropolyether phosphates and use thereof to confer oleo-repellence to paper
EP1327649A3	10.01.2003	10.12.2003	Solvay Solexis S.p.A.	Aqueous compositions of perfluoropolyether phosphates and use thereof to confer oleo-repellence to paper
EP1371676A1	10.01.2003	17.12.2003	Solvay Solexis S.p.A.	Aqueous compositions of perfluoropolyether phosphates and use thereof to confer oleo-repellence to paper
US7141140	13.01.2003	28.11.2006	Solvay Solexis, S.P.A.	Aqueous compositions of perfluoropolyether phosphates and use thereof to confer oleo-repellence to paper
US20040161594 A1	19.02.2003	19.08.2004	Joyce Margaret K.	Nanoparticle barrier-coated substrate and method for making the same
US20040241475 A1	27.05.2003	02.12.2004	Patrick Morabito	Barrier coatings for oil and grease resistance
US20060134439 A1	09.06.2003	22.06.2006	Ikuo Yamamoto	Silicon-containing fluorochemical surface-treating agent
US20050155731 A1	24.10.2003	21.07.2005	Martin William C.	Process for making abrasion resistant paper and paper and paper products made by the process
US20060131303 A1	08.12.2003	22.06.2006	WaUSau Paper Corp.	Single ply paper product, method for manufacturing, and article
JP4752760B2	23.03.2004	17.08.2011	旭硝子株式会社	Water-oil composition
EP1489124A1	27.05.2004	22.12.2004	Solvay Solexis S.p.A.	(Per)fluoropolyether carboxylic acids and use thereof for the oleo-repellent paper sizing
US7534323	02.06.2004	19.05.2009	Solvay Solexis, S.P.A.	Use for the oleo-repellent paper sizing of carboxylic perfluoropolyethers
US7252740	03.06.2004	07.08.2007	Solvay Solexis, S.P.A.	(per) fluoropolyether carboxylic acids and use thereof for the oleo-repellent paper sizing
US20100319864 A1	01.09.2004	23.12.2010	Georgia-Pacific Consumer Products Lp	Multi-ply paper product with moisture strike through resistance and method of making the same
US20060135673 A1	15.12.2004	22.06.2006	Temperante John A	Fluorochemical esters blends as repellent polymer melt additives
EP1690882A1	10.02.2005	16.08.2006	Solvay Solexis S.p.A.	Aqueous compositions containing perfluoropolyether di-carboxylic salts for the oleo-repellent paper treatment

Fortsetzung Patentliste

US20070020462 A1	22.07.2005	25.01.2007	Rudolph Richard F	Paper substrate containing a fluorine containing compound and having enhanced grease-resistance and glueability
US6995222B2	07.02.2006	17.12.2003	3M Innovative Properties Co	Coating compositions with reactive fluorinated copolymers having pendant perfluoropolyether groups
US7666940	10.02.2006	23.02.2010	Solvay Solexis S.P.A.	Aqueous compositions containing perfluoropolyether di-carboxylic salts for the oleo-repellent paper treatment
US20080003384 A1	29.06.2006	03.01.2008	Polymer Ventures, Inc.	Multi-layer coatings to increase water and grease resistance of porous materials and materials having such protection
US20100018659 A1	27.07.2006	28.01.2010	Dow Corning Corporation	Greaseproof paper
US7674928	13.11.2006	09.03.2010	E.I. Du Pont De Nemours And Company	Polyfluoroether-based phosphates
US20100183889 A1	06.06.2007	22.07.2010	Dams Rudolf J	Fluorinated compositions and surface treatments made therefrom
US8071489B2	10.07.2007	06.12.2011	E. I. Du Pont De Nemours and Company	Amphoteric fluorochemicals for paper
JP2009155591A	28.12.2007		Daikin Ind Ltd	Aqueous polymer dispersion composition and water- and oil-repellent
US20110027601 A1	30.04.2008	03.02.2011	Meadwestvaco Corporation	Water based barrier coating compositions
US20110189395 A1	01.07.2008	04.08.2011	Solvay Solexis S.P.A.	Process for imparting grease, oil and water repellence to substrates
US20100120980 A1	13.11.2008	13.05.2010	E.I. Du Pont De Nemours and Company	Fluoroalkyl ether sulfonate surfactants
JP2010275647A	27.05.2009	09.12.2010	Oji Paper Co Ltd	Non-fluorine-based oil-resistant paper
US20100304116 A1	01.06.2009	02.12.2010	Polymer Ventures, Inc.	Grease resistant coatings, articles and methods
US20110008619 A1	01.06.2009	13.01.2011	Polymer Ventures, Inc.	Polyol Coatings, Articles, and Methods
US9371412	30.06.2009	21.06.2016	Solvay Specialty Polymers Italy S.P.A.	Process for imparting grease, oil and water repellence to substrates
US20110081496 A1	06.10.2009	07.04.2011	3M Innovative Properties Company	Perfluoropolyether Coating Composition for Hard Surfaces
ES2596679T3	13.11.2009	11.01.2017	Asahi Glass Company, Limited	Composition resistant agent / water, treated with the composition article, and processes for the production of the composition and article
US7815816	21.01.2010	19.10.2010	E.I. Du Pont De Nemours And Company	Polyfluoroether-based phosphates
US20130068408 A1	01.06.2010	21.03.2013	Solvay Specialty Polymers Italy S.P.A.	Fluoropolyether phosphate derivatives
US20140011913 A1	03.02.2011	09.01.2014	Sipix Imaging, Inc.	Electrophoretic fluid
EP2492395B1	22.02.2011	28.08.2013	Lamberti SPA	Oil and grease resistant treatment compositions
US20120271008 A1	21.04.2011	25.10.2012	Georgia-Pacific Chemicals Llc	Polyamidoamine-epihalohydrin resins, method of manufacture, and uses thereof
US20130068408	25.05.2011	21.03.2013	Solvay Specialty Polymers Italy S.P.A.	Fluoropolyether phosphate derivatives
CN103068882A	25.05.2011	24.04.2013	索尔维特殊聚合物意大利有限公司	氟聚醚磷酸盐衍生物
WO2011151230 A1	25.05.2011	08.12.2011	Solvay Solexis S.P.A.	Fluoropolyether phosphate derivatives
EP2735577B1	22.07.2011	13.12.2017	Kuraray Co	Polyoxyalkylene modified vinyl alcohol-based polymer and use thereof
WO2013046851 A1	30.09.2011	04.04.2013	Daikin Ind Ltd	Water-repellent and oil-repellent composition

Fortsetzung Patentliste

CN104093757A	31.01.2012	08.10.2014	旭硝子株式会社	Fluorine-containing copolymer, method for producing same, and water repellent/oil repellent agent composition
EP2492395A1	06.02.2012	29.08.2012	Lamberti SPA	Oil and grease resistant treatment compositions
DE10201220858 3B3	22.05.2012	08.08.2013	SCHOELLERSHAMMER PAPIERFABRIK	Fettdichtes Papier und Verfahren zu seiner Herstellung
US20140106165 A1	12.10.2012	17.04.2014	Georgia-Pacific Chemicals Llc	Paper with higher oil repellency
JP6085524B2	31.05.2013	22.02.2017	株式会社クラレ	Paper composites having high oil resistance
US9284690B2	01.07.2014	15.03.2016	Taiwan Fluoro Tech Co Ltd	Water- and oil-repellent agent
WO2015057316 A3	05.09.2014	11.06.2015	E. I. Du Pont De Nemours And Company	Partially fluorinated phosphates as surface active ingredients
WO2017102670 A1	13.12.2016	22.06.2017	Solvay Specialty Polymers Italy S.P.A.	Composition of (per)fluoropolyethers for the treatment of cellulosic substrates