

公 告 本

申請日期	89 年 7 月 13 日
案 號	89113945
類 別	C02F1/58, 1/52, C07C 51/47

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

574151

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新型名稱	中 文	自水相中回收氟化乳化劑之方法
	英 文	Process for the recovery of fluorinated emulsifiers from aqueous phases
二、發明 創作人	姓 名	(1) 卓格·柏卡德 Burkard, Georg (2) 克勞斯·翰茲 Hintzer, Klaus (3) 吉納特·羅爾 Lohr, Gernot
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國艾托廷垂斯特柏格街一〇七號 Trostberger StraBe 107, D-84503 Altotting, Germany (2) 德國卡索·林登街十六A號 LindenstraBe 16a, D-84556 Kastl, Germany (3) 德國柏格克奇·史納斯坦街六號 SchneibsteinstraBe 6, D-84508 Burgkirchen, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 戴尼恩有限公司 Dyneon GmbH
三、申請人	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國柏格克奇 D-84504 Burgkirchen, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 漢斯-喬瑟夫·史道特 Staudt, Hans-Josef 吉納特·羅爾 Lohr, Gernot

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

德國 1999 年 7 月 17 日 199 33 696.2 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（2）

洗提，吸附的全氟羧酸因此移至洗提液中，最後，自洗提液中分離此酸。但是，完全排出須要相當大量的稀氨溶液，此外，此方法非常耗時。藉

U S - A - 4 , 2 8 2 , 1 6 2 揭示的方法可以克服這些缺點，此方法使洗提出的氟化乳化劑酸吸附在陰離子交換劑上，其中，使用稀無機酸和有機溶劑之混合物，自陰離子交換劑洗提出吸附的氟化乳化劑酸。此方法中，使用酸同時進行交換樹脂之再生。

以工業規模在廢水處理中使用陰離子交換樹脂基本上會受到存在的氟聚合物乳膠顆粒之影響。此乳膠顆粒經陰離子穩定並因此凝聚於陰離子交換樹脂中。此交換劑管柱會因此而阻塞。

以提出用以分離氟化乳化劑樹脂的方法克服此困難，其中，以界面活性劑或界面活性物質穩定廢水中的細粒固體，之後，氟化乳化劑酸與陰離子交換樹脂結合，自其中洗提出氟化乳化劑酸（W O - A - 9 9 / 6 2 8 3 0）。這些例子中，非離子界面活性劑以100至400毫克/升濃度使用。

現已發現一種自水相回收氟化乳化劑的方法，其中，此水相除乳化劑之外，含少量氟聚合物顆粒和可能存在的其他物質，其中，

一定出非離子界面活性物質濃度上限值，濃度值低於此值時，與陰離子交換劑結合的乳化劑的脫附情況不會進一步降低，

五、發明說明（3）

— 水相調整至非離子界面活性劑濃度介於以此方式測得的上限濃度值和仍能有效避免聚合物顆粒凝聚的下限濃度值之間，

— 使經此方式調整的水相與陰離子交換樹脂接觸，以有利於在交換樹脂上的乳化劑之脫附，及

— 自交換樹脂釋出乳化劑。

非離子界面活性劑的適當濃度視存在於水相中的聚合物類型、界面活性劑和任何其他物質而定。因此，建議依欲處理的各種廢水測定非離子界面活性劑的適當濃度限制。最高濃度是 10 p p m，大部分情況中，5 至 0.1 p p m 濃度通常足夠。

如前述者，因為根據本發明，欲處理的廢水以被輕度污染者為佳，因此僅添加所須足量的輔助化學品來進一步處理廢水。另一方面，如果希望在工業實施上能夠不必每次測定，不同廢水的混合物能夠一起處理時，平均值約 3 p p m 通常不會有問題。

除了避免不必要的花費之外，使用少量非離子界面活性劑的另一優點在於抑制泡沫，泡沫在工業規模上非常麻煩，一些情況中，須以泡沫抑制劑進一步污染廢水。

氟聚合物（如：聚四氟乙烯、氟化熱塑料和氟化彈料）之製備中，以凝聚法分離聚合物，以藉高剪截比以機械方式或藉由以無機酸或無機鹽沉澱的化學方式分離。凝聚的氟聚合物通常結塊並以水清洗。因此產生相當大量的加工廢水，即，通常由約 5 至 10 噸廢水 / 噸氟聚合物。這

五、發明說明(4)

些加工步驟中，大部分的氟化乳化劑被洗出並因此存在廢水中。此濃度通常是幾毫莫耳 / 升，相當於約 1 0 0 0 p p m。除了前面已提到的構份之外，廢水另含有來自聚合反應的化學品，如：引發劑和緩衝劑，其存在量約與乳化劑相同，及非常少量之未凝聚的氟聚合物乳膠顆粒。這些乳膠顆粒在廢水中的量通常低於 0 . 5 重量 %。

已經提到製備氟乳化劑很不容易，特別是這些物質必須以高純度使用。此外，這些乳化劑的生物可分解性欠佳，因此必須要自廢水中移除其中的大部分。根據本發明之方法實質回收大量，即使為前面所定義的輕度污染型廢水亦然。

低濃度非離子界面活性劑的另一優點在於更有效率地自經陰離子交換的廢水中分離出乳膠顆粒。這些顆粒以與少量有機絮凝劑凝聚為佳，已經發現到所須的絮凝劑量隨非離子界面活性劑濃度的提高而提高。所得氟聚合物（現被少量界面活性劑和絮凝劑所污染）可用於建築材料並因此不須進行複雜處理或棄置於垃圾掩埋。

適當的非離子界面活性劑是市售有機羥基化合物的氧乙基化物和氧丙基化物，就環保考量，以非芳族氧烷基化物為佳。因此，較佳者是長鏈醇的氧乙基化物。

有機絮凝劑述於，如，*Encycl.Polym.Sci.Engng.*, Wiley Interscience, New York 7,211(1987)。

此有機絮凝劑以陽離子產物為佳，如：聚二烯丙基二甲基氯化銨。

五、發明說明(5)

陽離子界面活性劑(如:二癸基二甲基氯化銨)可以類似地用以沉澱非離子穩定的乳膠顆粒。但是,其用於工業規模上會因為顆粒的電荷逆轉而形成陽離子穩定的乳膠顆粒(實行沉澱的方式不正確時很可能會發生)而有問題。此大幅降低沉澱程度。

以下面的實例更詳細地說明本發明。

實例

下面的實例中,所使用之機械力凝聚的聚合物分散液廢水包含約90重量%用於聚合反應的全氟辛酸及乳膠顆粒。它們未以來自凝聚樹脂的清洗水稀釋。用於研究的廢水來自四氟乙烯與乙烯之聚合反應,四氟乙烯與全氟(正丙基乙基)醚之聚合反應,六氟丙烯及四氟乙烯、六氟丙烯和偏氟乙烯之三聚物之聚合反應,及這些廢水之混合物。已經知道該三聚物及四氟乙烯和該醚之共聚物會阻塞交換管柱,所以進一步研究此廢水。

陰離子交換管柱尺寸如下:高5公分,直徑4公分、填充量500毫升,流率0.5至1升/小時,處理程序:由頂部至底部。使用市售強鹼性陰離子交換劑

®AMPERLITE IRA 402,容量1.2毫莫耳/毫升。

在穩定靜水壓下偵測流率以得知管柱阻塞情況。實驗進行到全氟辛酸出現為止。實驗室規模的典型實驗須量高至150升。於開始時測定流率,於選定時間稱得經交換廢水的重量。將實驗終了時的流率降低<20%認定為可

五、發明說明 (6)

接受。開始實驗時，陰離子交換樹脂為⁻OH形式。全氟辛酸測定限制是5 ppm。

實例 1

使用來自四氟乙烯、六氟丙烯和偏氟乙烯之三聚物之聚合反應的加工廢水（“聚合液體”），其中含有0.3重量%聚合物乳膠顆粒和0.1重量%六氟辛酸。使用市售對辛基酚氧乙基化物®TRITON X100 (Rohm & Haas, CAS No.9002-93-1)。

附表 1

®TRITON 濃度 [ppm]	50	10	3	0.3
通過的廢水總量 [升]	125	150	150	150
流率 [升 / 小時]				
初時	1.0	1.0	1.0	1.0
終了時	0.9	0.95	1.0	1.0
一些體積之後的全氟辛酸濃度 [ppm]				
50 升	<5	<5	<5	<5
100 升	32	20	<5	<5
125 升	>100	17	11	7
150 升	-	>100	>100	>100

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (7)

全氟辛酸濃度接近突破點，顯示出有相當高濃度的非離子界面活性劑”消耗 (run-out) ”。非離子界面活性劑濃度非常高時，公稱離子交換容量降低。

實例 2

重覆實例 1，但將所用的非離子界面活性劑改為市售脂肪醇聚乙二醚®GENAPOL X 80 (Hoechst AG)。

附表 2

®GENAPOL 濃度 [ppm]	300	30	3	0.3
通過的廢水總量 [升]	125	125	150	150
流率 [升 / 小時]				
初時	1.0	1.0	2.0	3.0
終了時	0.9	0.9	0.95	0.95
一些體積之後的全氟辛酸 濃度 [ppm]				
50 升	<5	<5	<5	<5
100 升	23	18	<5	<5
125 升	>100	>100	12	8
150 升	-	-	>100	>100

實例 3

重覆實例 2，但所用的加工廢水 (“聚合反應液體”) 來

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (8)

自四氟乙烯與全氟（正丙基乙烷基）醚之共聚物聚合反應，其中含有 0 . 1 重量 % 全氟辛酸和 0 . 4 重量 % 聚合物乳膠顆粒。

附表 3

®GENAPOL 濃度 [ppm]	30	3	0.3
通過的廢水總量 [升]	150	150	150
流率 [升 / 小時]			
初時	1.0	1.0	1.0
終了時	0.9	1.0	0.9
一些體積之後的全氟辛酸 濃度 [ppm]			
50 升	<5	<5	<5
100 升	<5	<5	<5
125 升	15	7	9
150 升	>100	>100	>100

實例 4

重覆實例 2，但所用的加工廢水（“聚合反應液體”）來自四氟乙烯與乙烯之共聚物聚合反應，其中含有 0 . 2 重量 % 全氟辛酸和 0 . 6 重量 % 聚合物乳膠顆粒。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (9)

附表 4

®GENAPOL 濃度 [ppm]	30	3	0.3
通過的廢水總量 [升]	75	75	75
流 率 [升 / 小時]			
初 時	0.5	0.5	0.5
終了時	0.45	0.45	0.45
一些體積之後的全氟辛酸 濃度 [ppm]			
50 升	<5	<5	<5
100 升	<5	<5	<5
125 升	35	12	10
150 升	>100	>100	>100

實例 5

附表 5 和 6 中所示廢水以市售有機絮凝劑
®MAGNOFLOC 1697 (聚二烯丙基二甲基氯化銨， Allied
Colloids Company) 處理。以滴定法測定用以實質沉澱乳膠
顆粒的最低絮凝劑濃度。於溫和攪拌的情況下， 0 . 1 重
量 % 強度的絮凝劑溶液逐滴加至交換劑洗提液中。乳膠顆
粒幾乎立即沉澱並迅速沉積。觀察到不在有沉澱形成就不
再添加。其結果列於下面的附表中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

附表 5：無 P F O A 的加工廢水 (P F O A 濃度 < 5
p p m)

廢水來源	實例 1			實例 3			實例 4		
®GENAPOL 濃度 [ppm]	300	30	3	300	30	3	300	30	3
絮凝劑最低濃度 [ppm]	23	3.5	2.6	27	3.0	2.7	35	9	7.7

附表 6：未經處理的加工廢水 (P F O A 濃度約 1 0 0 0
p p m)

廢水來源	實例 1			實例 3			實例 4		
®GENAPOL 濃度 [ppm]	-	3	30	-	3	30	-	3	30
絮凝劑最低濃度 [ppm]	4.6	6	10	8.3	10	15	8.0	10	13

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：自水相中回收氟化乳化劑之方法)

一種自含少量氟聚合物顆粒的水相回收氟化乳化劑的方法，其中，以少量非離子界面活性劑處理此水相，使以此方式調整的水相與陰離子交換樹脂接觸，及自交換樹脂中釋出吸附的乳化劑。細粒氟聚合物可以實質上沉澱於未經處理的水相中或者使用絮凝劑洗提出。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：)

Process for the recovery of fluorinated emulsifiers from aqueous phases

Fluorinated emulsifiers can be recovered from an aqueous phase containing small amounts of fluoropolymer particles by treating the aqueous phase with a small amount of a nonionic surface-active agent, bringing the aqueous phase adjusted in this way into contact with an anionic exchanger resin, and liberating the adsorbed emulsifier from the exchanger resin. The finely divided fluoropolymer can be precipitated quantitatively in the untreated aqueous phase or the eluate using flocculating agents.

訂

線

修正
92.5.1 補充

五、發明說明 (1)

本發明係關於含氟化乳化劑的廢水（特別是輕度污染廢水）處理，此氟化乳化劑因為不具調聚性質，因此可用於氟化單體之聚合反應。特別地，使用全氟或部分氟化的烷羧酸或一磺酸的鹽類（以鹼金屬或銨鹽為佳）。這些化合物藉氟化單體的電力氟化反應(electrofluorination)或調聚反應(telomerization)製得，此很不容易。因此不須自廢水中回收這些有價值的物質。

U S - A - 5 , 4 4 2 , 0 9 7 揭示一種自污染的起始物回收可用形式的氟化羧酸的方法，其中，有需要時，使用夠強的酸使得氟化羧酸在水性介質中自這些物質中釋出，氟化羧酸與適當醇反應，蒸餾除去形成得酯。此處所用起始物可以是聚合液體，特別是來自乳液聚合反應者，其中，藉相當大量乳化劑之助，氟聚合物以膠態顆粒形式製得。此處所謂的“聚合反應液體”是指藉凝聚作用（無進一步處理步驟，如：清洗）分離氟聚合物時製得的廢水。已經證實此方法非常有效，但起始物中須要有某些濃度的氟化羧酸。

藉蒸餾回收氟化羧酸可以在無醇存在時進行。此處，氟羧酸以高度濃縮共沸物形式餾出。但是，就能量考量，此方法有工業上的缺點。此外，所得廢水的污染情況比處理前嚴重。

D E - A - 2 0 4 4 9 8 6 揭示一種自稀溶液分離全氟羧酸的方法，其中，使全氟羧酸的稀溶液與弱鹼性陰離子交換樹脂吸附接觸，存在於溶液中的全氟羧酸藉此被吸附在陰離子交換樹脂上，陰離子交換樹脂以氨水溶液

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

六、申請專利範圍

附件 4：

第 89113945 號專利申請案修正後無劃線之
中文申請專利範圍替換本

民國 92 年 5 月 1 日修正

1. 一種自水相回收氟化乳化劑的方法，其中，此水相除乳化劑之外，含少量氟聚合物顆粒，其特徵在於：

一定出非離子界面活性物質濃度上限值，濃度值低於此值時，與陰離子交換劑結合的乳化劑的脫附情況不會進一步降低，

— 水相調整至非離子界面活性劑濃度介於以此方式測得的上限濃度值和仍能有效避免聚合物顆粒凝聚的下限濃度值之間，

— 使經此方式調整的水相與陰離子交換樹脂接觸，以有利於在交換樹脂上的乳化劑之脫附，及

— 自交換樹脂釋出乳化劑。

2. 一種自水相回收氟化乳化劑的方法，其中，此水相除乳化劑之外，含少量氟聚合物顆粒，其特徵在於：將水相中的非離子界面活性劑濃度調整至介於 10 ppm 和仍能有效避免聚合物顆粒凝聚的較低濃度之間，使以此方式調整的水相與陰離子交換樹脂接觸，以使乳化劑吸附在交換樹脂上，及自交換樹脂釋出乳化劑。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，非離子界面活性劑濃度由 5 至 0.1 ppm。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任何一項之方法，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

其中，非離子界面活性劑為非芳族物。

5．如申請專利範圍第1至3項中任何一項之方法，其中，非離子界面活性劑是脂肪醇氧乙基化物。

6．如申請專利範圍第1至3項中任何一項之方法，其中，將有效量的有機絮凝劑加至水相中，以使所有氟聚合物顆粒沉澱。

7．如申請專利範圍第6項之方法，其中，絮凝劑是有機陽離子性絮凝劑。

8．如申請專利範圍第6項之方法，其中，絮凝劑加至未經處理或經處理的水相中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紅