



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101282788 B

(45) 授权公告日 2011.04.06

(21) 申请号 200680037862.5

B01J 41/04 (2006.01)

(22) 申请日 2006.09.13

B01J 41/14 (2006.01)

(30) 优先权数据

300068/2005 2005.10.14 JP

C02F 1/42 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.04.11

(56) 对比文件

US 3882153 B, 1975.05.06, 说明书第 3 栏第 40-46 行, 第 4 栏第 52-53 行, 实施例 1.

CN 1446181 A, 2003.10.01, 说明书第 9 页第

5-10 行, 第 5 页第 9-25 行.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/318200 2006.09.13

审查员 潘慧

(87) PCT申请的公布数据

WO2007/043278 JA 2007.04.19

(73) 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 樋口信弥 星川润 神谷浩树

松冈康彦 舟木宙

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 刘多益

(51) Int. Cl.

B01J 49/00 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

碱性阴离子交换树脂的再生方法

(57) 摘要

本发明提出自吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂除去含氟乳化剂时, 不需要因使用以醇为代表的可燃性有机溶剂而需要的针对有机溶剂的处理的安全装置・回收技术, 消除对于 COD 负荷的处置等负担, 简便且高效的碱性阴离子交换树脂的再生方法。使吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂与 60 ~ 105°C 的碱水溶液接触, 使含氟乳化剂洗脱, 再生碱性阴离子交换树脂。

1. 碱性阴离子交换树脂的再生方法,其特征在於,使吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂与 60 ~ 105°C 的碱水溶液接触,使含氟乳化剂洗脱,再生碱性阴离子交换树脂。

2. 如权利要求 1 所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其特征在於,所述吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂是使含氟聚合物水性分散液与碱性阴离子交换树脂接触而使含氟乳化剂吸附于碱性阴离子交换树脂所获得的树脂。

3. 如权利要求 1 所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其特征在於,所述吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂是使含氟聚合物水性分散液凝集后被排出的含有含氟乳化剂的废水与碱性阴离子交换树脂接触而使含氟乳化剂吸附于碱性阴离子交换树脂所获得的树脂。

4. 如权利要求 1 所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其特征在於,所述吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂是将使含氟聚合物水性分散液凝集而得的含氟聚合物干燥,使吸收了在该过程中被排出的空气中所含的含氟乳化剂的水溶液与碱性阴离子交换树脂接触而使含氟乳化剂吸附于碱性阴离子交换树脂所获得的树脂。

5. 如权利要求 1 ~ 4 中的任一项所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其特征在於,所述碱性阴离子交换树脂是弱碱性阴离子交换树脂。

6. 如权利要求 1 所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其特征在於,所述碱性阴离子交换树脂的离子交换容量为 1.0 ~ 2.5eq/L。

7. 如权利要求 1 所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其特征在於,被吸附于所述碱性阴离子交换树脂的含氟乳化剂的吸附量相对于碱性阴离子交换树脂的离子交换容量为 5 ~ 60 摩尔%。

8. 如权利要求 1 所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其特征在於,所述碱水溶液中的碱和含氟乳化剂的摩尔比为 1 : 1 ~ 200 : 1。

9. 如权利要求 1 所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其特征在於,所述含氟乳化剂是可具有醚性氧原子的含氟有机酸或者其铵盐或碱金属盐。

10. 如权利要求 2 ~ 4 中的任一项所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其特征在於,所述含氟聚合物水性分散液所含的含氟聚合物是选自聚四氟乙烯、四氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物、四氟乙烯 - 全氟(烷基乙烯基醚)共聚物、乙烯 - 四氟乙烯共聚物、乙烯 - 氯三氟乙烯共聚物、聚氯三氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯、四氟乙烯 - 丙烯共聚物、四氟乙烯 - 丙烯 - 偏氟乙烯共聚物、偏氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯 - 六氟丙烯 - 四氟乙烯共聚物的至少 1 种。

11. 如权利要求 2 ~ 4 中任一项所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其特征在於,所述含氟聚合物水性分散液所含的含氟聚合物是改性聚四氟乙烯。

碱性阴离子交换树脂的再生方法

技术领域

[0001] 本发明涉及使含氟乳化剂自吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂洗脱而再生碱性阴离子交换树脂的方法。

背景技术

[0002] 通过水性乳液聚合制造聚四氟乙烯（以下称为 PTFE）、熔融成形性含氟树脂、含氟弹性体等含氟聚合物时，为了不在水性介质中因链转移而妨碍聚合反应，通常使用含氟乳化剂作为乳化剂。

[0003] 通过将由水性乳液聚合得到的含氟聚合物水性乳化液进行凝集和干燥而得的含氟聚合物的粉末被用于各种用途。此外，通过对含氟聚合物水性乳化液本身根据需要实施稳定化处理或浓缩而得的含氟聚合物水性分散液与各种配合剂一起被用于各种涂覆用途、浸渍用途。

[0004] 但是，被用作乳化剂的含氟乳化剂的价格昂贵，其使用量对含氟聚合物的制造成本有很大影响。此外，因为含氟乳化剂是在自然界中不容易被降解的物质，近年来不仅希望减少自工场排放的含氟聚合物水性乳化液的凝集废水中所含的含氟乳化剂的量，而且希望减少出售的含氟聚合物水性分散液所含的含氟乳化剂的量。

[0005] 作为含氟聚合物水性分散液中的含氟乳化剂的减少方法，提出有使含氟聚合物水性分散液本身与碱性阴离子交换树脂接触的方法。此外，还提出有若干种自碱性离子交换树脂的含氟乳化剂的回收方法。

[0006] 例如，作为使吸附了的被氟化的乳化性的酸自碱性阴离子交换树脂洗脱的方法，揭示有使用稀无机酸和有机溶剂的混合物、具体为浓盐酸和醇的混合液的方法（参照专利文献 1）。此外，还提出有使用碱水溶液和有机溶剂、具体为苛性钠或氨和甲醇的组的洗脱方法（参照专利文献 2）。此外，提出有使碱性阴离子交换树脂与添加了盐酸的含有含氟表面活性剂（也称为含氟乳化剂）的水溶液接触，使含氟乳化剂吸附于碱性阴离子交换树脂后，通过含有有机溶剂的碱溶液、具体为苛性钠和醇的混合物洗脱的方法（参照专利文献 3）。另外，提出有使用氨和水相容性有机溶剂的混合物、具体为氨和甲醇的混合物的洗脱方法（参照专利文献 4）。

[0007] 专利文献 1：日本专利特公昭 63-2656 号公报

[0008] 专利文献 2：日本专利特开 2001-62313 号公报

[0009] 专利文献 3：日本专利特开 2002-59160 号公报

[0010] 专利文献 4：日本专利特表 2003-512931 号公报

[0011] 发明的揭示

[0012] 这些现有技术的例子的技术关键点是使用酸或碱水溶液与基本上以醇为代表的有机溶剂。醇是易燃性有机溶剂，考虑到针对其处理的安全装置 / 回收技术的应对和对于 COD（化学需氧量）负荷的处置，希望有更简便、高效、低成本的回收技术。

[0013] 此外，这些现有技术未揭示使含氟聚合物水性分散液本身与碱性阴离子交换树脂

接触后使含氟乳化剂自碱性阴离子交换树脂洗脱的具体内容。此外,使含氟乳化剂自碱性阴离子交换树脂洗脱的现有技术以废水类的水溶液中的含氟乳化剂为对象,技术的主干例如为在对象水溶液中添加盐酸。因此,这些现有技术中未示出涉及再生使用的具体数据,所述再生使用即通过碱性阴离子交换树脂吸附水性乳化液中所含的含氟表面活性剂,然后将含氟表面活性剂自碱性阴离子交换树脂洗脱而再生碱性阴离子交换树脂,再次从水性乳化液中吸附含氟表面活性剂。此外,作为针对洗脱温度的提案,没有提到以下内容的技术:洗脱温度通常为室温、 $15^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 、 $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 或室温 $\sim 50^{\circ}\text{C}$,令人吃惊的是,通过进一步提高温度,即使不使用易燃性有机溶剂,洗脱效率也明显提高。

[0014] 本发明人反复认真研究后,最终完成了本发明。即,本发明具有以下的内容。

[0015] (1) 碱性阴离子交换树脂的再生方法,其特征在于,使吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂与 $60 \sim 105^{\circ}\text{C}$ 的碱水溶液接触,使含氟乳化剂洗脱,再生碱性阴离子交换树脂。

[0016] (2) 如上述 (1) 所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其中,吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂是使含氟聚合物水性分散液与碱性阴离子交换树脂接触而使含氟乳化剂吸附于碱性阴离子交换树脂所获得的树脂。

[0017] (3) 如上述 (1) 所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其中,吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂是使含氟聚合物水性分散液凝集后被排出的含有含氟乳化剂的水与碱性阴离子交换树脂接触而使含氟乳化剂吸附于碱性阴离子交换树脂所获得的树脂。

[0018] (4) 如上述 (1) 所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其中,吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂是将使含氟聚合物水性分散液凝集而得的含氟聚合物干燥,使吸收了在该过程中被排出的空气中所含的含氟乳化剂的水溶液与碱性阴离子交换树脂接触而使含氟乳化剂吸附于碱性阴离子交换树脂所获得的树脂。

[0019] (5) 如上述 (1) ~ (4) 中的任一项所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其中,碱性阴离子交换树脂是弱碱性阴离子交换树脂。

[0020] (6) 如上述 (1) ~ (5) 中的任一项所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其中,碱性阴离子交换树脂的离子交换容量为 $1.0 \sim 2.5\text{eq/L}$ 。

[0021] (7) 如上述 (1) ~ (6) 中的任一项所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其中,被吸附于碱性阴离子交换树脂的含氟乳化剂的吸附量相对于碱性阴离子交换树脂的离子交换容量为 $5 \sim 60$ 摩尔%。

[0022] (8) 如上述 (1) ~ (7) 中的任一项所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其中,碱水溶液中的碱和含氟乳化剂的摩尔比为 $1 : 1 \sim 200 : 1$ 。

[0023] (9) 如上述 (1) ~ (8) 中的任一项所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其中,含氟乳化剂是可具有醚性氧原子的含氟有机酸或其盐(铵盐或碱金属盐)。

[0024] (10) 如上述 (1) ~ (9) 中的任一项所述的碱性阴离子交换树脂的再生方法,其中,含氟聚合物水性分散液所含的含氟聚合物是选自聚四氟乙烯、改性聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟(烷基乙烯基醚)共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-氯三氟乙烯共聚物、聚氯三氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯、四氟乙烯-丙烯共聚物、四氟乙烯-丙烯-偏氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物的至少 1 种。

[0025] 如果采用本发明的碱性阴离子交换树脂的再生方法,可以使吸附于碱性阴离子交换树脂的含氟乳化剂高效地洗脱而再生碱性阴离子交换树脂。此外,再生了的碱性阴离子交换树脂具有良好的含氟乳化剂的吸附性能,所以可以重复吸附含氟乳化剂。由此,可以在控制再生费用的同时,将含氟乳化剂从凝集废水中和含氟聚合物水性分散液中除去,抑制含氟乳化剂对环境的排放。本发明的碱性阴离子交换树脂的再生方法可以不使用醇等有机溶剂,所以不仅不需要有机溶剂的除去,而且有机溶剂的混入而产生的水质恶化等对环境的影响也少。另外,还起到可以将自碱性阴离子交换树脂洗脱的含氟乳化剂以简易的工艺高效地回收的效果。

[0026] 实施发明的最佳方式

[0027] 本发明中使用的碱性阴离子交换树脂可以例举强碱性阴离子交换树脂和弱碱性阴离子交换树脂,较好是弱碱性阴离子交换树脂。

[0028] 作为碱性阴离子交换树脂,可以例举例如具有氨基作为离子交换基的由苯乙烯-二乙烯基苯交联树脂、丙烯酰基-二乙烯基苯交联树脂或纤维素树脂形成的粒状树脂。其中,较好是具有氨基作为离子交换基的由苯乙烯-二乙烯基苯交联树脂形成的粒状树脂。

[0029] 碱性阴离子交换树脂较好是具有伯~叔氨基、季铵盐作为交换基,更好是具有仲~叔氨基作为交换基。此外,从耐热性的角度来看,碱性阴离子交换树脂特别好是具有叔氨基作为交换基。

[0030] 具有季铵盐作为离子交换基的碱性阴离子交换树脂容易产生含氟聚合物对离子交换树脂表面的附着堆积,无法以较短的时间除去含氟乳化剂,而且含氟乳化剂的吸附性强,洗脱率低。含氟聚合物对树脂表面的附着堆积被认为是因为季铵盐交换基的阴离子成分的吸附性过强,因此与含氟聚合物的高分子末端的-COOH基反应。

[0031] 碱性阴离子交换树脂的平均粒径较好是0.1~2mm,更好是0.2~1.3mm,特别是0.3~0.8mm。碱性阴离子交换树脂的粒子均一时,通液时流路不易堵塞,是理想的。此外,碱性阴离子交换树脂较好是多孔质的,更好是交联度高的多孔型或大孔型。碱性阴离子交换树脂的离子交换容量较好是1.0~2.5(eq/L),更好是1.3~1.7(eq/L)。作为优选的碱性阴离子交换树脂的市售品,可以例举朗盛公司(ランクセス社)制Lewatit(注册商标)MP-62WS、三菱化学株式会社(三菱化学社)制DIAION(注册商标)WA-30、陶氏化学公司(ドウ社)制DOWEX MARATHON(注册商标)WBA等。

[0032] 本发明中,作为吸附于碱性阴离子交换树脂的含氟乳化剂,可以例举可具有醚性氧原子的含氟有机酸或其盐(铵盐和碱金属盐)、含氟磺酸或其盐(铵盐和碱金属盐)等。其中,较好是可具有醚性氧原子的含氟有机酸或其盐(铵盐和碱金属盐)。作为含氟乳化剂,特别好是上述酸的铵盐。

[0033] 作为含氟有机酸,可以例举全氟己酸、全氟庚酸、全氟辛酸、全氟壬酸等。

[0034] 作为具有醚性氧原子的含氟有机酸,可以例举全氟-2,5-二甲基-3,6-二氧杂壬酸、 $C_4F_9OC_2F_4OCF_2COOH$ 、 $C_3F_7OC_2F_4OCF_2COOH$ 、 $C_2F_5OC_2F_4OCF_2COOH$ 、 $CF_3OC_2F_4OCF_2COOH$ 、 $C_4F_9OCF_2COOH$ 、 $C_4F_9OCF(CF_3)COOH$ 等。

[0035] 作为含氢的含氟乳化剂,可以例举 ω -氢全氟辛酸等。

[0036] 作为含氟磺酸,可以例举全氟辛磺酸、 $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_3H$ 等。

[0037] 作为本发明中所使用的吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂,可以使用通过各种方法吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂。

[0038] 作为具体例子,可以例举如下的例子:将含氟单体在含氟乳化剂的存在下乳液聚合而得的含氟聚合物水性分散液中添加非离子型表面活性剂,使其稳定化,根据需要浓缩,使所得的含氟聚合物水性分散液与碱性阴离子交换树脂接触而使含氟乳化剂吸附了的碱性阴离子交换树脂;使所述含氟聚合物水性分散液凝集后被排出的含有含氟乳化剂的废水与碱性阴离子交换树脂接触而使含氟乳化剂吸附于碱性阴离子交换树脂而得的碱性阴离子交换树脂;将使所述含氟聚合物水性分散液凝集而得的含氟聚合物干燥,使吸收了在该过程中被排出的空气中所含的含氟乳化剂的水溶液与碱性阴离子交换树脂接触而使含氟乳化剂吸附了的碱性阴离子交换树脂等。

[0039] 作为使含氟乳化剂与碱性阴离子交换树脂接触而吸附的方法,没有特别限定。具体来说,可以例举在含氟聚合物水性分散液或含有含氟乳化剂的水溶液中投入碱性阴离子交换树脂的方法、将碱性阴离子交换树脂填充于柱中而将含有含氟乳化剂的水溶液或含氟聚合物水性分散液通过其中的方法等。使含氟聚合物水性分散液中的含氟乳化剂吸附时,理想的是预先将凝固物等漂浮的固体通过滤器除去。理想的是使用具有 100 μm 的尺寸的孔径的一级或多级的滤器组过滤含氟聚合物水性分散液。

[0040] 使含氟乳化剂与碱性阴离子交换树脂接触而吸附时的接触温度适当选定即可,通常较好是 10 ~ 40 $^{\circ}\text{C}$ 的室温附近。此外,接触时间适当选定即可,通过搅拌方式使其接触的情况下,通常较好是在 10 分钟 ~ 200 小时的范围内。接触时的压力通常较好是大气压,但也可以是减压状态或加压状态。

[0041] 作为本发明中使用的含氟聚合物水性分散液所含的含氟聚合物,可以例举含氟树脂和含氟弹性体。

[0042] 作为含氟树脂,可以例举作为四氟乙烯(以下称为 TFE)的均聚物的聚四氟乙烯(PTFE)、含氟共聚单体与 TFE 的共聚物的不具有熔融成形性的改性 PTFE、熔融成形性含氟树脂等,所述含氟共聚单体为选自六氟丙烯(HFP)、全氟(烷基乙烯基醚)(PFAVE)、氯三氟乙烯(CTFE)、(全氟烷基)乙烯、偏氟乙烯(VdF)、全氟(链烯基乙烯基醚)等的 1 种以上。

[0043] 改性 PTFE 中的基于共聚单体的构成单元的含量较好是在 0.5 质量%以下,更好是 0.4 质量%以下。此外,作为 PFAVE,可以例举全氟(丙基乙烯基醚)、全氟(甲基乙烯基醚)等。

[0044] 作为熔融成形性含氟树脂,可以例举 TFE-HFP 共聚物(FEP)、TFE-PFAVE 共聚物(PFA)、乙烯-TFE 共聚物(ETFE)、乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)、聚氯三氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯等。

[0045] 作为含氟弹性体,可以例举 TFE-丙烯共聚物、TFE-丙烯-VdF 共聚物、VdF-HFP 共聚物、VdF-HFP-TFE 共聚物(FKM)、TFE-PFAVE 共聚物(FFKM)等。FFKM 中的 PFAVE 较好是全氟(甲基乙烯基醚)。

[0046] 作为含氟聚合物,较好是选自 PTFE、改性 PTFE、TFE-HFP 共聚物、TFE-PFAVE 共聚物、ETFE、ECTFE、聚氯三氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯、TFE-丙烯共聚物、TFE-丙烯-VdF 共聚物、VdF-HFP 共聚物、VdF-HFP-TFE 共聚物的至少 1 种。

[0047] 此外,本发明中所使用的含氟聚合物水性分散液以将含氟单体在含氟乳化剂的存

在下乳液聚合而得的含氟聚合物水性乳化液为原料的情况下,较好是该含氟聚合物水性乳化液通过非离子型表面活性剂稳定化的含氟聚合物水性分散液。作为非离子型表面活性剂,可以例举以通式(A)和/或通式(B)表示的表面活性剂等。

[0048] 通式(A): $R^1-O-A-H$ (式中, R^1 为碳原子数8~18的烷基,A为由5~20个氧乙烯基和0~2个氧丙烯基构成的聚氧化烯链)

[0049] 通式(B): $R^2-C_6H_4-O-B-H$ (式中, R^2 为碳原子数4~12的烷基,B为由5~20个氧乙烯基构成的聚氧乙烯链)

[0050] 作为通式(A)的非离子型表面活性剂的具体例子,可以例举例如具有 $C_{13}H_{27}-(OC_2H_4)_{10}-OH$ 、 $C_{12}H_{25}-(OC_2H_4)_{10}-OH$ 、 $C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2-(OC_2H_4)_9-OH$ 、 $C_{13}H_{27}-(OC_2H_4)_8-OCH(CH_3)CH_2-OH$ 、 $C_{16}H_{33}-(OC_2H_4)_{10}-OH$ 、 $HC(C_5H_{11})(C_7H_{15})-(OC_2H_4)_9-OH$ 等分子结构的非离子型表面活性剂。作为市售品,可以例举陶氏化学公司(ドウ社)制TERGITOL(注册商标)15S系列、日本乳化剂株式会社(日本乳化剂社)制ニューコール(注册商标)系列、狮王株式会社(ライオン社)制ライオノール(注册商标)TD系列等。

[0051] 作为通式(B)的非离子型表面活性剂的具体例子,可以例举例如具有 $C_8H_{17}-C_6H_4-(OC_2H_4)_{10}-OH$ 、 $C_9H_{19}-C_6H_4-(OC_2H_4)_{10}-OH$ 等分子结构的非离子型表面活性剂。作为市售品,可以例举陶氏化学公司(ドウ社)制TRITON(注册商标)X系列、日光化学株式会社(日光ケミカル社)制NIKKOL(注册商标)OP系列或NP系列等。

[0052] 以通式(A)和/或通式(B)表示的非离子型表面活性剂的含量相对于PTFE的质量较好是1~20质量%,更好是1~10质量%,特别好是2~8质量%。

[0053] 相对于碱性阴离子交换树脂的含氟乳化剂的吸附量通常较好是理论离子交换容量的5~60摩尔%,更好是10~50摩尔%。含氟乳化剂的吸附量越多,则洗脱量也越多,但再生使用碱性阴离子交换树脂时含氟乳化剂的吸附效率容易下降。

[0054] 本发明中使用的碱水溶液为碱金属的氢氧化物的水溶液,可以例举氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、氢氧化铷水溶液、氢氧化铯水溶液、氢氧化锂水溶液,使用其中至少1种水溶液。其中,较好是氢氧化钠水溶液和氢氧化钾水溶液。

[0055] 通常存在碱浓度越高则洗脱的含氟乳化剂的量越少的倾向,碱水溶液的浓度较好是0.5~10质量%,更好是1.0~5.0质量%,特别好是1.0~4.0质量%。

[0056] 与吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂的加热碱水溶液的温度为60~105℃。虽然洗脱的量随着温度的提高而增加,但如果温度过高,则加速碱性阴离子交换树脂的劣化,而且如果大幅超过水的沸点,则需要特殊的装置,在成本上是不利的。较好是70℃~100℃,更好是75℃~95℃。

[0057] 使吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂与加热碱水溶液时的压力通常为大气压,但可以在减压下或加压下。

[0058] 吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂与加热碱水溶液的接触时间没有特别限定,较好是20分钟~2小时,更好是30分钟~2小时,最好是40分钟~2小时。如果超过2小时,则存在洗脱的含氟乳化剂的量不再进一步增加的倾向。接触时间具有在2小时以内足够,即使在如20~40分钟的短时间内也足以洗脱含氟乳化剂的特征。接触时间不足20分钟时,洗脱不充分。

[0059] 使加热碱水溶液与吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂接触而洗脱含氟乳

化剂的方法可以例举向加热碱水溶液投入碱性阴离子交换树脂的方法和将碱性阴离子交换树脂填充于柱中而向其中通入碱水溶液的方法等。使用的加热碱水溶液的量对含氟乳化剂的吸附量有很大影响,其量为水溶液中的碱和含氟乳化剂的摩尔比达到较好是 1 : 1 ~ 200 : 1、更好是 1 : 1 ~ 100 : 1、最好是 2 : 1 ~ 50 : 1 的水溶液的量。

[0060] 理想的是使含氟乳化剂自含氟聚合物水性分散液吸附到碱性阴离子交换树脂上后、使其与加热碱水溶液接触前,预先通过水洗从碱性阴离子交换树脂除去含氟聚合物水性分散液。特别是碱性阴离子交换树脂和加热碱水溶液在柱中接触的情况下,如果残存含氟聚合物水性分散液,则含氟聚合物析出。随着碱性阴离子交换树脂的重复使用,含氟聚合物不断堆积。并且,通入含氟聚合物水性分散液时,以已堆积的含氟聚合物为核,自含氟聚合物水性分散液的含氟聚合物的析出进一步被促进,或者导致柱内的偏流。因此,含氟聚合物对碱性阴离子交换树脂的附着量较好是在含氟聚合物和碱性阴离子交换树脂的总量的 2 质量%以下。较好是进行水洗至洗涤水的白浊感消失,从而将含氟聚合物的附着量抑制至更优选的 1 质量%以下的量。

[0061] 吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂与加热碱水溶液的接触次数可以仅 1 次,也可以是 2 次以上,较好是 1 ~ 5 次。第 2 次以后的接触中,可以使用一度接触了的加热碱水溶液,但较好是使用新的加热碱水溶液。另外,一度与碱性阴离子交换树脂接触了的加热碱水溶液可以在除去洗脱的含氟乳化剂之后再次用作加热碱水溶液。通过增加接触次数,可以提高含氟乳化剂洗脱的比例,最终能够使其达到 100%,但如果增加接触次数,人工增加,是不利的。接触次数较好是在 5 次以下。

[0062] 如果采用本发明,则可以使含氟乳化剂高比例地自吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂洗脱。例如,通过吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂与加热碱水溶液的 1 次接触可以使 50 质量%以上的含氟乳化剂容易地洗脱,甚至可以使 70 质量%以上的含氟乳化剂容易地洗脱。

[0063] 通过本发明再生了的碱性阴离子交换树脂具有良好的含氟乳化剂吸附性能,所以可以重复用于含氟乳化剂的吸附。含氟乳化剂的吸附条件可以例举与前述相同的吸附条件。

[0064] 此外,通过本发明,可以容易地将含氟乳化剂自含有洗脱出的含氟乳化剂的碱水溶液回收。例如,洗脱至加热碱水溶液中的含氟乳化剂可以通过如下的公知方法纯化而容易地回收:通过将碱水溶液直接冷却或加酸并冷却来使其重结晶的方法;为了进行高效的析出而通过使水分自碱水溶液蒸发而浓缩,接着加酸并沉淀分离的方法等。

[0065] 实施例

[0066] 以下,通过实施例和比较例对本发明进行详细说明,但本发明并不局限于这些实施例。实施例中所记载的物性值的测定方法如下。

[0067] (A) PTFE 的平均一次粒径(单位: μm):使用激光散射法粒径分布分析计(株式会社堀场制作所(堀場製作所)制,商品名“LA-920”)测定。

[0068] (B) 标准比重(以下也称为 SSG):按照 ASTM D1457-91a、D4895-91a 进行测定。称量 12.0g 的 PTFE,在内径 28.6mm 的圆筒模具中以 34.5MPa 保持 2 分钟。将其放入 290°C 的炉中,以 120°C / 小时升温。在 380°C 保持 30 分钟后,以 60°C / 小时降温,在 294°C 保持 24 分钟。在 23°C 的干燥器中保持 12 小时后,测定 23°C 时的成形物和水的比重值,将该值作为

标准比重。

[0069] (C) 水溶液中的全氟辛酸铵 (APFO) 浓度: 在试管中加入 4mL 亚甲基蓝溶液 (在约 500mL 水中缓缓加入 12g 硫酸, 冷却后溶解 0.03g 亚甲基蓝、50g 无水硫酸钠, 加水至 1L)、5mL 氯仿, 再加入 0.1g 试样的 1000 ~ 3000 倍稀释液, 剧烈振荡混匀, 静置后, 采取下层的氯仿相, 用孔径 0.2 μm 的滤器过滤, 用分光光度计测定 630nm 的吸光度。对应于作为阴离子表面活性剂的 APFO 的量, 氯仿相呈现蓝色。使用 0.1g 预先已知浓度的 APFO 水溶液, 通过同样的方法测定吸光度, 使用制成的校正曲线求得样品中的 APFO 浓度。

[0070] (D) PTFE 水性分散液中的 APFO 浓度: 使用 LC-MS (带质谱分析装置的高速液相色谱法), 根据使用预先已知浓度的 APFO 水溶液得到的峰面积制成校正曲线, 根据样品液的测定峰面积算出含量。PTFE 水性分散液中的含氟乳化剂的情况下, 将 50g PTFE 水性分散液在 70°C 干燥 16 小时后, 用乙醇萃取 APFO, 测定 LC-MS 中的峰面积, 使用标准曲线求出样品中的 APFO 浓度。

[0071] (实施例 1)

[0072] 将 1.8g APFO 和 16.2g 离子交换水在烧瓶中搅拌而使其溶解后, 加入 6g 弱碱性离子交换树脂 (朗盛公司 (ランクセス社) 制, 商品名 “Lewatit (注册商标) MP-62WS”, 苯乙烯-二乙烯基苯交联树脂, 交换基叔胺, OH 形式, 平均粒径 0.5mm, 离子交换容量 1.7eq/L) 的干燥体, 在 23 ~ 28°C 搅拌 24 小时。回收弱碱性离子交换树脂, 水洗并干燥后, 确认质量增加 30 质量%, 回收弱碱性离子交换树脂中附着了 23 质量% 的全氟辛酸。另外, 弱碱性阴离子交换树脂的干燥在 50 ~ 60°C 的炉中实施至质量达到恒定。干燥所需的时间为约 12 小时。

[0073] 在加入了搅拌转子的烧瓶内加入 10g 1.5 质量% NaOH 水溶液, 加温至 80°C, 向其中加入 1g 上述的吸附了 23 质量% 的全氟辛酸的弱碱性阴离子交换树脂, 在 80°C ~ 85°C 搅拌 30 分钟后, 热过滤回收弱碱性离子交换树脂。水溶液中的碱和含氟乳化剂的摩尔比为 6.8 : 1。

[0074] 水溶液中的全氟辛酸浓度为 2.0 质量%, 这意味着 87 质量% 的全氟辛酸洗脱。

[0075] (实施例 2)

[0076] 除了在 3.0 质量% NaOH 水溶液中于 70°C ~ 75°C 处理 15 分钟以外, 以实施例 1 的条件进行。水溶液中的碱和含氟乳化剂的摩尔比为 13.5 : 1。水溶液中的全氟辛酸盐浓度为 1.4 质量%, 这意味着 61 质量% 的全氟辛酸洗脱。

[0077] (比较例 1)

[0078] 除了在 1.5 质量% NaOH 水溶液中于 25°C 处理 15 分钟以外, 以实施例 1 的条件进行。水溶液中的碱和含氟乳化剂的摩尔比为 6.8 : 1。水溶液中的全氟辛酸盐浓度为 0.3 质量%, 这意味着 13 质量% 的全氟辛酸洗脱。

[0079] (比较例 2)

[0080] 除了在 1.5 质量% NaOH 水溶液中于 50°C ~ 55°C 处理 15 分钟以外, 以实施例 1 的条件进行。水溶液中的碱和含氟乳化剂的摩尔比为 6.8 : 1。水溶液中的全氟辛酸盐浓度为 0.9 质量%, 这意味着 39 质量% 的全氟辛酸洗脱。

[0081] (实施例 3)

[0082] 实施例 1 中, 除了以 2.5 质量% KOH 水溶液代替 1.5 质量% NaOH 水溶液以外, 以

实施例 1 的条件进行。水溶液中的碱和含氟乳化剂的摩尔比为 8 : 1。水溶液中的全氟辛酸浓度为 1.8 质量%，这意味着 79 质量%的全氟辛酸洗脱。

[0083] (实施例 4)

[0084] 作为含氟聚合物水性分散液的原料,使用用 APFO 聚合而得的 PTFE 水性乳化液(分散的 PTFE 的平均一次粒径 0.25 μm , SSG2.21, 聚合物固体成分 26 质量%)。

[0085] 向该 PTFE 水性乳化液中添加相对于 PTFE 为 3.2 质量%的非离子型表面活性剂(日本乳化剂株式会社(日本乳化剂社)制,商品名“ニューコール 1308FA”,分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_8-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{OH}$, 分子量 610) 以及离子交换水,获得将 PTFE 浓度调整为 25 质量%的 PTFE 水性分散液。PTFE 水性分散液的 APFO 浓度为 1870ppm。相对于 500g 该 PTFE 水性分散液,投入 1.1g(相对于 PTFE 固体成分为 0.9 质量%)弱碱性阴离子交换树脂(朗盛公司(ランクセス社)制,商品名“Lewatit(注册商标)MP-62WS”)的干燥体,在 23 ~ 28°C 搅拌 24 小时。其结果为,采用弱碱性阴离子交换树脂的含氟乳化剂的吸附后的 PTFE 水性分散液中的 APFO 浓度相对于 PTFE 为 240ppm。相对于理论离子交换容量的 APFO 吸收率为约 10%。根据该值,算出干燥了的弱碱性阴离子交换树脂中吸附有约 16 质量%全氟辛酸。

[0086] 将混合了弱碱性阴离子交换树脂的 PTFE 水性分散液过滤,回收弱碱性阴离子交换树脂,水洗。然后,在加入了搅拌转子的烧瓶内加入 8g1.5 质量% NaOH 水溶液,加温至 80°C,向其中加入回收的弱碱性阴离子交换树脂,在 80°C ~ 85°C 搅拌 45 分钟。进行热过滤,然后同样地将弱碱性阴离子交换树脂用加热碱水溶液处理 3 次。

[0087] 自各加热碱水溶液萃取的 APFO 的量为,相对于吸附于弱碱性阴离子交换树脂的总量,第 1 次是 80 质量%,第 2 次是 16 质量%,第 3 次是 3 质量%,第 4 次时总计约 100 质量%。水溶液中的碱和含氟乳化剂的摩尔比为 24.4 : 1。此外,根据这时回收的 PTFE 凝集物,附着于弱碱性阴离子交换树脂的 PTFE 量为 PTFE 和弱碱性阴离子交换树脂的总量的 2 质量%。

[0088] 然后,将该弱碱性阴离子交换树脂水洗,洗液的 pH 达到 9 以下后干燥。

[0089] 接着,将 1.0g 该再生了的弱碱性阴离子交换树脂与上述的第 1 次的再生同样地,投入 450g 与用于使含氟乳化剂吸附于弱碱性阴离子交换树脂的 PTFE 水性分散液同等的 PTFE 水性分散液中,在 23 ~ 28°C 搅拌 24 小时。其结果是,采用弱碱性阴离子交换树脂的含氟乳化剂的吸附后的 PTFE 水性分散液中的 APFO 浓度相对于 PTFE 为 230ppm,通过第 1 次的再生得到的弱碱性阴离子交换树脂吸附了与初始大致同样量的 APFO。接着,与第 1 次的再生同样地,用 1.5 质量% NaOH 水溶液在 80°C ~ 85°C 处理 45 分钟,进行第 2 次的再生。同样地,通过由第 2 次的再生得到的弱碱性阴离子交换树脂吸附了含氟乳化剂后的 PTFE 水性分散液中的 APFO 浓度相对于 PTFE 为 340ppm,通过由第 3 次的再生得到的弱碱性阴离子交换树脂吸附了含氟乳化剂后的 PTFE 水性分散液中的 APFO 浓度相对于 PTFE 为 260ppm,确认再生了的弱碱性阴离子交换树脂保持与初始大致相同的对于 APFO 的吸附能力。再持续该吸附、搅拌 100 小时后,相对于 PTFE 达到 100ppm。

[0090] 产业上利用的可能性

[0091] 本发明的碱性阴离子交换树脂的再生方法可以用于自含有含氟乳化剂的各种液体吸附了含氟乳化剂的碱性阴离子交换树脂的再生。再生了的碱性阴离子交换树脂可以重

复用于自含有含氟乳化剂的各种液体的含氟乳化剂的吸附、除去。此外,通过使再生了的碱性阴离子交换树脂与含氟聚合物水性分散液接触而得的减少了含氟乳化剂的含氟聚合物水性分散液可以直接或浓缩后进行任意的配合,用于各种用途。例如,除了印刷基板等电子材料用途等之外,还可以例举作为膜结构建筑物的屋顶材料的用途、烹饪用品的表明涂覆用途、纺织成 PTFE 纤维等的含氟聚合物纤维的用途,防尘用途、电池的活性物质粘合剂用途、添加于塑料中的用途等。

[0092] 另外,在这里引用 2005 年 10 月 14 日提出申请的日本专利申请 2005-300068 号的说明书、权利要求书和摘要的所有内容作为本发明说明书的揭示。