(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4050338号
(P4050338)

(45)発行日　平成20年2月20日(2008.2.20)　(24)登録日　平成19年12月7日(2007.12.7)

(51)Int.Cl.　　F I
C07C 69/63 (2006.01)　C07C 69/63
C07C 67/54 (2006.01)　C07C 67/54
C07C 67/60 (2006.01)　C07C 67/60

請求項の数 7　(全 5 頁)

(21)出願番号　特願平6-120396
(22)出願日　平成6年6月1日(1994.6.1)
(65)公開番号　特開平7-53465
(43)公開日　平成7年2月28日(1995.2.28)
審査請求日　平成13年5月21日(2001.5.21)
(31)優先権主張番号　P 43 18 258:5
(32)優先日　平成5年6月2日(1993.6.2)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)
(31)優先権主張番号　P 44 02 694:3
(32)優先日　平成6年1月29日(1994.1.29)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　596183538
ダイネオン・ゲゼルシヤフト・ミト・ベシユレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国、８４５０４　ブルクキルヒエン（番地なし）
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎　光史
(74)代理人　100092244
弁理士　三原　恒男
(74)代理人　100093919
弁理士　奥村　義道
(72)発明者　ラインホルト・オーバーマイヤー
ドイツ連邦共和国、８４４５３　ミユールドルフ、テーギンゲル・ストラーセ、６５

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フッ素化カルボン酸の回収方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
不純物を含む出発材料からフッ素化カルボン酸を回収する方法であって、
ａ）　必要に応じて行う段階としての、水性媒体中の出発材料から充分に強い酸を用いてフッ素化カルボン酸を遊離させる段階；
ｂ）　フッ素化カルボン酸を、後段ｃ）のエステルの蒸留及び後段ｄ）の加水分解が可能なエステルを形成させるのに適当なアルコールと反応させる段階；
ｃ）　生成したエステルを蒸留して取り出す段階、及び
ｄ）　アンモニア水溶液を用いて前記エステルを加水分解して、前記フッ素化カルボン酸のアンモニウム塩を生成させる段階、
を含む、上記方法。
【請求項２】
出発材料が、ペルフルオルオクタン酸またはこれの塩を含む、請求項１の方法。
【請求項３】
出発材料が、フッ素化カルボン酸をそれのアンモニウム塩またはナトリウム塩として含む、請求項１または２の方法。
【請求項４】
出発材料が重合液である、請求項１～３のいずれか１つの方法。
【請求項５】
アルコールがメタノールである、請求項１～４のいずれか１つの方法。

【請求項６】
充分に強い酸が硫酸である、請求項１～５のいずれか１つの方法。
【請求項７】
請求項１で得られたアンモニウム塩を、フッ素化モノマーの重合に乳化剤として使用する方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、フッ素化カルボン酸の回収方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
水性分散媒体中でフッ素化モノマーを重合するためには、テロゲン的活性を示さないため、フッ素化乳化剤が使用される。ペルフルオルカルボン酸の易溶性の塩、特にペルフルオルオクタン酸アンモニウムが主に使用される。この目的のためには、基礎となる酸が不純物を含む場合は、その不純物が重合の開始を抑制または妨害する恐れがあること、例えば連鎖移動反応の結果として重合最中に重合を妨害したり、重合を停止したりする可能性の問題があるため、該酸は高純度でなければならない。
【０００３】
従来、これらの純度基準は上記酸の回収を非常に困難にするとともに、極めて複雑にしてきた。この場合複雑化させる要因は、アルカリを用いて洗浄することによって、例えば廃気から酸を回収する際に、この酸がそれらの界面活性剤的機能を示し、処理するのが困難な泡を生じてしまうことである。それ故、脱泡剤がしばしば使用されるが、これらはこの基礎となる酸の仕上げを更に複雑にする。
【０００４】
このような混合物から、例えば硫酸を用いて該酸を遊離させ次いで蒸留することによって単離しようとすると、これらの酸が、蒸留装置を閉塞する恐れのある結晶性水和物を形成してしまうので失敗に終わる。更にこの場合、処分するのが非常に複雑となるかなりの量の弗素をなお含んでいる残留物が生じてしまう。
【０００５】
【発明の構成】
上記フッ素化カルボン酸が塩としても存在し得る混合物からこの酸を利用できるようにし、かつ上記の不都合を持たない方法がここに発見された。本発明によれば、この目的のためには、水性媒体中の出発材料から、必要ならば十分に強い酸を用いてフッ素化カルボン酸を遊離させ、そして適当なアルコールと反応させて、蒸留して分離されるエステルを形成させる。該カルボン酸塩からカルボン酸を遊離させる必要がない場合は、エステル化には触媒量の酸で十分である。
【０００６】
適当な出発材料は、フッ素化カルボン酸の塩を含む固体及び液体生成物である。この場合実際上は、それらはアンモニウム塩またはナトリウム塩であるが、これらに類似の塩、例えばカリウム塩も包含される。この出発材料は、所望のエステルを蒸留する際に邪魔になる揮発性物質を形成しないものであれば、上記の脱泡剤の他に更に他の無機または有機不純物を含んでいてもよい。
【０００７】
使用される出発材料は有利には重合液であり得る。好ましい出発材料は、フッ素化重合体の乳化重合により生じる液体である。これらは、重合体を分離した後に、濃縮することなく直接使用することができる。乳濁重合は、例えば米国特許第4 391 940 号明細書（及びこの中に引用されている公知文献）に記載されている。
【０００８】
フッ素化カルボン酸を遊離させるために実際上使用される十分に強い酸は硫酸である。しかし、同じ作用を有する他の酸も包含される。

安価でしかも易揮発性のエステルを形成させるために、メタノールが一番有用なアルコールである。他のアルコール、例えばエタノールまたはイソプロパノールを使用することもできるが、何の利益ももたらされない。

【０００９】

本発明の更に有利な実施態様を以下により詳細に記載する、その際、簡潔にするために、好ましい反応物質または試薬がそれぞれの場合に挙げられる。ここでペルフルオルオクタン酸は“PFOA"と省略される。百分率は特にことわりがない限り重量% である。

【００１０】

水性硫酸、好ましくは60% 濃度の硫酸を蒸留容器に充填する。この硫酸の充填量は、引き続いて導入される出発材料、例えば溶液または固体形中のPFOAのナトリウム塩、あるいは未だ遊離の水酸化ナトリウム溶液を含み得る、PFOAのナトリウム塩の懸濁液からPOFAが遊離されるような量である。上記懸濁液は、約 1～約70% 、有利には約 5～約40% の該ナトリウム塩と40% 以下の遊離水酸化ナトリウム溶液を含むのが好都合である。重合液を使用する場合はPFOA塩の含有率はかなり低く、例えば0.01～0.1%である。過剰量のメタノール、好都合にはPFOA1molあたり10mol のメタノールを次いで添加し、そしてこの反応混合物を、ゆっくりと底部温度約70～90℃、好ましくは85℃に加熱する。この温度から、水、メタノール及びPFOAメチルエステルの三成分混合物が留出して、この混合物は凝縮後2 つの相にわかれる。濃厚な下相（密度 1.7g/cm^3)は98% よりも多いPFOAメチルエステルからなり、そして上相はメタノールと水の混合物からなる。下相は分離して取り出し、そして上相はこのプロセスに戻される。この蒸留操作は、留出液に相分離が起きなくなるまで続ける。生じたメタノール/ 水混合物は、好都合には蒸留することによって分離して取り除き、そして次のバッチに再利用する。ここで生じる残留物は、約25% の硫酸ナトリウム及び約5%の硫酸、及び僅か約0.1%の有機物質及び僅か約0.01% の弗素を含む水溶液である。

【００１１】

粗重合液を使用する本発明の好ましい実施態様においては、この重合液に少量の、例えば 2～5%のアルコール、好ましくはメタノールを添加し、次いで強酸、好ましくは硫酸を用いて、この液体を十分に酸性に、好ましくは約 1～2 のpHにして、そして生じたエステルを蒸留して取り出す。この粗重合液が未だ少量の微細な重合体を含んでいる場合は、この濁った液体はこの方法で透明になり、この重合体は簡単に分離できる形となって生じる。それ故、本発明によるこの処理方法は、界面活性のフッ素化カルボン酸を非常に高度に分別する。これは、この液体の当初の弗素含有率がかなり低減されることによっても示される。

【００１２】

本発明の特に好ましい実施態様において、PFOAメチルエステルは、PFOAのアンモニウム塩に直接転化される。驚くべきことに、生じたこの粗エステルをこの目的のためにアンモニア水溶液を用いて直接加水分解でき、この結果、生成物は必要とされる純度で単離される。

【００１３】

有利には、アンモニア含有率が好都合には25% であるアンモニア水溶液と水をこの目的のために攪拌容器に導入し、そして粗エステルをこれに添加する。この混合物を約70～95℃に加熱しそして最初は濁っているこの反応混合物が完全に透明になるまで攪拌する。次いで、約95℃の底部温度において、エステル化に使用できるメタノールと水の混合物が留出し始める。残った、PFOAのアンモニウム塩の溶液は、必要ならば濾過してから、フッ素化モノマーを重合するための乳化剤として直接使用することができる。アミド含有率は0.1% よりも少ない。

【００１４】

それ故、特に上記の好ましい実施態様において、この高価で価値のある材料であるPFOAアンモニウム塩が、簡単で優れた方法により、これを多量に混合物として含む出発材料から高収率かつ所望の純度で首尾よく回収された。使用する出発材料が例えば脱泡剤のような不純物を含んでいる場合でも、この方法においては処分に困難である廃棄物が生じないこ

とが特に好都合である。

【００１５】

製造されたPFOAメチルエステルが更に他の方法で加工できること、例えば加水分解されて遊離PFOAを生じることは明らかである。エステルは活性酸誘導体であるので、他の通例の更なる加工方法、例えばエステル交換またはアミドへの転化も可能なことは明らかである。

【００１６】

本発明は以下の実施例においてより詳細に説明される。特に断りがなければ、百分率及び部は重量% 及び重量部である。

【００１７】

【実施例】

実施例 1

60% 濃度の硫酸2000部を攪拌容器に導入しそして50℃に加熱する。次いで、PFOAナトリウム塩3000部を、このナトリウム塩15% と水酸化ナトリウム25% を含む懸濁液の形で攪拌しながら添加する。この際、冷却することによって温度を約60℃に維持する。次いでメタノール350 部をゆっくりと添加しそしてこの混合物を徐々に加熱する。85℃の底部温度から、水、メタノール及びPFOAメチルエステルの三成分混合物が留出する。この蒸留物は凝縮後に 2相に分離し、その下相（密度 1.7g/cm^3)は98% よりも高い純度を有するPFOAメチルエステルからなり、上相は70% 濃度のメタノールからなる。上相は蒸留容器に戻されそしてこの方法は凝縮物に相分離が見られなくなるまで続けられる。

【００１８】

過剰のメタノールは、70% 濃度のメタノール/ 水混合物として留去しそして次のバッチに使用する。蒸留残留物は、総フッ素含有率0.01% 、硫酸ナトリウム含有率約25% 、硫酸含有率約5%及び1500mg（酸素)/kgのCOD 値に相当する有機物質約0.1%を含む水からなる。

実施例 2

PFOAのアンモニウム塩を乳化剤として使用した、テトラフルオルエチレンとペルフルオル-(n-プロピルビニル) エーテルとの共重合から生じる粗液体が出発材料として役立つ。この液体の総フッ素含有率は0.14% である。

【００１９】

この液体4000g をメタノール120gと一緒に攪拌容器に入れ次いで溶液のpH値が1 になるように60% 濃度の硫酸を添加する。メタノール、PFOAメチルエステル及び水の混合物がゆっくりと留出するように、この混合物を沸騰するまで加熱する。そうすると最初濁っていた液体が完全に透明になり、重合体の白い析出物が生じる。

【００２０】

蒸留物は凝縮後に 2相に分離し、その下相（密度 1.7g/cm^3)はPFOAメチルエステルからなり、上相は70% 濃度のメタノールからなる。これは分離されそして次のバッチに使用される。この方法は、凝縮物に相分離が見られなくなるまで続けられる。この蒸留残留物の透明な濾液は約10ppm のフッ素を含む。

実施例 3

PFOAのアンモニウム塩を乳化剤として用いた乳化重合法によってテトラフルオルエチレンをホモ重合した際に生じる粗液体を用いて実施例 2を繰り返す。この粗液体は総フッ素含有率0.02% を有するが、その処理後には約10ppm の含有率となる。

実施例 4

水1504部及び25% 濃度のアンモニア溶液150 部を蒸留容器に入れ、そしてPFOAメチルエステル428 部をゆっくりと攪拌しながら添加する。この混合物を最初75℃に加熱し、この温度で30分間攪拌し次いで90℃で 5時間攪拌する。そうすると、最初濁っていたこの混合物は完全に透明になる。この混合物を更に約95℃までの底部温度に加熱すると、70～99℃の上部温度において、約5%濃度のメタノール/ 水混合物680 部が留出する。残った残留物は、必要ならば濾過後に、フッ素化モノマーの重合に直接使用することができるPFOAアンモニウム塩を30% の含有率で含む水溶液である。

フロントページの続き

(72)発明者　グンター・シユテフニアク
ドイツ連邦共和国、８４５０８　ブルクキルヒエン、ウエンデルシユタインストラーセ、２２

審査官　山田　泰之

(56)参考文献　特開昭４７－０１４０９０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－０５９１５６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－１６１５４２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０５３３０８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－０９２９４３（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１５３６５４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２４６１４２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－２１３７４９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５２－７２７９７（ＪＰ，Ａ）
米国特許第３１９４８４０（ＵＳ，Ａ）
米国特許第２５５８５１５（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C　69/63
C07C　67/54
C07C　67/60