



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103796759 B

(45)授权公告日 2016.10.26

(21)申请号 201280043975.1

(22)申请日 2012.09.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103796759 A

(43)申请公布日 2014.05.14

(30)优先权数据

2011-199724 2011.09.13 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.03.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/072802 2012.09.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/038990 JA 2013.03.21

(73)专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 相田茂 丰田瑞菜 浜崎一夫

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 胡烨

(51)Int.Cl.

B01J 49/00(2006.01)

B01J 41/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 1662451 A, 2005.08.31, 说明书第7页第3行至第9页第7行, 实施例2.

US 4282162 A, 1981.08.04, 全文.

CN 1303363 A, 2001.07.11, 实施例1.

CN 1303356 A, 2001.07.11, 全文.

审查员 吴小莉

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

阴离子性含氟乳化剂的回收方法

(57)摘要

本发明提供可简便且高效地回收碱性离子交换树脂所吸附的阴离子性含氟乳化剂的阴离子性含氟乳化剂的回收方法。使无机酸水溶液、含氟介质、非氟介质的混合液与吸附有阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂接触,回收含有含氟介质的液相;或者使无机酸水溶液与吸附有阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂接触,再使含氟介质和非氟介质的混合液与其接触后,分离为碱性离子交换树脂和液相并回收液相,分别从各液相回收阴离子性含氟乳化剂的酸。

1. 阴离子性含氟乳化剂的回收方法,

它是从吸附有阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂洗脱阴离子性含氟乳化剂并将其作为阴离子性含氟乳化剂的酸回收的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其特征在于,

使无机酸水溶液、含氟介质、非氟介质的混合液与所述碱性离子交换树脂接触后,分离为碱性离子交换树脂和液相并回收液相,从该液相回收阴离子性含氟乳化剂的酸,其中

含氟介质的25℃时对水的溶解度低于0.1%,非氟介质的25℃时对水的溶解度是50%以上,且非氟介质的25℃时对含氟介质的溶解度是50%以上。

2. 阴离子性含氟乳化剂的回收方法,

它是从吸附有阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂洗脱阴离子性含氟乳化剂并将其作为阴离子性含氟乳化剂的酸回收的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其特征在于,

使无机酸水溶液与所述碱性离子交换树脂接触后,分离回收碱性离子交换树脂,使含氟介质和非氟介质的混合液与分离回收的碱性离子交换树脂接触后,分离为碱性离子交换树脂和液相并回收液相,从该液相回收阴离子性含氟乳化剂的酸,其中

含氟介质的25℃时对水的溶解度低于0.1%,非氟介质的25℃时对水的溶解度是50%以上,且非氟介质的25℃时对含氟介质的溶解度是50%以上。

3. 如权利要求1或2所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其特征在于,所述碱性离子交换树脂的平均粒径为0.1~5mm,离子交换容量为0.1~3(eq/L)。

4. 如权利要求1或2所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其特征在于,所述混合液中的含氟介质与非氟介质的比例以质量比计为5/95~95/5。

5. 如权利要求1所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其特征在于,所述碱性离子交换树脂与无机酸水溶液、含氟介质和非氟介质的混合液的比例以质量比计为1/99~99/1。

6. 如权利要求2所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其特征在于,所述碱性离子交换树脂与含氟介质和非氟介质的混合液的比例以质量比计为1/99~80/20。

7. 如权利要求1或2所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其特征在于,所述无机酸水溶液是选自盐酸、硫酸、硝酸和磷酸的水溶液的至少1种。

8. 如权利要求1或2所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其特征在于,所述含氟介质是选自1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷、1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 的至少1种。

9. 如权利要求1或2所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其特征在于,所述非氟介质是选自丙酮、乙腈、四氢呋喃、乙醚、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇和叔丁醇的至少1种。

10. 如权利要求1所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其特征在于,无机酸水溶液、含氟介质、非氟介质的混合液呈不燃性。

11. 如权利要求2所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其特征在于,含氟介质和非氟介质的混合液呈不燃性。

12. 如权利要求1或2所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其特征在于,所述阴离子性含氟乳化剂的酸是含氟羧酸。

13. 如权利要求12所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其特征在于,所述阴离子性含氟乳化剂的酸是含有或不含1~3个醚性氧原子的碳数5~7的含氟羧酸。

14. 如权利要求1或2所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其特征在于,所述碱性离子交换树脂是强碱性离子交换树脂。

阴离子性含氟乳化剂的回收方法

技术领域

[0001] 本发明涉及从吸附有阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂洗脱阴离子性含氟乳化剂并将其作为阴离子性含氟乳化剂的酸回收的阴离子性含氟乳化剂的回收方法。

背景技术

[0002] 通过乳液聚合制造聚四氟乙烯(以下称为PTFE)、熔融成形性氟树脂、含氟弹性体等含氟聚合物时,通常采用在水性介质中不会因链转移而妨碍聚合反应的阴离子性含氟乳化剂。

[0003] 通过对由乳液聚合得到的含氟聚合物的水性乳化液(以下称为含氟聚合物水性乳化液)进行凝集和干燥,可获得含氟聚合物的粉末。含氟聚合物的粉末粉、特别是PTFE的精粉可在通过糊料挤出成形等方法成形后用于各种用途。此外,根据需要在含氟聚合物水性乳化液中添加非离子性表面活性剂进行稳定化处理,进行浓缩处理,从而可获得以高浓度含有含氟聚合物的含氟聚合物水性分散液。该含氟聚合物水性分散液根据需要加入各种掺合剂等,可用于各种涂覆用途、浸含用途等。

[0004] 另一方面,用于含氟聚合物的乳液聚合的阴离子性含氟乳化剂在自然界不容易降解。因此,近年来,不仅是工厂废水,也希望减少含氟聚合物水性乳化液和含氟聚合物水性分散液等产品中所含的阴离子性含氟乳化剂。

[0005] 作为阴离子性含氟乳化剂的减少方法,有使含阴离子性含氟乳化剂的水性乳化液和水性分散液等被处理液与碱性离子交换树脂接触而使该被处理液中的阴离子性含氟乳化剂吸附于碱性离子交换树脂的方法。此外,因为阴离子性含氟乳化剂的价格昂贵,所以进行着将碱性离子交换树脂所吸附的阴离子性含氟乳化剂回收再利用的尝试。

[0006] 例如,专利文献1中揭示了将吸附有阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂用稀无机酸和有机溶剂的混合物处理而将其作为阴离子性含氟乳化剂的酸回收的方法。作为有机溶剂,记载有较好是与水混合时溶解度至少为40%或者可无限混合的溶剂,例如使用甲醇等醇、二噁烷等环状醚、二氯甲烷等。

[0007] 此外,专利文献2中揭示了使用无机酸和非水溶性含氟介质,从吸附有阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂使阴离子性含氟乳化剂的酸溶出至非水溶性含氟介质进行回收的方法。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本专利特公昭63-2656号公报

[0011] 专利文献2:国际公开WO/2011/096448号文本

[0012] 发明的概要

[0013] 发明所要解决的技术问题

[0014] 专利文献1的实施例中,采用甲醇等醇和二噁烷等环状醚作为有机溶剂,从弱碱性离子交换树脂以80%以上的高收率回收阴离子性含氟乳化剂。

[0015] 然而,从阴离子性含氟乳化剂的吸附能力强的强碱性离子交换树脂使该乳化剂溶出进行回收的情况下,阴离子性含氟乳化剂的回收率低,为70%左右。此外,这些有机溶剂具可燃性,所以需要对于操作的安全措施。此外,根据阴离子性含氟乳化剂的种类的不同,有时该乳化剂与醇反应而生成酯体,难以转化为可用作乳化剂的铵盐等。

[0016] 另外,专利文献1中,使用作为不燃性有机溶剂的二氯甲烷回收阴离子性含氟乳化剂,但回收率低至50%。

[0017] 此外,专利文献2中,使用作为不燃性有机溶剂的非水溶性含氟介质,从吸附有阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂回收阴离子性含氟乳化剂,但通过一次萃取操作回收的阴离子性含氟乳化剂的回收率低至50%左右。

[0018] 因此,本发明的目的在于提供可简便且高效地回收碱性离子交换树脂所吸附的阴离子性含氟乳化剂的阴离子性含氟乳化剂的回收方法。

[0019] 解决技术问题所采用的技术方案

[0020] 本发明提供具有以下[1]~[12]的构成的阴离子性含氟乳化剂的回收方法。

[0021] [1]阴离子性含氟乳化剂的回收方法,它是从吸附有阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂洗脱阴离子性含氟乳化剂并将其作为阴离子性含氟乳化剂的酸回收的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其特征在于,使无机酸水溶液、含氟介质、非氟介质的混合液与所述碱性离子交换树脂接触后,分离为碱性离子交换树脂和液相并回收液相,从该液相回收阴离子性含氟乳化剂的酸。

[0022] [2]阴离子性含氟乳化剂的回收方法,它是从吸附有阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂洗脱阴离子性含氟乳化剂并将其作为阴离子性含氟乳化剂的酸回收的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其特征在于,使无机酸水溶液与所述碱性离子交换树脂接触,再使含氟介质和非氟介质的混合液与其接触后,分离为碱性离子交换树脂和液相并回收液相,从该液相回收阴离子性含氟乳化剂的酸。

[0023] [3]如上述[2]所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其中,使无机酸水溶液与所述碱性离子交换树脂接触后,分离回收碱性离子交换树脂,使含氟介质和非氟介质的混合液与分离回收的碱性离子交换树脂接触。

[0024] [4]如上述[1]~[3]中的任一项所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其中,所述碱性离子交换树脂的平均粒径为0.1~5mm,离子交换容量为0.1~3(eq/L)。

[0025] [5]如上述[1]~[4]中的任一项所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其中,所述混合液中的含氟介质与非氟介质的比例以质量比计为5/95~95/5。

[0026] [6]如上述[1]、[4]或[5]所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其中,所述碱性离子交换树脂与无机酸水溶液、含氟介质和非氟介质的混合液的比例以质量比计为1/99~99/1。

[0027] [7]如上述[2]~[5]中的任一项所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其中,所述碱性离子交换树脂与含氟介质和非氟介质的混合液的比例以质量比计为1/99~80/20。

[0028] [8]如上述[1]~[7]中的任一项所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其中,所述无机酸水溶液是选自盐酸、硫酸、硝酸和磷酸的水溶液的至少1种。

[0029] [9]如上述[1]~[8]中的任一项所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其中,所述含氟介质是选自1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷、1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷、

CF₃CF₂CF₂CF₂CHF₂和CF₃CH₂OCF₂CF₂H的至少1种。

[0030] [10]如上述[1]~[9]中的任一项所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其中,所述非氟介质呈水溶性,且对于所述含氟介质具有溶解性。

[0031] [11]如上述[1]~[10]中的任一项所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其中,所述非氟介质是选自丙酮、乙腈、四氢呋喃、乙醚、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇和叔丁醇的至少1种。

[0032] [12]如上述[1]所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其中,无机酸水溶液、含氟介质、非氟介质的混合液呈不燃性。

[0033] [13]如上述[2]或[3]所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其中,含氟介质和非氟介质的混合液呈不燃性。

[0034] [14]如上述[1]~[13]中的任一项所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其中,所述阴离子性含氟乳化剂的酸是含氟羧酸。

[0035] [15]如上述[14]所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其中,所述阴离子性含氟乳化剂的酸是可含1~3个醚性氧原子的碳数5~7的含氟羧酸。

[0036] [16]如上述[1]~[15]中的任一项所述的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,其中,所述碱性离子交换树脂是强碱性离子交换树脂。

[0037] 发明的效果

[0038] 根据本发明,通过使无机酸水溶液、含氟介质、非氟介质的混合液与吸附有阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂接触,或者使无机酸水溶液与所述碱性离子交换树脂接触,再使含氟介质和非氟介质的混合液与其接触,吸附于碱性离子交换树脂的阴离子性含氟乳化剂被无机酸水溶液酸化,溶出至含氟介质和非氟介质。另外,本发明中,并用含氟介质和非氟介质进行萃取,所以可以比分别单独使用含氟介质和非氟介质的情况更高效地萃取,能够以高收率回收阴离子性含氟乳化剂的酸。回收的阴离子性含氟乳化剂的酸可直接用于含氟聚合物的乳液聚合,也可中和后作为铵盐或碱金属盐等使用。

[0039] 实施发明的方式

[0040] 本发明中,作为吸附于碱性离子交换树脂的阴离子性含氟乳化剂,无特别限定。例如,可例举可含醚性氧原子的含氟羧酸及其盐、含氟磺酸及其盐等。作为盐,可例举铵盐、碱金属盐(Li、Na、K等)等,较好是铵盐。其中,较好是可含醚性氧原子的含氟羧酸及其盐,更好是可含1~3个醚性氧原子的碳数5~7的含氟羧酸及其盐。

[0041] 作为含氟羧酸的具体例子,可例举全氟羧酸、含醚性氧原子的全氟羧酸、含氢原子的含氟羧酸等。

[0042] 作为全氟羧酸,可例举全氟己酸、全氟庚酸、全氟辛酸、全氟壬酸等。

[0043] 作为含醚性氧原子的全氟羧酸,可例举C₃F₇O CF(CF₃)CF₂O CF(CF₃)COOH、C₄F₉O C₂F₄O CF₂COOH、C₃F₇O C₂F₄O CF₂COOH、C₂F₅O C₂F₄O CF₂COOH、C₂F₅O CF₂CF₂O CF₂CF₂O CF₂COOH、C₂F₅O(CF₂)₅COOH、CF₃O C₂F₄O CF₂COOH、CF₃O CF₂O CF₂O CF₂COOH、CF₃O CF₂O CF₂O CF₂O CF₂COOH、CF₃O(CF₂CF₂O)₂CF₂COOH、CF₃O CF₂CF₂CF₂O CF₂COOH、C₄F₉O CF₂COOH、C₄F₉O CF₂CF₂COOH、CF₃O CF(CF₃)CF₂O CF(CF₃)COOH、C₄F₉O CF(CF₃)COOH等。

[0044] 作为含氢原子的含氟羧酸,可例举ω-氢全氟辛酸、C₃F₇O CF(CF₃)CF₂O CHF COOH、CF₃CFH O(CF₂)₅COOH、CF₃O(CF₂)₃O CHF CF₂COOH、CF₃O(CF₂)₃O CHF COOH、C₃F₇O CHF CF₂COOH、CF₃CFH O

(CF₂)₃COOH等。

[0045] 作为含氟磺酸,可例举全氟辛磺酸、C₆F₁₃CH₂CH₂SO₃H等。

[0046] 本发明中,作为用于吸附阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂,可例举强碱性离子交换树脂、弱碱性离子交换树脂,较好是强碱性离子交换树脂。强碱性离子交换树脂不易受到含阴离子性含氟乳化剂的被处理液的pH的影响,可维持高吸附效率。此外,强碱性离子交换树脂牢固地吸附阴离子性含氟乳化剂,因此阴离子性含氟乳化剂难以从强碱性离子交换树脂洗脱,存在阴离子性含氟乳化剂的回收率低的倾向,如果采用本发明,则即使是使阴离子性含氟乳化剂吸附于强碱性离子交换树脂的情况下,也能够以高收率回收阴离子性含氟乳化剂。

[0047] 作为强碱性离子交换树脂,可例举在树脂母体中引入三甲基铵基或二甲基乙醇铵基等季铵基作为离子交换基团的树脂。

[0048] 作为弱碱性离子交换树脂,可例举在树脂母体中引入二甲基铵基或氨基等伯氨基、仲氨基、叔氨基作为离子交换基团的树脂。

[0049] 碱性离子交换树脂的树脂母体的材质无特别限定,可例举苯乙烯-二乙烯基苯交联树脂、丙烯酸-二乙烯基苯交联树脂、纤维素树脂等。

[0050] 碱性离子交换树脂的种类无特别限定,可优选使用多孔型、凝胶型中的任一种。

[0051] 碱性离子交换树脂的平均粒径较好是0.1~5mm,更好是0.2~2mm,特别好是0.3~1.5mm。如果碱性离子交换树脂的平均粒径在上述范围内,例如进行使含有阴离子性含氟乳化剂的被处理液通过填充有碱性离子交换树脂的柱而使阴离子性含氟乳化剂吸附的操作时,不易堵塞被处理液的流路。

[0052] 碱性离子交换树脂的离子交换容量较好是0.1~3(eq/L),更好是0.5~2.5(eq/L)。如果碱性离子交换树脂的离子交换容量在上述范围内,则可高效地吸附被处理液中的阴离子性含氟乳化剂。

[0053] 作为碱性离子交换树脂的市售品,可例举朗盛公司(ランクセス社)制Lewatit(注册商标)MP8000H、朗盛公司制Lewatit(注册商标)M800KR、朗盛公司制Lewatit(注册商标)MP600、朗盛公司制Lewatit(注册商标)MP62WS、漂莱特公司(ピュロライト社)制PUROLITE(注册商标)A200MBOH、漂莱特公司制PUROLITE(注册商标)A300MBOH、漂莱特公司制PUROLITE(注册商标)A5030H等。

[0054] 本发明中,吸附有阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂可通过使含有阴离子性含氟乳化剂的被处理液与碱性离子交换树脂接触而获得。即,通过使被处理液与碱性离子交换树脂接触,被处理液中的阴离子性含氟乳化剂被吸附于碱性离子交换树脂。例如,使作为阴离子性含氟乳化剂含有CF₃CF₂OCF₂CF₂OCF₂COO⁻(NH₄)⁺的被处理液与碱性离子交换树脂接触的情况下,CF₃CF₂OCF₂CF₂OCF₂COO⁻与碱性离子交换树脂的离子交换基团结合而被吸附。

[0055] 作为包含阴离子性含氟乳化剂的被处理液,可例举以下的(1)~(3)作为一例:

[0056] (1)将含氟单体在阴离子性含氟乳化剂的存在下进行乳液聚合,向所得的含氟聚合物水性乳化液中添加非离子性表面活性剂而使其稳定化,根据需要进行浓缩而得的含氟聚合物水性分散液;

[0057] (2)使所述含氟聚合物水性乳化液凝集后排出的包含阴离子性含氟乳化剂的排出

水；

[0058] (3)在对将所述含氟聚合物水性乳化液凝集而得的含氟聚合物凝集物进行干燥的过程中,吸收了被排出至大气中的阴离子性含氟乳化剂的水溶液。

[0059] 上述含氟聚合物水性分散液较好是将含氟聚合物水性乳化液用非离子性表面活性剂稳定化后的含氟聚合物水性分散液。

[0060] 作为非离子性表面活性剂,可例举以通式(A)或通式(B)表示的表面活性剂等。

[0061] $R^1-O-A-H \dots (A)$

[0062] 式(A)中, R^1 是碳数8~18的烷基,A是由5~20个氧乙烯基及0~2个氧丙基构成的聚氧化烯链。

[0063] $R^2-C_6H_4-O-B-H \dots (B)$

[0064] 式(B)中, R^2 是碳数4~12的烷基,B是由5~20个氧乙烯基构成的聚氧乙烯链。

[0065] 作为通式(A)的非离子性表面活性剂的具体例子,可例举具有例如 $C_{13}H_{27}-(OC_2H_4)_{10}-OH$ 、 $C_{12}H_{25}-(OC_2H_4)_{10}-OH$ 、 $C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2-(OC_2H_4)_9-OH$ 、 $C_{13}H_{27}-(OC_2H_4)_8-OCH(CH_3)CH_2-OH$ 、 $C_{16}H_{33}-(OC_2H_4)_{10}-OH$ 、 $CH(C_5H_{11})(C_7H_{15})-(OC_2H_4)_9-OH$ 等分子结构的非离子性表面活性剂。作为市售品,可例举陶氏化学公司(ダウ社)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Newcol(注册商标)系列、狮王株式会社(ライオン社)制LIONOL(注册商标)TD系列等。

[0066] 作为通式(B)的非离子性表面活性剂的具体例子,可例举具有例如 $C_8H_{17}-C_6H_4-(OC_2H_4)_{10}-OH$ 、 $C_9H_{19}-C_6H_4-(OC_2H_4)_{10}-OH$ 等分子结构的非离子性表面活性剂。作为市售品,可例举陶氏化学公司制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。

[0067] 含氟聚合物水性分散液中的以通式(A)和/或通式(B)表示的非离子性表面活性剂的含量相对于含氟聚合物的质量较好是1~20质量%,更好是1~10质量%,特别好是2~8质量%。

[0068] 含有阴离子性含氟乳化剂的被处理液与碱性离子交换树脂的接触方法无特别限定,可例举目前公知的方法。例如,可例举将碱性离子交换树脂投入被处理液中进行搅拌或摇动的方法、使被处理液通过填充有碱性离子交换树脂的柱的方法等。此外,较好是在使被处理液与碱性离子交换树脂接触之前,过滤被处理液除去凝固物等漂浮的固体等。藉此,可抑制碱性离子交换树脂的堵塞等。被处理液的过滤较好是使用具有0.1~300 μm 、较好是1~100 μm 的孔径的一级或多级的滤器组进行。

[0069] 使含有阴离子性含氟乳化剂的被处理液与碱性离子交换树脂接触时的接触温度无特别限定。适当选定即可,较好是10~40℃的室温附近。此外,接触时间无特别限定,适当选定即可。例如,以搅拌方式使其接触的情况下,较好是在10分钟~200小时的范围内,更好是在30分钟~50小时的范围内。此外,接触时的压力较好是大气压,但可以是减压状态,也可以是加压状态。

[0070] 如上所述,通过使被处理液中的阴离子性含氟乳化剂吸附于碱性离子交换树脂后,分离碱性离子交换树脂,从而获得吸附有阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂。该吸附有阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂可不进行干燥处理等而直接在湿润状态下使用,也可进行干燥处理而在干燥状态下使用。工业领域中,直接在湿润状态下使用时,

可简化工序,所以优选。

[0071] 作为本发明中的阴离子性含氟乳化剂回收法的第一种实施方式,首先,使无机酸水溶液、含氟介质、非氟介质的混合液(以下将无机酸水溶液、含氟介质、非氟介质的混合液称为洗脱萃取介质)与吸附有阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂接触。

[0072] 如果使洗脱萃取介质与吸附有阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂接触,则阴离子性含氟乳化剂通过无机酸水溶液被酸化,容易从碱性离子交换树脂洗脱。阴离子性含氟乳化剂与含氟介质和非氟介质的相容性良好,所以吸附于碱性离子交换树脂的阴离子性含氟乳化剂作为阴离子性含氟乳化剂的酸洗脱,被萃取至含氟介质和非氟介质中。另外,本发明中,通过并用含氟介质和非氟介质,可以比分别单独使用含氟介质和非氟介质的情况更高效地萃取阴离子性含氟乳化剂的酸。因此,能够从碱性离子交换树脂以高收率回收阴离子性含氟乳化剂的酸。

[0073] 可认为即使仅使无机酸水溶液与碱性离子交换树脂接触,阴离子性含氟乳化剂的酸也几乎不会被萃取至无机酸水溶液中,而是附着于碱性离子交换树脂的表面。因此,即使如国际公开W0/2011/096448号的比较例1所记载,使无机酸水溶液与吸附有阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂接触,再加入含氟溶剂来萃取阴离子性含氟乳化剂,阴离子性含氟乳化剂也几乎不会被萃取。

[0074] 碱性离子交换树脂与洗脱萃取介质的比例以质量比比较好是碱性离子交换树脂/洗脱萃取介质=1/99~99/1,更好是10/90~90/10,最好是15/85~50/50。如果碱性离子交换树脂与洗脱萃取介质的比例在上述范围内,则可高效地使碱性离子交换树脂与洗脱萃取介质接触。

[0075] 碱性离子交换树脂与洗脱萃取介质的接触时间较好是5~500分钟,更好是10~300分钟。如果接触时间在5分钟以上,则可充分萃取阴离子性含氟乳化剂的酸。即使超过500分钟,阴离子性含氟乳化剂的酸的萃取量几乎没有变化,所以上限较好是500分钟。

[0076] 洗脱萃取介质的接触时的温度较好是5~100℃,更好是10~80℃。如果在5℃以上,则可高效地萃取阴离子性含氟乳化剂的酸。如果在100℃以下,则不超过优选溶剂的常压下的沸点,因此可在常压下实施萃取工序,所以上限较好是100℃。

[0077] 碱性离子交换树脂与洗脱萃取介质的接触方法无特别限定。例如,可例举向高压釜中加入碱性离子交换树脂和洗脱萃取介质并用搅拌叶片进行机械搅拌的方法、使用振荡机使碱性离子交换树脂与洗脱萃取介质接触的方法等。此外,还可将碱性离子交换树脂填充于柱中,使洗脱萃取介质通过,以流通法使阴离子性含氟乳化剂的酸萃取至洗脱萃取介质中。从填充于柱的碱性离子交换树脂以流通法将阴离子性含氟乳化剂萃取至洗脱萃取介质的情况下,较好是调整无机酸水溶液、含氟介质、非氟介质的混合比例,形成洗脱萃取介质呈单一相的组成。洗脱萃取介质呈单一相的组成根据无机酸水溶液、含氟介质和非氟介质的种类而不同,通过使呈水溶性的非氟介质的比例为无机酸水溶液足以溶解的比例,可形成洗脱萃取介质呈单一相的组成。

[0078] 无机酸水溶液优选使用选自盐酸、硫酸、硝酸和磷酸的水溶液的至少1种。可将2种以上的所述无机酸水溶液混合使用。其中,由于工业上使用容易,特别好是盐酸水溶液。

[0079] 通常无机酸水溶液的浓度越高,从碱性离子交换树脂洗脱的阴离子性含氟乳化剂的酸越多,所以优选浓度高。较好是1.0质量%以上,更好是5.0质量%以上,特别好是10~

38质量%。

[0080] 作为含氟介质,可优选使用选自氢氯氟烃、氢氟烃、氢氟醚和氢氟醇的至少1种。其中,较好是氢氯氟烃、氢氟烃、氢氟醚。

[0081] 作为氢氯氟烃,可例举1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷、1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷等。

[0082] 作为氢氟烃,可例举 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFCHFCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFHCH}_3$ 等。

[0083] 作为氢氟醚,可例举 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCHFCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 等。

[0084] 作为氢氟醇,可例举2,2,2-三氟乙醇、2,2,3,3-四氟丙醇、1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇、2,2,3,3,3-五氟丙醇等。

[0085] 对于从碱性离子交换树脂萃取的阴离子性含氟乳化剂不与氢氟醇反应而生成酯体的情况,或者即使生成酯体也没有问题的情况,可使用氢氟醇。

[0086] 含氟介质更好是呈非水溶性,25℃时对水的溶解度最好是低于0.1%。如果是非水溶性,则洗脱萃取介质容易分离为含氟介质的相和无机水溶液,可通过简单的操作回收包含大量阴离子性含氟乳化剂的液相。

[0087] 其中,由于与阴离子性含氟乳化剂和非氟介质两者的亲和性均良好,因此优选使用1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷、1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 。

[0088] 非氟介质是在分子中不含氟原子的介质,优选使用呈水溶性且对于含氟介质具有溶解性的介质。通过使非氟介质呈水溶性且对于含氟介质具有溶解性,洗脱萃取介质对碱性离子交换树脂的渗透性良好,容易从碱性离子交换树脂萃取阴离子性含氟乳化剂。

[0089] 非氟介质的25℃时对水的溶解度较好是50%以上,更好是90%以上。此外,非氟介质的25℃时对含氟介质的溶解度较好是50%以上,更好是90%以上。

[0090] 作为非氟介质的具体例子,可例举甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇等醇类,丙酮、甲基乙基酮等酮类,乙腈等腈类,四氢呋喃、二甲醚、二乙醚、甲基乙基醚等醚类,乙酸甲酯、乙酸乙酯等酯类,N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类,N-甲基吡咯烷酮等吡咯烷酮类,二甲亚砜等亚砜类。

[0091] 上述的非氟介质均呈水溶性,且对于含氟介质具有溶解性。其中,较好是丙酮、乙腈、四氢呋喃、二乙醚、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇,最好是丙酮、乙腈。从碱性离子交换树脂萃取的阴离子性含氟乳化剂的酸与醇类反应而生成酯体,转化为可用作乳化剂的铵盐等时产生问题的情况下,较好是控制醇类的使用。此外,不会与阴离子性含氟乳化剂的酸生成酯体的情况下,或者生成酯体也不会有问题的情况下,可使用醇类。

[0092] 洗脱萃取介质中,无机酸水溶液与含氟介质的比例以质量比计较好是无机酸水溶液/含氟介质=1/99~95/5,更好是5/95~80/20,特别好是10/90~70/30。如果无机酸水溶液与含氟介质的质量比在上述范围内,则阴离子性含氟乳化剂的酸的回收率高。

[0093] 此外,洗脱萃取介质中,含氟介质与非氟介质的比例以质量比计较好是含氟介质/

非氟介质=5/95~95/5,更好是10/90~95/5,特别好是15/85~95/5。如果含氟介质与非氟介质的质量比在上述范围内,则阴离子性含氟乳化剂的酸的回收率高。

[0094] 另外,通过使含氟介质与非氟介质的质量比为75/25~95/5,较好是85/15~95/5,洗脱萃取介质容易呈不燃性,操作性良好。例如,含氟介质采用1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷且非氟介质采用丙酮的情况下,通过以质量比计满足含氟介质/非氟介质=85/15~95/5,洗脱萃取介质呈不燃性。此外,含氟介质采用1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷且非氟介质采用乙腈的情况下,通过以质量比计满足含氟介质/非氟介质=75/25~95/5,洗脱萃取介质呈不燃性。

[0095] 上述的实施方式中,从碱性离子交换树脂与洗脱萃取介质的混合物分离除去碱性离子交换树脂而分离回收液相,从回收的液相回收阴离子性含氟乳化剂的酸。回收的液相呈单一相(无机酸水溶液、含氟介质、非氟介质呈混合相)的情况下,可通过进行回收的液相的蒸馏操作等来回收阴离子性含氟乳化剂的酸。

[0096] 此外,含氟介质采用非水溶性的介质且非氟介质采用呈水溶性且对于含氟介质具有溶解性的介质的情况下,二层分离为在无机酸水溶液中溶解有非氟介质的上层和在含氟介质中溶解有非氟介质的下层。上层中也存在少量的阴离子性含氟乳化剂的酸,但阴离子性含氟乳化剂的酸以高浓度存在于包含含氟介质的下层,量比下层少得多,因此仅通过分取下层,就可高效地回收阴离子性含氟乳化剂的酸。

[0097] 回收的液相(仅分取下层的情况下为下层)所含的阴离子性含氟乳化剂的酸可通过JIS水质K0400-30-10中记载的分析方法、采用气相色谱法的分析方法、采用 ^1H -NMR和 ^{19}F -NMR的NMR分析方法等进行定量。

[0098] 这样回收的阴离子性含氟乳化剂的酸可直接用作阴离子性含氟乳化剂,也可以中和而形成铵盐、碱金属盐等后使用。

[0099] 下面,对本发明的阴离子性含氟乳化剂的回收方法的第二种实施方式进行说明。

[0100] 第二种实施方式中,使无机酸水溶液与吸附有阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂接触,再与含氟介质和非氟介质的混合液(以下将含氟介质和非氟介质的混合液称为萃取介质)接触。

[0101] 如上所述,如果使无机酸水溶液与碱性离子交换树脂接触,则阴离子性含氟乳化剂酸化,以容易洗脱的形式吸附于碱性离子交换树脂。阴离子性含氟乳化剂与无机酸水溶液的相溶性低,所以即使酸化也几乎不会溶出至无机酸水溶液中。但是,阴离子性含氟乳化剂与含氟介质和非氟介质的相溶性良好,所以如果使萃取介质与接触无机酸水溶液后的碱性离子交换树脂接触,则吸附于碱性离子交换树脂的阴离子性含氟乳化剂作为阴离子性含氟乳化剂的酸洗脱而被萃取至萃取介质中。然后,分离除去碱性离子交换树脂并回收液相,回收的液相呈单一相的情况下,可通过进行回收的液相的蒸馏操作等来回收阴离子性含氟乳化剂的酸。此外,回收的液相发生二层分离的情况下,阴离子性含氟乳化剂的酸以高浓度存在于包含含氟介质的下层,因此仅通过分取下层,就可高效地回收阴离子性含氟乳化剂的酸。

[0102] 第二种实施方式中,较好是在使无机酸水溶液与碱性离子交换树脂接触后,分离回收碱性离子交换树脂,使含氟介质和非氟介质的混合液与分离回收的碱性离子交换树脂接触。通过这样实施,不需要分离无机酸水溶液和萃取介质的操作,所以可通过非常简单的

操作来回收阴离子性含氟乳化剂的酸以高浓度存在的液相。此外,非氟介质与无机酸反应而分解的情况下,可使与非氟介质接触的无机酸的量最小化,所以可将非氟介质的分解抑制到最低限度。

[0103] 第二种实施方式中,无机酸水溶液、含氟介质和非氟介质可使用与上述第一种实施方式中说明的介质相同的介质。

[0104] 第二种实施方式中,碱性离子交换树脂与无机酸水溶液的接触时间较好是5~500分钟,更好是10~300分钟。如果接触时间在5分钟以上,则可将阴离子性含氟乳化剂酸化,容易使其从碱性离子交换树脂洗脱。此外,即使超过500分钟,效果也几乎不会提高,所以上限较好是500分钟。

[0105] 无机酸水溶液的接触时的温度较好是5~100℃,更好是10~80℃。如果在5℃以上,则可将阴离子性含氟乳化剂酸化,容易使其从碱性离子交换树脂洗脱。如果在100℃以下,则不超过无机酸水溶液的常压下的沸点,因此可在常压下实施采用无机酸水溶液的处理,所以上限较好是100℃。

[0106] 第二种实施方式中,碱性离子交换树脂与无机酸水溶液的接触方法无特别限定。例如,可例举向高压釜中加入碱性离子交换树脂和无机酸水溶液并用搅拌叶片进行机械搅拌的方法、使用振荡机使碱性离子交换树脂与无机酸水溶液接触的方法等。此外,还可将碱性离子交换树脂填充于柱,使无机酸水溶液流过而进行接触。

[0107] 第二种实施方式中,碱性离子交换树脂与无机酸水溶液的比例以质量比计较好是99/1~1/99,更好是90/10~10/90,最好是60/40~30/70。如果碱性离子交换树脂与无机酸水溶液的比例在上述范围内,则可使碱性离子交换树脂与无机酸水溶液高效地进行接触,可使吸附于碱性离子交换树脂的阴离子性含氟乳化剂容易洗脱。

[0108] 第二种实施方式中,碱性离子交换树脂与萃取介质的接触时间较好是5~500分钟,更好是10~300分钟。如果接触时间在5分钟以上,则可充分萃取阴离子性含氟乳化剂。此外,即使超过500分钟,阴离子性含氟乳化剂的酸的萃取量也几乎没有变化,所以上限较好是500分钟。

[0109] 萃取介质的接触时的温度较好是5~100℃,更好是10~80℃。如果在5℃以上,则可高效地萃取阴离子性含氟乳化剂的酸。如果在100℃以下,则不超过优选溶剂的常压下的沸点,因此可在常压下实施萃取工序,所以上限较好是100℃。

[0110] 第二种实施方式中,碱性离子交换树脂与萃取介质的接触方法可通过与上述的和无机酸水溶液的接触方法同样的方法进行。

[0111] 第二种实施方式中,萃取介质的含氟介质与非氟介质的比例以质量比计较好是含氟介质/非氟介质=5/95~95/5,更好是10/90~90/10,特别好是20/80~90/10。如果含氟介质与非氟介质的质量比在上述范围内,则阴离子性含氟乳化剂的酸的回收率高。另外,通过使含氟介质与非氟介质的质量比为75/25~95/5,较好是85/15~95/5,萃取介质容易呈不燃性,操作性良好。

[0112] 第二种实施方式中,碱性离子交换树脂与萃取介质的比例以质量比计较好是1/99~80/20,更好是10/90~70/30,最好是15/85~60/40。如果碱性离子交换树脂与萃取介质的比例在上述范围内,则可使碱性离子交换树脂与萃取介质高效地接触,将阴离子性含氟乳化剂的酸萃取至萃取介质。

实施例

[0113] 下面,通过实施例(例1-1~1-12和2-1~2-20)和比较例(例1-13、1-14和2-21)对本发明进行更详细的说明,但本发明并不应限定于这些例子进行解释。

[0114] [洗脱萃取介质和萃取介质的易燃性]

[0115] 通过JIS K2265-1中记载的泰格闭杯法或JIS K2265-4中记载的克利夫兰开杯法,确认了各例中使用的洗脱萃取介质和萃取介质的易燃性的有无。

[0116] [阴离子性含氟乳化剂的酸的回收率]

[0117] 对于萃取处理后回收的液相,通过采用¹H-NMR和¹⁹F-NMR的定量分析对阴离子性含氟乳化剂的酸进行定量,测定液相中的阴离子性含氟乳化剂的酸的含量(g)。接着,基于下式,求出阴离子性含氟乳化剂的酸的回收率。

[0118]
$$\text{回收率}(\%) = (\text{液相中的阴离子性含氟乳化剂的酸的含量}(\text{g}) / \text{吸附于碱性离子交换树脂的阴离子性含氟乳化剂的量}(\text{g})) \times 100$$

[0119] (例1)

[0120] 使阴离子性含氟乳化剂($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COO}^-(\text{NH}_4)^+$)的水溶液与碱性离子交换树脂接触,使阴离子性含氟乳化剂吸附于碱性离子交换树脂。

[0121] 接着,如表1所示向内容积50ml的带盖的烧杯中加入吸附了阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂、盐酸、非氟介质、含氟介质,通过恒温水槽将温度保持在40℃的同时通过磁力搅拌器搅拌内容物10~60分钟,进行阴离子性含氟乳化剂的酸的萃取。

[0122] 搅拌结束后,分离除去碱性离子交换树脂。接着,在例1-1~1-13中,分离除去碱性离子交换树脂后留下的液相发生二层分离,所以仅回收下层。此外,例1-14中,分离除去碱性离子交换树脂后留下的液相呈单一相,所以直接回收该液相。

[0123] 然后,通过上述的方法对回收的液相(仅回收下层的情况下为下层)所含的阴离子性含氟乳化剂的酸进行定量,测定阴离子性含氟乳化剂的酸的回收率。结果汇总示于表1。

[0124] [表1]

[0125]

编号	例1-1	例1-2	例1-3	例1-4	例1-5	例1-6	例1-7	例1-8	例1-9	例1-10	例1-11	例1-12	例1-13	例1-14
碱性离子交换树脂种类	IER-1	IER-1	IER-1	IER-1	IER-1	IER-1	IER-1	IER-1	IER-1	IER-1	IER-2	IER-3	IER-1	IER-1
碱性离子交换树脂量(g)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	4.0	4.0	4.0
35wt%盐酸水溶液量(g)	4.0	4.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0
非氟介质种类	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A	-	A
非氟介质量(g)	4.0	4.0	4.0	1.1	2.0	5.4	2.0	4.0	2.0	4.8	3.0	4.0	-	6.0
含氟介质种类	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	-
含氟介质量(g)	4.0	4.0	4.0	9.8	8.0	1.3	2.0	4.0	8.0	2.1	3.0	4.0	12.0	-
盐酸/含氟介质(质量比)	50/50	50/50	20/80	17/83	20/80	61/39	50/50	33/67	20/80	49/51	50/50	23/67	14/88	-
含氟介质/非氟介质(质量比)	50/50	50/50	50/50	90/10	80/20	19/81	50/50	50/50	80/20	30/70	50/50	50/50	-	-
洗脱萃取介质的易挥发性有无	有	有	有	无	有	有	有	有	无	有	有	有	无	有
碱性离子交换树脂/洗脱萃取介质(质量比)	25/75	25/75	31/69	24/76	25/75	32/68	40/60	29/71	25/75	31/69	25/75	29/71	22/78	33/67
萃取温度(°C)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
萃取时间(分钟)	10	30	30	30	30	30	30	30	30	30	60	30	30	30
乳化剂的酸的回收率(%)	94	97	95	87	91	96	95	96	97	91	90	96	50	77

IER-1: 朗盛公司制 Lewatit (注册商标) MonoPlus MP 800 OH, 强碱性离子交换树脂, 乳化剂吸附量=28wt%, 多孔型

IER-2: 漂来特公司制 PUROLITE (注册商标) A300 MBOH, 强碱性离子交换树脂, 乳化剂吸附量=30wt%, 凝胶型

IER-3: 朗盛公司制 Lewatit (注册商标) MonoPlus MP 62 WS, 弱碱性离子交换树脂, 乳化剂吸附量=28wt%, 多孔型

非氟介质 A: 丙酮

非氟介质 B: 乙醇

含氟介质 C: 1, 3-二氯-1, 1, 2, 2, 3-五氟丙烷

[0126] 如表1所示,与并用盐酸和含氟介质进行萃取的例1-13(回收率50%)和并用盐酸和非氟介质进行萃取的例1-14(回收率77%)相比,使用洗脱萃取介质(盐酸、非氟介质、含氟介质的混合物)进行萃取的例1-1~1-12不论碱性离子交换树脂的种类如何,阴离子性含氟乳化剂的酸的回收率均高达80%以上。

[0127] (例2)

[0128] 与例1同样,使阴离子性含氟乳化剂($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COO}^-(\text{NH}_4)^+$)的水溶液与碱性离子交换树脂接触,使阴离子性含氟乳化剂吸附于碱性离子交换树脂。

[0129] 接着,如表2所示向内容积50ml的带盖的烧杯中加入吸附了阴离子性含氟乳化剂的碱性离子交换树脂、盐酸,通过恒温水槽将温度保持在15~60℃的同时通过磁力搅拌器搅拌内容物30~60分钟后,仅将盐酸从烧杯取出。

[0130] 接着,如表2所示向添加有用盐酸进行了处理的碱性离子交换树脂的所述烧杯中加入非氟介质、含氟介质,通过恒温水槽将温度保持在15~60℃的同时通过磁力搅拌器搅拌内容物30~300分钟,进行阴离子性含氟乳化剂的酸的萃取。

[0131] 搅拌结束后,分离除去碱性离子交换树脂。接着,在例2-1~2-21中,分离除去碱性离子交换树脂后留下的液相均发生二层分离,所以仅回收下层。

[0132] 然后,通过上述的方法对回收的液相所含的阴离子性含氟乳化剂的酸进行定量,测定阴离子性含氟乳化剂的酸的回收率。结果汇总示于表2。[表2]

[0133]

编号	例2-1	例2-2	例2-3	例2-4	例2-5	例2-6	例2-7	例2-8	例2-9	例2-10	例2-11	例2-12	例2-13	例2-14	例2-15	例2-16	例2-17	例2-18	例2-19	例2-20	例2-21
碱性离子交换树脂种类	IER-1	IER-1	IER-1	IER-1	IER-1	IER-1	IER-1	IER-1	IER-1	IER-1	IER-1	IER-2	IER-3	IER-3	IER-3	IER-3	IER-3	IER-3	IER-3	IER-3	IER-4
碱性离子交换树脂量(g)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
盐酸浓度(wt%)	35	35	35	15	35	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
盐酸水溶液量(g)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
总酸处理量(%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
盐酸处理时间(分钟)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
碱性离子交换树脂/盐酸 (质量比)	50/50	50/50	50/50	57/43	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
萃取介质	非氟介质种类	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	-
	非氟介质量(g)	4.0	2.0	4.0	2.0	2.0	4.0	2.0	2.0	1.1	5.0	2.0	8.0	6.0	3.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	-
	含氟介质种类	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	含氟介质量(g)	4.0	2.0	4.0	8.0	8.0	4.0	8.0	4.4	4.4	2.1	4.0	8.0	8.0	12.0	16.0	16.0	16.0	12.0	8.0	12
	盐酸/含氟介质 (质量比)	50/50	67/33	50/50	27/73	33/67	50/50	33/67	48/52	66/34	50/50	40/60	40/60	40/60	25/75	20/80	20/80	20/80	25/75	33/67	25/75
	含氟介质/非氟介质 (质量比)	50/50	50/50	50/50	80/20	80/20	50/50	80/20	80/20	30/70	67/33	50/50	60/40	60/40	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	-
萃取介质的易燃性的有无	有	有	有	无	无	无	有	有	无	有	有	有	有	有	无	无	无	无	无	无	无
碱性离子交换树脂/萃取介质 (质量比)	33/67	50/50	33/67	29/71	29/71	29/71	33/67	29/71	42/58	35/65	40/60	25/75	25/75	21/79	17/83	17/83	17/83	17/83	21/79	29/71	25/75
萃取温度(°C)	15	15	40	40	40	40	40	40	40	40	40	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
萃取时间(分钟)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
乳化剂的回收率(%)	99	88	98	98	88	85	94	91	85	96	88	83	98	97	95	97	99	95	94	85	44

IER-1: 朗盛公司制 Lewatit(注册商标) MonoPlus MP 800 OH, 强碱性离子交换树脂, 乳化剂吸附量=28wt%, 多孔型

IER-2: 漂莱特公司制 PUROLITE(注册商标) A300 MBOH, 强碱性离子交换树脂, 乳化剂吸附量=30wt%, 凝胶型

IER-3: 朗盛公司制 Lewatit(注册商标) MonoPlus MP 62 WS, 弱碱性离子交换树脂, 乳化剂吸附量=28wt%, 多孔型

非氟介质 A: 丙酮

非氟介质 B: 乙醇

含氟介质 C: 1, 2-二氯-1, 1, 2, 2-四氟乙烷

[0134] 如表2所示,与用盐酸处理后仅用含氟介质进行萃取的例2-21(回收率44%)相比,用盐酸处理后用萃取介质(非氟介质、含氟介质的混合物)进行萃取的例2-1~2-20的阴离

子性含氟乳化剂的酸的回收率高达83%以上。

[0135] 产业上利用的可能性

[0136] 如果采用本发明的阴离子性含氟乳化剂的回收方法,则能够以高收率回收阴离子性含氟乳化剂,用于回收的含氟介质可再利用,可减少废液处理所需的人工。另外,在产业上有用,例如回收的阴离子性含氟乳化剂可直接使用,或者中和形成碱金属盐或铵盐后用于含氟聚合物水性乳化液的乳液聚合等。

[0137] 另外,在这里引用2011年9月13日提出申请的日本专利申请2011-199724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。