

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5133897号

(P5133897)

(45) 発行日 平成25年1月30日(2013.1.30)

(24) 登録日 平成24年11月16日(2012.11.16)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 F 2/26 (2006.01) C O 8 F 2/26 Z
C O 8 F 14/00 (2006.01) C O 8 F 14/00 5 1 0

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-542416 (P2008-542416)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成18年11月21日(2006.11.21)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2009-517502 (P2009-517502A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成21年4月30日(2009.4.30)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/045100		- 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02007/062059		フィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエ
(87) 国際公開日	平成19年5月31日(2007.5.31)		ム センター
審査請求日	平成21年11月19日(2009.11.19)	(74) 代理人	100092783
(31) 優先権主張番号	0523853.0		弁理士 小林 浩
(32) 優先日	平成17年11月24日(2005.11.24)	(74) 代理人	100095360
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 片山 英二
		(74) 代理人	100093676
			弁理士 小林 純子
		(74) 代理人	100114409
			弁理士 古橋 伸茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロポリマーを製造するために使用されるフッ素化界面活性剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

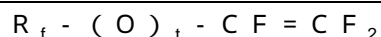
フッ素化界面活性剤の合成において使用するのに適した、以下の一般式：



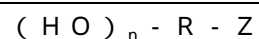
(式中、 R_f は、必要に応じて1つ以上の酸素原子が割り込んだ、部分的に又は完全にフッ素化された脂肪族基を表し、 Q はF又は CF_3 であり、 R は脂肪族又は芳香族の炭化水素基であり、 Z はカルボン酸エステル、スルホン酸エステル、カルボン酸アミド、又はスルホンアミドを表し、 t は0又は1であり、 n は1、2又は3である)

に対応する中間生成物の製造方法であり、

該方法は、(a) 以下の一般式のフッ素化オレフィン：

(式中、 R_f 及び t は、前に定義される通りである)と；

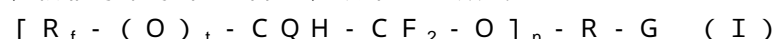
(b) 下式の有機化合物：



(式中、 n は1、2又は3であり、 Z はカルボン酸エステル又はスルホン酸エステルであり、 R は前に定義される通りである)とを反応させることを含む、方法。

【請求項 2】

1つ以上のフッ素化モノマーの水性乳化重合を含むフルオロポリマーの製造方法であって、前記水性乳化重合が、以下の一般式：



10

20

(式中、 R_f は、必要に応じて1つ以上の酸素原子が割り込んだ、部分的に又は完全にフッ素化された脂肪族基を表し、 Q はF又は CF_3 を表し、 R は脂肪族又は芳香族の炭化水素基であり、 G はカルボン酸又はスルホン酸、もしくはこれらの塩を表し、 t は0又は1であり、 n は1、2又は3である)

で表される1つ以上のフッ素化界面活性剤の存在下において行なわれる方法。

【請求項3】

以下の一般式：



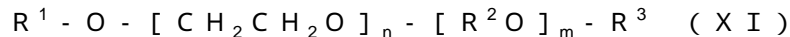
(式中、 R_f は、必要に応じて1つ以上の酸素原子が割り込んだ、部分的に又は完全にフッ素化された脂肪族基を表し、 Q はF又は CF_3 を表し、 R は脂肪族又は芳香族の炭化水素基であり、 G はカルボン酸又はスルホン酸、もしくはこれらの塩を表し、 t は0又は1であり、 n は1、2又は3である)

で表される1つ以上のフッ素化界面活性剤を含む水性組成物であって、

前記水性組成物が任意にフルオロポリマー粒子を含み得、

前記任意のフルオロポリマー粒子の平均直径が40～400nmであり得、

前記任意のフルオロポリマー粒子の量が15重量%と70重量%との間であり得、前記水性組成物が、任意に非イオン性非フッ素化界面活性剤を更に含み得、前記任意の非イオン性非フッ素化界面活性剤が以下の式：



に対応し、式中、 R^1 は、少なくとも8個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基または直鎖もしくは分岐鎖の脂肪族炭化水素基を表し、 R^2 は、3個の炭素原子を有するアルキレンを表し、 R^3 は、水素又は $C_1 \sim C_3$ アルキル基を表し、 n は0～40の値を有し、 m は0～40の値を有し、 $n + m$ の合計は少なくとも2である、水性組成物。

【請求項4】

請求項3で定義される水性組成物を基材に塗布する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ素化界面活性剤に関し、特にフルオロポリマー類を製造するためのフッ素化モノマー類の水性乳化重合において使用するのに好適なフッ素化界面活性剤に関する。

【背景技術】

【0002】

フルオロポリマー類、即ち、フッ素化された骨格鎖を有するポリマー類は、昔から知られ、例えば、耐熱性、耐薬品性、耐候性、紫外線安定性等のような数種の望ましい特性のために様々な用途に使用されてきている。様々なフルオロポリマー類は、例えば「現代のフルオロポリマー (Modern Fluoropolymers)」、(編者ジョーン シャイアーズ (Jhon Scheirs)、ワイリーサイエンス社 (Wiley Science)、1997年発行)に記載されている。一般に知られている又は商業的に採用されているフルオロポリマー類としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレン (TFE) とヘキサフルオロプロピレン (HFP) とのコポリマー類 (FEPポリマー類)、ペルフルオロアルコキシのコポリマー (PFA) 類、エチレン - テトラフルオロエチレン (ETFE) コポリマー類、テトラフルオロエチレンのコポリマー類、ヘキサフルオロプロピレンとフッ化ビニリデンとのコポリマー (THV) 類、及びポリフッ化ビニリデンポリマー (PVDF) 類が挙げられる。商業的に利用されているフルオロポリマー類としては、フルオロエラストマー類及び熱可塑性フルオロポリマー類も挙げられる。

【0003】

フルオロポリマー類を製造するための幾つかの方法が既知である。こうした方法としては、例えば、米国特許第3,855,191号、同4,439,385号及びEP649863に開示されている懸濁重合；例えば、米国特許第3,635,926号及び同4,

10

20

30

40

50

262, 101号に開示されている水性乳化重合；例えば、米国特許第3,642,742号、同4,588,796号及び同5,663,255号に開示されている溶液重合；JP46011031及びEP964009に開示されている超臨界CO₂を使用した重合；並びに米国特許第4,861,845号に開示されている気相重合が挙げられる。

【0004】

現在、最も一般的に採用されている重合方法としては、懸濁重合、及び特に水性乳化重合が挙げられる。水性乳化重合は通常、形成されたポリマー粒子を安定化するために一般的に使用されるフッ素化界面活性剤の存在下での重合を伴う。懸濁重合は一般に、界面活性剤の使用を伴わないが、結果的に水性乳化重合の場合よりも実質的に大きなポリマー粒子を生ずる。したがって、懸濁重合の場合のポリマー粒子が急速に沈殿するであろうのに対して、乳化重合で得られる分散物の場合には、一般に長期にわたる良好な安定性が得られる。

10

【0005】

一般にクロロトリフルオロエチレン（CTFE）のホモポリマー及びコポリマーを製造するための、界面活性剤を使用しない水性乳化重合は、米国特許第5,453,477号、PCT国際公開特許WO96/24622及びPCT国際公開特許WO97/17381に記載されている。例えば、PCT国際公開特許WO97/17381は、界面活性剤の不在下での水性乳化重合を開示しており、ここでは、重合を開始するために還元剤及び酸化剤のラジカル反応開始剤系が使用され、これによれば反応開始剤系が重合中に1回以上の更なる投入（charge）で添加される。いわゆる乳化剤フリー重合は、更にPCT国際公開特許WO02/88206及び同WO02/88203に開示されてきた。後者のPCT出願では、フルオロポリマーから抽出できる可能性がある低分子量画分の形成を最小限にするためのジメチルエーテル又はメチルターシャリブチルエーテルの使用が教示されている。PCT国際公開特許WO02/88207は、水溶性のフッ素化合物類の形成を最小限にするために特定の連鎖移動剤を使用する、乳化剤フリー重合を教示している。乳化剤フリー重合は更に、ヘキサフルオロプロピレン及びフッ化ビニリデンのエラストマーコポリマーを製造することに関してロシア特許RU2158274に開示されている。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

乳化剤フリー重合が既知であるという事実にも関わらず、フッ素化界面活性剤の存在下での水性乳化重合プロセスはなお、フルオロポリマーを製造するために望ましいプロセスであり、これは、そのプロセスが安定なフルオロポリマー粒子分散物を高収率で生成することができ、例えば有機溶媒中で実施される重合よりも、より環境に優しい方法であるためである。乳化重合プロセスは、界面活性剤としてペルフルオロアルカン酸又はそれらの塩を用いて行われることが多い。これらの界面活性剤は、高速な重合、フッ素化オレフィン類とモノマー類との良好な共重合特性、得られる分散物の小さな粒径が達成できること、良好な重合収率、すなわち多量の固形物を生産できること、良好な分散安定性等のような多種多様な望ましい特性を提供するので、典型的に使用される。しかしながら、これらの界面活性剤に対して環境的な問題が持ち上がってきており、更にこれらの界面活性剤は一般に高価である。

30

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

フッ素化モノマーの乳化重合を行うための、ペルフルオロアルカン酸類又はそれらの塩類に替わる界面活性剤もまた、当該技術分野において提案されてきた。

【0008】

例えば、一般式R_f-C₂H₄-SO₃Mの界面活性剤（式中、R_fはペルフルオロ化脂肪族基を表し、Mはカチオンを表す）は、米国特許第5,789,508号、同第4,025,709号、同第5,688,884号、及び同第4,380,618号に開示されている。

50

【 0 0 0 9 】

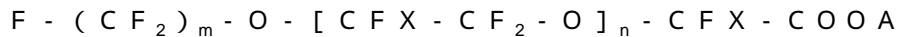
米国特許第 5 , 7 6 3 , 5 5 2 号は、一般式 $R_f - (CH_2)_m - R'_f - COOM$ の部分的にフッ素化された界面活性剤類を開示し、式中、 R_f は 3 ~ 8 個の炭素原子のペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルコキシ基を示し、 R'_f は 1 ~ 4 個の炭素原子のペルフルオロアルキレンを示し、 m は 1 ~ 3 である。

【 0 0 1 0 】

米国特許第 4 , 6 2 1 , 1 1 6 号は、フッ素化モノマーの水性乳化重合中のペルフルオロアルコキシベンゼンスルホン酸類及びそれらの塩類を開示する。

【 0 0 1 1 】

米国特許第 3 , 2 7 1 , 3 4 1 号は、一般式：



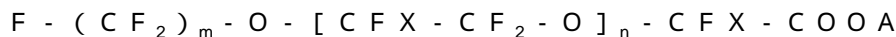
(式中、 m は 1 ~ 5 であり、 X は F 又は CF_3 であり、 A は一価のカチオンであり、 n は 0 ~ 10 である) のペルフルオロポリエーテル類を教示する。

【 0 0 1 2 】

そのペルフルオロポリエーテル類は、エチレン型不飽和モノマー類の乳化重合における乳化剤として教示されている。

【 0 0 1 3 】

米国公開特許出願 2 0 0 5 / 0 0 9 0 6 1 3 は、下式：



のフッ素化ポリエーテル類を開示し、式中、 m は 3 ~ 10 であり、 X は F 又はペルフルオロアルキル基であり、 n は 0、1 又は 2 であり、 A はカルボン酸アニオンの対イオンである。これらのポリエーテル類は、フッ素化オレフィン類のエマルジョン重合の乳化剤として教示される。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 4 】

中性末端基を有するペルフルオロポリエーテル類の水性乳化重合における使用は、米国特許第 4 , 8 6 4 , 0 0 6 号、及び同 4 , 7 8 9 , 7 1 7 号、並びに EP 6 2 5 5 2 6 に開示されている。例えば、米国特許第 4 , 8 6 4 , 0 0 6 号及び EP 6 2 5 5 2 6 は、フッ素化モノマー類の水性乳化重合において中性末端基を有するペルフルオロポリエーテル類から調製されるマイクロエマルジョンの使用を開示する。特定の実施形態では、カルボキシル末端基を有する特定のペルフルオロポリエーテルが、中性のペルフルオロポリエーテルを乳化すると教示している。

【 0 0 1 5 】

EP 1 , 3 3 4 , 9 9 6 では、両方の末端基にカルボン酸基又はそれらの塩を有する特定のペルフルオロポリエーテル類を開示しており、すなわちこのペルフルオロポリエーテルは二官能性である。ペルフルオロポリエーテル類は、フルオロポリマー類の水性分散物中での、及び水性乳化重合によるこのような分散物の調製においての使用について教示されている。

【 0 0 1 6 】

PCT 国際公開特許 WO 0 0 / 7 1 5 9 0 は、カルボン酸基又はそれらの塩を有するペルフルオロポリエーテル界面活性剤類と、フルオロアルキルのカルボン酸又はスルホン酸もしくはそれらの塩との組み合わせの使用を教示している。

【 0 0 1 7 】

エマルジョン重合のためのなお更なるフッ素化エーテル界面活性剤類は、PCT 国際公開特許 WO 0 5 / 0 3 0 7 5 に記載されている。

【 0 0 1 8 】

今や、フッ素化界面活性剤としてのペルフルオロアルカン酸類及びそれらの塩類の使用を回避できる代替の乳化重合プロセスを見出すことはできれば望ましいことである。特に、代替の界面活性剤又は分散剤、特により環境に優しく、例えば毒性が低く並びに / 若しくは生体蓄積が全くない又はほんのわずかであるものを見出すことはできれば望ましいこ

10

20

30

40

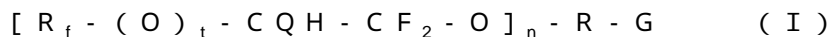
50

とである。代替の界面活性剤は、例えば温度及び／又は圧力の、広範な条件にわたって重合を可能にする、良好な化学的及び熱的安定性を有することもまたできれば望ましいことである。代替の界面活性剤又は分散剤は、速い重合速度、良好な分散安定性、良好な収率、良好な共重合特性；全くない又は制限されたテロゲン効果、並びに／若しくは小さい粒径を包含する多種多様な粒径が得られる可能性を可能にすることが望ましい。得られるフルオロポリマーの特性は一般に、負の影響を受けるべきでなく、及びできれば改善されるのが望ましい。望ましくは、得られる分散物は、例えば良好な膜形成特性を包含する、基材のコーティング用途及び／又は含浸において良好な又は優れた特性を有する。更に重合が、便利な及びコスト効率のよい方法で、好ましくはフッ素化モノマーの水性乳化重合において一般的に使用される装置を用いて実行できることができれば望ましいことである。加えて、廃水流から代替の界面活性剤又は分散剤を回収すること並びに／若しくは重合後に分散物から界面活性剤を除去又は回収することが望ましい可能性がある。このような回収は、容易な、便利な、及びコスト効率のよい方法で進めることができることが望ましい。

10

【0019】

本発明の1つの態様に従うと、以下の一般式：



を有するフッ素化界面活性剤であって、式中、 R_f は、必要に応じて1つ以上の酸素原子が割り込んだ、部分的に又は完全にフッ素化された脂肪族基を表し、 Q は CF_3 又は F であり、 R は脂肪族又は芳香族の炭化水素基であり、 G はカルボン酸又はスルホン酸、もしくはこれらの塩を表し、 t は0又は1であり、 n は1、2又は3である、フッ素化界面活性剤が提供される。一般に、式(I)のフッ素化界面活性剤は、低分子量化合物、例えば化合物のアニオン部分の分子量が1000 g/mol以下、典型的に600 g/mol以下である化合物であり、特定の実施形態では、フッ素化界面活性剤のアニオンの分子量は、500 g/mol以下であってよい。

20

【0020】

式(I)に従う特に好ましいフッ素化界面活性剤は、ラットに投与したとき、96時間後、腎排出により、投与量の少なくとも45%、例えば少なくとも50%の回収を示し、腎排出半減期が、実施例で説明する方法に従って試験して、ラットにおいて35時間以下、例えば30時間以下であるものである。一般に、化合物の各フッ素化脂肪族の部分が3個以下の炭素原子を有するフッ素化界面活性剤類は、腎回収及び半減期の前述の条件を満たす。従って、好ましい化合物は、化合物の末端フッ素化アルキル基が3個以下の炭素原子を有するものである。

30

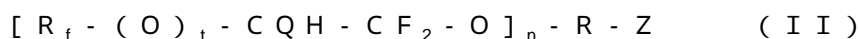
【0021】

これらの界面活性剤類は、費用効果が高い方法で、容易に及び便利に調製されることができ、一般に上述の1つ以上の要望を満たすために使用されることができ、ことが見出されている。特に、式(I)のフッ素化界面活性剤類は、モノマー類、特にフッ素化モノマー類の水性乳化重合において好適であることが見出された。水性乳化重合におけるそれらの使用に加えて、フッ素化界面活性剤類は、界面活性剤が使用される他の用途、例えばコーティング組成物類、又は、例えばフルオロポリマー分散物類が挙げられる分散物の安定化に有用である可能性がある。

40

【0022】

更なる態様において、本発明は、上式(I)に従うフッ素化界面活性剤の合成に使用するのに適した中間生成物であり、以下の一般式：

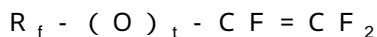


に対応し、式中、 R_f は、必要に応じて1つ以上の酸素原子が割り込んだ、部分的に又は完全にフッ素化された脂肪族基を表し、 Q は F 又は CF_3 であり、 R は脂肪族又は芳香族の炭化水素基であり、 Z はカルボン酸エステル、カルボキシルアミド、スルホンアミド、又はスルホン酸エステルを表し、 t は0又は1であり、 n は1、2又は3である、中間生成物を提供する。

50

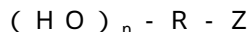
【 0 0 2 3 】

本発明の別の態様に従うと、上記の式 (I I) の中間生成物の製造方法であって、一般に塩基の存在下で、 (a) 以下の一般式：



(式中、 R_f 及び t は上で定義される通りである) のフッ素化オレフィンと；

(b) 下式：



(式中、 n は 1、2 又は 3 であり、 Z 及び R は上で定義される通りである) の有機化合物とを反応させることを含む、中間生成物の製造方法が提供される。

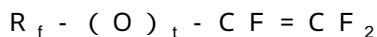
【 0 0 2 4 】

10

本発明の一つの態様において、式 (I I) の中間生成物は、中間生成物を、その対応する酸又は塩へと加水分解することによって、式 (I) のフッ素化界面活性剤を製造するために使用される。

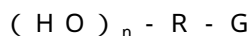
【 0 0 2 5 】

代わりの実施形態では、式 (I) のフッ素化界面活性剤は、一般に塩基の存在下で、 (a) 以下の一般式：



(式中、 f 及び t は、上で定義される通りである) のフッ素化オレフィンと；

(b) 下式：



20

(式中、 n は 1、2 又は 3 であり、 G 及び R は上で定義される通りである) の有機化合物とを反応させることを含む方法により、調製されてよい。

【 0 0 2 6 】

なお更に、特定の態様においては、本発明は、1 つ以上のフッ素化モノマーの水性乳化重合を含むフルオロポリマーの製造方法を提供し、前記水性乳化重合は上式 (I) に従う 1 つ以上のフッ素化界面活性剤の存在下で行なわれる。

【 0 0 2 7 】

なお更なる態様において、本発明は、上式 (I) に従う 1 つ以上のフッ素化界面活性剤を含む水性組成物を提供する。

【 0 0 2 8 】

30

なお更なる態様において、本発明は、上で定義される水性組成物を基材に塗布する方法を提供する。好適な基材としては、例えば金属基材、ガラス、プラスチック又は布地が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

式 (I) に従うフッ素化界面活性剤類は、界面活性剤が必要である又は望まれる様々な用途で使用されてよい。式 (I) に従うフッ素化界面活性剤類は、フッ素化及び / 又は非フッ素化モノマー類の水性乳化重合において使用するのに適していることが見出された。特に、部分的に又は完全にフッ素化された骨格鎖を有するフルオロポリマー類を製造するために、フッ素化界面活性剤類を、フッ素化モノマー類、例えばフッ素化オレフィン類の水性乳化重合において使用することができる。

40

【 0 0 3 0 】

上式 (I) の R_f 基は、1 つ以上の酸素原子が割り込んでよい、部分的に又は完全にフッ素化された直鎖又は分枝鎖の脂肪族基を表す。特定の実施形態では、 R_f 基は、1 ~ 50 個の炭素原子、例えば 3 ~ 30 個の炭素原子を有するであろう。一般に、部分的に又は完全にフッ素化された骨格鎖を有するフルオロポリマー類を製造するために、フッ素化モノマー類の水性乳化重合において界面活性剤を使用するとき、完全にフッ素化された R_f 基が好ましいであろう。従って、水性乳化重合のためには、 R_f が、必要に応じて 1 つ以上の酸素原子が割り込んだ、直鎖又は分枝鎖のペルフルオロ化脂肪族基である、式 (I) に従う界面活性剤が好ましい。環境的理由から、一般にペルフルオロ化脂肪族 R_f 基は、炭素原子 6 個超過のアルキル及び / 又はアルキレンフラグメントを含有しないことが好ま

50

しく、典型的には炭素原子 4 個以下であろう。

【 0 0 3 1 】

特定の実施形態では、 R_f は、炭素原子 1 ~ 4、5 又は 6 個の直鎖もしくは分枝鎖のペルフルオロ化脂肪族基と；式 $R_f^1 - [OR_f^2]_p - [OR_f^3]_q -$ のペルフルオロ基と、（式中、 R_f^1 は、炭素原子 1 ~ 4、5 又は 6 個の直鎖もしくは分枝鎖のペルフルオロ化脂肪族基であり、 R_f^2 及び R_f^3 は、それぞれ独立して、炭素原子 1、2、3 又は 4 個の直鎖もしくは分枝鎖のペルフルオロ化アルキレンを表し、 p 及び q は、それぞれ独立して 0 ~ 4 の値を表し、 p 及び q の合計は少なくとも 1 である）；並びに式 $R_f^4 - [OR_f^5]_k - [OR_f^6]_m - O - CF_2 -$ のペルフルオロ基と、（式中、 R_f^4 は、炭素原子 1 ~ 4、5 又は 6 個の直鎖もしくは分枝鎖のペルフルオロ化脂肪族基、 R_f^5 及び R_f^6 は、それぞれ独立して、炭素原子 1、2、3 又は 4 個の直鎖もしくは分枝鎖のペルフルオロ化アルキレンを表し、 k 及び m は、それぞれ独立して 0 ~ 4 の値を表す）、から成る群から選択される。

10

【 0 0 3 2 】

フッ素化界面活性剤の式 (I) の基 R としては、直鎖状、分枝鎖状、又は環状の脂肪族基及び芳香族基が挙げられる。脂肪族基の例としては、例えばメチレンのような、炭素原子 1 ~ 4 個のアルキレン基が挙げられる。芳香族基の例としては、ハロゲン及びアルキル基のような 1 つ以上の置換基を有してよいフェニル基を包含するフェニル基が挙げられる。 R の価数に依存して、フッ素化界面活性剤は、式 (I) の指標 n で示されるように、1、2 又は 3 個の R_f 基を含有してよい。

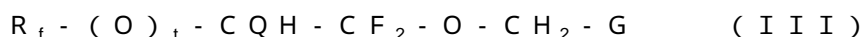
【 0 0 3 3 】

式 (I) 中の基 G は、カルボン酸又はスルホン酸基、もしくは任意のこれらの酸の塩を表す。好適な塩としては、 NH_4^+ 塩並びに有機アンモニウム塩を包含するアンモニウム塩；ナトリウム、リチウム及びカリウム塩のようなアルカリ金属塩、並びにカルシウム及びマグネシウム塩のようなアルカリ土類金属塩を包含する金属塩が挙げられる。

20

【 0 0 3 4 】

特定の実施形態では、式 (I) に従うフッ素化界面活性剤は、以下の式：

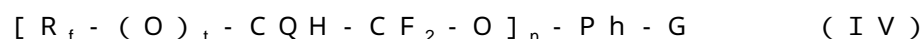


に対応し、式中、 R_f 、 Q 、 t 及び G は、上で定義されるのと同じ意味を有する、フッ素化界面活性剤である。特定の実施形態では、フッ素化界面活性剤は、式 (III) に従うものであり、 Q は F である。

30

【 0 0 3 5 】

更なる実施形態では、式 (I) に従うフッ素化界面活性剤は、以下の式：



に対応し、式中、 R_f 、 Q 、 t 、 n 及び G は、上で定義されるのと同じ意味を有し、 Ph は、ベンゼン環を表す、フッ素化界面活性剤である。この特定の実施形態においては、 n は一般に 1 であり、置換基 G 及び分子中のフッ素化エーテルフラグメントは、互いに対してオルト、メタ、又はパラ位であってよい。また、式 (IV) の典型的な実施形態においては、基 Q は F である。

【 0 0 3 6 】

特定の実施形態では、フッ素化界面活性剤は、式 (I)、(III) 又は (IV) に従い、式中、 t は 1 であり、 R_f は、炭素原子 1 ~ 4、5 又は 6 個の直鎖もしくは分枝鎖のペルフルオロ化脂肪族基、並びに式 $R_f^1 - [OR_f^2]_p - [OR_f^3]_q -$ のペルフルオロ基から成る群から選択され、式中、 R_f^1 は、炭素原子 1 ~ 4、5 又は 6 個の直鎖もしくは分枝鎖のペルフルオロ化脂肪族基であり、 R_f^2 及び R_f^3 は、それぞれ独立して、炭素原子 1、2、3 又は 4 個の直鎖もしくは分枝鎖のペルフルオロ化アルキレンを表し、 p 及び q は、それぞれ独立して 0 ~ 4 の値を表し、 p 及び q の合計は少なくとも 1 である、フッ素化界面活性剤である。

40

【 0 0 3 7 】

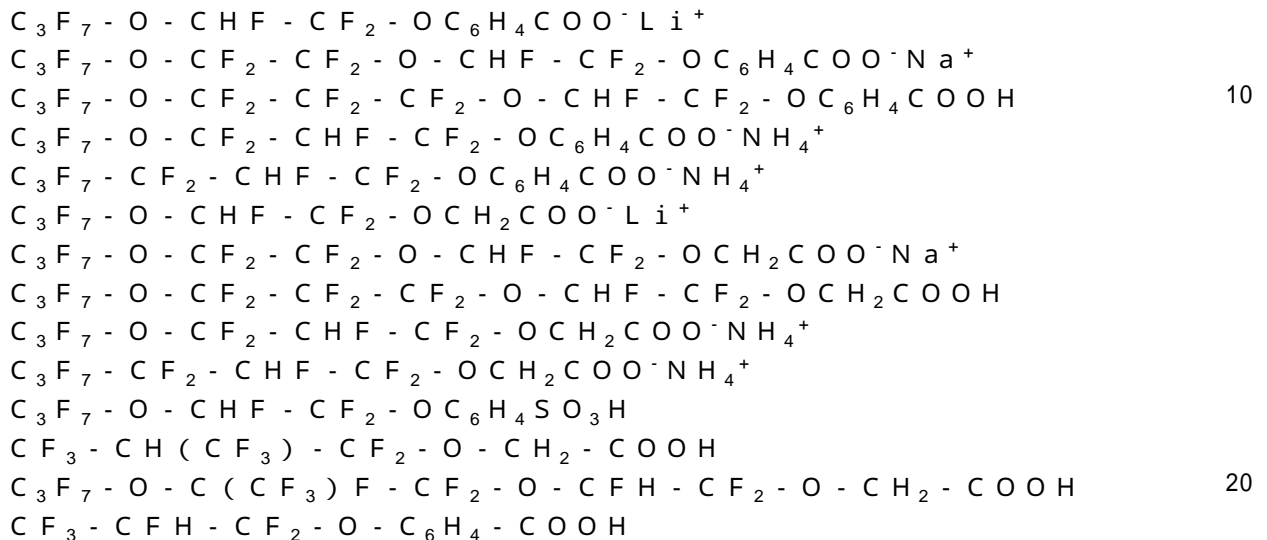
特定の実施形態では、フッ素化界面活性剤は、式 (I)、(III) 又は (IV) に従い、式中、 t は 0 であり、 R_f は、炭素原子 1 ~ 4、5 又は 6 個の直鎖もしくは分枝鎖の

50

ペルフルオロ化脂肪族基、並びに式 $R_f^4 - [OR_f^5]_k - [OR_f^6]_m - O - CF_2 -$ のペルフルオロ基から成る群から選択され、式中、 R_f^4 は、炭素原子1個～6個の直鎖又は分枝鎖の炭素原子のペルフルオロ化脂肪族基であり、 R_f^5 及び R_f^6 は、それぞれ独立して、炭素原子1、2、3又は4個の直鎖もしくは分枝鎖のペルフルオロ化アルキレンを表し、 k 及び m は、それぞれ独立して0～4の値を表す、フッ素化界面活性剤である。

【0038】

式(I)に従うフッ素化界面活性剤の具体例としては、以下が挙げられる：

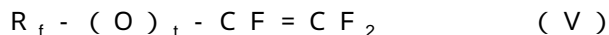


フッ素化界面活性剤類は、上式(II)の中間化合物を加水分解することによって、容易に調製できる。上式(II)において、Zは、カルボン酸エステル又はスルホン酸エステル、もしくはカルボキシルアミド又はスルホンアミドを表す。典型的に、カルボン酸エステル又はスルホン酸エステルが使用される。一実施形態では、エステルは、脂肪族エステル、例えばアルキル基の炭素原子数が1～4であるアルキルエステルであることができる。或いは、エステルは、例えばフェニルエステル又はベンジルエステルのような芳香族エステルであることもできる。中間化合物の加水分解は、酸性又は塩基性条件下で行なわれてよく、一般に中間化合物のアルコール酸性又はアルコール塩基性溶液中で行なわれる。或いは、中間化合物は、ケトン、エーテル等のような他の水混和性有機溶媒の酸性溶液又は塩基性溶液中で加水分解されてよい。典型的に、例えば、塩基としてアルカリ金属水酸化物を含有するメタノール溶液又はエタノール溶液のような、塩基性アルコール溶液が使用される。典型的に、加水分解は、室温で行なわれるが、例えば溶液の沸点以下の高温を使用することも可能である。

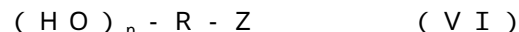
【0039】

式(II)に従う中間化合物は、

以下の一般式：



(式中、 R_f 、及び t は、上で定義される通りである)のフッ素化オレフィンと、以下の式：



(式中、 n は1、2又は3であり、Z及びRは上で定義される通りである)の有機化合物を反応させることにより、調製できる。式(V)に従う化合物は、当該技術分野において周知であり、ペルフルオロ化アルキルビニル化合物類、ビニルエーテル類(特にペルフルオロビニルエーテル類)、及びアリルエーテル類(特にペルフルオロ化アリルエーテル類)のようなフッ素化オレフィン類が挙げられる。式(VI)に従う化合物もまた、当該技術分野において周知であり、及び/又は市販されている。化合物(V)と化合物(VI)の反応は、典型的に、塩基の存在下において行なわれるが、酸性又は中性条件下において反応を行なうことも可能である。好適な塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、及び炭酸リチウムのような炭酸塩類、水酸化物類、アルコレート類(alkoholates)等

が挙げられる。使用される塩基の量は、広く変化してよい。例えば触媒量を使用してよい。一般に、使用される塩基の量は、式(VI)の反応体の量を基準として少なくとも約1又は2重量%であろう。特定の実施形態では、塩基の量は、式(VI)の反応体のモル量の2倍以下であることができる。反応は、典型的に、例えば、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、グライム、ジグライム等のような非プロトン性溶媒中で行なわれる。更なる好適な非プロトン性溶媒類は、DE3828063に開示されている。反応は、典型的に温度0~200、例えば10~150で行なわれる。反応は、一般に、周囲気圧(0.1MPa(1バール))又は2MPa(20バール)以下で行なわれる。反応後、得られる化合物を、蒸留によって単離及び精製してよい。

【0040】

或いは、フッ素化界面活性剤は、上式(V)のフッ素化オレフィンと、ヒドロキシ置換カルボン酸又はスルホン酸、もしくはこれらの塩を反応させることにより、調製されてよい。従って、この実施形態に従うと、式(V)のフッ素化オレフィン、下式：



(式中、nは1、2又は3であり、G及びRは上で定義される通りである)の化合物と反応する。式(V)のフッ素化オレフィンと式(VII)のヒドロキシ化合物との反応は、式(VI)の化合物との反応について上記したのと同じ条件下で行なわれ得る。

【0041】

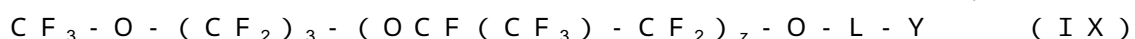
特に好ましい実施形態では、式(I)の1つ以上のフッ素化界面活性剤は、1つ以上のフッ素化モノマー類、特にガス状フッ素化モノマー類の水性乳化重合において使用される。ガス状フッ素化モノマー類とは、重合条件下で気体として存在するモノマー類を意味する。特定の実施形態では、フッ素化モノマー類の重合は、式(I)に従うフッ素化界面活性剤の存在下で始まる、すなわち重合は、フッ素化界面活性剤の存在下で開始される。使用されるフッ素化界面活性剤の量は、固形分の量、粒径等の所望の特性に応じて変化してよい。一般に、フッ素化界面活性剤の量は、重合の水の重量を基準として0.001重量%~5重量%、例えば0.005重量%~2重量%であろう。実用的な範囲は、0.005重量%~1重量%である。重合は、一般にフッ素化界面活性剤の存在下で開始されるが、重合の間、一般には必要ではないが、更なるフッ素化界面活性剤を添加することを除外しない。それにもかかわらず、特定のモノマーを水性エマルション形態で重合に添加するのが望ましい可能性がある。例えば、フッ素化モノマー類、及び特に重合条件下で液体であるペルフルオロモノマー類は、水性エマルションの形態で有利に添加される可能性がある。こうしたモノマー類のこうしたエマルションは、好ましくは、乳化剤として式(I)に従うフッ素化界面活性剤を使用して調製される。

【0042】

本発明の特定の実施形態に従うと、式(I)に従うフッ素化界面活性剤の混合物が使用される。なお更なる実施形態では、式(I)に従うフッ素化界面活性剤又はこれらの混合物を、式(I)に対応しない1つ以上の更なるフッ素化界面活性剤と組み合わせて使用してよい。特定の実施形態では、こうした更なるフッ素化界面活性剤としては、ペルフルオロアルカン酸類、特に6個以下の炭素原子又は4個以下の炭素原子を有するペルフルオロアルカン酸類が挙げられる。更なる実施形態では、こうした更なるフッ素化界面活性剤としては、ペルフルオロ化エーテル類及びペルフルオロ化ポリエーテル類が挙げられる。好適なペルフルオロ化ポリエーテル類としては、次の式(VIII)又は(IX)に従うものが挙げられる：



式中、mは1~6の値を有し、Xはカルボン酸基又はこれらの塩を表す；



式中、zは0、1、2又は3の値を有し、Lは、

-CF(CF₃)-、-CF₂-、及び-CF₂CF₂-から選択される二価結合基を表し、Yは、カルボン酸基又はこれらの塩を表す。?カルボン酸塩類の例としては、ナトリウ

10

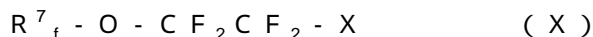
20

30

40

50

ム、カリウム、及びアンモニウム（ NH_4 ）塩が挙げられる。なお更なるポリエーテル類としては、米国特許第3,271,341号；米国公開特許出願2005/0090613、米国特許第4,864,006号；米国特許第4,789,717号、及びEP625526に開示されるものが挙げられる。使用することができるペルフルオロ化エーテル界面活性剤類の例としては、次の一般式：



に従うものが挙げられ、式中、 R_f^7 は、1、2、3又は4個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖のペルフルオロアルキル基を表し、Xはカルボン酸基又はこれらの塩を表す。カルボン酸塩類の例としては、ナトリウム、カリウム、及びアンモニウム（ NH_4 ）塩が挙げられる。

10

【0043】

式（I）に従うフッ素化界面活性剤（単数又は複数）を、1つ以上の更なるフッ素化界面活性剤と混合して使用するとき、式（I）のフッ素化界面活性剤（単数又は複数）は、例えば1：10～100：1の重量比で存在してよい。一般に、こうした混合物を使用するとき、式（I）に従うフッ素化界面活性剤（単数又は複数）は、使用されるフッ素化界面活性剤の全量の少なくとも20重量%、例えば少なくとも30重量%、又は少なくとも51重量%に相当することが好ましいであろう。

【0044】

水性乳化重合は、温度10～150、好ましくは20～110で行なわれてよく、圧力は、典型的に0.2～3MPa（2～30バール）、特に0.5～2MPa（5～20バール）である。反応温度は、分子量分布に影響を与えるように、すなわち広い分子量分布が得られるように、もしくは二峰性又は多峰性の分子量分布が得られるように、重合中に変えてもよい。重合媒質のpHは、広く変化してよく、一般に2～11の範囲である。式（I）のフッ素化界面活性剤の酸性基のpKaを考慮すると、特に他のフッ素化界面活性剤を使用せず、式（I）のフッ素化界面活性剤を使用する場合、少なくとも5のpHが一般に好ましいであろう。それ故に、典型的なpHの範囲は、5～10又は6～10であってよい。

20

【0045】

水性乳化重合は、フッ素化モノマー類のフリーラジカル重合を開始する既知の任意の反応開始剤を包含する反応開始剤によって、典型的に開始される。好適な開始剤としては、ペルオキシド類及びアゾ化合物類及びレドックス系開始剤類が挙げられる。過酸化物反応開始剤の具体例としては、過酸化水素、過酸化ナトリウム又はバリウム、ジアシルペルオキシド、例えばジアセチルペルオキシド、ジスクシニルペルオキシド、ジプロピオニルペルオキシド、ジブチリルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルアセチルペルオキシド、ジグルタル酸ペルオキシド、及びジラウリルペルオキシド、並びに、更なる過酸類、及び例えばアンモニウム、ナトリウム、又はカリウム塩のようなそれらの塩類が挙げられる。過酸類の例としては過酢酸が挙げられる。過酸のエステルも同様に使用することができ、及びそれらの例としては、t-ブチルペルオキシアセテート及びt-ブチルペルオキシピバレートが挙げられる。無機物の例としては、例えば過硫酸類の、過マンガン酸又はマンガン酸もしくは複数のマンガン酸の、アンモニウム-、アルカリ-、又はアルカリ土類塩類が挙げられる。過硫酸塩反応開始剤、例えば過硫酸アンモニウム（APS）は、単独で使用することができ、又は還元剤と組み合わせて使用してもよい。好適な還元剤としては、例えば亜硫酸水素アンモニウム又はメタ重亜硫酸ナトリウムのような亜硫酸水素塩、例えばチオ硫酸アンモニウム、カリウム又はナトリウムのようなチオ硫酸塩、ヒドラジン類、アゾジカルボキシレート類、及びアゾジカルボキシルジアミド（ADA）が挙げられる。使用してよい更なる還元剤としては、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム（ロンガリット（Rongalit）（登録商標））又は米国特許第5,285,002号に開示されるようなフルオロアルキルスルフィナート類が挙げられる。還元剤は、典型的に過硫酸塩反応開始剤の半減期を短くする。加えて、例えば銅、鉄、又は銀塩のような金属塩触媒を添加してよい。反応開始剤の量は、（生成されるべきフルオロポリマー固

30

40

50

形分を基準として) 0.01重量% ~ 1重量%であってよい。一実施形態では、反応開始剤の量は0.05 ~ 0.5重量%である。別の実施形態では、この量は0.05 ~ 0.3重量%であってよい。

【0046】

水性乳化重合系は、緩衝剤類、及び必要であれば、錯体形成剤類又は連鎖移動剤類のような、他の物質を含んでもよい。使用することができる連鎖移動剤類の例としては、ジエチルマロン酸のようなエステル類；ジメチルエーテル、メチル t - ブチルエーテルのようなエーテル類；エタン、プロパン及び n - ペンタンのような1 ~ 5個の炭素原子を有するアルカン類； CCl_4 、 $CHCl_3$ 及び CH_2Cl_2 のようなハロゲン化炭化水素類、並びに $CH_2F - CF_3$ (R134a) のようなヒドロフルオロカーボン化合物類が挙げられる。

10

【0047】

乳化剤としての式(I)に従うフッ素化界面活性剤を使用して重合されてよいフッ素化モノマー類の例としては、テトラフルオロエチレン(TFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、フッ化ビニル(VF)、フッ化ビニリデン(VDF)、部分的に又は完全にフッ素化されたアリルエーテル類、及び部分的に又は完全にフッ素化されたビニルエーテル類のような、フッ素化オレフィン類を包含する部分的に又は完全にフッ素化されたガス状モノマー類が挙げられる。重合は、エチレン及びプロピレンのような非フッ素化モノマーを更に伴ってよい。

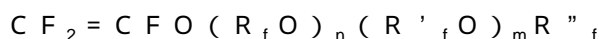
【0048】

本発明に従う水性乳化重合において使用してよいフッ素化モノマー類の更なる例としては、以下の式：

20



に対応するものが挙げられ、式中、 R_f は、1つ以上の酸素原子を含有してよいペルフルオロ化脂肪族基を表す。好ましくは、以下の一般式：



に対応するペルフルオロビニルエーテル類であり、式中、 R_f 及び R'_f は、炭素原子2 - 6個の相違する直鎖又は分枝鎖のペルフルオロアルキレン基であり、m及びnは、独立して0 - 10であり、 R''_f は、炭素原子1 - 6個のペルフルオロアルキル基である、上記式で表されるペルフルオロビニルエーテル類の例としては、ペルフルオロ - 2 - プロポキシプロピルビニルエーテル(PPE-2)、ペルフルオロ - 3 - メトキシ - n - プロピルビニルエーテル、ペルフルオロ - 2 - メトキシ - エチルビニルエーテル、ペルフルオロメチルビニルエーテル(PME)、ペルフルオロ - n - プロピルビニルエーテル(PPE-1)及び

30

$CF_3 - (CF_2)_2 - O - CF(CF_3) - CF_2 - O - CF(CF_3) - CF_2 - O - CF = CF_2$ が挙げられる。

【0049】

なお更に、重合は、例えば過酸化剤硬化反応に参加できる基のような官能基を有するモノマー類を伴ってよい。こうした官能基としては、Br又はIのようなハロゲン並びにニトリル基が挙げられる。本明細書において列記されてよいこうしたモノマー類の具体例としては、以下が挙げられる：

40

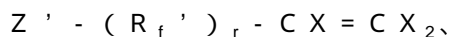
(a) プロモ - 又はヨード - (ペル)フルオロアルキル - (ペル)フルオロビニルエーテル類であって、該フルオロビニルエーテル類は下式：



を有し、式中、各Xは、同一でも異なってもよく、H又はFを表し、ZはBr又はIであり、 R_f は、必要に応じて塩素及び/又はエーテル酸素原子を含有する(ペル)フルオロアルキレン $C_1 - C_{12}$ であり；例えば： $BrCF_2 - O - CF = CF_2$ 、 $BrCF_2CF_2 - O - CF = CF_2$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2 - O - CF = CF_2$ 、 $CF_3CFBrCF_2 - O - CF = CF_2$ 、等のフルオロビニルエーテル類であるモノマー類；並びに

(b) プロモ - 又はヨード含有フルオロオレフィン類であって、該フルオロオレフィン類は、下式：

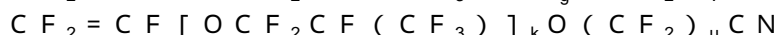
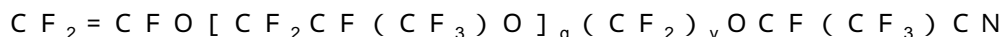
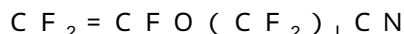
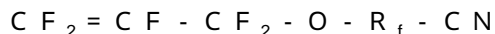
50



を有し、式中、各Xは、独立してH又はFを表し、Z'はBr又はIであり、 R_f' は、必要に応じて塩素原子を含有する $C_1 - C_{12}$ のペルフルオロアルキレンであり、rは0又は1であり；例えばプロトリフルオロエチレン、4 - プロモ - ペルフルオロブテン - 1、及び同種のもの；もしくは1 - プロモ - 2, 2 - ジフルオロエチレン及び4 - プロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、のようなプロモフルオロオレフィンであるフルオロオレフィン類であるモノマー類。

【0050】

使用してよいニトリル含有モノマー類の例としては、次の式：



の1つに対応し、式中、Lは整数2～12を表し；gは整数0～4を表し；kは1又は2を表し；vは整数0～6を表し；uは整数1～6を表し、 R_f はペルフルオロアルキレン又は二価ペルフルオロエーテル基である、ものが挙げられる。ニトリル含有の液状フッ素化モノマー類の具体例としては、ペルフルオロ(8 - シアノ - 5 - メチル - 3, 6 - ジオキサ - 1 - オクテン)、 $CF_2 = CFO(CF_2)_5CN$ 、及び $CF_2 = CFO(CF_2)_3OCF(CF_3)CN$ が挙げられる。

【0051】

水性乳化重合は、完全にフッ素化された骨格鎖を有するペルフルオロポリマー類、並びに部分的にフッ素化されたフルオロポリマー類を包含する様々なフルオロポリマー類を製造するために使用されてよい。また水性乳化重合は、熔融加工可能なフルオロポリマー類、並びに、例えばポリテトラフルオロエチレン及びいわゆる変性ポリテトラフルオロエチレンのような熔融加工が可能でないものをもたらしことができる。重合プロセスは、フルオロエラストマー類並びにフルオロサーモプラスト類を製造するために硬化させることができるフルオロポリマー類を更に産出することができる。フルオロサーモプラスト類は、一般には、はっきりとして目立った、典型的には60～320の範囲の又は100と320と間の融点を有するフルオロポリマー類である。従って、それらは実質的に結晶性の相を有する。フルオロエラストマー類を製造するために使用されるフルオロポリマー類は、典型的に非晶質である及び/又は無視できる量の結晶化度を有するので、これらのフルオロポリマー類に関してはいずれの融点も全く又はほとんど認識できない。

【0052】

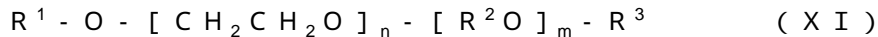
水性乳化重合の結果として、フルオロポリマーの水分散物が生ずる。一般に、重合から直接生ずる分散物中のフルオロポリマーの固形分の量は、重合条件に応じて3重量%と約40重量%との間で変化するであろう。典型的な範囲は、5重量%と30重量%との間、例えば10重量%と25重量%との間である。フルオロポリマーの粒径(体積平均直径)は、典型的に40nmと400nmとの間であり、典型的な粒径は60nmと約350nmとの間である。得られる分散物中の式(I)に従うフッ素化界面活性剤の全量は、分散物中のフルオロポリマー固形分の量を基準として、典型的に0.001重量%と5重量%との間である。典型的な量は0.01～2重量%又は0.02～1重量%であってよい。

【0053】

固形のポリマーが所望される場合、フルオロポリマーは凝析によって分散物から単離されてよい。また、フルオロポリマーが使用されるべき用途の要件に応じて、フルオロポリマーは、任意の熱的に不安定な末端基を安定な CF_3 末端基に変換するように後フッ素化(post-fluorinated)してもよい。例えばEP222945に記載されているように、フルオロポリマーは後フッ素化(post-fluorinated)されてよい。一般にフルオロポリマーは、フルオロポリマーの CF_3 以外の末端基の量が100万個の炭素原子に対して80個未満となるように後フッ素化(post-fluorinated)されるであろう。

【0054】

コーティングの用途のためには、フルオロポリマーの水性分散物が望ましく、したがって、フルオロポリマーは分散物から分離又は凝析される必要はないであろう。例えば、布地の含浸、又は例えば調理器具を製造するための金属基材のコーティングのようなコーティング用途に使用するために適したフルオロポリマー分散物を得るためには、一般には、更なる安定化界面活性剤を添加し及び／又はフルオロポリマー固形分を更に増加させることが望ましいであろう。例えば、アニオン性及び／又は非イオン性安定化界面活性剤を、フルオロポリマー分散物に添加してよい。これらの安定化は、典型的に非フッ素化である。典型的には、これらは、フルオロポリマー固形分に基づいて1～12重量%の量でそれらに添加されるであろう。添加されてよい非イオン性界面活性剤の例としては、下式：



が挙げられ、式中、 R^1 は、少なくとも8個の炭素原子を有する芳香族の炭化水素基又は直鎖もしくは分枝鎖の脂肪族の炭化水素基を表し、 R^2 は、3個の炭素原子を有するアルキレンを表し、 R^3 は、ハロゲン又は $C_1 \sim C_3$ アルキル基を表し、 n は0～40の値を有し、 m は0～40の値を有し、及び $n + m$ の合計は少なくとも2である。上式(XI)において、 n 及び m で指標される構成単位は、ブロックとして出現してよく、又は、それらは、交互配置もしくはランダム配置で存在してよいことが理解されるであろう。上式(XI)に従う非イオン性界面活性剤の例としてはブランド名トリトン(登録商標)として市販されているようなエトキシ化 p -イソオクチルフェノールのようなアルキルフェノールオキシエチラート類が挙げられ、例えばトリトン(TRITON)(登録商標)X100(エトキシ単位の数約10)又はトリトン(登録商標)X114(エトキシ単位の数約7～8)が挙げられる。なお更なる例としては、上式(XI)中の R^1 が炭素原子4～20個のアルキル基を表し、 m が0であり、 R^3 が水素であるものが挙げられる。それらの例としては、約8個のエトキシ基でエトキシ化されたイソトリデカノールが挙げられ、これはゲナポール(GENAPOL)(登録商標)X080としてクラリアント社(Clariant GmbH)から市販されている。親水性部分がエトキシ基及びプロポキシ基のブロックコポリマーを含む式(XI)に従う非イオン性界面活性剤類を、同様に使用してよい。このような非イオン性界面活性剤類は、商標ゲナポール(GENAPOL)(登録商標)PF40及びゲナポール(登録商標)PF80として、クラリアント社(Clariant GmbH)から市販されている。

【0055】

分散物中のフルオロポリマー固形分の量は、必要又は所望に応じて30重量%と70重量%との間の量に濃縮化(upconcentrated)されてよい。限外濾過及び熱的な濃縮化(upconcentration)を包含する既知の任意の濃縮化(upconcentration)技術を用いてもよい。

【0056】

本発明は更に、以下の実施例を参照して例示されるが、本発明をこれらに限定することを意図しない。

【実施例】

【0057】

試験方法

固形分含有量の測定

試料に30分で250℃まで温度をかけることで、固形分含有量の測定を行なった。

【0058】

粒径の測定

マルヴァーン(Malvern)1000HASゼータタイザー(Zetasizer)を使用して、非弾性光散乱により粒径を測定した。報告される粒径は体積平均直径である。

【0059】

メルトフローインデックス(MFI)の測定

DIN53735、ISO12086、又はASTM D-1238に従って、5.0kgの支持体重量で、メルトフローインデックス(MFI)を測定した。特に明記しない

限り、温度 265 を適用した。本明細書で引用される M F I は、直径 2.1 mm 及び長さ 8.0 mm の規格化された押出成形金型を用いて得られた。

【0060】

(実施例 1) : $C_3F_7-O-C_2HF_3-OC_6H_4COO^-Li^+$ の合成
 ペルフルオロプロピルビニルエーテル (P P V E - 1) 105 g を、アセトニトリル 1400 mL、4-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル 106 g、及び K_2CO_3 97 g の混合物に滴下した；温度を 25 ~ 30 に維持した。P P V E - 1 を完全に添加した後、反応混合物を更に 1 時間攪拌した。溶媒をストリップングした後、メチルエステル物 $C_3F_7-O-C_2HF_3-O-C_6H_4-COOCH_3$ (1) を、減圧下で蒸留した (0.3 kPa (3 ミリバール)、沸点 97 - 102)；収率 64% (1)。

10

【0061】

(1) の 10 重量%メタノール溶液と 5% $LiOH$ 水溶液とを攪拌し、(1) を Li^+ 塩に変換した。(1) の Li 塩の 30% 溶液が得られるまで、メタノール/水を蒸留により除去した；重合に使用する前の Li 塩水溶液のメタノール含有量は、100 ppm 未満であった。

【0062】

(実施例 2) : $C_3F_7-O-C_2HF_3-O-CH_2-COO^-NH_4$ の合成
 テトラヒドロフラン 320 mL、ヒドロキシ酢酸メチルエステル 40 g、及び P P V E - 1 118 g の混合物を 0 に冷却し、 KOH 粉末 27 g を少しずつ添加する - KOH の添加の間、反応混合物は 60 まで温度上昇した。 KOH の添加後、反応混合物全体を 25 で 6 時間攪拌する。沈殿した塩を濾過により分離し、水 300 mL に溶解した後、(濃) H_2SO_4 57 g で処理する。得られた混合物は、二層に分離する；下相は、 $C_3F_7-O-C_2HF_3-O-CH_2-COOH$ (2)、86 g (56%) である。

20

【0063】

蒸留した酸 (2) (沸点 125、2 kPa (20 ミリバール)) を、25% 水性アンモニア溶液で中和し、(2) の 30% 水溶液を得る。

【0064】

比較実施例 1 : A P F O による T H V の重合

ペルフルオロオクタン酸アンモニウム (A P F O) 2 g を含有する脱イオン水 28 L を、 $NaOH$ 100 g 及び $CuSO_4$ 0.1 mg と共に、50 L 重合容器に供給した。空気を交互排気 (alternating evacuation) によって除去し、窒素を 0.4 MPa (4 バール) まで圧入した。次に、容器に、0.64 MPa (6.4 バール) の H F P、0.52 MPa (5.2 バール) の V D F、0.37 MPa (3.7 バール) の T F E、及び 0.01 MPa (0.1 バール) のエタンを圧入した。容器内の温度を 70 に調整する。容器に、脱イオン水 100 mL に溶解した過硫酸アンモニウム (A P S) 36 g を含有する水溶液、及び脱イオン水 50 mL 中の $Na_2S_2O_5$ 6 g の溶液をポンプ注入することにより重合を開始した。攪拌速度は 25.1 ラジアン/秒 (240 rpm) であった。T F E、H F P、及び V D F を一定比率 1 : 0.455 : 0.855 で供給することによって、重合温度及び圧力を一定に維持した。T F E 3.5 kg を消費したら、モノマー供給を終了すること、及び攪拌速度を低下することにより、重合を停止した。容器をガス抜きし、得られた分散物を排出した。このようにして、得られた分散物の固形分含有率は 23% であり、粒径は約 271 nm であった。

30

40

【0065】

(実施例 3) : 実施例 1 からの乳化剤による T H V の重合

実施例 1 の乳化剤 2 g を含有する脱イオン水 28 L を、 $NaOH$ 100 g 及び $CuSO_4$ 0.1 mg と共に、50 L 重合容器に供給した。空気を交互排気 (alternating evacuation) によって除去し、窒素を 0.4 MPa (4 バール) まで圧入した。次に、容器に、0.64 MPa (6.4 バール) の H F P、0.52 MPa (5.2 バール) の V D F、0.37 MPa (3.7 バール) の T F E、及び 0.01 MPa (0.1 バール) のエタンを圧入した。容器内の温度を 70 に調整する。容器に、脱イオン水 100 mL 中に

50

溶解したAPS 36 gを含有する水溶液、及び脱イオン水50 mL中の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 6 gの溶液をポンプ注入することにより重合を開始した。攪拌速度は25.1ラジアン/秒(240 rpm)であった。TFE、HFP、及びVDFを一定比率1:0.455:0.855で供給することによって、重合温度及び圧力を一定に維持した。TFE 3.5 kgを消費したら、モノマー供給を終了すること、及び攪拌速度を低下することにより、重合を停止した。容器をガス抜きし、得られた分散物を排出した。このようにして得られた分散物の固形分含有率は22%であり、粒径は約226 nmであった。MFI(265/5 kg)は0.04であった。

【0066】

(実施例4): 実施例2からの乳化剤によるTHVの重合

10

実施例2の乳化剤2 gを含有する脱イオン水28 Lを、NaOH 100 g及び CuSO_4 0.1 mgと共に50 L重合容器に供給した。空気を交互排気(alternating evacuation)によって除去し、窒素を0.4 MPa(4バール)まで圧入した。次に、容器に、0.64 MPa(6.4バール)のHFP、0.52 MPa(5.2バール)のVDF、0.37 MPa(3.7バール)のTFE、及び0.01 MPa(0.1バール)のエタンを圧入した。容器中の温度を70℃に調節した。容器に、脱イオン水100 mLに溶解したAPS 36 gを含有する水溶液、及び脱イオン水50 mL中の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 6 gの溶液をポンプ注入することにより重合を開始した。攪拌速度は25.1ラジアン/秒(240 rpm)であった。TFE、HFP、及びVDFを一定比率1:0.455:0.855で供給することによって、重合温度及び圧力を一定に維持した。TFE 3.5 kgを消費したら、モノマー供給を終了すること、及び攪拌速度を低下することにより、重合を停止した。容器をガス抜きし、得られた分散物を排出した。このようにして得られた分散物の固形分含有率は22%であり、粒径は約248 nmであった。MFI(265/5 kg)は0.1であった。

20

【0067】

生体蓄積の測定

実施例2からの乳化剤を、ラットにおける薬物動態試験を用いて尿クリアランス(消失)に関して評価した。目的は、尿の排出を介して排泄される親化合物の総量を測定し、排泄の速度を見積もることであった。この研究は、IACUC(研究機関内の動物の管理及び使用に関する委員会(Institutional Animal Care and Use Committees))によって承認され、スリーエム社(3M Company)のAALAC(実験動物管理認定協会(Association for Assessment and Accreditation of Laboratory Animal Care))-認定施設において行われた。

30

【0068】

この研究では、研究開始の時点で6~8週齢及び体重およそ200~250 gの雄のスピローグドーリー(Sprague Dawley)ラットを使用した。表2の試験化合物を、ラットに体重1 kg当たり73マイクロモルの投与量で投与した(試験化合物当たりN=3匹の動物)。全ての試験化合物を、滅菌脱イオン水中で調製し、経口摂食によりラットに与えた。試験化合物の投与後、0~6時間、6~24時間、24~48時間、及び72~96時間で尿を収集できるように、ラットを代謝ケージ中で個々に飼育した。研究を通して、毒性の臨床的徴候に関して、動物を観察した。各研究の終了時(投与後96時間)に全体の剖検を行い、各動物からの血清及び肝臓のサンプルを保存した。

40

【0069】

各動物についての各時間点における各尿サンプルについて、親化合物又はそれらの代謝産物の濃度を、内部添加標準物質を基準にして、フッ素NMRによって定量的に測定した。

【0070】

上記の試験に従って得られた生体蓄積データを下記の表2に報告する。

【0071】

【表 1】

表2

	T _{1/2} (時間)	回収% (96時間)	化合物関連の影響
APFO	約550	6	肝腫大
実施例2	13*	65*	—

【0072】

*尿中に親化合物が観察されない。T_{1/2}及び回収率は、主要代謝産物 - C₃F₇-O-CHFCOO⁻の排出を基準とする。T_{1/2}は腎臓での消失半減期であり、除去速度がおよそ指数関数的である場合に、生体系における特定の物質の量が生物過程によってその値の2分の1に減少するのに必要とされる時間である。これらの実施例では、T_{1/2}の値は、指数関数的最小2乗曲線適合法 ($y = A e^{-Bx}$ 及び $T_{1/2} = 0.693 / B$) により計算され、ここで y は尿中の目標物質の濃度を表し、x は時間 (h) を表す。

フロントページの続き

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 ケーニヒスマン, ハーバート

ドイツ連邦共和国, ディー - 4 1 4 5 3 ノイス, カール - シュルツ - シュトラーセ 1

(72)発明者 ジップリス, ティルマン シー.,

ドイツ連邦共和国, ディー - 4 1 4 5 3 ノイス, カール - シュルツ - シュトラーセ 1

(72)発明者 カスパー, ハラルド

ドイツ連邦共和国, ディー - 4 1 4 5 3 ノイス, カール - シュルツ - シュトラーセ 1

(72)発明者 ユルゲンス, ミハエル

ドイツ連邦共和国, ディー - 4 1 4 5 3 ノイス, カール - シュルツ - シュトラーセ 1

(72)発明者 ロッハス, カイ エイチ.,

ドイツ連邦共和国, ディー - 4 1 4 5 3 ノイス, カール - シュルツ - シュトラーセ 1

(72)発明者 マウラー, アンドレアス, アール.

ドイツ連邦共和国, ディー - 4 1 4 5 3 ノイス, カール - シュルツ - シュトラーセ 1

(72)発明者 ヒンザー, クラウス

ドイツ連邦共和国, ディー - 4 1 4 5 3 ノイス, カール - シュルツ - シュトラーセ 1

(72)発明者 フリン, リチャード., エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7 スリーエム センター

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開昭55 - 116799 (JP, A)

特表2005 - 522541 (JP, A)

特開2003 - 119204 (JP, A)

特開2002 - 308913 (JP, A)

H. Kokelenberg, R. Ppollet, A New Type of Fluortensides, based on the Addition of Nucl
eophiles to Chlorotrifluoroethylene and Hexafluoropropylene, Tensides Detergents, ドイ
ツ, 1985年 4月23日, Tensides Detergents, pp.22-27

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00-2/60

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)