

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年3月6日 (06.03.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/026393 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 53/21 (2006.01) C07C 53/50 (2006.01)  
B01F 17/52 (2006.01) C08F 2/24 (2006.01)  
C07C 51/04 (2006.01) C08F 14/18 (2006.01)  
C07C 51/58 (2006.01)

磯原町上相田 831-2 ユニマテック株式会社内  
Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2007/064074

(22) 国際出願日:

2007年7月17日 (17.07.2007)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2006-231587 2006年8月29日 (29.08.2006) JP

(74) 代理人: 吉田俊夫, 外 (YOSHIDA, Toshio et al.); 〒  
1410021 東京都品川区上大崎一丁目 1-4 ミルーム  
白金台 401 吉田特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,  
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 補正書・説明書

(54) Title: POLYFLUOROALKANE CARBOXYLIC ACID (SALT) AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: ポリフルオロアルカンカルボン酸(塩)およびその製造法

(57) Abstract: A polyfluoroalkanecarboxylic acid represented by the general formula:  $C_nF_{2n+1}(CH_2CF_2)_m(CF_2CF_2)_{l-1}CF_2COOM$  ( $M$ : an alkali metal, a  $NH_4$  group, H; n: 1 to 6; m: 1 to 4; l: 1 or 2) can be produced by the hydrolysis of a polyfluoroalkanecarboxylic acid fluoride represented by the general formula:  $C_nF_{2n+1}(CH_2CF_2)_m(CF_2CF_2)_{l-1}CF_2COF$ , and a salt thereof can be formed in the form of an alkali metal salt or a  $NH_4$  salt. The polyfluoroalkanecarboxylic acid (salt) can act effectively as a surfactant having excellent monomer-emulsifying properties and latex-stabilizing properties when used as an emulsifying agent or a dispersing agent in the polymerization of a fluorinated monomer, or can act effectively as a surfactant capable of increasing the solubility of a micelle of a fluorinated monomer such as vinylidene fluoride when used as an emulsifying agent or a dispersing agent in the homopolymerization or copolymerization of vinylidene fluoride.

(57) 要約: 一般式  $C_nF_{2n+1}(CH_2CF_2)_m(CF_2CF_2)_{l-1}CF_2COOM$  ( $M$ : アルカリ金属、 $NH_4$ 基、H、n: 1~6、m: 1~4、l: 1または2)で表わされるポリフルオロアルカンカルボン酸が、一般式  $C_nF_{2n+1}(CH_2CF_2)_m(CF_2CF_2)_{l-1}CF_2COF$  で表わされるポリフルオロアルカンカルボン酸フルオライドを加水分解反応することによって製造され、そのカルボン酸塩はアルカリ金属塩または $NH_4$ 塩として形成される。得られたポリフルオロアルカンカルボン酸(塩)は、含フッ素モノマーの重合反応に乳化剤または分散剤として用いた場合、そのモノマー乳化性やラテックス安定性にすぐれた界面活性剤として、またフッ化ビニリデンの単独重合反応または共重合反応に乳化剤または分散剤として用いた場合、フッ化ビニリデン等の含フッ素モノマーのミセル溶解を高め得る界面活性剤として有効に使用される。

WO 2008/026393 A1

## 明 細 書

### ポリフルオロアルカンカルボン酸(塩)およびその製造法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリフルオロアルカンカルボン酸(塩)およびその製造法に関する。さらに詳しくは、含フッ素モノマー重合反応時の界面活性剤等として有効に用いられるポリフルオロアルカンカルボン酸(塩)およびその製造法に関する。

#### 背景技術

[0002] 一般式 RfCOOM (Rf:パーフルオロアルキル基、M:アルカリ金属、アンモニウム基または水素原子)で表わされるフッ素系界面活性剤は、含フッ素モノマーの乳化重合において広く用いられている。その中の一つであり、またその代表的な例でもあるパーフルオロオクタン酸(塩) $C_7 F_{15} COOM$ は、モノマー乳化性、ラテックス安定性および塩析後の洗浄のし易さの点で、非常にすぐれた界面活性剤であることが知られている。

[0003] しかしながら、過フッ素化された化合物は、自然環境中で分解され難く、またパーフルオロオクタン酸(塩)によって代表される $C_8$ 過フッ素化化合物は、人(ヒト)体内への残留性が著しいことが昨今明らかになっている。環境分解性を付与する手段として、界面活性剤化合物の過フッ素化された疎水性基中に水素化された部分を形成せしめることが考えられる。また、分解物の環境残留性を弱める手段として、疎水性基をRfC<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>-(Rf:炭素数1~7のパーフルオロアルキル基、n:1~7、m:1以上の整数)のように、連続する過フッ素化された炭素原子が8未満となるように炭化水素鎖があることが望ましいと考えられる。

[0004] また、乳化重合反応時における界面活性剤の挙動についてみると、パーフルオロアルキルエタンスルホン酸(塩)F(CF<sub>2</sub>CF<sub>2n</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M (M:1価のカチオン、n:2~8)をテトラフルオロエチレン共重合時の分散剤として使用することが提案されているが、この分散剤化合物は重合反応時に連鎖移動を起こすため、生成テトラフルオロエチレン共重合体が低分子量化するのを避けることが困難である。

特許文献1:USP 4, 380, 618

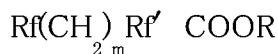
[0005] 重合反応時の連鎖移動性の低い含水素フッ素系界面活性剤として、一般式  $Rf(CH_2)_m Rf' COOM$  ( $Rf$ :炭素数3~8のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルコキシル基、 $Rf'$ :炭素数1~4の直鎖状または分枝状パーフルオロアルキレン基、M: $NH_4$ 、Li、Na、KまたはH、m:1~3)で表わされる部分的にフッ素化された含水素フッ素系界面活性剤が、フッ素化されたモノマーの重合に使用され、高い分子量がテトラフルオロエチレンの単独重合において達成できるとされている。

特許文献2:特開平10-212261号公報

[0006] かかる含水素フッ素系界面活性剤化合物は、一般式  $Rf(CH_2)_x CH=CX_2$  (X:HまたはF)で表わされるフルオロアルキルエチレンまたはフルオロアルコキシエチレンを、一般式  $IRf' COOR$  で表わされるヨウ素化エステルと反応させ、一般式



で表わされる含ヨウ素中間体エステルとし、これを還元して一般式



で表わされるエステルを形成させ、これを塩基による加水分解および酸による中和反応させることにより合成されている。このような一連の工程において、基質がアルカリ加水分解による過程で塩基性環境に曝されるため、脱フッ化水素化反応による二重結合の生成などの副反応をひき起し易い。

[0007] また、この含水素フッ素系界面活性剤を乳化剤として含フッ素モノマーの重合反応に用いた場合、そのモノマー乳化性やラテックス安定性はパーフルオロオクタン酸(塩)乳化剤よりも劣っている。それに加えて、この界面活性剤をフッ化ビニリデンの単独重合反応または共重合反応に乳化剤として用いた場合、モノマーであるフッ化ビニリデンのミセル溶解性が低いため重合反応が非常に遅いばかりではなく、得られたポリマーのラテックス安定性が悪く、重合反応中にポリマーが析出することもある。

## 発明の開示

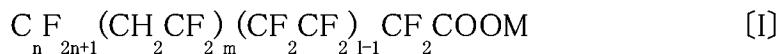
### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、含フッ素モノマーの重合反応に乳化剤または分散剤として用いた場合、そのモノマー乳化性やラテックス安定性にすぐれた界面活性剤として、またフッ化ビニリデンの単独重合反応または共重合反応に乳化剤または分散剤として用

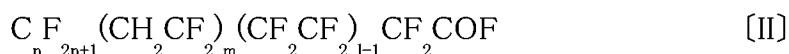
いた場合、フッ化ビニリデン等の含フッ素モノマーのミセル溶解を高め得る界面活性剤として有効に使用し得るポリフルオロアルカンカルボン酸(塩)およびその製造法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明によって、一般式



(ここで、Mはアルカリ金属、アンモニウム基または水素原子であり、nは1～6の整数であり、mは1～4の整数であり、lは1または2である)で表わされるポリフルオロアルカンカルボン酸またはその塩が提供され、かかるポリフルオロアルカンカルボン酸は、一般式



(ここで、nは1～6の整数であり、mは1～4の整数であり、lは1または2である)で表わされるポリフルオロアルカンカルボン酸フルオライドを加水分解反応することによって製造され、そのカルボン酸塩は常法によってアルカリ金属塩またはアンモニウム塩として形成される。

### 発明の効果

[0010] 本発明に係るポリフルオロアルカンカルボン酸(塩)は、炭素数が1～6のパーフルオロアルキル基で形成されているため、その分解物の環境残留性が弱められるばかりではなく、フッ素化されていない炭化水素(-CH<sub>2</sub>-)シーケンスを有することで、環境中で分解されあるいは人体内で代謝された際、パーフルオロオクタン酸(塩)よりも短い分解物となり、結果として環境または人体内残留性の弱い含フッ素界面活性剤として使用することができる。

[0011] また、それを塩の形で含フッ素モノマーの乳化重合反応時の乳化剤またはけん渦重合反応時の分散剤として用いたとき、疎水性基構造内にフッ化ビニリデン-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-シーケンスを含んでおり、それによってモノマーの高い乳化安定性やラテックス安定性を実現し、またフッ化ビニリデン等の含フッ素モノマーのミセル溶解性を高め、重合反応を促進させるため、より分子量の高い含フッ素ポリマーを得ることを可能とさせる。特に、水素引き抜き性の強いフッ化ビニリデンの単独重合においても、連鎖移動に

よる分子量の低下が確認されない。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0012] 一般式[I]で表わされるポリフルオロアルカンカルボン酸(塩)は、一般式[II]で表わされるポリフルオロアルカンカルボン酸フルオライドを加水分解反応してカルボン酸とし、その塩はこのカルボン酸を常法によってアルカリ金属塩またはアンモニウム塩として形成することにより製造される。
- [0013] この反応の製造原料として用いられるポリフルオロアルカンカルボン酸フルオライド[II]は、一般式

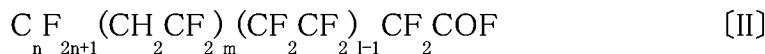


で表わされる末端ヨウ素化ポリフルオロアルカンを酸化物で酸化反応することによつて製造される。この末端ヨウ素化ポリフルオロアルカン[III]は、一般式



で表わされる末端ヨウ素化ポリフルオロアルカンを、過酸化物開始剤の存在下で、好ましくは低温で分解する過酸化物開始剤を用いることにより80°C以下の温度で、さらにテトラフルオロエチレンと反応させることにより製造される。

- [0014] 末端ヨウ素化ポリフルオロアルカン[IV]にさらにテトラフルオロエチレンを反応させて得られる末端ヨウ素化ポリフルオロアルカン[III]の一般式において、l=t+rであって、tは0または正の整数で出発原料中のテトラフルオロエチレン骨格の数であり、rは正の整数で反応により付加したテトラフルオロエチレン骨格の数である。なお、本発明においては、好ましくはlが1または2のものが分離された上で用いられる。
- [0015] この末端ヨウ素化ポリフルオロアルカン[III]を酸化物、例えば発煙硫酸、発煙硝酸等、好ましくは発煙硫酸で酸化反応させることにより、ポリフルオロアルカンカルボン酸フルオライド



を形成させる。酸化反応は、例えば濃硫酸に酸化剤として作用するSO<sub>3</sub>を約20～60%吸収させた発煙硫酸を用いた場合、上記化合物[III]に対しSO<sub>3</sub>換算で約1～10倍、好ましくは約1.2～6倍当量程度の発煙硫酸をゆっくりと滴下し、約50～100°Cで約12～48時間程度反応させることにより行われ、反応終了後反応混合物を冷却し静置し

て、カルボン酸フルオライドを主として含有する有機相と発煙硫酸を主として含有する無機相とを分離し、その有機相を精留することにより、高純度のカルボン酸フルオライド[II]を得ることができる。

- [0016] 得られたカルボン酸フルオライド[II]の加水分解反応は、そこに水または水溶性有機溶媒水溶液等を加えることにより容易に行うことができる。得られたポリフルオロアルカンカルボン酸は、そこに水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液、アンモニア水溶液等と接触させるという一般的な方法によって、容易にアルカリ金属塩やアンモニウム塩を形成せしめる。
- [0017] 本発明に係るポリフルオロアルカンカルボン酸塩は、含フッ素モノマーの乳化重合反応時の乳化剤またはけん濁重合反応時の分散剤として好適に用いられる。例えば、この界面活性剤をフッ化ビニリデンの重合反応時に用いた場合には、重合条件下でのフッ化ビニリデンの界面活性剤水溶液中への溶解量を増加させることができる。
- [0018] この界面活性剤の存在下で乳化重合またはけん濁重合される含フッ素モノマーとしては、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、炭素数が1～3のアルキル基を有するパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)等が例示され、これらの含フッ素モノマーは1種または2種以上が重合反応に供せられ、単独重合体または共重合体を形成させる。含フッ素モノマーは、フッ素非含有モノマー、例えばプロピレン、エチレン等との共重合体を形成させることもできる。
- [0019] 重合反応に際しては、この界面活性剤は乳化重合反応時の乳化剤あるいはけん濁重合時の分散剤として、水または水溶性アルコール等を添加した水性媒体に対して約0.05～5重量%、好ましくは約0.2～1重量%の割合で用いられる。重合反応は、好ましくは水溶性重合開始剤またはそれとレドックス系を形成させた重合開始剤の存在下で行われる。得られた反応混合物は、そこに金属塩水溶液等を添加して凝析させ、水洗、乾燥させて、所望の含フッ素モノマーの単独重合体または共重合体として得ることができる。

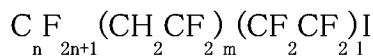
## 実施例

- [0020] 次に、実施例について本発明を説明する。

## [0021] 参考例1(原料化合物の合成例)

$\text{CF}_3(\text{CF})_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$  [ $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{H}_2\text{I}$ ] (純度99.5%)600gを容量1200mlのオートクレーブ中に入れ、その内温を昇温させて50°Cになつたら、 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{H}_2\text{I}$  300gに溶解した過酸化物系開始剤(化薬アクゾ製品パーカドックス16)1.35gを加え、内温が55°Cになつたら、テトラフルオロエチレンを0.2~0.3MPaの圧力を保ちながら分添し、分添量150gを分添した後、55~74°Cで1時間エージングして反応を終了させた。反応終了後冷却して、1010gの生成物を混合物として回収した。

## [0022] 得られた生成物のガス・クロマトグラフィー(GC)による分析結果は、次の表1に種々のn、m、l(t+r)値を有する、一般式



で表わされる化合物のGC%として示される。なお、残りの1.7GC%は、構造不明の不純物である。

表1

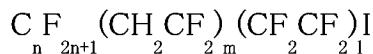
n	m	l(t+r)	原料	生成物
4	1	0	99.5	44.7
4	1	1		37.1
4	1	2		12.0
4	1	3		3.5
4	1	4		0.8
4	1	5		0.2

## [0023] 上記反応混合物(生成物)の内、n=4、m=1、l=1の化合物を、蒸留(沸点54°C／0.4kPa)によって分離し、実施例1の原料物質として用いた。

## [0024] 参考例2(原料化合物の合成例)

参考例1において、原料および開始剤溶媒をそれぞれ  $\text{CF}_3(\text{CF})_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$  (純度99.7%)に変更し、またテトラフルオロエチレン分添量210gに変更し、1075gの生成物を混合物として回収した。

## [0025] 得られた生成物のガス・クロマトグラフィー(GC)による分析結果は、次の表2に種々のn、m、l(t+r)値を有する、一般式



で表わされる化合物のGC%として示される。なお、残りの1.1GC%は、構造不明の不純物である。

表2

<u>n</u>	<u>m</u>	<u>l(t+r)</u>	<u>原料</u>	<u>生成物</u>
4	2	0	99.7	12.1
4	2	1		32.2
4	2	2		45.8
4	2	3		8.8

[0026] 上記反応混合物(生成物)の内、n=4、m=2、l=2の化合物を、蒸留(沸点88～92°C／0.4kPa)によって分離し、実施例4の原料物質として用いた。

#### [0027] 実施例1

容量200mlのガラス製反応器に、 $\text{CF}_3(\text{CF})_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)\text{I}$ (純度99.8%)30gを仕込み、30重量% $\text{SO}_3$ 吸収発煙硫酸90g(原料化合物に対する $\text{SO}_3$ 当量比5.8)をゆっくりと滴下した後60°Cに加熱し、約24時間反応させた。反応終了後、反応混合物を冷却し静置して、カルボン酸フルオライドを主として含有する有機相と発煙硫酸を主として含有する無機相とに分離させた。約10gの有機相を精留し、沸点60°C/13.5kPaの高純度カルボン酸フルオライド  $\text{CF}_3(\text{CF})_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{CF COF}$  3.2g(収率27%、純度97%)を得た。

$^1\text{H-NMR}[(\text{CD}_3)_2\text{CO}, \text{TMS}]$

$\delta$  (ppm): 3.57( $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$ )

$^{19}\text{F-NMR}[(\text{CD}_3)_2\text{CO}, \text{C}_6\text{F}_6]$

$\delta$  (ppm): +27.5(CFO)

-80.2( $\text{CF}_3$ )

-110.2( $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$ )

-118.3( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ )

-122.4、-125.3( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ )

[0028] このカルボン酸フルオライドに水を加え、攪拌することにより、定量的にカルボン酸

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{COOH}$ が得られた。

$^1\text{H-NMR}[(\text{CD}_3)_2\text{CO}, \text{TMS}]$

$\delta$  (ppm): 3.45( $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$ )

13.8( $\text{CF}_2\text{COOH}$ )

$^{19}\text{F-NMR}[(\text{CD}_3)_2\text{CO}, \text{C}_6\text{F}_6]$

$\delta$  (ppm): -80.2( $\text{CF}_3$ )

-110.6, -111.9( $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$ )

-119.8( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ )

-122.7, -124.8( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ )

また、このカルボン酸に25重量%アンモニア水を加え、攪拌することにより、定量的に

カルボン酸アンモニウム塩 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ が得られた。

#### [0029] 実施例2

攪拌機を有する、容量1Lのステンレス鋼製圧力反応器の反応器内温度を40°Cに保ちつつ、圧力が30kgf/cm<sup>2</sup>・G(2.94MPa・G)になる迄フッ化ビニリデンを導入した。このときのフッ化ビニリデンの導入量は74.7gなので、空間量500ml換算では37.3gのフッ化ビニリデン量となる。次いで、容器内を脱気し、上記実施例1で得られたカルボン酸アンモニウム塩2.8gを溶解した水溶液500mlを仕込む。反応器内温度を40°Cに保ちつつ、攪拌しながら圧力が30kgf/cm<sup>2</sup>・G(2.94MPa・G)になる迄フッ化ビニリデンを導入した。このときのフッ化ビニリデン導入量は69.9gであり、溶液でみたされていない500mlの空間には37.3gのフッ化ビニリデンが存在する筈なので、この温度および圧力条件下でのカルボン酸アンモニウム塩水溶液に対するフッ化ビニリデンの溶解量を算出すると、その値は69.9-37.3=32.6gであった。

[0030] なお、このカルボン酸アンモニウム塩を用いない、同じ温度および圧力条件下での水に対するフッ化ビニリデンの溶解量は、30.0gであった。また、このカルボン酸アンモニウム塩の代わりにパーフルオロオクタン酸アンモニウム  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$  を用いた水溶液に対する、同じ温度および圧力条件下でのフッ化ビニリデンの溶解量は28.8gであった。

#### [0031] 実施例3

攪拌機を有する、容量1Lのステンレス鋼製圧力反応器に、水550ml、 $\text{Na HPO}_2 \cdot 4$  1.2g、イソプロパノール0.12gおよび前記実施例1で得られたカルボン酸アンモニウム塩2.8gを仕込み、脱気した後、反応器内温度を80°Cに保ちつつ、攪拌しながら、圧力が2.5kgf/cm<sup>2</sup>・G(2.45MPa・G)になる迄フッ化ビニリデンを導入した。

[0032] そこに、水50ml中に溶解させた過硫酸アンモニウム0.24gを仕込み、重合反応を開始させた。重合反応中は、フッ化ビニリデンを追加導入することで、反応器内圧力を2.4～25kgf/cm<sup>2</sup>・G(2.35～2.45MPa・G)に保った。重合開始剤添加108分後、導入したフッ化ビニリデンの総量が220gになった時点で反応器を冷却し、乳化重合反応を停止させ、反応混合物に0.5重量%MgCl<sub>2</sub>水溶液を添加し、凝析させた。

[0033] 固体状の重合体を蒸留水で洗浄し、ロ過した後、80°Cで真空乾燥を行い、190gのフッ化ビニリデン単独重合体を得た。このフッ化ビニリデン単独重合体は、5kgの重りを有する230°Cのメルトイインデックス装置内で、0.123g/10分の押出速度で押し出された。また、ジメチルホルムアミドを用いて、35°Cで測定されたフッ化ビニリデン重合体の極限粘度[η]は、1.68であった。

[0034] 参考例3( $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ を用いた参考重合例)

実施例3において、カルボン酸アンモニウム塩としてペーフルオロオクタン酸アンモニウム $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ の同量を用い、フッ化ビニリデン導入時間を113分間(220g)に変更し、188gのフッ化ビニリデン単独重合体を得た。このフッ化ビニリデン単独重合体の押出速度は0.152g/10分で、また極限粘度[η]は、1.49であった。

[0035] 実施例4

実施例1において、 $\text{CF}_3(\text{CF})_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)\text{I}$ の代わりに $\text{CF}_3(\text{CF})_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$ が同量用いられ、また30重量% $\text{SO}_3$ 吸収発煙硫酸量が70g(原料化合物に対する $\text{SO}_3$ 当量比6)に変更されて、合成反応を行い、沸点93°C/13.5kPaの $\text{CF}_3(\text{CF})_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CF COF}$  7.9g(収率28%)を得た。

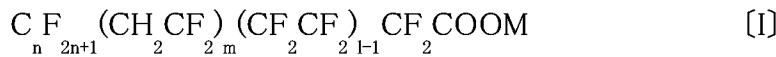
[0036] このカルボン酸フルオライドに水を加え、攪拌することにより、定量的にカルボン酸 $\text{CF}_3(\text{CF})_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CF COOH}$ が得られた。また、このカルボン酸に25重量%アンモニア水を加え、攪拌することにより、定量的にカルボン酸アンモニウム塩 $\text{CF}_3(\text{CF})_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CF COONH}_4$ が得られた。

## [0037] 実施例5

実施例2において、カルボン酸アンモニウム塩として実施例4で得られたものを用いたところ、カルボン酸アンモニウム塩水溶液に対するフッ化ビニリデンの溶解量は30.8gであった。

## 請求の範囲

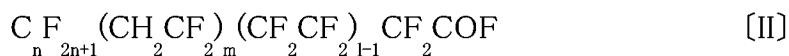
[1] 一般式



(ここで、Mはアルカリ金属、アンモニウム基または水素原子であり、nは1～6の整数であり、mは1～4の整数であり、lは1または2である)で表わされるポリフルオロアルカンカルボン酸またはその塩。

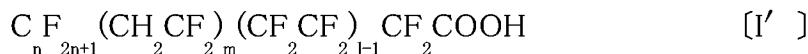
[2] 含フッ素モノマーの乳化重合反応時の乳化剤またはけん濁重合反応時の分散剤として用いられる請求項1記載のポリフルオロアルカンカルボン酸またはその塩。

[3] 一般式



(ここで、nは1～6の整数であり、mは1～4の整数であり、lは1または2である)で表わされるポリフルオロアルカンカルボン酸フルオライド。

[4] 請求項3記載のポリフルオロアルカンカルボン酸フルオライド[II]を加水分解反応させることを特徴とする、一般式



(ここで、nは1～6の整数であり、mは1～4の整数であり、lは1または2である)で表わされるポリフルオロアルカンカルボン酸の製造法。

[5] 一般式



(ここで、nは1～6の整数であり、mは1～4の整数であり、lは1または2である)で表わされる末端ヨウ素化ポリフルオロアルカンを酸化剤によって酸化反応させることを特徴とする、請求項3記載のポリフルオロアルカンカルボン酸フルオライドの製造法。

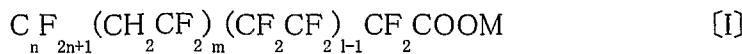
[6] 酸化剤が発煙硫酸である請求項5記載のポリフルオロアルカンカルボン酸フルオライドの製造法。

## 補正書の請求の範囲

**[2007年11月13日（13. 11. 2007）国際事務局受理]**

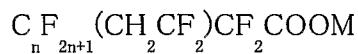
### 請求の範囲

**[1] 一般式**



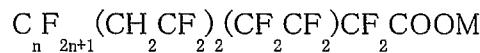
(ここで、Mはアルカリ金属、アンモニウム基または水素原子であり、nは1～6の整数であり、mは1～4の整数であり、lは1または2である)で表わされるポリフルオロアルカンカルボン酸またはその塩。

**[2] (補正後)一般式**



(ここで、Mはアルカリ金属、アンモニウム基または水素原子であり、nは1～6の整数である)で表わされる請求項1記載のポリフルオロアルカンカルボン酸またはその塩。

**[3] (補正後)一般式**

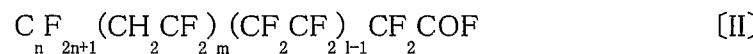


(ここで、Mはアルカリ金属、アンモニウム基または水素原子であり、nは1～6の整数である)で表わされる請求項1記載のポリフルオロアルカンカルボン酸またはその塩。

**[4] (補正後)含フッ素モノマーの乳化重合反応時の乳化剤またはけん渦重合反応時の分散剤として用いられる請求項1記載のポリフルオロアルカンカルボン酸またはその塩。**

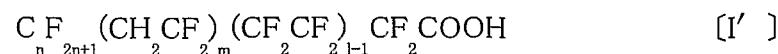
**[5] (補正後)含フッ素モノマーがフッ化ビニリデンである請求項4記載のポリフルオロアルカンカルボン酸またはその塩。**

**[6] (補正後)一般式**



(ここで、nは1～6の整数であり、mは1～4の整数であり、lは1または2である)で表わされるポリフルオロアルカンカルボン酸フルオライド。

**[7] (補正後)請求項6記載のポリフルオロアルカンカルボン酸フルオライド[II]を加水分解反応させることを特徴とする、一般式**



(ここで、nは1～6の整数であり、mは1～4の整数であり、lは1または2である)で表わされるポリフルオロアルカンカルボン酸の製造法。

[8] (補正後)一般式



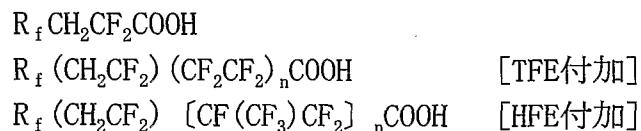
(ここで、nは1～6の整数であり、mは1～4の整数であり、lは1または2である)で表わされる末端ヨウ素化ポリフルオロアルカンを酸化剤によって酸化反応させることを特徴とする、請求項6記載のポリフルオロアルカンカルボン酸フルオライドの製造法。

[9] (補正後)酸化剤が発煙硫酸である請求項8記載のポリフルオロアルカンカルボン酸フルオライドの製造法。

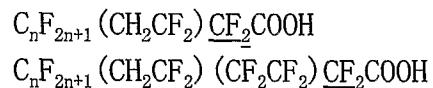
### 条約第19条(1)に基づく説明書

特許請求の範囲第2、3および5項を追加する補正を行い、これに伴い旧第2項以下を繰り下げる。文献1には、追加された第3項に相当する化合物は記載されていない。また、文献1の段落〔0019〕では、重合し得るフッ素化された好ましい单量体例として、今回第5項として追加し、本願実施例2が参照される”フッ化ビニリデン”は挙げられていない。

さらに、文献1の段落〔0015〕の製造方法に関する記載によれば、CH<sub>2</sub>基が1個(m=1)の場合にRfIから導かれる化合物は、



などであって、次のような化合物は導かれない。



従つて、追加された本願第2項の化合物および第1項記載の化合物の内、文献1記載の一般式(I)で表わされる化合物のm=1かつR' f=(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>である化合物については、その製法が開示されてはいない。してみると、文献1に本願発明に係る化合物を含む一般式が記載されていたとしても、それらの製法が示されていない以上、かかる化合物については、文献1において開示されているとはいえない。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/064074

### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C07C53/21(2006.01)i, B01F17/52(2006.01)i, C07C51/04(2006.01)i, C07C51/58(2006.01)i, C07C53/50(2006.01)i, C08F2/24(2006.01)i, C08F14/18(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

*C07C53/21, B01F17/52, C07C51/04, C07C51/58, C07C53/50, C08F2/24, C08F14/18*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2007</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2007</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2007</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

*CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)*

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-212261 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 11 August, 1998 (11.08.98), Claims; Par. Nos. [0011] to [0016] & EP 822175 A2 & US 5763552 A	1,2
Y	JP 8-231462 A (Daikin Industries, Ltd.), 10 September, 1996 (10.09.96), Claims (Family: none)	3-6
A	SHIN, S. et al., A molecular dynamics study of the packing structures in monolayers of partially fluorinated amphiphiles, J. Chem. Phys., 1992, Vol.96, No.2, p.1352-1366	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 September, 2007 (18.09.07)

Date of mailing of the international search report  
02 October, 2007 (02.10.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07C53/21(2006.01)i, B01F17/52(2006.01)i, C07C51/04(2006.01)i, C07C51/58(2006.01)i,  
C07C53/50(2006.01)i, C08F2/24(2006.01)i, C08F14/18(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07C53/21, B01F17/52, C07C51/04, C07C51/58, C07C53/50, C08F2/24, C08F14/18

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-212261 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 1998.08.11, 特許請求の範囲, 段落[0011]-[0016] & EP 822175 A2 & US 5763552 A	1, 2
Y	JP 8-231462 A (ダイキン工業株式会社) 1996.09.10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  18. 09. 2007	国際調査報告の発送日  02. 10. 2007
国際調査機関の名称及びあて先  日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員）  松本 直子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443 4H 9546

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	SHIN, S. et al., A molecular dynamics study of the packing structures in monolayers of partially fluorinated amphiphiles, J. Chem. Phys., 1992, Vol. 96, No. 2, p. 1352-1366	1-6