

(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
2016年2月11日(11.02.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/021441 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 57/52 (2006.01) C07C 51/41 (2006.01)
C07C 51/377 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/071338
- (22) 国際出願日: 2015年7月28日(28.07.2015)
- (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 2014-162244 2014年8月8日(08.08.2014) JP
- (71) 出願人: ユニマテック株式会社 (UNIMATEC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050012 東京都港区芝大門一丁目12-15 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小田 祐一郎 (ODA Yuichiro); 〒3191544 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内 Ibaraki (JP). 根岸 亮太 (NE-GISHI Ryota); 〒3191544 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内 Ibaraki (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 エスティメゾン白金台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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MIXTURE OF POLYFLUOROALKENE CARBOXYLIC ACID OR SALT THEREOF AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: ポリフルオロアルケンカルボン酸またはその塩の混合物およびその製造法

(57) Abstract: A mixture of a polyfluoroalkene carboxylic acid indicated by general formulas $C_nF_{2n+1}CH=CF(CF_2CF_2)_mCF_2COOM$ and $C_{n-1}F_{2n-1}CF=CHCF_2(CF_2CF_2)_mCF_2COOM$ (M indicates a hydrogen atom, an ammonium salt, an organic amine salt, or an alkali metal, n is an integer 1-6, and m is an integer 0-2) or a salt thereof. This mixture of the polyfluoroalkene carboxylic acid or a salt thereof is obtained by causing a dehydrofluorination reaction by the polyfluoroalkene carboxylic acid indicated by general formula $C_nF_{2n+1}(CH_2CF_2)(CF_2CF_2)_mCF_2COOH$, in the presence of a nitrogen-containing heterocyclic compound catalyst, has a low critical micelle concentration, has a low surface tension at that time, and is effectively used as a surfactant during fluorine-containing monomer polymerization.

(57) 要約: 一般式 $C_nF_{2n+1}CH=CF(CF_2CF_2)_mCF_2COOM$ および $C_{n-1}F_{2n-1}CF=CHCF_2(CF_2CF_2)_mCF_2COOM$ (ここで、M は水素原子、アンモニウム塩、有機アミン塩またはアルカリ金属であり、n は1~6の整数、m は0~2の整数である) で表わされるポリフルオロアルケンカルボン酸またはその塩の混合物。このポリフルオロアルケンカルボン酸またはその塩の混合物は、一般式 $C_nF_{2n+1}(CH_2CF_2)(CF_2CF_2)_mCF_2COOH$ で表わされるポリフルオロアルカンカルボン酸を、含窒素複素環式化合物触媒の存在下で、脱フッ化水素化反応させることにより得られ、臨界ミセル濃度およびそのときの表面張力が小さく、含フッ素モノマー重合時の界面活性剤等として有効に用いられる。

WO 2016/021441 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリフルオロアルケンカルボン酸またはその塩の混合物およびその製造法 技術分野

[0001] 本発明は、ポリフルオロアルケンカルボン酸またはその塩の混合物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ケンカルボン酸またはその塩の混合物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、有機アミン塩または水素原子)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) $C_7F_{15}COOM$ 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、 C_7 以上のパーフルオロアルキル基を有する化合物は、環境中で生分解されて生体蓄積性、環境濃縮性が比較的高い化合物に変化することが報告されており、処理工程での暴露、廃棄物、処理基材等からの環境への放出、拡散などが懸念されている。

[0004] 一方、パーフルオロアルキル基の炭素数が6以下の化合物では、環境または人体内残留性は低いものの、臨界ミセル濃度〔CMC〕が高くなるため、求められる十分な乳化性能が得られない。

[0005] 環境分解性を付与する手段として、含フッ素界面活性剤化合物中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 $RfC_nH_{2n}C_mF_{2m}$ (Rf ： $C_1\sim C_6$ のパーフルオロアルキル基、 n ：1以上の整数、 m ：1～6の整数)のように、連続する過フッ素化された炭素原子が6以下となることが望ましいと考え

られる。

[0006] 本出願人は先に、一般式 $C_nF_{2n+1}(CH_2CF_2)_m(CF_2CF_2)_{l-1}CF_2COOM$ ($M: H、NH_4$ 基、アルカリ金属、 $n: 1\sim 6、m: 1\sim 4、l: 1$ 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(塩)が、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ことを報告している(特許文献1)。

[0007] このポリフルオロアルカンカルボン酸アンモニウムの水溶液に対するフッ化ビニリデンの溶解量は、パーフルオロオクタン酸アンモニウムの水溶液に対する、同温度、同圧力条件でのフッ化ビニリデンの溶解量よりも大きいと述べられてはいるが、臨界ミセル濃度およびそのときの表面張力に関する記載はみられない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1: WO 2008/026393 A1

特許文献2: 特開2009-173576号公報

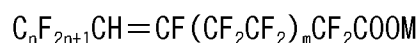
発明の概要

発明が解決しようとする課題

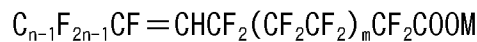
[0009] 本発明の目的は、臨界ミセル濃度およびそのときの表面張力が小さく、含フッ素モノマー重合時の界面活性剤等として有効に用いられるポリフルオロアルケンカルボン酸(塩)の混合物およびその製造法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] かかる本発明の目的は、一般式

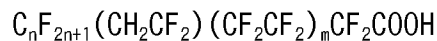


および



(ここで、Mは水素原子、アンモニウム塩、有機アミン塩またはアルカリ金属であり、nは1～6の整数、mは0～2の整数である)で表わされるポリフルオロアルケンカルボン酸またはその塩の混合物によって達成される。

[0011] かかるポリフルオロアルケンカルボン酸の混合物は、一般式



(ここで、nは1～6の整数、mは0～2の整数である)で表わされるポリフルオロアルカンカルボン酸を、含窒素複素環式化合物触媒の存在下で、脱フッ化水素化反応させることにより製造される。

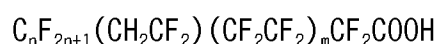
発明の効果

[0012] 本発明に係るポリフルオロアルケンカルボン酸(塩)混合物は、 $C_1 \sim C_6$ のパーフルオロアルキル基で末端基が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ているばかりではなく、フッ素化されていない炭化水素($-CH=$)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、その結果として環境または人体内残留性の低い含フッ素界面活性剤として使用することができる。すなわち、このカルボン酸(塩)混合物は、生物学的分解(微生物による生化学的分解)または化学的分解(環境中の酸、塩基、活性酸素、オゾン等による分解)を受け易い $CH=CF$ 基を有しているのである。

[0013] しかも、このポリフルオロアルケンカルボン酸(塩)混合物は、パーフルオロオクタン酸(塩)よりも臨界ミセル濃度およびそのときの表面張力が小さいので、含フッ素モノマー重合時の界面活性剤として有効に用いられる。

発明を実施するための形態

[0014] ポリフルオロアルケンカルボン酸(塩)混合物は、特許文献1に記載されているポリフルオロアルカンカルボン酸



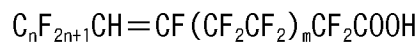
$$n : 1 \sim 6$$

$$m : 0 \sim 2$$

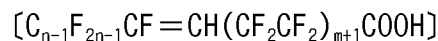
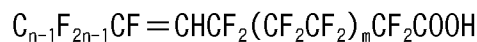
を、1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデセン-7 [DBU]、1,5-ジアザビシクロ [4.3.0] ノネン-5 [DBN] 等の含窒素複素環式化合物触媒の存在下で、脱フッ化水素化反応させることによって製造される。この塩は、遊離カルボン酸をアンモニア、有機アミンまたはアルカリ金属水酸化物と反応させる常法によって、アンモニウム塩、有機アミン塩またはアルカリ金属塩として形成させることにより製造される。

[0015] この反応は、含窒素複素環式化合物触媒の存在下においてのみ円滑に進行し、含窒素複素環式化合物触媒の代わりにトリエチルアミン等の第3アミンを用いると脱HF化反応が進行せず、また含窒素複素環式化合物の代わりに特許文献2に記載される如きKOHを触媒に用いて反応させると、末端カルボン酸部位で複雑な副反応が生じ、所望の脱HF化体を得ることができない。含窒素複素環式化合物は、原料ポリフルオロアルカンカルボン酸に対し、一般に1～5倍モル、好ましくは1.5～2.5倍モル強の割合で一般に用いられ、室温条件下で脱HF化反応が行われる。

[0016] 脱HF化反応生成物は、



および



の混合物よりなる。ここで、ポリフルオロアルケンカルボン酸が混合物として形成されるのは、脱HF化反応において、メチレン鎖 CH_2 のH原子とこれと前後の位置に結合しているフルオロメチレン基 CF_2 のいずれか一方のF原子との引き抜きが、前後で等価的に生ずるためである。これらの混合物は、極めて類似した構造異性体であるため、それぞれを分離して分離することはできないが、同等の反応性を有するため、混合物のままそれを他の物質の合成原料として用いることができる。

[0017] 本発明に係るポリフルオロアルケンカルボン酸塩の混合物は、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乳化剤または分

分散剤として好適に用いられる。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。

- [0018] 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乳化剤または分散剤として、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。

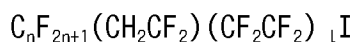
実施例

- [0019] 次に、実施例について本発明を説明する。

- [0020] 参考例1(原料物質の合成例)

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{I}$ [$\text{C}_6\text{F}_{11}\text{H}_2\text{I}$] (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℃になったら、 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{H}_2\text{I}$ 300gに溶解した過酸化化物系開始剤(化薬アクゾ製品パーカドックス16)1.35gを加え、内温が55℃になったら、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℃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。

- [0021] 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、次の表に種々のn、l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

<u>n</u>	<u>l</u>	<u>原料</u>	<u>生成物</u>
4	0	99.5	44.7
4	1		37.1
4	2		12.0
4	3		3.5
4	4		0.8
4	5		0.2

[0022] 上記反応混合物(生成物)の内、 $n=4$ 、 $l=2$ の化合物を、蒸留(沸点 $85^{\circ}\text{C}/3\text{kPa}$)によって分離し、参考例2の原料物質として用いた。

[0023] 参考例2

容量500mlのガラス製反応器に、 60°C のオーブンで融解させた $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$ (純度97.0%)94.4gを仕込み、 50°C で攪拌した。そこに、60%発煙硫酸170.0g(原料化合物に対する SO_3 当量比8.4)を滴下ロートから滴下した後 60°C に加熱し、約69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。上層のカルボン酸フルオライド $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{COF}$ 相として55.69g(収率72.3%)を得た。

[0024] 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 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{COOH}$ が得られた。なお、この化合物について、常温で最大泡圧法を用いて各濃度における表面張力測定を行ったところ、臨界ミセル濃度〔CMC〕は0.51重量%で、そのときの表面張力は20.0mN/mであった。

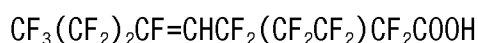
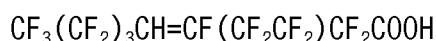
[0025] 実施例1

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 2.86g(6.0ミリモル)を、50mlの攪拌子を入れたスクリュウ管中で、ジエチルエーテル25mlを加えて溶解させ、そこに1,8

-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデセン-7 [DBU] 1.94g (12.7ミリモル)を加えて、室温条件下で攪拌した。¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRで反応を追跡し、88時間で原料化合物がほぼ消費し尽くされていることを確認し、反応を終了させた。

[0026] 反応混合物に、1M塩酸を加えてクエンチした後、水と1M塩酸で洗浄し、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を口過し、溶媒を留去して、褐色粘性液体1.32g(収率48%)を得た。

[0027] この褐色粘性液体は、混合物についての¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRの結果から、CF₃(CF₂)₃(CH₂CF₂)(CF₂CF₂)CF₂COOHの脱HF体の混合物(n=4、m=1)であった。



¹H-NMR [(CD₃)₂CO, TMS]

δ (ppm) : 6.88(CF₃CF₂CF₂CF₂CH=CFCF₂CF₂CF₂COOH)

(CF₃CF₂CF₂CF=CHCF₂CF₂CF₂CF₂COOH)

¹⁹F-NMR [(CD₃)₂CO, C₆F₆]

δ (ppm) : -126.8(CF₃CF₂CF₂CF=CHCF₂CF₂CF₂CF₂COOH)

-124.9(CF₃CF₂CF₂CF₂CH=CFCF₂CF₂CF₂COOH)

-123.3(CF₃CF₂CF₂CF₂CH=CFCF₂CF₂CF₂COOH)

-122.6(CF₃CF₂CF₂CF=CHCF₂CF₂CF₂CF₂COOH)

-121.6(CF₃CF₂CF₂CF=CHCF₂CF₂CF₂CF₂COOH)

-118.4(CF₃CF₂CF₂CF=CHCF₂CF₂CF₂CF₂COOH)

-117.9(CF₃CF₂CF₂CF=CHCF₂CF₂CF₂CF₂COOH)

-117.7(CF₃CF₂CF₂CF₂CH=CFCF₂CF₂CF₂COOH)

-117.3(CF₃CF₂CF₂CF₂CH=CFCF₂CF₂CF₂COOH)

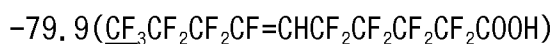
-111.5(CF₃CF₂CF₂CF=CHCF₂CF₂CF₂CF₂COOH)

-109.9(CF₃CF₂CF₂CF₂CH=CFCF₂CF₂CF₂COOH)

-108.4(CF₃CF₂CF₂CF₂CH=CFCF₂CF₂CF₂COOH)

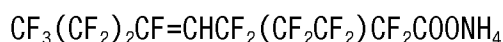
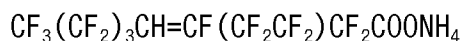
(CF₃CF₂CF₂CF=CHCF₂CF₂CF₂CF₂COOH)

-80.2(CF₃CF₂CF₂CF₂CH=CFCF₂CF₂CF₂COOH)



[0028] 実施例 2

実施例 1 で得られた脱HF体カルボン酸混合物に、1.4重量%の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混合物が得られた。



[0029] このカルボン酸アンモニウム塩混合物について、常温で最大泡圧法を用いて各濃度における表面張力測定を行ったところ、臨界ミセル濃度〔CMC〕は0.31重量%で、そのときの表面張力は18.2mN/mであった。

[0030] この値は、パーフルオロオクタン酸アンモニウムの同条件下での測定結果(CMC : 0.48重量%、表面張力20.0mN/m)よりもよい値を示している。

[0031] 比較例 1

実施例 1 において、DBUの代わりにKOH 0.71g(12.7ミリモル)、ジエチルエーテルの代わりにメタノール40mlを用いて反応を行ったところ、末端カルボン酸部位で複雑な副反応が起こり、実施例 1 に示した脱HF体を得ることはできなかった。

[0032] 比較例 2

実施例 1 において、DBUの代わりにトリエチルアミン1.21g(4.0ミリモル)を用い、還流条件下で96時間反応を行ったが反応は進行せず、実施例 1 で示した脱HF体を得ることはできなかった。

[0033] 実施例 3

攪拌機を有する容量10Lのステンレス鋼製圧力容器に、

実施例 2 で得られたカルボン酸アンモニウム塩混合物	20g
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O(緩衝剤)	20g
マロン酸エチル(連鎖移動剤)	2.6g
イオン交換水	5100g

を仕込み、窒素置換を行って、反応容器内の酸素を除去した。その後、ヘキ

サフルオロプロピレン〔HFP〕120gおよびフッ化ビニリデン〔VdF〕／テトラフルオロエチレン〔TFE〕混合ガス〔VdF／TFEモル比57.8／42.2〕351gを導入し、反応容器内温度を80℃に昇温させた。80℃到達時の反応器内圧力は、2.14MPa・Gであった。

[0034] 反応器内温度の安定を確認した後、過硫酸アンモニウム0.48gを溶解させた水溶液100gを重合開始剤として反応器内に導入し、重合反応を開始させた。重合反応が進行し、反応器内圧力が1.75MPa・Gとなった時点で、VdF／TFE／HFP(モル比54.4／39.7／5.9)混合ガスを導入し、1.85MPa・Gまで昇圧した。重合反応中は、この組成の3成分混合ガスを導入することで、反応圧力を1.75～1.85MPa・Gの範囲に保った。

[0035] 分添した3成分混合ガスの合計量が1680gになった時点で、混合ガスの導入を止め、反応器内圧力が1.75MPa・Gとなった時点で反応器を冷却し、重合反応を停止させた。重合開始剤投入から重合反応停止までは240分間を要し、6400gの含フッ素ポリマーラテックスを得た。

[0036] 得られた含フッ素ポリマーラテックスを、同量の1重量%CaCl₂水溶液中に投入し、塩析によりラテックスを凝集させ、口過、5倍量のイオン交換水による5回の洗浄および真空乾燥を経て、樹脂状VdF／TFE／HFP 3元共重合体1540gを得た。

[0037] この樹脂状3元共重合体の共重合組成(¹⁹F-NMRにより測定)は、VdF／TFE／HFP=55.1／40.8／4.1(モル比)であり、その重量平均分子量M_w(GPCにより測定)は、約5.8×10⁵であった。

[0038] また、3元共重合体中の残存乳化剤量を、次のようにして測定した。

3元共重合体粉体中の乳化剤を、エタノール／水(容積比95／5)混合溶液を用いてソックスレー抽出し、得られた抽出液を下記条件下でLC-MS/MS測定した結果、残存乳化剤量は17.0ppmであった。

LC-MS/MS測定：島津製作所製プロミネンスシリーズLC-20A

アプライドバイオシステムジャパン製4000Q TRAP

よりなるシステムを使用

カラム：関東化学製Mightysil RP-18(L)GP100-20、5 μ mを使用

移動相：(A) 5mmol/L酢酸アンモニウム水溶液

(B) アセトニトリル

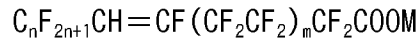
の2液によるグラジエントを使用

[0039] さらに、含フッ素ポリマーラテックスの安定性を評価するため、重合反応後のラテックス中の凝集物量(PHL)の測定をした。測定は、約1kgのラテックスを300メッシュのフィルターを用いて口過し、その口過残分を計量することにより行われ、次式によりPHLを算出し、0.0034PHLという値を得た。

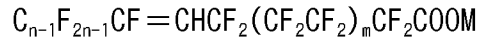
$$\text{PHL} = \text{口過残分 (g)} \times 100 / \text{口過ラテックス量 (g)}$$

請求の範囲

[請求項1] 一般式



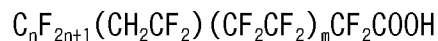
および



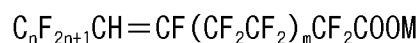
(ここで、Mは水素原子、アンモニウム塩、有機アミン塩またはアルカリ金属であり、nは1～6の整数、mは0～2の整数である)で表わされるポリフルオロアルケンカルボン酸またはその塩の混合物。

[請求項2] 含フッ素モノマーの乳化重合反応時の乳化剤あるいはけん濁重合反応時の乳化剤または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ケンカルボン酸またはその塩の混合物。

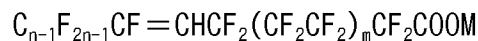
[請求項3] 一般式



(ここで、nは1～6の整数、mは0～2の整数である)で表わされるポリフルオロアルカンカルボン酸を、含窒素複素環式化合物触媒の存在下で、脱フッ化水素化反応させることを特徴とする一般式



および



(ここで、Mは水素原子、アンモニウム塩、有機アミン塩またはアルカリ金属であり、nは1～6の整数、mは0～2の整数である)で表わされるポリフルオロアルケンカルボン酸の混合物の製造法。

[請求項4] 触媒として用いられる含窒素複素環式化合物が1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7または1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5である請求項3記載のポリフルオロアルケンカルボン酸の混合物の製造法。

[請求項5] 請求項3記載の製造法により得られたポリフルオロアルケンカルボン酸の混合物をアンモニア、有機アミンまたはアルカリ金属水酸化物

と反応させるポリフルオロアルケンカルボン酸塩の混合物の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C57/52(2006.01)i, C07C51/377(2006.01)i, C07C51/41(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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)

C07C57/52, C07C51/377, C07C51/41, C07B61/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-153654 A (Tosoh Corp.), 15 June 1989 (15.06.1989), claims; column 2, line 12; column 5, lines 7 to 18 (Family: none)	1-5
A	JP 2011-1340 A (Central Glass Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims; paragraphs [0040] to [0042] & US 2012/0059187 A1 claims; paragraphs [0060] to [0062] & WO 2010/134382 A1 & EP 2444389 A1 & CN 102428067 A	1-5

☒ 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
16 October 2015 (16.10.15)

Date of mailing of the international search report
27 October 2015 (27.10.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071338

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 64-61443 A (Central Glass Co., Ltd.), 08 March 1989 (08.03.1989), claims; examples & US 4927962 A claims; examples & DE 3829409 A1	1-5
A	JP 61-271245 A (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.), 01 December 1986 (01.12.1986), claims; page 3, upper left column, lines 2 to 3 & US 5004567 A claims; column 3, line 66 to column 4, line 20 & EP 204494 A2	1-5
A	JP 62-158238 A (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.), 14 July 1987 (14.07.1987), claims; page 4, lower right column, lines 3 to 5 (Family: none)	1-5
A	JP 2004-505939 A (Solvay), 26 February 2004 (26.02.2004), claims; examples & US 2004/0024243 A1 & WO 2002/012160 A1 claims; examples & EP 1309539 A1	1-5
A	JP 60-123442 A (Daikin Industries, Ltd.), 02 July 1985 (02.07.1985), claims; table 1 (Family: none)	1-5
A	JP 56-118038 A (Ihara Chemical Industry Co., Ltd.), 16 September 1981 (16.09.1981), claims; examples (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C57/52(2006.01)i, C07C51/377(2006.01)i, C07C51/41(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C07C57/52, C07C51/377, C07C51/41, C07B61/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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/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 請求項の番号
A	JP 1-153654 A（東ソー株式会社）1989.06.15, 特許請求の範囲、第2欄12行目、第5欄7-18行目（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2011-1340 A（セントラル硝子株式会社）2011.01.06, 特許請求の範囲、[0040]-[0042] & US 2012/0059187 A1(Claim, [0060]-[0062]) & WO 2010/134382 A1 & EP 2444389 A1 & CN 102428067 A	1-5
A	JP 64-61443 A（セントラル硝子株式会社）1989.03.08, 特許請求の範囲、実施例 & US 4927962 A(Claim, examples) & DE 3829409 A1	1-5

☒ 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

1 6 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 7 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

緒形 友美

4 H

5 2 8 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

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 請求項の番号
A	JP 61-271245 A (東洋曹達工業株式会社) 1986. 12. 01, 特許請求の 範囲、第 3 頁左上欄 2 行目-3 行目 & US 5004567 A(Claim, column3 1. 66- column4 1. 20) & EP 204494 A2	1-5
A	JP 62-158238 A (東洋曹達工業株式会社) 1987. 07. 14, 特許請求の 範囲、第 4 頁右下欄 3 行目-5 行目 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2004-505939 A (ソルヴェイ) 2004. 02. 26, 特許請求の範囲、実 施例 & US 2004/0024243 A1 & WO 2002/012160 A1(Claim, examples) & EP 1309539 A1	1-5
A	JP 60-123442 A (ダイキン工業株式会社) 1985. 07. 02, 特許請求の範囲、第 1 表 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 56-118038 A (イハラケミカル工業株式会社) 1981. 09. 16, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-5