

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-510021

(P2014-510021A)

(43) 公表日 平成26年4月24日 (2014. 4. 24)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 309/17 (2006.01)	C07C 309/17 CSP	4H006
C09D 11/00 (2014.01)	C09D 11/00	4J038
C09D 201/00 (2006.01)	C09D 201/00	4J039
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁)

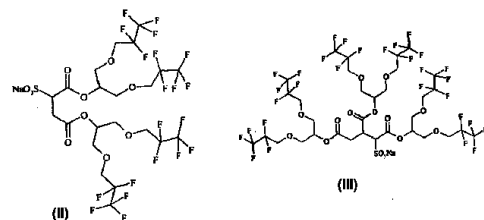
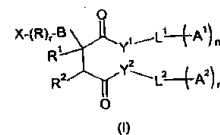
(21) 出願番号	特願2013-545078 (P2013-545078)	(71) 出願人	591032596
(86) (22) 出願日	平成23年11月26日 (2011. 11. 26)		メルク パテント ゲゼルシャフト ミツ
(85) 翻訳文提出日	平成25年8月20日 (2013. 8. 20)		ト ベシュレンクテル ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/005952		Merck Patent Gesell
(87) 国際公開番号	W02012/084118		schaft mit beschrae
(87) 国際公開日	平成24年6月28日 (2012. 6. 28)		nkter Haftung
(31) 優先権主張番号	10015855.9		ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ
(32) 優先日	平成22年12月21日 (2010. 12. 21)		ルムシュタット フランクフルター シュ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		トラーセ 250
			Frankfurter Str. 25
			O, D-64293 Darmstadt
			, Federal Republic o
			f Germany
		(74) 代理人	100102842
			弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 界面活性剤としてのパーフルオロアルコキシスルホスクシナートの誘導体

(57) 【要約】

本発明は、R f 末端基を含む新規化合物、界面活性物質としてのそれらの使用、および、これらの化合物の調製方法に関する。クレームした化合物は、次の式 (I) に該当し、クレームした化合物の2つの例は、(II)、(III)である。

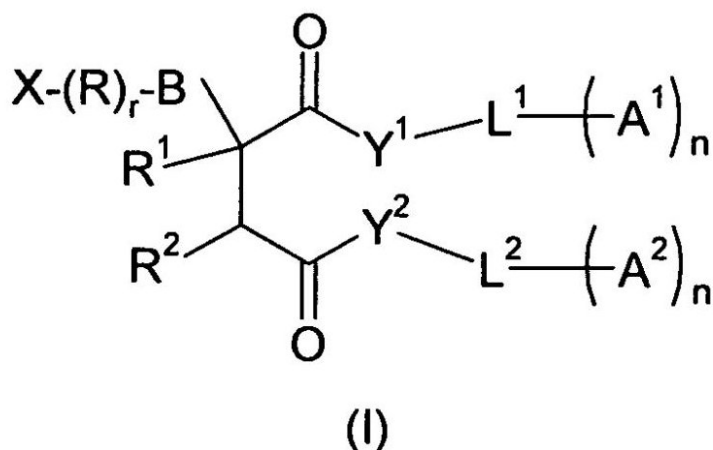


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) :

【化 1】



10

で表される化合物であって、

20

式中、

X は、親水基であり、

R は、直鎖状または分枝状のアルキレン、ここで 1 個または 2 個以上の隣接していない C 原子は、O、S および / または N で置換されていてもよく、

r は、0 または 1 であり、

B は、単結合、O、NH、NR'、CH₂、C(O)-O、S、CH₂-O、O-C(O)、O-C(O)-O、N-C(O)、C(O)-N、O-C(O)-N、N-C(O)-N、SiR'₂-、SiR'₂-O、O-SO₂ または SO₂-O、ここで R' は直鎖状または分枝状アルキルであり、R¹ および R² は、互いに独立して、水素または -CH₂-COY³-L³-(A³)_n であり、

30

Y¹、Y² および Y³ は、互いに独立して、O、S または N であり、L¹、L² および L³ は、互いに独立して、直鎖状または分枝状のアルキレン、ここで 1 個または 2 個以上の隣接していない C 原子は、O、S および / または N で置換されていてもよく、A¹、A² および A³ は、互いに独立して、水素または構造 -Zⁱ(CR³R⁴)_miR^fⁱ の基あり、Zⁱ は、O、S または N であり、R³ および R⁴ は、互いに独立して、水素またはアルキル基であり、R^fⁱ は、フッ素含有基であり、

40

n¹、n² および n³ は、互いに独立して、1 ~ 6 であり、m¹、m² および m³ は、互いに独立して、0 ~ 5 であり、少なくとも 1 個の R^fⁱ 基を含む、前記化合物。

【請求項 2】

少なくとも 4 個、好ましくは 4 個、6 個または 9 個の R^fⁱ 基が存在する、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

Y¹、Y² および Y³ が O であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

50

$L^1 = L^2 = L^3$ であり、1～10個のC原子を有する直鎖状または分枝状のアルキルであることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項5】

用いるフルオロ化基 Rf^i が、1～10個のC原子、好ましくは1～6個のC原子、特に1～4個のC原子を有する分枝状または非分枝状のパーフルオロ化アルキル基であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項6】

Xが陰イオン基、好ましくは $-SO_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ または OPO_3^{2-} 、特に $-SO_3^-$ であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の化合物。

10

【請求項7】

Xが陽イオン基、好ましくは $-NR^1R^2R^3 + Z^-$ であり、ここで R^1 、 R^2 および R^3 は夫々、互いに独立して、H、 C_{1-30} -アルキル、Arまたは $-CH_2Ar$ を表し、Arは、6～18個のC原子を有する非置換または一置換または多置換の芳香環または縮合環系を表し、さらに、1または2個のCH基がNで置換されていてもよいことを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項8】

Xが非イオン基、好ましくは直鎖状または分枝状のアルキル、ここで1個または2個以上の隣接していないC原子がO、Sで置換されていてもよい、および/または、N、 $-OH$ 、 $-OCOCH_2$ および $-O-(glycoside)$ であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の化合物。

20

【請求項9】

Xが、 $R-(O-CH_2CHR)_m-$ 、ここでmは1～100、好ましくは1～30の範囲からの整数であり、RはHまたは C_{1-4} アルキルであることを特徴とする、請求項8に記載の化合物。

【請求項10】

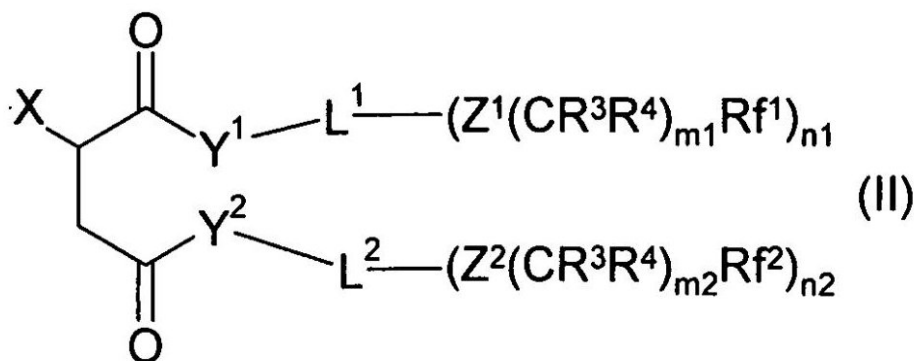
Xが両性基、好ましくは、アセチルジアミン、N-アルキルアミノ酸、ベタイン、アミノ酸化物または対応する誘導体の官能基からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項11】

30

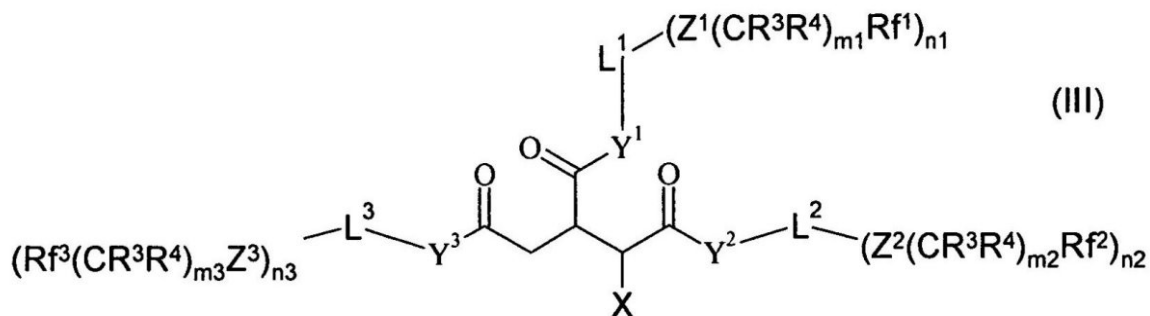
化合物が、式(II)、(III)または(IV)：

【化2】



40

【化 3】



[illegible]

と合致し、ここで y_i および z_i は、互いに独立して、 $1 \sim 10$ である、請求項 $1 \sim 12$ のいずれか一項に記載の化合物。

請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 種の化合物の、界面活性剤としての使用。

請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 種の化合物を含む組成物、好ましくは塗料およびコーティング調製品および印刷インク。

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、フルオロ化末端基を含む新規化合物、界面活性物質としてのそれらの使用、および、これらの化合物の調製方法に関する。

【 0 0 0 2 】

フッ素系界面活性剤は、表面張力を低減させる卓越した能力を有し、例えば、繊維製品、紙、ガラス、建築材料または吸着剤などにおいて、例えば、表面の疎水化に利用される。加えて、それらは、塗料、表面コーティング剤または接着剤の、界面プロモーターもしくは乳化剤、または粘度低減剤として使用することが可能である。

一般に、フッ素系界面活性剤は、パーフルオロアルキル置換基を含み、環境での生物学のおよび／または他の酸化過程によって、パーフルオロアルキルカルボン酸（PFCAs）およびパーフルオロアルキルスルホン酸（PFASs）に分解される。近年では、自然界でのパーフルオロアルキルカルボン酸（PFCAs）およびパーフルオロアルキルスルホン酸（PFASs）の蓄積が懸念されるようになっている。PFCAsおよびPFASsは、高い残留性を有する（persistent）化合物であり、特に長鎖の変形体（8個または9個以上の炭素原子のパーフルオロアルキル鎖を含む）は、生体蓄積能を有する。それらは、場合によって、健康問題を引き起こす疑いをもたれている（G. L. Kennedy, Jr., J. L. Butenhoff, G. W. Olsen, J. C. O'Connor, A. M. Seacat, R. G. Biegel, S. R. Murphy, D. G. Farrar, *Critical Review in Toxicology*, 2004, 34, 351-384）。

【 0 0 0 3 】

種々のフルオロ化側鎖を含むスルホスクシナートおよび／またはスルホトリカルバリレート (sulfotricarballylate) は、米国特許第4,968,599号、米国特許第4,988,610号、および米国特許第6,890,608号、ならびにA.R. Pitt et al., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 114, 321-335; A.R. Pitt, Progr. Colloid Polym. Sci., 1997, 103, 307-317、およびZ.-T. Liu et al., Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 22-28に記載されている。Omnova社は、側鎖が末端 CF_3 または C_2F_5 基を含むポリマーを販売している。国際特許出願WO 03/010128号には、 C_{3-20} -パーフルオロアルキル基を含む、パーフルオロアルキル置換アミン、酸、アミノ酸およびチオエーテル酸が記載されている。特開2001-133984号公報には、反射防止コーティングへの利用に好適であるパーフルオロアルコキシ鎖を含む界面活性化合物が開示されている。特開

40

50

平09-111286号公報には、エマルジョンでのパーフルオロポリエーテル界面活性剤の使用が開示されている。国際特許出願WO 2006/072401号には、少なくとも1個の末端ペンタフルオロスルフラニル基または少なくとも1個の末端トリフルオロメトキシ基を備え、極性末端基を含む化合物が、界面活性であり、界面活性剤として好適であることが記載されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

代替的な界面活性物質、好ましくは古典的なフッ素系界面活性剤の特性プロファイルに匹敵するものおよび等しく優れた化学的汎用性を有し、好ましくは、酸化または還元において、長鎖の残留性のフルオロカルボン酸またはフルオロスルホン酸に分解することがない、または、相対的に少ない用量で、従来のフッ素系界面活性剤と同様の好ましい効果をしめすものが継続的に要求されている。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

今や、界面活性物質として好適であり、好ましくは、上述の欠点の1つまたは2つ以上を有していない新規な化合物が見出された。該新規界面活性化合物は、個々の成分としても、有利な場合には、混合物としても使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0006】

20

【図1】図1は、例1c)のスルホスクシナートに対する濃度の関数としての静的表面張力を示す。

【図2】図2は、例1c)のスルホスクシナートに対する気泡寿命の関数としての動的表面張力を示す。

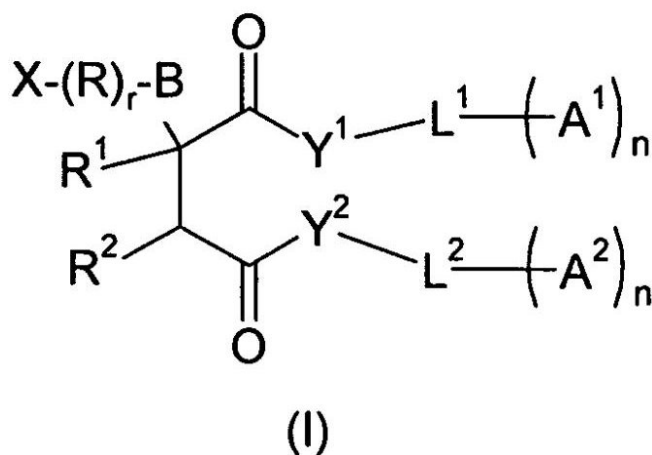
【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明は、第一に、式(I)

【化1】

30



40

【0008】

で表される化合物であって

式中、

Xは、親水基であり、

Rは、直鎖状または分枝状のアルキレン、ここで1個または2個以上の隣接していないC原子は、O、Sおよび/またはNで置換されていてもよく、

rは、0または1であり、

50

Bは、単結合、O、NH、NR'、CH₂、C(O)-O、S、CH₂-O、O-C(O)、O-C(O)-O、N-C(O)、C(O)-N、O-C(O)-N、N-C(O)-N、SiR'₂-、SiR'₂-O、O-SO₂またはSO₂-O、ここでR'は直鎖状または分枝状アルキルであり、

R¹およびR²は、互いに独立して、水素または-CH₂-COY³-L³-(A³)_n₃であり、

Y¹、Y²およびY³は、互いに独立して、O、SまたはNであり、

L¹、L²およびL³は、互いに独立して、直鎖状または分枝状のアルキレン、ここで1個または2個以上の隣接していないC原子は、O、Sおよび/またはNで置換されているもよく、

A¹、A²およびA³は、互いに独立して、水素または構造-Zⁱ(CR³R⁴)_{m i}Rfⁱの基あり、

Zⁱは、O、SまたはNであり、

R³およびR⁴は、互いに独立して、水素またはアルキル基であり、

Rfⁱは、フッ素含有基であり、

n₁、n₂およびn₃は、互いに独立して、1~6であり、

m₁、m₂およびm₃は、互いに独立して、0~5であり、

少なくとも1個のRfⁱ基を含む、前記化合物に関する。

【0009】

好ましい式(I)の化合物は、R¹およびR²が同時に-CH₂-COY³-L³-(A³)_n₃ではないものである。

【0010】

本発明の化合物は、1個または2個以上のRfⁱ基を含むことができる。A¹、A²およびA³は、好ましくは、互いに独立して、構造-Zⁱ(CR³R⁴)_{m i}Rfⁱの基である。n₁、n₂およびn₃は、好ましくは、同時に1ではない。n₁、n₂およびn₃は、特に好ましくは、互いに独立して、2~3である。特に好ましいのは、少なくとも4個のRfⁱ基を含む化合物である。好ましい変形体は、4個、6個または9個のRfⁱ基を含む化合物である。

【0011】

用いることができるフルオロ化基Rfⁱは、分枝状または非分枝状のフッ素含有アルキル基またはCF₃O基である。

【0012】

用いるフルオロ化基Rfⁱは、好ましくは、分枝状または非分枝状のフッ素含有アルキル基、特にパーフルオロ化アルキル基である。さらにまた好ましいのは、1~10個、好ましくは1~6個、特に1~4個のC原子を有するフッ素含有アルキル基である。好ましいのは、1~6個、特に1~4個のC原子を有するパーフルオロ化Rfⁱ基の使用である。Rf¹、Rf²およびRf³は、好ましくは同じ基を意味する。

【0013】

本発明の他の変形において、CF₃O基が好ましく用いることができ、特に、YがSまたはNの場合である。

【0014】

本発明に必須の基Rfⁱは、基L¹、L²またはL³に、基-Zⁱ(CR³R⁴)_{m i}を介して結合している。Zⁱはここで、好ましくは、OまたはN、特にOを表す。好ましいのは、全てのZⁱが同一である化合物である。R³およびR⁴は、好ましくは、互いに独立して、水素または非分枝状のC₁~C₃アルキル基を表す。m₁、m₂およびm₃は、好ましくは、互いに独立して、1~3を表す。好ましいのは、全てのZⁱ、R³、R⁴およびm_iが、それぞれ同じ意味を有する化合物である。

【0015】

L¹、L²およびL³は、好ましくは、互いに独立して、1~10個のC原子を有する直鎖状または分枝状のアルキレンとすることができる。特にL¹、L²およびL³は、互

10

20

30

40

50

いに独立して、3～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状のアルキレンである。基 L^1 、 L^2 および L^3 の1個または2個以上の隣接しないC原子は、好ましくはOまたはN、好ましくはOで置換されていてもよい。本発明の好ましい変形は、 L^1 および L^2 が同一である。 L^3 も存在する場合、 L^1 および L^2 、または L^1 および L^3 、または L^2 および L^3 は、同一であってもよい。本発明の特に好ましい変形は、全ての基 L^1 、 L^2 および L^3 は同一である。

【0016】

本発明の一態様において、本発明の化合物は、混合物の形態において存在してもよく、ここで、個々の化合物は、 L^i 、 A^i 、 Z^i 、 Rf^i 、 n_i および m_i 、特に n_i および m_i が異なる意味を有している。

10

【0017】

本発明の化合物において、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 は、好ましくはOまたはN、特にOである。 Y^1 、 Y^2 および Y^3 は、好ましくは同じ意味を有する。

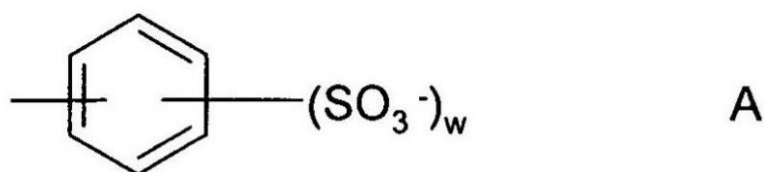
【0018】

本発明の化合物において、Xは親水基、好ましくは、陰イオン基、陽イオン基、非イオン基または両性イオン基である。

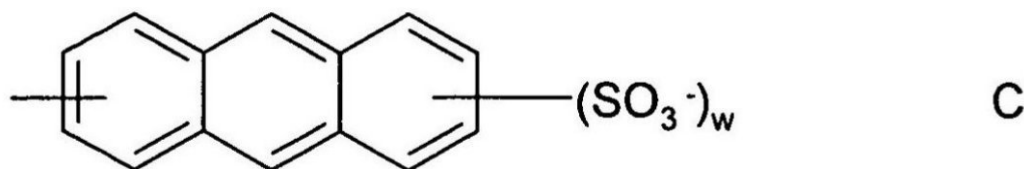
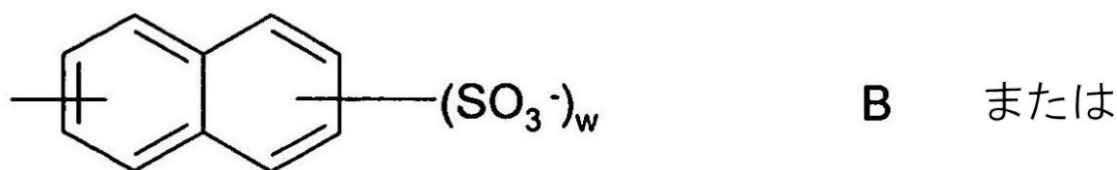
【0019】

好ましい陰イオン基Xは、 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 、 $-OPO_3^{2-}$ 、 $-(OCH_2CH_2)_s-O-(CH_2)_t-COO^-$ 、 $-(OCH_2CH_2)_s-O-(CH_2)_t-SO_3^-$ 、 $-(OCH_2CH_2)_s-O-(CH_2)_t-OSO_3^-$ 、 $-(OCH_2CH_2)_s-O-(CH_2)_t-PO_3^{2-}$ 、 $-(OCH_2CH_2)_s-O-(CH_2)_t-OPO_3^{2-}$ から選択されことができ、または、式A～C【化2】

20



30



40

とすることができ、ここで、sは1～1000の範囲からの整数を表し、tは1、2、3または4から選択される整数を表し、wは1、2または3から選択される整数を表す。

【0020】

ここで、好ましい陰イオン基には、特に、 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 、 $-OPO_3^{2-}$ 、部分式A、および、 $-(OCH_2CH_2)_s-O-(CH_2)_t-COO^-$ 、 $-(OCH_2CH_2)_s-O-(CH_2)_t-SO_3^-$ および $-(OCH_2CH_2)_s-O-(CH_2)_t-OSO_3^-$ が含まれ、ここで、これらの基の夫々個々の基が単独で選択されるものが好ましいものであり得る。

50

【0021】

ここで、極めて特に好ましい陰イオン基には、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{OSO}_3^-$ 、 $-\text{PO}_3^{2-}$ または OPO_3^{2-} 、特に $-\text{SO}_3^-$ が含まれる。特に好ましいのは、スルホナート基 $-\text{SO}_3^-$ である。

【0022】

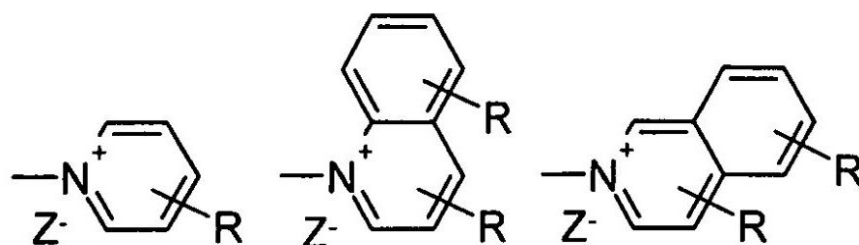
陰イオン基Xに対する好ましい対イオンは、1価の陽イオン、特に H^+ 、アルカリ金属陽イオンまたは NR_4^+ であり、ここで $\text{R} = \text{H}$ または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルであり、全てのRは、同一でも異なってもよい。特に好ましいのは、 Na^+ 、 K^+ または NH_4^+ であり、とりわけ好ましくは Na^+ である。

【0023】

10

好ましい陽イオン基Xは、 $-\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3 + \text{Z}^-$ 、 $-\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3 + \text{Z}^-$ 、

【化3】



20

から選択することができ、

ここで、Rは、任意に所望の位置において、Hまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルを表し、

Z^- は、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-$ 、 PhSO_3^- を表し、

R^1 、 R^2 および R^3 は、夫々、互いに独立して、H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルキル、Arまたは $-\text{CH}_2\text{Ar}$ を表し、かつ、

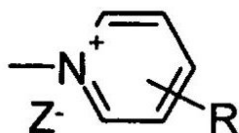
Arは、6～18個のC原子を有する、非置換、一置換または多置換の芳香環あるいは縮合環系を表し、ここで、加えて、1個または2個のCH基は、Nで置換されていてもよい。

30

【0024】

ここで好ましい陽イオン基は、特に、 $-\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3 + \text{Z}$ および

【化4】



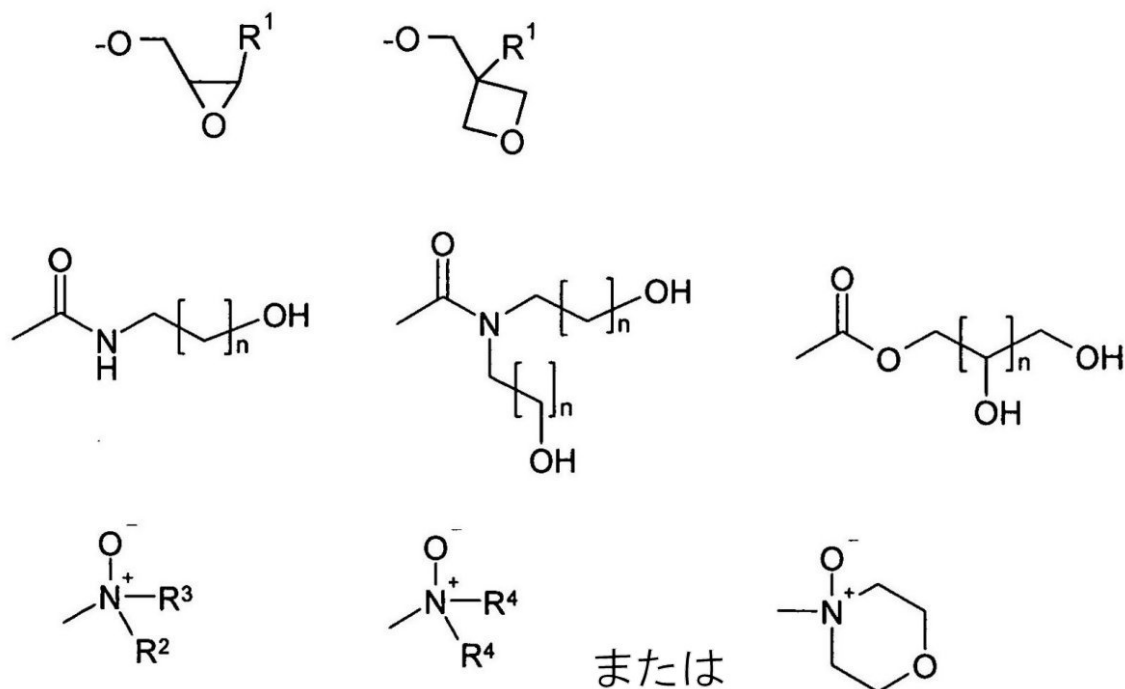
を含み、ここで、夫々、これらの基の個々の1つがそれ自体好ましいものであり得る。

【0025】

40

好ましい非イオン基は、直鎖状または分枝状のアルキルから選択されることが可能であり、ここで、1個または2個以上の隣接しないC原子は、O、Sおよび/またはN、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{O}-(\text{glycoside})_0$ 、 $-\text{S}-(\text{glycoside})_0$ 、 $-\text{OCH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{Ar}(-\text{NCO})_p$ 、 $-\text{OAr}(-\text{NCO})_p$ 、 $-\text{CR}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、

【化 5】



で置換されていてもよく、

【0026】

n は、1 ~ 6、好ましくは、1 ~ 4 の範囲からの整数を表し、

o は、1 ~ 10 の範囲からの整数を表し、

p は、1 または 2 を表し、

R^1 、 R^2 および R^3 は、夫々、互いに独立して、 C_{1-30} アルキル、 Ar または $-CH_2Ar$ 、好ましくは、 C_{1-20} アルキルを表し、

R^4 は、 C_{1-4} アルキル - OH を表し、かつ、

Ar は、6 ~ 18 個の C 原子を有する、非置換、一置換または多置換の芳香環あるいは縮合環系を表し、ここで、加えて、1 個または 2 個の CH 基は、 $C=O$ で置換されていてもよく、かつ、

glycoside は、エーテル化炭水化物、好ましくは、モノ -、ジ -、トリ - またはオリゴグルコシドを表し、かつ、

R は、 H またはメチルを表す。

【0027】

ここで、好ましい非イオン基は、特に、直鎖状または分枝状のアルキルを含み、ここで、1 個または 2 個以上の隣接しない C 原子は、 O 、 S および / または N 、 $-OH$ 、 $-O-C(=O)R$ および $-O-(glycoside)$ で置換されていてもよい。

【0028】

X = アルキルの場合、それは好ましくは、 $R-(B-A)_m-$ であり、式中、 $R = H$ または C_{1-4} アルキル、特に、 H または CH_3 であり、 A = 直鎖状または分枝状のアルキレン、好ましくは、1 ~ 10 個の炭素原子を有し、特に、1 ~ 4 個の炭素原子を有し、 $B = O$ または S 、好ましくは O であり、かつ、 m = 好ましくは 1 ~ 100、特に好ましくは 1 ~ 30 の範囲からの整数である。

【0029】

非イオン基 X は、特に好ましくは、基 $R-(O-CH_2CH_2R)_m-$ であり、式中、 $m = 1 \sim 100$ 、好ましくは、1 ~ 30 の範囲からの整数であり、 $R = H$ または C_{1-4} アルキル、特に、 H または CH_3 である。 $R-(B-A)_m-$ は、特に好ましくは、ポリエチレンまたはポリプロピレングリコール単位である。

【0030】

10

20

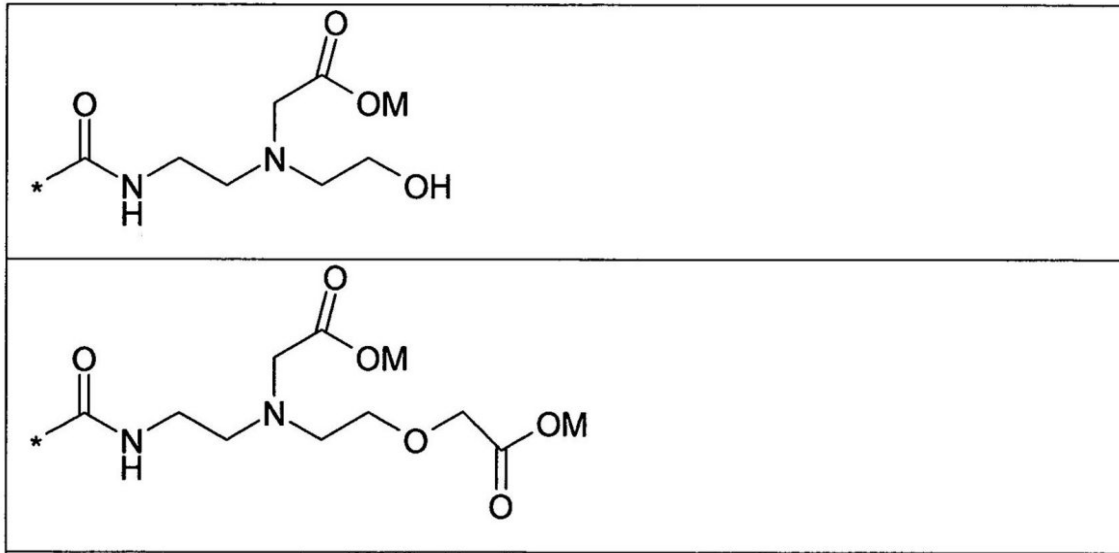
30

40

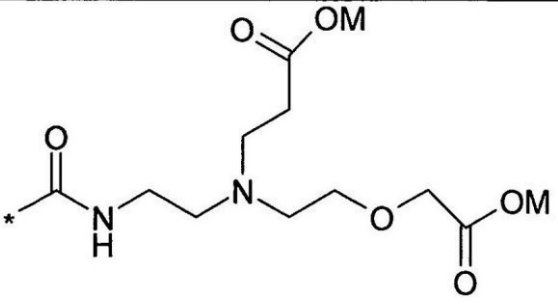
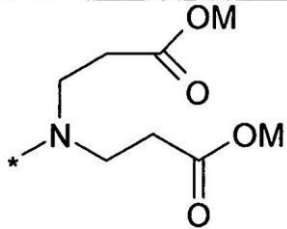
50

好ましい両性基は、アセチルジアミン、N - アルキルアミノ酸、ベタイン、アミノオキシドまたは対応する誘導体の官能基から選択され、特に、

【化 6】



【化 7】

	10
<p>$-\{[C(=O)-NH-(CH_2)_{(1-8)}]_{(0 \text{ または } 1)}-N^+R^1R^2-O^-\}$、式中 R^1 および R^2 は夫々、互いに独立して、C1－8アルキル基、好ましくはメチルまたはエチルを表す。</p>	20
<p>$-NH-CH_2-COOM$; $-NH-CH_2-CH_2-COOM$</p>	30
	40
<p>$-\{[C(=O)-NH-(CH_2)_{(1-8)}]_{(0 \text{ または } 1)}-N^+R^1R^2-CH_2-COO^-\}$、式中、$R^1$ および R^2 は夫々、互いに独立して、C1－8アルキル基、好ましくはメチルまたはエチルを表す。</p>	50
<p>$-C(=O)-NH-(CH_2)_{1-3}-N^+R^1R^2-CH_2-CH(OH)-CH_2-(O)_{(0 \text{ または } 1)}-(S \text{ または } P)O_3^-$、式中、$R^1$ および R^2 は夫々、互いに独立して、C1－8アルキル基、好ましくはメチルまたはエチルを表す。</p>	50

【0031】

本発明の特に好ましい化合物は、非イオン基 X を含むものである。特に好ましいのは、基 $-SO_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ または OPO_3^{2-} 、特に $-SO_3^-$ を含む化合物である。ここで、好ましい対イオンは、 Na^+ 、 K^+ および NH_4^+ 、特に Na^+ である。

【0032】

基 R は、好ましくは、直鎖状または分枝状のアルキレン、好ましくは、1～12個の炭素原子、特に1～4個の炭素原子を有するものを表す。1個または2個以上の隣接していないC原子は、好ましくは、OまたはS、好ましくはOで置換されていてもよい。

【0033】

本発明の化合物において、r は、好ましくは、0であることが可能である。

【0034】

本発明の化合物において、B は、単結合、O、NH、 NR' 、 CH_2 、 $C(O)-O$ 、S、 CH_2-O 、 $O-C(O)$ 、 $O-C(O)-O$ 、 $N-C(O)$ 、 $C(O)-N$ 、 $O-C(O)-N$ 、 $N-C(O)-N$ 、 SiR'_2- 、 SiR'_2-O 、 $O-SO_2$ または S

O₂ - Oを表し、ここでR'は直鎖状または分枝状アルキルである。Bは、好ましくは、単結合、O、S、C(O) - OまたはO - C(O)、特に、単結合である。

【0035】

好ましい化合物は、特に、全ての可変のもの(variables)が好ましい意味を有する当該化合物である。

【0036】

特に好ましいものは、全ての基Aが、同一の基 - Zⁱ(CR³R⁴)_{m_i}Rfⁱであり、ここで、Rfⁱ = 1 ~ 6個、特に1 ~ 4個のC原子を有するパーフルオロ化アルキル基であり、Z = Oであり、R³ = R⁴ = 水素または非分枝状のC1 - C3アルキル基であり、m_i = 1 ~ 3であり、全てのL = 3 ~ 8個のC原子を有する直鎖状または分枝状のアルキレンであり、かつ、X = -SO₃⁻であり、r = 0であり、かつ、B = 単結合である化合物である。

10

【0037】

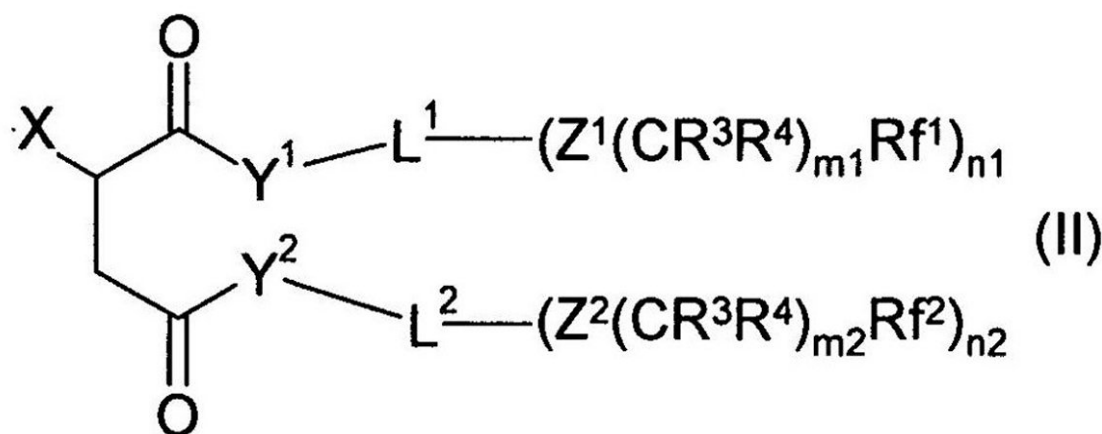
本発明の化合物は、好ましくは、ヒドロキシコハク酸の、および、クエン酸のエステルをベースとし、ここで、該化合物は、少なくとも1つのRfⁱ基を含む。

【0038】

式Iの化合物の好ましいグループにおいて、R¹およびR²は、水素を表し、A¹およびA²は、-Zⁱ(CR³R⁴)_{m_i}Rfⁱ基を表す。これらの化合物は、式(II)で示される。特に好ましいのは、式(II)の化合物であって、式中、Y¹、Y²、Z¹およびZ²は、Oである。

20

【化8】



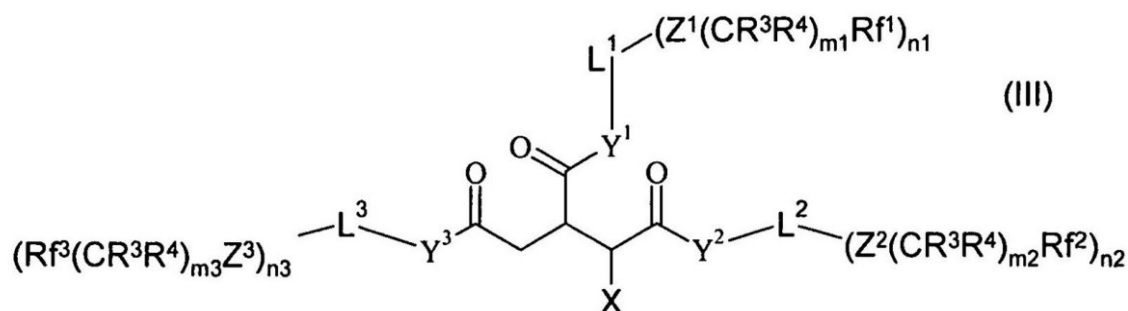
30

【0039】

式Iの化合物の他の好ましいグループにおいて、R¹は、Hを表し、R²は、-CH₂-COY³-L³-(A³)_{n₃}を表し、かつ、A¹、A²およびA³は、-Zⁱ(CR³R⁴)_{m_i}Rfⁱ基を表す。これらの化合物は、式(III)で示される。特に好ましいのは、式(III)の化合物であって、式中、Y¹、Y²、Y³、Z¹、Z²およびZ³は、Oである。

40

【化9】

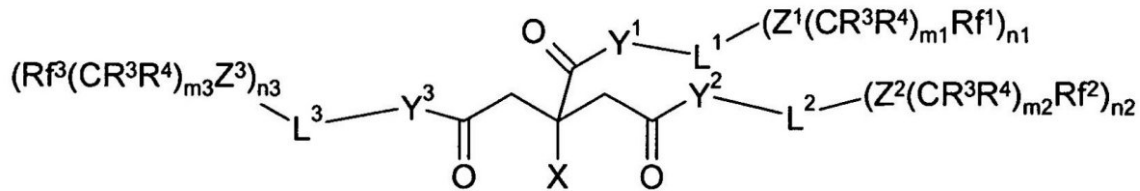


50

【 0 0 4 0 】

式 I の化合物のさらに好ましいグループにおいて、 R^1 は、 $-CH_2-COY^3-L^3$ 、 $-(A^3)_{n3}$ を表し、 R_2 は、水素を表し、かつ、 A^1 、 A^2 および A^3 は、 $-Z^i(CR^3R^4)_{mi}Rf^i$ 基を表す。これらの化合物は、式 (IV) で示される。特に好ましいのは、式 (IV) の化合物であって、式中、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Z^1 、 Z^2 および Z^3 は、O である。

【 化 1 0 】



(IV)

【 0 0 4 1 】

本発明の好ましい変形体は、少なくとも 4 つの R f 基を含む X - 官能化スクシナートおよび少なくとも 6 つの R f 基を含む X - 官能化トリカルバリレートである。特に好ましいのは、4 つの R f 基を含むスクシナートおよび 6 つの R f 基を含むクエン酸エステルである。

【 0 0 4 2 】

本発明の特に好ましい化合物は、式 (II)、(III) および (IV) の化合物であって、式中、X は陰イオン基である。特に好ましいのは、基 $-SO_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ または OPO_3^{2-} 、特に $-SO_3^-$ を含む、式 (II)、(III) および (IV) の化合物である。ここで、好ましい対イオンは、 Na^+ 、 K^+ および NH_4^+ 、特に Na^+ である。

【 0 0 4 3 】

本発明の特に好ましい化合物はまた、X が、ポリエチレンまたはポリプロピレングリコール単位、特にポリエチレングリコール単位のものである。

【 0 0 4 4 】

本発明の式 (I) から (IV) の化合物はまた、異性体の混合物 (構造および / または立体異性体混合物) の形態であってもよい。特に、ジアステレオマーおよび / またはエナンチオマーの混合物であることが可能である。

【 0 0 4 5 】

式 (II)、(III) および (IV) において、 L^1 、 L^2 および L^3 は、式 (I) で示された一般的なおよび好ましい意味を有する。 L^1 、 L^2 および L^3 は、好ましくは、互いに独立して、直鎖状または分枝状の C 1 - C 10 アルキレン、特に、直鎖状または分枝状の C 3 - C 8 アルキレンである。式 (II) の化合物に対し、 L^1 および L^2 は、特に好ましくは、互いに独立して、直鎖状または分枝状の C 5 - C 10 アルキレンである。式 (III) および (IV) の化合物に対し、 L^1 、 L^2 および L^3 は、好ましくは、互いに独立して、直鎖状または分枝状の C 3 - C 6 アルキレンである。特に好ましいのは、式 (II)、(III) および (IV) の化合物であって、全ての L が同一である。

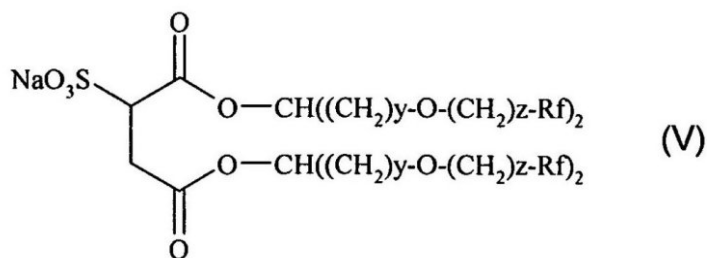
【 0 0 4 6 】

特に好ましいのは、全ての可変のものが好ましい意味を有する化合物である。

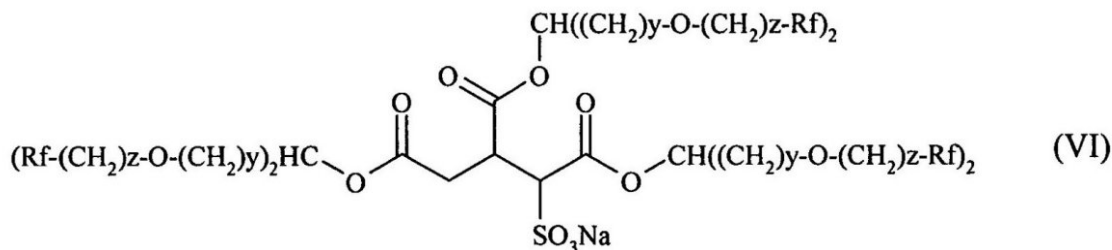
【 0 0 4 7 】

本発明の特に好ましい化合物の例は、式 (V) および (VI) の化合物であって、可変のものが、式 (I) で示された一般的なおよび好ましい意味を有し、 y_i および z_i が、互いに独立して、1 ~ 10 である：

【化 1 1】



10



【0048】

20

式(V)および(VI)において、 Rf^i は、好ましくは、1～6個、特に1～4個のC原子を有するフッ素含有アルキル基である。好ましいのは、1～4個のC原子を有するパーフルオロ化 Rf^i 基の使用である。式(V)および(VI)の化合物において、 y_i および z_i は、互いに独立して、1～10、好ましくは、1～6、特に、1～3であることができる。

【0049】

特に好ましいのは、式(V)および(VI)の化合物であって、1～4個のC原子、特に1～3個のC原子を有するパーフルオロ化 Rf^i 基が用いられ、 y_i および z_i は、互いに独立して、1～3、特に1である。とりわけ好ましくは、全ての Rf^i 、全ての y_i および全ての z_i は、同一である。

【0050】

30

本発明の化合物の利点は、特に、効率性および/または有効性に関し、従来の炭化水素系界面活性剤と同等または優れている表面活性、PFOA(パーフルオロオクタン酸)またはPFOS(パーフルオロオクタンスルホン酸)などの残留性パーフルオロ化分解産物を形成することのない物質の生物学的および/または非生物学的分解性、弱い泡形成性、形成における良好な処理可能性(processability)、および/または、貯蔵安定性であり得る。本発明の化合物は好ましくは、特定の表面活性を有する。

【0051】

本発明は、第二に、式(I)の少なくとも1つの化合物の表面活性剤としての、例えば、コーティング処方物の流動挙動および濡れ性の改善のための使用に関する。

【0052】

40

好ましいのは、式(II)～(IV)の化合物、特に式(V)および(VI)のものの使用である。上記の本発明の化合物の好ましい態様は、特に、ここで有利に用いられることができる。少なくとも4個、特に4個の Rf^i 基を含むスクシナートおよび少なくとも6個、特に6個の Rf^i 基を含むトリカルバリレートが好ましく用いられる。本発明の化合物は、個々に、または、2種または3種以上の本願発明の化合物の混合物として、用いることができる。本発明の式(I)～(VI)の化合物はまた、異性体混合物(構造および/または立体異性体の混合物)として用いることができる。特に、ジアステレオマーおよび/またはエナンチオマーの混合物が可能である。

【0053】

50

応用の領域は、例えば、本発明の化合物の、塗料、コーティング、保護コーティング、

電子または半導体応用（例えば、フォトレジスト、上部反射防止コーティング（top anti reflective coatings）、底部反射防止コーティング（bottom antireflective coatings））における、または、光学応用（例えば、フォトグラフコーティング、光学素子のコーティング）における特殊コーティングでの表面コーティング調製品における添加剤としての、または、対応する調製品に添加するための添加剤における使用である。

【0054】

使用のため、本発明の化合物は、通常、対応した設計をされた組成物に組み込まれる。本発明は同様に、本発明の少なくとも1つの化合物を含む、対応する調製品に関する。かかる組成物は、好ましくは、特定の応用のために好適であるビヒクル、並びに、任意に、さらなる活性物質および/または任意に補助物質（assistants）を含む。ここで好ましい組成物は、塗料および表面コーティング調製品および印刷インクである。

10

【0055】

加えて、本発明はまた、本発明の化合物の少なくとも1つを単独で、または、他の界面活性剤と混合して含む、水系表面コーティング処方物に関する。好ましいのは、次の合成フィルム形成物質（formers）：アルキド樹脂などの重縮合樹脂、飽和/不飽和ポリエステル、ポリアミド/イミド、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂およびメラミン樹脂、ポリウレタンおよびエポキシ樹脂などの重付加樹脂、ポリオレフィン、ポリビニル化合物およびポリアクリレートなどの重合樹脂、をベースとした表面コーティング処方物の使用である

20

【0056】

加えて、本発明の化合物はまた、天然物および改質天然物をベースとした表面コーティングにおける使用が好適である。好ましいのは、油、でんぷんおよびセルロースなどの多糖をベースとした、およびまた、環状オリゴテルペン、ポリテルペンおよび/またはセラックなどの天然樹脂をベースとした表面コーティングである。

【0057】

本発明の化合物は、物理的硬化（熱可塑性）および架橋（エラストマーおよび熱硬化性）の水性表面コーティングシステムにおいての両方で用いることができる。本発明の化合物は、好ましくは、表面コーティングシステムの流動および濡れ特性を改善する。

【0058】

本発明は、本発明に従い用いられるべき化合物の、ここで述べた全ての使用に関する。該目的のための界面活性剤の夫々の使用は、当業者に知られ、したがって、本発明に従い用いられるべき化合物の使用は問題が存在しない。

30

【0059】

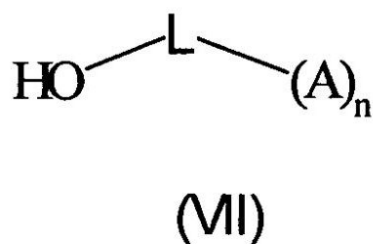
本発明は、第三に、式（I）の化合物の製造方法に関する。本発明の化合物は、ここで、文献から当業者にそれ自体知られた方法によって製造することができる。

【0060】

本発明の化合物は、好ましくは、マレイン酸およびアコニット酸またはそれらの無水物または酸塩化物の、1種または2種以上の式（VII）

【化12】

40



のアルコールを用いたエステル化、続く、基 $\text{X}-(\text{R})_r-\text{B}$ を導入するための二重結合

50

への付加によって製造することができる。本発明の化合物はまた、好ましくは、ヒドロキシコハク酸およびクエン酸の、1種または2種以上の式(VII)のアルコールを用いたエステル化、続く、基 $X - (R)_r - B$ を導入するための水酸基の官能化によって製造することができる。

【0061】

式(VII)および次の式(VIII)~(IX)におけるLおよびAは、式(I)における L^1 、 L^2 および L^3 または A^1 、 A^2 および A^3 の夫々に対して記載した意味、特にまた好ましい意味を有する。式(VII)のアルコールは、2個または3個以上のRf基、好ましくは、2個のRf基を含み得る。

【0062】

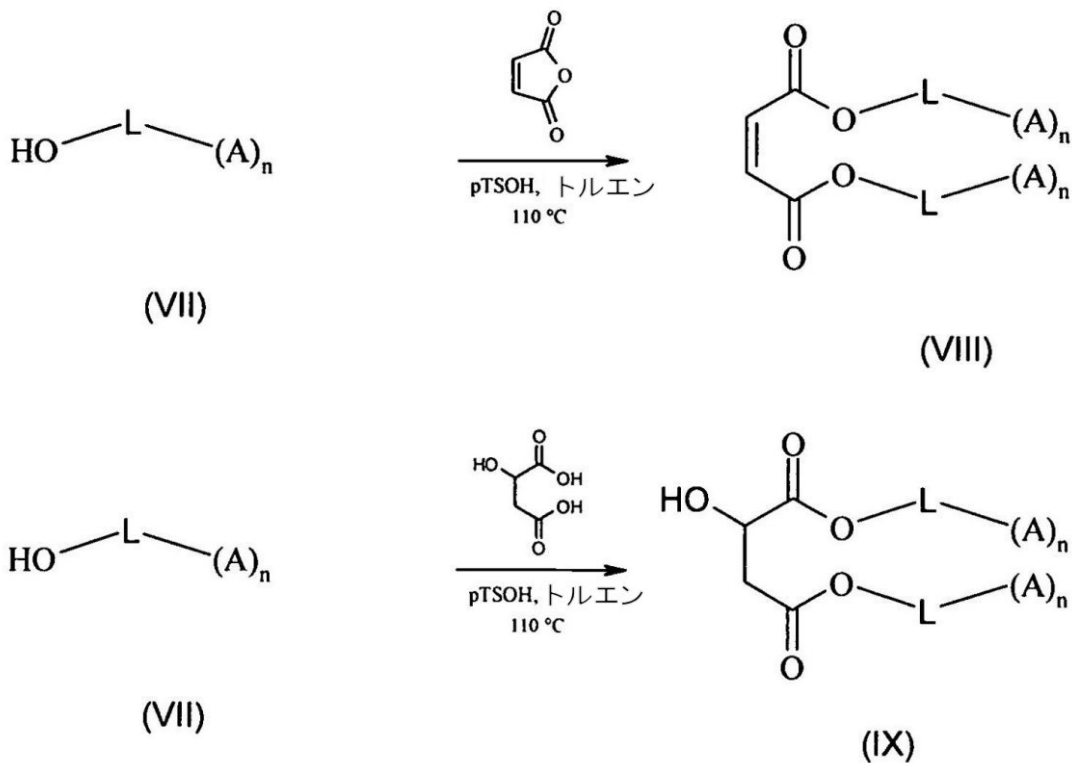
用いたアルコールは、商業的に入手可能である、および/または、それらの製造が当業者によく知られている(例えば、Carbohydrate Research 1991, 219, 33)。

【0063】

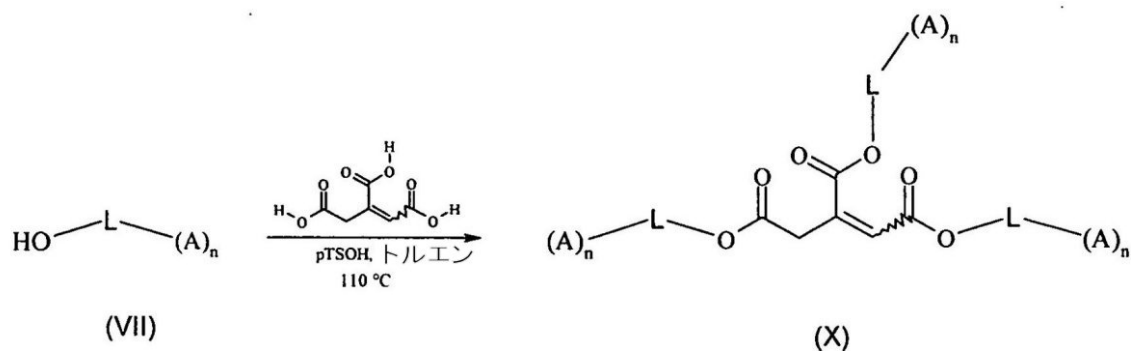
本発明のスクシナートおよびトリカルバリレートは、好ましくは、例えば、トルエン-4-スルホン酸一水和物などの従来の触媒の存在下で製造される、対応するマレイン酸塩またはヒドロキシスクシナート、または、対応するアコニットまたはクエン酸エステルによって、二段階(two-step)合成において合成される。

【0064】

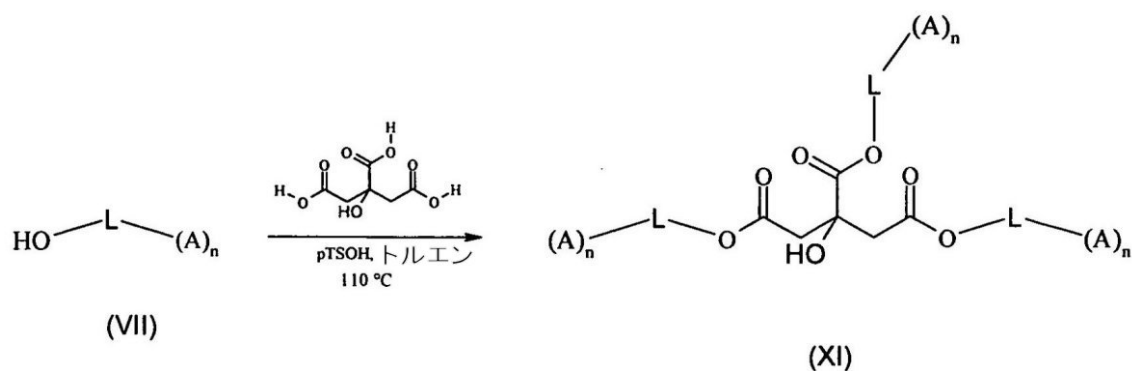
【化13】



【化 1 4】



10



20

【 0 0 6 5 】

第二の工程において、基 $\text{X} - (\text{R})_r - \text{B}$ は、次いで、当業者によく知られた方法によって、二重結合への付加またはOH基の誘導体化によって導入される。

【 0 0 6 6 】

式 (X) は、Z/E二重結合異性体の存在を示す。本発明のさらなる化合物の製造は、上に示した例証の反応に類似して行うことができる。本発明のさらなる化合物の製造はまた、文献からそれ自体当業者に知られた他の方法によって行うことができる。特に、他のエステル化触媒を用いることができる。

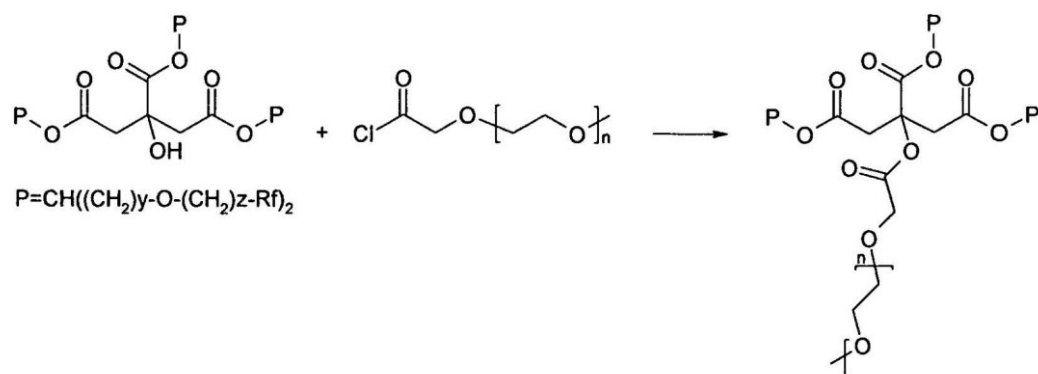
30

【 0 0 6 7 】

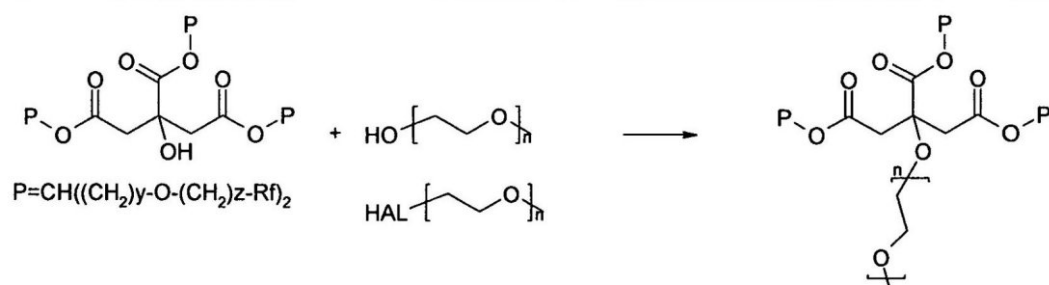
さらにまた、式 (I) の化合物は、クエン酸から始めて合成することができる。クエン酸/アコニット酸から非イオン性界面活性剤の合成のさらなる可能性は、次のスキームにおいて例として示した。

【 0 0 6 8 】

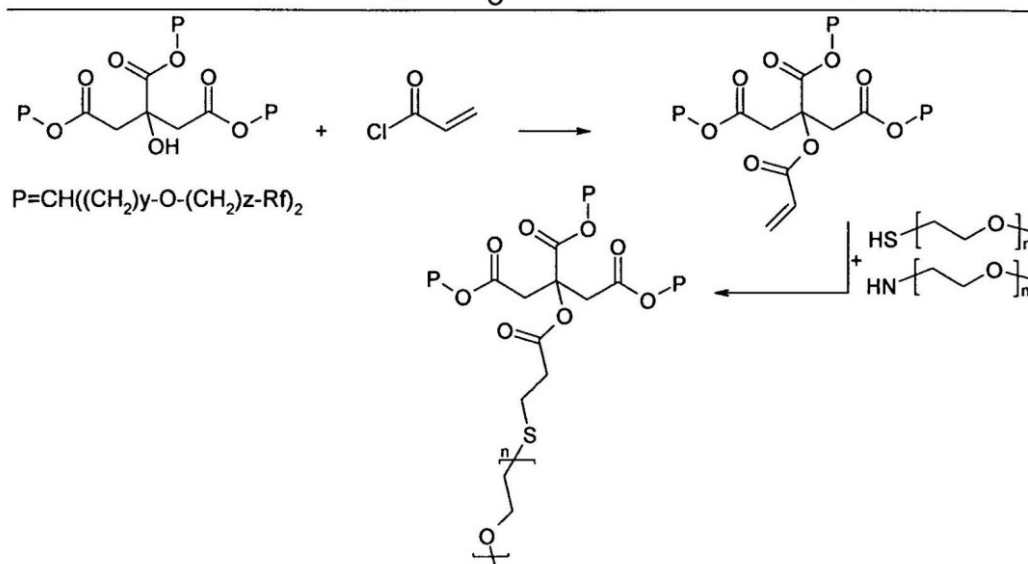
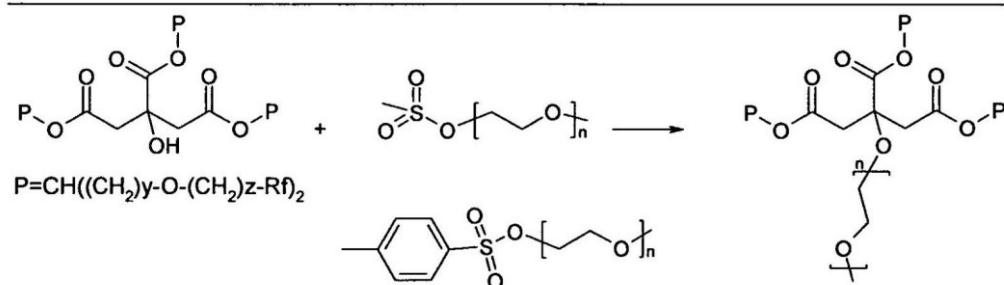
【化 1 5】



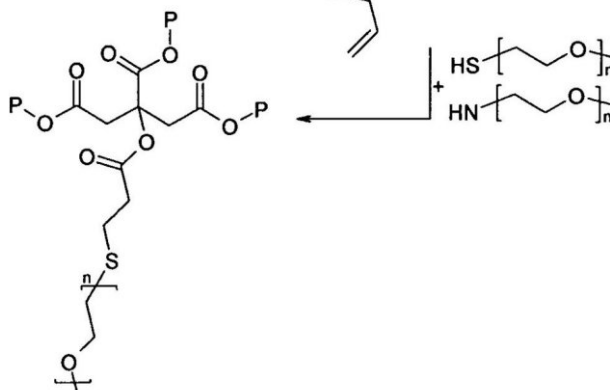
10



20



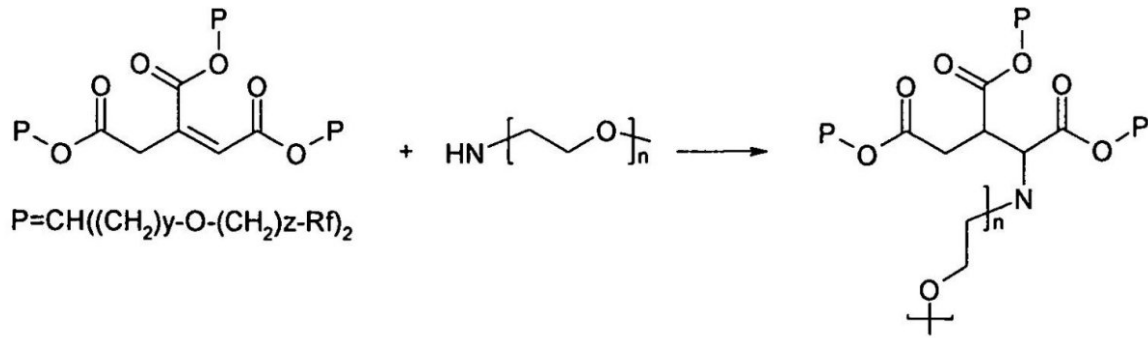
30



40

【 0 0 6 9 】

【化 1 6】



10

全ての反応において、n は、好ましくは 1 ~ 30 である。

【0070】

本明細書に明示して言及した参照における開示もまた、本願の開示内容に属する。次の例は、保護の範囲を制限することなく、より詳細に、本発明を説明する。

【0071】

例

略語

P E G : ポリエチレングリコール

D C M : ジクロロメタン

R T : 室温

h : 時間

M T B エーテル : メチル t e r t - ブチルエーテル

N , N - D M F : N , N - ジメチルホルムアミド

D I : 脱イオン水

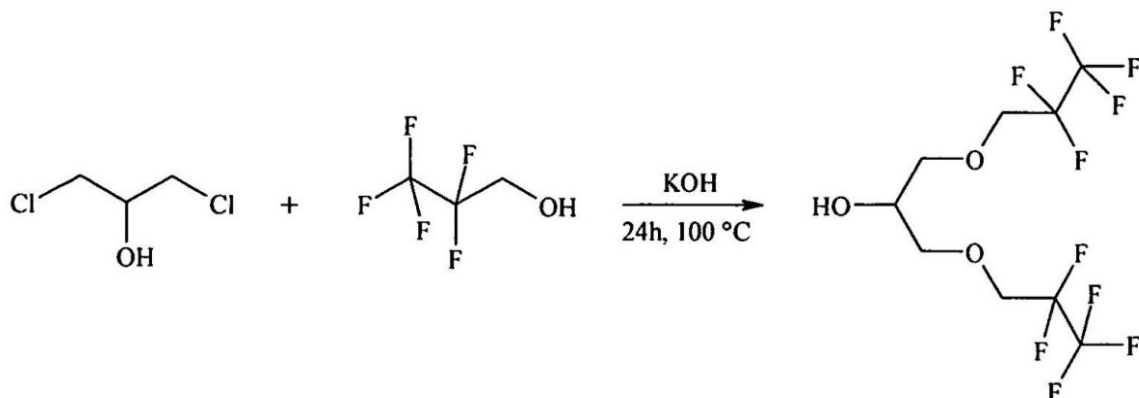
e q : 当量

【0072】

例 1 : 式 (1 A) の C_2F_5 - 官能化スルホスクシナートの合成

a) 分枝状アルコールの合成

【化 1 7】



40

【0073】

1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノール、3 e q の 1 H , 1 H - ペンタフルオロプロパノールおよび 3 e q の水酸化カリウムの混合物を 100 で 24 h 加熱した。続いて混合物を室温に冷却し、D I 水および M T B エーテルを加え、層を分離した。水層を M T B エーテルで抽出し、集めた (combined) 有機層を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過した。溶媒はロータリーエバポレーターで留去した。

【0074】

物質 : $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_{10}\text{O}_3$; $M=356.158 \text{ g/mol}$

50

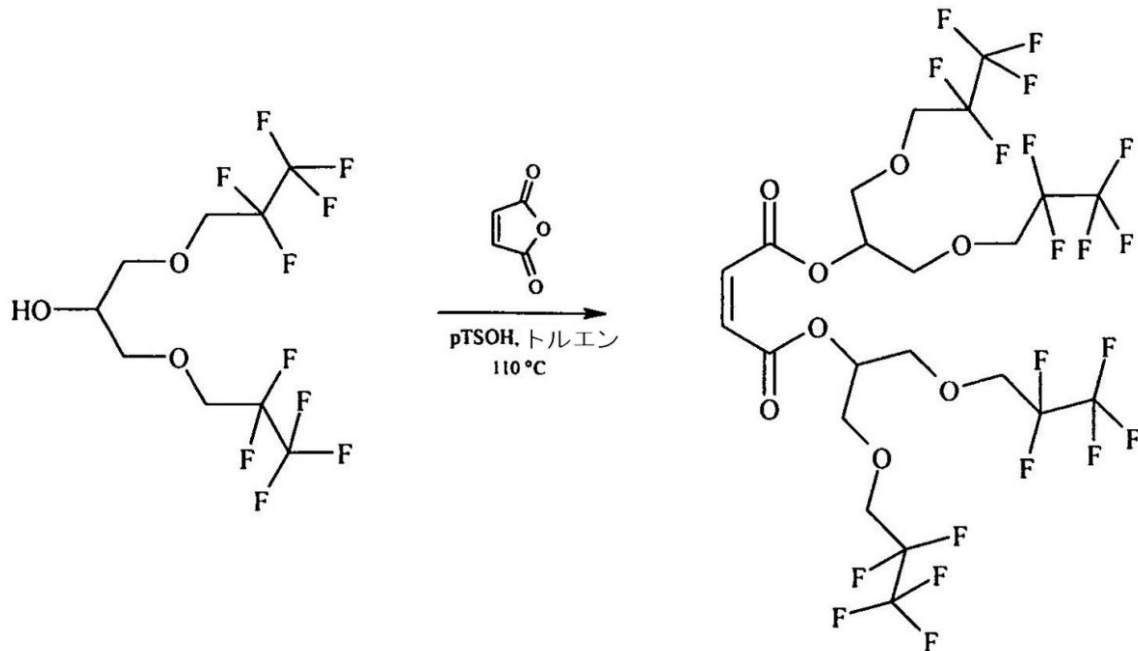
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; DMSO-d_6) =
 4.14 (t, 4H); 3.81 (t, 1H); 3.68-3.49 (m, 4H)ppm.
 $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz; DMSO-d_6) =
 -83.48- -83.61 (m, 6F); -123.36- -123.53 (m, 4F)ppm.
 GC-MS

$[\text{M}^+]=64.547\%$

【 0 0 7 5 】

b) マレイン酸エステル製造

【 化 1 8 】



10

20

【 0 0 7 6 】

トルエン中、3 eqの1,3-ビス-(2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロポキシ)プロパン-2-オール、1 eqの無水マレイン酸および0.2 eqのトルエン-4-スルホン酸-水和物の混合物を、15 hの還流下で攪拌した。反応の間に遊離した水を、水セパレーターを用いて除去した。反応は水を用いて止めた。続いて、混合物をトルエンで抽出し、集めた有機層をDI水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過した。溶媒はロータリーエバポレーターで留去した。

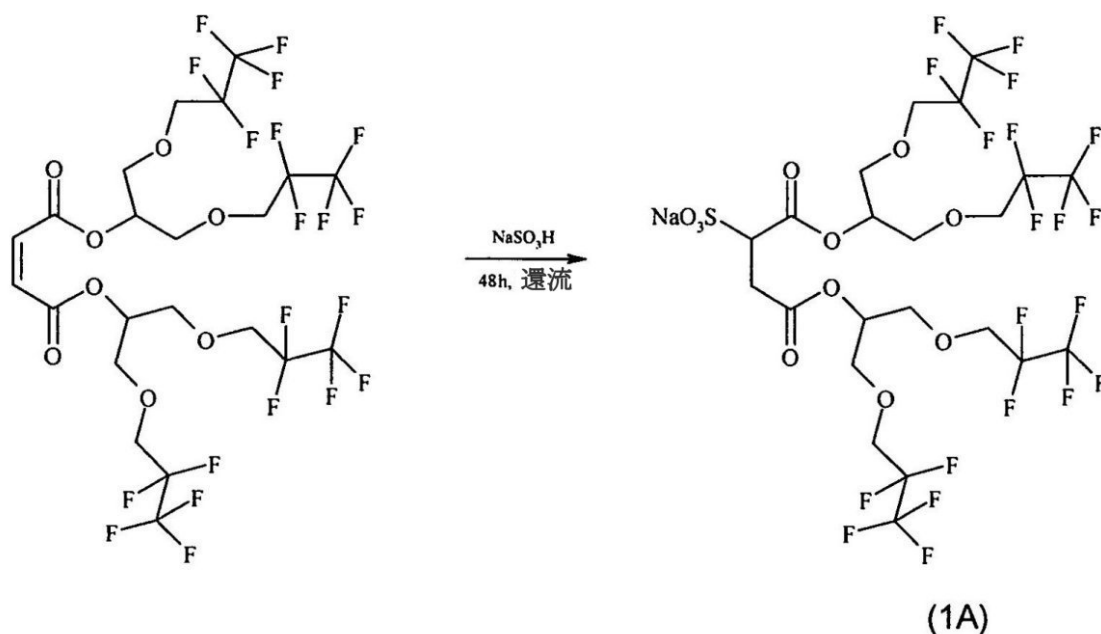
物質: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{F}_{20}\text{O}_8$; $M=792.37 \text{ g/mol}$

【 0 0 7 7 】

c) スルホスクシナート (1A) の製造

30

【化 19】



10

【0078】

20

1.5 eqの亜硫酸水素ナトリウム(39%水溶液)を50 で、44 mlの2-プロパノール中の1 eqのマレイン酸エステル溶液に添加し、混合物を48 hの還流下で撹拌した。DI水およびMTBエーテルを続いて添加し、層を分離した。水層をMTBエーテルで抽出し、集めた有機層を飽和の塩化ナトリウム溶液およびDI水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過した。溶媒はロータリーエバポレーターで留去した。

精製: Siシリカゲルを通じてろ過。

溶離液 トルエン/酢酸エチル 1 / 1

物質: $C_{22}H_{21}F_{20}O_{11}S \cdot Na$; $M=896.43 \text{ g/mol}$

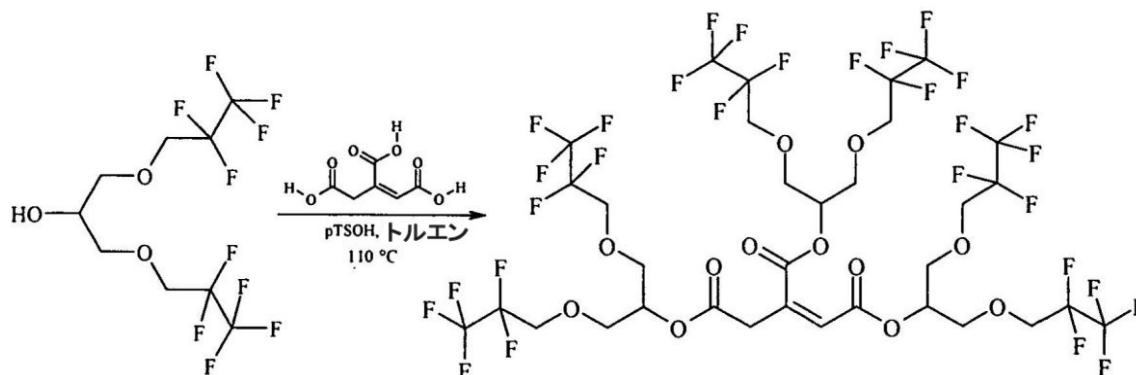
【0079】

例2: 式(1B)の C_2F_5 -官能化スルホトリカルバリレート合成

30

a) アコニット酸エステルの製造

【化 20】



40

【0080】

トルエン中、5 eqの1,3-ビス-(2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロポキシ)プロパン-2-オール、1 eqのアコニット酸および0.2 eqのトルエン-4-スルホン酸-水和物の混合物を、15 hの還流下で撹拌した。反応の間に遊離した水を、水セパレーターを用いて除去した。反応は水を用いて止めた。続いて、混合物をトルエンで抽出し、集めた有機層を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過した。溶媒はロータリーエバポレーターで留去した。

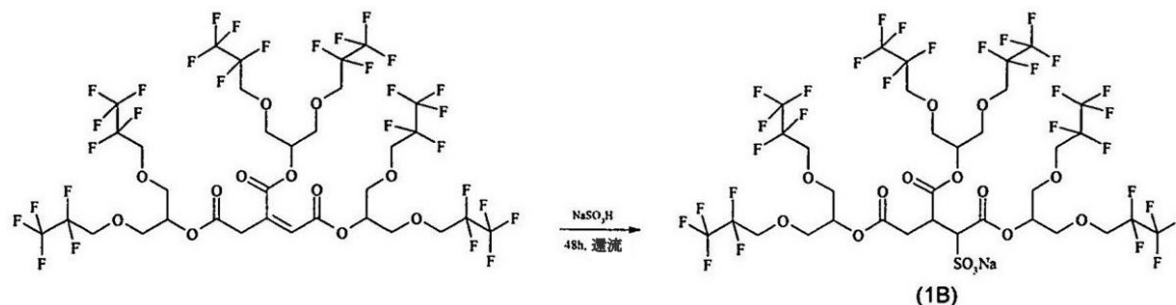
50

物質： $C_{33}H_{30}F_{30}O_{12}$; $M=1188.55 \text{ g/mol}$

【 0 0 8 1 】

b) アコニットエステルスルホナート (1 B) の製造

【 化 2 1 】



10

【 0 0 8 2 】

1 . 5 e q の亜硫酸水素ナトリウム (3 9 % 水溶液) を 5 0 で、4 4 m l の 2 - プロパノール中の 1 e q のトリエステル溶液に添加し、混合物を 4 8 h の還流下で攪拌した。D I 水および M T B エーテルを続いて添加し、層を分離した。水層を M T B エーテルで抽出し、集めた有機層を飽和の塩化ナトリウム溶液および D I 水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過した。溶媒はロータリーエバポレーターで留去した。

精製： Si シリカゲルを通じてろ過。

20

溶離液 トルエン / 酢酸エチル 1 / 1

物質： $C_{33}H_{31}F_{30}O_{15}S \cdot Na$; $M=1292.61 \text{ g/mol}$

【 0 0 8 3 】

例 3 : 静的表面張力の決定

種々の濃度 c (重量パーセント) を有する水性界面活性溶液の静的表面張力 を決定した。

計器 : Dataphysics 張力計 (モデル DCAT 11)

測定溶液の温度 : 20 ± 0.2

用いた測定法 : Wilhelmy 平板法を用いた表面張力の測定

平板 : プラチナ、長さ = 19.9 mm

30

【 0 0 8 4 】

平板法において、界面活性溶液の表面または界面張力を、次の式に従って、濡れた平板の長さ に作用する力から計算した。

【 数 1 】

$$\gamma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta} = \frac{F}{L}$$

40

= 界面または表面張力、 F = 天秤に作用する力、 L = 濡れ長さ (19.9 mm)、 θ = 接触角

【 0 0 8 5 】

平板は、粗いプラチナからなり、したがって、最適に濡れ、接触角 は 0° に近づく。したがって、 \cos の項はおよそ値 1 に至り、測定した力および平板の長さだけを考慮すべきである。例 1 c) のスルホスクシナートの測定値を表 1 に再現した。図 1 は、例 1 c) のスルホスクシナートに対する濃度の関数としての静的表面張力を示す。

【 0 0 8 6 】

【表 1】

表 1

c [g/l]	γ [mN/m]
0.0012	48.48
0.0015	47.685
0.0018	46.485
0.0023	45.699
0.0028	44.383
0.0035	43.517
0.0043	42.179
0.0054	40.983
0.0066	39.913
0.0082	38.323
0.0095	36.339
0.0118	34.927
0.0147	34.011
0.0182	32.426
0.0226	31.047
0.0280	29.224
0.0348	28.142
0.0431	27.201
0.054	25.905
0.066	25.165
0.082	24.18
0.102	23.191
0.127	22.506
0.157	21.797
0.195	21.145
0.242	20.746
0.3	20.54
1	20.36

10

20

30

40

例 4：動的表面張力の決定

調査すべき化合物の 0.1% (重量パーセント) 水溶液の動的表面張力を決定した。

用いた測定法：泡圧法を用いた表面張力の測定

計器：SITA張力計 (モデル t 60)

測定溶液の温度：20 ± 0.2

【0088】

動的表面張力の測定において、気泡を異なるレートでキャピラリーを通して界面活性溶液中へ押し込んだ。得られた圧変化から、次の等式を用いて、表面張力を気泡寿命の関数として決定した。

【数 2】

10

$$\gamma = \frac{r(p_{\max} - \rho \cdot g \cdot h)}{2}$$

p_{\max} = 最大圧、 ρ = 液体の密度、 h = 浸水深さ、 r = キャピラリーの半径

【0089】

例 1 c) のスルホスクシナートの測定値を表 2 に示した。図 2 は、例 1 c) のスルホスクシナートに対する気泡寿命の関数としての動的表面張力を示す。

20

【表 2】

表 2

気泡寿命 [ms]	γ [mN/m]
31	67.6
38	64.8
51	60
65	54.9
86	47.6
110	40.7
147	35.2
188	31.9
243	29.5
315	27.7
412	26.7
544	25.6
720	24.6
891	23.9
1266	23
1678	22.3
2213	21.9
2470	21.8
3208	21.2
3866	21
5442	20.3
6876	19.9
9092	19.4
11533	19.2
16194	18.9
19523	18.9
25930	18.7
30962	18.8
46049	18.7
54289	18.6

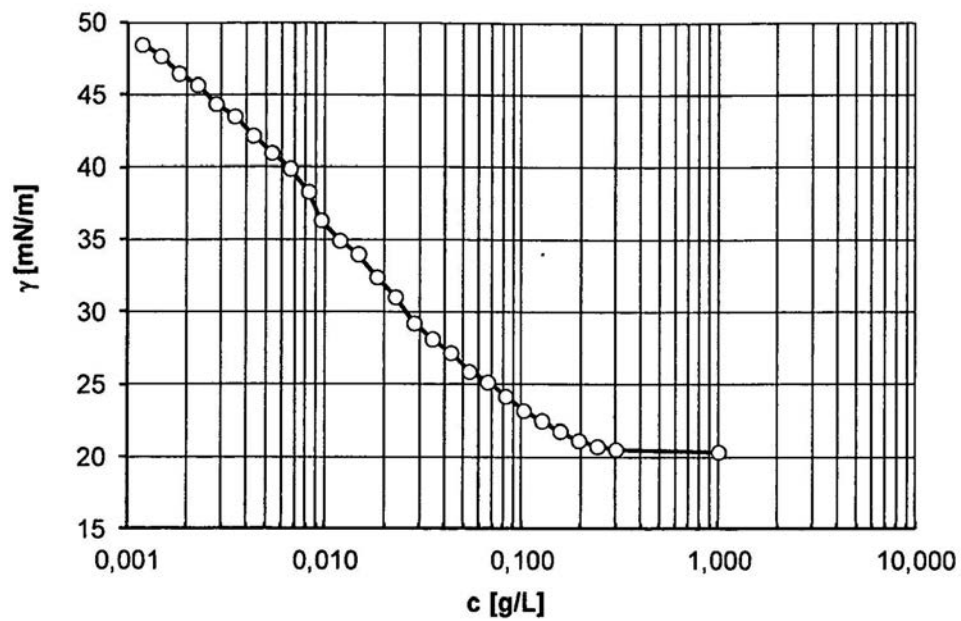
10

20

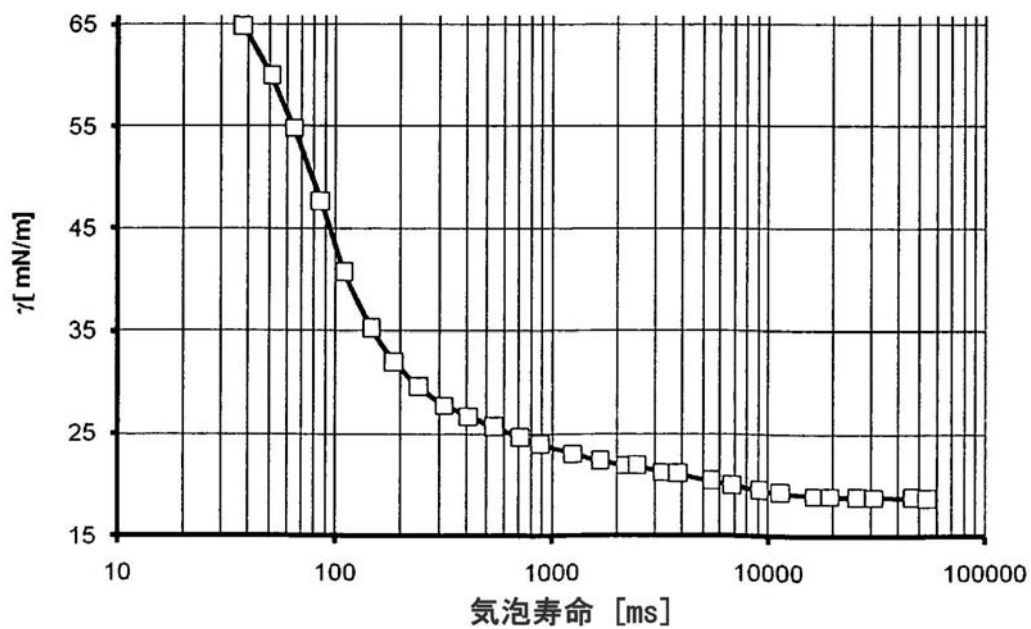
30

40

【 図 1 】

図1: 例1c)によるスルホスクシナートの静的表面張力 γ 

【 図 2 】

図2: 例1c)によるスルホスクシナートの動的表面張力 γ 

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2011/005952

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

6, 3, 14 (in full); 1-5, 11, 12, 15, 16 (in part)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/005952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C309/17 C11D1/12
ADD.

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)

C07C C11D

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/002625 A1 (DU PONT [US]; MURPHY PETER MICHAEL [US]; HEWAT TRACY [GB]) 7 January 2010 (2010-01-07) examples 16-20, 30 Verwendung als oberflächenaktives Mittel ;; page 15, line 3 - line 16 -----	1,3-6, 11,12,15
X	DE 23 29 660 A1 (HOECHST AG) 9 January 1975 (1975-01-09) page 15; examples 1-8; table 1 Verwendung als oberflächenaktives Mittel :claim 7 Anwendung bei Färbeprozessen ;; page 4, line 22 ----- -/--	1,3-6, 11,12, 15,16

☒ 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 document 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

21 December 2011

Date of mailing of the international search report

05/04/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lange, Tim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/005952

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>NORIO YOSHINO ET AL: "Syntheses of Anionic Surfactants Having Two Polyfluoroalkyl Chains and Their Flocculation Ability for Dispersed Magnetite Particles in Water.", BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, vol. 64, no. 11, 1 January 1991 (1991-01-01), pages 3262-3266, XP055015127, ISSN: 0009-2673, DOI: 10.1246/bcsj.64.3262 Bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecyl)-2-sulfosuccinate als Na Salz; Bis(1H,1H,9H-hexadecafluorononyl)-2-sulfosuccinate als Na Salz; Bis(1H,1H,7H-dodecafluoroheptyl)-2-sulfosuccinate als Na Salz; Bis(1H,1H,5H-octafluoropentyl)-2-sulfosuccinate als Na Salz;; page 3263 Verwendung als oberflächenaktives Mittel ;; abstract</p> <p>-----</p>	1,3-6, 11,12,15
X	<p>YOSHINO N ET AL: "Surfactants having polyfluoroalkyl chains. II. Syntheses of anionic surfactants having two polyfluoroalkyl chains including a trifluoromethyl group at each tail and their flocculation-redispersion ability for dispersed magnetite particles in water", JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, ELSEVIER, NL, vol. 70, no. 2, 1 February 1995 (1995-02-01), pages 187-191, XP004020754, ISSN: 0022-1139, DOI: 10.1016/0022-1139(94)03111-C Bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecyl)-2-sulfosuccinate als Na Salz; Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)-2-sulfosuccinate als Na Salz; compounds 1, 2 Einführung: Verwendung als oberflächenaktives Mittel ;; page 187</p> <p>-----</p> <p>-/--</p>	1,3-6, 11,12,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/005952

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KONDO Y ET AL: "Syntheses of novel fluorocarbon surfactants with oxyethylene groups", JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, ELSEVIER, NL, vol. 91, no. 2, 7 September 1998 (1998-09-07), pages 147-151, XP004141986, ISSN: 0022-1139, DOI: 10.1016/S0022-1139(98)00229-2 Formeln für nFS und nFEOS ;; page 147 4FEOS, 6FEOS und 8FEOS; page 149 Formel für nFEOS ;; page 150 Verwendung als oberflächenaktive Substanzen ;; abstract	1,3-6, 11,12,15
X	----- DE 10 2008 031599 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 14 January 2010 (2010-01-14) Markush Formel mit L1-L3 = Alkyl-Kette, die eine oder mehrere F3C-O Gruppen enthalten kann :claim 1 Verwendung als oberflächenaktives Mittel :claim 12 Verwendung als Viskositätsverminderer in Farben und Lacken ;; page 2, paragraph 0002	1-16
X	----- JP 2003 294941 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 15 October 2003 (2003-10-15) page 13; compounds I-32 - I-39 -----	1-6,11, 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/005952

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010002625	A1	07-01-2010	
		AU 2009264991 A1	07-01-2010
		CA 2724704 A1	07-01-2010
		CN 102083785 A	01-06-2011
		EP 2300413 A1	30-03-2011
		JP 2011526905 A	20-10-2011
		KR 20110026503 A	15-03-2011
		NZ 589120 A	22-12-2011
		US 2010004482 A1	07-01-2010
		WO 2010002625 A1	07-01-2010
DE 2329660	A1	09-01-1975	
		BE 816122 A1	10-12-1974
		CA 1040649 A1	17-10-1978
		CH 579178 B5	31-08-1976
		CH 605709 A5	13-10-1978
		CH 770074 D	31-03-1976
		DE 2329660 A1	09-01-1975
		FR 2232542 A1	03-01-1975
		GB 1467988 A	23-03-1977
		IT 1014876 B	30-04-1977
		JP 1189130 C	13-02-1984
		JP 50032126 A	28-03-1975
		JP 58023387 B	14-05-1983
		NL 7407492 A	11-12-1974
DE 102008031599	A1	14-01-2010	
		DE 102008031599 A1	14-01-2010
		EP 2303839 A2	06-04-2011
		JP 2011526933 A	20-10-2011
		TW 201012783 A	01-04-2010
		US 2011118428 A1	19-05-2011
		WO 2010003567 A2	14-01-2010
JP 2003294941	A	15-10-2003	NONE

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2011/005952

The International Searching Authority has found that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims: 6, 13, 14 (in full); 1-5, 11, 12, 15, 16 (in part)

Compounds of formula (I) of claim 1, in which the variable "X" stands for an anionic group, and the use of these compounds as a surfactant and as an agent in coating, printing and colour preparations.

2. Claims: 7 (in full); 1-5, 11, 12, 15, 16 (in part)

Compounds of formula (I) of claim 1, in which the variable "X" stands for a cationic group, and the use of these compounds as a surfactant and as an agent in coating, printing and colour preparations.

3. Claims: 8 (in full); 1-5, 11, 12, 15, 16 (in part)

Compounds of formula (I) of claim 1, in which the variable "X" stands for a non-ionic group, and the use of these compounds as a surfactant and as an agent in coating, printing and colour preparations.

4. Claims: 9 (in full); 1-5, 11, 12, 15, 16 (in part)

Compounds of formula (I) of claim 1, in which the variable "X" stands for the group " (CHR-CH₂-O)_m-R" , in which m=1-100, and the use of these compounds as a surfactant and as an agent in coating, printing and colour preparations.

5. Claims: 10 (in full); 1-5, 11, 12, 15, 16 (in part)

Compounds of formula (I) of claim 1, in which the variable "X" stands for an amphoteric group, and the use of these compounds as a surfactant and as an agent in coating, printing and colour preparations.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/005952**Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____

2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____

3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____

4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
6, 13, 14(vollständig); 1-5, 11, 12, 15, 16(teilweise)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/005952

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C309/17 C11D1/12
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C C11D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/002625 A1 (DU PONT [US]; MURPHY PETER MICHAEL [US]; HEWAT TRACY [GB]) 7. Januar 2010 (2010-01-07) Beispiele 16-20, 30 Verwendung als oberflächenaktives Mittel ;; Seite 15, Zeile 3 - Zeile 16 -----	1,3-6, 11,12,15
X	DE 23 29 660 A1 (HOECHST AG) 9. Januar 1975 (1975-01-09) Seite 15; Beispiele 1-8; Tabelle 1 Verwendung als oberflächenaktives Mittel :Anspruch 7 Anwendung bei Färbeprozessen ;; Seite 4, Zeile 22 ----- -/-	1,3-6, 11,12, 15,16

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Dezember 2011

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/04/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lange, Tim

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/005952

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>NORIO YOSHINO ET AL: "Syntheses of Anionic Surfactants Having Two Polyfluoroalkyl Chains and Their Flocculation Ability for Dispersed Magnetite Particles in Water.", BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, Bd. 64, Nr. 11, 1. Januar 1991 (1991-01-01), Seiten 3262-3266, XP055015127, ISSN: 0009-2673, DOI: 10.1246/bcsj.64.3262 Bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecyl)-2-sulfosuccinate als Na Salz; Bis(1H,1H,9H-hexadecafluorononyl)-2-sulfosuccinate als Na Salz; Bis(1H,1H,7H-dodecafluoroheptyl)-2-sulfosuccinate als Na Salz; Bis(1H,1H,5H-octafluoropentyl)-2-sulfosuccinate als Na Salz;; Seite 3263 Verwendung als oberflächenaktives Mittel ;;</p> <p>Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1,3-6, 11,12,15
X	<p>YOSHINO N ET AL: "Surfactants having polyfluoroalkyl chains. II. Syntheses of anionic surfactants having two polyfluoroalkyl chains including a trifluoromethyl group at each tail and their flocculation-redispersion ability for dispersed magnetite particles in water", JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, ELSEVIER, NL, Bd. 70, Nr. 2, 1. Februar 1995 (1995-02-01), Seiten 187-191, XP004020754, ISSN: 0022-1139, DOI: 10.1016/0022-1139(94)03111-C Bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecyl)-2-sulfosuccinate als Na Salz; Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)-2-sulfosuccinate als Na Salz; Verbindungen 1, 2 Einführung: Verwendung als oberflächenaktives Mittel ;;</p> <p>Seite 187</p> <p>-----</p> <p>-/--</p>	1,3-6, 11,12,15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/005952

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KONDO Y ET AL: "Syntheses of novel fluorocarbon surfactants with oxyethylene groups", JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, ELSEVIER, NL, Bd. 91, Nr. 2, 7. September 1998 (1998-09-07), Seiten 147-151, XP004141986, ISSN: 0022-1139, DOI: 10.1016/S0022-1139(98)00229-2 Formeln für nFS und nFEOS ;; Seite 147 4FEOS, 6FEOS und 8FEOS; Seite 149 Formel für nFEOS ;; Seite 150 Verwendung als oberflächenaktive Substanzen ;; Zusammenfassung -----	1,3-6, 11,12,15
X	DE 10 2008 031599 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 14. Januar 2010 (2010-01-14) Markush Formel mit L1-L3 = Alkyl-Kette, die eine oder mehrere F3C-O Gruppen enthalten kann :Anspruch 1 Verwendung als oberflächenaktives Mittel :Anspruch 12 Verwendung als Viskositätsverminderer in Farben und Lacken ;; Seite 2, Absatz 0002 -----	1-16
X	JP 2003 294941 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 15. Oktober 2003 (2003-10-15) Seite 13; Verbindungen I-32 - I-39 -----	1-6,11, 12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/005952

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010002625 A1	07-01-2010	AU 2009264991 A1 CA 2724704 A1 CN 102083785 A EP 2300413 A1 JP 2011526905 A KR 20110026503 A NZ 589120 A US 2010004482 A1 WO 2010002625 A1	07-01-2010 07-01-2010 01-06-2011 30-03-2011 20-10-2011 15-03-2011 22-12-2011 07-01-2010 07-01-2010
DE 2329660 A1	09-01-1975	BE 816122 A1 CA 1040649 A1 CH 579178 B5 CH 605709 A5 CH 770074 D DE 2329660 A1 FR 2232542 A1 GB 1467988 A IT 1014876 B JP 1189130 C JP 50032126 A JP 58023387 B NL 7407492 A	10-12-1974 17-10-1978 31-08-1976 13-10-1978 31-03-1976 09-01-1975 03-01-1975 23-03-1977 30-04-1977 13-02-1984 28-03-1975 14-05-1983 11-12-1974
DE 102008031599 A1	14-01-2010	DE 102008031599 A1 EP 2303839 A2 JP 2011526933 A TW 201012783 A US 2011118428 A1 WO 2010003567 A2	14-01-2010 06-04-2011 20-10-2011 01-04-2010 19-05-2011 14-01-2010
JP 2003294941 A	15-10-2003	KEINE	

Internationales Aktenzeichen PCT/ EP2011/ 005952

WEITERE ANGABEN**PCT/ISA/ 210**

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 6, 13, 14(vollständig); 1-5, 11, 12, 15, 16(teilweise)

Verbindungen der Formel (I) aus Anspruch 1, bei der Variable "X" für eine anionische Gruppe steht, die Verwendung dieser Verbindungen als oberflächenaktives Mittel und als Mittel in Zubereitungen für Lack, Druck und Farbzubereitungen.

2. Ansprüche: 7(vollständig); 1-5, 11, 12, 15, 16(teilweise)

Verbindungen der Formel (I) aus Anspruch 1, bei der Variable "X" für eine kationische Gruppe steht, die Verwendung dieser Verbindungen als oberflächenaktives Mittel und als Mittel in Zubereitungen für Lack, Druck und Farbzubereitungen.

3. Ansprüche: 8(vollständig); 1-5, 11, 12, 15, 16(teilweise)

Verbindungen der Formel (I) aus Anspruch 1, bei der Variable "X" für eine nicht-ionische Gruppe steht, die Verwendung dieser Verbindungen als oberflächenaktives Mittel und als Mittel in Zubereitungen für Lack, Druck und Farbzubereitungen.

4. Ansprüche: 9(vollständig); 1-5, 11, 12, 15, 16(teilweise)

Verbindungen der Formel (I) aus Anspruch 1, bei der Variable "X" für die Gruppe $-(\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{R}$, mit $m=1-100$, steht, die Verwendung dieser Verbindungen als oberflächenaktives Mittel und als Mittel in Zubereitungen für Lack, Druck und Farbzubereitungen.

5. Ansprüche: 10(vollständig); 1-5, 11, 12, 15, 16(teilweise)

Verbindungen der Formel (I) aus Anspruch 1, bei der Variable "X" für eine amphotere Gruppe steht, die Verwendung dieser Verbindungen als oberflächenaktives Mittel und als Mittel in Zubereitungen für Lack, Druck und Farbzubereitungen.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 クラウス, エックハルト

ドイツ連邦共和国 6 0 3 8 8 フランクフルト アム マイン、ヴィクター - スロトツシュ - シュトラーセ 5

(72)発明者 クレイネイダム, メラニー

ドイツ連邦共和国 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フリードリッヒシュトラーセ 2 8

(72)発明者 ヒーアゼ, ヴォルフガング

ドイツ連邦共和国 6 4 8 4 9 グロース - ツィンマーン、アン デア ゲルシュブレント 8

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA03 AB68

4J038 DF011 HA36 JA11 JA55 KA09

4J039 AE07 BC05 BC12 BC20 BC54 BE22