



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112771006 A

(43) 申请公布日 2021.05.07

(21) 申请号 201980062790.7

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

(22) 申请日 2019.10.03

代理人 崔立宇 庞东成

(30) 优先权数据

2018-188701 2018.10.03 JP

(51) Int.Cl.

G02F 1/28 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

G02F 1/42 (2006.01)

2021.03.24

G08F 2/24 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

G07C 53/21 (2006.01)

PCT/JP2019/039190 2019.10.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/071505 JA 2020.04.09

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 平良隆博 林忠雄 奥井千亚纪

畠山领 小泉道宣 加藤丈人

田中勇次 吉田裕俊

权利要求书1页 说明书125页

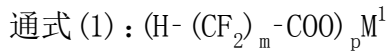
(54) 发明名称

从排水除去含氟化合物的方法

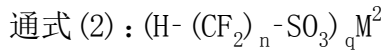
(57) 摘要

提供一种从排水除去含氟化合物的方法,其特征在于,该方法包括下述吸附工序:使包含2种以上下述通式(1)或(2)所表示的含氟化合物的排水与吸附剂接触,由此使上述含氟化合物的2种以上吸附于该吸附剂。通式(1): $(H-(CF_2)_m-COO)_p M^1$ (式中,m为3~19,M¹为H、金属原子、NR₄^b(R^b可以相同也可以不同,为H或碳原子数为1~10的有机基团)、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓、或者具有或不具有取代基的磷鎓。p为1或2。)通式(2): $(H-(CF_2)_n-SO_3)_q M^2$ (式中,n为4~20.M²为H、金属原子、NR₄^b(R^b与上述相同)、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓、或者具有或不具有取代基的磷鎓。q为1或2。)

1. 一种从排水除去含氟化合物的方法,其特征在于,该方法包括下述吸附工序:使包含2种以上下述通式(1)或(2)所表示的含氟化合物的排水与吸附剂接触,由此使所述含氟化合物的2种以上吸附于该吸附剂,



式中,m为3~19,M¹为H、金属原子、NR₄^b、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓、或者具有或不具有取代基的磷鎓,R^b可以相同也可以不同,为H或碳原子数为1~10的有机基团;p为1或2;



式中,n为4~20;M²为H、金属原子、NR₄^b、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓、或者具有或不具有取代基的磷鎓,R^b与上述相同;q为1或2。

2. 如权利要求1所述的从排水除去含氟化合物的方法,其中,所述排水包含在使用烃系表面活性剂的含氟聚合物制造工序中得到的排水。

3. 如权利要求1或2所述的从排水除去含氟化合物的方法,其中,所述排水还包含烃系表面活性剂。

4. 如权利要求2或3所述的从排水除去含氟化合物的方法,其中,所述烃系表面活性剂为羧酸型烃系表面活性剂。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的从排水除去含氟化合物的方法,其中,所述吸附剂为选自由离子交换树脂、活性炭、合成吸附剂、硅胶、粘土以及沸石组成的组中的至少一种。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的从排水除去含氟化合物的方法,其中,所述吸附剂为离子交换树脂或合成吸附剂,细孔径为1Å~5000Å。

7. 如权利要求1~5中任一项所述的从排水除去含氟化合物的方法,其中,所述吸附剂为活性炭,比表面积为500m²/g以上。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的从排水除去含氟化合物的方法,其中,所述吸附工序中的温度为0~50℃。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的从排水除去含氟化合物的方法,其中,所述吸附工序中的所述含氟化合物的除去率为40%以上。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的从排水除去含氟化合物的方法,其还包括下述前处理工序:在所述吸附工序之前,从排水中除去固体成分。

11. 如权利要求1~10中任一项所述的从排水除去含氟化合物的方法,其中,所述含氟化合物至少包含所述通式(1)中的m为7以上的含氟化合物或通式(2)中的n为8以上的含氟化合物。

从排水除去含氟化合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及从排水除去含氟化合物的方法。

背景技术

[0002] 在通过乳液聚合制造含氟聚合物的情况下,使用了氟化阴离子表面活性剂。最近,还提出了使用烃系表面活性剂来代替氟化阴离子表面活性剂(例如参见专利文献1~3)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:美国专利第9255164号说明书

[0006] 专利文献2:美国专利第8563670号说明书

[0007] 专利文献3:美国专利第9074025号说明书

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 本发明提供一种从排水除去含氟化合物的方法,其能够高效地从排水除去特定的2种以上的含氟化合物。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明提供一种从排水除去含氟化合物的方法(以下有时简记为“本发明的除去方法”),其特征在于,该方法包括下述吸附工序:使包含2种以上下述通式(1)或(2)所表示的含氟化合物的排水与吸附剂接触,由此使含氟化合物的2种以上吸附于该吸附剂。

[0012] 通式(1): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COO})_p\text{M}^1$

[0013] (式中,m为3~19, M^1 为H、金属原子、 NR_4^b (R^b 可以相同也可以不同,为H或碳原子数为1~10的有机基团)、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓、或者具有或不具有取代基的磷鎓。p为1或2。)

[0014] 通式(2): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3)_q\text{M}^2$

[0015] (式中,n为4~20。 M^2 为H、金属原子、 NR_4^b (R^b 与上述相同)、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓、或者具有或不具有取代基的磷鎓。q为1或2。)

[0016] 上述排水优选包含在使用烃系表面活性剂的含氟聚合物制造工序中得到的排水。

[0017] 上述排水优选还包含烃系表面活性剂。

[0018] 上述烃系表面活性剂优选为羧酸型烃系表面活性剂。

[0019] 上述吸附剂优选为选自由离子交换树脂、活性炭、合成吸附剂、硅胶、粘土以及沸石组成的组中的至少一种。

[0020] 上述吸附剂优选为离子交换树脂或合成吸附剂,细孔径为1Å~5000Å。

[0021] 上述吸附剂优选为活性炭,比表面积为500m²/g以上。

[0022] 上述吸附工序中的温度优选为0~50℃。

[0023] 上述吸附工序中的上述含氟化合物的除去率优选为40%以上。

[0024] 本发明的从排水除去含氟化合物的方法优选还包括下述前处理工序：在上述吸附工序之前，从排水中除去固体成分。

[0025] 上述含氟化合物优选至少包含上述通式(1)中的m为7以上的含氟化合物或通式(2)中的n为8以上的含氟化合物。

[0026] 发明的效果

[0027] 本发明的除去方法由于具有上述构成，因此能够高效地从排水除去特定的2种以上的含氟化合物。

具体实施方式

[0028] 本说明书中，只要不特别声明，则“有机基团”是指含有1个以上碳原子的基团、或者从有机化合物中除去1个氢原子而形成的基团。

[0029] 该“有机基团”的例示包括：

[0030] 可以具有1个以上的取代基的烷基、

[0031] 可以具有1个以上的取代基的烯基、

[0032] 可以具有1个以上的取代基的炔基、

[0033] 可以具有1个以上的取代基的环烷基、

[0034] 可以具有1个以上的取代基的环烯基、

[0035] 可以具有1个以上的取代基的环二烯基、

[0036] 可以具有1个以上的取代基的芳基、

[0037] 可以具有1个以上的取代基的芳烷基、

[0038] 可以具有1个以上的取代基的非芳香族杂环基、

[0039] 可以具有1个以上的取代基的杂芳基、

[0040] 氰基、

[0041] 甲酰基、

[0042] $\text{RaO}-$ 、

[0043] $\text{RaCO}-$ 、

[0044] RaSO_2- 、

[0045] $\text{RaCOO}-$ 、

[0046] $\text{RaNRaCO}-$ 、

[0047] $\text{RaCONRa}-$ 、

[0048] $\text{RaOCO}-$ 、以及、

[0049] RaOSO_2-

[0050] (这些式中,Ra独立地为

[0051] 可以具有1个以上的取代基的烷基、

[0052] 可以具有1个以上的取代基的烯基、

[0053] 可以具有1个以上的取代基的炔基、

[0054] 可以具有1个以上的取代基的环烷基、

[0055] 可以具有1个以上的取代基的环烯基、

[0056] 可以具有1个以上的取代基的环二烯基、

- [0057] 可以具有1个以上的取代基的芳基、
- [0058] 可以具有1个以上的取代基的芳烷基、
- [0059] 可以具有1个以上的取代基的非芳香族杂环基、或者
- [0060] 可以具有1个以上的取代基的杂芳基)。
- [0061] 作为上述有机基团,优选可以具有1个以上的取代基的烷基。
- [0062] 本说明书中,只要不特别声明,则“取代基”是指能够取代的基团。该“取代基”的例示包括:脂肪族基团、芳香族基团、杂环基、酰基、酰氧基、酰氨基、脂肪族氧基、芳香族氧基、杂环氧基、脂肪族氧基羰基、芳香族氧基羰基、杂环氧基羰基、氨基甲酰基、脂肪族磺酰基、芳香族磺酰基、杂环磺酰基、脂肪族磺酰氧基、芳香族磺酰氧基、杂环磺酰氧基、氨磺酰基、脂肪族磺酰胺基、芳香族磺酰胺基、杂环磺酰胺基、氨基、脂肪族氨基、芳香族氨基、杂环氨基、脂肪族氧基羰基氨基、芳香族氧基羰基氨基、杂环氧基羰基氨基、脂肪族亚磺酰基、芳香族亚磺酰基、脂肪族硫基、芳香族硫基、羟基、氰基、磺基、羧基、脂肪族氧基氨基、芳香族氧基氨基、氨基甲酰基氨基、氨磺酰基氨基、卤原子、氨磺酰基氨基甲酰基、氨基甲酰基氨磺酰基、二脂肪族氧基氧磷基或者二芳香族氧基氧磷基。
- [0063] 上述脂肪族基团可以是饱和的,也可以是不饱和的,另外,可以具有羟基、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述脂肪族基团,可以举出总碳原子数为1~8、优选为1~4的烷基,例如甲基、乙基、乙烯基、环己基、氨基甲酰基甲基等。
- [0064] 上述芳香族基团可以具有例如硝基、卤原子、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述芳香族基团,可以举出碳原子数为6~12、优选总碳原子数为6~10的芳基、例如苯基、4-硝基苯基、4-乙酰基氨基苯基、4-甲磺酰基苯基等。
- [0065] 上述杂环基可以具有卤原子、羟基、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述杂环基,可以举出总碳原子数为2~12、优选为2~10的5~6元杂环、例如2-四氢呋喃基、2-嘧啶基等。
- [0066] 上述酰基可以具有脂肪族羰基、芳基羰基、杂环羰基、羟基、卤原子、芳香族基团、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述酰基,可以举出总碳原子数为2~8、优选为2~4的酰基、例如乙酰基、丙酰基、苯甲酰基、3-吡啶羰基等。
- [0067] 上述酰氨基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等,例如可以具有乙酰基氨基、苯甲酰基氨基、2-吡啶羰基氨基、丙酰基氨基等。作为上述酰氨基,可以举出总碳原子数为2~12、优选为2~8的酰氨基、总碳原子数为2~8的烷基羰基氨基、例如乙酰基氨基、苯甲酰基氨基、2-吡啶羰基氨基、丙酰基氨基等。
- [0068] 上述脂肪族氧基羰基可以是饱和的,也可以是不饱和的,另外,可以具有羟基、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述脂肪族氧基羰基,可以举出总碳原子数为2~8、优选为2~4的烷氧基羰基、例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、叔丁氧基羰基等。
- [0069] 上述氨基甲酰基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等。作为上述氨基甲酰基,可以举出无取代的氨基甲酰基、总碳原子数为2~9的烷基氨基甲酰基,优选无取代的氨

基甲酰基、总碳原子数为2~5的烷基氨基甲酰基、例如N-甲基氨基甲酰基、N,N-二甲基氨基甲酰基、N-苯基氨基甲酰基等。

[0070] 上述脂肪族磺酰基可以是饱和的,也可以是不饱和的,另外,可以具有羟基、芳香族基团、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述脂肪族磺酰基,可以举出总碳原子数为1~6、优选总碳原子数为1~4的烷基磺酰基、例如甲磺酰基等。

[0071] 上述芳香族磺酰基可以具有羟基、脂肪族基团、脂肪族氧基、氨基甲酰基、脂肪族氧基羰基、脂肪族硫基、氨基、脂肪族氨基、酰氨基、氨基甲酰基氨基等。作为上述芳香族磺酰基,可以举出总碳原子数为6~10的芳基磺酰基、例如苯磺酰基等。

[0072] 上述氨基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等。

[0073] 上述酰氨基可以具有例如乙酰基氨基、苯甲酰基氨基、2-吡啶羰基氨基、丙酰基氨基等。作为上述酰氨基,可以举出总碳原子数为2~12、优选总碳原子数为2~8的酰氨基,更优选总碳原子数为2~8的烷基羰基氨基、例如乙酰基氨基、苯甲酰基氨基、2-吡啶羰基氨基、丙酰基氨基等。

[0074] 上述脂肪族磺酰胺基、芳香族磺酰胺基、杂环磺酰胺基可以为例如甲基磺酰胺基、苯磺酰胺基、2-吡啶磺酰胺基等。

[0075] 上述氨磺酰基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等。作为上述氨磺酰基,可以举出氨磺酰基、总碳原子数为1~9的烷基氨磺酰基、总碳原子数为2~10的二烷基氨磺酰基、总碳原子数为7~13的芳基氨磺酰基、总碳原子数为2~12的杂环氨磺酰基,更优选氨磺酰基、总碳原子数为1~7的烷基氨磺酰基、总碳原子数为3~6的二烷基氨磺酰基、总碳原子数为6~11的芳基氨磺酰基、总碳原子数为2~10的杂环氨磺酰基、例如氨磺酰基、甲基氨磺酰基、N,N-二甲基氨磺酰基、苯基氨磺酰基、4-吡啶氨磺酰基等。

[0076] 上述脂肪族氧基可以是饱和的,也可以是不饱和的,另外,可以具有甲氧基、乙氧基、异丙氧基、环己氧基、甲氧基乙氧基等。作为上述脂肪族氧基,可以举出总碳原子数为1~8、优选为1~6的烷氧基、例如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、环己氧基、甲氧基乙氧基等。

[0077] 上述芳香族氨基、杂环氨基可以具有脂肪族基团、脂肪族氧基、卤原子、氨基甲酰基、与该芳基稠合的杂环基、脂肪族氧基羰基,优选可以具有总碳原子数为1~4的脂肪族基团、总碳原子数为1~4的脂肪族氧基、卤原子、总碳原子数为1~4的氨基甲酰基、硝基、总碳原子数为2~4的脂肪族氧基羰基。

[0078] 上述脂肪族硫基可以是饱和的,也可以是不饱和的,另外,可以举出总碳原子数为1~8、更优选总碳原子数为1~6的烷硫基、例如甲硫基、乙硫基、氨基甲酰基甲硫基、叔丁硫基等。

[0079] 上述氨基甲酰基氨基可以具有脂肪族基团、芳基、杂环基等。作为上述氨基甲酰基氨基,可以举出氨基甲酰基氨基、总碳原子数为2~9的烷基氨基甲酰基氨基、总碳原子数为3~10的二烷基氨基甲酰基氨基、总碳原子数为7~13的芳基氨基甲酰基氨基、总碳原子数为3~12的杂环氨基甲酰基氨基,优选氨基甲酰基氨基、总碳原子数为2~7的烷基氨基甲酰基氨基、总碳原子数为3~6的二烷基氨基甲酰基氨基、总碳原子数为7~11的芳基氨基甲酰基氨基、总碳原子数为3~10的杂环氨基甲酰基氨基、例如氨基甲酰基氨基、甲基氨基甲酰基氨基、N,N-二甲基氨基甲酰基氨基、苯基氨基甲酰基氨基、4-吡啶氨基甲酰基氨基等。

[0080] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明,但本发明不限于下述实施方式。

[0081] 在现有的使用烃系表面活性剂的含氟聚合物的制造中,未着眼于排水进行研究。若通过使用烃系表面活性剂的聚合来制造含氟聚合物,发现由含氟聚合物制造工序产生的排水中可包含2种以上的上述通式(1)或(2)所表示的含氟化合物。本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过包括上述吸附工序的方法,能够高效地除去2种以上的上述含氟化合物,由此完成了本发明的除去方法。

[0082] 本发明的除去方法包括下述吸附工序:使包含2种以上下述通式(1)或(2)所表示的含氟化合物的排水与吸附剂接触,由此使含氟化合物的2种以上吸附于该吸附剂。

[0083] 通式(1): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COO})_p\text{M}^1$

[0084] (式中,m为3~19, M^1 为H、金属原子、 NR_4^b (R^b 可以相同也可以不同,为H或碳原子数为1~10的有机基团)、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓、或者具有或不具有取代基的磷鎓。p为1或2。)

[0085] 通式(2): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3)_q\text{M}^2$

[0086] (式中,n为4~20。 M^2 为H、金属原子、 NR_4^b (R^b 与上述相同)、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓、或者具有或不具有取代基的磷鎓。q为1或2。)

[0087] 作为上述金属原子,可以举出1价、2价的金属原子,可以举出碱金属(1族)或碱土金属(2族),具体而言,可示例出Na、K、Li等。

[0088] 作为上述 R^b ,4个 R^b 可以相同也可以不同。作为 R^b ,优选H或碳原子数为1~10的有机基团,更优选H或碳原子数为1~4的有机基团。另外,优选碳原子数为1~10的烷基、进一步优选碳原子数为1~4的烷基。上述规定可以适用于以下记载的全部 R^b 中。

[0089] 通式(1)中,m可以为5~11。

[0090] 通式(2)中,n可以为6~12。

[0091] 本说明书中,“包含2种以上通式(1)或(2)所表示的含氟化合物的排水”是指,排水只要包含通式(1)或(2)中包含的含氟化合物中的至少2种即可,例如,排水可以包含2种以上通式(1)所示的含氟化合物而不包含通式(2)所示的含氟化合物,也可以不包含通式(1)所示的含氟化合物而包含2种以上通式(2)所示的含氟化合物,还可以包含1种以上通式(1)所示的化合物并包含1种以上通式(2)所示的含氟化合物。

[0092] 作为排水,可以举出:包含通式(1)的m为6的含氟化合物和m为12的含氟化合物的方式;包含通式(2)的n为6的含氟化合物和n为12的含氟化合物的方式;等。另外,排水只要包含2种以上的含氟化合物即可,可以包含3种以上的含氟化合物,可以包含4种以上的含氟化合物,也可以包含上述通式(1)或(2)中包含的全部含氟化合物。

[0093] 可以为包含通式(1)中包含的含氟化合物中的m为3、5、7、9、11、13、15、17和19的含氟化合物而不包含m为4、6、8、10、12、14、16和18的含氟化合物的方式;可以为包含m为4、6、8、10、12、14、16、18和20的含氟化合物而不包含m为3、5、7、9、11、13、15、17和19的含氟化合物的方式;也可以为包含m为3~19的全部含氟化合物的方式。

[0094] 另外,可以为包含通式(2)中包含的含氟化合物中的n为5、7、9、11、13、15、17和19的含氟化合物而不包含n为4、6、8、10、12、14、16、18和20的含氟化合物的方式;可以为包含n为4、6、8、10、12、14、16、18和20的含氟化合物而不包含n为5、7、9、11、13、15、17和19的含氟化合物的方式;也可以为包含n为4~20的全部含氟化合物的方式。

[0095] 本发明的除去方法中,对排水中的通式(1)或(2)所表示的含氟化合物的浓度没有特别限定,可以对任意浓度的排水进行处理。对于供处理的排水来说,上述通式(1)或(2)所表示的化合物的总量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上。上述总量相对于排水的总量进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(1)或(2)所表示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0096] 另外,对于供处理的排水来说,相对于排水的总量,通式(1)或(2)所表示的含氟化合物的总量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的总量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0097] 上述排水可以直接使用在后述含氟聚合物制造工序中产生的排水,也可以将含氟聚合物制造工序中产生的排水稀释或浓缩,使通式(1)或(2)所表示的含氟化合物的总量为上述范围。

[0098] 需要说明的是,本说明书中,只要没有特别记载,则ppm是指通过质量换算求出的值。

[0099] 上述通式(1)的m为3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18或19的含氟化合物的至少1种的量各自相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。

[0100] 排水中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0101] 另外,上述通式(1)的m为3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18或19的含氟化合物的至少1种的量各自相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0102] 上述通式(1)的m为3的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。

[0103] 排水中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0104] 另外,上述通式(1)的m为3的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0105] 上述通式(1)的m为4的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。

[0106] 排水中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除

去方法可发挥出更高的除去效率。

[0107] 另外,上述通式(1)的m为4的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0108] 上述通式(1)的m为5的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。

[0109] 排水中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0110] 另外,上述通式(1)的m为5的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0111] 上述通式(1)的m为6的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。

[0112] 排水中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0113] 另外,上述通式(1)的m为6的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0114] 上述通式(1)的m为7的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。

[0115] 排水中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0116] 另外,上述通式(1)的m为7的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0117] 上述通式(1)的m为8的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。

[0118] 排水中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0119] 另外,上述通式(1)的m为8的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其

优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0120] 上述通式(1)的m为9的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。

[0121] 排水中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0122] 另外,上述通式(1)的m为9的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0123] 上述通式(1)的m为10的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。

[0124] 排水中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0125] 另外,上述通式(1)的m为10的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0126] 上述通式(1)的m为11的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。

[0127] 排水中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0128] 另外,上述通式(1)的m为11的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0129] 上述通式(1)的m为12的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。

[0130] 排水中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0131] 另外,上述通式(1)的m为12的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0132] 上述通式(1)的m为13的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、

更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。

[0133] 排水中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0134] 另外,上述通式(1)的m为13的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0135] 上述通式(1)的m为14的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。

[0136] 排水中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0137] 另外,上述通式(1)的m为14的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0138] 上述通式(1)的m为15的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。

[0139] 排水中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0140] 另外,上述通式(1)的m为15的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0141] 上述通式(1)的m为16的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。

[0142] 排水中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0143] 另外,上述通式(1)的m为16的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0144] 上述通式(1)的m为17的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。

[0145] 排水中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除

去方法可发挥出更高的除去效率。

[0146] 另外,上述通式(1)的m为17的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0147] 上述通式(1)的m为18的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。

[0148] 排水中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0149] 另外,上述通式(1)的m为18的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0150] 上述通式(1)的m为19的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。

[0151] 排水中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0152] 另外,上述通式(1)的m为19的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0153] 上述通式(2)的n为4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20的含氟化合物的至少1种的量各自相对于排水的总量优选为0.01ppm以上,更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(2)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0154] 另外,上述通式(2)的n为4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20的含氟化合物的至少1种的量各自相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0155] 上述通式(2)的n为4的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(2)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0156] 另外,上述通式(2)的n为4的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其

优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0157] 上述通式(2)的n为5的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(2)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0158] 另外,上述通式(2)的n为5的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0159] 上述通式(2)的n为6的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(2)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0160] 另外,上述通式(2)的n为6的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0161] 上述通式(2)的n为7的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(2)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0162] 另外,上述通式(2)的n为7的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0163] 上述通式(2)的n为8的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(2)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0164] 另外,上述通式(2)的n为8的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0165] 上述通式(2)的n为9的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(2)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0166] 另外,上述通式(2)的n为9的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm

以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0167] 上述通式(2)的n为10的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(2)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0168] 另外,上述通式(2)的n为10的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0169] 上述通式(2)的n为11的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(2)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0170] 另外,上述通式(2)的n为11的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0171] 上述通式(2)的n为12的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(2)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0172] 另外,上述通式(2)的n为12的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0173] 上述通式(2)的n为13的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(2)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0174] 另外,上述通式(2)的n为13的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0175] 上述通式(2)的n为14的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(2)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0176] 另外,上述通式(2)的n为14的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0177] 上述通式(2)的n为15的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(2)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0178] 另外,上述通式(2)的n为15的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0179] 上述通式(2)的n为16的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(2)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0180] 另外,上述通式(2)的n为16的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0181] 上述通式(2)的n为17的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(2)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0182] 另外,上述通式(2)的n为17的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0183] 上述通式(2)的n为18的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(2)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0184] 另外,上述通式(2)的n为18的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0185] 上述通式(2)的n为19的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(2)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定

以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0186] 另外,上述通式(2)的n为19的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0187] 上述通式(2)的n为20的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为0.01ppm以上、更优选为0.1ppm以上、进一步优选为0.5ppm以上、进而更优选为1ppm以上、尤其优选为5ppm以上、特别优选为10ppm以上。排水中的通式(2)所示的含氟化合物的浓度如上所述为一定以上时,本发明的除去方法可发挥出更高的除去效率。

[0188] 另外,上述通式(2)的n为20的含氟化合物的量相对于排水的总量优选为10000ppm以下、更优选为5000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下、进而更优选为1000ppm以下、尤其优选为500ppm以下、特别优选为200ppm以下。通过使排水中的上述含氟化合物的量为上述范围,能够进一步提高除去效率。

[0189] 上述含氟化合物优选至少包含上述通式(1)中的m为7以上的含氟化合物或通式(2)中的n为8以上的含氟化合物。

[0190] 上述含氟化合物更优选包含通式(1)的m为9以上的含氟化合物或通式(2)的n为10以上的含氟化合物,进一步优选包含通式(1)的m为11以上的含氟化合物或通式(2)的n为12以上的含氟化合物。

[0191] 本发明的除去方法中,由于还能高效地除去碳原子数大的通式(1)或(2)所表示的含氟化合物,因此对处理包含通式(1)的m和通式(2)的n大的含氟化合物的排水的情况特别有效。

[0192] 该情况下,上述2种以上的含氟化合物中只要包含至少一种通式(1)的m为7以上、9以上或11以上的含氟化合物、或者通式(2)的n为8以上、10以上或12以上的含氟化合物即可,也可以包含通式(1)的m小于7的含氟化合物、或者通式(2)的n小于8的含氟化合物。

[0193] 上述含氟化合物优选包含上述通式(1)所示的化合物。在排水包含通式(1)所示的化合物时,本发明的除去方法特别有效。特别是,在排水包含通式(1)的m为7以上的含氟化合物、更优选m为9以上的含氟化合物、进一步优选m为11以上的含氟化合物时有效。

[0194] 上述排水通常包含水等水性介质。本说明书中,“水性介质”是指水、以及包含水和可溶于水的有机溶剂(例如甲醇、乙醇、丙醇等醇、乙酸甲酯等酯、丙酮等酮、二甲醚等醚等)的混合介质。

[0195] 上述排水包含2种以上上述通式(1)或(2)所表示的含氟化合物。上述排水可以举出例如通过含氟聚合物制造工序所生成的排水。上述排水包括水溶液、分散液、和将气体(后述干燥工序等中生成的尾气等)液化而得到的液体。

[0196] 本说明书中,“含氟聚合物制造工序”是指将包含含氟单体的一种以上的单体聚合而制造含氟聚合物的所有工序,不限于于特定的制造工序。含氟聚合物通常通过将包含含氟单体的一种以上的单体进行乳液聚合或悬浮聚合来制造。在乳液聚合和悬浮聚合中,可使用烃系表面活性剂作为乳化剂。上述排水优选包含使用了烃系表面活性剂的含氟聚合物制造工序中得到的排水。另外,上述排水优选包含烃系表面活性剂。

[0197] 本说明书中,“含氟单体”只要是具有至少1个氟或氟代烷基的单体就没有特别限

定,可以包含例如三氟乙烯、四氟乙烯(TFE)、偏二氟乙烯(VdF)、氟乙烯(VF)、三氟氯乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)、六氟异丁烯、全氟烷基乙烯和氟乙烯基醚(FVE)等。

[0198] 本说明书中,“含氟聚合物”可以通过将包含上述1种以上的含氟单体的单体聚合而得到,例如可以包含以下所示的含氟聚合物的1种以上,但并不限于此。可以举出:通过TFE的均聚得到的聚四氟乙烯(PTFE)、TFE和能够与TFE共聚的其他单体(偏二氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯、全氟(烷基乙烯基醚)等含氟单体、乙烯、丙烯、异丁烯等烃烯烃、烷基乙烯基醚等)的共聚物(例如四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟(烷基乙烯基醚)共聚物(PFA)和乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)等)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)和乙烯-三氟氯乙烯(ECTFE)等氟树脂、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物等偏二氟乙烯系橡胶(FKM)、四氟乙烯-丙烯橡胶(FEPM)和四氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚橡胶(FFKM)等氟橡胶、以及含氟弹性体等。本说明书中,“含氟聚合物”也包括分子量为约10000~500000左右的低分子量聚合物(例如低分子量PTFE等)。

[0199] 本发明的除去方法中,上述含氟聚合物优选为聚四氟乙烯。本发明的除去方法在处理聚四氟乙烯的制造时产生的排水时可发挥出特别高的除去效率。

[0200] 上述聚四氟乙烯可以为TFE均聚物,也可以为包含TFE单元和基于能够与TFE共聚的改性单体的改性单体单元的改性PTFE。另外,可以为高分子量PTFE,也可以为低分子量PTFE,但在处理高分子量PTFE的制造中产生的排水时本发明的除去方法特别有效。

[0201] 高分子量PTFE通常具有非熔融加工性和原纤化性,例如,标准比重(SSG)为2.130~2.280。上述标准比重使用根据ASTM D4895-89成型的样品,通过根据ASTM D 792的水中置换法进行测定。本发明中,“高分子量PTFE”是指标准比重在上述范围内。

[0202] 本发明的除去方法可以包括下述的含氟聚合物制造工序。

[0203] 本说明书中,“含氟聚合物制造工序”只要是含氟聚合物的制造工艺中包含的工序就没有特别限定,可以包括构成公知的含氟聚合物制造工艺的1个以上的工序。“含氟聚合物制造工序”中,除了将包含含氟单体的1种以上的单体聚合的聚合工序以外,也能包括聚合工序前的前处理工序(例如,制备规定浓度的乳化剂的工序等)和聚合工序后的后处理工序(例如,水性分散液的浓缩工序、固液分离工序、沉析工序、清洗工序、脱水工序、干燥工序、热处理工序等)。以下,对“含氟聚合物制造工序”的具体例进行说明,但本实施方式的方法不限于下述具体例。

[0204] 如上所述,含氟聚合物通过将包含含氟单体的一种以上的单体聚合来制造。含氟聚合物通常通过乳液聚合或悬浮聚合来制造。在该聚合工序中,得到聚合物颗粒分散于水性介质中的水性分散液。上述聚合工序优选在烃系表面活性剂的存在下进行。

[0205] 以水性分散液的状态使用的情况下,所得到的水性分散液可以通过浓缩工序(例如,相分离浓缩、电浓缩、使用超滤膜的过滤处理、使用反渗透膜(RO膜)的过滤处理、纳米过滤处理等)进行浓缩。该情况下,回收浓缩后的水性分散液后残留的液体可以包括在本说明书中的“排水”中。

[0206] 聚合工序后,在沉析工序中,向水性分散液中添加盐或酸,使含氟聚合物凝聚。接下来,在固液分离工序中,分离凝聚的含氟聚合物并进行回收。分离回收含氟聚合物后残留的液体可以包括在本说明书中的“排水”中。

[0207] 对于在固液分离工序中分离回收的含氟聚合物,在清洗工序中,可以利用水性介

质等清洗液进行清洗。清洗工序中使用的清洗液可以包括在本说明书中的“排水”中。

[0208] 对于在固液分离工序中分离回收的含氟聚合物,在脱水工序中,可以以机械方式进行脱水。脱水工序中从含氟聚合物中除去的液体可以包括在本说明书中的“排水”中。

[0209] 对于脱水后的含氟聚合物,在清洗工序中,可以利用水性介质等清洗液进行清洗,该清洗工序中使用的清洗液也可以包括在本说明书中的“排水”中。

[0210] 在上述清洗工序和/或脱水工序后得到的含氟聚合物可以在干燥工序中进行加热干燥,将残留的水分或有机溶剂以废气的形式除去。将干燥工序中生成的废气进行液化而成的物质也可以包括在本说明书中的“排水”中。

[0211] 干燥工序中生成的废气中,除了水蒸气和有机溶剂以外,也可以包括与含氟聚合物相伴的含氟表面活性剂、聚合时生成的通式(1)或(2)所表示的含氟化合物气化而成的物质。因此,优选利用水或碱水溶液等清洗液对该废气进行清洗。废气的清洗中使用的清洗液也可以包括在本说明书中的“排水”中。

[0212] 对于干燥工序后得到的含氟聚合物,在热处理工序中,可以成型成粒料等所期望的形状。将热处理工序中生成的废气进行液化而成的物质也可以包括在本说明书中的“排水”中。在热处理工序中生成的废气中,可以包括与含氟聚合物相伴的通式(1)或(2)所表示的含氟化合物气化而成的物质。因此,优选利用水或碱水溶液等清洗液对该废气进行清洗。废气的清洗中使用的清洗液也可以包括在本说明书中的“排水”中。

[0213] 需要说明的是,可以将干燥工序中生成的废气和热处理工序中生成的废气两者一起进行清洗,得到单一的清洗液。

[0214] 上述排水可以是由一种含氟聚合物的制造工序生成的排水,或者也可以包括由多个不同种类的含氟聚合物的制造工序生成的排水。例如,排水可以为包含由氟橡胶的制造工序生成的排水和由PTFE(低分子量PTFE等)的制造工序生成的排水的混合物,也可以通过本发明的除去方法对由两种含氟聚合物的制造工序生成的排水同时进行处理。另外,排水可以为由含氟聚合物的制造工艺中包含的工序中的1个工序生成的排水,或者也可以包含由多个不同工序生成的排水。

[0215] 例如,上述排水可以是使用了烃系表面活性剂的含氟聚合物制造工序中得到的排水与使用了含氟表面活性剂的含氟聚合物制造工序中得到的排水混合而成的物质。

[0216] 上述排水的pH例如可以为1.5~13.5、也可以为2~13。

[0217] 上述排水也优选为酸性。通过为酸性,能够进一步提高上述含氟化合物的除去效率。例如,上述吸附工序中的排水的pH可以为1~6、也可以为1~5。

[0218] 作为使上述排水为酸性的方法,可以举出通过在吸附工序前加入酸而调整pH的方法。作为上述酸,可以举出盐酸(HCl)、硝酸(HNO₃)、硫酸(H₂SO₄)、磷酸(H₃PO₄)等,特别优选盐酸(HCl)或硝酸(HNO₃)。

[0219] 本发明的除去方法包括下述吸附工序:使上述排水与吸附剂接触,由此使含氟化合物的2种以上吸附于该吸附剂。

[0220] 上述吸附工序中的温度没有特别限定,例如可以为0~50℃。从提高除去率的方面出发,优选5℃以上。另外,优选为40℃以下、更优选为35℃以下。另外可以为20℃以下。

[0221] 上述吸附工序中的压力没有特别限定,例如可以为0.1气压~10气压,可以在常压(约1气压)下实施。

[0222] 上述吸附工序中的接触时间可以为0.1秒~100小时、可以为1秒~50小时、也可以为1秒~10小时。另外,也可以为1秒~1小时。

[0223] 本发明的除去方法中,上述吸附工序中的接触可以为间歇式,或者也可以为流动式。上述吸附工序可以进行1次,也可以反复2次以上。

[0224] 上述吸附工序中,相对于排水的吸附剂的量没有限定,例如,相对于排水1000g可以为0.01g~1000g。相对于排水1000g,优选为0.1g以上、更优选为1g以上、进一步优选为5g以上。另外,优选为500g以下。

[0225] 作为使上述排水与吸附剂接触的方法,可以采用常规采用的方法。例如,可以通过在排水中添加吸附剂并进行搅拌的方法、将包含上述含氟化合物的排水流至填充有吸附剂的柱中的柱法等来实施。柱法中使用的填充柱可以为移动式、固定床式、或者流化床式中的任意一种。

[0226] 在使用在排水中添加吸附剂并进行搅拌的方法的情况下,在吸附工序后优选包括分离吸附剂和吸附工序后的排水的分离工序。分离吸附剂和吸附工序后的排水的方法没有限定,例如可以使用过滤等。

[0227] 本发明的除去方法也可以在上述吸附工序之前包括对排水进行前处理的工序。作为前处理工序,可以举出从排水中除去未沉析聚合物的工序、对排水进行稀释或浓缩的工序等。

[0228] 本发明的除去方法也优选还包括下述前处理工序:在上述吸附工序之前,从排水中除去固体成分。作为固体成分,可以举出未沉析聚合物、凝聚剂、微粒状聚合物等。

[0229] 上述排水可含有含氟聚合物等固体成分。固体成分是分离回收含氟聚合物制造工序中制造的含氟聚合物后的排液中可残存的成分。例如,上述沉析排液(在沉析工序后的固液分离工序中,分离回收后残留的液体)能够包含固液分离工序中未能完全回收的未沉析聚合物。这种固体成分可对除去含氟化合物的工艺产生不良影响,因此优选在吸附工序之前从排水中除去。

[0230] 本说明书中,未沉析聚合物是指,在聚合工序后添加凝聚剂,进行固液分离工序而分离回收含氟聚合物后残留的排水中分散存在的聚合物成分,是在过滤器等滤材的表面成为凝胶状物质而堆积的物质。未沉析聚合物的粒径可以为0.01 μm ~5.0 μm 左右。

[0231] 另外,排水中可包含的微粒状聚合物的粒径没有限定,例如,可以是粒径为约0.1 μm ~0.2 μm 左右的聚合物。

[0232] 上述排水可以包含固体成分,作为固体成分,可以包含未沉析聚合物和/或微粒聚合物。本发明的除去方法中,对排水中的固体成分的浓度没有特别限定,可以对任意固体成分浓度的排水进行处理。

[0233] 排水中的固体成分的浓度可根据产生排水的含氟聚合物制造工序而变化,例如,可以为0.1ppm~50000ppm。

[0234] 另外,优选通过上述前处理工序而例如为0.1ppm~500ppm,更优选为0.05ppm~50ppm、进一步优选为0.05ppm~10ppm。

[0235] 作为除去固体成分的方法,没有限定,可以举出过滤等。作为过滤的方法,可以举出:利用UF膜、MF膜分离固体成分的方法;使用过滤助剂的方法;使用液体旋风分离器的方法;等。

[0236] 作为上述MF膜,可以举出保安过滤器、中空纤维膜、平膜、螺旋等。

[0237] 作为上述过滤助剂,可以举出硅藻土、滤砂(锰砂、锰沸石、无烟煤、陶瓷砂等)、珍珠岩、纤维素等。

[0238] 另外,本发明的除去方法还可以进一步包括下述过硫酸处理工序:在上述吸附工序之前,向上述排水中添加过硫酸根离子,由此利用过硫酸根离子进行处理。

[0239] 通过利用过硫酸根离子进行处理,能够进一步提高通式(1)或(2)所表示的含氟化合物的除去效率。需要说明的是,作为通过利用过硫酸根离子的处理来进一步提高通式(1)或(2)所表示的含氟化合物的除去效率的理由,不脱离推测阶段,没有特别限定,认为其理由在于:通过利用过硫酸根离子的处理,在通式(1)或(2)所表示的含氟化合物中,发生碳原子数减少的某些分解反应,由此,在吸附工序中更容易发生通式(1)或(2)所表示的含氟化合物与吸附剂的接触。

[0240] 在添加过硫酸根离子处理工序中使用的过硫酸根离子时,以包含过硫酸根离子($S_2O_8^{2-}$)的化合物的形式添加即可,作为包含过硫酸根离子的化合物,可以使用过硫酸($H_2S_2O_8$)或其盐类。作为过硫酸盐,可以举出过硫酸钾($K_2S_2O_8$)、过硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_8$)、过硫酸钠($Na_2S_2O_8$)等。

[0241] 上述过硫酸根离子处理工序中的处理温度例如可以为 $0\sim 95^\circ C$ 。从提高除去率的方面出发,优选为 $25^\circ C$ 以上、更优选为 $40^\circ C$ 以上、进一步优选为 $60^\circ C$ 以上。另外,优选为 $90^\circ C$ 以下、更优选为 $85^\circ C$ 以下。

[0242] 上述过硫酸根离子处理工序中的压力没有特别限定,例如可以为 0.1 气压 ~ 10 气压,能够在常压(约 1 气压)下实施。或者,也可以在加压条件下实施,此时的处理温度可以设为 $100^\circ C\sim 150^\circ C$ 。

[0243] 上述过硫酸根离子处理工序中的处理时间可以为 0.1 秒 ~ 100 小时、可以为 1 秒 ~ 50 小时、也可以为 1 分钟 ~ 20 小时。另外,也可以为 1 小时 ~ 10 小时。

[0244] 过硫酸根离子处理工序中的相对于排水的过硫酸根离子的量没有限定,例如,相对于排水 $1000g$ 可以为 $0.0001g\sim 10g$ 。相对于排水 $1000g$,优选为 $0.001g$ 以上、更优选为 $0.01g$ 以上、进一步优选为 $0.05g$ 以上。另外,优选为 $5g$ 以下。

[0245] 上述排水中,除了上述通式(1)或(2)所表示的含氟化合物、烃系表面活性剂、上述固体成分等以外,也能包含硝酸;硫酸铝、聚合氯化铝(PAC)等铝盐;氢氧化亚铁、氢氧化铁、硫酸亚铁、硫酸铁、聚硫酸铁等铁盐;氢氧化钙、氯化钙、硫酸钙、碳酸钙、硝酸钙、氟化钙等钙盐;高岭石、蒙脱土、沸石等包含 2 价以上的金属元素和硅的硅酸盐矿物;藻酸钠、壳多糖·壳聚糖系凝聚剂、阳离子系高分子凝聚剂、阴离子系高分子凝聚剂、非离子系高分子凝聚剂等凝聚剂。这些凝聚剂可以是在含氟聚合物制造工序中作为凝聚剂使用的物质。另外,可以在上述吸附工序之前在排水中进一步添加上述凝聚剂。通过添加凝聚剂,能够降低排水中的固体分量,能够更高效地进行含氟化合物在吸附剂上的吸附。

[0246] 上述吸附剂只要能够吸附通式(1)或(2)所表示的含氟化合物就没有限定,例如,优选为选自由离子交换树脂、合成吸附剂、活性炭、硅胶、粘土以及沸石组成的组中的至少一种,更优选为选自由离子交换树脂、合成吸附剂和活性炭组成的组中的至少一种。也可以使用氧化铝、碳纳米管等。

[0247] 上述离子交换树脂可以为阳离子交换树脂或阴离子交换树脂中的任一种。作为阴

离子交换树脂,可以使用例如具有氨基和/或季铵基作为官能团的离子交换树脂。离子交换树脂优选为强碱性阴离子交换树脂。阴离子交换树脂的碱性度可以根据聚合物骨架和/或官能团的种类进行各种设定。作为阴离子交换树脂,可以使用市售品,可以使用例如三菱化学株式会社制造的Diaion(商标)SA系列等、Purolite株式会社制造的A200、A300、PFA694E等、Organo株式会社制造的Amberlite(商标)系列等、IRA40020H等的Amberjet(商标)系列等。作为阳离子交换树脂,可以使用例如具有羧酸基和/或磺酸基作为官能团的离子交换树脂。阳离子交换树脂的酸性度可以根据聚合物骨架和/或官能团的种类进行各种设定。作为阳离子交换树脂,可以使用市售品,可以使用例如三菱化学株式会社制造的Diaion(商标)SK系列等、Purolite株式会社制造的C100等、Organo株式会社制造的Amberlite(商标)系列等。

[0248] 离子交换树脂的细孔径优选为 $1\text{\AA}\sim 5000\text{\AA}$ 。从除去效率的方面出发,细孔径优选为 50\AA 以上、更优选为 100\AA 以上、进一步优选为 150\AA 以上。另外,可以为 200\AA 以上、也可以为 250\AA 以上。另外,细孔径也可以为 1000\AA 以下。细孔径例如可以利用气体吸附法测定比表面积和总细孔容积而算出。

[0249] 对于离子交换树脂来说,从除去效率的方面出发,总交换容量优选为 0.1eq/L-Resin 以上。更优选为 0.5eq/L-Resin 以上、进一步优选为 0.9eq/L-Resin 以上。另外,总交换容量越大越好,例如,上限可以为 5.0eq/L-Resin 。

[0250] 另外,离子交换树脂通常为球状,具有 $300\mu\text{m}\sim 1300\mu\text{m}$ 左右的平均粒径。

[0251] 另外,作为阴离子交换树脂,可以为具有下述通式(A1):

[0252] $-\text{N}^+\text{R}^{\text{c}1}\text{R}^{\text{c}2}\text{R}^{\text{c}3}\text{X}^-$ 基

[0253] (式中, $\text{R}^{\text{c}1}$ 、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 和 $\text{R}^{\text{c}3}$ 相同或不同、为氢原子或有机基团, $\text{R}^{\text{c}1}$ 、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 和 $\text{R}^{\text{c}3}$ 中的至少1个是碳原子数为3以上的有机基团。 X 表示抗衡离子)所示的离子交换基团、或者下述通式(A2):

[0254] $-\text{NR}^{\text{c}4}\text{R}^{\text{c}5}$ 基

[0255] (式中, $\text{R}^{\text{c}4}$ 和 $\text{R}^{\text{c}5}$ 相同或不同、为氢原子或有机基团, $\text{R}^{\text{c}4}$ 和 $\text{R}^{\text{c}5}$ 中的至少1个是碳原子数为2以上的有机基团)所示的离子交换基团的阴离子交换树脂A。

[0256] 通式(A1)中, $\text{R}^{\text{c}1}$ 、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 和 $\text{R}^{\text{c}3}$ 相同或不同、为氢原子或有机基团。 $\text{R}^{\text{c}1}$ 、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 和 $\text{R}^{\text{c}3}$ 可以全部为有机基团,也可以1个为氢原子、2个为有机基团。进而,还可以2个为氢原子、1个为有机基团。上述有机基团的碳原子数为1以上。上述有机基团的碳原子数优选为2以上。上述 $\text{R}^{\text{c}1}$ 、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 和 $\text{R}^{\text{c}3}$ 是碳原子数为2以上的有机基团是优选方式之一。

[0257] 通式(A1)中,上述 $\text{R}^{\text{c}1}$ 、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 和 $\text{R}^{\text{c}3}$ 中的至少1个是碳原子数为3以上的有机基团。在 $\text{R}^{\text{c}1}$ 、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 和 $\text{R}^{\text{c}3}$ 中,可以1个是碳原子数为3以上的有机基团、2个是氢原子或碳原子数为1或2的有机基团。另外,也可以是2个是碳原子数为3以上的有机基团、1个是氢原子或碳原子数为1或2的有机基团。还可以是 $\text{R}^{\text{c}1}$ 、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 和 $\text{R}^{\text{c}3}$ 全部是碳原子数为3以上的有机基团。

[0258] 上述 $\text{R}^{\text{c}1}$ 、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 和 $\text{R}^{\text{c}3}$ 中,有机基团的碳原子数优选为10以下、更优选为8以下、进一步优选为6以下。有机基团的碳原子数也可以为5以下。

[0259] 通式(A1)中,优选 $\text{R}^{\text{c}1}$ 、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 和 $\text{R}^{\text{c}3}$ 中的至少1个是碳原子数为4以上的有机基团。通过采取这种构成,能够更高效地除去特定的含氟化合物。

[0260] 上述 $\text{R}^{\text{c}1}$ 、 $\text{R}^{\text{c}2}$ 和 $\text{R}^{\text{c}3}$ 中的有机基团优选为烷基、烷醇基或烯基,更优选为烷基或烷醇基,进一步优选为烷基。需要说明的是,作为烷醇基,只要是从烷醇除去1个氢原子后残留的

基团即可,也包括碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷醇基或者碳原子数为3以上的环状的烷醇基。

[0261] 上述 R^{c1} 、 R^{c2} 和 R^{c3} 相同或不同,是碳原子数为2以上的烷基或碳原子数为1以上的烷醇基,优选 R^{c1} 、 R^{c2} 和 R^{c3} 中的至少1个是碳原子数为3以上的烷基。

[0262] 上述 R^{c1} 、 R^{c2} 和 R^{c3} 相同或不同、是碳原子数为2以上的烷基或碳原子数为2以上的烷醇基, R^{c1} 、 R^{c2} 和 R^{c3} 中的至少1个是碳原子数为3以上的烷基是更优选的方式之一。

[0263] 上述 R^{c1} 、 R^{c2} 和 R^{c3} 也相同或不同、是碳原子数为2以上的烷基或碳原子数为1以上的烷醇基, R^{c1} 、 R^{c2} 和 R^{c3} 中的至少1个是碳原子数为4以上的烷基也是优选方式之一。

[0264] 另外,上述 R^{c1} 、 R^{c2} 和 R^{c3} 相同或不同、是碳原子数为2以上的烷基或碳原子数为2以上的烷醇基, R^{c1} 、 R^{c2} 和 R^{c3} 中的至少1个是碳原子数为4以上的烷基也是优选方式之一。

[0265] 上述烷基的碳原子数优选为10以下、更优选为8以下、进一步优选为6以下。上述烷基的碳原子数也可以为5以下。

[0266] 上述烷醇基的碳原子数优选为10以下、更优选为8以下、进一步优选为6以下。上述烷醇基的碳原子数也可以为5以下。

[0267] 通式(A1)中,X为抗衡离子。作为X,可以举出Cl、OH、Br、I、 NO_3 、 SO_4 等,优选为Cl或OH。需要说明的是,在如 SO_4 这样为2价阴离子的情况下,1个抗衡离子对于2个通式(A1)所示的基团进行配位。

[0268] 上述通式(A2)中, R^{c4} 和 R^{c5} 相同或不同、为氢原子或有机基团, R^{c4} 和 R^{c5} 中的至少1个是碳原子数为2以上的有机基团。

[0269] R^{c4} 和 R^{c5} 也可以全部为有机基团。另外,可以1个为氢原子、1个为有机基团。

[0270] 通式(A2)中,上述 R^{c4} 和 R^{c5} 中的至少1个是碳原子数为2以上的有机基团。

[0271] 在 R^{c4} 和 R^{c5} 中,可以1个是碳原子数为2以上的有机基团、1个是氢原子或碳原子数为1的有机基团。另外,也可以 R^{c4} 和 R^{c5} 两者是碳原子数为2以上的有机基团。

[0272] 上述 R^{c4} 和 R^{c5} 中的至少1个可以是碳原子数为3以上的有机基团,也可以是碳原子数为4以上的有机基团。

[0273] 另外,上述 R^{c4} 和 R^{c5} 也优选是碳原子数为2以上的有机基团。

[0274] 上述 R^{c4} 和 R^{c5} 中,有机基团的碳原子数优选为10以下、更优选为8以下、进一步优选为6以下。有机基团的碳原子数也可以为5以下。

[0275] 上述 R^{c4} 和 R^{c5} 中的有机基团优选为烷基、烷醇基或烯基,更优选为烷基或烷醇基,进一步优选为烷基。

[0276] 上述 R^{c4} 和 R^{c5} 相同或不同、为烷基或烷醇基,上述 R^{c4} 和 R^{c5} 中的至少1个是碳原子数为2以上的烷基或碳原子数为2以上的烷醇基是更优选的方式之一。

[0277] 上述烷基的碳原子数优选为10以下、更优选为8以下、进一步优选为6以下。上述烷基的碳原子数也可以为5以下。

[0278] 上述烷醇基的碳原子数优选为10以下、更优选为8以下、进一步优选为6以下。上述烷醇基的碳原子数也可以为5以下。

[0279] 上述阴离子交换树脂A优选上述通式(A1)所示的基团或通式(A2)所示的基团与树脂母体键合。上述阴离子交换树脂可以举出上述通式(A1)所示的基团或通式(A2)所示的基团键合在由苯乙烯系或丙烯酸系的聚合物构成的树脂母体上的物质。作为树脂母体的苯乙

烯系或丙烯酸系聚合物没有限定,例如,可以使用公知的阴离子交换树脂中使用的树脂母体。

[0280] 上述阴离子交换树脂A的碱性度可以根据聚合物骨架和/或离子交换基团的种类进行各种设定。

[0281] 上述阴离子交换树脂A的细孔径和总交换容量为上述范围即可。

[0282] 从除去效率的方面出发,上述阴离子交换树脂A的水分含量优选为20质量%以上、更优选为30质量%~70质量%、进一步优选为35质量%~65质量%。

[0283] 上述水分含量可以利用下述方法进行测定。

[0284] 首先,利用量筒精确地量取10mL为标准形状的试样,将该树脂包裹在布中并进行离心分离,除去附着水分后,迅速测定树脂的质量。接下来,在105℃的恒温干燥机中干燥4小时后,在干燥器中自然冷却30分钟,称量干燥后的树脂的质量,通过下式计算水分含量。

[0285] 水分含量(%) = (干燥前的树脂的质量(g) - 干燥后的树脂的质量(g)) / 干燥前的树脂的质量(g) × 100

[0286] 上述阴离子交换树脂A通常为球状。阴离子交换树脂A的平均粒径优选为0.1mm~5mm、更优选为0.2mm~2mm、特别优选为0.3mm~1.5mm。若上述阴离子交换树脂A的平均粒径在上述范围内,则上述阴离子交换树脂的填充塔难以堵塞。上述平均粒径是通过筛分法求出的值。具体而言,首先,取上述阴离子交换树脂A至筛分振荡器,通过筛分测定粒度分布。然后,求出与残留成分累积50%对应的筛网的直径,将其作为平均粒径。

[0287] 作为上述阴离子交换树脂A,可以使用市售品,可以举出例如Purolite株式会社制造的PFA694E、A592E等。

[0288] 此外,作为阴离子交换树脂,也可以为具有下述通式(B1):

[0289] $-N^+(CH_3)_3X^-$ 基

[0290] (式中,X表示抗衡离子)所示的基团、或者下述通式(B2):

[0291] $-N^+(CH_3)_2(C_2H_4OH)X^-$ 基

[0292] (式中,X表示抗衡离子)所示的离子交换基团的阴离子交换树脂B。

[0293] 作为通式(B1)和(B2)的X,可以举出Cl、OH、Br、I、NO₃、SO₄等,优选为Cl或OH。需要说明的是,在如SO₄这样为2价阴离子的情况下,1个抗衡离子对于2个通式(B1)或通式(B2)所示的基团进行配位。

[0294] 作为上述阴离子交换树脂B,优选上述离子交换基团键合在树脂母体上的物质,作为上述树脂母体,可以举出苯乙烯系或丙烯酸系的聚合物。作为树脂母体的苯乙烯系或丙烯酸系聚合物没有限定,例如,可以使用公知的阴离子交换树脂中使用的树脂母体。从除去效率的方面出发,阴离子交换树脂B优选树脂母体为苯乙烯系。

[0295] 阴离子交换树脂B可以为弱碱性、也可以为强碱性。优选为强碱性阴离子交换树脂。

[0296] 阴离子交换树脂B的碱性度可以根据聚合物骨架和/或离子交换基团的种类进行各种设定。

[0297] 上述阴离子交换树脂B的细孔径优选为1Å~5000Å。从除去效率的方面出发,细孔径优选为50Å以上、更优选为100Å以上、进一步优选为150Å以上。另外,可以为200Å以上、也可以为250Å以上。另外,细孔径也可以为1000Å以下。细孔径例如可以利用气体吸附法测

定比表面积和总细孔容积而算出。

[0298] 对于上述阴离子交换树脂B来说,从除去效率的方面出发,总交换容量优选为0.1eq/L-Resin以上。更优选为0.3eq/L-Resin以上、进一步优选为0.5eq/L-Resin以上、特别优选为0.7eq/L-Resin以上。另外,总交换容量越大越好,例如,上限优选为5.0eq/L-Resin、更优选为2.0eq/L-Resin以下、特别优选为1.5eq/L-Resin以下。

[0299] 上述阴离子交换树脂B的水分含量优选为20质量%以上、更优选为30质量%~70质量%、进一步优选为35质量%~65质量%。通过使上述阴离子交换树脂B的水分含量为30质量%以上,能够高效地除去。

[0300] 上述水分含量可以利用与上述阴离子交换树脂A相同的方法来测定。

[0301] 上述阴离子交换树脂B通常为球状。阴离子交换树脂B的平均粒径优选为0.1mm~5mm、更优选为0.2mm~2mm、特别优选为0.3mm~1.5mm。若上述阴离子交换树脂B的平均粒径在上述范围内,则上述阴离子交换树脂的填充塔难以堵塞。上述平均粒径是通过筛分法求出的值。具体而言,首先,取上述阴离子交换树脂B至筛分振荡器,通过筛分测定粒度分布。然后,求出与残留成分累积50%对应的筛网的直径,将其作为平均粒径。

[0302] 作为上述阴离子交换树脂B,可以使用市售品,可以使用例如三菱化学株式会社制造的Diaion (商标) SA系列等、Purolite株式会社制造的A400、A300等、Organo株式会社制造的Amberlite (商标) 系列等、IRA40020H等的Amberjet (商标) 系列等。

[0303] 上述合成吸附剂是不具有离子交换基团的多孔质树脂,可以采用作为合成吸附剂已知的公知的物质。作为离子交换基团,可以举出氨基、季铵基、羧酸基、磺酸基等。作为合成吸附剂,具体而言,可以举出苯乙烯-二乙烯基苯共聚物等苯乙烯系树脂、(甲基)丙烯酸酯-乙二醇二甲基丙烯酸酯共聚物等丙烯酸系树脂、甲基丙烯酸系树脂、聚乙烯基系树脂、右旋糖苷系树脂等。关于作为合成吸附剂可通过商业方式获得的物质,具体而言,作为苯乙烯系树脂,可以举出Diaion HP10、Diaion HP20、Diaion HP21、Diaion HP40、Diaion HP50、SEPABEADES SP207、SEPABEADES SP70、SEPABEADES SP825、SEPABEADES SP850、SEPABEADES SP207 (以上为三菱化学公司制造)、Amberlite XAD1180N、Amberlite XAD2000、Amberlite XAD4、Amberlite FPX66 (以上为Organo公司制造)等;作为丙烯酸系树脂,可以举出Diaion HP2MG (三菱化学公司制造)、Amberlite HXAD-7HP (Organo公司制造)等。

[0304] 合成吸附剂的细孔径优选为1Å~5000Å。从除去效率的方面出发,细孔径优选为50Å以上、更优选为100Å以上、进一步优选为150Å以上。另外,可以为200Å以上、也可以为250Å以上。另外,细孔径也可以为1000Å以下。细孔径例如可以利用气体吸附法测定比表面积和总细孔容积而算出。

[0305] 合成吸附剂的比表面积优选为300m²/g以上。比表面积更优选为400m²/g以上、进一步优选为500m²/g以上、尤其优选为600m²/g以上。比表面积的上限没有限定,例如可以为2000m²/g以下、可以为1500m²/g以下、也可以为1000m²/g以下。另外,合成吸附剂通常为球状,从除去效率的方面出发,合成吸附剂的平均粒径优选为0.1mm~2.0mm、更优选为0.2mm~1.5mm、进一步优选为0.2mm~1.3mm、特别优选为0.3mm~1.0mm。合成吸附剂的平均粒径是指将用筛分级后的积分质量作图而得到的50%质量值。

[0306] 从提高除去效率的方面出发,合成吸附剂优选含有水分。水含量优选为20质量%~80质量%、更优选为40质量%~75质量%、特别优选为50质量%~70质量%。

[0307] 上述活性炭可以由碳质材料制造。作为碳质材料,只要能够通过碳化、活化等生成活性炭即可,可示例出木材、锯屑、木炭、椰子壳、核桃壳等果实壳、果实种子等植物系、泥炭、褐煤、烟煤、无烟煤等煤炭、石油沥青、煤炭沥青等沥青、焦炭、煤焦油、石油焦油等焦油、石油蒸馏残渣等矿物系、棉花、人造丝等纤维素系纤维等天然材料、酚树脂、聚乙烯醇、聚丙烯腈等合成材料等。作为形状,粉末状、粒状、纤维状均可,另外也可以为将它们成型而成的形状。

[0308] 上述活性炭的比表面积优选为 $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上。比表面积更优选为 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上、进一步优选为 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 以上、尤其优选为 $1800\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特别优选为 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以上。比表面积的上限没有限定,例如也可以为 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 。活性炭的形状没有特别限定,例如,可以为粒状、颗粒状、粉末状、球状颗粒的形状。活性炭也可以为市售品。作为活性炭的市售品,可以举出例如OSAKAGAS CHEMICALS株式会社制造的SHIRASAGI(商标)等、Calgon Carbon Japan株式会社制造的Filtrisorb(商标)CAL、DIAHOPE(商标)、DIASORB(商标)等、Swing株式会社制造のエバダイヤ(商标)系列等。

[0309] 上述活性炭优选通过进行水蒸气活化处理而具有提高的吸附性能。在水蒸气活化处理中,优选将活性炭暴露于 120°C 以上、例如 $130^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ 、特别是 $150^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 的温度、和 0.2MPa 以上、例如 $0.5\text{MPa}\sim 15\text{MPa}$ 、特别是 $1\text{MPa}\sim 15\text{MPa}$ 的压力的蒸气中。水蒸气活化处理时间通常可以为10秒 \sim 50小时、例如10分钟 \sim 10小时。在活化中,可以进行炉内的加热。

[0310] 可以使阳离子附着于活性炭的表面。作为阳离子的示例,可以举出金属离子、金属氧化物离子、铵离子等。作为金属的示例,可以举出元素周期表的1 \sim 13族的金属原子(例如碱金属(例如,Li、Na、K)、碱土金属(例如,Mg、Ca)、Ti、Zr、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn)。

[0311] 本发明的除去方法可以在上述吸附工序之后包括对经吸附工序的排水进行浓缩的工序。

[0312] 作为上述浓缩方法,可以举出相分离浓缩、离子交换体法、膜浓缩等。上述相分离浓缩、离子交换体法和膜浓缩可以在现有公知的处理条件下进行,没有特别限定,可以通过国际公开第2004/050719号小册子、日本特表2002-532583号公报或日本特开昭55-120630号公报中记载的方法进行。

[0313] 吸附有上述通式(1)或(2)所表示的含氟化合物的吸附剂也可以通过利用包含水和有机溶剂的碱溶液进行处理等而使吸附的上述含氟化合物溶离,进行再利用。

[0314] 作为上述碱,可以使用NaOH和KOH等碱金属的氢氧化物和 NH_4OH 等。

[0315] 另外,可以回收溶离的上述含氟化合物。

[0316] 上述吸附工序中,上述通式(1)或(2)所表示的含氟化合物的除去率优选为40%以上、更优选为50%以上、进一步优选为60%以上、进而更优选为70%以上、尤其优选为80%以上、特别优选为90%以上、更优选为95%以上、进而更优选为99%以上、最优选为99.9%以上。上述除去率通过测定吸附工序前后的通式(1)或(2)所表示的含氟化合物的浓度并由下式算出。

[0317] 除去率(%) = $(1 - \text{吸附工序后的通式(1)或(2)所表示的含氟化合物的峰面积}) / (\text{吸附工序前的通式(1)或(2)所表示的含氟化合物的峰面积}) \times 100$

[0318] 上述含氟化合物的浓度可以利用后述实施例记载的方法进行测定。

[0319] 上述吸附工序可以重复多次,重复多次时的除去率由进行第1次吸附工序前的含氟化合物的浓度与进行最后的吸附工序后的含氟化合物的浓度算出。

[0320] 重复多次的情况下,可以为2、3、4、5、6、7、8、9或10次。可以为2~10次、2~7次、3~5次。

[0321] 另外,在重复多次进行上述吸附工序的情况下,各吸附工序中,可以使用相同的吸附剂,也可以使用不同的吸附剂。例如,在使上述吸附工序为2次的情况下,第1次使用的吸附剂和第2次使用的吸附剂可以使用相同的物质,也可以使用不同的物质。另外,例如,若示例出进行3次以上上述吸附工序的情况,则可以为下述等各种方式:第1次、第2次使用相同的吸附剂,第3次使用其他吸附剂的方式;第1次、第2次、第3次均使用不同吸附剂的方式。

[0322] 例如,在使用上述阴离子交换树脂A和上述阴离子交换树脂B作为上述吸附剂的情况下,可以在进行了1次以上使用上述阴离子交换树脂A的吸附工序后,进行1次以上使用上述阴离子交换树脂B的吸附工序。或者,可以在进行了1次以上使用上述阴离子交换树脂B的吸附工序后,进行1次以上使用上述阴离子交换树脂A的吸附工序。

[0323] 另外,例如,在使用上述合成吸附剂和上述阴离子交换树脂B作为上述吸附剂的情况下,可以在进行了1次以上使用上述合成吸附剂的吸附工序后,进行1次以上使用上述阴离子交换树脂B的吸附工序。或者,可以在进行了1次以上使用上述阴离子交换树脂B的吸附工序后,进行1次以上使用上述合成吸附剂的吸附工序。

[0324] 通过本发明的除去方法所处理的排水优选上述通式(1)或(2)所表示的含氟化合物的总量为100ppm以下。更优选为10ppm以下、进一步优选为1ppm以下、进而更优选为0.1ppm以下、特别优选为0.01ppm以下。

[0325] 上述排水优选为由使用了烃系表面活性剂的聚合得到的排水。在通过使用烃系表面活性剂的聚合制造含氟聚合物的情况下,排水中可包含烃系表面活性剂以及2种以上的通式(1)或(2)所表示的化合物。即,上述排水可以进一步包含烃系表面活性剂。另外,本发明的除去方法可以包括在烃系表面活性剂的存在下在水性介质中将含氟单体聚合的工序。

[0326] 本发明的除去方法还可以除去聚合中使用的烃系表面活性剂。

[0327] 本发明的除去方法中,对排水中的烃系表面活性剂的浓度没有特别限定,可以对任意烃系表面活性剂浓度的排水进行处理。排水中的烃系表面活性剂的浓度可以根据产生排水的含氟聚合物制造工序而变化,可以为约0.1ppm~约50000ppm左右,例如可以为1ppm~10000ppm、也可以为1ppm~5000ppm。由含氟聚合物制造工序产生的排水可以不进行前处理而直接在本发明的方法中进行处理,但也可以适当进行稀释等前处理。

[0328] 作为上述烃系表面活性剂,没有限定,可以使用例如日本特表2013-542308号公报、日本特表2013-542309号公报、日本特表2013-542310号公报中记载的物质等。

[0329] 上述烃系表面活性剂可以是在同一分子上具有亲水性部分和疏水性部分的表面活性剂。它们可以为阳离子型、非离子型或阴离子型。

[0330] 阳离子型烃系表面活性剂通常具有烷基化溴化铵等烷基化卤化铵等带正电的亲水性部分以及长链脂肪酸等疏水性部分。

[0331] 烃系阴离子型表面活性剂通常具有羧酸盐、磺酸盐或硫酸盐等亲水性部分以及烷基等作为长链烃部分的疏水性部分。

[0332] 非离子型烃系表面活性剂通常不包含带电的基团,具有作为长链烃的疏水性部

分。非离子型表面活性剂的亲水性部分包含由与氧化乙烯的聚合衍生出的乙烯醚的链等水溶性官能团。

[0333] 非离子型烃系表面活性剂的示例

[0334] 聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基酯、山梨糖醇酐烷基酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐烷基酯、甘油酯、它们的衍生物。

[0335] 聚氧乙烯烷基醚的具体例：聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯二十二烷基醚等。

[0336] 聚氧乙烯烷基苯基醚的具体例：聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚等。

[0337] 聚氧乙烯烷基酯的具体例：聚乙二醇单月桂酸酯、聚乙二醇单油酸酯、聚乙二醇单硬脂酸酯等。

[0338] 山梨糖醇酐烷基酯的具体例：聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单棕榈酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯等。

[0339] 聚氧乙烯山梨糖醇酐烷基酯的具体例：聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单棕榈酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯等。

[0340] 甘油酯的具体例：单十四酸甘油酯、单硬脂酸甘油酯、单油酸甘油酯等。

[0341] 上述衍生物的具体例：聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基苯基-甲醛凝结物、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯等。

[0342] 上述醚和酯可以具有10~18的HLB值。

[0343] 作为非离子型烃系表面活性剂，可以举出Dow Chemical Company制造的Triton (注册商标) X系列(X15、X45、X100等)、Tergitol (注册商标) 15-S系列、Tergitol (注册商标) TMN系列(TMN-6、TMN-10、TMN-100等)、Tergitol (注册商标) L系列、BASF制造的Pluronic (注册商标) R系列(31R1、17R2、10R5、25R4 (m~22、n~23)、Iconol (注册商标) TDA系列(TDA-6、TDA-9、TDA-10)等。

[0344] 作为烃系阴离子型表面活性剂，可以举出Resolution Performance Products的Versatic (注册商标) 10、BASF制造的Avanel S系列(S-70、S-74等)等。

[0345] 作为上述烃系表面活性剂，还可以举出由R-L-M(式中，R为具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的烷基，碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环、也可以形成环。L为 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 或 $-\text{COO}^-$ ，M为H、金属原子、 NR_4^b 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓， R^b 为H或有机基团， $-\text{ArSO}_3^-$ 为芳基磺酸盐)所示的烃系阴离子型表面活性剂。

[0346] 具体而言，可以举出由 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{L}-\text{M}$ (式中，n为6~17的整数。L和M与上述相同)所示的物质。

[0347] 也可以使用R为具有12~16个碳原子的烷基、L为硫酸盐或十二烷基硫酸钠(SDS)的物质的混合物。

[0348] 作为其他具有表面活性能力的化合物，还可以举出由 $R^6(-\text{L}-\text{M})_2$ (式中， R^6 为具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的亚烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的亚烷基，碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环，也可以形成环。L为 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 或 $-\text{COO}^-$ ，M为H、金属原子、 NR_4^b 、具有或不具有

取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^b 为H或有机基团, $-\text{ArSO}_3^-$ 为芳基磺酸盐)所示的烃系阴离子型表面活性剂。

[0349] 作为上述烃系表面活性剂,还可以举出由 $R^7(-L-M)_3$ (式中, R^7 为具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的亚烷基、或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的亚烷基,碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环,也可以形成环。 L 为 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 或 $-\text{COO}^-$, M 为H、金属原子、 NR^b_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^b 为H或有机基团。 $-\text{ArSO}_3^-$ 为芳基磺酸盐)所示的烃系阴离子型表面活性剂。

[0350] 作为烃系表面活性剂,也可以举出硅氧烷烃系表面活性剂。作为硅氧烷烃系表面活性剂,可以举出Silicone Surfactants, R.M.Hill, Marcel Dekker, Inc., ISBN:0-8247-00104中记载的物质。硅氧烷烃系表面活性剂的结构包含明确的疏水性部分和亲水性部分。疏水性部分包含1个以上的二烷基硅氧烷单元,此处,硅原子上的取代基完全为烃。

[0351] 在烃基的碳原子可以被氟等卤素取代的情况下,在被氢原子完全取代这样的含义上,这些硅氧烷烃系表面活性剂也可被视作烃表面活性剂,即,烃基的碳原子上的一价取代基为氢。

[0352] 硅氧烷烃系表面活性剂的亲水性部分可以包含硫酸酯、磺酸酯、磷酸酯、磷酸酯、羧酸酯、碳酸酯、磺基琥珀酸酯、牛磺酸酯(游离酸、盐或酯的形式)、氧化膦、甜菜碱、甜菜碱多元醇、季铵盐等包含离子性基团的1个以上的极性部分。离子性疏水性部分也可以包含离子官能化的硅氧烷接枝。

[0353] 作为这样的硅氧烷烃系表面活性剂,可以举出例如聚二甲基硅氧烷-接枝-(甲基)丙烯酸盐、聚二甲基硅氧烷-接枝-聚丙烯酸酯盐和聚二甲基硅氧烷接枝化季胺。

[0354] 硅氧烷烃系表面活性剂的亲水性部分的极性部分可以包含:聚氧乙烯(PEO)以及混合的聚氧乙烯/氧丙烯聚醚(PEO/PPG)等聚醚;单糖类和二糖类;以及由吡咯烷酮等水性杂环形成的非离子性基团。氧化乙烯相对于氧化丙烯(EO/PO)的比例可以在混合的聚氧乙烯/氧丙烯聚醚中变化。

[0355] 硅氧烷烃系表面活性剂的亲水性部分也可以包含离子性部分与非离子性部分的组合。作为这样的部分,可以举出例如经离子性末端官能化的或无规地官能化的聚醚或多元醇。在本发明的实施中优选的是具有非离子性部分的硅氧烷、即非离子性硅氧烷表面活性剂。

[0356] 硅氧烷烃系表面活性剂的结构的疏水性和亲水性部分的配置可以采取二嵌段聚合物(AB)、三嵌段聚合物(ABA)(此处,“B”表示分子的硅氧烷部分)、或者多嵌段聚合物的形态。或者,硅氧烷烃系表面活性剂可以包含接枝聚合物。

[0357] 关于硅氧烷烃系表面活性剂,在美国专利第6,841,616号说明书中也有公开。

[0358] 作为硅氧烷基质的烃系阴离子型表面活性剂,可以举出Lubrizol Advanced Materials, Inc.的Noveon(注册商标)、可由Consumer Specialties获得的SilSense™PE-100Silicone、SilSense™CA-1Silicone等。

[0359] 作为烃系阴离子型表面活性剂,还可以举出Akzo Nobel Surface Chemistry LLC的磺基琥珀酸酯表面活性剂Lankropol(注册商标)K8300等。

[0360] 作为磺基琥珀酸酯表面活性剂,可以举出磺基琥珀酸二异癸酯Na盐、(Clariant的

Emulsogen (注册商标) SB10)、磺基琥珀酸二(异十三烷基)酯Na盐 (Cesapinia Chemicals的 Poliol (注册商标) TR/LNA) 等。

[0361] 作为上述烃系表面活性剂,还可以举出Omnova Solutions, Inc.的PolyFox (注册商标) 表面活性剂 (PolyFoxTMPF-156A、PolyFoxTMPF-136A等)。

[0362] 作为上述烃系表面活性剂,优选为烃系阴离子型表面活性剂。作为烃系阴离子型表面活性剂,可以采用上述的物质,例如可以适宜地采用下述烃系表面活性剂。

[0363] 作为上述烃系阴离子型表面活性剂,可以举出例如下述式 (α) :

[0364] $R^{100}-COOM(\alpha)$

[0365] (式中, R^{100} 为含有1个以上碳原子的1价有机基团。 M 为H、金属原子、 NR^{101}_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^{101} 为H或有机基团,可以相同也可以不同) 所示的化合物 (α)。作为 R^{101} ,优选H或 C_{1-10} 的有机基团,更优选H或 C_{1-4} 的有机基团。

[0366] 从表面活性能力的方面出发, R^{100} 的碳原子数优选为2个以上、更优选为3个以上。另外,从水溶性的方面出发, R^{100} 的碳原子数优选为29个以下、更优选为23个以下。

[0367] 作为上述 M 的金属原子,可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等,优选Na、K或Li。作为 M ,优选H、金属原子或 NR^{101}_4 ,更优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或 NR^{101}_4 ,进一步优选H、Na、K、Li或 NH_4 ,进而更优选Na、K或 NH_4 ,特别优选Na或 NH_4 ,最优选 NH_4 。

[0368] 作为上述化合物 (α),还可以举出由 $R^{102}-COOM$ (式中, R^{102} 为具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基、烯基、亚烷基或亚烯基、或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的烷基、烯基、亚烷基或亚烯基,它们也可以包含醚键。碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环、也可以形成环。 M 与上述相同) 所示的烃系阴离子型表面活性剂。

[0369] 具体而言,可以举出 $CH_3-(CH_2)_n-COOM$ (式中, n 为2~28的整数。 M 与上述相同) 所示的物质。

[0370] 从乳化稳定性的方面出发,上述化合物 (α) 可以不包含羰基(其中不包括羧基中的羰基)。

[0371] 作为上述不包含羰基的烃系表面活性剂,例如,优选可例示出下述式 (A) :

[0372] $R-COO-M(A)$

[0373] (式中, R 为含有6~17个碳原子的烷基、烯基、亚烷基或亚烯基,它们可以包含醚键。 M 为H、金属原子、 NR^{101}_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓、或者具有或不具有取代基的磷鎓。 R^{101} 相同或不同,为H或碳原子数为1~10的有机基团) 的化合物。上述式 (A) 中, R 优选为烷基或烯基(它们可以包含醚基)。上述 R 中的烷基或烯基可以为直链状也可以为支链状。上述 R 的碳原子数没有限定,例如为4~29。

[0374] 上述烷基为直链状的情况下, R 的碳原子数优选为3~29、更优选为5~23。上述烷基为支链状的情况下, R 的碳原子数优选为5~35、更优选为11~23。

[0375] 上述烯基为直链状的情况下, R 的碳原子数优选为2~29、更优选为9~23。上述烯基为支链状的情况下, R 的碳原子数优选为2~29、更优选为9~23。

[0376] 作为上述烷基和烯基,可以举出例如甲基、乙基、异丁基、叔丁基、乙烯基等。

[0377] 作为上述化合物 (α) (羧酸型烃系表面活性剂),可以举出例如丁酸、缬草酸、己酸、

庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕榈酸、棕榈油酸、十七酸、硬脂酸、油酸、异油酸、亚油酸、(9,12,15)-亚麻酸、(6,9,12)亚麻酸、桐酸、花生酸、8,11-二十碳二烯酸、二十碳三烯酸、花生四烯酸、山嵛酸、木蜡酸、神经酸、蜡酸、褐煤酸、蜂花酸、巴豆酸、肉豆蔻脑酸、棕榈油酸、顺式-6-十六碳烯酸、油酸、反油酸、异油酸、鳕油酸、二十碳烯酸、芥酸、神经酸、亚油酸、二十碳二烯酸、二十二碳二烯酸、亚麻酸、松油酸、 α -桐酸、 β -桐酸、二十碳三烯酸、二高- γ -亚麻酸、二十碳三烯酸、十八碳四烯酸、花生四烯酸、二十碳四烯酸、二十二碳四烯酸、十八碳五烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳五烯酸、沙丁鱼酸、二十四碳五烯酸、二十二碳六烯酸、鲑鱼酸、以及它们的盐。

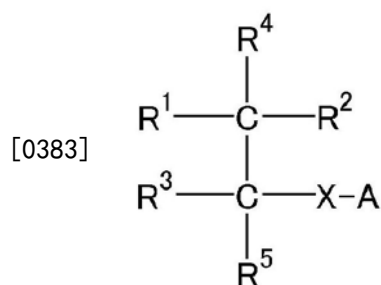
[0378] 特别优选自由月桂酸、癸酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕榈酸、以及它们的盐组成的组中的至少一种。

[0379] 作为上述盐,可以举出羧基的氢为上述式M的金属原子、 NR^{11}_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓、或者具有或不具有取代基的磷鎓的盐,没有特别限定。

[0380] 作为化合物(a)(羧酸型烃系表面活性剂),由于可通过聚合得到平均一次粒径小的颗粒,并且在聚合时产生大量的颗粒,能够高效地制造含氟聚合物,因而优选自由月桂酸、癸酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕榈酸、以及它们的盐组成的组中的至少一种,进一步优选月桂酸及其盐,特别优选月桂酸的盐,最优选月桂酸钠、月桂酸铵。

[0381] 作为上述烃系表面活性剂,优选可示例出下述通式(1):

[0382] [化1]



[0384] (式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 表示H或一价取代基,其中, R^1 和 R^3 中的至少1个表示通式: $-\text{Y}-\text{R}^6$ 所示的基团, R^2 和 R^5 中的至少1个表示通式: $-\text{X}-\text{A}$ 所示的基团或通式: $-\text{Y}-\text{R}^6$ 所示的基团。

[0385] 另外,X在每次出现时相同或不同,为2价连接基团或者结合键;

[0386] A在每次出现时相同或不同,表示 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或 $-\text{OSO}_3\text{M}$ (M为H、金属原子、 NR^7_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为H或有机基团);

[0387] Y在每次出现时相同或不同,表示选自由 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONR}^8-$ 和 $-\text{NR}^8\text{CO}-$ 组成的组中的2价连接基团或者结合键, R^8 为H或有机基团;

[0388] R^6 在每次出现时相同或不同,表示在碳-碳原子间可以包含选自由羰基、酯基、酰胺基和磺酰基组成的组中的至少一种的碳原子数为2以上的烷基。

[0389] $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 中的任意两个可以相互键合形成环)所示的表面活性剂(以下也称为表面活性剂(1))。

[0390] 对表面活性剂(1)进行说明。

[0391] 式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 表示H或一价取代基,其中, R^1 和 R^3 中的至少一者表示通式: $-\text{Y}-\text{R}^6$ 所示

的基团, R^2 和 R^5 中的至少一者表示通式: $-X-A$ 所示的基团或通式: $-Y-R^6$ 所示的基团。 $R^1 \sim R^5$ 中的任意两个可以相互键合形成环。

[0392] 作为 R^1 的上述烷基可以具有的上述取代基优选卤原子、碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基或者碳原子数为3~10的环状的烷基、羟基, 特别优选甲基、乙基。

[0393] 作为 R^1 的上述烷基优选不包含羰基。

[0394] 上述烷基中, 与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代, 但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[0395] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[0396] 作为 R^1 , 优选具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数为3~10的环状的烷基, 更优选不包含羰基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基或者不包含羰基的碳原子数为3~10的环状的烷基, 进一步优选不具有取代基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基, 进而更优选不具有取代基的碳原子数为1~3的直链状或支链状的烷基, 特别优选甲基 ($-\text{CH}_3$) 或乙基 ($-\text{C}_2\text{H}_5$), 最优选甲基 ($-\text{CH}_3$)。

[0397] 作为一价取代基, 优选通式: $-Y-R^6$ 所示的基团、通式: $-X-A$ 所示的基团、 $-\text{H}$ 、具有或不具有取代基的 C_{1-20} 的烷基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^9$ (R^9 为有机基团)、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOR}^9$ (R^9 为有机基团) 或 $-\text{OR}^9$ (R^9 为有机基团)。上述烷基的碳原子数优选1~10。

[0398] 作为 R^9 , 优选 C_{1-10} 的烷基或 C_{1-10} 的烷基羰基, 更优选 C_{1-4} 的烷基或 C_{1-4} 的烷基羰基。

[0399] 式中, X 在每次出现时相同或不同, 表示2价连接基团或结合键。

[0400] R^6 不包含羰基、酯基、酰胺基和磺酰基中的任意一者的情况下, X 优选为包含选自羰基、酯基、酰胺基和磺酰基组成的组中的至少一种的2价连接基团。

[0401] 作为 X , 优选包含选自自由 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{CONR}^8-$ 和 $-\text{NR}^8\text{CO}-$ 组成的组中的至少一种键的2价连接基团、 C_{1-10} 的亚烷基、或者结合键。 R^8 表示H或有机基团。

[0402] 作为 R^8 中的有机基团, 优选烷基。作为 R^8 , 优选H或 C_{1-10} 的有机基团, 更优选H或 C_{1-4} 的有机基团, 进一步优选H或 C_{1-4} 的烷基, 进而更优选H。

[0403] 式中, A 在每次出现时相同或不同, 表示 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或 $-\text{OSO}_3\text{M}$ (M 为H、金属原子、 NR^7_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为H或有机基团。4个 R^7 可以相同也可以不同)。通式(1)中, A 为 $-\text{COOM}$ 是优选方式之一。

[0404] 作为 R^7 中的有机基团, 优选烷基。作为 R^7 , 优选H或 C_{1-10} 的有机基团, 更优选H或 C_{1-4} 的有机基团, 进一步优选H或 C_{1-4} 的烷基。

[0405] 作为上述金属原子, 可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等, 优选Na、K或Li。

[0406] 作为 M , 优选H、金属原子或 NR^7_4 , 更优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或 NR^7_4 , 进一步优选H、Na、K、Li或 NH_4 , 进而更优选Na、K或 NH_4 , 特别优选Na或 NH_4 , 最优选 NH_4 。

[0407] 式中, Y 在每次出现时相同或不同, 表示选自自由 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONR}^8-$ 和 $-\text{NR}^8\text{CO}-$ 组成的组中的2价连接基团或者结合键, R^8 表示H或有机基团。

[0408] 作为 Y , 优选选自自由结合键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONR}^8-$ 和 $-\text{NR}^8\text{CO}-$ 组成的组中的2价

连接基团,更优选自由结合键、-COO-和-OCO-组成的组中的2价连接基团。

[0409] 作为R⁸中的有机基团,优选烷基。作为R⁸,优选H或C₁₋₁₀的有机基团,更优选H或C₁₋₄的有机基团,进一步优选H或C₁₋₄的烷基,进而更优选H。

[0410] 式中,R⁶在每次出现时相同或不同,表示在碳-碳原子间包含或不包含选自由羰基、酯基、酰胺基和磺酰基组成的组中的至少一种的碳原子数为2以上的烷基。上述R⁶的有机基团的碳原子数优选2~20,更优选2~10。

[0411] R⁶的烷基能够在碳-碳原子间包含1个或2个以上选自由羰基、酯基、酰胺基和磺酰基组成的组中的至少一种,但在上述烷基的末端不含这些基团。上述R⁶的烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[0412] 作为R⁶,优选

[0413] 通式:-R¹⁰-CO-R¹¹所示的基团、

[0414] 通式:-R¹⁰-COO-R¹¹所示的基团、

[0415] 通式:-R¹¹所示的基团、

[0416] 通式:-R¹⁰-NR⁸CO-R¹¹所示的基团、或者

[0417] 通式:-R¹⁰-CONR⁸-R¹¹所示的基团

[0418] (式中,R⁸表示H或有机基团。R¹⁰为亚烷基,R¹¹为具有或不具有取代基的烷基)。

[0419] 作为R⁶,更优选通式:-R¹⁰-CO-R¹¹所示的基团。

[0420] 作为R⁸中的有机基团,优选烷基。作为R⁸,优选H或C₁₋₁₀的有机基团,更优选H或C₁₋₄的有机基团,进一步优选H或C₁₋₄的烷基,进一步优选H。

[0421] R¹⁰的亚烷基的碳原子数优选为1以上、更优选为3以上,优选为20以下、更优选为12以下、进一步优选为10以下、特别优选为8以下。另外,R¹⁰的亚烷基的碳原子数优选为1~20、更优选为1~10、进一步优选为3~10。

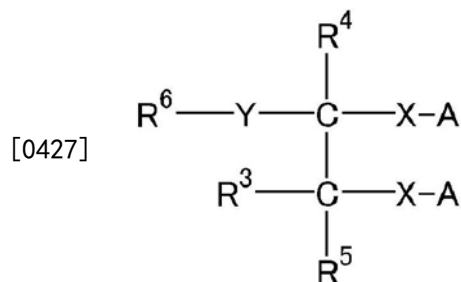
[0422] R¹¹的烷基的碳原子数可以为1~20,优选为1~15、更优选为1~12、进一步优选为1~10、进而更优选为1~8、尤其更优选为1~6、尤其进一步优选为1~3、特别优选为1或2、最优选为1。另外,上述R¹¹的烷基优选仅由伯碳、仲碳、叔碳构成,特别优选仅由伯碳、仲碳构成。即,作为R¹¹,优选甲基、乙基、正丙基、异丙基,特别最优选甲基。

[0423] 通式(1)中,R²和R⁵中的至少1个为通式:-X-A所示的基团且该A为-COOM也是优选方式之一。

[0424] 作为表面活性剂(1),优选通式(1-1)所示的化合物、通式(1-2)所示的化合物或通式(1-3)所示的化合物,更优选通式(1-1)所示的化合物或通式(1-2)所示的化合物。

[0425] 通式(1-1):

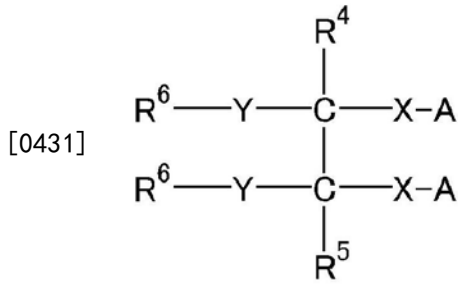
[0426] [化2]



[0428] (式中, $R^3 \sim R^6$ 、X、A和Y如上所述。)

[0429] 通式(1-2):

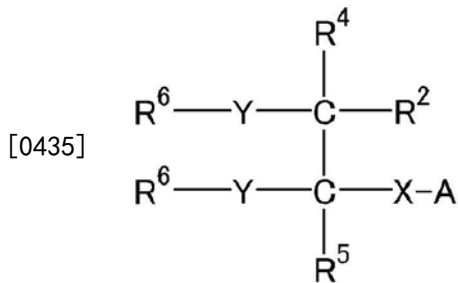
[0430] [化3]



[0432] (式中, $R^4 \sim R^6$ 、X、A和Y如上所述。)

[0433] 通式(1-3):

[0434] [化4]



[0436] (式中, R^2 、 $R^4 \sim R^6$ 、X、A和Y如上所述。)

[0437] 作为通式: -X-A所示的基团, 优选

[0438] -COOM、

[0439] - R^{12} COOM、

[0440] -SO₃M、

[0441] -OSO₃M、

[0442] - R^{12} SO₃M、

[0443] - R^{12} OSO₃M、

[0444] -OCO- R^{12} -COOM、

[0445] -OCO- R^{12} -SO₃M、

[0446] -OCO- R^{12} -OSO₃M

[0447] -COO- R^{12} -COOM、

[0448] -COO- R^{12} -SO₃M、

[0449] -COO- R^{12} -OSO₃M、

[0450] -CONR⁸- R^{12} -COOM、

[0451] -CONR⁸- R^{12} -SO₃M、

[0452] -CONR⁸- R^{12} -OSO₃M、

[0453] -NR⁸CO- R^{12} -COOM、

[0454] -NR⁸CO- R^{12} -SO₃M、

[0455] -NR⁸CO- R^{12} -OSO₃M、

[0456] $-\text{OS}(=\text{O})_2-\text{R}^{12}-\text{COOM}$ 、

[0457] $-\text{OS}(=\text{O})_2-\text{R}^{12}-\text{SO}_3\text{M}$ 、或者

[0458] $-\text{OS}(=\text{O})_2-\text{R}^{12}-\text{OSO}_3\text{M}$

[0459] (式中, R^8 和 M 如上所述。 R^{12} 为 C_{1-10} 的亚烷基)。

[0460] 上述 R^{12} 的亚烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代亚烷基。

[0461] 作为通式: $-\text{Y}-\text{R}^6$ 所示的基团, 优选

[0462] 通式: $-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ 所示的基团、

[0463] 通式: $-\text{OCO}-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ 所示的基团、

[0464] 通式: $-\text{COO}-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ 所示的基团、

[0465] 通式: $-\text{OCO}-\text{R}^{10}-\text{COO}-\text{R}^{11}$ 所示的基团、

[0466] 通式: $-\text{COO}-\text{R}^{11}$ 所示的基团、

[0467] 通式: $-\text{NR}^8\text{CO}-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ 所示的基团、或者

[0468] 通式: $-\text{CONR}^8-\text{R}^{10}-\text{NR}^8\text{CO}-\text{R}^{11}$ 所示的基团

[0469] (式中, R^8 、 R^{10} 和 R^{11} 如上所述)。

[0470] 式中, 作为 R^4 和 R^5 , 独立地优选H或 C_{1-4} 的烷基。

[0471] 上述 R^4 和 R^5 的烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[0472] 作为通式(1-1)中的 R^3 , 优选H或者具有或不具有取代基的 C_{1-20} 的烷基, 更优选H或不具有取代基的 C_{1-20} 的烷基, 进一步优选H。

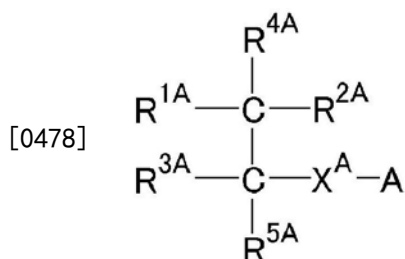
[0473] 上述 R^3 的烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[0474] 作为通式(1-3)中的 R^2 , 优选H、OH或者具有或不具有取代基的 C_{1-20} 的烷基, 更优选H、OH或不具有取代基的 C_{1-20} 的烷基, 进一步优选H或OH。

[0475] 上述 R^2 的烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[0476] 作为上述烃系表面活性剂, 还可以举出下述式(1-0A):

[0477] [化5]



[0479] (式中, $\text{R}^{1\text{A}}\sim\text{R}^{5\text{A}}$ 为H、在碳-碳原子间可以包含酯基的1价烃基、或者通式: $-\text{X}^{\text{A}}-\text{A}$ 所示

的基团。但是, R^{2A} 和 R^{5A} 中的至少一个表示通式: $-X^A-A$ 所示的基团。

[0480] X^A 在每次出现时相同或不同, 为2价烃基或者结合键;

[0481] A 在每次出现时相同或不同, 为 $-COOM$ (M为H、金属原子、 NR_4^7 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^7 为H或有机基团);

[0482] $R^{1A} \sim R^{5A}$ 中的任意两个可以相互键合形成环) 所示的表面活性剂 (1-0A) 等。

[0483] 通式 (1-0A) 中, 在 $R^{1A} \sim R^{5A}$ 中, 在碳-碳原子间可以包含酯基的1价烃基的碳原子数优选为1~50、更优选为5~20。 $R^{1A} \sim R^{5A}$ 中的任意两个可以相互键合形成环。作为上述在碳-碳原子间可以包含酯基的1价烃基, 优选烷基。

[0484] 式中, 在 X^A 中, 2价烃基的碳原子数优选为1~50、更优选为5~20。作为上述2价烃基, 可以举出亚烷基、烷烃二基等, 优选亚烷基。

[0485] 通式 (1-0A) 中, R^{2A} 和 R^{5A} 中的任意一个优选为上述通式: $-X^A-A$ 所示的基团, 更优选 R^{2A} 为上述通式: $-X^A-A$ 所示的基团。

[0486] 通式 (1-0A) 中, 作为优选方式, 是 R^{2A} 为通式: $-X^A-A$ 所示的基团、 R^{1A} 、 R^{3A} 、 R^{4A} 和 R^{5A} 为H的方式。这种情况下, X^A 优选为结合键或碳原子数为1~5的亚烷基。

[0487] 通式 (1-0A) 中, 作为优选方式, 也为下述方式: R^{2A} 为通式: $-X^A-A$ 所示的基团, R^{1A} 和 R^{3A} 为 $-Y^A-R^6$ 所示的基团, Y^A 在每次出现时相同或不同, 为 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、或者结合键, R^6 在每次出现时相同或不同, 是碳原子数为2以上的烷基。这种情况下, R^{4A} 和 R^{5A} 优选为H。

[0488] 作为通式 (1-0A) 所示的烃系表面活性剂, 可以举出例如戊二酸或其盐、己二酸或其盐、庚二酸或其盐、辛二酸或其盐、壬二酸或其盐、癸二酸或其盐等。

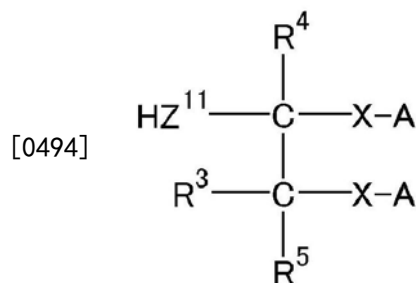
[0489] 另外, 通式 (1-0A) 所示的脂肪族型的羧酸型烃系表面活性剂可以为双链二亲水基团型合成表面活性剂, 例如, 作为 Gemini 型表面活性剂, 可以举出 Gemini Surf (中京油脂株式会社)、Gemsurf α 142 (碳原子数12月桂基)、Gemsurf α 102 (碳原子数10)、Gemsurf α 182 (碳原子数14) 等。

[0490] 表面活性剂 (1) 可以通过包括工序 (11) 以及工序 (12) 的制造方法适宜地制造, 其中,

[0491] 工序 (11) 为使式: R^6-COOH (式中, R^6 如上所述) 所示的羧酸与卤化剂反应来得到式: R^6-COZ (式中, R^6 如上所述。Z为卤原子) 所示的羧酰卤的工序,

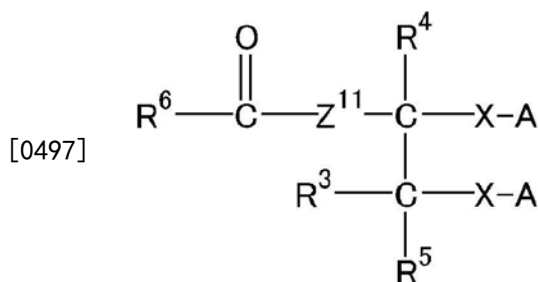
[0492] 工序 (12) 为使上述羧酰卤与式:

[0493] [化6]



[0495] (式中, $R^3 \sim R^5$ 、X和A如上所述。Z¹¹为 $-CH_2O-$ 、 $-O-$ 或 $-NH-$) 所示的化合物反应, 得到式:

[0496] [化7]



[0498] (式中, $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 、 X 、 A 和 Z^{11} 如上所述)所示的化合物(12)的工序。

[0499] 作为上述酸化合物的式中的 R^3 , 优选通式: $-\text{Z}^{11}\text{H}$ (式中, Z^{11} 如上所述)所示的基团或者 $-\text{H}$ 。 R^3 为通式: $-\text{Z}^{11}\text{H}$ 所示的基团的情况下, 工序(12)中, 上述基团与上述羧酰卤反应, 生成通式: $-\text{Z}^{11}-\text{CO}-\text{R}^6$ (式中, R^6 和 Z^{11} 如上所述)所示的基团。

[0500] 作为工序(11)中使用的卤化剂, 可以举出草酰氯、亚硫酰氯、二乙氨基三氟化硫(DAST)、Deoxo-Fluor、1,1,2,2-四氟-N,N-二甲基乙胺(TFEDMA)等。

[0501] 作为 Z , 优选 F 或 Cl , 更优选 Cl 。

[0502] 工序(11)中, 作为上述羧酸与上述卤化剂的反应比例, 考虑到收率的提高和废弃物的减少, 相对于上述羧酸1摩尔, 上述卤化剂优选为0.6摩尔~5.0摩尔、更优选为0.8摩尔~2.0摩尔。另外, 优选为0.5摩尔~10摩尔、更优选为0.6摩尔~5.0摩尔。

[0503] 工序(11)中的反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂, 可以举出酯、酮、芳香族烃、醚、含氮极性有机化合物、卤代烃、腈、吡啶、或者它们的混合物。

[0504] 作为上述酯, 可以举出乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA; 别名1-甲氧基-2-乙酰氧基丙烷)等, 其中优选乙酸乙酯。

[0505] 作为上述酮, 可以举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、二丙酮醇等, 其中优选丙酮。

[0506] 作为上述芳香族烃, 可以举出苯、甲苯、二甲苯等, 其中优选苯、甲苯。

[0507] 作为上述醚, 可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等, 其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[0508] 作为上述含氮极性有机化合物, 可以举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等, 其中优选N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0509] 作为上述卤代烃, 可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等, 其中优选二氯甲烷、氯仿。

[0510] 作为上述腈, 可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等, 其中优选乙腈。

[0511] 作为工序(11)中的反应的温度, 优选 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 、更优选 $20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 。另外, 优选 $-78^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、更优选 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

[0512] 作为工序(11)中的反应的压力, 优选 $0 \sim 5\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa} \sim 1.0\text{MPa}$ 。

[0513] 作为工序(11)中的反应的时间, 优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。

[0514] 工序(12)中, 作为上述羧酰卤与上述酸化合物的反应比例, 考虑到收率的提高和废弃物的减少, 相对于上述羧酰卤1摩尔, 上述酸化合物优选为0.5摩尔~10摩尔、更优选为0.6摩尔~5.0摩尔、进一步优选为0.8~2.0摩尔。

[0515] 工序(12)中的反应优选在酸的存在下实施。作为上述酸, 可以举出硫酸、甲磺酸、

对甲苯磺酸等,其中优选硫酸。

[0516] 考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于上述羧酰卤1摩尔,工序(12)中的上述酸的用量优选为0.00001摩尔~1.0摩尔、更优选为0.0001摩尔~1.0摩尔、进一步优选为0.00005摩尔~0.1摩尔、特别优选为0.001摩尔~0.1摩尔。

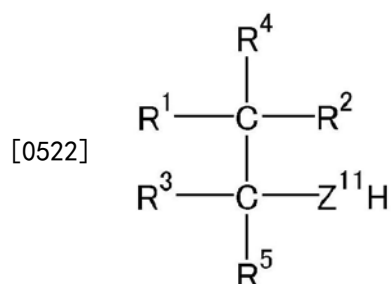
[0517] 作为工序(12)中的反应的温度,优选0~150℃、更优选20℃~100℃。

[0518] 作为工序(12)中的反应的压力,优选0~5MPa、更优选0.1MPa~1.0MPa。

[0519] 作为工序(12)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。

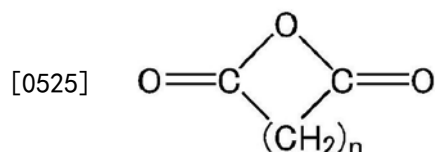
[0520] 表面活性剂(1)还可通过包括工序(21)的制造方法适宜地制造,其中,工序(21)为使式:

[0521] [化8]



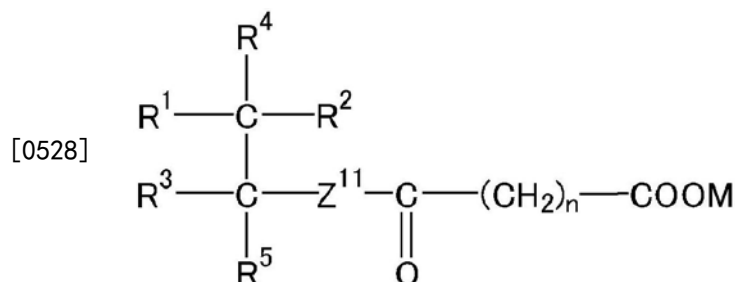
[0523] (式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 如上所述。 Z^{11} 为 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$)所示的化合物(20)与式:

[0524] [化9]



[0526] (式中, n 为1~5的整数)所示的酸酐反应,得到式:

[0527] [化10]



[0529] (式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 Z^{11} 、 M 和 n 如上所述)所示的化合物(21)的工序。

[0530] 作为化合物(20)的式中的 R^2 ,优选通式: $-\text{Z}^{11}\text{H}$ (式中, Z^{11} 如上所述)所示的基团或者 $-\text{H}$ 。 R^2 为通式: $-\text{Z}^{11}\text{H}$ 所示的基团的情况下,在工序(21)中上述基团与上述酸酐反应,生成通式: $-\text{Z}^{11}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOM}$ (式中, Z^{11} 、 M 和 n 如上所述)所示的基团。化合物(20)只要包含上式所示的结构,也可以为盐酸盐、硫酸盐等。

[0531] 工序(21)中,作为化合物(20)与上述酸酐的反应比例,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于化合物(20)1摩尔,上述酸酐优选为0.5摩尔~10摩尔、更优选为0.6摩尔~5.0摩尔、进一步优选为1.2摩尔~10摩尔、特别优选为1.6摩尔~4.0摩尔。

[0532] 工序(21)中的反应可以在碱的存在下实施。

[0533] 作为上述碱,可以举出胺、氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾等。

[0534] 作为上述胺,可以举出三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基苯胺、二甲基苄基胺、N,N,N',N'-四甲基-1,8-萘二胺等叔胺、吡啶、吡咯、尿嘧啶、三甲基吡啶、二甲基吡啶等杂芳族胺、1,8-二氮杂-双环[5.4.0]-7-十一碳烯、1,5-二氮杂-双环[4.3.0]-5-壬烯等环状胺等,优选吡啶或三乙胺。

[0535] 作为工序(21)中的反应的温度,优选0~150℃、更优选20℃~80℃。另外,优选-78℃~150℃、更优选0~100℃。

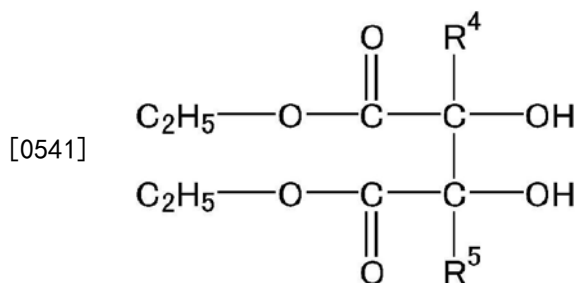
[0536] 作为工序(21)中的反应的压力,优选0~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。

[0537] 作为工序(21)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。

[0538] 表面活性剂(1)还可通过包括工序(31)以及工序(32)的制造方法适宜地制造,其中,

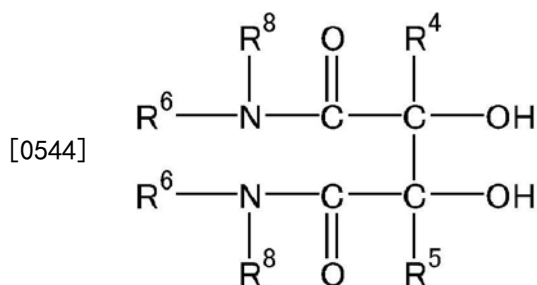
[0539] 工序(31)为使式:

[0540] [化11]



[0542] (式中, R^4 和 R^5 如上所述)所示的酒石酸酯与式: $\text{R}^6\text{R}^8-\text{NH}$ (式中, R^6 和 R^8 如上所述)所示的胺反应,得到式:

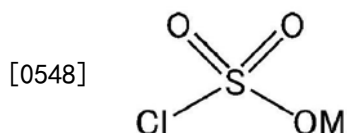
[0543] [化12]



[0545] (式中, $\text{R}^4\sim\text{R}^6$ 和 R^8 如上所述)所示的化合物(31)的工序,

[0546] 工序(32)为使化合物(31)与式:

[0547] [化13]



[0549] (式中,M如上所述)所示的氯磺酸反应,得到式:

[0550] [化14]

N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等,其中优选N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0571] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚。

[0572] 作为工序(32)中的反应的温度,优选-78℃~150℃、更优选-78℃~100℃、进一步优选-20℃~100℃、特别优选10℃~50℃。

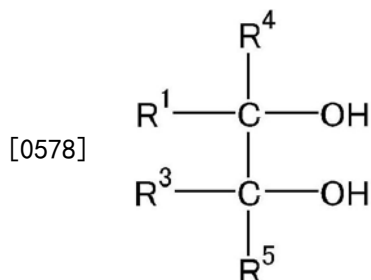
[0573] 作为工序(32)中的反应的压力,优选0~5MPa、更优选0.1Pa~1.0Pa。

[0574] 作为工序(32)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。

[0575] 表面活性剂(1)还可以通过包括工序(41)的制造方法适宜地制造,其中,

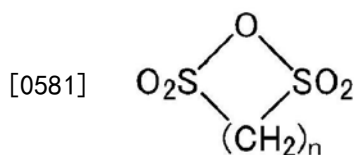
[0576] 工序(41)为使式:

[0577] [化15]



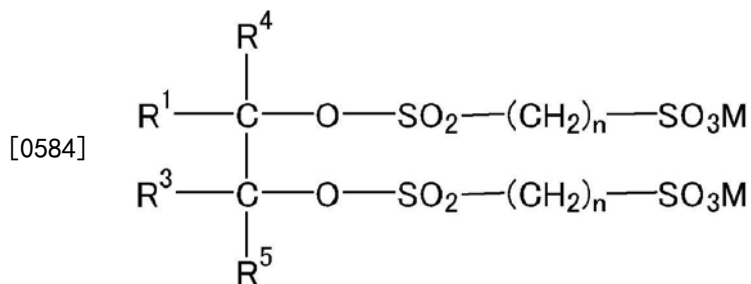
[0579] (式中,R¹和R³~R⁵如上所述)所示的醇与式:

[0580] [化16]



[0582] (式中,n为1~5的整数)所示的酸酐反应,得到式:

[0583] [化17]



[0585] (式中,R¹、R³~R⁵、M和n如上所述)所示的化合物(41)的工序。

[0586] 工序(41)中,作为上述醇与上述酸酐的反应比例,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于上述醇1摩尔,上述酸酐优选为0.5摩尔~10摩尔、更优选为0.6摩尔~4.0摩尔、进一步优选为1.2摩尔~4.0摩尔、特别优选为1.6摩尔~4.0摩尔。

[0587] 工序(41)中的反应可以在碱的存在下实施。

[0588] 作为上述碱,可以举出胺、氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾等。

[0589] 作为上述胺,可以举出三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基苯胺、二甲基苄基胺、N,N,N',N'-四甲基-1,8-萘二胺等叔胺、吡啶、吡咯、尿嘧啶、三甲基吡啶、二甲基吡啶等杂

芳族胺、1,8-二氮杂-双环[5.4.0]-7-十一碳烯、1,5-二氮杂-双环[4.3.0]-5-壬烯等环状胺等,优选吡啶或三乙胺。

[0590] 作为工序(41)中的反应的温度,优选 $-78^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、进一步优选 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、特别优选 $20^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

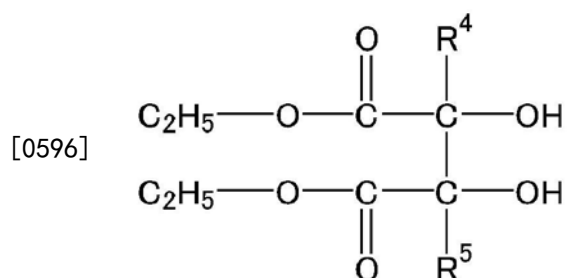
[0591] 作为工序(41)中的反应的压力,优选 $0\sim 5\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa}\sim 1\text{MPa}$ 。

[0592] 作为工序(41)中的反应的时间,优选0.1小时 ~ 72 小时、更优选0.1小时 ~ 48 小时。

[0593] 表面活性剂(1)还可通过包括工序(31)以及工序(51)的制造方法适宜地制造,其中,

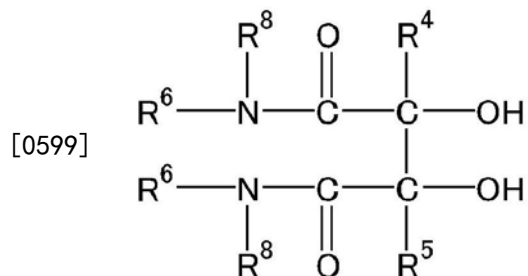
[0594] 工序(31)为使式:

[0595] [化18]



[0597] (式中, R^4 和 R^5 如上所述)所示的酒石酸酯与式: $\text{R}^6\text{R}^8-\text{NH}$ (式中, R^6 和 R^8 如上所述)所示的胺反应,得到式:

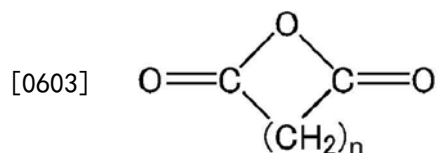
[0598] [化19]



[0600] (式中, $\text{R}^4\sim\text{R}^6$ 和 R^8 如上所述)所示的化合物(31)的工序,

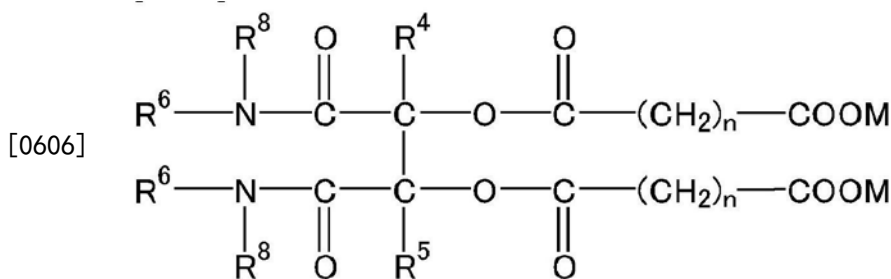
[0601] 工序(51)为使化合物(31)与式:

[0602] [化20]



[0604] (式中, n 为1 ~ 5 的整数)所示的酸酐反应,得到式:

[0605] [化21]



[0607] (式中, R⁴~R⁶、R⁸、M和n如上所述)所示的化合物(51)的工序。

[0608] 工序(51)中,作为化合物(31)与上述酸酐的反应比例,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于化合物(31)1摩尔,上述酸酐优选为0.5摩尔~10摩尔、更优选为0.6摩尔~4.0摩尔、进一步优选为1.2摩尔~4.0摩尔、特别优选为1.6摩尔~4.0摩尔。

[0609] 工序(51)中的反应可以在碱的存在下实施。

[0610] 作为上述碱,可以举出胺、氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾等。

[0611] 作为上述胺,可以举出三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基苯胺、二甲基苄基胺、N,N,N',N'-四甲基-1,8-萘二胺等叔胺、吡啶、吡咯、尿嘧啶、三甲基吡啶、二甲基吡啶等杂芳族胺、1,8-二氮杂-双环[5.4.0]-7-十一碳烯、1,5-二氮杂-双环[4.3.0]-5-壬烯等环状胺等,优选吡啶或三乙胺。

[0612] 作为工序(51)中的反应的温度,优选-78℃~150℃、更优选0~150℃、进一步优选0~100℃、特别优选20℃~80℃。

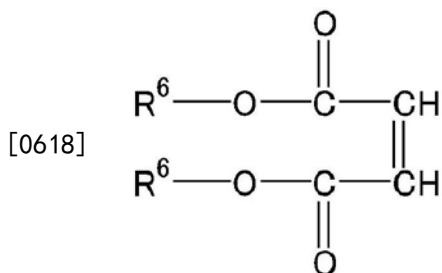
[0613] 作为工序(51)中的反应的压力,优选0~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。

[0614] 作为工序(51)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。

[0615] 表面活性剂(1)还可通过包括工序(61)以及工序(62)的制造方法适宜地制造,其中,

[0616] 工序(61)为使式:R⁶-OH(式中,R⁶如上所述)所示的醇与富马酰卤化物反应,得到式:

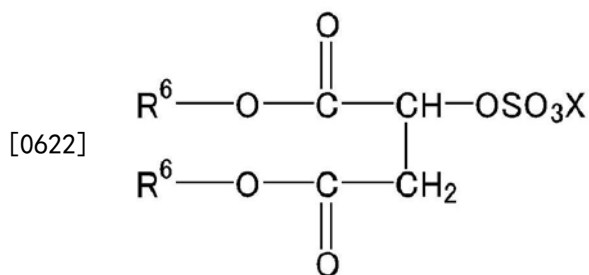
[0617] [化22]



[0619] (式中,R⁶如上所述)所示的化合物(61)的工序,

[0620] 工序(62)为使化合物(61)与亚硫酸氢钠等磺酸化剂反应,得到式:

[0621] [化23]



[0623] (式中, R⁶和X如上所述) 所示的化合物(62)的工序。

[0624] 作为工序(61)中使用的富马酰卤化物, 可以举出富马酰氯、富马酰氟、富马酰溴等。

[0625] 工序(61)中, 作为上述醇与上述富马酰卤化物的反应比例, 考虑到收率的提高和废弃物的减少, 相对于上述醇1摩尔, 上述富马酰卤化物优选为0.1摩尔~10摩尔、更优选为0.1摩尔~2.0摩尔、进一步优选为0.1摩尔~2.0摩尔、特别优选为0.2摩尔~0.7摩尔。

[0626] 工序(61)中的反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂, 可以举出酯、酮、芳香族烃、醚、含氮极性有机化合物、卤代烃、腈、吡啶或这些的混合物。

[0627] 作为上述酯, 可以举出乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA; 别名1-甲氧基-2-乙酰氧基丙烷)等, 其中优选乙酸乙酯。

[0628] 作为上述酮, 可以举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、二丙酮醇等, 其中优选丙酮。

[0629] 作为上述芳香族烃, 可以举出苯、甲苯、二甲苯等, 其中优选苯、甲苯。

[0630] 作为上述醚, 可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等, 其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[0631] 作为上述含氮极性有机化合物, 可以举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等, 其中优选N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0632] 作为上述卤代烃, 可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等, 其中优选二氯甲烷、氯仿。

[0633] 作为上述腈, 可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等, 其中优选乙腈。

[0634] 作为工序(61)中的反应的温度, 优选-78℃~200℃、更优选-20℃~150℃。

[0635] 作为工序(61)中的反应的压力, 优选0~5.0MPa、更优选0.1MPa~1.0MPa。

[0636] 作为工序(61)中的反应的时间, 优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。

[0637] 工序(62)中, 通过具有双键的化合物(61)与亚硫酸氢钠等磺化剂的加成反应生成化合物(62)。

[0638] 工序(62)中, 作为化合物(61)与上述磺化剂的反应比例, 考虑到收率的提高和废弃物的减少, 相对于化合物(61)1摩尔, 上述磺化剂优选为0.5摩尔~20.0摩尔、更优选为0.6摩尔~10.0摩尔、进一步优选为0.8摩尔~10.0摩尔、特别优选为1.2摩尔~10.0摩尔。

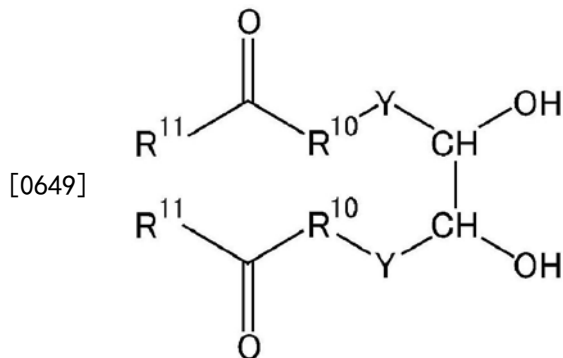
[0639] 工序(62)可以在溶剂中实施。作为上述溶剂, 优选水溶性溶剂, 可以举出水、醇、醚、腈等。

[0640] 作为上述醇, 可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。

[0641] 作为上述醚, 可以举出四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等。

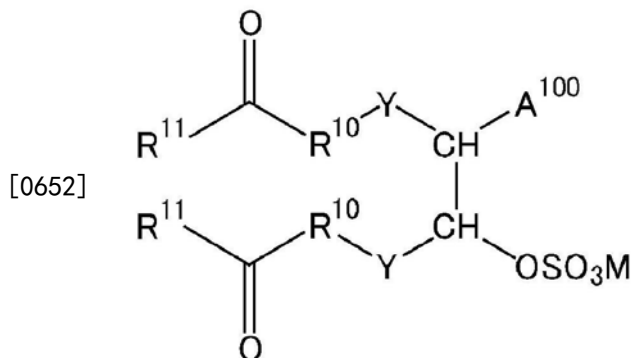
- [0642] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。
 [0643] 作为工序(62)中的反应的温度,优选-78℃~200℃、更优选-20℃~150℃。
 [0644] 作为工序(62)中的反应的压力,优选0~5.0MPa、更优选0.1MPa~1.0MPa。
 [0645] 作为工序(62)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。
 [0646] 表面活性剂(1)还可通过包括工序(71)的制造方法适宜地制造,其中,
 [0647] 工序(71)为将式:

[0648] [化24]



[0650] (式中, R^{10} 、 R^{11} 和Y如上所述)所示的化合物(70)硫酸酯化,得到式:

[0651] [化25]



[0653] (式中, R^{10} 、 R^{11} 和Y如上所述。 A^{100} 为-OH或- OSO_3M 。M如上所述)所示的化合物(71)的工序。

[0654] 工序(71)中的硫酸酯化可以通过使化合物(70)与硫酸化试剂反应来实施。作为上述硫酸化试剂,可以举出三氧化硫吡啶络合物、三氧化硫三甲胺络合物、三氧化硫三乙胺络合物等三氧化硫胺络合物、三氧化硫二甲基甲酰胺络合物等三氧化硫酰胺络合物、硫酸-二环己基碳化二亚胺、氯硫酸、浓硫酸、氨基磺酸等。作为上述硫酸化试剂的用量,相对于化合物(70)1摩尔,优选为0.5摩尔~10摩尔、更优选为0.5摩尔~5摩尔、进一步优选为0.7摩尔~4摩尔。通过调整上述硫酸化试剂的用量,使化合物(20)所具有的2个-OH基中的一者或两者硫酸酯化。

[0655] 工序(71)中的硫酸酯化可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,可以举出醚、卤代烃、芳香族烃、吡啶、二甲基亚砷、环丁砷、腈等。

[0656] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[0657] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优

选二氯甲烷、氯仿。

[0658] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。

[0659] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。

[0660] 作为工序(71)中的硫酸酯化的温度,优选 $-78^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $-20^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

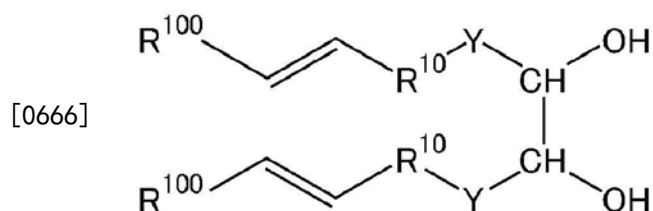
[0661] 作为工序(71)中的硫酸酯化的压力,优选 $0\sim 10\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa}\sim 5\text{MPa}$ 。

[0662] 作为工序(71)中的硫酸酯化的时间,优选 $0.1\text{小时}\sim 72\text{小时}$ 、更优选 $0.1\text{小时}\sim 48\text{小时}$ 。

[0663] 化合物(70)还可通过包括工序(101)以及工序(102)的制造方法来制造,其中,

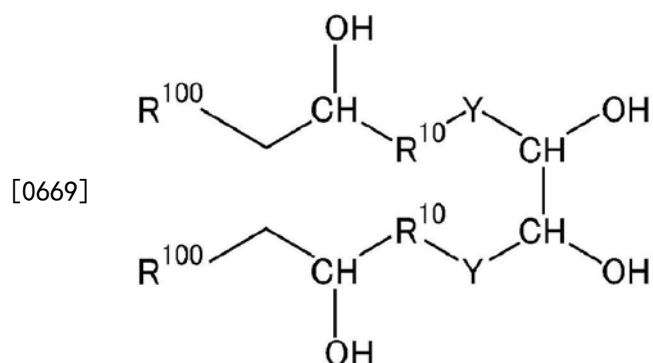
[0664] 工序(101)为将式:

[0665] [化26]



[0667] (式中, R^{10} 和Y如上所述。 R^{100} 为烷基)所示的化合物(100)羟基化,得到式:

[0668] [化27]



[0670] (式中, R^{10} 、 R^{100} 和Y如上所述)所示的化合物(101)的工序,

[0671] 工序(102)为将化合物(101)氧化,得到化合物(70)的工序。

[0672] 作为 R^{100} 的烷基以 $R^{100}-\text{CH}_2-$ 的形式构成上述 R^{11} 。

[0673] 工序(101)中的羟基化可以通过例如下述方法来实施:(1)在氧气氛中使酞菁铁(II) ($\text{Fe}(\text{Pc})$)和硼氢化钠作用于化合物(100)的方法;(2)使异松蒎基硼烷(IpcBH_2)作用于化合物(100)后,将所得到的中间体(二烷基硼)氧化的方法。

[0674] 方法(1)中,酞菁铁(II)的量可以为催化剂量,化合物(100)1摩尔相对于,可以按 $0.001\text{摩尔}\sim 1.2\text{摩尔}$ 的量使用。

[0675] 方法(1)中,相对于化合物(100)1摩尔,硼氢化钠可以按 $0.5\text{摩尔}\sim 20\text{摩尔}$ 的量使用。

[0676] 方法(1)的反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,可以举出醚、卤代烃、芳香族烃、腈、含氮极性有机化合物等。

[0677] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。

- [0678] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。
- [0679] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。
- [0680] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。
- [0681] 作为上述含氮极性有机化合物,可以举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等,其中优选N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮。
- [0682] 作为方法(1)的反应的温度,优选 $-78^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。
- [0683] 作为方法(1)的反应的的压力,优选 $0\sim 5.0\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa}\sim 1.0\text{MPa}$ 。
- [0684] 作为方法(1)的反应的时间,优选0.1小时 \sim 72小时、更优选0.1小时 \sim 48小时。
- [0685] 方法(2)中,相对于化合物(100)1摩尔,异松蒎基硼烷可以按0.1摩尔 \sim 10.0摩尔的量使用。
- [0686] 化合物(100)与异松蒎基硼烷的反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,可以举出醚、卤代烃、芳香族烃等。
- [0687] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。
- [0688] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。
- [0689] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。
- [0690] 作为化合物(100)与异松蒎基硼烷的的反应的温度,优选 $-78^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。
- [0691] 作为化合物(100)与异松蒎基硼烷的的反应的的压力,优选 $0\sim 5.0\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa}\sim 1.0\text{MPa}$ 。
- [0692] 作为化合物(100)与异松蒎基硼烷的的反应的时间,优选0.1小时 \sim 72小时、更优选0.1小时 \sim 48小时。
- [0693] 方法(2)中的氧化可以通过使氧化剂作用于上述中间体来实施。作为上述氧化剂,可以举出过氧化氢等。相对于上述中间体1摩尔,上述氧化剂可以按0.7摩尔 \sim 10摩尔的量使用。
- [0694] 方法(2)中的氧化可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,可以举出水、甲醇、乙醇等,其中优选水。
- [0695] 作为方法(2)中的氧化的温度,优选 $-78^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、进一步优选 $10^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。
- [0696] 作为方法(2)中的氧化的压力,优选 $0\sim 5.0\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa}\sim 1.0\text{MPa}$ 。
- [0697] 作为方法(2)中的氧化的时间,优选0.1小时 \sim 72小时、更优选0.1小时 \sim 48小时。
- [0698] 工序(102)中,作为将化合物(101)氧化的方法,可以举出例如:(a)使用琼斯试剂($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$)的方法(琼斯氧化);(b)使用戴斯-马丁过碘烷(DMP)的方法(戴斯-马丁氧化);(c)使用氯铬酸吡啶鎓(PCC)的方法;(d)在 NiCl_2 等镍化合物的存在下使漂白剂(NaOCl 的约5 \sim 6%水溶液)起作用的方法;(e)在 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ 等铝催化剂的存在下使醛、酮等氢受体起作用的方法(沃式氧化)。

[0699] 工序(102)中的氧化可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选水和有机溶剂,可以举出水、酮、醚、卤代烃、芳香族烃、腈等。

[0700] 作为上述酮,可以举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、二丙酮醇等,其中优选丙酮。

[0701] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[0702] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

[0703] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。

[0704] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。

[0705] 作为工序(102)中的氧化的温度,优选 $-78^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,可以根据所采用的方法适宜地选择。

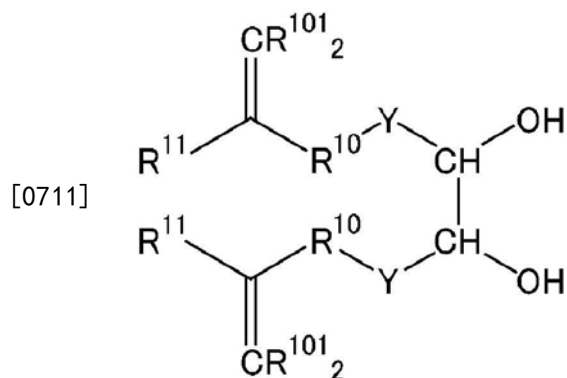
[0706] 作为工序(102)中的氧化的压力,优选 $0\sim 5.0\text{MPa}$,可以根据所采用的方法适宜地选择。

[0707] 作为工序(102)中的氧化的时间,优选 $0.1\text{小时}\sim 72\text{小时}$,可以根据所采用的方法适宜地选择。

[0708] 化合物(70)还可通过包括工序(201)的制造方法来制造,其中,

[0709] 工序(201)为将式:

[0710] [化28]



[0712] (式中, R^{10} 、 R^{11} 和Y如上所述。 R^{101} 为有机基团)所示的化合物(200)臭氧分解,得到化合物(70)的工序。

[0713] 作为 R^{101} ,优选碳原子数为 $1\sim 20$ 的烷基。4个 R^{101} 可以相同、也可以不同。

[0714] 工序(201)中的臭氧分解可以通过使臭氧作用于化合物(200)后利用还原剂进行后处理来实施。

[0715] 臭氧可以通过氧气中的无声放电而产生。

[0716] 作为上述后处理中使用的还原剂,可以举出锌、二甲硫醚、硫脲、膦类等,其中优选膦类。

[0717] 工序(201)中的臭氧分解可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选水和有机溶剂,可以举出水、醇、羧酸类、醚、卤代烃、芳香族烃等。

[0718] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。其中优选甲醇、乙醇。

[0719] 作为上述羧酸类,可以举出乙酸、丙酸等。其中优选乙酸。

[0720] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[0721] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

[0722] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。

[0723] 作为工序(201)中的臭氧分解的温度,优选 $-78^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

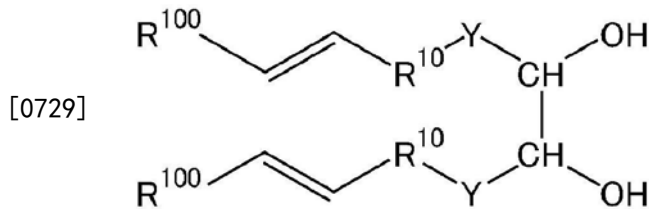
[0724] 作为工序(201)中的臭氧分解的压力,优选 $0\sim 5.0\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa}\sim 1.0\text{MPa}$ 。

[0725] 作为工序(201)中的臭氧分解的时间,优选 $0.1\text{小时}\sim 72\text{小时}$ 、更优选 $0.1\text{小时}\sim 48\text{小时}$ 。

[0726] 化合物(70)还可通过包括工序(301)、工序(302)以及工序(303)的制造方法来制造,其中,

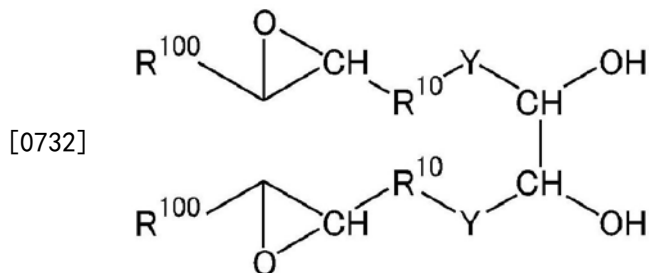
[0727] 工序(301)为将式:

[0728] [化29]



[0730] (式中, R^{10} 和Y如上所述。 R^{100} 为烷基)所示的化合物(300)环氧化,得到式:

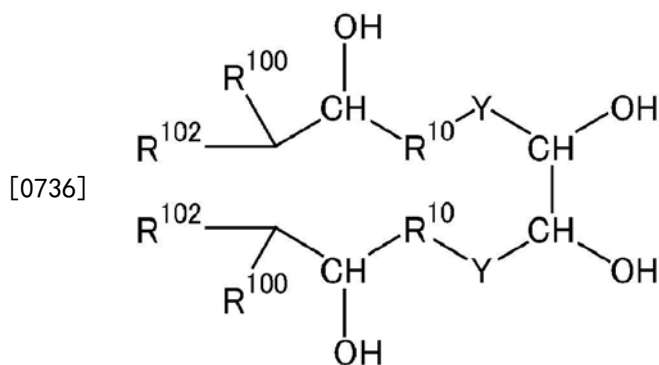
[0731] [化30]



[0733] (式中, R^{10} 、 R^{100} 和Y如上所述)所示的化合物(301)的工序,

[0734] 工序(302)为使化合物(301)与 $R^{102}_2\text{CuLi}$ (R^{102} 为烷基)所示的二烷基铜锂反应,得到式:

[0735] [化31]



[0737] (式中, R^{10} 、 R^{100} 、 R^{102} 和Y如上所述)所示的化合物(302)的工序,

- [0738] 工序(303)为将化合物(302)氧化,得到化合物(70)的工序。
- [0739] 作为 R^{100} 和 R^{102} 的上述烷基以 $R^{100}R^{102}-CH-$ 的形式构成上述 R^{11} 。
- [0740] 2个 R^{100} 可以相同、也可以不同。2个 R^{102} 可以相同、也可以不同。
- [0741] 工序(301)中的环氧化可以通过使环氧化剂作用于化合物(300)来实施。
- [0742] 作为上述环氧化剂,可以举出间氯过苯甲酸(m-CPBA)、过苯甲酸、过氧化氢、叔丁基过氧化氢等过酸、二甲基双环氧乙烷、甲基三氟甲基双环氧乙烷等,其中优选过酸,更优选间氯过苯甲酸。
- [0743] 相对于化合物(300)1摩尔,上述环氧化剂可以按0.5摩尔~10.0摩尔的量使用。
- [0744] 工序(301)中的环氧化可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,可以举出酮、醚、卤代烃、芳香族烃、腈、吡啶、含氮极性有机化合物、二甲基亚砜等,其中优选二氯甲烷。
- [0745] 作为上述酮,可以举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、二丙酮醇等,其中优选丙酮。
- [0746] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。
- [0747] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。
- [0748] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。
- [0749] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。
- [0750] 作为上述含氮极性有机化合物,可以举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等,其中优选N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮。
- [0751] 作为工序(301)中的环氧化的温度,优选 $-78^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $-40^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。
- [0752] 作为工序(301)中的环氧化的压力,优选 $0\sim 5.0\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa}\sim 1.0\text{MPa}$ 。
- [0753] 作为工序(301)中的环氧化的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。
- [0754] 工序(302)中,相对于化合物(301)1摩尔,上述二烷基铜锂可以按0.5摩尔~10.0摩尔的量使用。
- [0755] 工序(302)的反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,可以举出醚、卤代烃、芳香族烃等。
- [0756] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。
- [0757] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。
- [0758] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。
- [0759] 作为工序(302)的温度的温度,优选 $-78^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $-40^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。
- [0760] 作为工序(302)的压力的压力,优选 $0\sim 5.0\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa}\sim 1.0\text{MPa}$ 。
- [0761] 作为工序(302)的的时间的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。
- [0762] 工序(303)中,作为将化合物(302)氧化的方法,可以举出例如:(a)使用琼斯试剂

($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$)的方法(琼斯氧化);(b)使用戴斯-马丁过碘烷(DMP)的方法(戴斯-马丁氧化);(c)使用氯铬酸吡啶鎓(PCC)的方法;(d)在 NiCl_2 等镍化合物的存在下使漂白剂(NaOCl 的约5~6%水溶液)起作用的方法;(e)在 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ 等铝催化剂的存在下使醛、酮等氢受体起作用的方法(沃式氧化)。

[0763] 工序(303)中的氧化可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选水和有机溶剂,可以举出水、酮、醇、醚、卤代烃、芳香族烃、腈等。

[0764] 作为上述酮,可以举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、二丙酮醇等,其中优选丙酮。

[0765] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。其中优选甲醇、乙醇。

[0766] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[0767] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

[0768] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。

[0769] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。

[0770] 作为工序(303)中的氧化的温度,优选 $-78^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$,可以根据所采用的方法适宜地选择。

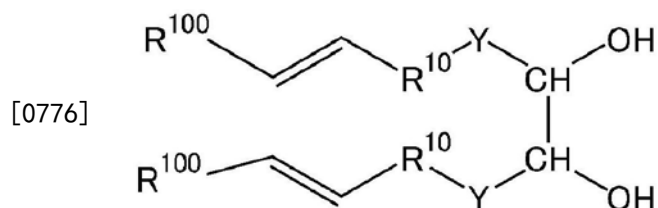
[0771] 作为工序(303)中的氧化的压力,优选 $0\sim 5.0\text{MPa}$,可以根据所采用的方法适宜地选择。

[0772] 作为工序(303)中的氧化的时间,优选0.1小时~72小时,可以根据所采用的方法适宜地选择。

[0773] 化合物(70)还可通过包括工序(401)的制造方法来制造,其中,

[0774] 工序(401)为将式:

[0775] [化32]



[0777] (式中, R^{10} 和Y如上所述。 R^{100} 为烷基)所示的化合物(400)氧化,得到化合物(70)的工序。

[0778] 工序(401)中的氧化可以通过在水和钯化合物的存在下使氧化剂作用于化合物(400)来实施。

[0779] 作为上述氧化剂,可以举出氯化铜、乙酸铜、氰化铜、三氟甲烷硫醇铜等一价或二价铜盐、氯化铁、乙酸铁、氰化铁、三氟甲烷硫醇铁、六氰基铁等铁盐、1,4-苯醌、2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌、四氯-1,2-苯醌、四氯-1,4-苯醌等苯醌类、 H_2O_2 、 MnO_2 、 KMnO_4 、 RuO_4 、间氯过苯甲酸、氧等或者它们的组合。其中优选铜盐、铁盐、苯醌类,更优选氯化铜、氯化铁、1,4-苯醌。相对于化合物(400)1摩尔,上述氧化剂可以按0.001摩尔~10摩尔的量使用。

[0780] 相对于化合物(400)1摩尔,上述水的量可以按0.5摩尔~1000摩尔的量使用。

[0781] 作为上述钡化合物,可以举出二氯化钡。上述钡化合物的量可以为催化剂量,相对于化合物(400)1摩尔,可以按0.0001摩尔~1.0摩尔的量使用。

[0782] 工序(401)中的氧化可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,可以举出水、酯、脂肪族烃、芳香族烃、醇、羧酸类、醚、卤代烃、含氮极性有机化合物、腈、二甲基亚砷、环丁砷。

[0783] 作为上述酯,可以举出乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA;别名1-甲氧基-2-乙酰氧基丙烷)等,其中优选乙酸乙酯。

[0784] 作为上述脂肪族烃,可以举出己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、矿物精油等,其中优选环己烷、庚烷。

[0785] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。

[0786] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。

[0787] 作为上述羧酸类,可以举出乙酸、丙酸等。其中优选乙酸。

[0788] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[0789] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

[0790] 作为上述含氮极性有机化合物,可以举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等,其中优选N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0791] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。

[0792] 作为工序(401)中的氧化的温度,优选-78℃~200℃、更优选-20℃~150℃。

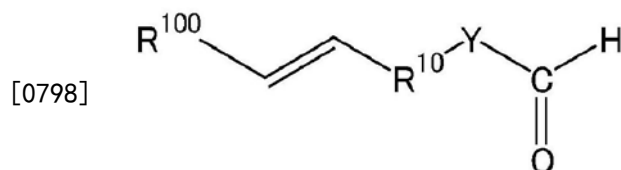
[0793] 作为工序(401)中的氧化的压力,优选0~10MPa、更优选0.1MPa~5.0MPa。

[0794] 作为工序(401)中的氧化的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。

[0795] 化合物(100)、化合物(300)和化合物(400)可通过包括工序(501)的制造方法来制造,其中,

[0796] 工序(501)为使还原剂作用于式:

[0797] [化33]



[0799] (式中, R^{10} 和Y如上所述。 R^{100} 为烷基)所示的醛,得到化合物(100)的工序。

[0800] 工序(501)中,通过还原偶联反应将上述醛二聚化,生成化合物(100)、化合物(300)和化合物(400)。作为工序(501)中使用的还原剂,可以举出二碘化钐、二氯化钛、三氯化钒、四氯化钛、双(环辛二烯)镍、铜、镁、锌、钠、三氯化铈、氧化铬、氢化三苯基锡等。也可以将上述还原剂组合使用。作为上述还原剂的用量,相对于上述醛1摩尔,优选为0.001摩尔~10摩尔、更优选为0.01摩尔~5摩尔、进一步优选为0.1摩尔~2摩尔。

[0801] 工序(501)中的反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,更优选醚、卤代烃、吡啶、腈、芳香族烃等。

[0802] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[0803] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

[0804] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。

[0805] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。

[0806] 工序(501)中的反应优选在醇的存在下实施。作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、异丙醇等。

[0807] 作为工序(501)中的反应的温度,优选 $-78^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $-20^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

[0808] 作为工序(501)中的反应的压力,优选 $0\sim 5.0\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa}\sim 1.0\text{MPa}$ 。

[0809] 作为工序(501)中的反应的时间,优选 $0.1\text{小时}\sim 72\text{小时}$ 、更优选 $0.1\text{小时}\sim 48\text{小时}$ 。

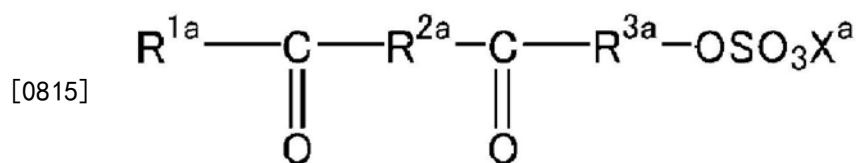
[0810] 在上述任一制造方法中,均可通过在各工序终止后蒸馏除去溶剂或实施蒸馏、精制等而提高所得到的化合物的纯度。另外,所得到的化合物是 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 等M为H的化合物的情况下,可以通过与碳酸钠、氨等碱接触而将这些基团转换成盐形式。

[0811] 作为上述烃系表面活性剂,还可以举出具有1个以上的羰基(其中不包括羧基中的羰基)的烃系表面活性剂。

[0812] 作为上述具有1个以上的羰基(其中不包括羧基中的羰基)的烃系表面活性剂,优选为式:R-X(式中,R为具有1个以上的羰基(其中不包括羧基中的羰基)的碳原子数为 $1\sim 2000$ 的非含氟有机基团,X为 $-\text{OSO}_3\text{X}^1$ 、 $-\text{COOX}^1$ 或 $-\text{SO}_3\text{X}^1$ (X^1 为H、金属原子、 NR_4^1 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^1 为H或有机基团,可以相同也可以不同))所示的表面活性剂。R的碳原子数优选为500以下,更优选为100以下,进一步优选为50以下,进而更优选为30以下。

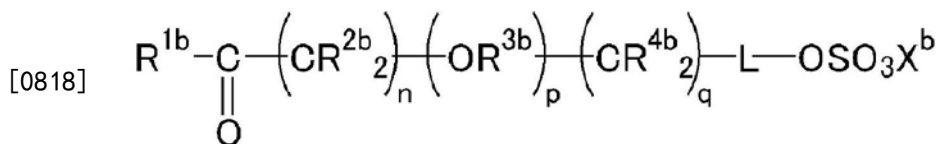
[0813] 作为上述烃系表面活性剂,更优选为选自由下述式(a):

[0814] [化34]



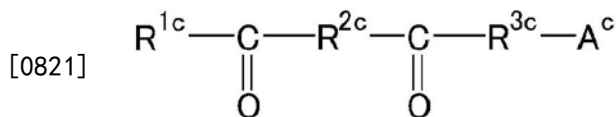
[0816] (式中, R^{1a} 为碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基或者碳原子数为3以上的环状的烷基,与碳原子键合的氢原子可以被羟基或包含酯键的1价有机基团所取代,碳原子数为2以上的情况下可以包含羰基,碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环、也可以形成环。 R^{2a} 和 R^{3a} 独立地为单键或2价连接基团。 R^{1a} 、 R^{2a} 和 R^{3a} 碳原子数合计为6以上。 X^a 为H、金属原子、 NR_4^a 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^{4a} 为H或有机基团、可以相同或不同。 R^{1a} 、 R^{2a} 和 R^{3a} 中的任意2者可以相互键合形成环)所示的表面活性剂(a)、下述式(b):

[0817] [化35]



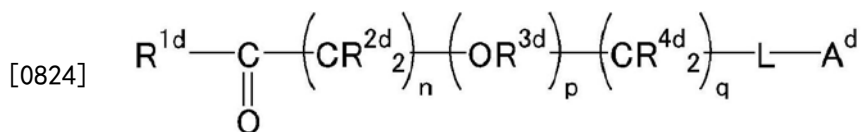
[0819] (式中, R^{1b} 为具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的烷基, 碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环、也可以形成环。 R^{2b} 和 R^{4b} 独立地为H或取代基。 R^{3b} 为具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的亚烷基。 n 为1以上的整数。 p 和 q 独立地为0以上的整数。 X^b 为H、金属原子、 NR^{5b}_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^{5b} 为H或有机基团、可以相同或不同。 R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 和 R^{4b} 中的任意2者可以相互键合形成环。 L 为单键、 $-\text{CO}_2-\text{B}-*$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-*$ 、 $-\text{CONR}^{6b}-\text{B}-*$ 、 $-\text{NR}^{6b}\text{CO}-\text{B}-*$ 、或者 $-\text{CO}-$ (其中不包括 $-\text{CO}_2-\text{B}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-$ 、 $-\text{CONR}^{6b}-\text{B}-$ 、 $-\text{NR}^{6b}\text{CO}-\text{B}-$ 中包含的羰基), B 为单键或者具有或不具有取代基的碳原子数为1至10的亚烷基, R^{6b} 为H或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~4的烷基。 $*$ 是指与式中的 $-\text{OSO}_3\text{X}^b$ 键合的一侧) 所示的表面活性剂 (b)、下述式 (c) :

[0820] [化36]



[0822] (式中, R^{1c} 为碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基或者碳原子数为3以上的环状的烷基, 与碳原子键合的氢原子可以被羟基或者包含酯键的1价有机基团所取代, 碳原子数为2以上的情况下可以包含羰基, 碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环、也可以形成环。 R^{2c} 和 R^{3c} 独立地为单键或2价连接基团。 R^{1c} 、 R^{2c} 和 R^{3c} 的碳原子数合计为5以上。 A^c 为 $-\text{COOX}^c$ 或 $-\text{SO}_3\text{X}^c$ (X^c 为H、金属原子、 NR^{4c}_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^{4c} 为H或有机基团、可以相同或不同)。 R^{1c} 、 R^{2c} 和 R^{3c} 中的任意2者可以相互键合形成环) 所示的表面活性剂 (c)、以及下述式 (d) :

[0823] [化37]



[0825] (式中, R^{1d} 为具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的烷基, 碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环、也可以形成环。 R^{2d} 和 R^{4d} 独立地为H或取代基。 R^{3d} 为具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的亚烷基。 n 为1以上的整数。 p 和 q 独立地为0以上的整数。 A^d 为 $-\text{SO}_3\text{X}^d$ 或 $-\text{COOX}^d$ (X^d 为H、金属原子、 NR^{5d}_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^{5d} 为H或有机基团、可以相同或不同)。 R^{1d} 、 R^{2d} 、 R^{3d} 和 R^{4d} 中的任意2者可以相互键合形成环。 L 为单键、 $-\text{CO}_2-\text{B}-*$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-*$ 、 $-\text{CONR}^{6d}-\text{B}-*$ 、 $-\text{NR}^{6d}\text{CO}-\text{B}-*$ 、或者 $-\text{CO}-$ (其中不包括 $-\text{CO}_2-\text{B}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-$ 、 $-\text{CONR}^{6d}-\text{B}-$ 、 $-\text{NR}^{6d}\text{CO}-\text{B}-$ 中包含的羰基), B 为单键或者具有或不具有取代基的碳原子数为1至10的亚烷基, R^{6d} 为H或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~4的烷基。 $*$ 是指与式中的 A^d 键合的一侧) 所示的表面活性剂 (d) 组成的组

中的至少一种。

[0826] 对表面活性剂(a)进行说明。

[0827] 式(a)中, R^{1a} 是碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基或者碳原子数为3以上的环状的烷基。

[0828] 上述烷基的碳原子数为3以上的情况下, 2个碳原子间可以包含羰基(-C(=O)-)。另外, 上述烷基的碳原子数为2以上的情况下, 在上述烷基的末端也可以包含上述羰基。即, $\text{CH}_3\text{-C(=O)-}$ 所示的乙酰基等酰基也包含在上述烷基中。

[0829] 另外, 上述烷基的碳原子数为3以上的情况下, 可以包含1价或2价的杂环, 也可以形成环。作为上述杂环, 优选不饱和杂环, 更优选含氧不饱和杂环, 可以举出例如呋喃环等。 R^{1a} 中, 2价的杂环可以插入至2个碳原子间, 2价的杂环也可以位于末端并与-C(=O)-键合, 1价的杂环可以位于上述烷基的末端。

[0830] 需要说明的是, 本说明书中, 上述烷基的“碳原子数”也包括构成羰基的碳原子数和构成上述杂环的碳原子数。例如, $\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_2\text{-}$ 所示的基团的碳原子数为3, $\text{CH}_3\text{-C(=O)-C}_2\text{H}_4\text{-C(=O)-C}_2\text{H}_4\text{-}$ 所示的基团的碳原子数为7, $\text{CH}_3\text{-C(=O)-}$ 所示的基团的碳原子数为2。

[0831] 上述烷基中, 与碳原子键合的氢原子可以被官能团所取代, 例如可以被羟基(-OH)或包含酯键的1价有机基团所取代, 但优选未被任何官能团所取代。

[0832] 作为上述包含酯键的1价有机基团, 可以举出式: $-\text{O-C(=O)-R}^{101a}$ (式中, R^{101a} 为烷基)所示的基团。

[0833] 上述烷基中, 与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代, 但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[0834] 式中, R^{2a} 和 R^{3a} 独立地为单键或2价连接基团。

[0835] R^{2a} 和 R^{3a} 优选独立地为单键、或者碳原子数为1以上的直链状或支链状的亚烷基、或者碳原子数为3以上的环状的亚烷基。

[0836] 构成 R^{2a} 和 R^{3a} 的上述亚烷基优选不包含羰基。

[0837] 上述亚烷基中, 与碳原子键合的氢原子可以被官能团所取代, 例如可以被羟基(-OH)或包含酯键的1价有机基团所取代, 但优选未被任何官能团所取代。

[0838] 作为上述包含酯键的1价有机基团, 可以举出式: $-\text{O-C(=O)-R}^{102a}$ (式中, R^{102a} 为烷基)所示的基团。

[0839] 上述亚烷基中, 与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代, 但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代亚烷基。

[0840] R^{1a} 、 R^{2a} 和 R^{3a} 的碳原子数合计为6以上。作为合计碳原子数, 优选为8以上、更优选为9以上、进一步优选为10以上, 优选为20以下、更优选为18以下、进一步优选为15以下。

[0841] R^{1a} 、 R^{2a} 和 R^{3a} 中的任意2者可以相互键合形成环。

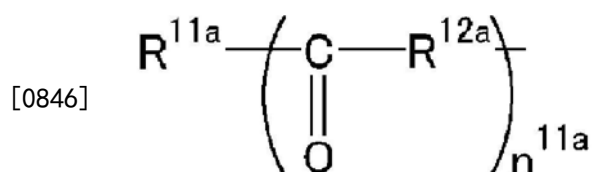
[0842] 式(a)中, X^a 为H、金属原子、 NR^{4a}_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^{4a} 为H或有机基团。4个 R^{4a} 可以相同、也可以不同。作为 R^{4a} , 优选H或碳原子数为1~10的有机基团, 更优选H或碳原子数为1~4的有机基团。作为上述金属原子, 可以举出1价、2价的金属原子, 可以举出碱金属(1族)、碱土金属

(2族)等,优选Na、K或Li。作为 X^a ,优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或 NR_4^{4a} ,出于易溶于水的原因,更优选H、Na、K、Li或 NH_4 ,出于更易溶于水的原因,进一步优选Na、K或 NH_4 ,特别优选Na或 NH_4 ,出于容易除去的原因,最优选 NH_4 。 X^a 为 NH_4 时,上述表面活性剂在水性介质中的溶解性优异,并且在PTFE中或最终产品中不容易残留金属成分。

[0843] 作为 R^{1a} ,优选不包含羰基的碳原子数为1~8的直链状或支链状的烷基、不包含羰基的碳原子数为3~8的环状的烷基、包含1~10个羰基的碳原子数为2~45的直链状或支链状的烷基、包含羰基的碳原子数为3~45的环状的烷基、或者碳原子数为3~45的包含1价或2价的杂环的烷基。

[0844] 另外,作为 R^{1a} ,更优选下述式:

[0845] [化38]



[0847] (式中, n^{11a} 为0~10的整数, R^{11a} 为碳原子数为1~5的直链状或支链状的烷基或者碳原子数为3~5的环状的烷基, R^{12a} 为碳原子数为0~3的亚烷基。 n^{11a} 为2~10的整数的情况下, R^{12a} 分别可以相同、也可以不同)所示的基团。

[0848] 作为 n^{11a} ,优选0~5的整数,更优选0~3的整数,进一步优选1~3的整数。

[0849] 作为 R^{11a} 的上述烷基优选不包含羰基。

[0850] 作为 R^{11a} 的上述烷基中,与碳原子键合的氢原子可以被官能团所取代,例如可以被羟基(-OH)或包含酯键的1价有机基团所取代,但优选未被任何官能团所取代。

[0851] 作为上述包含酯键的1价有机基团,可以举出式: $-O-C(=O)-R^{103a}$ (式中, R^{103a} 为烷基)所示的基团。

[0852] 作为 R^{11a} 的上述烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[0853] R^{12a} 是碳原子数为0~3的亚烷基。上述碳原子数优选为1~3。

[0854] 作为 R^{12a} 的上述亚烷基可以为直链状或支链状。

[0855] 作为 R^{12a} 的上述亚烷基优选不包含羰基。作为 R^{12a} ,更优选亚乙基($-C_2H_4-$)或亚丙基($-C_3H_6-$)。

[0856] 作为 R^{12a} 的上述亚烷基中,与碳原子键合的氢原子可以被官能团所取代,例如可以被羟基(-OH)或包含酯键的1价有机基团所取代,但优选未被任何官能团所取代。

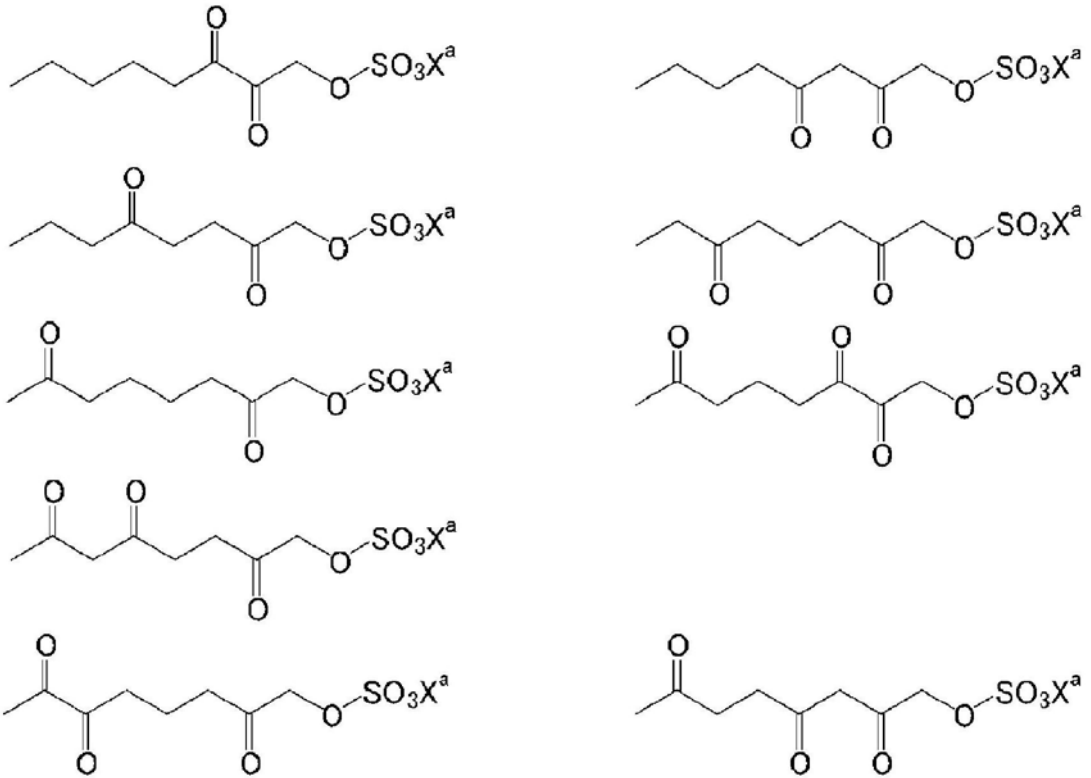
[0857] 作为上述包含酯键的1价有机基团,可以举出式: $-O-C(=O)-R^{104a}$ (式中, R^{104a} 为烷基)所示的基团。

[0858] 作为 R^{12a} 的上述亚烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代亚烷基。

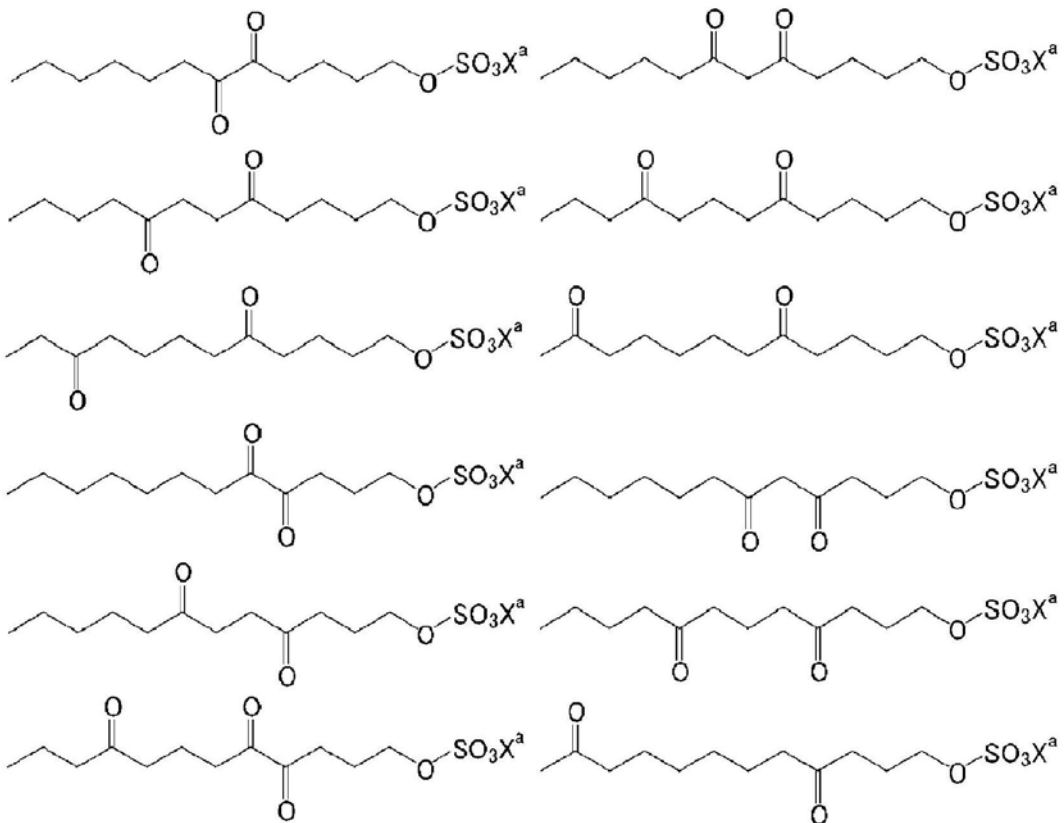
[0859] 作为 R^{2a} 和 R^{3a} ,优选独立地为不包含羰基的碳原子数为1以上的亚烷基,更优选不包含羰基的碳原子数为1~3的亚烷基,进一步优选亚乙基($-C_2H_4-$)或亚丙基($-C_3H_6-$)。

[0860] 作为表面活性剂(a),可例示出下述表面活性剂。各式中, X^a如上所述。

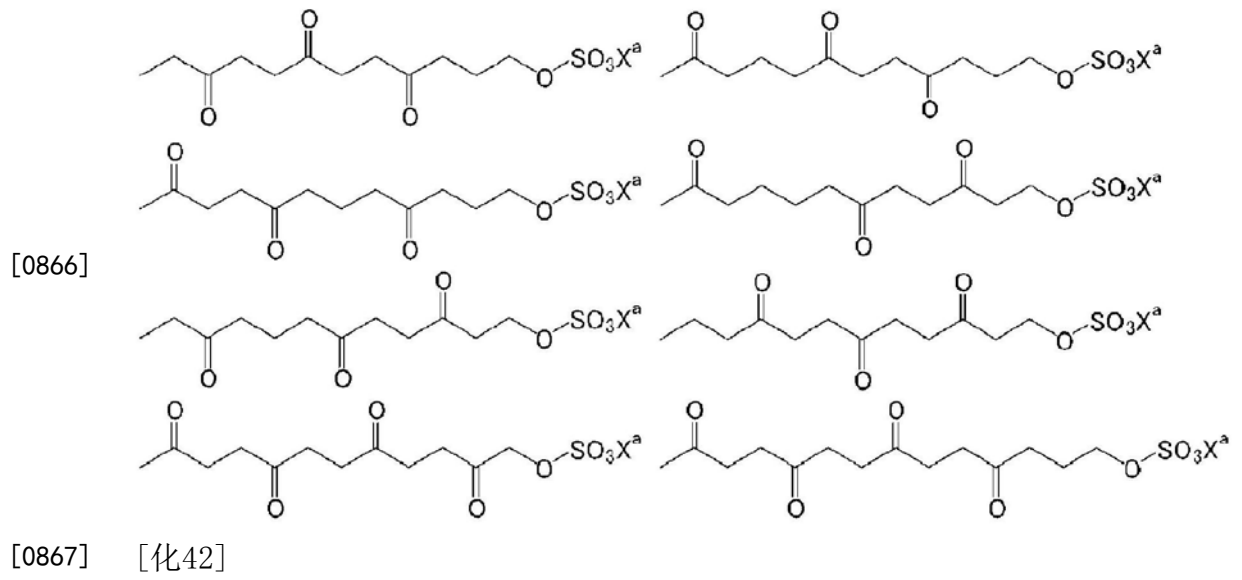
[0861] [化39]

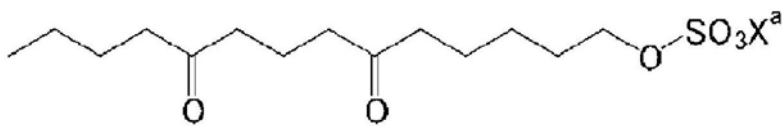
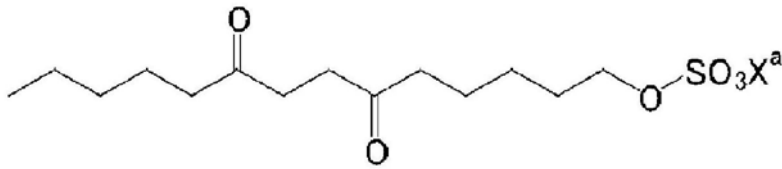
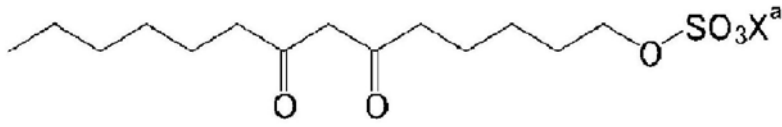
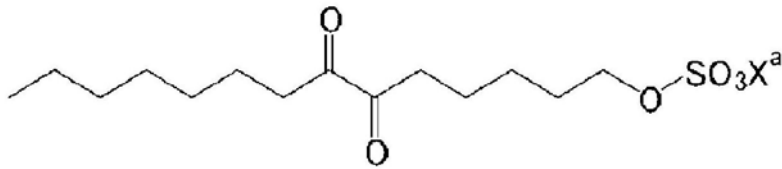


[0863] [化40]

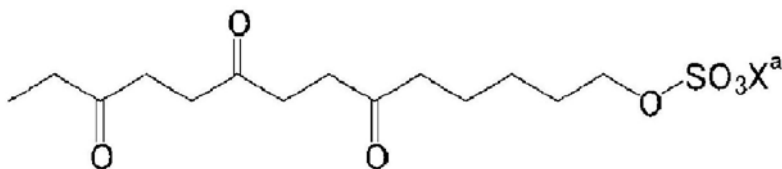
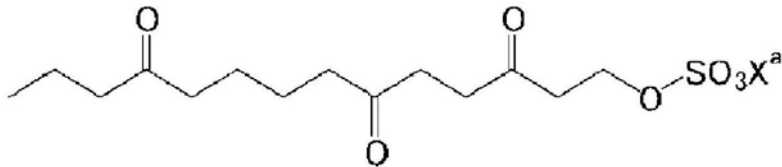
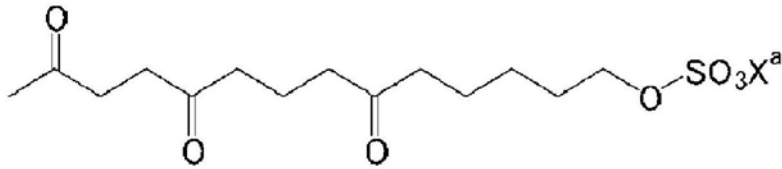
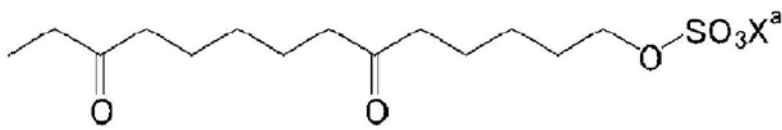
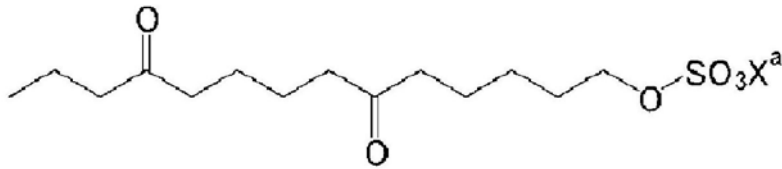


[0865] [化41]



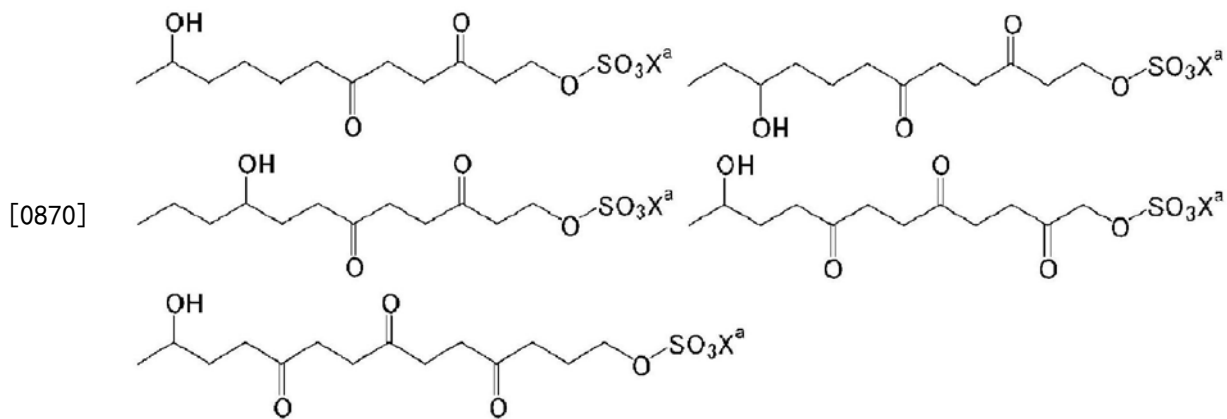


[0868]

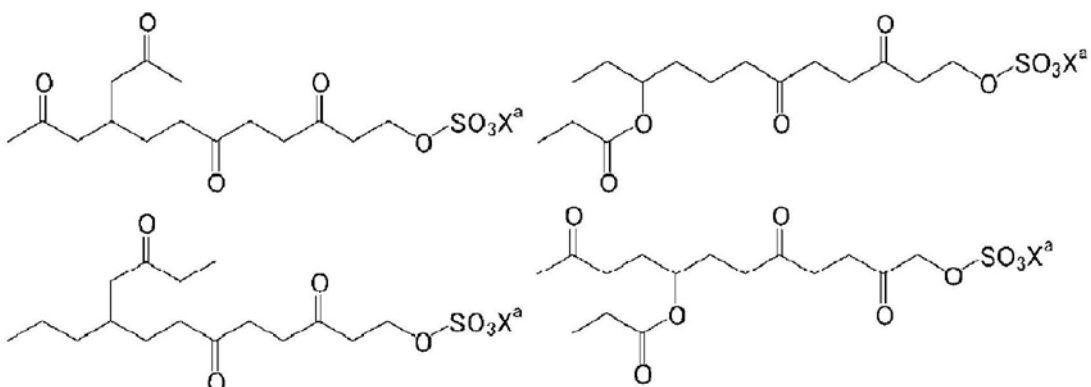


[0869]

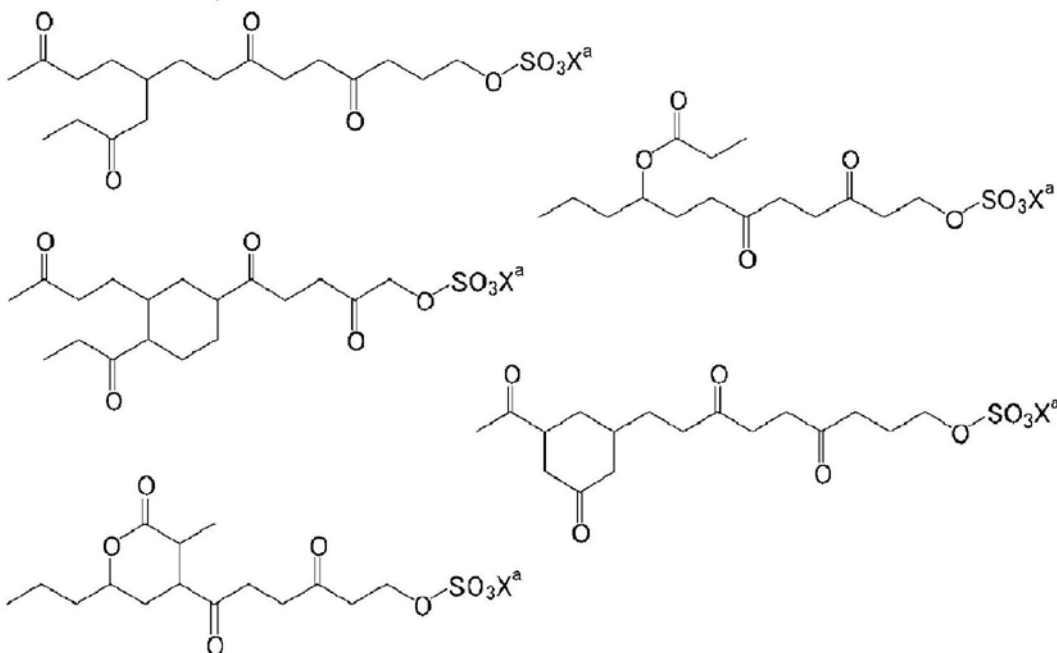
[化43]



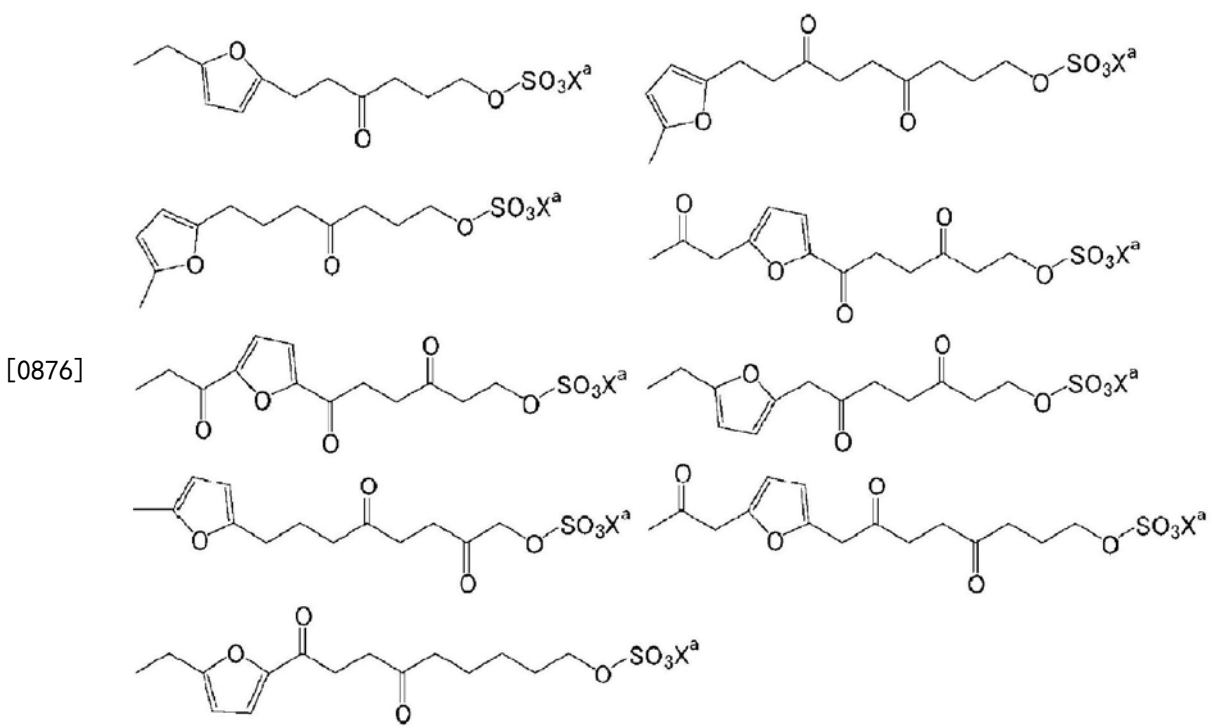
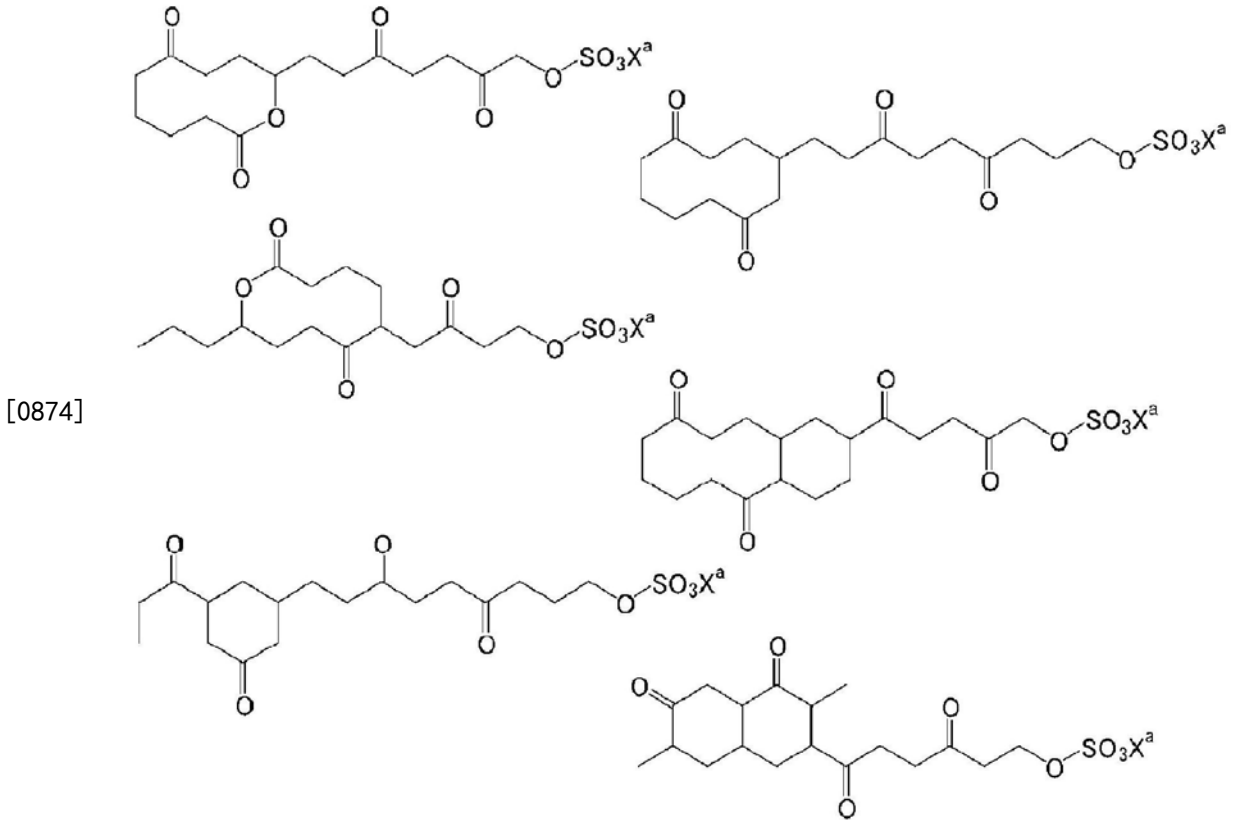
[0871] [化44]



[0872]



[0873] [化45]



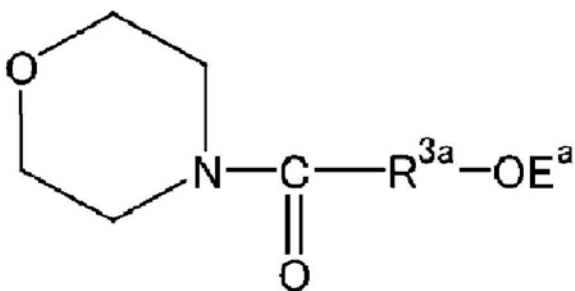
[0877] 表面活性剂 (a) 为新化合物, 例如可通过如下例示出的制造方法来制造。

[0878] 表面活性剂 (a) 可通过包括下述工序 (11a)、工序 (12a)、工序 (13a) 以及工序 (14a) 的制造方法来制造, 其中,

[0879] 工序 (11a) 为使式:

[0880] [化47]

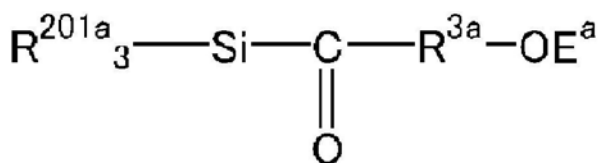
[0881]



[0882] (式中, R^{3a} 如上所述, E^a 为离去基团) 所示的化合物 (10a)、锂以及式: $R^{201a}_3\text{Si}-\text{Cl}$ (式中, R^{201a} 独立地为烷基或芳基) 所示的氯硅烷化合物反应, 得到式:

[0883] [化48]

[0884]

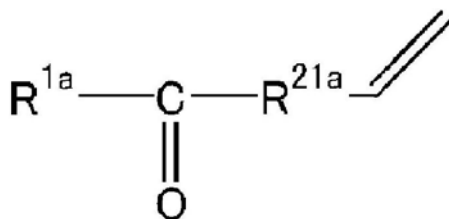


[0885] (式中, R^{3a} 、 R^{201a} 和 E^a 如上所述) 所示的化合物 (11a) 的工序,

[0886] 工序 (11b) 为使化合物 (11a) 与式:

[0887] [化49]

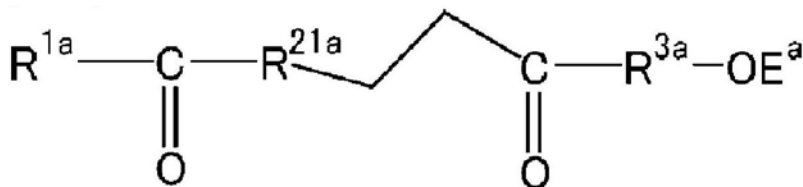
[0888]



[0889] (式中, R^{1a} 如上所述, R^{21a} 为单键或2价连接基团) 所示的烯烃反应, 得到式:

[0890] [化50]

[0891]

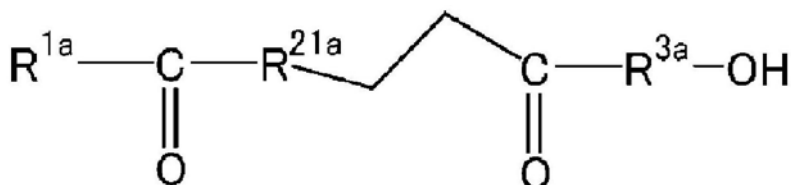


[0892] (式中, R^{1a} 、 R^{21a} 、 R^{3a} 和 E^a 如上所述) 所示的化合物 (12a) 的工序,

[0893] 工序 (13a) 为使化合物 (12a) 所具有的离去基团脱离, 得到式:

[0894] [化51]

[0895]

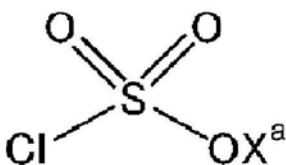


[0896] (式中, R^{1a} 、 R^{21a} 和 R^{3a} 如上所述) 所示的化合物 (13a) 的工序,

[0897] 工序 (14a) 为使化合物 (13a) 与式:

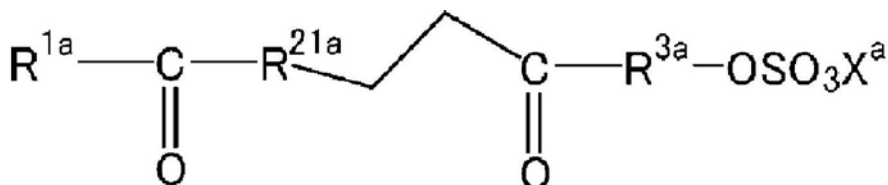
[0898] [化52]

[0899]

[0900] (式中, X^a 如上所述) 所示的氯磺酸反应, 得到式:

[0901] [化53]

[0902]

[0903] (式中, R^{1a} 、 R^{21a} 、 R^{3a} 和 X^a 如上所述) 所示的化合物 (14a) 的工序。[0904] R^{1a} 中包含呋喃环的情况下, 例如可利用酸将呋喃环开环而转换成二羰基衍生物。作为酸, 可以举出乙酸、盐酸、对甲苯磺酸等, 其中优选乙酸。

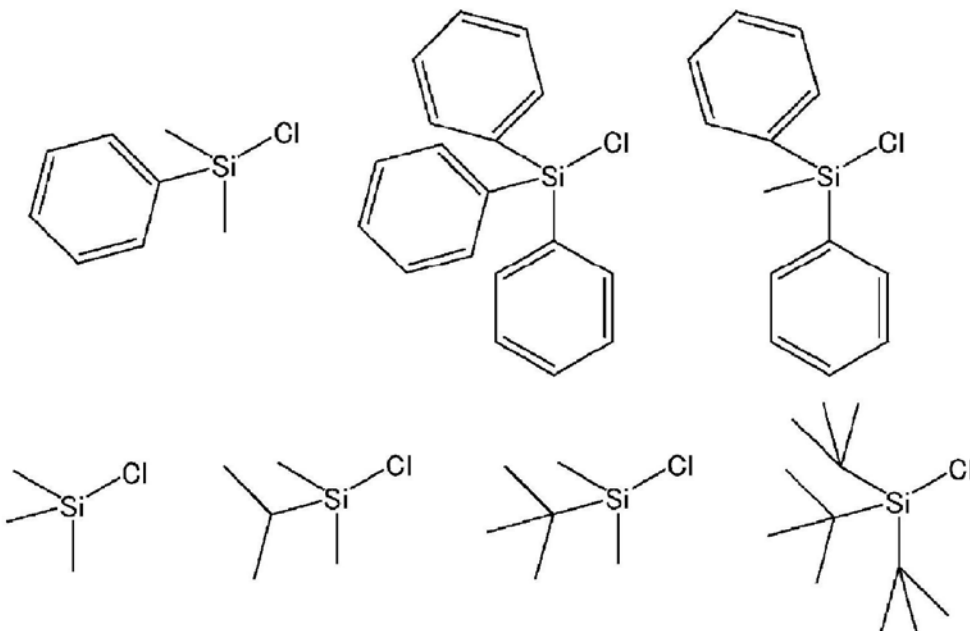
[0905] 工序 (11a) 中, 优选使锂和上述氯硅烷化合物预先反应, 得到甲硅烷氧基锂化合物后, 使上述甲硅烷氧基锂化合物与化合物 (10a) 反应, 得到化合物 (11a)。

[0906] E^a 表示离去基团。作为上述离去基团, 可以举出叔丁基二甲基甲硅烷基 (TBS)、三乙基甲硅烷基 (TES)、三异丙基甲硅烷基 (TIPS)、叔丁基二苯基甲硅烷基 (TBDPS)、苄基 (Bn) 等。[0907] 作为 R^{21a} , 优选单键或者碳原子数为1以上的直链状或支链状的亚烷基。

[0908] 作为上述氯硅烷化合物, 可以举出例如

[0909] [化54]

[0910]



[0911] 工序 (11a) 中的任一反应均可在溶剂中实施。作为上述溶剂, 优选有机溶剂, 更优选非质子性极性溶剂, 进一步优选醚。作为上述醚, 可以举出乙基甲醚、二乙醚、单甘醇二甲醚 (乙二醇二甲醚)、二甘醇二甲醚 (二乙二醇二甲醚)、三甘醇二甲醚 (三乙二醇二甲醚)、四氢呋喃、四甘醇二甲醚 (四乙二醇二甲醚)、冠醚 (15-冠-5, 18-冠-6) 等, 其中优选四氢呋喃、

二乙醚。

[0912] 作为工序(11a)中的锂和上述氯硅烷化合物的反应的温度,优选 $10^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $20^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。

[0913] 作为工序(11a)中的上述甲硅烷氧基锂化合物与化合物(10a)的反应的温度,优选 $-100^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $-80^{\circ}\text{C}\sim -50^{\circ}\text{C}$ 。

[0914] 作为工序(11a)中的锂和上述氯硅烷化合物的反应的压力,优选 $0.1\text{MPa}\sim 5\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa}\sim 1\text{MPa}$ 。

[0915] 作为工序(11a)中的上述甲硅烷氧基锂化合物与化合物(10a)的反应的压力,优选 $0.1\text{MPa}\sim 5\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa}\sim 1\text{MPa}$ 。

[0916] 作为工序(11a)中的锂和上述氯硅烷化合物的反应的时间,优选0.1小时 \sim 72小时、更优选6小时 \sim 10小时。

[0917] 作为工序(11a)中的上述甲硅烷氧基锂化合物与化合物(10a)的反应的时间,优选0.1小时 \sim 72小时、更优选1小时 \sim 2小时。

[0918] 工序(12a)中,作为化合物(11a)与上述烯烃的反应比例,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于化合物(11a)1摩尔,上述烯烃优选为1摩尔 \sim 2摩尔、更优选为1摩尔 \sim 1.1摩尔。

[0919] 工序(12a)中的反应可以在噻唑鎓盐和碱的存在下在溶剂中实施。

[0920] 作为上述噻唑鎓盐,可以举出3-乙基-5-(2-羟基乙基)-4-甲基噻唑鎓溴化物、3-苄基-5-(2-羟基乙基)-4-甲基噻唑鎓氯化物等。

[0921] 作为上述碱,可以举出1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯、三乙胺等。

[0922] 作为上述溶剂,优选有机溶剂,更优选非质子性极性溶剂,进一步优选醇、醚。

[0923] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。

[0924] 作为上述醚,可以举出乙基甲醚、二乙醚、单甘醇二甲醚(乙二醇二甲醚)、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、三甘醇二甲醚(三乙二醇二甲醚)、四氢呋喃、四甘醇二甲醚(四乙二醇二甲醚)、冠醚(15-冠-5,18-冠-6)等,其中优选四氢呋喃、二乙醚。

[0925] 作为工序(12a)中的反应的温度,优选 $40^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $50^{\circ}\text{C}\sim 55^{\circ}\text{C}$ 。

[0926] 作为工序(12a)中的反应的压力,优选 $0.1\text{MPa}\sim 5\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa}\sim 1\text{MPa}$ 。

[0927] 作为工序(12a)中的反应的时间,优选0.1小时 \sim 72小时、更优选6小时 \sim 10小时。

[0928] 工序(13a)中的离去基团的脱离反应可以通过使用氟离子或酸来实施。作为离去基团的脱离方法,例如可以举出:使用氢氟酸的方法;使用吡啶 \cdot nHF、三乙胺 \cdot nHF之类的氟化氢的胺络合物的方法;使用氟化铯、氟化钾、氟硼酸锂(LiBF_4)、氟化铵之类的无机盐的方法;使用四丁基氟化铵(TBAF)之类的有机盐的方法。

[0929] 工序(13a)中的离去基团的脱离反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,更优选非质子性极性溶剂,进一步优选醚。

[0930] 作为上述醚,可以举出乙基甲醚、二乙醚、单甘醇二甲醚(乙二醇二甲醚)、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、三甘醇二甲醚(三乙二醇二甲醚)、四氢呋喃、四甘醇二甲醚(四乙二醇二甲醚)、冠醚(15-冠-5,18-冠-6)等,其中优选四氢呋喃、二乙醚。

[0931] 作为工序(13a)中的反应的温度,优选 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $0\sim 20^{\circ}\text{C}$ 。

[0932] 作为工序(13a)中的反应的压力,优选 $0.1\text{MPa}\sim 5\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa}\sim 1\text{MPa}$ 。

[0933] 作为工序(13a)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选3小时~8小时。

[0934] 工序(14a)中,作为化合物(13a)与上述氯磺酸的反应比例,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于化合物(13a)1摩尔,上述氯磺酸优选为1摩尔~2摩尔、更优选为1摩尔~1.1摩尔。

[0935] 工序(14a)中的反应优选在碱的存在下实施。作为上述碱,可以举出碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、胺等,其中优选胺。

[0936] 作为工序(14a)中的上述胺,可以举出三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基苯胺、二甲基苄基胺、N,N,N',N'-四甲基-1,8-萘二胺等叔胺、吡啶、吡咯、尿嘧啶、三甲基吡啶、二甲基吡啶等杂芳族胺、1,8-二氮杂-双环[5.4.0]-7-十一碳烯、1,5-二氮杂-双环[4.3.0]-5-壬烯等环状胺等。其中优选三乙胺、吡啶。

[0937] 关于工序(14a)中的上述碱的用量,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于化合物(13a)1摩尔,优选为1摩尔~2摩尔、更优选为1摩尔~1.1摩尔。

[0938] 工序(14a)中的反应可以在极性溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,更优选非质子性极性溶剂,进一步优选醚。

[0939] 作为上述醚,可以举出乙基甲醚、二乙醚、单甘醇二甲醚(乙二醇二甲醚)、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、三甘醇二甲醚(三乙二醇二甲醚)、四氢呋喃、四甘醇二甲醚(四乙二醇二甲醚)、冠醚(15-冠-5,18-冠-6)等,其中优选二乙醚。

[0940] 作为工序(14a)中的反应的温度,优选0~40℃、更优选0~20℃。

[0941] 作为工序(14a)中的反应的压力,优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。

[0942] 作为工序(14a)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选3小时~12小时。

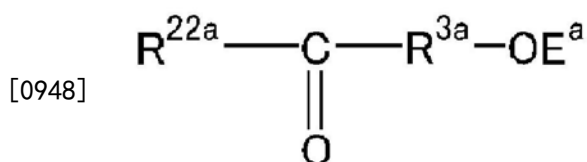
[0943] 在溶剂中实施工序(14a)中的反应时,在上述反应终止后得到包含化合物(14a)的溶液。向上述溶液中加入水后,静置分离成2相,回收水相,蒸馏除去溶剂,由此可回收高纯度的化合物(14a)。化合物(14a)具有-OSO₃H所示的基团的情况下(即X为H的情况下),通过使用碳酸氢钠水溶液或氨水等碱水溶液来代替水,也能够将-OSO₃H转换成硫酸盐基。

[0944] 各工序终止后,可以蒸馏除去溶剂或实施蒸馏、精制等,提高所得到的化合物的纯度。

[0945] 表面活性剂(a)还可通过包括下述工序(21a)、工序(22a)以及工序(23a)的制造方法来制造,其中,

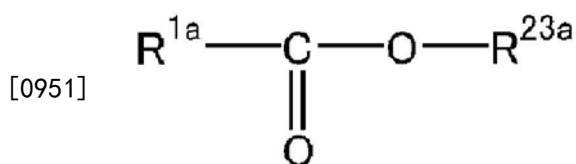
[0946] 工序(21a)为使式:

[0947] [化55]



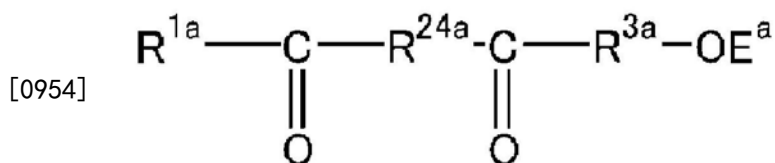
[0949] (式中,R^{3a}如上所述,R^{22a}为1价有机基团,E^a为离去基团)所示的酮与式:

[0950] [化56]



[0952] (式中, R^{1a} 如上所述, R^{23a} 为1价有机基团) 所示的羧酸酯反应, 得到式:

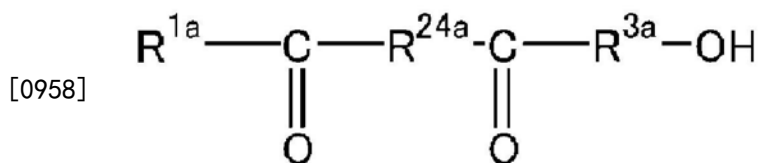
[0953] [化57]



[0955] (式中, R^{1a} 、 R^{3a} 和 E^a 如上所述, R^{24a} 为单键或2价连接基团) 所示的化合物 (21a) 的工

序 (22a) 为使化合物 (21a) 所具有的离去基团脱离, 得到式:

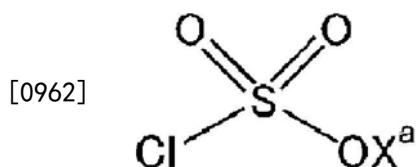
[0957] [化58]



[0959] (式中, R^{1a} 、 R^{24a} 和 R^{3a} 如上所述) 所示的化合物 (22a) 的工序,

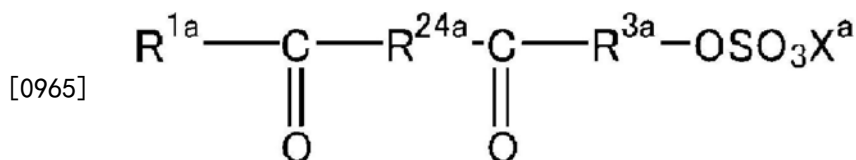
[0960] 工序 (23a) 为使化合物 (22a) 与式:

[0961] [化59]



[0963] (式中, X^a 如上所述) 所示的氯磺酸反应, 得到式:

[0964] [化60]



[0966] (式中, R^{1a} 、 R^{24a} 、 R^{3a} 和 X^a 如上所述) 所示的化合物 (23a) 的工序。

[0967] R^{1a} 中包含呋喃环的情况下, 例如可利用酸将呋喃环开环而转换成二羰基衍生物。作为酸, 可以举出乙酸、盐酸、对甲苯磺酸等, 其中优选乙酸。

[0968] E^a 表示离去基团。作为上述离去基团, 可以举出叔丁基二甲基甲硅烷基 (TBS)、三乙基甲硅烷基 (TES)、三异丙基甲硅烷基 (TIPS)、叔丁基二苯基甲硅烷基 (TBDPS)、苄基 (Bn) 等。

[0969] 作为 R^{22a} , 优选碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基, 更优选甲基。

[0970] 作为 R^{23a} , 优选碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基, 更优选甲基。

[0971] 作为 R^{24a} , 优选碳原子数为1以上的直链状或支链状的亚烷基, 更优选亚甲基 ($-\text{CH}_2-$)。

[0972] 工序 (21a) 中的反应可以在碱的存在下在溶剂中实施。

[0973] 作为上述碱, 可以举出氨基钠、氢化钠、甲醇钠、乙醇钠等。

[0974] 作为上述溶剂, 优选有机溶剂, 更优选非质子性极性溶剂, 进一步优选醇、醚。

- [0975] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。
- [0976] 作为上述醚,可以举出乙基甲醚、二乙醚、单甘醇二甲醚(乙二醇二甲醚)、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、三甘醇二甲醚(三乙二醇二甲醚)、四氢呋喃、四甘醇二甲醚(四乙二醇二甲醚)、冠醚(15-冠-5,18-冠-6)等,其中优选四氢呋喃、二乙醚。
- [0977] 作为工序(21a)中的反应的温度,优选0~40℃、更优选0~20℃。
- [0978] 作为工序(21a)中的反应的压力,优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。
- [0979] 作为工序(21a)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选3小时~8小时。
- [0980] 工序(22a)中的离去基团的脱离反应可以通过使用氟离子或酸来实施。作为离去基团的脱离方法,例如可以举出:使用氢氟酸的方法;使用吡啶·nHF、三乙胺·nHF之类的氟化氢的胺络合物的方法;使用氟化铯、氟化钾、氟硼酸锂(LiBF₄)、氟化铵之类的无机盐的方法;使用四丁基氟化铵(TBAF)之类的有机盐的方法。
- [0981] 工序(22a)中的离去基团的脱离反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,更优选非质子性极性溶剂,进一步优选醚。
- [0982] 作为上述醚,可以举出乙基甲醚、二乙醚、单甘醇二甲醚(乙二醇二甲醚)、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、三甘醇二甲醚(三乙二醇二甲醚)、四氢呋喃、四甘醇二甲醚(四乙二醇二甲醚)、冠醚(15-冠-5,18-冠-6)等,其中优选四氢呋喃、二乙醚。
- [0983] 作为工序(22a)中的反应的温度,优选0~40℃、更优选0~20℃。
- [0984] 作为工序(22a)中的反应的压力,优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。
- [0985] 作为工序(22a)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选3小时~8小时。
- [0986] 工序(23a)中,作为化合物(22a)与上述氯磺酸的反应比例,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于化合物(22a)1摩尔,上述氯磺酸优选为1摩尔~2摩尔、更优选为1摩尔~1.1摩尔。
- [0987] 工序(23a)中的反应优选在碱的存在下实施。作为上述碱,可以举出碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、胺等,其中优选胺。
- [0988] 作为工序(23a)中的上述胺,可以举出三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基苯胺、二甲基苄基胺、N,N,N',N'-四甲基-1,8-萘二胺等叔胺、吡啶、吡咯、尿嘧啶、三甲基吡啶、二甲基吡啶等杂芳族胺、1,8-二氮杂-双环[5.4.0]-7-十一碳烯、1,5-二氮杂-双环[4.3.0]-5-壬烯等环状胺等。其中优选三乙胺、吡啶。
- [0989] 关于工序(23a)中的上述碱的用量,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于化合物(22a)1摩尔,优选为1摩尔~2摩尔、更优选为1摩尔~1.1摩尔。
- [0990] 工序(23a)中的反应可以在极性溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,更优选非质子性极性溶剂,进一步优选醚。
- [0991] 作为上述醚,可以举出乙基甲醚、二乙醚、单甘醇二甲醚(乙二醇二甲醚)、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、三甘醇二甲醚(三乙二醇二甲醚)、四氢呋喃、四甘醇二甲醚(四乙二醇二甲醚)、冠醚(15-冠-5,18-冠-6)等,其中优选二乙醚。
- [0992] 作为工序(23a)中的反应的温度,优选0~40℃、更优选0~20℃。
- [0993] 作为工序(23a)中的反应的压力,优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。
- [0994] 作为工序(23a)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选3小时~12小时。
- [0995] 在溶剂中实施工序(23a)中的反应时,在上述反应终止后得到包含化合物(23a)的

溶液。向上述溶液中加入水后,静置分离成2相,回收水相,蒸馏除去溶剂,由此可回收高纯度的化合物(23a)。化合物(23a)具有 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 所示的基团的情况下(即X为H的情况下),通过使用碳酸氢钠水溶液或氨水等碱水溶液来代替水,也能够将 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 转换成硫酸盐基。

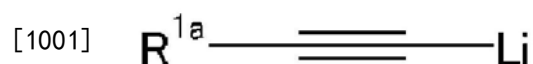
[0996] 各工序终止后,可以蒸馏除去溶剂或实施蒸馏、精制等,提高所得到的化合物的纯度。

[0997] 表面活性剂(a)还可通过包括下述工序(31a)、工序(32a)、工序(33a)以及工序(34a)的制造方法来制造,其中,

[0998] 工序(31a)为使式: $\text{Y}^a-\text{R}^{3a}-\text{OE}^a$

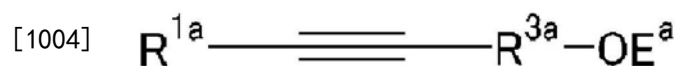
[0999] (式中, R^{3a} 如上所述, Y^a 为卤原子, E^a 为离去基团)所示的卤代烷基与式:

[1000] [化61]



[1002] (式中, R^{1a} 如上所述)所示的乙炔锂反应,得到式:

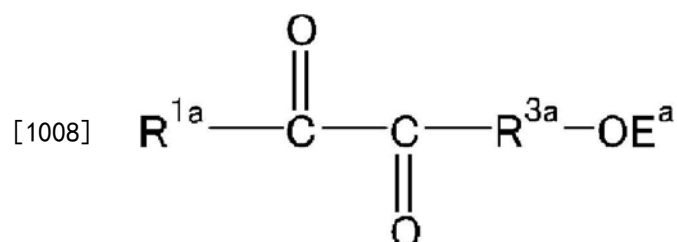
[1003] [化62]



[1005] (式中, R^{1a} 、 R^{3a} 和 E^a 如上所述)所示的化合物(31a)的工序,

[1006] 工序(32a)为将化合物(31a)氧化,得到式

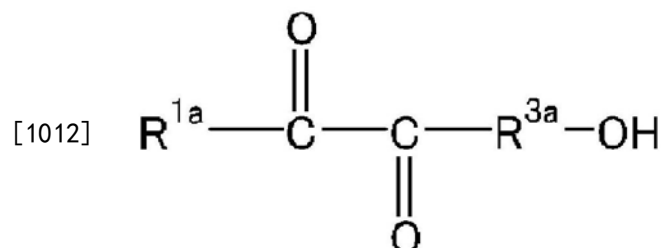
[1007] [化63]



[1009] (式中, R^{1a} 、 R^{3a} 和 E^a 如上所述)所示的化合物(32a)的工序,

[1010] 工序(33a)为使化合物(32a)所具有的离去基团脱离,得到式:

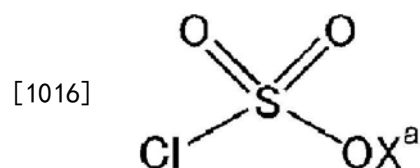
[1011] [化64]



[1013] (式中, R^{1a} 和 R^{3a} 如上所述)所示的化合物(33a)的工序,

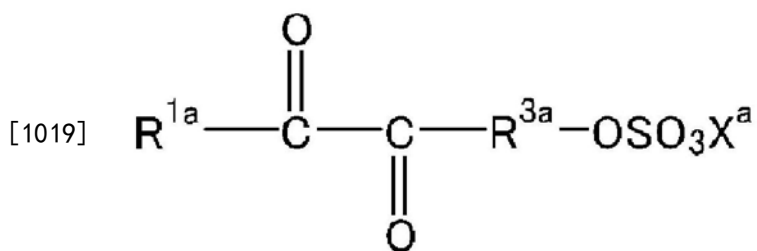
[1014] 工序(34a)为使化合物(33a)与式:

[1015] [化65]



[1017] (式中, X^a 如上所述) 所示的氯磺酸反应, 得到式:

[1018] [化66]



[1020] (式中, R^{1a} 、 R^{3a} 和 X^a 如上所述) 所示的化合物 (34a) 的工序。

[1021] R^{1a} 中包含呋喃环的情况下, 例如可利用酸将呋喃环开环而转换成二羰基衍生物。作为酸, 可以举出乙酸、盐酸、对甲苯磺酸等, 其中优选乙酸。

[1022] E^a 表示离去基团。作为上述离去基团, 可以举出叔丁基二甲基甲硅烷基 (TBS)、三乙基甲硅烷基 (TES)、三异丙基甲硅烷基 (TIPS)、叔丁基二苯基甲硅烷基 (TBDPS)、苄基 (Bn) 等。

[1023] 工序 (31a) 中, 作为上述卤代烷基与上述乙炔锂的反应比例, 考虑到收率的提高和废弃物的减少, 相对于上述卤代烷基1摩尔, 上述乙炔锂优选为1摩尔~2摩尔、更优选为1摩尔~1.2摩尔。

[1024] 工序 (31a) 中的反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂, 优选己烷。

[1025] 作为工序 (31a) 中的反应的温度, 优选-100~-40℃、更优选-80~-50℃。

[1026] 作为工序 (31a) 中的反应的压力, 优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。

[1027] 作为工序 (31a) 中的反应的时间, 优选0.1小时~72小时、更优选6小时~10小时。

[1028] 工序 (32a) 中的氧化可以如下实施: 将 $[(Cn^*) Ru^{III} (CF_3CO_2)_3] \cdot H_2O$ (式中, Cn^* 表示1, 4, 7-三甲基-1, 4, 7-三氮杂双环壬烷) 利用 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 和三氟乙酸处理后, 通过添加高氯酸钠而生成络合物, 使用该络合物在腈系溶剂中实施该氧化。

[1029] 氧化终止后, 可以用碱中和, 使用醚等有机溶剂萃取出化合物 (32a)。

[1030] 作为工序 (32a) 中的反应的温度, 优选30℃~100℃、更优选40℃~90℃。

[1031] 作为工序 (32a) 中的反应的压力, 优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。

[1032] 作为工序 (32a) 中的反应的时间, 优选0.1小时~72小时、更优选3小时~8小时。

[1033] 工序 (33a) 中的离去基团的脱离反应可以通过使用氟离子或酸来实施。作为离去基团的脱离方法, 例如可以举出: 使用氢氟酸的方法; 使用吡啶·nHF、三乙胺·nHF之类的氟化氢的胺络合物的方法; 使用氟化铯、氟化钾、氟硼酸锂 ($LiBF_4$)、氟化铵之类的无机盐的方法; 使用四丁基氟化铵 (TBAF) 之类的有机盐的方法。

[1034] 工序 (33a) 中的离去基团的脱离反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂, 优选有机溶剂, 更优选非质子性极性溶剂, 进一步优选醚。

[1035] 作为上述醚, 可以举出乙基甲醚、二乙醚、单甘醇二甲醚 (乙二醇二甲醚)、二甘醇二甲醚 (二乙二醇二甲醚)、三甘醇二甲醚 (三乙二醇二甲醚)、四氢呋喃、四甘醇二甲醚 (四乙二醇二甲醚)、冠醚 (15-冠-5, 18-冠-6) 等, 其中优选四氢呋喃、二乙醚。

[1036] 作为工序 (33a) 中的反应的温度, 优选0~40℃、更优选0~20℃。

[1037] 作为工序 (33a) 中的反应的压力, 优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。

[1038] 作为工序(33a)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选3小时~8小时。

[1039] 工序(34a)中,作为化合物(33a)与上述氯磺酸的反应比例,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于化合物(33a)1摩尔,上述氯磺酸优选为1摩尔~2摩尔、更优选为1摩尔~1.1摩尔。

[1040] 工序(34a)中的反应优选在碱的存在下实施。作为上述碱,可以举出碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、胺等,其中优选胺。

[1041] 作为工序(34a)中的上述胺,可以举出三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基苯胺、二甲基苄基胺、N,N,N',N'-四甲基-1,8-萘二胺等叔胺、吡啶、吡咯、尿嘧啶、三甲基吡啶、二甲基吡啶等杂芳族胺、1,8-二氮杂-双环[5.4.0]-7-十一碳烯、1,5-二氮杂-双环[4.3.0]-5-壬烯等环状胺等。其中优选三乙胺、吡啶。

[1042] 关于工序(34a)中的上述碱的用量,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于化合物(33a)1摩尔,优选为1摩尔~2摩尔、更优选为1摩尔~1.1摩尔。

[1043] 工序(34a)中的反应可以在极性溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,更优选非质子性极性溶剂,进一步优选醚。

[1044] 作为上述醚,可以举出乙基甲醚、二乙醚、单甘醇二甲醚(乙二醇二甲醚)、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、三甘醇二甲醚(三乙二醇二甲醚)、四氢呋喃、四甘醇二甲醚(四乙二醇二甲醚)、冠醚(15-冠-5,18-冠-6)等,其中优选二乙醚。

[1045] 作为工序(34a)中的反应的温度,优选0~40℃、更优选0~20℃。

[1046] 作为工序(34a)中的反应的压力,优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。

[1047] 作为工序(34a)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选3小时~12小时。

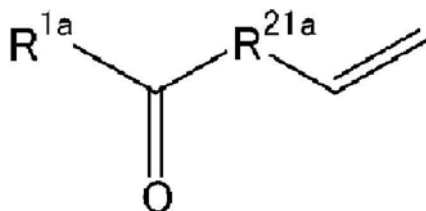
[1048] 在溶剂中实施工序(34a)中的反应时,在上述反应终止后得到包含化合物(34a)的溶液。向上述溶液中加入水后,静置分离成2相,回收水相,蒸馏除去溶剂,由此可回收高纯度的化合物(34a)。在化合物(34a)具有-OSO₃H所示的基团的情况下(即X为H的情况下),通过使用碳酸氢钠水溶液或氨水等碱水溶液来代替水,也能够将-OSO₃H转换成硫酸盐基。

[1049] 各工序终止后,可以蒸馏除去溶剂或实施蒸馏、精制等,提高所得到的化合物的纯度。

[1050] 表面活性剂(a)还可通过包括工序(41a)以及工序(42a)的制造方法来制造,其中,

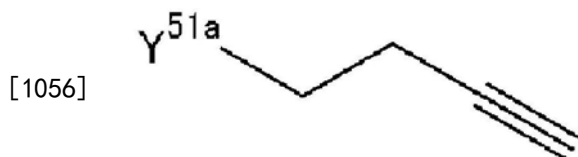
[1051] 工序(41a)为使式:

[1052] [化67]



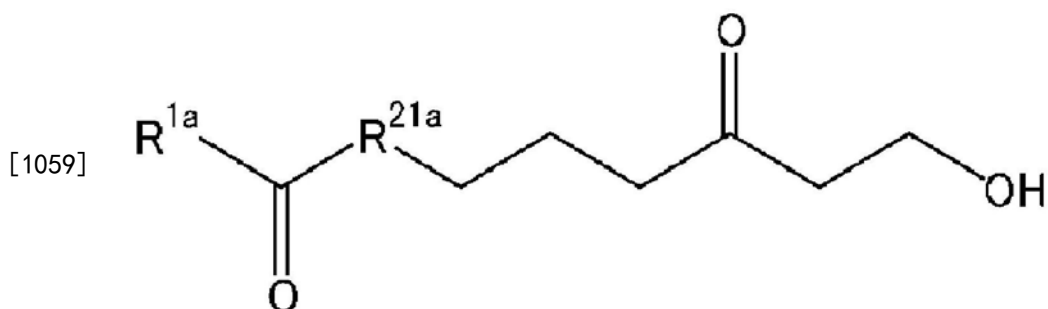
[1054] (式中,R^{1a}如上所述,R^{21a}为单键或2价连接基团)所示的烯烃与式:

[1055] [化68]



[1057] (式中, Y^{51a} 为烷氧基) 所示的炔反应, 得到式:

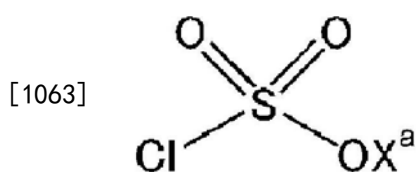
[1058] [化69]



[1060] (式中, R^{1a} 和 R^{21a} 如上所述) 所示的化合物 (41a) 的工序,

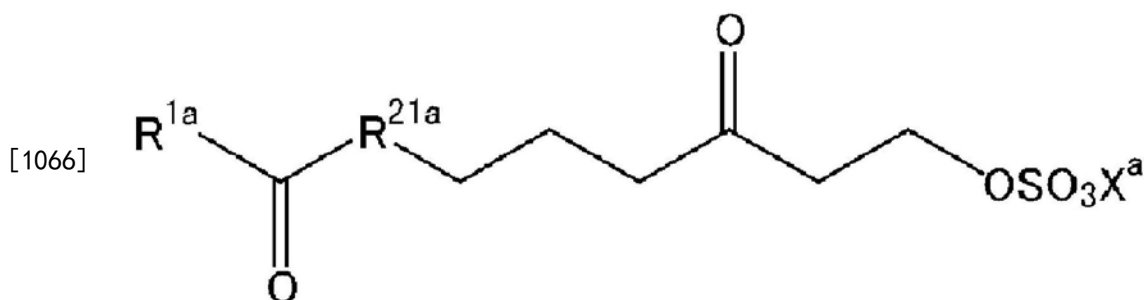
[1061] 工序 (42a) 为使化合物 (41a) 与式:

[1062] [化70]



[1064] (式中, X^a 如上所述) 所示的氯磺酸反应, 得到式:

[1065] [化71]



[1067] (式中, R^{1a} 、 R^{21a} 和 X^a 如上所述) 所示的化合物 (42a) 的工序。

[1068] R^{1a} 中包含呋喃环的情况下, 例如可利用酸将呋喃环开环而转换成二羰基衍生物。作为酸, 可以举出乙酸、盐酸、对甲苯磺酸等, 其中优选乙酸。

[1069] 作为 R^{21a} , 优选单键或者碳原子数为1以上的直链状或支链状的亚烷基。

[1070] 工序 (41a) 中, 作为上述烯烃与上述炔的反应比例, 考虑到收率的提高和废弃物的减少, 相对于上述炔1摩尔, 上述烯烃优选为0.5摩尔~2摩尔、更优选为0.6摩尔~1.2摩尔。

[1071] 工序 (41a) 中的反应优选在金属催化剂存在下实施。作为上述金属, 可以举出钌等。

[1072] 关于工序 (41a) 中的上述金属催化剂的用量, 考虑到收率的提高和废弃物的减少, 相对于上述烯烃1摩尔, 优选为0.01摩尔~0.4摩尔、更优选为0.05摩尔~0.1摩尔。

[1073] 工序 (41a) 中的反应可以在极性溶剂中实施。作为上述溶剂, 优选水、乙腈、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺。

[1074] 作为工序 (41a) 中的反应的温度, 优选20°C~160°C、更优选40°C~140°C。

[1075] 作为工序 (41a) 中的反应的压力, 优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。

[1076] 作为工序 (41a) 中的反应的时间, 优选0.1小时~72小时、更优选4小时~8小时。

[1077] 工序(42a)中,作为化合物(41a)与上述氯磺酸的反应比例,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于化合物(41a)1摩尔,上述氯磺酸为优选为1摩尔~2摩尔、更优选为1摩尔~1.1摩尔。

[1078] 工序(42a)中的反应优选在碱的存在下实施。作为上述碱,可以举出碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、胺等,其中优选胺。

[1079] 作为工序(42a)中的上述胺,可以举出三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基苯胺、二甲基苄基胺、N,N,N',N'-四甲基-1,8-萘二胺等叔胺、吡啶、吡咯、尿嘧啶、三甲基吡啶、二甲基吡啶等杂芳族胺、1,8-二氮杂-双环[5.4.0]-7-十一碳烯、1,5-二氮杂-双环[4.3.0]-5-壬烯等环状胺等。其中优选三乙胺、吡啶。

[1080] 关于工序(42a)中的上述碱的用量,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于化合物(41a)1摩尔,优选为1摩尔~2摩尔、更优选为1摩尔~1.1摩尔。

[1081] 工序(42a)中的反应可以在极性溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,更优选非质子性极性溶剂,进一步优选醚。

[1082] 作为上述醚,可以举出乙基甲醚、二乙醚、单甘醇二甲醚(乙二醇二甲醚)、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、三甘醇二甲醚(三乙二醇二甲醚)、四氢呋喃、四甘醇二甲醚(四乙二醇二甲醚)、冠醚(15-冠-5,18-冠-6)等,其中优选二乙醚。

[1083] 作为工序(42a)中的反应的温度,优选0~40℃、更优选0~20℃。

[1084] 作为工序(42a)中的反应的压力,优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。

[1085] 作为工序(42a)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选3小时~12小时。

[1086] 在溶剂中实施工序(42a)中的反应时,在上述反应终止后得到包含化合物(42a)的溶液。向上述溶液中加入水后,静置分离成2相,回收水相,蒸馏除去溶剂,由此可回收高纯度的化合物(42a)。化合物(42a)具有-OSO₃H所示的基团的情况下(即X为H的情况下),通过使用碳酸氢钠水溶液或氨水等碱水溶液来代替水,也能够将-OSO₃H转换成硫酸盐基。

[1087] 各工序终止后,可以蒸馏除去溶剂或实施蒸馏、精制等,提高所得到的化合物的纯度。

[1088] 接着对表面活性剂(b)进行说明。

[1089] 式(b)中,R^{1b}是具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的烷基。

[1090] 上述烷基的碳原子数为3以上的情况下,可以包含1价或2价的杂环,也可以形成环。作为上述杂环,优选不饱和杂环,更优选含氧不饱和杂环,例如可以举出呋喃环等。R^{1b}中,2价的杂环可以插入至2个碳原子间,2价的杂环也可以位于末端并与-C(=O)-键合,1价的杂环可以位于上述烷基的末端。

[1091] 需要说明的是,本说明书中,上述烷基的“碳原子数”中也包括构成上述杂环的碳原子数。

[1092] 关于作为R^{1b}的上述烷基可以具有的上述取代基,优选卤原子、碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基或者碳原子数为3~10的环状的烷基、羟基,特别优选甲基、乙基。

[1093] 作为R^{1b}的上述烷基优选不包含羰基。

[1094] 上述烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非

卤代烷基。

[1095] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[1096] 作为 R^{1b} , 优选具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数为3~10的环状的烷基, 更优选不包含羰基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基或者不包含羰基的碳原子数为3~10的环状的烷基, 进一步优选不具有取代基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基, 进而更优选不具有取代基的碳原子数为1~3的直链状或支链状的烷基, 特别优选甲基(-CH₃)或乙基(-C₂H₅), 最优选甲基(-CH₃)。

[1097] 式(b)中, R^{2b} 和 R^{4b} 独立地为H或取代基。2个以上的 R^{2b} 和 R^{4b} 分别可以相同也可以不同。

[1098] 关于作为 R^{2b} 和 R^{4b} 的上述取代基, 优选卤原子、碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基或者碳原子数为3~10的环状的烷基、羟基, 特别优选甲基、乙基。

[1099] 作为 R^{2b} 和 R^{4b} 的上述烷基优选不包含羰基。上述烷基中, 与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代, 但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[1100] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[1101] 关于作为 R^{2b} 和 R^{4b} 的上述烷基, 优选不包含羰基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基或者不包含羰基的碳原子数为3~10的环状的烷基, 更优选不包含羰基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基, 进一步优选不具有取代基的碳原子数为1~3的直链状或支链状的烷基, 特别优选甲基(-CH₃)或乙基(-C₂H₅)。

[1102] 作为 R^{2b} 和 R^{4b} , 优选独立地为H或不包含羰基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基, 更优选H或不具有取代基的碳原子数为1~3的直链状或支链状的烷基, 进而更优选H、甲基(-CH₃)或乙基(-C₂H₅), 特别优选H。

[1103] 式(b)中, R^{3b} 为具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的亚烷基。 R^{3b} 存在2个以上的情况下可以相同也可以不同。

[1104] 上述亚烷基优选不包含羰基。

[1105] 上述亚烷基中, 与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代, 但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[1106] 上述亚烷基优选不具有任何取代基。

[1107] 作为上述亚烷基, 优选具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的亚烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数为3~10的环状的亚烷基, 更优选不包含羰基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的亚烷基或者不包含羰基的碳原子数为3~10的环状的亚烷基, 更优选不具有取代基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的亚烷基, 进一步优选亚甲基(-CH₂-)、亚乙基(-C₂H₄-)、异亚丙基(-CH(CH₃)CH₂-)或亚丙基(-C₃H₆-)。

[1108] R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 和 R^{4b} 中的任意2者可以相互键合形成环, 但优选不形成环。

[1109] 式(b)中, n 为1以上的整数。作为 n , 优选1~40的整数、更优选1~30的整数、进一步优选5~25的整数、特别优选5~9、11~25的整数。

[1110] 式(b)中, p 和 q 独立地为0以上的整数。作为 p , 优选0~10的整数、更优选0或1。作为

q, 优选0~10的整数、更优选0~5的整数。

[1111] n、p和q合计优选为5以上的整数。n、p和q合计更优选为8以上的整数。n、p和q合计还优选为60以下的整数、更优选为50以下的整数、进一步优选为40以下的整数。

[1112] 式(b)中, X^b 为H、金属原子、 NR^{5b}_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^{5b} 为H或有机基团。4个 R^{5b} 可以相同、也可以不同。作为 R^{5b} , 优选H或碳原子数为1~10的有机基团, 更优选H或碳原子数为1~4的有机基团。作为上述金属原子, 可以举出1价、2价的金属原子, 可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等, 优选Na、K或Li。 X^b 可以为金属原子或 NR^{5b}_4 (R^{5b} 如上所述)。

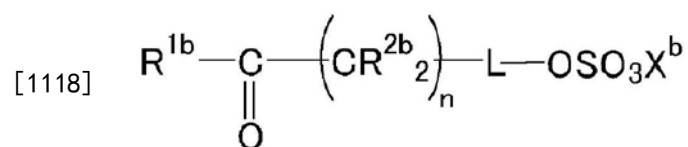
[1113] 作为 X^b , 优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或 NR^{5b}_4 , 出于易溶于水的原因, 更优选H、Na、K、Li或 NH_4 , 出于更易溶于水的原因, 进一步优选Na、K或 NH_4 , 特别优选Na或 NH_4 , 出于容易除去的原因, 最优选 NH_4 。 X^b 为 NH_4 时, 上述表面活性剂在水性介质中的溶解性优异, 并且在PTFE中或最终产品中不容易残留金属成分。

[1114] 式(b)中, L为单键、 $-CO_2-B-*$ 、 $-OCO-B-*$ 、 $-CONR^{6b}-B-*$ 、 $-NR^{6b}CO-B-*$ 、或者 $-CO-$ (其中不包括 $-CO_2-B-$ 、 $-OCO-B-$ 、 $-CONR^{6b}-B-$ 、 $-NR^{6b}CO-B-$ 中包含的羰基), B为单键或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的亚烷基, R^{6b} 为H或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~4的烷基。上述亚烷基的碳原子数为更优选为1~5。另外, 上述 R^6 更优选为H或甲基。*是指与式中的 $-OSO_3X^b$ 键合的一侧。

[1115] L优选为单键。

[1116] 作为表面活性剂(b), 优选下述式:

[1117] [化72]



[1119] (式中, R^{1b} 、 R^{2b} 、L、n和 X^b 如上所述)所示的化合物。

[1120] 上述表面活性剂(b)在 ^1H-NMR 光谱中在化学位移2.0ppm~5.0ppm的区域观测到的全部峰强度的积分值优选为10%以上。

[1121] 上述表面活性剂(b)在 ^1H-NMR 光谱中在化学位移2.0ppm~5.0ppm的区域观测到的全部峰强度的积分值优选处于上述范围内。这种情况下, 上述表面活性剂在分子中优选具有酮结构。

[1122] 上述表面活性剂(b)中, 上述积分值更优选15以上, 优选95以下、更优选80以下、进一步优选70以下。

[1123] 上述积分值利用重水溶剂在室温下测定。使重水为4.79ppm。

[1124] 作为表面活性剂(b), 可以举出例如

[1125] $CH_3C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3Na$ 、

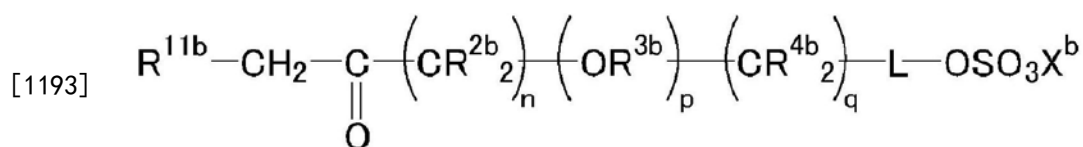
[1126] $CH_3C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3Na$ 、

[1127] $CH_3C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3Na$ 、

[1128] $CH_3C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3Na$ 、

[1129] $CH_3C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3Na$ 、

[1130] $CH_3C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3Na$ 、



[1194] (式中, L、 $R^{2b} \sim R^{4b}$ 、 R^{11b} 、n、p、q和 X^b 如上所述)所示的化合物(13b)的工序。

[1195] 作为 R^{11b} 的上述烷基优选不包含羰基。

[1196] 作为 R^{11b} 的上述烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[1197] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[1198] 作为 R^{11b} ,优选H、具有或不具有取代基的碳原子数为1~9的直链状或支链状的烷基、或者具有或不具有取代基的碳原子数为3~9的环状的烷基,更优选H、不包含羰基的碳原子数为1~9的直链状或支链状的烷基或者不包含羰基的碳原子数为3~9的环状的烷基,进一步优选H、或者不具有取代基的碳原子数为1~9的直链状或支链状的烷基,进而更优选H、甲基(-CH₃)或乙基(-C₂H₅),特别优选H或甲基(-CH₃),最优选H。

[1199] 工序(11b)中的羟基化可以通过例如下述方法来实施:(1)在氧气氛中使酞菁铁(II)(Fe(Pc))和硼氢化钠作用于化合物(10b)的方法;(2)使异松蒎基硼烷(IpcBH₂)作用于化合物(10b)后,将所得到的中间体(二烷基硼)氧化的方法。

[1200] 方法(1)中,酞菁铁(II)的量可以为催化剂量,相对于化合物(10b)1摩尔,可以按0.001摩尔~1.2摩尔的量使用。

[1201] 方法(1)中,相对于化合物(10b)1摩尔,硼氢化钠可以按0.5摩尔~20摩尔的量使用。

[1202] 方法(1)的反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,可以举出醚、卤代烃、芳香族烃、腈、含氮极性有机化合物等。

[1203] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[1204] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

[1205] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。

[1206] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。

[1207] 作为上述含氮极性有机化合物,可以举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等,其中优选N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮。

[1208] 作为方法(1)的的反应的温度,优选-78℃~200℃、更优选0~150℃。

[1209] 作为方法(1)的的反应的压力,优选0~5.0MPa、更优选0.1MPa~1.0MPa。

[1210] 作为方法(1)的的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。

[1211] 方法(2)中,相对于化合物(10b)1摩尔,异松蒎基硼烷可以按1.0摩尔~10.0摩尔的量使用。

[1212] 化合物(10b)与异松蒎基硼烷的反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,可以举出醚、卤代烃、芳香族烃等。

- [1213] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。
- [1214] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。
- [1215] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。
- [1216] 作为化合物(10b)与异松蒎基硼烷的反应的温度,优选 -78°C ~ 200°C 、更优选 0 ~ 150°C 。
- [1217] 作为化合物(10b)与异松蒎基硼烷的压力的压力,优选 0 ~ 5.0MPa 、更优选 0.1MPa ~ 1.0MPa 。
- [1218] 作为化合物(10b)与异松蒎基硼烷的反应的时间,优选 0.1 小时~ 72 小时、更优选 0.1 小时~ 48 小时。
- [1219] 方法(2)中的氧化可以通过使氧化剂作用于上述中间体来实施。作为上述氧化剂,可以举出过氧化氢。相对于上述中间体1摩尔,上述氧化剂可以按 0.7 摩尔~ 10 摩尔的量使用。
- [1220] 方法(2)中的氧化可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,可以举出水、甲醇、乙醇等,其中优选水。
- [1221] 作为方法(2)中的氧化的温度,优选 0 ~ 100°C 、更优选 0 ~ 80°C 。
- [1222] 作为方法(2)中的氧化的压力,优选 0 ~ 5.0MPa 、更优选 0.1MPa ~ 1.0MPa 。
- [1223] 作为方法(2)中的氧化的时间,优选 0.1 小时~ 72 小时、更优选 0.1 小时~ 48 小时。
- [1224] 工序(12b)中,作为将化合物(11b)氧化的方法,可以举出例如:(a)使用琼斯试剂($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$)的方法(琼斯氧化);(b)使用戴斯-马丁过碘烷(DMP)的方法(戴斯-马丁氧化);(c)使用氯铬酸吡啶鎓(PCC)的方法;(d)在 NiCl_2 等镍化合物的存在下使漂白剂(NaOCl 的约 5 ~ 6% 水溶液)起作用的方法;(e)在 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ 等铝催化剂的存在下使醛、酮等氢受体起作用的方法(沃式氧化)。
- [1225] 工序(12b)中的氧化可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选水和有机溶剂,可以举出水、酮、醚、卤代烃、芳香族烃、腈等。
- [1226] 作为上述酮,可以举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、二丙酮醇等,其中优选丙酮。
- [1227] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。
- [1228] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。
- [1229] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。
- [1230] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。
- [1231] 作为工序(12b)中的氧化的温度,优选 -78°C ~ 200°C ,可以根据所采用的方法适宜地选择。
- [1232] 作为工序(12b)中的氧化的压力,优选 0 ~ 5.0MPa ,可以根据所采用的方法适宜地选择。
- [1233] 作为工序(12b)中的氧化的时间,优选 0.1 小时~ 72 小时,可以根据所采用的方法

适宜地选择。

[1234] 工序(13b)中的硫酸酯化可以通过使化合物(12b)与硫酸化试剂反应来实施。作为上述硫酸化试剂,可以举出三氧化硫吡啶络合物、三氧化硫三甲胺络合物、三氧化硫三乙胺络合物等三氧化硫胺络合物、三氧化硫二甲基甲酰胺络合物等三氧化硫酰胺络合物、硫酸-二环己基碳化二亚胺、氯硫酸、浓硫酸、氨基磺酸等。作为上述硫酸化试剂的用量,相对于化合物(12b)1摩尔,优选0.5摩尔~10摩尔、更优选0.5摩尔~5摩尔、进一步优选0.7摩尔~4摩尔。

[1235] 工序(13b)中的硫酸酯化可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,可以举出醚、卤代烃、芳香族烃、吡啶、二甲基亚砷、环丁砷、腈等。

[1236] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[1237] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

[1238] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。

[1239] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。

[1240] 作为工序(13b)中的硫酸酯化的温度,优选-78℃~200℃、更优选-20℃~150℃。

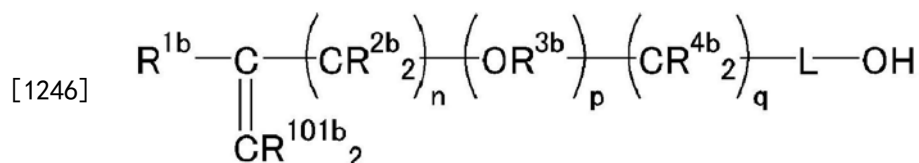
[1241] 作为工序(13b)中的硫酸酯化的压力,优选0~10MPa、更优选0.1MPa~5MPa。

[1242] 作为工序(13b)中的硫酸酯化的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。

[1243] 表面活性剂(b)还可通过包括工序(21b)以及工序(22b)的制造方法来制造,其中,

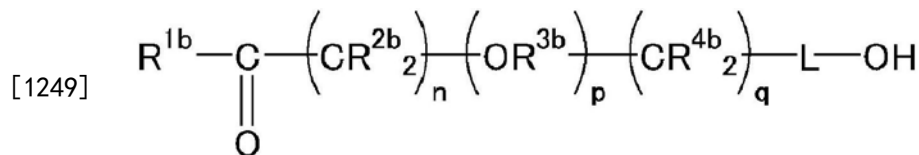
[1244] 工序(21b)为将下述式:

[1245] [化76]



[1247] (式中,L、 $\text{R}^{1b} \sim \text{R}^{4b}$ 、n、p和q如上所述。 R^{101b} 为有机基团)所示的化合物(20b)臭氧分解,得到下述式:

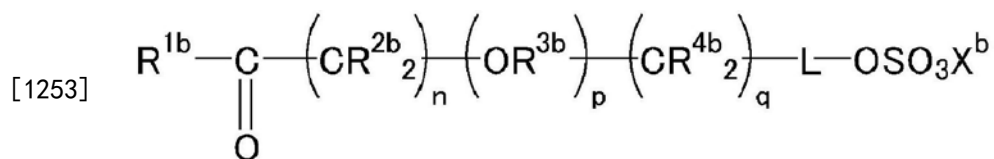
[1248] [化77]



[1250] (式中,L、 $\text{R}^{1b} \sim \text{R}^{4b}$ 、n、p和q如上所述)所示的化合物(21b)的工序,

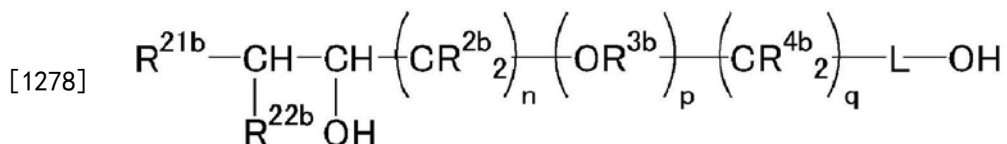
[1251] 工序(22b)为将化合物(21b)硫酸酯化,得到下述式:

[1252] [化78]



- [1254] (式中, L 、 $R^{1b} \sim R^{4b}$ 、 n 、 p 、 q 和 X^b 如上所述)所示的化合物(22b)的工序。
- [1255] 作为 R^{101b} , 优选碳原子数为1~20的烷基。2个 R^{101b} 可以相同、也可以不同。
- [1256] 工序(21b)中的臭氧分解可以通过使臭氧作用于化合物(20b)后利用还原剂进行后处理来实施。
- [1257] 臭氧可以通过氧气中的无声放电而产生。
- [1258] 作为上述后处理中使用的还原剂, 可以举出锌、二甲硫醚、硫脲、膦类等, 其中优选膦类。
- [1259] 工序(21b)中的臭氧分解可以在溶剂中实施。作为上述溶剂, 优选水和有机溶剂, 可以举出水、醇、羧酸类、醚、卤代烃、芳香族烃等。
- [1260] 作为上述醇, 可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。其中优选甲醇、乙醇。
- [1261] 作为上述羧酸类, 可以举出乙酸、丙酸等。其中优选乙酸。
- [1262] 作为上述醚, 可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等, 其中优选二乙醚、四氢呋喃。
- [1263] 作为上述卤代烃, 可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等, 其中优选二氯甲烷、氯仿。
- [1264] 作为上述芳香族烃, 可以举出苯、甲苯、二甲苯等, 其中优选苯、甲苯。
- [1265] 作为工序(21b)中的臭氧分解的温度, 优选 $-78^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。
- [1266] 作为工序(21b)中的臭氧分解的压力, 优选 $0 \sim 5.0\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa} \sim 1.0\text{MPa}$ 。
- [1267] 作为工序(21b)中的臭氧分解的时间, 优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。
- [1268] 工序(22b)中的硫酸酯化可以通过使化合物(21b)与硫酸化试剂反应来实施, 可以采用与工序(13b)中的硫酸酯化同样的条件。
- [1269] 表面活性剂(b)还可通过包括工序(31b)、工序(32b)、工序(33b)以及工序(34b)的制造方法来制造, 其中,
- [1270] 工序(31b)为将下述式:
- [1271]
$$R^{21b}-\text{CH}=\text{CH}-\left(\text{CR}^{2b}_2\right)_n-\left(\text{OR}^{3b}\right)_p-\left(\text{CR}^{4b}_2\right)_q-L-\text{OH}$$
- [1272] (式中, L 、 $R^{2b} \sim R^{4b}$ 、 n 、 p 和 q 如上所述。 R^{21b} 为H、具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基、或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的烷基, 碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环、也可以形成环)所示的化合物(30b)环氧化, 得到下述式:
- [1273] [化79]
- [1274]
$$R^{21b}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}-\left(\text{CR}^{2b}_2\right)_n-\left(\text{OR}^{3b}\right)_p-\left(\text{CR}^{4b}_2\right)_q-L-\text{OH}$$
- [1275] (式中, L 、 $R^{2b} \sim R^{4b}$ 、 R^{21b} 、 n 、 p 和 q 如上所述)所示的化合物(31b)的工序,
- [1276] 工序(32b)为使化合物(31b)与 $R^{22b}_2\text{CuLi}$ (R^{22b} 为具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的烷基, 碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环、也可以形成环)所示的二烷基铜锂反应, 得到下述式:

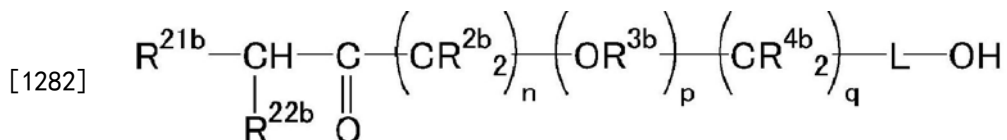
[1277] [化80]



[1279] (式中, L、R^{2b}~R^{4b}、R^{21b}、R^{22b}、n、p和q如上所述) 所示的化合物 (32b) 的工序,

[1280] 工序 (33b) 为将化合物 (32b) 氧化, 得到下述式:

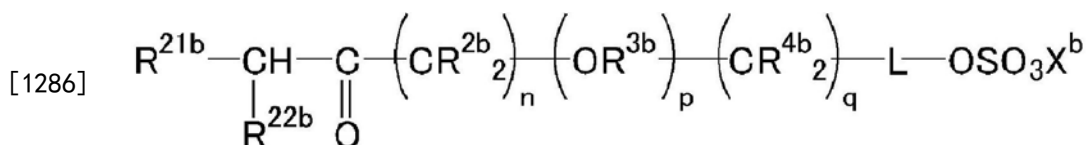
[1281] [化81]



[1283] (式中, L、R^{2b}~R^{4b}、R^{21b}、R^{22b}、n、p和q如上所述) 所示的化合物 (33b) 的工序,

[1284] 工序 (34b) 为将化合物 (33b) 硫酸酯化, 得到下述式:

[1285] [化82]



[1287] (式中, L、R^{2b}~R^{4b}、R^{21b}、R^{22b}、n、p、q和X^b如上所述) 所示的化合物 (34b) 的工序。

[1288] 作为R^{21b}的上述烷基优选不包含羰基。

[1289] 作为R^{21b}的上述烷基中, 与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代, 但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[1290] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[1291] 作为R^{21b}, 优选H、具有或不具有取代基的碳原子数为1~8的直链状或支链状的烷基、或者具有或不具有取代基的碳原子数为3~8的环状的烷基, 更优选H、不包含羰基的碳原子数为1~8的直链状或支链状的烷基或者不包含羰基的碳原子数为3~8的环状的烷基, 进一步优选H、或者不具有取代基的碳原子数为1~8的直链状或支链状的烷基, 特别优选H或甲基(-CH₃), 最优选H。

[1292] 作为R^{22b}的上述烷基优选不包含羰基。

[1293] 作为R^{22b}的上述烷基中, 与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代, 但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[1294] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[1295] 作为R^{22b}, 优选具有或不具有取代基的碳原子数为1~9的直链状或支链状的烷基、或者具有或不具有取代基的碳原子数为3~9的环状的烷基, 更优选不包含羰基的碳原子数为1~9的直链状或支链状的烷基或者不包含羰基的碳原子数为3~9的环状的烷基, 进一步优选不具有取代基的碳原子数为1~9的直链状或支链状的烷基, 特别优选甲基(-CH₃)或乙基(-C₂H₅), 最优选甲基(-CH₃)。

[1296] 2个R^{22b}可以相同、也可以不同。

- [1297] R^{21b} 和 R^{22b} 的碳原子数为合计优选为1~7、更优选为1~2、最优选为1。
- [1298] 工序(31b)中的环氧化可以通过使环氧化剂作用于化合物(30b)来实施。
- [1299] 作为上述环氧化剂,可以举出间氯过苯甲酸(m-CPBA)、过苯甲酸、过氧化氢、叔丁基过氧化氢等过酸、二甲基双环氧乙烷、甲基三氟甲基双环氧乙烷等,其中优选过酸,更优选间氯过苯甲酸。
- [1300] 相对于化合物(30b)1摩尔,上述环氧化剂可以按0.5摩尔~10.0摩尔的量使用。
- [1301] 工序(31b)中的环氧化可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,可以举出酮、醚、卤代烃、芳香族烃、腈、吡啶、含氮极性有机化合物、二甲基亚砜等,其中优选二氯甲烷。
- [1302] 作为上述酮,可以举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、二丙酮醇等,其中优选丙酮。
- [1303] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。
- [1304] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。
- [1305] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。
- [1306] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。
- [1307] 作为上述含氮极性有机化合物,可以举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等,其中优选N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮。
- [1308] 作为工序(31b)中的环氧化的温度,优选 -78°C ~ 200°C 、更优选 -40°C ~ 150°C 。
- [1309] 作为工序(31b)中的环氧化的压力,优选0~5.0MPa、更优选0.1MPa~1.0MPa。
- [1310] 作为工序(31b)中的环氧化的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。
- [1311] 工序(32b)中,相对于化合物(31b)1摩尔,上述二烷基铜锂可以按0.5摩尔~10.0摩尔的量使用。
- [1312] 工序(32b)的反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,可以举出醚、卤代烃、芳香族烃等。
- [1313] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。
- [1314] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。
- [1315] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。
- [1316] 作为工序(32b)的温度的温度,优选 -78°C ~ 200°C 、更优选 -40°C ~ 150°C 。
- [1317] 作为工序(32b)的压力的压力,优选0~5.0MPa、更优选0.1MPa~1.0MPa。
- [1318] 作为工序(32b)的的时间的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。
- [1319] 工序(33b)中,作为将化合物(32b)氧化的方法,可以举出例如:(a)使用琼斯试剂($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$)的方法(琼斯氧化);(b)使用戴斯-马丁过碘烷(DMP)的方法(戴斯-马丁氧化);(c)使用氯铬酸吡啶鎓(PCC)的方法;(d)在 NiCl_2 等镍化合物的存在下使漂白剂(NaOCl)的约

5~6%水溶液)起作用的方法;(e)在 $Al(CH_3)_3$ 、 $Al[OCH(CH_3)_2]_3$ 等铝催化剂的存在下使醛、酮等氢受体起作用的方法(沃式氧化)。

[1320] 工序(33b)中的氧化可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选水和有机溶剂,可以举出水、酮、醇、醚、卤代烃、芳香族烃、腈等。

[1321] 作为上述酮,可以举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、二丙酮醇等,其中优选丙酮。

[1322] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。其中优选甲醇、乙醇。

[1323] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[1324] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

[1325] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。

[1326] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。

[1327] 作为工序(33b)中的氧化的温度,优选 $-78^{\circ}C \sim 200^{\circ}C$,可以根据所采用的方法适宜地选择。

[1328] 作为工序(33b)中的氧化的压力,优选 $0 \sim 5.0MPa$,可以根据所采用的方法适宜地选择。

[1329] 作为工序(33b)中的氧化的时间,优选0.1小时~72小时,可以根据所采用的方法适宜地选择。

[1330] 工序(34b)中的硫酸酯化可以通过使化合物(33b)与硫酸化试剂反应来实施,可以采用与工序(13b)中的硫酸酯化同样的条件。

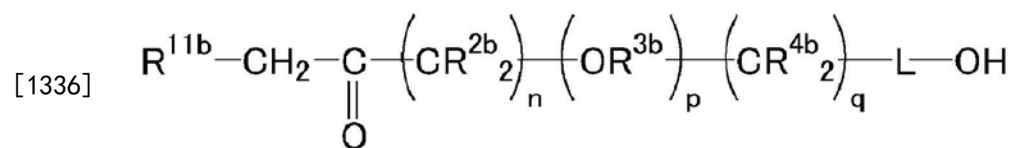
[1331] 表面活性剂(b)还可通过包括工序(41b)以及工序(42b)的制造方法来制造,其中,

[1332] 工序(41b)为将下述式:

[1333] $R^{11b}-CH=CH-(CR^{2b}_2)_n-(OR^{3b})_p-(CR^{4b}_2)_q-L-OH$

[1334] (式中, L 、 $R^{2b} \sim R^{4b}$ 、 R^{11b} 、 n 、 p 和 q 如上所述)所示的化合物(10b)氧化,得到下述式:

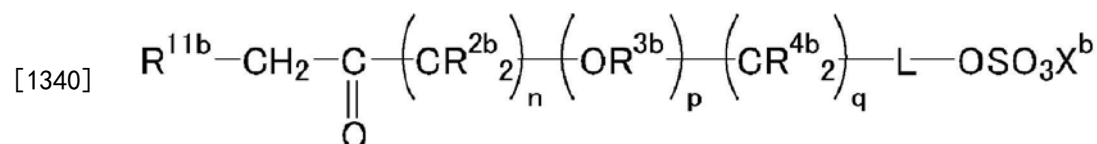
[1335] [化83]



[1337] (式中, L 、 $R^{2b} \sim R^{4b}$ 、 R^{11b} 、 n 、 p 和 q 如上所述)所示的化合物(41b)的工序,

[1338] 工序(42b)为将化合物(41b)硫酸酯化,得到下述式:

[1339] [化84]



[1341] (式中, L 、 $R^{2b} \sim R^{4b}$ 、 R^{11b} 、 n 、 p 、 q 和 X^b 如上所述)所示的化合物(42b)的工序。

[1342] 工序(41b)中的氧化可以通过在水和钨化合物的存在下使氧化剂作用于化合物(10b)来实施。

[1343] 作为上述氧化剂,可以举出氯化铜、乙酸铜、氰化铜、三氟甲烷硫醇铜等一价或二价的铜盐、氯化铁、乙酸铁、氰化铁、三氟甲烷硫醇铁、六氰基铁等铁盐、1,4-苯醌、2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌、四氯-1,2-苯醌、四氯-1,4-苯醌等苯醌类、 H_2O_2 、 MnO_2 、 KMnO_4 、 RuO_4 、间氯过苯甲酸、氧等。其中优选铜盐、铁盐、苯醌类,更优选氯化铜、氯化铁、1,4-苯醌。

[1344] 相对于化合物(10b)1摩尔,上述氧化剂可以按0.001摩尔~10摩尔的量使用。

[1345] 相对于化合物(10b)1摩尔,上述水可以按0.5摩尔~1000摩尔的量使用。

[1346] 作为上述钼化合物,可以举出二氯化钼。上述钼化合物的量可以为催化剂量,相对于化合物(10b)1摩尔,可以按0.0001摩尔~1.0摩尔的量使用。

[1347] 工序(41b)中的氧化可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,可以举出水、酯、脂肪族烃、芳香族烃、醇、羧酸类、醚、卤代烃、含氮极性有机化合物、腈、二甲基亚砜、环丁砜。

[1348] 作为上述酯,可以举出乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA;别名1-甲氧基-2-乙酰氧基丙烷)等,其中优选乙酸乙酯。

[1349] 作为上述脂肪族烃,可以举出己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、矿物精油等,其中优选环己烷、庚烷。

[1350] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。

[1351] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。

[1352] 作为上述羧酸类,可以举出乙酸、丙酸等。其中优选乙酸。

[1353] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[1354] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

[1355] 作为上述含氮极性有机化合物,可以举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等,其中优选N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮。

[1356] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。

[1357] 作为工序(41b)中的氧化的温度,优选 -78°C ~ 200°C 、更优选 -20°C ~ 150°C 。

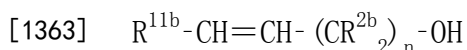
[1358] 作为工序(41b)中的氧化的压力,优选0~10MPa、更优选0.1MPa~5.0MPa。

[1359] 作为工序(41b)中的氧化的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。

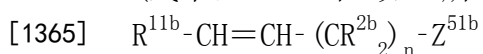
[1360] 工序(42b)中的硫酸酯化可以通过使化合物(41b)与硫酸化试剂反应来实施,可以采用与工序(13b)中的硫酸酯化同样的条件。

[1361] 表面活性剂(b)还可通过包括工序(51)、工序(52)、工序(53)以及工序(54)的制造方法来制造,其中,

[1362] 工序(51)为使下述式:



[1364] (式中, $\text{R}^{2\text{b}}$ 、 $\text{R}^{11\text{b}}$ 和n如上所述)所示的化合物(50)与卤化剂反应,得到下述式:



[1366] (式中, $\text{R}^{2\text{b}}$ 、 $\text{R}^{11\text{b}}$ 和n如上所述。 $\text{Z}^{51\text{b}}$ 为卤原子)所示的化合物(51)的工序,

[1367] 工序(52)为使化合物(51)与 $\text{HO}-\text{R}^{3\text{b}}-\text{L}-\text{OH}$ (L 、 $\text{R}^{3\text{b}}$ 如上所述)所示的亚烷基二醇反

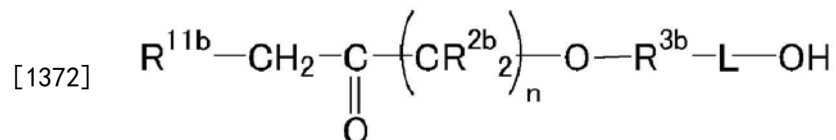
应,得到下述式:



[1369] (式中,L、 R^{2b} 、 R^{3b} 、 R^{11b} 和n如上所述)所示的化合物(52)的工序,

[1370] 工序(53)为将化合物(52)氧化,得到下述式:

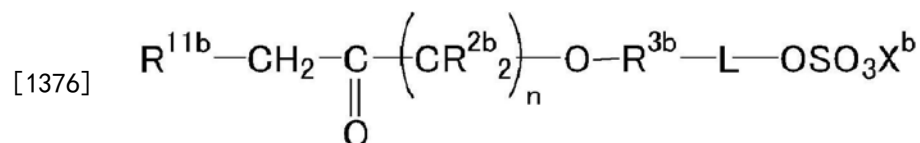
[1371] [化85]



[1373] (式中,L、 R^{2b} 、 R^{3b} 、 R^{11b} 和n如上所述)所示的化合物(53)的工序,

[1374] 工序(54)为将化合物(53)硫酸酯化,得到下述式:

[1375] [化86]



[1377] (式中,L、 R^{2b} 、 R^{3b} 、 R^{11b} 、n和 X^b 如上所述)所示的化合物(54)的工序。

[1378] 作为 Z^{51b} ,优选F、Cl、Br或I,更优选Br。

[1379] 作为工序(51)中使用的卤化剂,可以举出N-溴代丁二酰亚胺、N-氯琥珀酰亚胺等。

[1380] 相对于化合物(50)1摩尔,上述卤化剂可以按0.5摩尔~10.0摩尔的量使用。

[1381] 工序(51)的反应可以在三苯基膦等膦类的存在下实施。

[1382] 相对于化合物(50)1摩尔,上述膦类可以按0.5摩尔~10.0摩尔的量使用。

[1383] 工序(51)的反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,可以举出醚、卤代烃、芳香族烃等。

[1384] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[1385] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

[1386] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。

[1387] 作为工序(51)的的反应的温度,优选-78℃~200℃、更优选-40℃~150℃。

[1388] 作为工序(51)的的反应的压力,优选0~5.0MPa、更优选0.1MPa~1.0MPa。

[1389] 作为工序(51)的的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。

[1390] 工序(52)中,相对于化合物(51)1摩尔,上述烷撑二醇可以按0.5摩尔~10.0摩尔的量使用。

[1391] 工序(52)的的反应可以在碱的存在下实施。作为上述碱,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化钾等。

[1392] 相对于化合物(51)1摩尔,上述碱可以按0.5摩尔~10.0摩尔的量使用。

[1393] 工序(52)的的反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,可以举出含氮极性有机化合物、醚、卤代烃、芳香族烃等。

[1394] 作为上述含氮极性有机化合物,可以举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、

N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等,其中优选N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮。

[1395] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[1396] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

[1397] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。

[1398] 作为工序(52)的反應的温度,优选 $-78^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $-40^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

[1399] 作为工序(52)的反應的压力,优选 $0\sim 5.0\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa}\sim 1.0\text{MPa}$ 。

[1400] 作为工序(52)的反應的时间,优选0.1小时 ~ 72 小时、更优选0.1小时 ~ 48 小时。

[1401] 工序(53)中的氧化可以通过在水和钯化合物的存在下使氧化剂作用于化合物(52)来实施,可以采用与工序(41)中的氧化同样的条件。

[1402] 工序(54)中的硫酸酯化可以通过使化合物(53)与硫酸化试剂反应来实施,可以采用与工序(13)中的硫酸酯化同样的条件。

[1403] 在上述任一制造方法中,在各工序终止后,均可以蒸馏除去溶剂或实施蒸馏、精制等,提高所得到的化合物的纯度。另外,所得到的化合物具有 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 所示的基团的情况下(即 X^b 为H的情况下),可以通过与碳酸钠、氨等碱接触而将 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 转换成硫酸盐基。

[1404] 表面活性剂(b)的制造方法中,优选上述包含工序(41b)和(42b)的制造方法。

[1405] 对表面活性剂(c)进行说明。

[1406] 式(c)中, R^{1c} 是碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基或者碳原子数为3以上的环状的烷基。

[1407] 上述烷基的碳原子数为3以上的情况下,在2个碳原子间可以包含羰基($-\text{C}(=\text{O})-$)。另外,上述烷基的碳原子数为2以上的情况下,在上述烷基的末端也可包含上述羰基。即, $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-$ 所示的乙酰基等酰基也包含在上述烷基中。

[1408] 另外,上述烷基的碳原子数为3以上的情况下,可以包含1价或2价的杂环,也可以形成环。作为上述杂环,优选不饱和杂环,更优选含氧不饱和杂环,可以举出例如呋喃环等。 R^{1c} 中,2价的杂环可以插入至2个碳原子间,2价的杂环也可以位于末端并与 $-\text{C}(=\text{O})-$ 键合,1价的杂环可以位于上述烷基的末端。

[1409] 需要说明的是,本说明书中,上述烷基的“碳原子数”也包括构成羰基的碳原子数和构成上述杂环的碳原子数。例如, $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-$ 所示的基团的碳原子数为3、 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_2\text{H}_4-$ 所示的基团的碳原子数为7、 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-$ 所示的基团的碳原子数为2。

[1410] 上述烷基中,与碳原子键合的氢原子可以被官能团所取代,例如可以被羟基($-\text{OH}$)或包含酯键的1价有机基团所取代,但优选未被任何官能团所取代。

[1411] 作为上述包含酯键的1价有机基团,可以举出式: $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{101c}$ (式中, R^{101c} 为烷基)所示的基团。

[1412] 上述烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[1413] 式(c)中, R^{2c} 和 R^{3c} 独立地为单键或2价连接基团。

[1414] R^{2c} 和 R^{3c} 优选独立地为单键或者碳原子数为1以上的直链状或支链状的亚烷基或者碳原子数为3以上的环状的亚烷基。

[1415] 构成 R^{2c} 和 R^{3c} 的上述亚烷基优选不包含羰基。

[1416] 上述亚烷基中,与碳原子键合的氢原子可以被官能团所取代,例如可以被羟基(-OH)或包含酯键的1价有机基团所取代,但优选未被任何官能团所取代。

[1417] 作为上述包含酯键的1价有机基团,可以举出式: $-O-C(=O)-R^{102c}$ (式中, R^{102c} 为烷基)所示的基团。

[1418] 上述亚烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代亚烷基。

[1419] R^{1c} 、 R^{2c} 和 R^{3c} 的碳原子数合计为5以上。作为合计碳原子数为,优选7以上、更优选9以上,优选20以下、更优选18以下、进一步优选15以下。

[1420] R^{1c} 、 R^{2c} 和 R^{3c} 中的任意2者可以相互键合形成环。

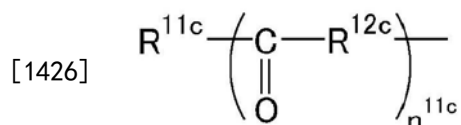
[1421] 式(c)中,式中的 A^c 为 $-COOX^c$ 或 $-SO_3X^c$ (X^c 为H、金属原子、 NR^{4c}_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^{4c} 为H或有机基团、可以相同或不同)。作为 R^{4c} , 优选H或碳原子数为1~10的有机基团,更优选H或碳原子数为1~4的有机基团。作为上述金属原子,可以举出1价、2价的金属原子,可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等,优选Na、K或Li。

[1422] 作为 X^c , 优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或 NR^{4c}_4 , 出于易溶于水的原因,更优选H、Na、K、Li或 NH_4 , 出于更易溶于水的原因,进一步优选Na、K或 NH_4 , 特别优选Na或 NH_4 , 出于容易除去的原因,最优选 NH_4 。 X^c 为 NH_4 时,上述表面活性剂在水性介质中的溶解性优异,并且在PTFE中或最终产品中不容易残留金属成分。

[1423] 作为 R^{1c} , 优选不包含羰基的碳原子数为1~8的直链状或支链状的烷基、不包含羰基的碳原子数为3~8的环状的烷基、包含1~10个羰基的碳原子数为2~45的直链状或支链状的烷基、包含羰基的碳原子数为3~45的环状的烷基、或者碳原子数为3~45的包含1价或2价的杂环的烷基。

[1424] 另外,作为 R^{1c} , 更优选下述式:

[1425] [化87]



[1427] (式中, n^{11c} 为0~10的整数, R^{11c} 是碳原子数为1~5的直链状或支链状的烷基或者碳原子数为3~5的环状的烷基, R^{12c} 是碳原子数为0~3的亚烷基。 n^{11c} 为2~10的整数的情况下, R^{12c} 分别可以相同、也可以不同)所示的基团。

[1428] 作为 n^{11c} , 优选0~5的整数、更优选0~3的整数、进一步优选1~3的整数。

[1429] 作为 R^{11c} 的上述烷基优选不包含羰基。

[1430] 作为 R^{11c} 的上述烷基中,与碳原子键合的氢原子可以被官能团所取代,例如可以被羟基(-OH)或包含酯键的1价有机基团所取代,但优选未被任何官能团所取代。

[1431] 作为上述包含酯键的1价有机基团,可以举出式: $-O-C(=O)-R^{103c}$ (式中, R^{103c} 为烷

基)所示的基团。

[1432] 作为 R^{11c} 的上述烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[1433] R^{12c} 是碳原子数为0~3的亚烷基。上述碳原子数优选为1~3。

[1434] 作为 R^{12c} 的上述亚烷基可以为直链状或支链状。

[1435] 作为 R^{12c} 的上述亚烷基优选不包含羰基。作为 R^{12c} ,更优选亚乙基(- C_2H_4 -)或亚丙基(- C_3H_6 -)。

[1436] 作为 R^{12c} 的上述亚烷基中,与碳原子键合的氢原子可以被官能团所取代,例如可以被羟基(-OH)或包含酯键的1价有机基团所取代,但优选未被任何官能团所取代。

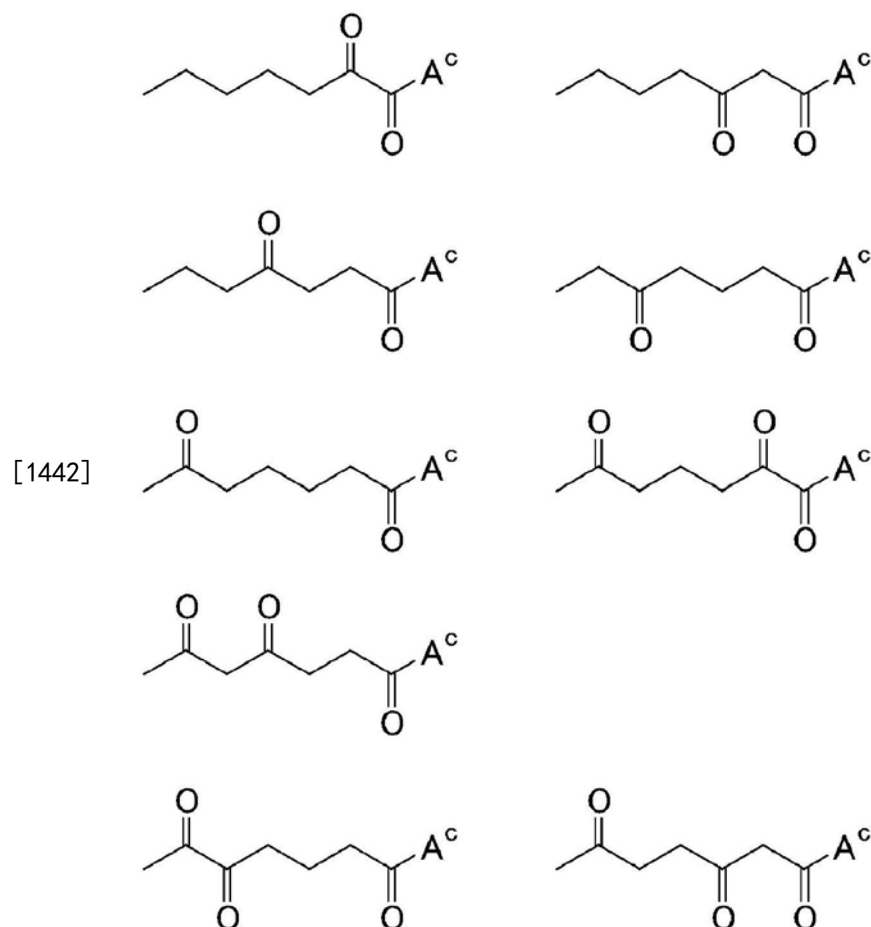
[1437] 作为上述包含酯键的1价有机基团,可以举出式:-O-C(=O)- R^{104c} (式中, R^{104c} 为烷基)所示的基团。

[1438] 作为 R^{12c} 的上述亚烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代亚烷基。

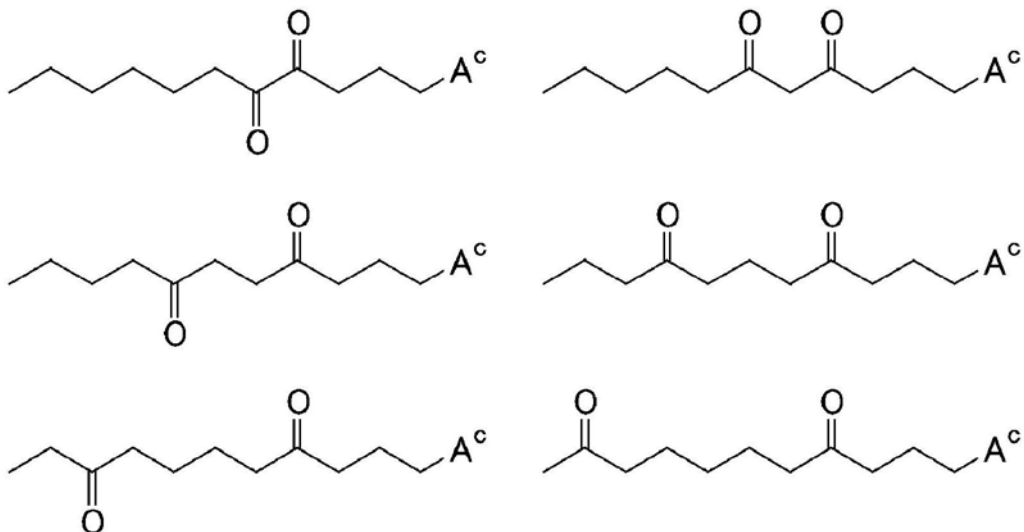
[1439] 作为 R^{2c} 和 R^{3c} ,优选独立地为不包含羰基的碳原子数为1以上的亚烷基,更优选不包含羰基的碳原子数为1~3的亚烷基,进一步优选亚乙基(- C_2H_4 -)或亚丙基(- C_3H_6 -)。

[1440] 作为上述表面活性剂(c),可示例出下述表面活性剂。各式中, A^c 如上所述。

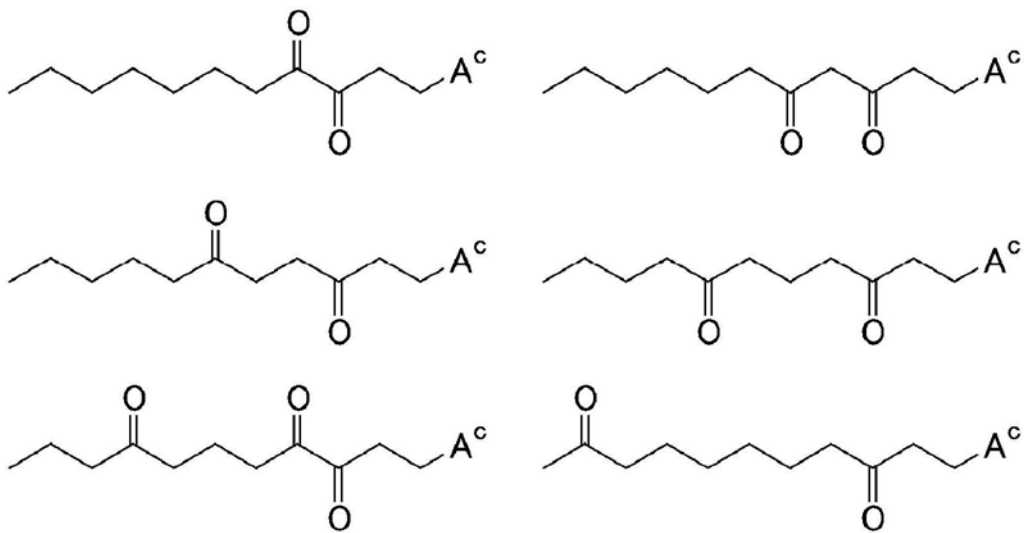
[1441] [化88]



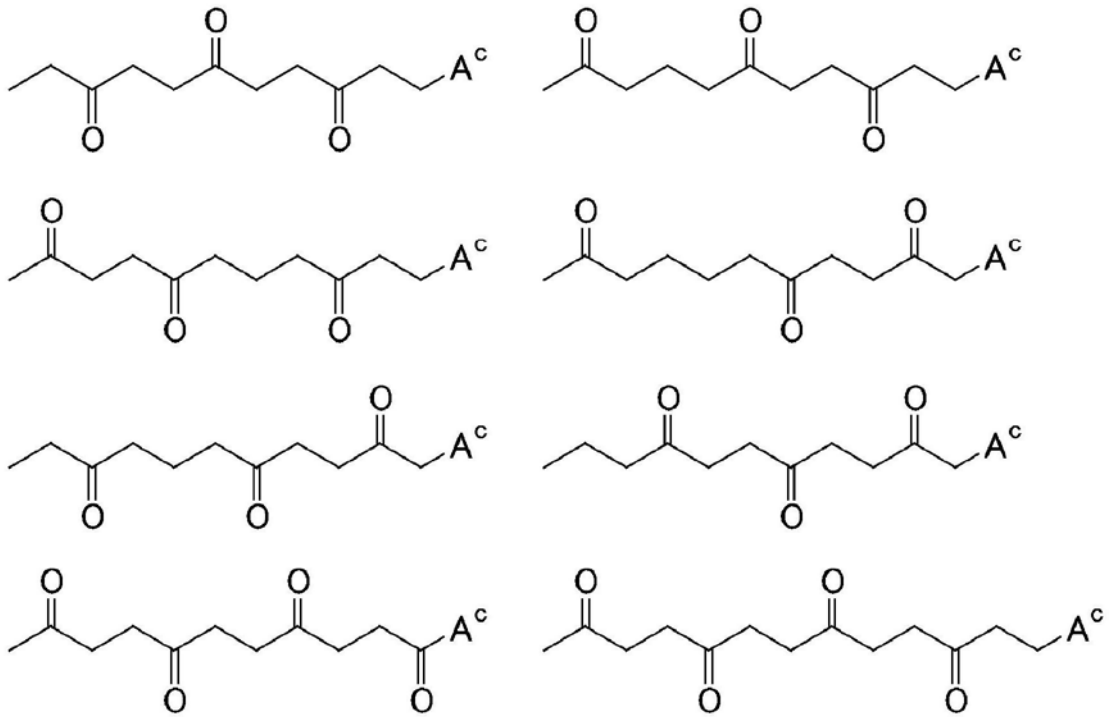
[1443] [化89]



[1444]

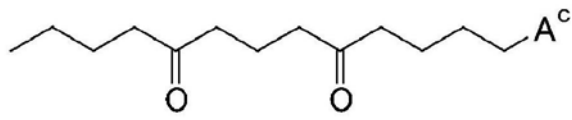
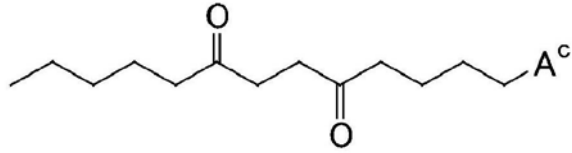
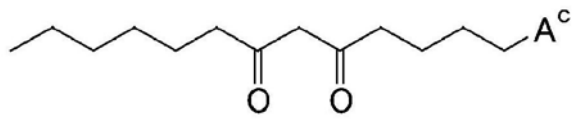
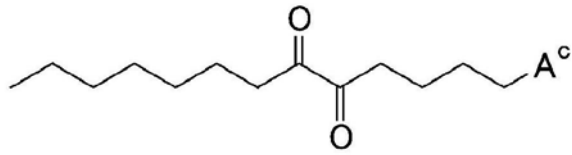


[1445] [化90]

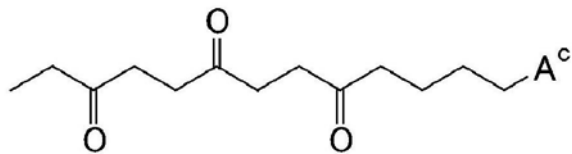
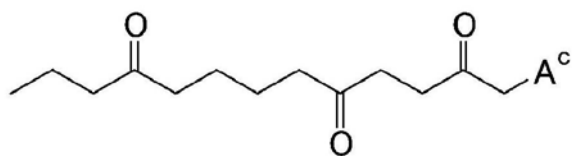
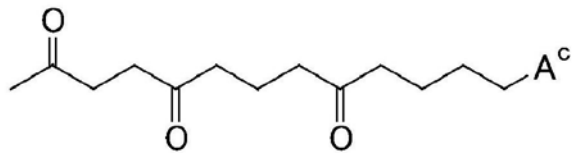
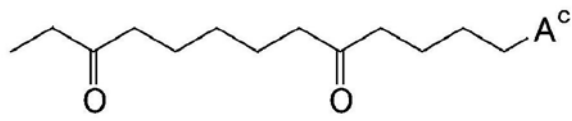
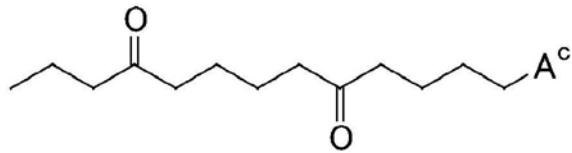


[1446]

[1447] [化91]

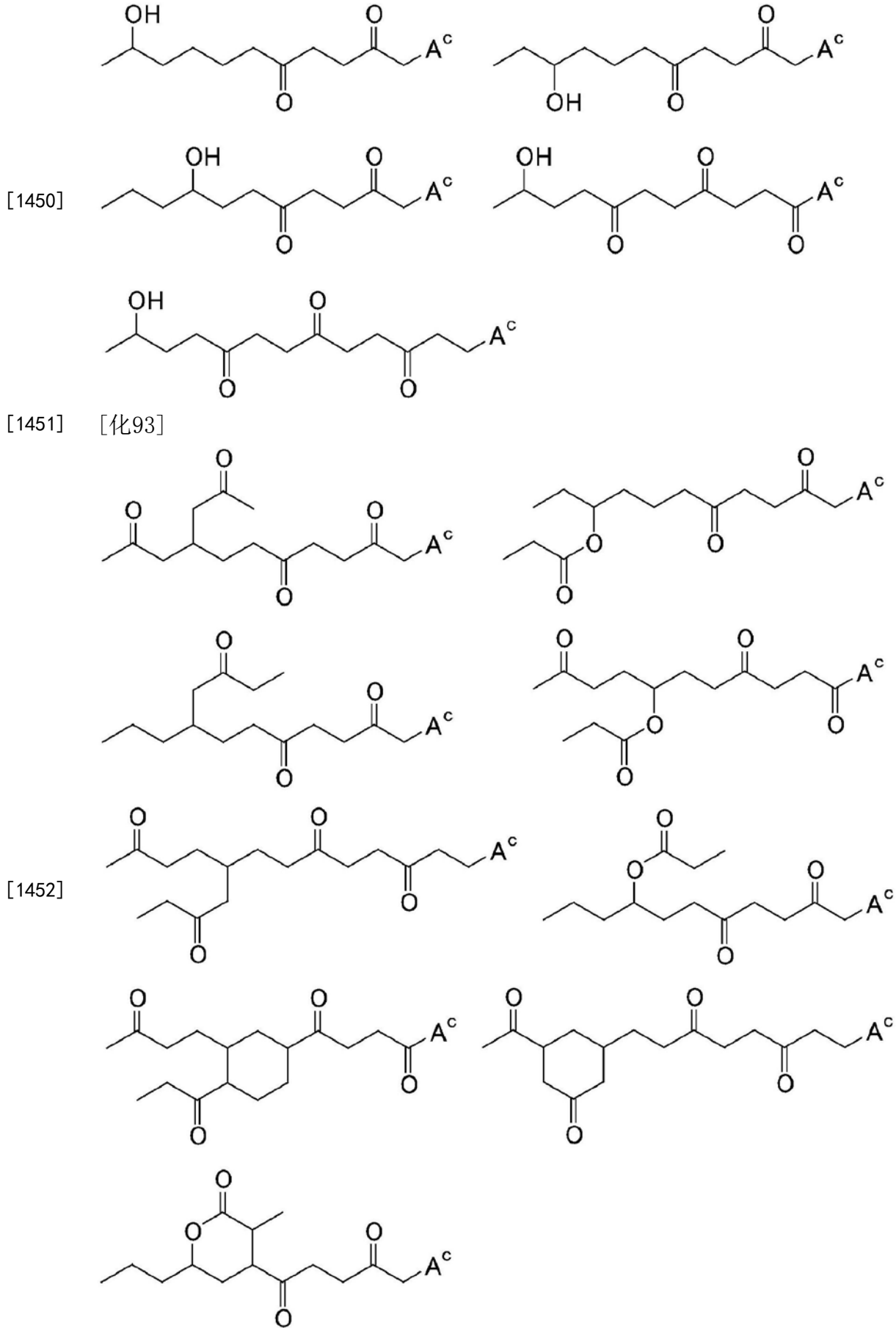


[1448]

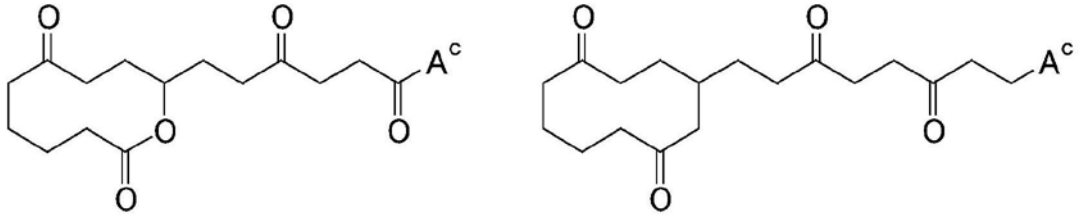


[1449]

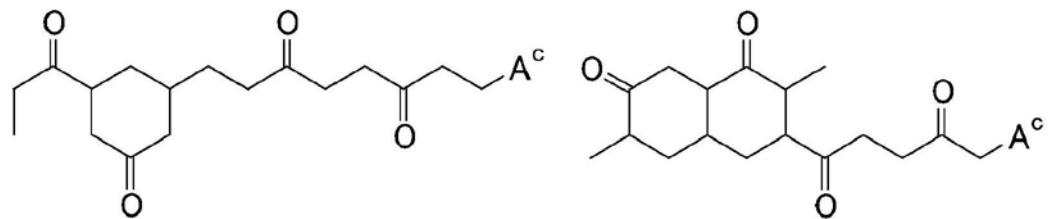
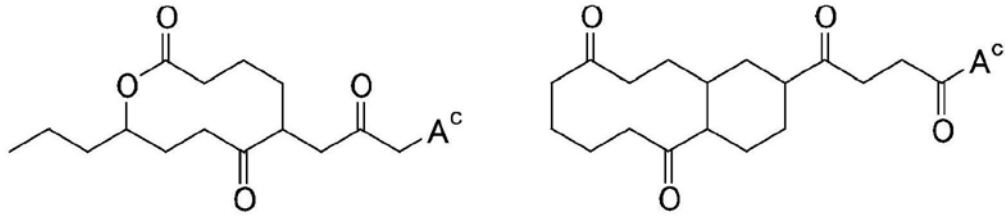
[化92]



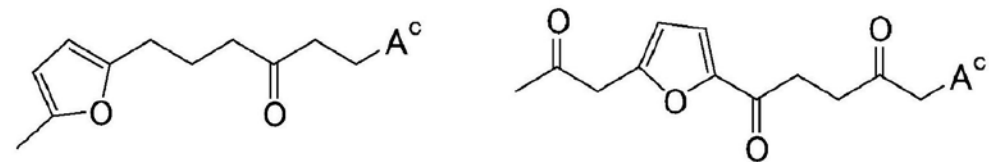
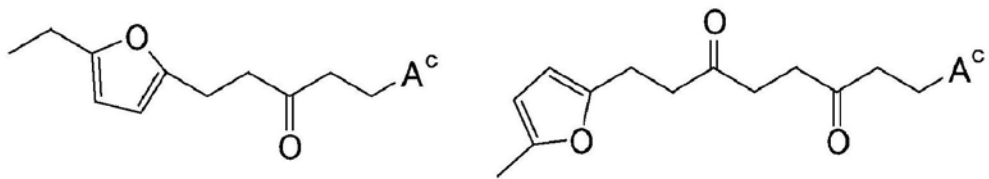
[1453] [化94]



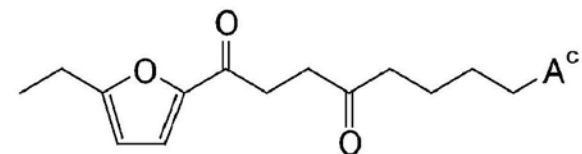
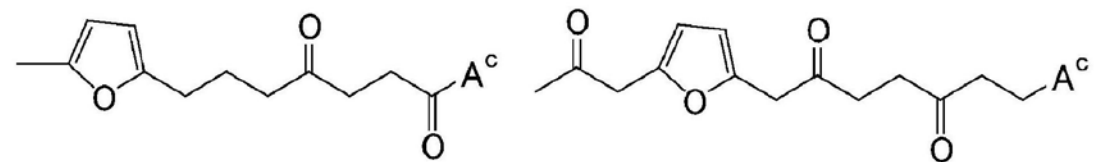
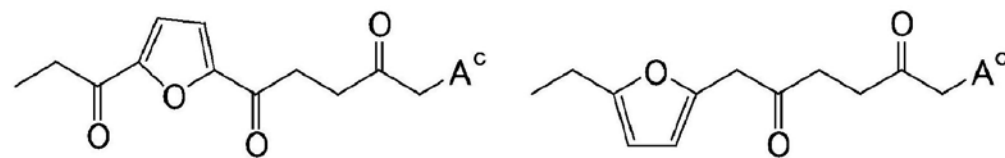
[1454]



[1455] [化95]



[1456]

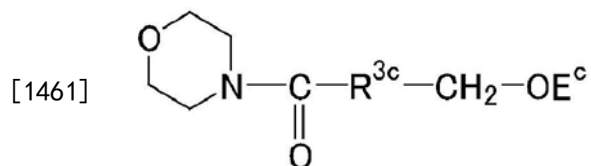


[1457] 表面活性剂(c)为新化合物,例如可通过如下例示出的制造方法来制造。

[1458] 表面活性剂(c)可通过包括工序(11c)、工序(12c)、工序(13c)以及工序(14c)的制造方法适宜地制造,其中,

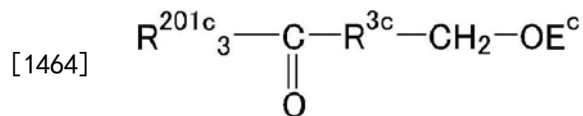
[1459] 工序(11c)为使式

[1460] [化96]



[1462] (式中, R^{3c} 如上所述, E^c 为离去基团)所示的化合物(10c)与锂以及式: R^{201c}_3Si-Cl (式中, R^{201c} 独立地为烷基或芳基)所示的氯硅烷化合物反应,得到式:

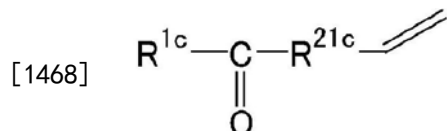
[1463] [化97]



[1465] (式中, R^{3c} 、 R^{201c} 和 E^c 如上所述)所示的化合物(11c)的工序,

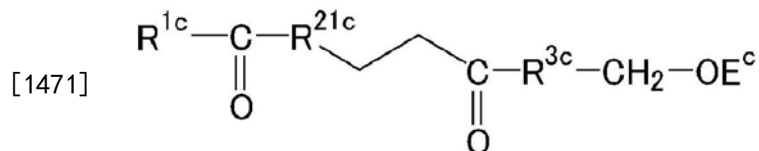
[1466] 工序(12c)为使化合物(11c)与式:

[1467] [化98]



[1469] (式中, R^{1c} 如上所述, R^{21c} 为单键或2价连接基团)所示的烯烃反应,得到式:

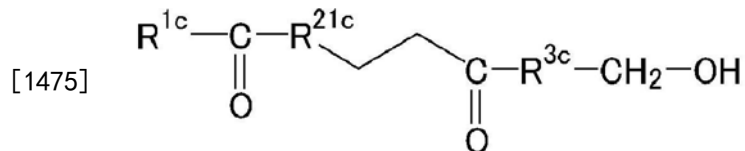
[1470] [化99]



[1472] (式中, R^{1c} 、 R^{21c} 、 R^{3c} 和 E^c 如上所述)所示的化合物(12c)的工序,

[1473] 工序(13c)为使化合物(12c)所具有的离去基团脱离,得到式:

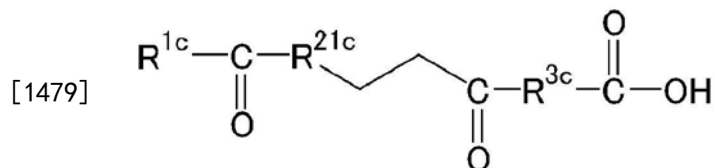
[1474] [化100]



[1476] (式中, R^{1c} 、 R^{21c} 和 R^{3c} 如上所述)所示的化合物(13c)的工序,

[1477] 工序(14c)为将化合物(13c)氧化,得到式:

[1478] [化101]



[1480] (式中, R^{1c} 、 R^{21c} 和 R^{3c} 如上所述)所示的化合物(14c)的工序。

[1481] R^{1c} 中包含呋喃环的情况下,例如可利用酸将呋喃环开环而转换成二羰基衍生物。作为酸,可以举出乙酸、盐酸、对甲苯磺酸等,其中优选乙酸。

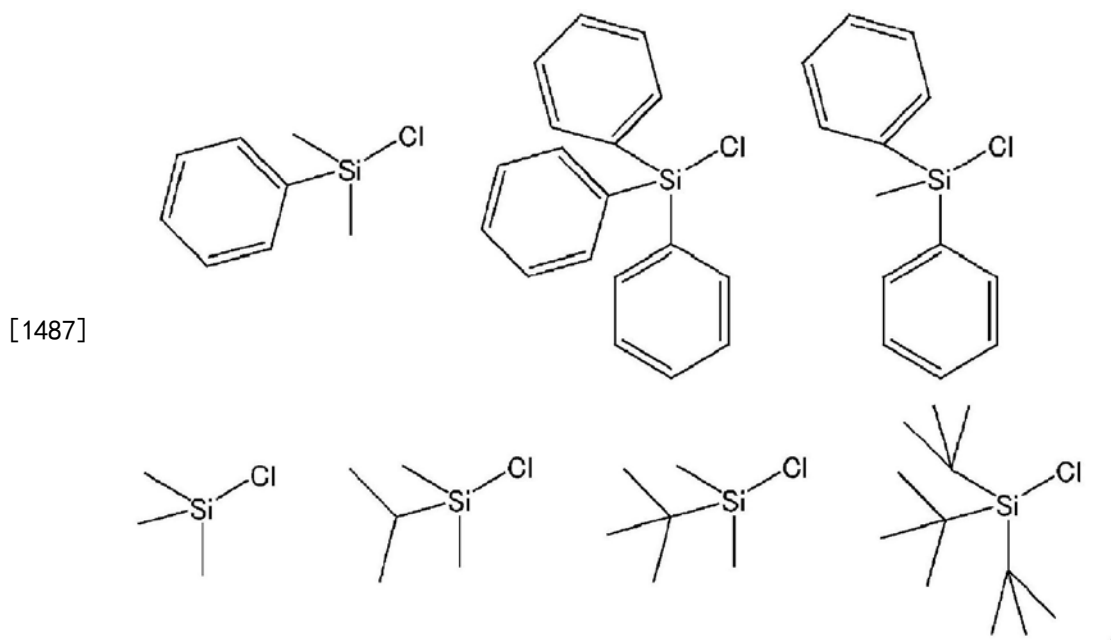
[1482] 工序(11c)中,优选使锂和上述氯硅烷化合物预先反应得到甲硅烷氧基锂化合物,之后使上述甲硅烷氧基锂化合物与化合物(10c)反应得到化合物(11c)。

[1483] E^c 表示离去基团。作为上述离去基团,可以举出叔丁基二甲基甲硅烷基(TBS)、三乙基甲硅烷基(TEs)、三异丙基甲硅烷基(TIPS)、叔丁基二苯基甲硅烷基(TBDPS)、苄基(Bn)等。

[1484] 作为 R^{21c} ,优选单键或者碳原子数为1以上的直链状或支链状的亚烷基。

[1485] 作为上述氯硅烷化合物,可以举出例如

[1486] [化102]



[1488] 工序(11c)中的任一反应均可在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,更优选非质子性极性溶剂,进一步优选醚。作为上述醚,可以举出乙基甲醚、二乙醚、单甘醇二甲醚(乙二醇二甲醚)、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、三甘醇二甲醚(三乙二醇二甲醚)、四氢呋喃、四甘醇二甲醚(四乙二醇二甲醚)、冠醚(15-冠-5,18-冠-6)等,其中优选四氢呋喃、二乙醚。

[1489] 作为工序(11c)中的锂和上述氯硅烷化合物的反应的温度,优选 $-78^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $10^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 。

[1490] 作为工序(11c)中的上述甲硅烷氧基锂化合物与化合物(10c)的反应的温度,优选 $-100^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $-80^{\circ}\text{C}\sim -50^{\circ}\text{C}$ 。

[1491] 作为工序(11c)中的锂和上述氯硅烷化合物的反应的压力,优选 $0.1\text{MPa}\sim 5\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa}\sim 1\text{MPa}$ 。

[1492] 作为工序(11c)中的上述甲硅烷氧基锂化合物与化合物(10c)的反应的压力,优选 $0.1\text{MPa}\sim 5\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa}\sim 1\text{MPa}$ 。

[1493] 作为工序(11c)中的锂和上述氯硅烷化合物的反应的时间,优选0.1小时 \sim 72小

时、更优选6小时~10小时。

[1494] 作为工序(11c)中的上述甲硅烷氧基锂化合物与化合物(10c)的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选1小时~2小时。

[1495] 工序(12c)中,作为化合物(11c)与上述烯烃的反应比例,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于化合物(11c)1摩尔,上述烯烃为优选为1摩尔~2摩尔、更优选为1摩尔~1.1摩尔。

[1496] 工序(12c)中的反应可以在噻唑鎓盐和碱的存在下在溶剂中实施。

[1497] 作为上述噻唑鎓盐,可以举出3-乙基-5-(2-羟基乙基)-4-甲基噻唑鎓溴化物、3-苄基-5-(2-羟基乙基)-4-甲基噻唑鎓氯化物等。

[1498] 作为上述碱,可以举出1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯、三乙胺等。

[1499] 作为上述溶剂,优选有机溶剂,更优选非质子性极性溶剂,进一步优选醇或醚。

[1500] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。

[1501] 作为上述醚,可以举出乙基甲醚、二乙醚、单甘醇二甲醚(乙二醇二甲醚)、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、三甘醇二甲醚(三乙二醇二甲醚)、四氢呋喃、四甘醇二甲醚(四乙二醇二甲醚)、冠醚(15-冠-5,18-冠-6)等,其中优选四氢呋喃、二乙醚。

[1502] 作为工序(12c)中的反应的温度,优选40℃~60℃、更优选50℃~55℃。

[1503] 作为工序(12c)中的反应的压力,优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。

[1504] 作为工序(12c)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选6小时~10小时。

[1505] 工序(13c)中的离去基团的脱离反应可以通过使用氟离子或酸来实施。作为离去基团的脱离方法,例如可以举出:使用氢氟酸的方法;使用吡啶·nHF、三乙胺·nHF之类的氟化氢的胺络合物的方法;使用氟化铯、氟化钾、氟硼酸锂(LiBF₄)、氟化铵之类的无机盐的方法;使用四丁基氟化铵(TBAF)之类的有机盐的方法。

[1506] 工序(13c)中的离去基团的脱离反应可以在极性溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,更优选非质子性极性溶剂,进一步优选醚。

[1507] 作为上述醚,可以举出乙基甲醚、二乙醚、单甘醇二甲醚(乙二醇二甲醚)、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、三甘醇二甲醚(三乙二醇二甲醚)、四氢呋喃、四甘醇二甲醚(四乙二醇二甲醚)、冠醚(15-冠-5,18-冠-6)等,其中优选四氢呋喃、二乙醚。

[1508] 作为工序(13c)中的反应的温度,优选0~40℃、更优选0~20℃。

[1509] 作为工序(13c)中的反应的压力,优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。

[1510] 作为工序(13c)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选3小时~8小时。

[1511] 工序(14c)中的氧化可以在亚氯酸钠的存在下在溶剂中实施。

[1512] 作为上述溶剂,可以使用甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇、1-丁醇、叔丁醇等醇和水。作为缓冲液,可以使用磷酸氢二钠溶液。

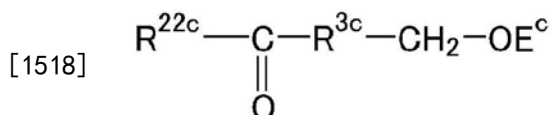
[1513] 可以使化合物(14c)与碱接触,将-COOH转换成盐形式。作为上述碱,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氨等,优选使用氨的水溶液。

[1514] 各工序终止后,可以蒸馏除去溶剂或实施蒸馏、精制等,提高所得到的化合物的纯度。

[1515] 表面活性剂(c)还可通过包括工序(21c)、工序(22c)以及工序(23c)的制造方法适宜地制造,其中,

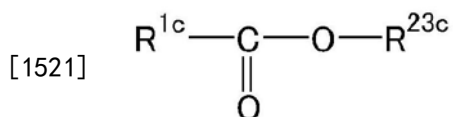
[1516] 工序(21c)为使式:

[1517] [化103]



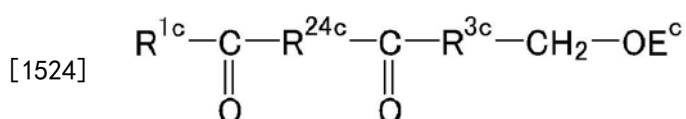
[1519] (式中, $\text{R}^{3\text{c}}$ 如上所述, $\text{R}^{22\text{c}}$ 为1价有机基团, E^{c} 为离去基团)所示的酮与式:

[1520] [化104]



[1522] (式中, $\text{R}^{1\text{c}}$ 如上所述, $\text{R}^{23\text{c}}$ 为1价有机基团)所示的羧酸酯反应, 得到式:

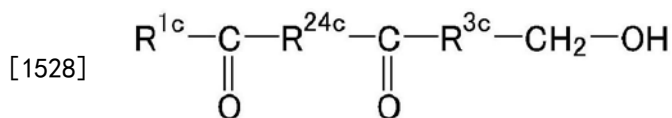
[1523] [化105]



[1525] (式中, $\text{R}^{1\text{c}}$ 、 $\text{R}^{3\text{c}}$ 和 E^{c} 如上所述, $\text{R}^{24\text{c}}$ 为单键或2价连接基团)所示的化合物(21c)的工序,

[1526] 工序(22c)为使化合物(21c)所具有的离去基团脱离, 得到式:

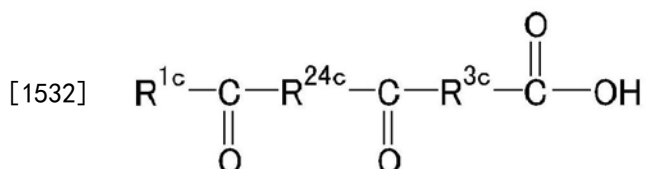
[1527] [化106]



[1529] (式中, $\text{R}^{1\text{c}}$ 、 $\text{R}^{24\text{c}}$ 和 $\text{R}^{3\text{c}}$ 如上所述)所示的化合物(22c)的工序,

[1530] 工序(23c)为将化合物(22c)氧化, 得到式:

[1531] [化107]



[1533] (式中, $\text{R}^{1\text{c}}$ 、 $\text{R}^{24\text{c}}$ 和 $\text{R}^{3\text{c}}$ 如上所述)所示的化合物(23c)的工序。

[1534] $\text{R}^{1\text{c}}$ 中包含呋喃环的情况下, 例如可利用酸将呋喃环开环而转换成二羰基衍生物。作为酸, 可以举出乙酸、盐酸、对甲苯磺酸等, 其中优选乙酸。

[1535] E^{c} 表示离去基团。作为上述离去基团, 可以举出叔丁基二甲基甲硅烷基(TBS)、三乙基甲硅烷基(TEs)、三异丙基甲硅烷基(TIPS)、叔丁基二苯基甲硅烷基(TBDPS)、苄基(Bn)等。

[1536] 作为 $\text{R}^{22\text{c}}$, 优选碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基, 更优选甲基。

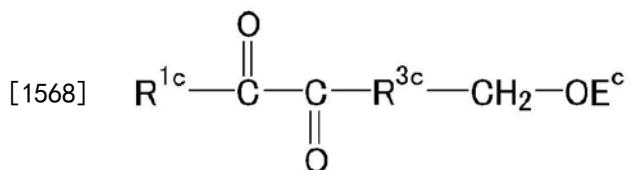
[1537] 作为 $\text{R}^{23\text{c}}$, 优选碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基, 更优选甲基。

[1538] 作为 $\text{R}^{24\text{c}}$, 优选碳原子数为1以上的直链状或支链状的亚烷基, 更优选亚甲基(- CH_2 -)。

[1539] 工序(21c)中的反应可以在碱的存在下在溶剂中实施。

- [1540] 作为上述碱,可以举出氨基钠、氢化钠、甲醇钠、乙醇钠等。
- [1541] 作为上述溶剂,优选有机溶剂,更优选非质子性极性溶剂,进一步优选醇、醚。
- [1542] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。
- [1543] 作为上述醚,可以举出乙基甲醚、二乙醚、单甘醇二甲醚(乙二醇二甲醚)、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、三甘醇二甲醚(三乙二醇二甲醚)、四氢呋喃、四甘醇二甲醚(四乙二醇二甲醚)、冠醚(15-冠-5,18-冠-6)等,其中优选四氢呋喃、二乙醚。
- [1544] 作为工序(21c)中的反应的温度,优选0~40℃、更优选0~20℃。
- [1545] 作为工序(21c)中的反应的压力,优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。
- [1546] 作为工序(21c)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选3小时~8小时。
- [1547] 工序(22c)中的离去基团的脱离反应可以通过使用氟离子或酸来实施。作为离去基团的脱离方法,例如可以举出:使用氢氟酸的方法;使用吡啶·nHF、三乙胺·nHF之类的氟化氢的胺络合物的方法;使用氟化铯、氟化钾、氟硼酸锂(LiBF₄)、氟化铵之类的无机盐的方法;使用四丁基氟化铵(TBAF)之类的有机盐的方法。
- [1548] 工序(22c)中的离去基团的脱离反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,更优选非质子性极性溶剂,进一步优选醚。
- [1549] 作为上述醚,可以举出乙基甲醚、二乙醚、单甘醇二甲醚(乙二醇二甲醚)、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、三甘醇二甲醚(三乙二醇二甲醚)、四氢呋喃、四甘醇二甲醚(四乙二醇二甲醚)、冠醚(15-冠-5,18-冠-6)等,其中优选四氢呋喃、二乙醚。
- [1550] 作为工序(22c)中的反应的温度,优选0~40℃、更优选0~20℃。
- [1551] 作为工序(22c)中的反应的压力,优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。
- [1552] 作为工序(22c)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选3小时~8小时。
- [1553] 工序(23c)中的氧化可以在亚氯酸钠的存在下在溶剂中实施。
- [1554] 作为上述溶剂,可以使用醇和水。作为缓冲液,可以使用磷酸氢二钠溶液。
- [1555] 可以使化合物(23c)与碱接触,将-COOH转换成盐形式。作为上述碱,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氨等,优选使用氨的水溶液。
- [1556] 各工序终止后,可以蒸馏除去溶剂或实施蒸馏、精制等,提高所得到的化合物的纯度。
- [1557] 表面活性剂(c)还可通过包括工序(31c)、工序(32c)、工序(33c)以及工序(34c)的制造方法适宜地制造,其中,
- [1558] 工序(31c)为使式:Y^c-R^{3c}-CH₂-OE^c
- [1559] (式中,R^{3c}如上所述,Y^c为卤原子,E^c为离去基团)所示的卤代烷基与式:
- [1560] [化108]
- [1561]
$$\text{R}^{1c} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{Li}$$
- [1562] (式中,R^{1c}如上所述)所示的乙炔锂反应,得到式:
- [1563] [化109]
- [1564]
$$\text{R}^{1c} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{R}^{3c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{OE}^c$$
- [1565] (式中,R^{1c}、R^{3c}和E^c如上所述)所示的化合物(31c)的工序,
- [1566] 工序(32c)为将化合物(31c)氧化,得到式

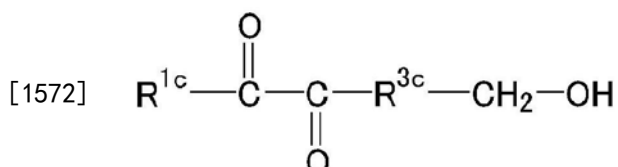
[1567] [化110]



[1569] (式中, R^{1c} 、 R^{3c} 和 E^c 如上所述)所示的化合物(32c)的工序,

[1570] 工序(33c)为使化合物(32c)所具有的离去基团脱离,得到式:

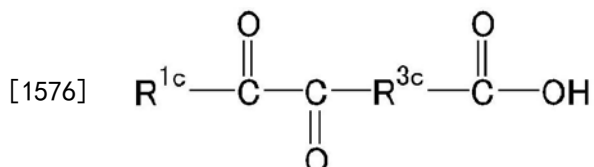
[1571] [化111]



[1573] (式中, R^{1c} 和 R^{3c} 如上所述)所示的化合物(33c)的工序,

[1574] 工序(34c)为将化合物(33c)氧化,得到式:

[1575] [化112]



[1577] (式中, R^{1c} 和 R^{3c} 如上所述)所示的化合物(34c)的工序。

[1578] R^{1c} 中包含呋喃环的情况下,例如可利用酸将呋喃环开环而转换成二羰基衍生物。作为酸,可以举出乙酸、盐酸、对甲苯磺酸等,其中优选乙酸。

[1579] E^c 表示离去基团。作为上述离去基团,可以举出叔丁基二甲基甲硅烷基(TBS)、三乙基甲硅烷基(TEs)、三异丙基甲硅烷基(TIPS)、叔丁基二苯基甲硅烷基(TBDPS)、苄基(Bn)等。

[1580] 工序(31c)中,作为上述卤代烷基与上述乙炔锂的反应比例,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于上述卤代烷基1摩尔,上述乙炔锂优选为1摩尔~2摩尔、更优选为1摩尔~1.2摩尔。

[1581] 工序(31c)中的反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选己烷。

[1582] 作为工序(31c)中的反应的温度,优选 $-100^\circ\text{C} \sim -40^\circ\text{C}$ 、更优选 $-80^\circ\text{C} \sim -50^\circ\text{C}$ 。

[1583] 作为工序(31c)中的反应的压力,优选 $0.1\text{MPa} \sim 5\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa} \sim 1\text{MPa}$ 。

[1584] 作为工序(31c)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选6小时~10小时。

[1585] 工序(32c)中的氧化可以如下实施:将 $[(\text{Cn}^*)\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (式中, Cn^* 表示1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂双环壬烷)利用 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 和三氟乙酸处理后,通过添加高氯酸钠而生成络合物,使用该络合物在腈系溶剂中实施该氧化。

[1586] 氧化终止后,可以用碱中和,使用醚等有机溶剂萃取出化合物(32c)。

[1587] 作为工序(32c)中的反应的温度,优选 $30^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、更优选 $40^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 。

[1588] 作为工序(32c)中的反应的压力,优选 $0.1\text{MPa} \sim 5\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa} \sim 1\text{MPa}$ 。

[1589] 作为工序(32c)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选3小时~8小时。

[1590] 工序(33c)中的离去基团的脱离反应可以通过使用氟离子或酸来实施。作为离去基团的脱离方法,例如可以举出:使用氢氟酸的方法;使用吡啶·nHF、三乙胺·nHF之类的氟化氢的胺络合物的方法;使用氟化铯、氟化钾、氟硼酸锂(LiBF₄)、氟化铵之类的无机盐的方法;使用四丁基氟化铵(TBAF)之类的有机盐的方法。

[1591] 工序(33c)中的离去基团的脱离反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,更优选非质子性极性溶剂,进一步优选醚。

[1592] 作为上述醚,可以举出乙基甲醚、二乙醚、单甘醇二甲醚(乙二醇二甲醚)、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、三甘醇二甲醚(三乙二醇二甲醚)、四氢呋喃、四甘醇二甲醚(四乙二醇二甲醚)、冠醚(15-冠-5,18-冠-6)等,其中优选四氢呋喃、二乙醚。

[1593] 作为工序(33c)中的反应的温度,优选0~40℃、更优选0~20℃。

[1594] 作为工序(33c)中的反应的压力,优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。

[1595] 作为工序(33c)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选3小时~8小时。

[1596] 工序(34c)中的氧化可以在亚氯酸钠的存在下在溶剂中实施。

[1597] 作为上述溶剂,可以使用醇和水。作为缓冲液,可以使用磷酸氢二钠溶液。

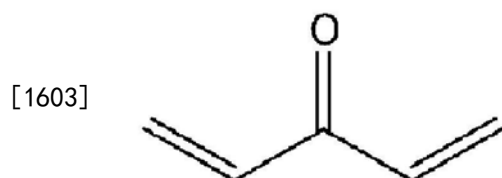
[1598] 可以使化合物(34c)与碱接触,将-COOH转换成盐形式。作为上述碱,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氨等,优选使用氨的水溶液。

[1599] 各工序终止后,可以蒸馏除去溶剂或实施蒸馏、精制等,提高所得到的化合物的纯度。

[1600] 表面活性剂(c)还可通过包括工序(51c)、工序(52c)、工序(53c)以及工序(54c)的制造方法适宜地制造,其中,

[1601] 工序(51c)为使式:

[1602] [化113]



[1604] 所示的二乙烯基酮与式:

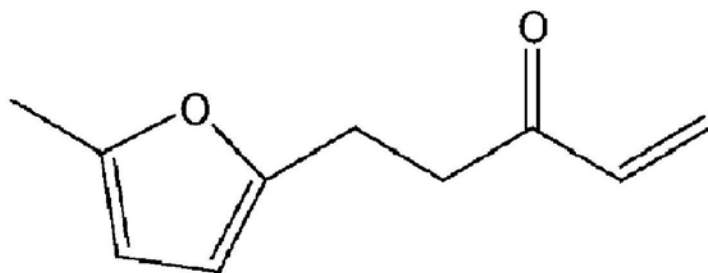
[1605] [化114]



[1607] 所示的2-甲基呋喃反应,得到式:

[1608] [化115]

[1609]

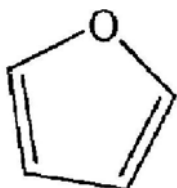


[1610] 所示的化合物 (51c) 的工序,

[1611] 工序 (52c) 为使化合物 (51c) 与式:

[1612] [化116]

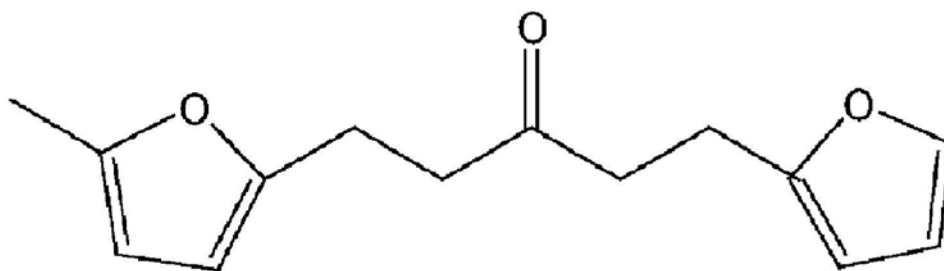
[1613]



[1614] 所示的呋喃反应,得到式:

[1615] [化117]

[1616]

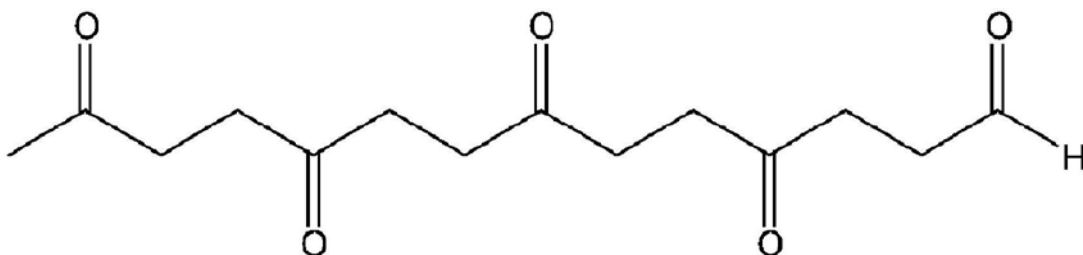


[1617] 所示的化合物 (52c) 的工序,

[1618] 工序 (53c) 为将化合物 (52c) 在酸的存在下加热,由此得到式:

[1619] [化118]

[1620]

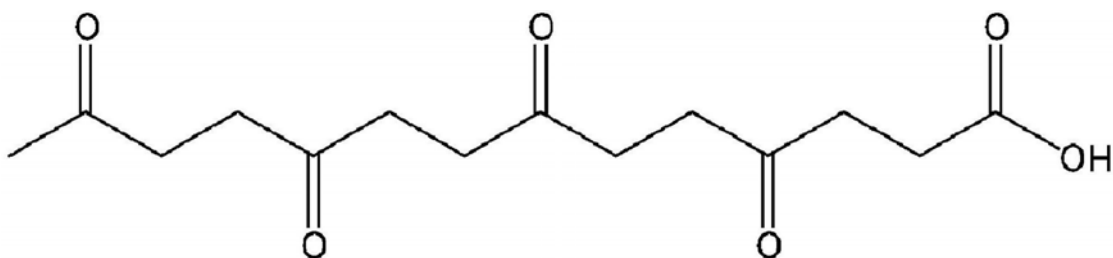


[1621] 所示的化合物 (53c) 的工序,

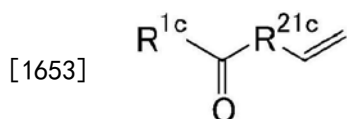
[1622] 工序 (54c) 为将化合物 (53c) 氧化,得到式:

[1623] [化119]

[1624]

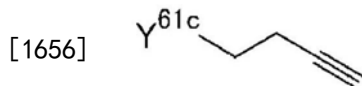


- [1625] 所示的化合物(54c)的工序。
- [1626] 工序(51c)中,作为二乙烯基酮与2-甲基咪喃的反应比例,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于二乙烯基酮1摩尔,2-甲基咪喃优选为0.5摩尔~1摩尔、更优选为0.6摩尔~0.9摩尔。
- [1627] 工序(51c)中的反应优选在酸的存在下实施。作为上述酸,可以举出乙酸、盐酸、对甲苯磺酸等,其中优选乙酸。
- [1628] 关于工序(51c)中的上述酸的用量,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于二乙烯基酮1摩尔,优选0.1摩尔~2摩尔、更优选0.1摩尔~1摩尔。
- [1629] 工序(51c)中的反应可以在极性溶剂中实施。作为上述溶剂,优选水、乙腈。
- [1630] 作为工序(51c)中的反应的温度,优选20℃~100℃、更优选40℃~100℃。
- [1631] 作为工序(51c)中的反应的压力,优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。
- [1632] 作为工序(51c)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选4小时~8小时。
- [1633] 工序(52c)中,作为化合物(51c)与咪喃的反应比例,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于化合物(51c)1摩尔,咪喃优选为1摩尔~2摩尔、更优选为1摩尔~1.1摩尔。
- [1634] 工序(52c)中的反应优选在酸的存在下实施。作为上述酸,可以举出乙酸、盐酸、对甲苯磺酸等,其中优选乙酸。
- [1635] 关于工序(52c)中的上述酸的用量,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于化合物(51c)1摩尔,优选0.1摩尔~2摩尔、更优选0.1摩尔~1摩尔。
- [1636] 工序(52c)中的反应可以在极性溶剂中实施。作为上述溶剂,优选水。
- [1637] 作为工序(52c)中的反应的温度,优选20℃~100℃、更优选40℃~100℃。
- [1638] 作为工序(52c)中的反应的压力,优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。
- [1639] 作为工序(52c)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选4小时~8小时。
- [1640] 工序(53c)中,通过将化合物(52c)在酸的存在下加热而使咪喃环开环。
- [1641] 作为上述酸,优选盐酸、硫酸。
- [1642] 工序(53c)中的反应可以在极性溶剂中实施。作为上述溶剂,优选水。
- [1643] 作为工序(53c)中的反应的温度,优选50℃~100℃、更优选70℃~100℃。
- [1644] 作为工序(53c)中的反应的压力,优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。
- [1645] 作为工序(53c)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选1小时~12小时。
- [1646] 工序(54c)中的氧化可以在亚氯酸钠的存在下在溶剂中实施。
- [1647] 作为上述溶剂,可以使用叔丁醇和水。作为缓冲液,可以使用磷酸氢二钠溶液。
- [1648] 可以使化合物(54c)与碱接触而将-COOH转换成盐形式。作为上述碱,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氨等,优选使用氨的水溶液。
- [1649] 各工序终止后,可以蒸馏除去溶剂或实施蒸馏、精制等,提高所得到的化合物的纯度。
- [1650] 表面活性剂(c)还可通过包括工序(61c)以及工序(62c)的制造方法适宜地制造,其中,
- [1651] 工序(61c)为使式:
- [1652] [化120]



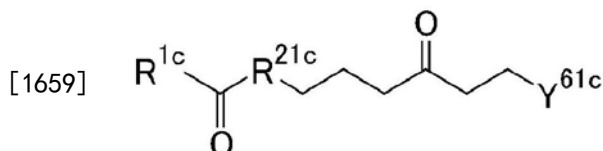
[1654] (式中, R^{1c} 如上所述, R^{21c} 为单键或2价连接基团) 所示的烯烃与式:

[1655] [化121]



[1657] (式中, Y^{61c} 为烷基酯基) 所示的炔反应, 得到式:

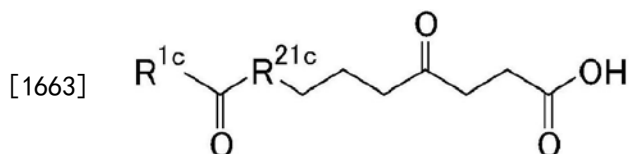
[1658] [化122]



[1660] (式中, R^{1c} 、 R^{21c} 和 Y^{61c} 如上所述) 所示的化合物 (61c) 的工序,

[1661] 工序 (62c) 为使碱作用于化合物 (61c)、之后使酸作用而得到式:

[1662] [化123]



[1664] (式中, R^{1c} 和 R^{21c} 如上所述) 所示的化合物 (62c) 工序。

[1665] R^{1c} 中包含呋喃环的情况下, 例如可利用酸将呋喃环开环而转换成二羰基衍生物。作为酸, 可以举出乙酸、盐酸、对甲苯磺酸等, 其中优选乙酸。

[1666] 作为 R^{21c} , 优选单键或者碳原子数为1以上的直链状或支链状的亚烷基。

[1667] 工序 (61c) 中, 作为上述烯烃与上述炔的反应比例, 考虑到收率的提高和废弃物的减少, 相对于上述炔1摩尔, 上述烯烃优选为0.5摩尔~2摩尔、更优选为0.6摩尔~1.2摩尔。

[1668] 工序 (61c) 中的反应优选在金属催化剂存在下实施。作为上述金属, 可以举出钌等。

[1669] 关于工序 (61c) 中的上述金属催化剂的用量, 考虑到收率的提高和废弃物的减少, 相对于上述烯烃1摩尔, 优选为0.01摩尔~0.4摩尔、更优选为0.05摩尔~0.1摩尔。

[1670] 工序 (61c) 中的反应可以在极性溶剂中实施。作为上述溶剂, 优选水、乙腈、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺。

[1671] 作为工序 (61c) 中的反应的温度, 优选20℃~160℃、更优选40℃~140℃。

[1672] 作为工序 (61c) 中的反应的压力, 优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。

[1673] 作为工序 (61c) 中的反应的时间, 优选0.1小时~72小时、更优选4小时~8小时。

[1674] 工序 (62c) 中, 作为化合物 (61c) 与上述碱的反应比例, 考虑到收率的提高和废弃物的减少, 相对于化合物 (61c) 1摩尔, 上述碱优选为0.6摩尔~2摩尔、更优选为0.8~1.1摩尔。

[1675] 关于工序 (62c) 中的上述酸的用量, 考虑到收率的提高和废弃物的减少, 相对于化合物 (61c) 1摩尔, 优选为1.0摩尔~20.0摩尔、更优选为1.0摩尔~10.0摩尔。

- [1676] 工序(62c)中的反应可以在极性溶剂中实施。作为上述溶剂,优选水。
- [1677] 作为工序(62c)中的反应的温度,优选0~100℃、更优选20℃~100℃。
- [1678] 作为工序(62c)中的反应的压力,优选0.1MPa~5MPa、更优选0.1MPa~1MPa。
- [1679] 作为工序(62c)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选4小时~8小时。
- [1680] 可以使化合物(62c)与碱接触,将-COOH转换成盐形式。作为上述碱,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氨等,优选使用氨的水溶液。
- [1681] 各工序终止后,可以蒸馏除去溶剂或实施蒸馏、精制等,提高所得到的化合物的纯度。
- [1682] 对表面活性剂(d)进行说明。
- [1683] 式(d)中, R^{1d} 是具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的烷基。
- [1684] 上述烷基的碳原子数为3以上的情况下,可以包含1价或2价的杂环,也可以形成环。作为上述杂环,优选不饱和杂环,更优选含氧不饱和杂环,可以举出例如呋喃环等。 R^{1d} 中,2价的杂环可以插入至2个碳原子间,2价的杂环也可以位于末端并与-C(=O)-键合,1价的杂环可以位于上述烷基的末端。
- [1685] 需要说明的是,本说明书中,上述烷基的“碳原子数”中也包括构成上述杂环的碳原子数。
- [1686] 关于作为 R^{1d} 的上述烷基可以具有的上述取代基,优选卤原子、碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基或者碳原子数为3~10的环状的烷基、羟基,特别优选甲基、乙基。
- [1687] 作为 R^{1d} 的上述烷基优选不包含羰基。
- [1688] 上述烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。
- [1689] 上述烷基优选不具有任何取代基。
- [1690] 作为 R^{1d} ,优选具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数为3~10的环状的烷基,更优选不包含羰基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基或者不包含羰基的碳原子数为3~10的环状的烷基,进一步优选不具有取代基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基,进而更优选不具有取代基的碳原子数为1~3的直链状或支链状的烷基,特别优选甲基(-CH₃)或乙基(-C₂H₅),最优选甲基(-CH₃)。
- [1691] 式(d)中, R^{2d} 和 R^{4d} 独立地为H或取代基。2个以上的 R^{2d} 和 R^{4d} 分别可以相同也可以不同。
- [1692] 关于作为 R^{2d} 和 R^{4d} 的上述取代基,优选卤原子、碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基或者碳原子数为3~10的环状的烷基、羟基,特别优选甲基、乙基。
- [1693] 作为 R^{2d} 和 R^{4d} 的上述烷基优选不包含羰基。上述烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。
- [1694] 上述烷基优选不具有任何取代基。
- [1695] 关于作为 R^{2d} 和 R^{4d} 的上述烷基,优选不包含羰基的碳原子数为1~10的直链状或支

链状的烷基或者不包含羰基的碳原子数为3~10的环状的烷基,更优选不包含羰基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基,进一步优选不具有取代基的碳原子数为1~3的直链状或支链状的烷基,特别优选甲基(-CH₃)或乙基(-C₂H₅)。

[1696] 作为R^{2d}和R^{4d},优选独立地为H或不包含羰基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的烷基,更优选H或不具有取代基的碳原子数为1~3的直链状或支链状的烷基,进而更优选H、甲基(-CH₃)或乙基(-C₂H₅),特别优选H。

[1697] 式(d)中,R^{3d}是具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的亚烷基。R^{3d}存在2个以上的情况下可以相同也可以不同。

[1698] 上述亚烷基优选不包含羰基。

[1699] 上述亚烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[1700] 上述亚烷基优选不具有任何取代基。

[1701] 作为上述亚烷基,优选具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的亚烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数为3~10的环状的亚烷基,更优选不包含羰基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的亚烷基或者不包含羰基的碳原子数为3~10的环状的亚烷基,进一步优选不具有取代基的碳原子数为1~10的直链状或支链状的亚烷基,进而优选亚甲基(-CH₂-)、亚乙基(-C₂H₄-)、异亚丙基(-CH(CH₃)CH₂-)或亚丙基(-C₃H₆-)。

[1702] R^{1d}、R^{2d}、R^{3d}和R^{4d}中的任意2者可以相互键合形成环。

[1703] 式(d)中,n为1以上的整数。作为n,优选1~40的整数、更优选1~30的整数、进一步优选5~25的整数。

[1704] 式(d)中,p和q独立地为0以上的整数。作为p,优选0~10的整数、更优选0或1。作为q,优选0~10的整数、更优选0~5的整数。

[1705] n、p和q合计优选为6以上的整数。n、p和q合计更优选为8以上的整数。n、p和q合计还优选为60以下的整数、更优选为50以下的整数,进一步优选为40以下的整数。

[1706] 式(d)中,A^d为-SO₃X^d或-COOX^d(X^d为H、金属原子、NR^{5d}₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R^{5d}为H或有机基团、可以相同或不同)。作为R^{5d},优选H或碳原子数为1~10的有机基团,更优选H或碳原子数为1~4的有机基团。作为上述金属原子,可以举出1价、2价的金属原子,可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等,优选Na、K或Li。X^d可以为金属原子或NR^{5d}₄(R^{5d}如上所述)。

[1707] 作为X^d,优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或NR^{5d}₄,出于易溶于水的原因,更优选H、Na、K、Li或NH₄,出于更易溶于水的原因,进一步优选Na、K或NH₄,特别优选Na或NH₄,出于容易除去的原因,最优选NH₄。X^d为NH₄时,上述表面活性剂在水性介质中的溶解性优异,并且在PTFE中或最终产品中不容易残留金属成分。

[1708] 式(d)中,L为单键、-CO₂-B-*、-OCO-B-*、-CONR^{6d}-B-*、-NR^{6d}CO-B-*、或者-CO- (其中不包括-CO₂-B-、-OCO-B-、-CONR^{6d}-B-、-NR^{6d}CO-B-中包含的羰基),B为单键或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的亚烷基,R^{6d}为H或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~4的烷基。上述亚烷基的碳原子数为更优选为1~5。另外,上述R^{6d}更优选为H或甲基。*是指与式中的A^d键合的一侧。

[1709] L优选为单键。

[1710] 上述表面活性剂在¹H-NMR光谱中在化学位移2.0ppm~5.0ppm的区域观测到的全部峰强度的积分值优选为10以上。

[1711] 上述表面活性剂在¹H-NMR光谱中在化学位移2.0ppm~5.0ppm的区域观测到的全部峰强度的积分值优选处于上述范围内。这种情况下,上述表面活性剂在分子中优选具有酮结构。

[1712] 上述表面活性剂中,上述积分值更优选为15以上,优选为95以下、更优选为80以下、进一步优选为70以下。

[1713] 上述积分值利用重水溶剂在室温下测定。使重水为4.79ppm。

[1714] 作为上述表面活性剂(d),可以举出例如

[1715] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOK}$ 、

[1716] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1717] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1718] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1719] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1720] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1721] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1722] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1723] $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1724] $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1725] $(\text{CH}_2)_5\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1726] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1727] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1728] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1729] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1730] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1731] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1732] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1733] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1734] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{COOK}$ 、

[1735] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOK}$ 、

[1736] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{COONa}$ 、

[1737] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{COONa}$ 、

[1738] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{COONa}$ 、

[1739] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{COOH}$ 、

[1740] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{COOLi}$ 、

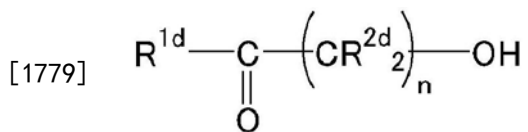
[1741] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{COONH}_4$ 、

[1742] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{COONa}$ 、

[1743] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOK}$ 、

- [1744] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1745] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1746] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1747] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1748] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1749] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1750] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1751] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1752] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1753] $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1754] $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1755] $(\text{CH}_2)_5\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1756] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1757] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1758] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1759] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1760] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1761] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1762] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1763] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1764] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1765] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1766] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1767] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1768] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1769] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1770] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、
 [1771] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$ 、
 [1772] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、
 [1773] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ 、
 [1774] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3\text{Na}$ 等。
 [1775] 表面活性剂(d)为新化合物,例如可通过如下例示出的制造方法来制造。
 [1776] 表面活性剂(d)可以通过包括工序(11d)的制造方法适宜地制造,其中,
 [1777] 工序(11d)为使下述式:

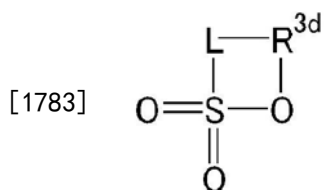
[1778] [化124]



[1780] (式中, $\text{R}^{1\text{d}}$ 、 $\text{R}^{2\text{d}}$ 和 n 如上所述)

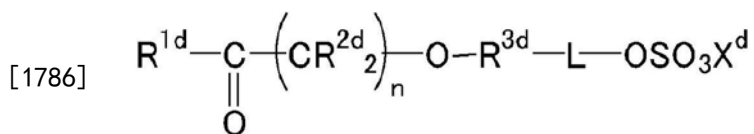
[1781] 所示的化合物(10d)与下述式:

[1782] [化125]



[1784] (式中, $\text{R}^{3\text{d}}$ 如上所述。L为单键、 $-\text{CO}_2-\text{B}-*$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-*$ 、 $-\text{CONR}^{6\text{d}}-\text{B}-*$ 、 $-\text{NR}^{6\text{d}}\text{CO}-\text{B}-*$ 、或者 $-\text{CO}-$ (其中不包括 $-\text{CO}_2-\text{B}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-$ 、 $-\text{CONR}^{6\text{d}}-\text{B}-$ 、 $-\text{NR}^{6\text{d}}\text{CO}-\text{B}-$ 中包含的羰基), B为单键或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的亚烷基, $\text{R}^{6\text{d}}$ 为H或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~4的烷基。*是指与式中的 $-\text{S}(=\text{O})_2$ -键合的一侧)所示的磺内酯反应,得到下述式:

[1785] [化126]



[1787] (式中, $\text{R}^{1\text{d}}\sim\text{R}^{3\text{d}}$ 、 n 和 X^{d} 如上所述。L为单键、 $-\text{CO}_2-\text{B}-*$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-*$ 、 $-\text{CONR}^{6\text{d}}-\text{B}-*$ 、 $-\text{NR}^{6\text{d}}\text{CO}-\text{B}-*$ 、或者 $-\text{CO}-$ (其中不包括 $-\text{CO}_2-\text{B}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-$ 、 $-\text{CONR}^{6\text{d}}-\text{B}-$ 、 $-\text{NR}^{6\text{d}}\text{CO}-\text{B}-$ 中包含的羰基), B为单键或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的亚烷基, $\text{R}^{6\text{d}}$ 为H或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~4的烷基。*是指与式中的 $-\text{OSO}_3\text{X}^{\text{d}}$ 键合的一侧)

[1788] 所示的化合物(11d)的工序。

[1789] 工序(11d)中的反应可以在碱的存在下实施。

[1790] 作为上述碱,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、三乙胺等。相对于化合物(10d)1摩尔,上述碱可以按0.5摩尔~20摩尔的量使用。

[1791] 工序(11d)中的反应可以在溶剂中实施。

[1792] 作为上述溶剂,优选有机溶剂,更优选非质子极性溶剂。作为上述有机溶剂,可以举出醚、芳香族化合物、腈、卤代烃等。

[1793] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[1794] 作为上述芳香族化合物,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯。

[1795] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。

[1796] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

[1797] 作为工序(11d)中的反应的温度,优选 $-78^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 、更优选 $-20^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 。

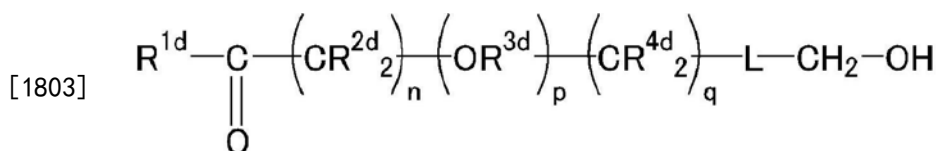
[1798] 作为工序(11d)中的反应的压力,优选 $0\sim 10\text{MPa}$ 、更优选 $0\sim 1.0\text{MPa}$ 。

[1799] 作为工序(11d)中的反应的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。

[1800] 表面活性剂(d)还可通过包括工序(21d)的制造方法适宜地制造,其中,

[1801] 工序(21d)为将下述式:

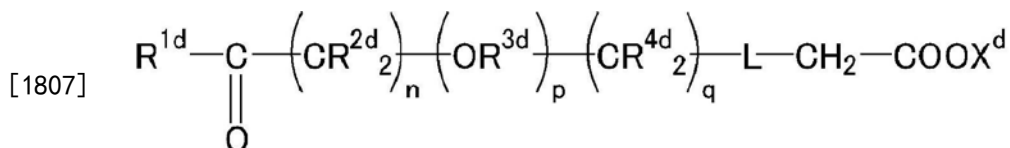
[1802] [化127]



[1804] (式中, $\text{R}^{1d} \sim \text{R}^{4d}$ 、 n 、 p 和 q 如上所述。 L 为单键、 $-\text{CO}_2-\text{B}-*$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-*$ 、 $-\text{CONR}^{6d}-\text{B}-*$ 、 $-\text{NR}^{6d}\text{CO}-\text{B}-*$ 、或者 $-\text{CO}-$ (其中不包括 $-\text{CO}_2-\text{B}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-$ 、 $-\text{CONR}^{6d}-\text{B}-$ 、 $-\text{NR}^{6d}\text{CO}-\text{B}-$ 中包含的羰基), B 为单键或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的亚烷基, R^{6d} 为H或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~4的烷基。*是指与式中的 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 键合的一侧)

[1805] 所示的化合物(20d)氧化,得到下述式:

[1806] [化128]



[1808] (式中, $\text{R}^{1d} \sim \text{R}^{4d}$ 、 n 、 p 、 q 和 X^d 如上所述。 L 为单键、 $-\text{CO}_2-\text{B}-*$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-*$ 、 $-\text{CONR}^{6d}-\text{B}-*$ 、 $-\text{NR}^{6d}\text{CO}-\text{B}-*$ 、或者 $-\text{CO}-$ (其中不包括 $-\text{CO}_2-\text{B}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-$ 、 $-\text{CONR}^{6d}-\text{B}-$ 、 $-\text{NR}^{6d}\text{CO}-\text{B}-$ 中包含的羰基), B 为单键或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的亚烷基, R^{6d} 为H或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~4的烷基。*是指与式中的 $-\text{CH}_2-\text{COOX}^d$ 键合的一侧)

[1809] 所示的化合物(21d)的工序。

[1810] 工序(21d)中的氧化可以通过使亚硝基化剂作用于化合物(20d)来实施。

[1811] 作为上述亚硝基化剂,可以使用亚硝酸钠、亚硝基硫酸和亚硝酸异戊酯等。

[1812] 相对于化合物(20d)1摩尔,上述亚硝基化剂可以按0.5摩尔~10摩尔的量使用。

[1813] 工序(21d)中的氧化可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,可以使用三氟乙酸、乙腈等。

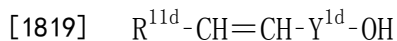
[1814] 作为工序(21d)中的氧化的温度,优选 $-78^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、更优选 $-20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 。

[1815] 作为工序(21d)中的氧化的压力,优选 $0 \sim 10\text{MPa}$ 、更优选 $0 \sim 1.0\text{MPa}$ 。

[1816] 作为工序(21d)中的氧化的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~24小时。

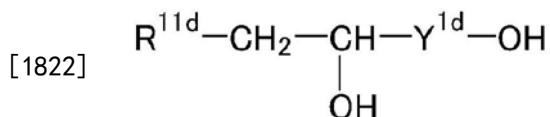
[1817] 化合物(10d)和化合物(20d)可以通过包括工序(101d)以及工序(102d)的制造方法来制造,其中,

[1818] 工序(101d)为将下述式:



[1820] (式中, R^{11d} 为H、具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基、或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的烷基,在碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环、也可以形成环。 Y^{1d} 为 $-(\text{CR}^{2d}_2)_n-$ 或 $-(\text{CR}^{2d}_2)_n-(\text{OR}^{3d})_p-(\text{CR}^{4d}_2)_q-\text{L}-\text{CH}_2-$ ($\text{R}^{2d} \sim \text{R}^{4d}$ 、 n 、 L 、 p 和 q 如上所述。 L 为单键、 $-\text{CO}_2-\text{B}-*$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-*$ 、 $-\text{CONR}^{6d}-\text{B}-*$ 、 $-\text{NR}^{6d}\text{CO}-\text{B}-*$ 、或者 $-\text{CO}-$ (其中不包括 $-\text{CO}_2-\text{B}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{B}-$ 、 $-\text{CONR}^{6d}-\text{B}-$ 、 $-\text{NR}^{6d}\text{CO}-\text{B}-$ 中包含的羰基), B 为单键或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的亚烷基, R^{6d} 为H或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~4的烷基。*是指与式中的 $-\text{CH}_2-$ 键合的一侧))所示的化合物(100d)羟基化,得到下述式:

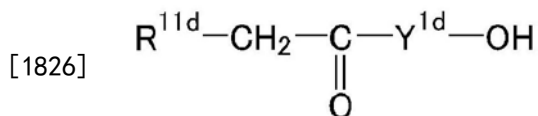
[1821] [化129]



[1823] (式中, $\text{R}^{11\text{d}}$ 和 $\text{Y}^{1\text{d}}$ 如上所述)所示的化合物(101d)的工序,

[1824] 工序(102d)为将化合物(101d)氧化,得到下述式:

[1825] [化130]



[1827] (式中, $\text{R}^{11\text{d}}$ 和 $\text{Y}^{1\text{d}}$ 如上所述)所示的化合物(102d)的工序。

[1828] 作为 $\text{R}^{11\text{d}}$ 的上述烷基优选不包含羰基。

[1829] 作为 $\text{R}^{11\text{d}}$ 的上述烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[1830] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[1831] 作为 $\text{R}^{11\text{d}}$,优选H、具有或不具有取代基的碳原子数为1~9的直链状或支链状的烷基、或者具有或不具有取代基的碳原子数为3~9的环状的烷基,更优选H、不包含羰基的碳原子数为1~9的直链状或支链状的烷基或者不包含羰基的碳原子数为3~9的环状的烷基,进一步优选H、或者不具有取代基的碳原子数为1~9的直链状或支链状的烷基,进而更优选H、甲基(- CH_3)或乙基(- C_2H_5),特别优选H或甲基(- CH_3),最优选H。

[1832] 工序(101d)中的羟基化可以通过例如下述方法来实施:(1d)在氧气氛中使酞菁铁(II)(Fe(Pc))和硼氢化钠作用于化合物(100d)的方法;(2d)使异松蒎基硼烷(IpcBH_2)作用于化合物(100d)后,将所得到的中间体(二烷基硼)氧化的方法。

[1833] 方法(1d)中,酞菁铁(II)的量可以为催化剂量,相对于化合物(100d)1摩尔,可以按0.001摩尔~1.2摩尔的量使用。

[1834] 方法(1d)中,相对于化合物(100d)1摩尔,硼氢化钠可以按0.5摩尔~20摩尔的量使用。

[1835] 方法(1d)的反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,可以举出醚、卤代烃、芳香族烃、腈、含氮极性有机化合物等。

[1836] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[1837] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

[1838] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。

[1839] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。

[1840] 作为上述含氮极性有机化合物,可以举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等,其中优选N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮。

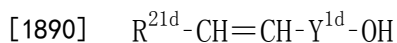
- [1841] 作为方法(1d)的反应的温度,优选 -78°C ~ 200°C 、更优选 0 ~ 150°C 。
- [1842] 作为方法(1d)的反应的的压力,优选 0 ~ 5.0MPa 、更优选 0.1MPa ~ 1.0MPa 。
- [1843] 作为方法(1d)的反应的时间,优选 0.1 小时~ 72 小时、更优选 0.1 小时~ 48 小时。
- [1844] 方法(2d)中,相对于化合物(100d)1摩尔,异松蒎基硼烷可以按 1.0 摩尔~ 10.0 摩尔的量使用。
- [1845] 化合物(100d)与异松蒎基硼烷的反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,可以举出醚、卤代烃、芳香族烃等。
- [1846] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。
- [1847] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。
- [1848] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。
- [1849] 作为化合物(100d)与异松蒎基硼烷的反应的的温度,优选 -78°C ~ 200°C 、更优选 0 ~ 150°C 。
- [1850] 作为化合物(100d)与异松蒎基硼烷的反应的的压力,优选 0 ~ 5.0MPa 、更优选 0.1MPa ~ 1.0MPa 。
- [1851] 作为化合物(100d)与异松蒎基硼烷的反应的时间,优选 0.1 小时~ 72 小时、更优选 0.1 小时~ 48 小时。
- [1852] 方法(2d)中的氧化可以通过使氧化剂作用于上述中间体来实施。作为上述氧化剂,可以举出过氧化氢。相对于上述中间体1摩尔,上述氧化剂可以按 0.7 摩尔~ 10 摩尔的量使用。
- [1853] 方法(2d)中的氧化可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,可以举出水、甲醇、乙醇等,其中优选水。
- [1854] 作为方法(2d)中的氧化的温度,优选 0 ~ 100°C 、更优选 0 ~ 80°C 。
- [1855] 作为方法(2d)中的氧化的压力,优选 0 ~ 5.0MPa 、更优选 0.1MPa ~ 1.0MPa 。
- [1856] 作为方法(2d)中的氧化的时间,优选 0.1 小时~ 72 小时、更优选 0.1 小时~ 48 小时。
- [1857] 工序(102d)中,作为将化合物(101d)氧化的方法,可以举出例如:(a)使用琼斯试剂($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$)的方法(琼斯氧化);(b)使用戴斯-马丁过碘烷(DMP)的方法(戴斯-马丁氧化);(c)使用氯铬酸吡啶鎓(PCC)的方法;(d)在 NiCl_2 等镍化合物的存在下使漂白剂(NaOCl 的约 5 ~ 6% 水溶液)起作用的方法;(e)在 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ 等铝催化剂的存在下使醛、酮等氢受体起作用的方法(沃式氧化)。
- [1858] 工序(102d)中的氧化可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选水和有机溶剂,可以举出水、酮、醚、卤代烃、芳香族烃、腈等。
- [1859] 作为上述酮,可以举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、二丙酮醇等,其中优选丙酮。
- [1860] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。
- [1861] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

- [1862] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。
- [1863] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。
- [1864] 作为工序(102d)中的氧化的温度,优选-78℃~200℃,可以根据所采用的方法适宜地选择。
- [1865] 作为工序(102d)中的氧化的压力,优选0~5.0MPa,可以根据所采用的方法适宜地选择。
- [1866] 作为工序(102d)中的氧化的时间,优选0.1小时~72小时,可以根据所采用的方法适宜地选择。
- [1867] 化合物(10d)和化合物(20d)还可通过包括工序(201d)的制造方法来制造,其中,
- [1868] 工序(201d)为将下述式:
- [1869] [化131]
- [1870]
$$\begin{array}{c} \text{R}^{1\text{d}}-\text{C}-\text{Y}^{1\text{d}}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{CR}^{101\text{d}}_2 \end{array}$$
- [1871] (式中,R^{1d}和Y^{1d}如上所述。R^{101d}为有机基团)所示的化合物(200d)臭氧分解,得到下述式:
- [1872] [化132]
- [1873]
$$\begin{array}{c} \text{R}^{1\text{d}}-\text{C}-\text{Y}^{1\text{d}}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$$
- [1874] (式中,R^{1d}和Y^{1d}如上所述)所示的化合物(201d)的工序。
- [1875] 作为R^{101d},优选碳原子数为1~20的烷基。2个R^{101d}可以相同、也可以不同。
- [1876] 工序(201d)中的臭氧分解可以通过使臭氧作用于化合物(200d)后利用还原剂进行后处理来实施。
- [1877] 臭氧可以通过氧气中的无声放电而产生。
- [1878] 作为上述后处理中使用的还原剂,可以举出锌、二甲硫醚、硫脲、膦类等,其中优选膦类。
- [1879] 工序(201d)中的臭氧分解可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选水和有机溶剂,可以举出水、醇、羧酸类、醚、卤代烃、芳香族烃等。
- [1880] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。其中优选甲醇、乙醇。
- [1881] 作为上述羧酸类,可以举出乙酸、丙酸等。其中优选乙酸。
- [1882] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。
- [1883] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。
- [1884] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。
- [1885] 作为工序(201d)中的臭氧分解的温度,优选-78℃~200℃、更优选0~150℃。
- [1886] 作为工序(201d)中的臭氧分解的压力,优选0~5.0MPa、更优选0.1MPa~1.0MPa。
- [1887] 作为工序(201d)中的臭氧分解的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~

48小时。

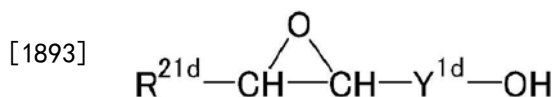
[1888] 化合物(10d)和化合物(20d)还可通过包括工序(301d)、工序(302d)以及工序(303d)的制造方法来制造,其中,

[1889] 工序(301d)为将下述式:



[1891] (式中, Y^{1d} 如上所述。 R^{21d} 为H、具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基、或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的烷基,碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环、也可以形成环)所示的化合物(300d)环氧化,得到下述式:

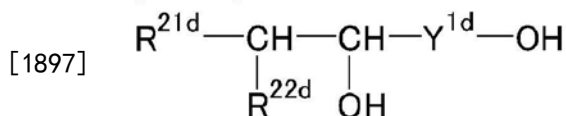
[1892] [化133]



[1894] (式中, R^{21d} 和 Y^{1d} 如上所述)所示的化合物(301d)的工序,

[1895] 工序(302d)为使化合物(301d)与 R^{22d}_2CuLi (R^{22d} 为具有或不具有取代基的碳原子数为1以上的直链状或支链状的烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数为3以上的环状的烷基,碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环、也可以形成环)所示的二烷基铜锂反应,得到下述式:

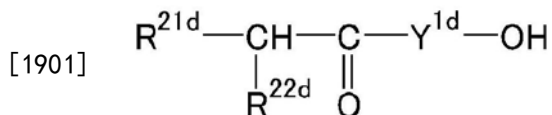
[1896] [化134]



[1898] (式中, R^{21d} 、 R^{22d} 和 Y^{1d} 如上所述)所示的化合物(302d)的工序,

[1899] 工序(303d)为将化合物(302d)氧化,得到下述式:

[1900] [化135]



[1902] (式中, R^{21d} 、 R^{22d} 和 Y^{1d} 如上所述)所示的化合物(303d)的工序。

[1903] 作为 R^{21d} 的上述烷基优选不包含羰基。

[1904] 作为 R^{21d} 的上述烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[1905] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[1906] 作为 R^{21d} ,优选H、具有或不具有取代基的碳原子数为1~8的直链状或支链状的烷基、或者具有或不具有取代基的碳原子数为3~8的环状的烷基,更优选H、不包含羰基的碳原子数为1~8的直链状或支链状的烷基或者不包含羰基的碳原子数为3~8的环状的烷基,进一步优选H、或者不具有取代基的碳原子数为1~8的直链状或支链状的烷基,特别优选H或甲基(-CH₃),最优选H。

[1907] 作为 R^{22d} 的上述烷基优选不包含羰基。

[1908] 作为 R^{22d} 的上述烷基中,与碳原子键合的氢原子的75%以下可以被卤原子取代、50%以下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[1909] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[1910] 作为 R^{22d} ,优选具有或不具有取代基的碳原子数为1~9的直链状或支链状的烷基、或者具有或不具有取代基的碳原子数为3~9的环状的烷基,更优选不包含羰基的碳原子数为1~9的直链状或支链状的烷基或者不包含羰基的碳原子数为3~9的环状的烷基,进一步优选不具有取代基的碳原子数为1~9的直链状或支链状的烷基,特别优选甲基(-CH₃)或乙基(-C₂H₅),最优选甲基(-CH₃)。

[1911] 2个 R^{22d} 可以相同、也可以不同。

[1912] R^{21d} 和 R^{22d} 的碳原子数合计优选为1~7、更优选为1~2、最优选为1。

[1913] 工序(301d)中的环氧化可以通过使环氧化剂作用于化合物(300d)来实施。

[1914] 作为上述环氧化剂,可以举出间氯过苯甲酸(m-CPBA)、过苯甲酸、过氧化氢、叔丁基过氧化氢等过酸、二甲基双环氧乙烷、甲基三氟甲基双环氧乙烷等,其中优选过酸,更优选间氯过苯甲酸。

[1915] 相对于化合物(300d)1摩尔,上述环氧化剂可以按0.5摩尔~10.0摩尔的量使用。

[1916] 工序(301d)中的环氧化可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,可以举出酮、醚、卤代烃、芳香族烃、腈、吡啶、含氮极性有机化合物、二甲基亚砜等,其中优选二氯甲烷。

[1917] 作为上述酮,可以举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、二丙酮醇等,其中优选丙酮。

[1918] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[1919] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

[1920] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。

[1921] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。

[1922] 作为上述含氮极性有机化合物,可以举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等,其中优选N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮。

[1923] 作为工序(301d)中的环氧化的温度,优选-78℃~200℃、更优选-40℃~150℃。

[1924] 作为工序(301d)中的环氧化的压力,优选0~5.0MPa、更优选0.1MPa~1.0MPa。

[1925] 作为工序(301d)中的环氧化的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。

[1926] 工序(302d)中,相对于化合物(301d)1摩尔,上述二烷基铜锂可以按0.5摩尔~10.0摩尔的量使用。

[1927] 工序(302d)的反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,可以举出醚、卤代烃、芳香族烃等。

[1928] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选

二乙醚、四氢呋喃。

[1929] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

[1930] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。

[1931] 作为工序(302d)的反应的温度,优选 $-78^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $-40^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

[1932] 作为工序(302d)的反应的压强,优选 $0\sim 5.0\text{MPa}$ 、更优选 $0.1\text{MPa}\sim 1.0\text{MPa}$ 。

[1933] 作为工序(302d)的反应的时间,优选0.1小时 \sim 72小时、更优选0.1小时 \sim 48小时。

[1934] 工序(303d)中,作为将化合物(302d)氧化的方法,可以举出例如:(a)使用琼斯试剂($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$)的方法(琼斯氧化);(b)使用戴斯-马丁过碘烷(DMP)的方法(戴斯-马丁氧化);(c)使用氯铬酸吡啶鎓(PCC)的方法;(d)在 NiCl_2 等镍化合物的存在下使漂白剂(NaOCl 的约5 \sim 6%水溶液)起作用的方法;(e)在 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ 等铝催化剂的存在下使醛、酮等氢受体起作用的方法(沃式氧化)。

[1935] 工序(303d)中的氧化可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选水和有机溶剂,可以举出水、酮、醇、醚、卤代烃、芳香族烃、腈等。

[1936] 作为上述酮,可以举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、二丙酮醇等,其中优选丙酮。

[1937] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。其中优选甲醇、乙醇。

[1938] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[1939] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

[1940] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。

[1941] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。

[1942] 作为工序(303d)中的氧化的温度,优选 $-78^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,可以根据所采用的方法适宜地选择。

[1943] 作为工序(303d)中的氧化的压强,优选 $0\sim 5.0\text{MPa}$,可以根据所采用的方法适宜地选择。

[1944] 作为工序(303d)中的氧化的时间,优选0.1小时 \sim 72小时,可以根据所采用的方法适宜地选择。

[1945] 化合物(10d)和化合物(20d)还可通过包括工序(401d)的制造方法来制造,其中,

[1946] 工序(401d)为将下述式:

[1947] $\text{R}^{11\text{d}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Y}^{1\text{d}}-\text{OH}$

[1948] (式中, $\text{R}^{11\text{d}}$ 和 $\text{Y}^{1\text{d}}$ 如上所述)所示的化合物(100d)氧化,得到下述式:

[1949] [化136]

[1950]
$$\text{R}^{11\text{d}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{Y}^{1\text{d}}-\text{OH}$$

[1951] (式中, $\text{R}^{11\text{d}}$ 和 $\text{Y}^{1\text{d}}$ 如上所述)所示的化合物(401d)的工序。

[1952] 工序(401d)中的氧化可以通过在水和钨化合物的存在下使氧化剂作用于化合物

(100d) 来实施。

[1953] 作为上述氧化剂,可以举出氯化铜、乙酸铜、氰化铜、三氟甲烷硫醇铜等一价或二价的铜盐、氯化铁、乙酸铁、氰化铁、三氟甲烷硫醇铁、六氰基铁等铁盐、1,4-苯醌、2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌、四氯-1,2-苯醌、四氯-1,4-苯醌等苯醌类、 H_2O_2 、 MnO_2 、 $KMnO_4$ 、 RuO_4 、间氯过苯甲酸、氧等。其中优选铜盐、铁盐、苯醌类,更优选氯化铜、氯化铁、1,4-苯醌。

[1954] 相对于化合物(100d)1摩尔,上述氧化剂可以按0.001摩尔~10摩尔的量使用。

[1955] 相对于化合物(100d)1摩尔,上述水可以按0.5摩尔~1000摩尔的量使用。

[1956] 作为上述钼化合物,可以举出二氯化钼。上述钼化合物的量可以为催化剂量,相对于化合物(100d)1摩尔,可以按0.0001摩尔~1.0摩尔的量使用。

[1957] 工序(401d)中的氧化可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,可以举出水、酯、脂肪族烃、芳香族烃、醇、羧酸类、醚、卤代烃、含氮极性有机化合物、腈、二甲基亚砜、环丁砜。

[1958] 作为上述酯,可以举出乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA;别名1-甲氧基-2-乙酰氧基丙烷)等,其中优选乙酸乙酯。

[1959] 作为上述脂肪族烃,可以举出己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、矿物精油等,其中优选环己烷、庚烷。

[1960] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。

[1961] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。

[1962] 作为上述羧酸类,可以举出乙酸、丙酸等。其中优选乙酸。

[1963] 作为上述醚,可以举出二乙醚、四氢呋喃、二氧六环、二乙二醇二乙醚等,其中优选二乙醚、四氢呋喃。

[1964] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

[1965] 作为上述含氮极性有机化合物,可以举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等,其中优选N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮。

[1966] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等,其中优选乙腈。

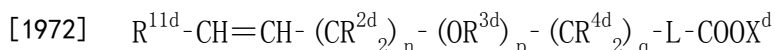
[1967] 作为工序(401d)中的氧化的温度,优选 $-78^{\circ}C \sim 200^{\circ}C$ 、更优选 $-20^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ 。

[1968] 作为工序(401d)中的氧化的压力,优选0~10MPa、更优选0.1MPa~5.0MPa。

[1969] 作为工序(401d)中的氧化的时间,优选0.1小时~72小时、更优选0.1小时~48小时。

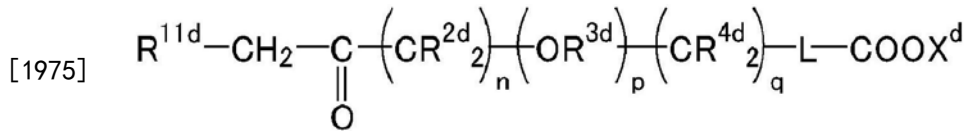
[1970] 表面活性剂(d)还可通过包括工序(31d)的制造方法来制造,其中,

[1971] 工序(31d)为将下述式:



[1973] (式中, $R^{2d} \sim R^{4d}$ 、 R^{11d} 、n、p、q和 X^d 如上所述。L为单键、 $-CO_2-B-*$ 、 $-OCO-B-*$ 、 $-CONR^{6d}-B-*$ 、 $-NR^{6d}CO-B-*$ 、或者 $-CO-$ (其中不包括 $-CO_2-B-$ 、 $-OCO-B-$ 、 $-CONR^{6d}-B-$ 、 $-NR^{6d}CO-B-$ 中包含的羰基),B为单键或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~10的亚烷基, R^{6d} 为H或者具有或不具有取代基的碳原子数为1~4的烷基。上述亚烷基更优选碳原子数为1~5。另外,上述 R^{6d} 更优选为H或甲基。*是指与式中的 $-COOX^d$ 键合的一侧)所示的化合物(30d)氧化,得到下述式:

[1974] [化137]



[1976] ($R^{2d}\sim R^{4d}$ 、L、 R^{11d} 、n、p、q和 X^d 如上所述)所示的化合物(31d)的工序。

[1977] 工序(31d)中的氧化可以通过在水和钯化合物的存在下使氧化剂作用于化合物(30d)来实施,可以采用与工序(401d)中的氧化同样的条件。

[1978] 在上述任一制造方法中,在各工序终止后,均可蒸馏除去溶剂或实施蒸馏、精制等,提高所得到的化合物的纯度。另外,所得到的化合物是 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 等 X^d 为H的化合物的情况下,可以通过与碳酸钠、氨等碱接触而将这些基团转换成盐形式。

[1979] 本发明的除去方法中,上述烃系表面活性剂可以同时使用2种以上。

[1980] 作为上述烃系表面活性剂,优选选自由上述式(a)所示的表面活性剂(a)、上述式(b)所示的表面活性剂(b)、以及上述式(c)所示的表面活性剂(c)、上述式(d)所示的表面活性剂(d)组成的组中的至少一种。

[1981] 本发明的除去方法中,由于排水中含有来自磺酸型的表面活性剂的含硫杂质,因此烃系表面活性剂特别优选为羧酸型烃系表面活性剂。

[1982] 作为上述羧酸型烃系表面活性剂,可以举出具有羧基或羧基的氢原子被上述式(a)中的M(金属原子、 NR^{11}_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓)等所取代的基团的物质。例如,在上述烃系表面活性剂中,可以使用具有羧基或羧基的氢原子被上述式(a)中的M(M与上述相同)所取代的基团的烃系表面活性剂。

[1983] 作为上述羧酸型烃系表面活性剂,优选选自由上述化合物(a)、上述式(1)所示的表面活性剂(1)中式(1)的A为 $-COOM$ 的化合物、上述式(c)所示的表面活性剂(c)、以及上述式(d)所示的表面活性剂(d)组成的组中的至少一种。作为羧酸型烃系表面活性剂,特别优选上述化合物(a)。

[1984] 以上对实施方式进行了说明,但可理解的是,能够在不脱离权利要求书的主旨和范围的情况下对方式及详细情况进行多种变更。

[1985] 实施例

[1986] 接着举出实验例对本发明进行说明,但本发明并不由该实验例限定。

[1987] 实验例的各数值通过以下的方法进行测定。

[1988] 平均一次粒径(nm)

[1989] 将PTFE水性分散液用水稀释至固体成分含量达到0.15质量%为止,测定550nm的投射光相对于所得到的稀释乳液的单位长度的透过率、以及利用透射型电子显微镜照片测定定向径而确定的数量基准长度平均一次粒径,制作校正曲线。使用该校正曲线由各试样的550nm的投射光的实测透过率来确定PTFE水性分散液中的PTFE颗粒的平均一次粒径。

[1990] PTFE固体成分含量(质量%)

[1991] 将PTFE水性分散液1g在鼓风干燥机中在150℃、60分钟的条件下进行干燥,以百分数来表示加热残余物的质量相对于水性分散液的质量(1g)的比例,采用所得到的值作为PTFE固体成分含量(质量%)。

- [1992] 标准比重 (SSG)
- [1993] 使用依据ASTM D4895-89成型出的样品,通过依据ASTM D-792的水置换法进行测定。
- [1994] 通式(1)或(2)所示的化合物的含量
- [1995] 使用液相色谱质谱分析法在下述条件下进行测定。
- [1996] [通式(1)所示的化合物的含量测定方法]
- [1997] 从水性分散液中的提取
- [1998] 测定水性分散液的固体成分,在100mL螺口管中称量相当于PTFE固体成分0.5g的量的水性分散液。之后按照与水性分散液中包含的水合在一起,提取溶剂为40g (43.14mL)的水/甲醇=50/50vol%的方式加入水和甲醇。之后充分振荡直至沉析为止。去除固体成分,将液相在4000rpm进行1小时离心分离,提取包含通式(1)所示的化合物的上层清液。
- [1999] 从粉末中的提取
- [2000] 向粉末1g中加入甲醇10g (12.6mL),进行60分钟的超声波处理,提取包含通式(1)所示的化合物的上层清液。
- [2001] 提取液中包含的通式(1)所示的化合物的含量测定
- [2002] 通过将提取液中包含的通式(1)所示的化合物的含量换算成全氟辛酸来求出。
- [2003] 全氟辛酸的校正曲线
- [2004] 制备5种水平的1ng/mL~100ng/mL的浓度已知的全氟辛酸的甲醇标准溶液,使用液相色谱质谱仪(Waters,LC-MS ACQUITY UPLC/TQD)进行测定。使用一次近似由各样品浓度和峰的积分值通过下述关系式(1)求出a、b。
- [2005] $A=a \times X+b$ (1)
- [2006] A:全氟辛酸的峰面积
- [2007] X:全氟辛酸的浓度 (ng/mL)
- [2008] 测定设备构成和LC-MS测定条件
- [2009] [表1]

LC 部	
装置	Waters 公司制造 Acquity UPLC
柱	Waters 公司制造 Acquity UPLC BEH C18 1.7mm(2.1×50mm)
流动相	A CH ₃ CN B 20mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O
	0→1.5 分钟 A:B=10:90
	1.5→8.5 分钟 A:B=10:90→A:B=90:10 线性梯度
	8.5→10 分钟 A:B=90:10
流量	0.4mL/分钟
柱温	40℃
试样注入量	5μL
MS 部	
装置	TQ 检测器
测定模式	MRM(多反应监测)
离子化法	电喷雾电离 负离子模式

[2011] MRM测定参数

[2012] [表2]

	化合物	前体	产物
[2013]	全氟辛酸	413	369

[2014] 提取液中包含的碳原子数为4以上、20以下的通式(1)所示的化合物的含量

[2015] 使用液相色谱质谱仪测定碳原子数为4以上20以下的通式(1)所示的化合物。对于所提取的液相,使用MRM法求出各碳原子数的通式(1)所示的化合物的峰面积。

[2016] MRM测定参数

[2017] [表3]

[2018] 表3

	化合物名	碳原子数	前体	产物
	(H-(CF ₂) ₃ -COO) M ¹	4	195	131
	(H-(CF ₂) ₄ -COO) M ¹	5	245	181
	(H-(CF ₂) ₅ -COO) M ¹	6	295	231
	(H-(CF ₂) ₆ -COO) M ¹	7	345	281
	(H-(CF ₂) ₇ -COO) M ¹	8	395	331
	(H-(CF ₂) ₈ -COO) M ¹	9	445	381
	(H-(CF ₂) ₉ -COO) M ¹	10	495	431
[2019]	(H-(CF ₂) ₁₀ -COO) M ¹	11	545	481
	(H-(CF ₂) ₁₁ -COO) M ¹	12	595	531
	(H-(CF ₂) ₁₂ -COO) M ¹	13	645	581
	(H-(CF ₂) ₁₃ -COO) M ¹	14	695	631
	(H-(CF ₂) ₁₄ -COO) M ¹	15	745	681
	(H-(CF ₂) ₁₅ -COO) M ¹	16	795	731
	(H-(CF ₂) ₁₆ -COO) M ¹	17	845	781
	(H-(CF ₂) ₁₇ -COO) M ¹	18	895	831
	(H-(CF ₂) ₁₈ -COO) M ¹	19	945	881
	(H-(CF ₂) ₁₉ -COO) M ¹	20	995	931

[2020] 提取液中的碳原子数为(m+1)的通式(1)所示的化合物的含量使用下述式(3)计算出。式(3)的a、b由式(1)求出。

$$[2021] \quad X_{Cm} = ((AC_m - b) / a) \times ((50 \times m + 45) / 413) \quad (3)$$

[2022] X_{Cm}:提取溶液中的碳原子数为(m+1)的通式(1)所示的化合物的含量(ng/mL)

[2023] AC_m:提取溶液中的碳原子数为(m+1)的通式(1)所示的化合物的峰面积

[2024] 该测定中的定量限为1ng/mL。

[2025] 水性分散液中包含的碳原子数为(m+1)的通式(1)所示的化合物的含量

[2026] 水性分散液中包含的碳原子数为(m+1)的通式(1)所示的化合物的含量由下述式(5)求出。

$$[2027] \quad Z_{Cm} = X_{Cm} \times 86.3 \quad (5)$$

[2028] Z_{Cm}:水性分散液中包含的碳原子数为(m+1)的通式(1)所示的化合物的含量(ppb, 相对于PTFE)

[2029] 粉末中包含的碳原子数为(m+1)的通式(1)所示的化合物的含量

- [2030] 粉末中包含的碳原子数为(m+1)的通式(1)所示的化合物的含量由下述式(4)求出。
- [2031] $Y_{Cm} = X_{Cm} \times 12.6$ (4)
- [2032] Y_{Cm} :粉末中包含的碳原子数为(m+1)的通式(1)所示的化合物的含量(ppb,相对于PTFE)
- [2033] [通式(2)所示的化合物的含量测定方法]
- [2034] 从水性分散液中的提取
- [2035] 测定水性分散液的固体成分含量,在100mL螺口管中称量相当于PTFE固体成分0.5g的量的水性分散液。之后按照与水性分散液中包含的水合在一起,提取溶剂为40g(43.14mL)的水/甲醇=50/50vol%的方式加入水和甲醇。之后充分振荡直至沉析为止。去除固体成分,将液相在4000rpm进行1小时离心分离,提取包含通式(2)所示的化合物的上层清液。
- [2036] 从粉末中的提取
- [2037] 向粉末1g中加入甲醇10g(12.6mL),进行60分钟的超声波处理,提取包含通式(2)所示的化合物的上层清液。
- [2038] 提取液中包含的通式(2)所示的化合物的含量测定
- [2039] 提取液中包含的通式(2)所示的化合物的含量换算成全氟辛烷磺酸来求出。
- [2040] 全氟辛烷磺酸的校正曲线
- [2041] 制备5种水平的1ng/mL~100ng/mL的浓度已知的全氟辛烷磺酸的甲醇标准溶液,使用液相色谱质谱仪(Waters,LC-MS ACQUITY UPLC/TQD)进行测定。使用一次近似由各样品浓度和峰的积分值通过下述关系式(1)求出a、b。
- [2042] $A = a \times X + b$ (1)
- [2043] A:全氟辛烷磺酸的峰面积
- [2044] X:全氟辛烷磺酸的浓度(ng/mL)
- [2045] 测定设备构成和LC-MS测定条件
- [2046] [表4]

LC 部							
装置	Waters 公司制造 Acquity UPLC						
柱	Waters 公司制造 Acquity UPLC BEH C18 1.7mm(2.1×50mm)						
流动相	A CH ₃ CN B 20mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O						
	0→1.5 分钟 A:B=10:90						
	1.5→8.5 分钟 A:B=10:90→A:B=90:10 线性梯度						
	8.5→10 分钟 A:B=90:10						
流量	0.4mL/分钟						
柱温	40℃						
试样注入量	5μL						
MS 部							
装置	TQ 检测器						
测定模式	MRM(多反应监测)						
离子化法	电喷雾电离 负离子模式						
[2048]	MRM测定参数						
[2049]	[表5]						
[2050]	<table border="1"> <thead> <tr> <th>化合物</th> <th>前体</th> <th>产物</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>全氟辛酸磺酸</td> <td>499</td> <td>99</td> </tr> </tbody> </table>	化合物	前体	产物	全氟辛酸磺酸	499	99
化合物	前体	产物					
全氟辛酸磺酸	499	99					
[2051]	提取液中包含的碳原子数为4以上、20以下的通式(2)所示的化合物的含量						
[2052]	使用液相色谱质谱仪测定碳原子数为4以上20以下的通式(2)所示的化合物。对于所提取的液相,使用MRM法求出各碳原子数的通式(2)所示的化合物的峰面积。						
[2053]	MRM测定参数						
[2054]	[表6]						
[2055]	表6						

	化合物	碳原子数	前体	产物
	(H-(CF ₂) ₄ -SO ₃) M ²	4	281	99
	(H-(CF ₂) ₅ -SO ₃) M ²	5	331	99
	(H-(CF ₂) ₆ -SO ₃) M ²	6	381	99
	(H-(CF ₂) ₇ -SO ₃) M ²	7	431	99
	(H-(CF ₂) ₈ -SO ₃) M ²	8	481	99
	(H-(CF ₂) ₉ -SO ₃) M ²	9	531	99
	(H-(CF ₂) ₁₀ -SO ₃) M ²	10	581	99
[2056]	(H-(CF ₂) ₁₁ -SO ₃) M ²	11	631	99
	(H-(CF ₂) ₁₂ -SO ₃) M ²	12	681	99
	(H-(CF ₂) ₁₃ -SO ₃) M ²	13	731	99
	(H-(CF ₂) ₁₄ -SO ₃) M ²	14	781	99
	(H-(CF ₂) ₁₅ -SO ₃) M ²	15	831	99
	(H-(CF ₂) ₁₆ -SO ₃) M ²	16	881	99
	(H-(CF ₂) ₁₇ -SO ₃) M ²	17	931	99
	(H-(CF ₂) ₁₈ -SO ₃) M ²	18	981	99
	(H-(CF ₂) ₁₉ -SO ₃) M ²	19	1031	99
	(H-(CF ₂) ₂₀ -SO ₃) M ²	20	1081	99

[2057] 提取液中的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的含量使用下述式(3)算出。式(3)的a、b由式(1)求出。

$$[2058] \quad X_{Sn} = ((A_{Sn}-b)/a) \times ((50 \times n + 81) / 499) \quad (3)$$

[2059] X_{Sn}:提取溶液中的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的含量 (ng/mL)

[2060] A_{Sn}:提取溶液中的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的峰面积

[2061] 该测定中的定量限为1ng/mL。

[2062] 水性分散液中包含的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的含量

[2063] 水性分散液中包含的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的含量由下述式(5)求出。

$$[2064] \quad Z_{Sn} = X_{Sn} \times 86.3 \quad (5)$$

[2065] Z_{Sn}:水性分散液中包含的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的含量(ppb,相对于PTFE)

[2066] 粉末中包含的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的含量

[2067] 粉末中包含的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的含量由下述式(4)求出。

$$[2068] \quad Y_{Sn} = X_{Sn} \times 12.6 \quad (4)$$

[2069] Y_{Sn}:粉末中包含的碳原子数为n的通式(2)所示的化合物的含量(ppb,相对于PTFE)

[2070] 合成例1

[2071] 将10-氧代十一烷酸(1.8g)加入到1.0MKOH水中,蒸馏除去水,得到10-氧代十一烷酸钾(2.2g)。

[2072] 所得到的10-氧代十一烷酸钾(以下称为表面活性剂B)的光谱数据如下所示。

[2073] ¹H-NMR (CDCl₃) δ_{ppm}: 1.04 (m, 8H)、1.30-1.32 (m, 4H)、1.89-2.01 (m, 5H)、2.27-2.33 (t, J=7.6, 4H)

[2074] 合成例2

[2075] 向内容积1L的玻璃制高压釜中加入550g的去离子脱气水、30g的石蜡、0.0145g的表面活性剂B。将反应器密闭,将体系内用氮气进行置换,去除氧。将反应器升温至70℃,向反应器中填充TFE,使反应器为0.78MPa。投入作为聚合引发剂的过硫酸铵(APS) 0.110g。按照反应压力固定为0.78MPa的方式投入TFE。在投入50g的TFE时,停止搅拌,进行脱压至反应器达到大气压为止。将水性分散液由反应器中取出,冷却后,分离石蜡,得到PTFE水性分散液B。所得到的PTFE水性分散液B中包含的颗粒的平均一次粒径为216nm。另外,所得到的PTFE水性分散液B的固体成分含量为8.2质量%。

[2076] 对所得到的PTFE水性分散液B的通式(1)和(2)所示的化合物的含量进行测定。将结果示于下述表7。

[2077] 制备例1

[2078] 向合成例2中得到的PTFE水性分散液B中加入去离子水,将比重(25℃)调整为1.080。向具备锚型搅拌桨和挡板的内容量为6L的玻璃制沉析槽中加入比重调整后的PTFE水性分散液B 2.5L,进行温度调节使内温达到34℃。调节后立即添加硝酸(10%) 16g并同时以搅拌速度500rpm开始搅拌。搅拌开始后,确认水性分散液经浆料状态形成了湿润PTFE粉末,进一步继续搅拌1分钟。

[2079] 接着,过滤出湿润PTFE粉末,将湿润PTFE粉末和去离子水2.5L投入到沉析槽内,调整为25℃,以搅拌速度500rpm对聚合物粉末进行清洗,将操作反复进行2次。清洗后,过滤出湿润PTFE粉末,在150℃的热风循环式干燥机内静置18小时使其干燥,得到PTFE粉末。

[2080] 所得到的PTFE粉末的SSG为2.261。由此可知,所得到的PTFE为高分子量PTFE。

[2081] 对所得到的PTFE粉末的通式(1)和(2)所示的化合物的含量进行测定。将结果示于下述表7。

[2082] [表7]

[2083]

			合成例 2 PTFE 水性分散液	制备例 1 PTFE 粉末
通 式 (2) 的 含 量	n=4	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下
	n=6	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下
	n=8	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下
	n=10	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下
	n=12	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下
	n=14	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下
	n=16	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下
	n=18	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下
	n=20	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下
通 式 (1) 的 含 量	m=3	ppb/PTFE	8.3E+04	定量限以下
	m=5	ppb/PTFE	9.3E+04	定量限以下
	m=7	ppb/PTFE	6.6E+04	定量限以下
	m=9	ppb/PTFE	9.0E+03	定量限以下
	m=11	ppb/PTFE	4.4E+02	定量限以下
	m=13	ppb/PTFE	1.1E+02	定量限以下
	m=15	ppb/PTFE	8.7E+01	1.7E+01
	m=17	ppb/PTFE	1.8E+03	3.9E+02
	m=19	ppb/PTFE	1.9E+03	4.1E+02
	总量	ppb/PTFE	2.5E+05	8.2E+02

[2084] n为5、7、9、11、13、15、17和19、m为4、6、8、10、12、14、16和18的峰为定量限以下。

[2085] 关于定量限,水性分散液的情况为86ppb,粉末的情况为13ppb。

[2086] 本发明中,表中的“E”表示指数。例如,“8.3E+04”表示 8.3×10^4 。

[2087] 如表1所示,可知:在通过使用烃系表面活性剂的聚合得到含氟聚合物的情况下,含氟聚合物的水性分散液中存在通式(1)所示的含氟化合物。若由水性分散液回收含氟聚合物,则产生含有通式(1)所示的含氟化合物的排水。通过使这种含氟聚合物制造工序中生成的排水与吸附剂接触,能够将排水中的通式(1)所示的含氟化合物从排水中除去。

[2088] 以下,采用使用了模型水溶液(包含通式(1)所示的含氟化合物的水溶液)的实验例,对本发明的除去方法进行说明。

[2089] 基于吸附处理的 $\text{H}-(\text{CF}_2)_6-\text{COOH}$ 和 $\text{H}-(\text{CF}_2)_8-\text{COOH}$ 的除去率使用液相色谱质谱分析法在下述条件下进行测定。

[2090] 测定设备构成和LC-MS测定条件

[2091] [表8]

LC 部	
装置	Waters 公司制造 Acquity UPLC
柱	Waters 公司制造 Acquity UPLC BEH C18 1.7mm(2.1×50mm)
流动相	A CH ₃ CN B 20mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O
	0→1.5 分钟 A:B=10:90
	1.5→8.5 分钟 A:B=10:90→A:B=90:10 线性梯度
	8.5→10 分钟 A:B=90:10
流量	0.4mL/分钟
柱温	40℃
试样注入量	5μL

MS 部	
装置	TQ 检测器
测定模式	MRM(多反应监测)
离子化法	电喷雾电离 负离子模式

[2093] MRM测定参数

[2094] [表9]

	化合物	前体	产物
[2095]	H-(CF ₂) ₆ -COOH	345	281
	H-(CF ₂) ₈ -COOH	445	381

[2096] H-(CF₂)₆-COOH的除去率X_{C7}%由式(6)求出。

[2097] $X_{C7} = (1 - (A_{C7}/B_{C7})) \times 100$ 式(6)

[2098] A_{C7}:吸附处理后样品中包含的H-(CF₂)₆-COOH的峰面积

[2099] B_{C7}:吸附处理前样品中包含的H-(CF₂)₆-COOH的峰面积

[2100] H-(CF₂)₈-COOH的除去率X_{C9}%由式(7)求出。

[2101] $X_{C9} = (1 - (A_{C9}/B_{C9})) \times 100$ 式(7)

[2102] A_{C9}:吸附处理后样品中包含的H-(CF₂)₈-COOH的峰面积

[2103] B_{C9}:吸附处理前样品中包含的H-(CF₂)₈-COOH的峰面积

[2104] 检测限以峰面积计为5以下。

[2105] 下述实验例中的通式(1)所示的含氟化合物的浓度如下所述。实验例中, 只要没有特别声明, 则“%”、“ppm”和“ppb”基于重量基准。

[2106] 实验例A

[2107] 将包含H(CF₂)₆COOH 5ppm和H(CF₂)₈COOH 5ppm的水溶液(水溶液A) 5g用水45g稀释后, 进行H(CF₂)₆COOH和H(CF₂)₈COOH(通式(1)所示的含氟化合物)的分析。将分析的结果示于表10的吸附处理前的栏中。

[2108] 实验例1

[2109] 作为模型水溶液, 在包含H(CF₂)₆COOH 5ppm和H(CF₂)₈COOH 5ppm的水溶液(水溶液A) 50g中加入作为吸附剂的阴离子交换树脂Amber jet IRA40020H(商品名、Organo公司制造) 1.5g, 使用shaking bath SB-20(AS-1制造)以180rpm(每分钟转速)搅拌3小时。搅拌停

止后,静置0.5小时,采集上层清液5g,用水45g稀释后,进行 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$ 和 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$ (通式(1)所示的含氟化合物)的分析。结果示于表10。

[2110] 实验例2

[2111] 将吸附剂的投料量变为6.5g,除此以外进行与实验例1同样的操作。

[2112] 结果示于表10。

[2113] 实验例3

[2114] 将吸附剂的投料量变为13.0g,除此以外进行与实验例1同样的操作。

[2115] 结果示于表10。

[2116] 实验例4

[2117] 将吸附剂变为阴离子交换树脂Purolite A300 (Purolite公司制造),除此以外进行与实验例1同样的操作。结果示于表10。

[2118] 实验例5

[2119] 将吸附剂的投料量变为6.5g,除此以外进行与实验例4同样的操作。

[2120] 结果示于表10。

[2121] 实验例6

[2122] 将吸附剂的投料量变为13.0g,除此以外进行与实验例4同样的操作。结果示于表10。

[2123] 实验例7

[2124] 将吸附剂变为阴离子交换树脂Purolite PFA694E (Purolite公司制造),除此以外进行与实验例1同样的操作。结果示于表10。

[2125] 实验例8

[2126] 将吸附剂的投料量变为6.5g,除此以外进行与实验例7同样的操作。

[2127] 结果示于表10。

[2128] 实验例9

[2129] 将吸附剂的投料量变为13.0g,除此以外进行与实验例7同样的操作。结果示于表10。

[2130] 实验例10

[2131] 将吸附剂变为合成吸附剂Amberlite XAD1180N (Organo公司制造、细孔径506Å、比表面积623m²/g),除此以外进行与实验例1同样的操作。结果示于表10。

[2132] 实验例11

[2133] 将吸附剂的投料量变为6.5g,除此以外进行与实验例10同样的操作。

[2134] 结果示于表10。

[2135] 实验例12

[2136] 将吸附剂的投料量变为13.0g,除此以外进行与实验例10同样的操作。结果示于表10。

[2137] 实验例13

[2138] 将吸附剂变为合成吸附剂Amberlite FPX66 (Organo公司制造、细孔径243Å、比表面积914m²/g),除此以外进行与实验例1同样的操作。结果示于表10。

[2139] 实验例14

[2140] 将吸附剂的投料量变为6.5g,除此以外进行与实验例13同样的操作。

[2141] 结果示于表10。

[2142] 实验例15

[2143] 将吸附剂的投料量变为13.0g,除此以外进行与实验例13同样的操作。结果示于表10。

[2144] [表10]

[2145]

	实验例 1	实验例 2	实验例 3	实验例 4	实验例 5	实验例 6	实验例 7	实验例 8	实验例 9	实验例 10	实验例 11	实验例 12	实验例 13	实验例 14	实验例 15
吸附剂	Amberlite IRA4002OH			Purolite A300			Purolite PFA694E			Amberlite XAD1180N			Amberlite FPX66		
细孔径	—			—			—			506			243		
比表面积	—			—			—			623			914		
吸附剂量	1.5	6.5	13.0	1.5	6.5	13.0	1.5	6.5	13.0	1.5	6.5	13.0	1.5	6.5	13.0
相对于水溶液A 1000g的吸附剂量	30	130	260	30	130	260	30	130	260	30	130	260	30	130	260
吸附处理前	1.5E+04			1.5E+04			1.5E+04			1.5E+04			1.5E+04		
吸附处理后	7.3E+01	检测限以下	检测限以下	2.9E+01	1.0E+01	检测限以下	4.0E+01	1.2E+01	检测限以下	9.8E-02	9.3E+01	1.9E+01	1.1E-03	1.3E+02	1.5E+01
基于吸附剂处理 的除去率	100	100	100	100	100	100	100	100	100	93	99	100	93	99	100
吸附处理前	1.2E+04			1.2E+04			1.2E+04			1.2E+04			1.2E+04		
吸附处理后	1.0E+01	6.9E+00	检测限以下	3.6E+01	1.0E+01	检测限以下	2.2E+01	6.9E+00	检测限以下	1.3E+02	2.8E+01	1.0E+01	1.3E-02	2.2E+01	1.6E+01
基于吸附剂处理 的除去率	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99	100	100	99	100	100

[2146] 实验例16

[2147] 作为模型水溶液,将包含 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$ 5ppm和 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$ 5ppm的水溶液5g用水45g稀释,制作出50g的水溶液(水溶液B)。在水溶液B中混合包含过硫酸铵2500ppm的水溶液1g,在80℃的恒温槽中加热处理7小时后,冷却到室温,进行 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$ 和 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$ 的浓度分析。结果示于表11。

[2148] [表11]

[2149] 表11

			实验例 16
[2150] 水溶液 B 中包含的 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$	APS 加热处理前	峰面积	1.5×10^4
	APS 加热处理后	峰面积	检测限以下
	基于 APS 加热处理的除去率	%	100
水溶液 B 中包含的 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$	APS 加热处理前	峰面积	1.2×10^4
	APS 加热处理后	峰面积	检测限以下
	基于 APS 加热处理的除去率	%	100

[2151] 由表11所示的结果推测,通过对模型水溶液进行利用过硫酸根离子的处理,模型水溶液中包含的含氟化合物变化成碳原子数减少的含氟化合物等。