(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5214945号
(P5214945)

(45)発行日　平成25年6月19日(2013.6.19)　(24)登録日　平成25年3月8日(2013.3.8)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 291/04	(2006.01)	C07C	291/04	CSP
C11D 1/75	(2006.01)	C11D	1/75	
B01F 17/38	(2006.01)	B01F	17/38	
C09K 3/18	(2006.01)	C09K	3/18	103

請求項の数 4　(全 21 頁)

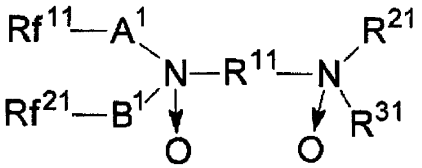
(21)出願番号　特願2007-274383 (P2007-274383)
(22)出願日　平成19年10月22日 (2007.10.22)
(65)公開番号　特開2009-102250 (P2009-102250A)
(43)公開日　平成21年5月14日 (2009.5.14)
審査請求日　平成22年7月20日 (2010.7.20)

(73)特許権者　000108030
ＡＧＣセイミケミカル株式会社
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎３丁目２番１０号
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100108578
弁理士　高橋　詔男
(74)代理人　100089037
弁理士　渡邊　隆
(74)代理人　100094400
弁理士　鈴木　三義
(74)代理人　100107836
弁理士　西　和哉
(74)代理人　100108453
弁理士　村山　靖彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】含フッ素化合物および界面活性剤組成物

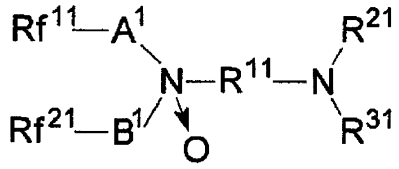
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下式（Ｉ）で表される含フッ素化合物。
【化１】



・・・(Ｉ)

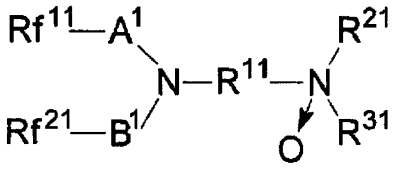
ただし、式（Ｉ）中、Rf^{11}およびRf^{21}がC_6F_{13}であり、A^1およびB^1が水酸基を有する炭素原子数２～４のアルキレン基であり、R^{11}が炭素原子数２または３のアルキレン基であり、R^{21}およびR^{31}が炭素原子数１～４のアルキル基である。
【請求項２】
請求項１に記載の含フッ素化合物を含有する界面活性剤組成物。
【請求項３】
下式（Ｉａ）で表される含フッ素化合物、および下式（Ｉｂ）で表される含フッ素化合物をさらに含有する、請求項２に記載の界面活性剤組成物。

【化２】



・・・（Ｉａ）

【化３】



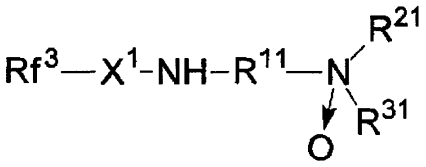
・・・（Ｉｂ）

ただし、式（Ｉａ）及び式（Ｉｂ）中の記号は前記式（Ｉ）における記号と同じ意味を示す。

【請求項４】

下式（ＩＩ）で表される含フッ素化合物をさらに含有する、請求項３に記載の界面活性剤組成物。

【化４】



・・・（ＩＩ）

ただし、式（ＩＩ）中、Ｒｆ^{3}がＣ$_{6}$Ｆ$_{13}$であり、Ｘ^{1}が水酸基を有する炭素原子数２～４のアルキレン基である。Ｒ^{11}、Ｒ^{21}、Ｒ^{31}は前記式（Ｉ）における記号と同じである。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、含フッ素化合物および界面活性剤組成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

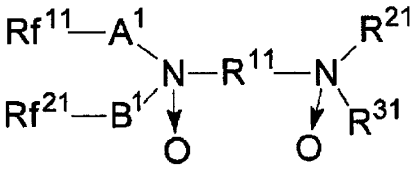
界面活性剤は、添加した液体の界面に集まって並び、該液体の表面張力を低下させることから、たとえば、浸透性を向上させる目的等で広く使用される。特に、含フッ素アルキル基を疎水基とした界面活性剤は、コーティング用組成物等に添加することで、優れた浸透性、濡れ性、およびレベリング性を示す。そのため、これまでに各種構造の含フッ素化合物を含有する界面活性剤組成物が示されている。

【０００３】

たとえば、レベリング剤や浸透剤等として用いられる界面活性剤組成物に含有される含フッ素化合物としては、アミンオキシドを有する含フッ素化合物が示されている（特許文献１）。

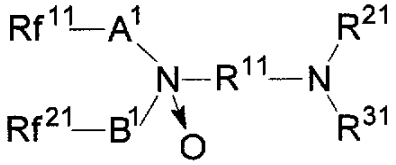
しかし、前記のような用途においては、より少ない使用量で高い性能を発現することが求められることから、より低濃度で優れた表面張力低下能を示す界面活性剤組成物が望まれている。

【特許文献１】特開２００３－１８３２４２号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
本発明は、低濃度でも優れた表面張力低下能を示す界面活性剤として有効な含フッ素化合物、および該含フッ素化合物を含有する界面活性剤組成物ならびに該含フッ素化合物を含有する組成物の製造方法を提供する。
また、本発明は、特に前記界面活性剤として有効な含フッ素化合物の原料として有効な含フッ素化合物を提供する。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
本発明は下式（Ｉ）で表される含フッ素化合物を提供する。
【化１】



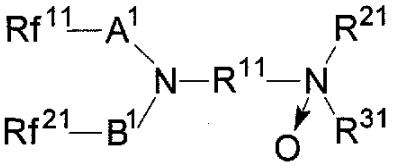
・・・（Ｉ）

ただし、式（Ｉ）中、Rf^{11}およびRf^{21}がC_6F_{13}であり、A^1およびB^1が水酸基を有する炭素原子数２～４のアルキレン基であり、R^{11}が炭素原子数２または３のアルキレン基であり、R^{21}およびR^{31}が炭素原子数１～４のアルキル基である。
【０００７】
本発明の界面活性剤組成物は、前記式（Ｉ）で表される含フッ素化合物のいずれかを含有する。
また、本発明の界面活性剤組成物は、下式（Ｉａ）で表される含フッ素化合物、および下式（Ｉｂ）で表される含フッ素化合物をさらに含有していてもよい。
【化２】



・・・（Ｉａ）

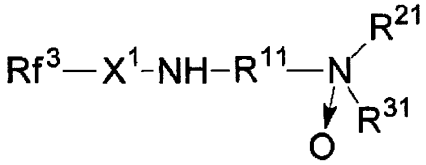
【化３】



・・・（Ｉｂ）

ただし、式（Ｉａ）及び式（Ｉｂ）中の記号は前記式（Ｉ）における記号と同じ意味を示す。
【０００８】
また、本発明の界面活性剤組成物は、さらに下式（ＩＩ）で表される含フッ素化合物をさらに含有しいてもよい。

【化４】



・・・（ＩＩ）

ただし、式（ＩＩ）、Ｒｆ^{3}がＣ$_{6}$Ｆ$_{13}$であり、Ｘ^{1}が水酸基を有する炭素原子数２～４のアルキレン基である。Ｒ^{11}、Ｒ^{21}、Ｒ^{31}は前記式（Ｉ）における記号と同じ意味を示す。

【発明の効果】

【００１３】

本発明の含フッ素化合物および該含フッ素化合物を含有する界面活性剤組成物によれば、低濃度でも優れた表面張力低下能が得られる。

また、本発明の製造方法によれば、低濃度であっても優れた表面張力低下能を示す含フッ素化合物を含有する組成物が得られる。

また、本発明の、特に原料として有効な含フッ素化合物を用いれば、低濃度であっても優れた表面張力低下能を示す含フッ素化合物が容易に得られる。

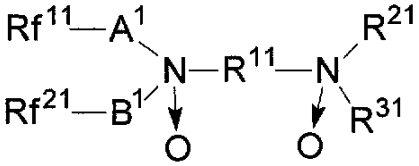
【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

［含フッ素化合物（Ｉ）］

以下、本発明の含フッ素化合物である、下式（Ｉ）で表される化合物（以下、含フッ素化合物（Ｉ）という）について説明する。

【化９】



・・・（Ｉ）

【００１５】

含フッ素化合物（Ｉ）におけるＲｆ^{11}は、炭素原子数１～１４の、パーフルオロアルキル基またはパーフルオロエーテル基である。

パーフルオロアルキル基とは、アルキル基の全ての水素原子がフッ素原子に置換された基を意味する。

Ｒｆ^{11}がパーフルオロアルキル基である場合は、炭素原子数は４～６であることが好ましく、６（Ｃ$_{6}$Ｆ$_{13}$）であることが特に好ましい。また、パーフルオロアルキル基は直鎖状であっても分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。

【００１６】

パーフルオロエーテル基とは、パーフルオロアルキル基中の１箇所以上の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入された基を意味する。

Ｒｆ^{11}がパーフルオロエーテル基である場合は、炭素原子数が４～６であることがより好ましく、６であることが特に好ましい。また、パーフルオロエーテル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。

Ｒｆ^{11}がパーフルオロエーテル基である場合の具体例としては、たとえば、Ｃ$_{4}$Ｆ$_{9}$ＯＣ$_{2}$Ｆ$_{4}$が挙げられる。

Ｒｆ^{21}は、Ｒｆ^{11}と同じものが挙げられ、好ましい態様も同じである。

また、Ｒｆ^{11}とＲｆ^{21}は、互いに同じであっても異なっていてもよく、同じである

ことが好ましい。

【００１７】

A^1は、２価の連結基である。

２価の連結基としては、たとえば、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＣＯ－、－CO_2－、－ＮＨ－、－Ｎ（R^4）－（R^4は炭素原子数が１～３のアルキル基である）、２価の脂肪族炭化水素基、２価の芳香族炭化水素基、またはこれらを組み合わせた基等が挙げられ、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、水酸基等が挙げられ、水酸基が好ましい。また、前記２価の脂肪族炭化水素基は直鎖状であっても分岐状であってもよい。また、前記２価の脂肪族炭化水素基中の炭素原子は、エーテル性酸素原子、チオエーテル性硫黄原子、エステル結合、カルボニル基等に置換されていてもよい。

【００１８】

好ましい２価の連結基としては、置換基を有していてもよい炭素原子数１～１２のアルキレン基、－ＣＯ－、－ＮＨ－、－Ｎ（R^4）－、－ＣＨ（ＯＨ）－、－ＣＨ（CH_2OH）－、－Ｏ－、－Ｓ－、またはこれらの組み合わせからなる基が挙げられる。前記アルキレン基は直鎖状であっても分岐状であってもよい。

なかでも、A^1は、置換基を有していてもよく、基中の炭素原子がエーテル性酸素原子に置換されていてもよい炭素原子数１～６のアルキレン基であることがより好ましく、置換基として水酸基を有する炭素原子数２～４のアルキレン基であることが特に好ましい。

【００１９】

B^1は、２価の連結基であり、A^1と同じものが挙げられ、好ましい態様も同じである。

また、A^1とB^1は、互いに同じであっても異なっていてもよく、同じであることが好ましい。

また、$Rf^{11}-A^1$と$Rf^{21}-B^1$は、互いに同じであっても異なっていてもよく、同じであることが好ましい。

【００２０】

R^{11}は、炭素原子数２～６のアルキレン基であり、置換基を有していてもよい。

置換基としては、A^1で挙げたものと同じものが挙げられ、水酸基が好ましい

R^{11}は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。

R^{11}の炭素原子数は、２または３であることが特に好ましい。

【００２１】

R^{21}およびR^{31}は、相互に独立に、炭素原子数１～６のアルキル基であり、置換基を有していてもよい。

置換基としては、A^1で挙げたものと同じものが挙げられ、水酸基が好ましい。

R^{21}およびR^{31}は、各々直鎖状であっても分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。

R^{21}およびR^{31}は、各々炭素原子数１～６のアルキル基であるのが好ましく、炭素原子数１～４のアルキル基であるのがより好ましい。また、R^{21}とR^{31}は互いに同一であることが好ましい。

【００２２】

また、R^{21}とR^{31}により炭素原子数４～１２の環が形成されていてもよい。また、該環を形成する炭素原子が、水素原子もしくはアルキル基のいずれかが結合した窒素原子または酸素原子に置換されていてもよい。具体的な環構造としては、たとえば、ピペリジン環、モルホリン環、Ｎ－アルキルピペラジン環が挙げられる。

【００２３】

含フッ素化合物（Ｉ）は特に限定されないが、具体例としては、たとえば表１に例示するものが挙げられる。

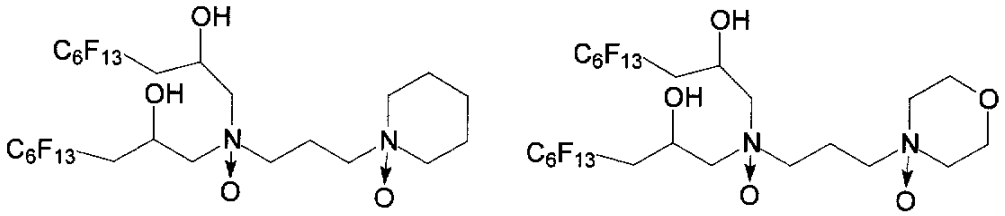
【表１】

	Rf^{11}	A^1	Rf^{21}	B^1	R^{11}	R^{21}	R^{31}
I−1	C_4F_9	$CH_2CH(OH)CH_2$	C_4F_9	$CH_2CH(OH)CH_2$	$CH_2CH_2CH_2$	CH_3	CH_3
I−2	C_4F_9	$CH_2CH(OH)CH_2$	C_4F_9	$CH_2CH(OH)CH_2$	$CH_2CH_2CH_2$	C_2H_5	C_2H_5
I−3	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	$CH_2CH_2CH_2$	CH_3	CH_3
I−4	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	$CH_2CH_2CH_2$	C_2H_5	C_2H_5
I−5	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	CH_2CH_2	CH_3	CH_3
I−6	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	CH_2CH_2	C_2H_5	C_2H_5
I−7	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	$CH_2CH_2CH_2$	C_4H_9	C_4H_9
I−8	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	CH_2CH_2	C_4H_9	C_4H_9
I−9	C_4F_9	$CH_2CH(OH)CH_2$	C_4F_9	$CH_2CH(OH)CH_2$	$CH_2CH_2CH_2$	C_2H_4OH	C_2H_4OH
I−10	C_4F_9	CH_2CH_2	C_4F_9	CH_2CH_2	$CH_2CH_2CH_2$	C_2H_4OH	C_2H_4OH
I−11	C_6F_{13}	CH_2CH_2	C_6F_{13}	CH_2CH_2	$CH_2CH_2CH_2$	C_2H_4OH	C_2H_4OH
I−12	C_6F_{13}	$C_2H_4OCH_2CH(OH)CH_2$	C_6F_{13}	$C_2H_4OCH_2CH(OH)CH_2$	CH_2CH_2	CH_3	CH_3
I−13	C_6F_{13}	$C_2H_4OCH_2CH(OH)CH_2$	C_6F_{13}	$C_2H_4OCH_2CH(OH)CH_2$	CH_2CH_2	C_2H_5	C_2H_5
I−14	C_4F_9	CO	C_4F_9	CO	$CH_2CH_2CH_2$	CH_3	CH_3
I−15	C_6F_{13}	CO	C_4F_9	CO	$CH_2CH_2CH_2$	CH_3	CH_3
I−16	C_6F_{13}	CO	C_6F_{13}	CO	$CH_2CH_2CH_2$	C_2H_5	C_2H_5

【００２４】

また、R^{21}とR^{31}により炭素原子数４～１２の環が形成されている含フッ素化合物（Ｉ）としては、たとえば、下式で表されるものが挙げられる。

【化１０】



【００２５】

なかでも、含フッ素化合物（Ｉ）は、Ｒｆ^{11}およびＲｆ^{21}が炭素原子数４～６のパーフルオロアルキル基であり、Ａ^{1}およびＢ^{1}が置換基を有していてもよく、基中の炭素原子がエーテル性酸素原子に置換されていてもよい炭素原子数１～６のアルキレン基であることが好ましい（たとえば、表１のＩ－１～Ｉ－１３）。

また、特に好ましい含フッ素化合物（Ｉ）は、Ｒｆ^{11}およびＲｆ^{21}がC_6F_{13}であり、Ｒ^{11}が炭素原子数２または３のアルキレン基であり、Ａ^{1}およびＢ^{1}が置換基として水酸基を有する炭素原子数２～４のアルキレン基であり、Ｒ^{21}およびＲ^{31}が炭素原子数１～４のアルキル基である含フッ素化合物である（たとえば、表１のＩ－３～Ｉ－８）。

【００２６】

［界面活性剤組成物］

本発明の界面活性剤組成物は、含フッ素化合物（Ｉ）を含有する組成物である。含有される含フッ素化合物（Ｉ）は１種のみであってもよく、２種以上であってもよい。

界面活性剤組成物中の含フッ素化合物（Ｉ）の含有量は、当該界面活性剤組成物の総質量（１００質量％）に対して、０．０００１～１０質量％であることが好ましく、０．０００５～５質量％であることがより好ましい。

含フッ素化合物（Ｉ）の含有量が０．０００１質量％以上であれば、表面張力を下げる効果、水／有機溶媒間の界面張力を下げる効果等が充分に得られやすい。含フッ素化合物（Ｉ）の含有量が１０質量％以下であれば、界面活性剤組成物中に含まれる他の成分の有する効果を妨げるのを抑えやすい。

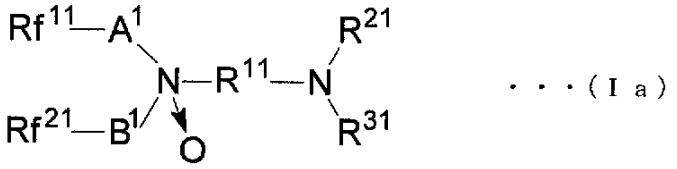
【００２７】

ただし、前記含有量は、界面活性剤組成物の使用時における含有量を意味する。すなわち、含フッ素化合物（Ｉ）を１０質量％含む界面活性剤組成物（製品）を１０倍に希釈して用いる場合は、前記含有量は１質量％となる。含フッ素化合物（Ｉ）を２種以上用いる場合は、その合計量が前記範囲内であることが好ましい。

【００２８】

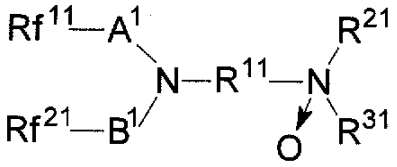
また、本発明の界面活性剤組成物は、下式（Ｉａ）で表される含フッ素化合物（以下、含フッ素化合物（Ｉａ）という）および下式（Ｉｂ）で表される含フッ素化合物（以下、含フッ素化合物（Ｉｂ）という）をさらに含有してもよい。

【化１１】



・・・（Ｉａ）

【化１２】



・・・（Ｉｂ）

ただし、式（Ｉａ）および式（Ｉｂ）中の記号は式（Ｉ）における記号と同じものを意味する。

【００２９】

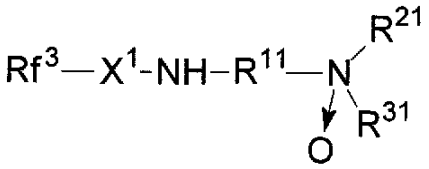
界面活性剤組成物が含フッ素化合物（Ｉ）、含フッ素化合物（Ｉａ）、および含フッ素化合物（Ｉｂ）を含有する場合は、それらの混合比は特に限定されない。また、界面活性剤組成物中の前記含フッ素化合物（Ｉ）～（Ｉｂ）を合計した含有量は、当該界面活性剤組成物の総質量（１００質量％）に対して、０．０００１～１０質量％であることが好ましく、０．０００５～５質量％であることがより好ましい。

ただし、前記含有量は、界面活性剤組成物の使用時における含有量を意味する。すなわち、含フッ素化合物（Ｉ）、含フッ素化合物（Ｉａ）、および含フッ素化合物（Ｉｂ）を合計して１０質量％含む界面活性剤組成物（製品）を１０倍に希釈して用いる場合は、前記含有量は１質量％となる。含フッ素化合物（Ｉ）、含フッ素化合物（Ｉａ）、および含フッ素化合物（Ｉｂ）のうち少なくとも１つを２種以上用いる場合（例えば、１種の含フッ素化合物（Ｉ）と２種類の含フッ素化合物（Ｉａ）と１種の含フッ素化合物（Ｉｂ）を用いる場合等）は、その合計量が前記範囲内であることが好ましい。

【００３０】

また、本発明の界面活性剤組成物は、前記含フッ素化合物（Ｉ）～（Ｉｂ）に加えて、さらに下式（ＩＩ）で表される含フッ素化合物（以下、含フッ素化合物（ＩＩ）という）を含有していてもよい。

【化１３】



・・・（ＩＩ）

ただし、式（ＩＩ）中の記号は以下の意味を示す。

Rf^3は、炭素原子数１～１４の、パーフルオロアルキル基またはパーフルオロエーテル基である。X^1は２価の連結基である。また、R^{11}、R^{21}、およびR^{31}は、前記式（Ｉ）における記号と同じである。

Rf^3は、Rf^{11}と同じものが挙げられ、好ましい態様も同じである。X^1はA^1で挙げたものと同じものが挙げられ、好ましい態様も同じである。

Rf^3-X^1は、$Rf^{11}-A^1$または$Rf^{21}-B^1$と同じであることが好ましい。

【００３１】

界面活性剤組成物が含フッ素化合物（ＩＩ）を含有する場合は、含フッ素化合物（Ｉ）（物質量：M_I）、含フッ素化合物（Ｉａ）（物質量：M_{Ia}）、および含フッ素化合物（Ｉｂ）（物質量：M_{Ib}）のそれぞれの物質量の合計［$M_I+M_{Ia}+M_{Ib}$］と、含フッ素化合物（ＩＩ）の物質量M_{II}とのモル比が［$M_I+M_{Ia}+M_{Ib}$］：M_{II}＝１０：９０～９５：５であることが好ましく、１５：８５～９０：１０であるのがより好ましい。

含フッ素化合物（Ｉ）、（Ｉａ）、（Ｉｂ）の合計量を前記モル比（［$M_I+M_{Ia}+$

M_{Ib}］：M_{II}＝１０：９０）よりも多くすれば、充分な表面張力低下能を得やすい。

【００３２】

本発明の界面活性剤組成物は、前記含フッ素化合物の他に、溶媒、他の添加剤等を含んでいてもよい。

溶媒としては、たとえば、水、有機溶媒等が挙げられる。

有機溶媒としては、たとえば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、ｔ－ブタノール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、Ｎ－メチルピロリドン等の極性溶媒；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ピリジン、ピペラジン等の含窒素系溶媒；ヘキサン、オクタン、デカン、イソヘキサン等のパラフィン類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；２，２，３，３－テトラフルオロプロパノール、ｍ－キシレンヘキサフルオリド等の含フッ素溶媒等が挙げられる。

溶媒は１種のみを単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

他の添加剤としては、特に限定はなく、当該界面活性剤組成物の用途等に応じて適宜選択すればよい。

【００３３】

本発明の界面活性剤組成物は、各種液体に添加することにより、該液体の表面張力を溶媒組成に制限されずに下げることができる。また、その表面張力低下能により、添加した液体にレベリング性、浸透性、起泡性、洗浄性、乳化性等の機能を付与できる。また、本発明の界面活性剤組成物は、低濃度でも充分な表面張力低下能を発揮できるため、各種用途に好適に用いることができる。

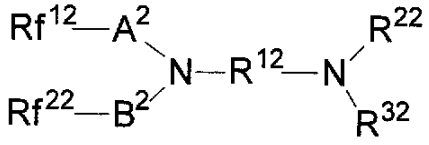
本発明の界面活性剤組成物の用途としては、たとえば、浸透剤、濡れ性改良剤、レベリング剤、塗料・顔料添加剤、乳化剤、消火薬剤、床ワックス、洗浄剤、起泡剤、消泡剤、潤滑剤、オイルフィールド、防錆剤、帯電防止剤、撥水剤、浮遊選鉱剤、平滑剤、脱墨剤等が挙げられる。

【００３４】

［含フッ素化合物（ＩＩＩ）］

次に、下式（ＩＩＩ）で表される含フッ素化合物（以下、含フッ素化合物（ＩＩＩ）という）について説明する。含フッ素化合物（ＩＩＩ）は、特に含フッ素化合物（Ｉ）の原料として有用である。

【化１４】



・・・（ＩＩＩ）

【００３５】

含フッ素化合物（ＩＩＩ）におけるRf^{12}およびRf^{22}は、炭素原子数１～１４の、パーフルオロアルキル基またはパーフルオロエーテル基である。Rf^{12}およびRf^{22}は、Rf^{11}で挙げたものと同じものが挙げられ、好ましい態様も同じである。また、Rf^{12}とRf^{22}は、互いに同じであっても異なっていてもよく、同じであることが好ましい。

A^2およびB^2は２価の連結基であり、A^1で挙げたものと同じものが挙げられ、好ましい態様も同じである。また、A^2とB^2は、互いに同じであっても異なっていてもよく

、同じであることが好ましい。
　また、$Rf^{12}-A^{2}$と$Rf^{22}-B^{2}$は、互いに同じであっても異なっていてもよく、同じであることが好ましい。
【００３６】
　R^{12}は、炭素原子数２～６のアルキレン基であり、置換基を有していてもよい。また、R^{12}は、R^{11}と同じものが挙げられ、好ましい態様も同じである。
　R^{22}およびR^{32}は、相互に独立に、炭素原子数１～６のアルキル基であり、置換基を有していてもよい。R^{22}およびR^{32}は、R^{21}およびR^{31}と同じものが挙げられ、好ましい態様も同じである。
【００３７】
　含フッ素化合物（ＩＩＩ）は特に限定されないが、具体例としては、たとえば表２に例示するものが挙げられる。

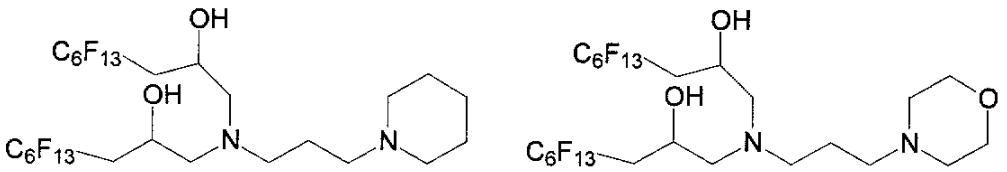
【表２】

	Rf^{12}	A^2	Rf^{22}	B^2	R^{12}	R^{22}	R^{32}
III－1	C_4F_9	$CH_2CH(OH)CH_2$	C_4F_9	$CH_2CH(OH)CH_2$	$CH_2CH_2CH_2$	CH_3	CH_3
III－2	C_4F_9	$CH_2CH(OH)CH_2$	C_4F_9	$CH_2CH(OH)CH_2$	$CH_2CH_2CH_2$	C_2H_5	C_2H_5
III－3	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	$CH_2CH_2CH_2$	CH_3	CH_3
III－4	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	$CH_2CH_2CH_2$	C_2H_5	C_2H_5
III－5	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	CH_2CH_2	CH_3	CH_3
III－6	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	CH_2CH_2	C_2H_5	C_2H_5
III－7	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	$CH_2CH_2CH_2$	C_4H_9	C_4H_9
III－8	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	C_6F_{13}	$CH_2CH(OH)CH_2$	CH_2CH_2	C_4H_9	C_4H_9
III－9	C_4F_9	$CH_2CH(OH)CH_2$	C_4F_9	$CH_2CH(OH)CH_2$	$CH_2CH_2CH_2$	C_2H_4OH	C_2H_4OH
III－10	C_4F_9	CH_2CH_2	C_4F_9	CH_2CH_2	$CH_2CH_2CH_2$	C_2H_4OH	C_2H_4OH
III－11	C_6F_{13}	CH_2CH_2	C_6F_{13}	CH_2CH_2	$CH_2CH_2CH_2$	C_2H_4OH	C_2H_4OH
III－12	C_6F_{13}	$C_2H_4OCH_2CH(OH)CH_2$	C_6F_{13}	$C_2H_4OCH_2CH(OH)CH_2$	CH_2CH_2	CH_3	CH_3
III－13	C_6F_{13}	$C_2H_4OCH_2CH(OH)CH_2$	C_6F_{13}	$C_2H_4OCH_2CH(OH)CH_2$	CH_2CH_2	C_2H_5	C_2H_5
III－14	C_4F_9	CO	C_4F_9	CO	$CH_2CH_2CH_2$	CH_3	CH_3
III－15	C_6F_{13}	CO	C_4F_9	CO	$CH_2CH_2CH_2$	CH_3	CH_3
III－16	C_6F_{13}	CO	C_6F_{13}	CO	$CH_2CH_2CH_2$	C_2H_5	C_2H_5

【００３８】

また、R^{22}とR^{32}により炭素原子数４～１２の環が形成されていてもよい。R^{22}とR^{32}により炭素原子数４～１２の環が形成されている含フッ素化合物（ＩＩＩ）としては、たとえば、下式で表されるものが挙げられる。

【化１５】



【００３９】

含フッ素化合物（ＩＩＩ）は、A^2およびB^2が置換基を有していてもよく、基中の炭素原子がエーテル性酸素原子に置換されていてもよい炭素原子数１～１２のアルキレン基であり、R^{12}が炭素原子数２～６のアルキレン基であり、R^{22}およびR^{32}が炭素原子数１～６のアルキル基であることが好ましい。

また、Rf^{12}およびRf^{22}が炭素原子数４～６の、パーフルオロアルキル基またはパーフルオロエーテル基であり、A^2およびB^2が置換基を有していてもよく、基中の炭素原子がエーテル性酸素原子に置換されていてもよい炭素原子数１～６のアルキレン基であることが好ましい（たとえば、表２のＩＩＩ－１～ＩＩＩ－１３）。

特に好ましい含フッ素化合物（ＩＩＩ）は、Rf^{12}およびRf^{22}が炭素原子数４～６の、パーフルオロアルキル基またはパーフルオロエーテル基であり、A^2およびB^2が置換基を有していてもよく、基中の炭素原子がエーテル性酸素原子に置換されていてもよい炭素原子数１～６のアルキレン基であり、R^{12}が炭素原子数２～６のアルキレン基であり、R^{22}およびR^{32}が炭素原子数１～６のアルキル基である含フッ素化合物である（たとえば、表２のＩＩＩ－１～ＩＩＩ－８）。

【００４０】

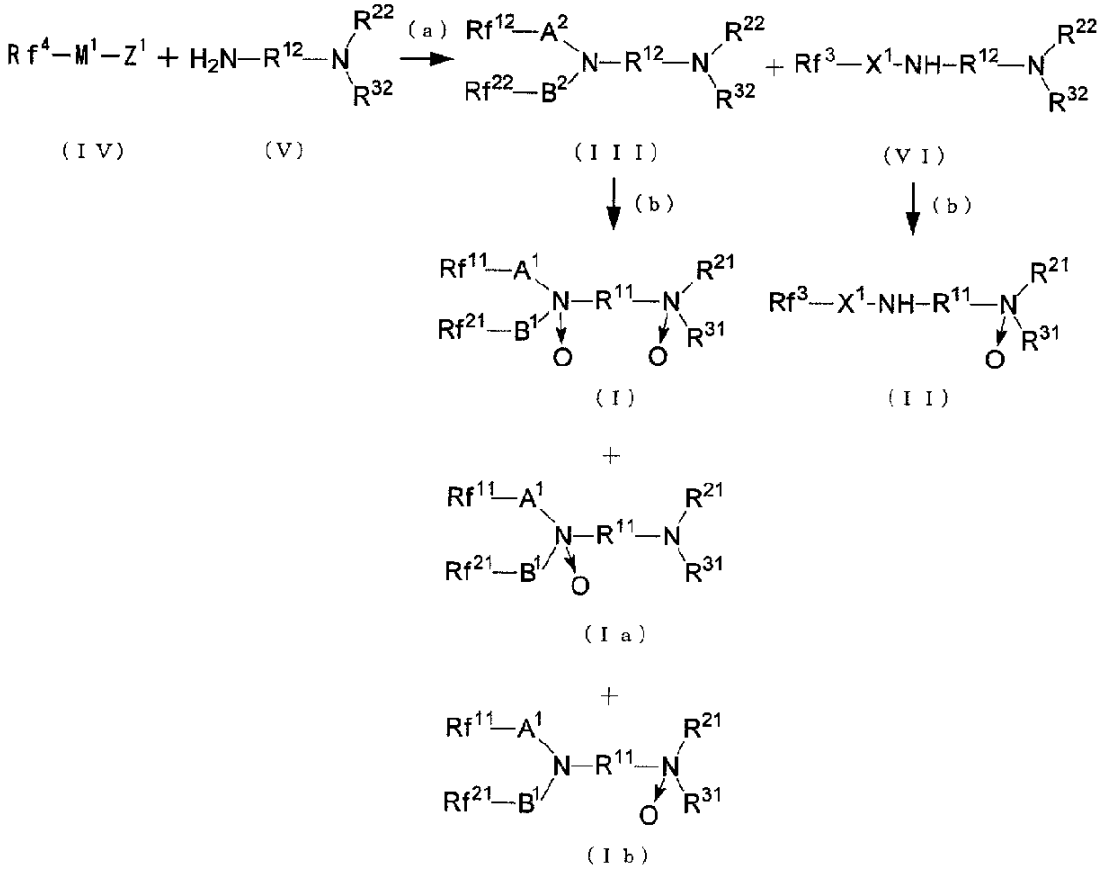
含フッ素化合物（ＩＩＩ）を原料として含フッ素化合物（Ｉ）を製造する場合には、含フッ素化合物（Ｉ）のRf^{11}、Rf^{21}、A^1、B^1、R^{11}、R^{21}、R^{31}は、それぞれ含フッ素化合物（ＩＩＩ）におけるRf^{12}、Rf^{22}、A^2、B^2、R^{12}、R^{22}、R^{32}と同じになる。

【００４１】

［製造方法］

本発明の含フッ素化合物（Ｉ）の製造方法は、下式で示すように、式（ＩＶ）で表される含フッ素化合物（以下、含フッ素化合物（ＩＶ）という）と、式（Ｖ）で表される化合物（以下、化合物（Ｖ）という）とを反応させて、前記含フッ素化合物（ＩＩＩ）および下式（ＶＩ）で表される含フッ素化合物（以下、含フッ素化合物（ＶＩ）という）の混合物を得る工程（工程（ａ））と、得られた該混合物に－Ｏ－Ｏ－結合を有する化合物を反応させる工程（工程（ｂ））とを有する方法である。これにより、含フッ素化合物（Ｉ）、（Ｉａ）、（Ｉｂ）、および（ＩＩ）を含有する組成物が得られる。

【化１６】



【００４２】

含フッ素化合物（ＩＶ）におけるRf^4は、炭素原子数１～１４の、パーフルオロアルキル基またはパーフルオロエーテル基である。Rf^4は含フッ素化合物（Ｉ）におけるRf^{11}で挙げたものと同じものが挙げられ、好ましい態様も同じである。

また、M^1は２価の連結基または単結合である。２価の連結基としては、アルキレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＣＯ－、－CO_2－、－ＮＨ－、－Ｎ（R^5）－（R^5は炭素原子数が１～３のアルキル基である）、またはこれらの組み合わせが挙げられ、置換基を有していてもよい。アルキレン基は直鎖状であっても分岐状であってもよい。置換基としては、A^1で挙げたものと同じものが挙げられる。

Z^1は反応性基である。ただし、本発明において含フッ素化合物（ＩＶ）が有する反応性基とは、含フッ素化合物（ＩＶ）と化合物（Ｖ）の１級アミン部位とを反応させるための基である。

Z^1としては、たとえば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、塩化アシル基、フッ化アシル基、臭化アシル基、ヨウ化アシル基等のハロゲン化アシル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、エポキシ基が挙げられる（表３）。

化合物（Ｖ）におけるR^{12}、R^{22}、R^{32}は、前記式（ＩＩＩ）におけるR^{12}、R^{22}、R^{32}とそれぞれ同じ意味を示す。

【００４３】

【表３】

エポキシ基				
ハロゲン基	－Cl	－Br	－I	
ハロゲン化アシル基	－COCl	－COF	－COBr	－COI
カルボキシル基	－COOH			
カルボン酸エステル基	$-COOR^0$ （R^0はアルキル基）			

【００４４】
本発明では、工程（ａ）において、含フッ素化合物（ＩＶ）と化合物（Ｖ）とを反応させることにより、含フッ素化合物（ＩＩＩ）と含フッ素化合物（ＶＩ）が得られる。
含フッ素化合物（ＩＶ）におけるRf^4は、工程（ａ）における反応により、含フッ素化合物（ＩＩＩ）のRf^{12}およびRf^{22}、ならびに含フッ素化合物（ＶＩ）のRf^3となる。
また、含フッ素化合物（ＩＶ）におけるM^1-Z^1は、工程（ａ）における反応により、含フッ素化合物（ＩＩＩ）のA^2およびB^2、ならびに含フッ素化合物（ＶＩ）のX^1となる。
【００４５】
M^1-Z^1は、工程（ａ）における反応後、Z^1が脱離してM^1のみが前記A^2、B^2、およびX^1となる場合と、M^1とZ^1とから前記A^2、B^2、およびX^1が導かれる場合とがある。
M^1のみがA^2、B^2およびX^1となる場合としては、たとえば、M^1がアルキレン基であり、Z^1がハロゲン原子であるM^1-Z^1等が挙げられる（表２のＩＩＩ－１０、ＩＩ－１１の合成）。
また、M^1とZ^1とから前記２価の連結基が導かれる場合としては、たとえば、M^1がアルキレン基であり、Z^1がエポキシ基であるM^1-Z^1等が挙げられる（表２のＩＩＩ－１～ＩＩＩ－９およびＩＩＩ－１２～ＩＩＩ－１３の合成）。また、M^1が単結合であり、Z^1がハロゲン化アシル基であるM^1-Z^1等が挙げられる（表２のＩＩＩ－１４～ＩＩＩ－１６の合成）。
【００４６】
含フッ素化合物（ＩＶ）および化合物（Ｖ）は、１種のみを単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。
含フッ素化合物（ＩＶ）が１種である場合は、含フッ素化合物（ＩＩＩ）の$Rf^{12}-A^2$および$Rf^{22}-B^2$、ならびに含フッ素化合物（ＶＩ）のRf^3-X^1が同じになる。
含フッ素化合物（ＩＶ）が２種以上である場合、それぞれの含フッ素化合物（ＩＶ）の反応活性、混合比によっても異なるが、含フッ素化合物（ＩＩＩ）は、$Rf^{12}-A^2$および$Rf^{22}-B^2$が同じであるものと異なるものとの混合物となり、含フッ素化合物（ＶＩ）もRf^3-X^1が２種以上の混合物となる。

【００４７】
以上説明したように、工程（ａ）では、含フッ素化合物（ＩＶ）と化合物（Ｖ）とを反応させることにより、含フッ素化合物（ＩＩＩ）と含フッ素化合物（ＶＩ）との混合物が得られる。
具体例としては、たとえば、M^1がメチレンであり、Z^1がエポキシ基である、下式（ＩＶ－Ａ）で表される含フッ素化合物と、化合物（Ｖ）とを反応させることにより、下式（ＩＩＩ－Ａ）で表される含フッ素化合物および下式（ＶＩ－Ａ）で表される含フッ素化

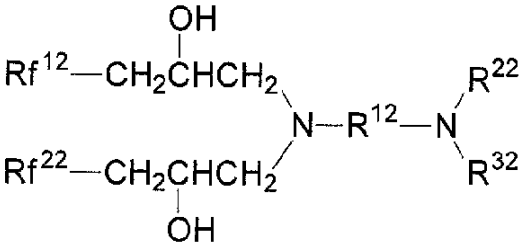
合物の混合物が得られる。

【化１７】



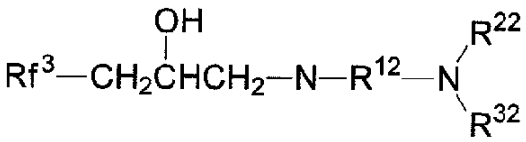
・・・（ＩＶ－Ａ）

【化１８】



・・・（ＩＩＩ－Ａ）

【化１９】



・・・（ＶＩ－Ａ）

ただし、式（ＩＩＩ－Ａ）、（ＩＶ－Ａ）、（ＶＩ－Ａ）中の記号は前記式（ＩＩＩ）、（ＩＶ）、（ＶＩ）における記号と同じ意味を示す。

【００４８】

含フッ素化合物（ＩＶ）（物質量：M_{IV}）と化合物（Ｖ）（物質量：M_{V}）との反応は、モル比をM_{IV}：M_{V}＝１．１：１．０～２．０：１．０として行うことが好ましく、M_{IV}：M_{V}＝１．１５：１．０～１．８：１．０として行うことがより好ましい。

化合物（Ｖ）１モルに対する含フッ素化合物（ＩＶ）の物質量を１．１モル以上とすることにより、充分な量の含フッ素化合物（ＩＩＩ）が得られる。また、化合物（Ｖ）１モルに対する含フッ素化合物（ＩＶ）の物質量を２．０モル以下とすることにより、含フッ素化合物（ＩＶ）同士が二量化してしまう等の副反応の発生を抑制しやすい。

【００４９】

工程（ｂ）では、得られた含フッ素化合物（ＩＩＩ）と含フッ素化合物（ＶＩ）との混合物に、－Ｏ－Ｏ－結合を有する化合物を反応させる。これにより、含フッ素化合物（Ｉ）を含有する組成物を製造できる。また、工程（ｂ）では、含フッ素化合物（ＩＩＩ）に－Ｏ－Ｏ－結合を有する化合物が反応することにより、含フッ素化合物（Ｉａ）および含フッ素化合物（Ｉｂ）も同時に生成する。

含フッ素化合物（ＶＩ）に－Ｏ－Ｏ－結合を有する化合物が反応することにより、含フッ素化合物（ＩＩ）も必然的に生成する。

本発明の製造方法においては、含フッ素化合物（Ｉ）、（Ｉａ）、（Ｉｂ）におけるRf^{11}、Rf^{21}、A^{1}、B^{1}、R^{11}、R^{21}、R^{31}は、それぞれ含フッ素化合物（ＩＩＩ）のRf^{12}、Rf^{22}、A^{2}、B^{2}、R^{12}、R^{22}、R^{32}と同じとなる。また、含フッ素化合物（ＶＩ）のRf^{3}、X^{1}、R^{12}、R^{22}、R^{32}は、それぞれ含フッ素化合物（ＩＩ）におけるRf^{3}、X^{1}、R^{11}、R^{21}、R^{31}と同じとなる。

【００５０】

－Ｏ－Ｏ－結合を有する化合物は、特に制限されず、たとえば、過酸化水素、過酢酸、過ギ酸、過安息香酸、過フタル酸等が挙げられ、反応後の副生成物が水であるという理由

で過酸化水素が好ましい。

【００５１】

前記－Ｏ－Ｏ－結合を有する化合物の使用量は、含フッ素化合物（ＩＩＩ）、または含フッ素化合物（ＩＩＩ）と含フッ素化合物（ＶＩ）との混合物中に含まれる３級アミンの窒素原子のモル数を基準として、１．０～５．０モル％とすることが好ましく、１．０～４．０モル％とすることがより好ましい。

ただし、３級アミンの窒素原子のモル数は、含フッ素化合物（ＩＩＩ）の場合、含フッ素化合物（ＩＩＩ）１モルに対して２モルであり、含フッ素化合物（ＶＩ）の場合、含フッ素化合物（ＶＩ）１モルに対して１モルである。

【００５２】

含フッ素化合物（ＩＩＩ）および含フッ素化合物（ＶＩ）と、－Ｏ－Ｏ－結合を有する化合物との反応は、下記に示す溶媒中にて行う。

溶媒としては、たとえば、水、有機溶媒等が挙げられる。

有機溶媒としては、たとえば、酢酸エチル、塩化メチレン等の難水溶性の有機溶媒、２－プロパノール（ＩＰＡ）、ｔ－ブタノール等の水溶性の有機溶媒が挙げられ、水溶性の有機溶媒を使用することが好ましい。

反応温度は、室温から反応溶媒の沸点までの間とすることが好ましく、反応溶媒によっても異なるが、反応溶媒の沸点が１００℃を超える場合は、１００℃以下とすることが好ましく、２０～９０℃であることがより好ましい。

反応時の圧力は常圧とすることが好ましい。

【００５３】

以上説明した、含フッ素化合物（Ｉ）および含フッ素化合物（Ｉ）を含む界面活性剤組成物は、優れた表面張力低下能を示すため、様々な分野において好適に使用できる。また、本発明の界面活性剤組成物は、含フッ素化合物（Ｉ）、（Ｉａ）、（Ｉｂ）、および（ＩＩ）を含んだ状態でも、優れた表面張力低下能を示す。

また、本発明の製造方法によれば、含フッ素化合物（Ｉ）の他に、含フッ素化合物（Ｉａ）、（Ｉｂ）、および（ＩＩ）を含有する組成物を容易に製造できる。

また、本発明の製造方法により得られる含フッ素化合物（Ｉ）を含む界面活性剤組成物は、塗布後の表面に撥水撥油性を付与することもできると考えられる。

【実施例】

【００５４】

以下、実施例および比較例を示し、本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は以下の記載によっては限定されない。

［容量法］

本実施例において、得られた反応液（液体）の固形分濃度の測定は、以下に示す容量法により行った。

得られた反応液の全体量（ｇ）と、該反応液から溶媒を除去した乾燥残分（ｇ）との比率から、固形分濃度（％）を測定した。

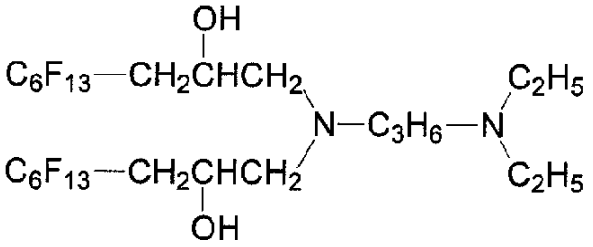
【００５５】

［実施例１］

（化合物ＩＩＩ－４の合成）

以下、化式で表される化合物ＩＩＩ－４（表２）の合成について説明する。

【化２０】

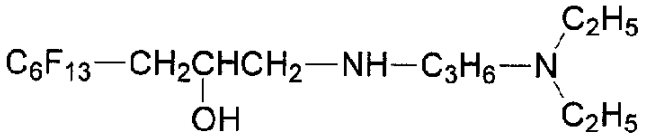


・・・（ＩＩＩ－４）

【００５６】

２００ｍＬ四つ口フラスコにＮ，Ｎ－ジエチルプロパンジアミン（１９．５ｇ）を加え、６０℃に加熱した。ついで、そこに３－パーフルオロヘキシル－１，２－エポキシプロパン（９５．５％、８８．６ｇ）を２時間かけて滴下し、その後６０℃で２７時間熟成させ、これを冷却して１０４．９ｇの反応液Ａを得た。ガスクロマトグラフィー分析における反応液Ａ中の化合物ＩＩＩ－４の純度は３９．８％であり、下式（ＶＩ－４）で表される化合物ＶＩ－４も４６．９％含まれていた。

【化２１】



・・・（ＶＩ－４）

【００５７】

得られた反応液ＡのＮＭＲスペクトルデータを以下に示す。

^{1}ＨＮＭＲ（３００ＭＨｚ、溶媒：ＣＤＣｌ$_{3}$、標準物質：ヘキサメチルジシロキサン）、σ（ｐｐｍ）：１．０２（６Ｈ、ｔ）、１．６６（２Ｈ、ｍ）、２．５０（１４Ｈ、ｍ）、４．１２（１．５Ｈ、ｍ）。

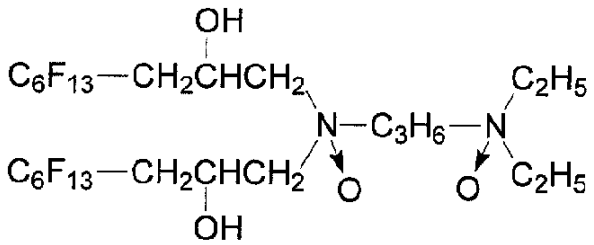
^{13}ＣＮＭＲ（３００ＭＨｚ、溶媒：ＣＤＣｌ$_{3}$、標準物質：ヘキサメチルジシロキサン）、σ（ｐｐｍ）：９．９、１１．４、２４．０、２７．１、３５．８、３５．９、３６．０、４５．８、４６．７、４８．１、５１．０、５３．０、５５．０、６０．６、６１．９、６３．０、６３．９。

【００５８】

（化合物Ｉ－４の合成）

以下、下式で表される化合物Ｉ－４（表１）の合成について説明する。

【化２２】



・・・（Ｉ－４）

【００５９】

２００ｍＬ四つ口フラスコに前記反応液Ａ（３５．０ｇ）、２－プロパノール（以下、ＩＰＡという）（１０ｇ）を加え、６５℃に加熱した。ついで、そこに３０％過酸化水素水（７．２６ｇ）を２時間かけて滴下し、さらに６５℃で反応を継続しながら随時３０％過酸化水素水を全添加量が９．４４ｇになるまで添加し、１５時間反応を行った。その後、室温まで冷却し、反応液Ｂを７５．９５ｇ回収した。容量法で反応液Ｂ中の固形分濃度

を測定したところ４３．７％であった。

【００６０】

前記固形分のＮＭＲスペクトルデータを以下に示す。

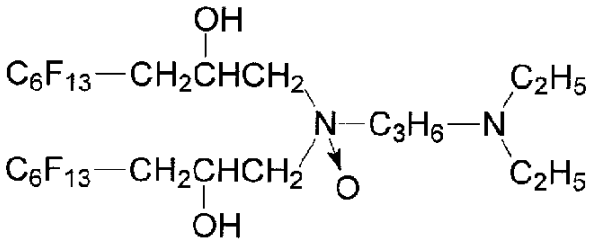
^{1}ＨＮＭＲ（３００ＭＨｚ、溶媒：ＣＤＣｌ$_{3}$、標準物質：ヘキサメチルジシロキサン）、σ（ｐｐｍ）：１．０１（０．４Ｈ、ｍ）、１．２８（６Ｈ、ｔ）、２．１６（４Ｈ、ｍ）、２．７０（４Ｈ、ｍ）、３．２８（６Ｈ、ｍ）、４．１０（１．５Ｈ、ｍ）、６．２２（２Ｈ、ｂｒ）。

^{13}ＣＮＭＲ（３００ＭＨｚ、溶媒：ＣＤＣｌ$_{3}$、標準物質：ヘキサメチルジシロキサン)、σ（ｐｐｍ）：８．１、８．２、８．３、２０．７、２１．４、２２．１、３５．８、４５．８、４６．３、５２．３、５４．３、５８．４、５９．０、６１．８、６３．５、６４．２。

【００６１】

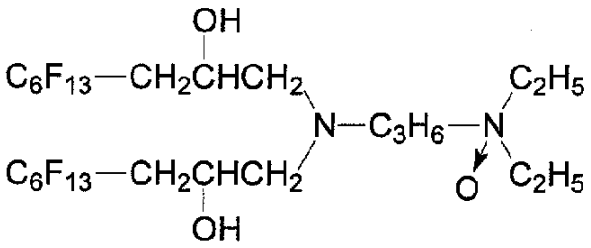
ＮＭＲ測定およびガスクロマトグラフィー分析により、得られた反応液Ｂ中の固形分としては、化合物Ｉ－４の他に、下式で表される化合物Ｉａ－４、Ｉｂ－４が含まれており、また、化合物ＶＩ－４および下式で表される化合物ＩＩ－４も含まれていると考えられる。

【化２３】



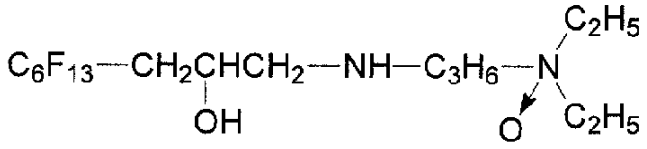
・・・（Ｉａ－４）

【化２４】



・・・（Ｉｂ－４）

【化２５】



・・・（ＩＩ－４）

【００６２】

［実施例２］

以下に示す通りに、用いる原料の比率を変更して化合物ＩＩＩ－４を合成した。

５０ｍＬ三口フラスコにＮ，Ｎ－ジエチルプロパンジアミン（６．５ｇ）を加え、６０℃に加熱した。ついで、そこに３－パーフルオロヘキシル－１，２－エポキシプロパン（９６％、３４．３ｇ）を２時間かけて滴下し、その後６０℃で２４時間熟成させ、これを冷却して３９．４ｇの反応液Ｃを得た。ガスクロマトグラフィー分析における反応液Ｃ中の化合物ＩＩＩ－４の純度は６０．８％であり、下式（ＶＩ－４）で表される化合物ＶＩ

－４も２６．４％含まれていた。

【００６３】

得られた反応液ＣのＮＭＲスペクトルデータを以下に示す。

^{1}ＨＮＭＲ（３００ＭＨｚ、溶媒：ＣＤＣｌ$_{3}$、標準物質：ヘキサメチルジシロキサン）、σ（ｐｐｍ）：１．０２（６Ｈ、ｍ）、１．６５（２Ｈ、ｍ）、２．５５（１４．８Ｈ、ｍ）、４．１４（１．７Ｈ、ｍ）。

^{13}ＣＮＭＲ（３００ＭＨｚ、溶媒：ＣＤＣｌ$_{3}$、標準物質：ヘキサメチルジシロキサン)、σ（ｐｐｍ）：９．９、１１．３、２３．６、２７．１、３５．９、４５．８、４６．７、４８．１、５１．０、５３．０、５５．０、６０．７、６１．９、６３．０、６３．９。

【００６４】

ついで、５０ｍＬ三口フラスコに前記反応液Ｃ（１０．０ｇ）、ＩＰＡ（１０．０）を加え、６５℃に加熱した。ついで、そこに３０％過酸化水素水（２．１５ｇ）を２時間かけて滴下し、さらに６５℃で反応を継続しながら随時３０％過酸化水素水を全添加量が６．４５ｇになるまで添加し、２３時間反応を行った。その後、室温まで冷却し、反応液Ｄを２３．１２ｇ回収した。容量法で反応液Ｄ中の固形分濃度を測定したところ４１．４％であった。

【００６５】

前記固形分のＮＭＲスペクトルデータを以下に示す。

^{1}ＨＮＭＲ（３００ＭＨｚ、溶媒：ＣＤＣｌ$_{3}$、標準物質：ヘキサメチルジシロキサン）、σ（ｐｐｍ）：１．０１（３Ｈ、ｍ）、１．２７（６Ｈ、ｔ）、２．５０（１８Ｈ、ｍ）、３．２５（６Ｈ、ｍ）、４．１（２Ｈ、ｂｒ）、５．４（２．７Ｈ、ｂｒ）。

^{13}ＣＮＭＲ（３００ＭＨｚ、溶媒：ＣＤＣｌ$_{3}$、標準物質：ヘキサメチルジシロキサン）、σ（ｐｐｍ）：８．２、８．３、８．４、９．７、２０．７、２１．６、３５．７、４５．８、４６．３、５２．２、５４．６、５８．４、５９．２、６１．０、６１．９、６３．８、６４．３。

【００６６】

ＮＭＲ測定およびガスクロマトグラフィー分析により、得られた反応液Ｄ中の固形分としては、化合物Ｉ－４の他に、化合物Ｉａ－４およびＩｂ－４が含まれており、また、化合物ＶＩ－４および化合物ＩＩ－４も含まれていると考えられる。

【００６７】

［比較例１］

（化合物ＶＩ－４の合成）

５０ｍＬ三口フラスコにＮ，Ｎ－ジエチルプロパンジアミン（１３．０ｇ）を加え、６０℃に加熱した。ついで、そこに３－パーフルオロヘキシル－１，２－エポキシプロパン（９９％、１８．８ｇ）を２時間かけて滴下し、その後６０℃で１８時間熟成させ、これを冷却して３１．３ｇの反応液Ｅを得た。ガスクロマトグラフィー分析における反応液Ｅ中の化合物ＶＩ－４の純度は９２．７％であり、主な不純物は前記２種の原料であった。

【００６８】

（化合物ＩＩ－４の合成）

５０ｍＬ三口フラスコに前記反応液Ｅ（５．４６ｇ）、ＩＰＡ（５．４６ｇ）、水（２．７３ｇ）を加え、６５℃に加熱した。ついで、そこに３０％過酸化水素水（１．２ｇ）を２時間かけて滴下し、さらに６５℃で反応を継続しながら随時３０％過酸化水素水を全添加量が２．０ｇになるまで添加し、１６時間反応を行った。その後、室温まで冷却し、反応液Ｆを１４．３ｇ回収した。容量法で反応液Ｆ中の固形分濃度を測定したところ３１．５％であった。

【００６９】

前記固形分のＮＭＲスペクトルデータを以下に示す。

^{1}ＨＮＭＲ（３００ＭＨｚ、溶媒：ＣＤＣｌ$_{3}$、標準物質：ヘキサメチルジシロキサン）、σ（ｐｐｍ）：１．２３（８Ｈ、ｍ）、２．５１（８Ｈ、ｍ）、３．２０（４Ｈ、ｍ

）、４．２０（１Ｈ、ｍ）。
^{13}ＣＮＭＲ（３００ＭＨｚ、溶媒：ＣＤＣｌ$_3$、標準物質：ヘキサメチルジシロキサン）、σ（ｐｐｍ）：８．５、１０．９、２２．４、３６．１、４６．５、５４．６、５９．３、６２．５。

【００７０】
ＮＭＲ測定およびガスクロマトグラフィー分析により、得られた反応液Ｆ中の固形分にあたるものは、化合物ＩＩ－４の他に、原料である化合物ＶＩ－４も含まれていると考えられる。

【００７１】
［静的表面張力の測定］
実施例および比較例で得られた含フッ素化合物を含有する反応液Ｂ、Ｄ、Ｆを、水で希釈して固形分濃度が０．００１質量％の界面活性剤組成物とし、静的表面張力（ｍＮ／ｍ）を測定した。
静的表面張力は、協和界面科学社製の自動表面張力計ＣＢＶＰ－Ａ３型装置を使用し、ウィルヘルミー法（吊り板法）における、２５℃、３０分静置後の値とした。測定結果を表４に示す。

【００７２】
【表４】

	静的表面張力［mN/m］		
	実施例1（反応液B）	実施例2（反応液D）	比較例1（反応液F）
濃度 0.001(質量%)	23.5	22.5	38.5

【００７３】
実施例１で得られた反応液Ｂでは、０．００１質量％という低濃度で使用しても静的表面張力が低く（２３．５ｍＮ／ｍ）、優れた表面張力低下能を示した。また、実施例２で得られた反応液Ｄも同様に、静的表面張力は低い値（２２．５ｍＮ／ｍ）を示し、優れた表面張力低下能を示した。

【００７４】
一方、比較例１で得られた反応液Ｆでは、同濃度における静的表面張力の値が３８．５ｍＮ／ｍと高く、実施例１の反応液Ｂおよび実施例２の反応液Ｄよりも表面張力低下能が劣っていた。

フロントページの続き

(72)発明者　三橋　雅人
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目２番１０号　ＡＧＣセイミケミカル株式会社内
(72)発明者　川手　朝海
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目２番１０号　ＡＧＣセイミケミカル株式会社内

審査官　前田　憲彦

(56)参考文献　特開昭５６－０１８９４４（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０３２２７７６１（ＵＳ，Ａ）
特開昭５０－０８３３０６（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２４１９６２（ＪＰ，Ａ）
中国特許出願公開第１３１５４８３（ＣＮ，Ａ）
特開２００８－２９７５１８（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１８３２４２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１５８１５９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ　２９１／００
Ｂ０１Ｆ　　１７／００
Ｃ０９Ｋ　　３／００
Ｃ１１Ｄ　　１／００
ＣＡ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）