

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成24年8月9日(2012.8.9)

【公表番号】特表2011-526903(P2011-526903A)

【公表日】平成23年10月20日(2011.10.20)

【年通号数】公開・登録公報2011-042

【出願番号】特願2011-516503(P2011-516503)

【国際特許分類】

C 07 C 43/12 (2006.01)

C 07 C 43/11 (2006.01)

C 07 C 41/06 (2006.01)

C 07 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 07 C 43/12 C S P

C 07 C 43/11

C 07 C 41/06

C 07 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成24年6月22日(2012.6.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式5の化合物

式5 R<sub>f</sub>O C F H C F<sub>2</sub>O (C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub>O)<sub>v</sub> - H

(式中、

R<sub>f</sub>は、C<sub>c</sub>F<sub>(2c+1)</sub>であり、

cは、2~6であり、vは、2~4である)

を含む化合物。

【請求項2】

式5の化合物

R<sub>f</sub>O C F H C F<sub>2</sub>O (C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub>O)<sub>v</sub> - H 式5

(式中、

R<sub>f</sub>は、C<sub>c</sub>F<sub>(2c+1)</sub>であり、

cは、2~6であり、vは、2~4である)

を製造する方法であって、式6の化合物

R<sub>f</sub>-O-C F = C F<sub>2</sub> 式6

(式中、R<sub>f</sub>は、C<sub>c</sub>F<sub>(2c+1)</sub>であり、cは、2~6である)を、式7の化合物

H O - (C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub>O)<sub>v</sub> - H 式7

(式中、vは、2~4である)と接触させることを含む方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0003】

かかる界面活性剤を作製するのに用いるパーカルオロアルキルエタノールへの1つの一般的な経路は、テトラフルオロエチレンを用いる多段階プロセスである。テトラフルオロエチレンは有害で、入手可能性の限定された高価な中間体である。調製にテトラフルオロエチレンをあまり用いない、または用いないフッ素化界面活性剤が必要とされている。同じく、先行技術のパーカルオロアルキル基が、テトラフルオロエチレンをあまり必要とせず、増大したフッ素効率を示す部分フッ素化末端基で置換された新たな改善されたフッ素化界面活性剤も必要とされている。「フッ素効率」とは、最低量のフルオロケミカルを用いて、基材に適用したときに所望の表面効果または界面活性剤特性を得る、または同レベルのフッ素を用いるよりも良い性能の得られる能力を意味する。高フッ素効率を有するポリマーは、比較のポリマーよりも少ない量のフッ素を用いて、同じ、または大きなレベルの表面効果が得られる。本発明は、かかる改善されたフッ素化界面活性剤を調製するために用いられる中間体を提供する。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

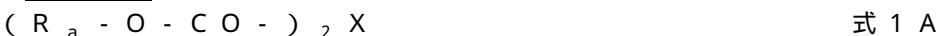
【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0007】

興味深い界面活性剤は、式1A、1B、または1Cの構造を有し、



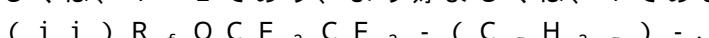
式中、

RはHまたは鎖状または分岐アルキル基 $C_b H_{(2b+1)}$ -であり、式中、bは1~約18であり、好ましくは、約6~約18であり、

各R<sub>f</sub>は、独立に、 $C_c F_{(2c+1)}$ で、cは、約2~約6であり、好ましくは、2~4であり、より好ましくは、4であり、

Xは、鎖状または分岐二官能性アルキルスルホネート基-C<sub>e</sub>H<sub>(2e-1)</sub>(SO<sub>3</sub>M)-であり、式中、eは、2または3であり、好ましくは、3であり、Mは、水素、アンモニウム、アルカリ金属およびアルカリ土類金属である一価のカチオンであり、好ましくは、Naであり、

R<sub>a</sub>は、構造(i)~(vi)からなる群から選択され、式中、R<sub>f</sub>は、上述したとおりであり、gは、1~約4であり、好ましくは、1~3であり、より好ましくは2であり、(i)R<sub>f</sub>(CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-(C<sub>g</sub>H<sub>2g</sub>)-(式中、dは、1~約3であり、好ましくは、1~2であり、より好ましくは、1である)、



(i\ i\ i) R<sub>f</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>v</sub>-(C<sub>g</sub>H<sub>2g</sub>)-(式中、vは、1~約4であり、好ましくは、1~2であり、より好ましくは2である)、

(i\ v) R<sub>f</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O(CH<sub>w</sub>H<sub>2w</sub>)(式中、wは、約3~約12であり、好ましくは、4~6であり、より好ましくは、4である)、



(v\ i) R<sub>f</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>h</sub>[(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>i</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>j</sub>]<sub>k</sub>(式中、hは、1~約6であり、好ましくは、1~3であり、より好ましくは、1であり、i、jおよびkは、それぞれ独立に、1、2または3またはこれの混合であり、好ましくは、1または2であり、より好ましくは、1であり、ただし、基(v\ i)の炭素原子の合計数は、約8~約22個である)。好ましいR<sub>a</sub>は、(i)、(i\ i)、(i\ i\ i)および(i\ v)である。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 1 9】

$\underline{R_f} (CH_2CF_2)_d - CH_2CH_2 -$  の  $R_a$  基 (i) を含むアルコールとしては、式 (V) のフッ素化テロマーアルコールが挙げられる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 2 5】

上記の式 (スキーム 2 の V) のパーフルオロアルキルエーテルヨウ化物は、パーフルオロ - n - プロピルビニルエーテルからの式 (スキーム 2 の V) の化合物の調製を開示している米国特許第 5,481,028 号明細書の実施例 8 に記載された手段により作製することができる。パーフルオロアルキルエーテルヨウ化物 (スキーム 2 の V) は、高温高圧で過剰のエチレンと反応させる。エチレンの添加は、熱的に実施できるが、好適な触媒を用いるのが好ましい。好ましくは、触媒は、過酸化物触媒、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化イソブチル、過酸化プロピオニルまたは過酸化アセチルである。より好ましくは、過酸化物触媒は、過酸化ベンゾイルである。反応温度は限定されないが、110 ~ 130 の範囲の温度が好ましい。反応時間は、触媒および反応条件により異なる可能性があるが、24 時間が通常適切である。生成物は、未反応の出発材料を、最終生成物から分離する任意の手段により精製されるが、蒸留が好ましい。理論の 80 %までの満足いく収率は、パーフルオロアルキルエーテルヨウ化物 1 モル当たり約 2.7 モルのエチレン、110 の温度および自発圧力、24 時間の反応時間を用いて、生成物を蒸留により精製することにより得られた。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 3 3】

式 4 の化合物は、過フッ素化エステル (米国特許第 6,054,615 号明細書および米国特許第 6,376,705 号明細書に記載された方法に従って調製したもの) と、トリアミンまたはジアミンアルコール間の、溶媒あり、またはなしでの反応により調製される。この反応条件は、エステルの構造に応じて異なる。アルファ、アルファ - ジフルオロ置換エステルのジアミンとの反応は、約 5 ~ 約 35 の温度で行われる。この反応に好適な溶媒としては、テトラヒドロフラン、メチルイソブチルケトン、アセトン、 $CHCl_3$ 、 $CH_2Cl_2$  またはエーテルが挙げられる。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書

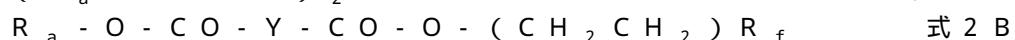
【補正対象項目名】 0 0 3 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 3 8】

式 1A、1B、および 1C の界面活性剤の調製に用いる不飽和中間体は、スルホン酸基の追加の前に形成される。不飽和中間体は、式 2A、2B、または 2C の構造を有し



式中、

$R_a$  は、基

(i)  $R_f (CH_2CF_2)_d - (C_gH_{2g}) -$ 、  
 (ii)  $R_f OCF_2CF_2 - (C_gH_{2g}) -$ 、  
 (iii)  $R_f OCFHCF_2O(CH_2CH_2O)_v - (C_gH_{2g}) -$ 、  
 (iv)  $R_f OCFHCF_2O(C_wH_{2w})$ 、  
 (v)  $R_f OCF(CF_3)CONH - (C_gH_{2g}) -$  または  
 (vi)  $R_f (CH_2)_h [(CF_2CF_2)_i (CH_2CH_2)_j]_k$  であり、

各  $R_f$  は、独立に、 $C_cF_{(2c+1)}$  であり、

c は、2～約6であり、好ましくは、2～4であり、より好ましくは、4であり、  
 d は、1～約3であり、好ましくは、1～2であり、より好ましくは、1であり、  
 g は、1～4であり、好ましくは、1～3であり、より好ましくは、2であり、  
 v は、1～約4であり、好ましくは、2～3であり、より好ましくは、2であり、  
 w は、約3～約12であり、好ましくは、4～6であり、より好ましくは、4であり、  
 h は、1～約6であり、好ましくは、1～3であり、より好ましくは、2であり、  
 i、j および k は、それぞれ独立に、1、2または3またはこれらの混合であり、好ましくは、1または2であり、より好ましくは、1であり、

ただし、基(vi)の炭素原子の合計数は約8～約22個であり、

Y は、オレフィン不飽和を有する鎖状または分岐ジラジカル- $C_eH_{(2e-2)}$ -であり、式中、e は、2または3であり、好ましくは、2であり、R は、H または鎖状または分岐アルキル基 $C_bH_{(2b+1)}$ -であり、b は、1～約18であり、好ましくは、6～18である。

#### 【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

液体の表面挙動を変える方法は、様々な用途において、上述した式1A、1Bおよび1Cの化合物を液体に添加することを含む。式1A、1Bおよび1Cの界面活性剤は、水、水溶液および水性エマルジョンを単純にブレンドする、または添加することにより用いられる。式1A、1Bおよび1Cの界面活性剤は、典型的に、表面および界面張力を下げ、低い臨界ミセル濃度を与える。表面挙動変更としては、湿潤、浸透、拡散、平滑化、流動、乳化、液体の分散の安定化、反発、剥離、潤滑、エッティングおよび結合の特性改善が例示される。

#### 【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

低表面張力が必要とされるかかる用途としては、それぞれ、ガラス、木材、金属、レンガ、コンクリート、セメント、天然および合成石、タイル、合成床、ラミネート、紙、テキスタイル材料、リノリウムおよびその他プラスチック、樹脂、天然および合成ゴム、繊維および布地および塗料用コーティング組成物、水性および非水性クリーニング製品、ポリマー、ならびに、床、家具、靴、インクおよび自動車ケア用ワックス、仕上げ剤、レベリングおよび光沢剤が例示される。湿潤剤用途としては、除草剤、殺菌剤、殺草剤、ホルモン増殖調節剤、寄生虫駆除剤、殺虫剤、抗菌剤、防菌剤、抗線虫剤、殺菌剤、枯れ葉剤または肥料、治療剤、抗菌剤、フルオロケミカル代用血液、テキスタイル処理浴および紡糸仕上げ剤を含有する組成物用湿潤剤が挙げられる。パーソナルケア製品における用途と

しては、シャンプー、コンディショナー、クリームリップスティック、肌用化粧品（治療または保護クリームおよびローション、撥油撥水化粧パウダー、デオドラントおよび制汗剤）、ネイルポリッシュ、リップスティックおよび歯磨き粉が挙げられる。さらなる用途としては、布地ケア製品（汚れ前処理および／または衣類、カーペットおよび室内装飾品用汚れ除去剤）および洗濯洗剤が挙げられる。その他用途としては、濯ぎ助剤（カーウォッシュおよび自動食器洗浄用）、油井処理（掘削泥水、三次油井採収を改善する添加剤を含む）、極圧潤滑剤、浸透時間を改善するための潤滑切削油、筆記インク、印刷インク、写真現像液、森林火災鎮火用乳剤、粉末消火剤、エアロゾルタイプ消火剤、固化用ゲルまたは封入医療廃棄物形成用増粘剤、フォトレジスト、現像剤、クリーニング液、エッチング組成物、現像剤、ポリッシャー、ならびに半導体およびエレクトロニクスの製造、処理および取り扱いにおけるレジストインクが挙げられる。式1A、1B、および1Cの界面活性剤は、ガラス表面および写真フィルム用防曇剤として、磁気テープ、蓄音機レコード、フロッピーディスク、ディスクドライブ、ゴム組成物、PVC、ポリエステルフィルムおよび写真フィルム用静電気防止剤として、光学素子（ガラス、プラスチックまたはセラミックス等）の表面処理として機能する製品に組み込むことができる。その他の用途は、乳化剤、発泡剤、剥離剤、撥剤、流動性改質剤、膜蒸発防止剤、湿潤剤、浸透剤、クリーナー、研削剤、電気めっき剤、耐食剤、はんだ剤、分散助剤、抗菌薬、パルプ化助剤、濯ぎ助剤、研磨剤、乾燥剤、静電気防止剤、粘着防止剤、結合剤および油田化学薬品である。

## 【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0044】

式1A、1B、および1Cの化合物はまた、ポリウレタン発泡体の泡制御剤、スプレー式オープンクリーナー、発泡台所浴室クリーナーおよび消毒剤、エアロゾル髪そりクリームとして、および布地処理浴においても有用である。式1A、1B、および1Cの界面活性剤は、重合用乳化剤、特に、フルオロモノマー、ラテックス安定剤、シリコーン用離型剤、フォトエマルジョン安定剤、無機粒子および顔料として有用である。かかるフッ素系界面活性剤はまた、超臨界二酸化炭素エマルジョンおよび水中ナノ粒子または顔料の分散剤にも有用である。

## 【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0046】

本発明は、式5の化合物を含む。



式中、

$R_f$  は、 $C_c F_{(2c+1)}$  であり、

$c$  は、2～約6、好ましくは2～4、より好ましくは4であり、

$v$  は、2～約4、好ましくは、2～3、より好ましくは2である。

## 【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0050】

式1A、1Bおよび1Cの界面活性剤は、多くの場合、テロマーBアルコールから作製

された従来のフッ素系界面活性剤に比べると、調製の際に必要なテトラフルオロエチレンが少ない。R<sub>a</sub>が、(i i) R<sub>f</sub>O C F<sub>2</sub>C F<sub>2</sub>- (C<sub>g</sub>H<sub>2g</sub>) -、(i i i) R<sub>f</sub>O C F H C F<sub>2</sub>O (C H<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>O)<sub>v</sub>- (C<sub>g</sub>H<sub>2g</sub>) -、(i v) R<sub>f</sub>O C F H C F<sub>2</sub>O (C<sub>w</sub>H<sub>2w</sub>) - または(v) R<sub>f</sub>O C F (C F<sub>3</sub>) C O N H - (C<sub>g</sub>H<sub>2g</sub>) であるときは、テトラフルオロエチレンを、R<sub>a</sub>-O Hアルコール前駆体のR<sub>f</sub>部分に用いてよいが、テトラフルオロエチレンは、それ以外で式1A、1Bまたは1Cあるいは式2A、2Bまたは2Cの化合物の調製には用いない。式1A、1B、および1Cの界面活性剤については、これまでのテロマーBアルコールから作製された界面活性剤中の1~20個の炭素の典型的なパーカルオロアルキル基に比べて、いくつかのフッ素が、他の原子またはモノマーに代わる。R<sub>a</sub>(i)および(vi)基を含む式1A、1Bおよび1Cまたは式2A、2Bおよび2Cの化合物の調製に用いるテトラフルオロエチレンは少ない。

## 【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0051】

テトラフルオロエチレンと置換されるモノマー部分は、たいていの場合、低比率のフッ素も含有している。従って、多くの場合、式1A、1B、および1Cの界面活性剤は、多くの従来の界面活性剤よりもフッ素効率が良い。「フッ素効率」とは、最小量のフルオロケミカルを用いて、基材に適用したときに所望の表面効果または界面活性剤特性を得る、または同レベルのフッ素を用いるよりも良い性能の得られる能力を意味する。

## 【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0131

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0131】

表3によれば、本発明の界面活性剤は、炭化水素界面活性剤S I M U L S O L S L 8またはT R I T O N X 1 0 0と、水性処方で組み合わせると、両者とも沈んだ比較例BまたはCのいずれよりも即時に拡散し、より完全にシクロヘキサンを超えることが分かる。シクロヘキサンを超えた拡散であることは、有効な消火泡と予測される。表3によれば、低臨界ミセル濃度およびCMCを超えた低表面張力レベルが必要であるが、有効な消火泡には十分な基準でないことが分かる。

本発明は以下の実施の態様を含むものである。

## 1. 式5の化合物

式5 R<sub>f</sub>O C F H C F<sub>2</sub>O (C H<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>O)<sub>v</sub>-H

(式中、

R<sub>f</sub>は、C<sub>c</sub>F<sub>(2c+1)</sub>であり、

cは、2~6であり、vは、2~4である)

を含む化合物。

2. cが3または4である前記1.に記載の化合物。

3. vが2または3である前記1.に記載の化合物。

## 4. 式5の化合物

R<sub>f</sub>O C F H C F<sub>2</sub>O (C H<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>O)<sub>v</sub>-H 式5

(式中、

R<sub>f</sub>は、C<sub>c</sub>F<sub>(2c+1)</sub>であり、

cは、2~6であり、vは、2~4である)

を製造する方法であって、式6の化合物

R<sub>f</sub>-O-C F = C F<sub>2</sub> 式6

(式中、 $R_f$  は、 $C_c F_{(2c+1)}$  であり、 $c$  は、2 ~ 6 である)を、式7の化合物  
 $H O - (C H_2 C H_2 O)_v - H$  式7

(式中、 $v$  は、2 ~ 4 である)と接触させることを含む方法。

5.  $c$  が3または4である前記4.に記載の方法。

6.  $v$  が2である前記5.に記載の方法。

7. 接触中の $R_f - O - CF = CF_2$  対  $H O - (C H_2 C H_2 O)_v - H$  のモル比が、1 ~ 15 である前記4.に記載の方法。

8. 前記接触が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ水酸化物、アルカリ水素化物またはアルカリアミドの存在下に実施される前記4.に記載の方法。

9. 前記アルカリ金属が、Na、KまたはCsであり、アルカリ水素化物が、NaHまたはKHである前記8.に記載の方法。