



(10) 授权公告号 CN 110997735 B

(45) 授权公告日 2024. 03. 01

(21) 申请号 201880050970.9

C08F 2/30 (2006.01)

(22) 申请日 2018.08.10

C08F 14/26 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08J 5/18 (2006.01)

申请公布号 CN 110997735 A

C08K 5/09 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.04.10

C08K 5/42 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08L 27/18 (2006.01)

2017-248553 2017.12.25 JP

C08J 3/16 (2006.01)

2018-020460 2018.02.07 JP

62/543,499 2017.08.10 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2020.02.05

WO 2005007709 A1, 2005.01.27

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 101341179 A, 2009.01.07

PCT/JP2018/030161 2018.08.10

CN 1875035 A, 2006.12.06

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 101605826 A, 2009.12.16

W02019/031617 JA 2019.02.14

US 5391709 A, 1995.02.21

(73) 专利权人 大金工业株式会社

CN 103124749 A, 2013.05.29

地址 日本大阪府大阪市

CN 102264777 A, 2011.11.30

(72) 发明人 平良隆博 三岛和宏 奥井千亚纪

CN 104395356 A, 2015.03.04

林忠雄 吉田裕俊 田中勇次

CN 104884476 A, 2015.09.02

宫本政佳 山中拓 加藤丈人

CN 101772520 A, 2010.07.07

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

CN 101563399 A, 2009.10.21

11127

CN 1329622 A, 2002.01.02

专利代理师 孟伟青 褚瑶杨

CN 101296950 A, 2008.10.29

CN 101238156 A, 2008.08.06

CN 101541840 A, 2009.09.23

CN 1642995 A, 2005.07.20

审查员 王亦秋

(51) Int. Cl.

C08F 6/16 (2006.01)

权利要求书4页 说明书141页

(54) 发明名称

精制聚四氟乙烯水性分散液的制造方法、改性聚四氟乙烯粉末的制造方法、聚四氟乙烯成型体的制造方法以及组合物

减少下述通式 (1) 或 (2) 所表示的化合物的工序。

通式 (1) : $(\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COO})_p\text{M}^1$ 通式 (2) : $(\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3)_q\text{M}^2$ 。

(57) 摘要

本发明的目的在于获得除去或减少了包含氟的化合物的聚四氟乙烯水性分散液。本发明涉及一种精制聚四氟乙烯水性分散液的制造方法，其特征在于，该制造方法包括：由使用烃系表面活性剂得到的聚四氟乙烯水性分散液中除去或

1. 一种精制聚四氟乙烯水性分散液的制造方法, 其特征在于, 该制造方法包括: 由包括在阴离子型烃系表面活性剂的存在下将四氟乙烯在水性介质中进行乳液聚合的工序的制造方法得到的聚四氟乙烯水性分散液中除去或减少下述通式 (1) 或 (2) 所表示的化合物的工序,

所述阴离子型烃系表面活性剂为

由式: $R-X$ 所表示的表面活性剂, 式中, R 为具有 1 个以上的羰基的碳原子数 1 ~ 2000 的非含氟有机基团, X 为 $-OSO_3X^1$ 、 $-COOX^1$ 或 $-SO_3X^1$, 其中, 所述羰基不包括羧基中的羰基, X^1 为 H、金属原子、 NR^1_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^1 为 H 或有机基团, 相同或不同; 或为

由式: $R'-L-M^1$ 所表示的表面活性剂, 式中, R' 为具有或不具有取代基的碳原子数 1 以上的直链状的烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数 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, 也可以卷成环, L 为 $-ArSO_3^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 、 $-PO_3^-$ 或 $-COO^-$, M^1 为 H、金属原子、 NR^5_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, 其中, R^5 相同或不同, 为 H 或碳原子数 1 ~ 10 的有机基团,

通式 (1): $(H-(CF_2)_m-COO)_p M^1$

通式 (1) 中, m 为 3 ~ 19; M^1 为 H、金属原子、 NR^5_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, 其中 NR^5_4 中的 R^5 可以相同也可以不同, 为 H 或碳原子数 1 ~ 10 的有机基团; p 为 1 或 2,

通式 (2): $(H-(CF_2)_n-SO_3)_q M^2$

通式 (2) 中, n 为 4 ~ 20; M^2 为 H、金属原子、 NR^5_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, 其中 NR^5_4 中的 R^5 与上述相同; q 为 1 或 2,

除去或减少所述通式 (1) 或 (2) 所表示的化合物的工序包括: 对所述聚四氟乙烯水性分散液进行离子交换处理的工序。

2. 一种改性聚四氟乙烯粉末的制造方法, 其特征在于, 该制造方法包括: 由包括在阴离子型烃系表面活性剂的存在下将四氟乙烯在水性介质中进行乳液聚合的工序的制造方法得到的聚四氟乙烯粉末中除去或减少下述通式 (1) 或 (2) 所表示的化合物的工序,

所述阴离子型烃系表面活性剂为

由式: $R-X$ 所表示的表面活性剂, 式中, R 为具有 1 个以上的羰基的碳原子数 1 ~ 2000 的非含氟有机基团, X 为 $-OSO_3X^1$ 、 $-COOX^1$ 或 $-SO_3X^1$, 其中, 所述羰基不包括羧基中的羰基, X^1 为 H、金属原子、 NR^1_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^1 为 H 或有机基团, 相同或不同; 或为

由式: $R'-L-M^1$ 所表示的表面活性剂, 式中, R' 为具有或不具有取代基的碳原子数 1 以上的直链状的烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数 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, 也可以卷成环, L 为 $-ArSO_3^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 、 $-PO_3^-$ 或 $-COO^-$, M^1 为 H、金属原子、 NR^5_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, 其中, R^5 相同或不同, 为 H 或碳原子数 1 ~ 10 的有机基团,

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

通式(1)中, m 为3~19; M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 、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, 其中 NR_4^5 中的 R^5 可以相同也可以不同, 为H或碳原子数1~10的有机基团; p 为1或2,

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

通式(2)中, n 为4~20; M^2 为H、金属原子、 NR_4^5 、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, 其中 NR_4^5 中的 R^5 可以相同也可以不同, 为H或碳原子数1~10的有机基团; q 为1或2,

除去或减少所述通式(1)或(2)所表示的化合物的工序包括: 将使用烃系表面活性剂得到的聚四氟乙烯粉末在200℃以上的温度进行热处理的工序。

3. 一种聚四氟乙烯成型体的制造方法, 其是利用由包括在阴离子型烃系表面活性剂的存在下将四氟乙烯在水性介质中进行乳液聚合的工序的制造方法得到的聚四氟乙烯来制造成型体的方法, 其特征在于, 该方法包括: 除去或减少下述通式(1)或(2)所表示的化合物的工序,

所述阴离子型烃系表面活性剂为

由式: $\text{R}-\text{X}$ 所表示的表面活性剂, 式中, R 为具有1个以上的羰基的碳原子数1~2000的非含氟有机基团, X 为 $-\text{OSO}_3\text{X}^1$ 、 $-\text{COOX}^1$ 或 $-\text{SO}_3\text{X}^1$, 其中, 所述羰基不包括羧基中的羰基, 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, 相同或不同; 或为

由式: $\text{R}'-\text{L}-\text{M}^1$ 所表示的表面活性剂, 式中, R' 为具有或不具有取代基的碳原子数1以上的直链状的烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数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, 也可以卷成环, L 为 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 或 $-\text{COO}^-$, M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 、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, 其中, R^5 相同或不同, 为H或碳原子数1~10的有机基团,

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

通式(1)中, m 为3~19; M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 、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, 其中 NR_4^5 中的 R^5 可以相同也可以不同, 为H或碳原子数1~10的有机基团; p 为1或2,

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

通式(2)中, n 为4~20; M^2 为H、金属原子、 NR_4^5 、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, 其中 NR_4^5 中的 R^5 可以相同也可以不同, 为H或碳原子数1~10的有机基团; q 为1或2,

除去或减少所述通式(1)或(2)所表示的化合物的工序包括: 在200℃以上的温度进行热处理的工序。

4. 一种改性聚四氟乙烯的制造方法, 其特征在于, 该制造方法包括: 在超过100℃的温度下使氟自由基源与使用阴离子型烃系表面活性剂得到的聚四氟乙烯接触, 除去或减少下述通式(1)或(2)所表示的化合物的工序,

所述阴离子型烃系表面活性剂为

由式:R-X所表示的表面活性剂,式中,R为具有1个以上的羰基的碳原子数1~2000的非含氟有机基团,X为 $-\text{OSO}_3\text{X}^1$ 、 $-\text{COOX}^1$ 或 $-\text{SO}_3\text{X}^1$,其中,所述羰基不包括羧基中的羰基, 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,相同或不同;或为

由式: $\text{R}'-\text{L}-\text{M}^1$ 所表示的表面活性剂,式中, R' 为具有或不具有取代基的碳原子数1以上的直链状的烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数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,也可以卷成环,L为 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 或 $-\text{COO}^-$, M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 、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,其中, R^5 相同或不同,为H或碳原子数1~10的有机基团,

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

通式(1)中, m 为3~19; M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 、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,其中 NR_4^5 中的 R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数1~10的有机基团; p 为1或2,

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

通式(2)中, n 为4~20; M^2 为H、金属原子、 NR_4^5 、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,其中 NR_4^5 中的 R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数1~10的有机基团; q 为1或2。

5.一种聚四氟乙烯的制造方法,其特征在于,该方法包括:使利用阴离子型烃系表面活性剂得到的聚四氟乙烯与氟自由基源接触,除去或减少下述通式(1)或(2)所表示的化合物的工序,

所述阴离子型烃系表面活性剂为

由式:R-X所表示的表面活性剂,式中,R为具有1个以上的羰基的碳原子数1~2000的非含氟有机基团,X为 $-\text{OSO}_3\text{X}^1$ 、 $-\text{COOX}^1$ 或 $-\text{SO}_3\text{X}^1$,其中,所述羰基不包括羧基中的羰基, 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,相同或不同;或为

由式: $\text{R}'-\text{L}-\text{M}^1$ 所表示的表面活性剂,式中, R' 为具有或不具有取代基的碳原子数1以上的直链状的烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数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,也可以卷成环,L为 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 或 $-\text{COO}^-$, M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 、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,其中, R^5 相同或不同,为H或碳原子数1~10的有机基团,

所述氟自由基源的添加量换算成氟原子相对于聚四氟乙烯100重量份为0.5重量份以上,

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

通式(1)中, m 为3~19; M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 、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,其中 NR_4^5 中的 R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数1~10的有机基团; p 为1或2,

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

通式(2)中, n 为4~20; M^2 为H、金属原子、 NR_4^5 、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,其中 NR_4^5 中的 R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数1~10的有机基团; q 为1或2。

精制聚四氟乙烯水性分散液的制造方法、改性聚四氟乙烯粉末的制造方法、聚四氟乙烯成型体的制造方法以及组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及精制聚四氟乙烯水性分散液的制造方法、改性聚四氟乙烯粉末的制造方法以及聚四氟乙烯成型体的制造方法。

背景技术

[0002] 以往已知有使用烃系表面活性剂制造聚四氟乙烯的方法(例如,参见专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特表2013-542309号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 已经发现,在使用烃系表面活性剂制造聚四氟乙烯时,会生成包含氟的特定化合物。

[0008] 本发明的目的在于获得除去或减少了上述包含氟的化合物的聚四氟乙烯水性分散液和聚四氟乙烯粉末。另外的目的在于利用使用烃系表面活性剂得到的聚四氟乙烯来制造除去或减少了上述包含氟的化合物的聚四氟乙烯成型体。进一步的目的在于提供包含除去或减少了上述包含氟的化合物的聚四氟乙烯的组合物。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本发明涉及一种精制聚四氟乙烯水性分散液的制造方法,其特征在于,该制造方法包括:由使用烃系表面活性剂得到的聚四氟乙烯水性分散液中除去或减少下述通式(1)或(2)所表示的化合物的工序。

[0011] 通式(1): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COO})_p\text{M}^1$ (式中,m为3~19; M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[0012] 通式(2): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3)_q\text{M}^2$ (式中,n为4~20。 M^2 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。q为1或2。)

[0013] 除去或减少上述通式(1)或(2)所表示的化合物的工序优选包括:对上述聚四氟乙烯水性分散液进行离子交换处理和/或浓缩处理的工序。

[0014] 本发明还涉及一种改性聚四氟乙烯粉末的制造方法,其特征在于,该制造方法包括:由使用烃系表面活性剂得到的聚四氟乙烯粉末中除去或减少下述通式(1)或(2)所表示的化合物的工序。

[0015] 通式(1): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COO})_p\text{M}^1$ (式中,m为3~19; M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[0016] 通式(2): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3)_q \text{M}^2$ (式中, n为4~20。M²为H、金属原子、NR⁵₄ (R⁵可以相同也可以不同, 为H或碳原子数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。q为1或2。)

[0017] 除去或减少上述通式(1)或(2)所表示的化合物的工序优选包括: 将使用烃系表面活性剂得到的聚四氟乙烯粉末在160℃以上的温度进行热处理的工序。

[0018] 本发明进一步涉及一种聚四氟乙烯成型体的制造方法, 其是利用使用烃系表面活性剂制造出的聚四氟乙烯来制造成型体的方法, 其特征在于, 该方法包括: 除去或减少下述通式(1)或(2)所表示的化合物的工序。

[0019] 通式(1): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COO})_p \text{M}^1$ (式中, m为3~19; M¹为H、金属原子、NR⁵₄ (R⁵可以相同也可以不同, 为H或碳原子数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。)

[0020] 通式(2): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3)_q \text{M}^2$ (式中, n为4~20。M²为H、金属原子、NR⁵₄ (R⁵可以相同也可以不同, 为H或碳原子数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。q为1或2。)

[0021] 除去或减少上述通式(1)或(2)所表示的化合物的工序包括: 在160℃以上的温度进行热处理的工序。

[0022] 本发明还涉及一种改性聚四氟乙烯的制造方法, 其特征在于, 该制造方法包括: 在超过100℃的温度下使氟自由基源与使用烃系表面活性剂得到的聚四氟乙烯接触, 除去或减少下述通式(1)或(2)所表示的化合物的工序。

[0023] 通式(1): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COO})_p \text{M}^1$

[0024] (式中, m为3~19; M¹为H、金属原子、NR⁵₄ (R⁵可以相同也可以不同, 为H或碳原子数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。)

[0025] 通式(2): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3)_q \text{M}^2$

[0026] (式中, n为4~20。M²为H、金属原子、NR⁵₄ (R⁵可以相同也可以不同, 为H或碳原子数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。q为1或2。)

[0027] 本发明还涉及一种聚四氟乙烯的制造方法, 其特征在于, 该方法包括: 使利用烃系表面活性剂得到的聚四氟乙烯与氟自由基源接触, 除去或减少下述通式(1)或(2)所表示的化合物的工序, 上述氟自由基源的添加量换算成氟原子相对于聚四氟乙烯100重量份为0.5重量份以上。

[0028] 通式(1): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COO})_p \text{M}^1$

[0029] (式中, m为3~19; M¹为H、金属原子、NR⁵₄ (R⁵可以相同也可以不同, 为H或碳原子数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。)

[0030] 通式(2): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3)_q \text{M}^2$

[0031] (式中, n为4~20。M²为H、金属原子、NR⁵₄ (R⁵可以相同也可以不同, 为H或碳原子数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。 q 为1或2。)

[0032] 本发明还涉及一种组合物,其特征在于,该组合物包含聚四氟乙烯,实质上不包含下述通式(3)所表示的化合物。

[0033] 通式(3): $(H-(CF_2)_8-SO_3)_q M^2$

[0034] (式中, M^2 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。 q 为1或2。)

[0035] 上述通式(3)所表示的化合物的含量相对于聚四氟乙烯优选为1000ppb以下,更优选为25ppb以下。

[0036] 本发明的一个方式涉及一种组合物,其中,该组合物包含相对于聚四氟乙烯为1000ppb以下的下述通式(4)所表示的化合物,并且包含1%/聚四氟乙烯以上的非离子型表面活性剂。

[0037] 通式(4): $(H-(CF_2)_7-COO)_p M^1$

[0038] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[0039] 本发明的一个方式涉及一种组合物,其中,该组合物包含上述通式(4)所表示的化合物和下述通式(4')所表示的化合物中的至少任一种,上述通式(4)所表示的化合物的含量相对于聚四氟乙烯为1000ppb以下,下述通式(4')所表示的化合物的含量相对于聚四氟乙烯为1000ppb以下,并且该组合物包含1%/聚四氟乙烯以上的非离子型表面活性剂。

[0040] 通式(4'): $(H-(CF_2)_8-COO)_p M^1$

[0041] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[0042] 本发明的一个方式涉及一种组合物,其中,该组合物包含相对于聚四氟乙烯为1000ppb以下的下述通式(5)所表示的化合物,并且包含1%/聚四氟乙烯以上的非离子型表面活性剂。

[0043] 通式(5): $(H-(CF_2)_{13}-COO)_p M^1$

[0044] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[0045] 本发明的一个方式涉及一种组合物,其中,该组合物包含上述通式(5)所表示的化合物和下述通式(5')所表示的化合物中的至少任一种,上述通式(5)所表示的化合物的含量相对于聚四氟乙烯为1000ppb以下,下述通式(5')所表示的化合物的含量相对于聚四氟乙烯为1000ppb以下,并且该组合物包含1%/聚四氟乙烯以上的非离子型表面活性剂。

[0046] 通式(5'): $(H-(CF_2)_{14}-COO)_p M^1$

[0047] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[0048] 这些本发明的一个方式涉及一种组合物,其中,该组合物为水性分散液。

[0049] 本发明的一个方式涉及一种组合物,其中,该组合物包含相对于聚四氟乙烯为1000ppb以下的上述通式(4)所表示的化合物。还涉及一种组合物,其中,该组合物包含上述通式(4)所表示的化合物和上述通式(4')所表示的化合物中的至少任一种,上述通式(4)所表示的化合物的含量相对于聚四氟乙烯为1000ppb以下,上述通式(4')所表示的化合物的含量相对于聚四氟乙烯为1000ppb以下。还涉及一种组合物,其中,该组合物包含相对于聚四氟乙烯为1000ppb以下的上述通式(5)所表示的化合物。本发明的一个方式涉及一种组合物,其中,该组合物包含上述通式(5)所表示的化合物和上述通式(5')所表示的化合物中的至少任一种,上述通式(5)所表示的化合物的含量相对于聚四氟乙烯为1000ppb以下,上述通式(5')所表示的化合物的含量相对于聚四氟乙烯为1000ppb以下。

[0050] 另外,本发明的一个方式涉及一种组合物,其中,该组合物包含相对于聚四氟乙烯为25ppb以下的上述通式(4)所表示的化合物。本发明的一个方式涉及一种组合物,其中,该组合物包含上述通式(4)所表示的化合物和上述通式(4')所表示的化合物中的至少任一种,上述通式(4)所表示的化合物的含量相对于聚四氟乙烯为25ppb以下,上述通式(4')所表示的化合物的含量相对于聚四氟乙烯为25ppb以下。本发明的一个方式涉及一种组合物,其中,该组合物包含相对于聚四氟乙烯为25ppb以下的上述通式(5)所表示的化合物。本发明的一个方式涉及一种组合物,其中,该组合物包含上述通式(5)所表示的化合物和上述通式(5')所表示的化合物中的至少任一种,上述通式(5)所表示的化合物的含量相对于聚四氟乙烯为25ppb以下,上述通式(5')所表示的化合物的含量相对于聚四氟乙烯为25ppb以下。

[0051] 上述组合物可以进一步包含相对于聚四氟乙烯为1000ppb以下的下述通式(7)所表示的化合物。

[0052] 通式(7): $(F-(CF_2)_7-COO)_p M^1$

[0053] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[0054] 这些本发明的一个方式涉及一种组合物,其中,该组合物为粉末。

[0055] 另外,本发明的组合物优选是使用烃系表面活性剂将聚四氟乙烯聚合而得到的。

[0056] 本发明还涉及一种成型体,其由上述组合物形成。本发明的成型体还优选为拉伸体。

[0057] 发明的效果

[0058] 本发明的精制聚四氟乙烯水性分散液的制造方法能够除去或减少在所得到的精制PTFE水性分散液中存在的通式(1)或(2)所表示的化合物。

[0059] 本发明的改性聚四氟乙烯粉末的制造方法能够除去或减少在所得到的改性聚四氟乙烯粉末中存在的通式(1)或(2)所表示的化合物。

[0060] 本发明的聚四氟乙烯成型体的制造方法能够除去或减少在所得到的聚四氟乙烯成型体中存在的通式(1)或(2)所表示的化合物。

[0061] 本发明的组合物为除去或减少了通式(3)所表示的化合物的组合物。

具体实施方式

[0062] 本发明的精制PTFE水性分散液的制备方法包括：由使用烃系表面活性剂得到的聚四氟乙烯（下文中有时记为“PTFE”）水性分散液中除去或减少通式(1)或(2)所表示的化合物的工序（下文中也称为“除去工序”）。

[0063] 通式(1)： $(\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COO})_p\text{M}^1$ （式中， m 为3~19； M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 （ R^5 可以相同也可以不同，为H或碳原子数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。）

[0064] 通式(2)： $(\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3)_q\text{M}^2$ （式中， n 为4~20。 M^2 为H、金属原子、 NR_4^5 （ R^5 可以相同也可以不同，为H或碳原子数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。 q 为1或2。）

[0065] 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)，具体地说，可例示出Na、K、Li等。

[0066] 作为上述 R^5 ，4个 R^5 可以相同、也可以不同。作为 R^5 ，优选H或碳原子数1~10的有机基团，更优选H或碳原子数1~4的有机基团。另外，优选为碳原子数1~10的烷基，进一步优选为碳原子数1~4的烷基。在以下记载的全部 R^5 中能够适用上述规定。

[0067] 通式(1)中， m 可以为5~11。

[0068] 通式(2)中， n 可以为6~12。

[0069] 需要说明的是，本说明书中，只要不特别声明，“有机基团”是指含有1个以上的碳原子的基团、或者从有机化合物中除去1个氢原子而形成的基团。

[0070] 该“有机基团”的示例包括：

[0071] 可以具有1个以上的取代基的烷基、

[0072] 可以具有1个以上的取代基的烯基、

[0073] 可以具有1个以上的取代基的炔基、

[0074] 可以具有1个以上的取代基的环烷基、

[0075] 可以具有1个以上的取代基的环烯基、

[0076] 可以具有1个以上的取代基的环二烯基、

[0077] 可以具有1个以上的取代基的芳基、

[0078] 可以具有1个以上的取代基的芳烷基、

[0079] 可以具有1个以上的取代基的非芳香族杂环基、

[0080] 可以具有1个以上的取代基的杂芳基、

[0081] 氰基、

[0082] 甲酰基、

[0083] $\text{RaO}-$ 、

[0084] $\text{RaCO}-$ 、

[0085] RaSO_2- 、

[0086] $\text{RaCOO}-$ 、

[0087] $\text{RaNRaCO}-$ 、

[0088] $\text{RaCONRa}-$ 、

[0089] $\text{RaOCO}-$ 以及

[0090] RaOSO_2^-

[0091] (这些式中,Ra独立地为:

[0092] 可以具有1个以上的取代基的烷基、

[0093] 可以具有1个以上的取代基的烯基、

[0094] 可以具有1个以上的取代基的炔基、

[0095] 可以具有1个以上的取代基的环烷基、

[0096] 可以具有1个以上的取代基的环烯基、

[0097] 可以具有1个以上的取代基的环二烯基、

[0098] 可以具有1个以上的取代基的芳基、

[0099] 可以具有1个以上的取代基的芳烷基、

[0100] 可以具有1个以上的取代基的非芳香族杂环基、或者

[0101] 可以具有1个以上的取代基的杂芳基)。

[0102] 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。

[0103] 另外,作为上述有机基团,还包含作为上述下述取代基的示例举出的有机基团。

[0104] 本说明书中,只要不特别声明,“取代基”是指能够取代的基团。该“取代基”的示例包含: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。

[0105] 上述脂肪族基团可以为饱和的也可以为不饱和的,并且可以具有羟基、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1~8、优选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。

[0106] 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6~12、优选总碳原子数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。

[0107] 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2~12、优选2~10的5~6元杂环,例如2-四氢呋喃基、2-嘧啶基等。

[0108] 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2~8、优选2~4的酰基,例如乙酰基、丙酰基、苯甲酰基、3-吡啶羰基等。

[0109] 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2~12、优选2~8的酰氨基、总碳原子数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。

[0110] 上述脂肪族氧基羰基可以为饱和的也可以为不饱和的,并且可以具有羟基、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2~8、优选2~4的烷氧羰基,例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、(叔)丁氧基羰基等。

[0111] 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。

[0112] 上述脂肪族磺酰基可以为饱和的也可以为不饱和的,并且可以具有羟基、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1~6、优选总碳原子数1~4的烷基磺酰基,例如甲烷磺酰基等。

[0113] 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6~10的芳基磺酰基,例如苯磺酰基等。

[0114] 上述氨基可以具有脂肪族基团、芳香族基团、杂环基等。

[0115] 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2~12、优选总碳原子数2~8的酰氨基,更优选总碳原子数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。

[0116] 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。

[0117] 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1~9的烷基氨磺酰基、总碳原子数2~10的二烷基氨磺酰基、总碳原子数7~13的芳基氨磺酰基、总碳原子数2~12的杂环氨磺酰基,更优选氨磺酰基、总碳原子数1~7的烷基氨磺酰基、总碳原子数3~6的二烷基氨磺酰基、总碳原子数6~11的芳基氨磺酰基、总碳原子数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。

[0118] 上述脂肪族氧基可以为饱和的也可以为不饱和的,并且可以具有甲氧基、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1~8、优选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。

[0119] 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、与该芳基稠合而成的杂环基、脂肪族氧基羰基,优选总碳原子数1~4的脂肪族基团、总碳原子数1~4的脂肪族氧基、卤原子、总碳原子数1~4的氨基甲酰基、硝基、总碳原子数2~4的脂肪族氧基羰基。

[0120] 上述脂肪族硫基可以为饱和的也可以为不饱和的,并且可以举出总碳原子数1~

8、更优选总碳原子数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。

[0121] 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2~9的烷基氨基甲酰基氨基、总碳原子数3~10的二烷基氨基甲酰基氨基、总碳原子数7~13的芳基氨基甲酰基氨基、总碳原子数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2~7的烷基氨基甲酰基氨基、总碳原子数3~6的二烷基氨基甲酰基氨基、总碳原子数7~11的芳基氨基甲酰基氨基、总碳原子数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。

[0122] 作为上述PTFE,可以为均聚PTFE,也可以为改性PTFE。改性PTFE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。

[0123] 另外,上述PTFE可以为具有非熔融加工性和原纤化性的高分子量PTFE,也可以为具有熔融加工性、不具有原纤化性的低分子量PTFE。

[0124] 作为PTFE的分子量的指标使用的标准比重(SSG)和熔融粘度(MV)没有特别限定。

[0125] 作为上述改性单体,只要能够与TFE共聚就没有特别限定,可以举出例如六氟丙烯[HFP]等全氟烯烃;三氟氯乙烯[CTFE]等氟氯乙烯;三氟乙烯、偏二氟乙烯[VDF]等含氢氟代烯烃;全氟乙烯基醚;全氟烷基乙烯;乙烯;具有腈基的含氟乙烯基醚等。另外,所使用的改性单体可以为1种,也可以为两种以上。

[0126] 作为上述全氟乙烯基醚没有特别限定,例如可以举出下述通式(X)

[0127] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}$ (X)

[0128] (式中,Rf表示全氟有机基团)所表示的全氟不饱和化合物等。本说明书中,上述“全氟有机基团”是指与碳原子键合的氢原子全部被氟原子取代而成的有机基团。上述全氟有机基团也可以具有醚氧。

[0129] 作为上述全氟乙烯基醚,可以举出例如上述通式(X)中的Rf表示碳原子数1~10的全氟烷基的全氟(烷基乙烯基醚)[PAVE]。上述全氟烷基的碳原子数优选为1~5。

[0130] 作为上述PAVE中的全氟烷基,可以举出例如全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基等,优选全氟烷基为全氟甲基的全氟甲基乙烯基醚[PMVE]、全氟烷基为全氟丙基的全氟丙基乙烯基醚[PPVE]。

[0131] 作为全氟烷基乙烯没有特别限定,可以举出例如全氟丁基乙烯(PFBE)、全氟己基乙烯(PFHE)、全氟辛基乙烯(PFOE)等。

[0132] 作为上述改性PTFE中的改性单体,优选为选自由HFP、CTFE、VDF、PMVE、PPVE、PFBE、PFHE、CNVE和乙烯组成的组中的至少一种。

[0133] 上述改性PTFE中,改性单体单元优选为0.0001~2摩尔%的范围,更优选为0.0001~小于1摩尔%的范围,进一步优选为0.0001~0.5摩尔%的范围,特别优选为0.001~0.2摩尔%的范围。

[0134] 上述PTFE的平均一次粒径优选为150nm以上,更优选为180nm以上。PTFE组合物的平均一次粒径越大,在使用该粉末进行糊料挤出成型时,越可抑制糊料挤出压力的上升,成膜性也优异。上限没有特别限定,可以为500nm。从聚合工序中的生产率方面出发,优选为350nm。上述平均一次粒径如下确定: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该平均一次粒径。

[0135] 上述PTFE可以具有核壳结构。作为具有核壳结构的PTFE,例如可以举出在粒子中包含高分子量的PTFE的核以及更低分子量的PTFE或改性PTFE的壳的改性PTFE。

[0136] 作为这样的改性PTFE,可以举出例如日本特表2005-527652号公报中记载的PTFE。

[0137] 本说明书中,构成PTFE的各单体的含量可以通过根据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析适宜地组合来计算出。

[0138] 关于使用烃系表面活性剂得到PTFE水性分散液的方法如下文所述。使用烃系表面活性剂得到的PTFE水性分散液包含上述通式(1)或(2)所表示的化合物。

[0139] 作为从上述PTFE水性分散液中除去或减少通式(1)或(2)所表示的化合物的方法,可以举出吸附处理、浓缩处理等。

[0140] 另外,也可以采用通过将PTFE水性分散液干燥、气化而除去或减少通式(1)或(2)所表示的化合物的方法。作为干燥温度,例如可以采用后述的热处理的温度。

[0141] 还可以举出下述方法:将PTFE水性分散液气化,使用液滴式吸收装置和/或液膜式吸收装置将气体中的通式(1)或(2)所表示的化合物吸收至水性液中。作为水性液的温度,优选为例如10~60℃。

[0142] 作为上述吸附处理,可以举出使用离子交换树脂(IER)、活性炭、沸石等吸附剂的方法。具体地说,可以使PTFE水性分散液中包含的上述通式(1)或(2)所表示的化合物与吸附剂接触,由此除去或减少上述通式(1)或(2)所表示的化合物。上述吸附处理可以向PTFE水性分散液中添加离子交换树脂,根据需要进行搅拌来实施。离子交换处理中,相对于PTFE100g,优选添加1g以上的离子交换树脂。离子交换树脂的添加量更优选为10g以上,并且优选为200g以下、更优选为100g以下。

[0143] 作为上述浓缩处理,可以举出相分离浓缩、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。作为上述浓缩处理,例如可以举出相对于PTFE水性分散液以1%/PTFE以上添加非离子型表面活性剂并进行放置的方法。

[0144] 非离子型表面活性剂的添加量优选为40%/PTFE以下,更优选为30%/PTFE以下,进一步优选为20%/PTFE以下。

[0145] 上述放置的温度没有限定,例如可以为20℃以上,可以为80℃以下。放置时间没有限定,例如可以为1分钟以上,并且可以为24小时以下。

[0146] 上述除去工序优选包含对上述PTFE水性分散液进行吸附处理和/或浓缩处理的工序,更优选包含对上述PTFE水性分散液进行离子交换处理和/或浓缩处理的工序。

[0147] 进行离子交换处理和/或浓缩处理的工序可以为进行离子交换处理的工序,可以为进行浓缩处理的工序,也可以为进行离子交换处理和浓缩处理的工序,各处理可以进行2次以上。在进行离子交换处理和浓缩处理的情况下,离子交换处理和浓缩处理的顺序可以是无序的,也可以交替进行。

[0148] 进行离子交换处理和/或浓缩处理的工序特别优选进行离子交换处理和浓缩处理的工序。上述进行离子交换处理和/或浓缩处理的工序更优选在进行离子交换处理后进行浓缩处理。

[0149] 上述吸附处理和浓缩处理可以分别进行多次。例如可以进行2次、3次、4次、5次、6

次、7次、8次、9次或10次的吸附处理或浓缩处理。另外也可以组合进行吸附处理和浓缩处理。

[0150] 在使用烃系表面活性剂得到PTFE水性分散液的情况下,通常相对于PTFE生成1~200ppm的通式(1)和(2)所表示的化合物。

[0151] 通过上述除去工序可除去或减少PTFE水性分散液中的通式(1)或(2)所表示的化合物,可得到经精制的PTFE水性分散液。

[0152] 上述除去工序中,上述PTFE水性分散液中的通式(1)和(2)所表示的化合物优选除去80质量%以上,更优选除去85质量%以上,进一步优选除去90质量%以上,进而更优选除去95质量%以上,更进一步优选除去97质量%以上,特别优选除去98质量%以上,最优选除去99质量%以上。

[0153] 上述除去工序使所得到的精制PTFE水性分散液中的通式(1)和(2)所表示的化合物的含量相对于PTFE优选为500ppb以下,更优选为200ppb以下。进一步优选使其为100ppb以下,特别优选为50ppb以下,最优选为25ppb以下。

[0154] 上述PTFE水性分散液可以通过包括在烃系表面活性剂的存在下将四氟乙烯在水性介质中进行乳液聚合的工序的制造方法而得到。上述乳液聚合可以利用现有公知的方法来实施。上述水性介质只要为包含水的液体就没有特别限定,除了水以外,还可以包含例如醇、醚、酮、石蜡等有机溶剂。

[0155] 作为上述烃系表面活性剂,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。烃系表面活性剂的详细内容如下文所述。

[0156] 本发明还涉及一种改性PTFE粉末的制造方法,其特征在于,该制造方法包括:由使用烃系表面活性剂得到的PTFE粉末中除去下述通式(1)或(2)所表示的化合物的工序。

[0157] 通式(1): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COO})_p\text{M}^1$ (式中, m 为3~19; M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[0158] 通式(2): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3)_q\text{M}^2$ (式中, n 为4~20。 M^2 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。 q 为1或2。)

[0159] 作为上述金属原子,可以举出1、2价的金属原子,可以举出碱金属(1族)或碱土金属(2族),具体地说,可例示出Na、K、Li等。

[0160] 作为上述 R^5 ,4个 R^5 可以相同也可以不同。作为 R^5 ,优选H或碳原子数1~10的有机基团,更优选H或碳原子数1~4的有机基团。

[0161] 通式(1)中, m 可以为5~11。

[0162] 通式(2)中, n 可以为6~12。

[0163] 使用烃系表面活性剂得到的PTFE粉末例如可以通过对上述的使用烃系表面活性剂得到的PTFE水性分散液进行沉析等而得到。作为上述PTFE粉末中的PTFE,可以使用在精制PTFE水性分散液的制造方法中记载的均聚PTFE、改性PTFE等PTFE。

[0164] 作为由上述PTFE粉末中除去或减少通式(1)或(2)所表示的化合物的方法,可以举出热处理、氟化处理、利用水或有机溶剂的清洗等。

[0165] 作为上述有机溶剂,可以举出醚、卤代烃、芳香族烃、吡啶、腈、含氮极性有机化合物、二甲基亚砷、醇等。

[0166] 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。

[0167] 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。

[0168] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等。

[0169] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等。

[0170] 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。

[0171] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。

[0172] 也可以将上述有机溶剂组合来使用。

[0173] 作为上述热处理的方法没有特别限定,可以采用现有公知的方法。热处理的温度优选为150℃以上。另外,从除去或减少通式(1)或(2)所表示的化合物的方面出发,热处理的温度更优选为160℃以上。即,上述除去工序优选包括将使用烃系表面活性剂得到的PTFE粉末在160℃以上的温度进行热处理的工序。

[0174] 热处理的温度更优选为170℃以上,更优选为180℃以上,进一步优选为200℃以上,进而更优选为210℃以上,特别优选为220℃以上,最优选为230℃以上。

[0175] 另外,热处理的温度优选为310℃以下,更优选为300℃以下,进一步优选为290℃以下,进而更优选为280℃以下,尤其更优选为270℃以下。上述热处理可以伴随有水分的干燥。

[0176] 即,上述热处理中,可以将通过对使用烃系表面活性剂得到的完成聚合的PTFE分散液进行沉析而得到的包含水分的湿润PTFE粉末进行干燥。在干燥时,通式(1)或(2)所表示的化合物、后述通式(7)所表示的化合物减少。

[0177] 另外,优选对干燥后的不含水分的PTFE粉末再次进行热处理。具体地说,可以将上述湿润PTFE粉末干燥而除去水分,之后连续地进一步提高温度直至上述温度区域为止,来进行热处理。这种情况下,上述干燥在小于上述的各温度范围进行,例如可以在小于150℃下进行。

[0178] 本发明的改性PTFE粉末的制造方法可以包括对使用烃系表面活性剂得到的PTFE分散液进行沉析来得到包含水分的湿润PTFE粉末的工序。

[0179] 作为上述氟化处理的方法,可以采用现有公知的方法。例如可以举出上述在氟化处理条件下将PTFE粉末暴露于产生氟自由基的氟自由基源的方法。作为氟自由基源,除了氟气以外,还可以举出 CoF_3 、 AgF_2 、 UF_6 、 OF_2 、 N_2F_2 、 CF_3OF 、氟化卤素(例如 IF 、 IF_3 、 IF_5 、 IF_7 等 IF_n (n 为1~7); ClF 、 ClF_3 、 BrF_3 等)、稀有气体的氟化物(XeF_2 、 XeF_4 、 KrF_2 等)以及含氮氟化合物(例如 NF_3 、 NF_2 等)等。其中,从处理性和价格的方面、能够高效率地除去通式(1)和(2)所表示的化合物的方面、不容易引入碘等新杂质的方面出发,最优选氟气。

[0180] 由于与氟自由基源的反应为强放热性的,因此可以将氟自由基源利用氮等惰性气体进行稀释。

[0181] 氟自由基源/惰性气体混合物中的氟自由基源的水平可以为1~100体积%,但由于伴有纯氟的作业的危险性高,因此优选其为约5~约25体积%。对于热致变色剧烈的氟化聚合物树脂,为了预防氟化聚合物的过热以及与之相伴的火灾的危险性,可以将氟自由基

源/惰性气体混合物充分稀释。

[0182] 作为上述氟化处理的方法没有特别限定,可以采用现有公知的方法。氟化处理的温度优选大于100℃。氟化处理的温度更优选为110℃以上,进一步优选为120℃以上,进而更优选为130℃以上,尤其更优选为150℃以上。并且特别优选为170℃以上,进而更优选为180℃以上,进而更优选为200℃以上,尤其更优选为210℃以上,特别优选为220℃以上,最优选为230℃以上。另外,氟化处理的温度优选为310℃以下,更优选为300℃以下,进一步优选为290℃以下,进而更优选为280℃以下,尤其更优选为270℃以下,特别优选为250℃以下,最优选为240℃以下。若温度过低,则后述的通式(7)所表示的化合物相对于PTFE可能会残留超过1000ppb。若温度过高,则由于PTFE粉末彼此的摩擦,即使在小剪切力的作用下,也会简单地原纤化而容易丧失原来的粒子结构的状态,可能会带来糊料挤出性能的降低。

[0183] 氟化处理的温度优选为110~270℃,更优选为120~270℃,进一步优选为150~270℃,特别优选为200~270℃。

[0184] 在上述氟化处理中,氟自由基源的添加量换算成氟原子相对于原料PTFE100重量份优选为0.5重量份以上。更优选为0.8重量份以上,进一步优选为1.0重量份以上,进而优选为1.6重量份以上,进一步优选为2.0重量份以上,进而更优选为2.5重量份以上,尤其更优选为3.0重量份以上,特别优选为5.0重量份以上。另外,氟自由基源的添加量优选为35.0重量份以下,更优选为26.0重量份以下,进一步优选为20.0重量份以下,特别优选为15.0重量份以下。氟自由基源的添加量若过少,则通式(1)或(2)所表示的化合物的除去或减少可能变得不充分。另外,不能鉴定出的化合物的除去或减少可能变得不充分。氟自由基源的添加量即使过多,也不会提高氟化的效果,可能会变得不经济。

[0185] 作为氟化处理的温度与氟自由基源的添加量的优选组合,热处理的温度大于100℃,并且氟自由基源的添加量换算成氟原子相对于原料PTFE100重量份为0.5重量份以上。

[0186] 作为上述组合,优选大于100℃且为1.0重量份以上,更优选大于100℃且为1.6重量份以上,进一步优选大于100℃且为2.0重量份以上,进而更优选大于100℃且为2.5重量份以上,尤其更优选大于100℃且为3.0重量份以上,特别优选大于100℃且为5.0重量份以上。

[0187] 另外,优选110℃以上且为0.5重量份以上,更优选110℃以上且为1.0重量份以上,进一步优选110℃以上且为1.6重量份以上,更进一步优选110℃以上且为2.0重量份以上,尤其进一步优选110℃以上且为2.5重量份以上,特别优选110℃以上且为3.0重量份以上,最优选110℃以上且为5.0重量份以上。

[0188] 另外,优选120℃以上且为0.5重量份以上,更优选120℃以上且为1.0重量份以上,进一步优选120℃以上且为1.6重量份以上,进而更优选120℃以上且为2.0重量份以上,尤其更优选120℃以上且为2.5重量份以上,特别优选120℃以上且为3.0重量份以上,最优选120℃以上且为5.0重量份以上。

[0189] 另外,优选130℃以上且为0.5重量份以上,更优选130℃以上且为1.0重量份以上,进一步优选130℃以上且为1.6重量份以上,进而更优选130℃以上且为2.0重量份以上,尤其更优选130℃以上且为2.5重量份以上,特别优选130℃以上且为3.0重量份以上,最优选130℃以上且为5.0重量份以上。

[0190] 另外,优选150℃以上且为0.5重量份以上,更优选150℃以上且为1.0重量份以上,

进一步优选150℃以上且为1.6重量份以上,进而更优选150℃以上且为2.0重量份以上,尤其更优选150℃以上且为2.5重量份以上,特别优选150℃以上且为3.0重量份以上,最优选150℃以上且为5.0重量份以上。

[0191] 另外,优选170℃以上且为0.5重量份以上,更优选170℃以上且为1.0重量份以上,进一步优选170℃以上且为1.6重量份以上,进而更优选170℃以上且为2.0重量份以上,尤其更优选170℃以上且为2.5重量份以上,特别优选170℃以上且为3.0重量份以上,最优选170℃以上且为5.0重量份以上。

[0192] 另外,优选180℃以上且为0.5重量份以上,更优选180℃以上且为1.0重量份以上,进一步优选180℃以上且为1.6重量份以上,进而更优选180℃以上且为2.0重量份以上,尤其更优选180℃以上且为2.5重量份以上,特别优选180℃以上且为3.0重量份以上,最优选180℃以上且为5.0重量份以上。

[0193] 另外,优选200℃以上且为0.5重量份以上,更优选200℃以上且为1.0重量份以上,进一步优选200℃以上且为1.6重量份以上,进而更优选200℃以上且为2.0重量份以上,尤其更优选200℃以上且为2.5重量份以上,特别优选200℃以上且为3.0重量份以上,最优选200℃以上且为5.0重量份以上。

[0194] 另外,优选210℃以上且为0.5重量份以上,更优选210℃以上且为1.0重量份以上,进一步优选210℃以上且为1.6重量份以上,进而更优选210℃以上且为2.0重量份以上,尤其更优选210℃以上且为2.5重量份以上,特别优选210℃以上且为3.0重量份以上,最优选210℃以上且为5.0重量份以上。

[0195] 另外,优选220℃以上且为0.5重量份以上,更优选220℃以上且为1.0重量份以上,进一步优选220℃以上且为1.6重量份以上,进而更优选220℃以上且为2.0重量份以上,尤其更优选220℃以上且为2.5重量份以上,特别优选220℃以上且为3.0重量份以上,最优选220℃以上且为5.0重量份以上。

[0196] 另外,优选230℃以上且为0.5重量份以上,更优选230℃以上且为1.0重量份以上,进一步优选230℃以上且为1.6重量份以上,进而更优选230℃以上且为2.0重量份以上,尤其更优选230℃以上且为2.5重量份以上,特别优选230℃以上且为3.0重量份以上,最优选230℃以上且为5.0重量份以上。

[0197] 上述组合中的热处理温度优选为310℃以下,更优选300℃以下,进一步优选290℃以下,进而更优选280℃以下,尤其更优选270℃以下,特别优选250℃以下,最优选240℃以下。

[0198] 上述组合中的氟自由基源的添加量换算成氟原子相对于原料PTFE100重量份优选为35.0重量份以下,更优选为26.0重量份以下,进一步优选为20.0重量份以下,特别优选为15.0重量份以下。

[0199] 另外,作为热处理温度与氟自由基源的上限的组合,优选240℃以下且为35.0重量份以下,更优选240℃以下且为26.0重量份以下,进一步优选240℃以下且为20.0重量份以下,特别优选240℃以下且为15.0重量份以下。

[0200] 按照下述式计算出相对于PTFE100重量份的氟自由基源添加量(重量份)。

[0201] $A = (B/F) \times 100$

[0202] $B = C \times D \times E$

[0203] $C = \{P / (RT \times 1000)\} \times G \times H$

[0204] A: 相对于PTFE100重量份的氟自由基源添加量(重量份)

[0205] B: 全部氟自由基源添加量(g)

[0206] C: 混合气体中的氟自由基源浓度(g/mL)

[0207] D: 混合气体流通速度(mL/min)

[0208] E: 氟化处理时间(min)

[0209] F: 样品填充量(g)

[0210] G: 氟自由基源的分子量(g/mol)

[0211] H: 混合气体中的氟自由基源的比例

[0212] 上述式中,P、R、T使用以下数值。

[0213] P=压力(atm)

[0214] $R = 0.082 (\text{atm} \cdot \text{L} / \text{K} \cdot \text{mol})$

[0215] T=温度(K)

[0216] 作为氟化处理中使用的反应装置,只要为具备加热装置且可充分进行固-气接触的装置就可以没有问题地使用。具体地说,可以举出流化床型、塔板型的固-气接触反应装置。

[0217] 改性PTFE粉末的制造方法中,上述除去工序可以进行多次。例如可以进行2次、3次、4次、5次、6次、7次、8次、9次或10次的除去工序。上述热处理和氟化处理可以组合实施,也可以同时进行。

[0218] 作为利用水或有机溶剂的清洗方法没有特别限定,可以采用现有公知的方法。

[0219] 使用烃系表面活性剂得到PTFE粉末的情况下,有时会生成相对于PTFE为1~200ppm的通式(1)和(2)所表示的化合物。

[0220] 通过上述除去工序可以除去或减少PTFE水性分散液中的通式(1)或(2)所表示的化合物,得到改性PTFE粉末。

[0221] 上述除去工序优选将上述PTFE粉末中的通式(1)和(2)所表示的化合物除去80质量%以上,更优选除去85质量%以上,进一步优选除去90质量%以上,进而更优选除去95质量%以上,尤其更优选除去97质量%以上,特别优选除去98质量%以上,最优选除去99质量%以上。

[0222] 上述除去工序使所得到的改性PTFE粉末中的通式(1)和(2)所表示的化合物的含量相对于PTFE优选为500ppb以下,更优选为200ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为50ppb以下,最优选为25ppb以下。

[0223] 本发明涉及PTFE成型体的制造方法,其是使用利用烃系表面活性剂制造出的PTFE来制造成型体的方法,其特征在于,其包括除去或减少下述通式(1)或(2)所表示的化合物的工序。

[0224] 通式(1): $(\text{H} - (\text{CF}_2)_m - \text{COO})_p \text{M}^1$ (式中,m为3~19; M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[0225] 通式(2): $(\text{H} - (\text{CF}_2)_n - \text{SO}_3)_q \text{M}^2$ (式中,n为4~20。 M^2 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。 q 为1或2。)

[0226] 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),具体地说,可例示出Na、K、Li等。

[0227] 作为上述 R^5 ,4个 R^5 可以相同、也可以不同。作为 R^5 ,优选H或碳原子数1~10的有机基团,更优选H或碳原子数1~4的有机基团。

[0228] 通式(1)中, m 可以为5~11。

[0229] 通式(2)中, n 可以为6~12。

[0230] 作为使用烃系表面活性剂制造出的PTFE,可以使用上述的使用烃系表面活性剂得到的PTFE粉末。

[0231] 作为上述PTFE,可以使用精制PTFE水性分散液的制造方法中记载的均聚PTFE、改性PTFE等PTFE。

[0232] 本发明的成型体的制造方法中,作为除去或减少通式(1)或(2)所表示的化合物的方法,可以举出热处理、氟化处理等。

[0233] 作为上述热处理的方法没有特别限定,可以采用现有公知的方法。热处理的温度优选为150℃以上。热处理的温度更优选为160℃以上。即,上述除去工序优选包括在160℃以上的温度进行热处理的工序。

[0234] 热处理的温度更优选170℃以上,进一步优选180℃以上,进而更优选200℃以上,尤其更优选210℃以上,特别优选220℃以上,最优选230℃以上。

[0235] 另外,热处理的温度优选310℃以下,更优选300℃以下,进一步优选290℃以下,进而更优选280℃以下,尤其更优选270℃以下。

[0236] 上述热处理的时间没有特别限定,例如为1分钟以上,并且为24小时以下。

[0237] 上述热处理可以伴随有干燥。在干燥时,通式(1)或(2)所表示的化合物、后述通式(7)所表示的化合物减少。

[0238] 作为上述氟化处理的方法,可以采用现有公知的方法。例如可以举出上述在氟化处理条件下将PTFE粉末暴露于产生氟自由基的氟自由基源的方法。作为氟自由基源,除了氟气以外,还可以举出 CoF_3 、 AgF_2 、 UF_6 、 OF_2 、 N_2F_2 、 CF_3OF 以及氟化卤素(例如 IF_5 、 ClF_3 、 BrF_3)等。

[0239] 由于与氟自由基源的反应为强放热性的,因此可以将氟自由基源利用氮等惰性气体进行稀释。

[0240] 氟自由基源/惰性气体混合物中的氟自由基源的水平可以为1~100体积%,但由于伴有纯氟的作业的危险性高,因此优选其为约5~约25体积%。对于热致变色剧烈的氟化聚合物树脂,为了预防氟化聚合物的过热以及与之相伴的火灾的危险性,可以将氟自由基源/惰性气体混合物充分稀释。

[0241] 上述热处理和氟化处理可以组合实施,也可以同时进行。

[0242] 通过上述氟化处理,通式(1)或(2)所表示的化合物、后述通式(7)所表示的化合物减少。

[0243] 作为上述氟化处理的方法没有特别限定,可以采用现有公知的方法。氟化处理的温度优选大于100℃。氟化处理的温度更优选110℃以上,进一步优选120℃以上,进而更优选130℃以上,尤其更优选150℃以上。另外,特别优选170℃以上,更优选180℃以上,进而更

优选200℃以上,尤其更优选210℃以上,特别优选220℃以上,最优选230℃以上。另外,氟化处理的温度优选为310℃以下,更优选300℃以下,进一步优选290℃以下,进而更优选280℃以下,尤其更优选270℃以下,特别优选250℃以下,最优选240℃以下。

[0244] 上述氟化处理的时间没有特别限定,例如为1分钟以上并且为24小时以下。

[0245] 上述氟化处理中,氟自由基源的添加量换算成氟原子相对于原料PTFE100重量份优选0.5重量份以上,更优选0.8重量份以上,进一步优选1.0重量份以上。另外,更优选为1.6重量份以上,进一步优选为2.0重量份以上,进而更优选为2.5重量份以上,尤其更优选为3.0重量份以上,特别优选为5.0重量份以上。另外,氟自由基源的添加量优选为35.0重量份以下,更优选为26.0重量份以下,进一步优选为20.0重量份以下,特别优选为15.0重量份以下。氟自由基源的添加量若过少,则通式(1)或(2)所表示的化合物的除去或减少可能变得不充分。另外,不能鉴定出的化合物的除去或减少可能变得不充分。氟自由基源的添加量即使过多,也不会提高氟化的效果,可能会变得不经济。

[0246] 成型体的制造方法中的氟化处理中也可以全部采用上述的PTFE粉末的制造方法中的氟化处理的温度和氟自由基源的含量的组合。

[0247] 作为氟化处理中使用的反应装置,只要为具备加热装置且可充分进行固-气接触的装置就可以没有问题地使用。具体地说,可以举出流化床型、塔板型的固-气接触反应装置。

[0248] 本发明的成型体的制造方法只要包括上述除去工序即可。

[0249] 本发明的成型体的制造方法中,除了上述除去工序以外,还可以进一步包括下述工序:将使用烃系表面活性剂得到的PTFE粉末与挤出助剂混合的工序(1a);对所得到的混合物进行糊料挤出成型的工序(1b),将由挤出成型得到的挤出物干燥的工序(1c);对干燥后的挤出物进行烧制,得到成型体的工序(1d)。上述除去工序可以在工序(1a)之后、工序(1b)之前进行,可以在工序(1b)之后、工序(1c)之前进行,也可以在工序(1d)之后进行。在工序(1d)之后实施作为除去工序的热处理的情况下,在热处理的温度超过310℃的温度下也可进行,这种情况下,优选在500℃以下进行热处理。

[0250] 另外,上述除去工序也可以在工序(1b)、工序(1c)或工序(1d)的过程中进行。上述除去工序可以进行多次。例如,可以进行2次、3次、4次、5次、6次、7次、8次、9次或10次的除去工序。上述热处理和氟化处理可以组合实施,也可以同时进行。

[0251] 这样,在本发明的成型体的制造方法中,除去工序可以为由使用烃系表面活性剂得到的PTFE粉末中除去或减少通式(1)或(2)所表示的化合物的工序,也可以为由利用使用烃系表面活性剂得到的PTFE粉末而成型出的成型体中除去或减少通式(1)或(2)所表示的化合物的工序。

[0252] 上述糊料挤出成型可以利用现有公知的方法进行,可以根据所期望的形状或尺寸选择成型条件。上述糊料挤出成型也可以向上述PTFE粉末中加入颜料或填充剂等现有公知的添加剂来进行。

[0253] 本发明的成型体的制造方法中,除了上述除去工序以外,还可以进一步包括下述工序:将使用烃系表面活性剂得到的PTFE粉末与挤出助剂混合的工序(2a);对所得到的混合物进行挤出压延的工序(2b);将通过挤出压延得到的挤出物干燥的工序(2c);对干燥后的挤出物进行单轴拉伸的工序(2d);对单轴拉伸后的拉伸物进行双轴拉伸的工序(2e);对

双轴拉伸后的拉伸物进行烧制的工序(2f);将烧制物与其他材料层积的工序(2g)。这种情况下,上述除去工序可以在工序(2a)之后工序(2b)之前、工序(2b)之后工序(2c)之前、工序(2c)之后工序(2d)之前、工序(2d)之后工序(2e)之前、工序(2e)之后工序(2f)之前、工序(2f)之后工序(2g)之前进行。

[0254] 另外,除去工序也可以在工序(2a)、(2b)、(2c)、(2d)、(2e)、(2f)或(2g)的过程中进行。上述除去工序可以进行多次。热处理和氟化处理可以组合实施,也可以同时进行。

[0255] 作为上述挤出助剂没有特别限定,可以使用通常公知的物质。例如可以举出烃油等。

[0256] 本发明的成型体的制造方法出,除了上述除去工序以外,还可以包括对使用烃系表面活性剂得到的PTFE粉末进行压塑成型的工序。这种情况下,上述除去工序可以在压塑成型工序的过程中、或者在压塑成型后进行。上述除去工序可以进行多次。可以将热处理、氟化处理组合来实施。

[0257] 本发明的成型体的制造方法中,上述除去工序优选在除去工序前后将通式(1)和(2)所表示的化合物除去80质量%以上,更优选除去85质量%以上,进一步优选除去90质量%以上,进而更优选除去95质量%以上,尤其更优选除去97质量%以上,特别优选除去98质量%以上,最优选除去99质量%以上。

[0258] 上述除去工序使所得到的PTFE成型体中的通式(1)和(2)所表示的化合物的含量相对于PTFE优选为500ppb以下,更优选为200ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为50ppb以下,最优选为25ppb以下。

[0259] 如上所述,作为除去或减少通式(1)或(2)所表示的化合物的方法,在特定的温度下进行的氟化处理为优选方式之一。

[0260] 即,本发明还涉及一种改性PTFE的制造方法,其特征在于,该制造方法包括:在超过100℃的温度下使氟自由基源与使用烃系表面活性剂得到的PTFE接触,除去或减少下述通式(1)或(2)所表示的化合物的工序。

[0261] 通式(1): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COO})_p\text{M}^1$

[0262] (式中,m为3~19;M¹为H、金属原子、NR⁵₄(R⁵可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[0263] 通式(2): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3)_q\text{M}^2$

[0264] (式中,n为4~20。M²为H、金属原子、NR⁵₄(R⁵可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。q为1或2。)

[0265] 通过在上述特定的温度下接触氟自由基源(氟化处理),能够高效地除去通式(1)或(2)所表示的化合物。

[0266] 另外,使用烃系表面活性剂得到的PTFE中,除了通式(1)或(2)所表示的化合物以外,有时还包括在PTFE的聚合中使用的物质的分解物等杂质,但通过在上述特定的温度下接触氟自由基源,也可以将这样的杂质除去。

[0267] 接触上述氟自由基源时的温度大于100℃。接触氟自由基源时的温度可以利用现有公知的方法进行调整,优选110℃以上,更优选120℃以上,进一步优选130℃以上,进而更

优选150℃以上,尤其进一步更优选170℃以上,进一步优选180℃以上,特别优选200℃以上。另外,进一步优选210℃以上,特别优选220℃以上,最优选230℃以上。另外,优选为310℃以下,更优选300℃以下,进一步优选290℃以下,进而更优选280℃以下,尤其进一步优选270℃以下,特别优选250℃以下,最优选240℃以下。

[0268] 该制造方法中,作为氟自由基源的添加量以及温度和添加量的组合,可以全部采用上述数据。

[0269] 在上述改性PTFE的制造方法中,在接触氟自由基源的情况下,可以适当地采用上述的改性PTFE粉末的制造方法、成型体的制造方法中所说明的氟化处理的各種条件(例如,氟自由基源的种类、氟自由基源的添加量、进行氟化处理的时机和次数等)。另外,除了接触氟自由基源的方法以外,还可以组合热处理、利用水或有机溶剂进行的清洗等在除去工序中说明的除去方法。特别是在接触氟自由基源,除去或减少通式(1)或(2)所表示的化合物的工序之后可以进行热处理工序。通过进行热处理工序,能够进一步减少通式(1)和(2)所表示的化合物的含量。另外,也能够进一步减少通式(7)所表示的化合物的含量。热处理工序中的热处理的温度、时间可以采用上述的范围。

[0270] 上述改性PTFE的制造方法中,上述使用烃系表面活性剂得到的PTFE可以为粉末,也可以为成型体。

[0271] 另外,如上所述,作为除去或减少通式(1)或(2)所表示的化合物的方法,使用特定量的氟自由基源的氟化处理也是优选方式之一。

[0272] 即,本发明还涉及一种PTFE的制造方法,其特征在于,该方法包括:使利用烃系表面活性剂得到的PTFE与氟自由基源接触,除去或减少下述通式(1)或(2)所表示的化合物的工序,上述氟自由基源的添加量换算成氟原子相对于PTFE100重量份为0.5重量份以上。

[0273] 通式(1): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COO})_p\text{M}^1$

[0274] (式中,m为3~19;M¹为H、金属原子、NR⁵₄(R⁵可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[0275] 通式(2): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3)_q\text{M}^2$

[0276] (式中,n为4~20。M²为H、金属原子、NR⁵₄(R⁵可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。q为1或2。)

[0277] 通过以上述特定的添加量接触氟自由基源(氟化处理),能够高效地除去通式(1)或(2)所表示的化合物。

[0278] 另外,使用烃系表面活性剂得到的PTFE中,除了通式(1)或(2)所表示的化合物以外,有时还包括在PTFE的聚合中使用的物质的分解物等杂质,但通过以上述特定的添加量接触氟自由基源,也可以将这样的杂质除去。

[0279] 上述氟自由基源的添加量换算成氟原子相对于原料PTFE100重量份为0.5重量份以上。优选为0.8重量份以上,更优选为1.0重量份以上,进一步优选为1.6重量份以上,更优选为2.0重量份以上,进一步优选为2.5重量份以上,进而更优选为3.0重量份以上,特别优选为5.0重量份以上。另外,氟自由基源的添加量优选为35.0重量份以下,更优选为26.0重量份以下,进一步优选为20.0重量份以下,特别优选为15.0重量份以下。若氟自由基源的添

加量过少,则通式(1)或(2)所表示的化合物的除去或减少可能会变得不充分。另外,不能鉴定出的化合物的除去或减少可能变得不充分。氟自由基源的添加量若过多,则不会提高氟化的效果,具有不经济的倾向。

[0280] 该制造方法中,作为氟化处理的温度以及温度和添加量的组合,可以全部采用上述数据。

[0281] 在上述改性PTFE的制造方法中,在接触氟自由基源的情况下,可以适当地采用上述的改性PTFE粉末的制造方法、成型体的制造方法中说明的各种条件(例如,氟自由基源的种类、氟化处理的温度、进行氟化处理的时机和次数等)。

[0282] 另外,除了接触氟自由基源的方法以外,还可以组合热处理、利用水或有机溶剂进行的清洗等在除去工序中说明的除去方法。特别可以在接触氟自由基源、除去或减少通式(1)或(2)所表示的化合物的工序之后进行热处理工序。通过进行热处理工序,能够进一步减少通式(1)和(2)所表示的化合物的含量。另外也能够进一步减少通式(7)所表示的化合物的含量。热处理工序中的热处理的温度、时间可以采用上述的范围。

[0283] 上述改性PTFE的制造方法中,上述使用烃系表面活性剂得到的PTFE可以为粉末,也可以为成型体。

[0284] 以下记载具体的烃系表面活性剂。

[0285] 烃系表面活性剂在同一分子上具有亲水性部分和疏水性部分。它们可以为阳离子型、非离子型或阴离子型。

[0286] 阳离子型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。

[0287] 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。

[0288] 非离子型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。

[0289] 非离子型烃系表面活性剂的示例:

[0290] 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。

[0291] 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。

[0292] 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。

[0293] 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。

[0294] 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。

[0295] 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。

[0296] 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。

[0297] 上述衍生物的具体例:聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基苯基-甲醛冷凝物、聚氧乙

烯烷基醚磷酸酯等。

[0298] 上述醚和酯可以具有10~18的HLB值。

[0299] 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)、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)、T-Det系列(A138)、Iconol(注册商标)TDA系列(TDA-6、TDA-9、TDA-10)等。

[0300] 作为阴离子型烃系表面活性剂,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。

[0301] 作为烃系表面活性剂,还可以举出由 $R-L-M^1$ (式中,R为具有或不具有取代基的碳原子数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,也可以卷成环。L为 $-ArSO_3^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 、 $-PO_3^-$ 或 $-COO^-$, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。 $-ArSO_3^-$ 为芳基磺酸盐)所表示的阴离子型表面活性剂。

[0302] 具体地说,可以举出由 $CH_3-(CH_2)_n-L-M^1$ (式中,n为6~17的整数。L和M与上述相同)所表示的物质。

[0303] 也可以使用R是具有12~16个碳原子的烷基、L是硫酸盐或十二烷基硫酸钠(SDS)的物质的混合物。

[0304] 作为烃系表面活性剂,还可以举出由 $R^6(-L-M^1)_2$ (式中, R^6 为具有或不具有取代基的碳原子数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,也可以卷成环。L为 $-ArSO_3^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 、 $-PO_3^-$ 或 $-COO^-$, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。 $-ArSO_3^-$ 为芳基磺酸盐)所表示的阴离子型表面活性剂。

[0305] 作为烃系表面活性剂,还可以举出由 $R^7(-L-M^1)_3$ (式中, R^7 为具有或不具有取代基的碳原子数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,也可以卷成环。L为 $-ArSO_3^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 、 $-PO_3^-$ 或 $-COO^-$, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。 $-ArSO_3^-$ 为芳基磺酸盐)所表示的阴离子型表面活性剂。

[0306] 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。

[0307] 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。

[0308] 硅氧烷表面活性剂的亲水性部分可以包含硫酸酯、磺酸酯、膦酸酯、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。

[0309] 作为这样的硅氧烷表面活性剂,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。

[0310] 硅氧烷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/环氧丙烷聚醚(PEO/PP0)等聚醚;单糖类和二糖类;以及由吡咯烷酮等水溶性杂环形成的非离子性基团。氧化乙烯相对于环氧丙烷(E0/P0)的比例可以在混合的聚氧乙烯/环氧丙烷聚醚中变化。

[0311] 硅氧烷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随机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。

[0312] 硅氧烷表面活性剂的结构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,硅氧烷表面活性剂可以包含接枝聚合物。

[0313] 关于硅氧烷表面活性剂,在美国专利第6,841,616号说明书中也有公开。

[0314] 作为硅氧烷基质的阴离子性烃系表面活性剂,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。

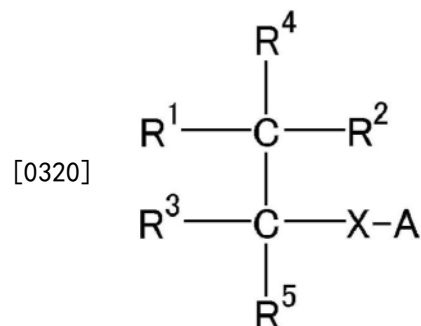
[0315] 作为阴离子型烃系表面活性剂,还可以举出Akzo Nobel Surface Chemistry LLC的磺基琥珀酸酯表面活性剂Lankropol(注册商标)K8300等。

[0316] 作为磺基琥珀酸酯烃系表面活性剂,可以举出磺化琥珀酸二异癸酯Na盐、(Clariant的Emulsogen(注册商标)SB10)、磺化琥珀酸二异十三烷基酯Na盐(Cesapinia Chemicals的Polirol(注册商标)TR/LNA)等。

[0317] 作为烃系表面活性剂,还可以举出Omnova Solutions, Inc.的PolyFox(注册商标)表面活性剂(PolyFox™PF-156A、PolyFox™PF-136A等)。

[0318] 作为上述烃系表面活性剂,还可以举出下述通式(1)所表示的表面活性剂(下文中也称为表面活性剂(1)):

[0319] [化1]



[0321] (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 之中,至少1者表示通式: $-\text{Y}-\text{R}^6$ 所表

示的基团, R^2 和 R^5 之中, 至少1者表示通式: $-X-A$ 所表示的基团或者通式: $-Y-R^6$ 所表示的基团。

[0322] 另外, X 在各个出现处相同或不同, 表示2价连接基团或者结合键;

[0323] A 在各个出现处相同或不同, 表示 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 或 $-OSO_3M$ (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);

[0324] Y 在各个出现处相同或不同, 表示选自由 $-S(=O)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^8-$ 和 $-NR^8CO-$ 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;

[0325] R^6 在各个出现处相同或不同, 表示在碳-碳原子间可以包含选自羰基、酯基、酰胺基和磺酰基组成的组中的至少一种基团的碳原子数为2以上的烷基。

[0326] $R^1 \sim R^5$ 之中, 任意2者可相互键合形成环)。

[0327] 对表面活性剂(1)进行说明。

[0328] 式中, $R^1 \sim R^5$ 表示 H 或一价取代基, 其中, R^1 和 R^3 之中的至少1者表示通式: $-Y-R^6$ 所表示的基团, R^2 和 R^5 之中的至少1者表示通式: $-X-A$ 所表示的基团或者通式: $-Y-R^6$ 所表示的基团。 $R^1 \sim R^5$ 之中, 任意2者可以相互键合形成环。

[0329] 关于作为 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1~10的直链状或支链状的烷基或者碳原子数3~10的环状的烷基、羟基, 特别优选甲基、乙基。

[0330] 作为 R^1 的上述烷基优选不包含羰基。

[0331] 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。

[0332] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[0333] 作为 R^1 , 优选具有或不具有取代基的碳原子数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3~10的环状的烷基, 更优选不包含羰基的碳原子数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3~10的环状的烷基, 进一步优选不具有取代基的碳原子数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1~3的直链状或支链状的烷基, 特别优选甲基($-CH_3$)或乙基($-C_2H_5$), 最优选甲基($-CH_3$)。

[0334] 作为一价的取代基, 优选通式: $-Y-R^6$ 所表示的基团、通式: $-X-A$ 所表示的基团、 $-H$ 、具有或不具有取代基的 C_{1-20} 的烷基、 $-NH_2$ 、 $-NHR^9$ (R^9 为有机基团)、 $-OH$ 、 $-COOR^9$ (R^9 为有机基团)或 $-OR^9$ (R^9 为有机基团)。上述烷基的碳原子数优选1~10。

[0335] 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。

[0336] 式中, X 在各个出现处相同或不同, 表示2价连接基团或者结合键。

[0337] R^6 不包含羰基、酯基、酰胺基和磺酰基中的任一者的情况下, 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基团的2价连接基团。

[0338] 作为 X , 优选为包含选自由 $-CO-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-O-S(=O)_2-$ 、 $-CONR^8-$ 和 $-NR^8CO-$ 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。

[0339] 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 。

[0340] 式中,A在各个出现处相同或不同,表示 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或 $-\text{OSO}_3\text{M}$ (M为H、金属原子、 NR_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。4个 R^7 可以相同、也可以不同)。

[0341] 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。

[0342] 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。

[0343] 作为M,优选H、金属原子或 NR_4^7 ,更优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或 NR_4^7 ,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 。

[0344] 式中,Y在各个出现处相同或不同,表示选自 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONR}^8-$ 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。

[0345] 作为Y,优选结合键、选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONR}^8-$ 和 $-\text{NR}^8\text{CO}-$ 组成的组中的2价连接基团,更优选结合键、选自 $-\text{COO}-$ 和 $-\text{OCO}-$ 组成的组中的2价连接基团。

[0346] 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。

[0347] 式中, R^6 在各个出现处相同或不同,表示在碳-碳原子间可以包含选自羰基、酯基、酰胺基和磺酰基组成的组中的至少一种基团的碳原子数为2以上的烷基。上述 R^6 的有机基团的碳原子数优选2~20,更优选2~10。

[0348] R^6 的烷基在碳-碳原子间可以包含1个或2个以上的选自羰基、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包含这些基团。上述 R^6 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。

[0349] 作为 R^6 ,优选

[0350] 通式: $-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ 所表示的基团、

[0351] 通式: $-\text{R}^{10}-\text{COO}-\text{R}^{11}$ 所表示的基团、

[0352] 通式: $-\text{R}^{11}$ 所表示的基团、

[0353] 通式: $-\text{R}^{10}-\text{NR}^8\text{CO}-\text{R}^{11}$ 所表示的基团、或者

[0354] 通式: $-\text{R}^{10}-\text{CONR}^8-\text{R}^{11}$ 所表示的基团

[0355] (式中, R^8 表示H或有机基团。 R^{10} 为亚烷基, R^{11} 为具有或不具有取代基的j烷基)。

[0356] 作为 R^6 ,更优选通式: $-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ 所表示的基团。

[0357] 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。

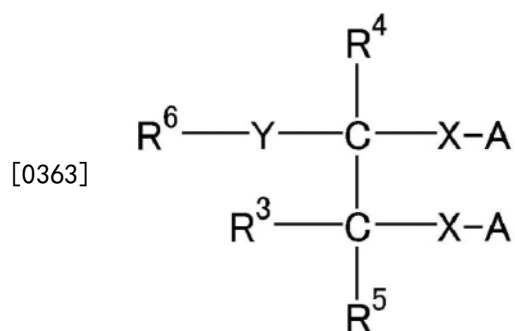
[0358] R^{10} 的亚烷基的碳原子数优选1以上,更优选3以上,优选20以下,更优选12以下,进一步优选10以下,特别优选8以下。另外, R^{10} 的亚烷基的碳原子数优选1~20,更优选1~10,进一步优选3~10。

[0359] R^{11} 的烷基的碳原子数可以为1~20,优选1~15,更优选1~12,进一步优选1~10,进而更优选1~8,尤其更优选1~6,还更优选1~3,特别优选1或2,最优选1。另外,上述 R^{11} 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 R^{11} ,优选甲基、乙基、正丙基、异丙基,特别是最优选甲基。

[0360] 作为表面活性剂(1),优选通式(1-1)所表示的化合物、通式(1-2)所表示的化合物或通式(1-3)所表示的化合物,更优选通式(1-1)所表示的化合物或通式(1-2)所表示的化合物。

[0361] 通式(1-1)：

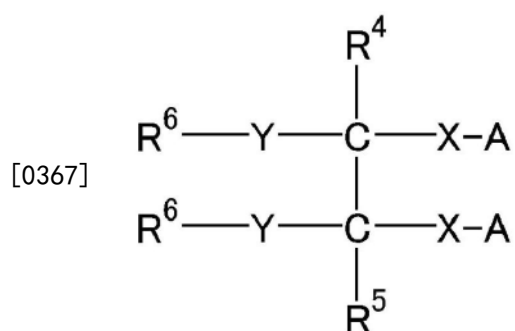
[0362] [化2]



[0364] (式中, $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 、X、A和Y如上所述。)

[0365] 通式(1-2)：

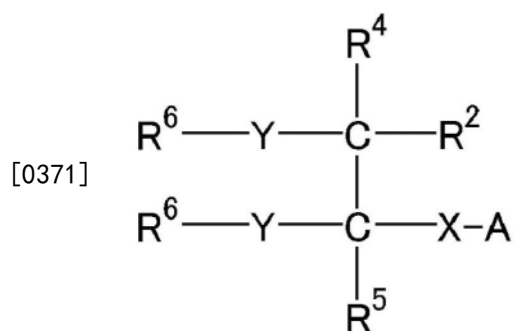
[0366] [化3]



[0368] (式中, $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 、X、A和Y如上所述。)

[0369] 通式(1-3)：

[0370] [化4]



[0372] (式中, R^2 、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 、X、A和Y如上所述。)

[0373] 作为通式：-X-A所表示的基团, 优选

[0374] -COOM、

[0375] - R^{12} COOM、

[0376] -SO₃M、

[0377] -OSO₃M、

[0378] - R^{12} SO₃M、

[0379] - R^{12} OSO₃M、

[0380] -OCO- R^{12} -COOM、

- [0381] $-\text{OCO}-\text{R}^{12}-\text{SO}_3\text{M}$ 、
- [0382] $-\text{OCO}-\text{R}^{12}-\text{OSO}_3\text{M}$
- [0383] $-\text{COO}-\text{R}^{12}-\text{COOM}$ 、
- [0384] $-\text{COO}-\text{R}^{12}-\text{SO}_3\text{M}$ 、
- [0385] $-\text{COO}-\text{R}^{12}-\text{OSO}_3\text{M}$ 、
- [0386] $-\text{CONR}^8-\text{R}^{12}-\text{COOM}$ 、
- [0387] $-\text{CONR}^8-\text{R}^{12}-\text{SO}_3\text{M}$ 、
- [0388] $-\text{CONR}^8-\text{R}^{12}-\text{OSO}_3\text{M}$ 、
- [0389] $-\text{NR}^8\text{CO}-\text{R}^{12}-\text{COOM}$ 、
- [0390] $-\text{NR}^8\text{CO}-\text{R}^{12}-\text{SO}_3\text{M}$ 、
- [0391] $-\text{NR}^8\text{CO}-\text{R}^{12}-\text{OSO}_3\text{M}$ 、
- [0392] $-\text{OS}(=\text{O})_2-\text{R}^{12}-\text{COOM}$ 、
- [0393] $-\text{OS}(=\text{O})_2-\text{R}^{12}-\text{SO}_3\text{M}$ 、或者
- [0394] $-\text{OS}(=\text{O})_2-\text{R}^{12}-\text{OSO}_3\text{M}$
- [0395] (式中, R^8 和 M 如上所述。 R^{12} 为 C_{1-10} 的亚烷基)。
- [0396] 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。
- [0397] 作为通式: $-\text{Y}-\text{R}^6$ 所表示的基团,优选
- [0398] 通式: $-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ 所表示的基团、
- [0399] 通式: $-\text{OCO}-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ 所表示的基团、
- [0400] 通式: $-\text{COO}-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ 所表示的基团、
- [0401] 通式: $-\text{OCO}-\text{R}^{10}-\text{COO}-\text{R}^{11}$ 所表示的基团、
- [0402] 通式: $-\text{COO}-\text{R}^{11}$ 所表示的基团、
- [0403] 通式: $-\text{NR}^8\text{CO}-\text{R}^{10}-\text{CO}-\text{R}^{11}$ 所表示的基团、或者
- [0404] 通式: $-\text{CONR}^8-\text{R}^{10}-\text{NR}^8\text{CO}-\text{R}^{11}$ 所表示的基团
- [0405] (式中, R^8 、 R^{10} 和 R^{11} 如上所述)。
- [0406] 式中,作为 R^4 和 R^5 ,优选独立地为 H 或 C_{1-4} 的烷基。
- [0407] 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。
- [0408] 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 。
- [0409] 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。
- [0410] 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 或者不具有取代基的 C_{1-20} 的烷基,进一步优选 H 或 OH 。
- [0411] 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

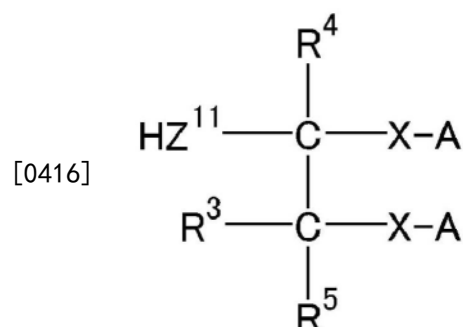
下可以被卤原子取代、25%以下可以被卤原子取代,但优选为不含氟原子、氯原子等卤原子的非卤代烷基。

[0412] 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,

[0413] 工序(11)为使式: R^6-COOH (式中, R^6 如上所述)所表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)所表示的羧酰卤的工序,

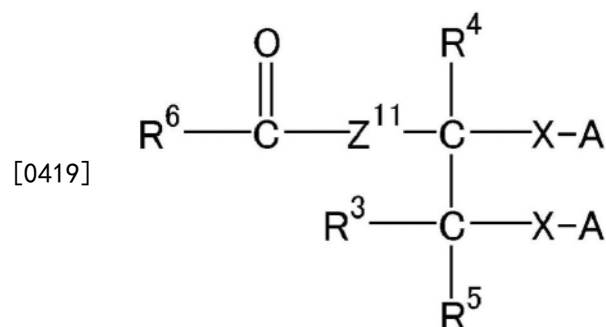
[0414] 工序(12)为使上述羧酰卤与式:

[0415] [化5]



[0417] (式中, $R^3 \sim R^5$ 、 X 和 A 如上所述。 Z^{11} 为 $-CH_2O-$ 、 $-O-$ 或 $-NH-$)所表示的化合物反应,得到式:

[0418] [化6]



[0420] (式中, $R^3 \sim R^6$ 、 X 、 A 和 Z^{11} 如上所述)所表示的化合物(12)的工序。

[0421] 作为上述酸化合物的式中的 R^3 ,优选通式: $-Z^{11}H$ (式中, Z^{11} 如上所述)所表示的基团或者 $-H$ 。 R^3 为通式: $-Z^{11}H$ 所表示的基团的情况下,工序(12)中,上述基团与上述羧酰卤反应,生成通式: $-Z^{11}-CO-R^6$ (式中, R^6 和 Z^{11} 如上所述)所表示的基团。

[0422] 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。

[0423] 作为 Z ,优选F或Cl,更优选Cl。

[0424] 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0.6~5.0摩尔,更优选为0.8~2.0摩尔。另外,优选为0.5~10摩尔,更优选为0.6~5.0摩尔。

[0425] 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、或者这些的混合物。

[0426] 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。

[0427] 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。

[0428] 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。

[0429] 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。

[0430] 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。

[0431] 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。

[0432] 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。

[0433] 作为工序(11)中的反应的温度,优选0~150℃,更优选20~100℃。另外,优选-78~150℃,更优选0~100℃。

[0434] 作为工序(11)中的反应的压力,优选0~5MPa,更优选0.1~1.0MPa。

[0435] 作为工序(11)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

[0436] 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0.5~10摩尔,更优选为0.6~5.0摩尔,进一步优选为0.8~2.0摩尔。

[0437] 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。

[0438] 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0.00001~1.0摩尔,更优选0.0001~1.0摩尔,进一步优选0.00005~0.1摩尔,特别优选0.001~0.1摩尔。

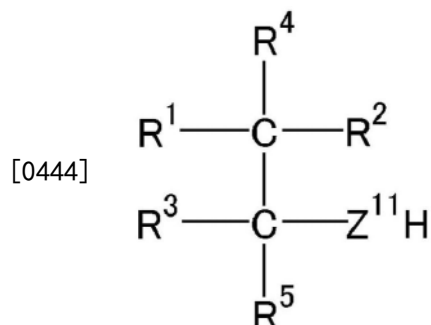
[0439] 作为工序(12)中的反应的温度,优选0~150℃,更优选20~100℃。

[0440] 作为工序(12)中的反应的压力,优选0~5MPa,更优选0.1~1.0MPa。

[0441] 作为工序(12)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

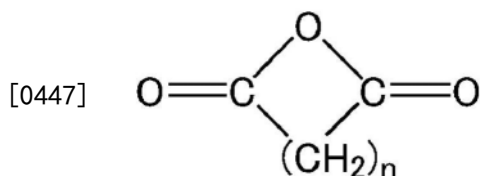
[0442] 表面活性剂(1)还可通过包括工序(21)的制造方法适宜地制造,其中,工序(21)为使式:

[0443] [化7]



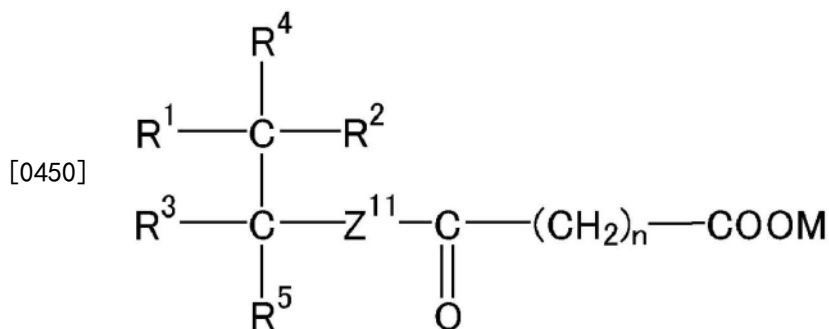
[0445] (式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 如上所述。 Z^{11} 为 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$)所表示的化合物(20)与式:

[0446] [化8]



[0448] (式中, n 为 1 ~ 5 的整数) 所表示的酸酐反应, 得到式:

[0449] [化9]



[0451] (式中, $R^1 \sim R^5$ 、 Z^{11} 、 M 和 n 如上所述) 所表示的化合物 (21) 的工序。

[0452] 作为化合物 (20) 的式中的 R^2 , 优选通式: $-Z^{11}H$ (式中, Z^{11} 如上所述) 所表示的基团或者 $-H$ 。 R^2 为通式: $-Z^{11}H$ 所表示的基团的情况下, 在工序 (21) 中上述基团与上述酸酐反应, 生成通式: $-Z^{11}-CO-(CH_2)_n-COOM$ (式中, Z^{11} 、 M 和 n 如上所述) 所表示的基团。化合物 (20) 只要包含上述式所表示的结构, 也可以为盐酸盐、硫酸盐等。

[0453] 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 ~ 10 摩尔, 更优选为 0.6 ~ 5.0 摩尔, 进一步优选为 1.2 ~ 10 摩尔, 特别优选为 1.6 ~ 4.0 摩尔。

[0454] 工序 (21) 中的反应可以在碱的存在下实施。

[0455] 作为上述碱, 可以举出胺、氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾等。

[0456] 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。

[0457] 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℃。

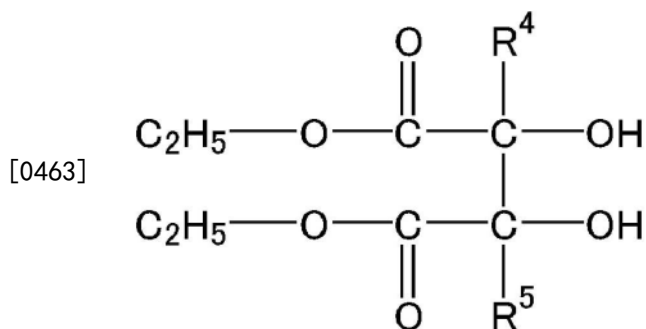
[0458] 作为工序 (21) 中的反应的压力, 优选 0 ~ 5MPa, 更优选 0.1 ~ 1MPa。

[0459] 作为工序 (21) 中的反应的时间, 优选 0.1 ~ 72 小时, 更优选 0.1 ~ 48 小时。

[0460] 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,

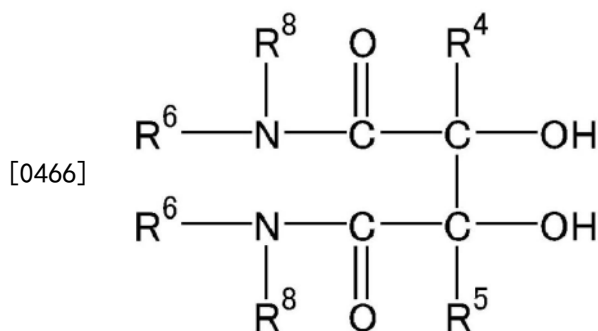
[0461] 工序 (31) 为使式:

[0462] [化10]



[0464] (式中, R^4 和 R^5 如上所述)所表示的酒石酸酯与式: $\text{R}^6\text{R}^8\text{-NH}$ (式中, R^6 和 R^8 如上所述)所表示的胺反应,得到式:

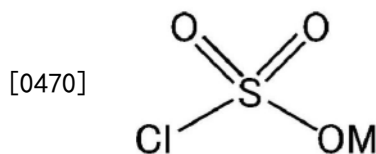
[0465] [化11]



[0467] (式中, $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 和 R^8 如上所述)所表示的化合物(31)的工序,

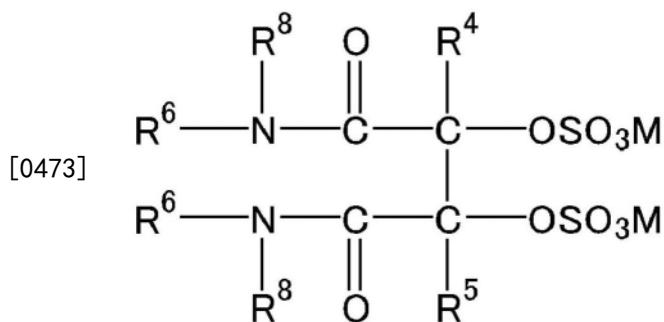
[0468] 工序(32)为使化合物(31)与式:

[0469] [化12]



[0471] (式中, M 如上所述)所表示的氯磺酸反应,得到式:

[0472] [化13]

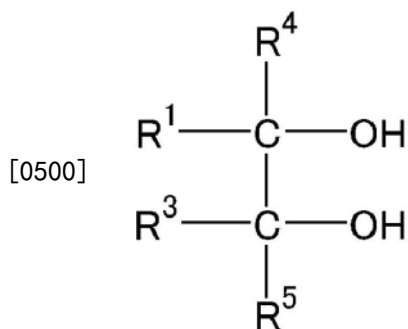


[0474] (式中, $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 、 R^8 和 M 如上所述)所表示的化合物(32)的工序。

[0475] 工序(31)中,作为上述酒石酸酯与上述胺的反应比例,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于上述酒石酸酯1摩尔,上述胺优选为0.5~10摩尔,更优选为0.6~5.0摩尔,进一步优选为1.2~5摩尔,特别优选为1.6~5.0摩尔。

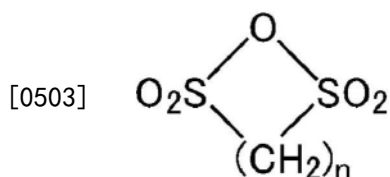
[0476] 工序(31)中的反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,更优选醇、醚、卤代烃、含氮极性有机化合物或腈。

- [0477] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。
- [0478] 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。
- [0479] 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。
- [0480] 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。
- [0481] 作为上述腈,可以举出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、苯甲腈等。
- [0482] 作为工序(31)中的反应的温度,优选0~150℃,更优选20~100℃。
- [0483] 作为工序(31)中的反应的压力,优选0~5MPa,更优选0.1~1MPa。
- [0484] 作为工序(31)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。
- [0485] 工序(32)中,作为化合物(31)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(31)1摩尔,上述氯磺酸优选为1.0~50摩尔,更优选为1.6~20摩尔。
- [0486] 工序(32)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。
- [0487] 作为工序(32)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。
- [0488] 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,工序(32)中的上述碱的用量优选0.1~50摩尔,更优选1.0~20摩尔。
- [0489] 工序(32)中的反应可以在溶剂中实施。作为上述溶剂,优选有机溶剂,更优选非质子极性溶剂,进一步优选腈、卤代烃、二甲基亚砷、环丁砷、含氮极性有机化合物或醚。
- [0490] 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。
- [0491] 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。
- [0492] 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。
- [0493] 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。
- [0494] 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℃。
- [0495] 作为工序(32)中的反应的压力,优选0~5MPa,更优选0.1~1.0Pa。
- [0496] 作为工序(32)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。
- [0497] 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,
- [0498] 工序(41)为使式:
- [0499] [化14]



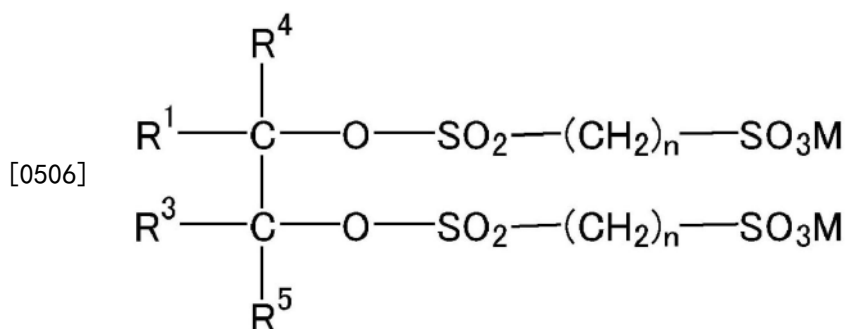
[0501] (式中, R^1 和 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ 如上所述) 所表示的醇与式:

[0502] [化15]



[0504] (式中, n 为 1 ~ 5 的整数) 所表示的酸酐反应, 得到式:

[0505] [化16]



[0507] (式中, R^1 、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ 、 M 和 n 如上所述) 所表示的化合物 (41) 的工序。

[0508] 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 ~ 10 摩尔, 更优选为 0.6 ~ 4.0 摩尔, 进一步优选为 1.2 ~ 4.0 摩尔, 特别优选为 1.6 ~ 4.0 摩尔。

[0509] 工序 (41) 中的反应可以在碱的存在下实施。

[0510] 作为上述碱, 可以举出胺、氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾等。

[0511] 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。

[0512] 作为工序 (41) 中的反应的温度, 优选 $-78 \sim 150^\circ\text{C}$, 更优选 $0 \sim 150^\circ\text{C}$, 进一步优选 $0 \sim 100^\circ\text{C}$, 特别优选 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 。

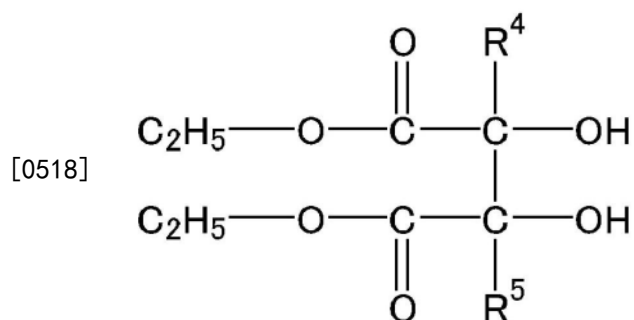
[0513] 作为工序 (41) 中的反应的压力, 优选 $0 \sim 5\text{MPa}$, 更优选 $0.1 \sim 1\text{MPa}$ 。

[0514] 作为工序 (41) 中的反应的时间, 优选 $0.1 \sim 72$ 小时, 更优选 $0.1 \sim 48$ 小时。

[0515] 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,

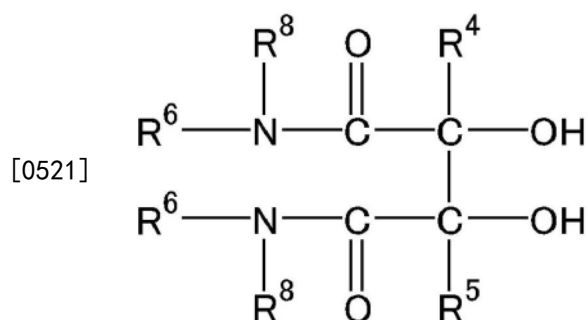
[0516] 工序(31)为使式:

[0517] [化17]



[0519] (式中, R^4 和 R^5 如上所述)所表示的酒石酸酯与式: $\text{R}^6\text{R}^8-\text{NH}$ (式中, R^6 和 R^8 如上所述)所表示的胺反应,得到式:

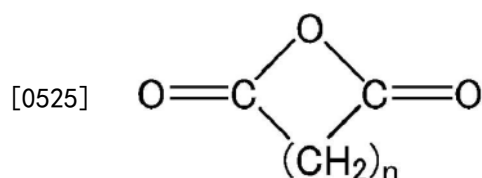
[0520] [化18]



[0522] (式中, $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 和 R^8 如上所述)所表示的化合物(31)的工序,

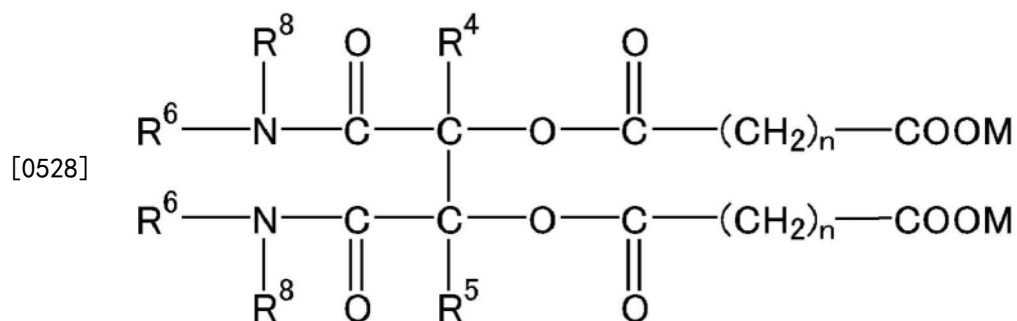
[0523] 工序(51)为使化合物(31)与式:

[0524] [化19]



[0526] (式中, n 为1~5的整数)所表示的酸酐反应,得到式:

[0527] [化20]



[0529] (式中, $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 、 R^8 、 M 和 n 如上所述)所表示的化合物(51)的工序。

[0530] 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0.5~10摩尔,更优选为0.6~4.0摩尔,进一步优选为1.2~4.0摩尔,特别优选为1.6~4.0摩尔。

[0531] 工序(51)中的反应可以在碱的存在下实施。

[0532] 作为上述碱,可以举出胺、氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾等。

[0533] 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。

[0534] 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℃。

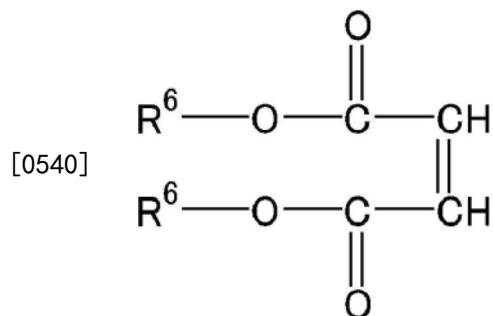
[0535] 作为工序(51)中的反应的压力,优选0~5MPa,更优选0.1~1MPa。

[0536] 作为工序(51)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

[0537] 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,

[0538] 工序(61)为使式: R^6-OH (式中, R^6 如上所述)所表示的醇与富马酰卤化物反应,得到式:

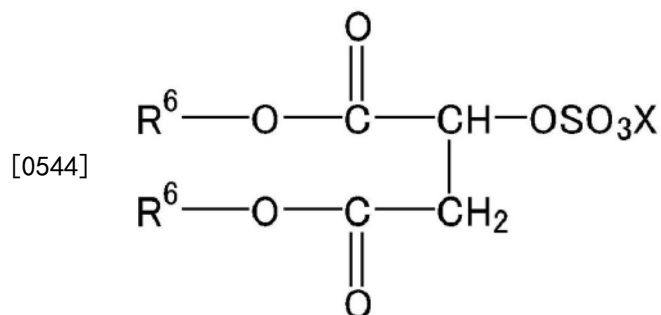
[0539] [化21]



[0541] (式中, R^6 如上所述)所表示的化合物(61)的工序,

[0542] 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:

[0543] [化22]



[0545] (式中, R^6 和X如上所述)所表示的化合物(62)的工序。

[0546] 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。

[0547] 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0.1~10摩尔,更优选0.1~2.0摩尔,进一步优选为0.1~2.0摩尔,特别优选为0.2~0.7摩尔。

[0548] 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。

[0549] 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。

[0550] 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。

[0551] 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。

[0552] 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。

[0553] 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。

[0554] 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。

[0555] 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。

[0556] 作为工序(61)中的反应的温度,优选-78~200℃,更优选-20~150℃。

[0557] 作为工序(61)中的反应的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。

[0558] 作为工序(61)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

[0559] 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)。

[0560] 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0.5~20.0摩尔,更优选0.6~10.0摩尔,进一步优选为0.8~10.0摩尔,特别优选为1.2~10.0摩尔。

[0561] 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。

[0562] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。

[0563] 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。

[0564] 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。

[0565] 作为工序(62)中的反应的温度,优选-78~200℃,更优选-20~150℃。

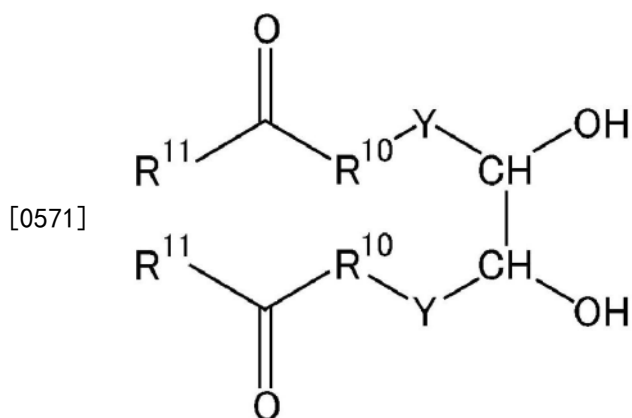
[0566] 作为工序(62)中的反应的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。

[0567] 作为工序(62)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

[0568] 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,

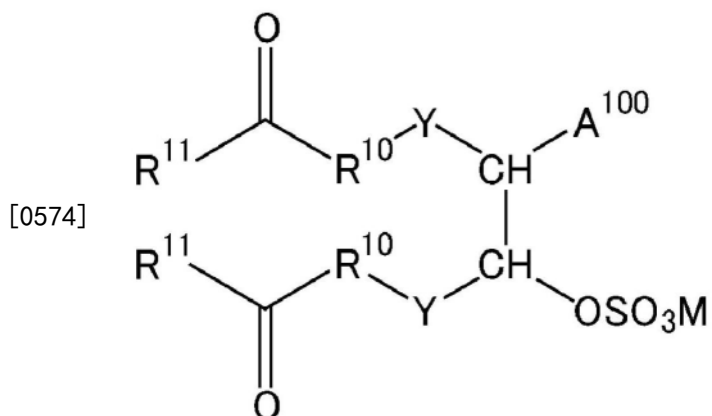
[0569] 工序(71)为将式:

[0570] [化23]



[0572] (式中, R^{10} 、 R^{11} 和Y如上所述) 所表示的化合物(70) 硫酸酯化, 得到式:

[0573] [化24]



[0575] (式中, R^{10} 、 R^{11} 和Y如上所述。 A^{100} 为-OH或-OSO₃M。M如上所述) 所表示的化合物(71) 的工序。

[0576] 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0.5~10摩尔, 更优选0.5~5摩尔, 进一步优选0.7~4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。

[0577] 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、环丁砜、腈等。

[0578] 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。

[0579] 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。

[0580] 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。

[0581] 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。

[0582] 作为工序(71) 中的硫酸酯化的温度, 优选-78~200℃, 更优选-20~150℃。

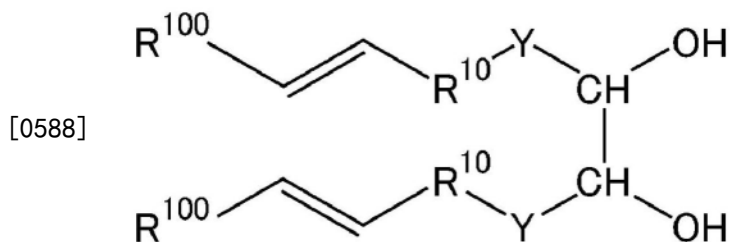
[0583] 作为工序(71) 中的硫酸酯化的压力, 优选0~10MPa, 更优选0.1~5MPa。

[0584] 作为工序(71) 中的硫酸酯化的时间, 优选0.1~72小时, 更优选0.1~48小时。

[0585] 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,

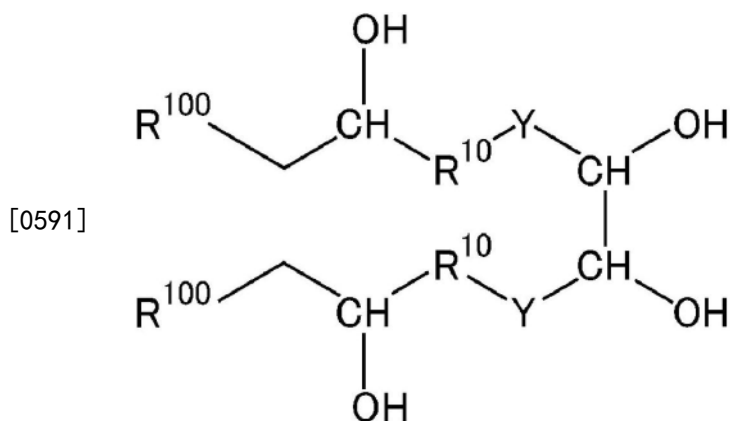
[0586] 工序(101)为将式:

[0587] [化25]



[0589] (式中, R^{10} 和Y如上所述。 R^{100} 为烷基)所表示的化合物(100)羟基化,来得到式:

[0590] [化26]



[0592] (式中, R^{10} 、 R^{100} 和Y如上所述)所表示的化合物(101)的工序,

[0593] 工序(102)为将化合物(101)氧化,得到化合物(70)的工序。

[0594] 作为 R^{100} 的烷基以 $R^{100}-CH_2-$ 的形式构成上述 R^{11} 。

[0595] 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)(Fe(Pc))和硼氢化钠作用于化合物(100)的方法;(2)使异松蒎基硼烷(IpcBH₂)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。

[0596] 方法(1)中,酞菁铁(II)的量可以为催化剂量,相对于化合物(100)1摩尔,可以按0.001~1.2摩尔的量使用。

[0597] 方法(1)中,相对于化合物(100)1摩尔,硼氢化钠可以按0.5~20摩尔的量使用。

[0598] 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。

[0599] 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。

[0600] 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。

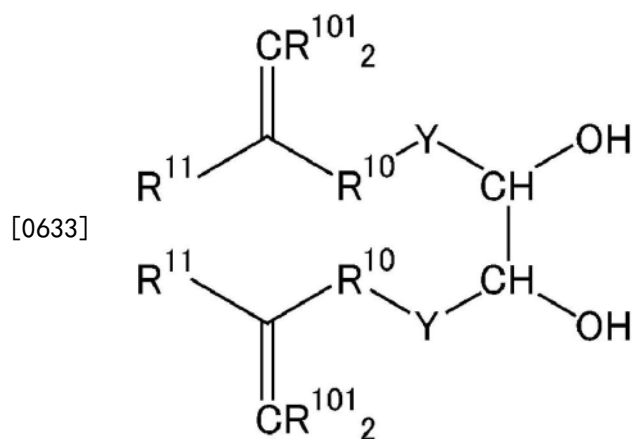
[0601] 作为上述芳香族烃,可以举出苯、甲苯、二甲苯等,其中优选苯、甲苯。

[0602] 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。

[0603] 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。

- [0604] 作为方法(1)的的反应的温度,优选-78~200℃,更优选0~150℃。
- [0605] 作为方法(1)的的反应的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。
- [0606] 作为方法(1)的的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。
- [0607] 方法(2)中,相对于化合物(100)1摩尔,异松蒎基硼烷可以按0.1~10.0摩尔的量使用。
- [0608] 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。
- [0609] 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。
- [0610] 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。
- [0611] 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。
- [0612] 作为化合物(100)与异松蒎基硼烷的的反应的温度,优选-78~200℃,更优选0~150℃。
- [0613] 作为化合物(100)与异松蒎基硼烷的的反应的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。
- [0614] 作为化合物(100)与异松蒎基硼烷的的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。
- [0615] 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0.7~10摩尔的量使用。
- [0616] 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。
- [0617] 作为方法(2)中的氧化的温度,优选-78~150℃,更优选0~100℃,进一步优选10~80℃。
- [0618] 作为方法(2)中的氧化的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。
- [0619] 作为方法(2)中的氧化的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。
- [0620] 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5~6%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)。
- [0621] 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。
- [0622] 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。
- [0623] 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。
- [0624] 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。

- [0625] 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。
- [0626] 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。
- [0627] 作为工序(102)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。
- [0628] 作为工序(102)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。
- [0629] 作为工序(102)中的氧化的时间,优选0.1~72小时,可以根据所采用的方法适宜地选择。
- [0630] 化合物(70)还可通过包括工序(201)的制造方法来制造,其中,
- [0631] 工序(201)为将式:
- [0632] [化27]



- [0634] (式中, R^{10} 、 R^{11} 和Y如上所述。 R^{101} 为有机基团)所表示的化合物(200)臭氧分解,得到化合物(70)的工序。
- [0635] 作为 R^{101} ,优选碳原子数1~20的烷基。4个 R^{101} 可以相同、也可以不同。
- [0636] 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。
- [0637] 臭氧可以通过氧气中的无声放电而产生。
- [0638] 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。
- [0639] 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。
- [0640] 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。
- [0641] 作为上述羧酸类,可以举出乙酸、丙酸等。其中优选乙酸。
- [0642] 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。
- [0643] 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。
- [0644] 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。
- [0645] 作为工序(201)中的臭氧分解的温度,优选-78~200℃,更优选0~150℃。

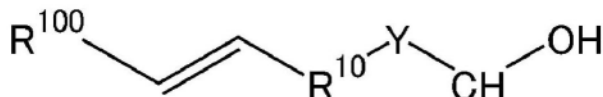
[0646] 作为工序(201)中的臭氧分解的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。

[0647] 作为工序(201)中的臭氧分解的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

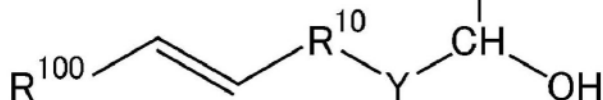
[0648] 化合物(70)还可通过包括工序(301)、工序(302)以及工序(303)的制造方法来制造,其中,

[0649] 工序(301)为将式:

[0650] [化28]

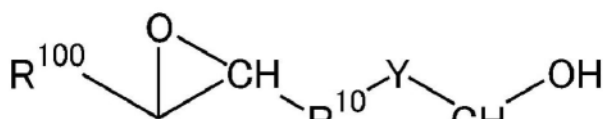


[0651]

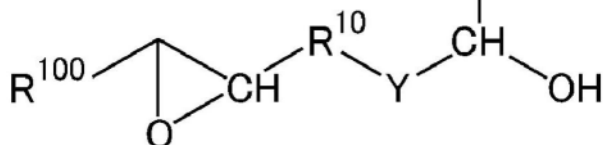


[0652] (式中, R^{10} 和Y如上所述。 R^{100} 为烷基)所表示的化合物(300)环氧化,得到式:

[0653] [化29]



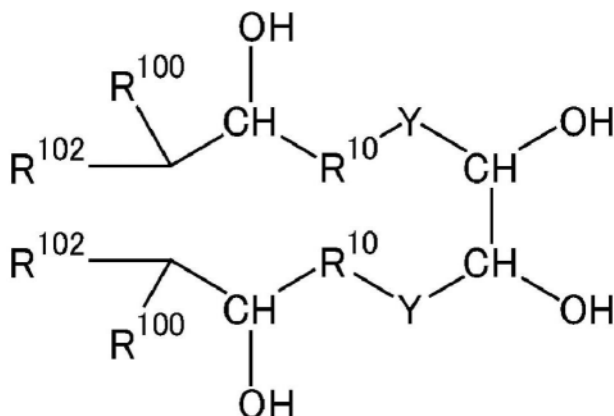
[0654]



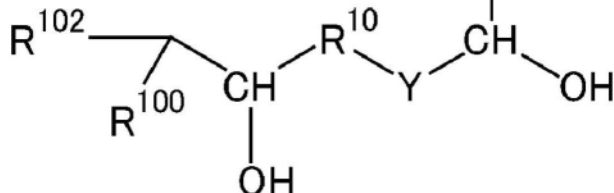
[0655] (式中, R^{10} 、 R^{100} 和Y如上所述)所表示的化合物(301)的工序,

[0656] 工序(302)为使化合物(301)与 $\text{R}^{102}_2\text{CuLi}$ (R^{102} 为烷基)所表示的二烷基铜锂反应,得到式:

[0657] [化30]



[0658]



[0659] (式中, R^{10} 、 R^{100} 、 R^{102} 和Y如上所述)所表示的化合物(302)的工序,

[0660] 工序(303)为将化合物(302)氧化,得到化合物(70)的工序。

[0661] 作为 R^{100} 和 R^{102} 的上述烷基以 $\text{R}^{100}\text{R}^{102}-\text{CH}-$ 的形式构成上述 R^{11} 。

[0662] 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。

[0663] 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。

[0664] 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。

[0665] 相对于化合物(300)1摩尔,上述环氧化剂可以按0.5~10.0摩尔的量使用。

[0666] 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、二甲基亚砷等,其中优选二氯甲烷。

[0667] 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。

[0668] 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。

[0669] 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。

[0670] 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。

[0671] 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。

[0672] 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。

[0673] 作为工序(301)中的环氧化的温度,优选-78~200℃,更优选-40~150℃。

[0674] 作为工序(301)中的环氧化的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。

[0675] 作为工序(301)中的环氧化的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

[0676] 工序(302)中,相对于化合物(301)1摩尔,上述二烷基铜锂可以按0.5~10.0摩尔的量使用。

[0677] 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。

[0678] 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。

[0679] 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。

[0680] 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。

[0681] 作为工序(302)的反應的温度,优选-78~200℃,更优选-40~150℃。

[0682] 作为工序(302)的反應的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。

[0683] 作为工序(302)的反應的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

[0684] 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)。

[0685] 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。

[0686] 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。

[0687] 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。

[0688] 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。

[0689] 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。

[0690] 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。

[0691] 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。

[0692] 作为工序(303)中的氧化的温度,优选 $-78 \sim 200^{\circ}\text{C}$,可以根据所采用的方法适宜地选择。

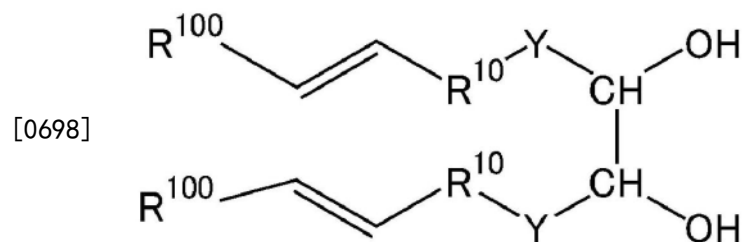
[0693] 作为工序(303)中的氧化的压力,优选 $0 \sim 5.0\text{MPa}$,可以根据所采用的方法适宜地选择。

[0694] 作为工序(303)中的氧化的时间,优选 $0.1 \sim 72$ 小时,可以根据所采用的方法适宜地选择。

[0695] 化合物(70)还可通过包括工序(401)的制造方法来制造,其中,

[0696] 工序(401)为将式:

[0697] [化31]



[0699] (式中, R^{10} 和Y如上所述。 R^{100} 为烷基)所表示的化合物(400)氧化,得到化合物(70)的工序。

[0700] 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。

[0701] 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。

[0702] 相对于化合物(400)1摩尔,上述氧化剂可以按 $0.001 \sim 10$ 摩尔的量使用。

[0703] 相对于化合物(400)1摩尔,上述水的量可以按 $0.5 \sim 1000$ 摩尔的量使用。

[0704] 作为上述钯化合物,可以举出二氯化钯。上述钯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 $0.0001 \sim 1.0$ 摩尔的量使用。

[0705] 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、二甲基亚砜、环丁砜。

[0706] 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。

[0707] 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。

[0708] 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。

[0709] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。

[0710] 作为上述羧酸类,可以举出乙酸、丙酸等。其中优选乙酸。

[0711] 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。

[0712] 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。

[0713] 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。

[0714] 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。

[0715] 作为工序(401)中的氧化的温度,优选-78~200℃,更优选-20~150℃。

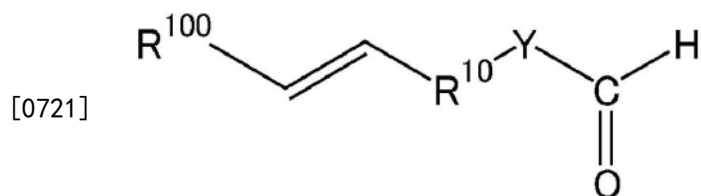
[0716] 作为工序(401)中的氧化的压力,优选0~10MPa,更优选0.1~5.0MPa。

[0717] 作为工序(401)中的氧化的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

[0718] 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,

[0719] 工序(501)为使还原剂作用于式:

[0720] [化32]



[0722] (式中,R¹⁰和Y如上所述。R¹⁰⁰为烷基)所表示的醛,得到化合物(100)的工序。

[0723] 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0.001~10摩尔,更优选0.01~5摩尔,进一步优选0.1~2摩尔。

[0724] 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。

[0725] 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。

[0726] 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。

[0727] 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。

[0728] 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。

[0729] 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。

[0730] 作为工序(501)中的反应的温度,优选-78~200℃,更优选-20~100℃。

[0731] 作为工序(501)中的反应的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。

[0732] 作为工序(501)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

[0733] 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-COOH、-SO₃H、-OSO₃H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。

[0734] 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。

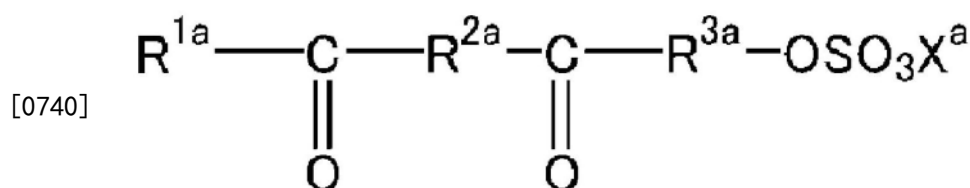
[0735] 另外,还可以使用对上述具有1个以上的羰基(其中不包括羧基中的羰基)的烃系表面活性剂进行自由基处理或氧化处理而得到的烃系表面活性剂。

[0736] 上述自由基处理只要为使具有1个以上的羰基(其中不包括羧基中的羰基)的烃系表面活性剂产生自由基的处理即可,例如为下述处理:向反应器中加入去离子水、烃系表面活性剂,将反应器密闭,将体系内用氮气置换,将反应器升温·升压后,投入聚合引发剂,搅拌一定时间后,将反应器进行脱压直至达到大气压为止,进行冷却。上述氧化处理是指向具有1个以上的羰基(其中不包括羧基中的羰基)的烃系表面活性剂中添加氧化剂的处理。作为氧化剂,可以举出例如氧、臭氧、双氧水、氧化锰(IV)、高锰酸钾、重铬酸钾、硝酸、二氧化硫等。

[0737] 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1~2000的非含氟有机基团,X为-OSO₃X¹、-COOX¹或-SO₃X¹(X¹为H、金属原子、NR¹₄、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,R¹为H或有机基团,可以相同也可以不同))所表示的表面活性剂。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。

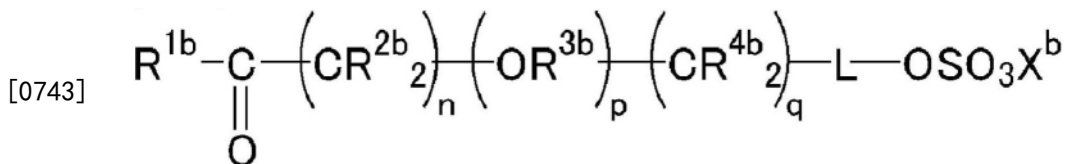
[0738] 作为上述特定的烃系表面活性剂,更优选为选自由下述式(a):

[0739] [化33]



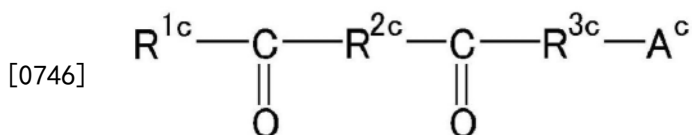
[0741] (式中,R^{1a}为碳原子数1以上的直链状或支链状的烷基或者碳原子数3以上的环状的烷基,与碳原子键合的氢原子可以被羟基或包含酯键的1价有机基团所取代,碳原子数为2以上的情况下可以包含羰基,碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环、也可以形成环。R^{2a}和R^{3a}独立地为单键或2价连接基团。R^{1a}、R^{2a}和R^{3a}碳原子数合计为6以上。X^a为H、金属原子、NR^{4a}₄、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓,R^{4a}为H或有机基团、可以相同或不同。R^{1a}、R^{2a}和R^{3a}中的任意2者可以相互键合形成环)所表示的表面活性剂(a)、下述式(b):

[0742] [化34]



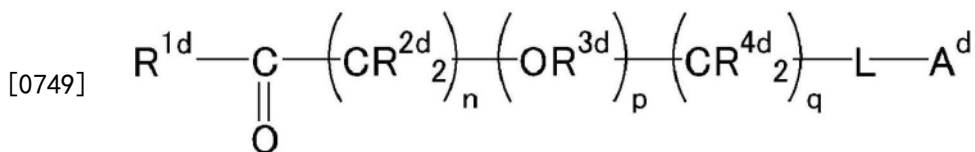
[0744] (式中, R^{1b} 为具有或不具有取代基的碳原子数1以上的直链状或支链状的烷基或者具有或不具有取代基的碳原子数3以上的环状的烷基, 碳原子数为3以上的情况下可以包含1价或2价的杂环、也可以形成环。 R^{2b} 和 R^{4b} 独立地为H或取代基。 R^{3b} 为具有或不具有取代基的碳原子数1~10的亚烷基。 n 为1以上的整数。 p 和 q 独立地为0以上的整数。 X^b 为H、金属原子、 NR^{5b}_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^{5b} 为H或有机基团、可以相同或不同。 R^{1b} 、 R^{2b} 、 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1~4的烷基。 $*$ 是指与式中的 $-\text{OSO}_3\text{X}^b$ 键合的一侧) 所表示的表面活性剂 (b)、下述式 (c) :

[0745] [化35]



[0747] (式中, R^{1c} 为碳原子数1以上的直链状或支链状的烷基或者碳原子数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) 所表示的表面活性剂 (c)、以及下述式 (d) :

[0748] [化36]



[0750] (式中, R^{1d} 为具有或不具有取代基的碳原子数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1~4的烷基。*是指与式中的 A^d 键合的一侧)所表示的表面活性剂(d)组成的组中的至少一种。

[0751] 对表面活性剂(a)进行说明。

[0752] 式(a)中, R^{1a} 为碳原子数1以上的直链状或支链状的烷基或者碳原子数3以上的环状的烷基。

[0753] 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, $CH_3-C(=O)-$ 所表示的乙酰基等酰基也包含在上述烷基中。

[0754] 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。

[0755] 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, $CH_3-C(=O)-CH_2-$ 所表示的基团的碳原子数为3, $CH_3-C(=O)-C_2H_4-C(=O)-C_2H_4-$ 所表示的基团的碳原子数为7, $CH_3-C(=O)-$ 所表示的基团的碳原子数为2。

[0756] 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。

[0757] 作为上述包含酯键的1价有机基团, 可以举出式: $-O-C(=O)-R^{101a}$ (式中, R^{101a} 为烷基)所表示的基团。

[0758] 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。

[0759] 式中, R^{2a} 和 R^{3a} 独立地为单键或2价连接基团。

[0760] R^{2a} 和 R^{3a} 优选独立地为单键、或者碳原子数1以上的直链状或支链状的亚烷基、或者碳原子数3以上的环状的亚烷基。

[0761] 构成 R^{2a} 和 R^{3a} 的上述亚烷基优选不包含羰基。

[0762] 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。

[0763] 作为上述包含酯键的1价有机基团, 可以举出式: $-O-C(=O)-R^{102a}$ (式中, R^{102a} 为烷基)所表示的基团。

[0764] 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。

[0765] 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8以上, 更优选9以上, 进一步优选10以上, 优选20以下, 更优选18以下, 进一步优选15以下。

[0766] R^{1a} 、 R^{2a} 和 R^{3a} 中的任意2者可以相互键合形成环。

[0767] 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

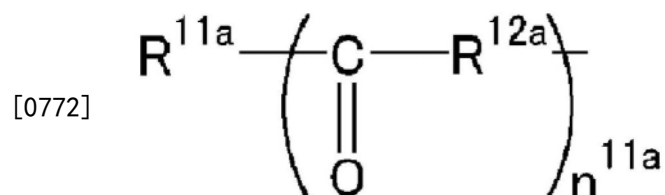
代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^{4a} 为 H 或有机基团。4 个 R^{4a} 可以相同、也可以不同。作为 R^{4a} , 优选 H 或碳原子数 1 ~ 10 的有机基团, 更优选 H 或碳原子数 1 ~ 4 的有机基团。作为上述金属原子, 可以举出 1 价、2 价的金属原子, 可以举出碱金属 (1 族)、碱土金属 (2 族) 等, 优选 Na、K 或 Li。

[0768] 作为 X^a , 优选 H、碱金属 (1 族)、碱土金属 (2 族) 或 NR^{4a}_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^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。

[0769] 作为 R^{1a} , 优选不包含羰基的碳原子数 1 ~ 8 的直链状或支链状的烷基、不包含羰基的碳原子数 3 ~ 8 的环状的烷基、包含 1 ~ 10 个羰基的碳原子数 2 ~ 45 的直链状或支链状的烷基、包含羰基的碳原子数 3 ~ 45 的环状的烷基、或者碳原子数 3 ~ 45 的包含 1 价或 2 价的杂环的烷基。

[0770] 另外, 作为 R^{1a} , 更优选下述式:

[0771] [化 37]



[0773] (式中, n^{11a} 为 0 ~ 10 的整数, R^{11a} 为碳原子数 1 ~ 5 的直链状或支链状的烷基或者碳原子数 3 ~ 5 的环状的烷基, R^{12a} 为碳原子数 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) 所表示的基团。

[0774] 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。

[0775] 作为 R^{11a} 的上述烷基优选不包含羰基。

[0776] 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。

[0777] 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) 所表示的基团。

[0778] 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。

[0779] R^{12a} 为碳原子数 0 ~ 3 的亚烷基。上述碳原子数优选 1 ~ 3。

[0780] 作为 R^{12a} 的上述亚烷基可以为直链状或支链状。

[0781] 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 ($-C_3H_6-$)。

[0782] 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。

[0783] 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) 所表示的基团。

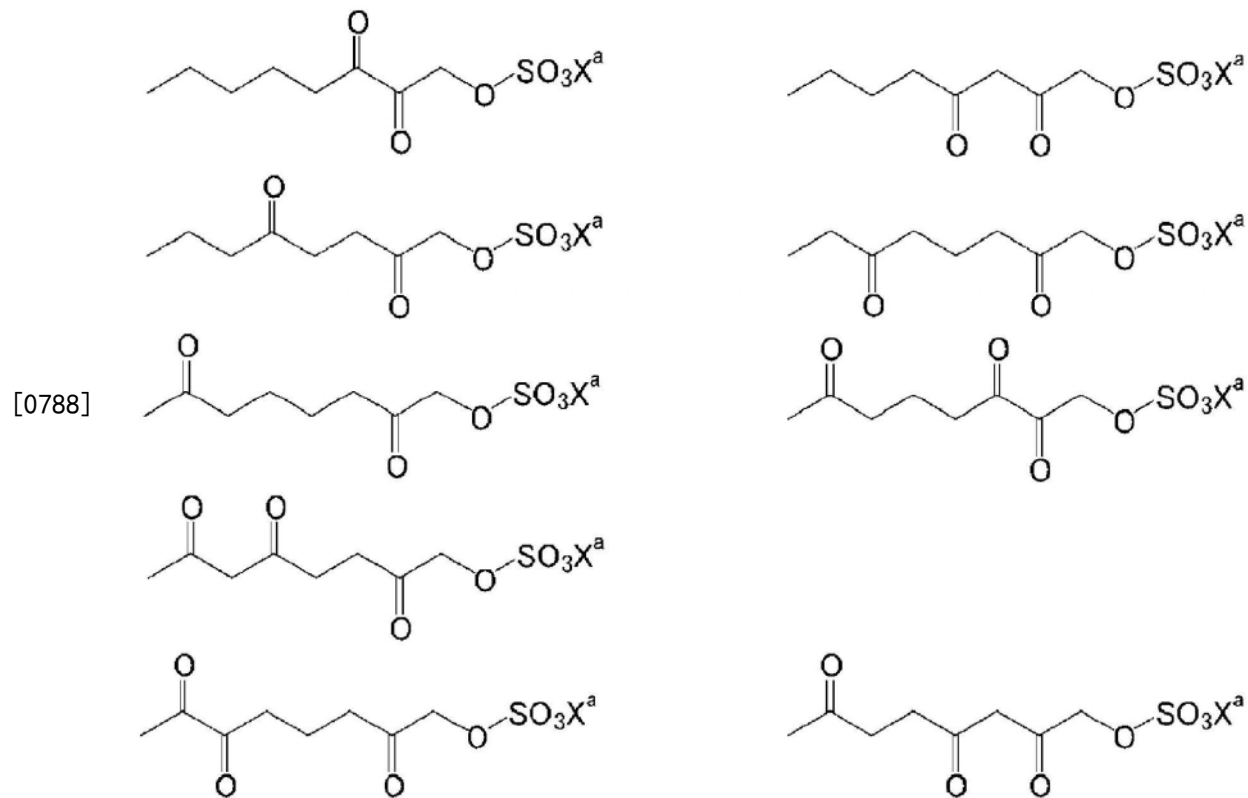
[0784] 作为 R^{12a} 的上述亚烷基中, 与碳原子键合的氢原子的 75% 以下可以被卤原子取代、

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。

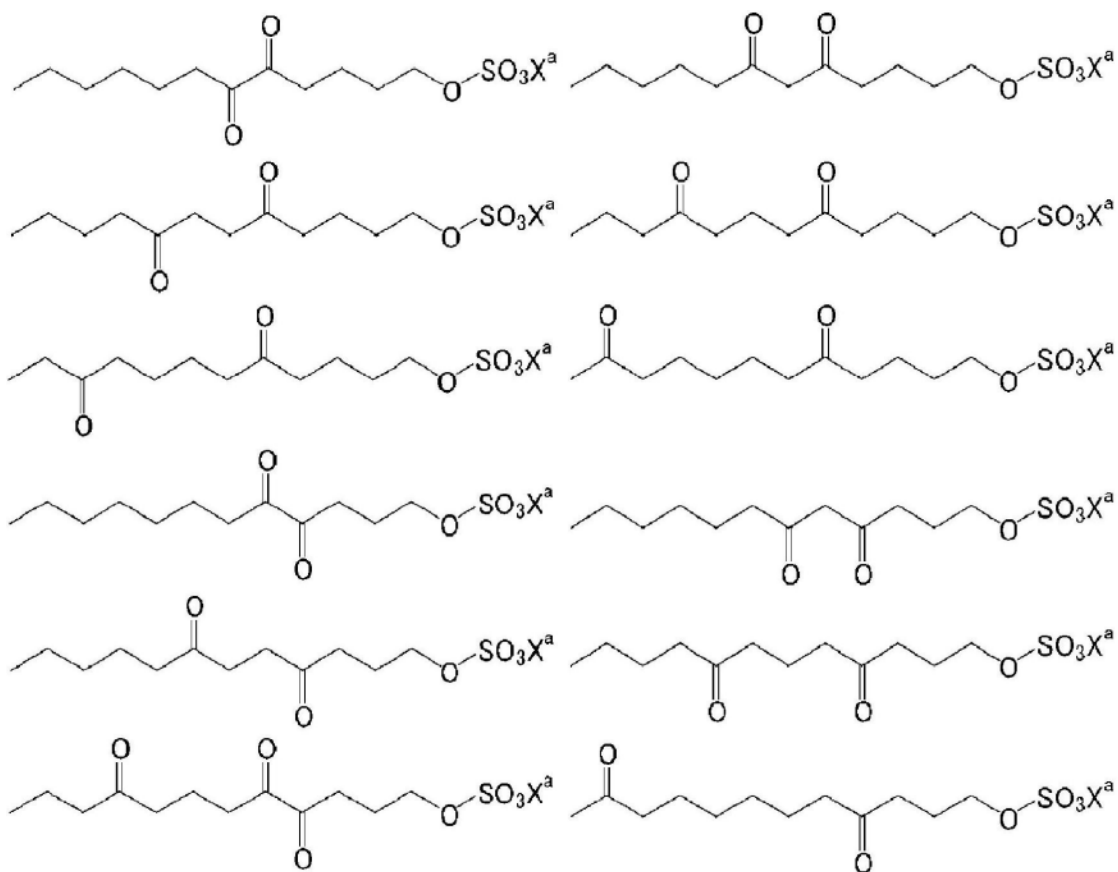
[0785] 作为 R^{2a} 和 R^{3a} ,优选独立地为不包含羰基的碳原子数1以上的亚烷基,更优选不包含羰基的碳原子数1~3的亚烷基,进一步优选亚乙基($-C_2H_4-$)或亚丙基($-C_3H_6-$)。

[0786] 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。

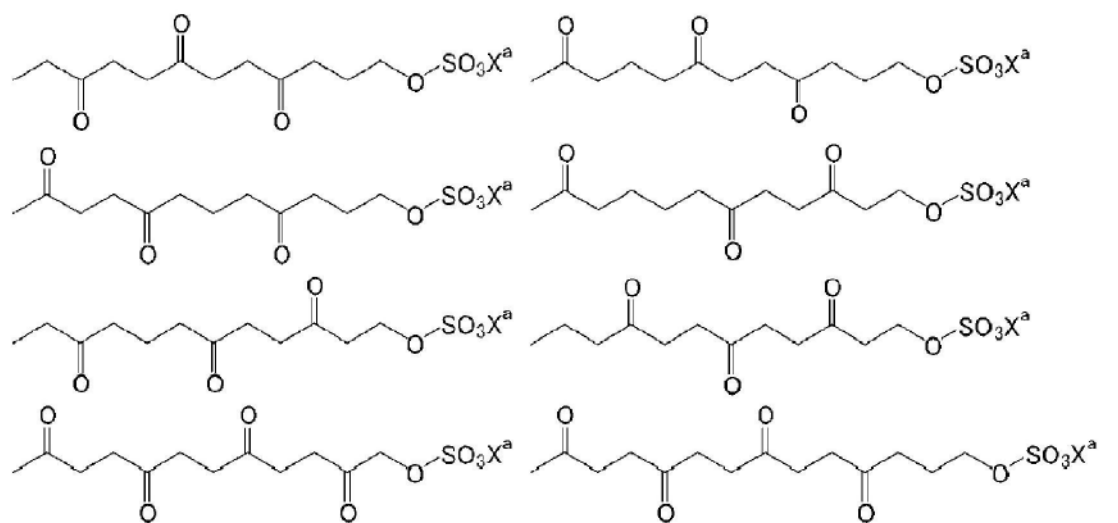
[0787] [化38]



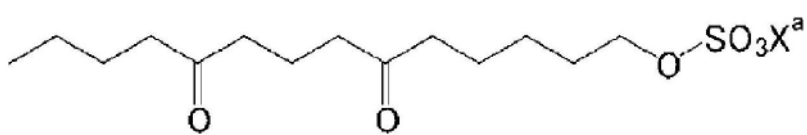
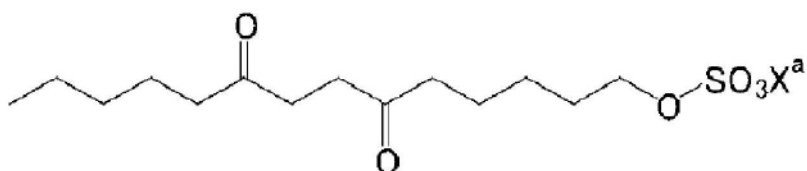
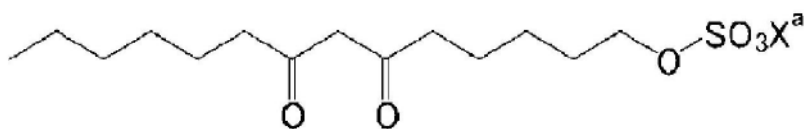
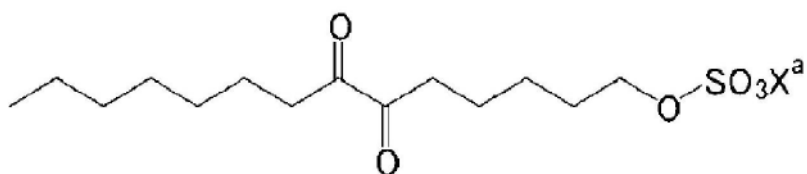
[0790]



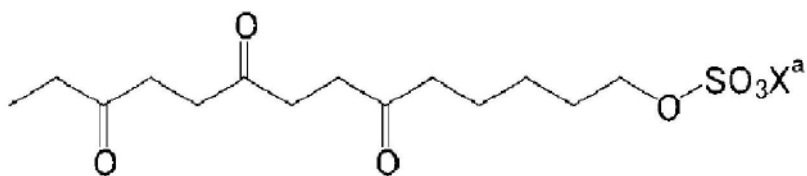
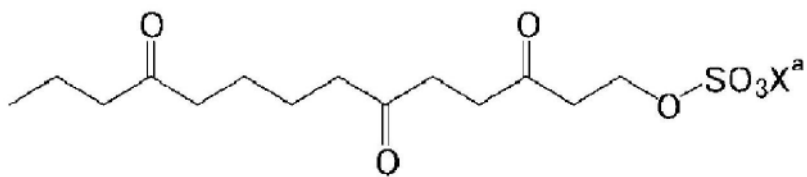
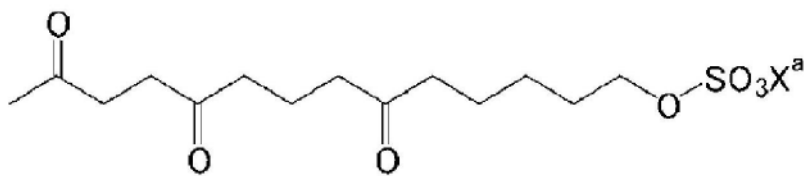
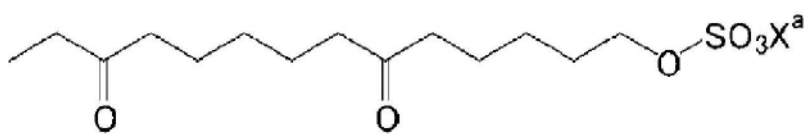
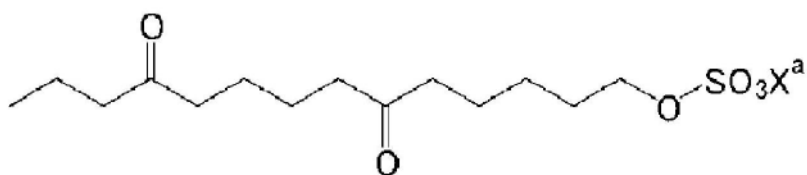
[0791] [化40]



[0793] [化41]



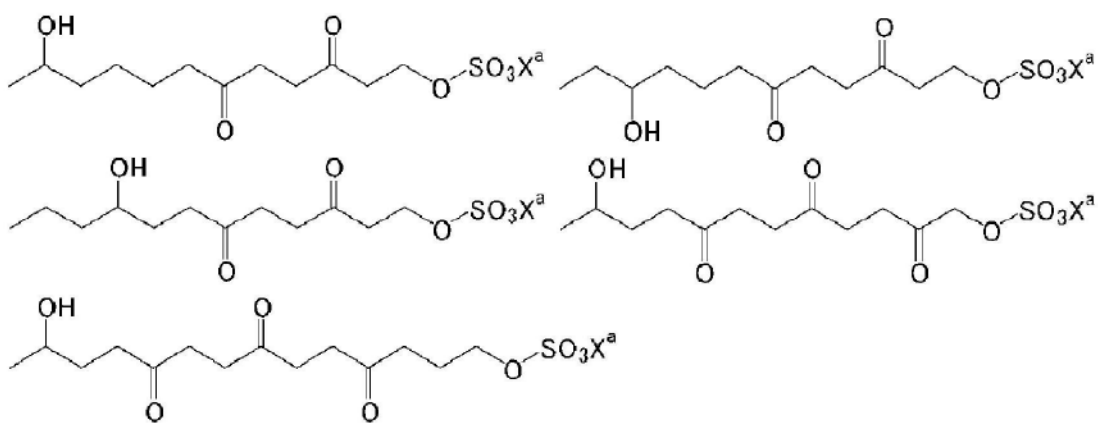
[0794]



[0795]

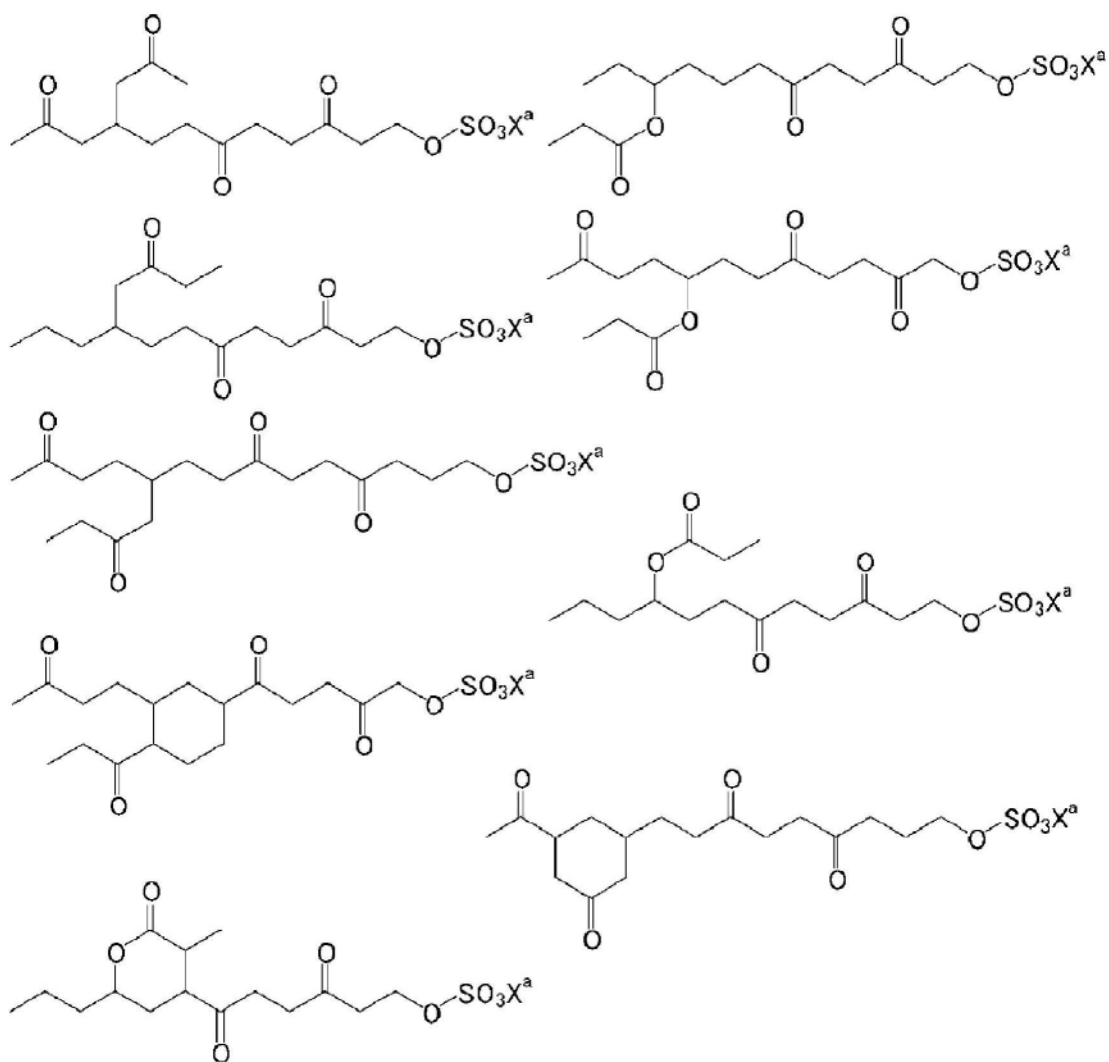
[化42]

[0796]



[0797]

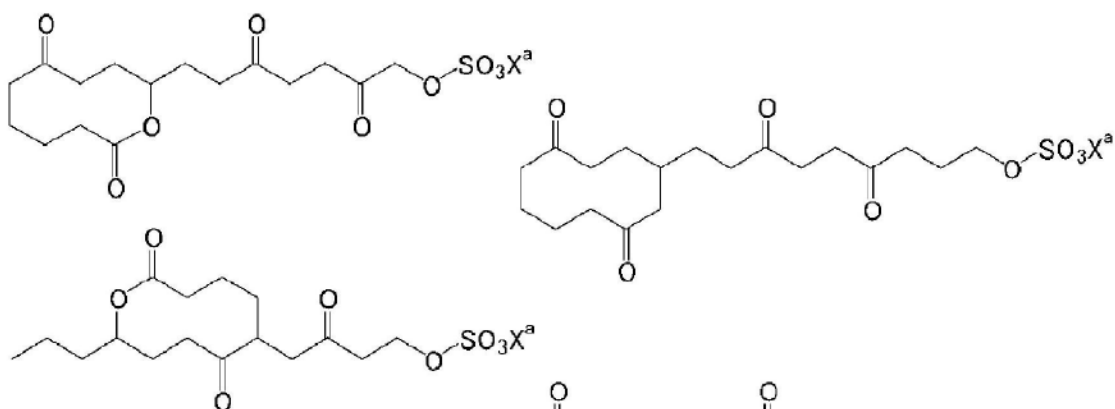
[化43]



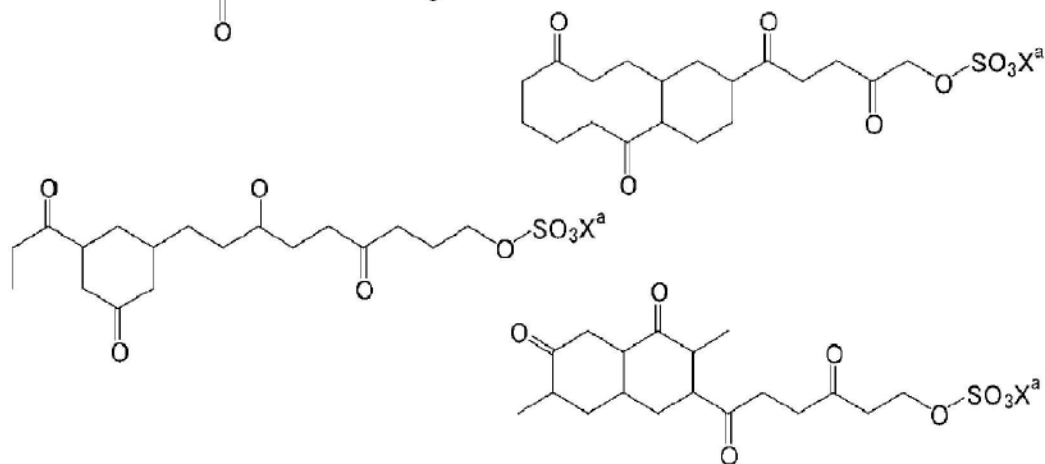
[0798]

[0799]

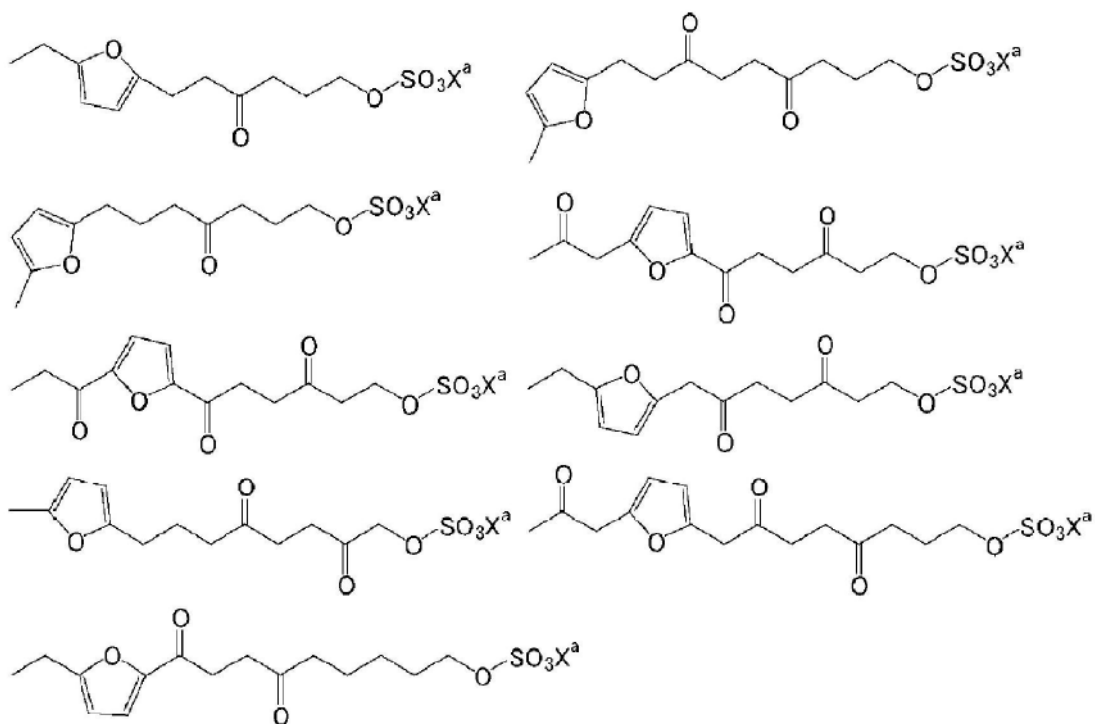
[化44]



[0800]



[0801] [化45]



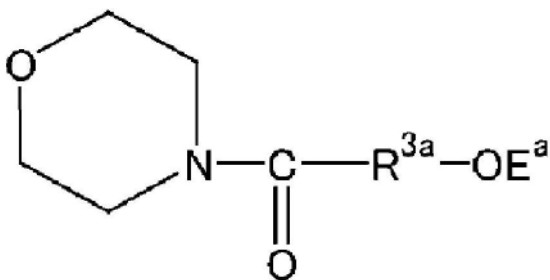
[0803] 表面活性剂(a)为新化合物,例如可通过如下例示出的制造方法来制造。

[0804] 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,

[0805] 工序(11a)为使式:

[0806] [化46]

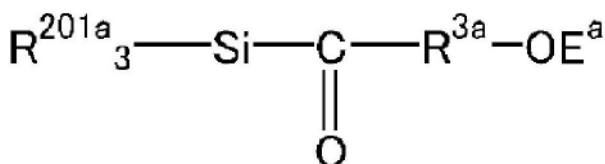
[0807]



[0808] (式中, R^{3a} 如上所述, E^a 为离去基团) 所表示的化合物 (10a)、锂以及式: R^{201a}_3Si-Cl (式中, R^{201a} 独立地为烷基或芳基) 所表示的氯硅烷化合物反应, 得到式:

[0809] [化47]

[0810]

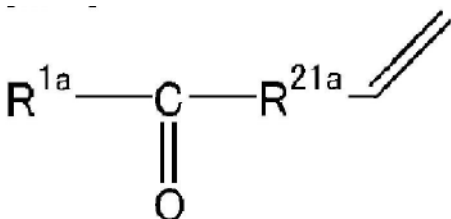


[0811] (式中, R^{3a} 、 R^{201a} 和 E^a 如上所述) 所表示的化合物 (11a) 的工序,

[0812] 工序 (11b) 为使化合物 (11a) 与式:

[0813] [化48]

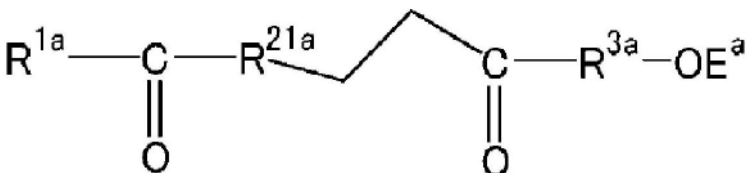
[0814]



[0815] (式中, R^{1a} 如上所述, R^{21a} 为单键或 2 价连接基团) 所表示的烯烃反应, 得到式:

[0816] [化49]

[0817]

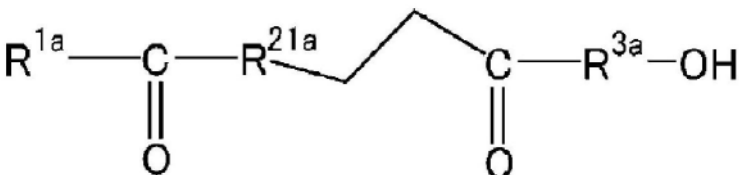


[0818] (式中, R^{1a} 、 R^{21a} 、 R^{3a} 和 E^a 如上所述) 所表示的化合物 (12a) 的工序,

[0819] 工序 (13a) 为使化合物 (12a) 所具有的离去基团脱离, 得到式:

[0820] [化50]

[0821]

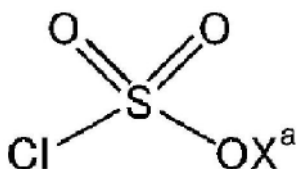


[0822] (式中, R^{1a} 、 R^{21a} 和 R^{3a} 如上所述) 所表示的化合物 (13a) 的工序,

[0823] 工序 (14a) 为使化合物 (13a) 与式:

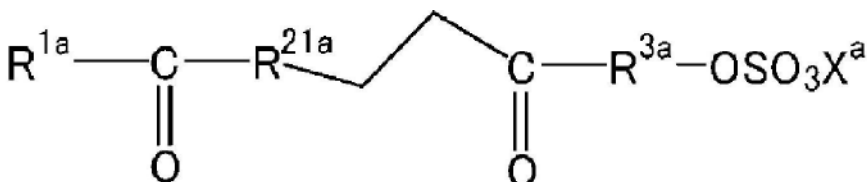
[0824] [化51]

[0825]

[0826] (式中, X^a 如上所述) 所表示的氯磺酸反应, 得到式:

[0827] [化52]

[0828]

[0829] (式中, R^{1a} 、 R^{21a} 、 R^{3a} 和 X^a 如上所述) 所表示的化合物 (14a) 的工序。[0830] 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、对甲苯磺等, 其中优选乙酸。

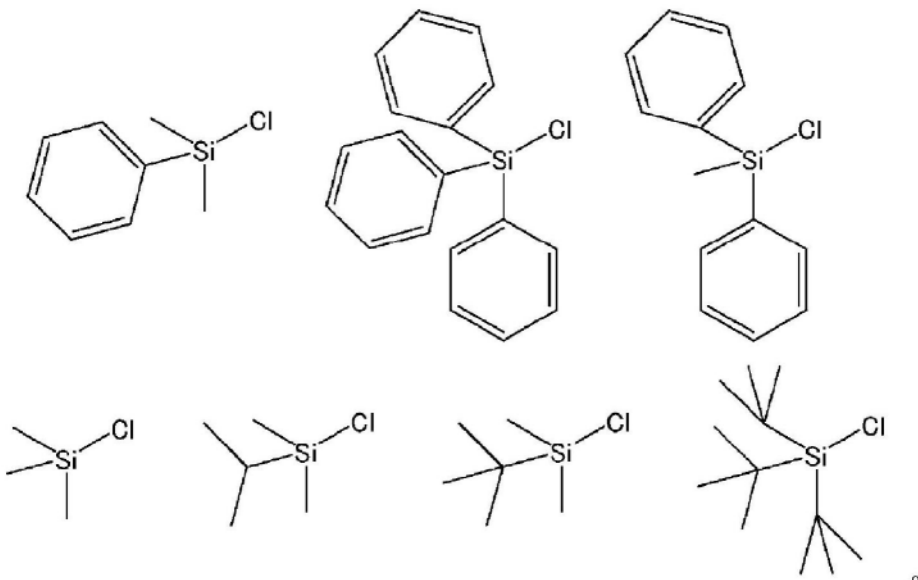
[0831] 工序 (11a) 中, 优选使锂和上述氯硅烷化合物预先反应, 得到甲硅烷氧基锂化合物后, 使上述甲硅烷氧基锂化合物与化合物 (10a) 反应, 得到化合物 (11a)。

[0832] 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。[0833] 作为 R^{21a} , 优选单键或者碳原子数 1 以上的直链状或支链状的亚烷基。

[0834] 作为上述氯硅烷化合物, 可以举出例如

[0835] [化53]

[0836]



[0837] 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。

[0838] 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10~40℃,更优选20~30℃。

[0839] 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-100~0℃,更优选-80~-50℃。

[0840] 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0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。

[0841] 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0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。

[0842] 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0.1~72小时,更优选6~10小时。

[0843] 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0.1~72小时,更优选1~2小时。

[0844] 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1~2摩尔,更优选为1~1.1摩尔。

[0845] 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。

[0846] 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。

[0847] 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。

[0848] 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。

[0849] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。

[0850] 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。

[0851] 作为工序(12a)中的反应的温度,优选40~60℃,更优选50~55℃。

[0852] 作为工序(12a)中的反应的压力,优选0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。

[0853] 作为工序(12a)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选6~10小时。

[0854] 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·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。

[0855] 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。

[0856] 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。

[0857] 作为工序(13a)中的反应的温度,优选0~40℃,更优选0~20℃。

[0858] 作为工序(13a)中的反应的压力,优选0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。

[0859] 作为工序(13a)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选3~8小时。

[0860] 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1~2摩尔,更优选为1~1.1摩尔。

[0861] 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。

[0862] 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。

[0863] 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1~2摩尔,更优选为1~1.1摩尔。

[0864] 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。

[0865] 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。

[0866] 作为工序(14a)中的反应的温度,优选0~40℃,更优选0~20℃。

[0867] 作为工序(14a)中的反应的压力,优选0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。

[0868] 作为工序(14a)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选3~12小时。

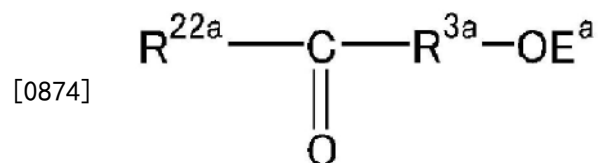
[0869] 在溶剂中实施工序(14a)中的反应时,在上述反应终止后得到包含化合物(14a)的溶液。向上述溶液中加入水后,静置分离成2相,回收水相,蒸馏除去溶剂,由此可回收高纯度的化合物(14a)。化合物(14a)具有-OSO₃H所表示的基团的情况下(即X为H的情况下),通过使用碳酸氢钠水溶液或氨水等碱水溶液来代替水,也能够将-OSO₃H转换成硫酸盐基。

[0870] 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。

[0871] 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,

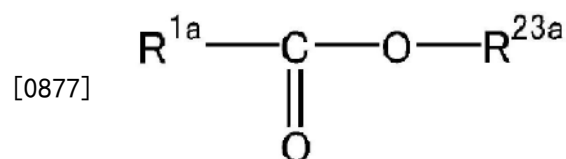
[0872] 工序(21a)为使式:

[0873] [化54]



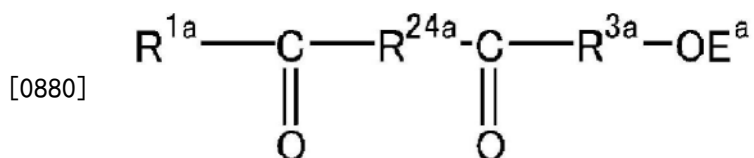
[0875] (式中,R^{3a}如上所述,R^{22a}为1价有机基团,E^a为离去基团)所表示的酮与式:

[0876] [化55]



[0878] (式中,R^{1a}如上所述,R^{23a}为1价有机基团)所表示的羧酸酯反应,得到式:

[0879] [化56]

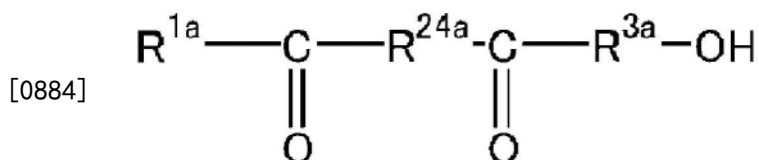


[0881] (式中, R^{1a} 、 R^{3a} 和 E^a 如上所述, R^{24a} 为单键或2价连接基团) 所表示的化合物 (21a) 的

工序,

[0882] 工序 (22a) 为使化合物 (21a) 所具有的离去基团脱离, 得到式:

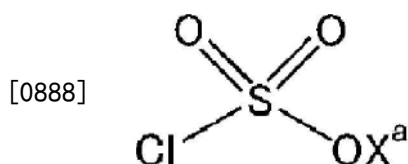
[0883] [化57]



[0885] (式中, R^{1a} 、 R^{24a} 和 R^{3a} 如上所述) 所表示的化合物 (22a) 的工序,

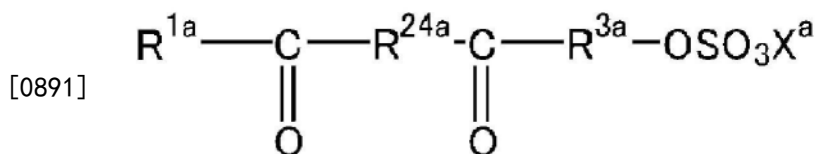
[0886] 工序 (23a) 为使化合物 (22a) 与式:

[0887] [化58]



[0889] (式中, X^a 如上所述) 所表示的氯磺酸反应, 得到式:

[0890] [化59]



[0892] (式中, R^{1a} 、 R^{24a} 、 R^{3a} 和 X^a 如上所述) 所表示的化合物 (23a) 的工序。

[0893] 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。

[0894] 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。

[0895] 作为 R^{22a} , 优选碳原子数1以上的直链状或支链状的烷基, 更优选甲基。

[0896] 作为 R^{23a} , 优选碳原子数1以上的直链状或支链状的烷基, 更优选甲基。

[0897] 作为 R^{24a} , 优选碳原子数1以上的直链状或支链状的亚烷基, 更优选亚甲基 ($-\text{CH}_2-$)。

[0898] 工序 (21a) 中的反应可以在碱的存在下在溶剂中实施。

[0899] 作为上述碱, 可以举出氨基钠、氢化钠、甲醇钠、乙醇钠等。

[0900] 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。

[0901] 作为上述醇, 可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。

[0902] 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。

[0903] 作为工序(21a)中的反应的温度,优选0~40℃,更优选0~20℃。

[0904] 作为工序(21a)中的反应的压力,优选0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。

[0905] 作为工序(21a)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选3~8小时。

[0906] 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。

[0907] 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。

[0908] 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。

[0909] 作为工序(22a)中的反应的温度,优选0~40℃,更优选0~20℃。

[0910] 作为工序(22a)中的反应的压力,优选0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。

[0911] 作为工序(22a)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选3~8小时。

[0912] 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1~2摩尔,更优选为1~1.1摩尔。

[0913] 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。

[0914] 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。

[0915] 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1~2摩尔,更优选为1~1.1摩尔。

[0916] 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。

[0917] 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。

[0918] 作为工序(23a)中的反应的温度,优选0~40℃,更优选0~20℃。

[0919] 作为工序(23a)中的反应的压力,优选0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。

[0920] 作为工序(23a)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选3~12小时。

[0921] 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 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 所表示的基团的情况下(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。

[0922] 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。

[0923] 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,

[0924] 工序(31a)为使式: $\text{Y}^a-\text{R}^{3a}-\text{OE}^a$

[0925] (式中, R^{3a} 如上所述, Y^a 为卤原子, E^a 为离去基团)所表示的卤化烷基与式:

[0926] [化60]

[0927] $\text{R}^{1a}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Li}$

[0928] (式中, R^{1a} 如上所述)所表示的乙炔锂反应,得到式:

[0929] [化61]

[0930] $\text{R}^{1a}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^{3a}-\text{OE}^a$

[0931] (式中, R^{1a} 、 R^{3a} 和 E^a 如上所述)所表示的化合物(31a)的工序,工序(32a)为将化合物(31a)氧化,得到式

[0932] [化62]

[0933] $\text{R}^{1a}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{3a}-\text{OE}^a$

[0934] (式中, R^{1a} 、 R^{3a} 和 E^a 如上所述)所表示的化合物(32a)的工序,工序(33a)为使化合物(32a)所具有的离去基团脱离,得到式:

[0935] [化63]

[0936] $\text{R}^{1a}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{3a}-\text{OH}$

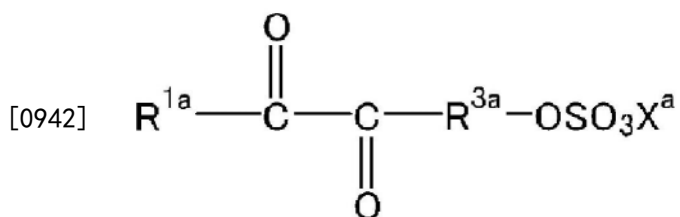
[0937] (式中, R^{1a} 和 R^{3a} 如上所述)所表示的化合物(33a)的工序,工序(34a)为使化合物(33a)与式:

[0938] [化64]

[0939] $\text{Cl}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OX}^a$

[0940] (式中, X^a 如上所述)所表示的氯磺酸反应,得到式:

[0941] [化65]



[0943] (式中, R^{1a} 、 R^{3a} 和 X^a 如上所述)所表示的化合物(34a)的工序。

[0944] 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。

[0945] 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。

[0946] 工序(31a)中,作为上述卤化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,相对于上述卤化烷基1摩尔,上述乙炔锂优选为1~2摩尔,更优选为1~1.2摩尔。

[0947] 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。

[0948] 作为工序(31a)中的反应的温度,优选-100~-40℃,更优选-80~-50℃。

[0949] 作为工序(31a)中的反应的压力,优选0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。

[0950] 作为工序(31a)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选6~10小时。

[0951] 工序(32a)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。

[0952] 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)。

[0953] 作为工序(32a)中的反应的温度,优选30~100℃,更优选40~90℃。

[0954] 作为工序(32a)中的反应的压力,优选0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。

[0955] 作为工序(32a)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选3~8小时。

[0956] 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。

[0957] 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。

[0958] 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。

[0959] 作为工序(33a)中的反应的温度,优选0~40℃,更优选0~20℃。

[0960] 作为工序(33a)中的反应的压力,优选0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。

[0961] 作为工序(33a)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选3~8小时。

[0962] 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1~2摩尔,更优选1~1.1摩尔。

[0963] 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。

[0964] 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。

[0965] 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1~2摩尔,更优选为1~1.1摩尔。

[0966] 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。

[0967] 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。

[0968] 作为工序(34a)中的反应的温度,优选0~40℃,更优选0~20℃。

[0969] 作为工序(34a)中的反应的压力,优选0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。

[0970] 作为工序(34a)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选3~12小时。

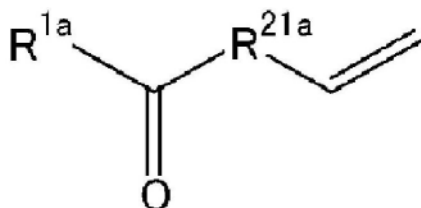
[0971] 在溶剂中实施工序(34a)中的反应时,在上述反应终止后得到包含化合物(34a)的溶液。向上述溶液中加入水后,静置分离成2相,回收水相,蒸馏除去溶剂,由此可回收高纯度的化合物(34a)。在化合物(34a)具有-OSO₃H所表示的基团的情况下(即X为H的情况下),通过使用碳酸氢钠水溶液或氨水等碱水溶液来代替水,也能够将-OSO₃H转换成硫酸盐基。

[0972] 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。

[0973] 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,

[0974] 工序(41a)为使式:

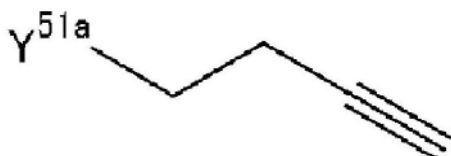
[0975] [化66]



[0976]

[0977] (式中,R^{1a}如上所述,R^{21a}为单键或2价连接基团)所表示的烯烃与式:

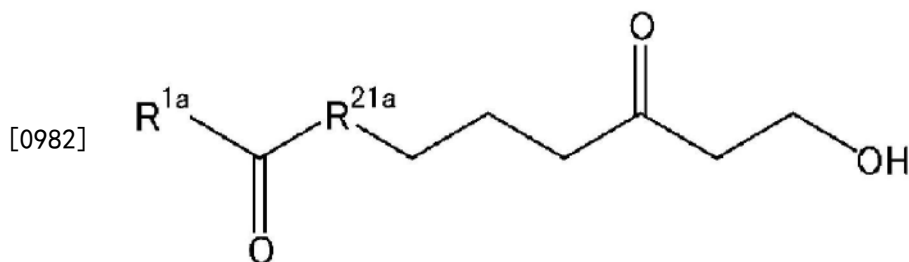
[0978] [化67]



[0979]

[0980] (式中,Y^{51a}为烷氧基)所表示的炔反应,得到式:

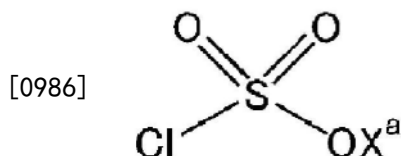
[0981] [化68]



[0983] (式中, R^{1a} 和 R^{21a} 如上所述) 所表示的化合物 (41a) 的工序,

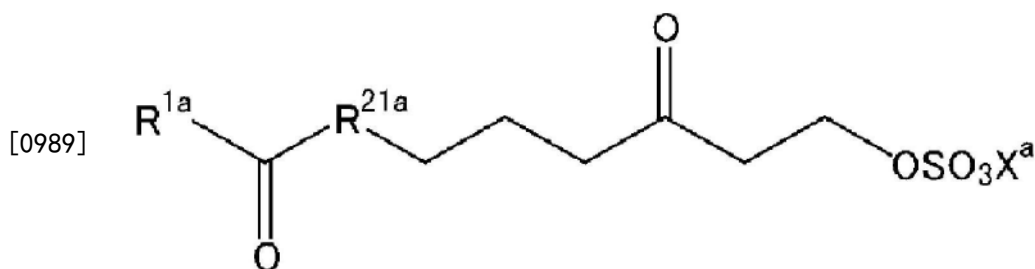
[0984] 工序 (42a) 为使化合物 (41a) 与式:

[0985] [化69]



[0987] (式中, X^a 如上所述) 所表示的氯磺酸反应, 得到式:

[0988] [化70]



[0990] (式中, R^{1a} 、 R^{21a} 和 X^a 如上所述) 所表示的化合物 (42a) 的工序。

[0991] 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。

[0992] 作为 R^{21a} , 优选单键或者碳原子数1以上的直链状或支链状的亚烷基。

[0993] 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0.5~2摩尔, 更优选为0.6~1.2摩尔。

[0994] 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, 可以举出钨等。

[0995] 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0.01~0.4摩尔, 更优选为0.05~0.1摩尔。

[0996] 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。

[0997] 作为工序 (41a) 中的反应的温度, 优选20~160℃, 更优选40~140℃。

[0998] 作为工序 (41a) 中的反应的压力, 优选0.1~5MPa, 更优选0.1~1MPa。

[0999] 作为工序 (41a) 中的反应的时间, 优选0.1~72小时, 更优选4~8小时。

[1000] 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, 上述氯磺酸优选为1~2摩尔, 更优选为1~1.1摩尔。

[1001] 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。

[1002] 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。

[1003] 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1~2摩尔,更优选为1~1.1摩尔。

[1004] 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。

[1005] 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。

[1006] 作为工序(42a)中的反应的温度,优选0~40℃,更优选0~20℃。

[1007] 作为工序(42a)中的反应的压力,优选0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。

[1008] 作为工序(42a)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选3~12小时。

[1009] 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所表示的基团的情况下(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。

[1010] 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。

[1011] 接着对表面活性剂(b)进行说明。

[1012] 式(b)中,R^{1b}为具有或不具有取代基的碳原子数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3以上的环状的烷基。

[1013] 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。

[1014] 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。

[1015] 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1~10的直链状或支链状的烷基或者碳原子数3~10的环状的烷基、羟基,特别优选甲基、乙基。

[1016] 作为R^{1b}的上述烷基优选不包含羰基。

[1017] 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。

[1018] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[1019] 作为R^{1b},优选具有或不具有取代基的碳原子数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3~10的环状的烷基,更优选不包含羰基的碳原子数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3~10的环状的烷基,进一步优选不具有取代基的碳原子数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)。

[1020] 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。

[1021] 关于作为R^{2b}和R^{4b}的上述取代基,优选卤原子、碳原子数1~10的直链状或支链状的烷基或者碳原子数3~10的环状的烷基、羟基,特别优选甲基、乙基。

[1022] 作为R^{2b}和R^{4b}的上述烷基优选不包含羰基。

[1023] 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。

[1024] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[1025] 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3~10的环状的烷基,更优选不包含羰基的碳原子数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1~3的直链状或支链状的烷基,特别优选甲基(-CH₃)或乙基(-C₂H₅)。

[1026] 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。

[1027] 式(b)中,R^{3b}为具有或不具有取代基的碳原子数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。

[1028] 上述亚烷基优选不包含羰基。

[1029] 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。

[1030] 上述亚烷基优选不具有任何取代基。

[1031] 作为上述亚烷基,优选具有或不具有取代基的碳原子数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3~10的环状的亚烷基,更优选不包含羰基的碳原子数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3~10的环状的亚烷基,更优选不具有取代基的碳原子数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-)。

[1032] 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。

[1033] 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。

[1034] 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。

[1035] 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50以下的整数,进一步优选为40以下的整数。

[1036] 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1~10的有机基团,更优选H或碳原子数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)。

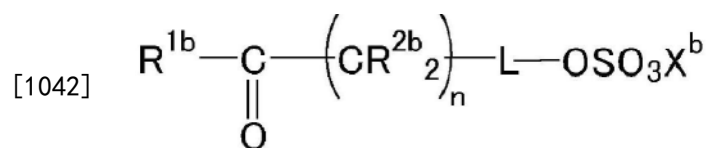
[1037] 作为 X^b ,优选H、碱金属(1族)、碱土金属(2族)或 NR^{5b}_4 ,出于易溶于水的原因,更优选H、Na、K、Li或 NH_4 ,出于更易溶于水的原因,进一步优选Na、K或 NH_4 ,特别优选Na或 NH_4 ,出于容易除去的原因,最优选 NH_4 。 X^b 为 NH_4 时,上述表面活性剂在水性介质中的溶解性优异,并且在PTFE中或最终产品中不容易残留金属成分。

[1038] 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1~4的烷基。上述亚烷基的碳原子数更优选为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。

[1039] L优选为单键。

[1040] 作为表面活性剂(b),优选下述式:

[1041] [化71]



[1043] (式中, R^{1b} 、 R^{2b} 、L、n和 X^b 如上所述)所表示的化合物。

[1044] 上述表面活性剂(b)在 1H -NMR光谱中在化学位移2.0~5.0ppm的区域观测到的全部峰强度的积分值优选为10%以上。

[1045] 上述表面活性剂(b)在 1H -NMR光谱中在化学位移2.0~5.0ppm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。

[1046] 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。

[1047] 上述积分值利用重水溶剂在室温下测定。使重水为4.79ppm。

[1048] 作为表面活性剂(b),可以举出例如

[1049] $CH_3C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3Na$ 、

[1050] $CH_3C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3Na$ 、

[1051] $CH_3C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3Na$ 、

[1052] $CH_3C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3Na$ 、

[1053] $CH_3C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3Na$ 、

[1054] $CH_3C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3Na$ 、

[1055] $(CH_3)_3CC(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3Na$ 、

[1056] $(CH_3)_2CHC(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3Na$ 、

[1095] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ 、

[1096] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{Na}$ 、

[1097] CH₃CH₂C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂OC(O)CH₂CH₂OSO₃⁻Na⁺

[illegible][illegible][illegible][illegible][illegible][illegible]

[1104] 表面活性剂(b)为新化合物,例如可通过如下例示出的制造方法来制造。

[1105] 表面活性剂 (b) 可以通过包括工序 (11b)、工序 (12b) 以及工序 (13b) 的制造方法来制造, 其中,

[1106] 工序(11b)为将下述式:

[1107] $R^{11b}-CH=CH-(CR^{2b})_n-(OR^{3b})_n-(CR^{4b})_n-L-OH$

[1108] (式中, $R^{2b} \sim R^{4b}$ 、 n 、 p 和 q 如上所述。 R^{11b} 为H、具有或不具有取代基的碳原子数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1~4的烷基。 $*$ 是指与式中的 $-OH$ 键合的一侧)所表示的化合物(10b)羟基化,得到下述式:

[1109] [化72]

$$[1110] \quad R^{11b}-CH_2-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-\left(CR^{2b}\right)_n-\left(OR^{3b}\right)_p-\left(CR^{4b}\right)_q-L-OH$$

[1111] (式中,L,R^{2b}~R^{4b}、R^{11b}、n、p和q如上所述)所表示的化合物(11b)的工序,

[1112] 工序(12b)是将化合物(11b)氧化,得到下述式:

[1113] [化73]

$$[1114] \quad R^{11b}-CH_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}}-(CR^{2b})_n-(OR^{3b})_p-(CR^{4b})_q-L-OH$$

[1115] (式中,L,R^{2b}~R^{4b}、R^{11b}、n、p和q如上所述)所表示的化合物(12b)的工序,

[1116] 工序(13b)是将化合物(12b)硫酸酯化,得到下述式:

[1117] [化74]

$$[1118] \quad R^{11b}-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\left(CR^{2b}\right)_n-\left(OR^{3b}\right)_p-\left(CR^{4b}\right)_q-L-OSO_3X^b$$

[1119] (式中, L 、 $R^{2b} \sim R^{4b}$ 、 R^{11b} 、 n 、 p 、 q 和 X^b 如上所述)所表示的化合物(13b)的工序。

[1120] 作为 R^{11b} 的上述烷基优选不包含羰基。

[1121] 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。

[1122] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[1123] 作为 R^{11b} ,优选H、具有或不具有取代基的碳原子数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3~9的环状的烷基,更优选H、不包含羰基的碳原子数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1~9的直链状或支链状的烷基,进而更优选H、甲基($-\text{CH}_3$)或乙基($-\text{C}_2\text{H}_5$),特别优选H或甲基($-\text{CH}_3$),最优选H。

[1124] 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)($\text{Fe}(\text{Pc})$)和硼氢化钠作用于化合物(10b)的方法;(2)使异松蒎基硼烷(IpcBH_2)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。

[1125] 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0.001~1.2摩尔的量使用。

[1126] 方法(1)中,相对于化合物(10b)1摩尔,硼氢化钠可以按0.5~20摩尔的量使用。

[1127] 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。

[1128] 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。

[1129] 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。

[1130] 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。

[1131] 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。

[1132] 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。

[1133] 作为方法(1)的反應的温度,优选 $-78 \sim 200^\circ\text{C}$,更优选 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 。

[1134] 作为方法(1)的反應的压力,优选 $0 \sim 5.0\text{MPa}$,更优选 $0.1 \sim 1.0\text{MPa}$ 。

[1135] 作为方法(1)的反應的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

[1136] 方法(2)中,相对于化合物(10b)1摩尔,异松蒎基硼烷可以按1.0~10.0摩尔的量使用。

[1137] 化合物(10b)与异松蒎基硼烷的反應可以在溶剂中实施。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。

[1138] 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。

[1139] 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。

- [1140] 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。
- [1141] 作为化合物(10b)与异松蒎基硼烷的反应的温度,优选-78~200℃,更优选0~150℃。
- [1142] 作为化合物(10b)与异松蒎基硼烷的反应的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。
- [1143] 作为化合物(10b)与异松蒎基硼烷的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。
- [1144] 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0.7~10摩尔的量使用。
- [1145] 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。
- [1146] 作为方法(2)中的氧化的温度,优选0~100℃,更优选0~80℃。
- [1147] 作为方法(2)中的氧化的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。
- [1148] 作为方法(2)中的氧化的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。
- [1149] 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)。
- [1150] 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。
- [1151] 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。
- [1152] 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。
- [1153] 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。
- [1154] 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。
- [1155] 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。
- [1156] 作为工序(12b)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。
- [1157] 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。
- [1158] 作为工序(12b)中的氧化的时间,优选0.1~72小时,可以根据所采用的方法适宜地选择。
- [1159] 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0.5~10摩尔,更优选0.5~5摩尔,进一步优选0.7~4摩尔。

[1160] 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。

[1161] 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。

[1162] 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。

[1163] 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。

[1164] 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。

[1165] 作为工序(13b)中的硫酸酯化的温度,优选-78~200℃,更优选-20~150℃。

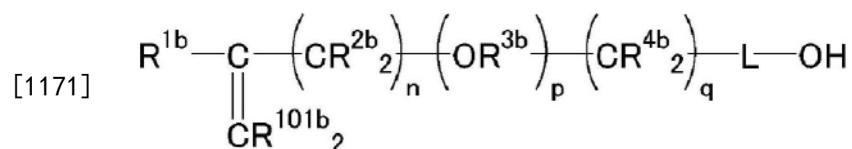
[1166] 作为工序(13b)中的硫酸酯化的压力,优选0~10MPa,更优选0.1~5MPa。

[1167] 作为工序(13b)中的硫酸酯化的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

[1168] 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,

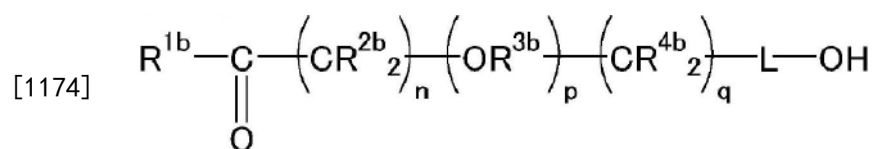
[1169] 工序(21b)为将下述式:

[1170] [化75]



[1172] (式中,L、 $\text{R}^{1\text{b}} \sim \text{R}^{4\text{b}}$ 、n、p和q如上所述。 $\text{R}^{101\text{b}}$ 为有机基团)所表示的化合物(20b)臭氧分解,得到下述式:

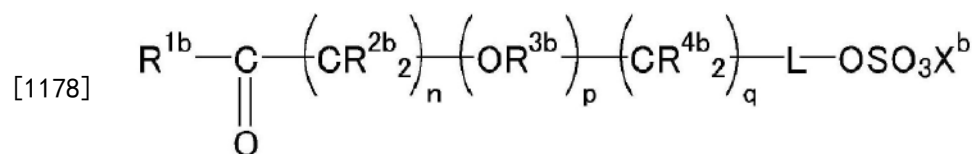
[1173] [化76]



[1175] (式中,L、 $\text{R}^{1\text{b}} \sim \text{R}^{4\text{b}}$ 、n、p和q如上所述)所表示的化合物(21b)的工序,

[1176] 工序(22b)为将化合物(21b)硫酸酯化,得到下述式:

[1177] [化77]



[1179] (式中,L、 $\text{R}^{1\text{b}} \sim \text{R}^{4\text{b}}$ 、n、p、q和 X^{b} 如上所述)所表示的化合物(22b)的工序。

[1180] 作为 $\text{R}^{101\text{b}}$,优选碳原子数1~20的烷基。2个 $\text{R}^{101\text{b}}$ 可以相同、也可以不同。

[1181] 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。

[1182] 臭氧可以通过氧气中的无声放电而产生。

[1183] 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。

[1184] 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。

[1185] 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。

[1186] 作为上述羧酸类,可以举出乙酸、丙酸等。其中优选乙酸。

[1187] 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。

[1188] 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。

[1189] 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。

[1190] 作为工序(21b)中的臭氧分解的温度,优选-78~200℃,更优选0~150℃。

[1191] 作为工序(21b)中的臭氧分解的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。

[1192] 作为工序(21b)中的臭氧分解的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

[1193] 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。

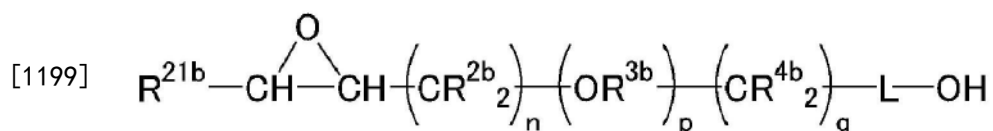
[1194] 表面活性剂(b)还可通过包括工序(31b)、工序(32b)、工序(33b)以及工序(34b)的制造方法来制造,其中,

[1195] 工序(31b)为将下述式:

[1196] $R^{21b}-CH=CH-(CR^{2b}_2)_n-(OR^{3b})_p-(CR^{4b}_2)_q-L-OH$

[1197] (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)所表示的化合物(30b)环氧化,得到下述式:

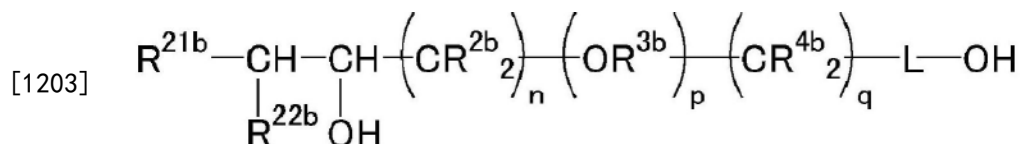
[1198] [化78]



[1200] (式中,L、 $R^{2b} \sim R^{4b}$ 、 R^{21b} 、n、p和q如上所述)所表示的化合物(31b)的工序,

[1201] 工序(32b)为使化合物(31b)与 R^{22b}_2CuLi (R^{22b} 为具有或不具有取代基的碳原子数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)所表示的二烷基铜锂反应,得到下述式:

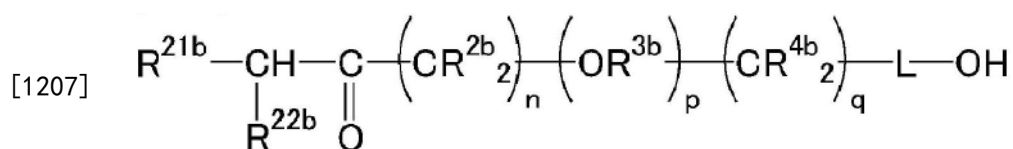
[1202] [化79]



[1204] (式中,L、 $R^{2b} \sim R^{4b}$ 、 R^{21b} 、 R^{22b} 、n、p和q如上所述)所表示的化合物(32b)的工序,

[1205] 工序(33b)为将化合物(32b)氧化,得到下述式:

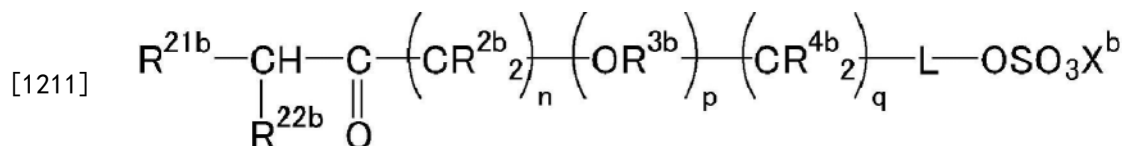
[1206] [化80]



[1208] (式中, L 、 $\text{R}^{2\text{b}} \sim \text{R}^{4\text{b}}$ 、 $\text{R}^{21\text{b}}$ 、 $\text{R}^{22\text{b}}$ 、 n 、 p 和 q 如上所述)所表示的化合物(33b)的工序,

[1209] 工序(34b)为将化合物(33b)硫酸酯化,得到下述式:

[1210] [化81]



[1212] (式中, L 、 $\text{R}^{2\text{b}} \sim \text{R}^{4\text{b}}$ 、 $\text{R}^{21\text{b}}$ 、 $\text{R}^{22\text{b}}$ 、 n 、 p 、 q 和 X^{b} 如上所述)所表示的化合物(34b)的工序。

[1213] 作为 $\text{R}^{21\text{b}}$ 的上述烷基优选不包含羰基。

[1214] 作为 $\text{R}^{21\text{b}}$ 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。

[1215] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[1216] 作为 $\text{R}^{21\text{b}}$,优选H、具有或不具有取代基的碳原子数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3~8的环状的烷基,更优选H、不包含羰基的碳原子数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1~8的直链状或支链状的烷基,特别优选H或甲基($-\text{CH}_3$),最优选H。

[1217] 作为 $\text{R}^{22\text{b}}$ 的上述烷基优选不包含羰基。

[1218] 作为 $\text{R}^{22\text{b}}$ 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。

[1219] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[1220] 作为 $\text{R}^{22\text{b}}$,优选具有或不具有取代基的碳原子数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3~9的环状的烷基,更优选不包含羰基的碳原子数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3~9的环状的烷基,进一步优选不具有取代基的碳原子数1~9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($-\text{CH}_3$)。

[1221] 2个 $\text{R}^{22\text{b}}$ 可以相同、也可以不同。

[1222] $\text{R}^{21\text{b}}$ 和 $\text{R}^{22\text{b}}$ 的碳原子数合计优选为1~7,更优选为1~2,最优选为1。

[1223] 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。

[1224] 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。

[1225] 相对于化合物(30b)1摩尔,上述环氧化剂可以按0.5~10.0摩尔的量使用。

[1226] 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、二甲基亚砷等,其中优选二氯甲烷。

[1227] 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。

[1228] 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。

[1229] 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。

[1230] 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。

[1231] 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。

[1232] 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。

[1233] 作为工序(31b)中的环氧化的温度,优选-78~200℃,更优选-40~150℃。

[1234] 作为工序(31b)中的环氧化的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。

[1235] 作为工序(31b)中的环氧化的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

[1236] 工序(32b)中,相对于化合物(31b)1摩尔,上述二烷基铜锂可以按0.5~10.0摩尔的量使用。

[1237] 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。

[1238] 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。

[1239] 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。

[1240] 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。

[1241] 作为工序(32b)的的反应的温度,优选-78~200℃,更优选-40~150℃。

[1242] 作为工序(32b)的的反应的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。

[1243] 作为工序(32b)的的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

[1244] 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 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ 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)。

[1245] 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。

[1246] 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。

[1247] 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。

[1248] 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。

[1249] 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。

[1250] 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。

[1251] 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。

[1252] 作为工序(33b)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。

[1253] 作为工序(33b)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。

[1254] 作为工序(33b)中的氧化的时间,优选0.1~72小时,可以根据所采用的方法适宜地选择。

[1255] 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。

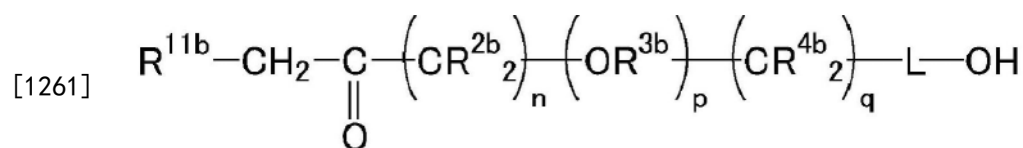
[1256] 表面活性剂(b)还可通过包括工序(41b)以及工序(42b)的制造方法来制造,其中,

[1257] 工序(41b)为将下述式:

[1258] $R^{11b}-CH=CH-(CR^{2b}_2)_n-(OR^{3b})_p-(CR^{4b}_2)_q-L-OH$

[1259] (式中,L、 $R^{2b} \sim R^{4b}$ 、 R^{11b} 、n、p和q如上所述)所表示的化合物(10b)氧化,得到下述式:

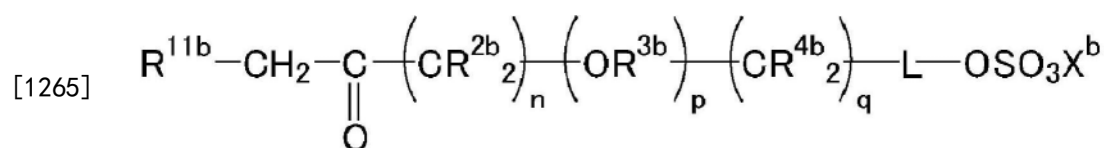
[1260] [化82]



[1262] (式中,L、 $R^{2b} \sim R^{4b}$ 、 R^{11b} 、n、p和q如上所述)所表示的化合物(41b)的工序,

[1263] 工序(42b)为将化合物(41b)硫酸酯化,得到下述式:

[1264] [化83]



[1266] (式中,L、 $R^{2b} \sim R^{4b}$ 、 R^{11b} 、n、p、q和 X^b 如上所述)所表示的化合物(42b)的工序。

[1267] 工序(41b)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(10b)来实施。

[1268] 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。

[1269] 相对于化合物(10b)1摩尔,上述氧化剂可以按0.001~10摩尔的量使用。

[1270] 相对于化合物(10b)1摩尔,上述水可以按0.5~1000摩尔的量使用。

[1271] 作为上述钯化合物,可以举出二氯化钯。上述钯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0.0001~1.0摩尔的量使用。

[1272] 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。

[1273] 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。

[1274] 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。

[1275] 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。

[1276] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。

[1277] 作为上述羧酸类,可以举出乙酸、丙酸等。其中优选乙酸。

[1278] 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。

[1279] 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。

[1280] 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。

[1281] 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。

[1282] 作为工序(41b)中的氧化的温度,优选-78~200℃,更优选-20~150℃。

[1283] 作为工序(41b)中的氧化的压力,优选0~10MPa,更优选0.1~5.0MPa。

[1284] 作为工序(41b)中的氧化的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

[1285] 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。

[1286] 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,

[1287] 工序(51)为使下述式:

[1288] $R^{11b}-CH=CH-(CR^{2b}_2)_n-OH$

[1289] (式中, R^{2b} 、 R^{11b} 和n如上所述)所表示的化合物(50)与卤化剂反应,得到下述式:

[1290] $R^{11b}-CH=CH-(CR^{2b}_2)_n-Z^{51b}$

[1291] (式中, R^{2b} 、 R^{11b} 和n如上所述。 Z^{51b} 为卤原子)所表示的化合物(51)的工序,

[1292] 工序(52)为使化合物(51)与 $HO-R^{3b}-L-OH$ (L 、 R^{3b} 如上所述)所表示的亚烷基二醇反应,得到下述式:

[1293] $R^{11b}-CH=CH-(CR^{2b}_2)_n-O-R^{3b}-L-OH$

[1294] (式中, L 、 R^{2b} 、 R^{3b} 、 R^{11b} 和n如上所述)所表示的化合物(52)的工序,

[1295] 工序(53)为将化合物(52)氧化,得到下述式:

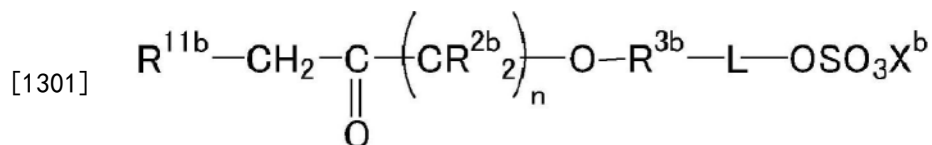
[1296] [化84]

[1297]
$$R^{11b}-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\left(CR^{2b}_2\right)_n-O-R^{3b}-L-OH$$

[1298] (式中, L 、 R^{2b} 、 R^{3b} 、 R^{11b} 和 n 如上所述)所表示的化合物(53)的工序,

[1299] 工序(54)为将化合物(53)硫酸酯化,得到下述式:

[1300] [化85]



[1302] (式中, L 、 R^{2b} 、 R^{3b} 、 R^{11b} 、 n 和 X^b 如上所述)所表示的化合物(54)的工序。

[1303] 作为 Z^{51b} ,优选F、Cl、Br或I,更优选Br。

[1304] 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。

[1305] 相对于化合物(50)1摩尔,上述卤化剂可以按0.5~10.0摩尔的量使用。

[1306] 工序(51)的反应可以在三苯基膦等膦类的存在下实施。

[1307] 相对于化合物(50)1摩尔,上述膦类可以按0.5~10.0摩尔的量使用。

[1308] 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。

[1309] 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。

[1310] 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。

[1311] 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。

[1312] 作为工序(51)的反應的温度,优选-78~200℃,更优选-40~150℃。

[1313] 作为工序(51)的反應的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。

[1314] 作为工序(51)的反應的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

[1315] 工序(52)中,相对于化合物(51)1摩尔,上述烷撑二醇可以按0.5~10.0摩尔的量使用。

[1316] 工序(52)的反應可以在碱的存在下实施。作为上述碱,可以举出氢化钠、氢氧化钠、氢氧化钾等。

[1317] 相对于化合物(51)1摩尔,上述碱可以按0.5~10.0摩尔的量使用。

[1318] 工序(52)的反應可以在溶剂中实施。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。

[1319] 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。

[1320] 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。

[1321] 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。

[1322] 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。

[1323] 作为工序(52)的反應的温度,优选-78~200℃,更优选-40~150℃。

[1324] 作为工序(52)的反應的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。

[1325] 作为工序(52)的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

[1326] 工序(53)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(52)来实施,可以采用与工序(41)中的氧化同样的条件。

[1327] 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。

[1328] 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 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 所表示的基团的情况下(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。

[1329] 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。

[1330] 对表面活性剂(c)进行说明。

[1331] 式(c)中, R^{1c} 为碳原子数1以上的直链状或支链状的烷基或者碳原子数3以上的环状的烷基。

[1332] 上述烷基为碳原子数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, $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-$ 所表示的乙酰基等酰基也包含在上述烷基中。

[1333] 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。

[1334] 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, $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-$ 所表示的基团的碳原子数为3、 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_2\text{H}_4-$ 所表示的基团的碳原子数为7、 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-$ 所表示的基团的碳原子数为2。

[1335] 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。

[1336] 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)所表示的基团。

[1337] 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。

[1338] 式(c)中, R^{2c} 和 R^{3c} 独立地为单键或2价连接基团。

[1339] R^{2c} 和 R^{3c} 优选独立地为单键或者碳原子数1以上的直链状或支链状的亚烷基或者碳原子数3以上的环状的亚烷基。

[1340] 构成 R^{2c} 和 R^{3c} 的上述亚烷基优选不包含羰基。

[1341] 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($-\text{OH}$)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。

[1342] 作为上述包含酯键的1价有机基团,可以举出式: $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{102c}$ (式中, R^{102c} 为烷基)所表示的基团。

[1343] 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。

[1344] 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,优选7以上,更优选9以上,优选20以下,进一步优选18以下,进而优选15以下。

[1345] R^{1c} 、 R^{2c} 和 R^{3c} 中的任意2者可以相互键合形成环。

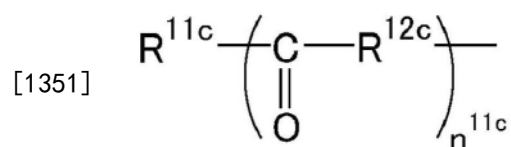
[1346] 式(c)中,式中的 A^c 为 $-COOX^c$ 或 $-SO_3X^c$ (X^c 为H、金属原子、 NR^{4c}_4 、具有或不具有取代基的咪唑鎓、具有或不具有取代基的吡啶鎓或者具有或不具有取代基的磷鎓, R^{4c} 为H或有机基团、可以相同或不同)。作为 R^{4c} ,优选H或碳原子数1~10的有机基团,更优选H或碳原子数1~4的有机基团。作为上述金属原子,可以举出1价、2价的金属原子,可以举出碱金属(1族)、碱土金属(2族)等,优选Na、K或Li。

[1347] 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。

[1348] 作为 R^{1c} ,优选不包含羰基的碳原子数1~8的直链状或支链状的烷基、不包含羰基的碳原子数3~8的环状的烷基、包含1~10个羰基的碳原子数2~45的直链状或支链状的烷基、包含羰基的碳原子数3~45的环状的烷基、或者碳原子数3~45的包含1价或2价的杂环的烷基。

[1349] 另外,作为 R^{1c} ,更优选下述式:

[1350] [化86]



[1352] (式中, n^{11c} 为0~10的整数, R^{11c} 为碳原子数1~5的直链状或支链状的烷基或者碳原子数3~5的环状的烷基, R^{12c} 为碳原子数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)所表示的基团。

[1353] 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。

[1354] 作为 R^{11c} 的上述烷基优选不包含羰基。

[1355] 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。

[1356] 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)所表示的基团。

[1357] 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。

[1358] R^{12c} 为碳原子数0~3的亚烷基。上述碳原子数优选1~3。

[1359] 作为 R^{12c} 的上述亚烷基可以为直链状或支链状。

[1360] 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($-C_3H_6-$)。

[1361] 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。

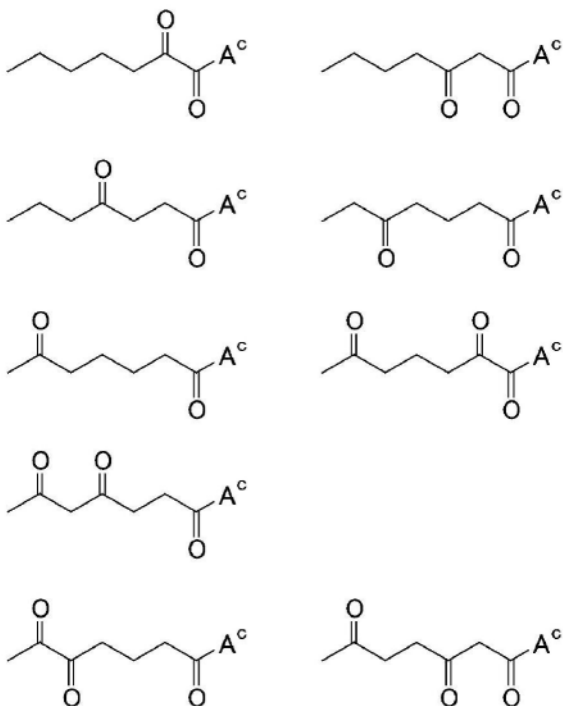
[1362] 作为上述包含酯键的1价有机基团,可以举出式: $-O-C(=O)-R^{104c}$ (式中, R^{104c} 为烷基)所表示的基团。

[1363] 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。

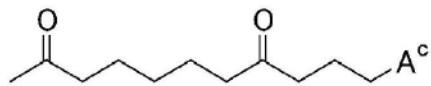
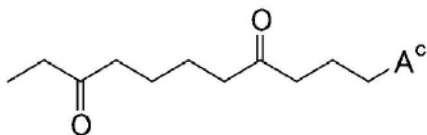
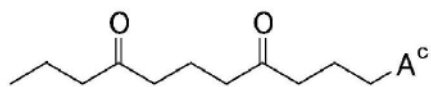
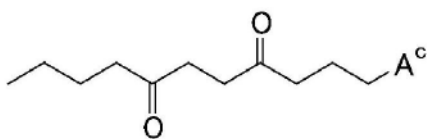
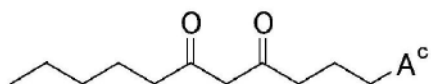
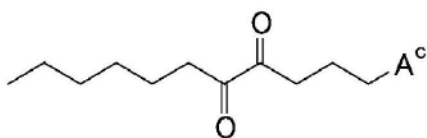
[1364] 作为 R^{2c} 和 R^{3c} ,优选独立地为不包含羰基的碳原子数1以上的亚烷基,更优选不包含羰基的碳原子数1~3的亚烷基,进一步优选亚乙基($-C_2H_4-$)或亚丙基($-C_3H_6-$)。

[1365] 作为上述表面活性剂(c),可例示出下述表面活性剂。各式中, A^c 如上所述。

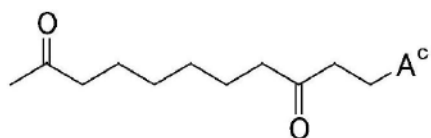
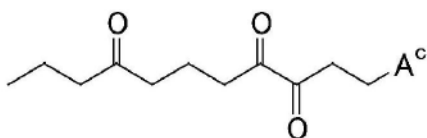
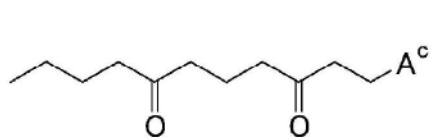
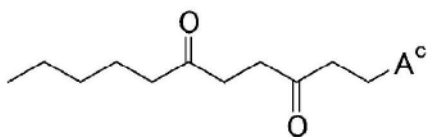
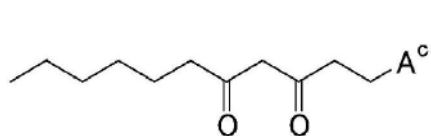
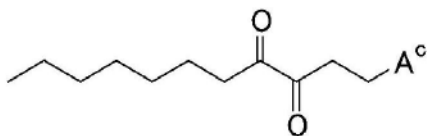
[1366] [化87]



[1368] [化88]

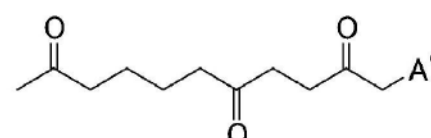
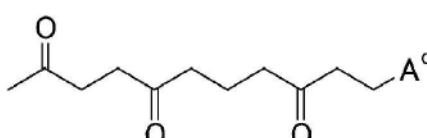
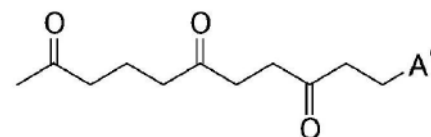
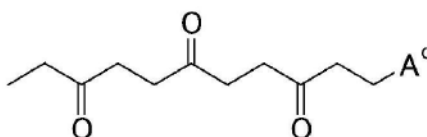


[1369]

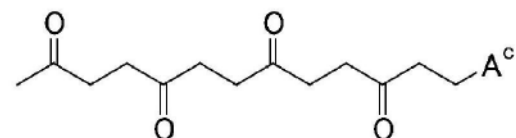
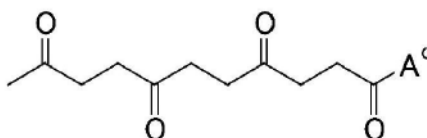
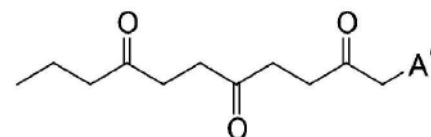
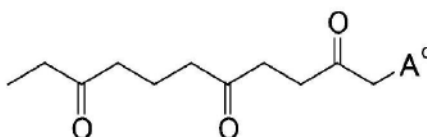


[1370]

[化89]

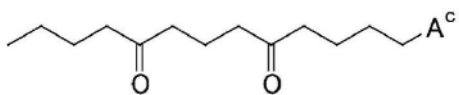
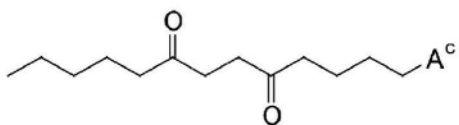
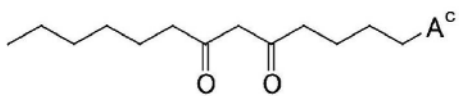
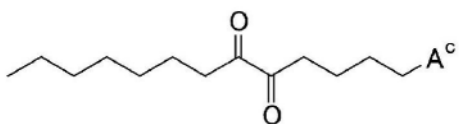


[1371]

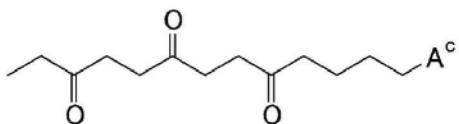
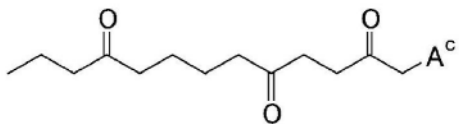
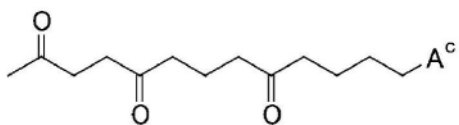
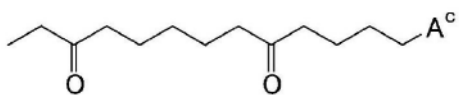
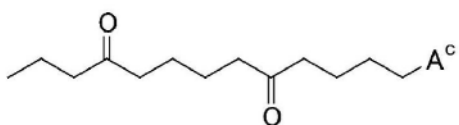


[1372]

[化90]

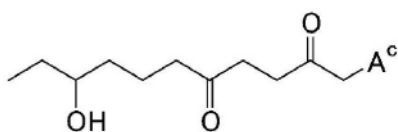
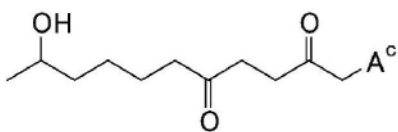


[1373]

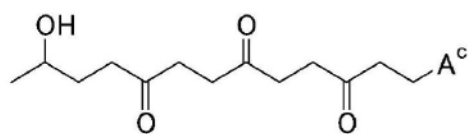
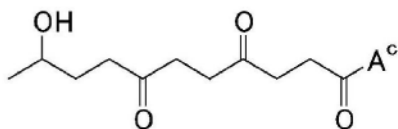
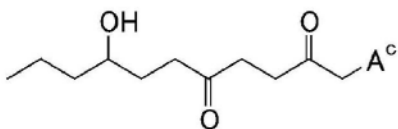


[1374]

[化91]

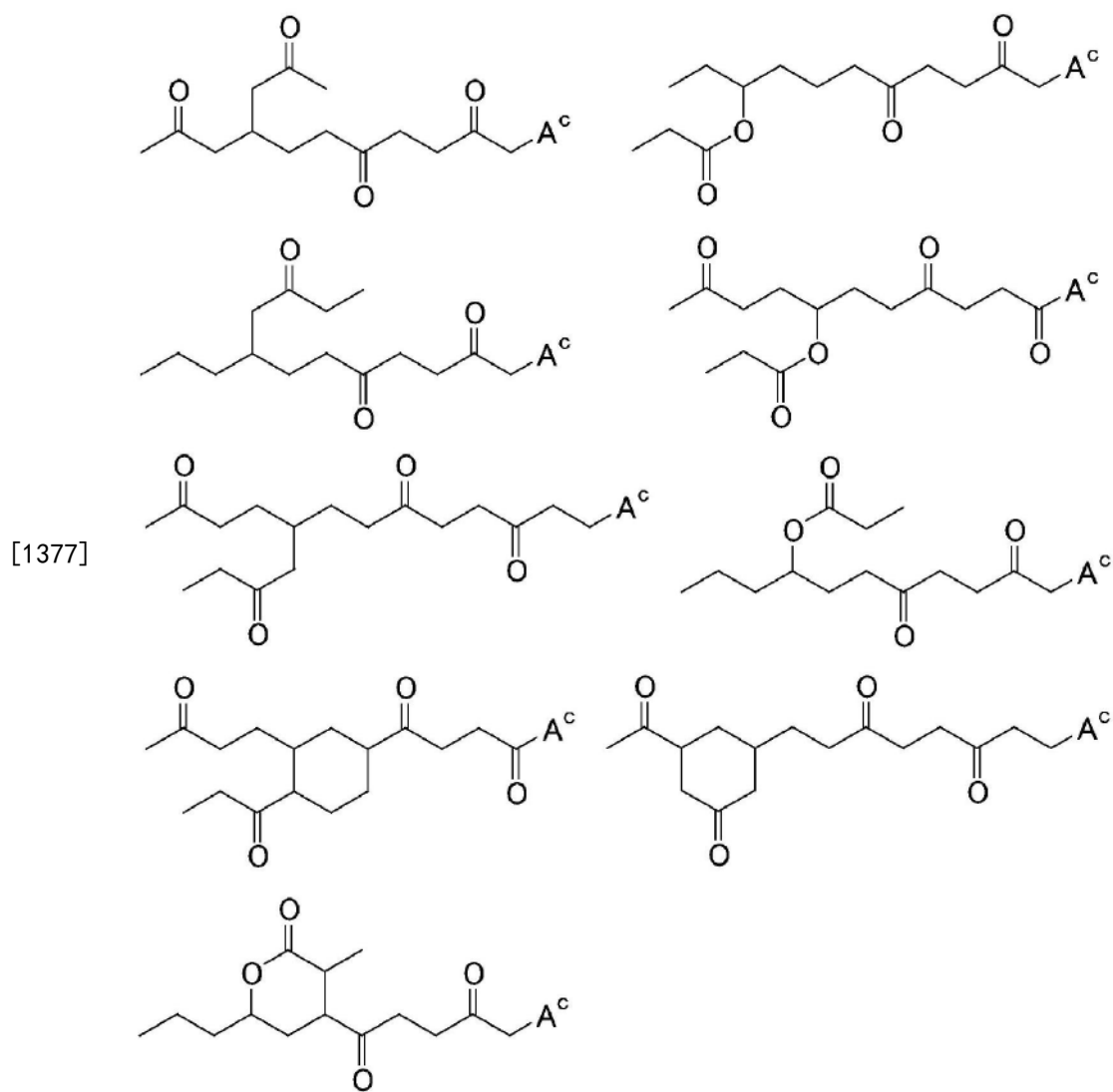


[1375]

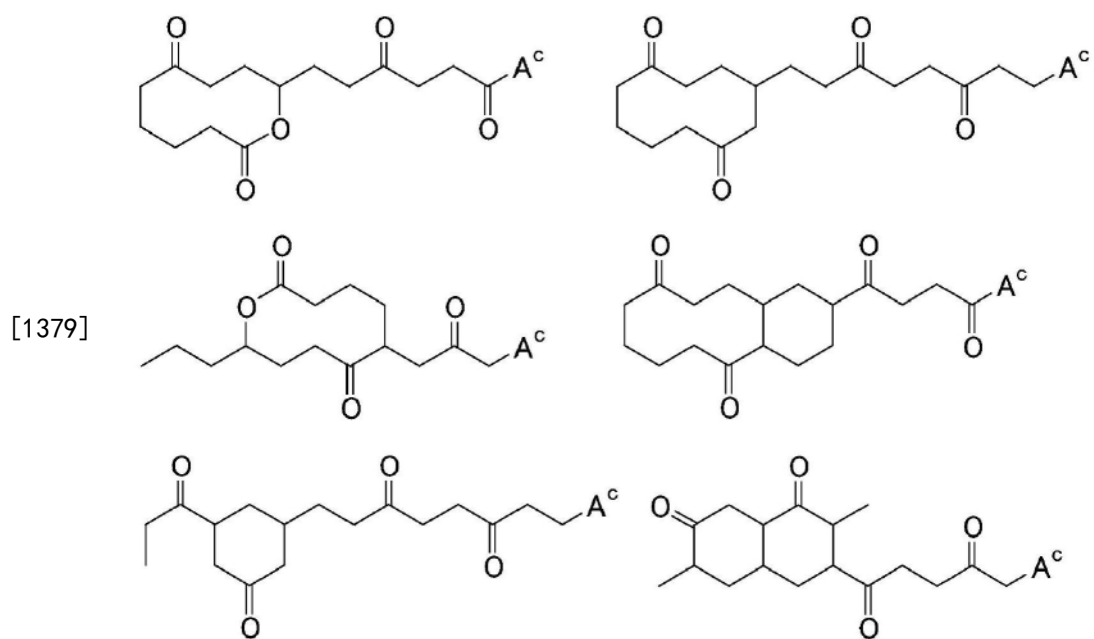


[1376]

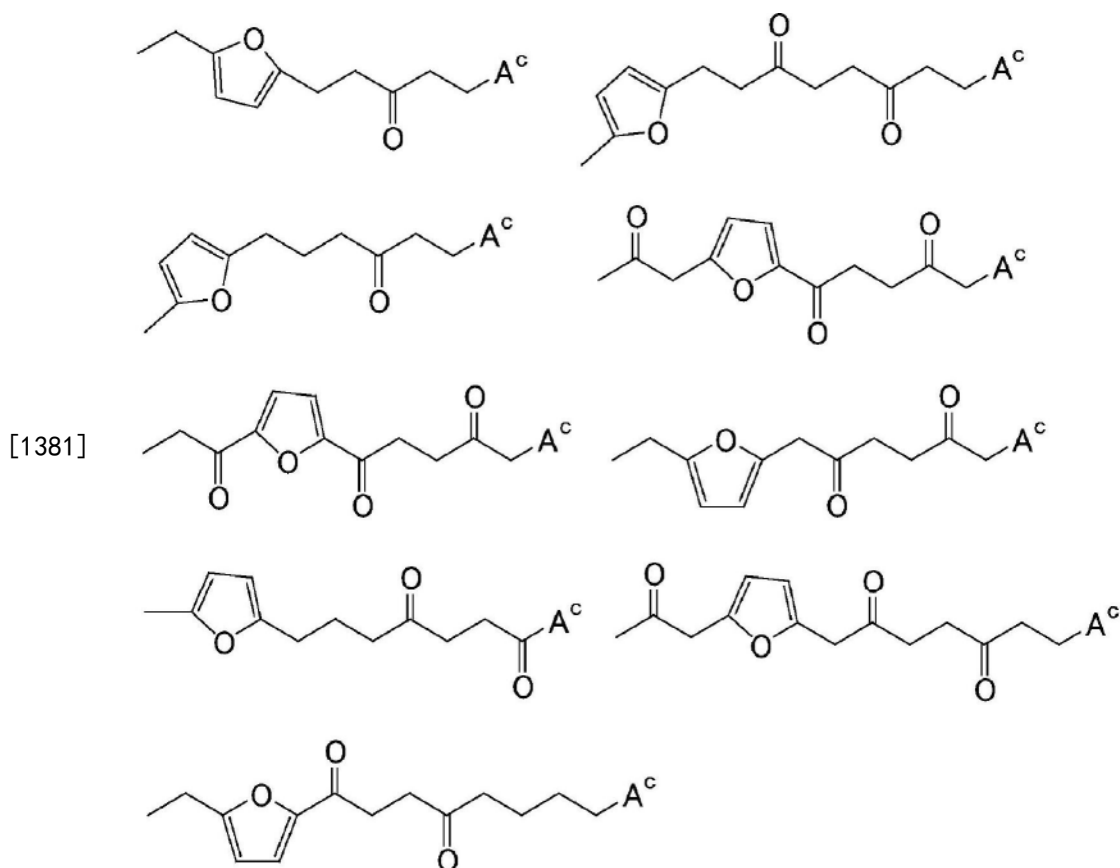
[化92]



[1378] [化93]



[1380] [化94]

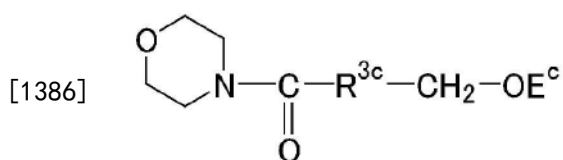


[1382] 表面活性剂(c)为新化合物,例如可通过如下例示出的制造方法来制造。

[1383] 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,

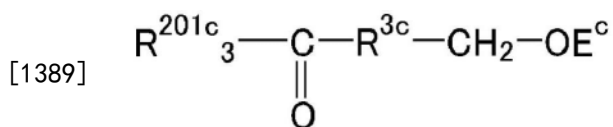
[1384] 工序(11c)为使式:

[1385] [化95]



[1387] (式中, R^{3c} 如上所述, E^c 为离去基团)所表示的化合物(10c)与锂以及式: R^{201c}_3Si-Cl (式中, R^{201c} 独立地为烷基或芳基)所表示的氯硅烷化合物反应,得到式:

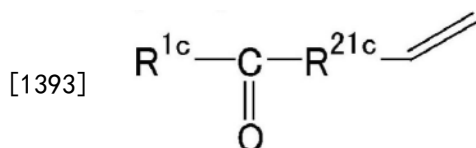
[1388] [化96]



[1390] (式中, R^{3c} 、 R^{201c} 和 E^c 如上所述)所表示的化合物(11c)的工序,

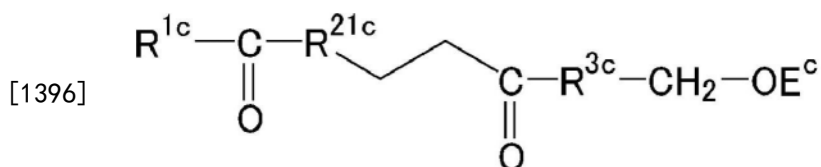
[1391] 工序(12c)为使化合物(11c)与式:

[1392] [化97]



[1394] (式中, R^{1c} 如上所述, R^{21c} 为单键或2价连接基团) 所表示的烯烃反应, 得到式:

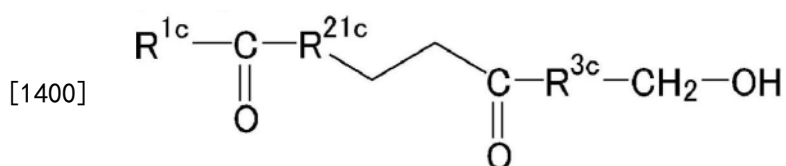
[1395] [化98]



[1397] (式中, R^{1c} 、 R^{21c} 、 R^{3c} 和 E^c 如上所述) 所表示的化合物 (12c) 的工序,

[1398] 工序 (13c) 为使化合物 (12c) 所具有的离去基团脱离, 得到式:

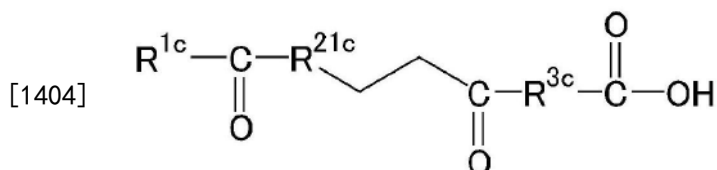
[1399] [化99]



[1401] (式中, R^{1c} 、 R^{21c} 和 R^{3c} 如上所述) 所表示的化合物 (13c) 的工序,

[1402] 工序 (14c) 为将化合物 (13c) 氧化, 得到式:

[1403] [化100]



[1405] (式中, R^{1c} 、 R^{21c} 和 R^{3c} 如上所述) 所表示的化合物 (14c) 的工序。

[1406] 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。

[1407] 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)。

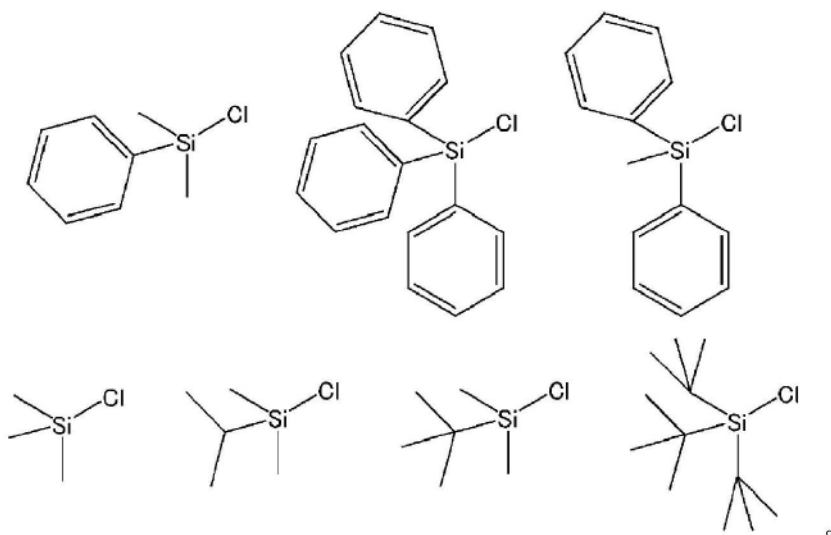
[1408] E^c 表示离去基团。作为上述离去基团, 可以举出叔丁基二甲基甲硅烷基 (TBS)、三乙基甲硅烷基 (TES)、三异丙基甲硅烷基 (TIPS)、叔丁基二苯基甲硅烷基 (TBDPS)、苄基 (Bn) 等。

[1409] 作为 R^{21c} , 优选单键或者碳原子数1以上的直链状或支链状的亚烷基。

[1410] 作为上述氯硅烷化合物, 可以举出例如

[1411] [化101]

[1412]



[1413] 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。

[1414] 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 $-78\sim 100^{\circ}\text{C}$,更优选 $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ 。

[1415] 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 $-100\sim 0^{\circ}\text{C}$,更优选 $-80\sim -50^{\circ}\text{C}$ 。

[1416] 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 $0.1\sim 5\text{MPa}$,更优选 $0.1\sim 1\text{MPa}$ 。

[1417] 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 $0.1\sim 5\text{MPa}$,更优选 $0.1\sim 1\text{MPa}$ 。

[1418] 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 $0.1\sim 72$ 小时,更优选 $6\sim 10$ 小时。

[1419] 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 $0.1\sim 72$ 小时,更优选 $1\sim 2$ 小时。

[1420] 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,上述烯烃优选为 $1\sim 2$ 摩尔,更优选为 $1\sim 1.1$ 摩尔。

[1421] 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。

[1422] 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。

[1423] 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。

[1424] 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。

[1425] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。

[1426] 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。

[1427] 作为工序(12c)中的反应的温度,优选40~60℃,更优选50~55℃。

[1428] 作为工序(12c)中的反应的压力,优选0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。

[1429] 作为工序(12c)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选6~10小时。

[1430] 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。

[1431] 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。

[1432] 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。

[1433] 作为工序(13c)中的反应的温度,优选0~40℃,更优选0~20℃。

[1434] 作为工序(13c)中的反应的压力,优选0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。

[1435] 作为工序(13c)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选3~8小时。

[1436] 工序(14c)中的氧化可以在亚氯酸钠的存在下在溶剂中实施。

[1437] 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。

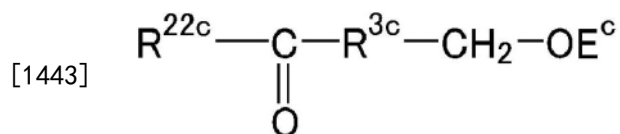
[1438] 可以使化合物(14c)与碱接触,将-COOH转换成盐形式。作为上述碱,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氨等,优选使用氨的水溶液。

[1439] 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。

[1440] 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,

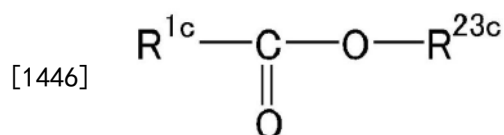
[1441] 工序(21c)为使式:

[1442] [化102]



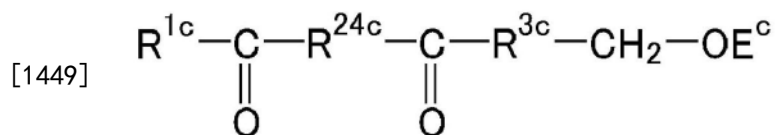
[1444] (式中,R^{3c}如上所述,R^{22c}为1价有机基团,E^c为离去基团)所表示的酮与式:

[1445] [化103]



[1447] (式中,R^{1c}如上所述,R^{23c}为1价有机基团)所表示的羧酸酯反应,得到式:

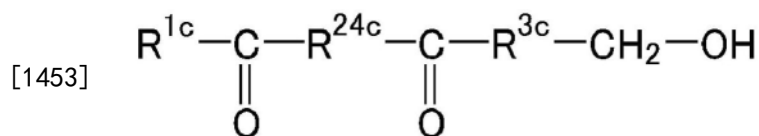
[1448] [化104]



[1450] (式中, R^{1c} 、 R^{3c} 和 E^c 如上所述, R^{24c} 为单键或2价连接基团)所表示的化合物(21c)的工序,

[1451] 工序(22c)为使化合物(21c)所具有的离去基团脱离,得到式:

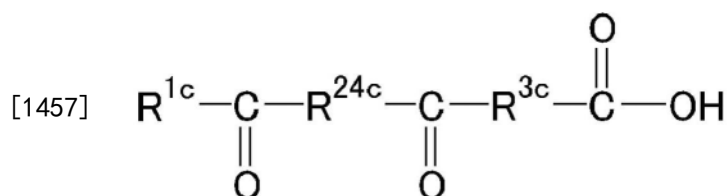
[1452] [化105]



[1454] (式中, R^{1c} 、 R^{24c} 和 R^{3c} 如上所述)所表示的化合物(22c)的工序,

[1455] 工序(23c)为将化合物(22c)氧化,得到式:

[1456] [化106]



[1458] (式中, R^{1c} 、 R^{24c} 和 R^{3c} 如上所述)所表示的化合物(23c)的工序。

[1459] 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。

[1460] 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。

[1461] 作为 R^{22c} ,优选碳原子数1以上的直链状或支链状的烷基,更优选甲基。

[1462] 作为 R^{23c} ,优选碳原子数1以上的直链状或支链状的烷基,更优选甲基。

[1463] 作为 R^{24c} ,优选碳原子数1以上的直链状或支链状的亚烷基,更优选亚甲基($-\text{CH}_2-$)。

[1464] 工序(21c)中的反应可以在碱的存在下在溶剂中实施。

[1465] 作为上述碱,可以举出氨基钠、氢化钠、甲醇钠、乙醇钠等。

[1466] 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。

[1467] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。

[1468] 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。

[1469] 作为工序(21c)中的反应的温度,优选 $0 \sim 40^\circ\text{C}$,更优选 $0 \sim 20^\circ\text{C}$ 。

[1470] 作为工序(21c)中的反应的压力,优选 $0.1 \sim 5\text{MPa}$,更优选 $0.1 \sim 1\text{MPa}$ 。

[1471] 作为工序(21c)中的反应的时间,优选 $0.1 \sim 72$ 小时,更优选 $3 \sim 8$ 小时。

[1472] 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(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。

[1473] 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。

[1474] 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。

[1475] 作为工序(22c)中的反应的温度,优选 $0\sim 40^\circ\text{C}$,更优选 $0\sim 20^\circ\text{C}$ 。

[1476] 作为工序(22c)中的反应的压力,优选 $0.1\sim 5\text{MPa}$,更优选 $0.1\sim 1\text{MPa}$ 。

[1477] 作为工序(22c)中的反应的时间,优选 $0.1\sim 72$ 小时,更优选 $3\sim 8$ 小时。

[1478] 工序(23c)中的氧化可以在亚氯酸钠的存在下在溶剂中实施。

[1479] 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。

[1480] 可以使化合物(23c)与碱接触,将 $-\text{COOH}$ 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。

[1481] 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。

[1482] 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,

[1483] 工序(31c)为使式: $\text{Y}^c-\text{R}^{3c}-\text{CH}_2-\text{OE}^c$

[1484] (式中, R^{3c} 如上所述, Y^c 为卤原子, E^c 为离去基团)所表示的卤化烷基与式:

[1485] [化107]

[1486] $\text{R}^{1c}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Li}$

[1487] (式中, R^{1c} 如上所述)所表示的乙炔锂反应,得到式:

[1488] [化108]

[1489] $\text{R}^{1c}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^{3c}-\text{CH}_2-\text{OE}^c$

[1490] (式中, R^{1c} 、 R^{3c} 和 E^c 如上所述)所表示的化合物(31c)的工序,

[1491] 工序(32c)为将化合物(31c)氧化,得到式

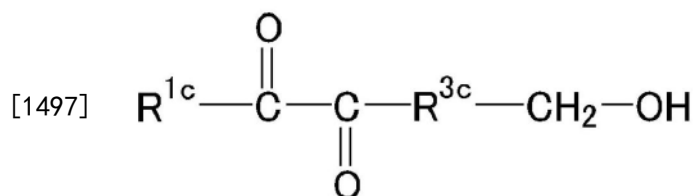
[1492] [化109]

[1493] $\text{R}^{1c}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{R}^{3c}-\text{CH}_2-\text{OE}^c$

[1494] (式中, R^{1c} 、 R^{3c} 和 E^c 如上所述)所表示的化合物(32c)的工序,

[1495] 工序(33c)为使化合物(32c)所具有的离去基团脱离,得到式:

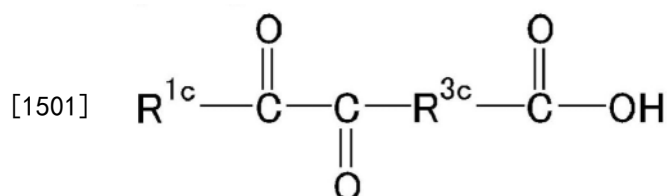
[1496] [化110]



[1498] (式中, R^{1c} 和 R^{3c} 如上所述) 所表示的化合物 (33c) 的工序,

[1499] 工序 (34c) 为将化合物 (33c) 氧化, 得到式:

[1500] [化111]



[1502] (式中, R^{1c} 和 R^{3c} 如上所述) 所表示的化合物 (34c) 的工序。

[1503] 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。

[1504] 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。

[1505] 工序 (31c) 中, 作为上述卤化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, 相对于上述卤化烷基1摩尔, 上述乙炔锂优选为1~2摩尔, 更优选为1~1.2摩尔。

[1506] 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。

[1507] 作为工序 (31c) 中的反应的温度, 优选-100~-40℃, 更优选-80~-50℃。

[1508] 作为工序 (31c) 中的反应的压力, 优选0.1~5MPa, 更优选0.1~1MPa。

[1509] 作为工序 (31c) 中的反应的时间, 优选0.1~72小时, 更优选6~10小时。

[1510] 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。

[1511] 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)。

[1512] 作为工序 (32c) 中的反应的温度, 优选30~100℃, 更优选40~90℃。

[1513] 作为工序 (32c) 中的反应的压力, 优选0.1~5MPa, 更优选0.1~1MPa。

[1514] 作为工序 (32c) 中的反应的时间, 优选0.1~72小时, 更优选3~8小时。

[1515] 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 (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。

[1516] 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。

[1517] 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。

[1518] 作为工序(33c)中的反应的温度,优选0~40℃,更优选0~20℃。

[1519] 作为工序(33c)中的反应的压力,优选0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。

[1520] 作为工序(33c)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选3~8小时。

[1521] 工序(34c)中的氧化可以在亚氯酸钠的存在下在溶剂中实施。

[1522] 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。

[1523] 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。

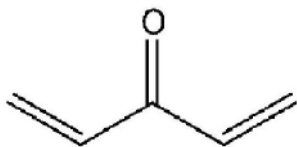
[1524] 各工序终止后,可以蒸馏除去溶剂或实施蒸馏、精制等,提高所得到的化合物的纯度。

[1525] 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,

[1526] 工序(51c)为使式:

[1527] [化112]

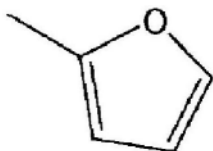
[1528]



[1529] 所表示的二乙烯基酮与式:

[1530] [化113]

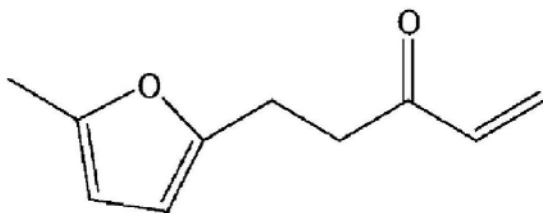
[1531]



[1532] 所表示的2-甲基呋喃反应,得到式:

[1533] [化114]

[1534]

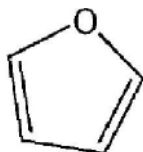


[1535] 所表示的化合物(51c)的工序,

[1536] 工序(52c)为使化合物(51c)与式:

[1537] [化115]

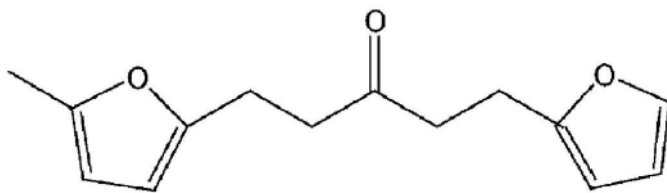
[1538]



[1539] 所表示的呋喃反应,得到式:

[1540] [化116]

[1541]

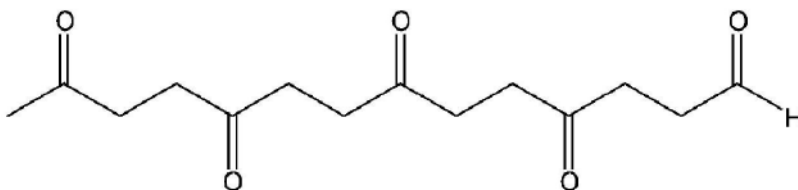


[1542] 所表示的化合物(52c)的工序,

[1543] 工序(53c)为将化合物(52c)在酸的存在下加热,由此得到式:

[1544] [化117]

[1545]

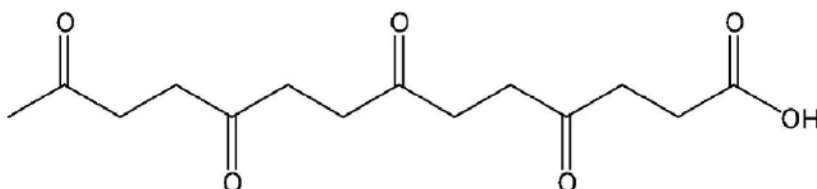


[1546] 所表示的化合物(53c)的工序,

[1547] 工序(54c)为将化合物(53c)氧化,得到式:

[1548] [化118]

[1549]



[1550] 所表示的化合物(54c)的工序。

[1551] 工序(51c)中,作为二乙烯基酮与2-甲基呋喃的反应比例,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-甲基呋喃优选为0.5~1摩尔,更优选为0.6~0.9摩尔。

[1552] 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。

[1553] 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0.1~2摩尔,更优选0.1~1摩尔。

[1554] 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。

[1555] 作为工序(51c)中的反应的温度,优选20~100℃,更优选40~100℃。

[1556] 作为工序(51c)中的反应的压力,优选0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。

[1557] 作为工序(51c)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选4~8小时。

[1558] 工序(52c)中,作为化合物(51c)与呋喃的反应比例,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,呋喃优选为1~2摩尔,更优选1~1.1摩尔。

[1559] 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。

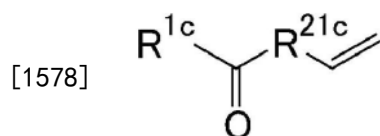
[1560] 关于工序(52c)中的上述酸的用量,考虑到收率的提高和废弃物的减少,相对于化合物(51c)1摩尔优选0.1~2摩尔,更优选0.1~1摩尔。

[1561] 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。

- [1562] 作为工序(52c)中的反应的温度,优选20~100℃,更优选40~100℃。
- [1563] 作为工序(52c)中的反应的压力,优选0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。
- [1564] 作为工序(52c)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选4~8小时。
- [1565] 工序(53c)中,通过将化合物(52c)在酸的存在下加热而使呋喃环开环。
- [1566] 作为上述酸,优选盐酸、硫酸。
- [1567] 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。
- [1568] 作为工序(53c)中的反应的温度,优选50~100℃,更优选70~100℃。
- [1569] 作为工序(53c)中的反应的压力,优选0.1~5MPa,更优选0.1~1MPa。
- [1570] 作为工序(53c)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选1~12小时。
- [1571] 工序(54c)中的氧化可以在亚氯酸钠的存在下在溶剂中实施。
- [1572] 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。
- [1573] 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。
- [1574] 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。
- [1575] 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,

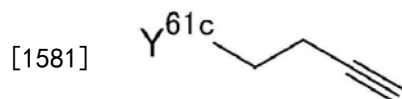
[1576] 工序(61c)为使式:

[1577] [化119]



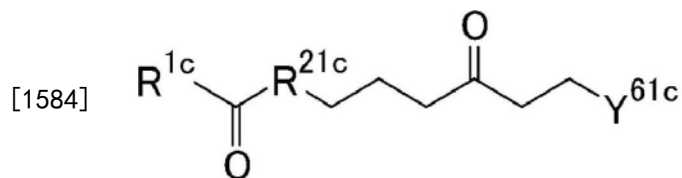
[1579] (式中,R^{1c}如上所述,R^{21c}为单键或2价连接基团)所表示的烯烃与式:

[1580] [化120]



[1582] (式中,Y^{61c}为烷基酯基)所表示的炔反应,得到式:

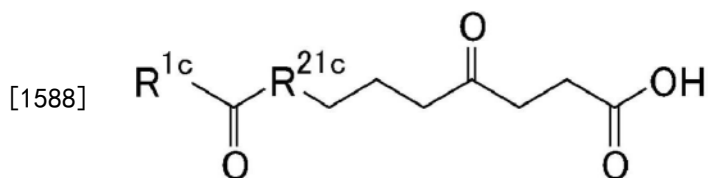
[1583] [化121]



[1585] (式中,R^{1c}、R^{21c}和Y^{61c}如上所述)所表示的化合物(61c)的工序,

[1586] 工序(62c)为使碱作用于化合物(61c)、之后使酸作用而得到式:

[1587] [化122]



[1589] (式中, R^{1c} 和 R^{21c} 如上所述) 所表示的化合物 (62c) 工序。

[1590] 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。

[1591] 作为 R^{21c} , 优选单键或者碳原子数1以上的直链状或支链状的亚烷基。

[1592] 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0.5~2摩尔, 更优选为0.6~1.2摩尔。

[1593] 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, 可以举出钨等。

[1594] 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0.01~0.4摩尔, 更优选为0.05~0.1摩尔。

[1595] 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。

[1596] 作为工序 (61c) 中的反应的温度, 优选20~160℃, 更优选40~140℃。

[1597] 作为工序 (61c) 中的反应的压力, 优选0.1~5MPa, 更优选0.1~1MPa。

[1598] 作为工序 (61c) 中的反应的时间, 优选0.1~72小时, 更优选4~8小时。

[1599] 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0.6~2摩尔, 更优选为0.8~1.1摩尔。

[1600] 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1.0~20.0摩尔, 更优选1.0~10.0摩尔。

[1601] 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。

[1602] 作为工序 (62c) 中的反应的温度, 优选0~100℃, 更优选20~100℃。

[1603] 作为工序 (62c) 中的反应的压力, 优选0.1~5MPa, 更优选0.1~1MPa。

[1604] 作为工序 (62c) 中的反应的时间, 优选0.1~72小时, 更优选4~8小时。

[1605] 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。

[1606] 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。

[1607] 对表面活性剂 (d) 进行说明。

[1608] 式 (d) 中, R^{1d} 为具有或不具有取代基的碳原子数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3以上的环状的烷基。

[1609] 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。

[1610] 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。

[1611] 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1~10的直链状或支链状的烷基或者碳原子数3~10的环状的烷基、羟基,特别优选甲基、乙基。

[1612] 作为 R^{1d} 的上述烷基优选不包含羰基。

[1613] 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。

[1614] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[1615] 作为 R^{1d} ,优选具有或不具有取代基的碳原子数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3~10的环状的烷基,更优选不包含羰基的碳原子数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3~10的环状的烷基,进一步优选不具有取代基的碳原子数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1~3的直链状或支链状的烷基,特别优选甲基($-CH_3$)或乙基($-C_2H_5$),最优选甲基($-CH_3$)。

[1616] 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。

[1617] 关于作为 R^{2d} 和 R^{4d} 的上述取代基,优选卤原子、碳原子数1~10的直链状或支链状的烷基或者碳原子数3~10的环状的烷基、羟基,特别优选甲基、乙基。

[1618] 作为 R^{2d} 和 R^{4d} 的上述烷基优选不包含羰基。

[1619] 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。

[1620] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[1621] 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3~10的环状的烷基,更优选不包含羰基的碳原子数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1~3的直链状或支链状的烷基,特别优选甲基($-CH_3$)或乙基($-C_2H_5$)。

[1622] 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1~3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。

[1623] 式(d)中, R^{3d} 为具有或不具有取代基的碳原子数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。

[1624] 上述亚烷基优选不包含羰基。

[1625] 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。

[1626] 上述亚烷基优选不具有任何取代基。

[1627] 作为上述亚烷基,优选具有或不具有取代基的碳原子数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3~10的环状的亚烷基,更优选不包含羰基

的碳原子数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-)。

[1628] R^{1d}、R^{2d}、R^{3d}和R^{4d}中的任意2者可以相互键合形成环。

[1629] 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。

[1630] 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。

[1631] 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,进而更优选为50以下的整数,进一步优选为40以下的整数。

[1632] 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1~10的有机基团,更优选H或碳原子数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)。

[1633] 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。

[1634] 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1~4的烷基。上述亚烷基的碳原子数更优选为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。

[1635] L优选为单键。

[1636] 上述表面活性剂在¹H-NMR光谱中在化学位移2.0~5.0ppm的区域观测到的全部峰强度的积分值优选为10以上。

[1637] 上述表面活性剂在¹H-NMR光谱中在化学位移2.0~5.0ppm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。

[1638] 上述表面活性剂中,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。

[1639] 上述积分值利用重水溶剂在室温下测定。使重水为4.79ppm。

[1640] 作为上述表面活性剂(d),可以举出例如

[1641] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COOK、

[1642] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COONa、

[1643] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COONa、

[1644] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COONa、

[1645] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂COONa、

- [1646] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂COONa、
[1647] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COONa、
[1648] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COONa、
[1649] (CH₃)₃CC(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COONa、
[1650] (CH₃)₂CHC(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COONa、
[1651] (CH₂)₅CHC(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COONa、
[1652] CH₃CH₂C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COONa、
[1653] CH₃CH₂CH₂C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COONa、
[1654] CH₃CH₂CH₂CH₂C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂COONa、
[1655] CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂C(O)CH₂CH₂CH₂COONa、
[1656] CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂C(O)CH₂CH₂COONa、
[1657] CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂C(O)CH₂COONa、
[1658] CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂C(O)CH₂COONa、
[1659] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂OCH₂CH₂COONa、
[1660] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂C(O)NHCH₂COOK、
[1661] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂NHC(O)CH₂COOK、
[1662] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂C(O)OCH₂COONa、
[1663] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂OC(O)CH₂COONa、
[1664] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂C(O)COONa、
[1665] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂C(O)COOH、
[1666] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂C(O)COOLi、
[1667] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂C(O)COONH₄、
[1668] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂C(O)COONa、
[1669] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂C(CH₃)₂COOK、
[1670] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃Na、
[1671] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃Na、
[1672] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃Na、
[1673] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃Na、
[1674] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃Na、
[1675] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂SO₃Na、
[1676] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃Na、
[1677] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃Na、
[1678] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃Na、
[1679] (CH₃)₃CC(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃Na、
[1680] (CH₃)₂CHC(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃Na、
[1681] (CH₂)₅CHC(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃Na、
[1682] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃Na、
[1683] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃Na、
[1684] CH₃C(O)CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃Na、

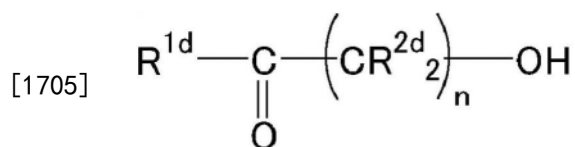
- [1685] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1686] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1687] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1688] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1689] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1690] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1691] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1692] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1693] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1694] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1695] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 [1696] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、
 [1697] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$ 、
 [1698] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、
 [1699] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ 、
 [1700] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3\text{Na}$ 等。

[1701] 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。

[1702] 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,

[1703] 工序(11d)为使下述式:

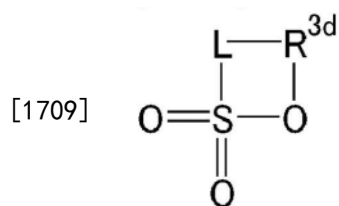
[1704] [化123]



[1706] (式中, $\text{R}^{1\text{d}}$ 、 $\text{R}^{2\text{d}}$ 和n如上所述)

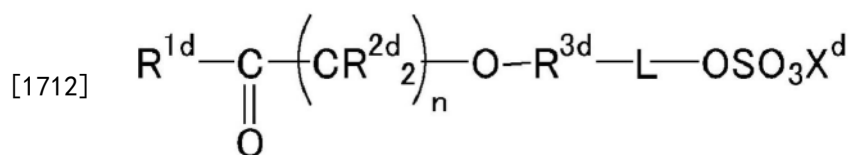
[1707] 所表示的化合物(10d)与下述式:

[1708] [化124]



[1710] (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1~4的烷基。*是指与式中的 $-\text{S}(=\text{O})_2$ -键合的一侧)所表示的磺内酯反应,得到下述式:

[1711] [化125]



[1713] (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1~4的烷基。 $*$ 是指与式中的 $-\text{OSO}_3\text{X}^{\text{d}}$ 键合的一侧)

[1714] 所表示的化合物(11d)的工序。

[1715] 工序(11d)中的反应可以在碱的存在下实施。

[1716] 作为上述碱,可以举出氢化钠、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0.5~20摩尔的量使用。

[1717] 工序(11d)中的反应可以在溶剂中实施。

[1718] 作为上述溶剂,优选有机溶剂,更优选非质子性极性溶剂。作为上述有机溶剂,可以举出醚、芳香族化合物、腈、卤代烃等。

[1719] 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。

[1720] 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。

[1721] 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。

[1722] 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。

[1723] 作为工序(11d)中的反应的温度,优选 $-78 \sim 150^\circ\text{C}$,更优选 $-20 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

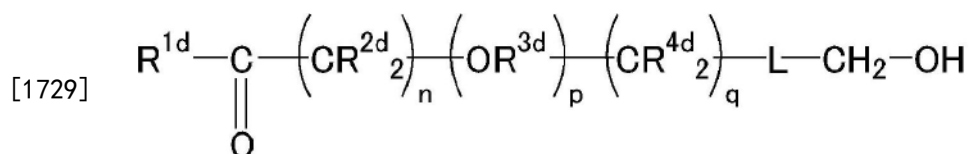
[1724] 作为工序(11d)中的反应的压力,优选 $0 \sim 10\text{MPa}$,更优选 $0 \sim 1.0\text{MPa}$ 。

[1725] 作为工序(11d)中的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

[1726] 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,

[1727] 工序(21d)为将下述式:

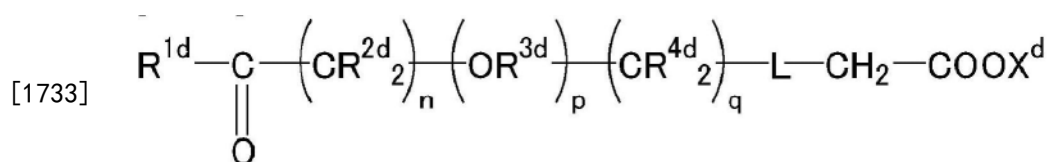
[1728] [化126]



[1730] (式中, $\text{R}^{1\text{d}} \sim \text{R}^{4\text{d}}$ 、 n 、 p 和 q 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1~4的烷基。 $*$ 是指与式中的 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 键合的一侧)

[1731] 所表示的化合物(20d)氧化,得到下述式:

[1732] [化127]



[1734] (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1~4的烷基。 $*$ 是指与式中的 $-\text{CH}_2-\text{COOX}^d$ 键合的一侧)

[1735] 所表示的化合物(21d)的工序。

[1736] 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。

[1737] 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。

[1738] 相对于化合物(20d) 1摩尔, 上述亚硝基化剂可以按0.5~10摩尔的量使用。

[1739] 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。

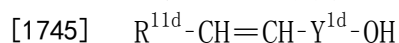
[1740] 作为工序(21d)中的氧化的温度, 优选 $-78 \sim 200^\circ\text{C}$, 更优选 $-20 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

[1741] 作为工序(21d)中的氧化的压力, 优选 $0 \sim 10\text{MPa}$, 更优选 $0 \sim 1.0\text{MPa}$ 。

[1742] 作为工序(21d)中的氧化的时间, 优选0.1~72小时, 更优选0.1~24小时。

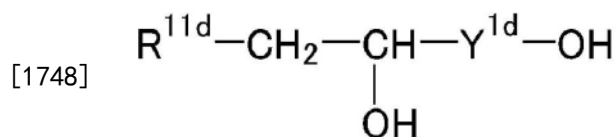
[1743] 化合物(10d)和化合物(20d)可以通过包括工序(101d)以及工序(102d)的制造方法来制造, 其中,

[1744] 工序(101d)为将下述式:



[1746] (式中, R^{11d} 为 H 、具有或不具有取代基的碳原子数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1~4的烷基。 $*$ 是指与式中的 $-\text{CH}_2-$ 键合的一侧))所表示的化合物(100d)羟基化, 得到下述式:

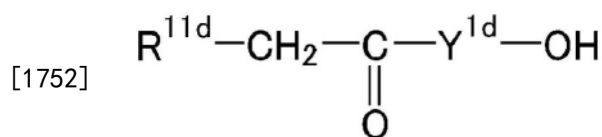
[1747] [化128]



[1749] (式中, R^{11d} 和 Y^{1d} 如上所述)所表示的化合物(101d)的工序,

[1750] 工序(102d)为将化合物(101d)氧化, 得到下述式:

[1751] [化129]



[1753] (式中, R^{11d} 和 Y^{1d} 如上所述)所表示的化合物(102d)的工序。

[1754] 作为 R^{11d} 的上述烷基优选不包含羰基。

[1755] 作为 R^{11d} 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。

[1756] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[1757] 作为 R^{11d} ,优选H、具有或不具有取代基的碳原子数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3~9的环状的烷基,更优选H、不包含羰基的碳原子数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。

[1758] 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(IpcBH₂)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。

[1759] 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0.001~1.2摩尔的量使用。

[1760] 方法(1d)中,相对于化合物(100d)1摩尔,硼氢化钠可以按0.5~20摩尔的量使用。

[1761] 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。

[1762] 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。

[1763] 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。

[1764] 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。

[1765] 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。

[1766] 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。

[1767] 作为方法(1d)的反应的温度,优选-78~200℃,更优选0~150℃。

[1768] 作为方法(1d)的反应的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。

[1769] 作为方法(1d)的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

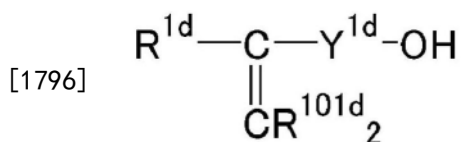
[1770] 方法(2d)中,相对于化合物(100d)1摩尔,异松蒎基硼烷可以按1.0~10.0摩尔的量使用。

[1771] 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。

[1772] 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。

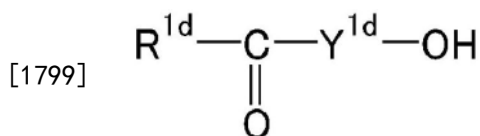
[1773] 作为上述卤代烃,可以举出二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯、邻二氯苯等,其中优选二氯甲烷、氯仿。

- [1774] 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。
- [1775] 作为化合物(100d)与异松蒎基硼烷的反应的温度,优选-78~200℃,更优选0~150℃。
- [1776] 作为化合物(100d)与异松蒎基硼烷的反应的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。
- [1777] 作为化合物(100d)与异松蒎基硼烷的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。
- [1778] 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0.7~10摩尔的量使用。
- [1779] 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。
- [1780] 作为方法(2d)中的氧化的温度,优选0~100℃,更优选0~80℃。
- [1781] 作为方法(2d)中的氧化的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。
- [1782] 作为方法(2d)中的氧化的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。
- [1783] 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)。
- [1784] 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。
- [1785] 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。
- [1786] 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。
- [1787] 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。
- [1788] 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。
- [1789] 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。
- [1790] 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。
- [1791] 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。
- [1792] 作为工序(102d)中的氧化的时间,优选0.1~72小时,可以根据所采用的方法适宜地选择。
- [1793] 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,
- [1794] 工序(201d)为将下述式:
- [1795] [化130]



[1797] (式中, R^{1d} 和 Y^{1d} 如上所述。 R^{101d} 为有机基团) 所表示的化合物 (200d) 臭氧分解, 得到下述式:

[1798] [化131]



[1800] (式中, R^{1d} 和 Y^{1d} 如上所述) 所表示的化合物 (201d) 的工序。

[1801] 作为 R^{101d} , 优选碳原子数 1 ~ 20 的烷基。2 个 R^{101d} 可以相同、也可以不同。

[1802] 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。

[1803] 臭氧可以通过氧气中的无声放电而产生。

[1804] 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。

[1805] 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。

[1806] 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。

[1807] 作为上述羧酸类, 可以举出乙酸、丙酸等。其中优选乙酸。

[1808] 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。

[1809] 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。

[1810] 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。

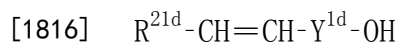
[1811] 作为工序 (201d) 中的臭氧分解的温度, 优选 -78 ~ 200℃, 更优选 0 ~ 150℃。

[1812] 作为工序 (201d) 中的臭氧分解的压力, 优选 0 ~ 5.0MPa, 更优选 0.1 ~ 1.0MPa。

[1813] 作为工序 (201d) 中的臭氧分解的时间, 优选 0.1 ~ 72 小时, 更优选 0.1 ~ 48 小时。

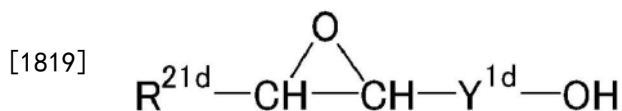
[1814] 化合物 (10d) 和化合物 (20d) 还可通过包括工序 (301d)、工序 (302d) 以及工序 (303d) 的制造方法来制造, 其中,

[1815] 工序 (301d) 为将下述式:



[1817] (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 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 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) 所表示的化合物 (300d) 环氧化, 得到下述式:

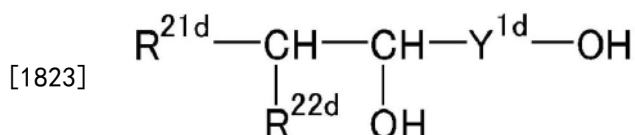
[1818] [化132]



[1820] (式中, R^{21d} 和 Y^{1d} 如上所述) 所表示的化合物 (301d) 的工序,

[1821] 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 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 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) 所表示的二烷基铜锂反应, 得到下述式:

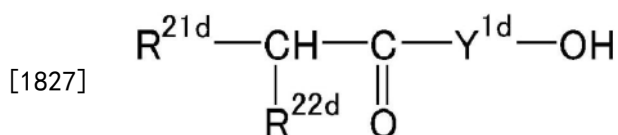
[1822] [化133]



[1824] (式中, R^{21d} 、 R^{22d} 和 Y^{1d} 如上所述) 所表示的化合物 (302d) 的工序,

[1825] 工序 (303d) 为将化合物 (302d) 氧化, 得到下述式:

[1826] [化134]



[1828] (式中, R^{21d} 、 R^{22d} 和 Y^{1d} 如上所述) 所表示的化合物 (303d) 的工序。

[1829] 作为 R^{21d} 的上述烷基优选不包含羰基。

[1830] 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。

[1831] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[1832] 作为 R^{21d} , 优选 H、具有或不具有取代基的碳原子数 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 3 ~ 8 的环状的烷基, 更优选 H、不包含羰基的碳原子数 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 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 1 ~ 8 的直链状或支链状的烷基, 特别优选 H 或甲基 ($-CH_3$), 最优选 H。

[1833] 作为 R^{22d} 的上述烷基优选不包含羰基。

[1834] 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。

[1835] 上述烷基优选不具有任何取代基。

[1836] 作为 R^{22d} , 优选具有或不具有取代基的碳原子数 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 3 ~ 9 的环状的烷基, 更优选不包含羰基的碳原子数 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 3 ~ 9 的环状的烷基, 进一步优选不具有取代基的碳原子数 1 ~ 9 的直链状或支链状的烷基, 特别优选甲基 ($-CH_3$) 或乙基 ($-C_2H_5$), 最优选甲基 ($-CH_3$)。

- [1837] 2个 R^{22d} 可以相同、也可以不同。
- [1838] 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。
- [1839] 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。
- [1840] 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。
- [1841] 相对于化合物(300d)1摩尔,上述环氧化剂可以按0.5~10.0摩尔的量使用。
- [1842] 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、二甲基亚砷等,其中优选二氯甲烷。
- [1843] 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。
- [1844] 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。
- [1845] 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。
- [1846] 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。
- [1847] 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。
- [1848] 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。
- [1849] 作为工序(301d)中的环氧化的温度,优选-78~200℃,更优选-40~150℃。
- [1850] 作为工序(301d)中的环氧化的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。
- [1851] 作为工序(301d)中的环氧化的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。
- [1852] 工序(302d)中,相对于化合物(301d)1摩尔,上述二烷基铜锂可以按0.5~10.0摩尔的量使用。
- [1853] 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。
- [1854] 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。
- [1855] 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。
- [1856] 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。
- [1857] 作为工序(302d)的温度的温度,优选-78~200℃,更优选-40~150℃。
- [1858] 作为工序(302d)的压力的压力,优选0~5.0MPa,更优选0.1~1.0MPa。
- [1859] 作为工序(302d)的反应的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。
- [1860] 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(CrO_3/H_2SO_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)。

[1861] 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。

[1862] 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。

[1863] 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。

[1864] 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。

[1865] 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。

[1866] 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。

[1867] 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。

[1868] 作为工序(303d)中的氧化的温度,优选 $-78 \sim 200^\circ\text{C}$,可以根据所采用的方法适宜地选择。

[1869] 作为工序(303d)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。

[1870] 作为工序(303d)中的氧化的时间,优选 $0.1 \sim 72$ 小时,可以根据所采用的方法适宜地选择。

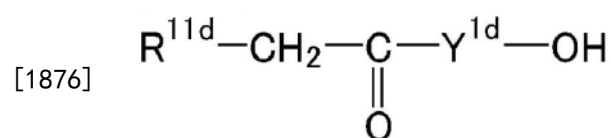
[1871] 化合物(10d)和化合物(20d)还可通过包括工序(401d)的制造方法来制造,其中,

[1872] 工序(401d)为将下述式:

[1873] $\text{R}^{1\text{d}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Y}^{1\text{d}}-\text{OH}$

[1874] (式中, $\text{R}^{1\text{d}}$ 和 $\text{Y}^{1\text{d}}$ 如上所述)所表示的化合物(100d)氧化,得到下述式:

[1875] [化135]



[1877] (式中, $\text{R}^{1\text{d}}$ 和 $\text{Y}^{1\text{d}}$ 如上所述)所表示的化合物(401d)的工序。

[1878] 工序(401d)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(100d)来实施。

[1879] 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。

[1880] 相对于化合物(100d)1摩尔,上述氧化剂可以按 $0.001 \sim 10$ 摩尔的量使用。

[1881] 相对于化合物(100d)1摩尔,上述水可以按 $0.5 \sim 1000$ 摩尔的量使用。

[1882] 作为上述钯化合物,可以举出二氯化钯。上述钯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 $0.0001 \sim 1.0$ 摩尔的量使用。

[1883] 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。

[1884] 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。

[1885] 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。

[1886] 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。

[1887] 作为上述醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇等。

[1888] 作为上述羧酸类,可以举出乙酸、丙酸等。其中优选乙酸。

[1889] 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。

[1890] 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。

[1891] 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。

[1892] 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。

[1893] 作为工序(401d)中的氧化的温度,优选-78~200℃,更优选-20~150℃。

[1894] 作为工序(401d)中的氧化的压力,优选0~10MPa,更优选0.1~5.0MPa。

[1895] 作为工序(401d)中的氧化的时间,优选0.1~72小时,更优选0.1~48小时。

[1896] 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,

[1897] 工序(31d)为将下述式:

[1898] $R^{11d}-CH=CH-(CR^{2d}_2)_n-(OR^{3d})_p-(CR^{4d}_2)_q-L-COOX^d$

[1899] (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)所表示的化合物(30d)氧化,得到下述式:

[1900] [化136]

[1901]
$$R^{11d}-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\left(CR^{2d}_2\right)_n\left(OR^{3d}\right)_p\left(CR^{4d}_2\right)_q-L-COOX^d$$

[1902] ($R^{2d} \sim R^{4d}$ 、L、 R^{11d} 、n、p、q和 X^d 如上所述)所表示的化合物(31d)的工序。

[1903] 工序(31d)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(30d)来实施,可以采用与工序(401d)中的氧化同样的条件。

[1904] 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。

[1905] 本发明的制造方法中,上述烃系表面活性剂可以同时使用2种以上。

[1906] 本发明还涉及一种组合物,其特征在于,其包含PTFE、实质上不包含下述通式(3)所表示的化合物。

[1907] 通式(3): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_8-\text{SO}_3)_q \text{M}^2$

[1908] (式中, M^2 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。 q 为1或2。)

[1909] 作为上述PTFE,可以举出在精制PTFE水性分散液的制造方法中记载的均聚PTFE、改性PTFE等PTFE。

[1910] 实质上不包含上述通式(3)所表示的化合物的组合物、并且以特定的量包含后述的通式(4)、(4')、(5)、(5')、(6)、(6')或(7)所表示的化合物的组合物优选通过将使用烃系表面活性剂聚合得到的PTFE进行氟化处理而得到。氟化处理的时间、添加量越多,越能够减少通式(3)、(4)、(4')、(5)、(5')、(6)、(6')或(7)所表示的化合物。氟化处理优选在高温下进行,还优选增多氟自由基源的添加量。例如,优选在超过100℃进行氟化处理,氟自由基源的添加量换算成氟原子相对于PTFE100重量份优选为0.5重量份以上。

[1911] 本发明的组合物实质上不包含通式(3)所表示的化合物。

[1912] 所谓实质上不包含通式(3)所表示的化合物,例如,通式(3)所表示的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下即可。通式(3)所表示的化合物的含量相对于PTFE优选为500ppb以下,更优选为100ppb以下,进一步优选为25ppb以下,特别优选为15ppb以下,进而更优选为10ppb以下。对下限没有特别限定,可以为0ppb,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1913] 需要说明的是,本发明的组合物为水性分散液的情况下,通过后述的方法测定通式(3)所表示的化合物的含量时,定量限为10~100ppb左右,但通过进行浓缩,能够降低定量限。浓缩可以反复进行多次。

[1914] 本发明的一个方式可以是作为水性分散液的组合物,也可以是作为粉末的组合物。水性分散液可以为完成聚合的水性分散液,也可以对完成聚合的水性分散液进行加工。例如,为了机械稳定性、储藏稳定性的目的,可以添加非离子型表面活性剂等。

[1915] 水性分散液是以水性介质作为分散介质、以上述PTFE作为分散质的分散体系。上述水性介质只要为包含水的液体就没有特别限定,除了水以外,还可以包含例如醇、醚、酮、固体石蜡等有机溶剂。

[1916] 在使用烃系表面活性剂制造PTFE时,所得到的水性分散液有时包含下述通式(4)、(4')、(5)或(5')所表示的化合物。本发明的一个方式涉及下述通式(4)、(4')、(5)或(5')所表示的化合物的含量为下述范围的组合物。

[1917] 另外,为了提高稳定性,在水性分散液中可以添加非离子型表面活性剂。作为非离子型表面活性剂没有特别限定,可以采用现有公知的非离子型表面活性剂。

[1918] 本发明的一个方式涉及一种组合物,该组合物中包含相对于PTFE为1000ppb以下的下述通式(4)所表示的化合物,并且包含相对于PTFE为1%/PTFE以上的非离子型表面活性剂。非离子型表面活性剂的含量的上限值例如优选为40%/PTFE,更优选为30%/PTFE,进一步优选为20%/PTFE。通式(4)所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。下限没有特别限定,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1919] 通式(4): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_7-\text{COO})_p\text{M}^1$

[1920] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1921] 本发明的一个方式涉及一种组合物,该组合物中包含相对于PTFE为1000ppb以下的下述通式(4')所表示的化合物,并且包含1%/PTFE以上的非离子型表面活性剂。非离子型表面活性剂的含量的上限值例如优选为40%/PTFE,更优选为30%/PTFE,进一步优选为20%/PTFE。通式(4')所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。下限没有特别限定,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1922] 通式(4'): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_8-\text{COO})_p\text{M}^1$

[1923] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1924] 本发明的一个方式涉及一种组合物,该组合物中包含下述通式(4)所表示的化合物和下述通式(4')所表示的化合物中的至少任一种,通式(4)所表示的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,通式(4')所表示的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,并且包含1%/PTFE以上的非离子型表面活性剂。非离子型表面活性剂的含量的上限值例如优选为40%/PTFE,更优选为30%/PTFE,进一步优选为20%/PTFE。通式(4)所表示的化合物的含量优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。通式(4)所表示的化合物的含量的下限没有特别限定,可以为0ppb,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。通式(4')所表示的化合物的含量优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。通式(4')所表示的化合物的含量的下限没有特别限定,可以为0ppb,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1925] 通式(4): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_7-\text{COO})_p\text{M}^1$

[1926] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1927] 通式(4'): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_8-\text{COO})_p\text{M}^1$

[1928] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1929] 本发明的一个方式涉及一种组合物,该组合物中包含相对于PTFE为1000ppb以下的下述通式(5)所表示的化合物,并且包含1%/PTFE以上的非离子型表面活性剂。非离子型表面活性剂的含量的上限值例如优选为40%/PTFE,更优选为30%/PTFE,进一步优选为20%/PTFE。通式(5)所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。下限没有特别限定,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1930] 通式(5): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_{13}-\text{COO})_p \text{M}^1$

[1931] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1932] 本发明的一个方式涉及一种组合物,其包含相对于PTFE为1000ppb以下的下述通式(5')所表示的化合物,并且包含1%/PTFE以上的非离子型表面活性剂。非离子型表面活性剂的含量的上限值例如优选为40%/PTFE,更优选为30%/PTFE,进一步优选为20%/PTFE。通式(5')所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。下限没有特别限定,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1933] 通式(5'): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_{14}-\text{COO})_p \text{M}^1$

[1934] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1935] 本发明的一个方式涉及一种组合物,该组合物中包含下述通式(5)所表示的化合物和下述通式(5')所表示的化合物中的至少任一种,通式(5)所表示的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,通式(5')所表示的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,并且包含1%/PTFE以上的非离子型表面活性剂。非离子型表面活性剂的含量的上限值例如优选为40%/PTFE,更优选为30%/PTFE,进一步优选为20%/PTFE。通式(5)所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。通式(5)所表示的化合物的含量的下限没有特别限定,可以为0ppb,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。通式(5')所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。通式(5')所表示的化合物的含量的下限没有特别限定,可以为0ppb,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1936] 通式(5): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_{13}-\text{COO})_p \text{M}^1$

[1937] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1938] 通式(5'): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_{14}-\text{COO})_p \text{M}^1$

[1939] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1940] 本发明的一个方式涉及一种组合物,该组合物包含相对于PTFE为1000ppb以下的下述通式(6)所表示的化合物,并且包含1%/PTFE以上的非离子型表面活性剂。非离子型表面活性剂的含量的上限值例如优选为40%/PTFE,更优选为30%/PTFE,进一步优选为20%/PTFE。通式(6)所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。下限没有特别限定,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1941] 通式(6): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_{17}-\text{COO})_p \text{M}^1$

[1942] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1943] 本发明的一个方式涉及一种组合物,该组合物中包含相对于PTFE为1000ppb以下的下述通式(6')所表示的化合物,并且包含1%/PTFE以上的非离子型表面活性剂。非离子型表面活性剂的含量的上限值例如优选为40%/PTFE,更优选为30%/PTFE,进一步优选为20%/PTFE。通式(6')所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。下限没有特别限定,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1944] 通式(6'): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_{18}-\text{COO})_p \text{M}^1$

[1945] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1946] 本发明的一个方式涉及一种组合物,该组合物中包含下述通式(6)所表示的化合物和下述通式(6')所表示的化合物中的至少任一种,通式(6)所表示的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,通式(6')所表示的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,并且包含1%/PTFE以上的非离子型表面活性剂。非离子型表面活性剂的含量的上限值例如优选为40%/PTFE,更优选为30%/PTFE,进一步优选为20%/PTFE。通式(6)所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。通式(6)所表示的化合物的含量的下限没有特别限定,可以为0ppb,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。通式(6')所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。通式(6')所表示的化合物的含量的下限没有特别限定,可以为0ppb,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1947] 通式(6): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_{17}-\text{COO})_p \text{M}^1$

[1948] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1949] 通式(6'): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_{18}-\text{COO})_p \text{M}^1$

[1950] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR^5_4 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1951] 使用烃系表面活性剂制造PTFE时,所得到的PTFE粉末可能会包含下述通式(1)、(2)、(3)、(4)、(4')、(5)、(5')、(6)或(6')所表示的化合物。本发明的组合物为粉末的情况下,通式(1)、(2)、(3)、(4)、(4')、(5)、(5')、(6)或(6')所表示的化合物的含量优选为下述的范围。

[1952] 本发明的一个方式涉及一种组合物,该组合物中包含相对于PTFE为1000ppb以下的下述通式(4)所表示的化合物。通式(4)所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进

一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。下限没有特别限定,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1953] 通式(4): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_7-\text{COO})_p\text{M}^1$

[1954] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1955] 本发明的一个方式涉及一种组合物,该组合物中包含相对于PTFE为1000ppb以下的下述通式(4')所表示的化合物。通式(4')所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。下限没有特别限定,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1956] 通式(4'): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_8-\text{COO})_p\text{M}^1$

[1957] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1958] 本发明的一个方式涉及一种组合物,该组合物中包含下述通式(4)所表示的化合物和下述通式(4')所表示的化合物中的至少任一种,通式(4)所表示的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,通式(4')所表示的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下。通式(4)所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。通式(4)所表示的化合物的含量的下限没有特别限定,可以为0ppb,也可以为1ppb。通式(4')所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。通式(4')所表示的化合物的含量的下限没有特别限定,可以为0ppb,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1959] 通式(4): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_7-\text{COO})_p\text{M}^1$

[1960] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1961] 通式(4'): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_8-\text{COO})_p\text{M}^1$

[1962] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1963] 本发明的一个方式涉及一种组合物,该组合物中包含相对于PTFE为1000ppb以下的下述通式(5)所表示的化合物。通式(5)所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。下限没有特别限定,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1964] 通式(5): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_{13}-\text{COO})_p\text{M}^1$

[1965] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1966] 本发明的一个方式涉及一种组合物,其包含相对于PTFE为1000ppb以下的下述通式(5')所表示的化合物。通式(5')所表示的化合物的含量优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。下限没有特别限定,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1967] 通式(5') : $(\text{H}-(\text{CF}_2)_{14}-\text{COO})_p \text{M}^1$

[1968] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1969] 本发明的一个方式涉及一种组合物,该组合物中包含下述通式(5)所表示的化合物和下述通式(5')所表示的化合物中的至少任一种,通式(5)所表示的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,通式(5')所表示的化合物的含量相对于PTFE为25ppb以下。通式(5)所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。通式(5)所表示的化合物的含量的下限没有特别限定,可以为0ppb,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。通式(5')所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。通式(5')所表示的化合物的含量的下限没有特别限定,可以为0ppb,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1970] 通式(5) : $(\text{H}-(\text{CF}_2)_{13}-\text{COO})_p \text{M}^1$

[1971] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1972] 通式(5') : $(\text{H}-(\text{CF}_2)_{14}-\text{COO})_p \text{M}^1$

[1973] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1974] 本发明的一个方式涉及一种组合物,该组合物中包含相对于PTFE为1000ppb以下的下述通式(6)所表示的化合物。通式(6)所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。下限没有特别限定,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1975] 通式(6) : $(\text{H}-(\text{CF}_2)_{17}-\text{COO})_p \text{M}^1$

[1976] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1977] 本发明的一个方式涉及一种组合物,该组合物中包含相对于PTFE为1000ppb以下的下述通式(6')所表示的化合物。通式(6')所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。下限没有特别限定,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1978] 通式(6') : $(\text{H}-(\text{CF}_2)_{18}-\text{COO})_p \text{M}^1$

[1979] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1980] 本发明的一个方式涉及一种组合物,该组合物中包含下述通式(6)所表示的化合物和下述通式(6')所表示的化合物中的至少任一种,通式(6)所表示的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,通式(6')所表示的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下。通式(6)所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。通式(6)所表示的化合物的含量的下限没有特别限定,可以为0ppb,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。通式(6')所表示的化合物的含量更优选为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。通式(6')所表示的化合物的含量的下限没有特别限定,可以为0ppb,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1981] 通式(6): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_{17}-\text{COO})_p \text{M}^1$

[1982] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1983] 通式(6'): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_{18}-\text{COO})_p \text{M}^1$

[1984] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1985] 本发明的一个方式涉及一种组合物,该组合物中,下述通式(2)所表示的化合物中的 n 为4的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下, n 为5的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下, n 为6的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下, n 为7的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下, n 为8的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下, n 为9的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下, n 为10的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下, n 为11的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下, n 为12的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下, n 为13的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下, n 为14的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下, n 为15的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下, n 为16的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下, n 为17的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下, n 为18的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下, n 为19的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下, n 为20的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下。

[1986] 通式(2): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3)_q \text{M}^2$

[1987] (式中, n 为4~20。 M^2 为H、金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。 q 为1或2。)

[1988] n 为4~20的化合物的含量更优选分别为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。下限没有特别限定,可以为0ppb,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。本发明的组合物中,通式(2)所表示的化合物中的任一者的含量可以为0ppb。

[1989] 本发明的一个方式涉及一种组合物,该组合物中,下述通式(1)所表示的化合物中

的m为3的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,m为4的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,m为5的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,m为6的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,m为7的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,m为8的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,m为9的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,m为10的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,m为11的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,m为12的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,m为13的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,m为14的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,m为15的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,m为16的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,m为17的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,m为18的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下,m为19的化合物的含量相对于PTFE为1000ppb以下。

[1990] 通式(1): $(\text{H}-(\text{CF}_2)_m-\text{COO})_p\text{M}^1$

[1991] (式中,m为3~19; M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1992] m为3~19的化合物的含量更优选分别为500ppb以下,进一步优选为100ppb以下,特别优选为25ppb以下,进而更优选为15ppb以下,更进一步优选为10ppb以下。下限没有特别限定,可以为0ppb,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。本发明的一个方式涉及一种组合物,其包含上述通式(1)所表示的化合物中的任一者。

[1993] 本发明的组合物可以进一步包含相对于PTFE为1000ppb以下的下述通式(7)所表示的化合物。

[1994] 通式(7): $(\text{F}-(\text{CF}_2)_7-\text{COO})_p\text{M}^1$

[1995] (式中, M^1 为H、金属原子、 NR_4^5 (R^5 可以相同也可以不同,为H或碳原子数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。)

[1996] 包含通式(7)所表示的化合物的组合物是通过对使用烃系表面活性剂聚合得到的PTFE进行氟化处理而得到的。氟处理的温度越高、氟化处理的时间越长、并且氟自由基源的添加量越多,越能够降低通式(7)所表示的化合物的含量。另外,在氟化处理后可以实施加热处理等其他工序。也可以通过在氟化处理后进行加热处理等而减少通式(7)所表示的化合物。

[1997] 通式(7)所表示的化合物的含量相对于PTFE优选为500ppm以下,更优选为100ppb以下,进一步优选为25ppb以下,进而特别优选为5ppb以下。下限没有特别限定,可以为0ppb,可以为0.1ppb,也可以为1ppb。

[1998] 上述通式(7)所表示的化合物的含量的范围可以与上述通式(3)、(4)、(4')、(5)、(5')、(6)和(6')所表示的化合物中所记载的全部的量的范围进行组合。

[1999] 本发明的组合物中,相对于PTFE,通式(3)所表示的化合物的含量可以为1000ppb以下,通式(4)或(4')所表示的化合物的含量可以为1000ppb以下,并且通式(7)所表示的化合物可以为1000ppb以下。优选通式(3)所表示的化合物的含量为500ppb以下,通式(4)或(4')所表示的化合物的含量为500ppb以下,并且通式(7)所表示的化合物为500ppb以下,进一步优选通式(3)所表示的化合物的含量为100ppb以下,通式(4)或(4')所表示的化合物的

含量为100ppb以下,并且通式(7)所表示的化合物为100ppb以下,特别优选通式(3)所表示的化合物的含量为25ppb以下,通式(4)或(4')所表示的化合物的含量为25ppb以下,并且通式(7)所表示的化合物为25ppb以下。

[2000] 本发明的一个方式涉及作为粉末的组合物。本发明的组合物为粉末的情况下,上述粉末的平均粒径优选为0.5~2000 μm 。上述平均粒径更优选的下限为1 μm ,更优选的上限为1000 μm ,进一步优选的上限为800 μm 。

[2001] 本说明书中,关于平均粒径,在为低分子量PTFE的情况下,使用激光衍射式粒度分布测定装置(Japan Laser公司制造),不使用级联,以压力0.1MPa、测定时间3秒进行粒度分布的测定,所得到的粒度分布积分的50%所对应的粒径为该平均粒径。

[2002] 另外,高分子量PTFE的情况下,上述平均粒径为依据JIS K6891进行测定的值。

[2003] 上述粉末烧制后的色调L*优选为25以上,更优选为50以上,进一步优选为70以上,特别优选为80以上。

[2004] 用于测定色调L*的样品是将4.0g的PTFE粉末成型为内径28.6mm、厚度约4mm的圆盘状PTFE成型体而得到的。

[2005] 上述粉末的色调L*依据JIS Z8781-4使用测色色差计(CIELAB彩色刻度)进行测定。

[2006] 上述烧制通过在加热至385 $^{\circ}\text{C}$ 的电炉内进行10分钟热处理来实施。

[2007] 本发明的组合物为粉末,氟化处理前后的色调变化率 ΔL^* 优选为70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上。

[2008] 色调变化率 ΔL^* 通过下述式来定义。

$$[2009] \quad \Delta L^*(\%) = (L^*_t - L^*_i) / (L^*_{\text{Std}} - L^*_i) \times 100$$

[2010] L^*_i = 为初期的色调,是氟化处理前的PTFE的CIELAB刻度中的L*的测量值。

[2011] L^*_t = 为处理后的色调,是氟化处理后的PTFE的CIELAB刻度中的L*的测量值。

[2012] $L^*_{\text{Std}} = 87.3$

[2013] 上述氟化处理通过使作为氟自由基源的氟气(F_2)用氮气稀释而成的混合气体(氟/氮(容积比)=20/80)在大气压下以约50cc/min的流量在加热至150 $^{\circ}\text{C}$ 以上的反应器内持续流动480分钟(8小时)来实施。

[2014] 上述通式(1)、(2)、(3)、(4)、(4')、(5)、(5')、(6)或(6')中,4个 R^5 可以相同、也可以不同。作为 R^5 ,优选H或碳原子数1~10的有机基团,更优选H或碳原子数1~4的有机基团。

[2015] 本发明的组合物中,如后述的实施例所记载,通式(1)、(2)、(3)、(4)、(4')、(5)、(5')、(6)或(6')所表示的化合物的含量为使用液相色谱质谱分析法测定得到的值。

[2016] 本发明的组合物中,上述PTFE优选为使用烃系表面活性剂聚合得到的PTFE。关于聚合方法,可以利用上述得到PTFE水性分散液的方法等来进行。

[2017] 本发明的组合物可以包含烃系表面活性剂,作为烃系表面活性剂,可以举出上述的物质。

[2018] 上述组合物中,除了上述PTFE、烃系表面活性剂以外,还可以添加颜料、填充剂等现有公知的添加剂。上述添加剂在不妨碍本发明的效果的范围内使用即可。

[2019] 本发明的组合物可以通过使用具有羰基的烃系表面活性剂、或者具有羰基的烃系表面活性剂与特定的聚合引发剂的组合来制造。

[2020] 作为具有羰基的烃系表面活性剂,可以举出上述的烃系表面活性剂中的羧酸盐等。

[2021] 作为上述特定的聚合引发剂,可以举出水溶性自由基聚合引发剂、氧化还原引发剂等。

[2022] 作为水溶性自由基聚合引发剂,可以为公知的水溶性过氧化物,可以举出例如过硫酸、过碳酸等的铵盐、钾盐、钠盐、过氧化马来酸叔丁酯、叔丁基过氧化氢等,其用量相对于过氧化物可以为0.1~20倍。

[2023] 另外,例如,在30℃以下的低温实施聚合等情况下,作为聚合引发剂,优选使用氧化剂与还原剂组合而成的氧化还原引发剂。作为氧化剂,可以举出过硫酸盐、有机过氧化物、高锰酸钾、三乙酸锰、硝酸铈铵等。作为还原剂,可以举出溴酸盐、二亚胺、草酸等。作为过硫酸盐,可以举出过硫酸铵、过硫酸钾。为了提高引发剂的分解速度,还优选在氧化还原引发剂的组合中添加铜盐、铁盐。作为铜盐可以举出硫酸铜(II),作为铁盐可以举出硫酸铁(II)。

[2024] 作为上述氧化还原引发剂,可以举出例如高锰酸钾/草酸、三乙酸锰/草酸、硝酸铈铵/草酸、溴酸盐等,优选高锰酸钾/草酸。在使用氧化还原引发剂的情况下,可以预先向聚合釜中投入氧化剂或还原剂中的任一者,接着连续地或间歇地加入另一者,引发聚合。例如,在使用高锰酸钾/草酸的情况下,优选向聚合釜中投入草酸,向其中连续地添加高锰酸钾。

[2025] 另外,在进行上述的氟化处理的情况下,即使不采用具有羰基的烃系表面活性剂与特定的聚合引发剂的组合,也能够制造出本发明的组合物。

[2026] 本发明的组合物可以通过在将使用烃系表面活性剂聚合得到的PTFE干燥后进行氟化处理工序而得到。

[2027] 特别是通式(1)、(2)、(3)、(4)、(4')、(5)、(5')、(6)或(6')所表示的化合物的含量为25ppb以下的组合物可以由该方法得到。

[2028] 本发明还涉及一种成型体,其由上述组合物形成。另外,上述成型体优选为拉伸体。本发明的成型体和拉伸体可以通过上述的PTFE成型体的制造方法来制造。作为上述拉伸体,可以举出例如丝、管、带、膜(单轴拉伸膜、双轴拉伸膜)等,但并不限于此。

[2029] 本发明的成型体和拉伸体由上述组合物形成。在制成成型体和拉伸体、特别是拉伸体的情况下,上述组合物优选为下述的组合物(PTFE组合物)。

[2030] 本发明还涉及一种挤出体,其由上述PTFE组合物形成。PTFE挤出成型体优选通过糊料挤出而得到。糊料挤出成型优选将PTFE粉体与挤出助剂混合并进行挤出成型。通过糊料挤出成型得到的形状没有特别限定,可以举出例如棒(rod)、杆(bar)(条(bead))、带、管、电线被覆等。通过糊料成型得到的PTFE成型体进行干燥,可以除去挤出助剂。挤出助剂的干燥可以根据所使用的挤出助剂的沸点适宜地选择,可以在100~250℃的温度范围进行。

[2031] 本发明的PTFE组合物具有拉伸性和非熔融加工性,作为拉伸体(多孔体)的原料也是有用的。本发明的PTFE可以通过拉伸而得到优异的拉伸体。例如可以将与挤出助剂混合的本发明的PTFE组合物的粉末进行糊料挤出,根据需要进行压延,通过干燥除去挤出助剂,之后沿至少1个方向拉伸,得到拉伸体。通过进行拉伸,本发明的PTFE组合物容易地进行原纤化,成为由结节和纤维形成的拉伸体。该拉伸体也是具有高空孔率的多孔体。

[2032] 本发明还涉及一种拉伸体,其由上述的PTFE组合物形成。

[2033] 本发明的拉伸体可以如下制造:将上述的PTFE组合物进行糊料挤出并在压延后,未烧制或半烧制,沿至少1个方向进行拉伸(优选沿压延方向进行辊拉伸,接着利用拉幅机沿宽度方向拉伸),来制造该拉伸体。作为拉伸条件,优选采用5~1000%/秒的速度、500%以上的拉伸倍率。通过进行拉伸,PTFE容易地进行原纤化,成为由结节和纤维形成的拉伸体。拉伸体的空孔率没有特别限制,通常为50~99%的范围,更优选为70~98%的范围。本发明的拉伸体可以仅包含PTFE组合物,也可以包含PTFE组合物以及上述颜料、填充剂,但优选仅包含PTFE组合物。

[2034] 本发明的拉伸体还优选其形状为膜、管、纤维、棒。

[2035] 本发明的拉伸体为膜(拉伸膜或多孔膜)的情况下,可以通过公知的PTFE拉伸方法进行拉伸。

[2036] 优选可以通过将片状或棒状的糊料挤出物沿挤出方向进行辊拉伸而得到单轴拉伸膜。

[2037] 进而也可以将其利用拉幅机等沿宽度方向拉伸而得到双轴拉伸膜。

[2038] 还优选在拉伸前进行半烧制处理。

[2039] 本发明的拉伸体为具有高空孔率的多孔体,

[2040] 可适当地用作空气过滤器、试剂过滤器等各种微孔过滤的过滤器的滤材、高分子电解质膜的支持材等。

[2041] 另外,作为纤维领域、医疗领域、电化学领域、密封材料领域、空气过滤领域、换气/内压调整领域、液体过滤领域、一般消耗材领域等中使用的产品的材料也是有用的。

[2042] 以下例示出具体的用途。

[2043] 电化学领域

[2044] 介电材料预浸料、EMI屏蔽材料、传热材料等。更详细地说,印刷电路板、电磁遮蔽屏蔽材料、绝缘传热材料、绝缘材料等。

[2045] 密封材料领域

[2046] 垫片、密封垫、泵隔膜、泵管、航空器用密封材料等。

[2047] 空气过滤领域

[2048] ULPA过滤器(半导体制造用)、HEPA过滤器(医院·半导体制造用)、圆筒滤芯式过滤器(产业用)、袋式过滤器(产业用)、耐热袋式过滤器(尾气处理用)、耐热折叠式过滤器(尾气处理用)、SINBRAN过滤器(产业用)、催化过滤器(尾气处理用)、带吸附剂的过滤器(HDD组装)、带吸附剂的通气过滤器(HDD组装用)、通气过滤器(HDD组装用等)、吸尘器用过滤器(吸尘器用)、通用多层毡材、GT用筒式过滤器(适合GT的互换品用)、冷却过滤器(电子设备壳体用)等。

[2049] 换气/内压调整领域

[2050] 冷冻干燥用的容器等冷冻干燥用材料、适合于电子电路或灯的汽车用换气材料、适合于容器盖等的容器用途、适合于包含输入板终端或移动电话终端等小型终端的电子设备等保护换气用途、医疗用换气用途等。

[2051] 液体过滤领域

[2052] 半导体液体过滤过滤器(半导体制造用)、亲水性PTFE过滤器(半导体制造用)、适

合于化学药品的过滤器(试剂处理用)、纯水制造线用过滤器(纯水制造用)、反洗型液体过滤用过滤器(产业废水处理用)等。

[2053] 一般消耗材领域

[2054] 衣服、电缆导管(适合于摩托车的可动线)、摩托车用衣服、浇注衬垫(医疗护体)、吸尘器过滤器、风笛(乐器)、电缆(吉他用信号电缆等)、弦(弦乐器用)等。

[2055] 纤维领域

[2056] PTFE纤维(纤维材料)、缝纫线(纺织品)、织造用线(纺织品)、绳子等。

[2057] 医疗领域

[2058] 体内埋设物(拉伸品)、人工血管、导液管、一般手术(组织增强材料)、头颈部产品(硬膜代替)、口内健康(组织再生医疗)、整形外科(包带)等。

[2059] 实施例

[2060] 接着举出实验例对本发明进行说明,但本发明并不仅由该实验例限定。

[2061] 实验例的各数值通过以下的方法进行测定。

[2062] 平均一次粒径(nm)

[2063] 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粒子的平均一次粒径。

[2064] PTFE固体成分含量(质量%)

[2065] 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%)。

[2066] 标准比重(SSG)

[2067] 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。

[2068] 包含氟的特定化合物的含量

[2069] 使用液相色谱质谱分析法在下述条件下进行测定。

[2070] [通式(1)所表示的化合物的含量测定方法]

[2071] 从粉末中的提取

[2072] 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)所表示的化合物的上层清液。

[2073] 从水性分散液中的提取

[2074] 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)所表示的化合物的上层清液。

[2075] 从成型体(挤出条、拉伸条)中的提取

[2076] 向成型体0.1g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)所表示的化合物的上层清液。

[2077] 提取液中包含的通式(1)所表示的化合物的含量测定

[2078] 通过将提取液中包含的通式(1)所表示的化合物的含量换算成全氟辛酸来求出。

[2079] 全氟辛酸的校正曲线

[2080] 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。

[2081] $A = a \times X + b$ (1)

[2082] A:全氟辛酸的峰面积

[2083] X:全氟辛酸的浓度(ng/mL)

[2084] 测定设备构成和LC-MS测定条件

[2085] [表1]

LC 部		
装置	Waters 公司制 Acquity UPLC	
柱	Waters 公司制 Acquity UPLC BEH C18 1.7mm(2.1×50mm)	
移动相	A	CH ₃ CN
	B	20mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O
	0→1.5min	A:B=10:90
	1.5→8.5min	A:B=10:90→A:B=90:10 线性梯度
	8.5→10min	A:B=90:10
流量	0.4mL/min	
柱温度	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	

[2087] MRM测定参数

[2088] [表2]

化合物	前体	产物
[2089] 全氟辛酸	413	369

[2090] 提取液中包含的碳原子数为4以上、20以下的通式(1)所表示的化合物的含量

[2091] 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)所表示的化合物。对于所提取的液相,使用MRM法求出各碳原子数的通式(1)所表示的化合物的峰面积。

[2092] MRM测定参数

[2093] [表3]

	化合物名	碳原子数	前体	产物
[2094]	(H-(CF ₂) ₃ -COO) M	4	195	131
	(H-(CF ₂) ₄ -COO) M	5	245	181
	(H-(CF ₂) ₅ -COO) M	6	295	231
	(H-(CF ₂) ₆ -COO) M	7	345	281
	(H-(CF ₂) ₇ -COO) M	8	395	331
	(H-(CF ₂) ₈ -COO) M	9	445	381
	(H-(CF ₂) ₉ -COO) M	10	495	431
	(H-(CF ₂) ₁₀ -COO) M	11	545	481
	(H-(CF ₂) ₁₁ -COO) M	12	595	531
	(H-(CF ₂) ₁₂ -COO) M	13	645	581
	(H-(CF ₂) ₁₃ -COO) M	14	695	631
	(H-(CF ₂) ₁₄ -COO) M	15	745	681
	(H-(CF ₂) ₁₅ -COO) M	16	795	731
	(H-(CF ₂) ₁₆ -COO) M	17	845	781
	(H-(CF ₂) ₁₇ -COO) M	18	895	831
	(H-(CF ₂) ₁₈ -COO) M	19	945	881
	(H-(CF ₂) ₁₉ -COO) M	20	995	931

[2095] 提取液中的碳原子数 (m+1) 的通式 (1) 所表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。

$$[2096] \quad X_{Cm} = ((AC_{m-b})/a) \times ((50 \times m + 45)/413) \quad (3)$$

[2097] X_{Cm} : 提取溶液中的碳原子数 (m+1) 的通式 (1) 所表示的化合物的含量 (ng/mL)

[2098] AC_{m-b} : 提取溶液中的碳原子数 (m+1) 的通式 (1) 所表示的化合物的峰面积

[2099] 该测定中的定量限为 1 ng/mL。

[2100] 粉末中包含的碳原子数 (m+1) 的通式 (1) 所表示的化合物的含量

[2101] 粉末中包含的碳原子数 (m+1) 的通式 (1) 所表示的化合物的含量由下述式 (4) 求出。

$$[2102] \quad Y_{Cm} = X_{Cm} \times 12.6 \quad (4)$$

[2103] Y_{Cm} : 粉末中包含的碳原子数 (m+1) 的通式 (1) 所表示的化合物的含量 (ppb, 相对于 PTFE)

[2104] 水性分散液中包含的碳原子数 (m+1) 的通式 (1) 所表示的化合物的含量

[2105] 水性分散液中包含的碳原子数 (m+1) 的通式 (1) 所表示的化合物的含量由下述式 (5) 求出。

$$[2106] \quad Z_{Cm} = X_{Cm} \times 86.3 \quad (5)$$

[2107] Z_{Cm} : 水性分散液中包含的碳原子数 (m+1) 的通式 (1) 所表示的化合物的含量 (ppb, 相对于 PTFE)

[2108] 成型体 (挤出条、拉伸条) 中包含的碳原子数 (m+1) 的通式 (1) 所表示的化合物的含量

[2109] 成型体 (挤出条、拉伸条) 中包含的碳原子数 (m+1) 的通式 (1) 所表示的化合物的含量由下述式 (6) 求出。

[2110] $WC_m = XC_m \times 126$ (6)

[2111] WC_m :成型体(挤出条、拉伸条)中包含的碳原子数(m+1)的通式(1)所表示的化合物的含量(ppb,相对于PTFE)

[2112] [通式(2)所表示的化合物的含量测定方法]

[2113] 从粉末中的提取

[2114] 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)所表示的化合物的上层清液。

[2115] 从水性分散液中的提取

[2116] 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(2)所表示的化合物的上层清液。

[2117] 从成型体(挤出条、拉伸条)中的提取

[2118] 向成型体0.1g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)所表示的化合物的上层清液。

[2119] 提取液中包含的通式(2)所表示的化合物的含量测定

[2120] 通过将提取液中包含的通式(2)所表示的化合物的含量换算成全氟辛烷磺酸来求出。

[2121] 全氟辛烷磺酸的校正曲线

[2122] 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。

[2123] $A = a \times X + b$ (1)

[2124] A:全氟辛烷磺酸的峰面积

[2125] X:全氟辛烷磺酸的浓度(ng/mL)

[2126] 测定设备构成和LC-MS测定条件

[2127] [表4]

LC 部		
[2128]	装置	Waters 公司制 Acquity UPLC
	柱	Waters 公司制 Acquity UPLC BEH C18 1.7mm(2.1×50mm)
	移动相	A CH ₃ CN
		B 20mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O
		0→1.5min A:B=10:90
		1.5→8.5min A:B=10:90→A:B=90:10 线性梯度
		8.5→10min A:B=90:10
[2128]	流量	0.4mL/min
	柱温度	40℃
	试样注入量	5μL
MS 部		
[2129]	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
[2129]	MRM测定参数	
[2130]	[表5]	
[2131]	化合物	前体
	全氟辛烷磺酸	499
[2131]		产物
		99
[2132]	提取液中包含的碳原子数为4以上、20以下的通式(2)所表示的化合物的含量	
[2133]	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)所表示的化合物。对于所提取的液相,使用MRM法求出各碳原子数的通式(2)所表示的化合物的峰面积。	
[2134]	MRM测定参数	
[2135]	[表6]	

	化合物名	碳原子数	前体	产物
[2136]	(H-(CF ₂) ₄ -SO ₃) M	4	281	99
	(H-(CF ₂) ₅ -SO ₃) M	5	331	99
	(H-(CF ₂) ₆ -SO ₃) M	6	381	99
	(H-(CF ₂) ₇ -SO ₃) M	7	431	99
	(H-(CF ₂) ₈ -SO ₃) M	8	481	99
	(H-(CF ₂) ₉ -SO ₃) M	9	531	99
	(H-(CF ₂) ₁₀ -SO ₃) M	10	581	99
	(H-(CF ₂) ₁₁ -SO ₃) M	11	631	99
	(H-(CF ₂) ₁₂ -SO ₃) M	12	681	99
	(H-(CF ₂) ₁₃ -SO ₃) M	13	731	99
	(H-(CF ₂) ₁₄ -SO ₃) M	14	781	99
	(H-(CF ₂) ₁₅ -SO ₃) M	15	831	99
	(H-(CF ₂) ₁₆ -SO ₃) M	16	881	99
	(H-(CF ₂) ₁₇ -SO ₃) M	17	931	99
	(H-(CF ₂) ₁₈ -SO ₃) M	18	981	99
	(H-(CF ₂) ₁₉ -SO ₃) M	19	1031	99
	(H-(CF ₂) ₂₀ -SO ₃) M	20	1081	99

[2137] 提取液中的碳原子数n的通式(2)所表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。

$$[2138] \quad X_{Sn} = ((A_{Sn} - b) / a) \times ((50 \times n + 81) / 499) \quad (3)$$

[2139] X_{Sn} :提取溶液中的碳原子数n的通式(2)所表示的化合物的含量 (ng/mL)

[2140] A_{Sn} :提取溶液中的碳原子数n的通式(2)所表示的化合物的峰面积

[2141] 该测定中的定量限为1ng/mL。

[2142] 粉末中包含的碳原子数n的通式(2)所表示的化合物的含量

[2143] 粉末中包含的碳原子数n的通式(2)所表示的化合物的含量由下述式(4)求出。

$$[2144] \quad Y_{Sn} = X_{Sn} \times 12.6 \quad (4)$$

[2145] Y_{Sn} :粉末中包含的碳原子数n的通式(2)所表示的化合物的含量 (ppb, 相对于PTFE)

[2146] 水性分散液中包含的碳原子数n的通式(2)所表示的化合物的含量

[2147] 水性分散液中包含的碳原子数n的通式(2)所表示的化合物的含量由下述式(5)求出。

$$[2148] \quad Z_{Sn} = X_{Sn} \times 86.3 \quad (5)$$

[2149] Z_{Sn} :水性分散液中包含的碳原子数n的通式(2)所表示的化合物的含量 (ppb, 相对于PTFE)

[2150] 成型体(挤出条、拉伸条)中包含的碳原子数n的通式(2)所表示的化合物的含量

[2151] 成型体(挤出条、拉伸条)中包含的碳原子数n的通式(2)所表示的化合物的含量由下述式(6)求出。

$$[2152] \quad W_{Sn} = X_{Sn} \times 126 \quad (6)$$

[2153] W_{Sn} :成型体(挤出条、拉伸条)中包含的碳原子数n的通式(2)所表示的化合物的含量 (ppb, 相对于PTFE)

- [2154] [通式(7)所表示的化合物的含量测定方法]
- [2155] 提取液中包含的通式(7)所表示的化合物的含量测定
- [2156] 通式(7): $(F-(CF_2)_7-COO)M$
- [2157] 从粉末中的提取
- [2158] 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(7)所表示的化合物的上层清液。
- [2159] 从水性分散液中的提取
- [2160] 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(7)所表示的化合物的上层清液。
- [2161] 从成型体(挤出条、拉伸条)中的提取
- [2162] 向成型体0.1g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(7)所表示的化合物的上层清液。
- [2163] 提取液中包含的通式(7)所表示的化合物的含量测定
- [2164] 通过将提取液中包含的通式(7)所表示的化合物的含量换算成全氟辛酸来求出。
- [2165] 全氟辛酸的校正曲线
- [2166] 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。
- [2167] $A=a \times X+b$ (1)
- [2168] A:全氟辛酸的峰面积
- [2169] X:全氟辛酸的浓度(ng/mL)
- [2170] 测定设备构成和LC-MS测定条件
- [2171] [表7]

LC 部	
装置	Waters 公司制 Acquity UPLC
柱	Waters 公司制 Acquity UPLC BEH C18 1.7mm(2.1×50mm)
移动相	A CH ₃ CN
	B 20mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O
[2172]	0→1.5min A:B=10:90
	1.5→8.5min A:B=10:90→A:B=90:10 线性梯度
	8.5→10min A:B=90:10
	0.4mL/min
流量	
柱温度	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

- [2173] MRM测定参数

[2174] [表8]

	化合物	前体	产物
[2175]	全氟辛酸	413	369

[2176] 提取液中包含的通式 (7) 所表示的化合物的含量

[2177] 使用液相色谱质谱仪对通式 (7) 所表示的化合物进行测定。对于所提取的液相, 使用MRM法求出通式 (7) 所表示的化合物的峰面积。

[2178] MRM测定参数

[2179] [表9]

	化合物	前体	产物
[2180]	$(F - (CF_2)_7 - COO) M$	413	369

[2181] 提取液中的通式 (7) 所表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。

[2182]
$$XPFO = (APFO - b) / a \quad (3)$$

[2183] XPFO: 提取溶液中的通式 (7) 所表示的化合物的含量 (ng/mL)

[2184] APFO: 提取溶液中的通式 (7) 所表示的化合物的峰面积

[2185] 该测定中的定量限为1ng/mL。

[2186] 粉末中包含的通式 (7) 所表示的化合物的含量

[2187] 粉末中包含的通式 (7) 所表示的化合物的含量由下述式 (4) 求出。

[2188]
$$YPFO = XPFO \times 12.6 \quad (4)$$

[2189] YPFO: 粉末中包含的通式 (7) 所表示的化合物的含量 (ppb, 相对于PTFE)

[2190] 水性分散液中包含的通式 (7) 所表示的化合物的含量

[2191] 水性分散液中包含的通式 (7) 所表示的化合物的含量由下述式 (5) 求出。

[2192]
$$ZPFO = XPFO \times 86.3 \quad (5)$$

[2193] ZPFO: 水性分散液中包含的通式 (7) 所表示的化合物的含量 (ppb, 相对于PTFE)

[2194] 成型体 (挤出条、拉伸条) 中包含的通式 (7) 所表示的化合物的含量

[2195] 成型体 (挤出条、拉伸条) 中包含的通式 (7) 所表示的化合物的含量由下述式 (6) 求出。

[2196]
$$WPF0 = XPFO \times 126 \quad (6)$$

[2197] WPF0: 成型体 (挤出条、拉伸条) 中包含的通式 (7) 所表示的化合物的含量 (ppb, 相对于PTFE)

[2198] 氟自由基源相对于PTFE100重量份的添加量 (A) (重量份) 按照下述式计算出。

[2199]
$$A = (B/F) \times 100$$

[2200]
$$B = C \times D \times E$$

[2201]
$$C = 4.092 \times 10^{-5} \times G \times H$$

[2202] A: 氟自由基源相对于PTFE100重量份的添加量 (重量份)

[2203] B: 全部氟自由基源添加量 (g)

- [2204] C:混合气体中的氟自由基源浓度(g/mL)
- [2205] D:混合气体流通速度(mL/min)
- [2206] E:氟化处理时间(min)
- [2207] F:样品填充量(g)
- [2208] G:氟自由基源的分子量(g/mol)
- [2209] H:混合气体中的氟自由基源的比例
- [2210] C的常数 $[4.092 \times 10^{-5}]$ 通过 $P(\text{压力:atm}) / \{R(\text{气体常数}) \times T(\text{温度:K}) \times 1000\} = 1 / \{0.082 \times 298 \times 1000\}$ 计算出。
- [2211] 合成例1
- [2212] 将10-十一碳烯-1-醇(16g)、1,4-苯醌(10.2g)、DMF(160mL)、水(16mL)和 PdCl_2 (0.34g)的混合物在90℃加热搅拌12小时。
- [2213] 其后在减压下蒸馏除去溶剂。将所得到的残渣利用分液以及柱色谱进行精制,得到11-羟基十一烷-2-酮(15.4g)。
- [2214] 所得到的11-羟基十一烷-2-酮的光谱数据如下所示。
- [2215] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ_{ppm} :1.29-1.49(m, 14H)、2.08(s, 3H)、2.45(J=7.6, t, 2H)、3.51(J=6.5, t, 2H)
- [2216] 将11-羟基十一烷-2-酮(13g)、三氧化硫三乙胺络合物(13.9g)、四氢呋喃(140mL)的混合物在50℃搅拌12小时。向反应液中滴加甲醇钠(3.8g)/甲醇(12mL)溶液。
- [2217] 对析出固体进行减压过滤,利用乙酸乙酯清洗,得到10-氧代十一烷基硫酸钠(15.5g)(以下称为表面活性剂A)。所得到的10-氧代十一烷基硫酸钠的光谱数据如下所示。
- [2218] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ_{ppm} :1.08(J=6.8, m, 10H)、1.32(m, 2H)、1.45(m, 2H)、1.98(s, 3H)、2.33(J=7.6, t, 2H)、3.83(J=6.5, t, 2H)
- [2219] 合成例2
- [2220] 向内容积6L的SUS制造的高压釜中加入3500g的去离子脱气水、100g的石蜡、0.122g的表面活性剂A,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。填入作为聚合引发剂的过硫酸铵(APS)0.070g。按照反应压力固定为0.78MPa的方式填入TFE。在反应途中添加9次表面活性剂A,总共添加1.10g。在填入425g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A。
- [2221] 所得到的PTFE水性分散液A中的PTFE固体成分含量为10.7质量%。
- [2222] 所得到的PTFE水性分散液A中包含的PTFE粒子的平均一次粒径为178nm。
- [2223] 对所得到的PTFE水性分散液A的通式(1)和(2)所表示的化合物的含量进行测定。将结果示于下述表10。
- [2224] 实验例1
- [2225] 向合成例2中得到的PTFE水性分散液A中加入去离子水,将比重(25℃)调整为1.080。在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。

[2226] 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,将该操作反复进行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。

[2227] 所得到的PTFE粉末的SSG为2.175。由此可知,所得到的PTFE为高分子量PTFE。

[2228] 对所得到的PTFE粉末的通式(1)和(2)所表示的化合物的含量进行测定。将结果示于表10。

[2229] 实验例2

[2230] 将实验例1中得到的PTFE粉末30g装入反应器中。将反应器内升温使其达到150℃,进行1小时氮气置换,除去反应器内的空气。在保持150℃的情况下,使利用氮气稀释作为氟自由基源的氟气(F₂)而成的混合气体(氟/氮(容积比)=20/80)以流量约50mL/min持续流经480分钟(8小时),使氟自由基源添加量(即,氟气的量)为7.5g。反应终止后,立即将体系内用氮气置换1小时,除去氟气。进行淀粉/碘化物试验,通过指示剂有无显色来确认惰性气体中不存在氟气。将反应容器的温度冷却到室温,对所得到的PTFE粉末的通式(1)和(2)所表示的化合物的含量进行测定。将结果示于表10。

[2231] 实验例3

[2232] 在实验例2中,除了使反应温度为200℃以外,进行与实验例2同样的操作,对所得到的PTFE粉末的通式(1)和(2)所表示的化合物的含量进行测定。将结果示于下述表10。

[2233] [表10]

[2234]

			合成例 2 PTFE 水性分散液	实验例 1 PTFE 粉末	实验例 2 PTFE 粉末	实验例 3 PTFE 粉末
通 式 (2) 的 含 量	n=4	ppb/PTFE	定量限以下	3.8E+01	定量限以下	定量限以下
	n=6	ppb/PTFE	5.5E+02	5.3E+02	定量限以下	定量限以下
	n=8	ppb/PTFE	6.5E+02	6.5E+02	定量限以下	定量限以下
	n=10	ppb/PTFE	5.2E+02	4.9E+02	定量限以下	定量限以下
	n=12	ppb/PTFE	2.5E+02	2.2E+02	定量限以下	定量限以下
	n=14	ppb/PTFE	1.0E+02	9.5E+01	定量限以下	定量限以下
	n=16	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=18	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=20	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	2.1E+03	2.0E+03	定量限以下	定量限以下
通 式 (1) 的 含 量	m=3	ppb/PTFE	9.6E+03	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=5	ppb/PTFE	1.7E+04	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=7	ppb/PTFE	4.7E+04	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=9	ppb/PTFE	2.6E+04	3.6E+02	定量限以下	定量限以下
	m=11	ppb/PTFE	6.2E+03	1.6E+03	定量限以下	定量限以下
	m=13	ppb/PTFE	5.7E+03	2.0E+03	定量限以下	定量限以下
	m=15	ppb/PTFE	7.4E+03	3.5E+03	定量限以下	定量限以下
	m=17	ppb/PTFE	6.6E+03	5.0E+03	定量限以下	定量限以下
	m=19	ppb/PTFE	5.3E+03	1.3E+03	定量限以下	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	1.3E+05	1.4E+04	定量限以下	定量限以下

[2235] 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。

[2236] 关于定量限,水性分散液的情况为86ppb,粉末的情况为13ppb。

[2237] 合成例3

[2238] 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)。

[2239] 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。

[2240] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δppm : 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)

[2241] 合成例4

[2242] 向内容积1L的玻璃制造的高压釜中加入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,除去氧。将反应器升温至70℃,向反应器中填充TFE,

[2243] 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中包含的粒子的平均粒径为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%。

[2244] 对所得到的PTFE水性分散液B的通式(1)和(2)所表示的化合物的含量进行测定。将结果示于下述表11。

[2245] 实验例4

[2246] 向合成例4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。

[2247] 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。

[2248] 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。

[2249] 对所得到的PTFE粉末的通式(1)和(2)所表示的化合物的含量进行测定。将结果示于下述表11。

[2250] 实验例5

[2251] 将实验例4中得到的PTFE粉末30g装入反应器中,除此以外在与实验例3相同的条件下进行氟化处理,对所得到的PTFE粉末的通式(1)和(2)所表示的化合物的含量进行测定。将结果示于下述表11。

[2252] [表11]

[2253]

			合成例 4 PTFE 水性分散液	实验例 4 PTFE 粉末	实验例 5 PTFE 粉末
通 式 (2) 的 含 量	n=4	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=6	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=8	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=10	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=12	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=14	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=16	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=18	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=20	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	定量限以下	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	定量限以下
	m=5	ppb/PTFE	9.3E+04	定量限以下	定量限以下
	m=7	ppb/PTFE	6.6E+04	定量限以下	定量限以下
	m=9	ppb/PTFE	9.0E+03	定量限以下	定量限以下
	m=11	ppb/PTFE	4.4E+02	定量限以下	定量限以下
	m=13	ppb/PTFE	1.1E+02	定量限以下	定量限以下
	m=15	ppb/PTFE	8.7E+01	1.7E+01	定量限以下
	m=17	ppb/PTFE	1.8E+03	3.9E+02	定量限以下
	m=19	ppb/PTFE	1.9E+03	4.1E+02	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	2.5E+05	8.2E+02	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	2.5E+05	8.2E+02	定量限以下

[2254] 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。

[2255] 关于定量限,水性分散液的情况为86ppb,粉末的情况为13ppb。

[2256] 实验例6~20

[2257] 如表12~14所示变更反应器内的温度、作为氟自由基源的氟气(F₂)的添加量,除此以外利用与实验例2相同的方法进行反应。反应终止后,立即用氮气将体系内置换1小时,除去氟气。进行淀粉/碘化物试验,通过指示剂有无显色确认惰性气体中不存在氟气。将反应容器的温度冷却到室温,对所得到的PTFE粉末的通式(1)、(2)和(7)所表示的化合物的含量进行测定。将结果示于表12~14。

[2258] [表12]

[2259]

			实验例 6 PTFE 粉末	实验例 7 PTFE 粉末	实验例 8 PTFE 粉末	实验例 9 PTFE 粉末	实验例 10 PTFE 粉末	实验例 11 PTFE 粉末
	温度	℃	80	80	100	100	100	100
	时间	分钟	30	120	15	30	120	480
	氟自由基源相对于 PTFE100 重量份的添加量	重量份	1.6	6.3	0.8	1.6	6.3	24.9
(2) 通式 的 含 量	n=4	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=6	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=8	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=10	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=12	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=14	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=16	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=18	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=20	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
(1) 通式 的 含 量	m=3	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=5	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=7	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=9	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=11	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=13	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=15	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=17	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=19	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
通式(7)的含量		ppb/PTFE	1.1E+03	5.8E+02	1.2E+03	1.1E+03		6.2E+02

[2260] [表13]

[2261]

			实验例 12 PTFE 粉末	实验例 13 PTFE 粉末	实验例 14 PTFE 粉末	实验例 15 PTFE 粉末
	温度	℃	120	120	120	120
	时间	分钟	30	120	240	480
	氟自由基源相对于 PTFE100 重量份 的添加量	重量份	1.6	6.3	12.6	24.9
通 式 (2) 的 含 量	n=4	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=6	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=8	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=10	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=12	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=14	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=16	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=18	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=20	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
通 式 (1) 的 含 量	m=3	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=5	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=7	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=9	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=11	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=13	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=15	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=17	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=19	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
通式(7)的含量		ppb/PTFE	3.0E+02	3.7E+02	3.3E+02	1.8E+02

[2262] [表14]

[2263]

			实验例 16 PTFE 粉末	实验例 17 PTFE 粉末	实验例 18 PTFE 粉末	实验例 19 PTFE 粉末	实验例 20 PTFE 粉末
	温度	℃	150	150	200	200	200
	时间	分钟	120	240	30	120	480
	氟自由基源相对于 PTFE100 重量 份的添加量	重量份	6.3	12.6	1.6	6.3	24.9
通 式 (2) 的 含 量	n=4	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=6	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=8	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=10	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=12	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=14	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=16	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=18	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=20	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
通 式 (1) 的 含 量	m=3	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=5	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=7	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=9	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=11	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=13	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=15	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=17	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=19	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
通式(7)的含量		ppb/PTFE	5.0E+01	6.0E+01	定量限以下	定量限以下	定量限以下

[2264] 实验例21

[2265] 将实验例1中得到的PTFE粉末按照日本特开2002-201217号公报中记载的方法进行糊料挤出成型,得到挤出条。

[2266] 即,将实验例1中得到的PTFE粉末100g在室温下放置2小时以上后,将作为挤出助剂的润滑剂(Isopar H、埃克森美孚公司制造) 21.7g进行3分钟混合,得到PTFE粉末的混合物。

[2267] 将所得到的PTFE粉末的混合物在25℃恒温槽中放置2小时后,在25℃以压缩比100(RR100、筒径25mm、孔的直径2.5mm、孔的浇口长度1.1mm、导入角30°)、挤出速度51cm/分钟

的条件进行糊料挤出成型,得到包含润滑剂的PTFE挤出条。

[2268] 接着,将所得到的包含润滑剂的PTFE挤出条在230℃下干燥30分钟,除去润滑剂,由此得到干燥的PTFE挤出条。

[2269] 实验例22

[2270] 除了使利用氮气稀释作为氟自由基源的氟气(F₂)所得到的混合气体(氟/氮(容积比)=20/80)以流量约50mL/min持续流经162分钟以外,对于实验例21中得到的干燥后的PTFE挤出条10g与实验例3同样地进行氟化处理,得到经氟化处理的PTFE挤出条。

[2271] 实施例23

[2272] 将实验例21中得到的干燥后的PTFE挤出条按照日本特开2002-201217号公报记载的方法进行拉伸,由此得到PTFE拉伸条。

[2273] 即,将实验例21中得到的干燥后的PTFE挤出条以适当的长度切断,按照夹头间为5.1cm将各末端固定,在空气循环炉中加热至300℃。

[2274] 接着,将夹头按照总伸长(拉伸长度)达到2400%的方式以拉伸速度1000%/秒对条进行拉伸,由此得到PTFE拉伸条。

[2275] 实验例24

[2276] 除了使利用氮气稀释作为氟自由基源的氟气(F₂)所得到的混合气体(氟/氮(容积比)=20/80)以流量约50mL/min持续流经7.2分钟以外,对于实验例23中得到的干燥后的PTFE拉伸条0.5g与实验例3同样地进行氟化处理,得到经氟化处理的PTFE拉伸条。

[2277] 对于实验例21中得到的干燥后的PTFE挤出条、实验例22中得到的经氟化处理的PTFE挤出条、实验例23中得到的PTFE拉伸条以及实验例24中得到的经氟化处理的PTFE拉伸条进行通式(1)、(2)和(7)所表示的化合物的含量的测定。将结果示于表15。

[2278] [表15]

[2279]

			实验例 21 经干燥的 PTFE 挤出条	实验例 22 经氟化处理的 PTFE 挤出条	实验例 23 PTFE 拉伸条	实验例 24 经氟化处理的 PTFE 挤出条
氟化处 理条件	氟自由基源相对 于 PTFE100 重量 份的添加量	重量份		25.2		22.4
通式(2) 的含量	n=4	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=6	ppb/PTFE	5.9E+02	定量限以下	3.8E+02	定量限以下
	n=8	ppb/PTFE	9.9E+02	定量限以下	7.1E+02	定量限以下
	n=10	ppb/PTFE	6.9E+02	定量限以下	6.1E+02	定量限以下
	n=12	ppb/PTFE	2.8E+02	定量限以下	4.3E+02	定量限以下
	n=14	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=16	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=18	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=20	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	2.5E+03	定量限以下	2.1E+03	定量限以下
通式(1) 的含量	m=3	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=5	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=7	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=9	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=11	ppb/PTFE	2.0E+02	定量限以下	1.4E+03	定量限以下
	m=13	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=15	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=17	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=19	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	2.0E+02	定量限以下	1.4E+02	定量限以下
通式(7)的含量		ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下

[2280] 关于定量限,在成型体的情况下为 1.3×10^2 ppb。以下也是同样的。

[2281] 实验例25

[2282] 对于实验例3中得到的经氟化处理的PTFE粉末与实验例21同样地进行糊料挤出成型以及干燥,得到经干燥的PTFE挤出条。

[2283] 实验例26

[2284] 将实验例25中得到的干燥后的PTFE挤出条(使用经氟化处理的粉未经糊料挤出成型而成的PTFE挤出条)与实验例23同样地进行拉伸,得到PTFE拉伸条。

[2285] 实验例27

[2286] 对于实验例22中得到的经氟化处理的PTFE挤出条与实验例23同样地进行拉伸,得到PTFE拉伸条。

[2287] 实验例28

[2288] 将实验例1中得到的PTFE粉末在240℃的热风循环式干燥机内静置3小时进行热处理,得到经再热处理的PTFE粉末。

[2289] 实验例29

[2290] 将实验例21中得到的干燥后的PTFE挤出条在240℃的热风循环式干燥机内静置3小时进行热处理,得到经再热处理的PTFE挤出条。

[2291] 实验例30

[2292] 将实验例23中得到的PTFE拉伸条在240℃的热风循环式干燥机内静置3小时进行热处理,得到经再热处理的PTFE拉伸条。

[2293] 实验例31

[2294] 除了将湿润PTFE粉末的干燥温度变更为240℃以外,与实验例1同样地得到PTFE粉末。

[2295] 对于实验例25中得到的经干燥的PTFE挤出条、实验例26中得到的PTFE拉伸条、实验例27中得到的PTFE拉伸条、实验例28中得到的经再热处理的PTFE粉末、实验例29中得到的经再热处理的PTFE挤出条、实验例30中得到的经再热处理的PTFE拉伸条以及实验例31中得到的PTFE粉末进行通式(1)、(2)和(7)所表示的化合物的含量测定。将结果示于表16。

[2296]

[表 16]

氟化处 理条件	氟自由基源相对 于 PTFE100 重量 份的添加量	重份量	实验例 25 经干燥的 PTFE 挤出条	实施例 26 PTFE 拉伸条	实施例 27 PTFE 拉伸条	实验例 28 经再热处理的 PTFE 粉末	实验例 29 经再热处理的 PTFE 挤出条	实验例 30 经再热处理的 PTFE 拉伸条	实验例 31 PTFE 粉末
通式(2) 的含量	n=4	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	3.4E+01	定量限以下	定量限以下	3.6E+01
	n=6	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	5.3E+02	5.3E+02	3.3E+02	5.3E+02
	n=8	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	6.4E+02	8.4E+02	6.4E+02	6.4E+02
	n=10	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	4.9E+02	5.9E+02	5.9E+02	4.9E+02
	n=12	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	2.1E+02	2.2E+02	3.1E+02	2.2E+02
	n=14	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	8.3E+01	定量限以下	定量限以下	8.8E+01
	n=16	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=18	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=20	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	2.0E+03	2.2E+03	1.9E+03	2.0E+03
通式(1) 的含量	m=3	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=5	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=7	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=9	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=11	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=13	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=15	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=17	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=19	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
通式(7)的含量			定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下

[2297] 实验例32

[2298] 对于实验例4中得到的PTFE粉末与实验例21同样地进行糊料挤出成型以及干燥，

得到经干燥的PTFE挤出条。

[2299] 实验例33

[2300] 对于实验例32中得到的干燥后的PTFE挤出条与实验例22同样地进行氟化处理,得到经氟化处理的PTFE挤出条。

[2301] 实验例34

[2302] 对于实验例5中得到的经氟化处理的PTFE粉末与实验例21同样地进行糊料挤出成型以及干燥,得到经干燥的PTFE挤出条。

[2303] 实验例35

[2304] 将实验例4中得到的PTFE粉末在240℃的热风循环式干燥机内静置3小时进行热处理,得到经再热处理的PTFE粉末。

[2305] 实验例36

[2306] 对于实验例35中得到的经再热处理的PTFE粉末与实验例21同样地进行糊料挤出成型以及干燥,得到经干燥的PTFE挤出条。

[2307] 实验例37

[2308] 将实验例32中得到的干燥后的PTFE挤出条在240℃的热风循环式干燥机内静置3小时进行热处理,得到经再热处理的PTFE挤出条。

[2309] 实验例38

[2310] 除了将经湿润PTFE粉末的干燥温度变更为240℃以外,与实验例4同样地得到PTFE粉末。

[2311] 实验例39

[2312] 对于实验例38中得到的PTFE粉末与实验例21同样地进行糊料挤出成型和干燥,得到经干燥的PTFE挤出条。

[2313] 对于实验例32中得到的干燥后的PTFE挤出条、实验例33中得到的经氟化处理的PTFE挤出条、实验例34中得到的PTFE挤出条、实验例35中得到的经再热处理的PTFE粉末、实验例36中得到的PTFE挤出条、实验例37中得到的经再热处理的PTFE挤出条、实验例38中得到的PTFE粉末和实验例39中得到的干燥后的PTFE挤出条进行通式(1)、(2)和(7)的含量的测定。将结果示于表17。

[2314]

[表 17]

氟化处 理条件	氟自由基源相 对于 PTFE100 重量份的 添加量	重量份	实验例 32 经干燥的 PTFE 挤出条	实验例 33 经氟化处理的 PTFE 挤出条	实验例 34 经干燥的 PTFE 挤出条	实验例 35 经再热处理的 PTFE 粉末	实验例 36 经干燥的 PTFE 挤出条	实验例 37 经再热处理的 PTFE 挤出条	实验例 38 PTFE 粉末	实验例 39 经干燥的 PTFE 挤出条
通式(2) 的含量	n=4	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=6	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=8	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=10	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=12	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=14	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=16	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=18	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=20	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
通式(1) 的含量	m=3	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=5	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=7	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=9	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=11	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=13	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=15	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=17	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=19	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	总量	ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
通式(7)的含量		ppb/PTFE	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下

[2315] 基于离子交换处理的通式 (1) 或 (2) 所表示的化合物的减少

[2316] 包含非离子型表面活性剂的PTFE水性分散液中的PTFE含量 (P)

[2317] 将试样约1g (X) 采样到直径5cm的铝杯中,在110℃干燥1小时,进一步在300℃干燥1小时,基于加热残余物 (Z) 由式: $P=Z/X \times 100$ (质量%) 确定上述化合物的减少。

[2318] 包含非离子型表面活性剂的PTFE水性分散液中的非离子型表面活性剂相对于PTFE的含量 (N)

[2319] 将试样约1g (Xg) 采样到直径5cm的铝杯,由在100℃加热1小时的加热残余物 (Yg)、进而将所得到的加热残余物 (Yg) 在300℃加热1小时得到的加热残余物 (Zg) 根据式: $N=[(Y-Z)/Z] \times 100$ (%/PTFE) 计算出该含量 (N)。

[2320] 合成例5

[2321] 在内容积1L的带搅拌机的玻璃制造的反应器中加入588.6g的去离子水、70.0g的表面活性剂A,将反应器密闭,将体系内用氮气进行置换,除去氧。将反应器升温至90℃,用氮气升压至0.4MPa。投入41.4g的过硫酸铵 (APS),搅拌3小时。停止搅拌,进行脱压至反应器达到大气压为止,进行冷却,得到表面活性剂水溶液C。

[2322] 合成例6

[2323] 在内容积6L的带搅拌机的SUS制造的反应器中加入3600g的去离子脱气水、180g的石蜡以及0.540g的表面活性剂A,将反应器密闭,将体系内用氮气进行置换,除去氧。将反应器升温至90℃,向反应器中填充TFE,使反应器为2.70MPa。投入作为聚合引发剂的0.031g的过硫酸铵 (APS)、1.488g的过氧化丁二酰 (DSP)。投入TFE使反应压固定为2.70MPa。在开始投入TFE的同时连续地开始投入表面活性剂水溶液C。在投入了1650g的TFE时,停止搅拌,进行脱压至反应器达到大气压为止。截至反应终止投入了139g的表面活性剂水溶液C。将内容物从反应器中取出,冷却后分离石蜡,得到PTFE水性分散液C。

[2324] 所得到的PTFE水性分散液C的固体成分含量为31.7质量%,平均一次粒径为357nm。

[2325] 实验例40包含非离子型表面活性剂的PTFE水性分散液的制备例

[2326] 向合成例6中得到的PTFE水性分散液中加入相对于PTFE相当于10%的量的非离子型表面活性剂 (T-Det A138、Hacros Chemicals制),用树脂棒缓慢地分散,得到包含非离子型表面活性剂的PTFE水性分散液D。

[2327] 实验例41

[2328] 将实验例40中得到的PTFE水性分散液D100g采样到200mL的烧杯中,加入阴离子交换树脂 (AmberJet IRA40020H、Rohm and Haas公司制造) 18g,以不会发生凝聚的程度的强度使用搅拌器进行30分钟搅拌。静置3小时后,使用筛网除去离子交换树脂,得到精制PTFE水性分散液。

[2329] 实验例42

[2330] 向实验例41中得到的精制PTFE水性分散液中进一步以与实验例41相同的比例加入阴离子交换树脂AmberJet IRA40020H,进行同样的操作,得到精制PTFE水性分散液。

[2331] 实验例43

[2332] 对于实验例41中得到的精制PTFE水性分散液按照15%/PTFE追加非离子型表面活性剂 (T-Det A138、Hacros Chemicals制),在48℃静置4小时,结果分离成了实质上不包含PTFE的上层清液相和浓缩相这两相。除去上层清液相,得到浓缩相 (精制PTFE水性分散液)。

[2333] 实验例44

[2334] 对于实验例42中得到的精制PTFE水性分散液进行与实验例43同样的操作,得到浓缩相(精制PTFE水性分散液)。

[2335] 实验例45

[2336] 向实验例43中得到的浓缩相(精制PTFE水性分散液)中加入非离子型表面活性剂和水,调整成PTFE含量为25质量%、非离子型表面活性剂的含量为15%/PTFE后,在44℃静置4小时,结果分离成了实质上不包含PTFE的上层清液相和浓缩相这两相。除去上层清液相,得到浓缩相(精制PTFE水性分散液)。

[2337] 实验例46

[2338] 对于实验例44中得到的浓缩相(精制PTFE水性分散液)进行与实验例45相同的操作,得到浓缩相(精制PTFE水性分散液)。

[2339] 实验例47

[2340] 将实验例40中得到的PTFE水性分散液D用氨水将pH调整为10,除此以外进行与实验例43同样的操作,得到浓缩相(精制PTFE水性分散液)。

[2341] 实验例48

[2342] 对于实验例47中得到的浓缩相(精制PTFE水性分散液)进行与实验例45同样的操作,得到浓缩相(精制PTFE水性分散液)。

[2343] 对于实验例40中得到的PTFE水性分散液D以及实验例41~48中得到的精制PTFE水性分散液,针对包含非离子型表面活性剂的PTFE水性分散液中的PTFE含量(P)、包含非离子型表面活性剂的PTFE水性分散液中的非离子型表面活性剂的含量(N)、PTFE水性分散液中包含的通式(1)和(2)所表示的化合物的含量进行测定。将测定结果示于表18。

[2344]

[表 18]

		实验例 40	实验例 41	实验例 42	实验例 43	实验例 44	实验例 45	实验例 46	实验例 47	实验例 48
包含非离子型表面活性剂的 PTFE 水性分散液中 PTFE 含量(P)		26.5	26.8	26.2	69.1	66.8	67.2	67.1	66.6	65.0
质量%										
包含非离子型表面活性剂的 PTFE 水性分散液中 PTFE 含量(N)		10.0	10.0	10.0	2.3	2.7	3.0	2.9	2.8	3.0
%PTFE										
PTFE 水性分散液中包含的 PTFE 含量(2)的含	n=4	2.8E+03	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	7.9E+02	定量限以下
	n=6	1.0E+04	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	2.1E+02	2.1E+02
	n=8	4.8E+03	5.8E+02	定量限以下	1.8E+02	定量限以下	定量限以下	定量限以下	1.8E+03	8.9E+02
	n=10	3.1E+03	2.3E+03	6.7E+02	1.2E+03	3.2E+02	1.0E+03	1.7E+02	1.1E+03	8.5E+02
	n=12	1.1E+03	5.4E+02	4.5E+02	2.0E+02	2.0E+02	1.8E+02	1.5E+02	1.3E+02	定量限以下
	n=14	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=16	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=18	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	n=20	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	总量	2.2E+04	3.4E+03	1.1E+03	1.6E+03	5.3E+02	1.2E+03	3.3E+02	4.0E+03	1.9E+03
PTFE 水性分散液中包含的 PTFE 含量(1)的含	m=3	5.2E+03	3.6E+02	定量限以下	1.7E+02	定量限以下	1.4E+02	定量限以下	1.6E+03	2.6E+02
	m=5	7.8E+03	5.5E+02	定量限以下	2.6E+02	定量限以下	1.7E+02	定量限以下	1.9E+03	3.1E+02
	m=7	1.8E+04	1.4E+03	1.8E+02	6.9E+02	8.7E+01	6.1E+02	定量限以下	2.9E+03	1.6E+03
	m=9	1.8E+04	3.6E+03	8.8E+02	1.6E+03	3.0E+02	1.4E+03	1.8E+02	9.6E+03	7.2E+03
	m=11	1.8E+04	1.5E+04	1.2E+04	8.6E+03	2.8E+03	5.6E+03	9.8E+02	8.3E+03	8.0E+03
	m=13	6.8E+03	3.0E+03	8.6E+02	1.9E+03	2.9E+02	7.9E+02	1.6E+02	1.2E+02	定量限以下
	m=15	8.1E+02	2.9E+02	8.9E+01	8.7E+01	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=17	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	m=19	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下	定量限以下
	总量	7.4E+04	2.4E+04	1.4E+04	1.3E+04	3.5E+03	8.7E+03	1.3E+03	2.4E+04	1.7E+04