

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6157499号
(P6157499)

(45) 発行日 平成29年7月5日(2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日(2017.6.16)

(51) Int. Cl.		F I
C O 7 C 59/135	(2006.01)	C O 7 C 59/135
C O 7 C 309/10	(2006.01)	C O 7 C 309/10
C O 7 C 303/32	(2006.01)	C O 7 C 303/32
C O 7 C 51/41	(2006.01)	C O 7 C 51/41
B O 1 F 17/52	(2006.01)	B O 1 F 17/52

請求項の数 3 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-545973 (P2014-545973)
 (86) (22) 出願日 平成24年12月4日 (2012.12.4)
 (65) 公表番号 特表2015-506915 (P2015-506915A)
 (43) 公表日 平成27年3月5日 (2015.3.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/067674
 (87) 国際公開番号 W02013/085864
 (87) 国際公開日 平成25年6月13日 (2013.6.13)
 審査請求日 平成27年10月7日 (2015.10.7)
 (31) 優先権主張番号 61/567,173
 (32) 優先日 平成23年12月6日 (2011.12.6)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

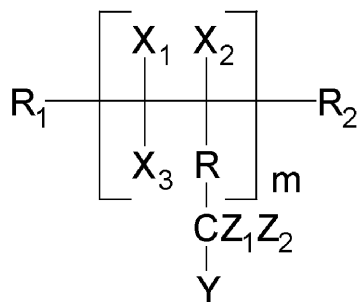
(54) 【発明の名称】 ペンダント官能基を有するフッ素化オリゴマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも50重量%の式Iのオリゴマーを含む組成物であって：

【化1】



式中、Yは、サルフェート、カルボキシレート、ホスフェート、ホスホネート、及びスルホネートからなる群から選択されるアニオン性基であり、各X₁、X₂、及びX₃は、F、Cl、H、及びCF₃から独立して選択され；Rは連結基であり；各Z₁及びZ₂はF及びCF₃から独立して選択され；mは少なくとも2であり；R₁及びR₂は末端基であり、前記オリゴマーが、サルフェート、カルボキシレート、ホスフェート、ホスホネート、及びスルホネートからなる群から選択されるものを除くペンダント官能基を実質的に含まず、

前記末端基は、水素、ヨウ素、臭素、少なくとも1つのカテナリーヘテロ原子を含有してもよい線状又は分岐状アルキル、及び少なくとも1つのカテナリーヘテロ原子を含有してもよい線状又は分岐状フルオロアルキル基から独立に選択され、

前記オリゴマーは、5,000g/mol以下の数平均分子量を有する、組成物。

【請求項2】

請求項1に記載の組成物を、界面活性剤、分散剤、レベリング剤、乳化剤、又は湿潤剤として使用する方法。

【請求項3】

請求項1に記載のアニオン性フッ素化オリゴマーの製造方法であって、i)第1官能基を有するフッ素化オレフィンモノマーのオリゴマー化であって、前記第1官能基がアニオン性基に変換し得るものである工程と；ii)前記第1官能基をアニオン性基に変換する工程であって、前記アニオン性基がスルホネート、サルフェート、カルボキシレート、ホスホネート、及びホスフェートからなる群から選択される工程と、を含み、

前記オリゴマーは、5,000g/mol以下の数平均分子量を有する、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ペンダント官能基を有するフッ素化オリゴマー並びにその製造及び使用方法に関する。一実施形態において、本開示のフッ素化オリゴマーは、界面活性剤として使用されてもよい。

【背景技術】

【0002】

アニオン性過フッ素化アルカン化合物、例えば、ペルフルオロオクタン酸(perfluorooctanic acid)及びペルフルオロオクタンスルホン酸並びにその塩は、その優れた性能及び特異な特性(不活性であること等)から、産業界で幅広い用途が見出されている。しかしながら、これらのアニオン性過フッ素アルカン化合物の一部のものの使用、特に炭素が8個以上の長さのものの使用が、環境面での問題から段階的に廃止されている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

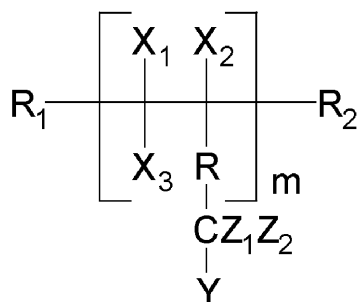
少なくとも類似の又はより優れた性能特性(例えば、表面張力)及び特性を有し、環境面で許容可能な代替フッ素化アニオン性化合物を特定することが望まれる。一実施形態において、フッ素化アニオン性化合物は、強酸浴中及び電解条件下(例えば、クロムめっき又は金属処理)のような苛酷な環境で使用されてもよい。

【0004】

一態様では、式Iのアニオン性オリゴマーが提供される：

【0005】

【化1】



式中、Yは、サルフェート、カルボキシレート、ホスフェート、ホスホネート、及びスルホネートから選択されるアニオン性基であり；各X₁、X₂、及びX₃は、F、Cl、

10

20

30

40

50

H、及びCF₃から独立して選択され；Rは連結基であり；各Z₁及びZ₂はF及びCF₃から独立して選択され；mは少なくとも2であり；R₁及びR₂は末端基である。

【0006】

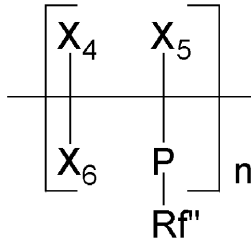
一実施形態において、オリゴマーは、サルフェート、カルボキシレート、ホスフェート、ホスホネート、及びスルホネートから選択されるものを除いて、実質的にペンダント官能基を含まない。

【0007】

別の実施形態において、式Iのオリゴマーは更に、少なくとも1つの式IIの繰り返し単位を含む：

【0008】

【化2】



式中、各X₄、X₅、及びX₆は、F、Cl、H、又はCF₃から独立して選択され；Pは共有結合又はエーテルの連結であり；Rf''は、少なくとも1つのカテナリーヘテロ原子を含んでもよい1～6個の炭素を有する過フッ素化アルキル基であり；nは少なくとも1である。

【0009】

一実施形態において、アニオン性フッ素化オリゴマーの製造方法であって、i)第1官能基を有するフッ素化オレフィンモノマーのオリゴマー化であって、第1官能基がアニオン性基に変換し得るものである工程と；ii)第1官能基をアニオン性基に変換する工程であって、アニオン性基がスルホネート、サルフェート、カルボキシレート、ホスホネート又はホスフェートからなる群から選択される工程と、を含む方法が提供される。

【0010】

上記の概要は、各実施形態を説明することを目的とするものではない。本発明の1つ以上の実施形態の詳細を以下の説明文においても記載する。他の特徴、目的、及び利点は、説明文及び「特許請求の範囲」から明らかとなるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本明細書で使用するとき、用語

「a」、「an」、及び「the」は、互換可能なものとして使用され、1つ以上を意味する。

用語「及び/又は」は、述べられている場合の一方又は両方が起こり得ることを指すために用いられ、例えば、A及び/又はBは、(A及びB)並びに(A又はB)の両方を包含する。かつ

「連結基」は、二価連結基を指す。一実施形態において、連結基は、少なくとも1個の炭素原子(いくつかの実施形では、少なくとも2、4、8、10、又は更には20個の炭素原子)を含む。連結基は、線状又は分岐状、環状又は非環状構造であることができ、飽和又は不飽和、置換又は非置換であってよく、所望により硫黄、酸素、及び窒素からなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子を含み、並びに/又は所望によりエステル、アミド、スルホンアミド、カルボニル、カーボネート、ウレタン、尿素、及びカルバメートからなる群から選択される1つ以上の官能基を含む。別の実施形態では、連結基は、炭素原子を含まず、酸素、硫黄又は窒素等のカテナリーヘテロ原子である。

【0012】

10

20

30

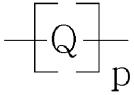
40

50

また、本明細書に使用される

【0013】

【化3】

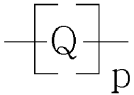


は、オリゴマー等の化合物において、セグメントQ（例えば、モノマー）を指す。この場合、「p」は、セグメントQが化合物において繰り返される回数を指し、ランダムオリゴマー又はブロックオリゴマーのいずれかの配置を包含し得る。例えば、

10

【0014】

【化4】



において、pが3である場合、化合物はブロックコオリゴマー及びランダムコオリゴマーの配置、例えば、-QQQDDD-並びに-QDQDQD-又は-DQQDQD-を包含するであろう。

20

【0015】

本明細書においては更に、端点による範囲の記載には、その範囲内に含まれる全ての数値が含まれる（例えば、1～10には、1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等が含まれる）。

【0016】

本明細書においては更に、「少なくとも1」の記載には、1以上の全ての数値が含まれる（例えば、少なくとも2、少なくとも3、少なくとも4、少なくとも6、少なくとも8、少なくとも10、少なくとも25、少なくとも50、少なくとも100等）。

【0017】

本開示は、サルフェート、スルホネート、カルボキシレート、ホスフェート、ホスホネート、及びこれらの組み合わせから選択されるペンダント官能基を有するアニオン性オリゴマーに関する。

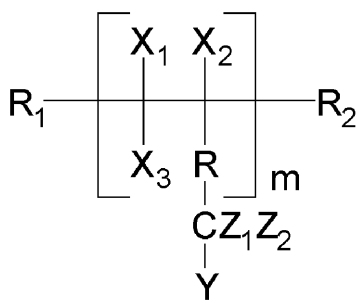
30

【0018】

本開示のオリゴマーは、1つの繰り返しセグメントと2つの末端基とを含み、下の式Iで表される：

【0019】

【化5】



40

式 I

式中、Yは、サルフェート、カルボキシレート、ホスフェート、ホスホネート、及びスルホネートからなる群から選択され；各X₁、X₂、及びX₃は、F、Cl、H、及びCF₃から独立して選択され；Rは連結基であって、飽和又は不飽和、置換又は非置換であってもよく、任意追加的に少なくとも1つのカテナリーヘテロ原子を含み；各Z₁及びZ

50

$_2$ は F 及び CF_3 から独立して選択され； m は少なくとも 2 であり； R_1 及び R_2 は末端基である。

【 0 0 2 0 】

一実施形態において、 R は、非フッ素化、部分フッ素化又は過フッ素化されていてもよい。いくつかの実施形態において、 R の水素原子は、フッ素以外のハロゲン、例えば塩素等で置き換えられてもよい。 R は、二重結合を含んでも含まなくてもよい。 R は、置換又は非置換、線状又は分岐状、環状又は非環状であってもよく、場合により官能基（例えば、エステル、エーテル、ケトン、アミン、ハロゲン化物等）を含んでもよい。一実施形態において、 R は、酸素、硫黄又は窒素等のカテナリーヘテロ原子である。

【 0 0 2 1 】

R_1 及び R_2 は、オリゴマー化の間に生成する末端基である。代表的な末端基は、水素、ヨウ素、臭素、線状又は分岐状アルキル、及び線状又は分岐状フルオロアルキル基から独立に選択され、任意追加的に少なくとも 1 つのカテナリーヘテロ原子を含有してもよい。いくつかの実施形態において、アルキル又はフルオロアルキル基は、20 個までの炭素原子を有する。これらの末端基は、一般的には、オリゴマーの形成に使用される開始剤又は連鎖移動剤から生成するか、又は連鎖移動反応中に生成する。例えば、非フッ素化開始剤を使用した場合、水素原子は式 I の R_1 及び R_2 として存在してもよい。一実施形態において、 R_1 及び R_2 は、過フッ素化開始剤を使用したときのように過フッ素化される。

【 0 0 2 2 】

式 I の化合物の一実施形態において X_1 、 X_2 、及び X_3 は全て F であり、 R は過フッ素化アルキレン（換言すれば、線状又は分岐状、環状又は非環状であってもよく、少なくとも 1 つのカテナリーヘテロ原子を含んでもよく、2、3、4、6、8、10、12、18、又は更には 20 個の炭素原子を含んでもよい二価の過フッ素化炭素）である。

【 0 0 2 3 】

式 I の化合物の一実施形態において、 R は、

- $(CH_2)_a$ -、- $(CF_2)_a$ -、- $O - (CF_2)_a -$ 、- $(CF_2)_a - O - (CF_2)_b -$ 、- $O (CF_2)_a - O - (CF_2)_b -$ 、及び - $(CF_2)_a - [O - (CF_2)_b]_c -$ 、- $O (CF_2)_a - [O - (CF_2)_b]_c -$ 、- $[(CF_2)_a - O]_b - [(CF_2)_c - O]_d -$ 、- $O [(CF_2)_a - O]_b - [(CF_2)_c - O]_d -$ 、- $O - [CF_2 CF (CF_3) O]_a - (CF_2)_b -$ 、並びにこれらの組み合わせから選択され、式中、 a 、 b 、 c 、及び d は独立して少なくとも 1、2、3、4、10、20 等である。

【 0 0 2 4 】

いくつかの実施形態において、本開示のオリゴマーは高度にフッ素化されており、これは、ホスフェート官能部分（例えば、 $CH_2OP(O)(OM)_2$ ）及びサルフェート官能部分（例えば、 $CH_2OS(O)_2OM$ ）のようなペンダントアニオン性官能基（ Y ）を除き、オリゴマー上の $C - H$ 結合の 80%、90%、95%、又は更には 100% が $C - F$ 結合で置換されていることを意味する。

【 0 0 2 5 】

ペンダントアニオン性官能基（ Y ）を除いて、 $C - F$ 結合を有し、 $C - H$ 結合のないオリゴマー。本開示の過フッ素化オリゴマー（すなわち、式 I）は、オリゴマーの生成に使用する反応スキームに応じて、部分フッ素化又は非フッ素化末端基を含んでもよい。

【 0 0 2 6 】

他の実施形態において、本開示のオリゴマー（すなわち、式 I）は部分フッ素化されており、これはそのオリゴマー（末端基を包含しない）が、ペンダントホスフェート官能部分及びサルフェート官能部分を除いて、オリゴマー中の炭素に結合した少なくとも 1 つの水素原子を含有し、オリゴマー中の炭素に結合した少なくとも 1 つのフッ素原子も含有することを意味する。

【 0 0 2 7 】

本開示のオリゴマーは、以下からなる群から選択されるペンダント官能基を含む： - S

10

20

30

40

50

O_3M 、 $-CO_2M$ 、 $-SO_2NR'CH_2CO_2M$ 、 $-CH_2OP(O)(OM)_2$ 、 $[-CH_2O]_2P(O)(OM)$ 、 $-CH_2CH_2OP(O)(OM)_2$ 、 $[-CH_2CH_2O]_2P(O)(OM)$ 、 $-CH_2CH_2OSO_3M$ 、 $-P(O)(OM)_2$ 、 $-SO_2NR'CH_2CH_2OP(O)(OM)_2$ 、 $[-SO_2NR'CH_2CH_2O]_2P(O)(OM)$ 、 $-CH_2OSO_3M$ 、及び $-SO_2NR'CH_2CH_2OSO_3M$ 、並びにこれらの組み合わせ。本開示の全体を通して使用されるMは、カチオンを表す。

【0028】

本開示に有用な例示的なカチオンとしては、 H^+ 、 NH_4^+ 、 PH_4^+ 、 H_3O^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{+2} 、 K^+ 、 Mg^{+2} 、 Zn^{+2} 、及び Cu^{+2} 、並びに/又は $N(CH_3)_4^+$ 、 $NH_2(CH_3)_2^+$ 、 $N(CH_2CH_3)_4^+$ 、 $NH(CH_2CH_3)_3^+$ 、 $NH(CH_3)_3^+$ 、 $((CH_3CH_2CH_2CH_2)_4)P^+$ を含むがこれらに限定されない有機カチオン、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

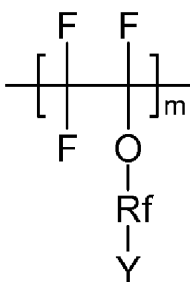
10

【0029】

一実施形態において、オリゴマーは、式I aの過フッ素化セグメントを含む：

【0030】

【化6】



20

式中、前述のように、Yはアニオン性基であり、mは少なくとも2である。Rfは、過フッ素化されており、線状又は分岐状、環状又は非環状構造、飽和又は不飽和、置換又は非置換であってもよく、硫黄、酸素、及び窒素からなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子を任意追加的に含有する過フッ素化二価連結基である。

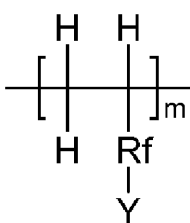
30

【0031】

一実施形態において、オリゴマーは、式I bの部分フッ素化セグメントを含む：

【0032】

【化7】



40

式中、前述のようにYはアニオン性基であり、mは少なくとも2であり、Rfは式I aで定義されるように過フッ素化二価連結基である。

【0033】

ペンダント官能基を有する代表的なオリゴマー及び代表的なその調製方法を以下に記載する。

【0034】

ポリサルフェートオリゴマー：

一実施形態において、式Iにおけるアニオン性基Yはサルフェートであり、例えば、

$-CH_2OSO_3M$ 、 $-CH_2CH_2OSO_3M$ 、及び $-SO_2NR'CH_2CH_2O$

50

SO₃M、であり、式中、R'はH、又はC1～C4アルキル基であり、Mはカチオンである。

【0035】

ペンダントサルフェート官能基を含むセグメントの例としては、

- [CF₂CF(OCF₂CF₂CH₂OSO₃M)] -、 - [CH₂CH((CF₂)₄CH₂OSO₃M)] -、
 - [CF₂CF(O(CF₂)₄CH₂OSO₃M)] -、 - [CF₂CF(OCF₂CF(CF₃)CH₂OSO₃M)] -、
 - [CF₂CF(OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CH₂OSO₃M)] -、 - [CH₂CH((CF₂)₄CH₂OSO₃M)] -、
 - [CF₂CF(OCF₂CF₂SO₂N(CH₃)CH₂CH₂OSO₃M)] -、
 - [CH₂CH(CF₂CF₂CH₂OSO₃M)] -、
 - [CF₂CF(OCF₂CF₂CF₂CF₂SO₂N(CH₃)CH₂CH₂OSO₃M)] -、及び
 - [CH₂CH(CF₂CF₂CH₂OSO₃M)] - が挙げられ、式中、Mはカチオンである。

10

【0036】

ポリスルホネートオリゴマー

一実施形態において、式Iにおけるアニオン性基Yはスルホネート、例えば、-SO₃Mであり、式中、Mはカチオンである。

20

【0037】

ペンダントスルホネート官能基を含むセグメントの例としては、

- [CF₂CF(OCF₂CF₂SO₃M)] -、 - [CF₂CF(O(CF₂)₄SO₃M)] -、 - [CF₂CF(OCF₂CF(CF₃)SO₃M)] -、 - [CF₂CF(OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₃M)] -、 - [CH₂CH(CF₂CF₂SO₃M)] -、
 - [CF₂CF(OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₂CF₂SO₃M)] -、
 - [CH₂CH((CF₂)₄SO₃M)] -、
 - [CH₂CH(CF₂CF₂SO₃M)] -、及び - [CH₂CH((CF₂)₄SO₃M)] - が挙げられ、式中、Mはカチオンである。

30

【0038】

ポリカルボキシレートオリゴマー

一実施形態において、式Iのアニオン性基Yは、カルボキシレート、例えば-CO₂M又は-SO₂NR'CH₂CO₂Mを含み、式中、R'はH又はC1～C4アルキル基であり、Mはカチオンである。

【0039】

ペンダントカルボキシレート官能基を含むセグメントの例としては、

- [CF₂CF(OCF₂CF₂CO₂M)] -、 - [CF₂CF(O(CF₂)₅CO₂M)] -、
 - [CF₂CF(OCF₂CF(CF₃)CO₂M)] -、 - [CF₂CF(OCF₂CF(CF₃)O(CF₂)_nCO₂M)] - (nは1より大きい)、 - [CH₂CH(CF₂CF₂CO₂M)] -、 - [CH₂CH((CF₂)₄CO₂M)] -、 - [CH₂CH(CF₂CF₂CO₂M)] -、 - [CH₂CH((CF₂)₄CO₂M)] -、
 - [CF₂CF(OCF₂CF₂SO₂NR'CH₂CO₂M)] -、
 - [CF₂CF(O(CF₂)₄SO₂NR'CH₂CO₂M)] -、 - [CF₂CF(OCF₂CF(CF₃)SO₂NR'CH₂CO₂M)] -、
 - [CF₂CF(OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂NR'CH₂CO₂M)] -、 - [CH₂CH(CF₂CF₂SO₂NR'CH₂CO₂M)] -、 - [CF₂CF(OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₂CF₂SO₂NR'CH₂CO₂M)] -、

40

50

- [CH₂CH((CF₂)₄SO₂NR'CH₂CO₂M)]-、- [CH₂CH(CF₂CF₂SO₂NR'CH₂CO₂M)]-、及び
 - [CH₂CH((CF₂)₄SO₂NR'CH₂CO₂M)]- が挙げられ、式中、R' はH又はC1~C4アルキル基であり、Mはカチオンである。

【0040】

ポリホスフェートオリゴマー：

一実施形態において、式Iのアニオン性基Yはホスフェートであり、例えば、-CH₂OP(O)(OM)₂、[-CH₂O]₂P(O)(OM)、-CH₂CH₂OP(O)(OM)₂、[-CH₂CH₂O]₂P(O)(OM)、[-SO₂NR'CH₂CH₂O]₂P(O)(OM)及び-SO₂NR'CH₂CH₂OP(O)(OM)₂であり、
 式中、R' はC1~C4アルキル基であり、Mはカチオンである。

10

【0041】

ペンダントホスフェート官能基を含むセグメントの例としては、

- [CF₂CF(OCF₂CF₂CH₂OP(O)(OM)₂)]-、
 - [CF₂CF(O(CF₂)₄CH₂OP(O)(OM)₂)]-、- [CF₂CF(OCF₂CF(CF₃)CH₂OP(O)(OM)₂)]-、
 - [CF₂CF(OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CH₂OP(O)(OM)₂)]-、
 - [CF₂CF(OCF₂CF₂SO₂N(CH₃)CH₂CH₂OP(O)(OM)₂)]-、
 - [CF₂CF(OCF₂CF₂CF₂CF₂SO₂N(CH₃)CH₂CH₂OP(O)(OM)₂)]-、
 - [CH₂CH(CF₂CF₂CH₂OP(O)(OM)₂)]-、- [CH₂CH((CF₂)₄CH₂OP(O)(OM)₂)]-、
 - [CH₂CH(CF₂CF₂CH₂OP(O)(OM)₂)]-、及び- [CH₂CH((CF₂)₄CH₂OP(O)(OM)₂)]- が挙げられ、式中、Mはカチオンである。

20

【0042】

ポリホスホネートオリゴマー：

一実施形態において、式Iにおけるアニオン性基Yはホスホネート、例えば-P(O)(OM)₂であり、式中、Mはカチオンである。

30

【0043】

ペンダントホスホネート官能基を含むセグメントの例としては、

- [CF₂CF(OCF₂CF₂P(O)(OM)₂)]-、- [CF₂CF(O(CF₂)₄P(O)(OM)₂)]-、
 - [CF₂CF(OCF₂CF(CF₃)P(O)(OM)₂)]-、- [CF₂CF(OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂P(O)(OM)₂)]-、
 - [CH₂CH(CF₂CF₂P(O)(OM)₂)]-、- [CH₂CH((CF₂)₄P(O)(OM)₂)]-、
 - [CH₂CH(CF₂CF₂P(O)(OM)₂)]-、及び- [CH₂CH((CF₂)₄P(O)(OM)₂)]- が挙げられ、式中、Mはカチオンである。

40

【0044】

製造方法

上記のペンダント官能基は、当該技術分野において既知の技法を用いて形成できる。一実施形態において、本開示のアニオン性フッ素化オリゴマーは、最初に、ペンダント第1官能基を有するフッ素化オレフィンモノマー（すなわち、二重結合を含むモノマー）をオリゴマー化し、続いて第1官能基をアニオン性基に変換することによって作製され、このアニオン性基はスルホネート、サルフェート、カルボキシレート、ホスホネート、及びホスフェートからなる群から選択される。

【0045】

50

この第1官能基(すなわち、前駆体官能基)は、化学反応を起こした後にスルホネート、サルフェート、カルボキシレート、ホスホネート、又はホスフェートに変換できる基である。一実施形態において、前駆体官能基は、ヒドロキシ基、カルボン酸エステル基、リン酸エステル基、フッ化又は塩化スルホニル、スルホン酸エステル基、及びスルフィネート基から選択できるが、式Iのオリゴマーを得るための当該技術分野で既知の他の技法及び方法を使用してもよい。

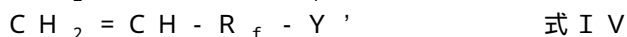
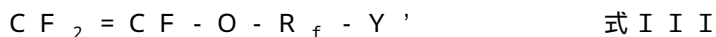
【0046】

最初に、第1官能基を含むフッ素化オレフィンモノマーを、当該技術分野において既知の技法を用いてオリゴマー化する。例えば、フッ素化オレフィンモノマーのオリゴマー化は、いずれも2010年12月17日に出願された米国仮特許出願第61/424146号及び同第61/424153号に記載の通りに行われてもよく、これらは参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。米国特許第6833418号(Tan et al.)、同第6203912号(Watakabe et al.)及び同第4982009号(Hung)も参照。

10

【0047】

一実施形態において、式III又はIVの構造を有するフッ素化オレフィンモノマーを、当該技術分野において既知の技法を用いてオリゴマー化してもよい：



式III及びIVにおいて、 R_f は線状又は分岐状の過フッ素化連結基であり、これは飽和又は不飽和、置換又は非置換でもよく、任意追加的に少なくとも1つのカテナリーヘテロ原子を含み； Y' は前駆体(又は第1)官能基である。

20

【0048】

別の実施形態において、フッ素化フルオロスルホニルビニルエーテルモノマーを、当該技術分野において既知の技法を用いてオリゴマー化してもよい。

【0049】

別の実施形態において、フッ素化カルボン酸エステルビニルエーテルモノマーを、当該技術分野において既知の技法を用いてオリゴマー化してもよい。

【0050】

更に別の実施形態において、ホスホン酸エステルモノマーを含むモノマーを、当該技術分野において既知の技法を用いてオリゴマー化してもよい。例えば、Scott Pedersen et al.は、J. Org. Chem., 61, 8024~8031(1996)において、ホスホン酸エステルを含有するフッ素化ビニルエーテルモノマー、 $CF_2 = CF - O - R_f - P(O)(OR'')_2$ の調製を報告している。

30

【0051】

一実施形態において、モノマーを、オリゴマー化プロセスにおいて従来のラジカル開始剤と接触させてもよい。このような開始剤としては、例えば、過硫酸塩、過酸化物(例えば、ジアシル過酸化物、ペルオキシエステル、ジアルキル過酸化物、ヒドロペルオキシド等の有機過酸化物)、光照射、ガンマ照射、アゾ化合物等が挙げられる。いくつかの実施形態において、1つを超える開始剤を使用してもよい。いくつかの実施形態において、開始剤は過酸化物から選択される。代表的な過酸化物としては、過酸化水素、アシルペルオキシド(例えば、ジアセチルペルオキシド)、ジプロピオニルペルオキシド、ジブチリルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルアセチルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ニコハク酸ペルオキシド及びニグルタル酸ペルオキシドが挙げられる。いくつかの実施形態において、好ましい開始剤は、過フッ素化ペルオキシド化合物、例えば $CF_3C(O) - O - O - C(O)CF_3$ 、及び $CF_3O(CF_2)_2C(O) - O - O - C(O)CF_2CF_2OCF_3$ から選択され、これは対応する過フッ素化カルボン酸から又はカルボン酸ハロゲン化物から作製できる。更に、過酢酸等の水溶性過酸、及びその水溶性塩(特に、アンモニウム、ナトリウム、又はカリウム塩)又はそのエステル、例えば、tert-ブチルペルオキシアセテート及びtert-ブチルペルオキシピ

40

50

バレート等を使用してもよい。水溶性塩、特にペルオキシモノ - 及びペルオキシジスルフィン酸塩、過リン酸塩、過ホウ酸塩及び過炭酸塩等の他の過酸のアンモニウム、カリウム及びナトリウム塩もまた使用され得る。ペルフルオロアシルペルオキシド又はオメガ - ヒドロペルフルオロアシルペルオキシドが更に好適である。本開示において有用なアゾ化合物は、アゾイソブチロニトリル及びアゾ - 2 - シアノ吉草酸等を含む。いくつかの実施形態では、ある水溶性アゾ化合物が、好ましい。10 ~ 50 の温度で十分な範囲までラジカルを生成する従来の活性酸化還元系はまた、とりわけ、低温の範囲での反応開始剤としても使用され得る。代表的な酸化還元系として、水溶性過酸化合物、好ましくはペルオキシ二硫酸塩と、亜硫酸水素塩若しくは二亜硫酸水素塩の組み合わせが挙げられ、又はそのホルムアルデヒド、チオ硫酸、及びジイミン遊離化合物、例えば、ヒドラジン若しくはアゾジカルボキシアミド等との付加生成物を使用してもよい。塩、好ましくは、アルカリ金属塩、特に、言及される化合物のアンモニウム塩も、酸化還元の組み合わせに存在する。

10

【0052】

一実施形態において、オリゴマー化反応の開始時に、開始剤の全量を添加してよい。しかしながら、比較的大きいバッチでは、オリゴマー化工程中に継続的に開始剤を添加することが都合がよい場合もある。同様に、別の方法として、開始剤の一部の量を最初に加え、残りを後に1つ以上のバッチで加えてもよい。コアクチベータ、即ち、例えば、鉄及び銀の可溶性塩の添加は、特に、酸化還元系が反応開始剤として使用されるときに、有利であり得る。

20

【0053】

オリゴマー化の後、ペンダント第1官能基を含むオリゴマーは、少なくとも1つの化学反応を起こして、第1官能基が第2官能基、具体的にはアニオン性官能基、より具体的にはスルホネート、サルフェート、カルボキシレート、ホスホネート、又はホスフェートに変換されてもよい。

【0054】

一実施形態において、オリゴマーはヒドロキシル ($\text{o-CH}_2\text{OH}$) の第1官能基を含み、これがサルフェート及びホスフェートに変換され得る。少なくとも2つの異なる反応スキームが想到される。第1のスキームでは、オリゴマーが濃硫酸又は ClSO_3H と接触し、その結果、ヒドロキシル基が中和後にサルフェート基 (例えば、 $-\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$) に変換される。例えば、 $\text{Rf-L-CH}_2\text{OH}$ からの $\text{Rf-L-CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$ の調製を開示している米国特許第2,559,751号 (Lester et al.) を参照されたい。第2のスキームでは、オリゴマーが P(O)Cl_3 及び限られた水と接触し、その結果ヒドロキシル基がホスフェート基 (例えば、 $-\text{CH}_2\text{OP(=O)(OM)}_2$ 及び/又は $[-\text{CH}_2\text{O}]_2\text{P(=O)(OM)}$) に変換される。例えば、米国特許第3,083,224号 (Brace et al.)、同第3,094,547号 (Heine)、及び同第4,064,067号 (Lore) ; 並びに特開昭60-064990号 (川上ら) 参照。 P(O)Cl_3 を用いた例において、 $\text{P(O)(OH)}_2\text{Cl}$ 及び P(O)(OH)Cl_2 は、限られた水との初期反応中に生成される場合がある。 P(O)(OH)Cl_2 は同じオリゴマー上又は異なるオリゴマー上の第2のヒドロキシル基と反応して、例えば、

30

40

$[-\text{CH}_2\text{O}]_2\text{P(O)(OM)}$ を生成し、環状又は二量体化した分子を生じる。

【0055】

一実施形態において、ポリオールオリゴマーは、例えばポリカルボキシレートの還元によって、得られてもよい。別の実施形態において、ポリオールオリゴマーは、例えば、オメガ - ヒドロキシルアミンとの反応によって、ポリフッ化スルホニル又はポリカルボン酸エステルから誘導体化によって得られてもよい。

【0056】

別の実施形態において、オリゴマーはカルボン酸エステルの第1官能基を含む。1つの反応スキームにおいて、エステルはけん化されて (すなわち、塩基で加水分解されて)、

50

カルボン酸塩官能基になる。このようなけん化反応は当該技術分野において既知であり、その例としては、硫酸のような酸又は水酸化ナトリウムのような塩基を用いるものが挙げられる。別の反応スキームにおいて、エステル基は還元されてヒドロキシ基（アルコール基）を生成することができ、これをその後、上述の反応スキームを用いて反応させてもよい。

【0057】

別の実施形態では、オリゴマーはリン酸エステルの第1官能基を含む。このリン酸エステル基は、加水分解してリン酸塩官能基（例えば、 $-P(=O)(OM)_2$ ）を生成し得る。

【0058】

更に別の実施形態では、オリゴマーは、スルホン酸エステル（例えば、 $-SO_3R$ ）の第1官能基を含む。オリゴマーは、加水分解してスルホン酸塩官能基（例えば、 $-SO_3M$ ）を生成し得る。

【0059】

更に別の実施形態では、オリゴマーはフッ化スルホニル（例えば、 $-SO_2F$ ）又は塩化スルホニル（例えば、 $-SO_2Cl$ ）の第1官能基を含む。1つの反応スキームにおいて、オリゴマーは加水分解されてスルホン酸塩官能基（例えば、 $-SO_3M$ ）を形成する。フッ化スルホニルをスルホネートに変換する手順は、例えば、T. Gramstad and R. N. HaszeldineによるJ. Chem. Soc., 173 (1956)及び2640 (1957)に見出すことができる。

【0060】

別の反応スキームにおいて、フッ化又は塩化スルホニルの第1官能基を含むオリゴマーは、還元剤を使用することによって還元され、スルフィン酸塩（例えば、 $-SO_2M$ ）を形成し、続いてこれを酸化してスルホン酸塩基を形成することができる。

【0061】

代表的な還元剤で有用なものとしては、当該技術分野において既知のもの、例えば、 $MeLH_4$ （式中、Meはアルカリ金属であり、Lはアンモニウム又はホウ素である）及び MeH_x （式中、Meはアルカリ金属又はアルカリ土類金属であり、xは1又は2である）のような、金属水素化物が挙げられる。

【0062】

代表的な酸化剤で有用なものとしては、当該技術分野において既知のもの、例えば、酸素、過マンガン酸塩、クロム酸塩、過塩素酸塩、及び過酸化物（例えば、 $R-O-O-R$ 、式中、各Rはアルキル基、アルキルカルボニル基、H、アリール基、又は置換アリール基から独立して選択される）が挙げられる。

【0063】

更に別の反応スキームでは、前駆体オリゴマーが、末端第1官能基又は第2官能基を有するアミンを含む化合物と反応してもよい。この反応スキームは、オリゴマーへのアミンの組み込みを可能にする。

【0064】

一実施形態において、本開示のオリゴマーは、ペンダントサルフェート、カルボキシレート、ホスフェート、ホスホネート、及びスルホネート基を含むセグメントを選択したものを含む。当業者は、上記のプロセスを用いて、選択したペンダント官能基を含むオリゴマーを作製できる。例えば、2種類の第1官能基を含むオリゴマーを、2つの官能化モノマーをコオリゴマー化することによって調製でき、その後第1官能基のそれぞれをアニオン性官能基に変換できる。

【0065】

一実施形態において、本開示のオリゴマーは、上記のペンダント官能基を含むもの以外の追加セグメントを含まない。

【0066】

一実施形態において、本開示のオリゴマーは、サルフェート、カルボキシレート、ホス

10

20

30

40

50

フェート、ホスホネート、及びスルホネート以外に実質的な量のペンダント官能基を含まない。本明細書で使用する時、実質的な量とは、オリゴマーの重量に対して10、5、3、2、1、0.5、又は更には0.1重量%未満の官能基を意味する。

【0067】

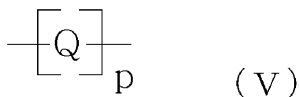
別の実施形態において、得られるオリゴマーの特性を調節するため又はコストを削減するために、追加モノマーをオリゴマーに導入してもよい。例えば、追加的なモノマーは、得られる生成物の分子量を調節するため、又は疎水性/親水性の性質を変えるために使用されてもよい。一実施形態において、追加モノマーは、モノマーのオリゴマー化中にオリゴマーに導入されてもよい。

【0068】

いくつかの実施形態において、本開示のオリゴマーは更に、式Vのセグメントを含んでもよい：

【0069】

【化8】



式中、Qはモノマーから誘導され、pは少なくとも1、2、3、4、5、10、20、等である。一般的に、追加モノマーの量は、本明細書に記載のペンダントアニオン性セグメントに対する追加モノマーの割合が、合計に対して50、40、30又は更には20モル%以下となるように選択される。

【0070】

追加モノマーは、非フッ素化オレフィン、部分フッ素化オレフィン、及び過フッ素化オレフィンから選択されてもよい。

【0071】

一実施形態において、追加モノマーは、次式から選択される化合物である： $CX_7X_8 = CX_9(R^1)$ 、式中、 X_7 、 X_8 、 X_9 のそれぞれは、H又はFから独立して選択され； R^1 はI、Br、及び R_f-U から選択され、式中、 $U = I$ 又はBrであり、 R_f は任意選択的にO原子を含有する過フッ素化又は部分的過フッ素化アルキレン基である。

【0072】

別の実施形態では、追加モノマーは、非フッ素化プロモ - 又はヨード - オレフィンから選択されてもよい。

【0073】

例示的な追加モノマーとしては、エチレン、テトラフルオロエチレン、プロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、塩化ビニル、フッ化ビニル、ヨウ化ビニル、ヨウ化アリル、フルオロアルキル置換エチレン、フッ化ビニリデン、フッ素化アルキルビニルエーテル、フッ素化アルコキシビニルエーテル、プロモトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0074】

追加の例示的モノマーとしては、 $CF_3CH=CH_2$ 、 $C_4F_9CH=CH_2$ 、 $CF_3OCF=CF_2$ 、 $C_3F_7OCF=CF_2$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_3$ 、 $CF_2=CF(CF_2)_2CF_2Br$ 、 $CHBr=CF_2$ 、 $CF_2=CFO(CF_2)_5CH_2OH$ 、 $CF_2=CFO(CF_2)_2Br$ 、 $CH_2=CHCF_2CF_2-CH_2OH$ 、 $CH_2=CHBr$ 、 $CF_2=CHBr$ 、 $CH_2=CHCH_2Br$ 、 $CF_2=CF_2CF_2Br$ 、 $CH_2=CHCF_2CF_2Br$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2Br$ 、 $CF_2=CFCl$ 、 $CF_2=CF_2CF_2Cl$ 、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0075】

一実施形態において、本開示のオリゴマーは、非フッ素化オレフィン、部分フッ素化オレフィン、過フッ素化オレフィン、及びこれらの組み合わせから選択される更に追加の（

10

20

30

40

50

例えば、第 2、第 3、第 4、第 5 等) のモノマーセグメントを含んでもよい。

【0076】

結果として得られる本開示のオリゴマーは、単離され、所望により既知の方法によって精製され得る。一実施形態において、粗生成物は、相分離によって水性反応混合物から単離される。別の実施形態では、粗固体は、ハロゲン化溶媒等の溶媒で抽出して不溶性の無機不純物を除去し、続いて溶媒をストリッピングすることによって単離される。有用なハロゲン化溶媒は、例えば CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CCl_4 、 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 及び $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_2\text{CH}_3$ である。

【0077】

いくつかの実施形態では、粗生成物の更なる精製は、場合によっては、必要とされない。精製工程を排除することで、プロセスの時間及びコストを削減することができる。所望により、反応混合物又は粗生成物は、例えば、水洗及び相分離を繰り返して精製してもよい。

10

【0078】

一実施形態において、本開示にしたがって調製されたオリゴマーは、式 I に対応するセグメントの大部分を占め、ここで大部分とは、最終生成物の少なくとも 50、60、70 又は更には 80 重量% が式 I に対応するセグメントを含むことを意味する。

【0079】

一実施形態では、結果として得られる、本開示によって調製されたオリゴマーは、20、000 g / モル、15、000 g / モル、10、000 g / モル、5、000 g / モル、2、000 g / モル、1000 g / モル、又は更には 500 g / モル以下の数平均分子量を有する。

20

【0080】

本開示のオリゴマーは、溶液の表面エネルギーを変更するために使用されてもよい。例えば、本開示のオリゴマーは、界面活性剤、乳化剤、レベリング剤、又は湿潤剤として有用であってもよい。一実施形態において、フッ素化アニオン性化合物は、酸性浴（例えば、クロムめっき又は金属処理）のような苛酷な環境に使用されてもよい。過フッ素化アニオン性化合物は、このような環境に特に有用な場合がある。

【0081】

一実施形態において、本開示のオリゴマーは、界面活性剤として使用されてもよい。一実施形態において、本開示のオリゴマーは、25、又は更には 20 ダイン / cm 以下の臨界ミセル濃度を有する。

30

【0082】

一実施形態において、本開示のオリゴマーは、1000 rpm で 60、50、40、30、25、又は更には 20 ダイン / cm 以下の表面張力を有する。

【0083】

本開示の代表的な実施形態及び代表的な実施形態の組み合わせの非限定的なリストを以下に開示する。

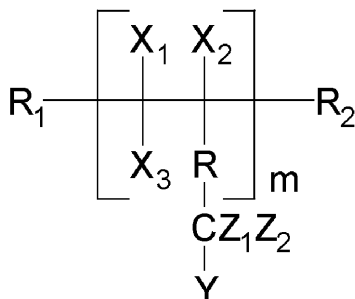
【0084】

実施形態 1 . 式 I のオリゴマーを含む組成物であって、

40

【0085】

【化 9】



50

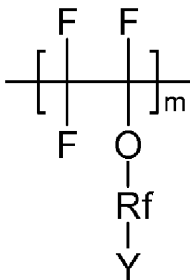
式中、Yは、サルフェート、カルボキシレート、ホスフェート、ホスホネート、及びスルホネートからなる群から選択されるアニオン性基であり、各 X_1 、 X_2 、及び X_3 は、F、Cl、H、及び CF_3 から独立して選択され；Rは連結基であり；各 Z_1 及び Z_2 はF及び CF_3 から独立して選択され；mは少なくとも2であり； R_1 及び R_2 は末端基であり、ここでオリゴマーは、サルフェート、カルボキシレート、ホスフェート、ホスホネート、及びスルホネートからなる群から選択されるものを除くペンダント官能基を実質的に含まない、組成物。

【0086】

実施形態2．実施形態1の組成物であって、オリゴマーが式Iaのセグメントを含み；

【0087】

【化10】



10

20

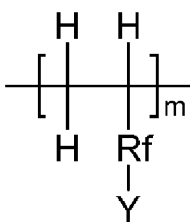
式中、Yは、サルフェート、カルボキシレート、ホスフェート、ホスホネート、及びスルホネートからなる群から選択されるアニオン性基であり；Rfは過フッ素化二価連結基であり；mは少なくとも2である、組成物。

【0088】

実施形態3．前記実施形態のいずれか1つに記載の組成物であって、オリゴマーが式Ibのセグメントを含み；

【0089】

【化11】



30

式中、Yは、サルフェート、カルボキシレート、ホスフェート、ホスホネート、及びスルホネートからなる群から選択されるアニオン性基であり；Rfは過フッ素化二価連結基であり；mは少なくとも2である、組成物。

【0090】

実施形態4．前記実施形態のいずれか1つに記載の組成物であって、アニオン性基が $-SO_3M$ 、 $-CO_2M-SO_2NR'CH_2CO_2M$ 、 $-CH_2OP(O)(OM)_2$ 、 $-CH_2CH_2OP(O)(OM)_2$ 、 $-CH_2CH_2OSO_3M$ 、 $-P(O)(OM)_2$ 、 $-SO_2NR'CH_2CH_2OP(O)(OM)_2$ 、 $-CH_2OSO_3M$ 、及び $-SO_2NR'CH_2CH_2OSO_3M$ からなる群から選択され、式中、Mはカチオンであり、R'はH又はC1~C4アルキル基である、組成物。

【0091】

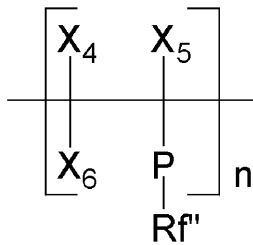
実施形態5．前記実施形態のいずれか1つに記載の組成物であって、少なくとも1つの式IIの繰り返し単位を更に含み；

【0092】

40

50

【化12】



式中、各 X_4 、 X_5 、及び X_6 は、F、Cl、H、又は CF_3 から独立して選択され；
P は共有結合又はエーテルの連結であり； Rf'' は、カテナリーヘテロ原子を含んでもよい
1 ~ 6 個の炭素を有する過フッ素化アルキル基であり；n は少なくとも 1 である、組成物。

10

【0093】

実施形態 6 . 前記実施形態のいずれか 1 つに記載の組成物であって、式中、M が K^+ 、
 Na^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、組成物。

【0094】

実施形態 7 . 前記実施形態のいずれか 1 つに記載の組成物であって、式中、 R_1 及び R_2
が過フッ素化されている、組成物。

20

【0095】

実施形態 8 . 前記実施形態のいずれか 1 つに記載の組成物であって、式中、R が - (C
 H_2)_a -、- (CF₂)_a -、- O - (CF₂)_a -、- O (CF₂)_a -、- (CF
 $_2$)_a - O - (CF₂)_b -、- O (CF₂)_a - O - (CF₂)_b -、- (CF₂CF
 $(CF_3)O$)_a -、
- O (CF₂CF (CF₃)O)_a -、- O (CF₂CF (CF₃)O)_a - (CF₂
 $)$ _b -、- (CF₂)_a - [O - (CF₂)_b] _c -、
- [(CF₂)_a - O] _b - [(CF₂)_c - O] _d -、- [(CF₂)_a - O -] _b
- [(CF₂CF (CF₃)O)_c -] _d -、- O - [CF₂CF (CF₃)O] _a - (CF₂)
 $_b$ -、及びこれらの組み合わせであり、式中、a、b、c 及び d は、独立して少
なくとも 1 である、組成物。

30

【0096】

実施形態 9 . 前記実施形態のいずれか 1 つに記載の組成物であって、式中、 X_1 、 X_2
、及び X_3 が全て F であり、- R - CZ₁Z₂ - Y が - O - Rf³ - Y であり、Rf³ が
過フッ素化アルキレンである、組成物。

【0097】

実施形態 10 . 実施形態 1 又は 2 のいずれか 1 つに記載の組成物であって、式中、R が
カテナリーヘテロ原子である、組成物。

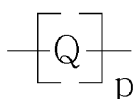
【0098】

実施形態 11 . 前記実施形態のいずれか 1 つに記載の組成物であって、

40

【0099】

【化13】



を更に含み、式中、Q はモノマーから誘導され、p は少なくとも 1 である、組成物。

【0100】

実施形態 12 . モノマーが、非フッ素化オレフィン、部分フッ素化オレフィン、過フッ
素化オレフィン、及びこれらの組み合わせから選択される、実施形態 11 に記載の組成物

50

【0101】

実施形態13．実施形態11～12のいずれか1つに記載の組成物であって、モノマーが次式： $CX_7X_8 = CX_9(R^1)$ から選択され、式中、 X_7 、 X_8 、 X_9 のそれぞれはH又はFから独立して選択され； R^1 はI、Br、及び $R_f - U$ から選択され、式中、 $U = I$ 又はBrであり、 R_f は任意選択的にO原子を含有する過フッ素化又は部分フッ素化アルキレン基である、組成物。

【0102】

実施形態14．実施形態11～12のいずれか1つに記載の組成物であって、モノマーが：エチレン、テトラフルオロエチレン、プロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、塩化ビニル、フッ化ビニル、フルオロアルキル置換エチレン、フッ化ビニリデン、ヨウ化アリル、フッ素化アルキルビニルエーテル、フッ素化アルコキシビニルエーテル、プロモトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、 $CF_3CH=CH_2$ 、 $C_4F_9CH=CH_2$ 、 $CF_3OCF=CF_2$ 、 $C_3F_7OCF=CF_2$ 、及び $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_3$ から選択される、組成物。

【0103】

実施形態15．実施形態1～2、5～7、及び11～14のいずれか1つに記載の組成物であって、オリゴマーが $-[CF_2-CF(OC_4F_8SO_3M)]_m-[CF_2-CF(OC_3F_7)]_n-$ を含み、式中、Mがカチオンであり、mが少なくとも2であり、nが少なくとも1である、組成物。

【0104】

実施形態16．前記実施形態のいずれか1つに記載の組成物を、界面活性剤、分散剤、レベリング剤、乳化剤、又は湿潤剤として使用する方法。

【0105】

実施形態17．アニオン性フッ素化オリゴマーの製造方法であって、i)第1官能基を有するフッ素化オレフィンモノマーのオリゴマー化であって、第1官能基がアニオン性基に変換し得るものである工程と；ii)第1官能基をアニオン性基に変換する工程であって、アニオン性基がスルホネート、サルフェート、カルボキシレート、ホスホネート、及びホスフェートからなる群から選択される工程と、を含む方法。

【実施例】

【0106】

本開示の利点及び実施形態を以降の実施例によって更に例示するが、これら実施例において列挙される特定の材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に制限するものと解釈されるべきではない。これらの実施例では、比率、割合及び比は全て、特に断らないかぎり重量に基づいたものである。

【0107】

他に言及されるか又は明示されない限り、全ての材料は市販品（例えば、Sigma-Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI)）であるか、又は当業者に知られている。

【0108】

下記の実施例では、以下の略称を用いる：bp = 沸点、g = グラム；FTIR = フーリエ変換赤外分光法；hr = 時間；kPa = キロパスカル；mol = モル；ml = ミリリットル、mmHg = 水銀のミリメートル；meq = ミリ当量；N = 規定；NMR = 核磁気共鳴；MW = 分子量；及びppm = 百万分率。

【0109】

【表 1】

材料／名称

材料／名称	説明及び／又は供給源
MV4S	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_8-\text{SO}_2\text{F}$ 、米国特許第6,624,328号(Guerra)の実施例(A~C節)に記載の通りに作製
o-MV4S	$\text{R}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{OC}_4\text{F}_8\text{SO}_2\text{F})]_n-\text{R}$ 、式中、 $n=2\sim6$ であり、RはH、 C_2H_5 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 、及び／又は C_7H_{15} である
LUPEROX TAEC	t-アミルペルオキシ2-エチルヘキシルカーボネート、Arkema (Philadelphia, PA)から市販
CTFE二量体	テトラクロロヘキサフルオロブタン、CICFCICF ₂ CF ₂ Cl、Halocarbon Products Corp. (River Edge, NJ)から市販
o-MV4SO ₃ NH ₄	$\text{R}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{OC}_4\text{F}_8\text{SO}_3\text{NH}_4)]_n-\text{R}$ 、式中、 $n=2\sim5$ であり、RはH、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 、及び／又は C_7H_{15} である
MV5CO ₂ CH ₃	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_5\text{F}_{10}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 、米国特許第3,546,186号(Karcher et al.)の記載に従い、Exfluor Research Corp. (Austin, TX)から入手可能なペルフルオロアジポイルフルオリドから出発し、DuPont Company (Wilmington, DE)から入手可能なヘキサフルオロプロピレンオキシドを添加して作製
o-MV5CO ₂ H	$\text{R}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{OC}_5\text{F}_{10}\text{CO}_2\text{H})]_n-\text{R}$ 、式中、 $n=2\sim5$ であり、RはH、 C_2H_5 及び／又は C_7H_{15} であり得る
o-MV5CO ₂ NH ₄	$\text{R}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{OC}_5\text{F}_{10}\text{CO}_2\text{NH}_4)]_n-\text{R}$ 、式中、 $n=2\sim5$ であり、RはH、 C_2H_5 及び／又は C_7H_{15} であり得る
$\text{CF}_2=\text{CFO}-\text{C}_3\text{F}_7$	3M Co. (St. Paul, MN)より入手可能
$\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	SynQuest Lab (Alachua, FL)より入手可能
FC-72 FLUORINERT	過フッ素化液体、3M Company (St. Paul, MN)から「3M FLUORINERT ENGINEERED LIQUID FC-72」の商品名で市販

10

20

【0110】

実施例1：ポリ(フッ化スルホニル)の加水分解によるポリスルホネートの調製：

o-MV4Sオリゴマーの調製：220gのMV4Sモノマーを、500mLフラスコ内で、20gの「LUPEROX TAEC」過酸化物を用いて、110℃、4時間、窒素下でオリゴマー化した。更に7.01gの「LUPEROX TAEC」を110℃で添加し、更に15時間反応した。蒸留を、110℃、完全真空(<0.5kPa(4mmHg))下で2時間実施して、未反応のMV4Sモノマー及び低沸点オリゴマーを除去し、117.1gのo-MV4Sオリゴマー(単離収率53%)を得た。¹⁹F NMR(フッ素19核磁気共鳴)より、出発物質のMV4Sと比較して、o-MV4Sオリゴマー中に $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-$ は観察されなかった。液体クロマトグラフィー-質量分光(LC-MS)分析結果を表1にまとめる。LC-MSの相対面積は、一般構造 $\text{R}^1-[\text{CF}_2-\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})]_n-\text{R}^2$ を示し、式中、 n は2~6であり、 R^1 及び R^2 はH、 C_2H_5 又は C_7H_{15} のいずれかであった。オリゴマーの平均単位は3.2単位を有していた。

30

【0111】

【表 2】

表 1

R ¹ - (CF ₂ - CF(OCF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ SO ₂ F)) _n - R ² の LC-MS					
	オリゴマー中の 合計%	R ¹ /R ²		R ¹ /R ²	
		H/C ₇ H ₁₅	MW	H/C ₂ H ₅	MW
n=2	18.00%	5.40%	860	12.60%	790
n=3	54.50%	11.10%	1240	43.40%	1170
n=4	15.40%	6.30%	1620	9.10%	1550
n=5	11.80%	1.90%	2000	9.90%	1930
n=6	0.20%	0.20%	2380	*	2310

10

* 検出限界未満

【0112】

ポリ(フッ化スルホニル)からのポリスルホネートの調製: 7.5gのo-MV4Sオリゴマーを5gのCH₃OCH₂CH₂OCH₃、及び2gの蒸留水に溶解した。この溶液を、pH > 8まで、室温にて磁気攪拌しながら4.5% KOH水溶液で処理した。2時間の反応後、¹⁹F NMR分析では+42ppmに-CF₂SO₂Fのシグナルは見られず、均質溶液が完全に加水分解したことが示された。続いて、溶液を2N H₂SO₄でpH < 2まで酸性化し、その後t-ブチルメチルエーテルで抽出(各回50mL × 3回)した。続いて、回転蒸発を用いて、合わせた抽出液から溶媒を除去し、5.4gの所望の生成物を得た。生成物を水で希釈して10%溶液を生成した。この溶液を、1N NH₄OH(すなわち、NH₃ - H₂O)で希釈し、更に水で希釈して、表面張力試験用の5%水溶液を作製した。

20

【0113】

実施例2: ポリスルフィネートを介したポリスルホネートの調製:

- [CF₂ - CF(OCF₂CF₂CF₂CF₂SO₂F)]_n - の - [CF₂ - CF(OCF₂CF₂CF₂CF₂SO₂H)]_n - への還元: 16.65gのNaBH₄を300gの乾燥THF中に分散した溶液を作製した。実施例1のo-MV4Sオリゴマーの調製について記載の通りのo-MV4Sオリゴマー116gを106gの乾燥THFに溶解し、NaBH₄分散溶液を室温で窒素下、2時間かけてゆっくりと添加した。添加後、反応温度を約50℃に上昇し、この温度で更に1時間反応した。反応溶液を¹⁹F NMRで分析した結果、全ての-SO₂Fシグナルが消失しており、-CF₂SO₂のシグナルが、当初の-111ppm(-CF₂SO₂F)から-117ppm及び所望の-128ppm(-CF₂SO₂M)に1対1の比率でシフトした。その後溶液をH₂SO₄-H₂O(2N)で加水分解すると、-117ppmのシグナルが消失し、-128ppmのシグナルが増大したことから、-117ppmのシグナルが-CF₂SO₂-Bであり、これが酸性化の間に-CF₂SO₂-Hに変換したことが示された。酸性化された溶液をt-ブチルメチルエーテルで抽出した(各回200mL × 3回)。合わせた抽出液を水(50mL)で洗い、回転蒸発により溶媒を除去して、181.5gの単離湿潤ポリスルフィネート生成物(理論的には111.3gの生成物)を61%の純度で得た。

30

40

【0114】

- [CF₂ - CF(OCF₂CF₂CF₂CF₂SO₂H)]_n - の - [CF₂ - CF(OCF₂CF₂CF₂CF₂SO₃NH₄)]_n - への酸化: 上記から8.2gの湿潤ポリスルフィネート生成物、- [CF₂ - CF(OCF₂CF₂CF₂CF₂SO₂H)]_n - を、室温で、過剰量のH₂O₂水溶液(30重量%)で直接処理した。この反応は発熱反応であり、溶液温度は約60℃まで上昇した。混合物を室温まで放冷した後、室温で1時間連続攪拌した。¹⁹F NMR分析は、全ての-CF₂SO₂H(-130.4

50

ppm) が $-CF_2SO_3H$ (-112.5 ppm) に変換されたことを示した。この試料を水で希釈して 10% 溶液を生成した。この溶液を、1N NH_4OH で pH 約 7.5 に中和し、更に水で希釈して、表面張力試験用の 5% 水溶液を作製した。

【0115】

実施例 3 : $MV4S$ 及び $CF_2 = CFO - C_3F_7$ (モル比 77 対 23) からのポリスルホネートコオリゴマーの調製 :

封止した 500 mL Parr 圧力反応器内で、105 g の $MV4S$ 及び 26 g の $C_3F_7OCF = CF_2$ を、10 g の LUPEROX TAEC の存在下、110 で 5 時間コオリゴマー化した。135 g の溶液を反応器から単離した。この溶液を、110、続いて完全減圧 (< 4 mmHg (0.5 kPa)) で 1 時間、蒸留した。46.2 g のオリゴマーが得られた。 ^{19}F NMR 分析からは、 $CF_2 = CF - O -$ シグナルは観察されず、 $-OC_4F_8SO_2F$ と $-OC_3F_7$ のモル比は 77 対 23 であった。 $MV4S$ と $C_3F_7OCF = CF_2$ のコオリゴマーを、実施例 1 に記載の通りに、 KOH で加水分解した。この試料を水で希釈して 10% 溶液 (5 g のオリゴマー及び 45 g の蒸留水) を生成した。この溶液を、1N NH_4OH で pH 約 7.5 に中和し、更に水 (約 100 g) で希釈して、表面張力試験用の 5% 水溶液を作製した。

10

【0116】

実施例 4 : $MV4S$ 及び $CF_2 = CFO - C_3F_7$ (モル比 87 対 13) からのポリスルホネートコオリゴマーの調製 :

実施例 3 と同じ手順に従って、95 g の $MV4S$ 及び 13 g の $C_3F_7OCF = CF_2$ を、10 g の LUPEROX TAEC の存在下、110 で 5 時間コオリゴマー化した。42 g のオリゴマーを、 $-OC_4F_8SO_2F$ と $-OC_3F_7$ のモル比 87 対 13 で単離した。同様に、 $MV4S$ と $C_3F_7OCF = CF_2$ のオリゴマーを KOH で加水分解し、表面張力試験用に 5% 水溶液を 100 g 調製した。

20

【0117】

実施例 5 $BrCF_2CF_2CH = CH_2$ 及び $C_4F_9CH = CH_2$ の、 $Na_2S_2O_4$ を用いた、脱臭素スルフィン化オリゴマー化によるポリスルホネートコオリゴマーの調製 :

$BrCF_2CF_2CH = CH_2$ 及び $C_4F_9CH = CH_2$ の、 $Na_2S_2O_4$ を用いた、脱臭素スルフィン化オリゴマー化によるポリスルホネートコオリゴマーの調製 : 138 g の脱イオン水、100 g の CH_3CN 、及び 25 g の $NaHCO_3$ を、600 mL の PARR 圧力反応器に入れた。溶液に 2 分間窒素ガスをバブリングして、酸素を除去した。次いで、50 g の $BrCF_2CF_2CH = CH_2$ 及び 10 g の $C_4F_9CH = CH_2$ (Aldrich から入手可能) を、窒素雰囲気下で添加した後、58 g の $Na_2S_2O_4$ を添加した。反応器を封止し、60 (内部温度) で攪拌しながら 24 時間反応した。20 に冷却後、残圧を解放し、いくらかの固形分を有する 353 g の液体 (2 相) が得られた。 ^{19}F NMR 分析により、フッ素化生成物は上相には存在するものの、下相には存在しないことを示した。溶液は、固形分を除去するために濾過され、115 g の上澄み溶液が単離された。回転蒸発により上相の溶媒を除去し、33 g の半固体が得られた。この半固体を 2N H_2SO_4 で pH 約 1 に酸性化し、続いて 200 mL の t-ブチルメチルエーテルで 2 回抽出した。合わせた抽出液から回転蒸発によって溶媒を除去し、残った液体を完全真空下で一晩乾燥して、31.26 g の透明液体を得た。 ^{19}F NMR 分析は、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ と一致するシグナル、少量の $BrCF_2-$ 及びスルフィネート基 ($-CF_2SO_2Na$) の存在を示す $-113 \sim -134$ ppm (化学シフト) の複雑な複数のシグナルを示した。 $CH_2 = CH-$ シグナルが、FT-IR 及び ^1H-NMR 分析により単離された生成物から観察された。GPC (気相クロマトグラフィー) 分析は、数平均分子量が 810 g/mol、重量平均分子量が 990 g/mol、多分散性が 1.2 であることを示した。

30

40

【0118】

ポリスルフィネートコオリゴマーの酸化 : 5 g のスルフィネートオリゴマー (上記の B

50

$rCF_2CF_2CH=CH_2$ 及び $C_4F_9CH=CH_2$ の、 $Na_2S_2O_4$ による脱臭素スルフィン化オリゴマー化から作製されたもの)を過剰量の30% H_2O_2 で酸化してスルホネート化オリゴマーを作製した。反応を ^{19}F -NMRにより観測した結果、 $-128 \sim -134$ ppm付近のシグナルの減少、及び $-110 \sim -120$ ppm付近のシグナルの増大を示した。100gの5%溶液を、表面張力試験用に作製した。

【0119】

実施例6： $(CF_3OC_2F_4CO_2)_2$ によるMV4Sのオリゴマー化によるポリスルホネートオリゴマーの調製：

$(CF_3OC_2F_4CO_2)_2$ の調製：280g(1.2モル)の $CF_3OC_2F_4COF$ (米国特許第2,713,593号(Brice et al)の実施例2に記載の通りに電解フッ素化により調製)を、1L三口丸底フラスコ中の $-20^\circ C$ の過剰量の冷メタノールに加えた。次にこの溶液を水洗し、下相のフッ素化物として、295g(1.2モル)の $CF_3OC_2F_4CO_2CH_3$ を単離した。次に、水150g中89g(1.35モル)のKOHを、単離した下相に添加し、 $CF_3OC_2F_4CO_2K$ 塩を形成した。この塩を乾燥し、次いで水150g中150gの濃 H_2SO_4 で酸性化し、次いで真空蒸留して、314g(1.3モル)の $CF_3OC_2F_4CO_2H$ を単離した。

【0120】

50g(0.22モル)の $CF_3OC_2F_4CO_2H$ 、4gのジメチルホルムアミド、及び30g(0.25モル)の塩化チオニルを、500mL三口丸底フラスコ中、 $72^\circ C$ で1時間反応させた後蒸留し、46g(0.19モル)の $CF_3OC_2F_4COCl$ を得た。250mL三口丸底フラスコに、4.7g(0.05モル)の35% HO_2H を加え、続いて攪拌しながら $0^\circ C$ に冷却し、その後水90g中4g(0.1モル)のNaOHを添加した。反応を $10^\circ C$ に保ち、30分維持した後、 $10^\circ C$ で180gの「FC-72 FLUORINERT」中20g(0.08モル)の $CF_3OC_2F_4COCl$ を添加した。この溶液を $10^\circ C$ で30分間攪拌し、下相を除去し、FC-72 FLUORINERT中に10重量%の $CF_3OC_2F_4C(O)OOC(O)C_2F_4OCF_3$ が含有されることを ^{19}F -NMR及びFTIRで確認した。

【0121】

$CF_3OC_2F_4C(O)O-OC(O)C_2F_4OCF_3$ を用いたMV-4Sのオリゴマー化：120g(0.32モル)のMV4Sを、攪拌棒を備えた500mL三口丸底フラスコに加え、 $0^\circ C$ に冷却した。続いて、FC-72 FLUORINERT中10重量%(0.02モル)の $CF_3OC_2F_4C(O)OOC(O)C_2F_4OCF_3$ 100gを、攪拌しながら $10^\circ C$ 下で2時間かけて添加した。この溶液を、更に $25^\circ C$ で20時間反応させた。生成混合物を分画して、8mmの真空で $150^\circ C$ を超える沸点を有するo-MV4Sを11g得た。 F^{19} NMRにより、 $CF_3OCF_2CF_2$ -末端基及び一般構造 $CF_3OCF_2CF_2-[CF_2CF(OC_4F_8SO_2F)]_n-CF_2CF_2OCF_3$ (式中、nは平均15であった)を有する所望の過フッ素化o-MV4Sが確認された。この反応条件及び調製によるオリゴマーは、平均分子量6050グラム/モルを有した。

【0122】

上記で得た $CF_3OCF_2CF_2$ -末端基を有する高MW(分子量)オリゴマーを加水分解して、低い水溶性を示す対応する $CF_3OCF_2CF_2-[CF_2CF(OC_4F_8SO_3NH_4)]_n-CF_2CF_2OCF_3$ オリゴマーを作製した。

【0123】

実施例7：CTFE二量体溶媒中でのMV4Sのオリゴマー化によるポリスルホネートオリゴマーの調製：

オリゴマーのフルオロマルチスルフィン酸アンモニウム塩を、最初にMV4Sフルオロモノマーをo-MV4Sにオリゴマー化することによって作製した。430g(1.13モル)のMV4S、100gのCTFE二量体及び58g(0.25モル)のLUPEROX 575を、真空排気した600mL SERIES 4520 PARR反応器(

10

20

30

40

50

Parr Instruments (Moline, IL) から市販) に仕込んだ。混合物を攪拌し、65 で20時間加熱した。わずかな圧力上昇が計測され、反応が20 に達した後に排気した。生成混合物を排出し、分画して、ポットに残った220 超 / 50 mmで沸騰する (boiling greater than 220 °C and 50mm) o - MV 4 S を134 g 得た。高沸点物質をLCMS処理した結果、相対面積は、一般構造 $R - [CF_2CF(OC_4F_8SO_2F)]_n - R$ (式中 $n = 2 \sim 5$ であり、RはH、 C_2H_5 及び / 又は C_7H_{15}) を示した。平均オリゴマーは、2.9単位で、平均分子量1200 g / モルであった。オリゴマーを苛性で加水分解し、酸性化し、水酸化アンモニウム処理及び真空乾燥して、o - MV 4 SO 3 NH 4 を作製した。

【0124】

実施例8A及び8B：ポリカルボキシレートオリゴマーの調製：

MV5CO2CH3フルオロモノマーをo - MV5CO2CH3にオリゴマー化することによってオリゴマーのフルオロマルチカルボン酸アンモニウム塩を作製した。200g (0.49モル) のMV5CO2CH3及び20g (0.09モル) のLUPEROX 575を、真空排気した600ml SERIES 4520 PARR反応器 (Parr Instruments (Moline, IL) から市販) に仕込んだ。混合物を攪拌し、65 で20時間加熱した。わずかな圧力上昇が計測され、反応が20 に達した後に排気した。生成混合物を排出し、分画して、出発物質を除去した後に89gのo - MV5CO2CH3を得た。真空分留により、62 ~ 200 / 1mm真空からの留分1を54gと、ポット内の200 超 / 1mmの留分2を35gとの2つの留分が得られた。この物質をLCMS処理した結果、相対面積は、一般構造 $R - [CF_2CF(OC_5F_{10}CO_2CH_3)]_n - R$ (式中 $n = 2 \sim 5$ であり、RはH、 C_2H_5 及び / 又は C_7H_{15}) を示した。平均オリゴマーは、留分1 (実施例8A) については2.09単位で平均分子量が950g / モル、留分2 (実施例8A) については2.93単位で平均分子量1290g / モルであった。オリゴマーを水酸化ナトリウムと反応させ、真空ストリップによりメタノールを除去し、濃硫酸で酸性化して、水酸化アンモニウムで滴定することでアンモニウム塩とし、真空乾燥してo - MV5CO2NH4を作製した。

【0125】

表面張力測定値

表面張力を以下のように試験した：上記の実施例及び比較例のそれぞれの様々な希釈液を調製した。Kruss Tensiometer (型式K12、Kruss USA (Matthews, NC) より) を使用して、各希釈液について少なくとも5回の測定を実施した。測定は、最後の5回の測定値の標準偏差が0.07ダイン / cm以下になるまで続けた。最後の5回の測定値の平均を、各濃度点について報告した。

【0126】

上記の実施例1 ~ 5、7、8A及び8Bを水で希釈した。実施例1 ~ 5、7、8A及び8Bの表面張力測定の結果を、下の表1に示す。各試料に用いた濃度は、表1に示す値の1ppm以内であった。

【0127】

【表3】

表1

濃度 (ppm)	実施例の表面張力 (ダイン / cm)							
	1	2	3	4	5	7	8A	8B
0	74.00	74.22	74.24	73.08	73.15	73.48	72.50	72.64
124	49.78	56.95	72.11	39.73	45.49	73.18	38.42	51.03
307	34.19	45.59	49.12	25.28	32.98	44.52	32.76	42.45
572	30.93	36.57	37.46	21.94	29.73	33.38	29.56	37.93
935	29.05	29.38	31.87	20.57	26.75	27.65	28.22	36.98
1403	27.97	27.43	33.59	19.99	25.62	26.65	26.65	36.08
1958	26.82	25.74	23.5	19.69	21.94	25.12	25.61	36.05
2556	26.1	25.64	21.52	19.04	21.15	23.25	21.05	33.32

【0128】

実施例 6 の希釈は、5 % イソプロピルアルコール水溶液を用いて実施した。実施例 6 の表面張力測定の結果を、下の表 2 に示す。

【 0 1 2 9 】

【表 4】

表 2

濃度(ppm)	表面張力(ダイン/cm)
0	74.07
41	71.71
102	67.23
190	62.39
311	58.73
466	56.07
651	52.22

10

【 0 1 3 0 】

比較例 1 (CE1) は、米国特許第 7,671,112 号 (Hintzer et al.) の記載に従って調製した $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHC}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ であった。

【 0 1 3 1 】

比較例 2 (CE2) は、 $\text{C}_7\text{F}_{17}\text{CO}_2\text{NH}_4$ で、ペルフルオロオクタン酸アンモニウムとしても知られる。

20

【 0 1 3 2 】

比較例 3 (CE3) は、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$ で、ペルフルオロオクタンスルホン酸カリウム塩としても知られる。

【 0 1 3 3 】

各比較例を水で希釈して所与の濃度とし、表面張力を測定した。表面張力測定の結果を、下の表 3 に示す。

【 0 1 3 4 】

【表 5】

表 3

濃度 (ppm)	比較例の表面張力(ダイン/cm)		
	CE1	CE2	CE3
936	63.12	NT	NT
1000	NT	NT	33
1210	NT	52.28	NT

30

NT = 試験せず

【 0 1 3 5 】

上の表に示すように、本開示のオリゴマーは、比較例とほぼ同じか又はより小さい表面張力値を有する。

40

【 0 1 3 6 】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく本発明に予測可能な改変及び変更を行い得ることは当業者には明らかであろう。本発明は、説明を目的として本出願に記載される各実施形態に限定されるべきものではない。本明細書と参照により本明細書に援用したいずれかの文書内での開示との間に不一致及び矛盾が存在する範囲において、本明細書が優先する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
B 0 1 F 17/02	(2006.01)	B 0 1 F 17/02
B 0 1 F 17/14	(2006.01)	B 0 1 F 17/14
B 0 1 F 17/00	(2006.01)	B 0 1 F 17/00

(72)発明者 チウ, ザイ ミン
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
 , スリーエム センター

(72)発明者 ゲラ, ミゲル エイ.
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
 , スリーエム センター

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特表平03-505347(JP,A)
 特開平11-181009(JP,A)
 特開平11-209548(JP,A)
 米国特許第04349650(US,A)
 国際公開第2009/151013(WO,A1)
 米国特許第03577266(US,A)
 特表2006-513303(JP,A)
 米国特許第03546186(US,A)
 中国特許出願公開第102024958(CN,A)
 特表2014-507387(JP,A)
 特表2014-504293(JP,A)
 特表2013-545877(JP,A)
 Journal of Fluorine Chemistry, 1997年, 82(1), p.13-19
 ECS Transactions, 2007年, 11(1), p.3-14
 Polymer Journal, 2009年, 41(2), p.95-104
 Langmuir, 2010年, 26(17), p.14308-14315
 Reactive Polymers, 1991年, 16(1), p.9-17

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 5 9 / 0 0
 B 0 1 F 1 7 / 0 0
 C 0 7 C 5 1 / 0 0
 C 0 7 C 3 0 3 / 0 0
 C 0 7 C 3 0 9 / 0 0
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)