

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-526912

(P2007-526912A)

(43) 公表日 平成19年9月20日(2007.9.20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO7C 303/40 (2006.01)	CO7C 303/40	4DO11
CO8F 20/24 (2006.01)	CO8F 20/24	4DO77
CO7C 311/09 (2006.01)	CO7C 311/09	4H003
CO7C 311/11 (2006.01)	CO7C 311/11	4H006
CO7C 311/24 (2006.01)	CO7C 311/24	4J038

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 179 頁) 最終頁に続く

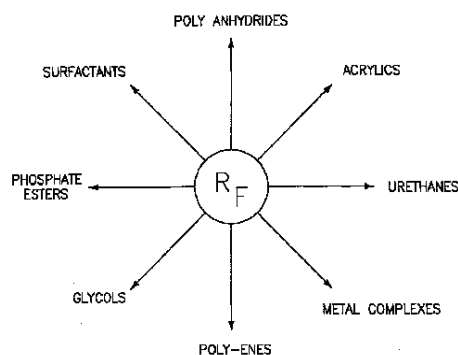
(21) 出願番号	特願2006-551579 (P2006-551579)	(71) 出願人	506179778 グレート・レークス・ケミカル・コーポレーション アメリカ合衆国 インディアナ州 47906, ウェスト・ラファイエット, グレート・レークス・ブルバード 1
(86) (22) 出願日	平成17年1月28日 (2005.1.28)	(74) 代理人	100083932 弁理士 廣江 武典
(85) 翻訳文提出日	平成18年9月28日 (2006.9.28)	(74) 代理人	100129698 弁理士 武川 隆宣
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/003138	(74) 代理人	100129676 弁理士 ▲高▼荒 新一
(87) 国際公開番号	W02005/074594	(74) 代理人	100135585 弁理士 西尾 務
(87) 国際公開日	平成17年8月18日 (2005.8.18)		
(31) 優先権主張番号	60/540, 612		
(32) 優先日	平成16年1月30日 (2004.1.30)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 製造方法並びにシステム、組成物、界面活性剤、モノマー単位、金属錯体、燐酸エステル、グリコール、水性皮膜形成フォーム、及びフォーム安定剤

(57) 【要約】

ハロゲン化合物の反応ステップ、化合物の脱ハロゲンステップ、アルコールの反応ステップ、オレフィンと飽和化合物の反応ステップ、2以上の -CF₃ 基を有する反応物を環状基を有する反応物と反応させるステップを含んだ製造方法並びにシステムが提供される。R_F - 中間生成物、R_F - 界面活性剤、R_F - モノマー、R_F - モノマー単位、R_F - 金属錯体、R_F - 燐酸エステル、R_F - グリコール、R_F - ウレタン、及び/またはR_F - フォーム安定剤等の R_F 組成物。R_F 部分は、2以上の -CF₃ 基、3以上の -CF₃ 基、及び/または2以上の -CF₃ 基と2以上の -CH₂ 基を含むことができる。R_F - 界面活性剤組成物を含んだ洗剤、乳化剤、塗料、接着剤、インク、湿潤剤、発泡剤、及び消泡剤が提供される。R_F - モノマー単位を含んだアクリル、樹脂、及びポリマーが提供される。以上の R_F - 組成物を有する基質を含んだ組成物が提供される。R_F - 界面活性剤及び/またはR_F - フォーム安定剤を含むことができる水性皮膜形成フォーム (“A F F F”) 処方物が提供される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$R_F - Q_S$ を含む界面活性剤組成物であって、

R_F は、2以上の部分を有するシステムの第1部分で Q_S よりも高い親和力を有しており、

Q_S は、前記システムの第2部分で R_F よりも高い親和力を有しており、

R_F は2以上の $-CF_3$ 基と2以上の水素を含んでいることを特徴とする組成物。

【請求項 2】

R_F は Q_S に対して疎水性であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

Q_S は R_F に対して親水性であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

10

【請求項 4】

R_F は疎水性であり、 Q_S は親水性であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】

R_F は1以上の $-CH_2$ 基を含むことを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 6】

R_F は1以上の環状基を含むことを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 7】

R_F は1以上の環状基を含むことを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 8】

環状基は芳香族基を含むことを特徴とする請求項 7 記載の組成物。

20

【請求項 9】

R_F は1以上の $(CF_3)_2CF$ 基を含むことを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 10】

R_F は3以上の CF_3 基を含むことを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 11】

R_F は2以上の $(CF_3)_2CF$ 基を含むことを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

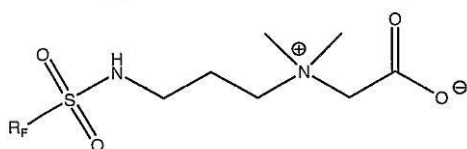
【請求項 12】

R_F は4以上の炭素を含んでおり、その1つは $-CH_2$ 基を含んでいることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

30

【請求項 13】

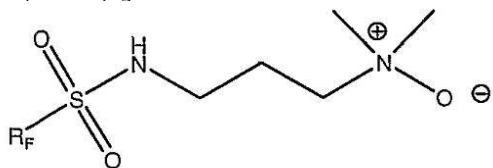
$R_F - Q_S$ は



であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 14】

$R_F - Q_S$ は

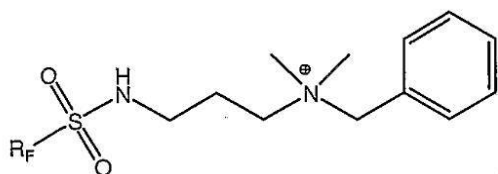


40

であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 15】

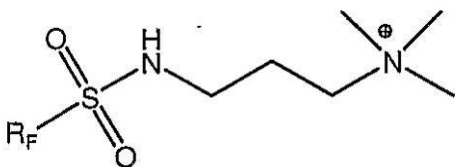
$R_F - Q_S$ は



であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 16】

$R_F - Q_S$ は

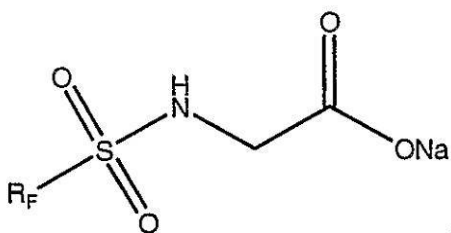


10

であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 17】

$R_F - Q_S$ は

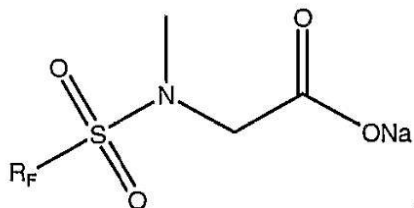


20

であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 18】

$R_F - Q_S$ は

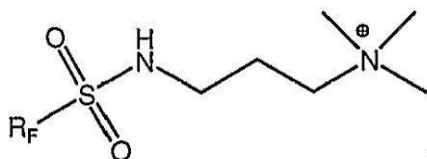


30

であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 19】

$R_F - Q_S$ は

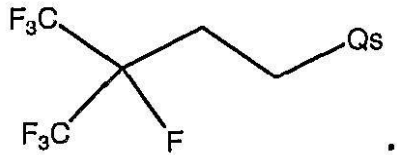


40

であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 20】

$R_F - Q_S$ は

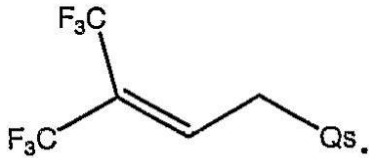


であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 2 1】

10

$R_F - Q_S$ は

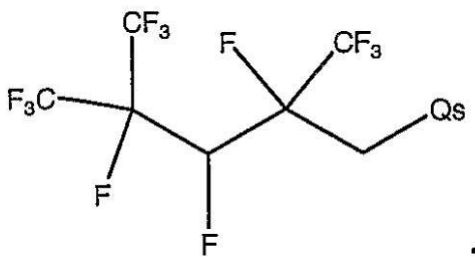


であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 2 2】

20

$R_F - Q_S$ は

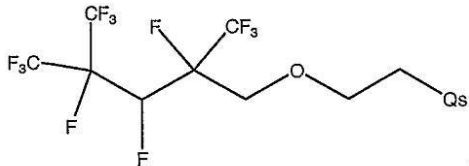


であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

30

【請求項 2 3】

$R_F - Q_S$ は

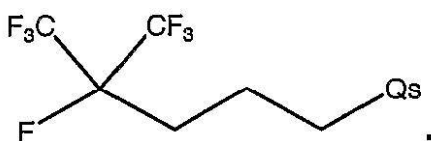


であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 2 4】

40

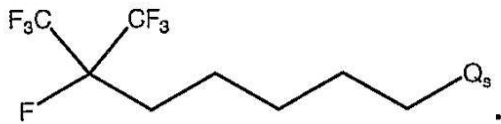
$R_F - Q_S$ は



であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

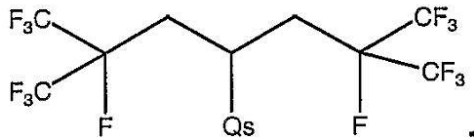
50

【請求項 25】

R_F - Q_S は

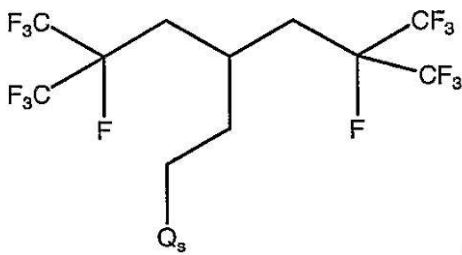
であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 26】

R_F - Q_S は

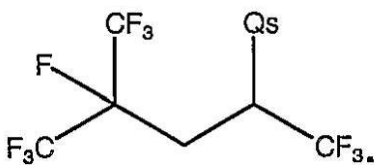
であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 27】

R_F - Q_S は

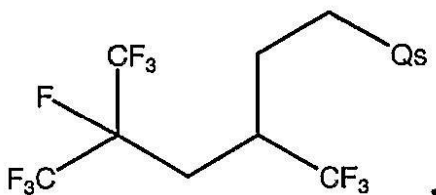
であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 28】

R_F - Q_S は

であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 29】

R_F - Q_S は

であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 30】

10

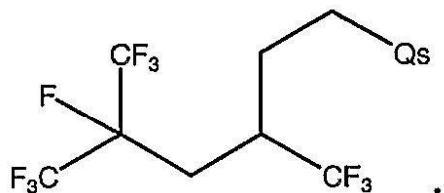
20

30

40

50

R_F - Q_S は

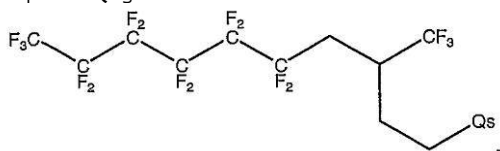


であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

10

【請求項 3 1】

R_F - Q_S は

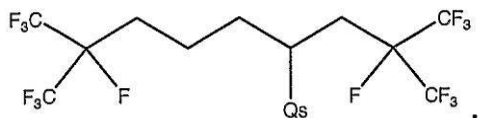


であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3 2】

R_F - Q_S は

20

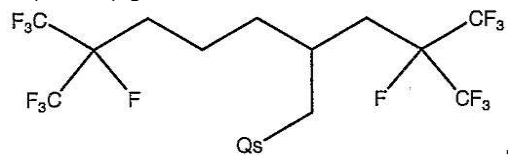


であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3 3】

R_F - Q_S は

30

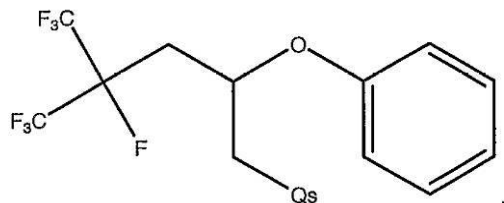


であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3 4】

R_F - Q_S は

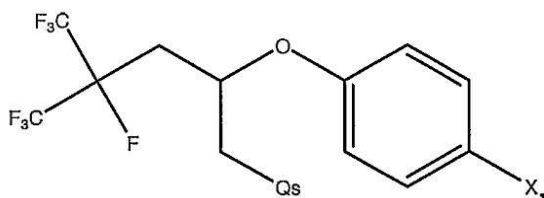
40



であることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3 5】

R_F - Q_S は



であり、Xはハロゲンであることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項36】

$R_F - Q_S$ を含む界面活性剤組成物を含んだ洗剤であって、

R_F は、2以上の部分を有するシステムの第1部分で Q_S よりも高い親和力を有しており 10

Q_S は、前記システムの第2部分で R_F よりも高い親和力を有しており、

R_F は2以上の $-CF_3$ 基と2以上の水素を含んでいることを特徴とする洗剤。

【請求項37】

$R_F - Q_S$ を含む界面活性剤組成物を含んだ乳化剤であって、

R_F は、2以上の部分を有するシステムの第1部分で Q_S よりも高い親和力を有して
ており、

Q_S は、前記システムの第2部分で R_F よりも高い親和力を有しており、

R_F は2以上の $-CF_3$ 基と2以上の水素を含んでいることを特徴とする乳化剤。

【請求項38】

$R_F - Q_S$ を含む界面活性剤組成物を含んだ塗料であって、

R_F は、2以上の部分を有するシステムの第1部分で Q_S よりも高い親和力を有し
ており、

Q_S は、前記システムの第2部分で R_F よりも高い親和力を有しており、

R_F は2以上の $-CF_3$ 基と2以上の水素を含んでいることを特徴とする塗料。 20

【請求項39】

$R_F - Q_S$ を含む界面活性剤組成物を含んだ接着剤であって、

R_F は、2以上の部分を有するシステムの第1部分で Q_S よりも高い親和力を有し
ており、

Q_S は、前記システムの第2部分で R_F よりも高い親和力を有しており、

R_F は2以上の $-CF_3$ 基と2以上の水素を含んでいることを特徴とする接着剤。 30

【請求項40】

$R_F - Q_S$ を含む界面活性剤組成物を含んだインクであって、

R_F は、2以上の部分を有するシステムの第1部分で Q_S よりも高い親和力を有し
ており、

Q_S は、前記システムの第2部分で R_F よりも高い親和力を有しており、

R_F は2以上の $-CF_3$ 基と2以上の水素を含んでいることを特徴とするインク。

【請求項41】

$R_F - Q_S$ を含む界面活性剤組成物を含んだ湿潤剤であって、

R_F は、2以上の部分を有するシステムの第1部分で Q_S よりも高い親和力を有し
ており、 40

Q_S は、前記システムの第2部分で R_F よりも高い親和力を有しており、

R_F は2以上の $-CF_3$ 基と2以上の水素を含んでいることを特徴とする湿潤剤。

【請求項42】

$R_F - Q_S$ を含む界面活性剤組成物を含んだ発泡剤であって、

R_F は、2以上の部分を有するシステムの第1部分で Q_S よりも高い親和力を有し
ており、

Q_S は、前記システムの第2部分で R_F よりも高い親和力を有しており、

R_F は2以上の $-CF_3$ 基と2以上の水素を含んでいることを特徴とする発泡剤。

【請求項43】

$R_F - Q_S$ を含む界面活性剤組成物を含んだ消泡剤であって、
 R_F は、2以上の部分を有するシステムの第1部分で Q_S よりも高い親和力を有しており、
 Q_S は、前記システムの第2部分で R_F よりも高い親和力を有しており、
 R_F は2以上の $-CF_3$ 基と2以上の水素を含んでいることを特徴とする消泡剤。

【請求項44】

1部が $R_F - Q_S$ 界面活性剤の R_F である、2以上の $-CF_3$ 基と2つの水素を含む第1化合物を提供するステップを含んでおり、

R_F は、2以上の部分を有するシステムの第1部分で Q_S よりも高い親和力を有しており、

10

Q_S は前記システムの第2部分で R_F よりも高い親和力を有しており、

R_F は2つの $-CF_3$ 基と2つの水素を含んでおり、

Q_S を R_F に追加して $R_F - Q_S$ 界面活性剤を生成するステップをさらに含んでいることを特徴とする生成方法。

【請求項45】

R_F は Q_S に対して疎水性であることを特徴とする請求項44記載の方法。

【請求項46】

Q_S は R_F に対して親水性であることを特徴とする請求項44記載の方法。

【請求項47】

R_F は疎水性であり、 Q_S は親水性であることを特徴とする請求項44記載の方法。

20

【請求項48】

R_F は1以上の $-CH_2$ 基を含んでいることを特徴とする請求項44記載の方法。

【請求項49】

R_F は1以上の環状基を含んでいることを特徴とする請求項44記載の方法。

【請求項50】

環状基は芳香族基を含んでいることを特徴とする請求項49記載の方法。

【請求項51】

R_F は1以上の $(CF_3)_2CF$ 基を含んでいることを特徴とする請求項44記載の方法。

【請求項52】

R_F は3以上の $-CF_3$ 基を含んでいることを特徴とする請求項44記載の方法。

30

【請求項53】

R_F は2以上の $(CF_3)_2CF$ 基を含んでいることを特徴とする請求項44記載の方法。

【請求項54】

R_F は4以上の炭素を含んでおり、その1つは $-CH_2$ 基を含んでいることを特徴とする請求項44記載の方法。

【請求項55】

2以上の部分を有するシステムの1部分の表面張力を変更する方法であって、 $R_F - Q_S$ を含む界面活性剤組成物を前記システムの1部に追加するステップを含んでおり、

40

R_F は、前記システムの1部で Q_S よりも高い親和力を有しており、

Q_S は、前記システムの別の部分で R_F よりも高い親和力を有しており、

R_F は2以上の $-CF_3$ 基と2以上の水素を含んでいることを特徴とする方法。

【請求項56】

R_F は Q_S に対して疎水性であることを特徴とする請求項55記載の方法。

【請求項57】

Q_S は R_F に対して親水性であることを特徴とする請求項55記載の方法。

【請求項58】

R_F は疎水性であり、 Q_S は親水性であることを特徴とする請求項55記載の方法。

【請求項59】

50

R_F は 1 以上の $-CH_2$ 基を含んでいることを特徴とする請求項 55 記載の方法。

【請求項 60】

R_F は 1 以上の環状基を含んでいることを特徴とする請求項 55 記載の方法。

【請求項 61】

環状基は芳香族基を含んでいることを特徴とする請求項 60 記載の方法。

【請求項 62】

R_F は 1 以上の $(CF_3)_2CF$ 基を含んでいることを特徴とする請求項 55 記載の方法。

【請求項 63】

R_F は 3 以上の $-CF_3$ 基を含んでいることを特徴とする請求項 55 記載の方法。

10

【請求項 64】

R_F は 2 以上の $(CF_3)_2CF$ 基を含んでいることを特徴とする請求項 55 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2004年1月30日に提出された、「フッ素官能基、フッ素組成物、フッ素組成物を製造する方法、および材料処理」と題される米国特許仮出願番号60/540,612号に対する優先権を主張し、その全体は、ここに参照して組込まれる。

20

【0002】

本発明は、ハロゲン化組成物、ハロゲン化組成物を製造する方法、およびさらに詳細には、フッ化物組成物、フッ化物組成物を製造する方法、およびフッ化物組成物で支持体を処理する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

例えば界面活性剤および重合体のような組成物は、組成物が、材料についての処理として使用されるとき、および組成物が、材料の性能を増強するために使用されるとき、組成物の性能に影響するフッ素を組込んだ。例えば、フッ化物官能基を組込む界面活性剤は、単独に、または水性膜形成発泡体(AFFF)のような配合物中のいずれかで、消火剤として使用されうる。ペルフルオロ-オクチル・スルホネート誘導体(PFOS)のような伝統的なフッ化界面活性剤は、線状ペルフッ化部分を有する。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

フッ素を組込む重合体は、材料を処理するために使用されてきた。典型的なフッ化処理としては、スコッチガード(Scotchguard)(登録商標)のような組成物が挙げられる。

【課題を解決するための手段】

【0005】

反応器が、ガラスを含む少なくとも1つの内側側壁を有すること；水の存在下で、ハロゲン化化合物を、アリル包含化合物と反応させて、ハロゲン化中間体を形成すること；異種ハロゲン化アルコールの一部を脱ハロゲン化して、ホモハロゲン化アルコールを形成すること、そして異種ハロゲン化アルコールは、少なくとも2つの $-CF_3$ 基、およびフッ素以外の少なくとも1つのハロゲンを含有する；アルコールを反応させて、アクリレートを形成すること、そしてアルコールは、少なくとも2つの $-CF_3$ 基および環状基を含む；オレフィン、飽和化合物と反応させて、飽和生成物を形成すること、そしてオレフィンは、少なくとも2つの $-CF_3$ 基を含み、飽和化合物は、少なくとも2つの他の $-CF_3$ 基を含み、そして飽和生成物は、オレフィンの $-CF_3$ 基および飽和化合物の $-CF_3$ 基の両方を含む；および/または少なくとも2つの $-CF_3$ 基を含む第一の反応体を、環

40

50

状基を含む第二の反応体と反応させて、2つの $-CF_3$ 基および環状基を含む化合物を含む化合物を形成することを含む生産方法およびシステムを提供する。

【0006】

R_F 中間体、 R_F 界面活性剤、 R_F モノマー、 R_F モノマー単位、 R_F 金属錯体、 R_F リン酸エステル、 R_F グリコール、 R_F ウレタン、および/または R_F 発泡安定化剤のような R_F 組成物。 R_F 部分は、少なくとも2つの $-CF_3$ 基、少なくとも3つの $-CF_3$ 基、および/または少なくとも2つの $-CF_3$ 基および少なくとも2つの $-CHF_2$ -基を含みうる。

【0007】

$R_F - Q_g$ のような R_F 界面活性剤組成物を提供し、そして R_F 部分は、 Q_g 以外の少なくとも2つの部分を有するシステムの第一の部分について大きな親和性を示し、そして Q_g は、 R_F 部分よりシステムの第二の部分について大きな親和性を示す。 R_F 界面活性剤組成物を含む洗剤、エマルジョン化剤、塗料、接着剤、インク、湿潤剤、発泡剤、および消泡剤を提供する。 10

【0008】

第一の化合物を供すること、そして第一の化合物は、少なくとも2つの $-CF_3$ 基および2つの水素を含み、そして第一の化合物の一部は、 R_F 界面活性剤の R_F 部分を表し、そして R_F 部分に、 Q_g 部分を付加して、 R_F 界面活性剤を形成することを含む生産方法を提供する。 R_F 界面活性剤を添加することを含む、少なくとも2つの部分を有するシステムの部分の表面張力を変える方法を提供する。 20

【0009】

R_F モノマー単位を含むアクリル酸樹脂および重合体を提供し、そして R_F 部分は、例えば、モノマー単位のペンダント基を含む。その上に R_F 組成物を有する支持体を含む組成物を提供する。

【0010】

R_F モノマーを供し、そして R_F モノマーを、別のモノマーと合わせて、オリゴマーを形成することを含みうる生産方法を提供する。典型的なオリゴマーは、 R_F モノマー単位を含みうる。

【0011】

金属およびリガンドを含みうる R_F 金属錯体を提供し、そしてリガンドは、 $R_F - Q_{M C}$ を含む。 $Q_{M C}$ 部分は、例えば錯体の金属と配位結合される。 30

【0012】

$R_F - Q_{P E}$ を含む R_F リン酸エステルを提供し、そして $Q_{P E}$ 部分は、エステルのリン含有部分を含む。

【0013】

$R_F - Q_h$ を含む R_F グリコールを提供し、そして Q_h は、グリコールの水酸部分を含む。

【0014】

$R_F - Q_U$ のような R_F ウレタンも提供し、そして Q_U 部分は、ウレタンの残りである。 40

【0015】

R_F 界面活性剤および/または R_F 発泡安定化剤を含みうる水性膜形成発泡体(「AFFF」)配合物を提供する。

【0016】

以下の付随の図面に関して実施態様を下に示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

典型的な R_F 組成物および生産システムが、図1-8に関して示される。図1に関して、典型的な R_F 組成物の全体図が示される。 R_F 組成物としては、それに限定されないが、 R_F 界面活性剤、 R_F モノマー、 R_F モノマー単位、 R_F 金属錯体、 R_F リン酸エステ 50

ル、 R_F グリコール、 R_F ウレタン、および、または R_F 発泡安定化剤が挙げられる。典型的な実施態様では、ポリ無水物、アクリル酸、ウレタン、金属錯体、ポリ-エン、および/またはリン酸エステルは、同様に R_F 部分を含みうる。

【0018】

R_F 組成物は、 R_F 部分および/または複数の R_F 部分を有する組成物を含む。 R_F 部分は、ペンダント基のような R_F 基および/または組成物の部分でありうる。 R_F 部分は、少なくとも2つの $-CF_3$ 基を含み得て、そして $-CF_3$ 基は、末端でありうる。 R_F 部分は、 $-CF_3$ 基、および $-CF_2-$ 基のようなフッ素を含有する別の基の両方も含みうる。典型的な実施態様では、 R_F 部分は、 $(CF_3)_2CF$ 基のような2未満か、または2に等しい $-CF_2-$ 基対、 $-CF_3$ 基の比を含みうる。 R_F 部分は、水素も含みうる。例えば、 R_F 部分は、 $(CF_3)_2CH-$ 基のような2つの $-CF_3$ 基および水素を含みうる。 R_F 部分は、他の実施態様で2つの $-CF_3$ 基および $-CH_2-$ 基も含みうる。 R_F 部分は、2つの $(CF_3)_2CF-$ 基のような少なくとも3つの $-CF_3$ 基を含みうる。典型的な実施態様では、 R_F 部分は、芳香族基のような環状基を含みうる。 R_F 部分は、少なくとも2つの $-CF_3$ 基および少なくとも4つの炭素を含み得て、そして例えば、4つの炭素の内の1つは、 $-CH_2-$ 基を含む。

10

【0019】

典型的な実装では、 R_F 組成物は、望ましい表面エネルギーを示すことが可能であり、それらがさらされる溶液の表面張力に影響すること、および/または材料が塗布および/または組込まれる材料の環境耐性に影響しうる。典型的な組成物は、それに限定されないが、その上に R_F 組成物を有する支持体、および/またはその中に R_F 組成物を有する液体が挙げられる。 R_F 部分を、重合体、アクリル酸モノマーおよび重合体、グリコール、フルオロ界面活性剤、および/または AF_3 配合物のような組成物に組み込みうる。これらの組成物は、分散剤として、または生地、紡糸、皮革、紙、プラスチック、被覆用材、木材、磁性粘土、並びに衣類、壁紙、紙袋、ダンボール箱、多孔性陶器；レンガ、石材、木材、コンクリート、セラミックス、タイル、ガラス、スタッコ、乾式壁、パーティクルボード（削片板）、チップボード、カーペット、掛け布（カーテン）、室内装飾用品、自動車、日よけ生地、および雨具のような建築材料のような支持体を処理するために使用しうる。 R_F 組成物は、 R_F 中間体から製造されうる。

20

【0020】

R_F 部分を、 R_F 組成物に組み込みうる、および/または R_F 中間体を介して、 R_F 組成物のための出発材料でありうる。典型的な R_F 中間体としては、上に示される R_F 部分、並びに、 R_F 部分を組成物に組込んで、 R_F 組成物を形成することに対処する少なくとも1つの官能部分が挙げられる。官能部分としては、例えば、ハロゲン（例えば、ヨウ素）、メルカプタン、チオシアネート、塩化スルホニル、酸、酸ハライド、水酸、シアノ、アセテート、アリル、エポキシド、アクリル酸エステル、エーテル、スルフェート、チオール、ホスフェート、および/またはアミンが挙げられる。組込みおよび/または反応なしに、 R_F 中間体としては、例えば、 R_F 金属錯体の R_F モノマーおよび/またはリガンドのような R_F 組成物が挙げられる。

30

【0021】

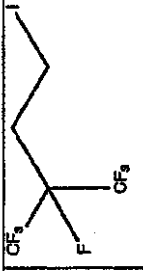
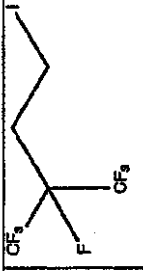
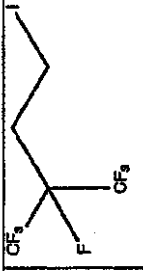



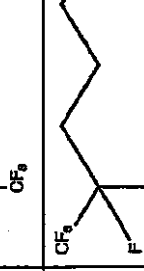
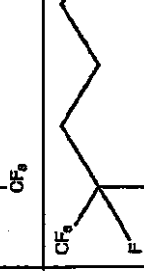
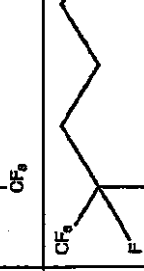
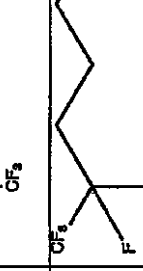
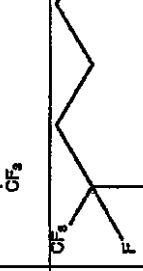
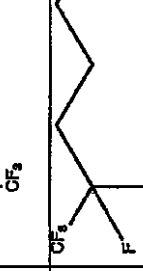
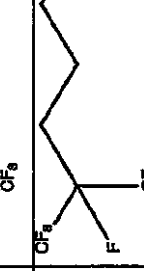
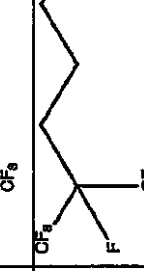
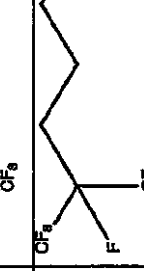
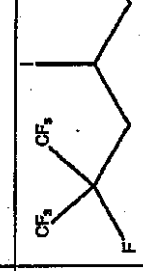
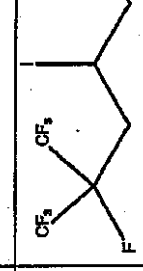
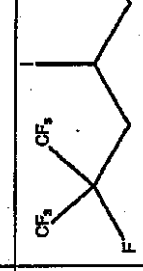
R_F 中間体は、 $R_F - Q_g$ を含むことができ、そして R_F は、 R_F 部分を表し、そして Q_g は、例えば官能部分を表し、および/または別の例として、元素の周期律表の元素を含む。典型的な実施態様では、 Q_g は、一部分ではなく、メチルおよび/またはメチレン基である。典型的な R_F 中間体としては、それに限定されないが、下の表1中のものが挙げられる。

40

【0022】

【表 1】

表 1 典型的な R_F 中間体

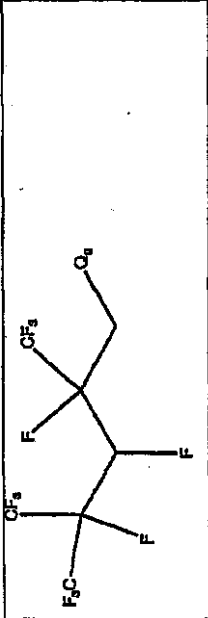
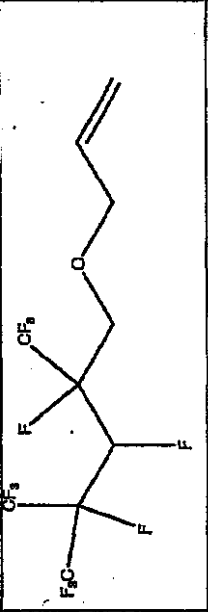
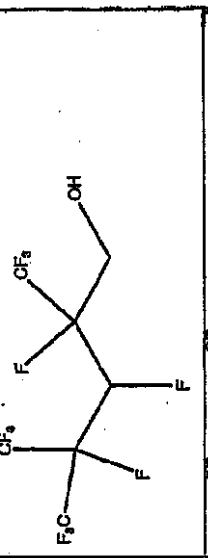
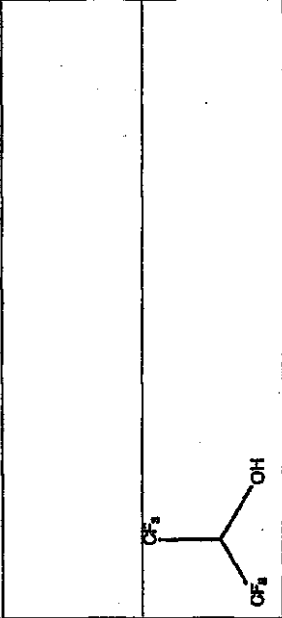
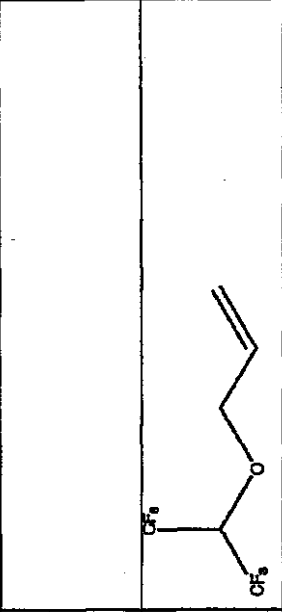
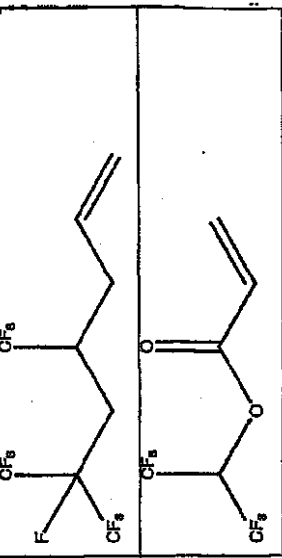
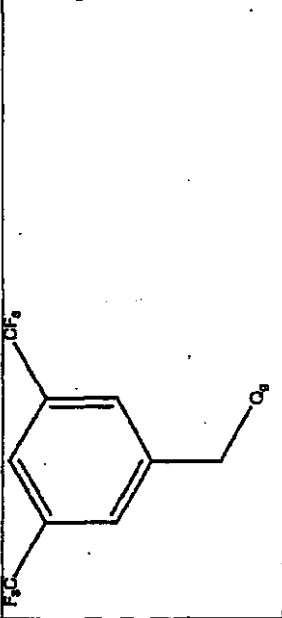
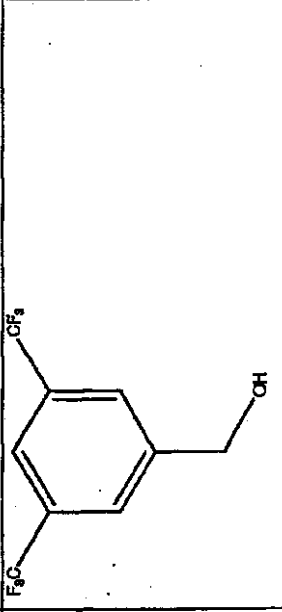
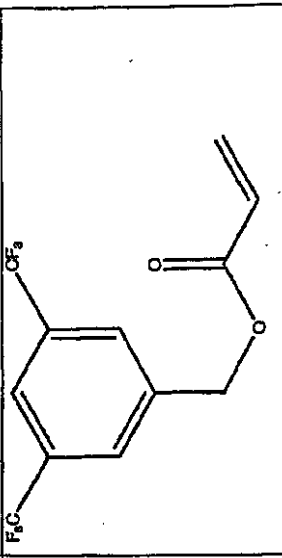



10

20

30

40

表 1 典型的な R_F 中間体

10

20

30

40

表1 典型的なR_F中間体

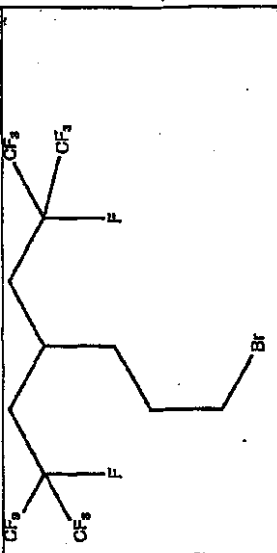
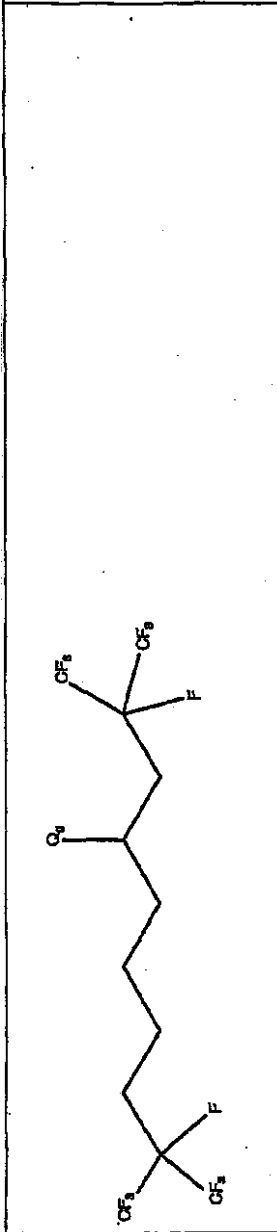
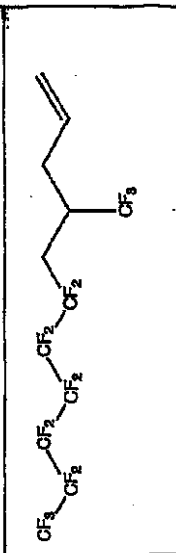
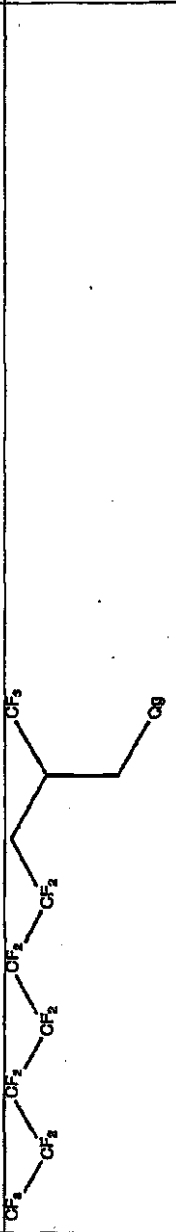
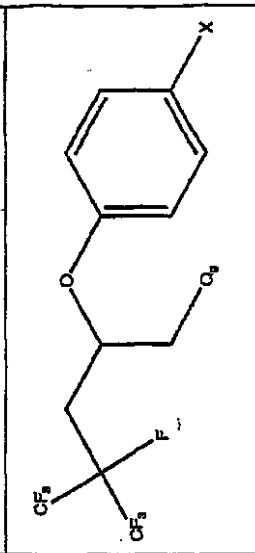
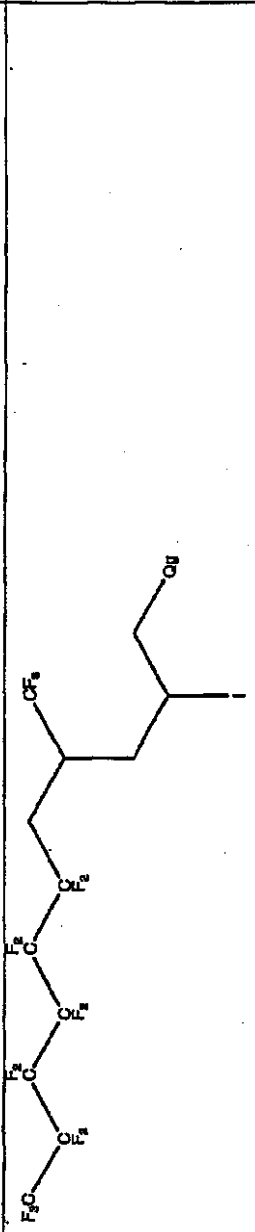
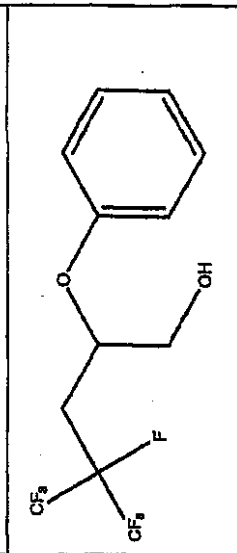
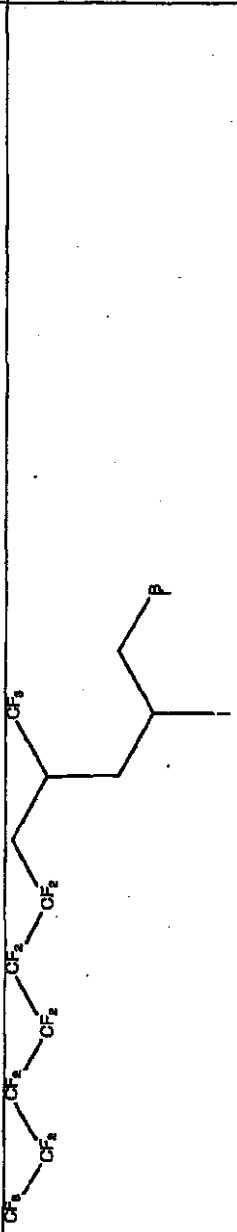
10

20

30

40

表 1 典型的なR_F中間体

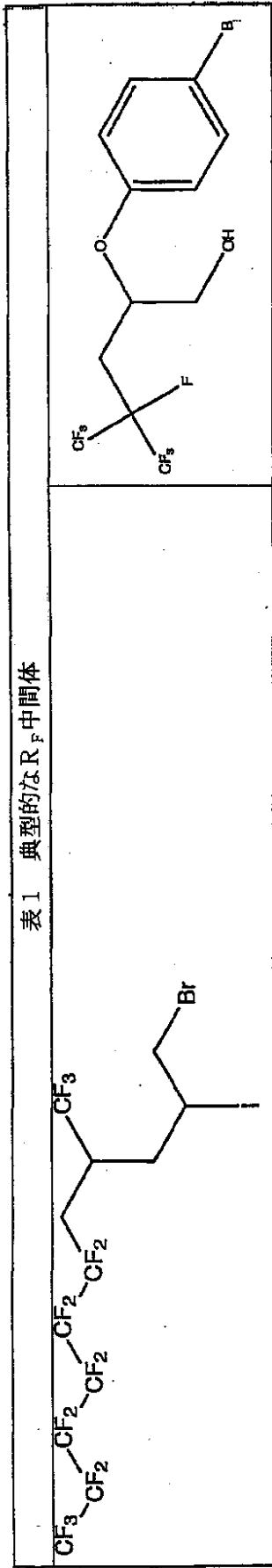
10

20

30

40

表 1 典型的な R_F 中間体



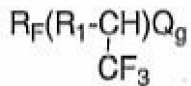
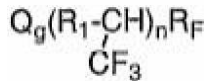
10

20

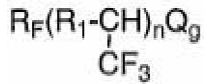
30

40

R_F 中間体は

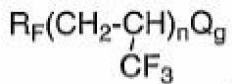


および / または



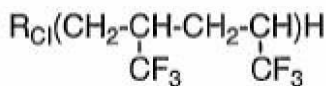
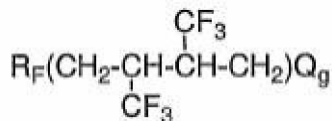
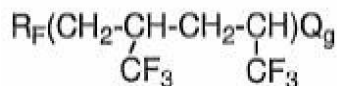
10

および



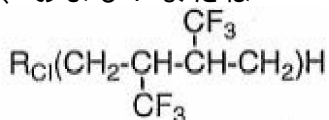
の一方または両方も含むことができ、そして R₁ は、例えば -CH₂- のような少なくとも 1 つの炭素原子を含む。典型的な実施態様では、n は、少なくとも 1 であり得て、そして他の実施態様では、n は、少なくとも 2 であり得て、そして R_F 中間体は

20



30

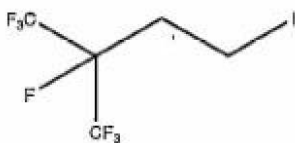
、および / または



の内の 1 つまたはそれより多くを含みうる。

【 0 0 2 4 】

R_F 中間体

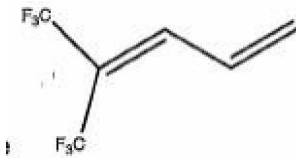


40

(4 - ヨード - 2 - (トリフルオロメチル) - 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロブタン) は、例えば、サウスカロライナ州 9 2 9 9 4 - 5 0 6 7、コロンビア、ピー・オー・ボックス 2 5 0 6 7 (P . O . B o x 2 5 0 6 7 , C o l u m b i a , S C 9 2 9 9 4 - 5 0 6 7) のマトリックス・サイエンティフィック (M a t r i x S c i e n t i f i c) で得ることができる。

50

【0025】

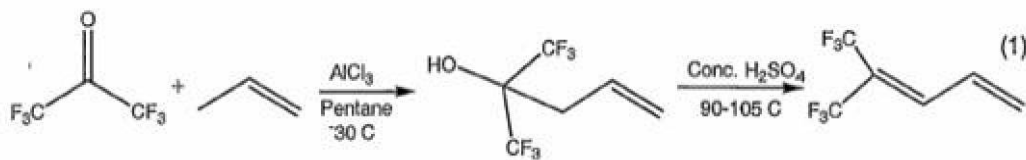
R_F 中間体

(1,1,1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-2,4-ペンタジエン)を、J. Org. Chem.、35巻、6号、1970年、2096-2099頁による典型的な態様で製造でき、そして参照してここに組込まれる。1,1,1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-2,4-ペンタジエンは、以下の例によっても製造されうる。

10

【0026】

1,1,1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-2,4-ペンタジエンを、下の略図(1)によって製造しうる。



20

ペンタン

濃 H₂SO₄

【0027】

上の略図(1)に関して、ペンタン(300 mL)を、500 mL 三つ首フラスコに入れ、そして-30より下に冷却しうる。ペンタンに、ヘキサフルオロアセトン(59グラム、0.36モル)、プロピレン(16.2グラム、0.38モル)、および無水3塩化アルミニウム(0.77g、0.006モル)を加えて、混合物を形成しうる。この混合物を攪拌し、そして温度を、3時間かけて、室温まで暖めさせうる。15%(重量/重量)水性HCl溶液(20 mL)を、混合物に添加でき、そして混合物を、H₂Oで三回洗浄しうる。洗浄後、水層を、傾瀉で除き、そして有機層(ペンタンおよびプロピレン)を、MgSO₄で乾燥させうる。残りのペンタンおよびプロピレンを、60で瞬間蒸発させて、54.4グラム(ガスクロマトグラフィーによって70%体積パーセント)の異性体1,1-ビス(トリフルオロメチル)-3-ペンタン-1-オールを得ることができ

30

【0028】

粗1,1-ビス(トリフルオロメチル)-3-ペンタン-1-オール(54グラム)を、250 mL 三つ首フラスコに入れ、そして125 mLの濃H₂SO₄を添加して、混合物を形成でき、そしてそれを、攪拌し、そして95(34と55の間で、混合物から、低沸点を示す化合物を分離する)までゆっくりと加熱しうる。生成した1,1,1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-2,4-ペンタジエン(15.6グラム、45.5%収率)を、70と74の間の気体として混合物から分離しうる。

40

【0029】

典型的なR_F中間体を、反応体2-ヨードヘプタフルオロプロパンから製造しうる。典型的な実施態様では、2-ヨードヘプタフルオロプロパンのようなハロゲン化化合物を、図2に関して製造しうる。図2に関して、アルキル反応体貯蔵器24に連結された反応器22、ハロゲン化剤貯蔵器26、およびハロゲン化化合物貯蔵器28を含むシステム20が描かれている。典型的な実施態様により、システム20は、アルキル反応体を、反応器22中で、アルキル化剤でハロゲン化して、ハロゲン化化合物を形成するために使用しうる。アルキル反応体貯蔵器24内のアルキル反応体は、フルオロ-オレフィン、例えばヘキサフルオロプロパンのようなオレフィンを含みうる。ハロゲン化剤貯蔵器26内のハロ

50

ゲン化剤は、 KF と I_2 、 KF と Br_2 のような塩と二原子ハロゲンの混合物、および例えばアンモニウム塩のような塩を含みうる。典型的な実施態様では、反応器22を、ガラスおよび/またはハステロイル(登録商標)Cのようなハステロイル(登録商標)に沿って配列しうる。別の実施態様によれば、管29は、貯蔵器24および26の内容物を、反応器22に供給し、および/または反応器22の内容物を、反応器28に供給するように配列されうる。管29は、ガラスおよび/またはハステロイル(登録商標)Cのようなハステロイル(登録商標)に沿って配列しうる。管29および反応器22の両方を、ガラスおよび/またはハステロイル(登録商標)Cのようなハステロイル(登録商標)に沿って配列しうる。

【0030】

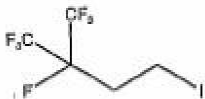
典型的な実施態様では、ハロゲン化剤を、例えばアセトニトリルおよび/またはジメチルホルムアミド(DMF)を含めた極性、非プロトン性溶媒のような反応体媒体と共に、反応器22に供給しうる。反応体媒体を、別の管(示されず)を通して、または貯蔵器26を通してハロゲン化剤と同時に、添加しうる。一緒にして、ハロゲン化剤および反応体媒体は、反応器22内で混合物を形成でき、そしてその反応器に、アルキル反応体を添加して、その剤、媒体および反応体を含む別の混合物を形成しうる。アルキル反応体を、この混合物内で反応させて、ハロゲン化化合物を形成させうる。典型的な実施態様では、反応体媒体は、アルキル反応体を混合物内で反応させる場合、液相内にありうる。混合物は、例えばアルキル反応体を反応させる場合、曝気もでき、そして混合物も加熱させうる。典型的な実施態様では、ヘキサフルオロプロパンを、そこに KF 、 I_2 、およびアセトニトリルを有する反応器22に供給し、そして反応器22の内容物の一部を、少なくとも約90、および/または約90から約135までに加熱して、2-ヨードヘプタフルオロプロパンを形成しうる。ヘキサフルオロプロパンも、約446kPaから929kPaまでである反応器22内の圧力で、そこに KF 、 I_2 、およびアセトニトリルを有する反応器22に供給して、2-ヨードヘプタフルオロプロパンを形成しうる。

【0031】

ハロゲン化化合物を、管29を介して反応器22から貯蔵器28に取出しうる。典型的な実施態様では、貯蔵器28と反応器22の間の管29は、コンデンサー(示されず)を含みうる。反応器22内に形成されるハロゲン化化合物の一部を、気体に転換でき、その気体を、コンデンサーに移動でき、そのコンデンサーは、気体を液体に戻し、そして液体を、コンデンサーから取出し、そして貯蔵器28に移動できる。典型的な実施態様では、コンデンサーを含むように配列されるべき、反応器22と28との間の管29は、蒸留装置と称されうる。上に示される2-ヨードヘプタフルオロプロパンのようなハロゲン化化合物は、2-ヨードヘプタフルオロプロパンの少なくとも一部を、少なくとも約40まで加熱することによって、反応器22から取出されうる。

【0032】

上に示される典型的なハロゲン化化合物は、



(1, 1, 1, 2-テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-4-ヨードブタン)のような R_F 中間体を製造するために使用されうる。例えば、そして例のためにのみ、105.14グラムの、2-ヨードヘプタフルオロプロパンおよび10グラムのエチレンを、800mLパーの反応器に添加しうる。反応器を、約180まで、約6時間加熱しうる。その後、反応器を冷却し、そして内容物の一部を取出して、約86%純度(ガスクロマトグラフィーにより測定されるとおり)である約105.99グラムの R_F 中間体1, 1, 1, 2-テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-4-ヨードブタンを得ることができる。1, 1, 1, 2-テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-4-ヨード

10

20

30

40

50

ドブタンを、56 / 96トルでも蒸留しうる。1, 1, 1, 2 - テトラフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) - 4 - ヨードブタンは、マトリックス・サイエンティフィック (カタログ番号 1104) から購入しうる。

【0033】

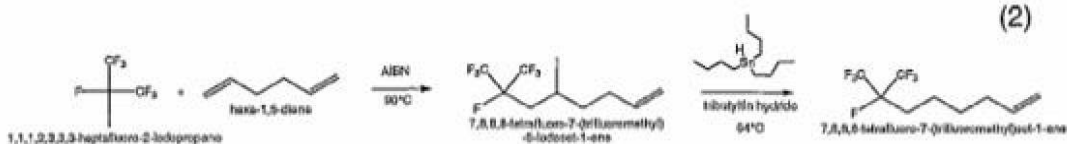
ハロゲン化合物も、異種ハロゲン化中間体 7, 8, 8, 8 - テトラフルオロ - 7 (トリフルオロメチル) - 5 - ヨードオクト - 1 - エンのような R_F 中間体を製造するために使用しうる。下の略図 (2) によって、R_F 中間体を製造し、そしてその後、脱ハロゲン化して、別の R_F 中間体を形成しうる。

【0034】

トランス - 1, 6 - ジエン

水素化テトラブチルチン

10



1, 1, 1, 2, 2, 2, 2 - 7, 8, 8, 8 - テトラフルオロ - 7 - (トリフルオロメチル)

ヘプタフルオロ - 2 - ヨードプロパン - 5 - ヨードオクチル - 1 - エン

7, 8, 8, 8 - テトラフルオロ - 7 - (トリフルオロメチル) - オクト - 1 - エン

【0035】

20

上の略図 (2) に関して、2 - ヨードヘプタフルオロプロパン (231.3 グラム、0.782 モル)、1, 5 - ヘキサジエン (126.6 g、0.767 モル)、および 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) (13.6 g、0.083 モル) は、破断ディスク、熱電対、加熱器群、電子温度調節装置、針弁を有する浸漬管、針弁を有する排気管、圧力ゲージ、および曝気装置を具備した清潔でそして乾燥した 750 mL ステンレス鋼オートクレーブ装置と一緒にかけられうる。その後、装置を封鎖し、そして発熱が観察されうる場合には、ゆっくりと約 60 に加熱でき、そしてゆっくりと温度を、約 80 まで上昇させうる。装置内容物を、約 72 時間、80 で維持させ、そして約 337 g の粗材料を得ることができる。内容物を、真空で蒸留 (53 / 5.0 トル) して、約 125 g の 99.6% 体積パーセント純度 (ガスクロマトグラフィーにより) の R_F 中間体 7, 8, 8, 8 - テトラフルオロ - 7 (トリフルオロメチル) - 5 - ヨードオクト - 1 - エンを得ることができる (m/z 377.3 (M⁺), 251 (M⁺ - 1)), IR スペクトル: (w) 3082 cm⁻¹ でのオレフィン性 C - H 伸縮、(w) 1643 cm⁻¹ での C = H 伸縮、および 729、1149、1224、および 1293 cm⁻¹ でのフィンガープリントバンド、¹H NMR、¹⁹F NMR、¹³C NMR、同様に、高解像 MS を利用して、7, 8, 8, 8 - テトラフルオロ - 7 - (トリフルオロメチル) - 5 - ヨードオクト - 1 - エンを測定しうる。

30

【0036】

さらに、上の略図 (2) に関して、7, 8, 8, 8 - テトラフルオロ - 7 - (トリフルオロメチル) - 5 - ヨードオクト - 1 - エン (36.1 グラム、0.095 モル) を、還流コンデンサー、加熱マントル、熱電対、電子加熱制御装置、および曝気装置を具備した 100 mL 三つ首丸底フラスコに添加し、そして 75 まで加熱しうる。水素化トリブチルチン (34.6 グラム、0.119 モル) を、3 時間かけて添加漏斗を通して、滴下で添加して、混合物を形成しうる。発熱が、添加の間じゅう観察されうる。混合物を、真空蒸留 (25 / 5.0 トル) して、15.6 グラムの R_F 中間体 7, 8, 8, 8 - テトラフルオロ - 7 - (トリフルオロメチル) オクト - 1 - エンを、約 99.8% 体積パーセント純度 (ガスクロマトグラフィーによって) を示す透明液体として、および 5.5 g の低純度 7, 8, 8, 8 - テトラフルオロ - 7 - (トリフルオロメチル) オクト - 1 - エンを得ることができる。(m/z 252 (M⁺), 183 (M⁺ - CF₃), 69 (M⁺ - C₈H₁₁F₄), 55 (M⁺ - C₅H₄F₇)); IR: (w) 3087 cm⁻¹

40

50

でのオレフィン性 C - H 伸縮、 $(w) 1644 \text{ cm}^{-1}$ での C = C 伸縮、および 720、1135、1223、および 1315 cm^{-1} でのフィンガープリントバンド、 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、300 MHz) 1.40 - 1.50 (m、2H)、1.54 - 1.65 (m、2H)、1.95 - 2.14 (m、2H)、4.95 - 5.06 (m、2H)、5.72 - 5.85 (ddt、 $J = 17.1$ 、 10.2 、 6.7 、1H)； $^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3 、 CFCl_3 、282 MHz) -76.57 (d、 $J = 7.9$ 、7F)、-183.2 (m、 ^1F)。

【0037】

図3に関して、ハロゲン化化合物貯蔵器33から、上に示される2-ヨードヘプタフルオロプロパンのようなハロゲン化化合物を受取るように配列される反応器32を含むシステム30が描かれている。ハロゲン化化合物は、例えば、少なくとも2つの CF_3 -基；少なくとも1つの $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$ -基；および/または少なくとも2つの CF_3 -基およびフッ素以外のハロゲンも含みうる。反応器32は、アリル包含化合物貯蔵器34からアリル包含化合物を、そして水貯蔵器35から水を受取るようにも配列されうる。アリル包含化合物は、例えば、アリルアセテートのようなエステルを含みうる。アリル包含化合物は、別の例としてアリルアルコールのようなアルコールも包含しうる。

10

【0038】

反応器32は、水の存在下で、ハロゲン化化合物を、アリル包含化合物と反応するように配列されて、 R_F 中間体を形成し、そして R_F 中間体を、中間体貯蔵器36に供給しうる。ハロゲン化化合物、アリル包含化合物および水を、反応器32で合わせて、混合物を形成しうる。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ のような塩を水に添加して、例えば、混合物形成の前に、水溶液を形成しうる。塩は、溶液の30% (重量/重量) 程度に多くてよい。

20

【0039】

ハロゲン化化合物が、2-ヨードヘプタフルオロプロパンを含み；アリル包含化合物が、アリルアセテートを包含し；そして水溶液が、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ を含む典型的な実施態様では、 R_F 中間体は、4, 5, 5, 5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)-2-ヨードペンチルアセテートを含みうる。溶液の存在下で2-ヨードヘプタフルオロプロパンをアクリルアセテートと反応させることは、反応器32内の混合物の少なくとも一部を、少なくとも約80 まで、約65 から約100 まで、および/または約80 から約90 まで加熱することを含みうる。

30

【0040】

ハロゲン化化合物が、2-ヨードヘプタフルオロプロパンを含み；アリル包含化合物が、アリルアルコールを包含し；そして水溶液が、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ を含む別の典型的な実施態様では、 R_F 中間体は、4, 5, 5, 5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)-2-ヨードペンタ-1-オールを含みうる。溶液の存在下で、2-ヨードヘプタフルオロプロパンを、アリルアルコールと反応させることは、反応器32内の混合物の少なくとも一部を、少なくとも約80 まで、約65 から約100 まで、および/または約80 から約90 まで加熱することを含みうる。

【0041】

開始剤も、反応器32に供給して、アリル包含化合物とのハロゲン化化合物の反応を促進しうる。典型的な開始剤としては、AIBNが挙げられる。反応器32は、約0.01% (重量/重量) から約10% (重量/重量) まで、および/または約0.1% (重量/重量) から5% (重量/重量) までの開始剤を含みうる。

40

【0042】

典型的な実施態様により、 R_F 中間体を、反応器32内での形成により、中間体貯蔵器36に供給しうる。 R_F 中間体を供給することは、反応器の残りの内容物から R_F 中間体を分離する方法を含み得て、それらの内容物は、反応体および/または副産物を含む。 R_F 中間体を、貯蔵器36に供給する典型的な方法としては、液体/液体分離および/または蒸留が挙げられうる。

【0043】

50

上で形成された R_F 中間体を反応させて、別の R_F 中間体を含む別の中間体も形成しうる。例えば、中間体の一部は、不飽和化して、ハロゲン化オレフィンを含む R_F 中間体を形成しうる。典型的な実施態様では、中間体を不飽和化することは、中間体を、還元剤にさらすことを包含しうる。還元剤としては、例えば、Zn および / または Zn とジエチレングリコールの混合物が挙げられる。1つの実施態様により、 R_F 中間体 4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンチルアセテートを、不飽和化して、 R_F 中間体 4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペント - 1 - エンを形成する可能性がある。 R_F 中間体 4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンチルアセテートを、例えば、Zn とジエチレングリコールの混合物と合わせて、別の混合物を形成でき、そしてその他の混合物を、少なくとも約 120 に加熱して、 R_F 中間体 4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペント - 1 - エンを形成しうる。別の例としては、 R_F 中間体 4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンタン - 1 - オールを反応させて、Zn とジエチレングリコールの混合物のような還元剤の存在下で、 R_F 中間体 4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペント - 1 - エンを形成しうる。

10

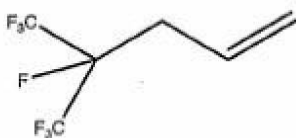
【0044】

別の実施態様によって、還元剤としては、 $POCl_3$ 、ピリジン、および / または $POCl_3$ とピリジンの混合物が挙げられる。例えば、 R_F 中間体 4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンタン - 1 - オールを反応させて、 $POCl_3$ とピリジンの混合物の存在下で、 R_F 中間体 4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペント - 1 - エンを形成しうる。この反応は、例えば約 0 から約 5 までの間の混合物の温度を維持しつつ行われうる。

20

【0045】

R_F 中間体



30

(4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペント - 1 - エン) も、G. Gambarettoら、Journal of Fluorine Chemistry、5892 (2003年) 1 - 7頁、「Synthesis and Characterization of a New Class of Perfluorinated Alkanes; Tetrakis(perfluoroalkyl)alkane」およびKneillらに対する米国特許第3, 843, 735号による典型的な態様で製造でき、そしてその両方は、参照してここに組込まれる。4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペント - 1 - エンも、例えば下の略図(3)によって製造しうる。

1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 2 - ヨードプロパン
アシルアセテート

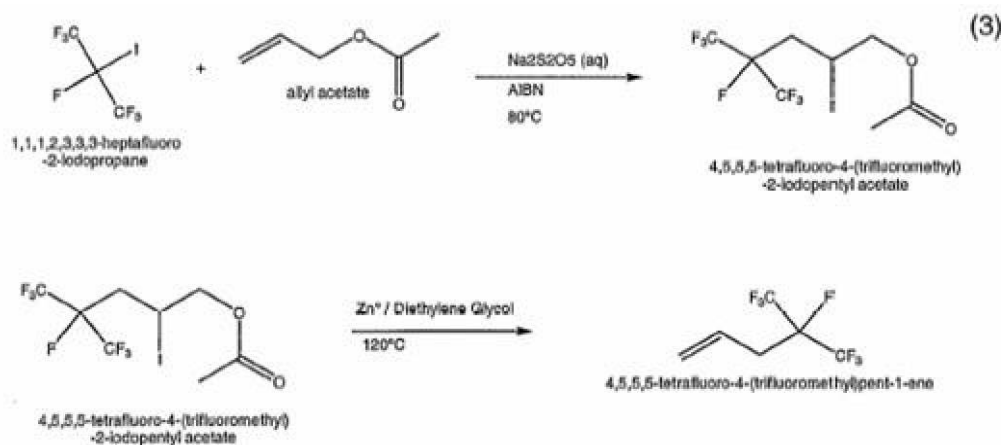
40

$Na_2S_2O_5$ (水性)

AIBN (アゾビスイソブチロニトリル)

80

4, 8, 8, 8 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンチルアセテート



10

4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンチルアセテート

Zn⁺ / ジエチレングリコール

120

4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペント - 1 - エン

【0046】

20

上の略図(3)に関して、AIBN(9.2g、0.06モル)1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロ-2-ヨードプロパン(1651g、5.6モル)、および293gの30%(重量/重量)水性Na₂S₂O₅を、2L圧力反応器に入れて、混合物を形成しうる。反応器を密閉し、そして自然発生圧下で80まで加熱しうる。酢酸アリル(587g、5.9モル)を、この混合物に添加でき、そしてその混合物を、さらに4時間攪拌しうる。攪拌後、有機層を観察、取出し、H₂Oで二回洗浄し、そしてMgSO₄で乾燥させて、2212gの94%(ガスクロマトグラフィーによる体積パーセント)R_F中間体4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)-2-ヨードペンチルアセテートを得ることができる。

【0047】

30

ジエチレングリコール(2944g)および亜鉛粉(1330g)を、簡便な蒸留装置を備えた5Lの5首フラスコに入れて、混合物を形成しうる。この混合物を攪拌し、120に加熱し、そして4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)-2-ヨードペンチルアセテート(4149g)を、ゆっくりと添加しうる。4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)-2-ヨードペンチルアセテートを添加するとき、R_F中間体4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペント-1-エン(2075グラム)を、瞬間抜き取りし、そして1L氷トラップに収集しうる。氷トラップの内容物を、蒸留して、4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペント-1-エンを>99.5%(ガスクロマトグラフィーによる体積パーセント)(沸点54)で得ることができる。

40

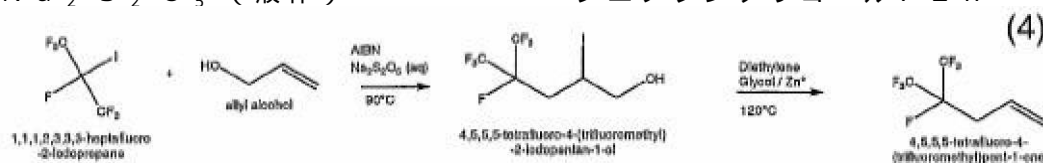
【0048】

R_F中間体4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペント-1-エンを、下の略図(4)によっても製造しうる。

AIBN(アゾビスイソブチロニトリル)

Na₂S₂O₅(液体)

ジエチレングリコール / Zn²⁺



50

1, 1, 1, 2, 3, 3, アリルアルコール 4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 -
 -
 3 - ヘプタフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヨード
 ヨードプロパン ペンタン - 1 - オール
 4, 5, 5, 5 -
 テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペント - 1 - エン

【0049】

上の略図(4)に関して、約10.3グラムの2-ヨードヘプタフルオロプロパンを、ガラス製圧力管に加える。管を、隔壁で密閉し、約75 に加熱し、そして1.9Lの30% (重量/重量) 水性Na₂S₂O₅を、隔壁を通してシリンジを介してその管に添加して、管内に混合物を形成しうる。混合物を、約80 に加熱し、そして0.07グラムのAIBNを、アリルアルコールに溶解して、溶液を形成させうる。この溶液を、隔壁を通して管にゆっくりと添加して、別の混合物を形成しうる。この他の混合物を、曝気し、そして3時間、約80 の温度に維持しうる。その後、混合物を冷却し、そして11.2グラムの4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンタン - 1 - オールを、分離により有機層として取出しうる。R_F 中間体4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンタン - 1 - オールは、93% (ガスクロマトグラフィーによる体積パーセント) 程度を示しうる。

【0050】

約11gのR_F 中間体4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンタン - 1 - オールを、ガラス圧力管に添加し、そして約13グラムの30% (重量/重量) 酢酸水溶液を、他の管に添加して、混合物を形成しうる。混合物を、約80 まで加熱し、そして4グラムの粉末亜鉛を、固形添加システムを通して、ゆっくりと添加しうる。混合液を、さらに2時間攪拌させてから、冷却し、そして2mLの1.5N HClを添加して混合物を層分離させうる。有機層を、傾瀉で取出して、3グラムのR_F 中間体4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペンタン - 1 - エンを得ることができ、そしてそれは、75.14% (ガスクロマトグラフィーによる体積パーセント) でありうる。

【0051】

別の例として、約254グラムのジエチレングリコールおよび127.5グラムのZn粉を、ディーンスターク (Dean-Stark) 装置、熱量計、および浸漬管を具備した1000mL三つ首丸底フラスコに添加して、混合物を形成しうる。攪拌しながら、混合物を、120 に加熱し、そして約213.81グラムのR_F 中間体4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンタン - 1 - オールを、ゆっくりと表面下でポンプで、混合液中に汲み上げうる。約111.4グラムのR_F 中間体4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペンタン - 1 - エンが収集され、そしてそれは、88% (ガスクロマトグラフィーによる体積パーセント) でありうる。

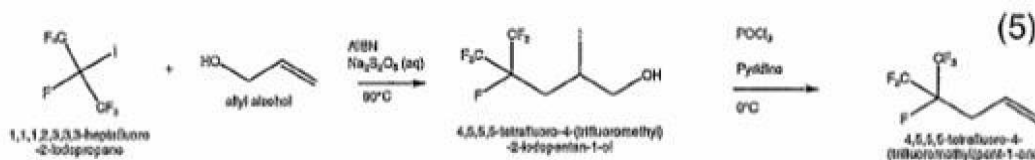
【0052】

R_F 中間体4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペント - 1 - エンは、下の略図(5)によって製造しうる。

AIBN (アゾビスイソブチロニトリル)

Na₂S₂O₅ (液体)

ピリジン



10

20

30

40

50

1, 1, 1, 2, 3, アリルアルコール
 3, 3 - ヘプタフルオロ
 - 2 - ヨードプロパン

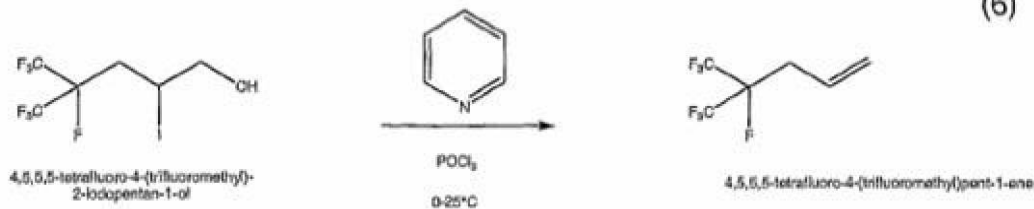
4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ -

4 - (トリフルオロメチル) - 2 -
 ヨードペンタン - 1 - オール

4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペント - 1 - エン

【0053】

上の略図(5)に関して、 R_F 中間体 4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンタン - 1 - オールを、上に示されるとおり製造し、そして下の略図(6)により変換せうる。 10



4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル)
 - 2 - ヨードペンタン - 1 - オール

4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペント - 1 - エン

20

【0054】

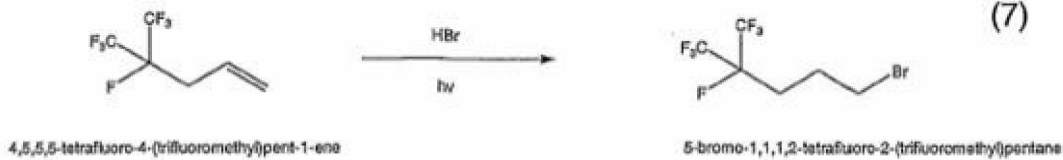
上の略図(6)に関して、4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンタン - 1 - オール (11.42 g、0.032 モル) およびピリジン (84.17 g、1.06 モル) を、熱電対、磁性攪拌棒、加熱マントルおよびリン含有オキシクロリド (2.23 g、0.015 モル) を含有する 50 mL 均圧添加漏斗を具備した 250 mL 二首丸底フラスコに添加して、混合物を形成しうる。混合物を、0 - 5 の間に冷却し、そして $POCl_3$ を、25 分間かけて滴下で添加しうる。黄色から暗赤色までの反応混合物の色の変化が観察され得て、そして発熱が観察されうる。混合物を、室温まで加温させ、そしてその後一夜維持しうる。混合物の一部を引抜き、 H_2O で洗浄し、そして $MgSO_4$ 上で乾燥させ、その後、ガスクロマトグラフィーおよび / またはガスクロマトグラフィー / 質量スペクトルによって分析しうる。 30

【0055】

ガスクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー / 質量分光測定法および 1H NMR を利用して、4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペント - 1 - エンを測定しうる。

【0056】

R_F 中間体 4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペント - 1 - エンを、同様に他の R_F 中間体を製造するために使用しうる。例えば、そして例としてのみ、下の略図(7)によって、4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペント - 1 - エンをハロゲン化して、 R_F 中間体 5 - ブロモ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) ペンタンのような、少なくとも 2 つの CF_3 基およびフッ素以外のハロゲンを含む R_F 中間体を形成しうる。 40



4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 -

(トリフルオロメチル) ペント - 1 - エン

5 - ブロモ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) ペンタン

10

【0057】

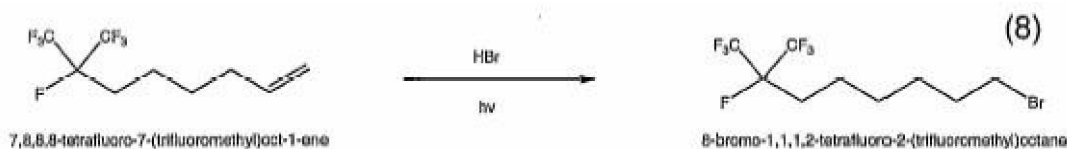
上の略図(7)に関して、約45g(0.214モル)の4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペンタ-1-エンを、50mL自動シリンジにかけ、そしてクライセンのアダプターを介して石英管に供給される前に、加熱コイル(c o i l l)中で蒸発させ、そして10%(重量/重量)KOH溶液を含有するHBrスクラバーを具備した250mL二首丸底フラスコに終結させる。石英管は、内部の熱電対およびドライアイスおよびアセトン還流コンデンサーを具備でき、そして紫外線(254nm)カールセルによって囲まれうる。4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペンタ-1-エン添加と同時に、無水HBrを、同じクライセン・アダプターを通して、調節タンクから石英管に供給しうる。HBrおよび4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペンタ-1-エンについての供給速度を、それぞれ、39.3g/時間および13.4g/時間に設定しうる。約53.94g(0.19モル)の生成物を収集し、そしてNaHCO₃で洗浄し、その後H₂Oで洗浄し、分子シーブ上で乾燥させうる。生成物のサンプルを、ガスクロマトグラフィー/質量分光測定法解析のために採取しうる(m/z 290.8(M⁺), 209.0(M⁺-HBr), 189.1(M⁺-101.9))。 20

20

【0058】

別の例としては、上に示されるとおり製造されたR_F中間体7,8,8,8-テトラフルオロ-7-(トリフルオロメチル)オクタ-1-エンは、例えば、下の略図(8)により8-ブロモ-1,1,1,2-テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)オクタン 30

30



7, 8, 8, 8 - テトラフルオロ - 7 -

(トリフルオロメチル) オクト - 1 - エン

8 - ブロモ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) オクタン

40

【0059】

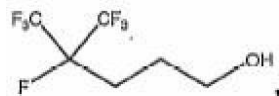
上の略図(8)に関して、22.5センチメートル(9インチ)のペン-レイ(登録商標)Hgランプ、圧力ゲージ、曝気装置、および浸漬管を具備した250mL圧力管に、67.06グラム(0.266モル)のR_F中間体7,8,8,8-テトラフルオロ-7-(トリフルオロメチル)オクタ-1-エンを添加しうる。管を密閉し、気体様無水HBrを、そのシステムに通気でき、そして圧力は、約184kPaに維持されうる。管を、3時間照射し、そして管内の混合物を、NaHCO₃で洗浄し、その後水で二回洗浄し、そして分子シーブ上で乾燥させて、約68.89グラム(0.21モル)のR_F中間体8-ブロモ-1,1,1,2-テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)オクタンを得 50

50

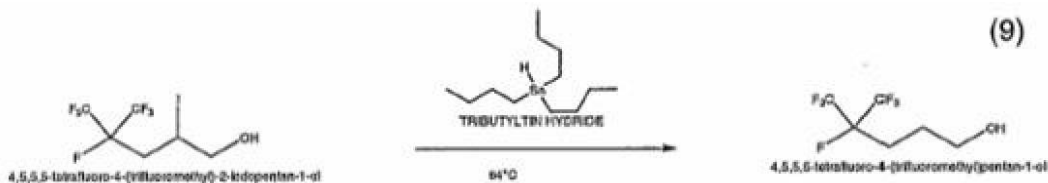
ることができる。

【0060】

アルコール官能性を示す R_F 中間体を、出発材料として使用して、別の R_F 中間体を生成しうる。例えば、そして例のためにのみ、上に示される R_F 中間体 4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンタン - 1 - オールの一部を、脱ハロ水素化しうる。例えば、少なくとも2つの CF_3 - 基、およびフッ素以外のハロゲンを含むヘテロハロゲン化合物 4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンタン - 1 - オールのような R_F 中間体を、脱ハロ水素化して、ホモハロゲン化アルコールを形成しうる。脱ハロ水素化は、例えば、中間体を水素化トリブチルチンにさらすことを含みうる。典型的な実施態様によって、 R_F 中間体としては、4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンタン - 1 - オールが挙げられ、そしてアルコールとしては、例えば、下の略図 (9) による



が挙げられうる。



4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 -
(トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンタン
- 1 - オール

水素化トリブチルチン

4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペンタン - 1 - オール

【0061】

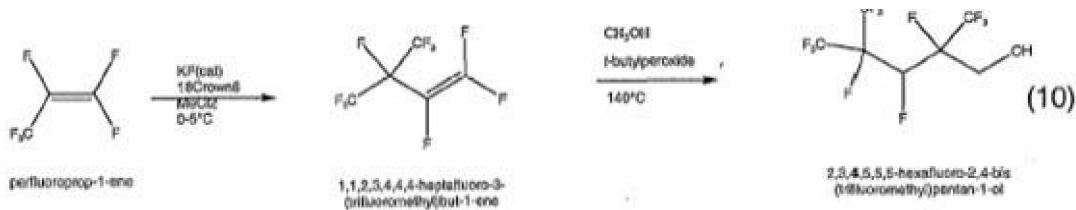
上の略図 (9) に関して、500 mL 二首丸底フラスコを、熱電対、曝気装置、および加熱マントルを具備しうる。約 212.1 g (0.599 モル) の 4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 (トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンタン - 1 - オール (212.1 g、0.599 モル) を、フラスコに添加し、そして約 60 から 70 までに加熱しうる。100 mL 均圧添加漏斗から、約 196.4 g (0.675 モル) 水素化トリブチルチンを、4 時間かけて滴下で添加し、続いて 2 時間かけた継続加熱および攪拌をしうる。 R_F 中間体 4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペンタン - 1 - オールを、真空蒸留を通して得て、そしてガスクロマトグラフィー / 質量分光測定法 (m/z 228 (M^+)、211 ($M^+ - OH$)、159 ($M^+ - CF_3$)) により立証されうる。

【0062】

さらに別の R_F 中間体、例えば 2, 3, 4, 5, 5, 5 - ヘキサフルオロ - 2, 4 - ビス (トリフルオロメチル) ペンタノールは、下の略図 (10) に示され、そして参照してここに組込まれる米国特許番号第 3, 467, 247 号で詳説される手段により製造してもよい。

K P (触媒)

1 - ブチルペルオキシド



パーフルオロプロブ - 1 - エン

1, 1, 2, 3, 4, 4, 4 -

ヘプタフルオロ - 3 -

(トリフルオロメチル)ブト - 1 - エン

2, 3, 4, 5, 5, 5 - ヘキサフルオロ - 2, 4 - ビス(トリフルオロメチル)ペンタン - 1 - オール

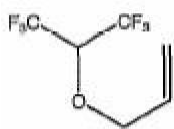
10

【0063】

開示の典型的な実施態様により、上に示される 4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル)ペンタン - 1 - オールおよび/または 2, 3, 4, 5, 5, 5 - ヘキサフルオロ - 2, 4 - ビス(トリフルオロメチル)ペンタン - 1 - オールのようなアルコール官能性を有する R_F 中間体は、ハロゲン化オレフィンと反応して、アリル - エーテル化合物のような別の R_F 中間体を形成しうる。上に示されるとおり、 R_F 中間体は、少なくとも 2 つの CF_3 - 基；少なくとも 1 つの $(CF_3)_2CF$ - 基；および/または少なくとも 3 つの CF_3 - 基を含みうる。典型的なハロゲン化オレフィンとしては、例えば臭素のようなフッ素以外のハロゲンを含むオレフィンが挙げられる。3 - プロモプロブ - 1 - エンを、ハロゲン化オレフィンとして使用しうる。ハロゲン化オレフィンを、 KOH 水溶液のような塩基性溶液の存在下で、アルコールにさらしうる。典型的な実施態様では、アルコール、ハロゲン化オレフィン、および硫酸水素テトラブチルアンモニウムのような相移行触媒を含む反応媒体の混合物を、製造してもよく、そして少なくとも 10 20 30 より下に混合物を維持しつつ、塩基性溶液を、この混合物に添加しうる。上により、そして下の略図(11)により、 R_F 中間体 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - オールを、3 - プロモプロブ - 1 - エンと反応させることによって、アリルエーテル化合物

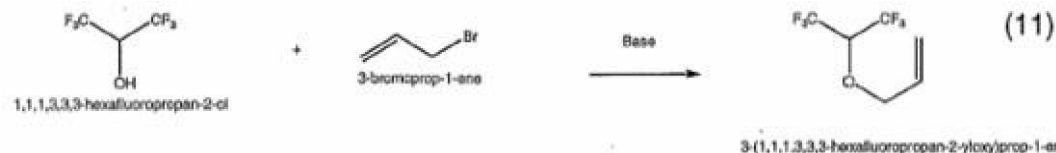
20

30



を含む R_F 中間体を製造しうる。

塩基



40

1, 1, 1, 3, 3, 3 -

ヘキサフルオロプロパン - 2 - オール

3 - プロモプロブ - 1 - エン

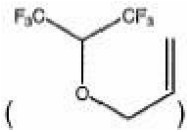
3 - (1, 1, 1, 3, 3, 3 -

ヘキサフルオロプロパン - 2 - イルオキシ)プロブ - 1 - エン

【0064】

50

上の略図(11)に関して、500 mL 三つ首フラスコは、熱電対、曝気装置、およびコンデンサーを具備しうる。約40.86 gのNaOHを、120 gの脱イオン化H₂Oに溶解させて、混合物を形成しうる。混合物に、約170.1グラムのヘキサフルオロイソプロパン-2-オールを添加しうる。約15分後、100.5グラムの3-プロモプロブ-1-エンを、室温で混合物に添加しうる。混合物を、約2日間、曝気しうる。その後、混合物を、相分離して、約92.4%体積パーセント純度(ガスクロマトグラフィーにより)である約178.6 gの粗生成物



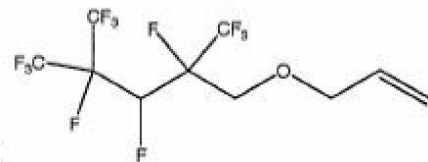
10

を得ることができ、そして3.2%体積パーセントの臭化アリルを有する。粗生成物を、蒸留して、83.5の沸点を示す99.94%(ガスクロマトグラフィーによる体積パーセント)の3-(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-イルオキシ)プロブ-1-エンを得ることができる。

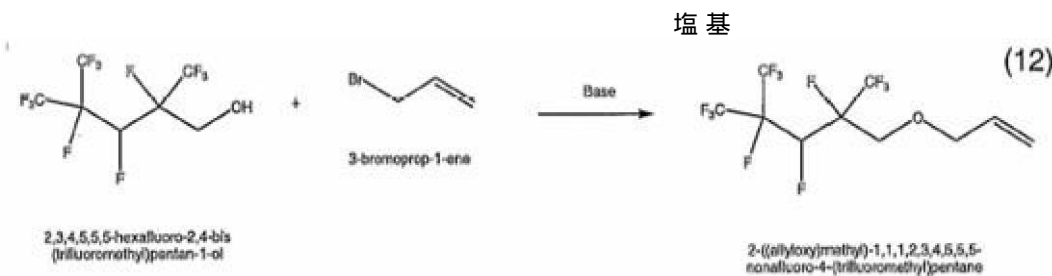
【0065】

別の例のために、ハロゲン化中間体としては、略図(9)および下の略図(12)によって、R_F 中間体1,2,3,4,4,4-ヘプタフルオロ-2,4-ビス-(トリフルオロメチル)ペンタン-1-オールを、3-プロモプロブ-1-エンと反応させることによって、アリルエーテル化合物

20



を含むハロゲン化中間体を製造しうる。



30

2,3,4,5,5,5-ヘキサフルオロ
-2,4-ビス(トリフルオロメチル)
ペンタン-1-オール
3-プロモプロブ-1-エン

2-((アリルオキシ)メチル)-1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロ
-4-(トリフルオロメチル)ペンタン

40

【0066】

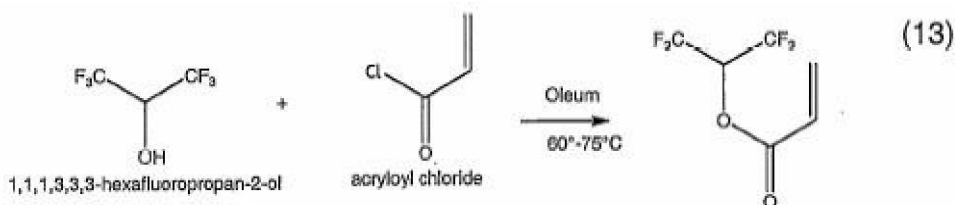
上の略図(12)に関して、1 L 三つ首フラスコに、2,3,4,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ビス(トリフルオロメチル)ペンタン-1-オール(551 g、1.66 mol)、臭化アリル(221.2 g、1.83 mol)および硫酸水素テトラブチルアンモニウム(5 mol%)を添加して、混合物を形成しうる。混合物を、約10に冷却し、そして50%(重量/重量) KOH(400 g)を、2時間の期間をかけて添加できる。その後、混合物を、約72時間、10で攪拌させうる。72時間後、別の100 mLの33%(重量/重量) KOHを添加し、そして混合物を、さらに12時間、曝気し

50

うる。部分を取り出し、そしてガスクロマトグラフィーを使用して解析することによって、反応を監視し、そして2, 3, 4, 5, 5, 5 - ヘキサフルオロ - 2, 4 - ビス(トリフルオロメチル)ペンタン - 1 - オールの非検出の後、混合物を、H₂Oで一回、10% (重量/重量) HClで二回、そしてH₂Oでもう一回洗浄しうる。合わせた有機層を、MgSO₄で乾燥させて、28.21% (ガスクロマトグラフィーによる体積パーセント)を示す20.04グラムの2, 3, 4, 5, 5, 5 - ヘキサフルオロ - 2, 4 - ビス(トリフルオロメチル)ペンチルアリルエーテルを含有する約516グラムの材料を得ることができる。

【0067】

開示の別の実施態様によって、上に示される4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル)ペンタン - 1 - オールのようなホモハロゲン化アルコールを含めたR_F中間体を反応させて、アクリレートを形成しうる。ホモハロゲン化アルコールを、例えばアクリロイル化合物にさらして、アクリレートを形成しうる。典型的な実施態様では、ホモハロゲン化アルコールとしては、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - オールが挙げられ、そしてアクリロイル化合物としては、アクリロイルクロリドが挙げられる。下の略図(13)によって、約0 に溶液の温度を維持しつつ、塩基性溶液の存在下で、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - オールを、アクリロイルクロリドと反応させて、R_F中間体1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - イル・アクリレートを形成しうる。



1, 1, 1, 3, 3, 3 -

油剤

30

ヘキサフルオロプロパン - 2 - オール
アクリロイルクロリド

【0068】

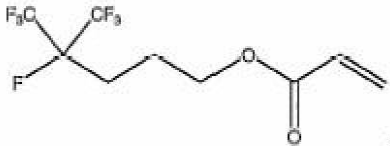
上の略図(13)に関して、1000 mL三つ首フラスコは、熱電対、曝気装置、および浸漬管を有する滴下漏斗を具備でき、そのフラスコに、約130.6グラムのアクリロイルクロリド、168.8グラム1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - オールおよび1グラムの2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノールを添加して、混合物を形成しうる。その後、60 - 70 に混合物を維持しつつ、約30% (重量/重量)油剤を、浸漬管を通して、混合物を添加しうる。添加後、混合物を、約4時間、60 - 70 に維持しうる。混合物の単段階真空蒸留が、約95.7% (ガスクロマトグラフィーによる体積パーセント)である約183グラムの粗生成物1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - イル・アクリレートを得ることができる。粗1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - イルを、さらに蒸留して、純度を99.7% (ガスクロマトグラフィーによる体積パーセント)まで増大させうる。

【0069】

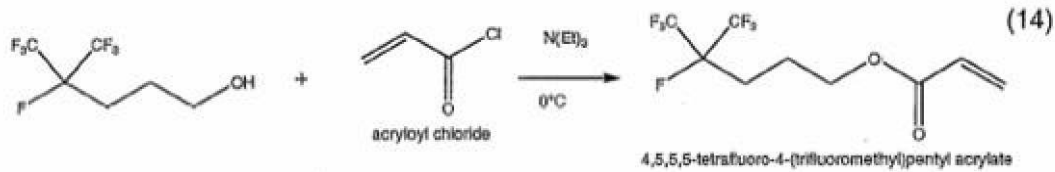
別の例のために、上に示される4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル)ペンタン - 1 - オールのようなホモハロゲン化アルコールを含むハロゲン化中間体を、反応させて、アクリレートを形成しうる。4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル)ペンタン - 1 - オールを、下の略図(14)によりアクリロイル

50

クロリドにさらして、



を形成しうる。



10

アクリロイルクロリド

4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペンチルアクリレート

【0070】

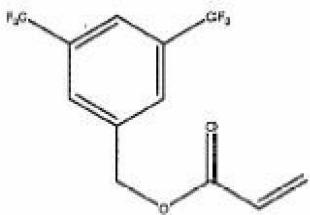
上の略図(14)に関して、4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペンタン - 1 - オール (2.59 g、0.011 mol) およびトリエチルアミン (1.3 g、0.013 mol) を、水冷還流コンデンサー、熱電対、曝気装置、および添加漏斗を具備した 15 mL 三つ首丸底フラスコに添加して、混合物を形成しうる。氷水浴を使用して、混合物を、約 0 で維持しうる。アクリロイルクロリド (1.38 g、0.015 mol) を、約 15 分かけて、添加漏斗を通して、滴下で、混合物に添加しうる。約 1 時間保持期間の後、10 mL H₂O を、フラスコに添加でき、2 相を観察でき、そして有機層を分離する。有機層を解析でき、そしてピークが観察され、そしてガスクロマトグラフィー / 質量分光測定法により 283 の m/z を示すことが確認されうる。

20

【0071】

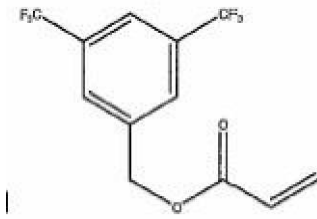
別の例のために、3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) ベンジルアルコールのような少なくとも 2 つの CF₃ - 基および環状基を有するアルコールを反応させて、アクリレートを形成することによって、R_F 中間体を製造しうる。アルコールを、アクリロイルクロリドのようなアクリロイル化合物と反応させて、アクリレートを形成しうる。典型的な実施態様では、アクリレートとしては、例えば

30



が挙げられ、そして例のためにのみ、200 mL の CH₂Cl₂ および 25 g の 3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) ベンジルアルコールを、500 mL フラスコに入れて、混合物を形成しうる。混合物を攪拌しながら、約 13.8 g のトリエチルアミンを、混合物に添加しうる。その後、混合物を、氷浴中で冷却させ、そして 10.5 mL アクリロイルクロリドを、その混合物にゆっくりと添加しうる。その後、混合物を、約 1 時間攪拌し、その後、水性 HCl 溶液で急冷しうる。混合物を、相分離させ、そして有機層を、飽和 KCl 溶液で洗浄し、そして MgSO₄ 上で乾燥させうる。蒸散により有機溶媒を除去し、そして残りの 25.16 g の固形

40



は、 $>98\%$ (ガスクロマトグラフィーによる体積パーセント) でありうる。

【0072】

環状基を有する R_F 中間体も製造しうる。典型的な実施態様によって、異種ハロゲン化中間体のような少なくとも2つの CF_3 -基を含む1つの反応体を、フェノールのような環状基を含む別の反応体と反応させて、少なくとも2つの CF_3 -基および環状基を含む R_F 中間体を形成しうる。1つの反応体は、上で製造された4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)-2-ヨードペンタン-1-オールのようなアルコールを含みうる。例えば、そして例のためにのみ、下の略図(15)により、 R_F 中間体を製造しうる。

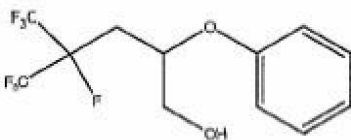


4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)-2-ヨードペンタン-1-オール

4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)-2-フェノキシペンタン-1-オール

【0073】

上の略図(15)に関して、約3.9グラム(0.04モル)のフェノールおよび5.5グラム(0.05モル)のトリエチルアミンを、曝気装置、熱電対、加熱マントル、および4.7グラム(0.042モル)4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)-2-ヨードペンタン-1-オールを含有する50mL均圧添加漏斗を具備する清潔で、そして乾燥した25mL二首丸底フラスコに入れて、混合物を形成しうる。混合物を、徐々に68に加熱し、そしてその後、4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)-2-ヨードペンタン-1-オールを、30分かけて滴下で添加しうる。



の収率は、42%でありうる。(m/z 320.1 (M^+), 94 ($M^+ - 226$))。

【0074】

別の例のために、下の略図(16)によって、異種ハロゲン化され、そして環状基を含有する R_F 中間体を製造しうる。

10

20

30

40



4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 -

(トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンタン - 1 - オール

2 - (4 - ブロモフェノキシ 4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペンタン - 1 - オール

10

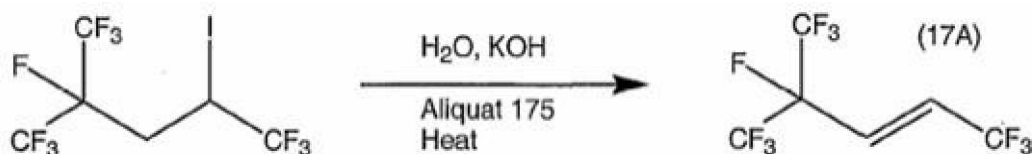
【0075】

上の略図(16)に関して、約13.7グラム(0.079モル)の4-ブロモフェノールおよび9.0グラム(0.089モル)のトリエチルアミンを、曝気装置、熱電対、加熱マントル、および50mL均圧添加漏斗を具備する50mL2首丸底フラスコに添加しうる。丸底フラスコの内容物を、徐々に93に加熱し、続いて15分かけて、添加漏斗を使用して、4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヨードペンタン - 1 - オール(23.1g、0.065モル)の滴下での添加を行いうる。その後、内容物を、1時間還流させ、その後サンプル採取し、そしてガスクロマトグラフィーにより解析しうる。ガスクロマトグラフィー測定による収率は、2 - (4 - ブロモフェノキシ) - 4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペンタン - 1 - オールについては43%でありうる。

20

【0076】

開示の別の実施態様によって、下の略図(17AおよびB)によって、環状ハロゲン化中間体を製造しうる。



30

適量 175

加熱

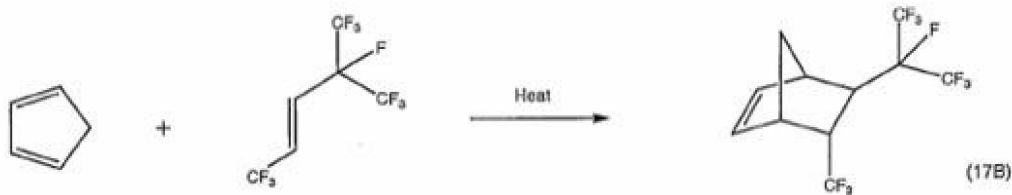
【0077】

上の略図(17A)に関して、曝気装置、出発材料添加のための入口、および還流蒸留ヘッド付充填カラム、熱電対、および収集フラスコを具備した三首500mLフラスコに、150mLの脱イオン水中の60.40gのKOH(0.917モル)、5.86gの塩化メチルトリブチルアンモニウム(適量175、~5重量%)を付加して、溶液を形成しうる。得られた溶液を、97に加熱し、そして110g(0.281モル)1, 1, 1, 2, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) - 4 - ヨードペントンを、2時間の経過をかけてシリンジポンプを介して、滴下で、表面下で添加しうる。この添加の間じゅう、得られた生成物を、オーバーヘッド収集フラスコ中に収集し、そしてオーバーヘッド温度が94に達するまで、反応を継続して加熱しうる。収集材料を、硫酸マグネシウム上で乾燥させて、74.18gの粗反応生成物を得て、そしてそれは、GC解析により、一次産物および出発材料から構成される。粗反応材料を、蒸留して、42.6gの(E) - 1, 1, 1, 4, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペント - 2 - エンを得た(57.5%単離収量)。(1H-NMR(CDC13)): 6.45(d, J = 12 Hz, 1H)、6.45(dヘブ, 1H)。13C-NM

40

50

R (C D C l ₃) : 90 . 5 (d ヘブ、 J = 27、 202 Hz、 C F C H)、 120 (q d、 27、 287 Hz、 C F ₃ C F)、 121 . 6 (q、 J = 220 Hz、 C H C F ³)、 124 . 4 (m、 C H C F)、 128 . 2 (q d、 J = 21、 36 Hz、 C H C F ₃)。
¹⁹F - NMR (C D C l ₃ w / C C l ₃ F) : - 66 . 4 (d、 J H - F = 3 Hz C F ₃ C H)、 - 76 . 9 (d、 J F - F = 8 Hz、 C F ₃ C F)、 - 186 . 9 (m、 C F ₃ C F)。



10

熱

【0078】

上の略図 (17 B) に関して、 5 . 26 グラム (0 . 08 モル) シクロペンタジエンおよび 14 . 67 グラム (0 . 06 モル) (E , Z) - 1 , 1 , 1 , 4 , 5 , 5 , 5 - ヘプタフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペン - 2 - エンを添加して、 $6 . 9 \times 10^3$ kPa 破断ディスク、曝気装置、外部熱電対、弁、および圧力ゲージを具備しうるステンレス鋼オートクレーブ中で混合物を形成しうる。混合物を、約 4 から 72 時間、自然発生圧力下で、約 140 から 250 までに維持しうる。5 - (トリフルオロメチル) - 6 - (ペルフルオロプロパン - 2 - イル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ペプタ - 2 - エン収率は、 12 (ガスクロマトグラフィーによる体積パーセント) より大きい可能性がある。ガスクロマトグラフィー / 分光光度計により反応サンプルを解析することもできる。 (m / z 330 (M⁺)、 261 (M⁺ - C F ₃)、 161 (M⁺ - (C F ₃)₂ C F))。

20

【0079】

図 4 に関して、反応器 48 に供給されるべきタキソゲン 42、テロゲン 44、および開始剤 46 のような試薬を含む R_F 中間体を製造して、テロマー 49 のような生成物を形成するシステム 40 を示す。典型的な実施態様では、システム 40 は、テロマー化工程を行いうる。実施態様によって、タキソゲン 42 を、テロゲン 44 にさらして、テロマー 49 を形成しうる。別の実施態様によって、タキソゲン 42 を、開始剤 46 の存在下で、テロゲン 44 にさらしうる。反応器 48 は、露出の間に試薬に熱を供給するように配列することもできる。

30

【0080】

タキソゲン 42 は、少なくとも 1 つの C F ₃ - 包含化合物を含みうる。C F ₃ - 包含化合物は、少なくとも 1 つのペンダント C F ₃ - 基を有する C - 2 基を有しうる。典型的な実施態様では、タキソゲン 42 は、トリフルオロプロパンのようなオレフィンを含みうる。タキソゲン 42 としては、例えば 4 , 5 , 5 , 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペン - 1 - テンおよび / または 6 , 7 , 7 , 7 - テトラフルオロ - 6 - (トリフルオロメチル) ヘプト - 1 - エンも挙げられうる。

40

【0081】

テロゲン 44 としては、フッ素および / または塩素のようなハロゲンが挙げられる。テロゲン 44 は、少なくとも 4 つのフッ素原子を含み得て、そして R_F - Q および / または R_{C1} - Q として表されうる。R_F は、上に示されるとおりであり得て、そして少なくとも 4 つのフッ素原子を含み得て、そして Q 基は、元素の周期律表の 1 つまたはそれより多くの原子を含みうる。Q 基は、H または I であり得て、そして R_F 基は、例えば (C F ₃)₂ C F - および / または - C₈F₁₃ である。R_F - Q は、例えば 2 - ヨードフルオロプロパンでありうる。R_{C1} 基としては、少なくとも 1 つの C C l ₃ 基が挙げられうる。典型的なテロゲンとしては、(C F ₃)₂ C F I、C₈F₁₃ I および / または トリクロロメ

50

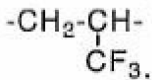
タンのような、上に示すハロゲン化合物が挙げられうる。典型的な実施態様では、タキソゲン 4 2 としては、トリフルオロプロペンが挙げられ、そしてテロゲン 4 4 としては、 $(CF_3)_2CFI$ が挙げられ得て、そしてタキソゲン 4 2 対テロゲン 4 4 のモル比は、約 0.2 : 1 から約 10 : 1 まで、約 1 : 1 から約 5 : 1 まで、および / または約 2 : 1 から約 4 : 1 までである。タキソゲン 4 2 としては、例えば、4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペン - 1 - テンおよび / または 6, 7, 7, 7 - テトラフルオロ - 6 - (トリフルオロメチル) ヘプト - 1 - エンが挙げられ得て、そしてテロゲン 4 4 としては、 $(CF_3)_2CFI$ が挙げられうる。

【0082】

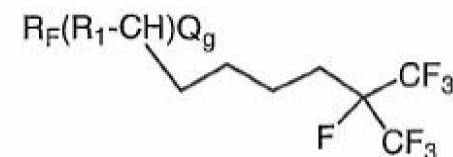
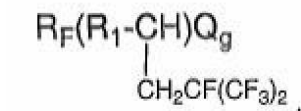
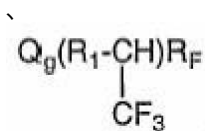
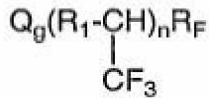
反応器 4 8 は、あらゆる実験室規模または工業用規模の反応器であり得て、そして所定の実施態様では、反応器 4 8 は、そこでの試薬の温度を制御するように配置されうる。典型的な実施態様によって、反応器 4 8 を、約 90 から約 180 まで、60 から約 220 まで、および / または 130 から約 150 までの試薬に露出する間の温度を供するために使用され得て、そして他の実施態様によって、反応器 4 8 は、約 90 に、試薬の温度を維持するように配置されうる。

【0083】

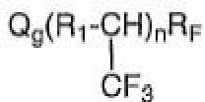
タキソゲン 4 2 を、テロゲン 4 4 にさらすことにより生じたテロマー 4 9 は、 $R_F(R_1-CH)_nQ$ および / または $R_{C1}(R_1-CH)_nH$ を含みうる。R 基は、



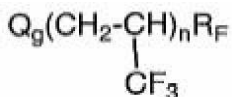
のような少なくとも 1 つの $-CH_3$ 基を含むペンダント基を有する少なくとも 1 つの C - 2 基を含みうる。典型的なテロマー 4 9 としては、



および / または

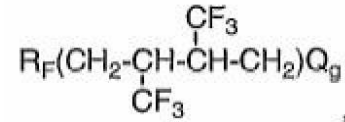
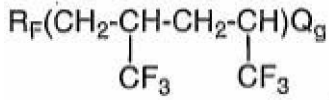


および / または

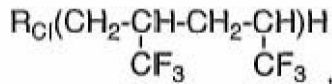


の一方または両方が挙げられ得て、そして R_F は、例えば $-CH_2-$ のような少なくとも

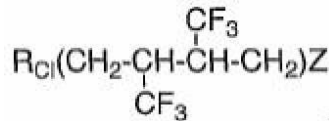
1つの炭素原子を含む。典型的な実施態様では、nは、少なくとも1であり得て、そして他の実施態様では、nは、少なくとも2であり得て、そして生成物は、1つまたはそれより多くの



10



および / または

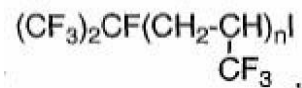


20

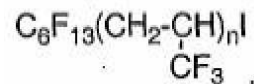
を含み得て、そしてZは、例えばH、Brおよび / またはClである。

【0084】

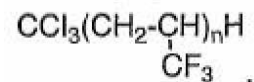
典型的な実施態様では、タキソゲン、トリフルオロプロパンを、テロゲン(CF₃)₂CFIにさらして、テロマー



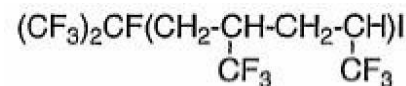
を形成し得て、そして別の例のために、トリフルオロプロパンを、テロゲンC₆F₁₃Iにさらして、テロマー



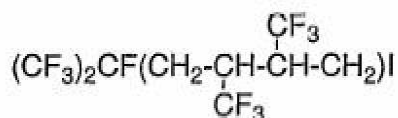
を形成できる。別の実施態様によって、タキソゲンであるトリフルオロプロパンを、テロゲンCCl₃Hにさらして、テロマー



を形成することもできる。テロゲンと比較したときに、過剰のタキソゲンを利用する場合、nが少なくとも2であることを示す生成物を形成しうる。例えば、少なくとも2:1モル比のタキソゲン対テロゲンを利用して、nが少なくとも2であることを示す生成物を得ることができる。例えば、そして例のためにのみ、少なくとも2モルのタキソゲンであるトリフルオロプロパンを、少なくとも1モルのテロゲン(CF₃)₂CFIにさらして、テロマー



および



の一方または両方を形成しうる。

【0085】

別の実施態様では、開始剤46を、試薬の露出の間じゅう反応器48に供給しうる。開始剤46としては、例えば熱、光化学(UV)、ラジカルおよび/または金属錯体が挙げられ得て、そしてジ-tert-ブチルペルオキシドのような過酸化物が挙げられうる。開始剤66としては、Cuのような触媒も挙げられうる。開始剤46およびタキソゲン42を、例えば約0.001から約0.05までの間、および/または約0.01から約0.03までの間の開始剤46対タキソゲン42のモル比で反応器48に供給しうる。開始剤46およびタキソゲン42を、例えば約0.001から約0.05までの間、および/または約0.01から約0.03までの間の開始剤46対タキソゲン42のモル比で反応器48に供給しうる。

10

【0086】

典型的な実施態様によって、種々の開始剤46およびテロゲン44は、下の表2で参照されるとおりタキソゲン42をテロ重合するために使用されうる。光化学的および/または金属錯体開始剤46を利用するテロ重合は、カリオス管反応器48を使用したバッチ条件下で行われうる。熱、過酸化物および/または金属錯体開始剤46を利用するテロ重合は、160mLおよび/または500mLハステロイ(登録商標)反応器48中で行われうる。テロゲン44(ニートおよび/または過酸化物溶液として)を、約60から約180までの温度で、気体として供給でき、そしてテロゲン44[T]₀/タキソゲン42[Tx]₀の当初のモル比R₀は、0.25から3.0までであり、そして反応時間は、2から22時間でありうる。ガスクロマトグラフィーにより生成物混合物を解析でき、および/または生成物は、様々な分画に蒸留され、そして¹Hおよび¹⁹F NMRおよび/または¹³C NMRにより解析されうる。モノ-アダクト(n=1)およびジ-アダクト(n=2)生成物は、下の表2で示されるとおり認識されうる。

20

【0087】

表2

30

表2 トリフルオロプロペン・タキソゲンのテロ重合

作業回数 ^a	開始剤 ^d	R ₀ ^b	C ₀ ^b	T (°C)	t _t (時間)	P (パーセント) 最大最小	タキソゲンの変換率 (%)	ガスクロマトグラフィー (GC) による収率 (%) ^c		
								テロゲン	モノアダクト (n=1)	ジアダクト (n=2)
1	熱	0.50	-	160	20	22	79.2	27.6	51.9	20.5
2	熱	0.25	-	160	20	39	36.8	52.8	26.2	21
3	熱	0.50	-	180	22	30	73.4	2.4	65.9	31.2
4	パーク	0.50	0.03	86	20	7	79.2	23.8	35.4	40.8
5	AIBN (アゾビスイソブチロニトリル)	0.50	0.03	82	18	10	79.2	17.4	38.8	42
6	TRIG	0.50	0.03	134	6	16	89.6	3.7	19	63.8
7	DTBP (ジ-tert-ブチルペルオキシド)	0.50	0.03	140	6	17	97.9	3.7	19	63.8
8	DTBP (ジ-tert-ブチルペルオキシド)	0.50	0.03	143	4	19	94.3	9.6	21	66.6
9	DTBP (ジ-tert-ブチルペルオキシド)	1.4	0.03	150	4	13	95.2	22.5	54.4	15.7
10	DTBP (ジ-tert-ブチルペルオキシド)	0.75	0.03	145	4	20	93.8	6.8	34.1	49.0
11	DTBP (ジ-tert-ブチルペルオキシド)	1.2	0.03	150	4	20	90.0	14.9	46.3	33.4
12	DTBP (ジ-tert-ブチルペルオキシド)	1.4	0.03	150	4	21	95.0	12.6	54.1	28.6
13	DTBP (ジ-tert-ブチルペルオキシド)	1.5	0.03	150	4	19	95.0	24.6	43.9	28.3

10

20

30

40

a) テロゲンは、作業番号 1 - 9 で C₆F₁₃I であり、そして作業番号 10 - 13 で (CF₃)₂CFI でありうる。

b) R₀ = [T]₀ / [Tx]₀ ; C₀ = [In]₀ / [Tx]₀

50

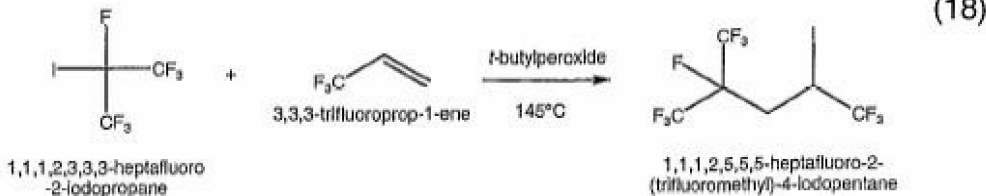
c) 重TFPテロマー ($n > 2$) は、残りの生成物を補いうる。

d) 開始剤は、パークでありうる。16s (t-ブチルシクロヘキシルジカルボネート) ; AIBN ; トリグ . 101 (2,5-ビス-(t-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン) ; およびDTBP。

【0088】

例えば、そして例のためにのみ、下の略図(18)によって、タキソゲンであるトリフルオロプロパンを、テロゲン2-ヨードフルオロプロパンと合わせて、テロマー1,1,1,2,5,5,5-ヘプタフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-4-ヨードペンタンを形成しうる。

t-ブチルペルオキシド



1, 1, 1, 2, 3, 3, 3

-ヘプタフルオロ-2-ヨードプロパン

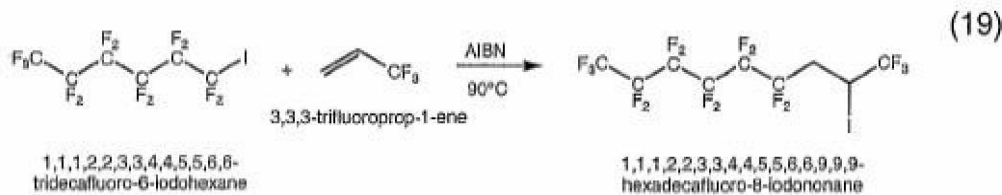
3, 3, 3-トリフルオロプロブ-1-エン

1, 1, 1, 2, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-4-ヨードペンタン

【0089】

別の例として、下の略図(19)によって、テロゲン1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-トリデカフルオロ-6-ヨードヘキサンを、タキソゲンであるトリフルオロプロパンと合わせて、テロマー1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,9,9,9-ヘキサデカフルオロ-8-ヨードノナンを形成しうる。

AIBN (アゾビスイソブチロニトリル)



1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4,

5, 5, 6, 6-トリデカフルオロ-

-ヨードヘキサン

3, 3, 3-トリフルオロプロブ-1-エン

1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 9, 9, 9-ヘキサデカフルオロ-8-ヨードノナン

【0090】

別の例として、下の略図(20)によって、 R_F 中間体4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペン-1-テンおよび/または6,7,7,7-テトラフルオロ-6-(トリフルオロメチル)ヘプト-1-エンのような少なくとも2つの CF_3 -基を含むタキソゲンを、少なくとも2つの CF_3 -基を有する飽和化合物を含むテロゲンと合わせて、飽和化合物を含むテロマーを形成しうる。

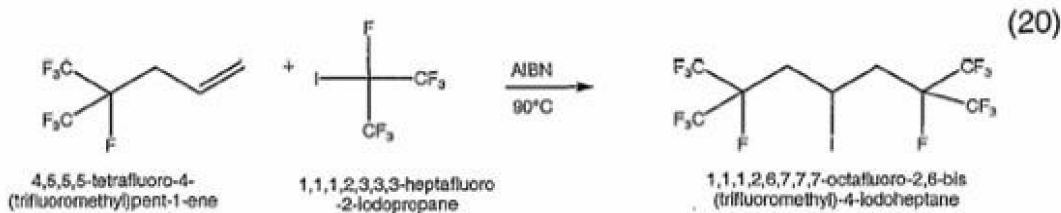
10

20

30

40

50



4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 -
(トリフルオロメチル)ペン - 1 - テン

1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 -
ヘプタフルオロ - 2 - ヨードプロパン

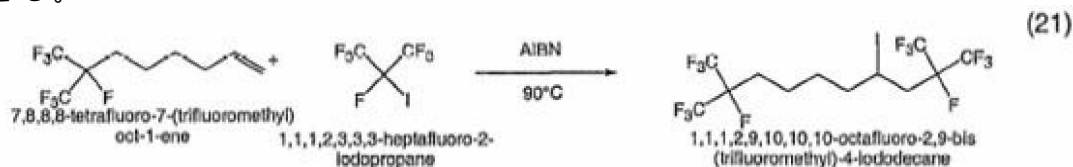
1, 1, 1, 2, 6, 7, 7, 7 - オクタフルオロ - 2, 6 - ビス(トリフルオロメチル)
- 4 - ヨードヘプタン

10

【0091】

上の略図(20)に関して、3-ペルフルオロイソプロピル-1-プロペン(20グラム、0.095モル)および2-ヨードヘプタフルオロプロペン(28.18グラム、0.095モル)を、ガラス圧力管に供給して、混合物を形成しうる。この混合物に、AIBN(0.51グラム)を添加でき、そして混合物を、85に加熱し、そして24時間維持しうる。加熱の間じゅう、別のAIBNを添加しうる(3時間後、0.11グラム、そして21時間後、さらに0.1グラム)。その後、混合物を、H₂Oで二回洗浄し、そしてガスクロマトグラフィーを介した解析で、56%体積パーセント純度を得ることができる。

20



7, 8, 8, 8 - テトラフルオロ
- 7 - (トリフルオロメチル)オクト - 1 - エン

1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロ
- 2 - ヨードプロパン

1, 1, 1, 2, 9, 10, 10, 10 - オクタフルオロ - 2, 9 - ビス(トリフルオロメチル) - 4 - ヨードデカン

30

【0092】

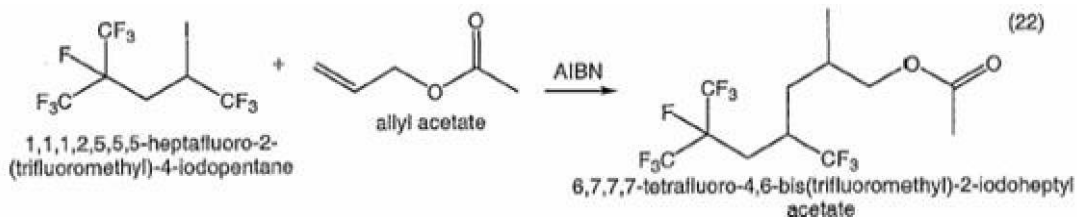
上の略図(21)に関して、浸漬管および弁、圧力ゲージ、破断ディスク、排気弁、曝気装置、および熱電対を具備した封鎖され、そして真空にされた250mLステンレス鋼オートクレープに、30.4グラム(0.121モル)6,7,7,7-テトラフルオロ-6-(トリフルオロメチル)ヘプト-1-エン、41.32グラム(0.140モル)ヘプタフルオロ-2-ヨードプロパン、および0.209グラム(0.0013モル)2,2'-アゾビスイソプロピロニトリルを、添加して、混合物を形成しうる。その後、混合物を、90にゆっくりと加熱し、そして24時間保持しうる。保持期間の後、サンプルを抜き取り、そしてガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィー/質量分光測定法により解析しうる。(GC-HP-5カラム(RT; 15.9分)、GC/MS(m/z 421(M⁺-1)、211(M⁺-C₆H₅F₇I)、127(I⁺))。

40

【0093】

別の実施態様によって、テロマーを含めたR_F中間体を、さらに修飾して、別のR_F中間体を形成しうる。例えば、そして例のためにのみ、R_F中間体1,1,1,2,5,5,5-ヘプタフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-4-ヨードペンタンを、下の略図(22)によって修飾して、下に示されるとおりの別の中間体を生成しうる。

50



1, 1, 1, 2, 5, 5, 5 -

ヘプタフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル)

- 4 - ヨードペンタン

アリルアセテート

6, 7, 7, 7 - テトラフルオロ - 4, 6 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - ヨードヘブチルアセテート

10

【0094】

上の略図(22)に関して、500 mL 三つ首フラスコは、曝気装置、熱電対、還流コンデンサー、および隔壁を具備しうる。約483グラム(1.23モル)1,1,1,2,5,5,5-ヘプタフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-4-ヨードペンタンをフラスコに添加しうる。約12.4グラム(0.08モル)AIBNを、約123グラム(1.23モル)アリルアセテートを含むシリンジポンプに添加して、混合物を形成しうる。シリンジポンプを、隔壁を通して供給されるテフロン管を介してフラスコに連結しうる。1,1,1,2,5,5,5-ヘプタフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-4-ヨードペンタンを、約80 から90 までに維持しうる。シリンジポンプ中のアリルアセテートおよびAIBN混合物を、時間あたり15 mLの速度で、フラスコに負荷(供給)しうる。混合物を、サンプル採取し、そしてガスクロマトグラフィーによって解析して、約78.3%体積パーセント純度を示す6,7,7,7-テトラフルオロ-4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヨードヘブチルアセテートを獲得しうる。

20



30

6, 7, 7, 7 - テトラフルオロ - 4, 6 -

ビス (トリフルオロメチル) - 2 -

ヨードヘブチルアセテート

ジエチレングリコール

6, 7, 7, 7 - テトラフルオロ - 4, 6 - ビス (トリフルオロメチル) ヘプト - 1 - エン

40

【0095】

上の略図(23)に関して、三つ首250 mL フラスコは、熱電対、曝気装置、50 mL 均圧添加漏斗および短路蒸留装置を具備しうる。約150グラムのジエチレングリコールおよび26.01グラム(0.4モル)亜鉛を、フラスコに添加して、混合物を形成しうる。混合物を、約50 から65 までに維持でき、そして真空は、約5.3 kPa から8.7 kPa までに維持されうる。約33グラム(0.067モル)6,7,7,7-テトラフルオロ-4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヨードヘブチルアセテートを、50 mL 添加漏斗に入れ、そして約1時間かけて滴下で添加しうる。6,7,7,7-テトラフルオロ-4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヨードヘブチルアセテート

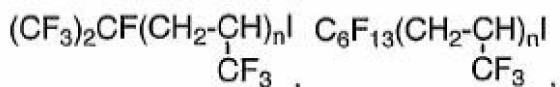
50

ト添加と協力してほぼ、6, 7, 7, 7-テトラフルオロ-4, 6-ビス(トリフルオロメチル)ヘプト-1-エンを、反応で蒸留し、そして50 mL貯蔵用フラスコに収集しうる。ガスクロマトグラフィーにより53%体積パーセント純度を示す総量約39.7グラムの粗R_F中間体6, 7, 7, 7-テトラフルオロ-4, 6-ビス(トリフルオロメチル)ヘプト-1-エンを収集しうる。

【0096】

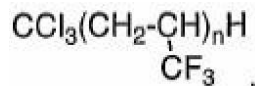
図5に関して、エステル官能基を含むテロマーの生産のために利用されうるシステム50を示す。システム50は、エステル54およびテロマー52のような試薬、並びに他の実施態様では、開始剤59を受取るように配列される反応器56を含みうる。テロマー52をフッ化でき、そして一般式Q₁(R_T)_nQ₂によって表されうる。Q₁およびQ₂基は、Qおよび/またはQ_gを含む元素の周期律表の1つまたはそれより多くの原子を含むことができ、そして典型的な実施態様によって、Q₁およびQ₂基は、必ずしも異なっている必要はなく、それらは同一である必要もない。典型的な実施態様では、Q₁基は、少なくとも1つの-CF₃基を、そして他の実施態様では、少なくとも2つの-CF₃基を含みうる。Q₁基は、一方の実施態様では、-CF(CF₃)₂基も含み得て、そして他の実施態様では、-C₆F₁₃基も含みうる。Q₂基は、所定の実施態様ではハロゲンを含み得て、そして他の実施態様では、水素を含みうる。テロマー52は、例えば

10



20

および/または



のような、上に示されるテロマー49を含むR_F中間体を含みうる。エステル54は、アリルアセテートのようなアリル包含化合物を含みうる。

【0097】

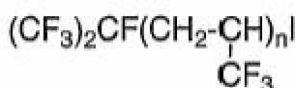
別の実施態様によって、開始剤59を、テロマー52に対するエステル54の露出の間じゅう、反応器46内で利用しうる。開始剤29は、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のような化合物、過酸化ジベンゾイル、tert-アミルペルオキシピバレート、tert-ブチルペルオキシピバレート、DTBP(ジ-tert-ブチルペルオキシド)のような過酸化物、および/または銅塩化物、塩化第二鉄、パラジウムおよび/またはルテニウム錯体のような金属錯体も使用しうる。

30

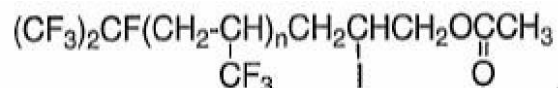
【0098】

エステル54を、テロマー52にさらして、エステル包含テロマー58を形成しうる。エステル包含テロマー58は、組成物Q₁(R_T)_nQ_Eを含み得て、そしてQ_E基は、アセテート基のような、少なくとも1つのエステル基および/またはQ_gを含む。典型的な実施態様では、テロマー52は、式R_F(R_T)_nQ₂を含み、そしてR_F基は、-CF₃基のようなおよび/または上に記述されるような少なくとも1つのフッ素原子を含む。R_F(R_T)_nQ₂を、エステル54にさらして、例えばR_F(R_T)R_Eのようなエステル包含テロマー58を形成しうる。実施態様によって、テロマー

40



を、エステルアリルアセテートにさらして、エステル包含テロマー



を形成しうる。典型的な実施態様では、反応器56内の試薬を、試薬の露出の間、およそ10時間、少なくとも82℃に加熱しうる。試薬を、例えば同じ量の時間、同じ温度で、

50

AIBNの存在下でもさらしうる。

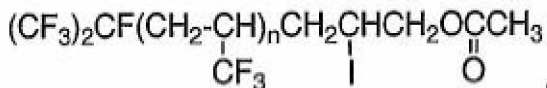
【0099】

いくつかの実施態様では、システム50の工程は、発熱的であり得て、そして開始剤は、生成物を分解および/または再構成しうる温度に達するのを防止しうる。例えば、反応器の内容物の温度が90より高く、そしてジベンゾイルペルオキシド開始剤を利用する場合、エステルおよびテロマーの反応温度は、約160 - 180に上昇する可能性があり、そしてこのような高温で、得られたエステルは、例えば、 $R_FCH_2CH(OAc)CH_2I$ まで熱再構成を受けうる。AIBNを、開始剤として使用でき、そしてこのような再構成を回避するために滴下で添加し、そして80% - 82% (ガスクロマトグラフィーにより) または75% (蒸留により) まで生成物収率を提供しうる。

10

【0100】

図6に関して、システム60は、テロマー64のような試薬、および還元剤66を受取り、そしてアリル包含テロマー68を形成するように配列された反応器62を包含する。テロマー64としては、上に示されるエステル包含テロマー58のような R_F 中間体を含みうる。例えば、テロマー64は、

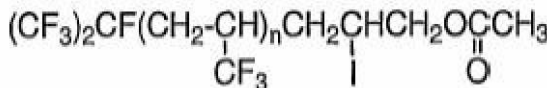


のような $Q_1(R_T)_nR_E$ を含みうる。

【0101】

還元剤66は、活性化亜鉛およびメタノールの混合物のような1つまたはそれより多くの試薬を含みうる。他の還元剤を利用しうる。反応器62は、およそ65で、テロマー64に剤66をさらし、そしておよそ3時間、±2時間、これらの材料を還流するように配列されうる。例えば、そして例のためにのみ、

20



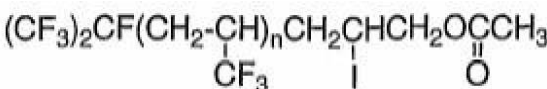
のようなテロマー64を、MeOH溶液中に2倍過剰の活性化Znダストを含有する反応器62に添加しうる。反応器62を、テロマー64の添加の間および/または後に、その溶液を攪拌および/または激しくさえ攪拌するように配列しうる。ある種の実施態様によって、テロマー64の添加により、剤66とのテロマー64の反応は、発熱性であり得て、そして所望の場合、テロマー64を、MeOHの還流下で、滴下で添加して、発熱を制御しうる。テロマー64の変換は、例えば、アリル包含テロマー68の総体収量と等量であり得て、そして蒸留後およそ75%である。

30

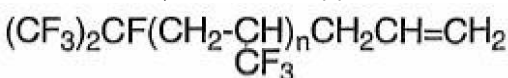
【0102】

典型的な実施態様では、アリル包含テロマー68は、 $Q_1(R_T)_nR_A$ を含み得て、そして R_A 基は、上に示されるとおり Q_g 、および/または少なくとも1つのアリル基を含む。アリル包含テロマー68は、 $R_F(R_T)_nR_A$ を含み得て、そしてそれだけで、少なくとも1つのフッ素原子を含む。例えば、そして例のためにのみ、剤亜鉛およびメタノールを、テロマー

40



にさらして、アリル包含テロマー

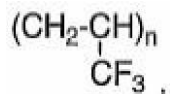


を形成しうる。アリル包含テロマー68は、例えば重合体の形成においてモノマーとして使用されうる。

【0103】

50

典型的な実施態様では、システム 40、50、および 60 を、連続して図 4、5、および 6 に関する場合、タキソゲン 42 および テロゲン 44 から アリル 包含 テロマー 68 を生成するために連続に並べうる。この列で、システム 40 で生じた テロマー 49 を、システム 50 で テロマー 52 として利用でき、そして システム 50 で生じた テロマー 58 を、システム 60 で テロマー 64 として利用しうる。それだけで、アリル 包含 テロマー 68 は、トリフルオロプロペンの テロマー を含む フルオロモノマー を含みうる。テロマー 49、52、64 および 68 は、



を含み得て、そして n は、少なくとも 1 である。

【0104】

例えば、そして例のためにのみ、下の表 3 に関して、引用された特徴を示す テロマー、エステル、およびモノマーを生成しうる。

【0105】

表 3

表3 テロマー、エステル、およびモノマー特徴						
作業 番号	生成物	ガスクロマトグラフィー —(GC)による収率 (%)*	ガスクロマトグラフィー —(G.C.)到達速度 (RT)(分)	沸点		
				°C	圧力	
1	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})_1$	54.1	3.6	25 71~73	0.4mmHg 20~25mmHg	
2	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})_2$	66.0	5.5	30 100~105	0.2mmHg 20~25mmHg	
3	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})\text{CH}_2\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$	55.8	11.5	70~72	0.1mmHg	
4	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})_2\text{CH}\underset{\text{CF}_3}{\text{C}}\text{H}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$	48.3	13.4	110~115	0.05mmHg	
5	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	80.7	3.2	68~70 105~108	20~25mmHg大気 圧	
6	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	47.3	5.3	100~103	20~25mmHg	

7	$(CF_3)_2CF(CH_2-CH) $ CF_3	54.1	1.5	100~110	大気圧
8	$(CF_3)_2CF(CH_2-CH)_2 $ CF_3	45.8	3.2	65~70	20~25mmHg
9	$(CF_3)_2CF(CH_2-CH)CH_2CHCH_2OC(=O)CH_3$ CF_3	80.5	8.2~8.9	115~120 65~70	20~25mmHg 1mmHg
10	$(CF_3)_2CF(CH_2-CH)_2CH_2CHCH_2OC(=O)CH_3$ CF_3	63.8	10.8~11.1	78~84	0.1mmHg
11	$(CF_3)_2CF(CH_2-CH)CH_2CH=CH_2$ CF_3	69.3	1.3~1.5	105~110	大気圧
12	$(CF_3)_2CF(CH_2-CH)_2CH_2CH=CH_2$ CF_3	86.9	2.9~3.1	63~64	20~25mmHg

10

20

30

40

*

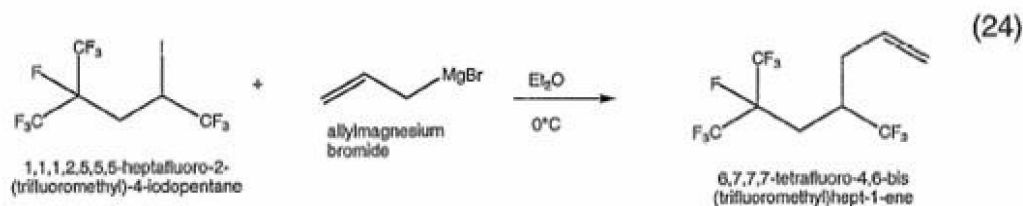
ガスクロマトグラフィー (GC) 解析 : カラムOV1 (クロモソープGにおける3%)

50

シリコングリース) ; 長さ 2 m、直径 0.31 センチメートル (1 / 8 インチ)、50 - 200 ランプ。

【 0 1 0 6 】

開示の別の実施態様によって、上に示されるテロマーを含む R_F 中間体を、下の略図 (2 4) によって修飾しうる。



10

1, 1, 1, 2, 5, 5, 5 -

ヘプタフルオロ - 2 - (トリフル
オロメチル) - 4 - ヨードペンタン

臭化アリル・マグネシウム

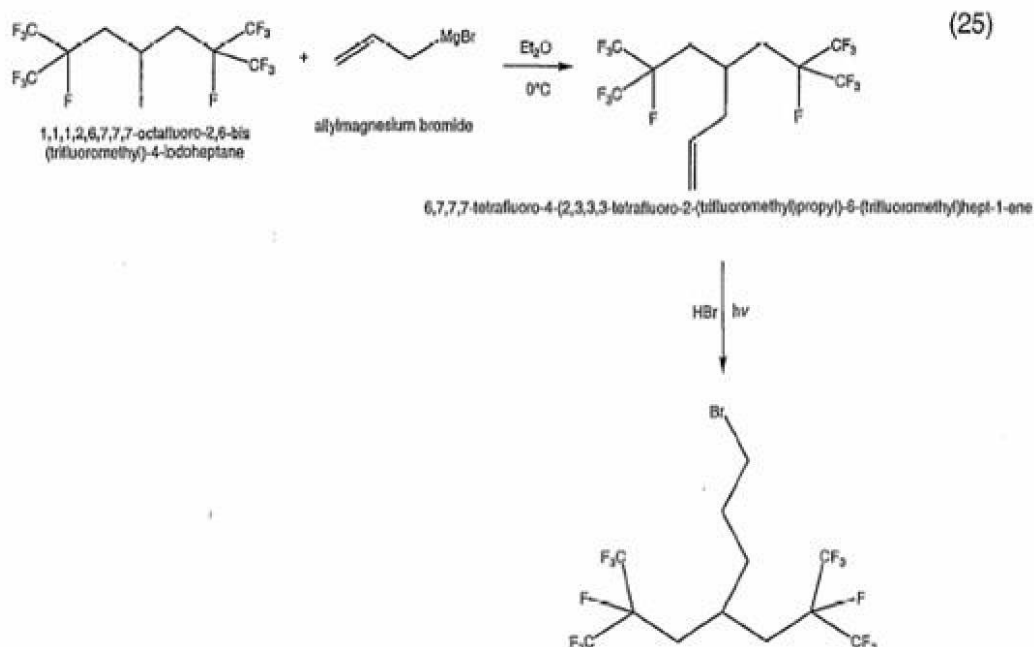
6, 7, 7, 7 - テトラフルオロ - 4, 6 - ビス (トリフルオロメチル) ヘプト - 1 - エン

【 0 1 0 7 】

上の略図 (2 4) によって、150 mL 三首丸底フラスコは、還流コンデンサー、曝気装置、熱電対、加熱マントル、およびジエチルエーテルの 1.0 M 溶液中に 70 mL の臭化アリル・マグネシウムを含有しうる 150 mL 均圧添加漏斗を具備しうる。約 27.64 グラム (0.07 モル) の、1, 1, 1, 2, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) - 4 - ヨードペンタンをそのフラスコに添加しうる。臭化アリル・マグネシウムを、色がオレンジから無色に変化するのと一緒に発熱が観察されるそのフラスコにゆっくりと添加しうる。臭化アリル・マグネシウムを、2.5 時間の期間をかけて添加し、その後、反応混合物を、一夜室温で保持しうる。保持期間の後に、反応混合物を、水で洗浄して、あらゆる未反応の臭化アリル・マグネシウムを急冷し、有機層を観察し、傾瀉で除き、そして MgSO₄ 上で乾燥させうる。乾燥した有機層のサンプルを、ガスクロマトグラフィー / 質量分光測定法によって解析しうる。 (m / z 306 (M⁺)、237 (M⁺ - CF₃))。 20 30

【 0 1 0 8 】

開示の別の実施態様によって、上に示されるテロマーを含む R_F 中間体を、修飾して、別の R_F 中間体を形成しうる。例えば、そして例のためにのみ、下の略図 (2 5) によって、R_F 中間体 1, 1, 1, 2, 6, 7, 7, 7 - オクタフルオロ - 2, 6 - ビス (トリフルオロメチル) - 4 - ヨードヘプタンを修飾して、R_F 中間体 6, 7, 7, 7 - テトラフルオロ - 4 - (2, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) プロピル) - 6 - (トリフルオロメチル) ヘプト - 1 - エンを形成しうる。



10

20

1, 1, 1, 2, 6, 7, 7, 7
 - オクタフルオロ - 2, 6 - ビス
 (トリフルオロメチル) - 4 - ヨードヘプタン

臭化アリル・マグネシウム

6, 7, 7, 7 - テトラフルオロ - 4 - (2, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 2 - (トリ
 フルオロメチル) プロピル) - 6 - (トリフルオロメチル) ヘプト - 1 - エン

【 0 1 0 9 】

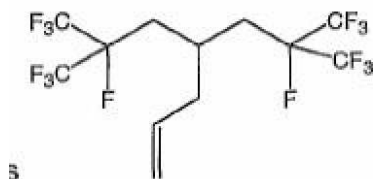
上の略図 2 5 に関して、乾燥したフラスコに、



30

(4 8 8 グラム) および無水エーテル (3 0 6 m L) を加えて、混合物を形成しうる。混合物を、氷 / 水浴で 0 に冷却でき、そしてエーテル (9 7 6 m L) 中の 1 M 臭化アリル・マグネシウムを、3 時間かけて混合物にゆっくりと添加し、そしてその混合物を、一夜室温に加温させる。その後、飽和塩化アンモニウム (5 0 0 m L) を、混合物の温度を < 5 に維持する速度で、混合物に滴下で添加でき、そして脱イオン水 (2 5 0 m L) を、塩の溶解を助けるために添加し、そして二層混合物を形成でき、そしてそれから得られる有機層を分離し、そして硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過し、そして 5 トルおよび 4 1 から 4 3 で蒸留して、透明液体 (3 6 1 g、8 4 . 2 %) を得ることができる。残渣エーテルを、沸騰で除き、NMR によって同定されうるとおり 3 5 9 . 6 グラム

40



を得ることができる。

【 0 1 1 0 】

別の例として、添加漏斗を具備した乾燥 5 0 0 m L 丸底フラスコ中で、1 5 0 m L の無水 THF に、1 2 0 グラム (0 . 2 4 モル) の (1, 1, 1, 2, 6, 7, 7, 7 - オク

50

タフルオロ - 2 , 6 - ビス (トリフルオロメチル) - 4 - ヨードヘプタン) を添加して、混合物を形成しうる。N₂ 雰囲気下で、混合物を激しく攪拌しながら、0 に冷却しうる。その混合物に、混合物の温度を約 5 未満に維持する速度で、THF 中の臭化アリル・マグネシウムの 2 M 溶液 120 mL を添加しうる。臭化アリル・マグネシウム溶液の添加の後、フラスコを、室温までゆっくりと加温させうる。

【0111】

白色粉末様懸濁液を、反応の間に形成でき、そして吸引濾過により除去して、濾過物ケーキを形成しうる。濾過物ケーキを、100 mL の THF で洗浄し、そしてその濾液を収集し、そして 3 から 5 mL までの水を添加して、あらゆる残余臭化アリル・マグネシウムを破壊しうる。THF を、蒸留で除き、そしてその残りの溶液を水で洗浄しうる。有機層 (90.7 グラム) を、MgSO₄ で乾燥させ、そして 40 - 41 / 5 トルで蒸留して、約 63 グラムの 63.5% (ガスクロマトグラフィーによる体積パーセント) R_F 中間体 6, 7, 7, 7 - テトラフルオロ - 4 - (2, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) プロピル) - 6 - (トリフルオロメチル) ヘプト - 1 - エンを単離しうる。

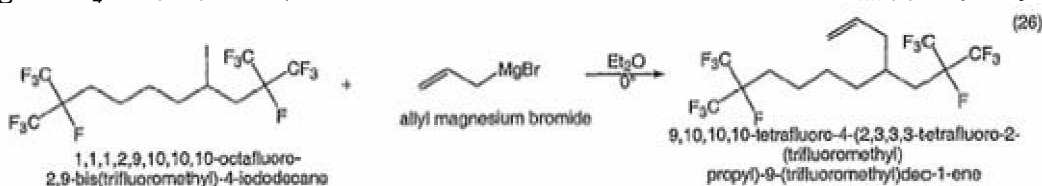
10

【0112】

上の略図 (25) でさらに開示されるとおり、6, 7, 7, 7 - テトラフルオロ - 4 - (2, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) プロピル) - 6 - (トリフルオロメチル) ヘプト - 1 - エンを修飾して、別の R_F 中間体を生成しうる。上の略図に関して、22.5 センチメートル (9 インチ) のペン - レイ (登録商標) Hg ランプ、圧力ゲージ、曝気装置、および浸漬管を具備した 100 mL 圧力管中に、60 グラム (0.14 モル) の 6, 7, 7, 7 - テトラフルオロ - 4 - (2, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) プロピル) - 6 - (トリフルオロメチル) ヘプト - 1 - エンを添加しうる。その管を密閉し、そして気体様無水 HBr を、システムに通気して、101.37 kPa から 308.27 kPa までの圧力を維持させうる。圧力が減少するのを中止するまで、その管を、ペン - レイ・ランプで照射しうる。その後、混合物を、水で一回、そして 10% 水性炭酸水素ナトリウムで一回洗浄しうる。有機層を、92.7% (ガスクロマトグラフィーによる体積パーセント) と同程度に高く分析でき、そして MgSO₄ で乾燥させ、そして 73 - 74 / 3.1 トルで蒸留しうる。

20

30



1, 1, 1, 2, 9, 10, 10, 10

- オクタフルオロ - 2, 9 - ビス
(トリフルオロメチル) - 4 - ヨードデカン

臭化アリル・マグネシウム

9, 10, 10, 10 - テトラフルオロ - 4 - (2, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) プロピル) - 8 - (トリフルオロメチル) デク - 1 - エン

40

【0113】

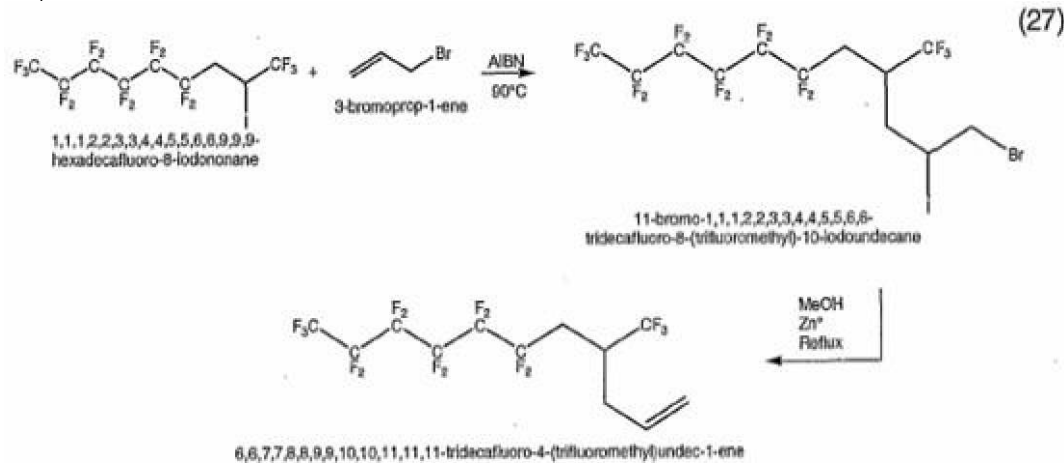
上の略図 (26) に関して、熱電対、曝気装置、および還流コンデンサーを具備した 250 mL 三つ首丸底フラスコに、71.05 グラム (0.13 モル) の R_F 中間体 1, 1, 1, 2, 8, 9, 9, 9 - オクタフルオロ - 2, 8 - ビス (トリフルオロメチル) - 4 - ヨードオクタンを添加でき、その後、氷浴中で 0 に急冷しうる。ジエチルエーテル中の約 121.37 グラム (0.14 モル) の 1.0 M 臭化アリル・マグネシウムを、3 時間の期間をかけて、150 mL 均圧添加漏斗で、滴下で添加しうる。添加に続いて、溶液

50

を室温まで徐々に加温し、そして48時間保持しうる。その後、混合物を、脱イオン水で急冷でき、そして有機層を傾瀉で除き、そしてMgSO₄で乾燥させうる。粗R_F中間体8,9,9,9-テトラフルオロ-4-(2,3,3,3-テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)プロピル)-8-(トリフルオロメチル)ノン-1-エンを、質量分光測定法によって解析しうる(m/z 462(M⁺), 420.1(M⁺-42), 279.1(M⁺-183))。

【0114】

別の実施態様によって、1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,9,9,9-ヘキサデカフルオロ-8-ヨードノナンのような上に示されるテロマーを含めたR_F中間体を、下の略図(27)によって修飾しうる。



1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,8,9,9,9-ヘキサ
デカフルオロ-6-ヨードノナン

3-プロモプロプ-1-エン

1,1-プロモ-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-トリデカフル
オロ-6-(トリフルオロメチル)-10-ヨードウンデカン

6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-トリデカフルオロ-4-(トリフルオ
ロメチル)ウンデク-1-エン

【0115】

開示の実施態様は、上に示されるR_F部分を含むR_F界面活性剤組成物を提供する。典型的なR_F界面活性剤組成物は、R_F-Q₈と称されうる。少なくとも2つの部分を有するシステムでは、R_Fは、Q₈よりシステムの第一部分について大きな親和性を示し得て、そしてQ₈は、R_Fよりシステムの第二部分について大きな親和性を示しうる。システムは、液体/液体システム、液体/気体システム、液体/固体システム、および/または気体/固体システムを含みうる。例えば、液体/液体システムは、水を含む少なくとも1つの部分、および水を含む部分に比べて疎水性である別の液体部分を有するシステムを含みうる。液体/液体システムは、炭化水素液体システムのような、水がシステムの一部でないシステムも含みうる。典型的な実施態様では、R_Fは、Q₈に比べて疎水性であり得て、および/またはQ₈は、R_Fに比べて親水性でありうる。R_Fは、疎水性であり得て、そしてQ₈は、例えば親水性でありうる。疎水性部分は、R_F界面活性剤の尾部と称され得て、そして親水性部分は、R_F界面活性剤の頭部と称されうる。R_F界面活性剤としては、フッ素を含有する尾部または疎水性部分を有する界面活性剤のものが挙げられる。R_F界面活性剤の尾部または疎水性部分は、R_F部分と称され得て、そしてR_F界面活性剤の頭部または親水性部分は、Q₈部分と称されうる。典型的なR_F界面活性剤としては

、下の表 4 にあるものが挙げられる。

【 0 1 1 6 】

【 表 4 】

表 4 R_F 界面活性剤

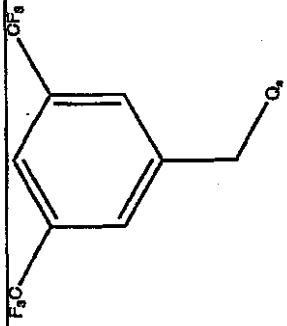
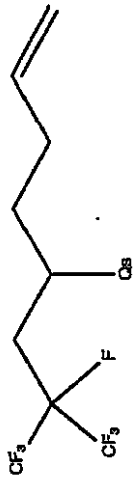
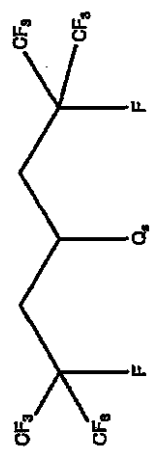
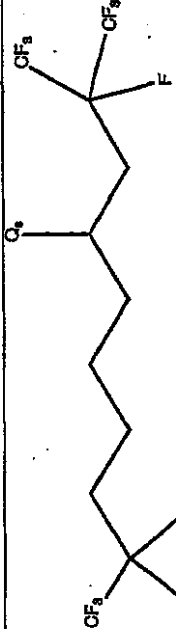
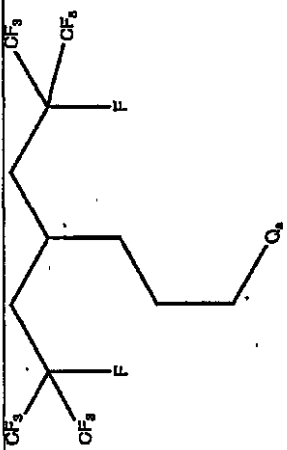
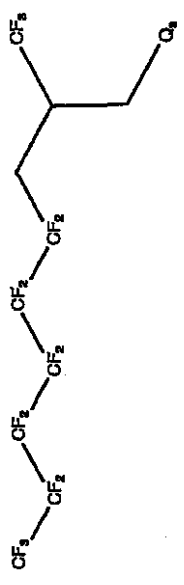
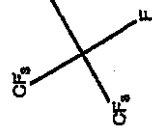
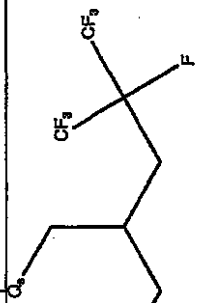
10

20

30

40

表 4 R_F 界面活性剂

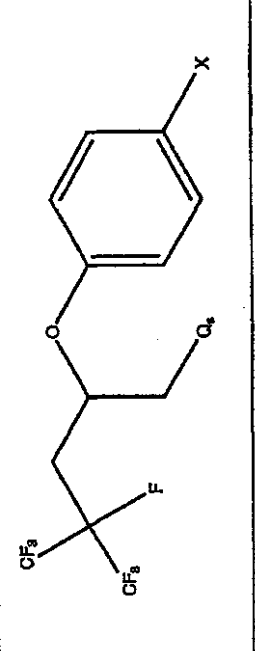
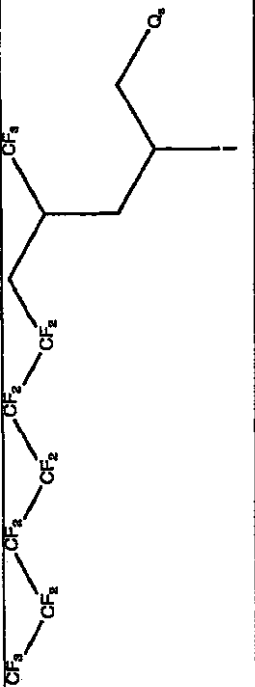
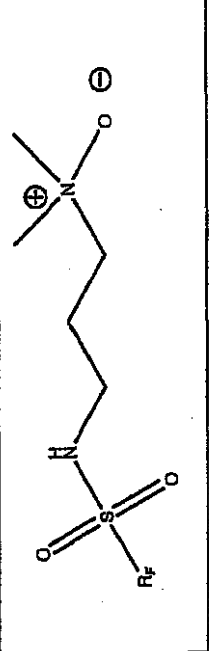
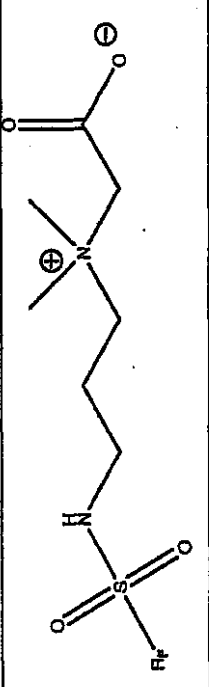
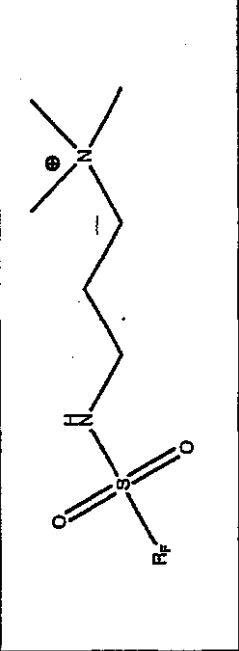
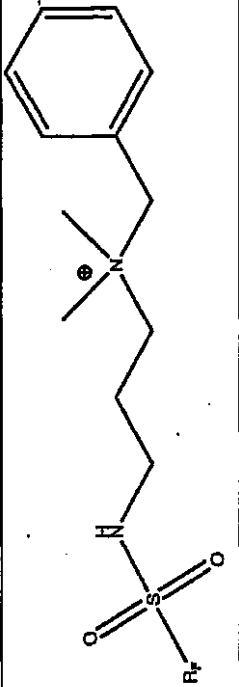
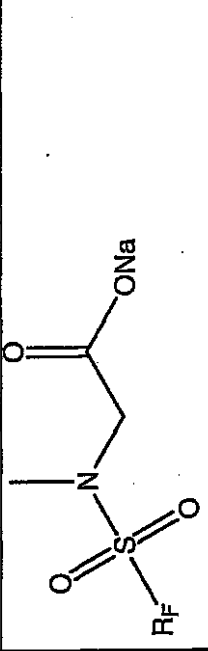
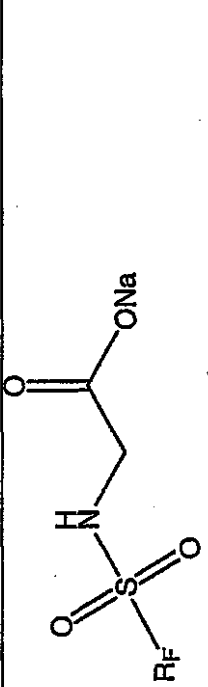
	
	
	
	

10

20

30

表 4 R_F 界面活性剂

10

20

30

表4 R_F界面活性剤

10

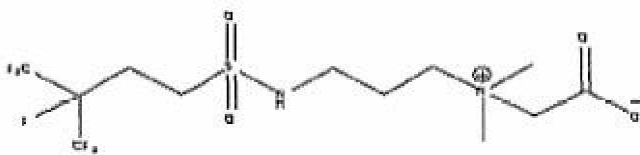
20

30

【0117】

40

R_F 界面活性剤としては、



も挙げられる。

NMR : ¹H (D6 - DMSO、300MHz) 1.8 (m、2H)、2.6 (m、

50

2 H)、3.0 (m、2 H)、3.1 (bs、6 H)、3.6 (m、2 H)、3.9 (m、4 H)、7.9 (bs、1 H); ^{13}C (D6-DMSO、75 MHz) 22.6、22.9、23.1、43.1、50.0、60.8、64.4、88-93 (ds)、114.5-126.5 (qd); および ^{19}F (CFCl₃、D6-DMSO、282 MHz) -76.4 (d、6.95 Hz、6 F)、-183.4 (m、1 F)。

【0118】

開示の実施態様によって、R_F 界面活性剤生産工程を提供する。典型的な R_F 界面活性剤生産工程は、少なくとも2つの -CF₃ 基を有する、上に示される R_F 中間体のような R_F 中間体を提供することを含む。典型的な R_F 中間体としては、R_F - Q_g が挙げられ、そして Q_g は、例えば R_F 界面活性剤の Q₈ 部分に後半で付着するように設計される。界面活性剤を製造する典型的な方法は、ドイツ国特許公報第1,924,264号および米国特許第3,721,706号で見出され得て、その両方は、参照してここに組込まれる。R_F 界面活性剤を製造する典型的な方法は、下に示される。

10

【0119】

図7に関して、R_F 中間体を反応させて、R_F 界面活性剤を形成することを含む方法を行うように設計されうるシステム70を示し、そして R_F 中間体は、例えば少なくとも1つのフッ素原子を含む。システム70は、反応器71および75を含みうる。反応器71は、ラジカル試薬73に、R_F 中間体をさらすように配列されうる。典型的な実施態様では、R_F 中間体72は、上に記述されるもののような R_F 部分を含みうる。

【0120】

試薬73は、例えば HSC₂H₂CO₂H を含みうる。R_F 中間体72を、AIBN のようなラジカル開始剤の存在下で、試薬73にさらして、例えば R_F - C₃H₆ - S - CH₂CO₂H のような R_F 中間体74を生成しうる。

20

【0121】

典型的な実施態様では、反応器75を、R_F 中間体74および試薬76と合わせて、R_F 界面活性剤77を生成するように配列されうる。試薬76は、HO(CH₂CH₂O)_n - CH₃ を含み得て、そして R_F 界面活性剤77は、R_F - C₃H₆ - S - CH₂C(O)(CH₂CH₂)_nCH₃ を含み得て、そして n は、例えば、少なくとも1である。

【0122】

別の例として、試薬73は、ラジカル開始剤および/またはエチレン(CH₂CH₂) を含みうる。反応器71内で R_F 界面活性剤72を、試薬73にさらすことにより、例えば、R_F - CH₂CH₂I⁺N(CH₃)₃ のような R_F 界面活性剤74を、生成しうる。反応器72は、R_F 中間体74を試薬76にさらして、R_F 界面活性剤67を形成するように配列されうる。試薬76としては、例えばピリジンが挙げられる。R_F 界面活性剤77は、R_F - Q₆ のような R_F 界面活性剤を含み得て、そして Q₆ は、例えば -CH₂CH₂N⁺(CH₃)₃I⁻ のような四級アンモニウムイオンを含む。

30

【0123】

別の実施態様によって、例えばヨウ素 R_F 中間体のような異種ハロゲン化 R_F 中間体を、チオシアン酸カリウムと反応させることによって、R_F 中間体を、R_F - SCN のようなチオシアネート R_F 中間体に変換しうる。触媒として酢酸を用いて、完全エタノール中で反応を行いうる。R_F 中間体に比較したとき30%モル過剰量の KSCN を使用しうる。エタノール、酢酸、R_F 中間体、および KSCN を、反応容器に入れ、還流するまで加熱し、そして反応が完了するまでそこに保持しうる。ガスクロマトグラフィーにより、R_F 中間体について反応混合物を解析することによって、反応進行を監視しうる。反応完了により、形成された KI を反応混合物から濾取し、エタノールを、蒸散でき、そしてチオシアネート R_F 中間体を、熱(70)水で二回洗浄しうる。試薬73は、上に示される KSCN、エタノールおよび酢酸の混合物を含みうる。R_F 中間体を、約83の温度および/または還流温度で混合物にさらして、R_F - SCN のような中間体74を生成しうる。

40

【0124】

50

その後、 R_F 中間体 74 を、試薬 76 にさらして、中間体 77 を形成しうる。 $R_F - S C N$ のような R_F 中間体 74 を、湿式塩素処理して、典型的な反応配列 (28) で下に示されるとおり R_F 中間体のスルホニルクロリドを得ることができる。



【0125】

溶媒として $R_F - S C N$ 、水、および酢酸を、反応器 75 に入れうる。塩素を、30分増大で反応容器に添加できる一方で、反応器 75 内の混合物の温度は、20 から 30 までに維持される。各 30 分の塩素添加の終点で、0.314 グラムの水を、反応器 75 に添加しうる。添加される各グラム of 塩素について、モル当たり 4.5 モルの $R_F - S C N$ を添加しうる。この量を添加したときに、反応器 75 内の混合物をサンプル採取し、そしてガスクロマトグラフィーによって、 $R_F - S C N$ について解析しうる。反応が完了するときに、反応器 75 内の混合物を、クロロホルムを用いて、65% (重量/重量) $R_F - S O_2 C l$ に希釈でき、約 40 に加熱し、そしてその体積の二倍の 40 水で洗浄しうる。洗浄の後、洗浄された混合物を、ディーンスタークのトラップを使用して、水の共沸蒸留によって乾燥させうる。カール・フィッシャー滴定を使用して、水量を決定しうる。水含有量は、0.1% 未満でありうる。上に示されるとおり、試薬 76 は、 $C l_2$ 、 $H_2 O$ および酢酸の混合物を含みうる。 R_F 中間体 74 を、約 30 から 40 までの温度で混合物にさらして、 $R_F - S O_2 C l$ のような R_F 中間体 67 を生成しうる。

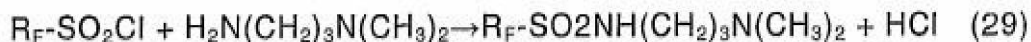
10

20

【0126】

図 8 に関して、別の実施態様では、 R_F 中間体、例えば R_F 中間体 77 のようなシステム 70 中で生成されるものから R_F 界面活性剤を生成するように配列されるシステム 80 を示す。システム 80 は、反応器 81 および 82 を含みうる。反応器 81 は、上に示される R_F 中間体 77 のような R_F 中間体を 83、試薬 84 にさらすように配列されうる。 R_F 中間体 83 は、例えば上に示される一般式 $R_F - S O_2 C l$ を示しうる。典型的な実施態様では、 R_F 中間体 83 を試薬 84 にさらすことで、中間体 83 をエステル化して、 R_F 中間体 85 を形成し、そしてそれは、スルホンアミドアミンを含みうる。ジメチルアミノプロピルアミン ($H_2 N (C H_2)_3 N (C H_3)_2$ 、D M A P A) は、典型的な反応略図 (29) と同様に示され、そして下に示される中間体 83 をエステル化するために使用されうる。

30



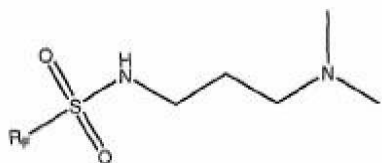
【0127】

還流しているクロロホルム溶液中で、エステル化を行いうる。溶媒および反応体は、少なくとも 0.1 重量% 未満の水を有するのと同程度に乾燥している可能性がある。D M A P A を、冷却浴中に浸漬されうる反応器 81 中のクロロホルムにおけるその体積の 1.5 倍に溶解させうる。クロロホルム溶液中の D M A P A モル当量の 65% (重量/重量) $R_F - S O_2 C l$ を、50 未満に反応器 81 の内容物の温度を維持しつつ、反応器 81 に添加しうる。添加を完了したとき、内容物の温度は、還流するまで上昇させ、そして 5 時間、還流を保持しうる。その後、反応器 81 内容物を、60 に冷却し、そして等体積の 60 水で三回洗浄しうる。残りのクロロホルムを、真空下で取り去り、そしてニート生成物を、90 水で二回洗浄しうる。洗浄したニート生成物を、サンプル採取し、そして一次アミンに特異的である湿潤化学法を使用して、遊離 D M A P A について解析しうる。

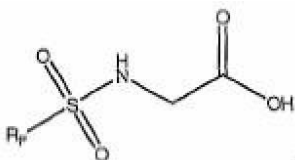
40

【0128】

典型的な実施態様によって、試薬 84 は、D M A P A および $C H C l_3$ の混合物を含みうる。中間体 83 を、約 30 - 65 の間の温度で、混合物にさらして、例えば

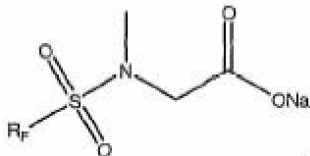


のような R_F - 中間体 85 を生成しうる。別の例として、試薬 84 は、2 - アミノ酢酸および $CHCl_3$ の混合物を含み得て、そして中間体 83 を、約 30 - 65 の間の温度で、混合物にさらして、



10

のような R_F 中間体 85 を生成しうる。試薬 84 は、2 - (メチルアミノ) 酢酸および $CHCl_3$ の混合物も含み得て、そして中間体 83 を、約 30 - 65 の間の温度で、混合物にさらして、

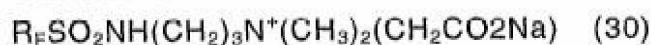
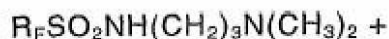


20

のような中間体 85 を生成しうる。

【0129】

その後、中間体 85 を、反応器 82 内で、例えば、モノクロロ酢酸ナトリウムのようなアセテート試薬でベタイン化して、典型的な反応配列 (30) として示され、そして下に示されるとおり、両性 R_F - 界面活性剤 $R_F - SO_2NH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2(CH_2CO_2Na)$ のような R_F - 界面活性剤 87 を得ることができる。



30

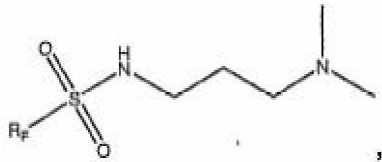
【0130】

スルホンアミドを、十分な完全エタノールに溶解して、40% (重量/重量) 溶液を得ることができる。等モル量のモノクロロ酢酸ナトリウムを、40% (重量/重量) 溶液を含有する反応器 82 に添加して、混合物を形成しうる。その後、混合物を、8 時間還流させ、そしてその後、サンプル採取し、そして遊離 OH^- について滴定しうる。 OH^- が、 1.5×10^{-3} 当量より大きい場合、混合物を、さらに 1 時間還流させ、そして再解析する。この順序を、遊離 OH^- が 1.5×10^{-3} 当量未満である限り繰返しうる。2 回継続サンプル採取中に OH^- における減少がない場合、さらなるモノクロロ酢酸ナトリウムを添加でき、そしてその量を、その量が 1.5×10^{-3} 当量より下の値に OH^- を低下させるために必要とされる量として計算する。副産物 $NaCl$ を、濾取し、そして十分な水を添加して、周囲温度で注ぐことができる溶液を得ることができる。

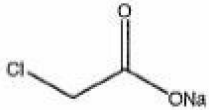
40

【0131】

反応器 82 は、試薬 86 に、

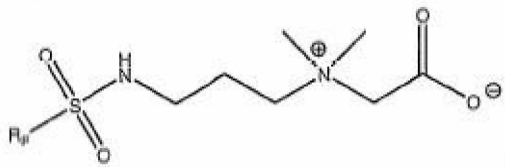


のような中間体 85 をさらして、 R_F - 界面活性剤 87 を形成するように配列されうる。
典型的な実施態様によって、試薬 86 は、



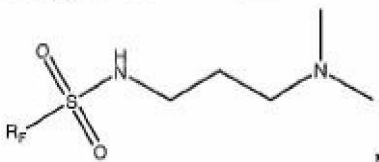
10

およびエタノールの混合物を含みうる。混合物が還流しながら、中間体 83 を、混合物にさらして、例えば

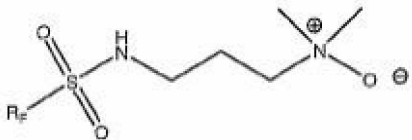


のような R_F - 界面活性剤 87 を生成しうる。別の例として、試薬 86 は、50% (重量 / 重量) H_2O_2 / H_2O と、例えば

20

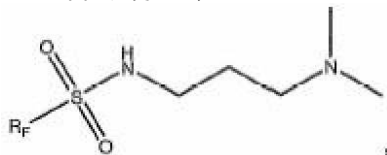


のような中間体 83 との混合物を含み得て、約 35 °C の温度に混合物をさらして、



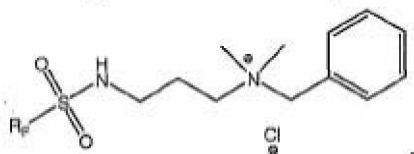
30

のような R_F - 界面活性剤 87 を生成しうる。試薬 86 は、1 - (クロロメチル) ベンゼンも含み得て、そして

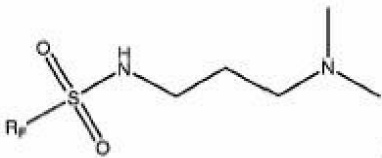


のような中間体 85 を、1 - (クロロメチル) ベンゼンにさらして、

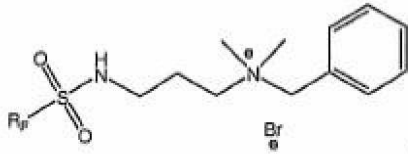
40



のような R_F - 界面活性剤 87 を生成しうる。別の例によって、試薬 86 は、1 - (ブromoメチル) ベンゼンも含み得て、そして

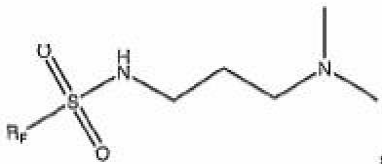


のような中間体 85 を、1 - (プロモメチル) ベンゼンにさらして、

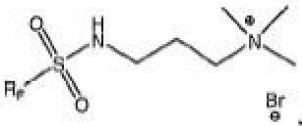


10

のような R_F - 界面活性剤 87 を生成しうる。別の例として、試薬 86 は、プロモメタンも含み得て、そして

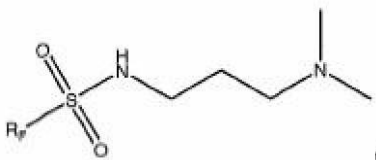


のような中間体 85 を、プロモメタンにさらして



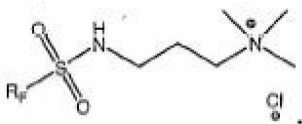
20

のような R_F - 界面活性剤 87 を生成しうる。試薬 86 は、クロロメタンも含み得て、そして

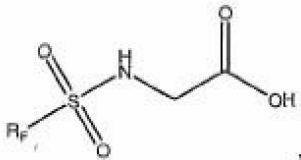


30

のような中間体 85 を、クロロメタンにさらして、

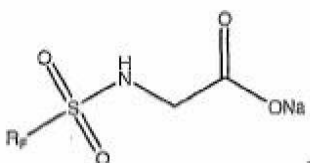


のような R_F - 界面活性剤 87 を生成しうる。別の実施態様によって、試薬 86 は、NaOH のような塩基性溶液も含み得て、そして



40

のような中間体 85 を、その溶液にさらして、



のような R_F - 界面活性剤 87 を生成しうる。

50

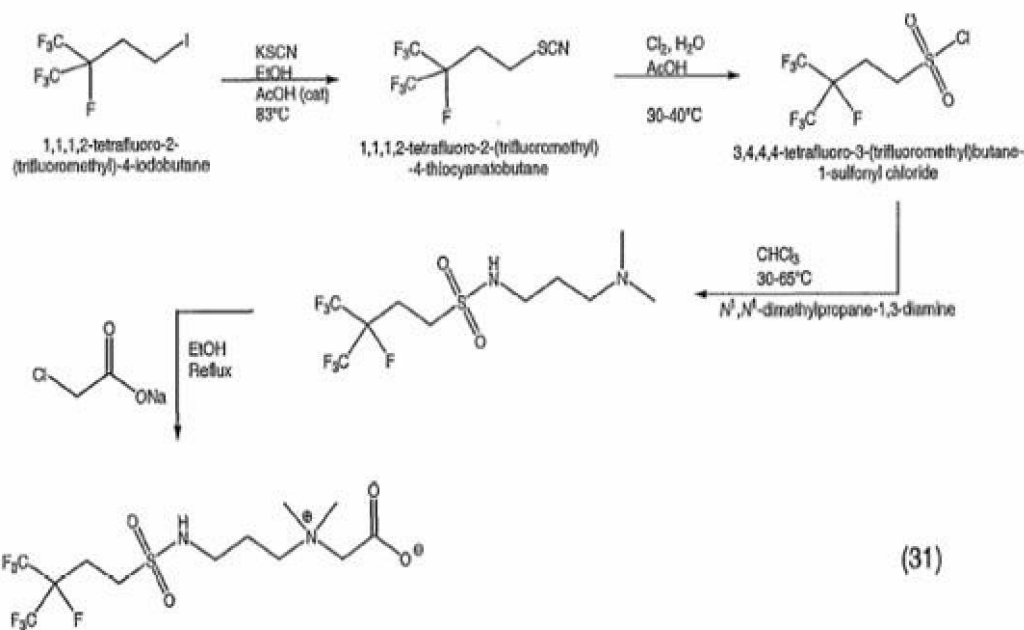
【 0 1 3 2 】

下の略図(31) - (45)によって、システム70および80を、順に合わせて、そして R_F - 界面活性剤を生成しうる。化合物を同定するためにLC/MSを使用しうる場合、下のLC/MSパラメーターの表5を使用しうる。

【 0 1 3 3 】

表5

表5 LC-MSパラメーター	
カラム型:	フェノメネックス・ルナC18カラム、5マイクロメートル
カラムサイズ:	2×50mm
カラム温度:	25℃
勾配ポンプ:	アジレント1100クオートポンプG1311A
検出器:	アジレント・ダイオード・アレイ検出器G13115B
検出器波長:	250nm (360nmに対して参照される)
質量検出器:	アジレント1100MSD G1946C
起源:	エレクトロスプレー陽性イオン
フラグメンター:	80
ソフトウェア:	ケム・ステーション・レバ. 08. 03
濃度:	およそ100ppm
インジェクター:	レオダイン 10マイクロリットル
溶出型:	勾配
流速:	0.3mL/分
可動相:	A:水(JTベーカーHPLCグレード)w/0.05% HCO_2H B:アセトニトリル w/0.05% HCO_2H
勾配条件:	90:10 A:Bは、6分で100%Bに増大し、そしてその後、100%Bで4分間保持される。



1,1,1,2-テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-4-ヨードブタン
AcOH (触媒)

1,1,1,2-テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-4-チオシアネートブ 50

タン

3, 4, 4, 4 - テトラフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) ブタン - 1 - スルホニル
クロリド

N, N - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジアミン

還流

【0134】

上の略図(31)によって、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロ - 4 - ヨード - 2 - トリ
フルオロメチル - ブタン(100グラム)およびシオシアン酸カリウム(39グラム)の
混合物を、55 mLのエタノールと1 mLの酢酸中に溶解させ、そして還流するまで加熱
し、それを、2, 3日間還流させうる。混合物を、室温に冷却し、そして真空下で乾固す
るまで濃縮しうる。脱イオン水(100 mL)を、乾燥固体に添加でき、そして得られた
油状物を、傾瀉で取出し、そしてNMR解析により1, 1, 1, 2 - テトラフルオロ - 4
- チオシアネート - 2 - トリフルオロメチル - ブタン(69.9グラム、88.4%)を
同定しうる。

10

【0135】

2 mLの水を含有する25 mLの酢酸中の1, 1, 1, 2 - テトラフルオロ - 4 - チオ
シアネート - 2 - トリフルオロメチル - ブタン(25.5グラム)の混合物を、2, 3日
間、40 で、混合物の断続的な加熱を伴って、塩素ガスを散布して、異種混合物を形成
しうる。混合物を、室温に冷却し、そしてクロロホルム(50 mL)で希釈しうる。有機
部分を、水で二回洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、そして真空で濃縮させ
うる。生じた黄色油状物は、NMR解析により、多量の残渣酢酸を含有しうる。黄色油状
物を、クロロホルムに溶解し、そして水で二回(25 mL / 各回)洗浄し、硫酸ナトリウ
ム上で乾燥させ、濾過し、そして真空で濃縮し、そしてNMR解析により、4, 4, 4,
3 - テトラフルオロ - 4 - トリフルオロメチル - ブタンスルホニルクロリド(23.8グ
ラム、80%)であると同定しうる。

20

【0136】

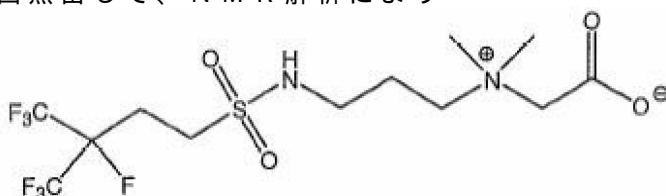
4, 4, 4, 3 - テトラフルオロ - 4 - トリフルオロメチル - ブタンスルホニルクロリ
ド(23.8グラム)を、50 mLのエーテルに溶解させ、そして20分かけて、周囲で
ジメチルアミノプロピルアミン(8.2 g)と11.2 mLのトリエチルアミン(TEA
)の溶液に滴下で添加して、混合物を形成しうる。混合物を、酢酸エチル(100 mL)
と水(150 mL)との間に分けしうる。有機層を、分離し、そして飽和重炭酸溶液(
50 mL)およびブライン(50 mL)で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し
、そして黄色半固形物まで真空で濃縮しうる。NMRおよびLC/MS解析は、黄色半固
形物が、モノおよびビススルホネート材料の混合物でありうることを示しうる。半固形物
を、ヘキサン中で破碎し、そして濾過した固形物を、NMR解析により3, 4, 4, 4 -
テトラフルオロ - 3 - トリフルオロメチル - ブタン - 1 - スルホン酸(3 - ジメチルアミ
ノ - プロピル) - アミド(9.9グラム)として同定しうる。

30

【0137】

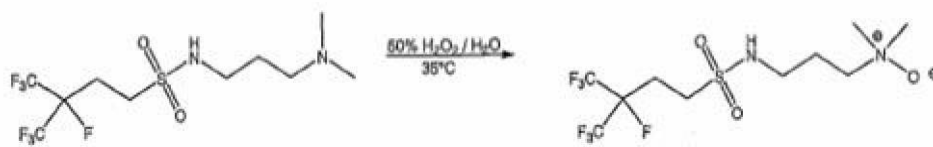
3, 4, 4, 4 - テトラフルオロ - 3 - トリフルオロメチル - ブタン - 1 - スルホン酸
(3 - ジメチルアミノ - プロピル) - アミド(10グラム)を、3.2グラムのクロロ酢
酸ナトリウムを含有する50 mLのエタノールに溶解させて、混合物を形成でき、そして
一夜還流させうる。混合物を、濾過し、真空で濃縮し、そしてクロロホルムを使用して二
回蒸留して、NMR解析により

40



50

を得る。生成物を、60 および 0.1 トルでクーゲルロール (K u g e l r o h r) 上に置き、光沢のある黄色発泡体様固形物 (10 グラム、84%) を得ることができる。



【0138】

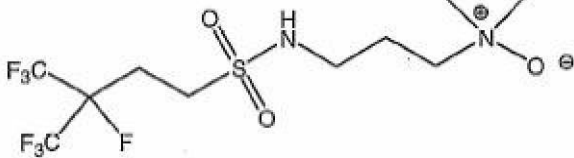
上の略図 (32) によって、3,4,4,4-テトラフルオロ-3-トリフルオロメチル-ブタン-1-スルホン酸 (3-ジメチルアミノ-プロピル)-アミド (9 グラム) を、20 mL のエタノールおよび 3.5 mL の水に溶解させ、そして 5.9 mL の 50% (重量/重量) 過酸化水素で処理しうる。生じた混合物を、一夜、35 に加熱し、そして反応を、LC/MS 解析により完了していると決定しうる。

10

【0139】

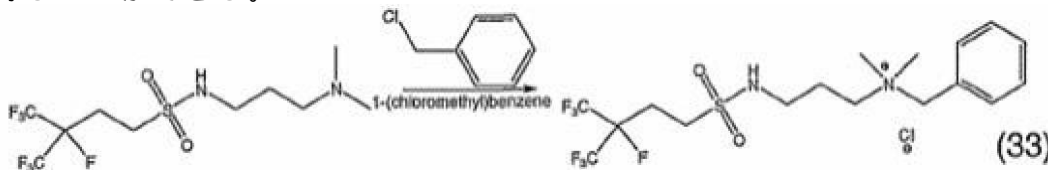
それよりも、脱色炭素 (4 グラム) を、混合物に添加し、30 分間攪拌し、そしてセライトを通して濾過しうる。別の炭素 (4 グラム) を添加し、混合物を、50 に加熱し、加熱した混合物を、再度、セライトを通して濾過し、生じた濾過ケーキを、エタノールで洗浄し、そして合わせた濾液を、真空で濃縮して、白色固形物を残しうる。白色固形物は、NMR および LC/MS 解析により

20



であると同定されうる。白色固形物を、45 および 0.1 トルで、クーゲルロール (K u g e l r o h r) 上で乾燥させて、NMR 解析により 8.7 グラム (92%) 生成物を得ることができる。

30

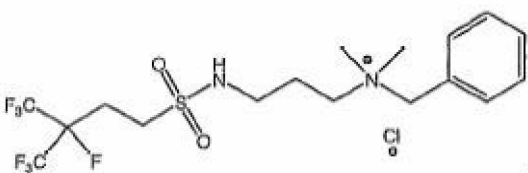


1-(クロロメチル)ベンゼン

【0140】

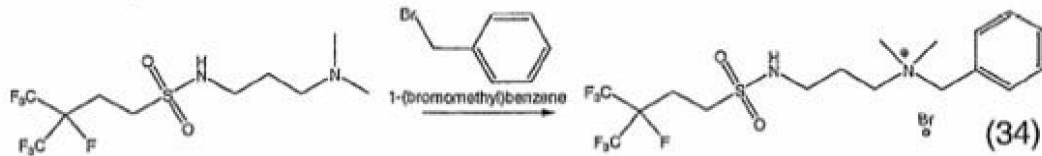
上の略図 (33) によって、5.0 グラムの 3,4,4,4-テトラフルオロ-3-トリフルオロメチル-ブタン-1-スルホン酸-(3-ジメチルアミノ-プロピル)アミドを、攪拌棒、還流コンデンサーおよび熱電対を具備した三つ首の 100 mL 丸底フラスコ中の 15 mL の t-ブチルメチルエーテルに溶解させうる。1.75 グラムの塩化ベンジルを、フラスコに添加して、混合物を形成でき、そしてその混合物を、還流 (56) するまで加熱し、そして曝気しうる。白色沈殿物は、温度が 56 に達したときに形成しうる。混合物を、3 時間後に室温に冷却させうる。固形物を、濾過により収集し、クロロホルムで洗浄し、そして空気乾燥させて、NMR により同定されるとおり、2.83 グラムの

40



50

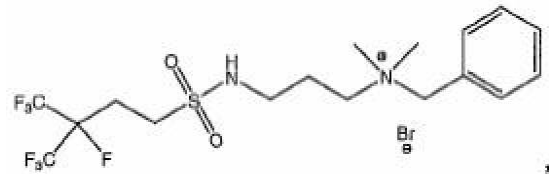
を得ることができる。



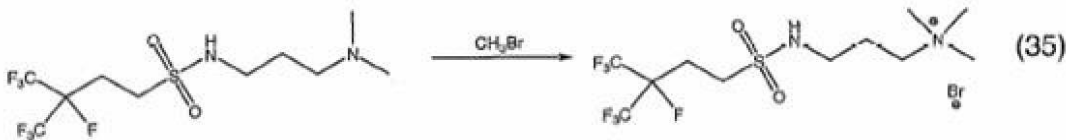
1 - (プロモメチル)ベンゼン

【0141】

上の略図(34)によって、5.0グラムの3,4,4,4-テトラフルオロ-3-トリフルオロメチル-ブタン-1-スルホン酸-(3-ジメチルアミノ-プロピル)アミドを、攪拌棒、還流コンデンサーおよび熱電対を具備した三つ首の100 mL丸底フラスコ中の15.0 mLのt-ブチルメチルエーテルに溶解させる。臭化ベンジル(2.36グラム)を、フラスコに添加して、混合物を形成でき、そしてその混合物を、還流(56)するまで加熱し、そして2時間、曝気しうる。白色沈殿物は、温度が56に達したときに形成しうる。混合物は、2時間後に粘着性がありすぎて攪拌できなくなりうる。混合物を、室温に冷却させ、固形物を、濾過により収集し、45で、一夜、真空オーブン中で乾燥させて、NMRにより同定されうるとおり、6.24グラム(99.6%)の

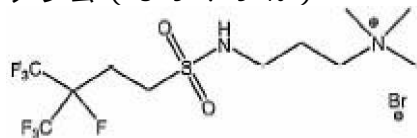


を得ることができる。

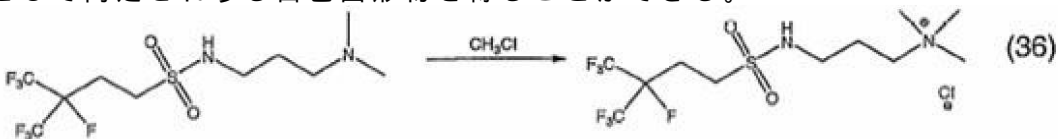


【0142】

上の略図(35)によって、10.0グラムの3,4,4,4-テトラフルオロ-3-トリフルオロメチルブタン-1-スルホン酸-(3-ジメチルアミノ-プロピル)アミドを、テフロン裏打ちカップを有する25 x 250 mm培養管中のジエチルエーテル中のプロモメタンの2.0 M溶液13.8 mLに溶解させて、混合物を形成しうる。混合物を、4時間、45に加熱して、粘着性沈殿物を形成しうる。混合物を、室温に冷却し、そして固形物を、濾過により収集し、そして真空で乾燥させて、LC/MSにより、7.46グラム(59.9%)



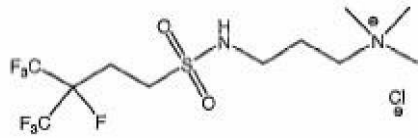
として同定されうる白色固形物を得ることができる。



【0143】

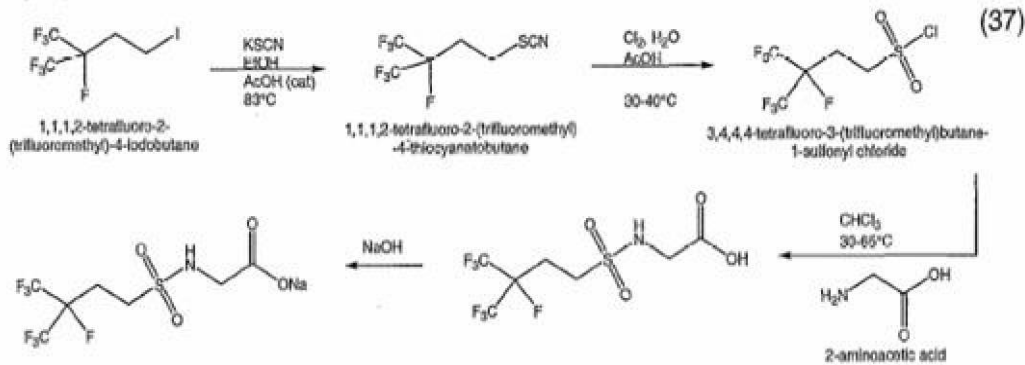
上の略図(36)によって、5.0グラムの3,4,4,4-テトラフルオロ-3-トリフルオロメチルブタン-1-スルホン酸-(3-ジメチルアミノ-プロピル)アミドを

、
 攪拌棒、還流コンデンサーおよび熱電対を具備した三つ首の100 mL丸底フラスコ中の
 t-ブチルメチルエーテル中のクロロメタンの1.0 M溶液13.8 mLに溶解させて、
 混合物を形成しうる。混合物を、還流(56)するまで加熱し、そして4時間攪拌して
 、より重い沈殿物を形成でき、そしてそれは、濾過して、NMRにより同定されうる0.
 56グラムの



10

を得る。RF-界面活性剤を、下の略図37によっても製造されうる。



20

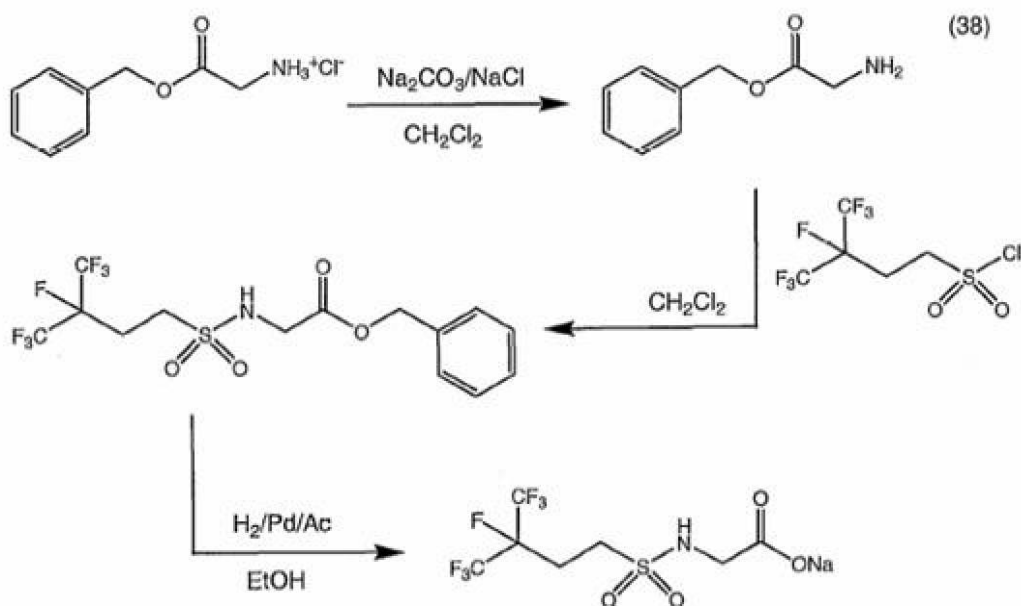
1,1,1,2-テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-4-ヨードブタン
 AcOH(触媒)

1,1,1,2-テトラフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-4-チオシアネートブタン

3,4,4,4-テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)ブタン-1-スルホニル
 クロリド

2-アミノ酢酸

30



40

上の略図(38)によって、9.68グラムの塩酸グリシンベンジルエステルを、100 mLの塩化メチレンと、15% (重量/重量) 水性炭酸ナトリウムおよびブラインの1:1溶液200 mLとの間に区分しうる。層を分離し、そして底部有機層を、15% (重量/重量) 水性炭酸ナトリウムおよびブラインの1:1溶液200 mLで洗浄しうる。層を再度分離し、そして有機層を、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、そして真空で濃縮して、NMRによりベンジルグリシネートと確認される5.42グラム(68.3%)の明るい黄色油状物を得うる。

【0145】

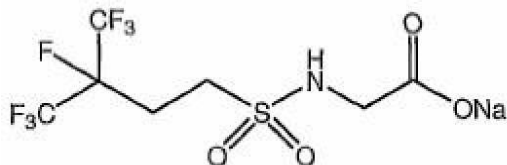
攪拌棒、窒素流入口を有する添加漏斗、および熱電対を具備した三つ首の100 mL丸底フラスコ中の15.0 mLの塩化メチレン中の、上に示された5.421グラムのベンジルグリシネートの溶液を、氷浴中で0 - 5 に急冷しうる。150 mLの塩化メチレン中の、上に示される4.75グラムの3,4,4,4-テトラフルオロ-3-トリフルオロメチルブタン-1-スルホニルクロリドの別の溶液を、反応温度を< 5 (15分、 $T_{最大} = 3.5$)に保持するような速度で、窒素下で、滴下で添加して、混合物を形成しうる。混合物を、< 5 で、1時間攪拌しうる。混合物を濾過し、そして固形物を、25 mLの塩化メチレンで三回洗浄しうる。固形物は、NMRにより、3,4,4,4-テトラフルオロ-3-トリフルオロメチル-1-ブタン-スルホニルアミノ)-酢酸ベンジルエステルと同定されうる。

10

【0146】

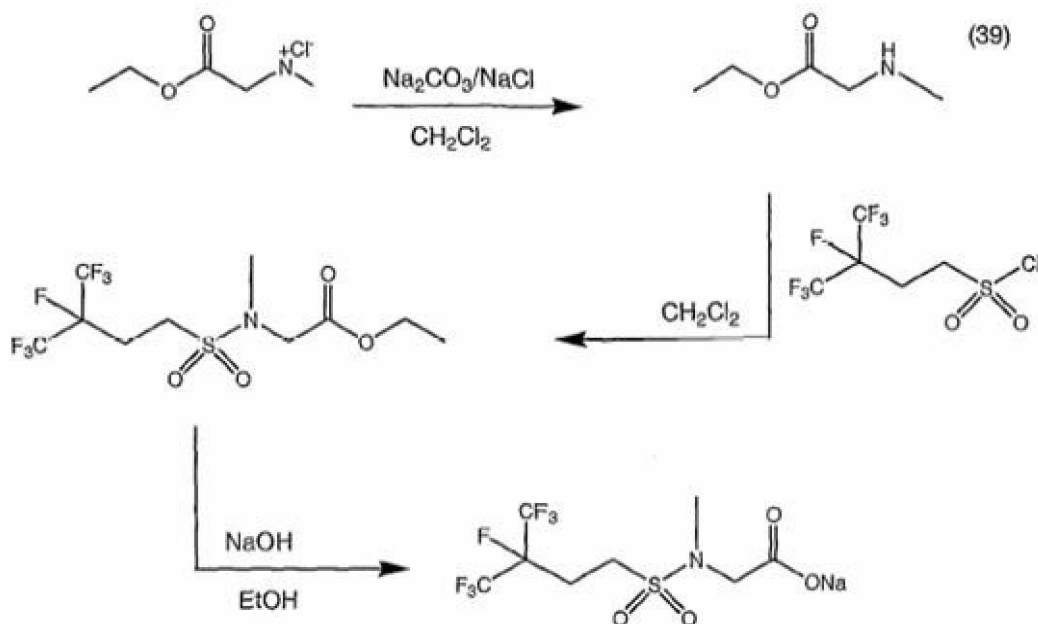
3,4,4,4-テトラフルオロ-3-トリフルオロメチル-1-ブタン-スルホニルアミノ)-酢酸ベンジルエステル(1.0グラム)を、250 mLパーのボトル中の10 mLのエタノールに溶解させうる。炭素上のパラジウム(10% (重量/重量)、50% (重量/重量)水デガッサE101型、0.2グラム)を、ボトルに添加して、混合物を形成しうる。ボトルを、418 kPaでパーの振とう装置にかけ、一夜振とうさせうる。混合物に、窒素を散布し、そしてセライトの薄パッドを通して濾過しうる。そのセライトを、20 mLのエタノールで三回すすぎ、そして1.18 mLの水性2 N水酸化ナトリウム溶液を合わせた濾液に添加し、そして攪拌しうる。濾液を、真空で濃縮し、そして乾燥させて、NMRによって

20



30

と同定されうる0.803グラム(95.7%)の白色固形の所望の生成物を得ることができる。



10

【0147】

上の略図(39)によって、サルコシン・塩酸エチルエステル(7.68グラム)は、100 mLの塩化メチレンと、15%(重量/重量)水性炭酸ナトリウムとブラインの1:1溶液200 mLとの間に区分されうる。層を分離し、そして底部有機層を、15%(重量/重量)水性炭酸ナトリウムとブラインの1:1溶液200 mLで洗浄しうる。有機層を、硫酸ナトリウム上に乾燥させ、濾過し、そして真空で濃縮して、NMRによりサルコシンエチルエステルと同定されうる5.45グラム(93.0%)の無色油状物を得ることができる。

20

【0148】

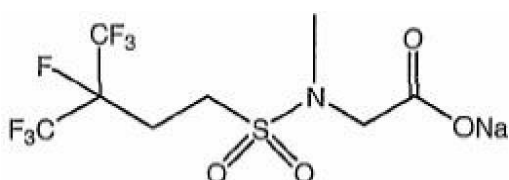
攪拌棒、窒素流入口を有する添加漏斗、および熱電対を具備した三つ首の100 mL丸底フラスコ中の20.0 mLの塩化メチレン中の5.45グラムのサルコシンエチルエステルの溶液を、氷浴中で0 - 5 に急冷しうる。20.0 mLの塩化メチレン中の、上に示される6.91グラムの3,4,4,4-テトラフルオロ-3-トリフルオロメチルブタン-1-スルホニルクロリドの溶液を、反応温度を<5 (45分、T_{最大} = 2.1)に保持するような速度で、窒素下で、滴下で添加して、混合物を形成しうる。混合物を、<5 (T_{最大} = 3.7)で、3時間攪拌し、そして20 mLの5%(重量/重量)水性HCl溶液で2回、そしてブラインで一回洗浄しうる。有機層を取出し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、そして真空で濃縮して、7.78グラムの明るい黄色の油状物を得ることができ、そしてそれを、クーゲルロール(Kugelrohr)上に置き、そして50、0.01トルに加熱して、低沸点不純物を除去し、そしてNMRにより、[メチル-(3,4,4,4-テトラフルオロ-3-トリフルオロメチル-ブタン-1-スルホニル)-アミノ]-酢酸エチルエステル(>96%)と同定されうる。

30

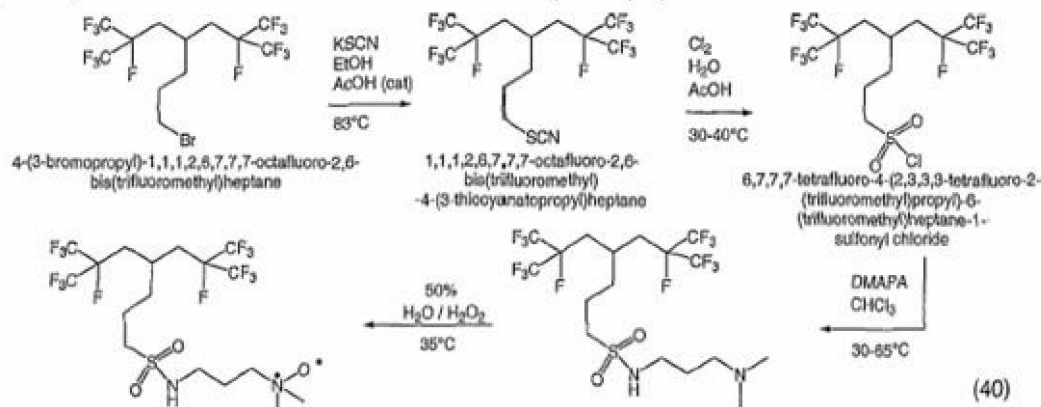
【0149】

一首の100 mL丸底フラスコ中の25.0 mLのエタノール中の6.8グラムの[メチル-(3,4,4,4-テトラフルオロ-3-トリフルオロメチル-ブタン-1-スルホニル)-アミノ]酢酸エチルエステルの溶液を、1当量の2N水酸化ナトリウム(9.0 mL)で処理して、混合物を形成しうる。混合物を、一夜、室温で攪拌し、真空で濃縮し、そして30分間、50、0.01トルでクーゲルロール(Kugelrohr)上に置き、NMRにより6.21グラム(93.0%)

40



(> 97%) を得ることができる。



10

4 - (3 - プロモプロピル) - 1 , 1 , 1 , 2 , 6 , 7 , 7 , 7 - オクタフルオロ - 2 , 6 - ビス (トリフルオロメチル) ヘプタン

20

AcOH (触媒)

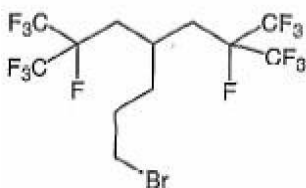
1 , 1 , 1 , 2 , 6 , 7 , 7 , 7 - オクタフルオロ - 2 , 6 - ビス (トリフルオロメチル) - 4 - (3 - チオシアネートプロピル) ヘプタン

6 , 7 , 7 , 7 - テトラフルオロ - 4 - (2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) プロピル) - 6 - (トリフルオロメチル) ヘプタン - 1 - スルホニルクロリド

【 0 1 5 0 】

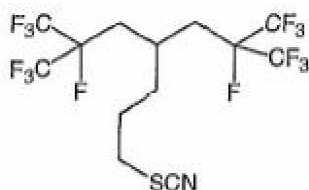
上の略図 (40) によって、上の略図 (24) によって製造された

30



(876 グラム)、およびチオシアン酸カリウム (255 グラム) の溶液を、エタノール (880 mL) および酢酸 (35 mL) に溶解し、そして還流するまで加熱し、その後、約 2.5 時間還流させて、不均一の混合物を形成でき、そしてそれを、室温に冷却し、黄色半固形物になるまで真空で濃縮しうる。半固形物を、塩化メチレン (1 L) と脱イオン水 (1 L) との間に区分しうる。水相を、塩化メチレン (500 mL) で抽出し、そして有機層を合わせ、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、そして黄色油状物になるまで真空で濃縮しうる。黄色油状物を、室温および 0.1 トルで、クーゲルロール (K u g e l r o h r) 上に簡便に置いて、NMR によって 828.3 グラム (99.3%) の 97%

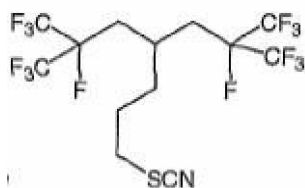
40



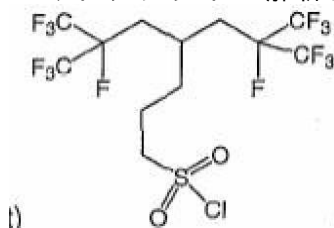
50

を得ることができる。

【0151】



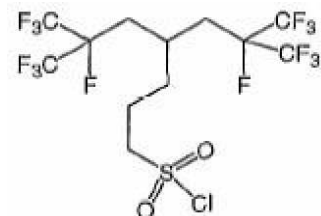
(828.3グラム)を、酢酸(828mL)に溶解させて、混合物を形成しうる。混合物を、33mL脱イオン水で処理し、そして塩素を分散させ、そして水のさらなる処理をしつつ、一夜40℃に加熱しうる。混合物の温度を、50℃まで増大させ、そしてさらに数日間の塩素散布しつつ加熱されることを継続して、およそ80%完全を達成しうる。混合物を、室温に冷却し、そして、塩化メチレン(2L)および脱イオン水(2L)を使用して急冷しうる。有機層を、脱イオン水(各1L)で3回洗浄しうる。その後、有機層を、一夜硫酸マグネシウム上で乾燥させうる。乾燥した有機層を濾過し、そして真空中で濃縮して、無色油状物(862.4グラム)を得ることができ、そしてその油状物を、酢酸(850mL)に溶解させて、混合物を形成しうる。混合物を、塩素散布しつつ、50℃まで加熱でき、そしていったん、反応が50℃に達すると、脱イオン水(33mL)を、添加しうる。混合物を、室温に冷却させ、そして塩化メチレン(2L)と脱イオン水(1L)を使用して急冷しうる。有機層を、脱イオン水(各1L)で三回洗浄し、そしてその後、一夜硫酸マグネシウム上で乾燥させうる。乾燥した有機層を、濾過し、そして真空中で濃縮して、無色油状物(859.6グラム、95.4%)になりうる。NMRおよびガスクロマトグラフィー解析は、(97%体積パーセント)



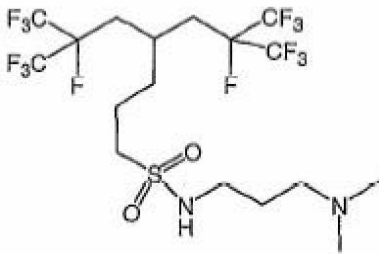
を示しうる。

【0152】

ジメチルアミノプロピルアミン(568mL)およびクロロホルム(4L)を合わせて、混合物を形成し、そして氷/アセトン浴を使用して0℃に冷却でき、そして



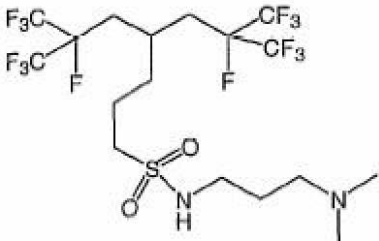
(839グラム)を、クロロホルム(4L)に溶解させ、そして4時間かけて、滴下で混合物に添加して、混合物を温度<0℃に保持しうる。滴下の添加の1時間後、反応を完了して、黄色溶液を形成しうる。均一な黄色反応溶液を、飽和重炭酸(8L)、脱イオン水(8L)、およびブライン(8L)で洗浄でき、そして有機層を、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、そして白色固形物になるまで真空中で濃縮しうる。白色固形物を、真空中で、35℃で1時間乾燥させて、NMRにより899.7(95.2%体積パーセント)の



を得ることができる。

【0153】

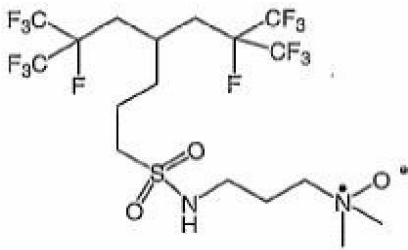
10



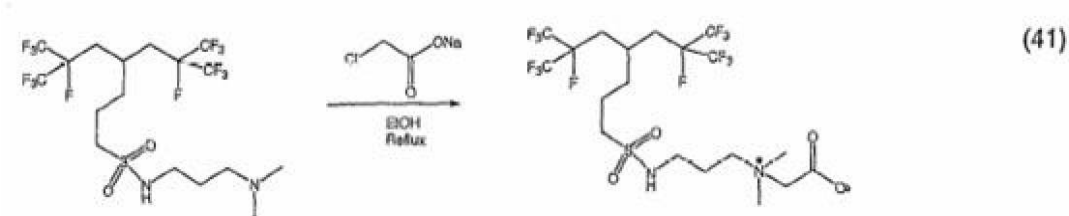
(600グラム)を、50% (重量/重量) 過酸化水素 (241 mL) と共に、エタノール (820 mL) および水 (130 mL) 中に溶解させて、混合物を形成し、そして35 20
 に加熱しうる。t_{最大} = 49.3 を示す発熱を観察しうる。NMR解析により測定され
 るとおり混合物を加熱した1時間後に、反応を完了しうるが、しかし、LC/MS解析
 により、微量の出発物質が観察されうる。混合物を、再度、2時間、35 で加熱し、反
 応を完了させうる。脱色炭素 (135グラム) およびエタノール (820 mL) を、分割
 して混合物に添加でき、そして混合物を、50 に加熱する。発熱が観察されうる。混合
 物を、一夜周囲温度で、攪拌させうる。反応を、KIスターチ試験ストリップを使用して
 過酸化物について試験でき、そして陽性の場合、混合物を、1.5時間、または陰性にな
 るまで、50 に加熱しうる。その後、混合物を、セライトを通して濾過し、そしてその
 セライトパッドを、1 L エタノールで洗浄しうる。白色固形物になるまで、濾液を濃縮し
 て、そして白色固形物を、0.1トルおよび50 で、30分間、クーゲルロール (K u 30
 g e l r o h r) 上に置きうる。その後、白色固形物を、真空で、50 で4時間、乾燥
 させて、NMRおよび/またはLC/MSにより593.8グラム (96.6%) の6,
 7, 7, 7 - テトラフルオロ - 4 - (2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 - トリフル
 オロメチル - プロピル) - 6 - トリフルオロメチル - ヘプタン - 1 - スルホニルアミンを得
 ることができる。

【0154】

6, 7, 7, 7 - テトラフルオロ - 4 - (2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 2 - トリ
 フルオロメチル - プロピル) - 6 - トリフルオロメチル - ヘプタン - 1 - スルホニルアミ
 ン (319グラム)、エタノール (1290 mL)、およびクロロ酢酸ナトリウム (63
 . 5グラム) を合わせて、混合物を形成でき、そして混合物を、48時間還流に至らせる 40
 。48時間後、NMR解析は、出発材料で存在するものはないことを示しうるが、しかし
 LC/MS解析は、生成物イオンを示す可能性がある。混合物を濾過でき、そして濾過ケ
 ークをエタノール (1 L) で洗浄する。濾液を、オレンジ色発泡体に真空で濃縮し、そし
 てオレンジ色発泡体を、0.1トルおよび50 で、1時間、クーゲルロール (K u g e
 l r o h r) に入れうる。オレンジ色発泡体様固形物を、一夜、真空で、50 で乾燥さ
 せて、NMRにより示されるとおり、344.4グラム (98.2%) の



を得ることができる。



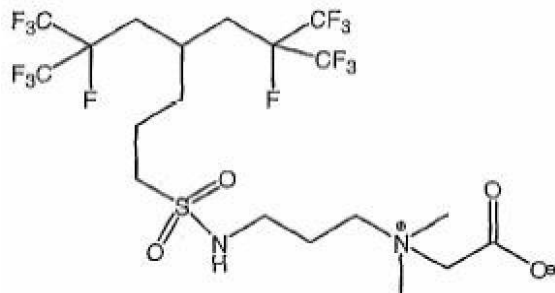
10

還流

【 0 1 5 5 】

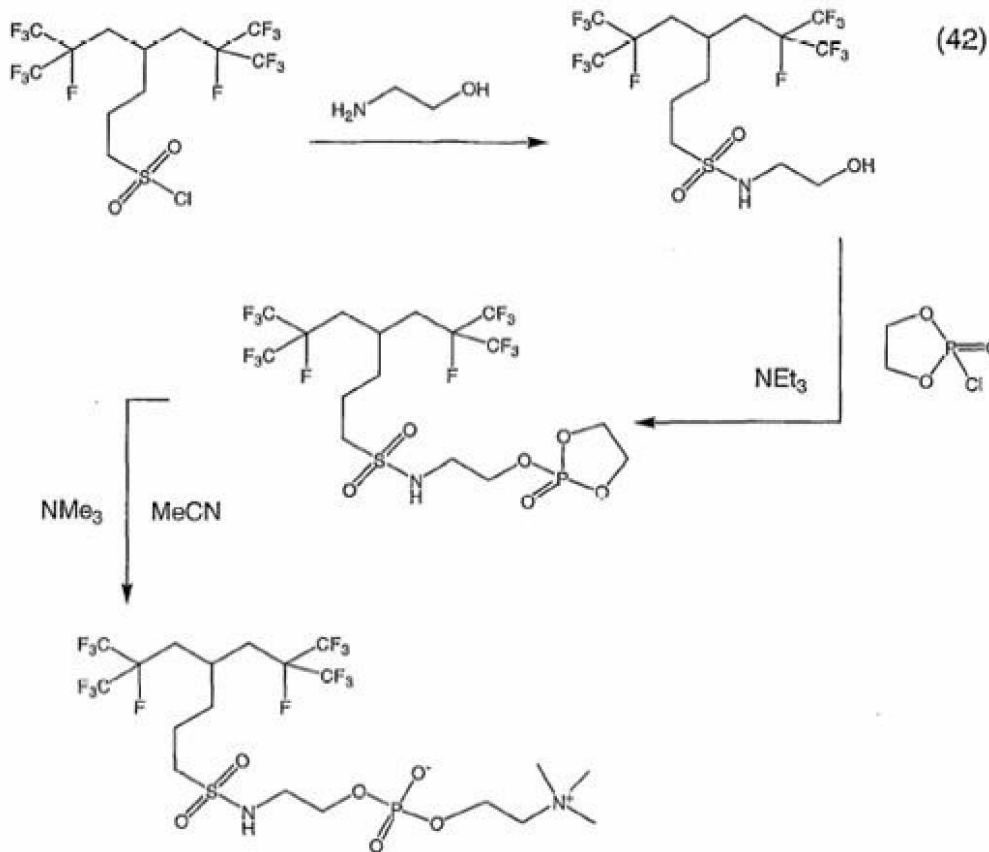
上の略図（41）に関して、6,7,7,7-テトラフルオロ-4-(2,3,3,3-テトラフルオロ-2-トリフルオロメチル-プロピル)-6-トリフルオロメチル-ヘプタン-1-スルホン酸(3-ジメチルアミノ-プロピル)-アミド(6.2グラム)を、1.23グラムのクロロ酢酸ナトリウムを含有する25mLのエタノールに溶解させて、溶液を形成しうる。その溶液を、還流するまで加熱し、そして一夜還流させうる。およそ2日間の還流の後、溶液を急冷し、濾過し、そして濾液を、真空(50、1トル)で一夜、溶媒を取り除きうる。残りの固形物を、NMRにより

20



30

と同定しうる。



10

20

30

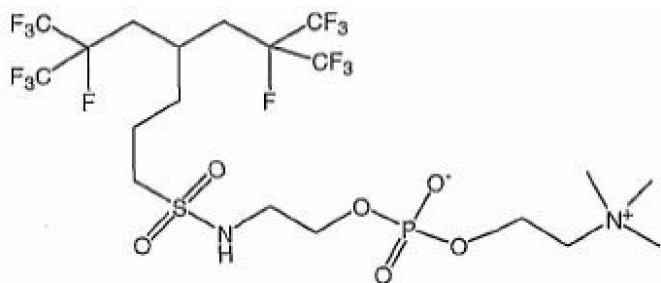
40

【0156】

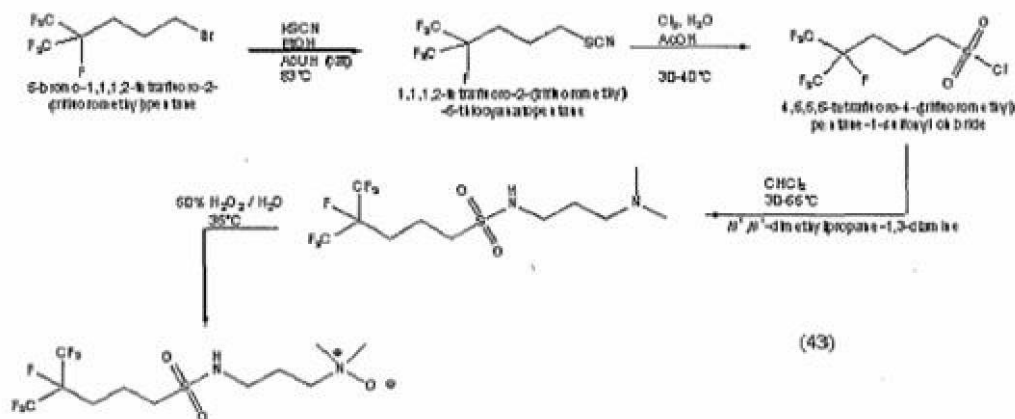
上の略図(42)に関して、125 mLジクロロメタン中の上に表示される6,7,7,7-テトラフルオロ-4-(2,3,3,3-テトラフルオロ-2-トリフルオロメチル-プロピル)-6-トリフルオロメチル-ヘプタン-1-スルホニルクロリド(25グラム)の溶液を、ジクロロメタン(125 mL)中のメタノールアミン(17.6グラム)の冷却溶液(0-5℃)に、滴下で添加して、混合物を形成しうる。混合物を曝気し、室温に加温させて、そしてジクロロメタン(250 mL)で希釈しうる。希釈混合物を、脱イオン水(250 mL)、5%(重量/重量)HCl(250 mL)、および飽和重炭酸溶液(250 mL)で洗浄しうる。有機層を分離し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、そして真空で濃縮して、NMR解析により残余のジクロロメタンおよびエタノールアミンと共に、6,7,7,7-テトラフルオロ-4-(2,3,3,3-テトラフルオロ-2-トリフルオロメチル-プロピル)-6-トリフルオロメチル-ヘプタン-1-スルホン酸(2-ヒドロキシ-エチル)-アミド(5.0グラム)を得ることができる。

【0157】

6,7,7,7-テトラフルオロ-4-(2,3,3,3-テトラフルオロ-2-トリフルオロメチル-プロピル)-6-トリフルオロメチル-ヘプタン-1-スルホン酸(2-ヒドロキシ-エチル)-アミド(5.0グラム)および2-クロロ-[1,3,2]ジオキサホスホラノ-2-オキシド(0.87 mL)を、無水エーテル(30 mL)に溶解させ、そして氷/水浴を使用して0℃に冷却しうる。トリエチルアミン(0.55 mL)を、滴下で溶液に添加して、白色沈殿物を形成しうる。溶液を、室温に加温し、濾過し、そして真空で濃縮しうる。反応は、6時間後に分解しているように見える可能性がある。大量の溶液を濾過し、そして黄色油状物(3.3グラム)になるまで、真空で濃縮して、そしてそれは、NMRおよび/またはLC/MS解析により



と同定されうる。



AcOH (触媒)

N', N' - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジアミン

【0158】

上の略図(43)によって、5-ブロモ-1,1,1,2-テトラフルオロ-2-トリフルオロメチル-ペンタン(25グラム)を、25 mLのエタノールおよび0.2 mLの酢酸に溶解させ得て、そして10.9グラムのチオシアン酸カリウムを添加して、混合物を形成しうる。混合物を、還流するまで加熱し、そして約1から2.5時間後に室温まで冷却し、そして真空で濃縮しうる。濃縮物を、塩化メチレン(100 mL)と水(50 mL)の間に区分しうる。水層を、塩化メチレン(50 mL)で抽出し、有機層を合わせ、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、そして真空で濃縮して、NMR解析により1,1,1,2-テトラフルオロ-5-チオシアネート-2-トリフルオロメチル-ペンタン(21.7グラム、93.9%)と同定されうる黄色油状物を得ることができる。

【0159】

1,1,1,2-テトラフルオロ-5-チオシアネート-2-トリフルオロメチル-ペンタンを、10 mLの酢酸および0.4 mLの水に溶解し、40 に加熱し、そして塩素で分散させうる。3回の追加の水(.4 mL)処理を、2時間毎に加え、そして僅かな発熱温度が、各処理の後に認められうる。混合物を、分散させ、そして追加の水処理を、数日間加えらて、不均一混合物を生じうる。不均一混合物を、塩化メチレン(100 mL)と水(25 mL)の間で区分し、有機層を、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、そして真空で濃縮しうる。NMR解析は、7.1グラム(74.1%)の4,5,5,5-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチル-ペンタンスルホニルクロリドを示しうる。

【0160】

4,5,5,5-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチル-ペンタンスルホニルクロリド(7.1グラム)を、40 mLのクロロホルムに溶解し、そして0 - 5 で、滴下で、45分(T_{最大} = 5)かけて、40 mLのクロロホルム中の8.6 mLの3-ジメチルアミノプロピルアミンの溶液に添加して、混合物を形成しうる。その混合物を、連続

10

20

30

40

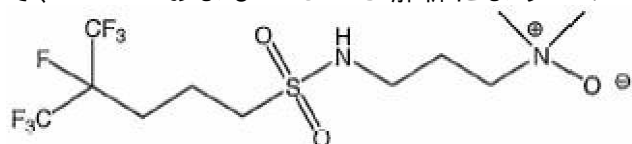
50

して、飽和重炭酸溶液（80 mL）、水（80 mL）およびブライン（80 mL）で洗浄しうる。有機層を、分離し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、そして真空で濃縮して、NMRおよびLC/MS解析により8グラム（93%）の4,5,5,5-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチル-ペンタン-1-スルホン酸（3-ジメチルアミノ-プロピル）-アミドを得ることができる。

【0161】

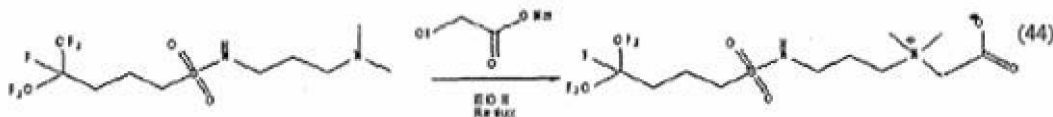
4,5,5,5-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチル-ペンタン-1-スルホン酸（3-ジメチルアミノ-プロピル）-アミド（8グラム）を、3 mLの水および5.1 mLの50%（重量/重量）過酸化水素を含有する25 mLのエタノールに溶解させ、そして生じる溶液を、35 で、30分間加熱しうる。その後、反応物を、一夜、室温に冷却させうる。そうでなければ、脱色炭素（10グラム）とエタノール（20 mL）を添加し、そして混合物を、3時間、50 に加熱しうる。混合物を、セライトを通して濾過し、濾過ケーキを90%（重量/重量）エタノール/10%（重量/重量）水（60 mL）で洗浄し、そして濾液を、真空で濃縮し、メタノールおよびクーゲロールを用いて蒸留して、NMRおよびLCMS解析により7.1グラム（89.9%）の

10



20

を得ることができる。

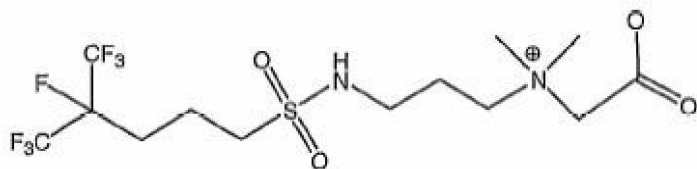


還流

【0162】

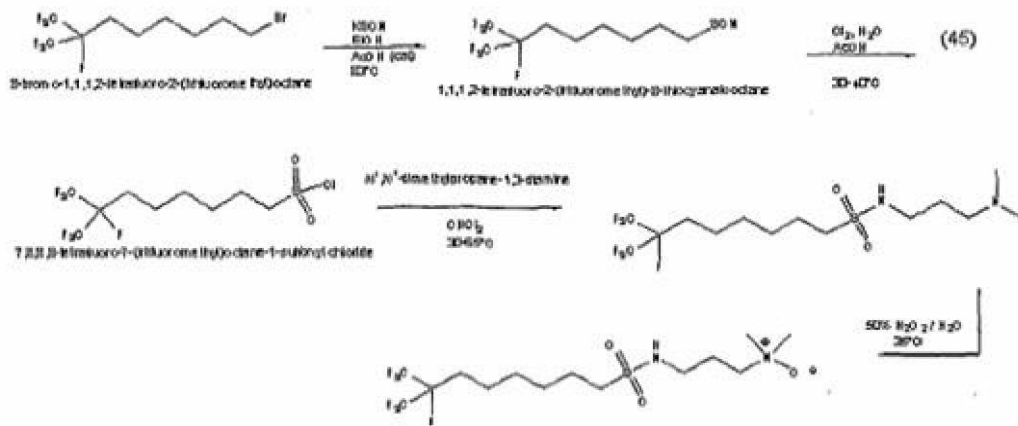
上の略図（44）によって、4,5,5,5-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチル-ペンタン-1-スルホン酸（3-ジメチルアミノ-プロピル）-アミド（6.0グラム）を、1.9グラムのクロロ酢酸ナトリウムを含有する25 mLのエタノールに溶解させうる。生じた溶液を、還流するまで加熱し、そして連続二晩還流させうる。およそ45時間の還流の後、反応を停止させ、濾過し、その塩をすすぎおよび廃棄し、そして濾液から、溶媒を取り除き、そしてNMRにより

30



40

（3.6グラム）と同定されうる。



10

8 - ブロモ - 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) オクタン
 AcOH (触媒)
 1 , 1 , 1 , 2 - 2 - テトラフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) - 8 - チオシアネート
 オクタン
 7 , 8 , 8 , 8 テトラフルオロ - 7 - (トリフルオロメチル) オクタン - 1 - スルホニル
 クロリド
 N , N ' - ジメチルプロパン - 1 , 3 - ジアミン

20

【 0 1 6 3 】

上の略図 (4 5) によって、8 - ブロモ - 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) オクタン (2 0 グラム) を、7 . 6 グラムのチオシアン酸カリウムを含有する 3 0 m L のエタノールに溶解させうる。酢酸 (0 . 2 m L) を添加して、混合物を形成でき、そしてその混合物を、4 時間還流して加熱しうる。混合物を、一夜室温に冷却させ、真空で濃縮し、そして塩化メチレン (2 0 0 m L) と水 (1 0 0 m L) の間に区分されうる。有機層を、硫酸マグネシウム上に乾燥させ、濾過し、そして真空で濃縮して、NMR 解析により 1 8 . 2 グラム (9 7 %) 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロ - 8 - チオシアナト - 2 - トリフルオロメチル - オクタンを得ることができる。

30

【 0 1 6 4 】

1 , 1 , 1 , 2 - 2 - テトラフルオロ - 8 - チオシアナト - 2 - トリフルオロメチル - オクタン (1 8 . 2 グラム) を、2 5 m L の酢酸に溶解させて、混合物を形成し、そしてその混合物を、塩素散布と共に、4 0 に加熱しうる。最初に、0 . 8 m L の水をその混合物に添加しうる。3 回の追加の水処理 (0 . 8 m L / 各) を、2 時間毎に、混合物に添加し、そして一夜連続で塩素散布、および追加の 0 . 8 m L の水を添加しながら、加熱でき、混合物を冷却し、そして塩化メチレン (2 0 0 m L) と水 (1 0 0 m L) の間に区分されうる。水層を、塩化メチレン (1 0 0 m L) で抽出しうる。有機層を合わせ、水 (1 0 0 m L / 各) で三回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、そして濃縮して、NMR 解析により 1 9 . 5 グラム (9 4 . 5 %) の 7 , 8 , 8 , 8 - テトラフルオロ - 7 - トリフルオロメチル - オクタン - 1 - スルホニルクロリドを得ることができる。

40

【 0 1 6 5 】

7 , 8 , 8 , 8 - テトラフルオロ - 7 - トリフルオロメチル - オクタン - 1 - スルホニルクロリド (1 9 . 5 グラム) を、1 0 0 m L のクロロホルムに溶解し、そして 0 - 5 で、1 時間かけて、1 0 0 m L のクロロホルム中の 2 0 . 9 m L のジメチルアミノプロピルアミンに添加して、混合物を形成しうる。添加が完了したとき、混合物を、室温まで加温させることができ、そして 1 時間、周囲で攪拌しうる。混合物を、飽和重炭酸溶液 (1 0 0 m L / 各) で二回、脱イオン水 (2 0 0 m L) 、およびブライン (2 0 0 m L) で洗浄しうる。有機層を、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、そして濃縮して、NMR 解析により 7 , 8 , 8 , 8 - テトラフルオロ - 7 - トリフルオロメチル - オクタン - 1 - スル

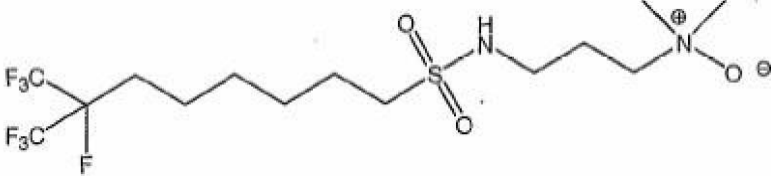
50

ホン酸（3-ジメチルアミノ-プロピル）-アミド（24.09グラム、95.97%）として同定されうる黄色油状物を得ることができる。

【0166】

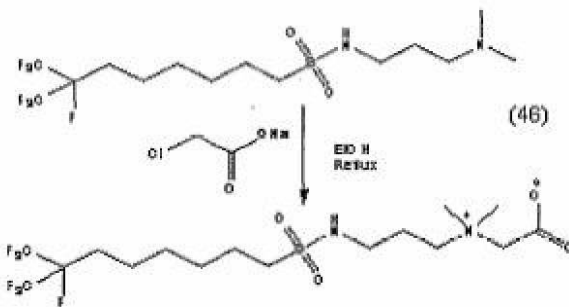
7, 8, 8, 8-テトラフルオロ-7-トリフルオロメチル-オクタン-1-スルホン酸（3-ジメチルアミノ-プロピル）-アミド（7グラム）を、2.3 mLの水と4.0 mLの50%（重量/重量）過酸化水素を含有する25 mLのエタノールに溶解し、そして生じた溶液を、一夜35℃で加熱しうる。脱色炭素（8グラム）とエタノール（15 mL）を、溶液に添加し、そしてその溶液を、3時間、50℃に加熱しうる。その後、溶液を、室温に冷却し、セライトを通して濾過し、濾過ケーキを、90%（重量/重量）エタノール/脱イオン水（50 mL）で洗浄し、そして濾液を、真空下で、ワックス様固形物になるまで濃縮しうる。固形物を、エタノールで二回蒸留して、黄色油状物を得て、そしてそれを、2時間、40℃および0.1トルでクーゲロール（Kugelrohr）に入れて、NMR解析により白色固形物（5.9グラム、79.9%）の

10



を得ることができる。

20



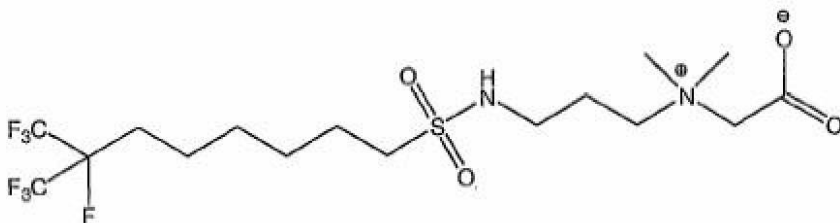
30

還流

【0167】

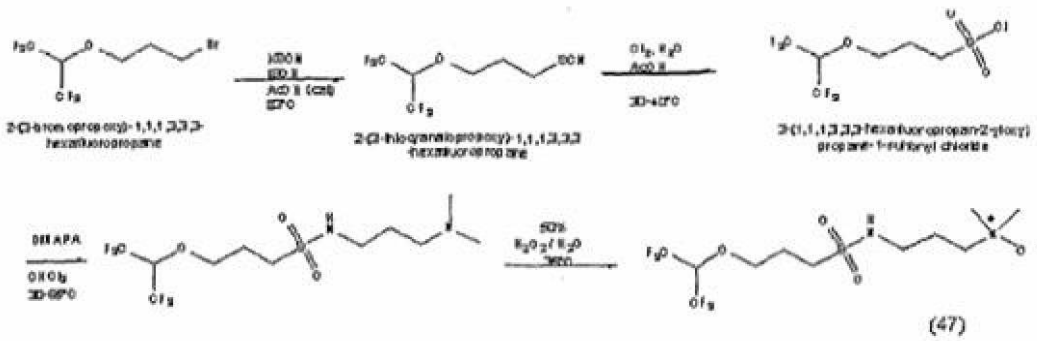
上の略図（46）によって、7, 8, 8, 8-テトラフルオロ-7-トリフルオロメチル-オクタン-1-スルホン酸（3-ジメチルアミノ-プロピル）-アミド（6.0グラム）を、1.6グラムのクロロ酢酸ナトリウムを含有する25 mLのエタノールに溶解させうる。生じた溶液を、還流するまで加熱し、そして40時間、還流および攪拌させうる。溶液を、急冷し、濾過し、溶媒を分け、そして生じた固形物を、一夜、乾燥オーブン（50℃、1トル）に入れうる。残りの固形物を、NMRにより

40



として同定されうる。

50



10

2 - (3 - ブロモプロポキシ) - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン
A c O H (触媒)

2 - (3 - チオシアナトプロポキシ) - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン

3 - (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - イルオキシ) プロパン -
1 - スルホニルクロリド

【 0 1 6 8 】

上の略図 (4 7) によって、2 - (3 - ブロモ - プロポキシ) - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 -
3 - ヘキサフルオロプロパン (1 9 グラム) およびチオシアン酸カリウム (8 . 3 グラム)
を、0 . 2 m L の酢酸を含有する 3 0 m L のエタノールに溶解させ、そして還流するま
で加熱しうる。還流の 2 . 5 時間後、反応混合物を、室温まで冷却し、そして真空で、半
固形物に濃縮しうる。半固形物を、エーテル (1 0 0 m L) と脱イオン水 (1 0 0 m L)
の間に区分けしうる。有機層を、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、そして真空で濃
縮して、黄色油状物 (1 6 . 8 8 グラム、9 0 . 3 %) を得ることができる。黄色油状物
は、NMR により 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - (3 - チオシアナト -
プロポキシ) - プロパンとして同定されうる。

20

【 0 1 6 9 】

1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - (3 - チオシアナト - プロポキシ) -
プロパン (1 6 . 9 グラム) を、3 0 m L の酢酸および 0 . 8 m L の水に溶解させて、混
合物を形成しうる。混合物を、4 0 まで加熱し、そして塩素で分散しうる。その後、混
合物を、2 時間毎に、脱イオン水 (0 . 8 m L) で三回処理でき、そして混合物を、約 4
8 時間、塩素散布下で 4 0 に加熱しうる。混合物を、室温に冷却させ、塩化メチレン (1
0 0 m L) および脱イオン水 (1 0 0 m L) の間に区分でき、有機層を分離し、そして
脱イオン水 (1 0 0 m L / 各) で三回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、
そして真空下で濃縮して、NMR により無色油状物 3 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1
- トリフルオロメチル - エトキシ) - プロパン - 1 - スルホニルクロリド (1 8 . 4 グラ
ム、9 9 . 3 %) になりうる。

30

【 0 1 7 0 】

3 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エトキシ) - プロパン -
1 - スルホニルクロリド (1 8 . 4 グラム) を、1 0 0 m L のクロロホルムに溶解させ、
そして 0 - 5 で、1 時間かけて、1 0 0 m L のクロロホルム中の 2 2 . 5 m L のジメ
チルアミノプロピルアミンに添加して、混合物を形成しうる。添加が完了したとき、混
合物を、室温まで加温させ、そして 1 時間周囲で、攪拌しうる。混合物を、飽和重炭酸溶液
(2 0 0 m L)、脱イオン水 (2 0 0 m L)、およびブライン (2 0 0 m L) で洗浄しう
る。有機層を、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、そして真空で乾燥させて、黄色
油状物を得ることができ、そしてそれを、周囲温度および 0 . 1 トルで、1 5 分間、クー
ゲロール (k u g e l r o h r) に入れて、NMR 解析により 3 - (2 , 2 , 2 - トリフ
ルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エトキシ) - プロパン - 1 - スルホン酸 (3 - ジメチ

40

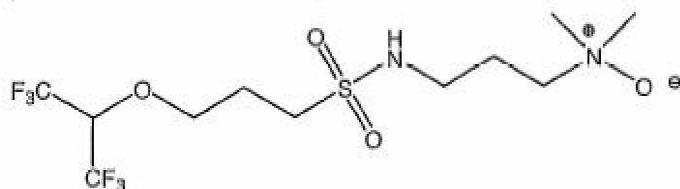
50

ルアミノ - プロピル) - アミド (20 . 88 g、 (92 . 8%)) を得ることができる。

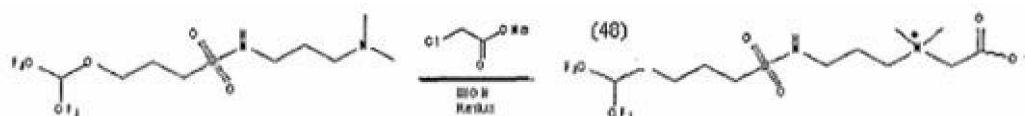
【 0171】

3 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エトキシ) - プロパン - 1 - スルホン酸 (3 - ジメチルアミノ - プロピル) - アミド (7 グラム) を、 2 . 6 mL の水と 4 . 4 mL の 50% (重量 / 重量) 過酸化水素を含有する 25 mL のエタノールに溶解させて、混合物を形成し、そして混合物を一夜 35 に加熱しうる。脱色炭素 (8 グラム) およびエタノール (15 mL) を混合物に添加でき、混合物を、 3 時間、 50 に加熱し、セライトを通して濾過し、濾過ケーキを、 90% (重量 / 重量) エタノール / 水 (50 mL) で洗浄し、そして濾液を、真空で濃縮して、白色半固形物を得ることができる。固形物を、エタノールで二回還流した後、 40 および 0 . 1 トルで、 1 時間、クー

10



(6 . 66 グラム (90 . 0%)) を得ることができる。



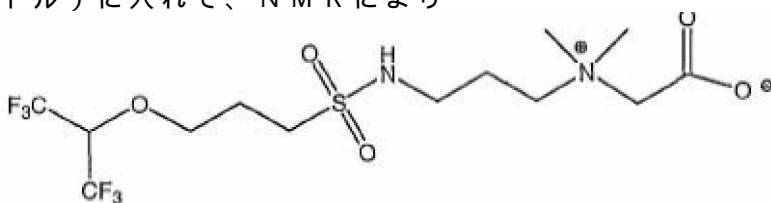
20

還流

【 0172】

上の略図 (48) によって、 3 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エトキシ) - プロパン - 1 - スルホン酸 (3 - ジメチルアミノ - プロピル) - アミド (6 . 0 グラム) を、 1 . 9 グラムのクロロ酢酸ナトリウムを含有する 25 mL のエタノールに溶解させうる。生じた溶液を、 40 時間、還流および攪拌させ、反応物を急冷し、そして濾過しうる。溶媒を除き、そして生じた固形物を、一夜、乾燥オープン (50 、 1

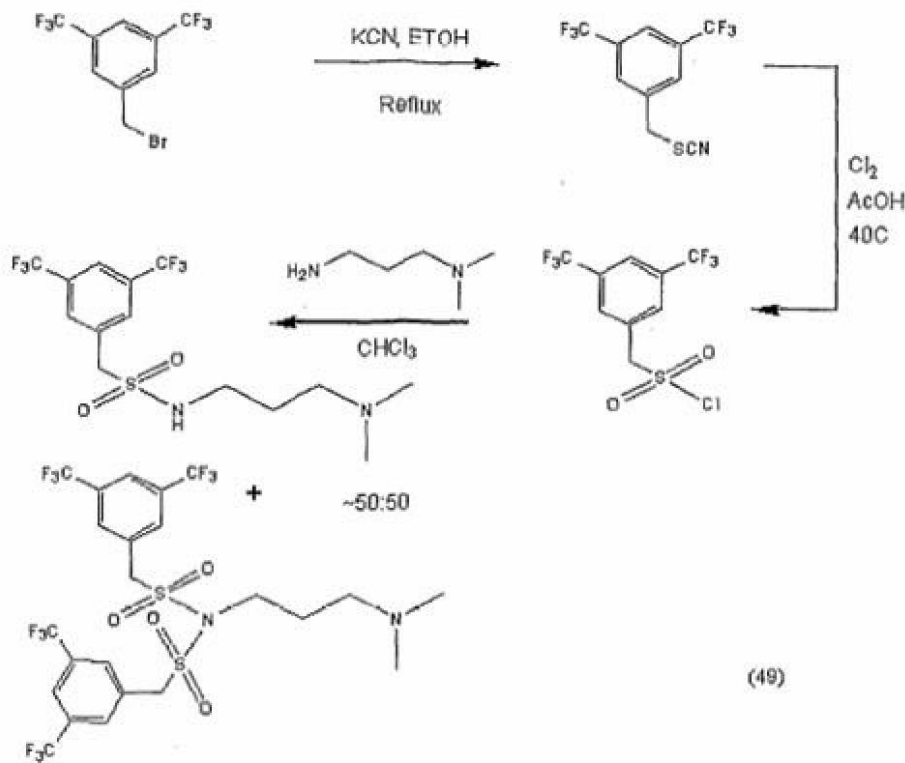
30



を得ることができる。

40

還流



10

20

30

40

50

【0173】

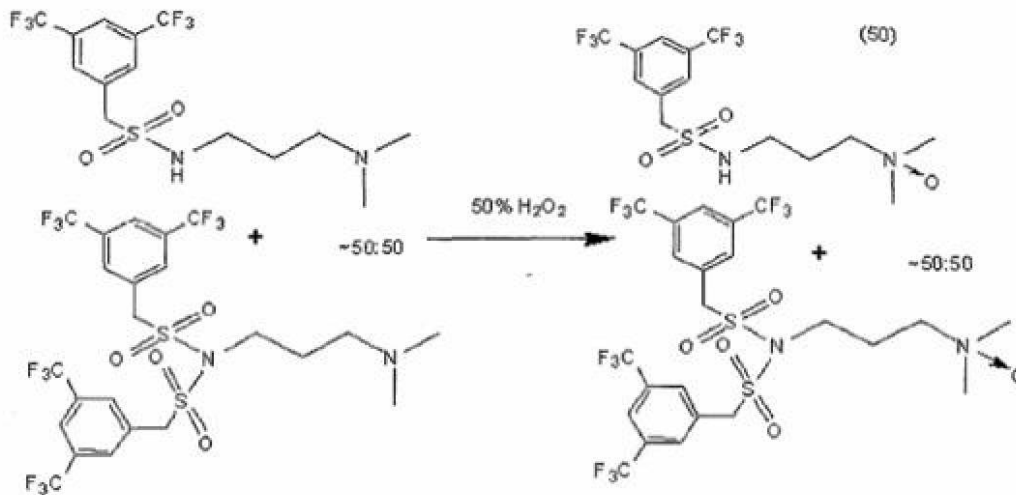
上の略図(49)によって、臭化3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル(25g)および11.9gのチオシアン酸カリウムの溶液を、40mLのエタノールおよび0.2mLの酢酸に溶解させて、そして還流するまで加熱し、3時間、還流させ、室温に冷却し、そして真空で濃縮して、白色固形物を得ることができる。固形物を、エーテル(150mL)および脱イオン水(150mL)の間に分けられる。有機層を、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、そして真空で濃縮して、1,1,1,2-テトラフルオロ-5-チオシアナト-2-トリフルオロメチル-ペンタン(23.1g、98.8%) NMR解析を得ることができる。

【0174】

1,1,1,2-テトラフルオロ-5-チオシアナト-2-トリフルオロメチル-ペンタン(23.1g)を、33mL酢酸中に溶解させ、そして一夜、塩素散布しながら、40℃に加熱して、白色沈殿を得ることができる。異種混合物を、室温に冷却させ、脱イオン水(150mL)および塩化メチレン(150mL)の間に分けしうる。有機層を、脱イオン水(100mL)で三回洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、そして真空で濃縮して、白色固形物を得ることができ、そしてそれを、0.1トルおよび40℃で、30分間、クーゲルロー(K u g e l r o h r)に入れうる。NMR解析が、3,5-ビス(トリフルオロメチルフェニル)-メタンスルホニルクロリド(18.52g、70.1%)を示しうる。

【0175】

3,5-ビス(トリフルオロメチルフェニル)-メタンスルホニルクロリド(18.5g)を、100mLのクロロホルムに溶解させ、そして0℃に冷却し、その後20mLの3-ジメチルアミノプロピルアミンを、100mLのクロロホルムに、滴下で1時間かけて添加しうる。混合物を、室温まで加温させ、そして周囲温度で、3時間攪拌させうる。その後、反応物を、飽和重炭酸溶液(200mL)、脱イオン水(200mL)およびブライン(200mL)で洗浄しうる。有機層を分離し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、真空で濃縮して、黄色固形物(20.0g)を得ることができる。NMR解析は、黄色油状物が、1:1モノおよびビススルホニルアミン生成物であることを示しうる。



10

20

30

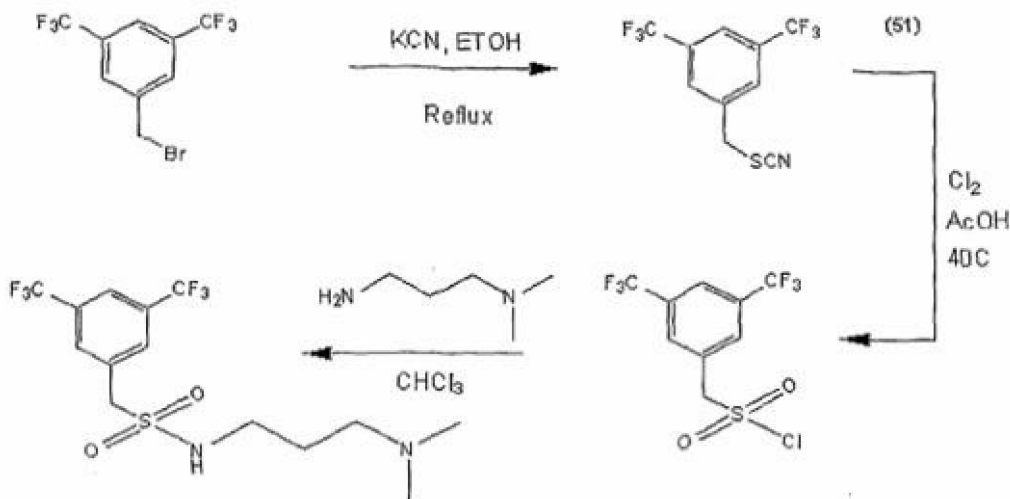
40

50

【0176】

上の略図(50)に関して、モノおよびビススルホニルアミン出発物質(10グラム)を、30mLエタノール、脱イオン水(3.7mL)および50%(重量/重量)過酸化水素(4.7mL)に溶解させうる。異種混合物を、周囲温度で、2日かけて攪拌させ、そして脱色炭素(7グラム)およびエタノール(15mL)を、その混合物に添加しうる。混合物を、2日かけて、室温で攪拌し、過酸化物について監視し、多量の反応物を、セライトを通して濾過し、濾過ケーキを90%(重量/重量)エタノール、水(50mL)で洗浄し、そして濾液を真空で濃縮して、黄色固形物(7.07グラム)を得ることができる。黄色固形物は、NMRおよび/またはLC/MS解析により1:1モノ/ビス生成物と同定されうる。

還流



【0177】

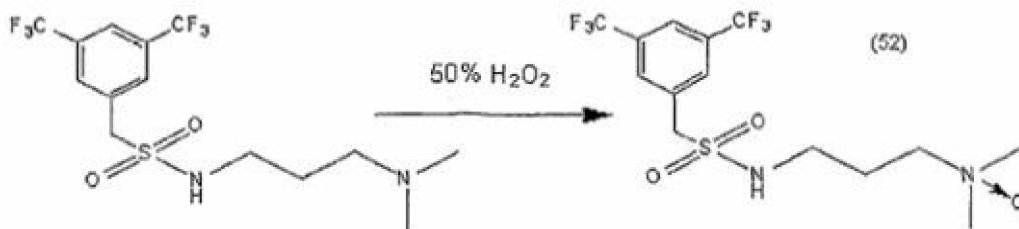
上の略図(51)に関して、臭化3,5-ビス-(トリフルオロメチル)ベンジル(25グラム)および11.9グラムのチオシアン酸カリウムの溶液を、40mLのエタノールおよび0.2mLの酢酸に懸濁させ、そして還流するまで加熱し、3時間還流させ、室温まで冷却させ、そしてその後真空で濃縮して、白色固形物を得ることができる。白色固形物を、エーテル(100mL)と脱イオン水(100mL)の間に分けしうる。有機層を分離し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、そして真空で濃縮して、NMRによって同定されうる1,1,1,2-テトラフルオロ-5-チオシアナト-2-トリフルオロメチル-ペンタン(22.58グラム、96.6%)を得ることができる。

【0178】

1, 1, 1, 2 - テトラフルオロ - 5 - チオシアナト - 2 - トリフルオロメチル - ペンタン (22.5 グラム) を、32 mL 酢酸に溶解させ、そして一夜、塩素散布で 50 に加熱しうる。反応混合物を室温に冷却させ、塩化メチレン (100 mL) と脱イオン水 (100 mL) の間で分けし、有機層を、脱イオン水 (100 mL / 各) で三回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、そして真空中で濃縮して、NMR によって決定されうる 3, 5 - ビス - トリフルオロメチルフェニル) - メタンスルホニルクロリド (22.94 グラム、89.1%) の白色固形物を得ることができる。

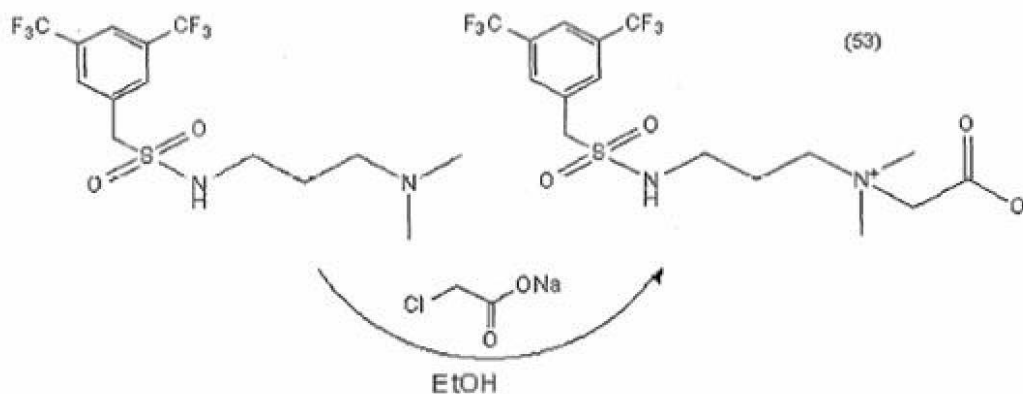
【0179】

3, 5 - ビス - トリフルオロメチルフェニル) - メタンスルホニルクロリド (5 グラム) を、25 mL のクロロホルムに溶解し、そして 1 時間かけて滴下で、25 mL のクロロホルム中で 4, 4 mL の 3 - ジメチルアミノプロピルアミンの冷却した (0 - 5) 溶液に添加し、その後、添加が完了した後、室温に加温させうる。均一溶液を、飽和重碳酸溶液 (50 mL)、脱イオン水 (50 mL)、およびブライン (50 mL) で洗浄しうる。有機層を分離し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、そして真空中で濃縮して、黄色固形物 (5.26 グラム、87.7%) を得て、そしてそれを、ビス添加化合物である、不純物を有する 90% C - (3, 5 - ビス - トリフルオロメチル - フェニル) - N - (3 - ジメチルアミノ - プロピル) - メタンスルホナミドであると NMR 解析により測定しうる。



【0180】

上の略図 (52) に関して、C - (3, 5 - ビス - トリフルオロメチル - フェニル) - N - (3 - ジメチルアミノ - プロピル) - メタンスルホナミド (6 グラム) を、20 mL エタノール、脱イオン水 (2.2 mL) および 50% (重量 / 重量) 過酸化水素 (3.6 mL) 中に溶解させ、そして不均一混合物を、一夜、周囲温度で攪拌させうる。その後、混合物を、冷却し、脱色炭素 (5 グラム) およびエタノール (15 mL) を添加し、2 時間、50 に加熱し、過酸化物について監視し、室温に冷却し、そしてセライトを通して濾過しうる。濾過ケーキを、90% (重量 / 重量) エタノール、10% (重量 / 重量) 水 (50 mL) で洗浄し、そして濾液を真空中で濃縮して、NMR 解析により C - (3, 5 - ビス - トリフルオロメチル - フェニル) - N - (3 - ジメチルアミノ - プロピル) - メタンスルホナミドを得ることができる。

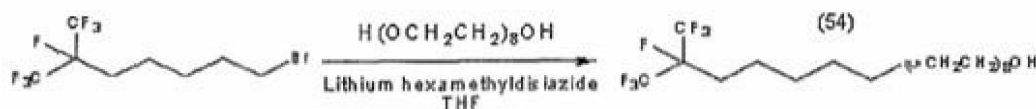


10

【0181】

上の略図(53)に関して、C-(3,5-ビス-トリフルオロメチル-フェニル)-N-(3-ジメチルアミノ-プロピル)-メタンスルホナミド(2グラム)を、エタノール(20mL)およびクロロ酢酸ナトリウム(0.59グラム)中に溶解させ、そして一夜還流させ、反応物を、室温に冷却させ、濾過し、そして濾液を真空で濃縮して、白色固形物にしうる。白色固形物を、0.1トルおよび50 で、1時間、クーゲルロール(Kugelrohr)に入れて、NMR解析により2.1グラム(91.3%)を得ることができる。

20

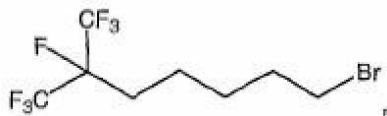


リチウムヘキサメチルジスアジド(dislazide)

【0182】

上の略図(54)に関して、THF(70mL)中のポリエチレングリコール(PEG)(12.01グラム)の溶液を、窒素雰囲気中で冷却(0)し、そしておよびリチウム・ビス(トリエチルシリル)アミド(33.0mL)を添加して混合物を形成しうる。混合物を、0 で15分間攪拌させうる。その後、R_F中間体

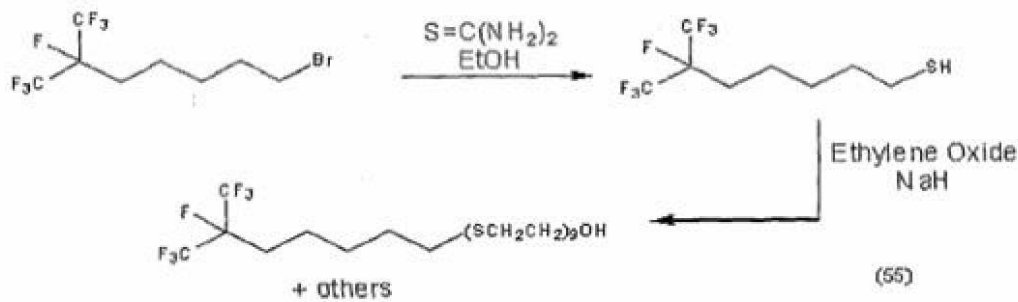
30



を、THF(70mL)に入れ、そして混合物に滴下で添加しうる。混合物を、30分間、0 で攪拌させ、その後、室温に加温させ、そして1時間攪拌しうる。その後、混合物を、40 に加熱し、そして一夜攪拌させて、少量の懸濁固形物質を有する透明な明るい褐色溶液を形成でき、そしてそれを、pH=3までHCl(5%(重量/重量)、135mL)で酸性化しうる。固形物を、pH=9で溶液に溶解させ、そしてその混合物は透明な黄色に変えられる。二層溶液を分離し、水層を除外し、有機層を、Na₂SO₄上で乾燥させ、濾過し、そして溶媒を除きうる。生じた黄色油状物を、クーゲルロール(Kugelrohr)(40 および0.1トル、15分)に入れて、残余溶媒を除去しうる。不均一黄色油状物(8.1グラム)の¹H NMR解析は、LC/MSが示唆するとおり、望ましくない生成物である、出発材料とPEGの混合物として同定されうる。黄色油状物を、クーゲルロール(Kugelrohr)で蒸留でき、そして残りは、NMRおよび/またはLC/MSにより望ましい生成物(1.8グラム)と決定されうる。

40

50

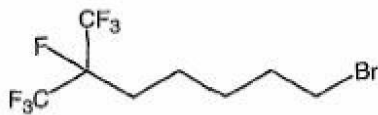


10

+ その他

エチレンオキシド

【0183】

上の略図(55)に関して、 R_F 中間体

を、エタノール(25 mL)中のチオウレア(0.68グラム)と合わせ、そして一夜還流するまで加熱しうる。還流の22時間後、反応系を、マンドルから取出し、エタノールを除き、そして残りの油状物を、クーゲルロール(Kugelrohr)(0.01 mm Hg、20分、60)に入れることができ、そしてそれは、NMRおよび/またはLC/MS解析により決定されうる7,8,8,8-テトラフルオロ-7-トリフルオロメチル-オクタン-1-チオール(3.4グラム)を生じうる。

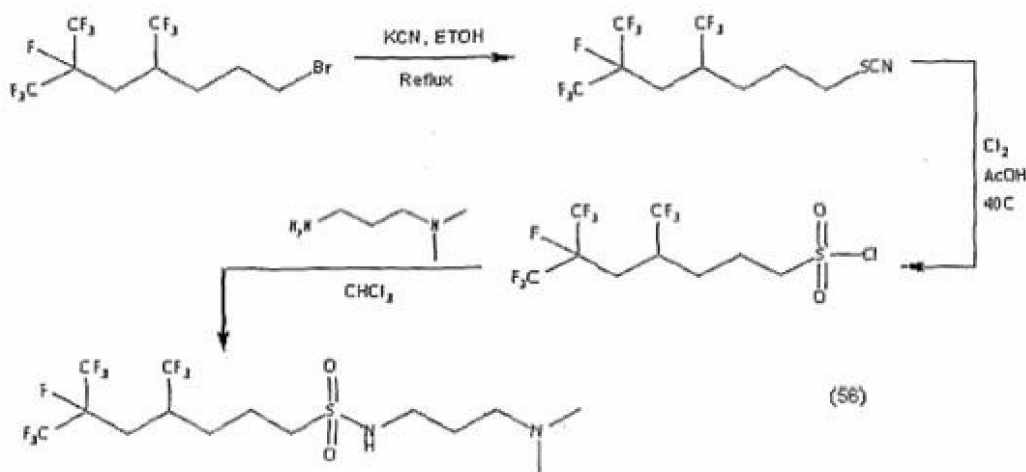
20

【0184】

7,8,8,8-テトラフルオロ-7-トリフルオロメチル-オクタン-1-チオールを、フラスコに入れ、そして0 に冷却し、そしてNaH(0.08グラム)を添加して、混合物を形成しうる。混合物を、-78 に冷却し、窒素で一掃し、エチレンオキシド(1.6グラム)で縮合させ、そして室温に加温させ、その後一夜、65 油浴に入れうる。酢酸エチル(20 mL)およびHCl(1N、10 mL)を、混合物に添加し、その層を分離し、水層を酢酸エチル(20 mL、5回)で抽出しうる。全有機層を合わせ、 Na_2SO_4 上で乾燥させ、濾過し、そして溶媒を除き、そして生じた茶色油状物(2.2グラム)を、LC/MS解析で特徴づけうる。

30

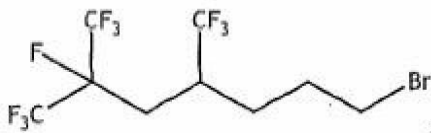
還流



40

【0185】

上の略図(56)に関して、 R_F 中間体



チオシアン酸カリウム（8.7グラム）、エタノール（40 mL）および酢酸（0.2 mL）の溶液を合わせ、そして還流を起こし、3時間還流させ、そして不均一混合物を、室温に冷却させ、そして真空で濃縮して、白色/黄色半固形物を得ることができる。半固形物を、エーテル（100 mL）と脱イオン水（100 mL）の間で分けさせ、有機層を分離し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、そして真空で濃縮して、NMRおよびガスクロマトグラフィー解析により1, 1, 1, 2 - テトラフルオロ - 7 - チオシアナト - 2, 4 - ビストリフルオロメチル - ヘプタン（純度 > 95%）と同定されうるオレンジ色油状物（21.19グラム、97.2%）を得ることができる。

10

【0186】

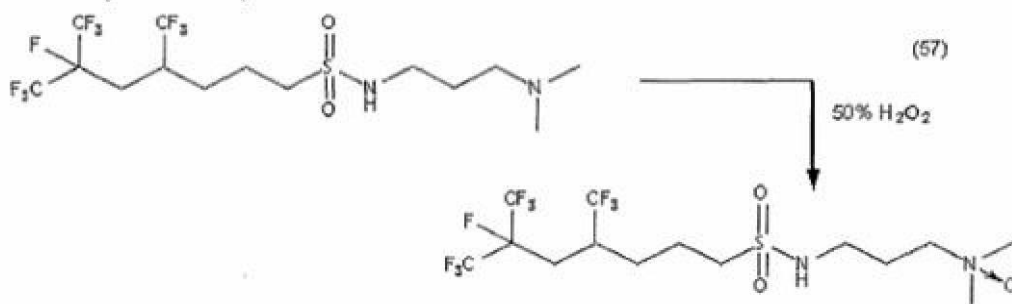
1, 1, 1, 2 - テトラフルオロ - 7 - チオシアナト - 2, 4 - ビストリフルオロメチル - ヘプタンを、30 mL 酢酸に溶解させ、そして一夜、塩素散布で40 に加熱しうる。混合物の温度を6時間、50 に増大させ、そして室温に冷却させうる。混合物を、塩化メチレン（100 mL）と脱イオン水（100 mL）の間で分けさせ、有機層を分離し、脱イオン水（100 mL / 各）で三回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、そして無色油状物になるまで真空で濃縮しうる。その油状物を、0.1トル、40 で、30分間、クーゲルロール（Kugelrohr）に入れて、NMRおよびガスクロマトグラフィー解析により、> 94% 6, 7, 7, 7 - テトラフルオロ - 4, 6 - ビストリフルオロメチル - ヘプタンスルホニルクロリドであると見なされうる黄色油状物（13.4グラム、57.3%）を得ることができる。

20

【0187】

ジメチルアミノプロピルアミン（11.6 mL）を、クロロホルム（75 mL）に溶解させ、そして0 に冷却しうる。6, 7, 7, 7 - テトラフルオロ - 4, 6 - ビストリフルオロメチル - ヘプタンスルホニルクロリド（13.4グラム）を、クロロホルム（75 mL）に溶解させ、そして冷却した溶液に滴下で添加して、混合物を形成しうる。いったん添加が完了すると、混合物を、室温まで加温させ、そして飽和重炭酸溶液（150 mL）、脱イオン水（150 mL）、およびブライン（150 mL）で洗浄しうる。有機層を分離し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、そして真空で濃縮して、オレンジ色油状物（14.94グラム、96.0%）を得ることができる。オレンジ色油状物は、NMR解析により、6, 7, 7, 7 - テトラフルオロ - 4, 6 - ビストリフルオロメチル - ヘプタン - 1 - スルホン酸（3 - ジメチルアミノ - プロピル） - アミドと見なされうる。

30



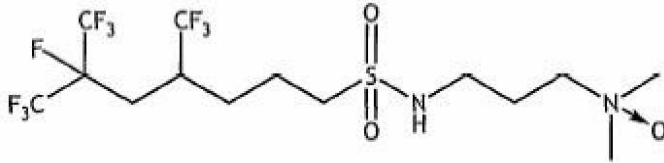
40

【0188】

上の略図（57）に関して、6, 7, 7, 7 - テトラフルオロ - 4, 6 - ビストリフルオロメチル - ヘプタン - 1 - スルホン酸（3 - ジメチルアミノ - プロピル） - アミド（7.5グラム）を、25 mL エタノール、脱イオン水（30 mL）および50%（重量/

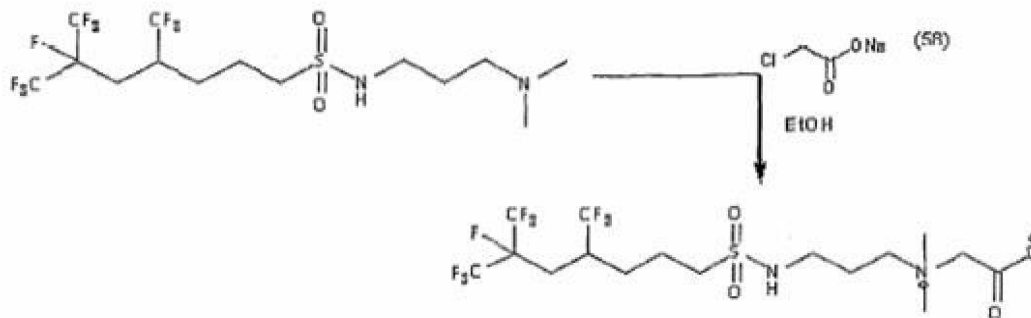
50

重量) 過酸化水素 (3.7 mL) に溶解させうる。均一混合物を、一夜、周囲温度で、攪拌させうる。脱色炭素 (5 g) およびエタノール (15 mL) を、混合物に添加し、そしてその混合物を、過酸化物を監視しながら、2.5 時間、50 に加熱しうる。その後、反応混合物を、室温に冷却させ、そしてセライトを通して濾過しうる。濾過ケーキを、90% (重量/重量) エタノール、10% (重量/重量) 水 (50 mL) で洗浄し、濾液を真空下で濃縮し、そして得られた油状物を、NMR により



10

と同定しうる。

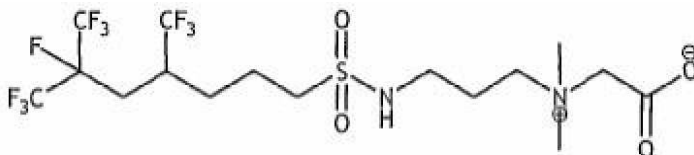


20

【0189】

上の略図 (58) に関して、6, 7, 7, 7 - テトラフルオロ - 4, 6 - ビス - トリフルオロメチル - ヘプタン - 1 - スルホン酸 (3 - ジメチルアミノ - プロピル) - アミド (7.5 グラム) を、エタノール (40 mL)、およびクロロ酢酸ナトリウム (1.85 グラム) に溶解させて、混合物を形成しうる。混合物を、一夜還流させうる。不均一混合物を、室温に冷却し、そして濾過し、濾液を真空下で濃縮して、オレンジ色油状物を得ることができる。オレンジ色油状物を、0.1 トルおよび 50 で、1 時間、クーゲルロール (Kugelrohr) で乾燥させて、琥珀色固形物 (7.85 グラム、93.1%) を得ることができる。琥珀色固形物は、NMR 解析により

30



と同定されうる。

【0190】

別の実施態様により、メルカプタン R_F 中間体は、参照してここに組込まれる米国特許番号第 3, 544, 663 号に記述されるとおり、ヨウ素 R_F 中間体を、チオウレアと反応させて、イソチオウレニウム塩を作り、そしてイソチオウレニウム塩を、水酸化ナトリウムで処理して、メルカプタン R_F 中間体にヨウ化ナトリウムを得ることによっても製造されうる。

40

【0191】

開示の典型的な態様では、メルカプタン R_F 中間体を、参照してここに組込まれる米国特許第 4, 000, 188 号に一般に記述されるとおり、AMP S 2403 としてルブリゾール (Lubrizerol) から入手可能な基 2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸のような Q₀ の部分に付着させうる。

【0192】

50

R_F 界面活性剤のアミノキッドを、参照してここに組込まれる米国特許第 4, 983, 769 号に一般に記述されるものを含む方法によって製造しうる。したがって、スルホアミドアミンを、エタノールおよび水、そして 70% (重量/重量) 過酸化水素と合わせ、そして少なくとも 35 に、24 時間加熱しうる。その後、活性炭を混合物に添加し、そして約 2 時間還流させうる。反応混合物を濾過し、そして濾液を、乾固するまで蒸散させて、R_F 界面活性剤のアミノキッドを供しうる。

【0193】

開示の別の実施態様によって、少なくとも 2 つの部分を含むシステムの一部の表面張力を変化させるために使用されうる方法を提供する。そのシステムは、液体/固体システム、液体/気体システム、気体/固形システム、および/または液体/液体システムを含みうる。典型的な実施態様では、液体/液体システムは、水を含む 1 つの部分、および水と比べたときに比較的疎水性である液体を含む別の部分を有しうる。別の例によって、液体/液体システムは、水と比べたときに比較的疎水性であり、および/またはそのシステムの別の部分と比べたときに比較的疎水性である 1 つの部分を含みうる。R_F 界面活性剤は、例えば、R_F 界面活性剤をそのシステムに添加することによって、システムの一部の表面張力を変化させるために使用されうる。

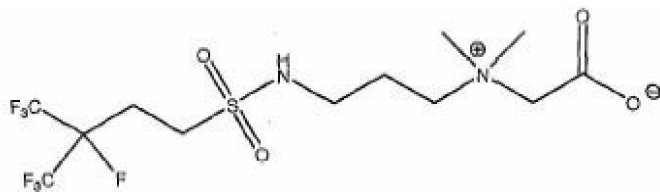
10

【0194】

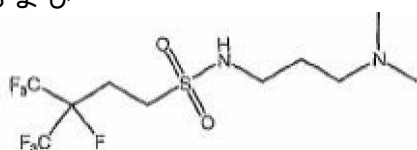
R_F 界面活性剤は、比較的純粋な溶液として、または他の成分との混合物として使用されうる。例えば、そして例のためにのみ、R_F 界面活性剤を、システムに添加し、そしてシステムの表面張力は、ウィルヘルミー・プレート法により、および/またはクルスの張力計法を使用して測定しうる。

20

【0195】



および

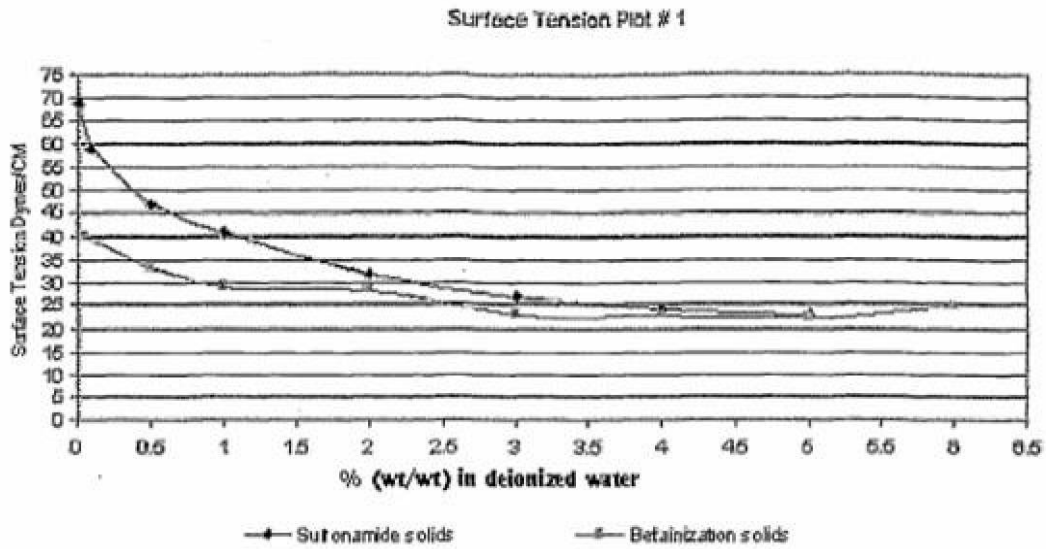


30

の溶液の表面張力は、下のプロット番号 1 における濃度によって測定されうる。

表面張力 (ダイン / C M)

表面張力プロット番号 1



10

脱イオン水中の百分率（重量 / 重量）

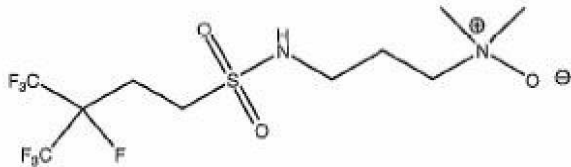
スルナミド固体

ベタイン化固体

20

【 0 1 9 6 】

別の例として、pH 7^m および pH 5^m 種々の濃度での

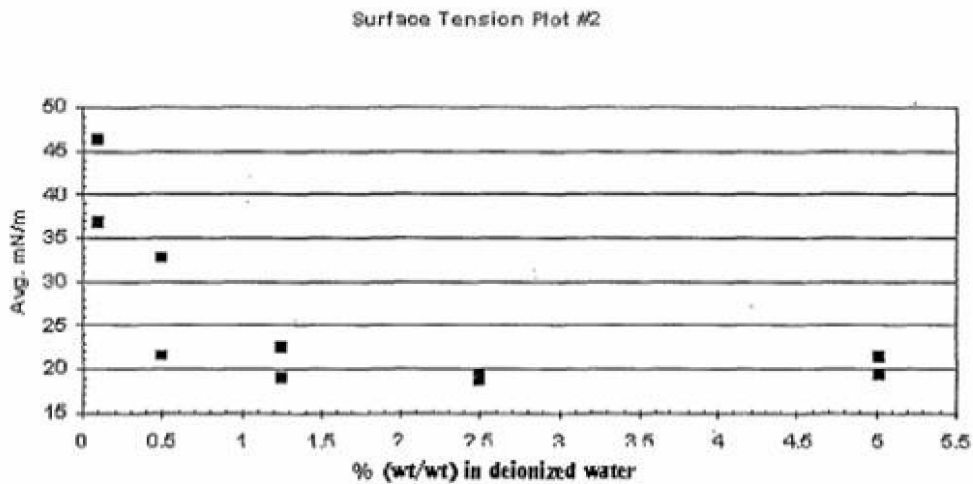


の表面張力を測定し、そしてデータは、下のプロット番号 2 に示されるとおりである。

30

平均 m N / m

表面張力プロット番号 2



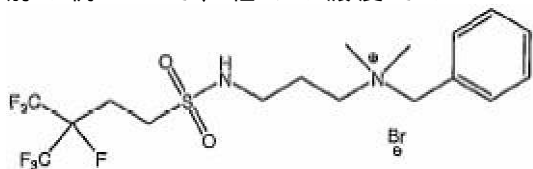
40

脱イオン水中の百分率（重量 / 重量）

50

【 0 1 9 7 】

別の例として、種々の濃度での



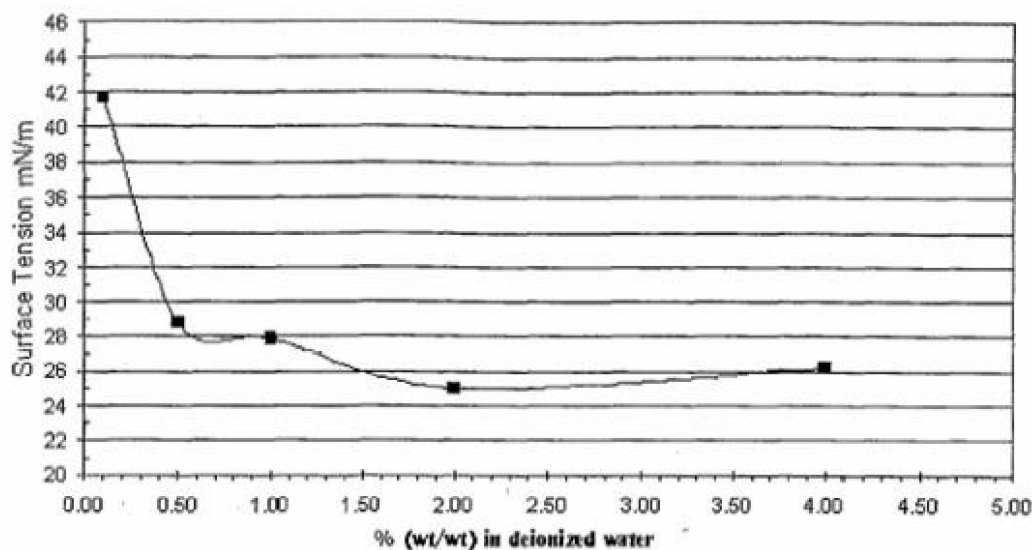
の表面直力を測定し、そしてそのデータは、下のプロット番号 3 で示されるとおりである。

10

表面張力 (m N / m)

表面張力プロット番号 3

Surface Tension Plot #3



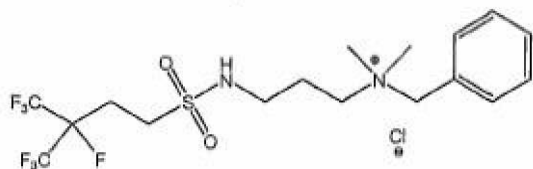
20

30

脱イオン水中の百分率 (重量 / 重量)

【 0 1 9 8 】

別の例として、pH 6 . 8 および pH 4 . 0 での



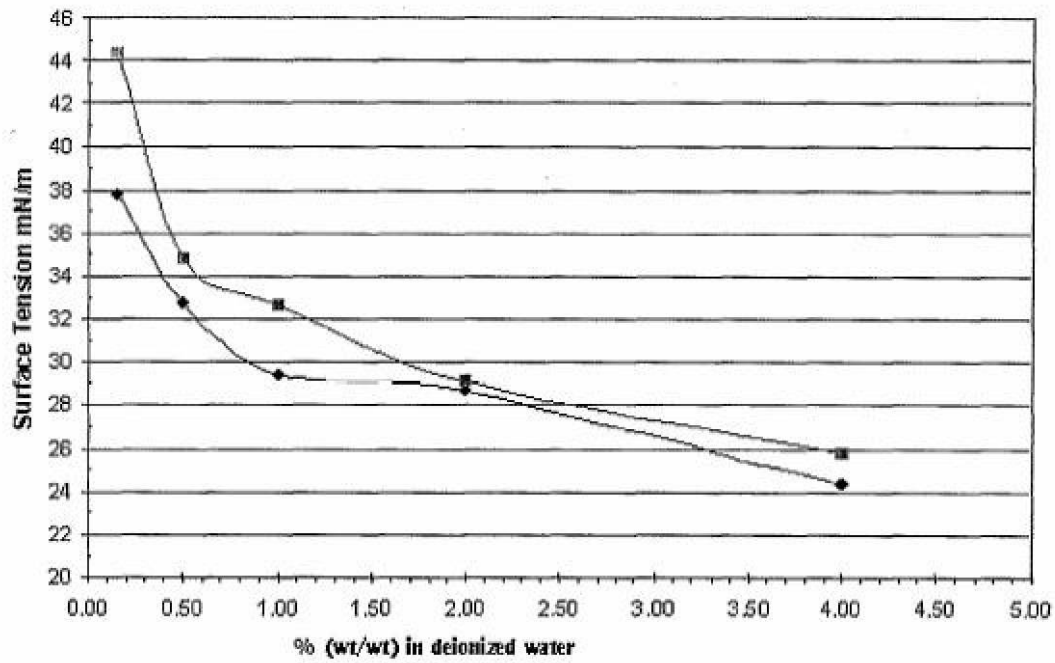
40

の表面張力を測定し、そしてデータは、下のプロット番号 4 に示されるとおりである。

表面張力 (m N / m)

表面張力プロット番号 4

Surface Tension Plot #4



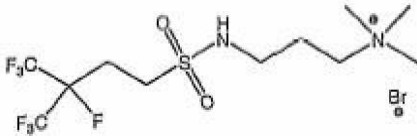
10

20

脱イオン水中の百分率（重量 / 重量）

【 0 1 9 9 】

別の例として、種々の濃度での



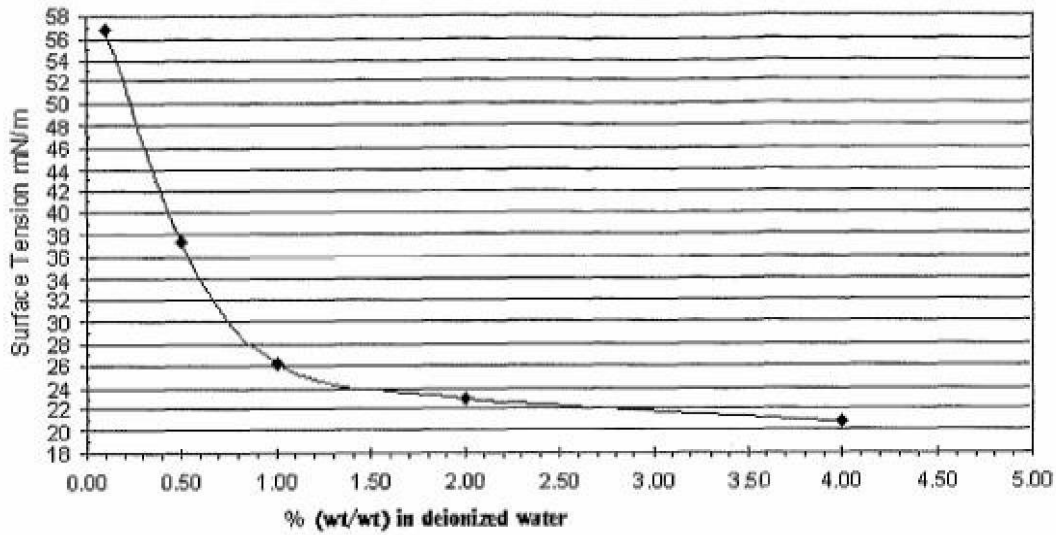
30

の表面張力を測定し、そしてデータは、下のプロット番号 5 に示されるとおりである。

表面張力 (m N / m)

表面張力プロット番号 5

Surface Tension Plot #5



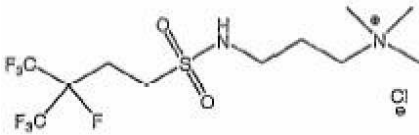
10

脱イオン水中の百分率 (重量 / 重量)

【 0 2 0 0 】

20

別の例として、種々の濃度での



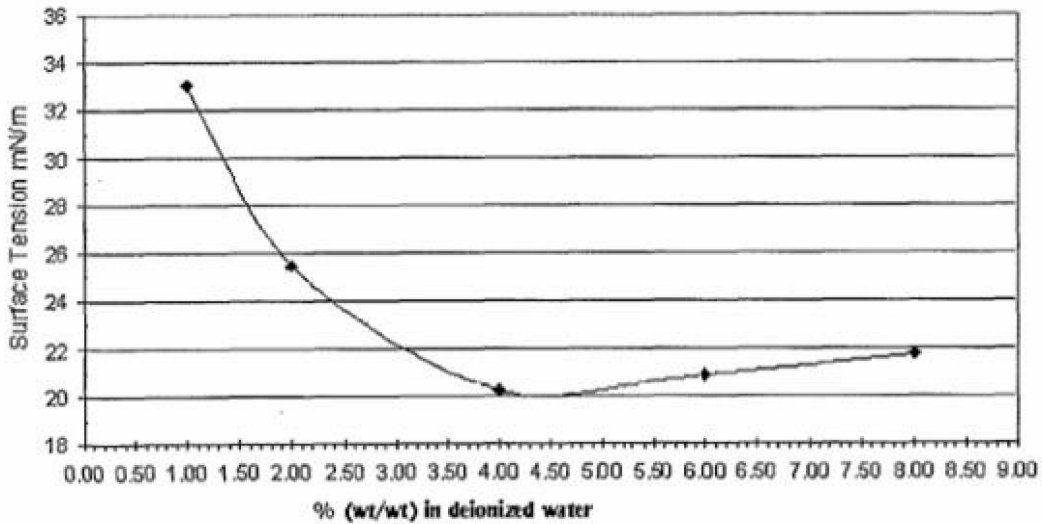
の表面張力を測定し、そしてデータは、下のプロット番号6に示されるとおりである。

30

表面張力 (m N / m)

表面張力プロット番号 6

Surface Tension Plot #6



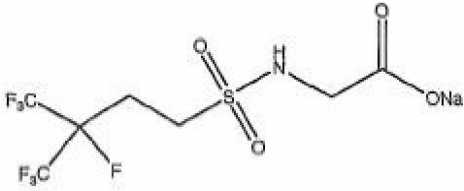
40

脱イオン水中の百分率 (重量 / 重量)

【 0 2 0 1 】

50

別の例として、種々の濃度での



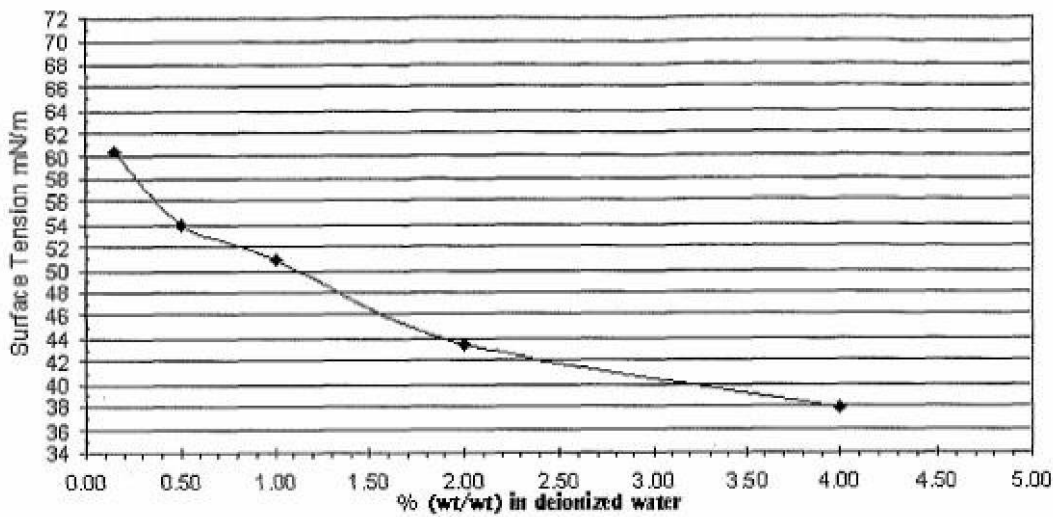
の表面張力を測定し、そしてデータは、下のプロット番号7に示されるとおりである。

10

表面張力 (m N / m)

表面張力プロット番号7

Surface Tension Plot #7



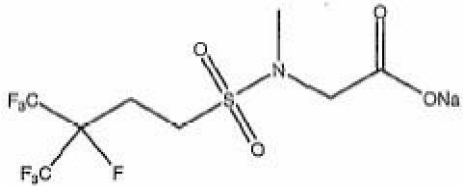
20

脱イオン水中の百分率 (重量 / 重量)

30

【 0 2 0 2 】

別の例として、pH 6 . 2 - 6 . 8 - - および pH 5 . 0 - - での

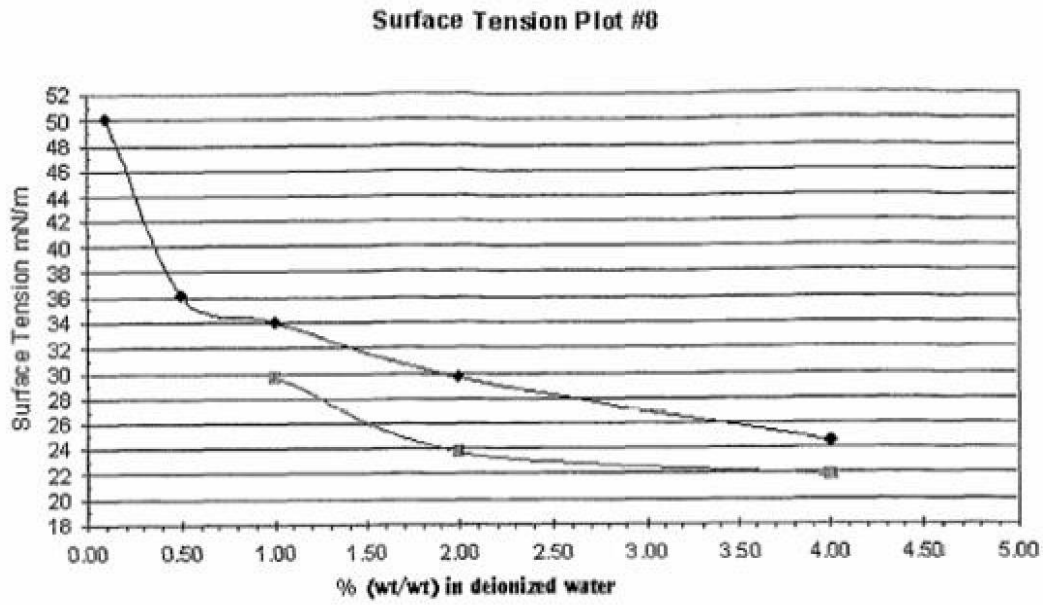


の表面張力を測定し、そしてデータは、下のプロット番号8に示されるとおりである。

40

表面張力 (m N / m)

表面張力プロット番号8



10

脱イオン水中の百分率（重量 / 重量）

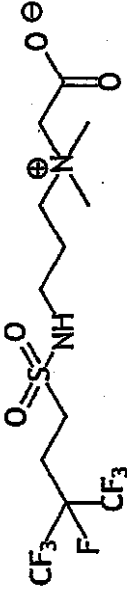
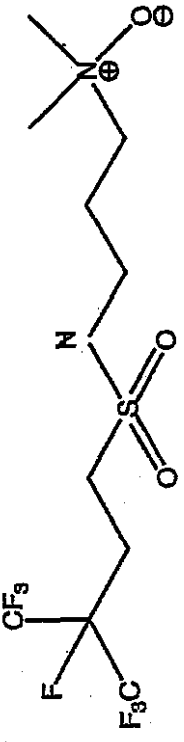
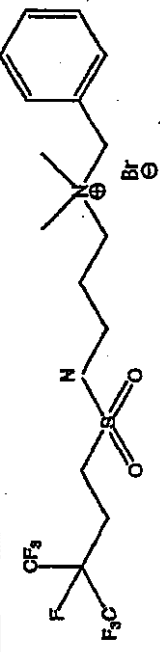
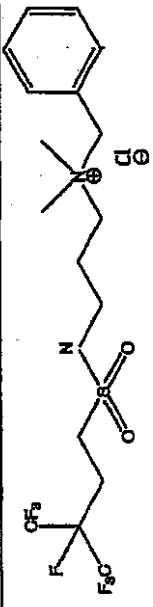
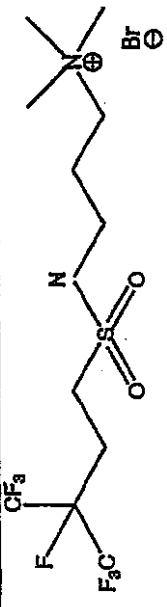
20

【 0 2 0 3 】

R_F 界面活性剤の表面張力および対応の濃度は、下の表 6 に表示される。

【 0 2 0 4 】

【表 6】

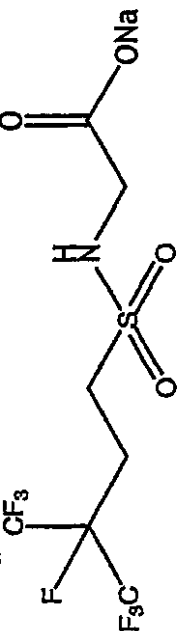
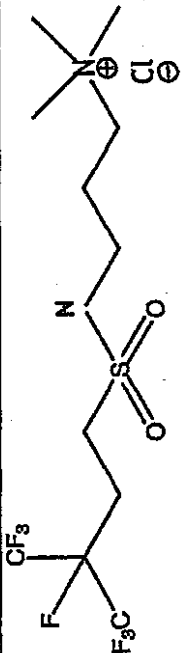
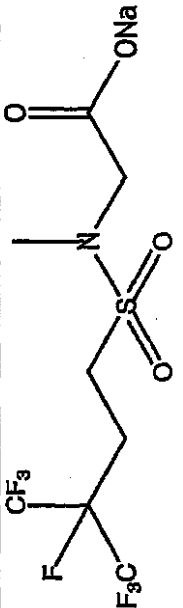
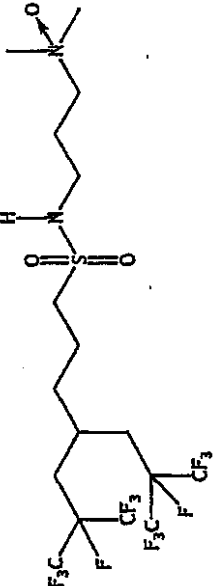
表 6 R _F 界面活性剂表面張力		濃度 % (重量/重量)
R _F 界面活性剂		表面張力 (mN/m)
		20.9
		18.7
		25
		24.3
		20.9

10

20

30

40

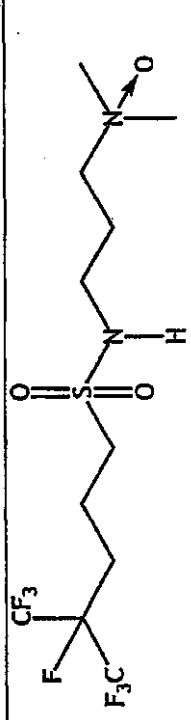
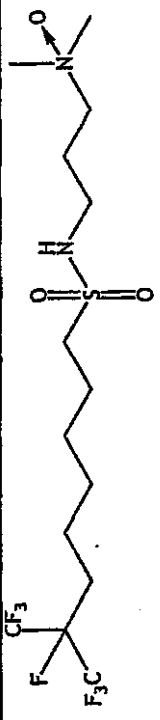
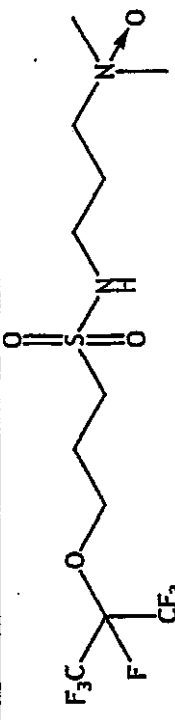
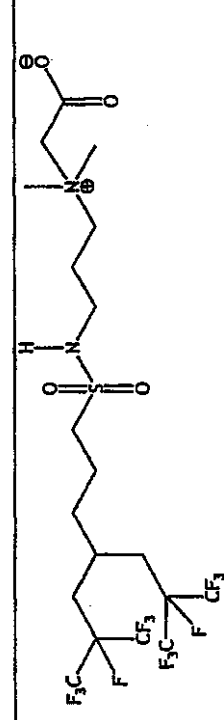
表 6 R _F 界面活性剤表面張力		濃度% (重量/重量)
R _F 界面活性剤		表面張力 (mN/m)
		37.8
		20.2
		21.7
		19.8
		0.05

10

20

30

40

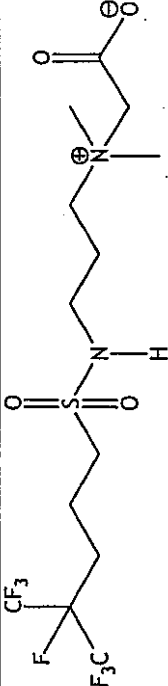
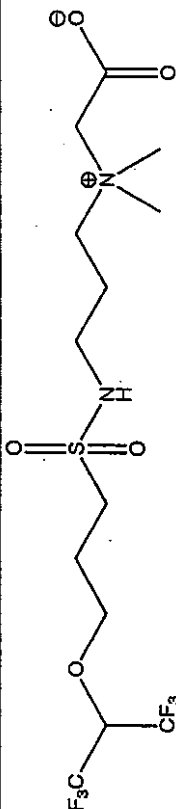
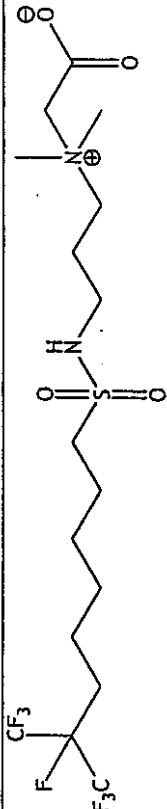
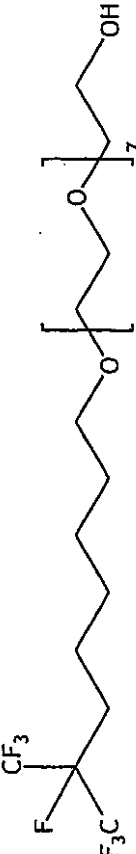
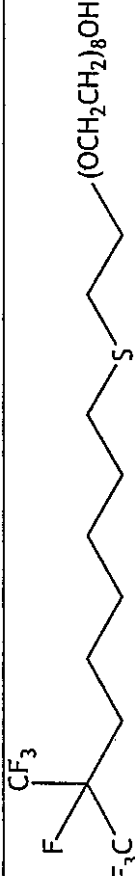
表 6 R _F 界面活性剤表面張力		
R _F 界面活性剤	表面張力 (mN/m)	濃度% (重量/重量)
	21.3	2
	21.8	0.25
	31.7	2
	20.4	0.13

10

20

30

40

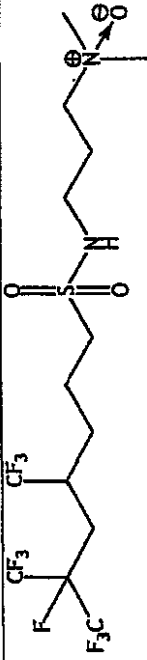
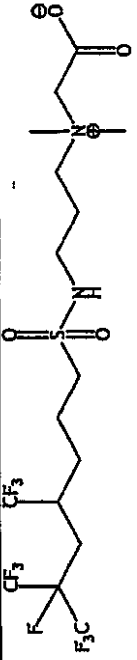
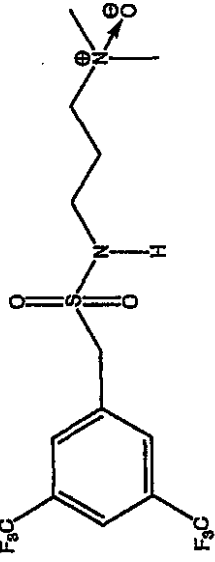
表6 R _F 界面活性剂表面張力		濃度% (重量/重量)
R _F 界面活性剂		表面張力σ _s (mN/m)
		21.5
		34.4
		21.6
		25.7
		23.8

10

20

30

40

表 6 R _F 界面活性剤表面張力		
R _F 界面活性剤	表面張力 (mN/m)	濃度 % (重量 / 重量)
	19.7	0.5
	20.3	0.25
	20.2	0.5
	20.6	0.25
	34.4	0.25

10

20

30

40

表6 R _F 界面活性剤表面張力		濃度% (重量/重量)
R _F 界面活性剤		表面張力 (mN/m)
		2
		25.9

10

20

30

40

【0205】

上に示される R_F 界面活性剤を、例えば、洗剤、乳化剤、塗料、接着剤、インク、湿潤剤、発泡剤、および/または消泡剤に組みこむ。

【0206】

R_F 界面活性剤を、AFFF 配合物に組みこみ、そしてこれらの配合物を、燃焼を防止および/または消火する消火発泡体として使用しう。R_F 界面活性剤を含む AFFF の典型的な用途としては、高圧噴霧剤システムに AFFF を添加することが挙げられ、噴霧剤システムは、燃焼を防止および/または消火するために使用される。AFFF 配合物を、例えば支持体に供給しう。支持体は、液体および/または固体組成物を含みう。AFFF 配合物は、燃焼を防止および/または消火するために、空気のような気体様雰囲気

50

含む大気にも分散させる。

【0207】

配合物は、水溶性溶媒のような他の成分を含みうる。これらの溶媒は、 R_F 界面活性剤および他の界面活性剤の可溶化を促進しうる。これらの溶媒は、発泡安定化剤および/または凍結保護剤としても作用しうる。典型的な溶媒としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール、エーテルセルソープ（登録商標）、ブチルカルビトール（登録商標）、ドワノールDPM（登録商標）、ドワノールTPM（登録商標）、ドワノールPTB（登録商標）、プロピレングリコール、および/またはヘキシレングリコールが挙げられる。重合体安定化剤および粘着剤のような配合物の別の成分を、配合物の水溶液の通気から生じる発泡体の発泡安定性特性を増強する配合剤に組みこみうる。典型的な重合体安定化剤および粘着剤としては、部分的に加水分解したタンパク質、澱粉、ポリビニルアルコールのようなポリビニル樹脂、ポリアクリルアミド、カルボキシビニル重合体、および/またはポリ（オキシエチレン）グリコールが挙げられる。キサンタンゴムのような多糖樹脂は、例えば、アルコール、ケトンおよび/またはエーテル燃焼のような極性溶媒燃焼を防止または消火する上で使用するための配合物における発泡安定化剤として配合物中に含まれうる。配合物は、配合物のpHを調節する緩衝液、例えばトリス（2-ヒドロキシエチル）アミンまたは酢酸ナトリウムも含み得て、そしてトルオルトリアゾールまたは窒化ナトリウムのような防腐阻害剤も含みうる。硫酸マグネシウムのような水溶性電解質を含み得て、そして配合物の膜拡散特徴を改善しうる。

10

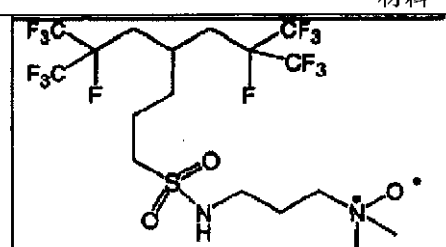
【0208】

例えば、そして例のためのみに、以下の配合物を、 R_F 界面活性剤を使用して製造しうる。以下の表に引用される配合物を製造でき、そして指示した支持体に使用しうる。

20

【0209】

表7

表7 典型的なAFFF配合物番号1	
材料	濃度% (重量/重量)
	2.5
アルファ・発泡剤 (ROSO ₂ O (C ₂ H ₄ O) _n Na; R=C ₈ C ₁ ₀ 混合物 n=1.5 (51%活性); ステファン社、イリノイ州ノースフィールド、ダブリュ・フロンテージ・ロード 22)	1.5
SDS (ROSO ₂ ONa; R=C ₁₀ (40%活性); コロニアル・ケミカル社 テネシー州イー・ピッツバーグ)	2.8
APC325N (ROグルコース) n R=C ₉ , n=1.5 (50%活性); コグニス・ノース・アメリカ、オハイオ州シンシナティ、エステクリーク・ドライブ5051)	4.0
ヘキシレングリコール	9.0
MgSO ₄	2.0
水	78.20

30

40

【0210】

上の表7から得られる水中の配合物番号1の3% (重量/重量) 予備混合溶液を、支持体へブタン上の膜に使用しうる。

表8

50

表8 典型的なAFFF配合物番号2	
材料	濃度% (重量/重量)
	4
コラテリックCA-40 (登録商標) (コロニアル・ケミカル社 テネシー州イー・ピッツバーグ)	1.3
SDS (ROSO ₂ ONa; R=C ₁₀ (40%活性); コロニアル・ ケミカル社 テネシー州イー・ピッツバーグ)	10.5
プロピレングリコール	1.2
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	1.4
MgSO ₄	2
水	残り

10

20

【0211】

上の表8から得られる水中の配合物番号2の3% (重量/重量) 予備混合溶液を、支持体へブタン上の膜に使用しうる。

表9

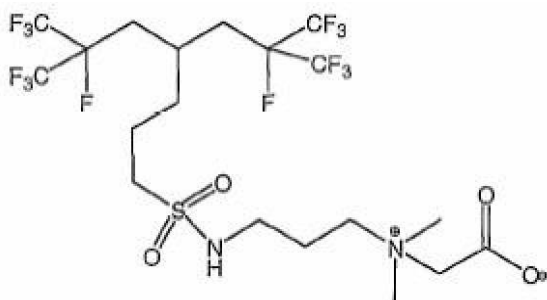
表9 典型的なAFFF配合物	
材料	濃度% (重量/重量)
アルファ・発泡剤 (ROSO ₂ O (C ₂ H ₄ O) _n Na; R=C ₈ C ₁₀ 混合物n=1.5 (51%活性); ステファン社、イリノイ州ノースフィールド、ダブリュー・フロンテージ・ロード 22)	8.32
APG325N (ROグルコース) n R=C ₉ , n=1.5 (50%活性); コグニス・ノース・アメリカ、オハイオ州シンシナティ、エステクリーク・ドライブ5051)	1.47
MgSO ₄	1.05
プロピレングリコール	5.97
ヘキシレングリコール	8.42
水	74.7

30

40

【0212】

上の表9の3% (重量/重量) の混合配合物を含む第三の配合物、および0.15% (重量/重量) の

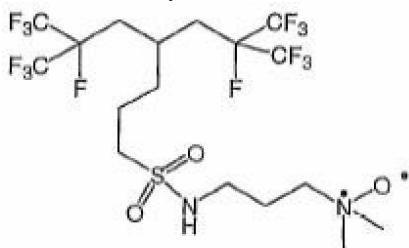


は、支持体ヘプタンおよびシクロヘキサン上に膜を形成しうる。

10

【0213】

上の表9の3%（重量/重量）の混合配合物を含む第四の配合物、および0.15%（重量/重量）の

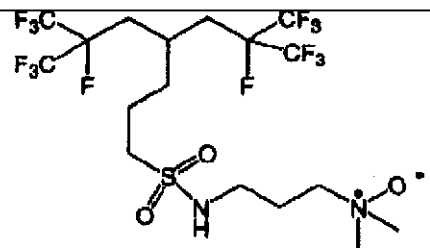
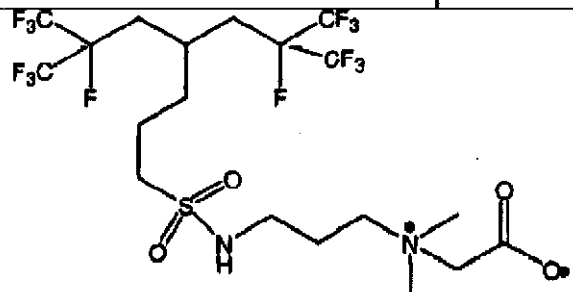


20

は、支持体ヘプタンおよびシクロヘキサン上に膜を形成しうる。

【0214】

表10

表10 典型的なAFFF配合物5および6		
材料	配合物5	配合物6
	濃度% (重量/重量)	濃度% (重量/重量)
	2.5	0.0
	0.0	6.5
エタノール	3.8	7.9
コララックスLO (登録商標) (RN (CH3)2 (O) (30% 活性); コロニアル・ケミカル社、テネシー州イー・ピッツバーグ)	4.2	6.6
コラテリックCA-40 (登録商標) (コロニアル・ケミカル社、テネシー州イー・ピッツバーグ)	4.0	0.0
APG325N (ROグルコース) n R=C ₉ , n=1.5 (50% 活性); コグニス・ノース・アメリカ、オハイオ州シンシナティ、エステクリーク・ドライブ5051)	0.0	2.0
ヘキシレングリコール	9.0	9.0
MgSO ₄	2.0	2.0
水	残り	残り

10

20

30

【0215】

上の表10の配合物5および6は、支持体へブタン上の発泡体および膜を発生するために3% (重量/重量) 濃度で使用しうる。R_F 界面活性剤も、アルキルスルフェート、アルキルエーテルスルフェート、アルファ・オレフィンスルホネート、アルキルスルホ・ベタイン、アルキルポリグリセリド、アルキルアミドプロピルベタイン、アルキルイミダゾリンジカルボキシレート、2-アルキルチオプロピオナミド-2-メチル-プロパンスルホン酸ナトリウム塩、アルキルイミノジプロピオネート、アルキルスルホネート、エトキシ化アルキルフェノール、ジアルキルスルホスクシネート、および/またはアルキルトリメチルアンモニウムクロリドのような他の界面活性剤を含む配合物で有用でありうる。

40

【0216】

多様なAFFF、「アルコール耐性水性膜形成発泡体」についての頭文字であるAFAFFFを、AFFF発泡体を使用されるのと同様手段で、炭化水素の火を消火するために使用でき、そして従来のAFFF発泡体が消火しないアセトンおよびイソプロパノールのような水溶性溶媒を含む火を消火するためにも使用しうる。

【0217】

AFAFFF配合物は、従来のAFFF配合物と同じ成分に加えてキサンタンゴムのような多糖、そしてある種の配合物には、重合体発泡体安定化剤を含有しうる。重合体発泡体安定化剤は、デュボン (登録商標) およびダイナックス (登録商標) 社によって供給さ

50

れる。典型的なデュポン製品フォラファク（登録商標）1268は、水溶性アクリル酸重合体である。典型的なダイナックス製品DX5011（登録商標）は、エチレンイミン重合体である。キサントングムは、ケルコ・シーピー（Kelco CP）（ケルザン）およびローディア・ノース・アメリカ（Rhodia North America）（ロードボール）を含めた数社の供給業者から供給される。

【0218】

多糖のみも、ARAFFF配合物をアルコール耐性にするのに十分でありうるが、要求される量は、全く粘性の高い発泡体濃度を生じえる。重合体発泡体安定化剤の使用は、有用なアルコール耐性を付与するために要求される多糖の量における減少を可能にしうる。

【0219】

多糖溶液における微生物攻撃の可能性のため、ARAFFF濃度は、ローム・アンド・ハース（Rohm & Haas）により製造されるカトンCG ICPのような殺生物剤の有効量を含むしうる。アクチサイド、ニパシドおよびドウィシルのような多くの他の殺生物剤も有効でありうる。

【0220】

ある種のARAFFF配合物は、消火されるべき支持体が、炭化水素であるか、または例えばアルコール型支持体であるかによって、様々の百分率で比例するように設計されうる。アルコール型は、水酸基を含むあらゆる燃料を含みうる。

【0221】

R_F 界面活性剤を利用する典型的なARAFFF配合物（3%（重量/重量）×3%（重量/重量））は、以下のとおり表11-14に示される。表11-14に示される全ての場合に、水は、配合物を平衡にする。

【0222】

表11

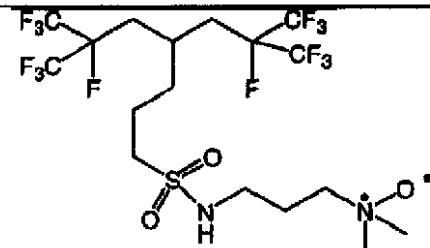
表11 典型的なARAFFF	
原材料	Kg/kg
	0.025
ダイナックス5011（登録商標）	0.025
デシル硫酸ナトリウム（40%活性）	0.061
APG325N（50%活性）	0.035
ココスルホベタイン（30%活性）	0.010
ブチルジグリコール	0.060
プロピレングリコール	0.030
キサントングム	0.012
カトンCG/IP（登録商標）	0.002

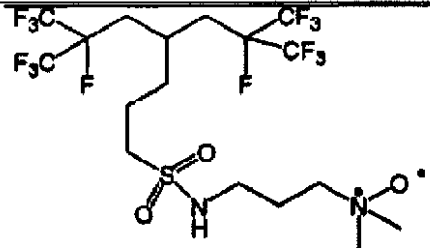
表12

10

20

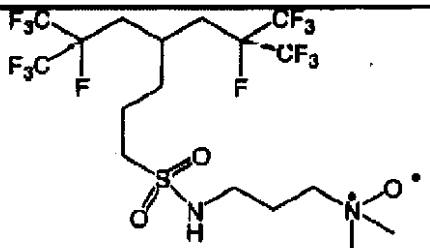
30

40

表 1 2 典型的なARAFFF	
原材料	Kg / kg
	0.065
ダイナックス5011 (登録商標)	0.025
デシル硫酸ナトリウム (40%活性)	0.061
APG325N (50%活性)	0.035
ココスルホベタイン (30%活性)	0.010
ブチルジグリコール	0.060
プロピレングリコール	0.030
キサンタンゴム	0.012
カトンCG/IP (登録商標)	0.002

10

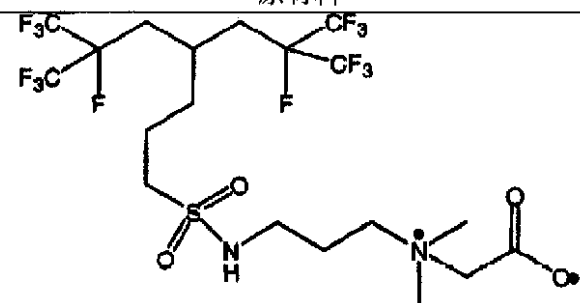
表 1 3

表 1 3 典型的なARAFFF	
原材料	Kg / kg
	0.025
ダイナックス5011 (登録商標)	0.000
デシル硫酸ナトリウム (40%活性)	0.061
APG325N (50%活性)	0.035
ココスルホベタイン (30%活性)	0.010
ブチルジグリコール	0.060
プロピレングリコール	0.030
キサンタンゴム	0.014
カトンCG/IP (登録商標)	0.002

20

30

表 1 4

表14 典型的なARAFFF	
原材料	Kg/kg
	0.065
ダイナックス5011 (登録商標)	0.000
デシル硫酸ナトリウム (40%活性)	0.061
APG325N (50%活性)	0.035
ココスルホベタイン (30%活性)	0.010
ブチルジグリコール	0.060
プロピレングリコール	0.030
キサンタンゴム	0.014
カトンCG/IP (登録商標)	0.002

10

20

【0223】

例えば、上に示される R_F 基を含む R_F 界面活性剤のような発泡安定化剤を製造しうる。 R_F 安定化剤としては、 $R_F - Q_{FS}$ 組成物を含みうる。 Q_{FS} は、 R_F より大きな親水性特徴を示す部分を含みうる。

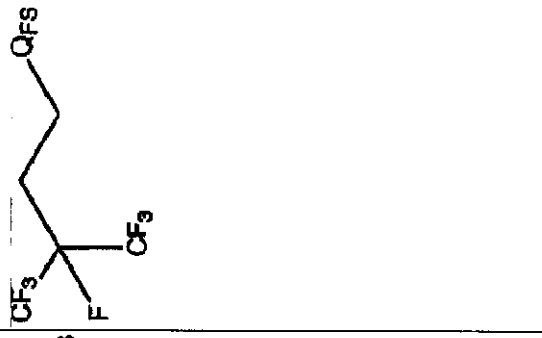
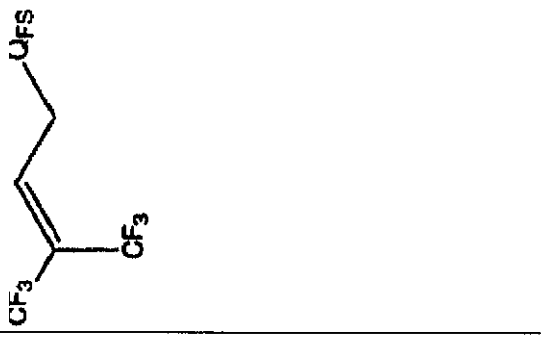
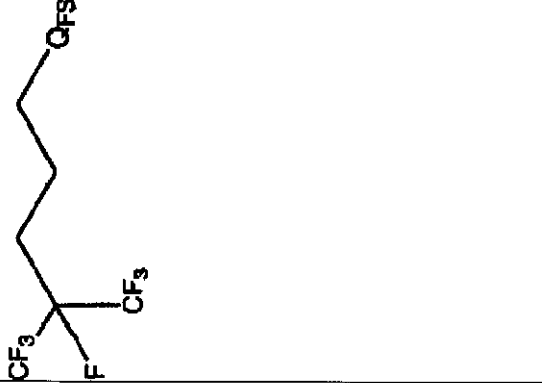
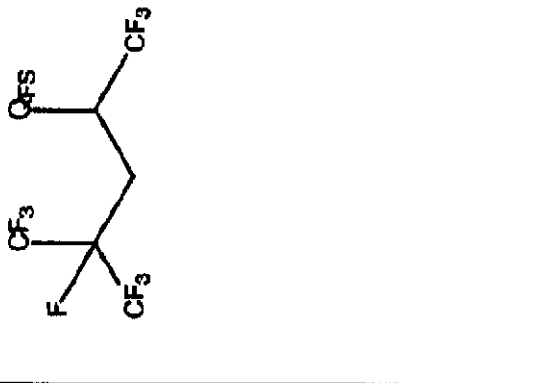
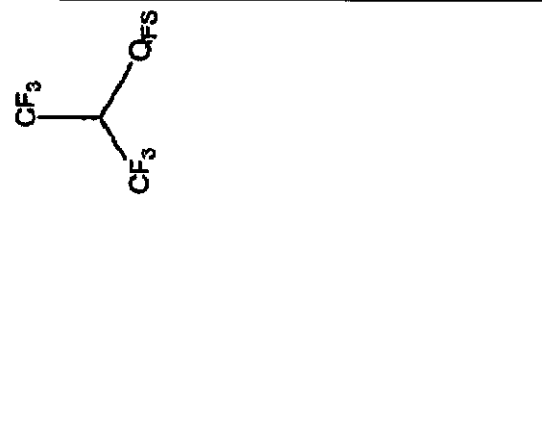
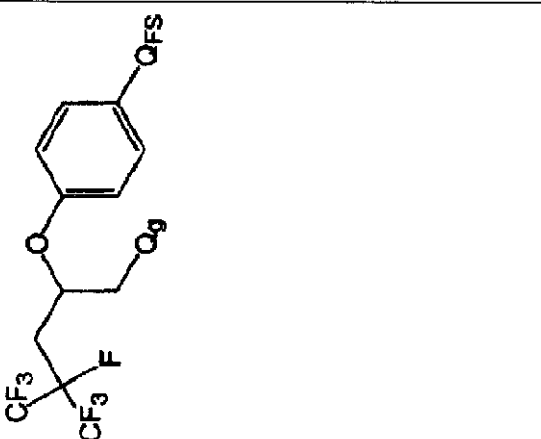
【0224】

典型的な R_F 発泡安定化剤としては、それに限定されないが、下の表15にあるものが挙げられる。

【0225】

表15

表 1 5 典型的な R₁ 発泡安定化剤


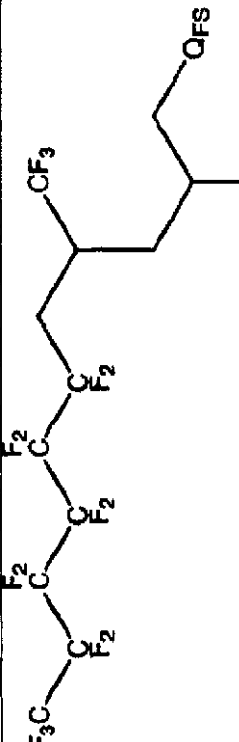
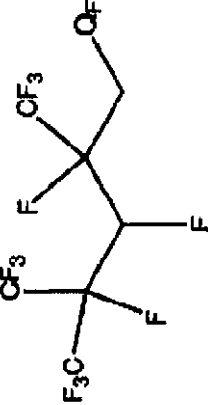
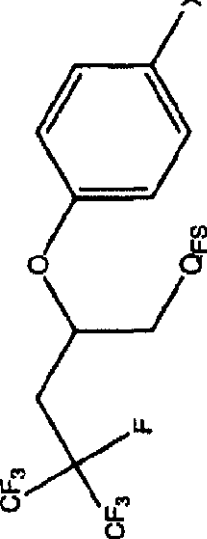
	
	
	

10

20

30

表 1 5 典型的な R_F 発泡安定化剤

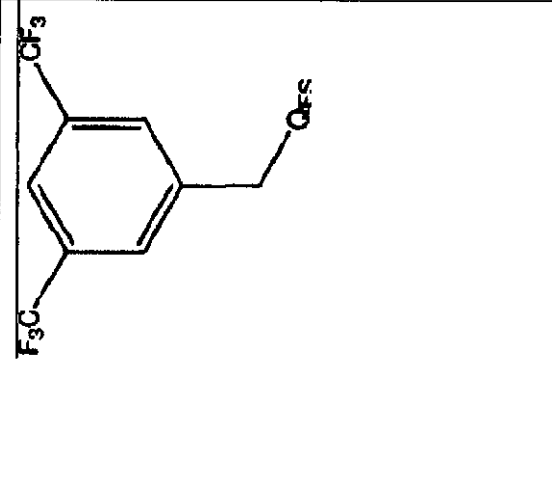
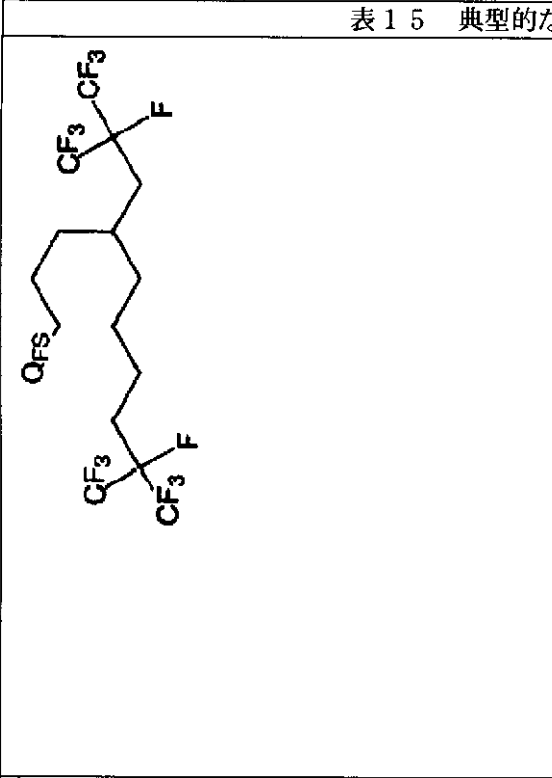
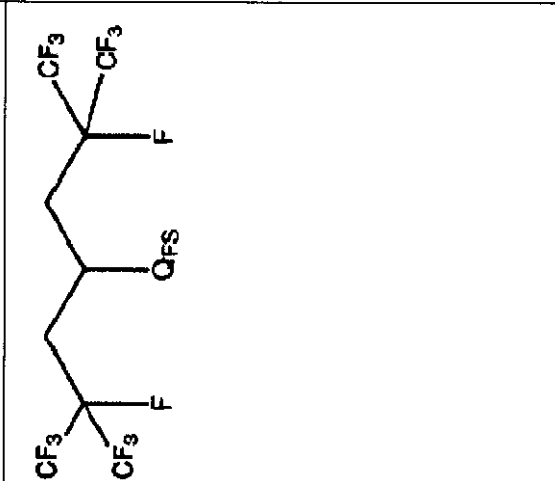
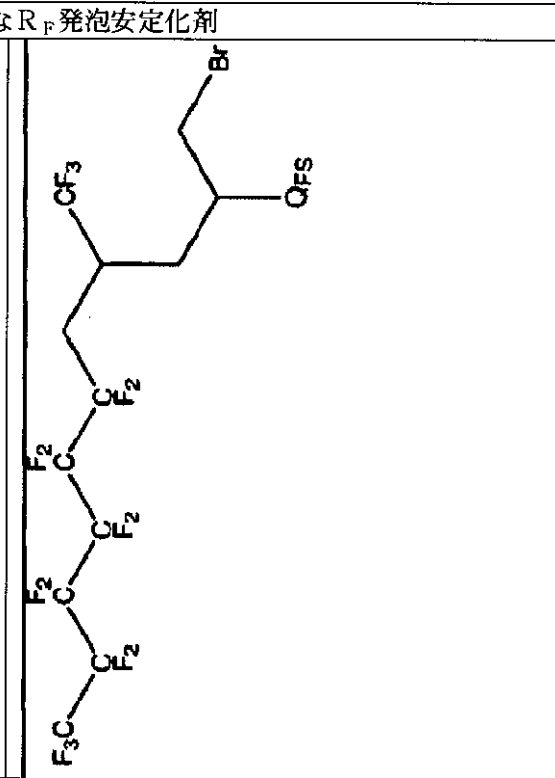
 <p>Chemical structure of a fluorinated surfactant. It features a central carbon atom bonded to a trifluoromethyl group (CF₃), a fluorine atom (F), and a long alkyl chain. The alkyl chain is terminated with a QFS group.</p>	 <p>Chemical structure of a fluorinated surfactant. It features a central carbon atom bonded to two trifluoromethyl groups (CF₃), a fluorine atom (F), and a branched alkyl chain. The alkyl chain is terminated with a QFS group.</p>
 <p>Chemical structure of a fluorinated surfactant. It features a central carbon atom bonded to a trifluoromethyl group (CF₃), a fluorine atom (F), and a branched alkyl chain. The alkyl chain is terminated with a QFS group.</p>	 <p>Chemical structure of a fluorinated surfactant. It features a central carbon atom bonded to two trifluoromethyl groups (CF₃), a fluorine atom (F), and a benzene ring. The benzene ring is substituted with a QFS group and an X group.</p>

10

20

30

表 1 5 典型的な R_F 発泡安定化剤

10

20

30

表 1 5 典型的な R _F 発泡安定化剤	

10

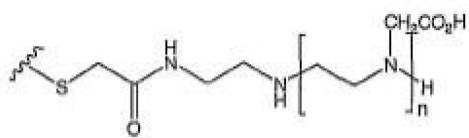
20

30

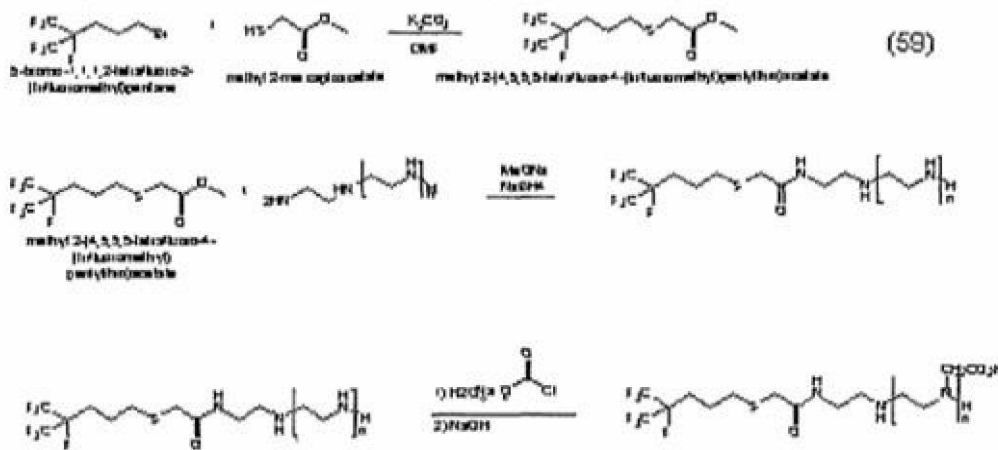
40

【 0 2 2 6 】

例えば、そして例のためにのみ、



は、Q_FS 部分でありうる。Q_F 安定化剤は、下の略図 (5 9) によって製造されうる。



10

5 - プロモ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) ペンタン
 メチル - 2 - メルカプトアセテート
 メチル・2 - (4, 5, 5, 5 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ペンチル
 チオ) アセテート

【0227】

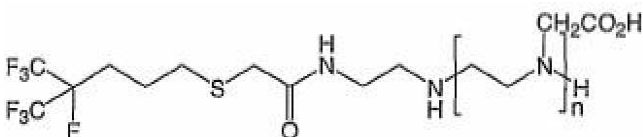
20

上の略図(59)に関して、炭酸カリウム(2.37グラム)、メチオグリコレート(1.82グラム)およびジメチルホルムアミドA(DMF)(20mL)を添加し、そしてその混合物を、3時間、50 に加熱しうる。その混合物を、室温で、一夜攪拌させて、黄色スラリーを形成でき、そしてそれを、水(50mL)と酢酸エチル(50mL)に添加でき、有機層を合わせ、Na₂SO₄上で乾燥させ、濾過し、そして溶媒を除きうる。

【0228】

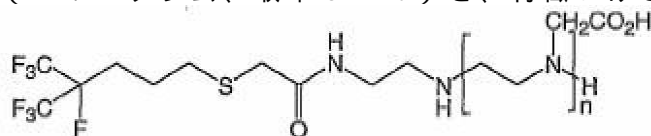
30

窒素雰囲気中、チオエステル(4.0グラム)およびポリエチレンイミン(PEI、mw = 1200)を、イソプロパノール(5mL)に入れ、そして溶解して混合物を形成するまで攪拌しうる。ナトリウムメトキシド(0.15グラム)および硼水素化ナトリウム(0.04グラム)を混合物に添加し、そして混合物を、15時間、115 に加熱し、その後2日間、室温で攪拌しうる。残りのイソプロパノールの除去は、困難である可能性がある。水(25mL)中のクロロ酢酸ナトリウム(10.52グラム)の溶液を、滴下で混合物に添加し、そして温度を、55 より下に維持し、そしてその後混合物を、2時間、70 に加熱しうる。NaOH(NaOHと水との50%(重量/重量)溶液1.23グラム)を添加して、混合物のpHを、およそ6の出発pHから、少なくとも7.5に上げうる。その後、混合物を、さらに2時間、70 で攪拌しつづけさせ、その後熱を除去させ、そして得られた



40

(4.4グラム、収率82%)を、特徴づけさせうる(¹H NMR解析)。生成された



を、下の表16-19によって他の発泡安定化剤と比較しうる。

50

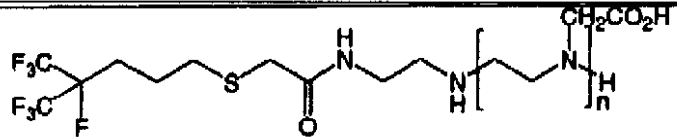
【 0 2 2 9 】

表 1 6

表16 温アセトン(52-53℃)での発泡安定化剤試験 150mm皿-100グラムのブレンド済み発泡体溶液	
ARAFFF	6% (重量/重量) 濃度
1. 4% (重量/重量) キサンタンゴム溶液	35.70
F1157N	1.50
ダイナックス5011	1.25
アルファ発泡剤	0.75
SDS	1.40
APG325N	2.00
HG	1.50
MgSO ₄	1.00
水	54.90
膜における第一の穴 成形後11分0.8秒、そして発泡体の50%破壊 成形後11分35秒	

10

表 1 7

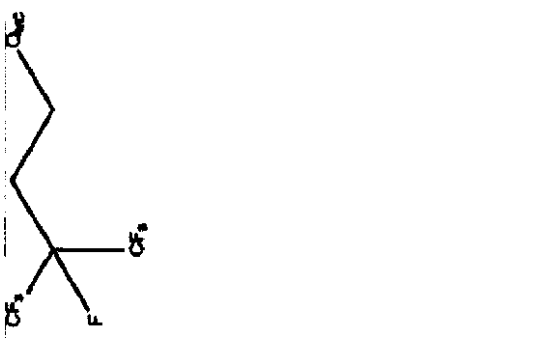
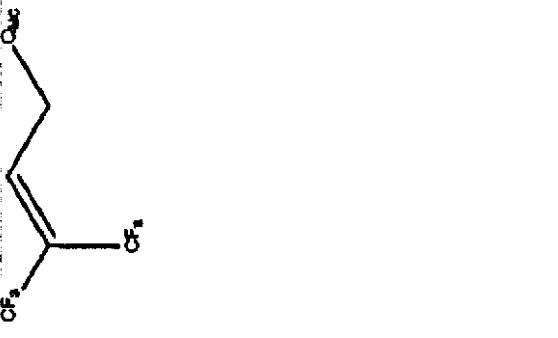
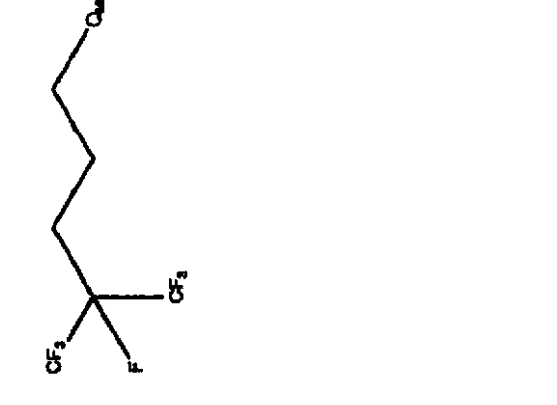
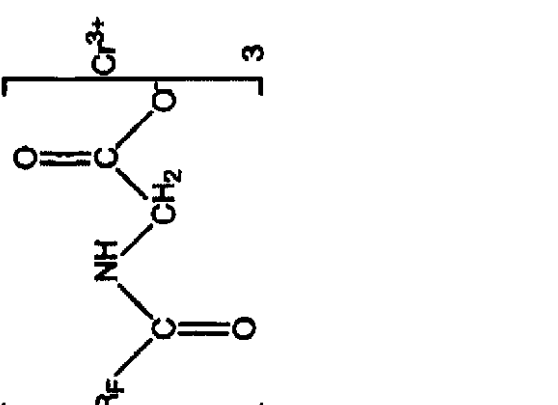
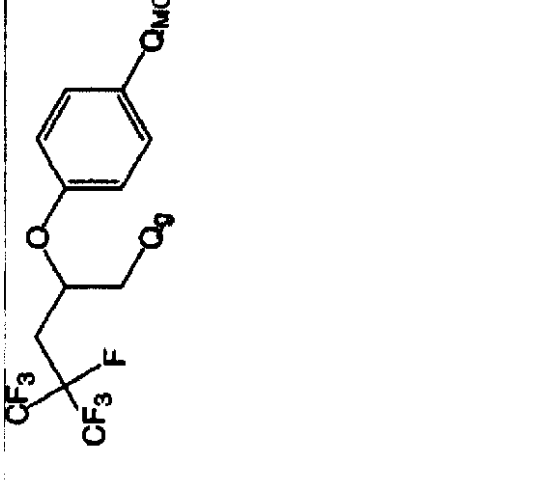
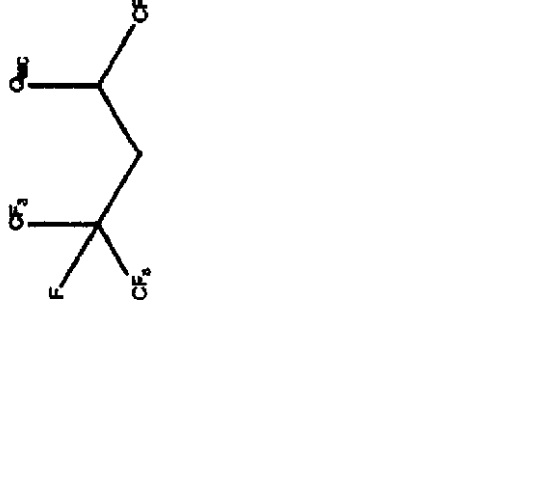
表17 温アセトン(52-53℃)での発泡安定化剤試験 150mm皿-100グラムのブレンド済み発泡体溶液	
ARAFFF	6% (重量/重量) 濃度
1. 4% (重量/重量) キサンタンゴム溶液	35.70
F1157N	1.50
	1.50
アルファ発泡剤	0.75
SDS	1.40
APG325N	2.00
HG	1.50
MgSO ₄	1.00
水	54.65
第一の穴 成形後8分4秒、そして発泡体の50%破壊 成形後10分30秒	

20

30

表 1 8

表 20 R_F金属錯体

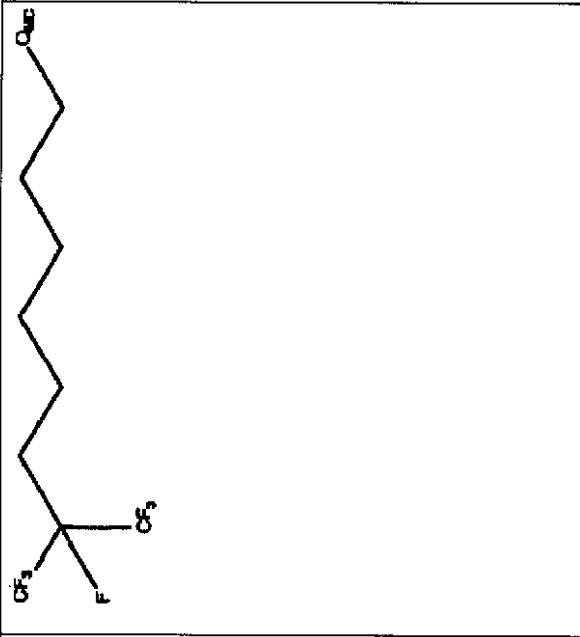
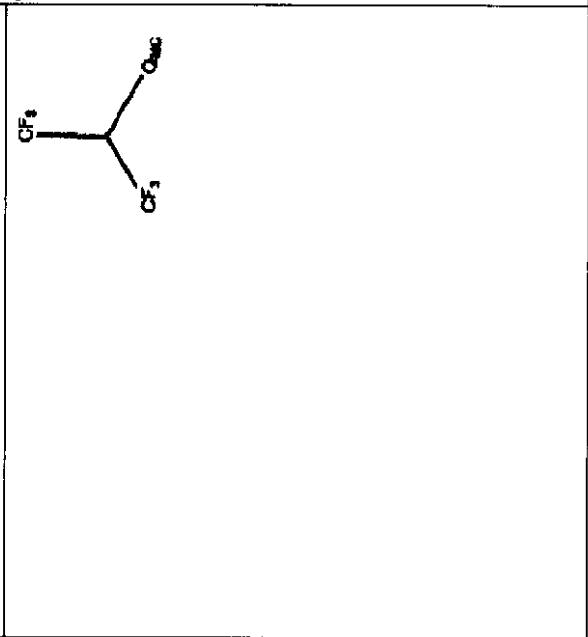
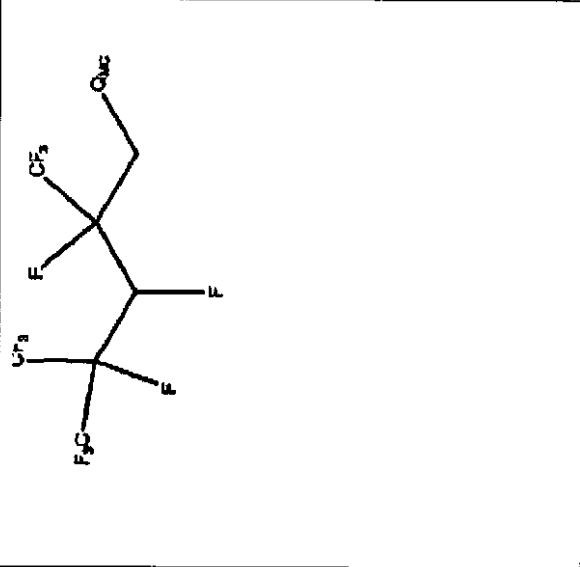
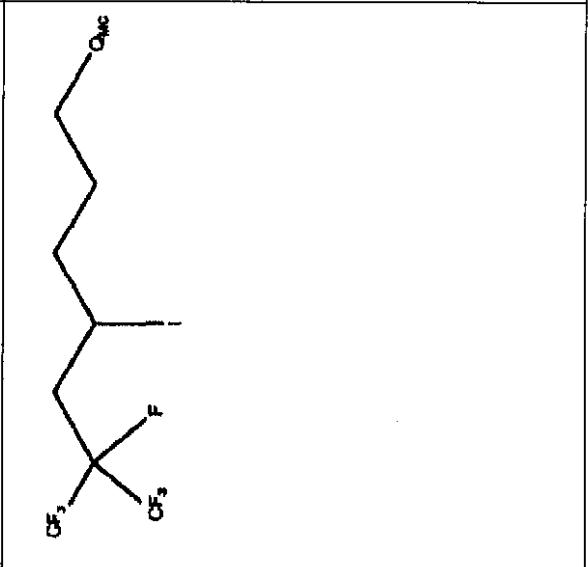
	
	
	

10

20

30

表 20 R_F金属錯体

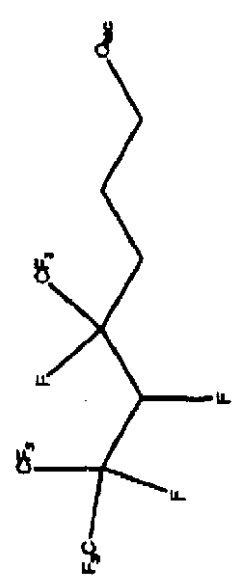
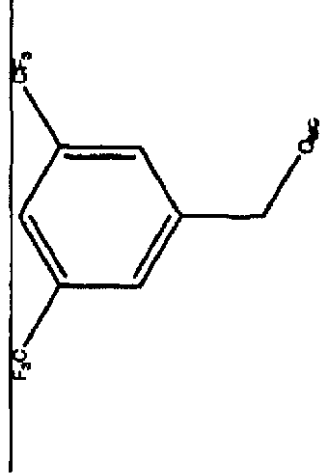
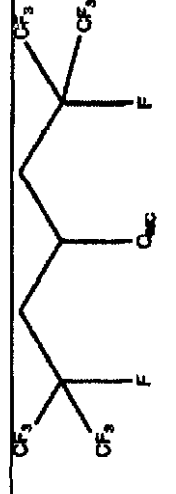
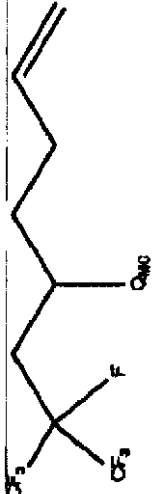
 <p>Chemical structure showing a long alkyl chain (approximately 10 carbons) attached to a central carbon atom. This central carbon is also bonded to a trifluoromethyl group (CF₃) and a fluorine atom (F). The chain ends with a Quinoline (Quin) group.</p>	 <p>Chemical structure showing a central carbon atom bonded to a trifluoromethyl group (CF₃) and a fluorine atom (F). This central carbon is also bonded to an ethyl chain that ends with a Quinoline (Quin) group.</p>
 <p>Chemical structure showing a central carbon atom bonded to a trifluoromethyl group (CF₃) and a fluorine atom (F). This central carbon is also bonded to a chain that includes a fluorine atom (F) and a trifluoromethyl group (CF₃), which is further connected to a Quinoline (Quin) group.</p>	 <p>Chemical structure showing a central carbon atom bonded to a trifluoromethyl group (CF₃) and a fluorine atom (F). This central carbon is also bonded to a chain that includes a fluorine atom (F) and a trifluoromethyl group (CF₃), which is further connected to a Quinoline (Quin) group.</p>

10

20

30

表20 R_F金属錯体

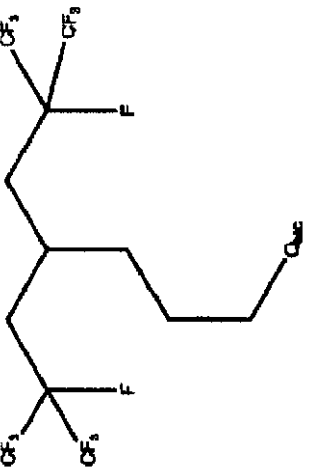
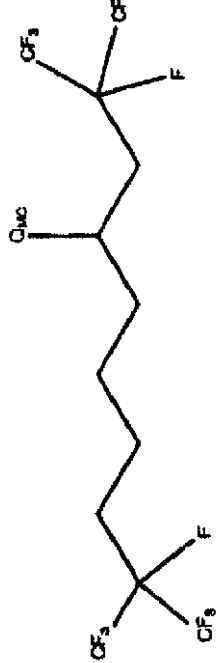
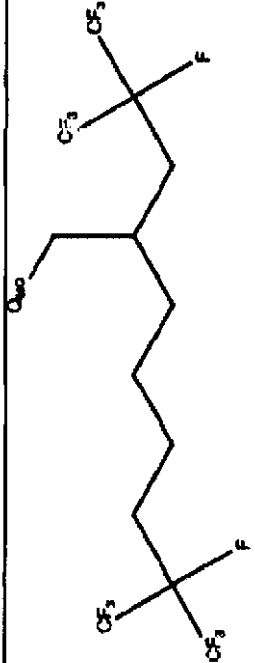
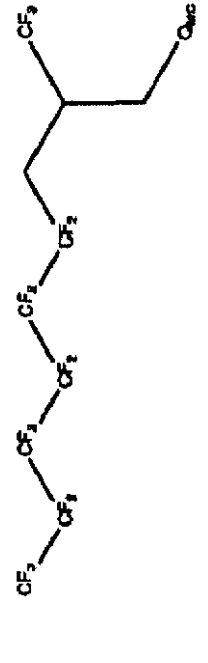
	
	

10

20

30

表 20 R_F金属錯体

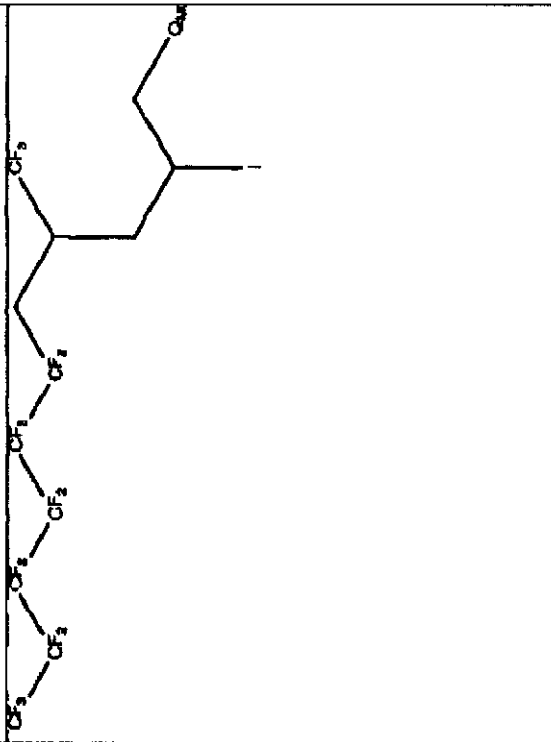
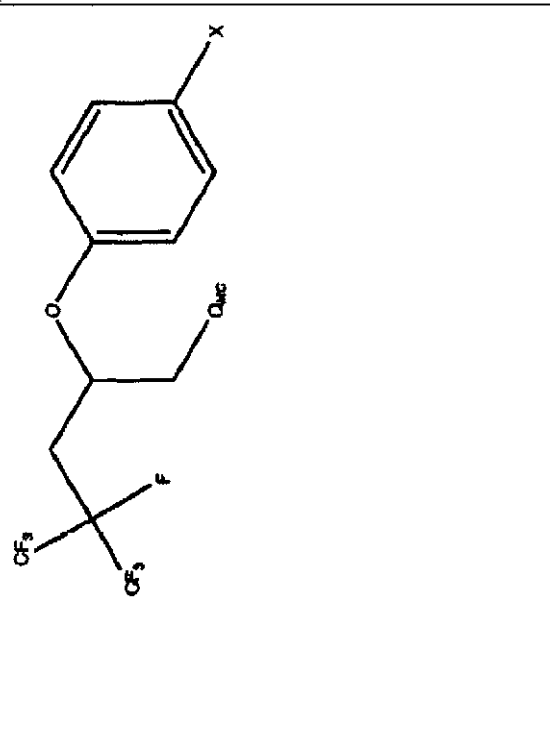
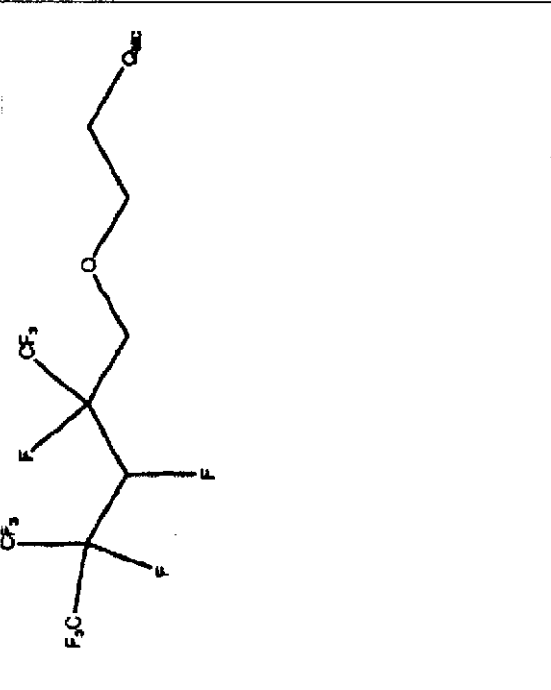
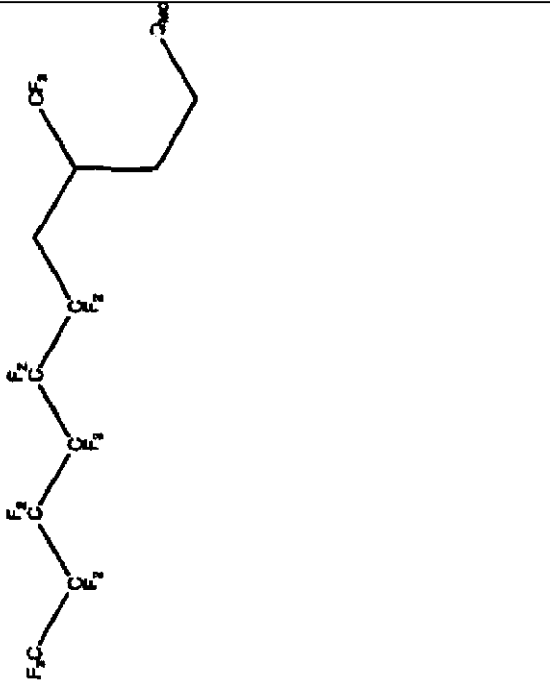
10

20

30

40

表 20 R_F金属錯体

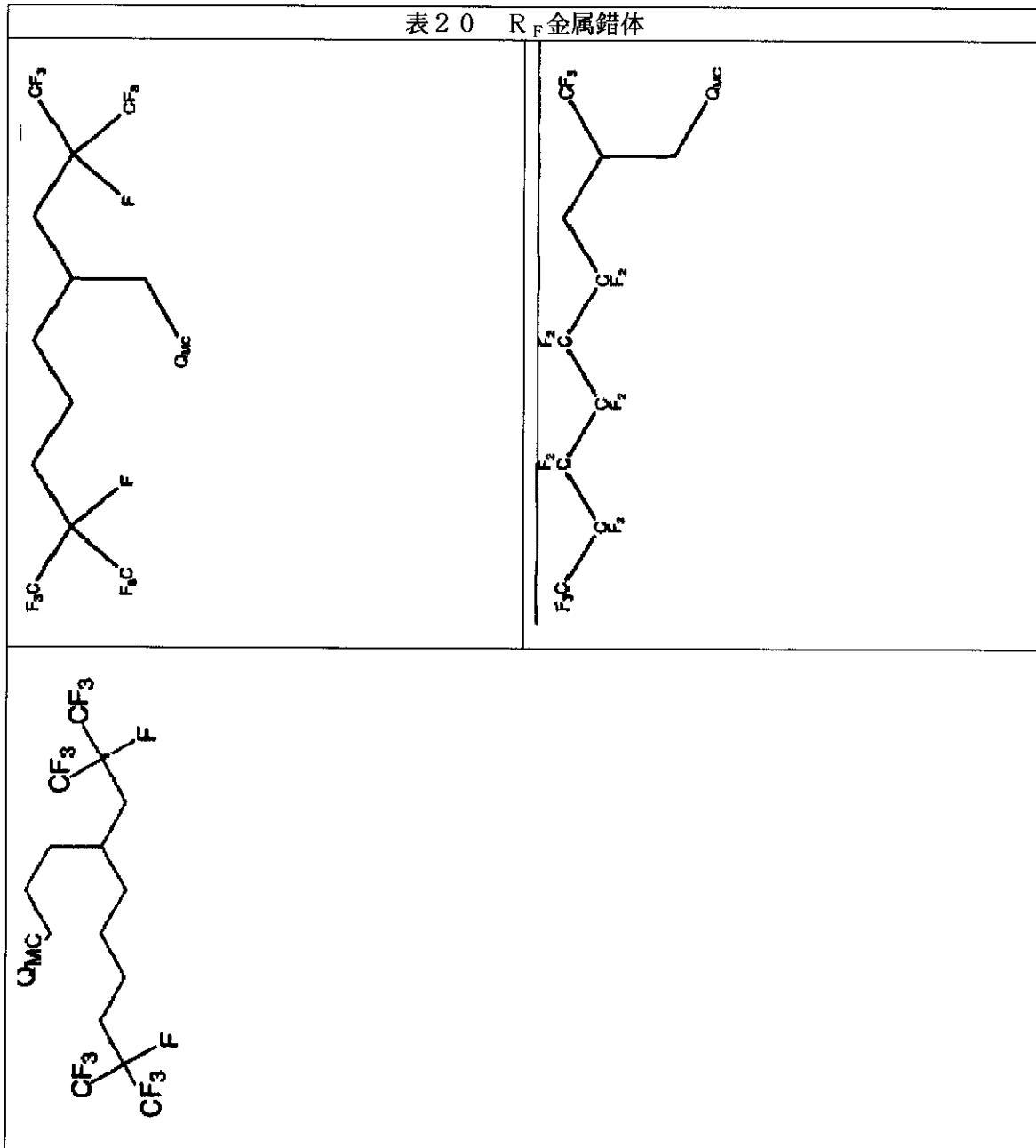
 <p>A chemical structure showing a long chain of fluorinated groups (CF₃, CF₂, CF₂, CF₂, CF₂, CF₂) connected to a central carbon atom. This central carbon is also bonded to a methyl group and a chain ending in an OMe group.</p>	 <p>A chemical structure showing a benzene ring with a fluorinated group (CF₃) and a chain ending in an OMe group. The chain is connected to the benzene ring via an oxygen atom.</p>
 <p>A chemical structure showing a central carbon atom bonded to a fluorine atom (F), a difluoromethyl group (F₂C), and a chain ending in an OMe group.</p>	 <p>A chemical structure showing a central carbon atom bonded to a difluoromethyl group (F₂C), a fluorine atom (F), and a chain ending in an OMe group.</p>

10

20

30

40



10

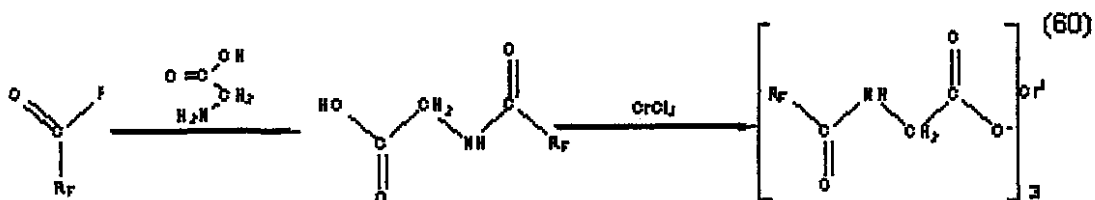
20

30

【 0 2 3 2 】

R_F 金属錯体を製造する典型的な方法は、上で示される Q_g が I であるようなハロゲン官能性を示す R_F 中間体を、例えば酸フッ化物官能性を有する R_F 中間体を生じる発煙硫酸と反応させることを含む。R_F 金属錯体を、下の略図 (6 0) に関連して製造されうる

40



【 0 2 3 3 】

50

酸フッ化物 R_F 中間体を、アミン・エステルを生じるグリシンのようなアミノ酸と反応させうる。その後、アミン・エステルを、メタノールまたはイソプロパノールのようなアルコール中の塩化第二クロムと反応させて、 R_F 第二クロム錯体のような典型的な R_F 金属錯体を生成しうる。 R_F 金属錯体の製造で使用するための典型的な酸 R_F 中間体としては、カルボン酸エチレン R_F 中間体、および / またはカルボン酸エチレン R_F 中間体とカルボン酸 R_F 中間体の混合物が挙げられる。典型的な製造は、参照してここに組込まれる米国特許第 3,351,643 号、第 3,574,518 号、第 3,907,576 号、第 6,525,127 号および第 6,294,107 号によって行われうる。 R_F 中間体錯体としては、 R_F 部分、および錯体の金属と結合した Q_{MC} 部分を有するリガンドが挙げられうる。典型的な実施態様では、 Q_{MC} 部分は、 R_F 部分より、錯体の金属について大きな親和性を有しうる。 R_F 金属錯体は、紙、皮、生地、紡績糸、繊維、ガラス、セラミック製品、および / または金属のような支持体を処理するために使用されうる。ある種の場合には、錯体を有する支持体は、支持体に、水および / または油に透過性を低くさせる。

10

【0234】

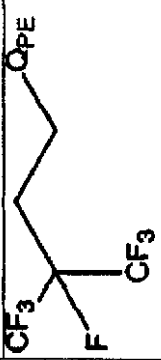
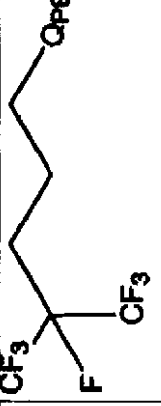
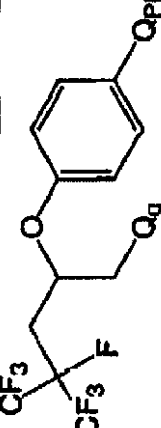
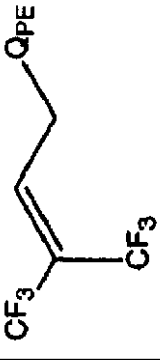
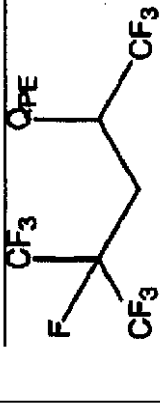

本発明の実施態様は、典型的な実施態様では重合体の製造の間に支持体を処理するために使用されうる、および / または分散剤として使用されうるリン酸エステルに、 R_F を組込むために供されうる。典型的な R_F リン酸エステルは、 $R_F - Q_{PE}$ を含み、そして Q_{PE} 部分は、 R_F 組成物のリン酸部分でありうる。 R_F - リン酸エステルとしては、それに限定されないが、下の表 21 にあるものが挙げられる。

20

【0235】

表 21

表 2 1 R_F-リン酸エステル

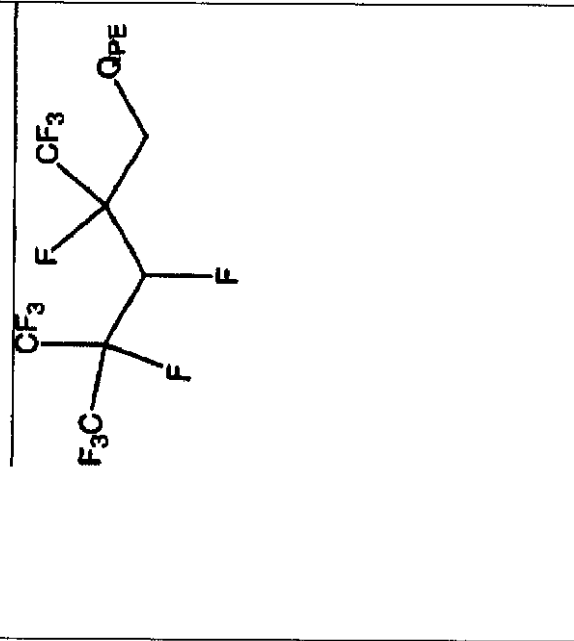
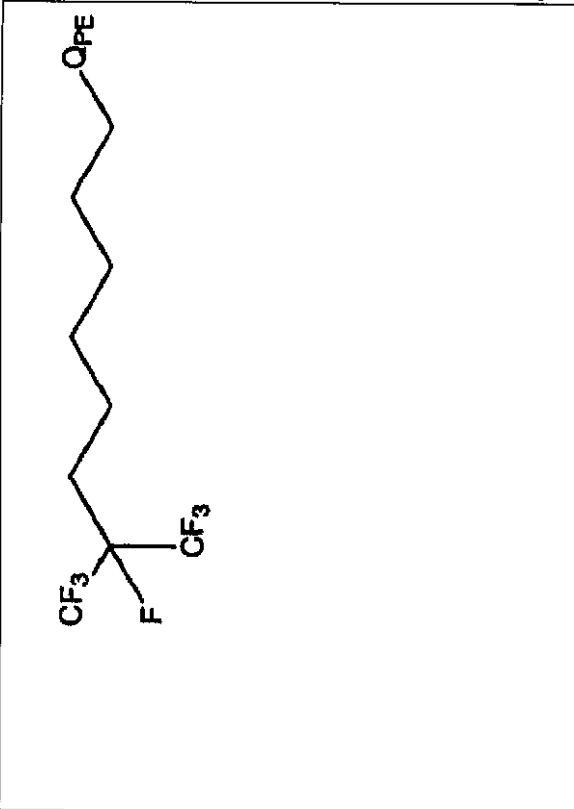
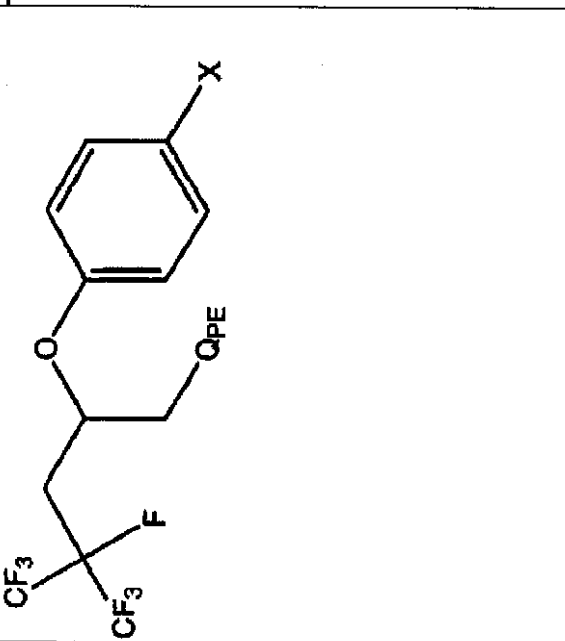
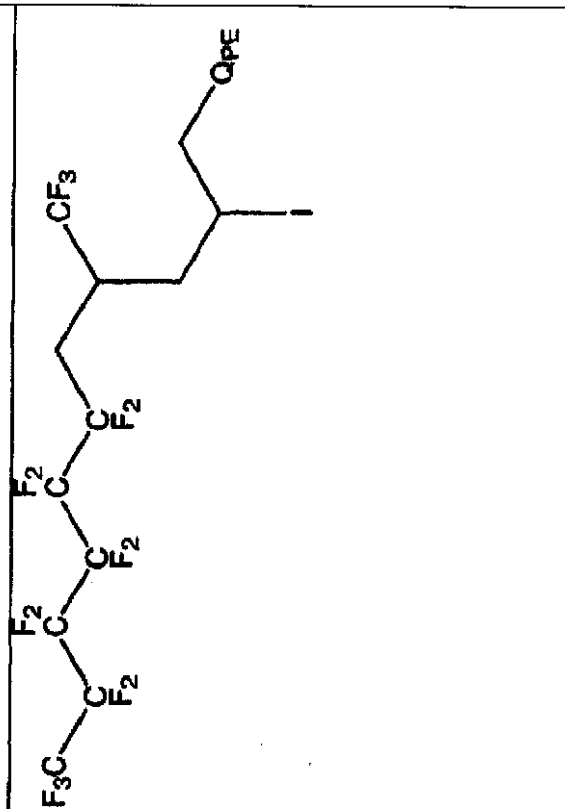
		
		

10

20

30

表 2 1 R_F-リン酸エステル

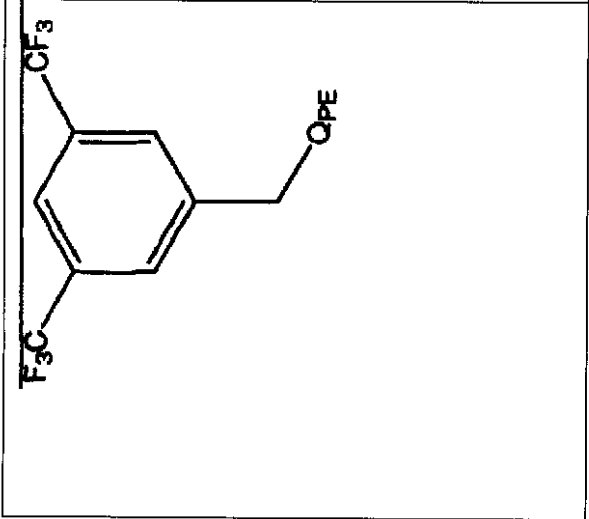
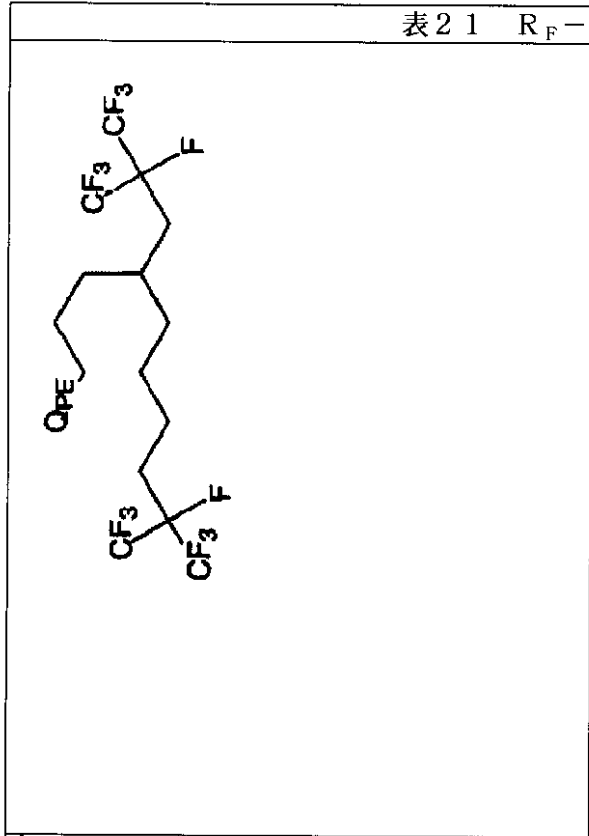
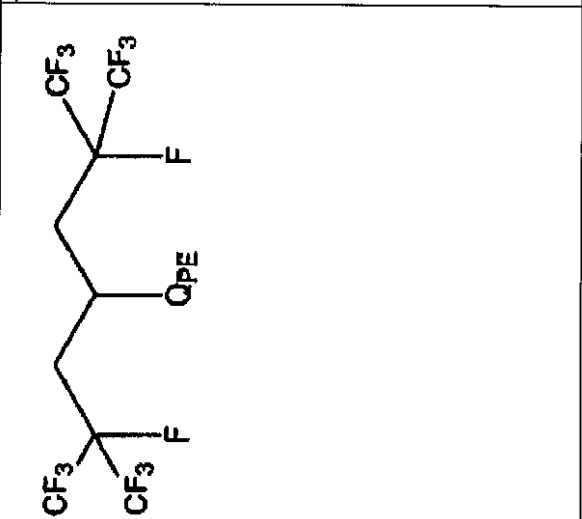
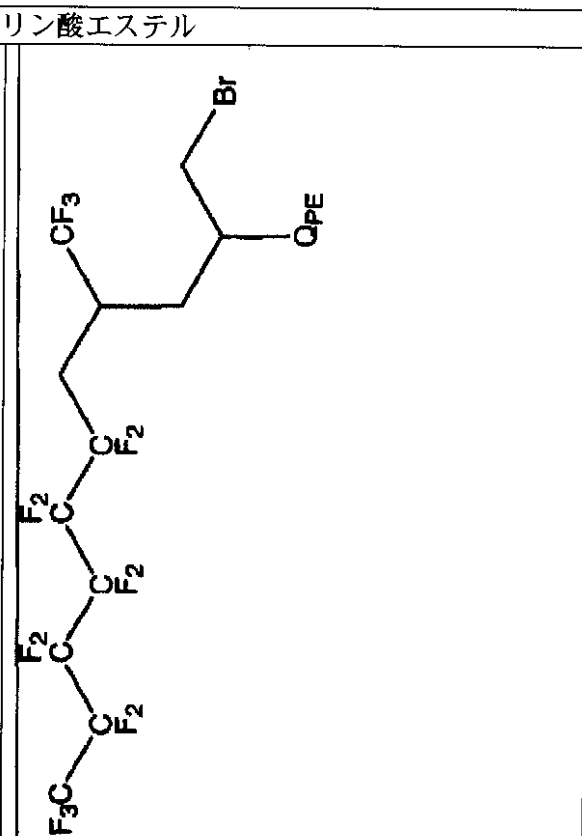
10

20

30

40

表 2 1 R_F-リン酸エステル

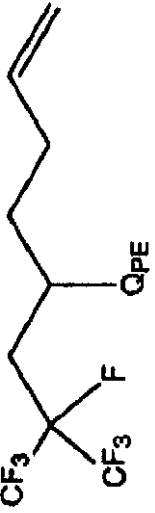
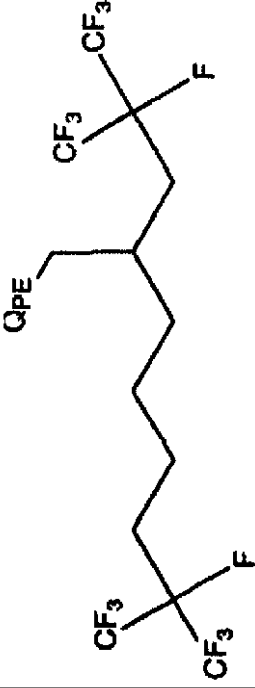
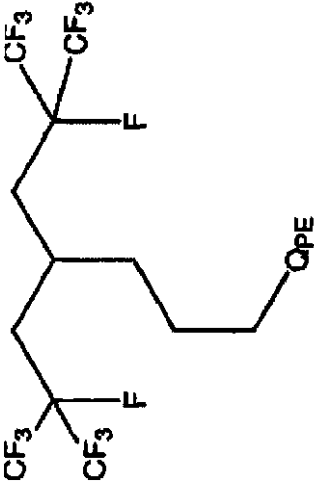
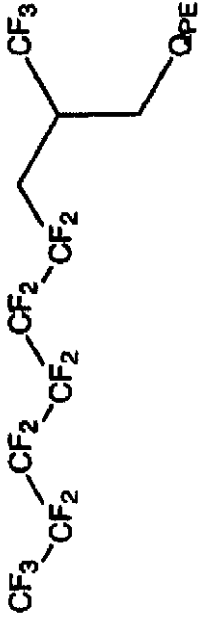
	
	

10

20

30

表 2 1 R_F-リン酸エステル

 <p>Chemical structure of a fluorinated phosphoric acid ester. The molecule features a central carbon atom bonded to two trifluoromethyl (CF₃) groups and a fluorine (F) atom. This central carbon is also bonded to a phosphoric acid ester group (QPE) and a 3-allyloxypropyl chain. The allyloxy chain consists of a propyl group with a terminal vinyl group.</p>	 <p>Chemical structure of a fluorinated phosphoric acid ester. The molecule features a central carbon atom bonded to two trifluoromethyl (CF₃) groups and a fluorine (F) atom. This central carbon is also bonded to a phosphoric acid ester group (QPE) and a long alkyl chain. The alkyl chain is a 10-carbon chain with a trifluoromethyl (CF₃) group and a fluorine (F) atom at the 10th position.</p>
 <p>Chemical structure of a fluorinated phosphoric acid ester. The molecule features a central carbon atom bonded to two trifluoromethyl (CF₃) groups and a fluorine (F) atom. This central carbon is also bonded to a phosphoric acid ester group (QPE) and a long alkyl chain. The alkyl chain is a 10-carbon chain with a trifluoromethyl (CF₃) group at the 10th position.</p>	 <p>Chemical structure of a fluorinated phosphoric acid ester. The molecule features a central carbon atom bonded to two trifluoromethyl (CF₃) groups and a fluorine (F) atom. This central carbon is also bonded to a phosphoric acid ester group (QPE) and a long alkyl chain. The alkyl chain is a 10-carbon chain with a trifluoromethyl (CF₃) group at the 10th position.</p>

10

20

30

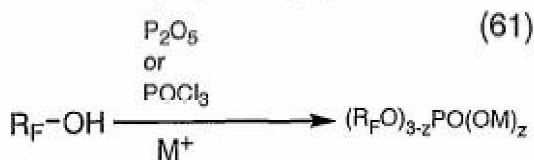
表21 R _F -リン酸エステル	

10

20

【0236】

典型的な R_F - リン酸エステルは、下の略図 (6 1) および (6 2) に関して製造される。



30

【0237】

上の略図 (6 1) に関して、ヨウ化物 R_F 中間体 (Q_g = I) を、KOH のような強塩基と反応させることによって、水酸官能性 (Q_g = OH) を示す R_F 中間体を得ることができる。P₂O₅ または POCl₃ を使用した水酸化合物のリン酸エステルへの変換で、部分的エステルを得ることを全般的に示す、参照してここに組込まれる米国特許第 2, 559, 749 号および第 2, 597, 702 号によって、ヨウ化物 R_F 中間体を、金属 (M) の存在下で、P₂O₅ または POCl₃ と反応させて、典型的な R_F - リン酸エステルまたは R_F - ピロリン酸を得ることができる。これらの反応は、HCl アクセプターとしてピリジンの存在下でも行われうる。モノアルキルホスフェートも、リン含有ペントキシド P₂O₅ を、過剰モルの水酸 R_F 中間体と反応させ、続いて得られた R_F ピロリン酸の加水分解により製造される。その後、その反応混合物へのアンモニアの添加により、生成物を、アンモニウム塩として単離または沈殿させうる。代わりに、その酸の混合物を、水性アンモニアおよびアミンまたはアルカリ性金属水酸化物で中和することによって、混合モノ - およびジ - エステルの塩の溶液を、製造しうる。

40

【0238】

過剰モルの R_F 中間体を、リン含有ペントキシド (示されず) との反応により、同様に、R_F - ジアルキルホスフェートも製造しうる。しかし、加水分解の代わりに、R_F ピロリン酸中間体を、低圧で加熱しうる。代わりに、水酸 R_F 中間体を、リン含有ペントキシ

50

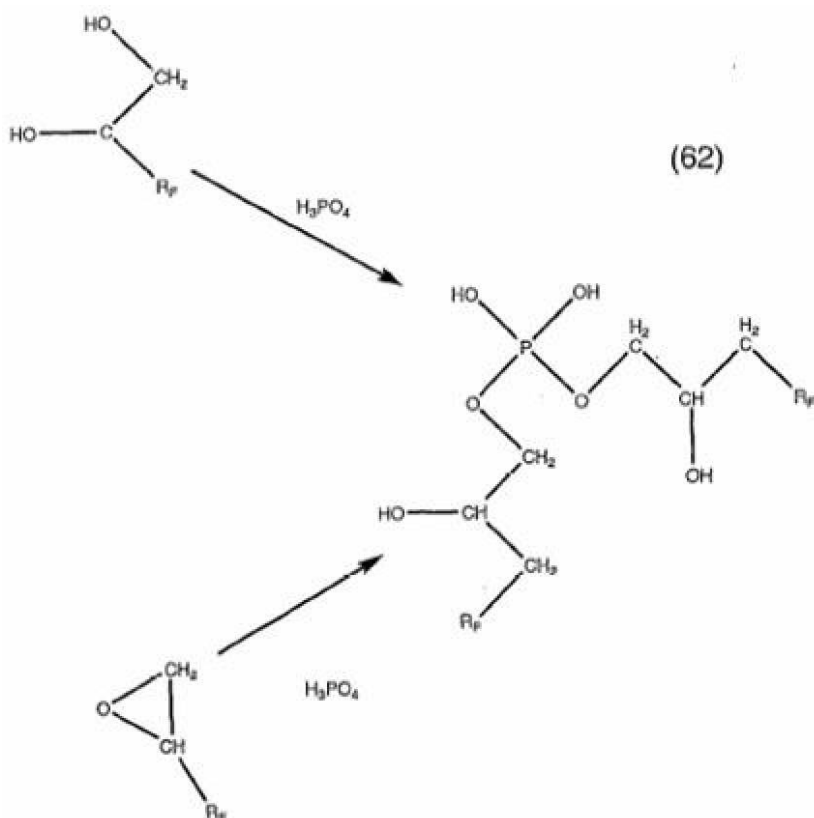
ドで処理し、生じた混合酸ホスフェートを、水性アンモニア、およびテトラアルキルアンモニウム塩またはアルカリ金属水酸化物のようなアミンで中和して、アミンまたはエステルの金属塩（示されず）を含む溶液を得ることによって、 R_F -リン酸エステルを製造および分離しうる。エステルの塩を、トルエンに溶解させ、そしてアンモニアで浄化して、対応のエステルの塩の混合物を沈殿させうる。参照してここに組込まれる米国特許第4,145,382号で示されるとおり、トルエンおよび対応の R_F トリアルキルホスフェートのような未反応水酸 R_F 中間体および副産物を、濾過によって除去して、一般式 $R_F A O P O R p$ を示す組成物を生成しうる。この一般式で使用されるとおり、 R_F は、 R_F 部分であり、 A はメチレン基またはリン酸エステルから得られる他の類似のスペーサー基であり、そして3くらい高く、そして無しくらい少ない量で存在し得て、そして $R p$ は、水素アルカリ金属アンモニウムまたはエタノールアミンのような置換アンモニウムを含めたホスフェートに対応する塩である。

10

【0239】

R_F -ホスフェートを、重合体の製造のときに分散剤として使用しうるか、またはそれらを、希釈し、そして例えば、パディング、浸漬、染み込み、噴霧などのような通常的手段によって水性浴中で支持体材料を処理するために使用しうる。これらの組成物を、生地、繊維、紡糸、皮革、紙、プラスチック、被覆材、木材、陶磁粘土、並びに、衣類、壁紙、紙袋、ダンボール箱、多孔性陶器などのようなそれから製造される製品のような材料を組込むか、または処理するために使用することができる。米国特許第3,112,241号は、リン酸エステルを使用して材料を処理する方法を示し、そして参照してここに組込まれる。

20



30

40

【0240】

さらに、上の略図(62)に関して、参照してここに組込まれる米国特許第3,919,361号に一般に示されるとおり、 R_F -エポキシド中間体および/または R_F -ジオール中間体を製造しうる。 R_F -エポキシドおよび R_F -ジオール中間体を、リン酸と反応させて、 R_F -リン酸エステルを得ることができる。 R_F -リン酸エステルを、溶液に溶解し、そして紙のような支持体に塗布して、油および水のような環境材料に対する耐性

50

を増大せうる。R_F - リン酸エステルは、参照してここに組込まれる米国特許第 4, 145, 382号で示されるとおりエタノールアミンを含めたアルキルアミンのような塩としても存在しうる。R_F - リン酸エステルを、食品包装用材を含めた包装用材のような紙製品を含めた木材パルプ製品のような支持体を処理するために使用しうる。


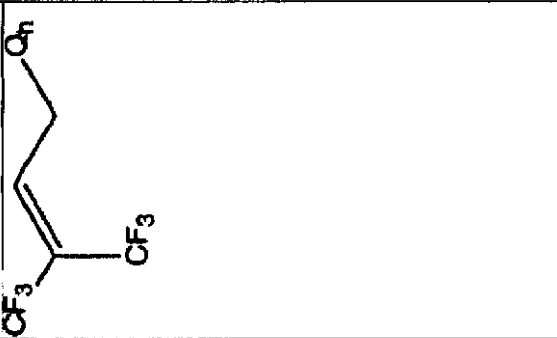
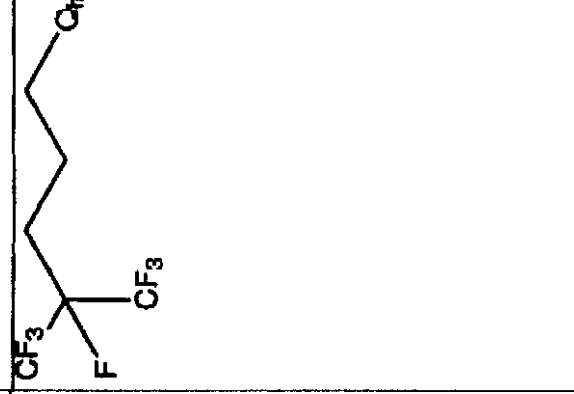
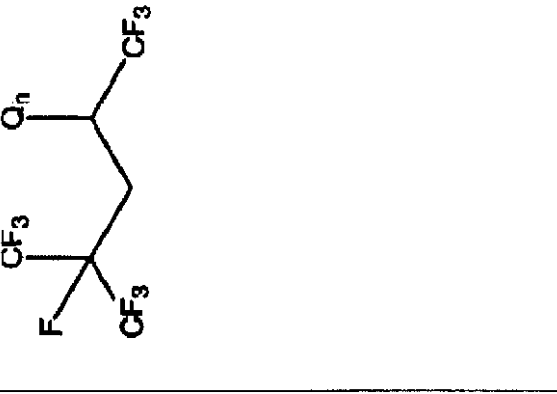
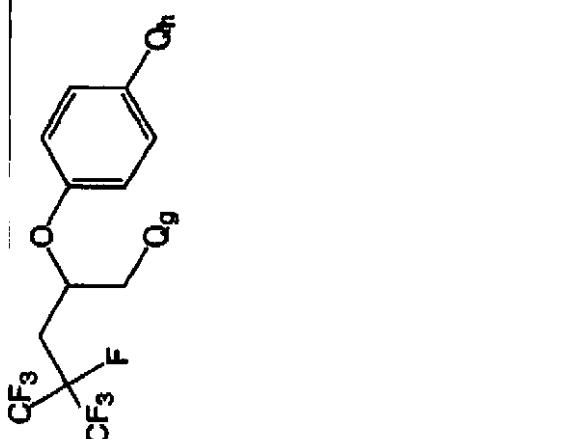
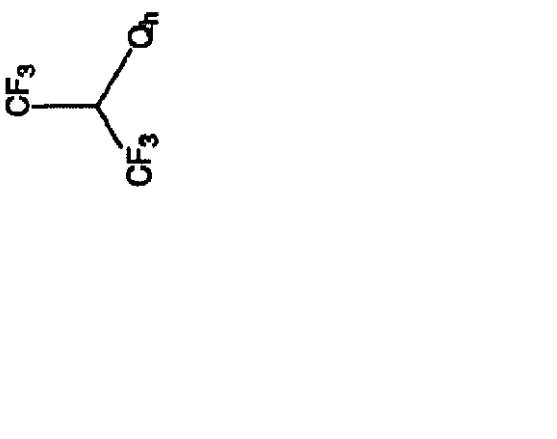
【0241】

実施態様は、R_F - Q_hを含めたR_F - グリコールのようなR_F部分を含み、そしてQ_hは、接合後のグリコールのエーテル部分を、またはエーテルとして接合の前に水酸官能性として表す。典型的なR_F - グリコールとしては、それに限定されないが、下の表22にあるものが挙げられる。

【0242】

表22

10


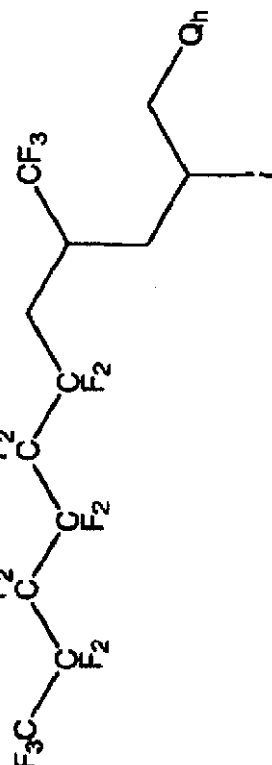
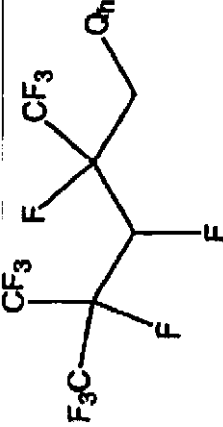
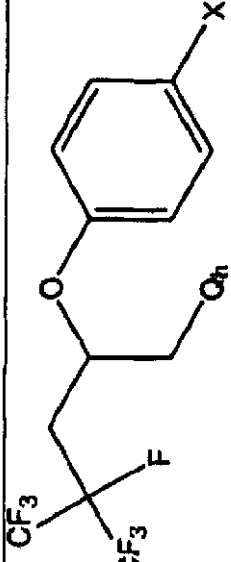
表22 典型的なR _F -グリコール	
	
	
	

20

30

40

表 2 2 典型的なR_F-グリコール

 <chem>CCCCCCCC(F)(C(F)(F)F)C(F)F</chem>	 <chem>CCCC(F)C(F)C(F)F</chem>
 <chem>CCCC(F)C(F)C(F)C(F)F</chem>	 <chem>CCCC(F)C(F)C(F)OC1=CC=C(C=C1)X</chem>

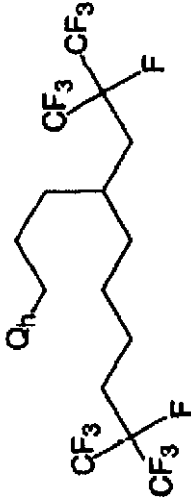
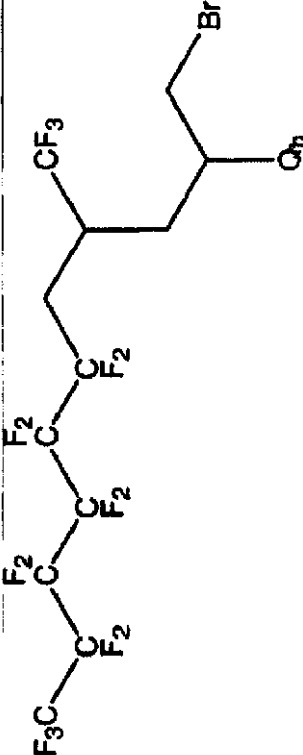
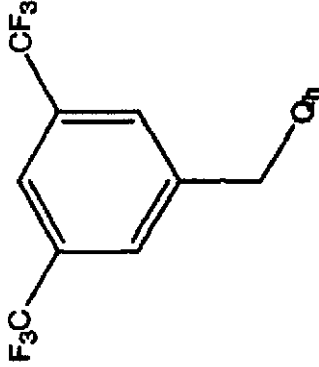
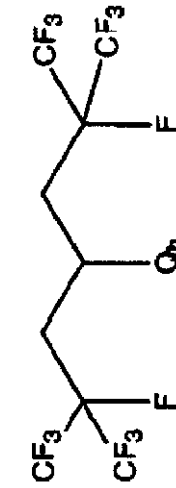
10

20

30

40

表2 2 典型的なR_F-グリコール

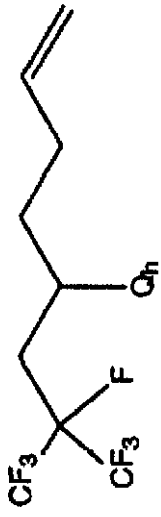
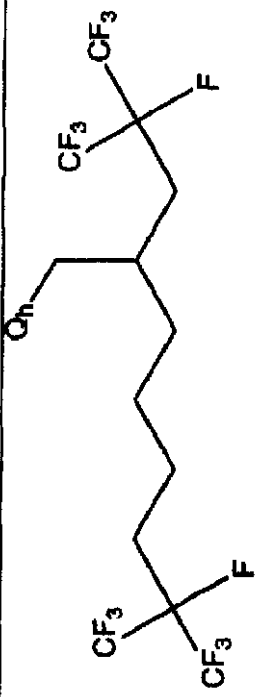
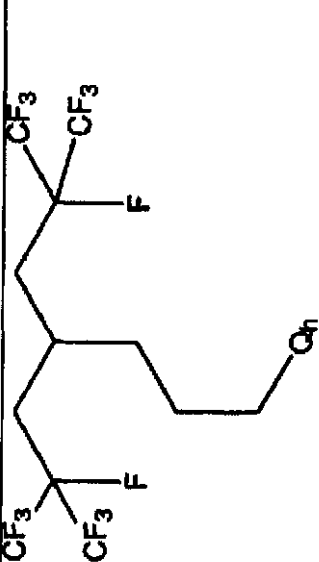
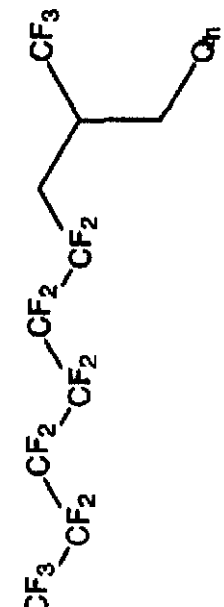
 <p>Chemical structure of a cyclic glycol. It features a six-membered ring with two trifluoromethyl (CF₃) groups and one hydroxyl (OH) group attached to the ring.</p>	 <p>Chemical structure of a linear glycol. It consists of a chain of three carbon atoms. The first carbon is bonded to a trifluoromethyl (CF₃) group and a hydroxyl (OH) group. The second carbon is bonded to a hydroxyl (OH) group and a bromine (Br) atom. The third carbon is bonded to a trifluoromethyl (CF₃) group.</p>
 <p>Chemical structure of a benzene ring. It has a trifluoromethyl (CF₃) group at the 1-position, a trifluoromethyl (CF₃) group at the 3-position, and a hydroxymethyl (CH₂OH) group at the 4-position.</p>	 <p>Chemical structure of a linear glycol. It consists of a chain of four carbon atoms. The first carbon is bonded to a trifluoromethyl (CF₃) group and a fluorine (F) atom. The second carbon is bonded to a hydroxyl (OH) group and a fluorine (F) atom. The third carbon is bonded to a trifluoromethyl (CF₃) group and a fluorine (F) atom. The fourth carbon is bonded to a trifluoromethyl (CF₃) group and a fluorine (F) atom.</p>

10

20

30

表 2 2 典型的なR_F-グリコール

 <p>Chemical structure of a fluorinated glycol. It features a central carbon atom bonded to two trifluoromethyl (CF₃) groups and a fluorine (F) atom. This central carbon is also bonded to a hydroxyl (OH) group and a propyl chain. The propyl chain is terminated with a vinyl group (CH=CH₂).</p>	 <p>Chemical structure of a fluorinated glycol. It consists of a six-membered ring with two hydroxyl (OH) groups and two trifluoromethyl (CF₃) groups. Each CF₃ group is also bonded to a fluorine (F) atom.</p>
 <p>Chemical structure of a fluorinated glycol. It features a central carbon atom bonded to two trifluoromethyl (CF₃) groups and a fluorine (F) atom. This central carbon is also bonded to a hydroxyl (OH) group and a propyl chain. The propyl chain is terminated with a hydroxyl (OH) group.</p>	 <p>Chemical structure of a fluorinated glycol. It features a central carbon atom bonded to a trifluoromethyl (CF₃) group and a hydroxyl (OH) group. This central carbon is also bonded to a propyl chain. The propyl chain is terminated with a hydroxyl (OH) group. The propyl chain is substituted with a perfluorinated chain (CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₃).</p>

10

20

30

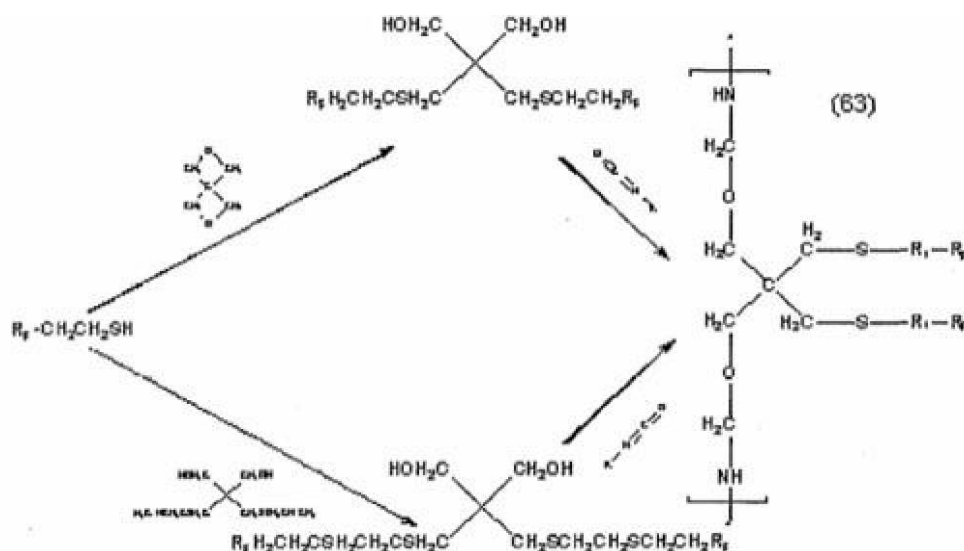
表2 2 典型的なR _F -グリコール	

10

20

【 0 2 4 3 】

R_F-グリコールを、例えばポリウレタンエラストマー、膜および被覆材を含めたウレタンのような重合体に組みこむ。R_F-グリコールを、リン酸、または同様にそれらのグリコールのリン酸エステルにも変換しうる。下の略図(63)に関して、R_Fを、グリコールに組みこむ。



30

40

【 0 2 4 4 】

グリコールを製造する方法は、米国特許第4,898,981号、米国特許第4,491,261号、米国特許第5,091,550号、および米国特許第5,132,445号に示され、そしてその全ては、参照してここに組込まれる。例えば、そして例のためにも、R_F-中間体(Q_h = SH)を、亜硫酸ジオールまたは2,6ジオール-アスピロ(3,3)ヘプタンと反応させて、典型的なR_F-グリコール(Q_h = H₂CH₂CSH₂CH₂...)を生成しうる。その後、R_F-グリコールを、ポリエステル、ポリウレタ、ポリカーボネート、およびポリウレタンのようなR_F縮合産物を製造するために直接

50

的に、または間接的に使用しうる。このグリコール官能性は、 R_F -グリコールを使用してブロック重合体に組込むこともできる。米国特許第5,491,261号は、本発明の R_F 部分から利益を得ることができるいくつかの他のグリコールを開示し、そして参照してここに組みこむ。

【0245】

R_F -グリコールを、リン酸官能性またはリン酸エステル(示されず)に変化もしうる。米国特許第5,091,550号、第5,132,445号、第4,898,981号、および第5,491,261号は全て、ジオールを製造し、そしてジオールをリン酸エステルに変換する方法を開示し、そして参照してここに組み込まれる。典型的な改善で、リン酸の存在下でジオールを反応させることによって、ジオールを、リン酸またはリン酸

10

【0246】

本発明の別の実施態様によって、 R_F - Q_{MU} のような R_F -モノマー単位を含む例えばオリゴマー、重合体、共重合体、アクリル酸および/または樹脂を製造しうる。モノマー単位部分 Q_{MU} は、単位の錯体内の単一単位であり得て、そしてモノマー単位は、錯体中で繰返す必要がない。典型的な実施態様では、モノマー単位は、単位の錯体内の単一単位でありうるか、またはそれは、例えばホモ重合体のような、一緒に連結される多くの同一単位の内の1つでありうる。錯体は、ブロック重合体および/またはポリウレタン樹脂をも含みうる。その単位の R_F は、モノマー単位のペンダント基を含みうる。モノマー単位は、錯体に連結され得て、そして例えば錯体におそらく結合さえされ、そして Q_{MU} は、錯体に連結されるモノマー単位の部分を含みうる。錯体を、支持体に被覆できるか、またはそれを、支持体に化学的に結合させうる。例えば、 R_F -中間体の製品を、支持体に供給し、綿のような支持体に共通の水酸基のような基は、錯体の部分を形成するか、または結合されるときに、 R_F -中間体を支持体に化学的に結合させる部位を提供しうる。典型的な実施態様では、 Q_{MU} は、アクリル酸のアクリル酸官能基を表し得て、そして R_F は、アクリル酸鎖および/または骨格から得られるペンダント基でありうる。典型的な R_F -モノマー単位としては、それに限定されないが、下の表23にあるものが挙げられる。

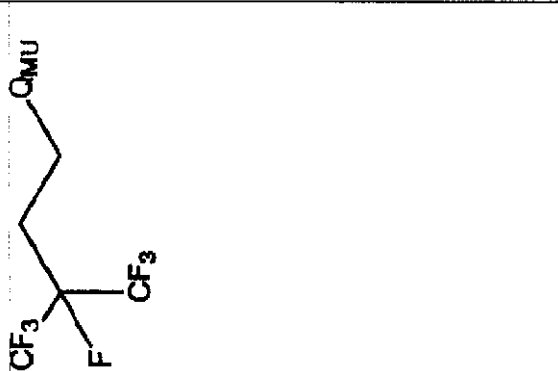
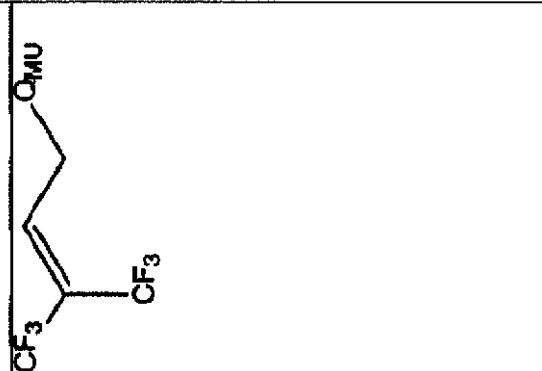
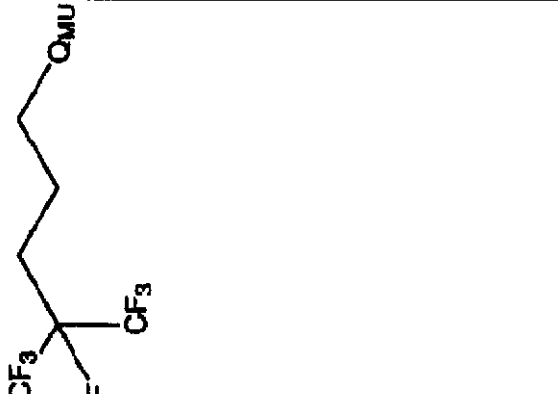
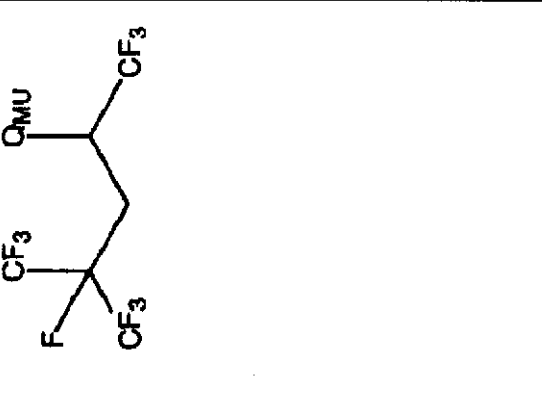
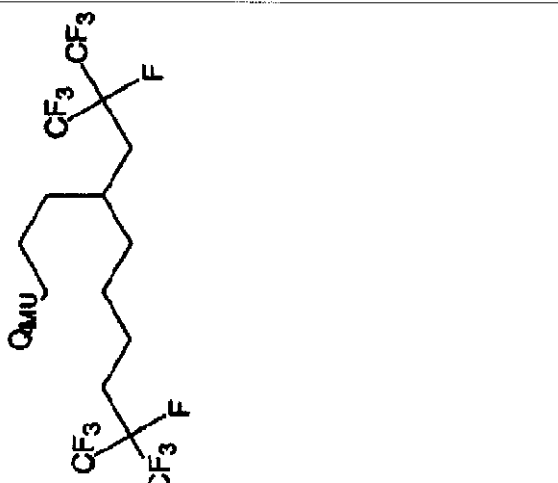
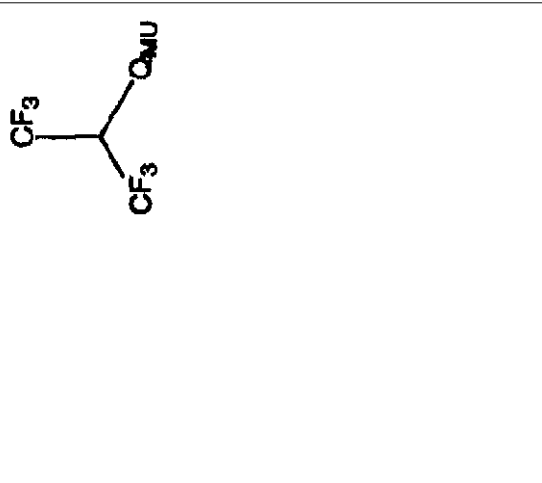
20

【0247】

表23

30

表 2 3 典型的なR_F-モノマー単位


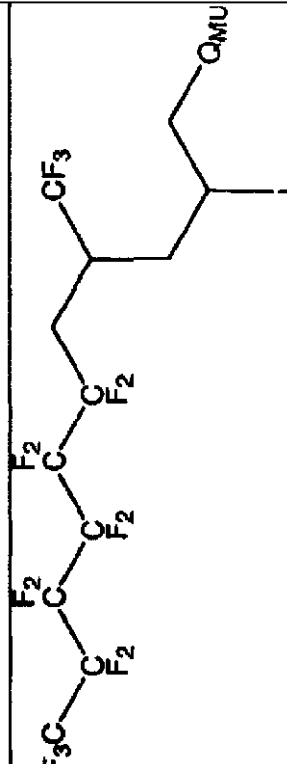
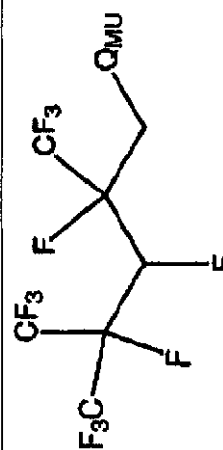
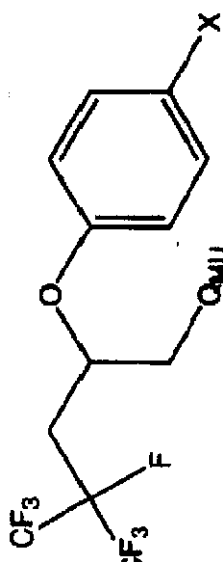
	
	
	

10

20

30

表 2 3 典型的なR_F-モノマー単位

 <p>Chemical structure of a monomer unit: A central carbon atom is bonded to a trifluoromethyl group (CF₃), a fluorine atom (F), and a long alkyl chain. The alkyl chain consists of a methylene group followed by seven methylene groups, terminating in a QMU group.</p>	 <p>Chemical structure of a monomer unit: A central carbon atom is bonded to a trifluoromethyl group (F₃C), a fluorine atom (F), and a branched alkyl chain. The chain starts with a CF₂ group, followed by a CH₂ group, then a CH(CF₃) group, and finally a CH₂ group ending in a QMU group.</p>
 <p>Chemical structure of a monomer unit: A central carbon atom is bonded to a trifluoromethyl group (F₃C), a fluorine atom (F), and a branched alkyl chain. The chain starts with a CF₂ group, followed by a CH₂ group, then a CH(F) group, and finally a CH₂ group ending in a QMU group.</p>	 <p>Chemical structure of a monomer unit: A central carbon atom is bonded to a trifluoromethyl group (CF₃), a fluorine atom (F), and a benzene ring. The benzene ring has a QMU group at the para position and an X group at the other para position.</p>

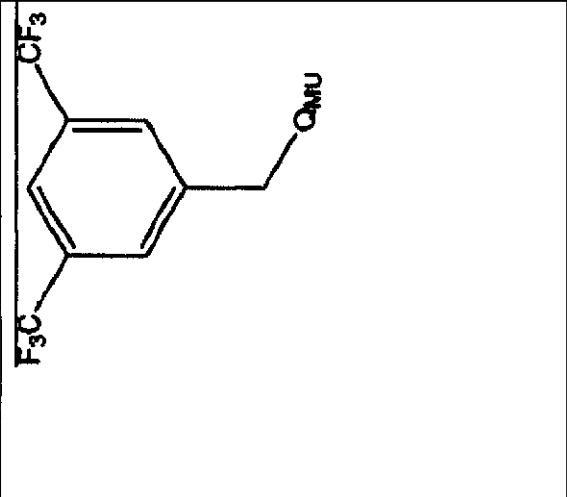
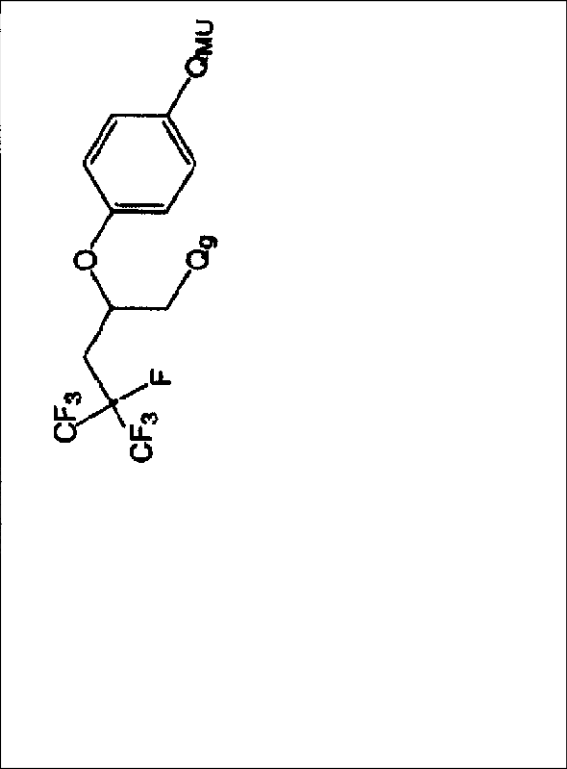
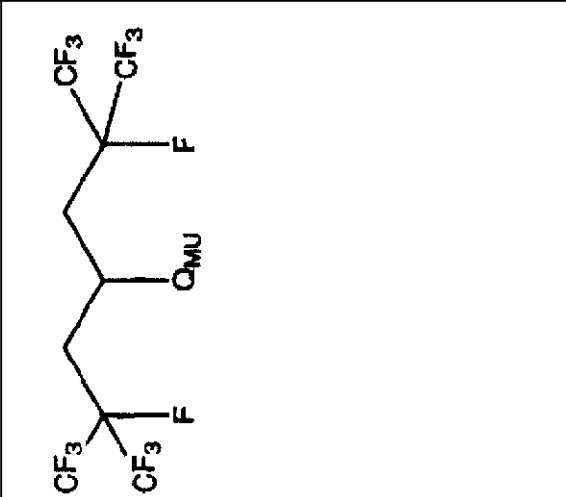
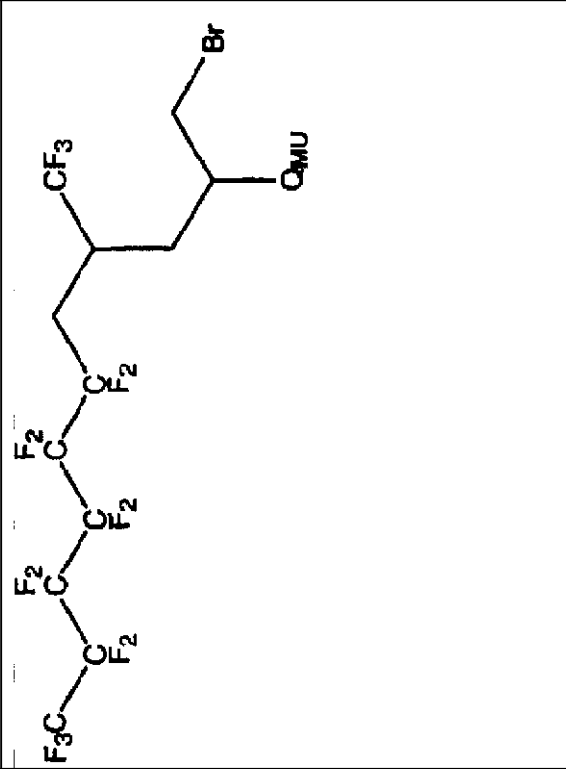
10

20

30

40

表 2 3 典型的なR_F-モノマー単位

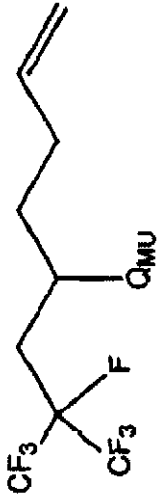
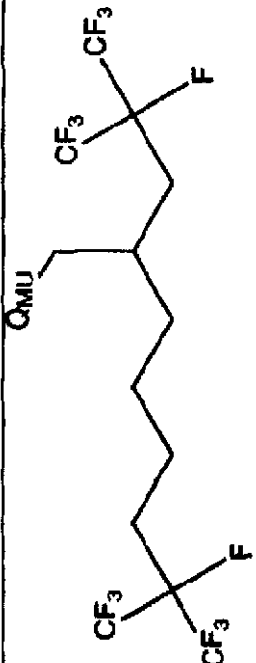
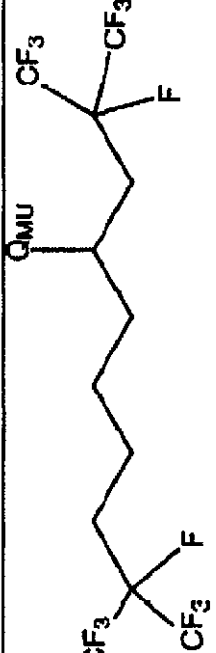
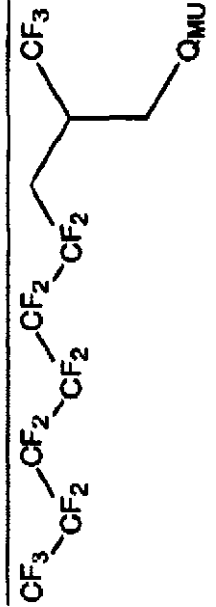
	
	

10

20

30

表 2 3 典型的なR_F-モノマー単位

 <p>Chemical structure of a monomer unit featuring a vinyl group (CH₂=CH-) attached to a carbon atom. This carbon is also bonded to a trifluoromethyl group (CF₃), a fluorine atom (F), and an OMU group. The carbon atom is further bonded to a methylene group (-CH₂-).</p>	 <p>Chemical structure of a monomer unit consisting of a long alkyl chain (approximately 10 carbons) with a trifluoromethyl group (CF₃) and a fluorine atom (F) attached to one of the terminal carbons. An OMU group is attached to the other end of the chain.</p>
 <p>Chemical structure of a monomer unit consisting of a long alkyl chain (approximately 10 carbons) with a trifluoromethyl group (CF₃) and a fluorine atom (F) attached to one of the terminal carbons. An OMU group is attached to the other end of the chain.</p>	 <p>Chemical structure of a monomer unit featuring a perfluoroalkyl chain (CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-) attached to a carbon atom. This carbon is also bonded to a trifluoromethyl group (CF₃) and an OMU group. The carbon atom is further bonded to a methylene group (-CH₂-).</p>

10

20

30

40

表 2 3 典型的な R _F -モノマー単位	

10

【 0 2 4 8 】

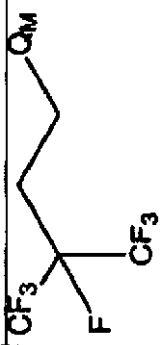
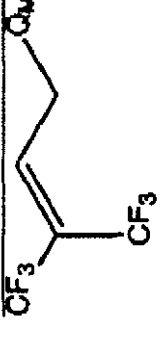
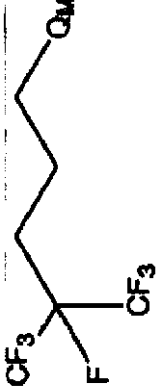
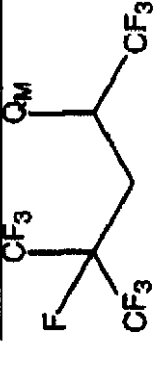
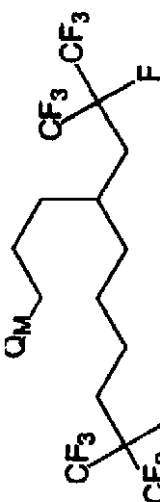

典型的な実施態様では、R_F-モノマー単位を含有するオリゴマーは、R_F-モノマーから製造されうる。R_F-モノマーは、上の R_F-中間体が挙げられるが、しかし別のモノマーとのそれらの接合に対処する官能性を含有する可能性があるが、しかし同じ R_F-モノマーである必要性はない。典型的な R_F-モノマーとしては、それに限定されないが、下の表 2 4 にあるものが挙げられる。

20

【 0 2 4 9 】

表 2 4

表24 典型的なR_F-モノマー

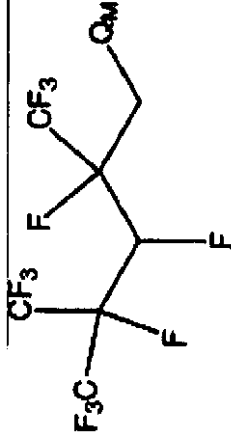

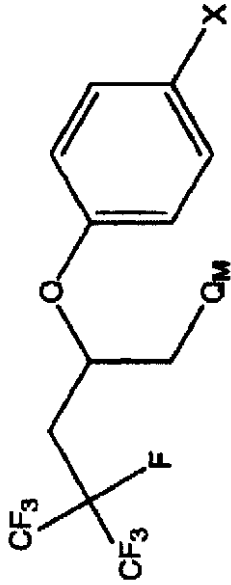
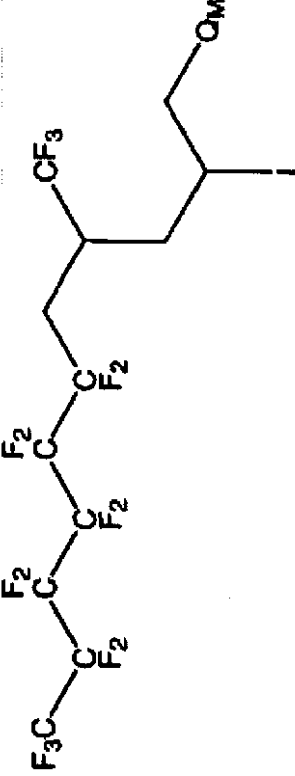
	
	
	

10

20

30

表24 典型的なR_F-モノマー

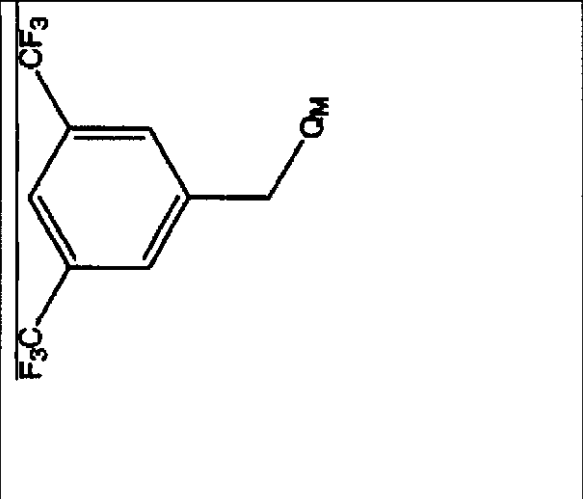
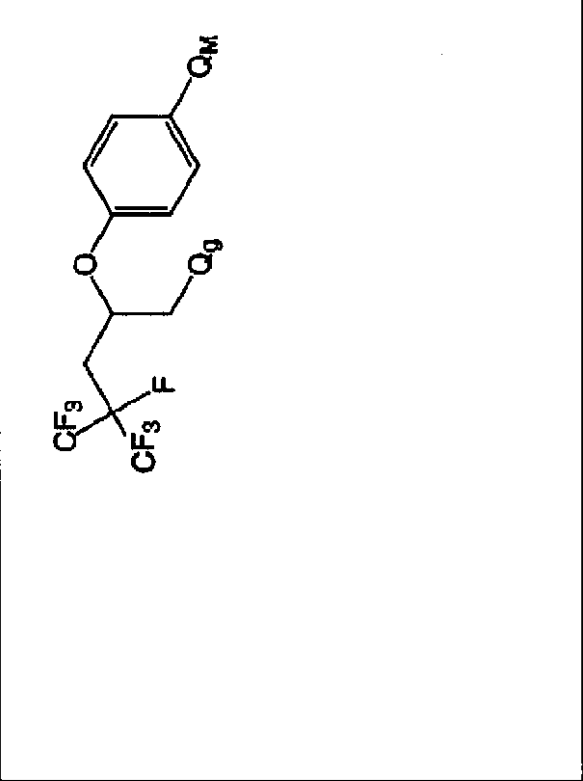
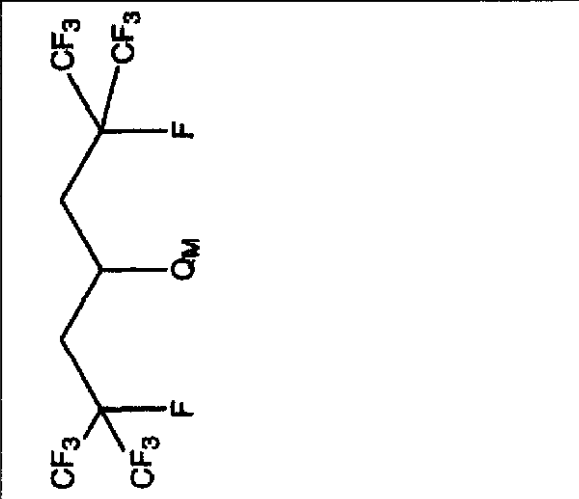
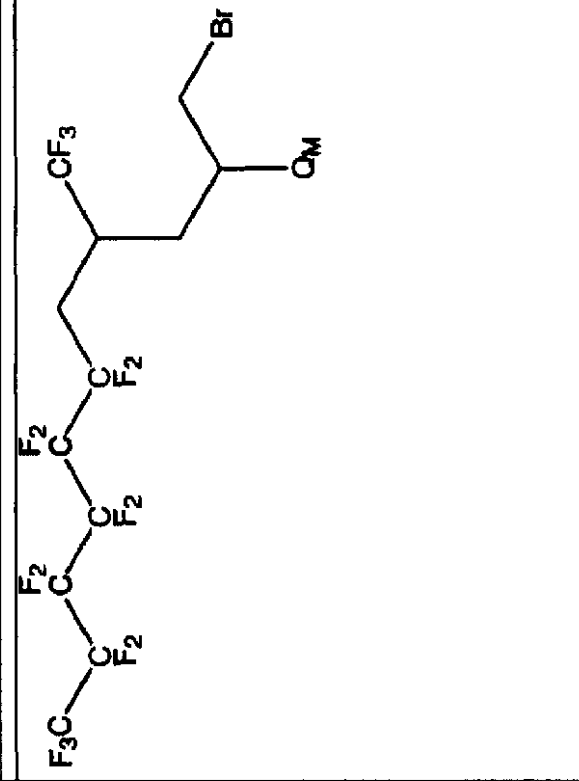
	
	

10

20

30

表 2 4 典型的なR_F-モノマー

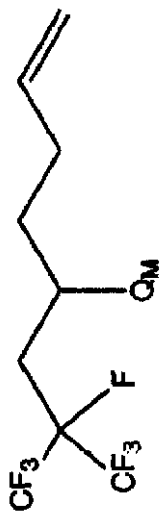
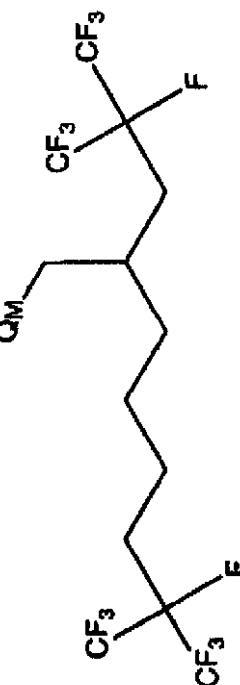
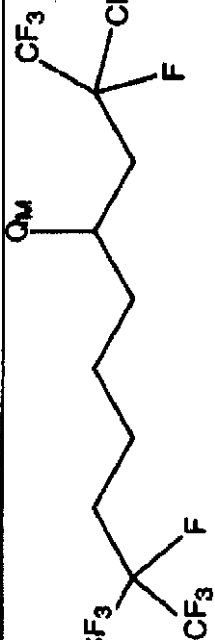
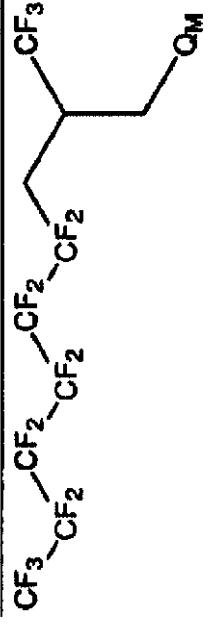
	
	

10

20

30

表 2 4 典型的なR_F-モノマー

 <p>Chemical structure of a monomer: A vinyl group (CH₂=CH-) is attached to a carbon atom. This carbon is also bonded to a CF₃ group, a fluorine atom (F), and a QM group. The carbon atom is part of a chain.</p>	 <p>Chemical structure of a monomer: A long chain (approximately 10 carbons) is shown. One end of the chain is attached to a QM group. The other end is attached to a carbon atom bonded to a CF₃ group, a fluorine atom (F), and another CF₃ group.</p>
 <p>Chemical structure of a monomer: A long chain (approximately 10 carbons) is shown. One end of the chain is attached to a QM group. The other end is attached to a carbon atom bonded to a CF₃ group, a fluorine atom (F), and another CF₃ group.</p>	 <p>Chemical structure of a monomer: A long chain (approximately 10 carbons) is shown. One end of the chain is attached to a QM group. The other end is attached to a carbon atom bonded to a CF₃ group, a fluorine atom (F), and another CF₃ group.</p>

10

20

30

40

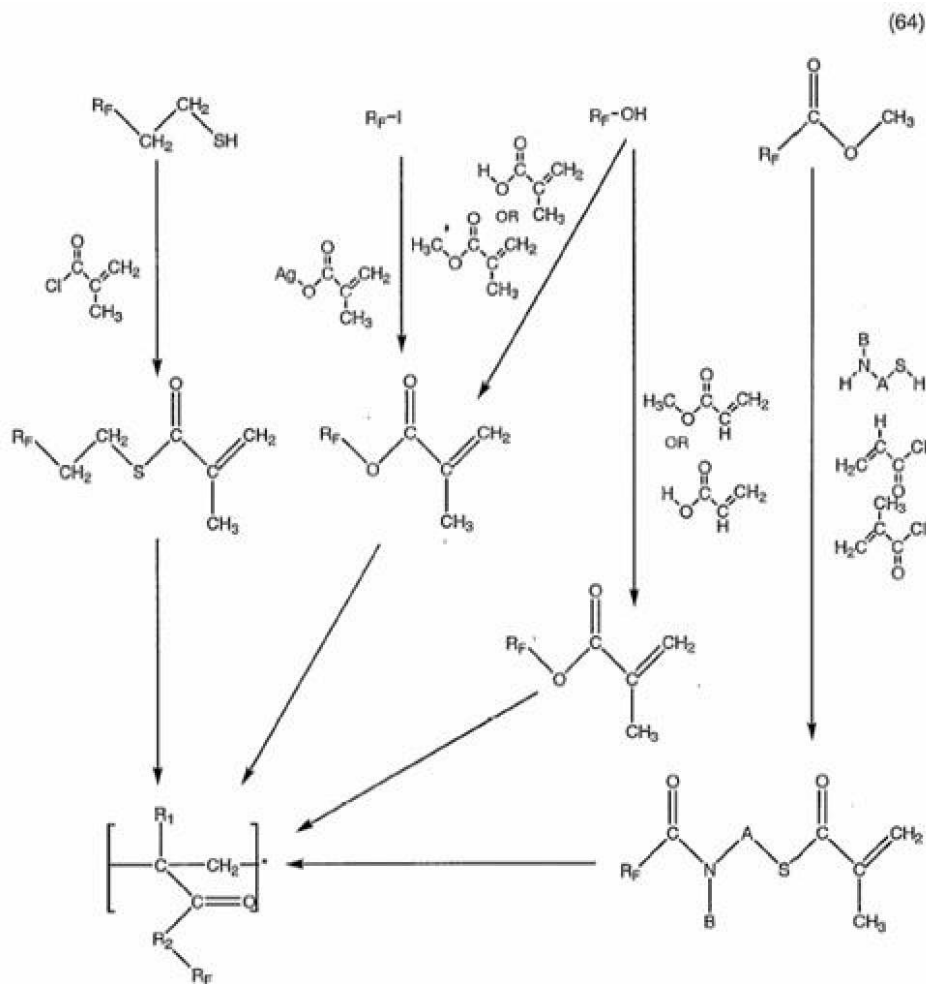
表 2 4 典型的なR _F -モノマー	

10

【 0 2 5 0 】

下の略図(64)に関して、R_F基を有するR_F-モノマーの製造についての複数の反応配列が、示される。

20



30

40

【 0 2 5 1 】

米国特許第3,491,169号、第3,282,905号、第3,497,575号、第3,544,663号、第6,566,470号、第4,147,851号、第4,

50

366, 299号および第5, 439, 998号の全ては、R_F基から利益を得ることができるアクリル酸エマルジョン重合体の使用および製造に関し、そして参照してここに組込まれる。チオールR_F-中間体、ヨウ素R_F-中間体、水酸R_F-中間体、および/または酢酸R_F-中間体を、上の略図(63)によるR_F-モノマーに変換でき、そしてこれらのR_F-モノマーを、R_F-モノマー単位を含有する組成物を製造するために使用する。

【0252】

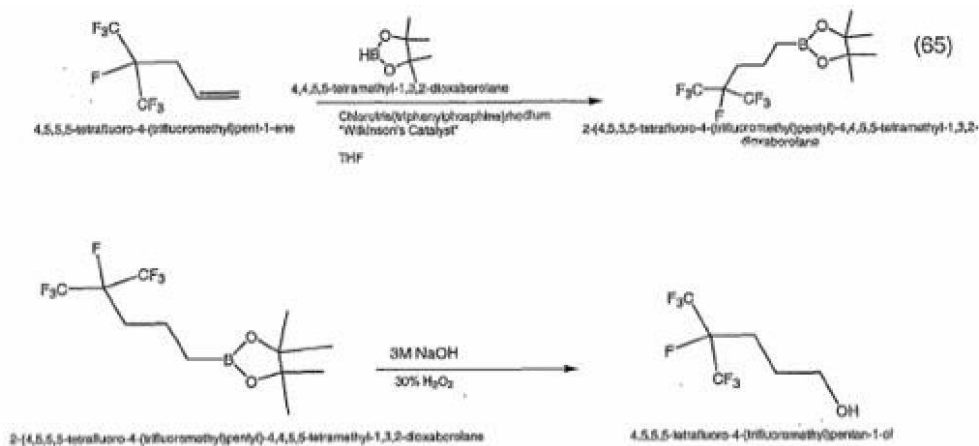
例えば、そして例のためにのみ、R_F部分を、R_F-W-X-C(=O)-C(R₁)=CH₂として表される米国特許第6,566,470号に示されるとおりR_F-モノマーに組み得て、そしてR_F部分は、上に示されるとおりである。Wは、1から15個までの炭素を有するアルキレン、3から15個までの炭素を有するヒドロキシアルキレン、-(C_nH_{2n})(OC_mH_{2m})_q-、-SO₂NR₂-(C_nH_{2n})-、または-CONR₂-(C_nH_{2n})-であり得て、そしてnは、1から12までであり、mは2から4までであり、qは1から10までであり、そしてR₁は、1から4個までの炭素原子を有するアルキル基であり得て、例えば、Xは、O、Sおよび/またはN(R₂)(R₂は、R₁と同様である)でありうる。

10

【0253】

例えば、R_F-モノマー4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペンチルアクリレートは、それぞれ反応略図(65)および(66)のように下に示される2段階で、R_F-モノマー4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペント-1-エンから製造しうる。

20



30

4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペント-1-エン
 4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン
 クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム
 「ウィルキンソン触媒」

40

2-(4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペンチル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン

2-(4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペンチル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン
 4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペンタン-1-オール

【0254】

上の略図(65)に関して、テトラヒドロフラン(66.1グラム、0.075モル)中の4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランの1M溶液、クロロ

50

トリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(0.37グラム)、およびテトラヒドロフラン(158.8グラム)を、500 mL 三つ首丸底フラスコに入れて、混合物を形成しうる。4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペンタ-1-エン(18.243、0.087モル)を、15分の期間かけて、室温で、混合物に添加でき、72時間、混合させ、そして4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペンタ-1-エンが、実質的に消費されるときまで、ガスクロマトグラフィーにより監視しうる(反応の監視に関して、下の表25を参照)。

【0255】

表25

サンプル番号	3.07分体積%	9.3分体積%	16.8分体積%
1	57	29	14
2	22	11	66
3	0	5.4	94.5

10

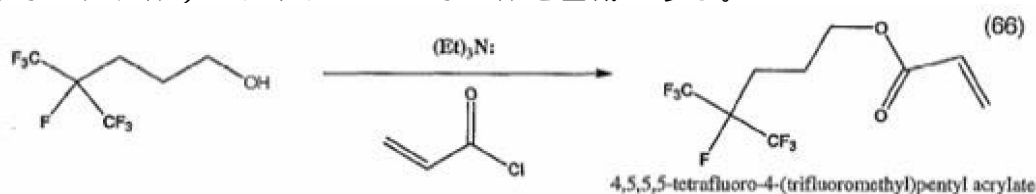
特記: 3.07分ピーク = 4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペンタ-1-エン、9.3分ピーク = 4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン、16.3分ピーク = 2-(4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペンチル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン

20

【0256】

水酸化ナトリウムの3M水溶液(7.8グラム)を、15分の期間かけて、添加漏斗を介して混合物に添加し、その後、混合物が、氷浴を使用して0に冷却されうる。過酸化水素(23.6グラム、35%(重量/重量)水溶液)を、混合物に15分の期間をかけて滴下で添加し、その後、混合物を、H₂O(3回)で洗浄しうる。有機層を、取出し、そして100 mL 三つ首丸底フラスコに移し、そして蒸留して、85%体積パーセント純度(ガスクロマトグラフィーによる)の4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペンタ-1-オールを生成しうる。

30



4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペンチルアクリレート

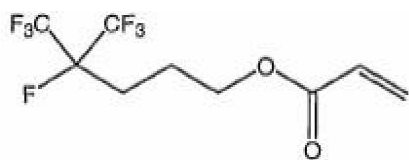
【0257】

4,5,5,5-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ペンタ-1-オール(2.59グラム、0.011モル)およびトリエチルアミン(1.3グラム、0.013モル)を、15 mL 三つ首 RBF に添加して、混合物を形成しうる。混合物を、氷水浴を使用して0に冷却し、そしてアクリロイルクロリド(1.38グラム、0.015モル)を、15分の期間かけて、RBF に添加漏斗を使用して、滴下で混合物に添加しうる。1時間保持期間の後、10 mL H₂O を添加し、そして2層を観察しうる。水を、混合物から傾瀉で除き、有機層を、MgSO₄ で乾燥させ、そしてガスクロマトグラフィー/質量分光測定法により解析して、283の質量を示す新たなピークを確認しうる。

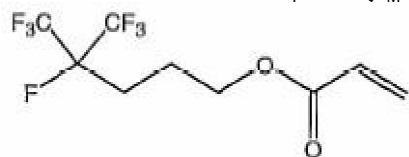
40

【0258】

50

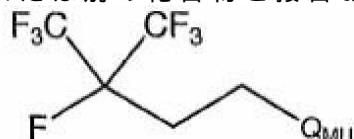


のような典型的な R_F - Q_M を、溶液中に供給し、そして別の



10

または別の化合物と接合および/または重合させて、



、そして Q_{MU} は、その錯体の残りを表すものを含みうるオリゴマーのような錯体を形成しうる。例えば、そして例のためにのみ、R_F - モノマーの溶液を、支持体に供給し、そして例えば溶液の溶媒を蒸散させることを介して錯体化させて、R_F - モノマー単位を含む錯体を形成しうる。これらの溶液を、ガラス、ナイロン、および/または綿のような支持体に供給し、そして支持体を被覆することのように、R_F - モノマーを、錯体の一部にさせる。

20

【0259】

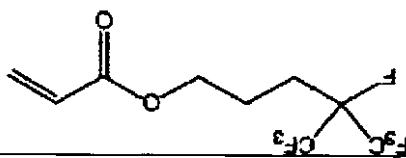
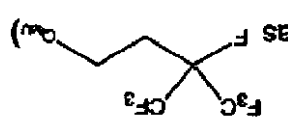
錯体の表面エネルギーを、プローブ液体としてジヨードメタンおよび水を使用する標準フォックス法、およびプローブ液体としてオクタン、デカン、テトラデカンおよびヘキサデカンを使用した表面エネルギー解析のジスマン法を使用して測定しうる。クルス・液滴形状解析システムを使用して、ジスマン・プローブ液体の液滴の接触角、並びに、フォックスプローブを決定しうる。R_F - Q_p モノマー単位を含む表面エネルギーデータを、続く表 26 - 35 で列挙する。

30

【0260】

表 26

【0260】

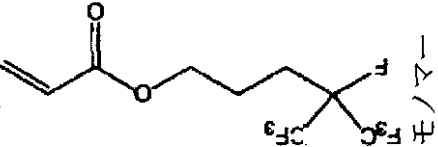
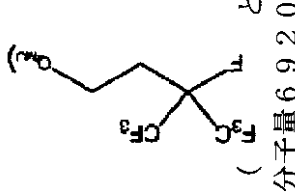
表26 ナイロン繊維に塗布される錯体の表面エネルギー特性					
モノマー	ジスマン表面エネルギー (mJ/m ²)	フオークラス表面エネルギー (mJ/m ²)	極性成分(mJ/m ²)	分散成分(mJ/m ²)	表面極性 (%)
 <p>モノマー (分子量23700)</p>	19.57	19.91	0.71	19.21	3.56
 <p>モノマー (分子量23700)</p>					

10

20

30

40

表26 ナイロン繊維に塗布される錯体の表面エネルギー特性					
モノマー	ジスマン表面エネルギー (mJ/m ²)	フオークス表面エネルギー (mJ/m ²)	極性成分(mJ/m ²)	分散成分(mJ/m ²)	表面極性 (%)
 <p>モノマー (分子量69200) として</p>	19.77	20.04	0.75	19.29	3.72
 <p>モノマー (錯体として分子量11700)</p>	20.28	20.72	1.05	19.66	5.09

10

20

30

40

表26 ナイロン繊維に塗布される錯体の表面エネルギー特性					
モノマー	ジスマン表面エネルギー (mJ/m ²)	フオークス表面エネルギー (mJ/m ²)	極性成分 (mJ/m ²)	分散成分 (mJ/m ²)	表面極性 (%)
<p>モノマー 1 3 8 7 5) (錯体として分子量 , モノマ</p>	20.75	21.28	1.27	20.01	5.96

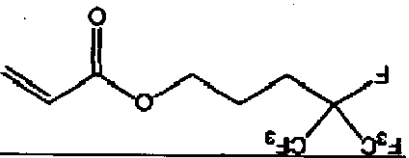
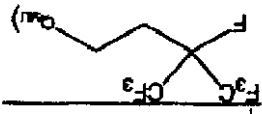
10

20

30

40

表26 ナイロン繊維に塗布される錯体の表面エネルギー特性

モノマー	ジスマン表面エネルギー (mJ/m ²)	フオークラス表面エネルギー (mJ/m ²)	極性成分 (mJ/m ²)	分散成分 (mJ/m ²)	表面極性 (%)
	20.81	21.94	1.82	20.12	8.28
 <p>モノマー式として分子量28 500</p>					

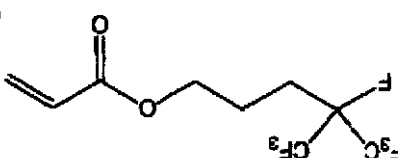
10

20

30

40

表 2 7

表 2 7 洗浄ガラスに塗布される錯体の表面エネルギー特性					
モノマー	ジスマン表面エネルギー (mJ/m ²)	フオークス表面エネルギー (mJ/m ²)	極性成分 (mJ/m ²)	分散成分 (mJ/m ²)	表面極性 (%)
 <p>モノマー (式として分子 量 23700)</p>	20.07	20.33	0.85	19.48	4.16

10

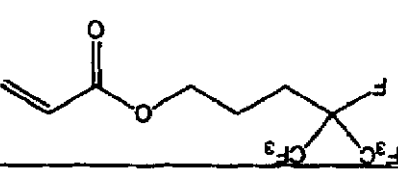
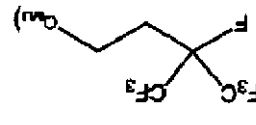
20

30

40

50

表27 洗浄ガラスに塗布される錯体の表面エネルギー特性

モノマー	ジスマン表面エネルギー (mJ/m ²)	フオークス表面エネルギー (mJ/m ²)	極性成分 (mJ/m ²)	分散成分 (mJ/m ²)	表面極性 (%)
 <p>モノマー (式として分子量 69200)</p> 	20.29	20.70	0.87	19.82	4.22

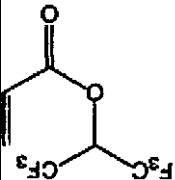
10

20

30

40

表 27 洗浄ガラスに塗布される錯体の表面エネルギー特性

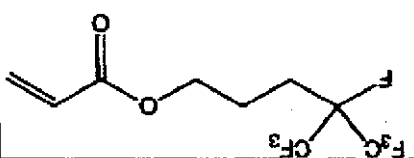
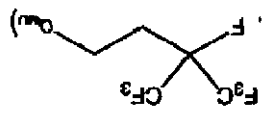
モノマー	ジスマン表面エネルギー (mJ/m ²)	フオークス表面エネルギー (mJ/m ²)	極性成分 (mJ/m ²)	分散成分 (mJ/m ²)	表面極性 (%)
 モノマー (錯体として 分子量 11700)	20.85	21.25	1.17	20.08	5.49

10

20

30

40

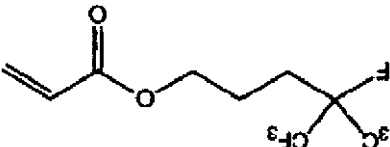
表 2 7 洗浄ガラスに塗布される錯体の表面エネルギー特性					
モノマー	ジスマン表面エネルギー (mJ/m ²)	フオークス表面エネルギー (mJ/m ²)	極性成分 (mJ/m ²)	分散成分 (mJ/m ²)	表面極性 (%)
 <p>モノマー (式として分子量 13875)</p> 	21.22	21.78	1.39	20.39	6.38

10

20

30

40

表27 洗浄ガラスに塗布される錯体の表面エネルギー特性					
モノマー	ジスマン表面エネルギー (mJ/m ²)	フオークス表面エネルギー (mJ/m ²)	極性成分 (mJ/m ²)	分散成分 (mJ/m ²)	表面極性 (%)
 モノマー (式として分子 量 28500)	21.28	22.24	2.13	20.11	9.56

10

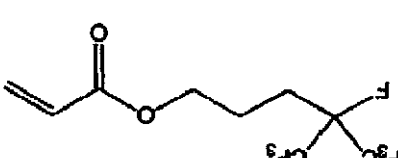
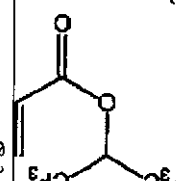
20

30

40

50

表 2 8

表 2 8 洗浄ガラスに塗布される錯体の表面エネルギー特性					
モノマー	ジスマン表面エネルギー (mJ/m ²)	フオークウス表面エネルギー (mJ/m ²)	極性成分 (mJ/m ²)	分散成分 (mJ/m ²)	表面極性 (%)
 <p>70% (重量/重量)モノマ ー/30%(重量/重 量)ラウラルメタクリ レート溶液から得ら れる</p>	20.63	20.68	1.11	19.57	5.37
 <p>70% (重量/重量)モノマ ー/30%(重量/重 量)メチルメノアクリ レート溶液から得ら れる</p>	20.84	20.97	1.25	19.72	5.96

10

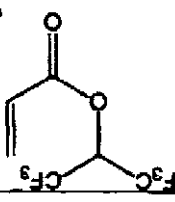
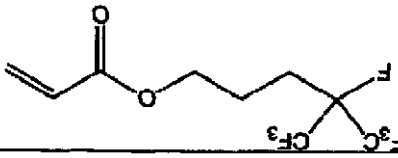
20

30

40

50

表28 洗浄ガラスに塗布される錯体の表面エネルギー特性

モノマー	ジスマン表面エネルギー (mJ/m ²)	フオークス表面エネルギー (mJ/m ²)	極性成分 (mJ/m ²)	分散成分 (mJ/m ²)	表面極性 (%)
 <p>7 0% (重量/重量) モノマー/30% (重量/重量) ラウリルメタクリレート溶液から得られる</p>	21.02	21.08	1.33	19.75	6.32
 <p>30% (重量/重量) モノマー/70% (重量/重量) ラウリルメタクリレート溶液から得られる</p>	21.30	21.37	1.45	19.92	6.8

10

20

30

40

表28 洗浄ガラスに塗布される錯体の表面エネルギー特性

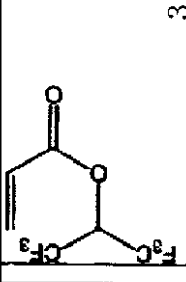
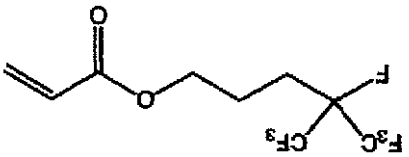
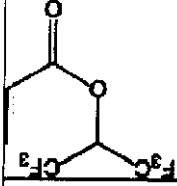
モノマー	ジスマン表面エネルギー (mJ/m ²)	フオークス表面エネルギー (mJ/m ²)	極性成分 (mJ/m ²)	分散成分 (mJ/m ²)	表面極性 (%)
 0% (重量/重量)	21.66	22.06	1.73	20.33	7.82
モノマー/70% (重量/重量) ラウリルメタクリレート溶液から得られる					

表 2 9

表 2 9 ナイロン繊維上の錯体の表面エネルギー特性					
モノマー	ジスマン表面エネルギー (mJ/m ²)	フォーक्स表面エネルギー (mJ/m ²)	極性成分 (mJ/m ²)	分散成分 (mJ/m ²)	表面極性 (%)
 <p>70% (重量/重量)モノマー/30%(重量/重量)ラウレルメタクリレート溶液から得られる</p>	20.06	20.16	0.83	19.33	4.11
 <p>7 0% (重量/重量)モノマー/30%(重量/重量)メチルメタクリレート溶液から得られる</p>	20.37	20.43	0.95	19.48	4.67

10

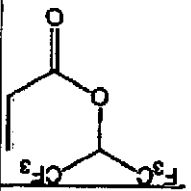
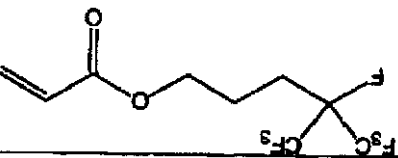
20

30

40

50

表29 ナイロン繊維上の鉛体の表面エネルギー特性

モノマー	ジスマン表面エネルギー (mJ/m ²)	フォークラス表面エネルギー (mJ/m ²)	極性成分 (mJ/m ²)	分散成分 (mJ/m ²)	表面極性 (%)
 <p>7 0% (重量/重量) モノマー / 30% (重量/重量) ラウリルメタクリレート溶液から得られる</p>	20.47	20.59	1.04	19.56	5.03
 <p>30% (重量/重量) モノマー / 70% (重量/重量) ラウリルメタクリレート溶液から得られる</p>	20.69	20.88	1.19	19.68	5.70

10

20

30

40

表29 ナイロン繊維上の錯体の表面エネルギー特性

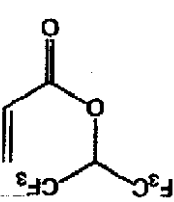
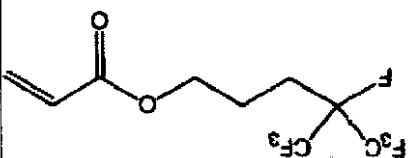
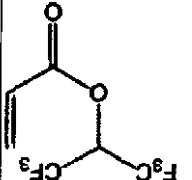
モノマー	ジスマン表面エネルギー (mJ/m ²)	フォーカス表面エネルギー (mJ/m ²)	極性成分 (mJ/m ²)	分散成分 (mJ/m ²)	表面極性 (%)
 <p>3 0% (重量/重量) モノマー / 70% (重量/重量) ラウリルメタクリレート溶液から得られる</p>	21.34	21.61	1.62	20.00	7.48

表 3 0

表 3 0 綿繊維織維上の錯体の表面エネルギー特性					
モノマー	ジスマン表面エネルギー (mJ/m ²)	フオークス表面エネルギー (mJ/m ²)	極性成分 (mJ/m ²)	分散成分 (mJ/m ²)	表面極性 (%)
 <p>9.8% (重量/重量)モノマー / 2% (重量/重量)2-ヒドロキシメチルアクリレート溶液から得られる</p>	20.10	20.11	0.77	19.34	3.82
 <p>9.8% (重量/重量)モノマー / 2% (重量/重量)2-ヒドロキシエチルアクリレート溶液から得られる</p>	20.30	20.32	0.90	19.42	4.45

10

20

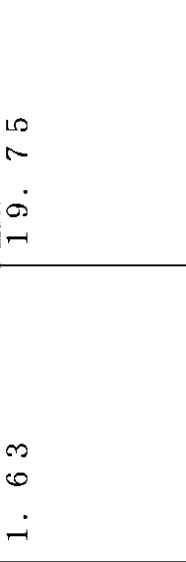
30

40

50

【 0 2 6 5 】
表 3 1

表 3 1 綿繊維上の錯体の表面エネルギー特性

87.5% (重量/重量)、6.5% (重量/重量) フィット・ナトリウム混合物を製造し、綿に塗布し、綿に塗布し、そして180℃で、2分間焼く。	分散成分(mJ/m ²)	極性成分(mJ/m ²)	分散成分(mJ/m ²)	表面極性 (%)
モノマー	21.30	21.38	1.63	7.61
 <p>28% (重量/重量) モノマー/70% (重量/重量) ラクリルモノアクリレート/2% (重量/重量) H E A 溶液から得られる</p>				

10

20

30

40

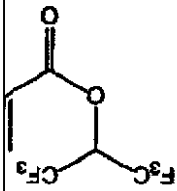
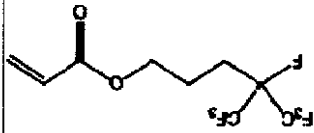
表31 綿繊維上の錯体の表面エネルギー特性					
87.5% (重量/重量)、6.5% (重量/重量) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、および6.0% (重量/重量) ハイポホス フィット・ナトリウム混合物を製造し、綿に塗布し、そして180℃で、2分間焼く。					
モノマー	ジスマン表面エネルギー (mJ/m ²)	フォーカス表面エネルギー (mJ/m ²)	極性成分 (mJ/m ²)	分散成分 (mJ/m ²)	表面極性 (%)
 <p>28% (重量/重量) モノマー/70% (重量/重量) ラクリルメ タクリレート/2% (重量/重量) HEA 溶液</p>	21.46	21.58	1.72	19.86	7.99

表 3 2

表 3 2 ナイロン上の錯体の表面エネルギー特性

モノマー	ジスマン表面エネルギー ギ一 (mJ/m ²)	フォークス表面エネルギー ギ一 (mJ/m ²)	極性成分 (mJ/m ²)	分散成分 (mJ/m ²)	表面極性 (%)	
 ラクリルモノアクリレート [% (重量/重量)]	25	21.24	21.35	1.60	19.75	7.51
	20	21.34	21.49	1.69	19.80	7.85
	15	21.56	21.74	1.77	19.69	8.16
	10	21.95	22.10	1.93	20.18	8.71
	5	22.90	23.01	2.35	20.67	10.21
	4	23.20	23.37	2.54	20.83	10.87
	3	23.53	23.67	2.68	20.99	11.31
	2	23.87	24.01	2.85	21.26	11.86
	1	24.29	24.45	3.08	21.38	12.58

10

20

30

40

50

【 0 2 6 7 】
表 3 3

表3.33 ナイロン上の錯体の表面エネルギー特性

モノマー ラクリルモノアクリレ ート [% (重量/重量)]	ジスマン表面エネルギー ギー (mJ/m ²)					フオークス表面エネ ルギー (mJ/m ²)			極性成分 (m J/m ²)		分散成分 (m J/m ²)		表面極性 (%)																																									
	25	20	15	10	5	4	3	2	1	1.72	1.84	1.98		2.22	2.63	2.75	2.88	3.06	3.28	19.86	20.02	20.18	20.50	20.94	21.05	21.16	21.32	21.49	7.99	8.40	8.92	9.77	11.16	11.57	11.98	12.54	13.23																	
	75	80	85	90	95	96	97	98	99	21.41	21.70	22.01	22.58	23.42	23.64	23.90	24.23	24.62	21.58	21.85	22.16	22.72	23.57	23.80	24.04	24.38	24.76	1.72	1.84	1.98	2.22	2.63	2.75	2.88	3.06	3.28	19.86	20.02	20.18	20.50	20.94	21.05	21.16	21.32	21.49	7.99	8.40	8.92	9.77	11.16	11.57	11.98	12.54	13.23

10

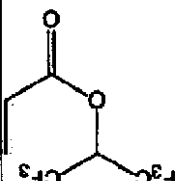
20

30

40

50

表 3 4

モノマー		表 3 4 ガラス上の錯体の表面エネルギー特性					
ラクリルモノアクリレート [% (重量/重量)]	ジスマン表面エネルギー (mJ/m ²)	フォークス表面エネルギー (mJ/m ²)	極性成分 (mJ/m ²)	分散成分 (mJ/m ²)	表面極性 (%)		
							
25	21.76	21.92	1.85	20.07	8.45		
20	21.89	22.06	1.91	20.15	8.67		
15	22.12	22.26	2.02	20.24	9.07		
10	22.66	22.66	2.19	20.47	9.64		
5	23.55	23.55	2.63	20.93	11.15		
4	23.88	23.88	2.80	21.08	11.73		
3	24.21	24.21	2.93	21.29	12.08		
2	24.56	24.56	3.13	21.43	12.73		
1	25.03	25.03	3.37	21.66	13.45		

10

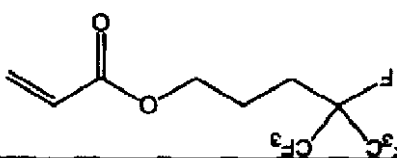
20

30

40

50

【 0 2 6 9 】
表 3 5

モノマー		表3.5 ガラス上の錯体の表面エネルギー特性				
ラクリルモノアクリレート [% (重量/重量)]	ジスマン表面エネルギー ギー (mJ/m ²)	フオークス表面エネルギー ルギー (mJ/m ²)	極性成分 (mJ/m ²)	分散成分 (mJ/m ²)	表面極性 (%)	
	25	22.11	1.94	20.18	8.75	
	75	21.99	2.10	20.28	9.37	
	80	22.56	2.23	20.44	9.84	
	85	23.07	2.49	20.77	10.70	
	90	24.01	2.89	21.28	11.96	
	95	24.19	3.04	21.26	12.53	
	96	24.42	3.15	21.41	12.83	
	97	24.72	3.30	21.61	13.25	
	98	25.21	3.55	21.02	13.99	
	99					

R_F - モノマーを、他のモノマーと混合し、そしてその後、紙材料の構築に組込むか、または紙材料を処理するために使用しうる。R_F - モノマーを、重合体溶液を製造するためにも使用しうる。重合体溶液を、ある割合の水性または非水性溶液まで希釈し、そしてその後、板紙のような処理されるべき支持体に塗布しうる。

【0271】

参照してここに組込まれる米国特許第4,147,851号に示されるとおり、R_F - モノマーを、ジアルキルアミノアルキルアクリレートまたはメタクリレートまたはアクリルアミドまたはメタクリルアミド・モノマーおよびそのアミン塩四級アンモニウムまたはアミノオキシド形態のようなコモノマーを有する共重合体に組込むこともできる。R_F - モノマーについての一般式は、R_F q O₂ C C (R) = C H₂ であり得て、そしてRは、HまたはC H₃ であり、qは、1から15個までの炭素原子のアルキレン、3から15個までの炭素原子のヒドロキシアルキレン、またはC_n H_{2n} (O C_q H_{2q})_m -、- S O₂ N R₁ (C_n H_{2n}) -、または- C O N R₁ (C_n H_{2n}) - であり得て、そしてnは、1から15までであり、そしてmは1から15までである。アクリレートを有する共重合体を形成するために使用されるモノマーおよびR_F - モノマーとしては、アミン官能性を有するものが挙げられる。これらの共重合体は、溶液中に希釈し、そして紙のような処理されるべき支持体に直接、またはその上に塗布または組込まれうる。

10

【0272】

R_F - モノマーを、参照してここに組込まれる米国特許第4,366,299号に示されるものと一致するアクリレート重合体または他のアクリレート・モノマーを形成するためにも使用しうる。示されるとおり、R_F - モノマーを、紙製品に組込むか、またはその上に塗布しうる。

20

【0273】

例えば、R_F - モノマー、アクリレートおよび/またはアクリル酸を、仕上げ済みカーペットに塗布するか、またはそれがカーペットに織られる前に、仕上げ済みカーペット繊維に組込まれうる。R_F - モノマーおよび例えば、ラテックス、水、および/または非再湿潤表面仕上材のような他の添加剤を含有する浴に通過させるものであるハディングとして知られる正常な生地仕上げ工程により、カーペットを、R_F - モノマーを、カーペットに塗布しうる。その後、張り枠で乾燥される前に、カーペットを、ためにニップ・ローラーを通過させて、付加の速度を制御しうる。繊維を、イソシアネート官能性を有するR_F - 中間体、例えばR_F - イソシアネートと反応させることによって、R_F - モノマーを、繊維に組込むことも可能である。

30

【0274】

R_F 部分を、方解石および/または珪土顆粒材料を処理するために使用される材料にも組込まれうる。例えば、参照してここに組込まれる米国特許第6,383,569号に示されるとおり、共重合体が、これらの材料を処理する配合の一部であるか、またはこれらの材料を処理するためにそれ自身によって使用されるかのいずれかである共重合体に、R_F - モノマーを組込みうる。R_F - モノマーは、一般式R_F - Q - A - C (O) - C (R) = C H₂ (式中、R_F は、上に示され、Rは、HまたはC H₃ であり、Aは、O、S、またはN (R₁) (式中、R₁ は、Hまたは1から4個までの炭素原子のアルキルである) であり、Qは、1から約15個までの炭素原子のアルキレン、3から約15個までの炭素原子のヒドロキシアルキレン、- (C_n H_{2n}) (O C_q H_{2q})_m -、- S O₂ N R₁ (C_n H_{2n}) -、または- C O N R₁ (C_n H_{2n}) - (式中、R₁ は、Hまたは1から4個までの炭素原子のアルキルであり、nは、1から15までであり、qは2から4までであり、そしてmは1から15までである) を示しうる。

40

【0275】

R_F 部分を含有するR_F - 組成物および混合物を、レンガ、石材、木材、コンクリート、陶器、タイル、ガラス、スタッコ、石膏、乾式壁、削片板、およびチップボードのような建築材料のような硬質表面を含む支持体を処理するために使用しうる。これらの組成物および混合物を、単独で、または非イオン性界面活性剤のような浸透支援と組合わせて使

50

用しうる。これらの組成物を、例えば浸漬、染込み、エマージョン、ブラシがけ、回転、または噴霧によって、既知方法によって、方解石および/または珪土建築用建材の表面に塗布しうる。適切な噴霧装置は、市販で入手可能である。圧縮空気噴霧装置を用いた噴霧は、特定の支持体に使用する典型的な方法である。米国特許第6,197,382号および第5,674,961号は、重合体溶液を噴霧および使用する方法も示し、そして参照してここに組込まれる。

【0276】

R_F を有する成分を有する溶液を生成する典型的な工程では、メチル-エポキシド官能性を有する R_F - 中間体を、モノカルボン酸アルケノ酸と縮合して、不飽和 R_F - エステル（示されず）を製造しうる。これらの種類の不飽和エステルを生成する典型的な方法は、米国特許第5,798,415号に示され、参照してここに組込まれる。参照してここに組込まれる米国特許第4,478,975号によって、別のエステルを製造しうる。これらの溶液の成分は、ジメチルアミノエチルメタクリレートも含まれ、そしてこれらの成分は、参照してここに組込まれる米国特許第6,120,892号に示されるとおり、有機または無機溶媒に塗布されうる。 R_F - モノマーも、参照してここに組込まれる米国特許第5,629,372号によって示されるとおり、他のモノマーと、またはアミドおよび硫黄モノマーとの溶液中で合わせて、共重合体を生成しうる。

10

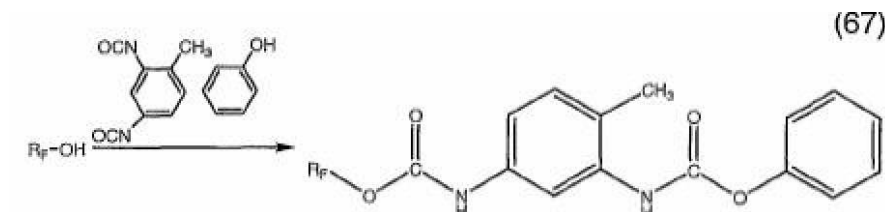
【0277】

典型的な反応略図（示されず）として米国特許第4,043,923号を使用して、アミン官能性を有する R_F - 中間体も、テトラクロロフタル酸無水物と反応させうる。米国特許第4,043,923号は、参照してここに組込まれうる。反応産物を、カーペット洗浄溶液と混合して、ソール (s o l l) 防水加工を供しうる。

20

【0278】

下の略図（67）に関して、 R_F 部分を含むウレタンを、 R_F - 中間体から製造しうる。



30

【0279】

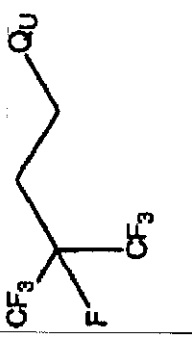
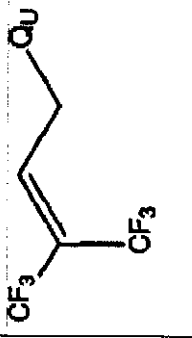
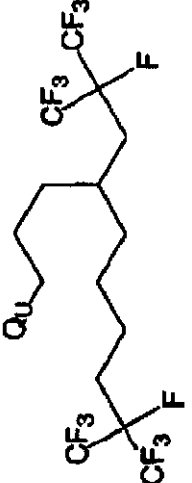
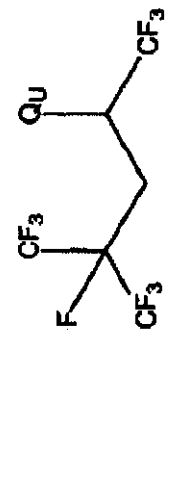
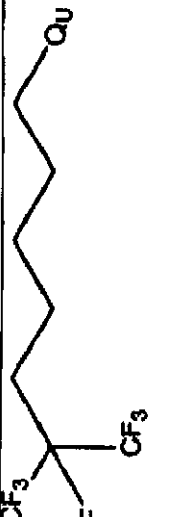

R_F - 中間体 (R_F - OH) を、参照してここに組込まれる米国特許第5,827,919号によって、ヘキサメチレンジイソシアネート重合体 (デスモジュール N-100) と合わせて、ウレタンを生成しうる。ウレタンを製造する別の方法は、 R_F - 中間体 (R_F - SCN) を、エピクロロヒドリンと反応させて、「二重尾部」 R_F - 中間体を生成し得て、そしてそれを、参照してここに組込まれる米国特許第4,113,748号（示されず）で示されるとおり、ジイソシアネートおよび/またはウレタン・プレポリマーと反応させうる。その後、 R_F - 基を有するウレタンを、ラテックス塗料のような組成物に対する添加剤として組込みうる。米国特許第5,827,919号は、これらのウレタンを利用する方法を示し、そして参照してここに組込まれる。 R_F - ウレタンおよびポリウレタンを、カーペット、カーテン、室内装飾用品、自動車、日よけ繊維、および雨具のような支持体を処理するために使用しうる。 R_F - Q_U のような典型的な R_F - ウレタンとして、それに限定されないが、下の表36に列挙されるものが挙げられる。

40

【0280】

表36

表 3 6 典型的なR_F-ウレタン


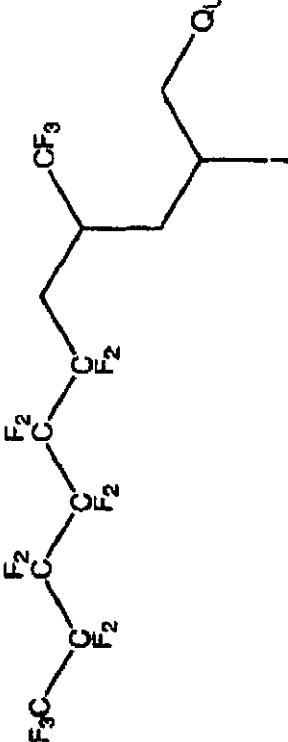
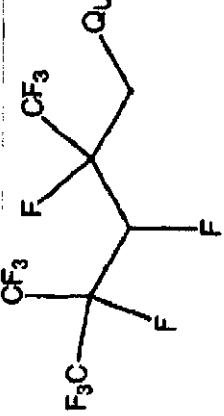
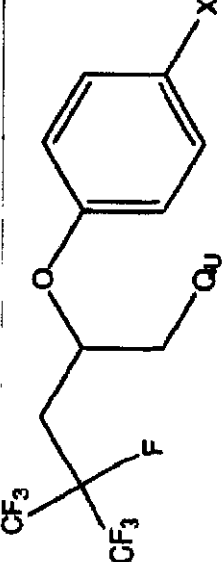
10

20

30

40

表36 典型的なR_F-ウレタン

 <p>Chemical structure showing a fluorinated urethane group (F-CF₃) attached to a long alkyl chain, which is terminated by a QU group.</p>	 <p>Chemical structure showing a fluorinated urethane group (F₂C-CF₂) attached to a branched alkyl chain, which is terminated by a QU group.</p>
 <p>Chemical structure showing a fluorinated urethane group (F₃C-CF₃) attached to a branched alkyl chain, which is terminated by a QU group.</p>	 <p>Chemical structure showing a fluorinated urethane group (CF₃-CF₃-F) attached to a chain that includes a phenyl ring with a substituent X, and a QU group.</p>

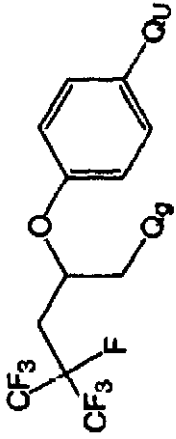
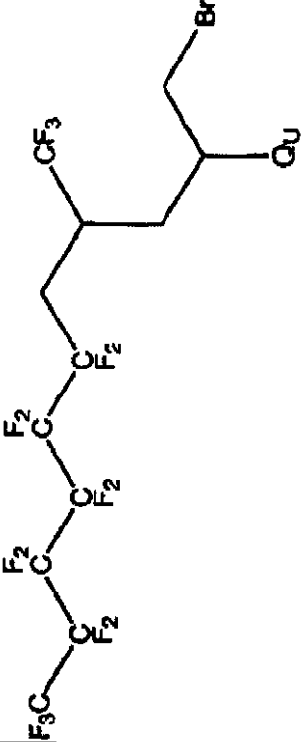
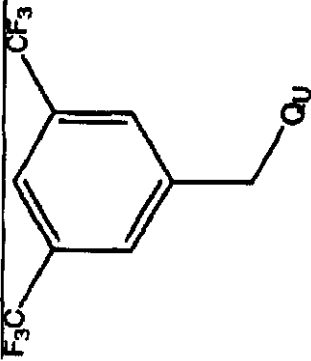
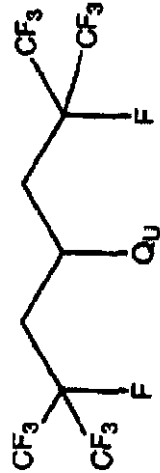
10

20

30

40

表36 典型的なR_F-ウレタン

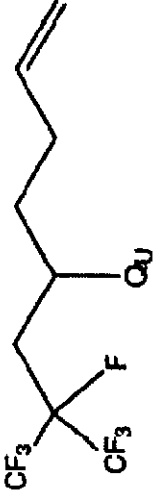
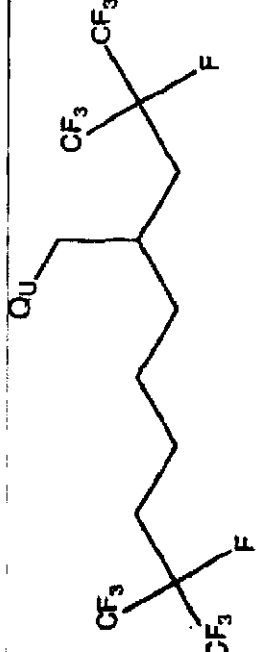
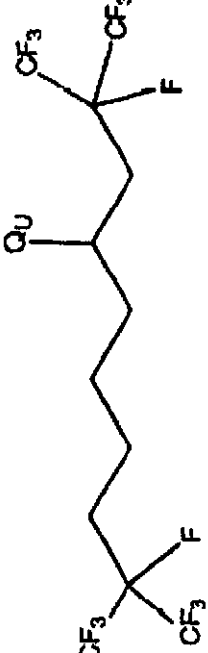
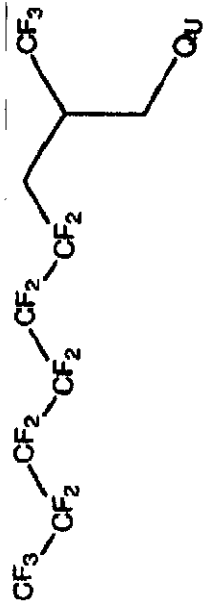
	
	

10

20

30

表 3 6 典型的なR_F-ウレタン

10

20

30

表36 典型的なR _F -ウレタン	

10

20

【0281】

R_F部分も、参照してここに組込まれる米国特許第6,486,245号(示されず)で示されるとおり、アミンおよび四級アンモニウム重合体を有する酸として錯体化される。

【図面の簡単な説明】

【0282】

【図1】典型的なR_F組成物の全体図である。

【図2】実施態様により組成物を製造する典型的なシステムである。

【図3】実施態様により組成物を製造する典型的なシステムである。

【図4】実施態様により組成物を製造する典型的なシステムである。

【図5】実施態様により組成物を製造する典型的なシステムである。

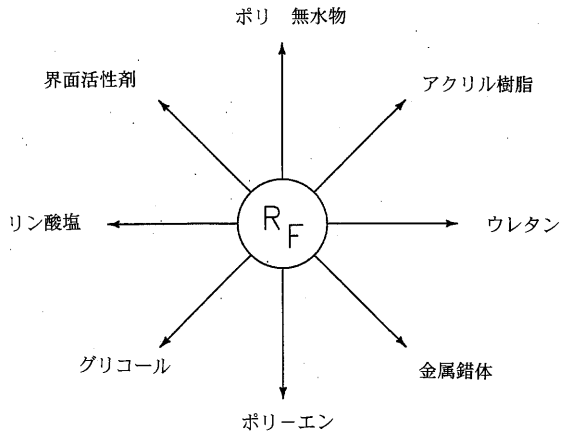
【図6】実施態様により組成物を製造する典型的なシステムである。

【図7】実施態様により組成物を製造する典型的なシステムである。

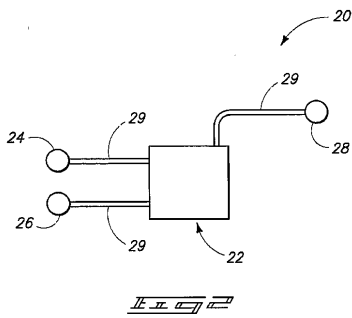
【図8】実施態様により組成物を製造する典型的なシステムである。

30

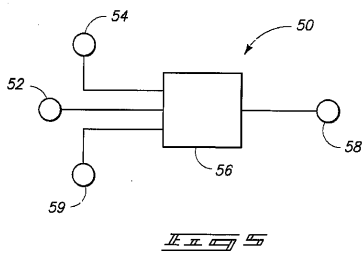
【図1】



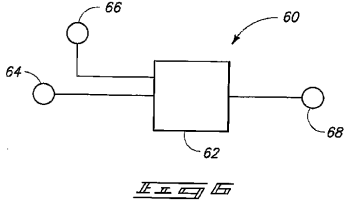
【図2】



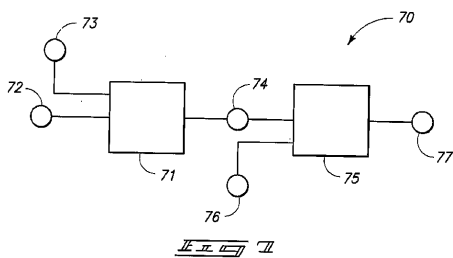
【図5】



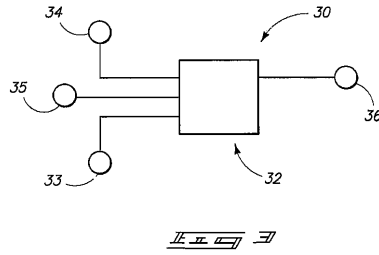
【図6】



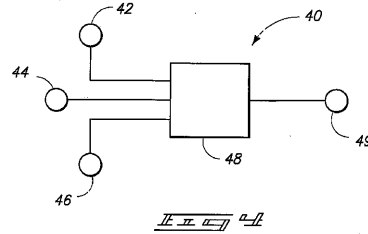
【図7】



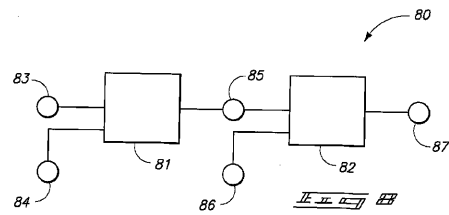
【図3】



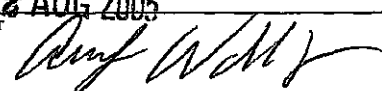
【図4】



【図8】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US05/03138	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : C11D 3/37; C07C 17/00, 19/08, 21/18, 22/08 US CL : 510/475, 535; 570/123, 125, 126, 127, 138 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC			
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 510/475, 535; 570/123, 125, 126, 127, 138 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched None Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) West 2.0			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X	US 3,843,735 A (KNELL et al) 22 October 1974 (22.10.1974), abstract, col. 5, line 60-col. 6, line 26, and col. 10, lines 1-21.	1-9, 12, 20-21, 24-25, 34-51, 54-62	
X	US 5,504,265 A (KRESPAN et al) 2 April 1996 (02.04.1996), abstract, col. 3, lines 20-65, col. 7, line 56-col. 8, line 5, and col. 15, line 43-col. 16, line 53.	1-5, 12, 30-31, 36-48, 54-59	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.			
* Special categories of cited documents:			
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 21 July 2005 (21.07.2005)		Date of mailing of the international search report 12 AUG 2005	
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer Brian P. Mruk  Telephone No. (571) 272-1700	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
C 0 9 D 7/12 (2006.01)	C 0 9 D	7/12	4 J 0 3 9
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J	11/06	4 J 0 4 0
C 0 9 D 11/00 (2006.01)	C 0 9 D	11/00	4 J 1 0 0
C 1 1 D 1/90 (2006.01)	C 1 1 D	1/90	
C 1 1 D 1/62 (2006.01)	C 1 1 D	1/62	
C 1 1 D 1/02 (2006.01)	C 1 1 D	1/02	
C 1 1 D 1/75 (2006.01)	C 1 1 D	1/75	
B 0 1 F 17/00 (2006.01)	B 0 1 F	17/00	
B 0 1 D 19/04 (2006.01)	B 0 1 D	19/04	B

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

- (72) 発明者 ボグス, ジャネット
アメリカ合衆国 インディアナ州 4 6 1 1 2, ブラウンズバーグ, エヌ. 9 0 0 イースト 6
9 2 5 番地
- (72) 発明者 ブランドスタドター, ステファン, エム.
アメリカ合衆国 インディアナ州 4 7 9 0 6, インディアナポリス, エヌ. ワシントン ブルー
バード. 3 9 4 6 番地
- (72) 発明者 チエン, ジョン
アメリカ合衆国 インディアナ州 4 7 9 0 6, ウェスト ラファイエット, ハンボルト ストリ
ート 3 3 1 8 番地
- (72) 発明者 シャルマ, ビーマル
アメリカ合衆国 インディアナ州 4 7 9 0 6, ウェスト ラファイエット, ナンバー 5 1 0 4
カンバーランドアベニュー 2 1 0 1 番地
- (72) 発明者 エドワーズ, ブラッドレイ, イー.
アメリカ合衆国 インディアナ州 4 7 9 0 5, ラファイエット, ウッドクリフ ドライブ 3 7
0 4 番地
- (72) 発明者 ヘドリック, ビクロリア
アメリカ合衆国 インディアナ州 4 7 9 2 3, ブルックストン, サウス 3 0 0 イースト 9
2 6 2 番地
- (72) 発明者 ジャクソン, アンドリュー
アメリカ合衆国 インディアナ州 4 7 9 0 6, ウェスト ラファイエット, ホワール アウェイ
コート 3 3 4 6 番地
- (72) 発明者 リーマン, グレゴリー
アメリカ合衆国 インディアナ州 4 7 9 0 6, ウェスト ラファイエット, クラウフォード
ストリート 3 3 1 9 番地
- (72) 発明者 ノーマン, エドワード
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 9 4 2 5, チェスター スプリングス, セント マシュー
ズ ロード 9 4 2 番地

(72)発明者 カウフマン, ロバート

アメリカ合衆国 ミズーリ州 63130, セント・ルイス, スタンフォード アベニュー 81
29番地

Fターム(参考) 4D011 CB10 CB11 CB13

4D077 AC01 BA14 DC42Y DC48Y DC51Y DC72Y

4H003 AA02 AB06 AC17 AD04 AE07 FA19 FA20 FA37

4H006 AA03 AB80 AB99 AC52 AC60 AC61 BD70

4J038 GA12 KA09 MA07 MA10

4J039 BE22 CA03 CA06

4J040 GA03 JA03 KA38

4J100 AL08P AL74P BA02P BB18P BC43P DA37 JA01 JA03 JA07