

明 細 書

発明の名称：含フッ素イミド塩化合物及び界面活性剤

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素イミド塩化合物及び界面活性剤に関する。

本願は、2018年10月24日に、日本に出願された特願2018-200316号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] ペルフルオロアルキル基を有する含フッ素化合物は、優れた界面活性性能を有することからフッ素系界面活性剤として広く用いられている。フッ素系界面活性剤としては、ペルフルオロオクタン酸（PFOA）、ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）が知られている。しかしながら、近年、炭素数が7以上の直鎖状ペルフルオロアルキル基を有する化合物は、毒性や生体蓄積性が高いことが明らかとなったため、PFOAやPFOSは、その使用が制限されてきている。そこで、PFOAやPFOSの代替材料となる界面活性剤を開発することが検討されている。

[0003] 特許文献1には、アンモニウムビス（ペルフルオロブタンスルホニル）イミド： $\text{NH}_4^{+-}\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2$ が開示されている。特許文献1によると、このアンモニウムビス（ペルフルオロブタンスルホニル）イミドは、ペルフルオロオクタン酸（PFOA）のアンモニウム塩と比較して表面張力を低下させる能力が高い。

[0004] 特許文献2には、半導体集積回路、フラットパネルディスプレイ（FPD）、回路基板、カラーフィルター等の製造に用いるリソグラフィー組成物に添加する界面活性剤として、炭素数が5以下のフッ化炭素基を有する含フッ素イミド化合物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第4080998号公報

特許文献2：国際公開第2018/095885号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

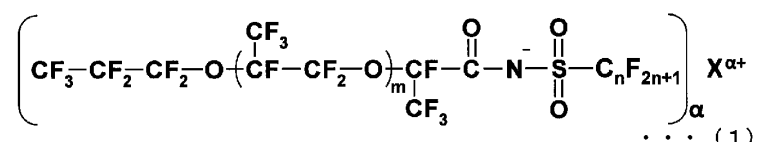
[0006] 特許文献1に開示されているアンモニウムビス（ペルフルオロブタンスルホニル）イミドは、表面張力を低下させる能力についてはPFOAを上回る特性を示す。しかしながら、本発明の発明者の検討によると、このアンモニウムビス（ペルフルオロブタンスルホニル）イミドは、PFOSと比べると表面張力低下能が低く、更なる特性の向上が望まれている。また、特許文献2に開示されている含フッ素イミド化合物は、水中で加水分解しやすく、水中の安定性が低い傾向にあった。

[0007] 本発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、炭素数が7以上の直鎖状ペルフルオロアルキル基を有せずに、高い表面張力低下能を有し、かつ水中での安定性が優れる新規な化合物及び界面活性剤を提供することを目的する。

課題を解決するための手段

[0008] 上記の課題を解決するために、本発明の化合物は、下記的一般式(1)で表される含フッ素イミド塩化合物にある。

[0009] [化1]



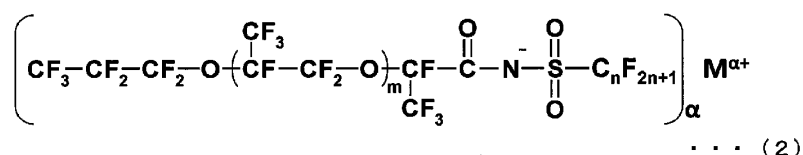
[0010] ただし、上記の一般式(1)において、mは1または2を表し、nは1から4の整数を表し、 α は1または2を表し、 $\text{X}^{\alpha+}$ は α 価の金属イオン、第1級アンモニウムイオン、第2級アンモニウムイオン、第3級アンモニウムイオン、第4級アンモニウムイオンまたは NH_4^+ を表す。

[0011] 上記本発明の含フッ素イミド塩化合物は、金属イオン、第1級アンモニウムイオン、第2級アンモニウムイオン、第3級アンモニウムイオン、第4級アンモニウムイオンまたは NH_4^+ を含み、イオン解離性の高いイミド構造を

有するため、親水性が高い。さらに塩構造であるため、水中での安定性が向上し、種々の用途において使用しやすくなる。また、イミドのカルボン酸基に、オキシペルフルオロプロピレン基： $[-CF(CF_3)-CF_2-O-]$ を介して、オキシペルフルオロプロピル基： $[CF_3-CF_2-CF_2-O-]$ が結合し、イミドのスルホン酸基に炭素数4以下のペルフルオロアルキル基が直結しているので疎水性および疎油性が高い。このため、上記本発明の含フッ素イミド塩化合物は、水性溶媒や有機溶媒に対する溶解性が高く、水中での安定性に優れると共に、高い表面張力低下能を有する。

[0012] 本発明の化合物は、下記の一般式(2)で表される含フッ素イミド塩化合物であってもよい。

[0013] [化2]



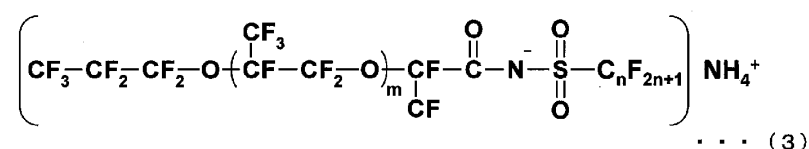
[0014] ただし、上記の一般式(2)において、mは1または2を表し、nは1から4の整数を表し、 α は1または2を表し、 $M^{\alpha+}$ は α 価の金属イオン、第1級アンモニウムイオン、第2級アンモニウムイオン、第3級アンモニウムイオン、または第4級アンモニウムイオンを表す。

[0015] 上記本発明の含フッ素イミド塩化合物は、金属イオン、第1級アンモニウムイオン、第2級アンモニウムイオン、第3級アンモニウムイオン、または第4級アンモニウムイオンを含み、イオン解離性の高いイミド構造を有するため、親水性が高い。さらに塩構造であるため、水中での安定性が向上し、種々の用途において使用しやすくなる。また、イミドのカルボン酸基に、オキシペルフルオロプロピレン基： $[-CF(CF_3)-CF_2-O-]$ を介して、オキシペルフルオロプロピル基： $[CF_3-CF_2-CF_2-O-]$ が結合し、イミドのスルホン酸基に炭素数4以下のペルフルオロアルキル基が直結しているので疎水性および疎油性が高い。このため、上記本発明の含フッ素イミド塩化合物は、水性溶媒や有機溶媒に対する溶解性が高く、水中での安

定性に優れると共に、高い表面張力低下能を有する。

[0016] 本発明の化合物は、下記の一般式（３）で表される含フッ素イミド塩化合物であってもよい。

[0017] [化3]



[0018] ただし、上記の一般式（３）において、 m は１または２を表し、 n は１から４の整数を表す。

[0019] 上記本発明の含フッ素イミド塩化合物は、アンモニウムイオンを含み、イオン解離性の高いイミド構造を有するため、親水性が高い。さらにアンモニウム塩構造であるため、水中での安定性が向上し、種々の用途において使用しやすくなる。親水性が高く、さらに水中での安定性が高い。また、イミドのカルボン酸基に、オキシペルフルオロプロピレン基を介して、オキシペルフルオロプロピル基が結合し、イミドのスルホン酸基に炭素数４以下のペルフルオロアルキル基が直結しているので疎水性および疎油性が高い。このため、上記本発明の含フッ素イミド塩化合物は、水性溶媒や有機溶媒に対する溶解性が高く、水中での安定性に優れると共に、高い表面張力低下能を有する。

[0020] 本発明の界面活性剤は、上述の含フッ素イミド塩化合物を含む。

本発明の界面活性剤は、上述の含フッ素イミド塩化合物を含むので、高い表面張力低下能を有する。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、炭素数が７以上の直鎖状ペルフルオロアルキル基を有せずに、高い表面張力低下能を有し、かつ水中での安定性が優れる新規な化合物及び界面活性剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

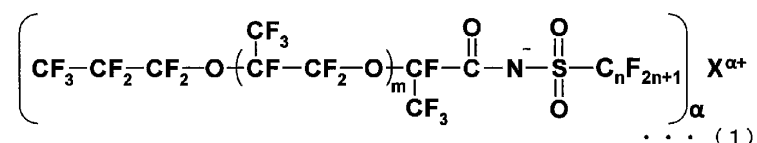
[0022] 以下、本発明の実施形態に係る含フッ素イミド塩化合物、及び界面活性剤

について説明する。

[0023] <含フッ素イミド塩化合物>

本発明の実施形態に係る含フッ素イミド塩化合物は、下記の一般式（１）で表される化合物である。

[0024] [化4]



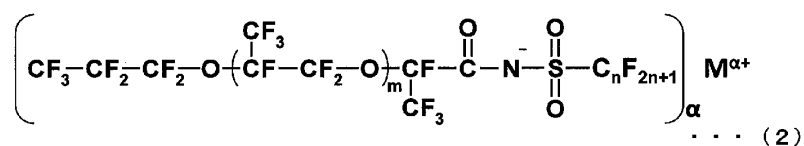
[0025] ただし、上記の一般式（１）において、 m は１または２を表し、 n は１から４の整数を表し、 α は１または２を表し、 $\text{X}^{\alpha+}$ は α 価の金属イオン、第１級アンモニウムイオン、第２級アンモニウムイオン、第３級アンモニウムイオン、第４級アンモニウムイオンまたは NH_4^+ を表す。

[0026] 本発明の実施形態に係る含フッ素イミド塩化合物を、上記の一般式（１）の α が１または２であって、 $\text{X}^{\alpha+}$ が α 価の金属イオン、第１級アンモニウムイオン、第２級アンモニウムイオン、第３級アンモニウムイオンまたは第４級アンモニウムイオンである場合を第１実施形態として、 α が１であって、 $\text{X}^{\alpha+}$ が NH_4^+ である場合を第２実施形態として説明する。

[0027] [第１実施形態]

本発明の第１実施形態に係る含フッ素イミド塩化合物は、下記の一般式（２）で表される化合物である。

[0028] [化5]



[0029] ただし、上記の一般式（２）において、 m は１または２を表し、 n は１から４の整数を表し、 α は１または２を表し、 $\text{M}^{\alpha+}$ は α 価の金属イオン、第１級アンモニウムイオン、第２級アンモニウムイオン、第３級アンモニウムイオン、または第４級アンモニウムイオンを表す。

- [0030] 上記の一般式(2)の含フッ素イミド塩化合物は、 m が1または2とされていて、イミドのカルボン酸基に、オキシペルフルオロプロピレン基を介して、オキシペルフルオロプロピル基が結合しているので、疎水性および疎油性が高くなる。 m が0であると、疎水性および疎油性が低下し、表面張力低下能が低くなる。一方、 m が3以上のものは合成するのが困難で、合成コストが高くなる。
- [0031] 上記の一般式(2)の含フッ素イミド塩化合物は、 n が1から4の整数とされていて、イミドのスルホン酸基に、炭素数4以下のペルフルオロアルキル基が直結しているので疎水性および疎油性が高くなる。
- [0032] 上記の一般式(2)の含フッ素イミド塩化合物は、フッ化炭素基(オキシペルフルオロプロピレン基、オキシペルフルオロプロピル基、ペルフルオロアルキル基)の炭素鎖の炭素数が4以下であるため、生体内からの排泄速度が速く、生体蓄積性が低い点で好ましい。一般に、含フッ素化合物は、フッ化炭素基の炭素鎖数が短くなると界面活性能が低下する傾向がある。本実施形態の含フッ素イミド塩化合物は、上述の構造を有するため、個々のフッ化炭素基の炭素鎖の炭素数が4以下でありながらも高い界面活性能を有する。
- [0033] 上記の一般式(2)の含フッ素イミド塩化合物は、 $M^{\alpha+}$ が α 価の金属イオン、第1級アンモニウムイオン、第2級アンモニウムイオン、第3級アンモニウムイオン、または第4級アンモニウムイオンとされていて、水中でのイオン解離性が高い。このため、親水性が高く、さらに塩構造であるため水中での安定性が高くなる。
- [0034] 1価の金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンを挙げることができる。2価の陽イオンの例としては、マグネシウムイオン、カルシウムイオンを挙げることができる。
- [0035] 第1級アンモニウムイオンは、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアラルキル基を有することが好ましい。第1級アンモニウムイオンの例としては、メチルアンモニウムイオン、エチルアンモニウムイオン、1-プロピルアンモニウムイオン、2-プロピルアンモニウムイオン、 n -

ブチルアンモニウムイオン、2-ブチルアンモニウムイオン、ベンジルアンモニウムイオンが挙げられる。

[0036] 第2級アンモニウムイオンは、炭素数1～10のアルキル基または炭素数7～10のアラルキル基を有することが好ましい。また、2つのアルキル基を有する場合、2つのアルキル基は連結して環構造を形成していてもよい。環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。第2級アンモニウムイオンの例としては、ジメチルアンモニウムイオン、ジエチルアンモニウムイオン、ジ-1-プロピルアンモニウムイオン、ジ-2-プロピルアンモニウムイオン、ジ-n-ブチルアンモニウムイオン、ジ-2-ブチルアンモニウムイオン、ジベンジルアンモニウムイオン、ベンジルメチルアンモニウムイオン、ベンジリエチルアンモニウムイオン、ベンジルプロピルアンモニウムイオン、ベンジルブチルアンモニウムイオン、エチルメチルアンモニウムイオン、メチルプロピルアンモニウムイオン、エチルプロピルアンモニウムイオン、メチルブチルアンモニウムイオン、エチルブチルアンモニウムイオン、プロピルブチルアンモニウムイオン、ピロリジニウムイオン、ピペリジニウムイオン、モルホリニウムイオンが挙げられる。

[0037] 第3級アンモニウムイオンは、炭素数1～10のアルキル基または炭素数7～10のアラルキル基を有することが好ましい。また、2つ以上のアルキル基を有する場合、2つのアルキル基は連結して環構造を形成していてもよい。環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。第3級アンモニウムイオンの例としては、トリメチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、トリ-1-プロピルアンモニウムイオン、トリ-2-プロピルアンモニウムイオン、トリ-n-ブチルアンモニウムイオン、トリ-2-ブチルアンモニウムイオン、トリベンジルアンモニウムイオン、ジベンジルメチルアンモニウムイオン、ジベンジリエチルアンモニウムイオン、ジベンジルプロピルアンモニウムイオン、ジメチルエチルアンモニウムイオン、ジメチルプロピルアンモニウムイオン

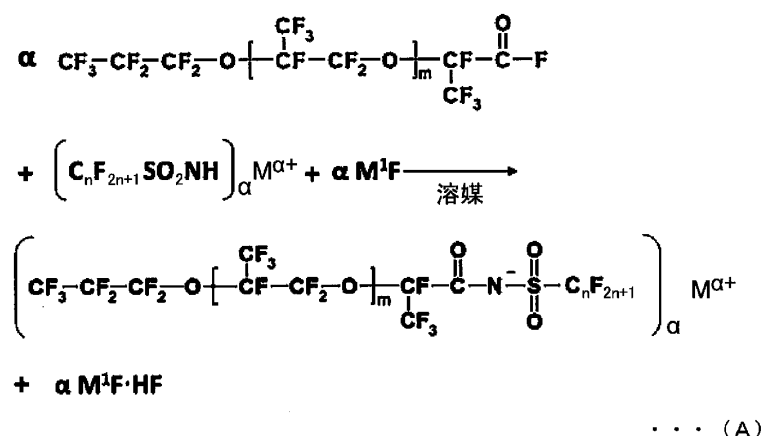
、ジメチルブチルアンモニウムイオン、ジエチルメチルアンモニウムイオン、ジエチルプロピルアンモニウムイオン、ジエチルブチルアンモニウムイオン、ジプロピルメチルアンモニウムイオン、ジプロピルエチルアンモニウムイオン、ジプロピルブチルアンモニウムイオン、ジブチルメチルアンモニウムイオン、ジブチルエチルアンモニウムイオン、ジブチルプロピルアンモニウムイオン、メチルピロリジニウムイオン、エチルピロリジニウムイオン、メチルピペリジニウムイオン、エチルピペリジニウムイオン、メチルモルホリニウムイオン、エチルモルホリニウムイオンが挙げられる。

[0038] 第4級アンモニウムイオンは、炭素数1～10のアルキル基または炭素数7～10のアラルキル基を有することが好ましい。また、2つ以上のアルキル基を有する場合、2つのアルキル基は連結して環構造を形成していてもよい。環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。第4級アンモニウムイオンの例としては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラ（1-プロピル）アンモニウムイオン、テトラ（2-プロピル）アンモニウムイオン、トリベンジルメチルアンモニウムイオン、トリベンジルエチルアンモニウムイオン、トリベンジルプロピルアンモニウムイオン、トリベンジルブチルアンモニウムイオン、ジベンジルエチルメチルアンモニウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン、テトラ（2-ブチル）アンモニウムイオン、ジメチルピロリジニウムイオン、ジエチルピロリジニウムイオン、エチルメチルピロリジニウムイオン、ジメチルピペリジニウムイオン、ジエチルピペリジニウムイオン、エチルメチルピペリジニウムイオン、ジメチルモルホリニウムイオン、ジエチルモルホリニウムイオン、エチルメチルモルホリニウムイオンが挙げられる。

[0039] 次に、本実施形態の含フッ素イミド塩化合物の製造方法について説明する。M^{α+}がα価の金属イオンである含フッ素イミド金属塩化合物は、例えば、下記の反応式（A）に示すように、カルボニルフルオリド： $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-[\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}]_m-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COF}$ と、ペ

ルフルオロアルキルスルホンアミド化合物の金属塩： $[\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-\text{SO}_2\text{NH}]_\alpha\text{M}^{\alpha+}$ とを、フッ化物： M^1F と溶媒の存在下で反応させる方法によって製造することができる。

[0040] [化6]



[0041] 上記の反応式 (A) において m 、 n 、 α は、上述の一般式 (2) の場合と同じである。 M^1 は、1 価の陽イオンを表す。1 価の陽イオンの例としては、水素イオン、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、第 1 級アンモニウムイオン、第 2 級アンモニウムイオン、第 3 級アンモニウムイオン、第 4 級アンモニウムイオンを挙げることができる。

[0042] カルボニルフルオリド： $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O} \left[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-O} \right]_m \text{CF}(\text{CF}_3)\text{-COF}$ は、ヘキサフルオロプロピレンオキシド (HFPO) の誘導体であり、市販されているものを使用することができる。例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ として、ユニマテック株式会社から販売されている CHEMINOX PO-3-AF を用いることができる。

[0043] ペルフルオロアルキルスルホンアミド化合物の金属塩： $[\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-\text{SO}_2\text{NH}]_\alpha\text{M}^\alpha$ は、例えば、ペルフルオロアルキルスルホニルフルオリド ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-\text{SO}_2\text{F}$) とアンモニアとを反応させて、ペルフルオロアルキルスルホンアミドのアンモニウム塩 ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-\text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{NH}_4$) とフッ化ア

ンモニウム (NH_4F) とを含む反応液を得る第1の工程と、この反応液と金属化合物とを反応させる第2の工程と、を備える方法によって製造することができる。金属化合物として、例えば、1価の金属（リチウム、ナトリウム、カリウム）あるいは2価の金属（マグネシウム、カルシウム）の、水酸化物、炭酸塩、及び重炭酸塩の中から選ばれた少なくとも1種の化合物を用いることができる。第1の工程及び第2の工程は、例えば、特許第5730513号公報に記載されている方法を用いて実施することができる。

[0044] フッ化物： M_1F は、カルボニルフルオリドとペルフルオロアルキルスルホンアミド化合物の金属塩との反応によって生成するフッ酸を捕捉する作用を有する。

[0045] 溶媒としては、有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、上記の反応を阻害しないものであれば特に限定されないが、例えば、酢酸エチル、アセトニトリルを用いることができる。

[0046] 反応式(A)の反応は、例えば、カルボニルフルオリドとペルフルオロアルキルスルホンアミド化合物の金属塩とを、フッ化物と溶媒の存在下で混合し、攪拌することによって行うことができる。カルボニルフルオリドとペルフルオロアルキルスルホンアミド化合物の金属塩との混合方法としては、ペルフルオロアルキルスルホンアミド化合物の金属塩とフッ化物と溶媒を含む混合液に、カルボニルフルオリドを滴下する方法を用いることができる。

反応温度は、特に制限はないが、 70°C 以下であることが好ましく、 0°C 以上 40°C 以下の範囲内にあることが特に好ましい。

[0047] 反応終了後、反応液中に生成した含フッ素イミド金属塩化合物は、例えば、抽出、濾過、濃縮などの公知の手法により単離、精製することができる。

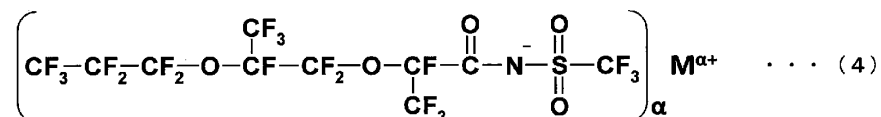
[0048] $\text{M}^{\alpha+}$ が、第1級アンモニウムイオン、第2級アンモニウムイオン、第3級アンモニウムイオン、または第4級アンモニウムイオンである含フッ素イミド塩化合物は、例えば、次のようにして製造することができる。

まず、 $\text{M}^{\alpha+}$ が α 価の金属イオンである含フッ素イミド金属塩化合物を、硫酸又は塩酸を用いて酸分解して、 $\text{M}^{\alpha+}$ が水素原子である含フッ素イミド化

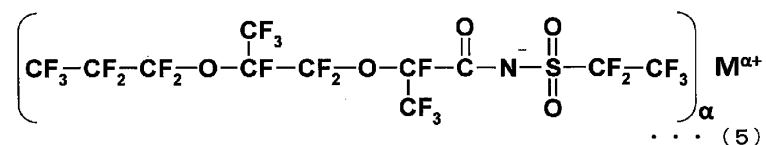
物を得る。次いで、得られた含フッ素イミド化合物を、第1級アンモニウムイオン、第2級アンモニウムイオン、第3級アンモニウムイオン、または第4級アンモニウムイオンを生成するアミン化合物で中和する。

[0049] 本実施形態の好ましい含フッ素イミド塩化合物の例を、以下に示す。

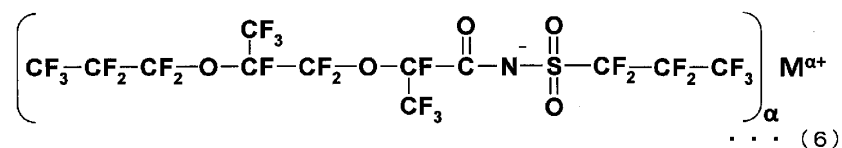
[0050] [化7]



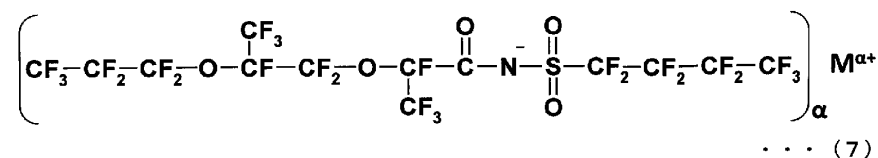
[0051] [化8]



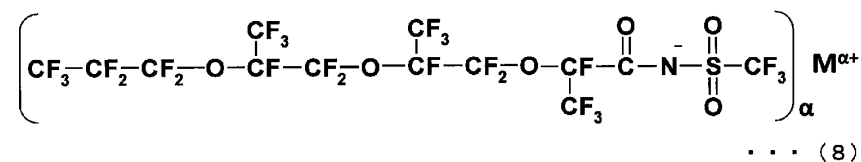
[0052] [化9]



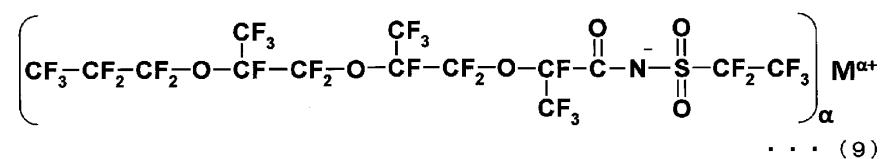
[0053] [化10]



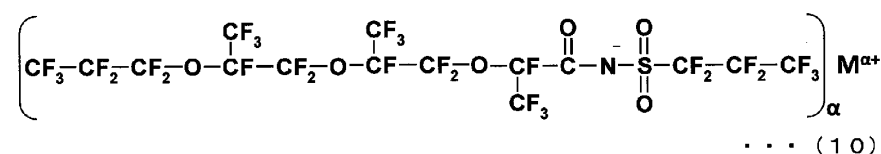
[0054] [化11]



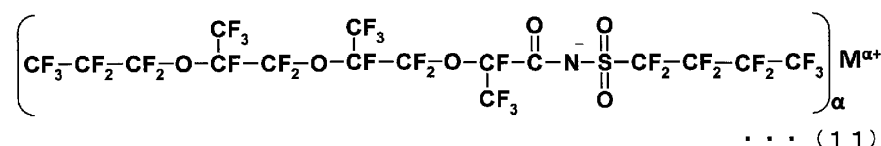
[0055] [化12]



[0056] [化13]



[0057] [化14]

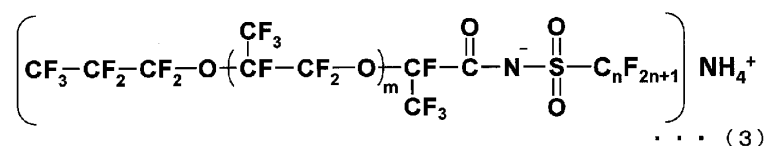


[0058] 本実施形態の含フッ素イミド塩化合物は、金属イオン、第1級アンモニウムイオン、第2級アンモニウムイオン、第3級アンモニウムイオン、または第4級アンモニウムイオンを含み、イオン解離性の高いイミド構造を有する。このため、親水性が高く、さらに塩構造であるため水中での安定性が高い。また、イミドのカルボン酸基に、オキシペルフルオロプロピレン基：[—CF(CF₃)—CF₂—O—]を介して、オキシペルフルオロプロピル基：[CF₃—CF₂—CF₂—O—]が結合し、イミドのスルホン酸基に炭素数4以下のペルフルオロアルキル基が直結しているので疎水性および疎油性が高い。このため、本実施形態の含フッ素イミド塩化合物は、水性溶媒や有機溶媒に対する溶解性が高く、かつ水中での安定性に優れると共に、高い表面張力低下能を有する。

[0059] [第2実施形態]

本発明の第2実施形態に係る含フッ素イミド塩化合物は、下記の一般式(3)で表される化合物である。

[0060] [化15]



[0061] ただし、上記の一般式(3)において、mは1または2を表し、nは1から4の整数を表す。

本実施形態の含フッ素イミド塩化合物は、第1実施形態の含フッ素イミド塩化合物の α が1で、 $M^{\alpha+}$ がアンモニウムイオンとされている含フッ素イミドアンモニウム塩化合物であること以外は、第1実施形態の含フッ素イミド塩化合物と同様の構造である。

[0062] 本実施形態の含フッ素イミドアンモニウム塩化合物は、例えば、 $M^{\alpha+}$ が α 価の金属イオンである含フッ素イミド金属塩化合物を、硫酸又は塩酸を用いて酸分解して、 $M^{\alpha+}$ が水素原子である含フッ素イミド化合物を得て、次いで、得られた含フッ素イミド化合物を、アンモニアで中和することによって製造することができる。

[0063] 本実施形態の含フッ素イミドアンモニウム塩化合物は、アンモニウムイオンを含み、イオン解離性の高いイミド構造を有するため、親水性が高く、さらに水中での安定性が高い。また、イミドのカルボン酸基に、オキシペルフルオロプロピレン基を介して、オキシペルフルオロプロピル基が結合し、イミドのスルホン酸基に炭素数4以下のペルフルオロアルキル基が直結しているので疎水性および疎油性が高い。このため、本実施形態の含フッ素イミドアンモニウム塩化合物は、水性溶媒や有機溶媒に対する溶解性が高く、かつ水中での安定性に優れると共に、高い表面張力低下能を有する。

[0064] <界面活性剤>

本実施形態の界面活性剤は、上述の含フッ素イミド塩化合物を含む。含フッ素イミド塩化合物は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。本実施形態の界面活性剤は、上述の含フッ素イミド塩化合物以外の化合物を含んでいてもよい。

[0065] 本実施形態の界面活性剤は、水性溶媒や有機溶媒が用いられている各種製品、例えば印刷材料、感光性材料、写真材料、塗料、洗浄剤、光学材料、離型剤等の各種コーティング材料や成形材料等に容易に溶解し、浸透・濡れ性、レベリング性、表面機能性等を高めるための添加剤として好適に用いることができる。

特に、上述の第1実施形態において、 $M^{\alpha+}$ が第1級アンモニウムイオン、

第2級アンモニウムイオン、第3級アンモニウムイオン、または第4級アンモニウムイオンとされている含フッ素イミド塩化合物及び第2実施形態の含フッ素イミドアンモニウム塩化合物は金属を含まないため、これらの含フッ素イミド塩化合物を含む界面活性剤は、半導体製造工程、電子部品用のコーティング添加剤や表面処理剤に有利に使用することができる。

[0066] 本実施形態の界面活性剤を溶解させる有機溶媒としては、特に制限はなく、例えば、メタノールやエタノールなどのアルコール、酢酸エチル等のエステル系溶媒、アセトンやN-メチル-2-ピロリドン（NMP）等のケトン系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）やプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）等のエーテル系溶媒、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン等の炭化水素系溶媒が挙げられる。

[0067] 本実施形態の界面活性剤は、上述の含フッ素イミド塩化合物を含むので、高い表面張力低下能を有する。また、実施形態の界面活性剤は、水性溶媒や有機溶媒に対する溶解性が高いので、種々の用途に利用することができる。

[0068] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更を加えることは可能である。

実施例

[0069] 以下、本発明の作用効果を、実施例により説明する。本実施例において生成物の同定確認は、 ^{19}F -NMRにより行った。

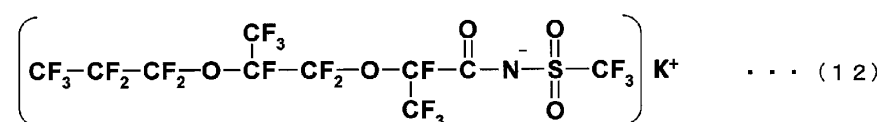
[0070] [本発明例1]

還流冷却器、温度計、攪拌機を備えたガラス製4口フラスコに、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHK}$ とKFの混合物286.9gと、アセトニトリル425mLとを投入し、攪拌して $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHK}$ を溶解させて、KFが分散した混合液を調製した。なお、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHK}$ とKFの混合物は、特許第5730513号公報の段落0067に記載の方法を参考にして、ヘプタフルオロプロパンスルホニルフロライド（ $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2\text{F}$ ）の代わりに、トリフルオロメタンスル

ホニルフロライド ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$) を用いて合成した。

[0071] 次いで、調製した混合液を攪拌しながら氷水で冷却し、その混合液に、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (ユニマテック株式会社 CHEMINOX PO-3-AF) 345.7 g を15分かけて滴下した。滴下終了後、氷水を除去し、室温にて1時間攪拌した。その後、反応液を濾過し、反応で析出した $\text{KF} \cdot \text{HF}$ を濾別し、得られた濾液をエバポレーターで濃縮した。濃縮後の溶液に酢酸エチル 180 mL を加えて、水洗浄を3回実施した。水洗浄後の酢酸エチル溶液を、エバポレーターを用いて濃縮し、下記の式 (12) で表される含フッ素イミドカリウム塩化合物 (369.3 g、収率80%) を得た。

[0072] [化16]



[0073] ^{19}F -NMR (CD_3OD) : δ -78.8 (CF_3 、3 F)、-79.4 (CF 、1 F)、-79.8 (CF_3 、3 F)、-80.9 (CF_3+CF_2 、5 F)、-81.7 (CF_3 、3 F)、-82.0 (CF 、1 F)、-128.5 (CF 、1 F)、-129.3 (CF_2 、2 F)、-144.4 (CF 、1 F)

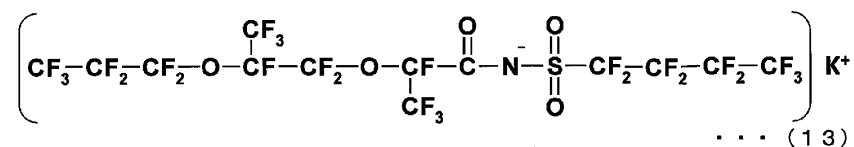
[0074] [本発明例2]

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHK}$ と KF の混合物の代わりに $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NHK}$ と KF の混合物を用いたこと以外は、本発明例1と同様にして、下記の式 (13) で表される含フッ素イミドカリウム塩化合物 (収率71%) を得た。

なお、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NHK}$ と KF の混合物は、特許第5730513号公報の段落0067に記載の方法を参考にして、ヘプタフルオロプロパンスルホニルフロライド ($\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2\text{F}$) の代わりに、ノナフルオロブタンスルホニルフロライド ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$) を用いて合成

した。

[0075] [化17]

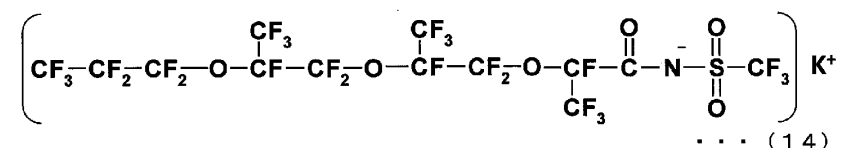


[0076] ^{19}F -NMR (CD_3OD) : δ -79.3 (CF、1F)、-79.9 (CF₃、3F)、-80.9 (CF₃、3F)、-81.2 (CF₃+CF₂、5F)、-81.6 (CF₃、3F)、-82.0 (CF、1F)、-113.6 (CF₂、2F)、-120.5 (CF₂、2F)、-125.6 (CF₂、2F)、-128.4 (CF、1F)、-129.3 (CF₂、2F)、-144.3 (CF、1F)

[0077] [本発明例3]

CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COFの代わりにCF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COF (SYNQUEST Laboratories社製)を用いたこと以外は、本発明例1と同様にして、下記の式(14)で表される含フッ素イミドカリウム塩化合物(収率73%)を得た。

[0078] [化18]



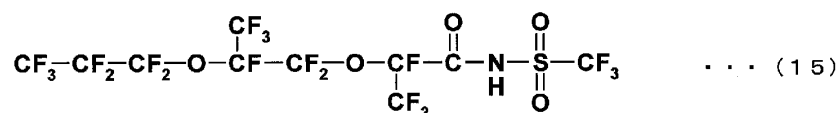
[0079] ^{19}F -NMR (CD_3OD) : -78.6 to -82.6 (CF₂+CF₂+CF₂、6F)、-78.8 (CF₃、3F)、-79.7 (CF₃+CF₃、6F)、-81.2 (CF₃、3F)、-81.6 (CF₃、3F)、-128.4 (CF、1F)、-129.3 (CF₂、2F)、-144.4 (CF+CF、2F)

[0080] [本発明例4]

還流冷却器、温度計、攪拌機を備えたガラス製4口フラスコに、本発明例

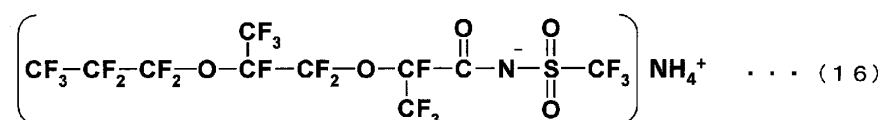
1 で得られた含フッ素イミドカリウム塩化合物 300.0 g と濃硫酸 276.3 g とを投入し、攪拌しながら、減圧蒸留して、下記の式 (15) で表される含フッ素イミド化合物 A (141.4 g、収率 50%、沸点 107–113°C/20 Torr) を得た。

[0081] [化19]



[0082] 次に、攪拌機を備えた容量 2 L のポリエチレン製容器に、超純水 943.3 g と濃度 25% のアンモニア水 11.6 g を投入し、攪拌しながら上記の含フッ素イミド化合物 A 103.0 g を滴下ロートで投入し、中和した。得られた水溶液を 120°C の乾燥機で乾燥させることで、下記の式 (16) で表される含フッ素イミドアンモニウム塩化合物 (104.7 g、収率 9%) を得た。

[0083] [化20]



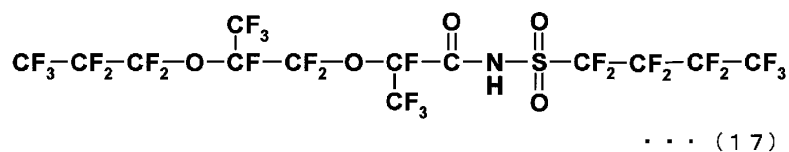
[0084] ^{19}F -NMR (CD_3CN): δ -78.4 (CF_3 、3 F)、-79.5 (CF_3 +CF、4 F)、-80.7 (CF_3 + CF_2 、5 F)、-81.3 (CF_3 、3 F)、-81.9 (CF、1 F)、-127.9 (CF、1 F)、-128.9 (CF_2 、2 F)、-144.3 (CF、1 F)

[0085] [本発明例 5]

本発明例 1 で得られた含フッ素イミドカリウム塩化合物の代わりに本発明例 2 で得られた含フッ素イミドカリウム塩化合物を用いたこと以外は、本発明例 4 と同様にして、下記の式 (17) で表される含フッ素イミド化合物 B (収率 45%、沸点 102–103°C/2–3 Torr) を得た。

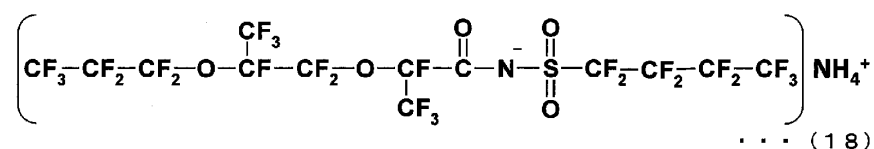
[0086]

[化21]



[0087] 次に、含フッ素イミド化合物Aの代わりに上記の含フッ素イミド化合物Bを用いたこと以外は、本発明例4と同様にして、下記の式(18)で表される含フッ素イミドアンモニウム塩化合物(収率99%)を得た。

[0088] [化22]

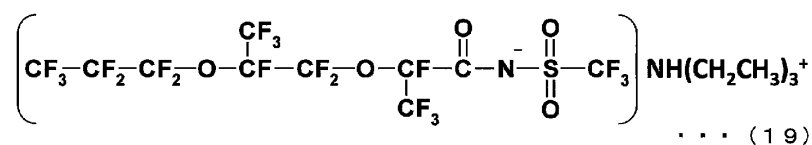


[0089] ^{19}F -NMR (CD_3CN) : δ -79.5 (CF、1F)、-79.5 (CF₃、3F)、-80.4 (CF₃、3F)、-80.8 (CF₃+CF₂、5F)、-81.3 (CF₃、3F)、-81.5 (CF、1F)、-113.6 (CF₂、2F)、-120.6 (CF₂、2F)、-125.3 (CF₂、2F)、-127.8 (CF、1F)、-128.9 (CF₂、2F)、-144.3 (CF、1F)

[0090] [本発明例6]

濃度25%のアンモニア水の代わりにトリエチルアミンを用いたこと以外は、本発明例4と同様にして、下記の式(19)で表される含フッ素イミドトリエチルアンモニウム塩化合物(収率99%)を得た。

[0091] [化23]



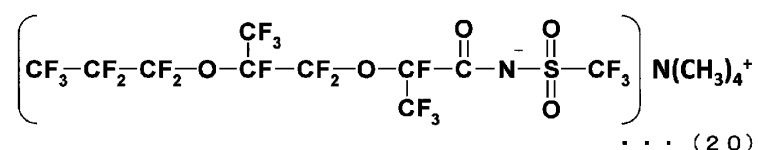
[0092] ^{19}F -NMR (CD_3CN) : δ -78.7 (CF₃、3F)、-79.6 (CF₃+CF、4F)、-80.9 (CF₃+CF₂、5F)、-81.4 (CF₃、3F)、-81.8 (CF、1F)、-127.8 (CF、1F)、

−129.0 (CF₂、2F)、−144.4 (CF、1F)

[0093] [本発明例7]

濃度25%のアンモニア水の代わりにテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(10%水溶液)を用いたこと以外は、本発明例4と同様にして、下記の式(20)で表される含フッ素イミドテトラメチルアンモニウム塩化合物(収率99%)を得た。

[0094] [化24]



[0095] ¹⁹F-NMR (CD₃CN) : δ −78.7 (CF₃、3F)、−79.6 (CF₃+CF、4F)、−80.9 (CF₃+CF₂、5F)、−81.4 (CF₃、3F)、−81.8 (CF、1F)、−127.8 (CF、1F)、−129.0 (CF₂、2F)、−144.4 (CF、1F)

[0096] [比較例1]

市販のビス(ペルフルオロブタンスルホニル)イミドカリウム塩 : (C₄F₉SO₂)₂N-K⁺ (東京化成工業株式会社製) を用意した。

[0097] [比較例2]

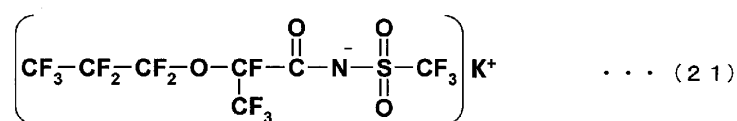
市販のペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) のカリウム塩 (東京化成工業株式会社製) を用意した。

[0098] [比較例3]

CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COFの代わりにCF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)COF (ユニマテック株式会社、CHEMINOX PO-2-AF) を用いたこと以外は、本発明例1と同様にして、下記の式(21)で表される含フッ素イミドカリウム塩化合物(収率73%)を得た。

[0099]

[化25]

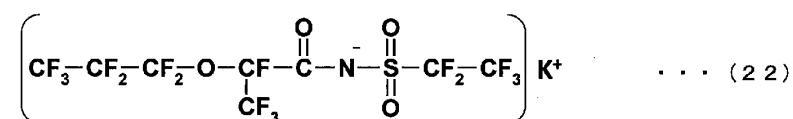


[0100] [比較例4]

CF₃SO₂NHKとKFの混合物の代わりにCF₃CF₂SO₂NHKとKFの混合物を用い、CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COFの代わりにCF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)COF(ユニマテック株式会社CHEMINOX PO-2-AF)を用いたこと以外は、本発明例1と同様にして、下記の式(22)で表される含フッ素イミドカリウム塩化合物(収率71%)を得た。

なお、CF₃CF₂SO₂NHKとKFの混合物は、特許第5730513号公報の段落0067に記載の方法を参考にして、ヘプタフルオロプロパンスルホニルフロライド(C₃F₇SO₂F)の代わりに、ペンタフルオロエタンスルホニルフロライド(CF₃CF₂SO₂F)を用いて合成した。

[0101] [化26]



[0102] [比較例5]

本発明例4で得られた含フッ素イミド化合物Aを用いた。

[0103] [評価]

本発明例1～7及び比較例1～5で得られた各化合物について、界面活性能と水中安定性の評価を行った。

[0104] (界面活性能)

界面活性能の評価は、各化合物と水とを混合して、濃度が1000質量ppmの水溶液を調製し、この調製した水溶液の表面張力を測定することによって行った。表面張力の測定は、協和界面科学株式会社製の自動表面張力計CBVP-Z型を用い、Wilhelmy法により実施した。測定結果を、

下記の表 1 に示す。なお、比較例 2 の P F O S のカリウム塩は、水に全量溶解せずに水溶液が飽和したため、飽和状態にて表面張力を測定した。

[0105] (水中安定性)

水中安定性の評価は、各化合物と水とを混合して、濃度が 10 質量%の水溶液を調製し、この調製した水溶液を 20～25℃に調整した室内で 20 日間保管し、保管前と保管後の水溶液中の化合物の¹⁹F-NMR スペクトルから化合物の分解率を算出することによって行った。分解率は、下記式より算出した。なお、分解率が 3%以下の場合は分解せずとした。測定結果を、下記の表 1 に示す。なお、比較例 2 の P F O S のカリウム塩は、水に全量溶解せずに水溶液が飽和したため、飽和状態にて水中安定性を評価した。

分解率 (%) = { 1 - (保管後の¹⁹F-NMR スペクトルの積分値 / 保管前の¹⁹F-NMR スペクトルの積分値) } × 100

[0106] [表1]

	表面張力 (mN/m)	水中安定性
本発明例 1	24	分解なし
本発明例 2	17	分解なし
本発明例 3	16	分解なし
本発明例 4	24	分解なし
本発明例 5	18	分解なし
本発明例 6	24	分解なし
本発明例 7	23	分解なし
比較例 1	43	分解なし
比較例 2	41 (飽和)	分解なし
比較例 3	55	分解なし
比較例 4	50	分解なし
比較例 5	18	30%分解

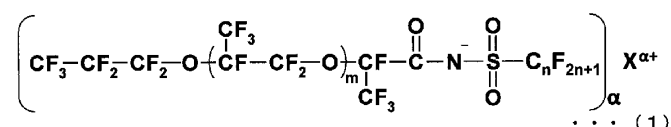
[0107] 本発明例 1～7 の含フッ素イミド塩化合物は、比較例 1 のビス(ペルフルオロブタンシルホニル)イミドカリウム塩や比較例 2 のペルフルオロオクタンスルホン酸 (P F O S) などの従来の含フッ素化合物、イミドのカルボン酸基にオキシペルフルオロプロピル基が、オキシペルフルオロプロピレン基を介さずに結合している比較例 3、4 の含フッ素イミド塩化合物と比較して高い表面張力低下能を有することがわかる。

また、本発明例 1 ～ 7 の含フッ素イミド塩化合物は、塩構造を有しない比較例 5 の含フッ素イミド化合物と比較して、水中での安定性に優れることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 下記の一般式（１）で表される含フッ素イミド塩化合物。

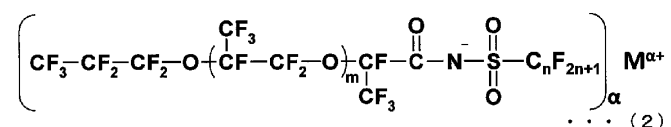
[化1]



ただし、上記の一般式（１）において、 m は１または２を表し、 n は１から４の整数を表し、 α は１または２を表し、 $\text{X}^{\alpha+}$ は α 価の金属イオン、第１級アンモニウムイオン、第２級アンモニウムイオン、第３級アンモニウムイオン、第４級アンモニウムイオンまたは NH_4^+ を表す。

[請求項2] 下記の一般式（２）で表される請求項１に記載の含フッ素イミド塩化合物。

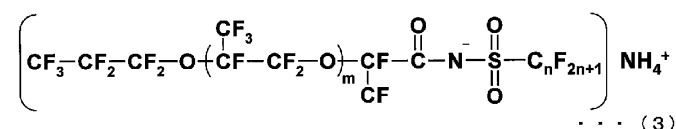
[化2]



ただし、上記の一般式（２）において、 m は１または２を表し、 n は１から４の整数を表し、 α は１または２を表し、 $\text{M}^{\alpha+}$ は α 価の金属イオン、第１級アンモニウムイオン、第２級アンモニウムイオン、第３級アンモニウムイオン、または第４級アンモニウムイオンを表す。

[請求項3] 下記の一般式（３）で表される請求項１に記載の含フッ素イミド塩化合物。

[化3]



ただし、上記の一般式（３）において、 m は１または２を表し、 n

は 1 から 4 の整数を表す。

[請求項4] 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の含フッ素イミド塩化合物を含む界面活性剤。