

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年6月25日 (25.06.2009)

PCT

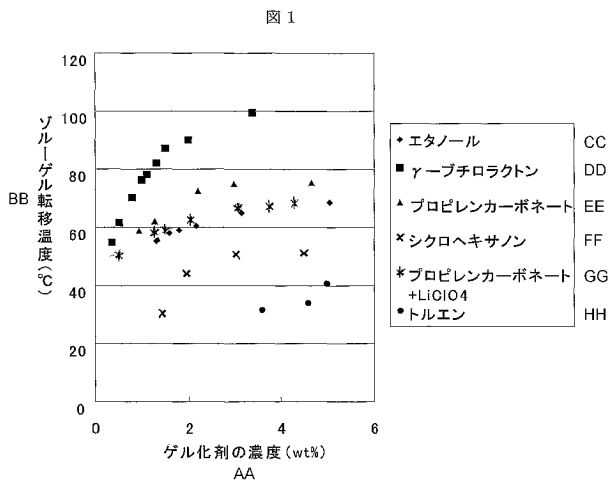
(10) 国際公開番号  
WO 2009/078268 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07C 317/22 (2006.01) C09K 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/071749
- (22) 国際出願日: 2008年11月21日 (21.11.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2007-324705  
2007年12月17日 (17.12.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立  
大学法人 山口大学 (NATIONAL UNIVERSITY COR-  
PORATION YAMAGUCHI UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒  
7530841 山口県山口市吉田 1 6 7 7 - 1 Yamaguchi  
(JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡本 浩明  
(OKAMOTO, Hiroaki) [JP/JP]; 〒7550097 山口県宇部  
市常盤台 2 丁目 1 6 - 1 国立大学法人山口大学内  
Yamaguchi (JP). 森田 由紀 (MORITA, Yuki) [JP/JP]; 〒  
7550097 山口県宇部市常盤台 2 丁目 1 6 - 1 国立大  
学法人山口大学内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒1600022  
東京都新宿区新宿 1 丁目 1 7 番 1 1 号 BN 御苑ビル  
大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM,  
KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,  
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: GELLING AGENT CONTAINING FLUOROALKYL DERIVATIVE

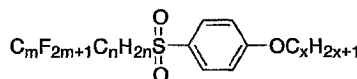
(54) 発明の名称: フルオロアルキル基誘導体を含むゲル化剤



(57) Abstract: Disclosed is a gelling agent containing a fluoroalkyl derivative, a small amount of which can gelatinize or solidify various organic solvents. Specifically disclosed is a gelling agent for organic liquids, which contains a fluoroalkyl derivative represented by the following formula. In the formula, m, n and x respectively represent a positive integer.

(57) 要約: 多様な有機溶媒を少量の添加でゲル化もしくは固化できるフルオロアルキル基誘導体を含むゲル化剤を提供する。下記式ここで、m、n および x は、いずれも正の整数である で表されるフルオロアルキル誘導体を含む、有機液体のゲル化剤。

- AA... CONCENTRATION OF GELLING AGENT (wt%)
- BB... SOL-GEL TRANSITION TEMPERATURE (°C)
- CC... ETHANOL
- DD... γ-BUTYROLACTONE
- EE... PROPYLENE CARBONATE
- FF... CYCLOHEXANE
- GG... PROPYLENE CARBONATE + LiClO4
- HH... TOLUENE



WO 2009/078268 A1



SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,  
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可  
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

## 明 細 書

## フルオロアルキル基誘導体を含むゲル化剤

## 5 技術分野

本発明は、新規化合物に関する。また該化合物よりなる有機溶媒のゲル化を可能とするゲル化剤に関する。

## 背景技術

- 10 従来、電池の電解質、塗料、インク、潤滑油、農業、水産、化粧品、医薬品、繊維、樹脂、高分子、ゴム、金属などの分野において有機液体類を固化するのに、低分子量もしくは高分子量の有機ゲル化剤が用いられてきた。これらの有機ゲル化剤の多くは分子内に水素結合性官能基（例えば、アミノ基、アミド基、尿素など）を持つ低分子量化合物群もしくは、三次元的なネットワーク構造を持つ高分子化合物群が知られている。後者に比べ、前者の開発は比較的遅いものの、ジアルキルウレア誘導体（特開平8-231942号公報参照）、ペルフルオロアルキル誘導体（特開2007-191626号公報およびJ. Fluorine Chem. 111, 47-58（2001）参照）が知られている。

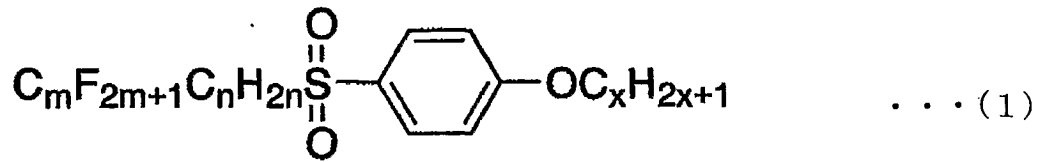
- 15 20 しかし、前記化合物はゲル化可能な溶媒の種類が少なく、しかもゲルの安定性に難があり、高濃度の電解質を含む有機電解液のゲル化は、比較的大量のゲル化剤を必要とするなどに問題点があった。

## 発明の開示

- 25 そこで、本発明の目的は、多様な有機溶媒を少量の添加でゲル化もしくは固化できる新規化合物及び該化合物よりなるゲル化剤を提供することにある。

本発明の他の目的および利点は以下の説明から明らかになろう。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、下記式（1）で表される化合物により達成される。



(ここで、m、nおよびxは、いずれも正の整数である)

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、上記化合物よりなる  
5 ことを特徴とする有機液体のゲル化剤により達成される。

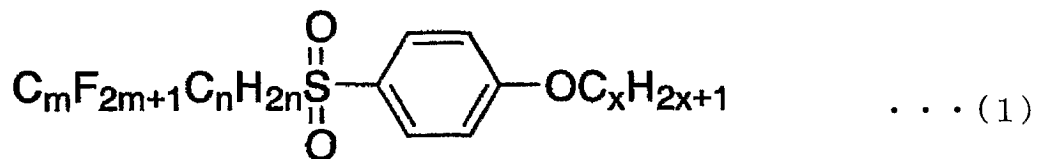
#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例1で製造した本発明の化合物(1)の濃度と、ゲルからゾルに変化する温度との関係を示すグラフである。

10

#### 発明を実施するための最良の形態

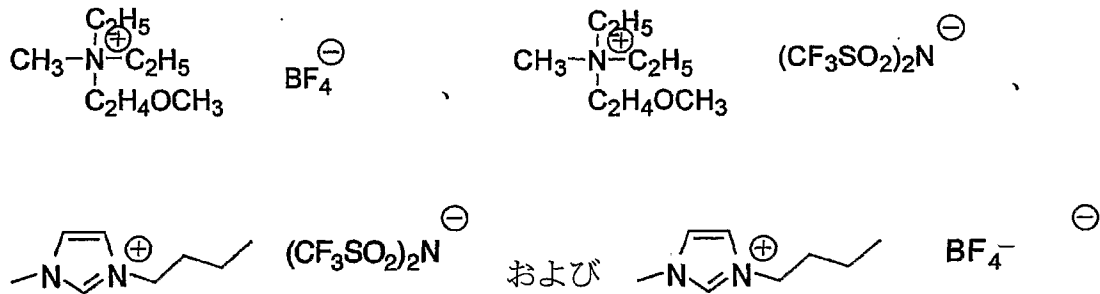
本発明は、下記式(1)で表される新規化合物である。



15 (ここで、m、nおよびxは、いずれも正の整数である)

上記式(1)の化合物は特にゲル化剤として有用である。式(1)の化合物は多くの有機溶媒、例えばエタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノールなどのアルコール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル、ジメチルケトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン、  
20 プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等のカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等のラクトン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素、アセトニトリル等のニトリル、その他

の溶媒、或いはそれらの混合物及びそれらの有機溶媒にLiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、或いはイオン性液体、例えば、下記化学式



5

で表されるイオン性物質を溶解した溶媒のゲル化に有利に用いられている。その使用量は比較的少量、例えば0.5～5重量%、好適には1～3重量%程度であり、この程度の量の添加でゲル化することができる。

上記化合物の好ましい例は、上記式(1)において、mは好ましくは5～15、  
 10 より好ましくは6～12、nは好ましくは1～6、より好ましくは2であり、xは好ましくは1～12、より好ましくは6～8である。

本発明の化合物はそれ自体公知の反応により製造することができる。

以下、実施例により本発明をさらに詳述する。

## 15 実施例

### 実施例1

次のスキームに従って、本発明の化合物(1)を合成した。



t,  $J=6.8\text{ Hz}$ ), 1.22–1.45 (6H, m), 1.75 (2H, quin,  $J=6.9\text{ Hz}$ ), 2.51 (2H, m), 2.96 (2H, m), 3.96 (2H, t,  $J=6.6\text{ Hz}$ ), 6.86 (2H, d,  $J=8.9\text{ Hz}$ ), 7.36 (2H, d,  $J=8.9\text{ Hz}$ ) ppm.

- 5 上記合成を繰り返し、以下の実験に必要な量の化合物 (A) を得、次の手順で本発明のゲル化剤である化合物 (1) を合成した。

#### 化合物 (1) の合成

化合物 (A) の 1.0 g を氷酢酸 (AcOH) 溶液 (70 mL) に加え、これに過酸化水素水 (35%) を 0.5 mL 加え、70°C で 12 時間攪拌した。攪拌  
10 後室温まで放冷したのち、エーテル 150 mL、水 200 mL を加えたのち、分液漏斗に移し、水相を除いた。有機相を水 100 mL、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 100 mL および飽和食塩水で順次洗滌した。有機相を  $\text{MgSO}_4$  で乾燥した。 $\text{MgSO}_4$  を瀘別した後、有機相の溶媒を減圧除去した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィにより精製し、化合物 (1) を 0.7 g 得た。

15 mp = 126–131°C

IR (KBr Disc)  $\nu=1092, 1290, 1209, 2936\text{ cm}^{-1}$ 。

$^1\text{HNMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\sigma=0.91$ , (3H, t,  $J=6.9\text{ Hz}$ ), 1.28–1.40 (6H, m), 1.82 (2H, qui.,  $J=7.0\text{ Hz}$ ), 2.57 (2H, m), 3.29 (2H, t,  $J=8.2\text{ Hz}$ ), 4.04 (2H, t,  $J=6.6\text{ Hz}$ ), 7.04 (2H, d,  $J=8.0\text{ Hz}$ ), 7.84 (2H, d,  $J=8.0\text{ Hz}$ ) ppm.

分子量 (計算値) : 788

実験値

EI-MS スペクトル :  $m/z$  788 (M),  $m/z$  769 (M-F),  $m/z$  705 (M- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ),  $m/z$  241 (M- $\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_{10}\text{F}_{21}$ )

CI-MS スペクトル :  $m/z$  789 (M+1)

こうして得られた化合物 (1) に有機溶媒を加え、加熱・攪拌・溶解した後、放冷し、ゲル化を目視で確認した。また、このゲルを再び加熱し、溶液 (ゾル)

になる温度を測定した。

有機溶媒として、エタノール、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、シクロヘキサノン、プロピレンカーボネート（1MのLiClO<sub>4</sub>を含む）を用いた場合のゾルゲル転移温度を表1に示す。また、これらの結果を図1に示す。

- 5 図1は、ゲル化剤の濃度と、ゲルからゾルに変化する温度との関係を示すグラフである。図1から明らかなおり、本発明のゲル化剤は少量の添加で有機溶媒のゲル化ができる。



表1

最低ゲル化濃度 (wt%)	ゾルゲル転移温度
溶媒(エタノール)	
5.05	68.5
3.15	64.9
2.15	60.5
1.78	59.0
1.57	58.0
1.3	55.1
トルエン	
4.99	40.7
4.59	34.0
3.60	31.6
プロピレンカーボネート	
4.66	75.3
2.98	74.9
2.20	72.5
1.26	62.0
0.93	58.8
シクロヘキサノン	
4.50	51.3
3.03	50.8
1.95	44.2
1.42	30.3
γ-ブチロラクトン	
3.39	99.5
1.99	90.1
1.49	87.2
1.30	82.0
1.10	78.1
0.99	76.3
0.79	70.1
0.50	61.5
0.36	54.7
プロピレンカーボネート+LiClO <sub>4</sub>	
4.30	68.4
3.77	67.3
3.08	66.9
2.04	62.7
1.49	59.0
1.29	58.3
0.50	50.5

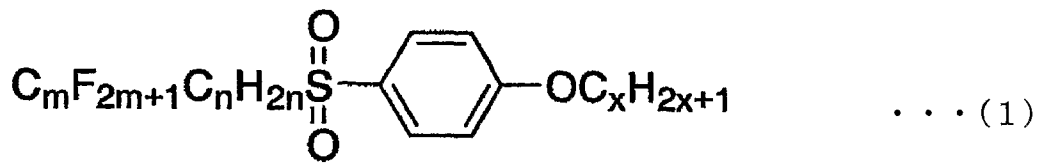
- 本発明のフルオロアルキル誘導体のゲル化剤は、少量の添加で有機溶媒をゲル
- 5 化もしくは固化できるとともに、ゲル化した物質の安定性にも優れ、安定なゲル

を与える。

本発明のゲル化剤は、製造が容易で、各種電池の電解質、塗料、インク、潤滑油、農業、水産、化粧品、医薬品、繊維、樹脂、高分子、ゴム、金属などの加工分野において利用することができる。

## 請求の範囲

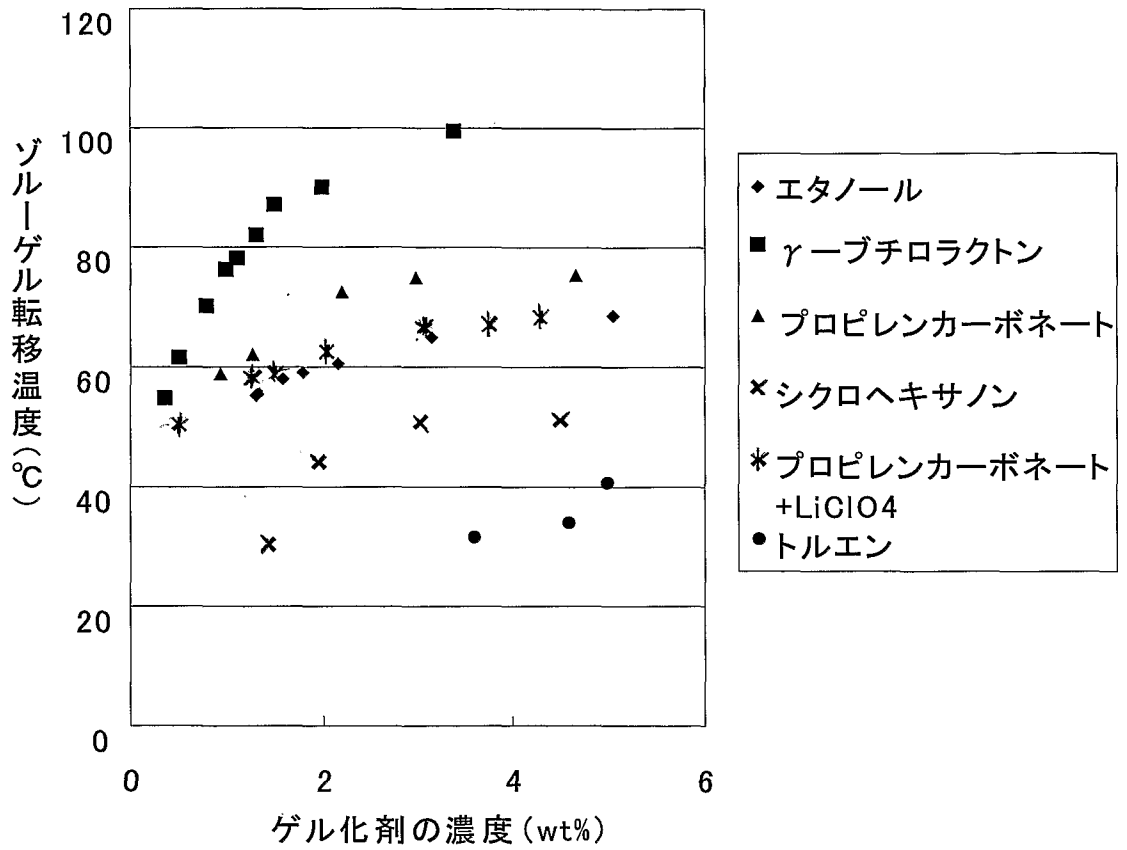
1. 下記式(1)で表される化合物。



ここで、m、nおよびxは、いずれも正の整数である

2. 請求項1に記載の化合物よりなる有機液体のゲル化剤。
- 10 3. 請求項1に記載の化合物の有機液体のゲル化剤としての使用。

図 1



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/071749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
C07C317/22(2006.01) i, C09K3/00(2006.01) i

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)  
C07C317/00, C09K3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAplus (STN), REGISTRY (STN)

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/083843 A1 (Yamaguchi University), 26 July, 2007 (26.07.07), All pages & JP 2007-191626 A                      & JP 2007-191627 A & JP 2007-191661 A	1-3
A	JP 10-175901 A (Kao Corp.), 30 June, 1998 (30.06.98), & JP 10-175899 A                      & JP 10-175900 A & US 6002048 A                      & US 6060626 A	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C.                       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"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 19 January, 2009 (19.01.09)	Date of mailing of the international search report 03 February, 2009 (03.02.09)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C317/22 (2006.01) i, C09K3/00 (2006.01) i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C317/00, C09K3/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2009年 日本国実用新案登録公報 1996-2009年 日本国登録実用新案公報 1994-2009年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus (STN), REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	WO 2007/083843 A1 (国立大学法人山口大学) 2007.07.26, 全頁 & JP 2007-191626 A & JP 2007-191627 A & JP 2007-191661 A	1-3	
A	JP 10-175901 A (花王株式会社) 1998.06.30, & JP 10-175899 A & JP 10-175900 A & US 6002048 A & US 6060626 A	1-3	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。		☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 19.01.2009		国際調査報告の発送日 03.02.2009	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 憲彦	4H 8318
		電話番号 03-3581-1101	内線 3443