

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02009/078268

発行日 平成23年4月28日 (2011. 4. 28)

(43) 国際公開日 平成21年6月25日 (2009. 6. 25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 317/22</b> (2006.01)	C07C 317/22 CSP	4H006
<b>C09K 3/00</b> (2006.01)	C09K 3/00 I03M	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 10 頁)

出願番号 特願2009-546206 (P2009-546206)	(71) 出願人 304020177 国立大学法人山口大学 山口県山口市吉田 1 6 7 7 - 1
(21) 国際出願番号 PCT/JP2008/071749	
(22) 国際出願日 平成20年11月21日 (2008.11.21)	
(31) 優先権主張番号 特願2007-324705 (P2007-324705)	(74) 代理人 100080609 弁理士 大島 正孝
(32) 優先日 平成19年12月17日 (2007.12.17)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 岡本 浩明 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
	(72) 発明者 森田 由紀 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
	Fターム(参考) 4H006 AA01 AA03 AB90 AC43 AC62 AC63 BD70 BE12 BE32 TA02 TB04 TB42

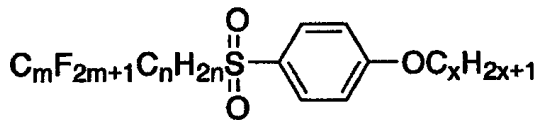
最終頁に続く

(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

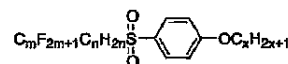
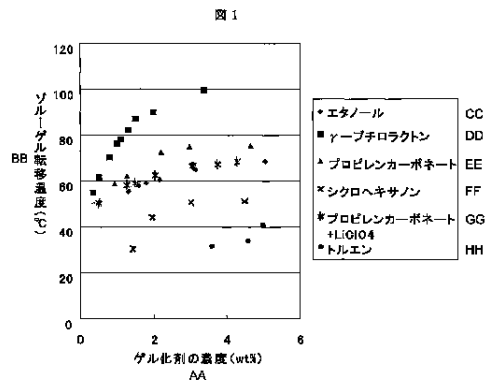
(57) 【要約】

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



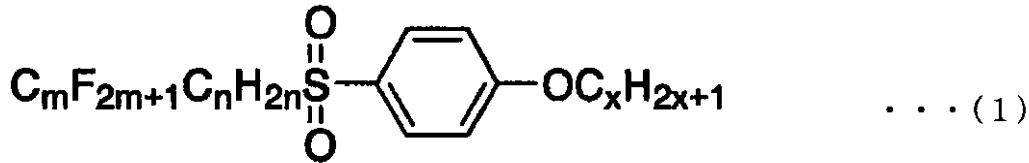
ここで、m、nおよびxは、いずれも正の整数であるで表されるフルオロアルキル誘導体を含む、有機液体のゲル化剤。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 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

10

## 【請求項 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。

## 【請求項 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。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

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】

20

## 【0002】

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。

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。

30

## 【発明の開示】

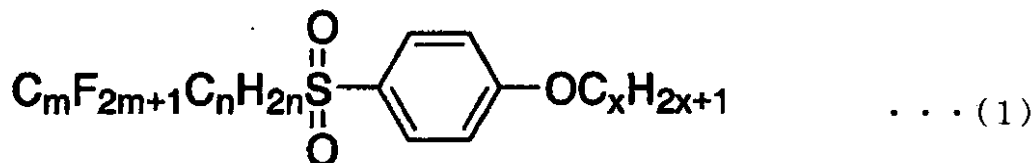
## 【0003】

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る。

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。

40



(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】

## 【0004】

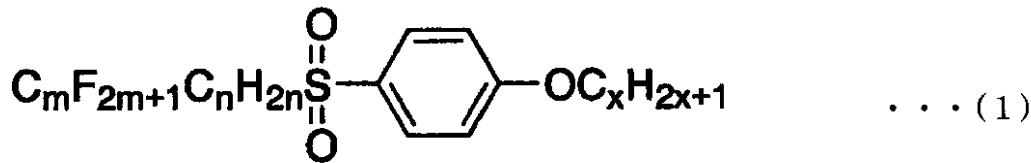
50

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。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 5 】

本発明は、下記式 ( 1 ) で表される新規化合物である。

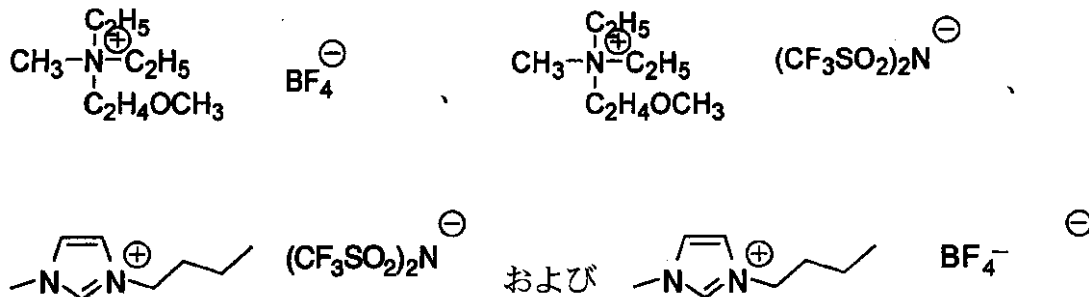


10

(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、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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -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  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、或いはイオン性液体、例えば、下記化学式

20



30

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、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。

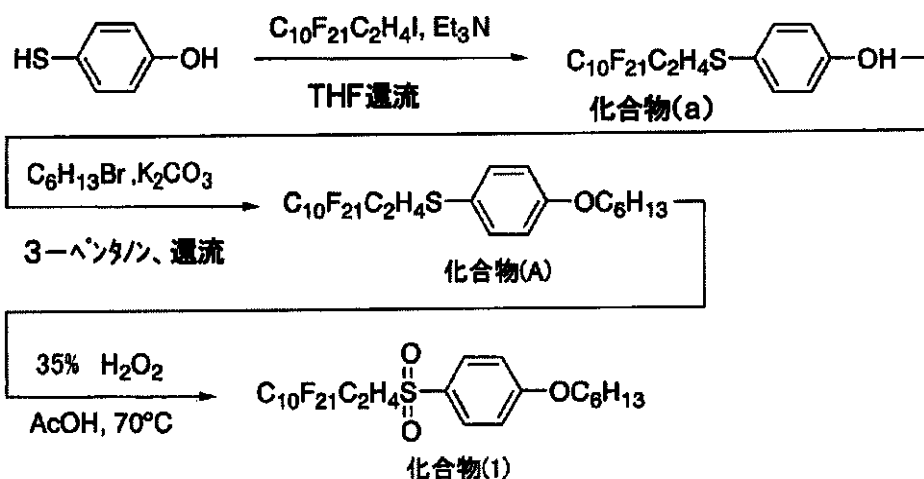
【実施例】

【 0 0 0 6 】

40

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。



10

20

30

40

50

#### 化合物(A)の合成

化合物(A)は本出願人の出願に係る特開2007-191626号公報に記載された方法により次の手順で合成した。まず、4-メルカプトフェノール1.86gのTHF(テトラヒドロフラン)溶液に1.5当量のトリエチルアミン(Et<sub>3</sub>N)および1.0当量のC<sub>10</sub>F<sub>21</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Iを加え、24時間環流した。その後1N塩酸を加えエーテルで抽出し、水(2回)、食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物(a)を得た(5.89g, 収率59%)。

化合物(a); <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) = 2.33(2H, m), 2.99(2H, m), 4.90(1H, s), 6.81(2H, d, J = 8.9 Hz), 7.31(2H, d, J = 8.9 Hz) ppm.

IR(KBr) = 1151, 1209, 3400 cm<sup>-1</sup>.

上の反応により得られた化合物(a)0.5gの3-ペンタノン溶液に1.0当量の1-ブロモヘキサンと1.5当量の炭酸カリウムを加え、20時間環流した。反応溶液に析出する沈殿を濾別し、濾液の溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物(A)を得た(0.5g, 収率76%)。

IR(KBr) = 1147, 1201, 1244, 2917 cm<sup>-1</sup>.

化合物(A); <sup>1</sup>H NMR(270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) = 0.88(3H, t, J = 6.8 Hz), 1.22-1.45(6H, m), 1.75(2H, quin, J = 6.9 Hz), 2.51(2H, m), 2.96(2H, m), 3.96(2H, t, J = 6.6 Hz), 6.86(2H, d, J = 8.9 Hz), 7.36(2H, d, J = 8.9 Hz) ppm.

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1.0g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 で12時間攪拌した。攪拌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MgSO<sub>4</sub>で乾燥した。MgSO<sub>4</sub>を濾別した後、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ーにより精製し、化合物(1)を0.7g得た。

mp = 126 - 131

IR(KBr Disc) = 1092, 1290, 1209, 2936 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) = 0.91, (3H, t, J = 6.9 Hz), 1.28-1.40(6H, m), 1.82(2H, qui., J = 7.0 Hz), 2.57(2H

, m), 3.29 (2H, t, J = 8.2 Hz), 4.04 (2H, t, J = 6.6 Hz), 7.04 (2H, d, J = 8.0 Hz), 7.84 (2H, d, J = 8.0 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 - C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)、m/z 241 (M - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>)

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。

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から明らかたとおり、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】

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
$\gamma$ -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

10

20

30

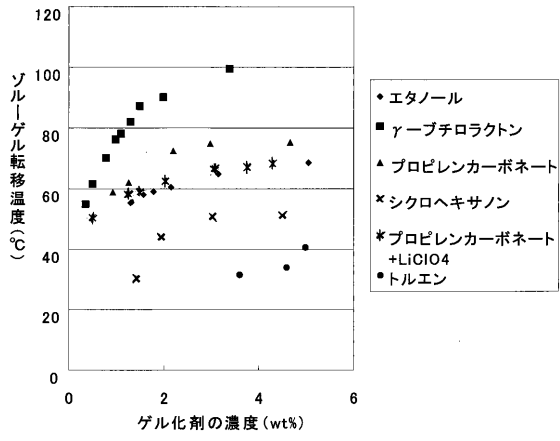
40

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。

【 図 1 】

図 1



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2008/071749
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C07C317/22 (2006.01) i, C09K3/00 (2006.01) i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> 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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
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
<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 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
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.



国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2008/071749									
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2009年</td> </tr> </table>				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
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									
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
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/JP) 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								

## フロントページの続き

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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, 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, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。