

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年4月29日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/035656 A1

(51) 国際特許分類: C08G 65/332, 65/337, C07C 43/13, C10M 105/54, 107/38, C09D 171/00, C09K 3/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013313

(22) 国際出願日: 2003年10月17日 (17.10.2003)

(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 2002-304641
2002年10月18日 (18.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白川 大祐 (SHIRAKAWA, Daisuke) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 岡添 隆 (OKAZOE, Takashi) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 大春 一也 (OHARU, Kazuya) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 王 舒鐘 (WANG, Shu-zhong) [CN/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 村田

浩一 (MURATA, Koichi) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 川原 健吾 (KAWAHARA, Kengo) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, 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, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, 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.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 2004/035656 A1

(54) Title: PERFLUOROPOLYETHER DERIVATIVES

(54) 発明の名称: ペルフルオロポリエーテル誘導体

(57) Abstract: Provided are novel perfluoropolyether derivatives useful as lubricating oil or coating material which little cause decomposition and are therefore free from the problem of degradation in service. The perfluoropolyether derivatives are represented by the general formula (1): (1) wherein m is an integer of 3 to 200; p, q, r, and s are each independently an integer of 0 to 100; when p, q, r, and s are each independently an integer of 1 or above, the arrangement of -(CH₂CH₂O)- and -(CH₂CH(OH)CH₂O)- units is not particularly limited; and when one of r and p is an integer of 2 or above and the other is an integer of 1 or above or when one of q and s is an integer of 2 or above and the other is an integer of 1 or above, these units may be arranged in block or at random.

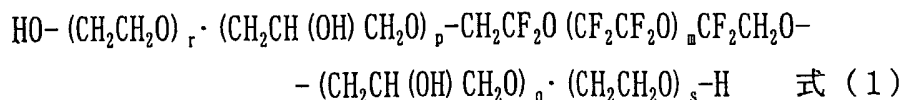
[続葉有]



(57) 要約:

分解しにくく、使用時に劣化の問題がなく、潤滑油またはコーティング剤として有用な新規なペルフルオロポリエーテル誘導体を提供する。

下式(1)で表される化合物。



ただし、 m は3~200の整数、 p 、 q 、 r 、および s はそれぞれ独立に0~100の整数を示す。 p 、 q 、 r 、および s がそれぞれ独立に1以上の整数である場合、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位と $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位の並び方は特に限定されない。また、 r および p の一方が2以上の整数であり他方が1以上の整数である場合、または、 q および s の一方が2以上の整数であり他方が1以上の整数である場合、これらの単位の並び方は、ブロック状であってもランダム状であってもよい。

明 細 書

ペルフルオロポリエーテル誘導体

〈技術分野〉

本発明は、潤滑剤およびコーティング剤等として有用な、式(1)で表される化合物、すなわち新規なペルフルオロポリエーテル誘導体に関する。

〈背景技術〉

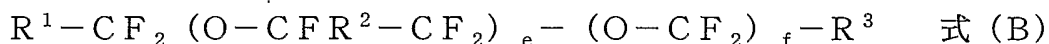
ペルフルオロ化されたポリエーテル化合物は、潤滑油またはコーティング剤等として広く使用される化合物である。該化合物のうち、末端基が $-\text{CH}_2\text{OH}$ である誘導体は特に有用であることが知られている。たとえば、下式(A)で表される化合物(ただし、式(A)中の a および b はそれぞれ1以上の整数を示す。)が知られている(たとえば、特開平6-44557号公報(第2頁)およびC. Tonelliら、J. Fluorine Chem.、95巻、1999年、51-70頁参照)。

$\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a-(\text{CF}_2\text{O})_b-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 式(A)

しかし、式(A)で表される化合物は、分子構造中に $-(\text{CF}_2\text{O})-$ 単位に由来する $-\text{OCF}_2\text{O}-$ 単位を必須とするため、該単位に基づく分解反応が起り、劣化の原因になりうる等の問題があった(たとえば、W. Fongら、IEEE Transactions on Magnetics、35巻2号、1999年3月、911-912頁、J. Scheirs著、Modern Fluoropolymers、John Wiley & Sons Ltd.、1997年、466-468頁、およびP. H. Kasai、Macromolecules、25巻、1992年、6791頁参照)。

$-\text{OCF}_2\text{O}-$ 単位が存在しない化合物としては、式(A)の末端基($-\text{CH}_2\text{OH}$)が $-\text{COOH}$ 基である化合物が知られている。しかし、末端が $-\text{COOH}$ 基である化合物は、高温条件下におかれると、極性の末端基($-\text{COOH}$)が容易に脱カルボニル化することによって喪失してしまうために、表面被覆性が短時間で回復する性質(自己修復性ともいう。)が低下する欠点があった。また $-\text{COOH}$ 基の酸性が大きいために、腐食性の原因となりうる欠点があった。

また下式 (B) で表される一般式が、界面活性剤として記載される文献がある (特開平 9-111286 号公報 (第 1 頁) 参照)。しかし、該文献には q が 0 である式 (B) で表わされる化合物の記載はない。また具体的に開示される化合物は、いずれも公知のペルフルオロポリエーテル系界面活性剤であり、これらは q が 1 以上である化合物に該当する。

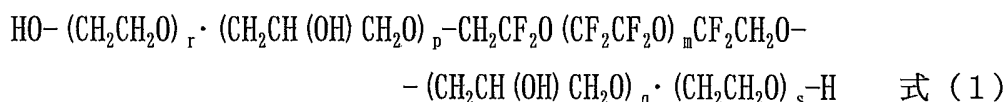


ただし、式 (B) で表される化合物における、 R^1 は F または親水性基を、 R_2 は F または CF_3 を表わす。 R^3 は親水性基を表わす。 e 、 f は 0 ~ 1000 の整数であり、そのうち 1 つは 0 でもよい。また括弧内に示される各オキシパーフルオロ基は、この順に並んでいる必要はなく、ランダム重合でもよい。また各オキシパーフルオロ基が交互に配列する交互重合であってもよい。

<発明の開示>

本発明は、上記の問題を解決する目的でなされたものであり、分解しにくく、使用時に劣化の問題がなく、潤滑油またはコーティング剤として有用な、式 (1) で表される化合物、すなわち新規なペルフルオロポリエーテル誘導体の提供を目的とする。

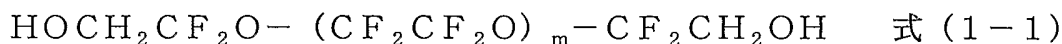
本発明は、下式 (1) で表される化合物、および該化合物の 2 種以上からなるペルフルオロポリエーテル誘導体組成物を提供する。



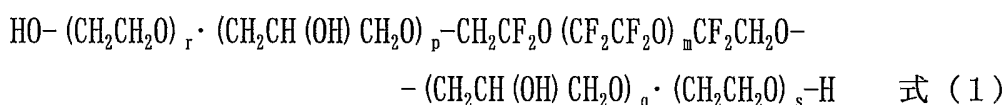
ただし、 m は $-(CF_2CF_2O)-$ 単位の数を示し 3 ~ 200 の整数、 r および s はそれぞれ独立に $-(CH_2CH_2O)-$ 単位の数を示し 0 ~ 100 の整数、 p および q はそれぞれ独立に $-(CH_2CH(OH)CH_2O)-$ 単位の数を示し 0 ~ 100 の整数である。 r および p がそれぞれ独立に 1 以上の整数である場合、または、 q および s がそれぞれ独立に 1 以上の整数である場合、 $-(CH_2CH_2O)-$ 単位と $-(CH_2CH(OH)CH_2O)-$ 単位の並び方は特に限定されない。また、 r および p の一方が 2 以上の整数であり他方が 1 以上の整数である場合、または、 q および s の一方が 2 以上の整数であり他方が 1 以上の整数である場合、 $-(CH_2CH_2O)-$ 単位と $-(CH_2CH(OH)CH_2O)-$ 単位の並び方は、ブロック状で

あってもランダム状であってもよい。

また本発明は、下式(1-1)で表される化合物、および該誘導体の2種以上からなるペルフルオロポリエーテル誘導体組成物を提供する(ただし、mは $-(CF_2CF_2O)-$ 単位の数を示し、3~200の整数である。)



さらに本発明は、下式(1)で表される化合物および有機溶媒を含む溶液組成物を提供する。



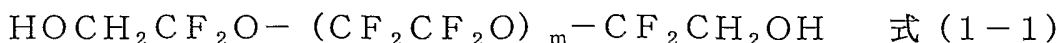
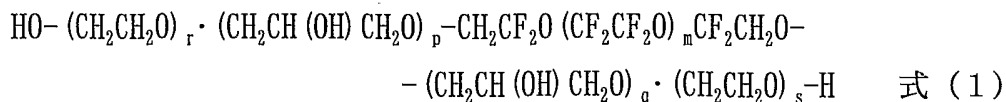
ただし、式中の記号は前記と同じ意味を示す。

本発明によれば、分解しにくく、使用時に劣化や腐食の問題がなく、潤滑油またはコーティング剤として有用な新規なペルフルオロポリエーテル誘導体が提供される。本発明のペルフルオロポリエーテル誘導体は、安価で入手容易な原料から製造できる化合物である。また本発明によれば、ペルフルオロポリエーテル誘導体と有機溶媒を含む溶液組成物が提供される。該溶液組成物は、表面処理剤等として有用である。この表面処理剤を基材表面に塗布し、つぎに乾燥してなる処理基材の表面には、ピンホールなどの欠陥がなく、透明であり、屈折率が低く、耐熱性、耐薬品性に優れた被膜が形成される。

<発明を実施するための最良の形態>

本明細書の以下の説明においては、特に記載しない限り、式(1)で表される化合物に関する説明は、式(1-1)で表される化合物においても同様に適用される。

本発明は、下式(1)で表される化合物、および式(1-1)で表される化合物を提供する。



ただし、mは $-(CF_2CF_2O)-$ 単位の数を示し3~200の整数、rおよびsはそれぞれ独立に $-(CH_2CH_2O)-$ 単位の数を示し0~100の整数、pおよびqはそれぞれ独立に $-(CH_2CH(OH)CH_2O)-$ 単位の数を示し0~1

0 0 の整数である。r および p がそれぞれ独立に 1 以上の整数である場合、または、q および s がそれぞれ独立に 1 以上の整数である場合、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位と $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位の並び方は特に限定されない。また、r および p の一方が 2 以上の整数であり他方が 1 以上の整数である場合、または、q および s の一方が 2 以上の整数であり他方が 1 以上の整数である場合、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位と $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位の並び方は、ブロック状であってもランダム状であってもよい。

式 (1) で表される化合物において $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位と $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位とが連結した構造が存在する場合、これらの単位の並び方は特に限定されない。たとえば r および p が 1 である場合（または q および s が 1 である場合）の末端の水酸基側に存在する単位は、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位であっても $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位であってもよい。

また、r および p のいずれか一方が 2 以上であり、他方が 1 以上である場合の $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位と $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位との並び方は、ブロック状であってもランダム状であってもよい。同様に q および s の一方が 2 以上であり、他方が 1 以上である場合の $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位と $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位との並び方は、ブロック状であってもランダム状であってもよい。

式 (1) で表される化合物、および式 (1-1) で表される化合物においては、m は 3 ~ 100 の整数であるのが好ましく、特に 3 ~ 70 の整数であるのが好ましく、5 ~ 50 の整数であるのがとりわけ好ましい。

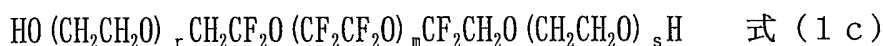
式 (1) で表される化合物は、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位および/または $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位が存在する化合物、これらの単位が存在しない場合の式 (1-1) で表される化合物に分類できる。

$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位および/または $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位が存在する式 (1) で表される化合物においては、r と s とはそれぞれ独立に 1 ~ 100 の整数、および/または、p と q とはそれぞれ独立に 1 ~ 100 の整数である。

$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位を示す r および s は、それぞれ独立に 1 ~ 10 の整数が好ましく、1 ~ 2 の整数が特に好ましく、とりわけ 1 が好ましい。 $-(\text{CH}_2\text{CH}$

(OH) CH₂O) - 単位の数を示す p および q は、それぞれ独立に 1 ~ 10 の整数が好ましく、1 ~ 2 の整数が特に好ましく、1 がとりわけ好ましい。

- (CH₂CH₂O) - 単位および/または - (CH₂CH(OH)CH₂O) - 単位が存在する式 (1) で表わされる化合物においては、- (CH₂CH₂O) - 単位のみが存在する下式 (1c) で表される化合物、または - (CH₂CH(OH)CH₂O) - 単位のみが存在する下式 (1d) で表される化合物が好ましい。



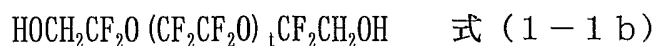
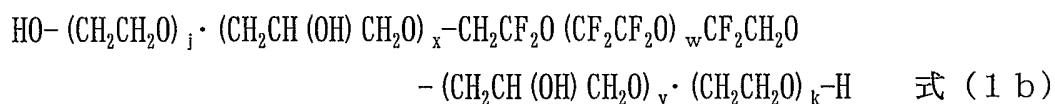
ただし、m、r、s、p、および q は前記と同じ意味を示し、好ましい態様も前記のとおりである。さらに式 (1c) においては r と s が同時に 1 である化合物が好ましく、式 (1d) においては p と q とが同時に 1 である化合物が好ましい。

- (CH₂CH₂O) - 単位および - (CH₂CH(OH)CH₂O) - 単位が存在しない場合の式 (1-1) で表される化合物においては、m が前記の好ましい範囲にある化合物が好ましい。

本発明における式 (1) で表される化合物は、1 種の化合物としても存在しうるが、m、r、s、p、および q の値が、それぞれ異なる 2 種以上の化合物からなる組成物としても存在し、入手しやすさの点からは、後者であるのが好ましい。

すなわち、本発明は式 (1) で表される化合物の 2 種以上からなるペルフルオロポリエーテル誘導体組成物を提供する。該組成物は下式 (1b) で表される平均分子式で示されうる。

また式 (1-1) で表される化合物が 2 種以上からなる組成物は、下式 (1-1b) で表される平均分子式で表すことができる。



ただし式 (1b) において、w は - (CF₂CF₂O) - 単位数の平均値を示し、3 ~ 200 の正数であり、3 ~ 100 の正数が好ましい。j および k は - (CH₂CH₂O) - 単位数の平均値を示し、それぞれ独立に 0 ~ 100 の正数であり、1 ~ 10 の正数が好ましく、1 ~ 2 の正数が特に好ましい。x および y は - (CH₂CH(OH)CH₂O) - 単位数の平均値を示し、それぞれ独立に 0 ~ 100 の正数であり、

1～10の正数が好ましく、1～2の正数が特に好ましい。また式(1b)中に—(CH₂CH₂O)—単位と—(CH₂CH(OH)CH₂O)—単位とが連結した構造を有する場合、これらの単位の並び方は特に限定されない。また、—(CH₂CH₂O)—単位および—(CH₂CH(OH)CH₂O)—単位のいずれかが2単位以上存在し、他方が1単位以上存在する場合の並び方は、ブロック状であってもランダム状であってもよい。

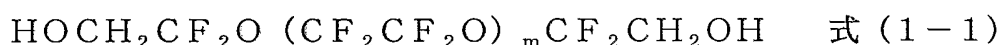
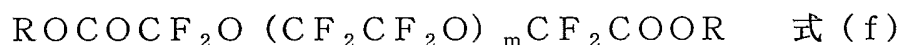
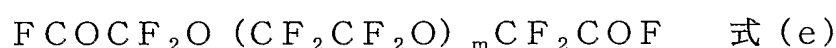
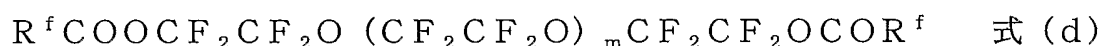
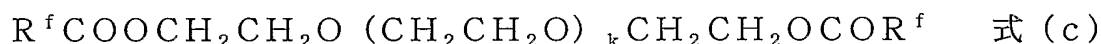
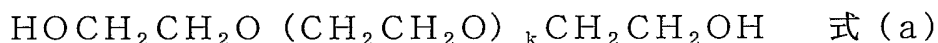
式(1-1b)において、tは—(CF₂CF₂O)—単位数の平均値を示し、3超200未満の正数を示す。tの範囲は、3超100以下の正数であるのが好ましく、3超70以下の正数であるのが特に好ましく、5～50の正数であるのがとりわけ好ましい。

本発明の式(1)で表される化合物は、—OCF₂O—で表される単位が実質的に存在しない化合物である。—OCF₂O—で表される単位が実質的に存在しない化合物とは、式(1)で表される化合物の構造中に—(OCF₂O)—単位が実際に存在しない化合物であるか、または該単位が仮に存在したとしても、—(OCF₂O)—単位を検出する通常の分析手法(たとえば、¹⁹F-NMR等。)を用いて定量しようとしても、検出できない量であることを意味する。

式(1-1)で表される化合物は、該化合物に対応する炭素骨格を有するポリエチレングリコールから本発明者によるWO 02/4397等に記載される方法と同様の方法で製造できる。ポリエチレングリコールは種々の分子量のものが安価に市販されており、容易に入手できる。また式(1)で表される化合物におけるr、p、q、およびsがそれぞれ独立に1以上である化合物は、式(1-1)で表される化合物から後述する方法で製造できる。

すなわち、式(1-1)で表される化合物の製造方法は、下式(a)で表されるポリエチレングリコールを下式(b)で表されるペルフルオロアシルフルオリドと反応させて下式(c)で表される部分フッ素化エステルを得て、該部分フッ素化エステルを液相でフッ素と反応させて式(d)で表される化合物とし、該式(d)で表される化合物のエステル結合を分解させることによって、下式(e)で表される化合物を得る。つぎに式(e)で表される化合物をエステル化することによりRがアルキル基である式(f)で表される化合物を得る。または、式(e)で表される化合物を加水分解することによってRが水素原子である式(f)で表される化合物

を得る。さらにこれらの方法で得た式 (f) で表される化合物を還元する方法、が挙げられる。該方法で製造した化合物 (1-1) は、実質的に $-\text{OCF}_2\text{O}-$ 単位が存在しない化合物である。



ただし式中において、mは前記の意味と同じ意味を示す。kはm以上の整数を示し、 R^f はペルフルオロ化された1価の有機基を示し、ペルフルオロアルキル基またはエーテル性酸素原子を含むペルフルオロアルキル基が好ましい。Rはアルキル基または水素原子を示す。

また、Rがアルキル基である式 (f) で表される化合物は、前記方法によって得た式 (d) で表される化合物と式 R^1-OH (ただし、 R^1 はRに対応するアルキル基を示す。) で表されるアルコール化合物とをエステル交換することにより得る方法でも得られる。

式 (c) で表される化合物のフッ素化反応においては、炭素-炭素結合の切断反応が起こりうることから、式 (a) および式 (c) における $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位の数 (k) は、mと同じ整数であるか、またはmより多い整数である。該製造方法の出発物質である式 (a) で表される化合物は、通常の場合、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位の数が異なる2種以上の混合物であるものが入手しやすいことから、式 (1-1) で表される化合物もまた、対応する $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})-$ 単位の数が異なる2種以上の化合物として製造するのが、製造しやすさの点で好ましい。

上記の反応において、式 (a) で表される化合物のエステル化反応、式 (b) で表される化合物のフッ素化反応、式 (c) で表される化合物のエステル結合の分解反応は、WO 02/4397等に記載される方法にならって実施できる。また式 (e) で表される化合物の式 (f) で表される化合物への変換 (エステル化反応、加水分解反応) は、公知の方法にしたがって実施できる。

化合物（f）の還元反応は、特開平10-72568号等に記載される方法にしたがって実施できる。該還元反応は、 NaBH_4 、ボラン-THF、リチウムアルミニウムヒドリド等の還元剤を用いて実施するのが好ましい。

さらにrおよびsがそれぞれ独立に1以上である式（1）で表される化合物は、式（1-1）で表される化合物にエチレンカーボネートまたはエチレンオキシドを付加反応させることにより製造できる。また、pおよびqがそれぞれ独立に1以上である式（1）で表される化合物は、式（1-1）で表される化合物に2,3-エポキシ-1-プロパノールを付加反応させることによって製造できる。エチレンカーボネート、エチレンオキシド、および2,3-エポキシ-1-プロパノールの付加反応は、目的とする化合物の構造にあわせて、これらの化合物を任意の量、任意の順序で付加反応させる方法によって実施できる。

これらの付加反応は、公知の方法にしたがって実施できる。また付加反応は、溶媒の存在下で実施しても、不存在下で実施してもよく、式（1-1）で表される化合物と、エチレンカーボネート、エチレンオキシド、および2,3-エポキシ-1-プロパノールとの相溶性を改善できることから溶媒の存在下で行なうのが好ましい。溶媒としては、炭化水素系エーテル、およびハイドロクロロフルオロカーボンが好ましく、（t-ブチル）メチルエーテルが特に好ましい。ハイドロクロロフルオロカーボンとしては、公知のハイドロクロロフルオロカーボン類が挙げられ、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン、2,2,2-トリフルオロ-1,1-ジクロロエタン、ジクロロペンタフルオロプロパン等が挙げられる。

上記付加反応によれば、式（1-1）で表される化合物の両末端に存在する水酸基に、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位または $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位が1単位ずつ付加した生成物が収率よく得られる。その理由は、式（1-1）で表される化合物の水酸基と、付加反応によって生成する水酸基（すなわち、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ として存在する水酸基）とは、酸性度等の性質が異なることから、付加反応によって生成する水酸基に対しては、さらなる付加反応が起こりにくいためと考えられる。

該方法で製造された式（1）で表される化合物は、通常の場合、目的に応じた精製処理を行って目的とする用途に用いるのが好ましい。

本発明が提供する式（1）で表される化合物は、低屈折率性、耐熱性、潤滑性、

接着性、防眩性、防湿性、防汚性、撥水撥油性、耐薬品性、耐摩耗性、および耐静電気性等の機能を基材表面に付与する表面処理剤、または潤滑油等の用途に有用に用いる化合物である。

該用途に用いる場合には、通常、式(1)で表される化合物は有機溶媒との溶液組成物として用いるのが好ましい。すなわち本発明は式(1)で表される化合物および有機溶媒を含む溶液組成物を提供する。該組成物中に含まれる式(1)で表される化合物としては、1種類であっても2種以上であってもよく、2種以上であるのが好ましい。有機溶媒としては、特に限定されず、該誘導体の分散液、懸濁液、乳化液または溶液を形成しうる有機溶媒が挙げられ、後述する理由から溶液を形成しうる有機溶媒が好ましい。

有機溶媒としては含フッ素有機溶媒を必須とするのが好ましい。含フッ素有機溶媒の具体例としては、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン等の含フッ素ベンゼン類；ペルフルオロメチルデカリン、ペルフルオロメチルシクロヘキサン等のペルフルオロアルカン類(商品名：フロリナートFC-72等)；(ポリまたはペル)フルオロジアルキルエーテル、アルキル(ペルフルオロアルキル)エーテル等の(ポリまたはペル)フルオロモノエーテル類(商品名：フロリナートFC-75、フロリナートFC-77等)；ペルフルオロポリエーテル類(商品名：クライトックス、フォンプリン、ガルデン、デムナム等)、クロロフルオロカーボン類；ハイドロクロロフルオロカーボン類；ハイドロフルオロカーボン類；クロロフルオロポリエーテル類；ハイドロクロロフルオロポリエーテル類；ハイドロフルオロポリエーテル類；ペルフルオロトリアルキルアミン(たとえば、ペルフルオロ(t-ブチル)アミン、ペルフルオロ(t-プロピル)アミン)等のペルフルオロアルキルアミン類等が挙げられる。さらに有機溶剤としては、含フッ素ベンゼン、ペルフルオロアルカン、ペルフルオロアルキルアミン類、ペルフルオロポリエーテル類、ペルフルオロモノエーテル類が好ましく、ペルフルオロアルキルアミン類が特に好ましい。

また式(1)で表される化合物中に $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位および/または $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位が存在する場合には、該単位の数を多くなると、溶媒に対する溶解性、分子末端水酸基の酸性度、化合物の粘度、化合物の沸点、等が変化する。たとえば、これらの単位が多い化合物は、非フッ素系有機溶媒に対

する溶解性が増加する傾向がある。よって、溶液組成物とする場合には、前記含フッ素有機溶媒に非フッ素系溶媒を添加して式（１）で表わされる化合物の溶解性を調節するのが好ましい。非フッ素系有機溶媒としては、炭化水素系溶媒（たとえば、ヘキサンなどのアルカン。）、（*t*-ブチル）メチルエーテルなどの炭化水素系エーテル。）、が挙げられる。

式（１）で表される化合物および有機溶媒を含む溶液組成物はコーティング剤等の表面処理剤として用いてもよい。該溶液組成物から形成された被膜が表面に形成された処理基材は、その表面には前記の機能が付与されうる。

基材の材質としては、無機材料、有機材料、これらの組み合わせが挙げられる。無機材料および有機材料は、それぞれ１種であっても２種以上であってもよい。

無機材料としては、金属、セラミックス、ガラス等が挙げられ、有機材料としては樹脂（たとえば、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン等。）等が挙げられる。また無機材料と有機材料の組み合わせとしては、無機材料と有機材料との複合材料や積層材料が挙げられる。

表面処理剤として用いる場合には、組成物中の式（１）で表される化合物の濃度は、０．０１～５０質量％が好ましく、０．０１～２０質量％が特に好ましい。

有機溶媒としては、式（１）で表される化合物を良好に溶解して溶液を形成する溶媒が好ましく、具体的にはペルフルオロ（*t*-ブチル）アミン、ペルフルオロ（*t*-プロピル）アミン、１，３-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、ペルフルオロメチルデカリン、ペルフルオロメチルシクロヘキサンが挙げられる。これらの溶媒を用いた場合には、厚さむらのない均一な被膜を、基材表面に形成させうる。

表面処理剤には、式（１）で表される化合物と有機溶媒以外の成分（以下、他の成分という。）が含まれていてもよい。他の成分としては、該溶液組成物の用途に応じて任意に選択できる。たとえば、基材と式（１）で表される化合物の接着性向上のためシラン系、エポキシ系、チタン系、アルミニウム系のカップリング剤を配合してもよい。また潤滑剤として用いる場合には、他の成分としてラジカルスカベンジャー（Dow Chemicals社製商品名：X-1 p）等が含まれていてもよい。

表面処理剤として用いる場合には、基材表面に溶液組成物を種々の方法で塗布し

た後に、乾燥によって処理するのが好ましい。また基材表面には、あらかじめ他の表面処理剤が処理されていてもよく、また物理的な処理がなされていてもよい。処理方法としては塗布方法が好ましく、たとえばロールコート法、キャスト法、ディップ法、スピコート法、水上キャスト法、ダイコート法、ラングミュア・プロジェクト法等の方法が挙げられる。塗布方法により処理を行う場合には、処理のしやすさ、乾燥のしやすさ等を考慮して、溶液組成物中の有機溶媒の物性（たとえば、沸点や粘度等。）を適宜選択するのが好ましい。たとえば、ディップ法を用いる場合の、有機溶媒はペルフルオロ（*t*-プロピル）アミン、ペルフルオロ（*t*-ブチル）アミンを用いるのが好ましい。

表面処理剤を前記方法によって処理し、乾燥した基材表面には、表面処理剤が乾燥してなる被膜が表面に形成される。前記の好ましい濃度に調製した表面処理剤を塗布した場合には、通常の場合、該被膜の厚さは0.001～50 μm 程度になる。該被膜の厚さは用途に応じて適宜変更されうる。

本発明は、該被膜が表面に形成された処理基材も提供する。該処理基材は種々の用途に用いる。また、処理基材から被膜を剥離させて得た薄膜を種々の用途に用いてもよい。

本発明により提供される溶液組成物は以下の用途に用いることによって、有用な処理基材および薄膜を提供する。たとえば、ハードディスク記録媒体の潤滑膜等の潤滑剤；半導体素子用接着剤（リードオンチップ（LOC）テープ用接着剤、ダイボンド用接着剤、ペリクル膜固定用接着剤など）等の接着剤；光導波路材料用、レンズ材料用、およびディスプレイ用反射防止膜用のコーティング剤、ペリクル膜（KrF用、ArF用など）またはレジスト用反射防止膜形成用の組成物、等の光学材料；撥インク剤（塗装用、インクジェットなどの印刷機器用など）、電線被覆材用組成物、半導体用保護膜形成用（バッファコート膜、パッシベーション膜、半導体素子 α 線遮蔽膜、防湿コート剤など）組成物、層間絶縁膜形成用（半導体素子用、液晶表示体用、多層配線板用など）組成物等の電気電子材料；等が挙げられる。

式（1）で表される化合物および有機溶媒を含む溶液組成物を表面処理剤として用いた場合には、長期間安定した機能を基材に付与する効果を有する。

（実施例）

以下に本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、以下において、テトラメチルシランをTMS、 CCl_2FCClF_2 をR-113、 $CClF_2CF_2CCl_2F$ をR-215ca、ジクロロペンタフルオロプロパンをR-225、 $CClF_2CF_2CFHCl$ をR-225cb、 $CClF_2CF_2CCl_2CF_2CF_3$ をR-419と記す。

また、平均分子量は数平均分子量 (M_n)、質量平均分子量 (M_w) で表し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (以下、GPCと記す。) によって測定した。GPCの測定方法は、特開2001-208736に記載する方法にしたがった。具体的には、アサヒクリンAK-225SECグレード1 (旭硝子社製、商品名) を移動相として用い、PLgel MIXED-Eカラム (ポリマーラボラトリーズ社製、商品名) を2本直列に連結して分析カラムとした。分子量測定用標準試料として、 M_w/M_n で表される分子量分布が1.1未満である分子量が2000~10000のペルフルオロポリエーテル4種および分子量分布が1.1以上である分子量が1300のペルフルオロポリエーテル1種を用いた。移動相流速は1.0 mL、カラム温度は37℃、検出器は、示差屈折検出器または蒸発光散乱検出器を用いた。

(例1) $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)C(O)OCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_pCH_2CH_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ (pの平均値は20.4) の製造例

市販のポリオキシエチレングリコール (10g) ($HOCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_pCH_2CH_2OH$ (pの平均値は20.4) とR-225 (20g)、NaF (1.2g)、ピリジン (1.6g) をフラスコに入れ、内温を25℃に保ちながら激しく攪拌して、窒素ガスをバブリングさせた。そこに $FCOCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ (15g) を、内温を25℃以上に保ちながら1.0時間かけて滴下した。滴下終了後、50℃にて12時間、その後、室温にて24時間攪拌して、粗液を回収した。さらに粗液を減圧濾過し、その後、回収液を真空乾燥機 (100℃、666.5 Pa) で12時間乾燥した。ここで得た粗液をR-225 (100 mL) に溶解し、飽和重曹水 (1000 mL) で3回水洗を行い、有機相を回収した。さらに、回収した有機相に硫酸マグネシウム (1.0g) を加え、12時間攪拌を行った。その後、加圧濾過を行って硫酸マグネシウムを除

去し、エバポレーターにてR-225を留去し、室温で液体のポリマー（18.5 g）を得た。¹H-NMR、¹⁹F-NMRの結果、得られたポリマーは標記化合物であり、 M_n が1960であることを確認した。

¹H-NMR（300.4 MHz、溶媒：CDCl₃、基準：TMS） δ （ppm）：3.4～3.8，4.5。

¹⁹F-NMR（282.7 MHz、溶媒：CDCl₃、基準：CFCl₃） δ （ppm）：-76.0～-81.0，-81.0～-82.0，-82.0～-82.5，-82.5～-85.0，-128.0～-129.2，-131.1，-144.7。

（例2）CF₃CF₂CF₂OCF（CF₃）CF₂OCF（CF₃）C（O）OCF₂CF₂O（CF₂CF₂O）_qCF₂CF₂OCOCF（CF₃）OCF₂CF（CF₃）OCF₂CF₂CF₃の製造例

（例2-1）反応溶媒にR-113を用いた製造例

500 mLの Hastelloy製オートクレーブに、R-113（312 g）を加えて攪拌し、25℃に保った。オートクレーブガス出口には、20℃に保持した冷却器、NaFペレット充填層、および-20℃に保持した冷却器を直列に設置した。なお、-20℃に保持した冷却器からは、凝集した液をオートクレーブに戻すための液体返送ラインを設置した。窒素ガスを1.0時間吹き込んだ後、窒素ガスで10%に希釈したフッ素ガス（以下、10%フッ素ガスと記す。）を、流速19.2 L/hで1時間吹き込んだ。

つぎに、10%フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、例1で得た生成物（3.0 g）をR-113（150 g）に溶解した溶液（以下、R-113溶液という）を5時間かけて注入した。

つぎに、10%フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、R-113溶液を6 mL注入した後に、窒素ガスを1.0時間吹き込みながら反応を継続させた。

反応終了後、溶媒を真空乾燥（60℃、6.0 h）にて留去し、室温で液体の生成物（4.85 g）を得た。該生成物を分析した結果、標記化合物の生成を確認した。なお、GPCから求まる平均分子量（ M_n ）は3650であった。標記化学式中のqは、本実施例の条件で測定する M_n が3690となりうる値である。また、例2

で得た生成物は、例1で得た生成物中の水素原子の99.9モル%以上がフッ素原子に置換された化合物であることを確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz、溶媒：R-113、基準：TMS) δ (ppm) : 5.9~6.4。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz、溶媒：R-113、基準： CFCl_3) δ (ppm) : -77.5~-86.0, -89.5, -90.0~-92.0, -120.0~-139.0, -142.0~-146.0。

(例2-2) 反応溶媒にR-419を用いた製造例

例2において用いたR-113をR-419に変えた以外は、同様に反応を行った。生成物を分析した結果、例2-1の生成物と同一の生成物が得られたことを確認した。

(例3) $\text{FC}(\text{O})\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{COF}$ の製造例

スターラーチップを投入した50mLの丸底フラスコを十分に窒素置換した。該丸底フラスコに1,1,3,4-テトラクロロヘキサフルオロブタン(13.4g)、KF(0.13g)および、例2-1で得た生成物(3.7g)を加えて激しく攪拌し、120℃に保った。丸底フラスコ出口には、20℃に保持した冷却器、およびドライアイス-エタノール冷却管を直列に設置し、窒素シールを行った。

8時間後、内温を室温まで下げ、続いて冷却管に真空ポンプを設置して系内を減圧に保ち、溶媒および反応副性を留去した。3時間後、室温で液体の生成物(2.7g)を得た。

生成物を分析した結果、例2-1で得た生成物中のエステル結合の総数の99%以上が-COFに置換され、標記化合物(ただし、qは前記と同じ意味を示す。)が生成していることを確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz、溶媒：R-113、基準：TMS) δ (ppm) : 5.9~6.4。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz、溶媒：R-113、基準： CFCl_3) δ (ppm) : 12.7, -78.1, -89.5, -90.0~-92.0, -135.0~-139.0。

(例4) $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ の製造例

(例4-1) エステル化反応による製造例

例3の生成物が入った丸底フラスコにR-113 (1.0 g)を投入し、内温を25℃に保ちながら激しく攪拌した。さらに、メタノール (6.0 g)を内温を25℃以上に保ちながらゆっくりと滴下した。

8時間後、攪拌を停止し、粗液を加圧濾過器にて濾過し、KFを除去した。続いて、エバポレーターにてR-113、および過剰のメタノールを完全に除去して室温で液状の生成物 (2.1 g)を得た。

分析の結果、例3で得た生成物中に存在する-COF基の全てがメチルエステル化され、標記化合物が生成していることを確認した。なお、生成物の平均分子量 (M_n)は2484であった。

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz、溶媒: R-113、基準: TMS) δ (ppm) : 3.95, 5.9~6.4。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz、溶媒: R-113、基準: CFCl_3) δ (ppm) : -78.3, -89.5, -90.0~-92.0, -135.0~-139.0。

(例4-2) エステル交換反応による製造例

スターラーチップを投入した50 mLの丸底フラスコを十分に窒素置換した。例2-1と同様の方法で得た生成物 (3.6 g)とメタノール (7.1 g)を加えて、室温にてバブリングを行いながら、激しく攪拌した。丸底フラスコ出口は窒素シールを行った。

8時間後、冷却管に真空ポンプを設置して系内を減圧に保ち、過剰のメタノール、および反応副性を留去した。3時間後、室温で液体の生成物 (2.4 g)を得た。

生成物を分析した結果、例2で得た生成物中に存在するエステル結合の数に対して99.8%がメチルエステルに変換され、標記化合物が生成していることを確認した。生成物の平均分子量 (M_n)は2200であった。

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz、溶媒: R-113、基準: TMS) δ (ppm) : 3.95, 5.9~6.4。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz、溶媒: R-113、基準: CFCl_3) δ (ppm) : -78.3, -89.5, -90.0~-92.0, -135.0~-1

39. 0。

(例5) $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の製造例

例4-1の方法で得た $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{COOC}$
 H_3 (40.0 g、 q は前記と同じ意味を示す。)とR-225 (240 mL)とテ
トラヒドロフラン (200 mL)とを混ぜ、ボラン・テトラヒドロフラン錯体 (4
0 mL)を窒素気流下に加え、室温で一夜攪拌した。溶媒をエバポレーターで留去
し、残存物に2 mol/Lの塩酸を加えて、R-225で抽出し、抽出物を濃縮し
て粗生成物 (35.02 g)を得た。粗生成物をシリカゲルカラム (溶離液: R-
225/ヘキサフルオロイソプロピルアルコール)で精製し、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{C}$
 $\text{F}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (15.5 g)を得た。 ^{19}F NMRによって化合物
中に $-(\text{CF}_2\text{O})-$ 単位が実質的に含まれていないことを確認した。なお、GPC
を測定した結果、平均分子量 (M_n)は1241であった。生成物のNMRスペクト
ルを以下に示す。

^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒: R-113、基準: TMS) δ (ppm) :
3.94。

^{19}F -NMR (282.65 MHz、溶媒: R-113、基準: CFCl_3) δ (p
pm) : -80.1, -88.2。

(例6) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$
 CH_2OH の製造例

(例6-1) エチレンカーボネートを付加させた製造例

例5で得た $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (8.0 g、 q
は前記と同じ意味を示す。)、参考例2で得たR-419 (10 mL)、およびエ
チレンカーボネート (1.3 g)を丸底フラスコ (50 mL)に入れて攪拌した。
つぎに窒素雰囲気下でポタジウムフルオリド (0.8 g)を加え、フラスコ上部に
20°Cに冷却した還流装置を設置し、装置出口を窒素で置換した状態で150°Cに
加熱しながら、36時間攪拌して反応粗液を得た。該液をフィルター (孔径0.1
 μm 、PTFE製)を通して加圧濾過して、ろ別して得たろ液の溶媒をエバポレー
ターで留去すると、25°Cで液体の薄黄色化合物 (8.4 g)を得た。

該化合物を $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ で分析した結果、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の生成が確認された。生成物は2種以上の混合物であり、原料($\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$)中の水酸基の85%にエチレンカーボネートの付加反応がおこっていた。また $^{19}\text{F-NMR}$ によって、該化合物中に $-(\text{OCF}_2\text{O})-$ 単位が実質的に含まれていないことを確認した。なお該化合物のGPCを測定した結果、平均分子量(M_n)は1300であった。

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz、溶媒: R-113、基準: TMS) δ (ppm) : 4.31, 3.9, 3.76。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.65 MHz、溶媒: R-113、基準: CFCl_3) δ (ppm) : -77.0, -88.2。

(例6-2) エチレンオキシドの付加反応による例

窒素雰囲気下のオートクレーブ(100 mL)に例5と同様の方法で得た $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (10.0 g、 q は前記と同じ意味を示す。)、および t -ブタノール(8.2 g)を投入し、均一混合するまで攪拌した。オートクレーブには出口を窒素ガスで置換した20℃の還流管を設置した。つぎに t -ブトキシドカリウム(0.22 g)をオートクレーブに投入し、70℃に加熱して30分間攪拌した。さらに内温を70℃に保持して、エチレンオキシド(2.1 g)を2時間かけて滴下し、12時間攪拌した。オートクレーブを25℃に冷却し窒素ガスで置換してから、0.2 g/Lの塩酸(50 mL)を滴下すると2層分離液を得た。有機層を回収してR-225(50 mL)を加えた溶液を、蒸留水(500 mL)で2回洗浄し硫酸マグネシウムで脱水してから、エバポレーターで溶媒を留去すると、25℃で液体の薄黄色化合物(10.5 g)を得た。

該化合物を $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ で分析した結果、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の生成が確認された。生成物は2種以上の混合物であり、原料($\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$)中の水酸基の95%にエチレンオキシドの付加反応がおこっていた。また $^{19}\text{F-NMR}$ によって、該化合物中に $-(\text{OCF}_2\text{O})-$ 単位が実質的に含まれていないことを確認した。なお該化合物のGPCを測定した結果、平均分子量(M_n)は1300であった。

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz、溶媒: R-113、基準: TMS) δ (ppm) : 4.31, 3.9, 3.76。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.65 MHz、溶媒: R-113、基準: CFCl_3) δ (ppm) : -77.0, -88.2。

(例7) $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ の製造例

窒素雰囲気下の丸底フラスコ(250 mL)に例5と同様の方法で得た $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (10 g、 q は前記と同じ意味を示す。)、および2-メチル-2-プロパノール(5.0 g)を投入し、均一混合するまで攪拌した。丸底フラスコ出口に20°Cの出口を窒素ガスで置換した還流管を設置した。つぎに t -ブトキシドカリウム(0.22 g)をオートクレーブに投入し、70°Cに加熱して30分間攪拌した。さらに内温を70°Cに保持して、2,3-エポキシ-1-プロパノール(1.62 g)を2時間かけて滴下し、12時間攪拌した。丸底フラスコを25°Cに冷却し窒素ガスで置換してから、0.2 g/Lの塩酸(50 mL)を滴下して2層分離液を得た。該液の有機層を回収しR-225(50 mL)を加えた溶液を、蒸留水(500 mL)で2回洗浄し硫酸マグネシウムで脱水してから、エバポレーターで溶媒を留去すると、25°Cで液体の薄黄色化合物(9.7 g)を得た。

該化合物を $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ で分析した結果、 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ の生成が確認された。生成物は2種以上の混合物であり、原料($\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$)中の水酸基の90%に、2,3-エポキシ-1-プロパノールの付加反応がおこっていた。また $^{19}\text{F-NMR}$ によって、該化合物中に $-(\text{OCF}_2\text{O})-$ 単位が実質的に含まれていないことを確認した。該化合物のGPCを測定した結果、平均分子量(M_n)は1350であった。

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz、溶媒: R-113、基準: TMS) δ (ppm) : 3.45, 3.67, 4.67。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.65 MHz、溶媒: R-113、基準: CFCl_3) δ (ppm) : -77.1, -88.2。

(例8) $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ のコーティング例
例5で得た $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1 g) および
ペルフルオロ(ト-ブチル)アミン(9.9 g、トクヤマ社製、IL-263)をガ
ラス製フラスコ中に投入し2時間攪拌して無色透明な均一溶液を得た。該溶液をス
ピン速度700 rpmのアルミ板表面に20秒スピコートし、80℃で1時間加
熱処理した。アルミ板表面に厚さが0.05 μmの透明の膜が形成した。アルミ板
表面の摩擦係数は著しく低下していた。

(例9) $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の安定性試験例
窒素雰囲気(100 mL/min)下、10℃/minの割合で25℃から50
0℃まで昇温した際の、表記化合物(25 mg、qは前途同じ意味を示す。)の質
量減少を示差熱天秤上で測定した。質量減少プロフィールは一定であり、優れた安
定性を示した。

さらに、γ-アルミナ微粉(0.5 g、日揮化学社製、N-611N)を存在さ
せた場合の、表記化合物(25 mg)の安定性試験を行った。質量減少プロフィー
ルは一定であり、優れた安定性を示した。

比較例として公知のペルフルオロポリエーテル(アウジモント社製、フォンブリ
ンZ DiOL 4000)を用いて、同様の方法で安定性試験を行った結果、該エ
ーテルはγ-アルミナが存在すると250℃で全量が一瞬に分解し、低分子量化合
物となって気化した。

(例10) R-215caの製造例(参考例1)

活性炭触媒(250 mL、灰分含有量1.2質量%、武田薬品工業社製、白鷺C
2X)を充填したU字型反応管(内径2.54 cm、長さ600 cm、インコネル
600製)を油浴内に浸漬し、油浴を200℃に保持した。反応管の出口には水ト
ラップを設置した。該反応管に窒素ガスを100 mL/min、および塩素ガスを
600 mL/minで6時間供給し、活性炭上の不必要な官能基を除去した。つぎ
に油浴を250℃にし、ガス化させたR-225cbを240 mL/min、およ
び塩素ガスを360 mL/minで該反応管に供給して接触反応し、水トラップを

通り酸分が除去された反応ガスを得た。該ガスの組成をF I Dガスクロマトグラフィーで分析した結果、99.9モル%のR-215caの生成を確認した。R-225cbの転化率は97%であった。

(例11) R-419の製造例(参考例2)

活性炭触媒(250mL、灰分含有量1.2質量%、武田薬品工業社製、白鷺C2X)を充填したU字型反応管(内径2.54cm、長さ600cm、インコネル600製)を油浴内に浸漬し、油浴を200℃に保持した。酸分および過剰の塩素を除去するために、該反応管にはKOHを溶解したアルカリ性の水トラップ、および-78℃に冷却したガラストラップを設置した。該反応管に窒素ガスを100mL/min、および塩素ガスを600mL/minで6時間供給し、活性炭上の不必要な官能基を除去した。

つぎに油浴を250℃にし、R-225cbを120g/h、および塩素ガスを360mL/minで該反応管を20時間に供給して接触反応させた結果、水トラップには水層と有機層に2層分離した液が、ガラストラップには有機層からなる液が捕集された。

水トラップの有機層、およびガラストラップの有機層を回収してあわせることによって、反応粗液(2660g)を得た。該反応粗液をF I Dガスクロマトグラフィーで分析した結果、90モル%のR-215caの生成を確認した。R-225cbの転化率は97%であった。該反応粗液を蒸留精製して、R-215ca(2530g)を得た。

続いてオートクレーブ(内容積2L、ハステロイC製)に、AlCl₃(20g)を加え脱気してから、R-215ca(2500g)を加え、オートクレーブを65℃に加熱した。温度を65℃、圧力を0.8MPa(ゲージ圧)に保持しながらテトラフルオロエチレン(以下、TFE)を連続的に供給して反応を行った。TFEを870g(8.7モル)加えて供給を停止し、さらに1時間攪拌を続けてから反応を終了した。反応液を25℃まで冷却した後に、反応液から触媒をろ別して反応粗液(3250g)を得た。該反応粗液の組成をF I Dガスクロマトグラフおよび¹⁹F-NMRを用いて分析した結果、R-215caの反応率は90%であり、R-419の選択率は53%であることを確認した。該反応粗液を蒸留した結果、

99.9モル%のR-419 (1330g)を得た。

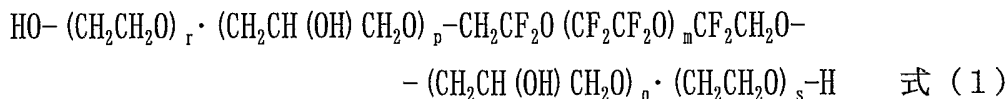
^{19}F -NMR (282.65MHz、溶媒：R-113、基準： CFCl_3) δ (ppm) : -61.6, -76.1, -105.4, -112.3。

<産業上の利用可能性>

本発明が提供するペルフルオロポリエーテル誘導体は、潤滑油またはコーティング材として有用な化合物である。たとえば、磁気ディスク用の潤滑剤として有用である。また、表面処理剤として有用であり、低屈折率性、耐熱性、潤滑性、接着性、防眩性、防湿性、防汚性、撥水撥油性、耐薬品性、耐摩耗性、および耐静電気性等の機能を基材表面に付与する。またこれらの性質を有する薄膜を提供する。

請求の範囲

1. 下式(1)で表される化合物。

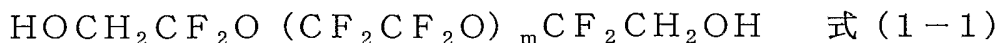


ただし、 m は $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})-$ 単位の数を示し3~200の整数、 r および s はそれぞれ独立に $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位の数を示し0~100の整数、 p および q はそれぞれ独立に $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位の数を示し0~100の整数である。 r および p がそれぞれ独立に1以上の整数である場合、または、 q および s がそれぞれ独立に1以上の整数である場合、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位と $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位の並び方は特に限定されない。また、 r および p の一方が2以上の整数であり他方が1以上の整数である場合、または、 q および s の一方が2以上の整数であり他方が1以上の整数である場合、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位と $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位の並び方は、ブロック状であってもランダム状であってもよい。

2. r および s がそれぞれ独立に1~100の整数である、または p および q がそれぞれ独立に1~100の整数である請求項1に記載の化合物。

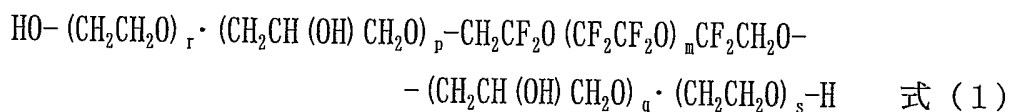
3. r および s が1でありかつ p および q が0である、または p および q が1であり r および s が0である請求項1または2に記載の化合物。

4. 下式(1-1)で表される化合物(ただし、 m は $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})-$ 単位の数を示し、3~200の整数である。)である請求項1に記載の化合物。



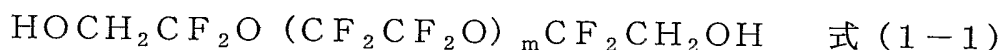
5. m が3~100の整数である請求項1~4のいずれかに記載の化合物。

6. 下式(1)で表される化合物の2種以上からなるペルフルオロポリエーテル誘導体組成物。



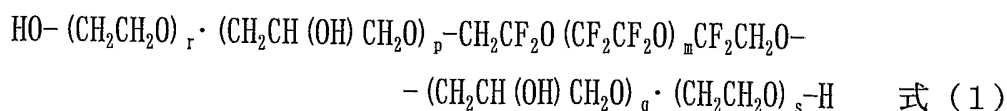
ただし、 m は $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})-$ 単位の数を示し $3 \sim 200$ の整数、 r および s はそれぞれ独立に $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位の数を示し $0 \sim 100$ の整数、 p および q はそれぞれ独立に $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位の数を示し $0 \sim 100$ の整数である。 r および p がそれぞれ独立に 1 以上の整数である場合、または、 q および s がそれぞれ独立に 1 以上の整数である場合、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位と $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位の並び方は特に限定されない。また、 r および p の一方が 2 以上の整数であり他方が 1 以上の整数である場合、または、 q および s の一方が 2 以上の整数であり他方が 1 以上の整数である場合、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位と $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位の並び方は、ブロック状であってもランダム状であってもよい。

7. 式(1)で表される化合物の2種以上が下式(1-1)で表される化合物の2種以上である請求項6に記載のペルフルオロポリエーテル誘導体組成物(ただし、 m は $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})-$ 単位の数を示し、 $3 \sim 200$ の整数である。)



8. m が $3 \sim 100$ の整数である請求項6または7に記載のペルフルオロポリエーテル誘導体組成物。

9. 下式(1)で表される化合物および有機溶媒を含む溶液組成物。



ただし、 m は $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})-$ 単位の数を示し $3 \sim 200$ の整数、 r および s はそれぞれ独立に $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位の数を示し $0 \sim 100$ の整数、 p および q はそれぞれ独立に $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位の数を示し $0 \sim 100$ の整数である。 r および p がそれぞれ独立に 1 以上の整数である場合、または、 q および s がそれぞれ独立に 1 以上の整数である場合、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 単位と $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位の並び方は特に限定されない。また、 r

および p の一方が 2 以上の整数であり他方が 1 以上の整数である場合、または、 q および s の一方が 2 以上の整数であり他方が 1 以上の整数である場合、 $-(\text{CH}_2\text{C}\text{H}_2\text{O})-$ 単位と $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})-$ 単位の並び方は、ブロック状であってもランダム状であってもよい。

10. 溶液組成物中の式 (1) で表される化合物の濃度が 0.01 ~ 50 質量%である請求項 9 に記載の溶液組成物。

11. 有機溶媒が含フッ素有機溶媒を必須とする請求項 9 または 10 に記載の溶液組成物。

12. 請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載の溶液組成物からなる表面処理剤。

13. 請求項 12 に記載の表面処理剤を基材表面に塗布し、つぎに乾燥してなる処理基材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/13313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G65/332, C08G65/337, C07C43/13, C10M105/54, C10M107/38, C09D171/00, C09K3/00

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)
Int.Cl⁷ C08G65/00-65/48, C07C43/13

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS on line (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5266650 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 30 November, 1993 (30.11.93), Claims; examples 1 to 7 & WO 92/12199 A1 & EP 566692 B1 & JP 3270469 B2	1, 4, 6-8
X	US 2002/0090515 A1 (3M Innovative Properties Co.), 11 July, 2002 (11.07.02), Claims; Par. No. [0035]; examples 25, 26 & WO 02/68353 A1	1, 4, 6-13
X	US 6132860 A (3M Innovative Properties Co.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims; example 4 (Family: none)	1, 4, 9-11

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

* Special categories of cited documents:	"I" 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 document 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 09 December, 2003 (09.12.03)	Date of mailing of the international search report 24 December, 2003 (24.12.03)
---	--


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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13313

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 50-104299 A (Montedison S.p.A.), 18 August, 1975 (18.08.75), Full text & DE 2502505 A & US 3976603 A	1-13
A	JP 07-018083 A (Ausimont S.p.A.), 20 January, 1995 (20.01.95), Full text & US 5508380 A & IT 1264139 B & EP 621298 B1	1-13
A	JP 2000-169481 A (Toray Industries, Inc.), 20 June, 2000 (20.06.00), Full text (Family: none)	1-13
A	US 4085137 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 18 April, 1978 (18.04.78), Full text (Family: none)	1-13

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl⁷ C08G65/332, C08G65/337, C07C43/13, C10M105/54, C10M107/38, C09D171/00, C09K3/00</p>		
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl⁷ C08G65/00-65/48, C07C43/13</p>		
<p>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</p>		
<p>国際調査で使用了た電子データベース (データベースの名称、調査に使用了た用語)</p> <p>CAS on line (STN)</p>		
<p>C. 関連すると認められる文献</p>		
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	US 5266650 A (Minnesota Mining and Manufacturing Company) 1993.11.30, 特許請求の範囲及びExample1-7 & WO 92/12199 A1 & EP 566692 B1 & JP 3270469 B2	1, 4, 6-8
X	US 2002/0090515 A1 (3M Innovative Properties Company) 2002.07.11, 特許請求の範囲及び段落番号 [0035], Example25, 2 6 & WO 02/68353 A1	1, 4, 6-13
X	US 6132860 A (3M Innovative Properties Company) 2000.10.17, 特許請求の範囲及びExample4 (ファミリーなし)	1, 4, 9-11
<p><input checked="" 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。</p>		
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>		
国際調査を完了した日	09.12.03	国際調査報告の発送日
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>吉澤 英一</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3455</p>
		<p>4 J 3346</p> 

C (続き) . 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
A	JP 50-104299 A (モンテヂソン・エス・パイ・エイ) 1975. 08. 18, 全文 & DE 2502505 A & US 3976603 A	1-13
A	JP 07-018083 A (アウシumont、ソチエタ、ペル、アツィオーニ) 1995. 01. 20, 全文 & US 5508380 A & IT 1264139 B & EP 621298 B1	1-13
A	JP 2000-169481 A (東レ株式会社) 2000. 06. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	US 4085137 A (Minnesota Mining and Manufacturing Company) 1978. 04. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-13