(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119233962 A
(43)申请公布日 2024.12.31

(21)申请号 202480002349.0
(22)申请日 2024.04.16
(30)优先权数据
2023-074982 2023.04.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2024/015070 2024.04.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/225107 JA 2024.10.31
(71)申请人 株式会社力森诺科
地址 日本
(72)发明人 丹治优 嵯峨康平
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 田欣 段承恩
(51)Int.Cl.
C07C 43/11(2006.01)
C07C 43/13(2006.01)
C07C 43/178(2006.01)
C07C 233/18(2006.01)
C07C 255/13(2006.01)
C08G 65/331(2006.01)
C10M 105/54(2006.01)
C10M 105/56(2006.01)
C10M 105/58(2006.01)
C10M 107/38(2006.01)
C10M 107/44(2006.01)
G11B 5/725(2006.01)
G11B 5/84(2006.01)
C10N 40/18(2006.01)

权利要求书4页 说明书73页 附图1页

(54)发明名称

含氟醚化合物、磁记录介质用润滑剂和磁记录介质

(57)摘要

本发明提供下述式表示的含氟醚化合物。R^1-CH_2-R^2[-CH_2-R^3-CH_2-R^2]$_x$-CH_2-R^4(x为1～2,R^2为全氟聚醚链,R^3为具有1～4个极性基团的2价连接基团。R^1及R^4为具有1～4个极性基团且碳原子数为1～50的端基。R^1及R^4中的至少之一为-O-X-CH(OH)-CH_2OH(X为可以包含1～2个极性基团和1～3个醚氧原子中的至少一个的碳原子数为2～30的2价有机基团。X包含至少一个与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子))。

CN 119233962 A

1.一种含氟醚化合物,其特征在于,由下述式(1)表示:

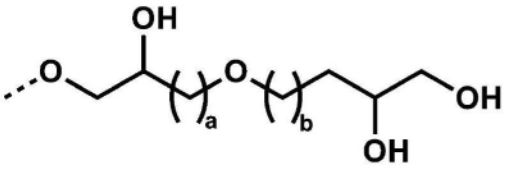
R^1-CH_2-R^2[-CH_2-R^3-CH_2-R^2]$_x$-CH_2-R^4(1)

式(1)中,x表示1～2的整数;R^2为全氟聚醚链;(x+1)个R^2可以部分或全部相同,也可以各自不同;R^3为具有1～4个极性基团的2价连接基团;x为2时,2个R^3可以相同,也可以各自不同;R^1和R^4为具有1～4个极性基团且碳原子数为1～50的端基;R^1和R^4可以相同,也可以各自不同;R^1和R^4中的至少之一为下述式(2)表示的端基;

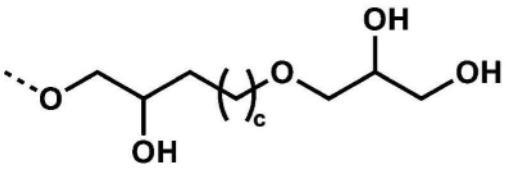
-O-X-CH(OH)-CH_2OH(2)

式(2)中,X为可以包含1～2个极性基团和1～3个醚氧原子中的至少一个的碳原子数为2～30的2价有机基团,X包含至少一个与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子。

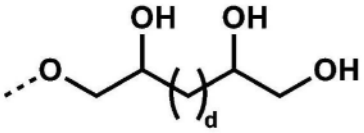
2.根据权利要求1所述的含氟醚化合物,所述式(2)表示的端基为下述式(2-1)～(2-7)中的任意一种:



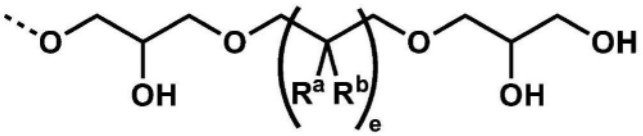
(2－1)



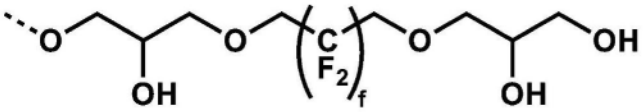
(2－2)



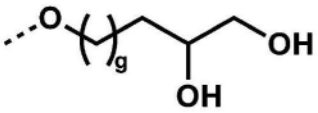
(2－3)



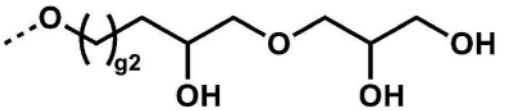
(2－4)



(2－5)



(2－6)



(2－7)

式(2-1)中,a表示1～8的整数,b表示1～7的整数;

式(2-2)中,c表示1～7的整数;

式(2-3)中,d表示1～6的整数;

式(2-4)中,e表示1～6的整数,e个R^a和R^b各自独立地表示氢原子或甲基;

式(2-5)中,f表示1～6的整数;

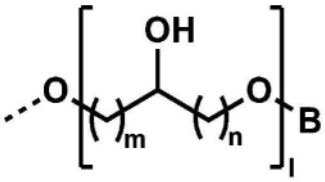
式(2-6)中,g表示1～6的整数;

式(2-7)中,g2表示1～6的整数。

3.根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物,所述式(1)中的R^1和R^4各自独立地为所述式(2)表示的端基。

4.根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物,所述式(1)中的R^1和R^4相同。

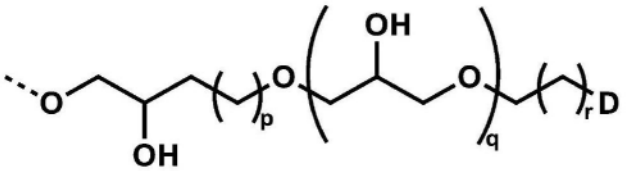
5.根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物,所述式(1)中的R^1和R^4中的一方为上述式(2)表示的端基,另一方为下述式(3)表示且不属于式(2)的端基;



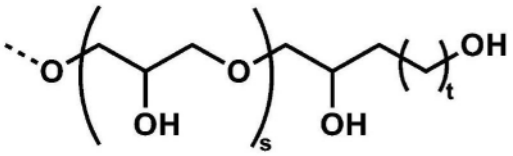
(3)

式(3)中,l表示1～3的整数;l个m各自独立地表示1～6的整数;l个n各自独立地表示1～6的整数;在一个重复单元中,m和n中的至少之一为1;B表示可以仅具有一个极性基团的烷基、包含碳-碳不饱和键的有机基团、或氢原子。

6.根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物,所述式(1)中的R^1和R^4中的一方为上述式(2)表示的端基,另一方为下述式(3-1)或(3-2)表示的端基;



(3－1)



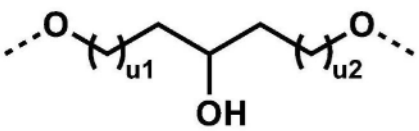
(3－2)

式(3-1)中,p表示0～3的整数;q表示0～2的整数;r表示0～5的整数;p和r的合计值为1～5;D表示极性基团、乙烯基、乙炔基、或可以具有取代基的芳基;

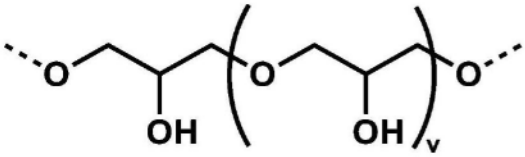
式(3-2)中,s表示0～2的整数,t表示1～5的整数。

7.根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物,所述式(1)中的x个R^3各自独立地为2价连接基团,所述2价连接基团具有1～3个羟基、在与相邻的亚甲基键合的两个端部具有氧原子、碳原子数为3～50。

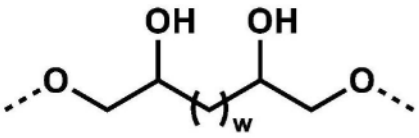
8.根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物,所述式(1)中的x个R^3各自独立地为选自下述式(4-1)～(4-6)表示的连接基团中的任一种:



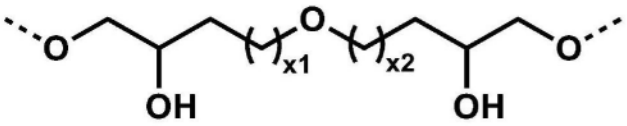
（4－1）



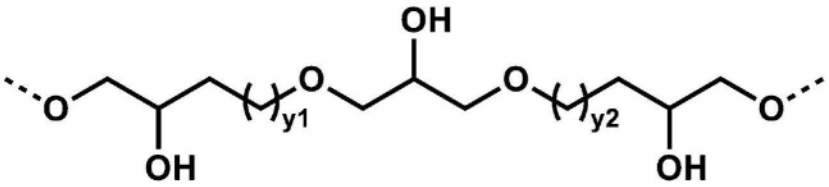
（4－2）



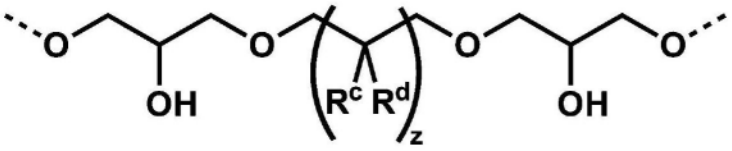
（4－3）



（4－4）



（4－5）



（4－6）

式(4-1)中,u1表示0～6的整数,u2表示0～6的整数;其中,u1和u2中的至少之一为0;式(4-1)的左侧末端的氧原子与式(1)中的R^1侧的亚甲基键合,右侧末端的氧原子与式(1)中的R^4侧的亚甲基键合;

式(4-2)中,v表示1～2的整数,式(4-2)的左侧末端的氧原子与式(1)中的R^1侧的亚甲基键合,右侧末端的氧原子与式(1)中的R^4侧的亚甲基键合;

式(4-3)中,w表示0～6的整数,式(4-3)的左侧末端的氧原子与式(1)中的R^1侧的亚甲基键合,右侧末端的氧原子与式(1)中的R^4侧的亚甲基键合;

式(4-4)中,x1表示0～5的整数,x2表示0～5的整数,其中,x1、x2中的至少之一为1～5的整数;式(4-4)的左侧末端的氧原子与式(1)中的R^1侧的亚甲基键合,右侧末端的氧原子与式(1)中的R^4侧的亚甲基键合;

式(4-5)中,y1表示1～5的整数,y2表示1～5的整数;式(4-5)的左侧末端的氧原子与式(1)中的R^1侧的亚甲基键合,右侧末端的氧原子与式(1)中的R^4侧的亚甲基键合;

式(4-6)中,z表示1～6的整数,z个R^c和R^d各自独立地表示氢原子、氟原子或甲基;式(4-6)的左侧末端的氧原子与式(1)中的R^1侧的亚甲基键合,右侧末端的氧原子与式(1)中的R^4侧的亚甲基键合。

9.根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物,所述式(1)中的R^1具有的极性基团、R^4具有的极性基团和x个R^3具有的极性基团的合计数为6～12。

10.根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物,所述式(1)中的(x+1)个R^2各自独立地为下述式(5)表示的全氟聚醚链:

$$-(CF_2)_{w1}-O-(CF_2O)_{w2}-(CF_2CF_2O)_{w3}-(CF_2CF_2CF_2O)_{w4}-(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{w5}-(CF_2)_{w6}- \quad (5)$$

式(5)中,w2、w3、w4、w5表示平均聚合度,各自独立地表示0～20,其中,w2、w3、w4、w5不全部同时为0;w1、w6是表示CF_2的数量的平均值,各自独立地表示1～3;式(5)中的重复单元(CF_2O)、(CF_2CF_2O)、$(CF_2CF_2CF_2O)$、$(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$的排列顺序没有特别限制。

11.根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物,所述式(1)中的(x+1)个R^2各自独立地为选自下述式(5-1)～(5-4)表示的全氟聚醚链中的任一种:

$$-CF_2-(OCF_2CF_2)_h-(OCF_2)_i-OCF_2- \quad (5-1)$$

式(5-1)中,h和i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20;

$$-CF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2)_j-OCF_2CF_2- \quad (5-2)$$

式(5-2)中,j表示平均聚合度,表示1～15;

$$-CF_2CF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_k-OCF_2CF_2CF_2- \quad (5-3)$$

式(5-3)中,k表示平均聚合度,表示1～10;

$$-(CF_2)_{w7}-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{w8}-(CF_2CF_2O)_{w9}-(CF_2)_{w10}- \quad (5-4)$$

式(5-4)中,w8、w9表示平均聚合度,各自独立地表示1～20;w7、w10为表示CF_2的数量的平均值,各自独立地表示1～2。

12.根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物,其数均分子量在500～10000的范围内。

13.一种磁记录介质用润滑剂,其特征在于,包含权利要求1或2所述的含氟醚化合物。

14.一种磁记录介质,是在基板上至少依次设置有磁性层、保护层和润滑层的磁记录介质,其中,所述润滑层包含权利要求1或2所述的含氟醚化合物。

15.根据权利要求14所述的磁记录介质,所述润滑层的平均膜厚为0.5nm～2.0nm。

含氟醚化合物、磁记录介质用润滑剂和磁记录介质

技术领域

[0001] 本发明涉及含氟醚化合物、磁记录介质用润滑剂和磁记录介质。

[0002] 本申请基于2023年4月28日在日本申请的日本特愿2023-074982号主张优先权,并将其内容援引于此。

背景技术

[0003] 为了提高磁记录再生装置的记录密度,正在开发适于高记录密度的磁记录介质。

[0004] 以往,作为磁记录介质,有在基板上形成记录层、在记录层上形成由碳等构成的保护层的磁记录介质。保护层保护记录于记录层的信息的同时,提高磁头的滑动性。但是,仅在记录层上设置保护层,不能使磁记录介质获得充足的耐久性。因此,一般来说会在保护层的表面涂布润滑剂而形成润滑层。

[0005] 作为形成磁记录介质的润滑层时使用的润滑剂,例如已提出了含有以下化合物的润滑剂,该化合物是在具有含-CF_2-的重复结构的氟类聚合物的末端,具有羟基、氨基等极性基团的化合物。

[0006] 例如,专利文献1和专利文献2中公开了一种含氟醚化合物,其具有借助在甘油结构(-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-)的两端键合了亚甲基(-CH_2-)所形成的2价连接基团,键合了2个全氟聚醚链的骨架,且在其两个末端借助亚甲基键合了具有极性基团的端基。

[0007] 专利文献3和专利文献4中公开了一种含氟醚化合物,其包含亚甲基和亚甲基的一个氢原子被羟基取代后的基团(-CH(OH)-),具有借助含2个羟基的2价连接基团键合了2个全氟聚醚链的骨架,且在其两个末端借助亚甲基键合了作为含极性基团的有机基团的端基。

[0008] 专利文献5中公开了一种含氟醚化合物,其具有3个全氟聚醚链借助甘油结构与亚甲基键合而形成的骨架,且在其两侧借助亚甲基分别键合了含极性基团的端基。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:美国专利第10540997号说明书(B)

[0012] 专利文献2:国际公开第2021/251335号(A)。

[0013] 专利文献3:日本专利第5743438号公报(B)

[0014] 专利文献4:日本专利第6804981号公报(B)

[0015] 专利文献5:国际公开第2022/215726号(A)。

发明内容

[0016] 发明所要解决的问题

[0017] 面对磁记录再生装置的大容量化,正在开发适于高记录密度的磁记录介质。近年来,为了提高磁记录介质的记录密度,需要进一步缩短磁头与磁记录介质的磁性层的距离,降低磁间距(上浮高度)。因此,需要使磁记录介质中的润滑层的厚度更薄。

[0018] 但是,一般来说如果减小润滑层的厚度,则存在磁记录介质的耐腐蚀性降低的倾向。此外,如果减小磁头的上浮量,则有时会发生润滑层中的含氟醚化合物附着于磁头的粘着(ピックアップ)情况。

[0019] 本发明是鉴于上述情况而完成的,目的在于提供可以形成具有优异的耐腐蚀性、并且可以抑制粘着的润滑层、适合用作磁记录介质用润滑剂的材料的含氟醚化合物。

[0020] 此外,本发明的目的还在于提供包含本发明的含氟醚化合物、可以形成耐腐蚀性良好、并且粘着抑制效果好的润滑层的磁记录介质用润滑剂。

[0021] 此外,本发明的目的还在于提供具有包含本发明的含氟醚化合物的润滑层、耐腐蚀性良好、粘着抑制效果好的磁记录介质。

[0022] 用于解决问题的手段

[0023] 本发明包括以下方案。

[0024] [1]一种含氟醚化合物,其特征在于,由下述式(1)表示。

[0025] $R^1\text{-}CH_2\text{-}R^2[\text{-}CH_2\text{-}R^3\text{-}CH_2\text{-}R^2]_x\text{-}CH_2\text{-}R^4$ (1)

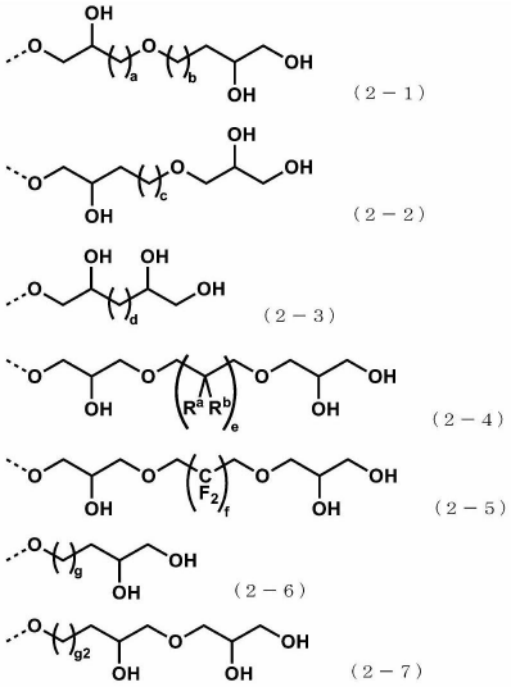
[0026] 式(1)中,x表示1~2的整数;R^2为全氟聚醚链;(x+1)个R^2可以部分或全部相同,也可以各自不同;R^3为具有1~4个极性基团的2价连接基团;x为2时,2个R^3可以相同,也可以各自不同;R^1和R^4为具有1~4个极性基团且碳原子数为1~50的端基;R^1和R^4可以相同,也可以各自不同;R^1和R^4中的至少之一为下述式(2)表示的端基。

[0027] $\text{-O-X-CH(OH)-}CH_2OH$ (2)

[0028] 式(2)中,X为可以包含1~2个极性基团和1~3个醚氧原子中的至少一个的碳原子数为2~30的2价有机基团,X包含至少一个与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子。

[0029] [2]根据[1]所述的含氟醚化合物,所述式(2)表示的端基为下述式(2-1)~(2-7)中的任意一种。

[0030]



[0031] 式(2-1)中,a表示1~8的整数,b表示1~7的整数。

[0032] 式(2-2)中,c表示1~7的整数。

[0033] 式(2-3)中,d表示1～6的整数。

[0034] 式(2-4)中,e表示1～6的整数,e个R^a和R^b各自独立地表示氢原子或甲基。

[0035] 式(2-5)中,f表示1～6的整数。

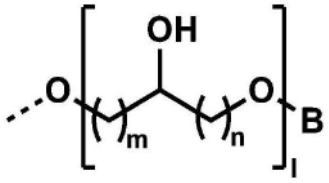
[0036] 式(2-6)中,g表示1～6的整数。

[0037] 式(2-7)中,g2表示1～6的整数。

[0038] [3]根据[1]或[2]所述的含氟醚化合物,所述式(1)中的R^1和R^4各自独立地为所述式(2)表示的端基。

[0039] [4]根据[1]～[3]中任一项所述的含氟醚化合物,所述式(1)中的R^1和R^4相同。

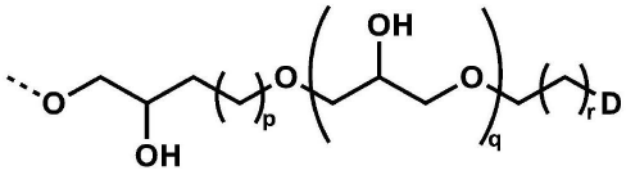
[0040] [5]根据[1]或[2]所述的含氟醚化合物,所述式(1)中的R^1和R^4中的一方为上述式(2)表示的端基,另一方为下述式(3)表示且不属于式(2)的端基。

[0041] 

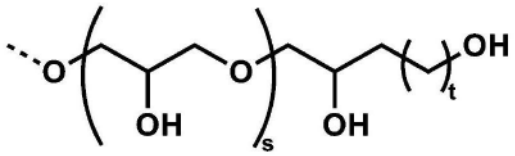
(3)

[0042] 式(3)中,l表示1～3的整数;l个m各自独立地表示1～6的整数;l个n各自独立地表示1～6的整数;在一个重复单元中,m和n中的至少之一为1;B表示可以仅具有一个极性基团的烷基、包含碳-碳不饱和键的有机基团、或氢原子。

[0043] [6]根据[1]、[2]或[5]所述的含氟醚化合物,所述式(1)中的R^1和R^4中的一方为上述式(2)表示的端基,另一方为下述式(3-1)或(3-2)表示的端基。

[0044] 

(3－1)



(3－2)

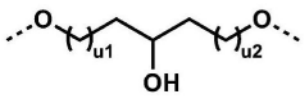
[0045] 式(3-1)中,p表示0～3的整数;q表示0～2的整数;r表示0～5的整数;p和r的合计值为1～5;D表示极性基团、乙烯基、乙炔基、或可以具有取代基的芳基。

[0046] 式(3-2)中,s表示0～2的整数,t表示1～5的整数。

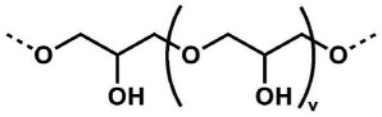
[0047] [7]根据[1]～[6]中任一项所述的含氟醚化合物,所述式(1)中的x个R^3各自独立地为2价连接基团,所述2价连接基团具有1～3个羟基、在与相邻的亚甲基键合的两个端部具有氧原子、碳原子数为3～50。

[0048] [8]根据[1]～[7]中任一项所述的含氟醚化合物,所述式(1)中的x个R^3各自独立地为选自下述式(4-1)～(4-6)表示的连接基团中的任意一种。

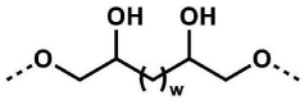
[0049]



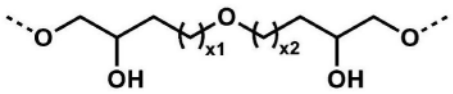
（4－1）



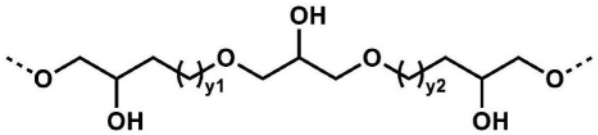
（4－2）



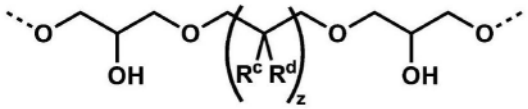
（4－3）



（4－4）



（4－5）



（4－6）

[0050] 式(4-1)中,u1表示0～6的整数,u2表示0～6的整数;其中,u1和u2中的至少之一为0;式(4-1)的左侧末端的氧原子与式(1)中的R^1侧的亚甲基键合,右侧末端的氧原子与式(1)中的R^4侧的亚甲基键合。

[0051] 式(4-2)中,v表示1～2的整数,式(4-2)的左侧末端的氧原子与式(1)中的R^1侧的亚甲基键合,右侧末端的氧原子与式(1)中的R^4侧的亚甲基键合。

[0052] 式(4-3)中,w表示0～6的整数,式(4-3)的左侧末端的氧原子与式(1)中的R^1侧的亚甲基键合,右侧末端的氧原子与式(1)中的R^4侧的亚甲基键合。

[0053] 式(4-4)中,x1表示0～5的整数,x2表示0～5的整数;其中,x1、x2中的至少之一为1～5的整数;式(4-4)的左侧末端的氧原子与式(1)中的R^1侧的亚甲基键合,右侧末端的氧原子与式(1)中的R^4侧的亚甲基键合。

[0054] 式(4-5)中,y1表示1～5的整数,y2表示1～5的整数;式(4-5)的左侧末端的氧原子与式(1)中的R^1侧的亚甲基键合,右侧末端的氧原子与式(1)中的R^4侧的亚甲基键合。

[0055] 式(4-6)中,z表示1～6的整数,z个R^c和R^d各自独立地表示氢原子、氟原子或甲基;式(4-6)的左侧末端的氧原子与式(1)中的R^1侧的亚甲基键合,右侧末端的氧原子与式(1)中的R^4侧的亚甲基键合。

[0056] [9]根据[1]～[8]中任一项所述的含氟醚化合物,所述式(1)中的R^1具有的极性基团、R^4具有的极性基团和x个R^3具有的极性基团的合计数为6～12。

[0057] [10]根据[1]～[9]中任一项所述的含氟醚化合物,所述式(1)中的(x+1)个R^2各自独立地为下述式(5)表示的全氟聚醚链。

[0058] $-(CF_2)_{w1}-O-(CF_2O)_{w2}-(CF_2CF_2O)_{w3}-(CF_2CF_2CF_2O)_{w4}-(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{w5}-(CF_2)_{w6}-$ (5)

[0059] 式(5)中,w2、w3、w4、w5表示平均聚合度,各自独立地表示0～20;其中,w2、w3、w4、w5不全部同时为0;w1、w6是表示CF_2的数量的平均值,各自独立地表示1～3;式(5)中的重复单元(CF_2O)、(CF_2CF_2O)、$(CF_2CF_2CF_2O)$、$(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$的排列顺序没有特别限制。

[0060] [11]根据[1]～[10]中任一项所述的含氟醚化合物,所述式(1)中的(x+1)个R^2各自独立地为选自下述式(5-1)～(5-4)表示的全氟聚醚链中的任意一种。

[0061] $-CF_2-(OCF_2CF_2)_h-(OCF_2)_i-OCF_2-$ (5-1)

[0062] 式(5-1)中,h和i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20;

[0063] $-CF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2)_j-OCF_2CF_2-$ (5-2)

[0064] 式(5-2)中,j表示平均聚合度,表示1～15;

[0065] $-CF_2CF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_k-OCF_2CF_2CF_2-$ (5-3)

[0066] 式(5-3)中,k表示平均聚合度,表示1～10;

[0067] $-(CF_2)_{w7}-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{w8}-(CF_2CF_2O)_{w9}-(CF_2)_{w10}-$ (5-4)

[0068] 式(5-4)中,w8、w9表示平均聚合度,各自独立地表示1～20;w7、w10为表示CF_2的数量的平均值,各自独立地表示1～2。

[0069] [12]根据[1]～[11]中任一项所述的含氟醚化合物,其数均分子量在500～10000的范围内。

[0070] [13]一种磁记录介质用润滑剂,其特征在于,包含[1]～[12]中任一项所述的含氟醚化合物。

[0071] [14]一种磁记录介质,是在基板上至少依次设置有磁性层、保护层和润滑层的磁记录介质,其中,所述润滑层包含[1]～[12]中任一项所述的含氟醚化合物。

[0072] [15]根据[14]所述的磁记录介质,所述润滑层的平均膜厚为0.5nm～2.0nm。

[0073] 发明效果

[0074] 本发明的含氟醚化合物,由于是上述式(1)表示的化合物,因此适合作为磁记录介质用润滑剂的材料。

[0075] 本发明的磁记录介质用润滑剂,由于包含本发明的含氟醚化合物,因此可以形成耐腐蚀性良好、粘着抑制效果好的润滑层。

[0076] 本发明的磁记录介质,具有包含本发明的含氟醚化合物的润滑层。因此,本发明的磁记录介质的耐腐蚀性良好,粘着抑制效果好,可靠性和耐久性优异。此外,由于本发明的磁记录介质具有耐腐蚀性良好、粘着得到抑制的润滑层,因此可以减小润滑层的厚度,可以更进一步减小磁头的上浮量。

附图说明

[0077] 图1是显示本发明的磁记录介质的一个实施方式的截面示意图。

具体实施方式

[0078] 本发明人为了解决上述问题,如下所示进行了深入研究。

[0079] 以往,涂布于保护层表面的磁记录介质用润滑剂(以下,有时简称为“润滑剂”)的材料,优选使用具有羟基等极性基团的含氟醚化合物。

[0080] 作为具有极性基团的含氟醚化合物,有在链状结构的末端配置了具有多个极性基团的端基的含氟醚化合物。此外,作为含氟醚化合物,有具有多个全氟聚醚链、在相邻的全氟聚醚链间配置了具有极性基团的连接基团的含氟醚化合物。

[0081] 然而,在使用具有极性基团的以往的含氟醚化合物在保护层上形成厚度薄的润滑

层时,如以下所示难以实现耐腐蚀性良好、并且粘着抑制效果好的润滑层。

[0082] 即,含氟醚化合物中的极性基团与保护层上的活性点结合,使润滑层对保护层的密合性提高。如果润滑层对保护层的密合性不足,则润滑层对保护层的被覆状态变得不充分,导致腐蚀的水变得容易进入保护层,得不到充足的耐腐蚀性。另外,如果润滑层对保护层的密合性不足,则从保护层浮起的润滑层有时会与磁头碰撞而发生粘着。

[0083] 此外,含氟醚化合物中的极性基团不仅与保护层上的活性点结合而参与与保护层的相互作用,还参与分子内和分子间的相互作用。如果参与含氟醚化合物分子间彼此的相互作用的极性基团不足,则润滑层中的含氟醚化合物容易从保护层上移动到磁头,容易发生粘着。

[0084] 因此,含氟醚化合物需要包含充足的参与与保护层的相互作用的极性基团和参与分子间的相互作用的极性基团,以使得可以形成耐腐蚀性良好、抑制了粘着的润滑层。但是,如果增加含氟醚化合物中的极性基团的数量,则包含其的润滑层的疏水性降低,因此得不到充足的耐腐蚀性。

[0085] 因此,本发明人着眼于含氟醚化合物所含的极性基团的极性强度和极性基团的相互作用反复进行了深入研究。结果认识到只要使含氟醚化合物中的极性基团的至少一部分为配置在全氟聚醚链的末端的1,2-二醇结构的羟基即可。在该情况下,如以下所示,可以抑制由1,2-二醇结构中所含的羟基引起的疏水性降低,并且可以确保能够与保护层相互作用的羟基和能够参与分子间相互作用的羟基。

[0086] 1,2-二醇结构(-CH(OH)-CH_2OH),由于羟基所键合的碳原子相互键合,因此羟基间的距离近,容易引起羟基彼此的立体排斥和静电排斥。由此,1,2-二醇结构中所含的2个羟基相对于1,2-二醇结构所键合的碳原子变成反向的构象。因此,由1,2-二醇结构所含的2个羟基产生的偶极矩相互抵消,可抑制含氟醚化合物分子整体的极性上升。

[0087] 另外,保护层上的活性点彼此的距离与1,2-二醇结构中所含的羟基彼此的距离相比足够大。而且,1,2-二醇结构中所含的2个羟基相对于1,2-二醇结构所键合的碳原子成为反向的构象。因此,1,2-二醇结构中所含的2个羟基不会形成同时接近保护层的方向,2个羟基中,能够与保护层上的活性点相互作用的羟基仅为1个。因此,2个羟基中的另一个羟基能够参与含氟醚化合物彼此的分子间相互作用。

[0088] 需要说明的是,以往,关于润滑剂中使用的含氟醚化合物的结构,为了提高与保护层的密合性,研究的是要形成使化合物中尽可能多的极性基团容易与保护层上的活性点相互作用的配置。因此,通过使羟基所键合的碳原子彼此键合,存在着可避免相邻羟基的朝向在保护层上变成相反朝向构象的结构的倾向。

[0089] 但是,本发明人通过特意使含氟醚化合物中部分极性基团为1,2-二醇结构的羟基,确保了能够参与含氟醚化合物彼此的分子间相互作用的极性基团。在此基础上认为只要根据需要调整能够与保护层上的活性点相互作用的极性基团的数量即可。

[0090] 进而,对于在全氟聚醚链的一个或两个末端配置有1,2-二醇结构的含氟醚化合物,为了使包含其的润滑层的耐腐蚀性提高,并且抑制粘着,本发明人反复进行了研究。

[0091] 结果发现,只要是具有2个或3个全氟聚醚链、具有在相邻的全氟聚醚链间配置了具有1~4个极性基团的2价连接基团的骨架、在骨架的两端分别配置了具有1~4个极性基团且碳原子数为1~50的端基、2个端基中的至少一个为包含至少一个与极性基团和醚氧原

子均不键合的碳原子、且具有1,2-二醇结构的式(2)表示的端基的含氟醚化合物即可,从而想到了本发明。

[0092] 在这样的含氟醚化合物中,极性基团的数量适当,部分极性基团是配置在全氟聚醚链末端的1,2-二醇结构的羟基,因此可以抑制由极性基团引起的疏水性降低,并且可充分确保能够与保护层相互作用的极性基团和能够参与分子间的相互作用的极性基团。

[0093] 而且,配置于至少一个末端的式(2)表示的端基包含至少一个与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子。该碳原子与水的亲和性极低,因此强烈地妨碍含氟醚化合物分子与水的相互作用。因此,即使含氟醚化合物中包含多个极性基团,也可获得充足的疏水性。此外,由于上述碳原子的运动被抑制,因此对含氟醚化合物分子带来适度的刚直性,抑制了极性基团彼此的分子内相互作用,使极性基团容易参与含氟醚化合物彼此的分子间相互作用。

[0094] 进而,在上述含氟醚化合物中,在2个或3个全氟聚醚链之间键合有含1～4个极性基团的2价连接基团。该2价连接基团与夹着全氟聚醚链而相邻的端基之间的距离、在具有3个全氟聚醚链的情况下与夹着全氟聚醚链而相邻的其他2价连接基团之间的距离均因全氟聚醚链而达到适当。因此,2价连接基团所具有的极性基团与保护层的相互作用不易被邻接的端基或邻接的其他2价连接基团所具有的极性基团阻碍,能够参与与保护层的相互作用。

[0095] 这样,上述的含氟醚化合物能够确保参与与保护层的相互作用的极性基团数的同时,能够保持低极性,具有充足的疏水性。因此,包含其的润滑剂不易引入导致腐蚀的水,耐腐蚀性优异。而且,上述的含氟醚化合物容易产生既不参与与保护层的相互作用也不参与分子内的相互作用的极性基团,极性基团容易形成分子间相互作用。因此,润滑层中的含氟醚化合物难以从保护层上移动到磁头,可以抑制粘着。

[0096] 与此相对,例如,在配置于至少一个末端的端基不包含与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子、含氟醚化合物过于柔软的情况下,含氟醚化合物中所含的极性基团容易形成分子内相互作用,因此极性基团难以参与分子间相互作用。

[0097] 此外,例如,在含氟醚化合物所含的多个极性基团全部以相邻的极性基团间的距离充分分离的方式配置的情况下,全部极性基团容易参与与保护层的相互作用,无法充分获得由极性基团带来的含氟醚化合物彼此的相互作用。

[0098] 此外,例如,在不具有全氟聚醚链仅为1个、且在相邻的全氟聚醚链之间配置了具有极性基团的2价连接基团的结构的情况下,含氟醚化合物的链状结构的中央部位不能充分地吸附于保护层上。因此,润滑层对保护层的被覆状态变得不充分,导致腐蚀的水容易进入保护层,得不到充足的耐腐蚀性。另外,润滑层容易变成从保护层浮起的状态,容易发生从保护层浮起的润滑层与磁头碰撞所导致的粘着。

[0099] 进而,本发明人确认了通过使用包含上述含氟醚化合物的润滑剂,即使使厚度变薄,也可以形成耐腐蚀性良好、粘着抑制效果好的润滑层,并因此想到了本发明。

[0100] 以下,对本发明的含氟醚化合物、磁记录介质用润滑剂和磁记录介质进行详细说明。需要说明的是,本发明并不仅仅局限于以下所示的实施方式。

[0101] [含氟醚化合物]

[0102] 本实施方式的含氟醚化合物由下述式(1)表示。

[0103] R^1-CH_2-R^2[-CH_2-R^3-CH_2-R^2]x-CH_2-R^4(1)

[0104] 式(1)中,x表示1～2的整数;R^2为全氟聚醚链;(x+1)个R^2可以部分或全部相同,也可以各自不同;R^3为具有1～4个极性基团的2价连接基团;x为2时,2个R^3可以相同,也可以各自不同;R^1和R^4为具有1～4个极性基团且碳原子数为1～50的端基;R^1和R^4可以相同,也可以各自不同;R^1和R^4中的至少之一为下述式(2)表示的端基。

[0105] -O-X-CH(OH)-CH_2OH(2)

[0106] 式(2)中,X为可以包含1～2个极性基团和1～3个醚氧原子中的至少一个的碳原子数为2～30的2价有机基团,X包含至少一个与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子。

[0107] 本实施方式的含氟醚化合物如式(1)所示,具有R^3表示的2价连接基团与R^2表示的2个或3个全氟聚醚链(以下,有时称为PFPE链)借助亚甲基连接的骨架。在骨架的一端借助亚甲基键合有R^1表示的端基,在骨架的另一端借助亚甲基键合有R^4表示的端基。

[0108] 在式(1)表示的含氟醚化合物中,x为1或2,R^2表示的PFPE链的数量(x+1)为2个或3个。因此,在式(1)表示的含氟醚化合物中,与PFPE链数为1个的化合物不同,在相邻的R^2间配置了作为具有1～4个极性基团的2价连接基团的R^3。由此,式(1)表示的含氟醚化合物与例如PFPE链数为1个的化合物相比,可以形成与保护层的密合性优异、不易发生磁记录介质的腐蚀和粘着的润滑层。而且,式(1)表示的含氟醚化合物与PFPE链数为4个以上的化合物相比,可抑制分子变得过大,能够自由运动。由此,式(1)表示的含氟醚化合物与PFPE链数为4个以上的化合物相比,容易在保护层上润湿扩展,可以形成具有薄且均匀的膜厚的润滑层。

[0109] 式(1)表示的含氟醚化合物中的R^1、R^3和R^4分别具有1～4个极性基团。R^1所含的极性基团、R^4所含的极性基团和x个R^3所含的极性基团的合计数优选为6～12,更优选为7～10,最优选为7～8。

[0110] 如果上述极性基团的合计数为6以上,则可有效地获得含氟醚化合物所具有的极性基团与保护层的相互作用。其结果是成为可形成与保护层的密合性良好的润滑层的含氟醚化合物。因此,可得到耐粘着性更优异的润滑层。此外,如果上述极性基团的合计数为12以下,则可以防止含氟醚化合物的极性过高而引入导致腐蚀的水。因此,可以形成耐腐蚀性更优异的润滑层。

[0111] (R^1和R^4表示的端基)

[0112] R^1和R^4是具有1～4个极性基团且碳原子数为1～50的端基。R^1和R^4可以相同,也可以各自不同。R^1和R^4中的至少之一为上述式(2)表示的端基。

[0113] 在R^1和R^4中的一方为不属于式(2)的端基的情况下,R^1和R^4中不属于式(2)的端基所含的极性基团的数量为1个以上。另外,式(2)表示的端基至少包含1,2-二醇结构所具有的2个羟基,具有2个以上的极性基团。因此,在使用包含式(1)表示的含氟醚化合物的润滑剂在保护层上形成润滑层的情况下,无论在R^1和R^4中的一方为式(2)表示的端基的情况下,还是在R^1和R^4两者均为式(2)表示的端基的情况下,通过R^1和R^4所含的极性基团,均可获得能够与保护层相互作用的极性基团和可以参与分子间的相互作用的极性基团。其结果是包含式(1)表示的含氟醚化合物的润滑层的耐腐蚀性良好,粘着抑制效果好。

[0114] 无论在R^1和R^4这两者均为式(2)表示的端基的情况下,还是在R^1和R^4中有一方为不属于式(2)的端基的情况下,R^1和R^4所含的极性基团的数量分别优选为2个以上。如果R^1和R^4所含的极性基团的数量分别为2个以上,则能够与保护层相互作用的极性基团、和能够参与

分子间的相互作用的极性基团的数量变多,因此成为可以形成耐腐蚀性更进一步良好、粘着抑制效果好的润滑层的含氟醚化合物。

[0115] 另外,R^1和R^4所含的极性基团的数量分别为4个以下。因此,在包含含氟醚化合物的润滑层中,可以有效地抑制R^1和R^4表示的端基所具有的极性基团彼此的集聚。因此,可以抑制含氟醚化合物集聚成块、润滑层的平滑性丧失,可以抑制因润滑层与磁头碰撞而导致的粘着发生。此外,由于R^1和R^4所含的极性基团的数量分别为4个以下,因此在R^1和R^4中,不易产生不参与与保护层上的活性点的相互作用、或不参与与存在于润滑层的其它含氟醚化合物所含的极性基团的相互作用的极性基团。其结果是可以防止由于R^1和R^4中存在不参与这些相互作用的极性基团,含氟醚化合物的亲水性变得过高,从而在具有包含其的润滑层的磁记录介质中引入导致腐蚀的水。因此,如果R^1和R^4所含的极性基团的数量分别为4个以下,则成为可以形成耐腐蚀性和粘着抑制效果好的润滑层的含氟醚化合物。R^1和R^4所含的极性基团的数量分别优选为3个以下。

[0116] 式(1)中的R^1和R^4所具有的极性基团的合计数为3个以上,更优选为4个以上。由于上述极性基团的合计数为3个以上,因此通过R^1和R^4所含的极性基团,可得到能够与保护层相互作用的极性基团和能够参与分子间的相互作用的极性基团。其结果是包含式(1)表示的含氟醚化合物的润滑层与保护层的密合性优异,耐腐蚀性良好,粘着抑制效果好。式(1)中的R^1和R^4所具有的极性基团的合计数优选为6个以下。如果上述极性基团的合计数为6个以下,则可以更有效地防止含氟醚化合物的极性过高,在具有包含其的润滑层的磁记录介质中引入导致腐蚀的水。

[0117] R^1和R^4中有一方为不属于式(2)的端基时的不属于式(2)的端基所含的极性基团、及式(2)中的X可以包含的极性基团优选为选自羟基(-OH)、羧基(-COOH)、甲酰基(-(C=O)H)、羰基(-(C=O)R^7,R^7为有机基团)、磺基(-SO_3H)、氰基(-CN)、及具有酰胺键的基团(-NR^8COR^9或-$CONR^{10}R^{11}$,R^8、R^9、R^{10}和R^{11}各自独立地为氢原子或有机基团)、氨基(-$NR^{12}R^{13}$,R^{12}和R^{13}各自独立地为氢原子或有机基团)中的至少一种极性基团。作为具有酰胺键的基团,如上述式所示,包括在构成酰胺键的碳原子上键合的基团(例如,甲酰胺基(-C(=O)NH_2))和在构成酰胺键的氮原子上键合的基团(例如,乙酰胺基(-NHC(=O)CH_3))这两者。在具有酰胺键的基团中,上述R^8与R^9可以相互键合而形成环,上述R^{10}与R^{11}可以相互键合而形成环。具有酰胺键的基团中的上述R^8、R^9、R^{10}和R^{11}优选各自独立地选自氢原子、甲基、乙基、丙基、丁基。

[0118] 本说明书中的“极性基团”不包括卤代基(-F、-Cl、-Br等)、醚键(-O-)。

[0119] R^1和R^4中有一方为不属于式(2)的端基时的不属于式(2)的端基所含的极性基团、及式(2)中的X可以包含的极性基团优选包含选自羟基、氰基、和具有酰胺键的基团中的至少一种极性基团。这是因为羟基、氰基、和具有酰胺键的基团在化学上稳定,包含具有这些极性基团的含氟醚化合物的润滑层长期不会变质。另外,羟基、氰基和具有酰胺键的基团的酸度不会过高,不易腐蚀基板。

[0120] 在R^1和R^4中的一方为不属于式(2)的端基的情况下,不属于式(2)的端基优选包含至少一个羟基。这是因为含氟醚化合物对保护层的被覆状态会变得更均匀。

[0121] 无论是在R^1和R^4中有一方为式(2)表示的端基的情况下,还是在R^1和R^4两者均为式(2)表示的端基的情况下,R^1所具有的极性基团和R^4所具有的极性基团均更优选为羟基。这是因为含氟醚化合物对保护层的被覆状态会变得更均匀。

[0122] R^1和R^4中有一方为不属于式(2)的端基时的不属于式(2)的端基所含的极性基团、及式(2)中的X可以包含的极性基团可以部分或全部相同,也可以各自不同。

[0123] 另外,R^1所具有的极性基团的数量与R^4所具有的极性基团的数量可以相同,也可以各自不同。对于R^1所具有的极性基团的数量和R^4所具有的极性基团的数量,为了使含氟醚化合物对保护层的被覆状态变得更均匀,可以形成具有更好的密合性的润滑层,优选相同。

[0124] 在R^1和R^4中有一方为不属于式(2)的端基的情况下,R^1和R^4中不属于式(2)的端基所包含的碳原子的数量为一个以上。另外,式(2)表示的端基至少包含1,2-二醇结构所具有的2个碳原子和X所具有的2个以上的碳原子,具有合计4个以上的碳原子。由于R^1和R^4表示的端基的碳原子数为一个以上,因此可以确保端基的疏水性,可以防止将导致腐蚀的水吸引到润滑层,可以形成耐腐蚀性良好的润滑层。在R^1和R^4中有一方为不属于式(2)的端基的情况下,R^1和R^4中不属于式(2)的端基所包含的碳原子数优选为3以上,更优选为4以上。

[0125] 在R^1和R^4中有一方为不属于式(2)的端基的情况下,R^1和R^4中不属于式(2)的端基所含的碳原子数为50以下。另外,式(2)表示的端基包含1,2-二醇结构所具有的2个碳原子和X所具有的30个以下的碳原子,具有合计32个以下的碳原子。由于R^1和R^4表示的端基的碳原子数分别为50以下,因此端基形成柔软的结构,包含含氟醚化合物的润滑层与保护层的密合性变得良好。其结果是可以形成能够抑制粘着的润滑层。R^1和R^4表示的端基的碳原子数分别优选为20以下,更优选为15以下。

[0126] (式(2)表示的端基)

[0127] R^1和R^4中的至少之一为下述式(2)表示的端基。

[0128] $-O-X-CH(OH)-CH_2OH$(2)

[0129] 式(2)中,X为可以包含1～2个极性基团和1～3个醚氧原子中的至少一个的碳原子数为2～30的2价有机基团,X包含至少一个与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子。

[0130] 式(2)表示的端基具有键合于与R^2键合的亚甲基($-CH_2-$)上的氧原子。配置于式(2)表示的端基的端部的氧原子与键合于其两侧的原子形成醚键(-O-)。该醚键对式(1)表示的含氟醚化合物赋予适度的柔软性,使式(2)表示的端基所具有的极性基团与保护层的亲和性增大。由此,式(1)表示的含氟醚化合物可以形成与保护层的密合性优异的润滑层。

[0131] 式(2)表示的端基包含1,2-二醇结构,如上所述,可以抑制由1,2-二醇结构中所含的羟基引起的疏水性降低的同时,可以确保能够与保护层相互作用的羟基和能够参与分子间的相互作用的羟基。

[0132] 因此,包含式(1)表示的含氟醚化合物的润滑层与水的亲和性低,不易引入导致腐蚀的水,耐腐蚀性优异。而且,由于不参与与保护层的相互作用的极性基团容易形成分子间相互作用,因此润滑层中的含氟醚化合物不易从保护层上移动到磁头,抑制了粘着。

[0133] 式(2)表示的端基中的X包含至少一个与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子。因此,包含式(1)表示的含氟醚化合物的润滑层与水的亲和性低。进而,上述碳原子对含氟醚化合物分子带来适度的刚直性,抑制极性基团彼此的分子内相互作用,使极性基团容易参与含氟醚化合物彼此的分子间相互作用。因此,式(2)表示的端基中的X所含的上述碳原子有助于形成耐腐蚀性良好、粘着抑制效果好的润滑层。

[0134] 另一方面,在式(2)中,代替-O-X-而配置有例如$-OCH_2CH(OH)CH_2OCH_2-$时,该结构中的碳原子全部与极性基团或醚氧原子键合。包含这样的含氟醚化合物的润滑层与包含式

(1)表示的含氟醚化合物的润滑层相比,与水的亲和性高,耐腐蚀性差,而且能够参与分子间的相互作用的极性基团不足,因此耐粘着性差。

[0135] 式(2)中X表示的有机基团的碳原子数为2以上,因此带来适度的刚直性,抑制极性基团彼此的分子内相互作用,使极性基团容易参与含氟醚化合物彼此的分子间相互作用,同时妨碍与水的相互作用,提高了疏水性。此外,由于X表示的有机基团的碳原子数为30以下,因此可以抑制式(2)表示的端基变得过大,妨碍含氟醚化合物所包含的极性基团的运动,阻碍极性基团与保护层的相互作用。X表示的有机基团的碳原子数优选为2~15,更优选为3~10。

[0136] X表示的有机基团包含至少一个与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子。作为不与极性基团和醚氧原子中的任意之一键合的碳原子,可以列举例如不与极性基团和醚氧原子中的任意之一键合的亚甲基、次甲基、或它们被氟化后形成的基团的碳原子。需要说明的是,如上所述,氟基不包括在上述极性基团中。

[0137] X表示的有机基团是具有包含碳原子的极性基团(例如羧基、甲酰基、羰基、氰基、具有酰胺键的基团)时,极性基团中包含的碳原子不包括在“与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子”中。

[0138] 与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子的数量为1个以上即可,例如可以设定为1~6,也可以为1~4。如果与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子的数量为1个以上,则包含含氟醚化合物的润滑层的疏水性变得良好。此外,如果与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子数为6以下,则碳原子数相对于极性基团数的比例适当,分子的极性适当的同时,碳原子数相对于醚氧原子数的比例变得适当,会形成分子的柔软性适当的含氟醚化合物。另外,在含有多个与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子的情况下,与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子彼此可以键合。在该情况下,含氟醚化合物分子变得更刚直,极性基团彼此的分子内相互作用被抑制,极性基团更容易参与含氟醚化合物彼此的分子间相互作用。

[0139] 式(2)中X表示的有机基团可以包含1个或2个极性基团。在式(2)中X表示的有机基包含1个或2个极性基团的情况下,式(1)表示的含氟醚化合物对保护层的密合性提高,容易形成即使减薄厚度也可获得充足的被覆状态的润滑层。在式(2)中X表示的有机基团包含极性基团的情况下,极性基团的数量优选为一个。这是因为,可以抑制式(1)表示的含氟醚化合物的亲水性过高而诱发导致腐蚀的水。

[0140] 作为式(2)中X表示的有机基团具有极性基团时的极性基团,如上所述,优选为选自羟基、氰基和具有酰胺键的基团中的极性基团。

[0141] 式(2)中X表示的有机基团可以包含1~3个醚键。在式(2)中X表示的有机基团包含醚键的情况下,形成醚键的氧原子对式(1)表示的含氟醚化合物赋予适度的柔软性,使极性基团与保护层的亲和性增大。在式(2)中X表示的有机基团包含醚键的情况下,醚键的数量优选为1个或2个。这是为了抑制式(1)表示的含氟醚化合物变得过于柔软而容易产生参与分子内的相互作用的极性基团。

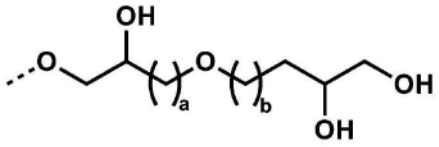
[0142] 式(2)中X表示的有机基团可以部分被氟化。在式(2)中X表示的有机基团被部分氟化的情况下,与X表示的有机基团未被氟化的情况相比,式(2)中X表示的有机基团的亲水性降低。其结果是会形成可以抑制导致腐蚀的水的产生,可形成耐腐蚀性更好的润滑层的含

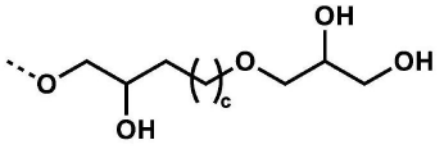
氟醚化合物。

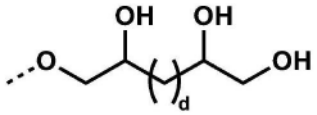
[0143] 式(2)中X表示的有机基团优选为非环状的有机基团。X表示的有机基团为非环状的情况下,与X为具有环状结构的有机基团的情况相比,X表示的有机基团不会变得过大。因此,可以抑制X表示的有机基团导致妨碍含氟醚化合物所含的极性基团的运动、阻碍极性基团与保护层的相互作用。非环状的有机基团可以为直链,也可以为支化链。

[0144] 式(2)中X表示的有机基团优选不包含不饱和碳-碳键。在X表示的有机基团不包含不饱和碳-碳键的情况下,与X包含不饱和碳-碳键的情况相比,X表示的有机基团中所包含的分子取向受到限制,可以抑制妨碍含氟醚化合物所包含的极性基团的运动、阻碍极性基团与保护层的相互作用。

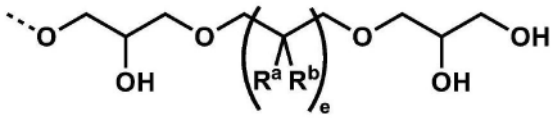
[0145] 更具体而言,式(2)表示的端基优选为下述式(2-1)~(2-7)中的任意一种表示的端基。

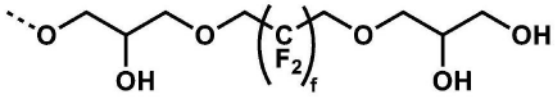

(2-1)

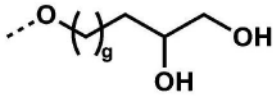

(2-2)

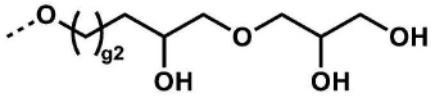

(2-3)

[0146]


(2-4)


(2-5)


(2-6)


(2-7)

[0147] 式(2-1)中,a表示1~8的整数,b表示1~7的整数。

[0148] 式(2-2)中,c表示1~7的整数。

[0149] 式(2-3)中,d表示1~6的整数。

[0150] 式(2-4)中,e表示1~6的整数,e个R^a和R^b各自独立地表示氢原子或甲基。

[0151] 式(2-5)中,f表示1~6的整数。

[0152] 式(2-6)中,g表示1~6的整数。

[0153] 式(2-7)中,g2表示1~6的整数。

[0154] 式(2-1)表示的端基是式(2)中-X-为$-CH_2-CH(OH)-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-CH_2-$的基团。a

表示1～8的整数,b表示1～7的整数。

[0155] 式(2-1)表示的端基,在配置于式(2)的末端的1,2-二醇结构(-CH(OH)-CH_2OH)和形成式(2)中X所含的醚键的醚氧原子之间,具有b+1个亚甲基进行键合所形成的连接基团。该连接基团具有b个与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子。因此,式(2-1)表示的端基具有由b+1个亚甲基构成的连接基团所导致的适度刚性,可以抑制式(2-1)表示的端基所具有的羟基形成分子内相互作用。

[0156] 由于式(2-1)中的b为1以上,因此式(2-1)表示的端基具有与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子,可得到充足的疏水性。另外,由于b为7以下,因此可以抑制式(2-1)表示的端基变得过大,妨碍式(2-1)表示的端基所具有的羟基的运动,阻碍与保护层的相互作用。b优选为1～5,更优选为1～3。

[0157] 另外,式(2-1)表示的端基,在全氟聚醚链一侧的仲羟基所键合的碳原子和形成醚键的醚氧原子之间,具有a个亚甲基进行键合所形成的连接基团。由于式(2-1)中的a为1以上,因此式(2-1)表示的端基具有充足的疏水性。另外,由于a为8以下,因此可以抑制式(2-1)表示的端基变得过大,妨碍式(2-1)表示的端基所具有的羟基的运动,阻碍与保护层的相互作用。a优选为1～6,更优选为1～4。

[0158] 式(2-1)表示的端基,优选a与b之和为9以下。a与b之和为9以下时,能够有效地抑制式(2-1)表示的端基变得过大,妨碍式(2-1)表示的端基所具有的羟基的运动,阻碍与保护层的相互作用。a与b之和更优选为6以下。

[0159] 另外,式(2-1)表示的端基,由于式(2)中的X包含醚键,因此具有适度的运动性。因此,在式(2-1)中的1,2-二醇结构所具有的2个羟基中,仅一个羟基与保护层相互作用时,另一个羟基更容易与其它含氟醚化合物中的极性基团相互作用。因此,式(2-1)中的羟基可以容易地形成分子间相互作用。由此,包含具有式(2-1)表示的端基的含氟醚化合物的润滑层难以从保护层上移动到磁头,抑制了粘着。

[0160] 式(2-2)表示的端基是式(2)中的-X-为-CH_2-CH(OH)-CH_2-$(CH_2)_c$-O-CH_2-的基团。c表示1～7的整数。

[0161] 式(2-2)表示的端基,在全氟聚醚链一侧的仲羟基所键合的碳原子和式(2)中X所含的形成醚键的醚氧原子之间,具有c+1个亚甲基进行键合而形成的连接基团。该连接基团具有c个与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子。因此,式(2-2)表示的端基具有由c+1个亚甲基构成的连接基团所导致的适度刚性,可以抑制式(2-2)表示的端基所具有的羟基形成分子内相互作用。

[0162] 另外,由于式(2-2)中的c为1以上,式(2-2)表示的端基具有与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子,可得到充足的疏水性。另外,由于c为7以下,因此可以抑制式(2-2)表示的端基变得过大,妨碍式(2-2)表示的端基所具有的羟基的运动,阻碍与保护层的相互作用。c优选为1～5,更优选为1～3。

[0163] 另外,式(2-2)表示的端基,由于式(2)中的X包含醚键,形成醚键的醚氧原子与1,2-二醇结构(-CH(OH)-CH_2OH)所键合的碳原子键合,因此具有高运动性。因此,式(2-2)中的1,2-二醇结构所具有的2个羟基中,仅一个羟基容易与保护层相互作用,且另一个羟基容易与其它含氟醚化合物中的极性基团相互作用。因此,式(2-2)中的羟基可容易地形成分子间相互作用。由此,包含具有式(2-2)表示的端基的含氟醚化合物的润滑层难以从保护层上移

动到磁头,抑制了粘着。

[0164] 式(2-3)表示的端基是式(2)中的-X-为-CH_2-CH(OH)-$(CH_2)_d$-的基团。d表示1～6的整数。

[0165] 式(2-3)表示的端基,在1,2-二醇结构(-CH(OH)-CH_2OH)和式(2)中X所含的仲羟基所键合的碳原子之间,具有d个亚甲基进行键合而形成的连接基团。该连接基团具有d个与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子。因此,式(2-3)表示的端基具有由d个亚甲基构成的连接基团所导致的适度刚性,可以抑制式(2-3)表示的端基所具有的羟基形成分子内相互作用。

[0166] 由于式(2-3)中的d为1以上,因此式(2-3)表示的端基具有与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子,可得到充足的疏水性。另外,由于d为6以下,可以抑制式(2-3)表示的端基变得过大,妨碍式(2-3)表示的端基所具有的羟基的运动,阻碍与保护层的相互作用。d优选为1～4,更优选为2～4。

[0167] 另外,式(2-3)表示的端基不包含式(2)中的X为亲水性部位的醚键。因此,式(2-3)表示的端基与水的亲和性低,疏水性良好。由此,具有式(2-3)表示的端基的含氟醚化合物更进一步不易引入导致腐蚀的水,可以形成耐腐蚀性更好的润滑层。

[0168] 式(2-4)表示的端基是式(2)中的-X-为-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-CH_2-$(CR^aR^b)_e$-CH_2-O-CH_2-的基团。e表示1～6的整数,e个R^a及R^b各自独立地表示氢原子或甲基。即,式(2-4)表示的端基中的e个(-CR^aR^b-)各自可以为-CH_2-、-CH(CH_3)-、-C(CH_3)$_2$-中的任意一种。

[0169] 式(2-4)表示的端基是式(2)中的X包含2个醚键的基团,在形成2个醚键的氧原子之间具有包含基团(-CR^aR^b-)的连接基团,该基团(-CR^aR^b-)具有至少e个与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子。

[0170] 由于式(2-4)中的e为1以上,因此式(2-4)表示的端基具有与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子,可得到充足的疏水性。另外,由于e为6以下,因此可以抑制式(2-4)表示的端基变得过大,妨碍式(2-4)表示的端基所具有的羟基的运动,阻碍与保护层的相互作用。e优选为1～4,更优选为1～2。

[0171] 式(2-4)表示的端基,当式(2)中的X在形成2个醚键的氧原子间具有直链结构的连接基团(换言之,e个R^a和R^b全部为氢原子)时,与具有在上述氧原子间存在支化链的结构的连接基团(换言之,e个R^a和R^b中的1个以上为甲基)的情况相比,可以抑制式(2-4)表示的端基变得过大而妨碍式(2-4)表示的端基所具有的羟基的运动。因此,式(2-4)表示的端基,当式(2)中的X在形成2个醚键的氧原子间具有直链结构的连接基团时,式(2-4)中的1,2-二醇结构所具有的2个羟基中,仅一个羟基容易与保护层相互作用,且另一个羟基容易与其它含氟醚化合物中的极性基团相互作用。因此,式(2-4)中的羟基可容易地形成分子间相互作用。由此,包含具有式(2-4)表示的端基的含氟醚化合物的润滑层难以从保护层上移动到磁头,抑制了粘着。

[0172] 式(2-4)表示的端基中,当式(2)中的X具有在形成2个醚键的氧原子间存在支化链的结构的连接基团时(即包含-CH(CH_3)-和/或-C(CH_3)$_2$-时),X成为适度刚直的基团。因此,可以有效地抑制式(2-4)表示的端基所具有的羟基彼此形成分子内相互作用,式(2-4)中的羟基可容易地形成分子间相互作用。由此,包含具有式(2-4)表示的端基的含氟醚化合物的润滑层不易从保护层上移动到磁头,耐粘着性优异。

[0173] 式(2-5)表示的端基是式(2)中的-X-为-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-CH_2-$(CF_2)_f$-CH_2-O-CH_2-的基团。f表示1～6的整数。

[0174] 式(2-5)表示的端基,式(2)中的X包含两个醚键,且在形成两个醚键的氧原子间具有连结基团,所述连结基团具有f个与极性基团及醚氧原子均不键结的碳原子。

[0175] 式(2-5)表示的端基包含碳原子数为1～6的直链型全氟亚烷基链[-$(CF_2)_f$-]。碳原子数为1～6的直链型全氟亚烷基链的疏水性优异,使包含含氟醚化合物的润滑层与水的亲和性降低。

[0176] 式(2-5)表示的端基在形成2个醚键的氧原子间具有由包含碳原子数为1～6的直链型全氟亚烷基链的饱和烃基(式(2-5)中的-CH_2-$(CF_2)_f$-CH_2-)构成的连接基团。因此,含氟醚化合物分子整体的极性变低,可以形成具有良好疏水性的润滑层。其结果是包含具有式(2-5)表示的端基的含氟醚化合物的润滑层与导致腐蚀的水的亲和性低,不易引入水,耐腐蚀性更进一步良好。

[0177] 由于式(2-5)中的f为1以上,因此式(2-5)表示的端基具有与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子,可得到充足的疏水性的同时,适度地刚直,可以抑制式(2-5)表示的端基所具有的羟基彼此形成分子内相互作用。另外,由于f为6以下,因此可以抑制式(2-5)表示的端基变得过大,妨碍式(2-5)表示的端基所具有的羟基的运动,阻碍与保护层的相互作用。f优选为1～4,更优选为2～4。

[0178] 式(2-6)表示的端基是式(2)中的-X-为-$(CH_2)_g$-CH_2-的基团。g表示1～6的整数。

[0179] 式(2-6)表示的端基具有在1,2-二醇结构(-CH(OH)-CH_2OH)与键合端部的醚氧原子之间由g+1个亚甲基进行键合而形成的连接基团。通过具有该连接基团,式(2-6)表示的端基具有g个与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子。因此,式(2-6)表示的端基具有由g+1个亚甲基构成的连接基团所导致的适度刚性,可以抑制式(2-6)表示的端基所具有的羟基形成分子内相互作用。

[0180] 由于式(2-6)中的g为1以上,因此式(2-6)表示的端基具有与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子,成为适度刚直的基团,可以抑制1,2-二醇结构所具有的羟基形成分子内相互作用。另外,由于式(2-6)中的g为6以下,因此可以抑制式(2-6)表示的端基变得过大而妨碍1,2-二醇结构所具有的羟基的运动、阻碍与保护层的相互作用。g优选为1～5,更优选为1～3。

[0181] 另外,式(2-6)表示的端基不包含式(2)中的X为亲水性部位的极性基团和醚键。因此,式(2-6)表示的端基与水的亲和性低,疏水性良好。由此,具有式(2-6)表示的端基的含氟醚化合物更进一步不易引入导致腐蚀的水,可以形成耐腐蚀性更好的润滑层。

[0182] 式(2-7)表示的端基,式(2)中的X表示的有机基团为-$(CH_2)_{g2}$-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-CH_2-。g2表示1～6的整数。

[0183] 式(2-7)表示的端基在末端部分具有甘油结构(-O-CH_2-CH(OH)-CH_2OH)。由于甘油结构具有高运动性,因此在末端部分的2个羟基中的一个羟基与保护层相互作用时,另一个羟基在分子间容易与其它含氟醚化合物中的极性基团相互作用。因此,式(1)表示的含氟醚化合物中的极性基团能够更容易地形成分子间相互作用。由此,包含式(1)表示的含氟醚化合物的润滑剂不易从保护层上移动到磁头,耐粘着性优异。

[0184] 由于式(2-7)中的g2为1以上,因此式(2-7)变得适度刚直,1,2-二醇结构所具有的

羟基难以形成分子内相互作用。另外,由于式(2-7)中的g2为6以下,因此式(2-7)表示的端基不会变得过大,可以抑制妨碍羟基的运动而阻碍与保护层的相互作用。g2优选为1～5,更优选为1～3。

[0185] 式(1)中的R^1和R^4可以各自独立地为式(2)表示的端基,也可以是R^1和R^4中仅一方为式(2)表示的端基。

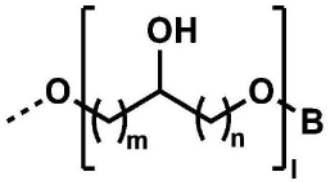
[0186] 此外,在式(1)表示的含氟醚化合物中,R^1与R^4可以相同,也可以不同。优选R^1和R^4相同。这是为了形成可容易且高效地制备的含氟醚化合物。

[0187] 需要说明的是,"R^1和R^4相同"是指R^1中包含的原子和R^4中包含的原子相对于$-CH_2-R^2[-CH_2-R^3-CH_2-R^2]_x-CH_2-$对称配置。

[0188] 在式(1)表示的含氟醚化合物中,R^1与R^4不同时,可以是R^1和R^4均为式(2)表示的端基,也可以是R^1和R^4中仅一方为式(2)表示的端基,另一方为不属于式(2)的端基。对于不属于式(2)的端基,如上所述,只要是具有1～4个极性基团且碳原子数为1～50的端基即可。

[0189] (式(3)表示的端基)

[0190] 在R^1和R^4中有一方为式(2)表示的端基、另一方为不属于式(2)的端基的情况下,另一方优选为下述式(3)表示的不属于式(2)的端基。

[0191] 

(3)

[0192] 式(3)中,l表示1～3的整数,1个m各自独立地表示1～6的整数,1个n各自独立地表示1～6的整数,在一个重复单元中,m和n中的至少一方为1,B表示可以仅具有一个极性基团的烷基、包含碳-碳不饱和键的有机基团、或氢原子。

[0193] 式(3)表示的端基具有键合于与R^2键合的亚甲基($-CH_2-$)上的氧原子。配置于式(3)表示的端基的端部的氧原子与键合于其两侧的原子形成醚键(-O-)。该醚键对式(1)表示的含氟醚化合物赋予适度的柔软性,使式(3)表示的端基所具有的极性基团与保护层的亲和性增大。由此,式(1)表示的含氟醚化合物可以形成与保护层的密合性优异的润滑层。

[0194] 式(3)中的l为1～3的整数,优选为1～2的整数,最优选为1。如果式(3)中的l为3以下,则式(3)表示的端基的羟基过多,由此可以防止导致腐蚀的水被吸引到润滑层,可获得耐腐蚀性良好的润滑层。

[0195] 在式(3)中的l为2或3的情况下,2或3个重复单元($-(CH_2)_m-CH(OH)-(CH_2)_n-O-$)中的m和n的组合可以各自不同,也可以部分或全部相同。

[0196] 式(3)中的1个m各自独立地表示1～6的整数,1个n各自独立地表示1～6的整数。

[0197] 在式(3)中的一个重复单元($-(CH_2)_m-CH(OH)-(CH_2)_n-O-$)中,m和n中的至少一方为1。这是因为,不会因羟基所键合的碳原子与醚氧原子之间的亚烷基的碳原子数过多而导致重复单元中的羟基的运动性降低。

[0198] 式(3)中的1个m各自独立地优选为1～4的整数。另外,1个n优选各自独立地为1～4的整数。

[0199] 式(3)中的B表示可以仅具有1个极性基团的烷基、包含碳-碳不饱和键的有机基团、或氢原子。

[0200] 在式(3)中的B为不具有极性基团的烷基的情况下,作为B,具体而言,可以列举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等。

[0201] 在式(3)中的B为具有极性基团的烷基的情况下,该极性基团优选为作为不属于式(2)的端基所含的极性基团的优选例而列举的基团。在上述极性基团中,更优选为选自羟基、氰基和具有酰胺键的基团中的极性基团。

[0202] 式(3)中的B为具有极性基团的烷基的情况下,作为B,可以列举2-羟基乙基、3-羟丙基,4-羟基丁基,5-羟基戊基、6-羟基己基、2-氨基乙基、3-氨基丙基、1-羧基甲基、2-羧基乙基、3-羧基丙基、1-羰基甲基、2-羰基乙基、3-羰基丙基、1-乙酰基甲基、2-乙酰基乙基、3-乙酰基丙基、2-磺基乙基、3-磺基丙基、1-氰基甲基、2-氰基乙基、3-氰基丙基、4-氰基丁基、2-乙酰胺基乙基、3-乙酰胺基丙基、4-乙酰胺基丁基、1-甲酰胺基甲基、2-甲酰胺基乙基、3-甲酰胺基丙基、4-甲酰胺基丁基等。

[0203] 在上述具有极性基团的烷基中,优选为2-羟基乙基、3-羟基丙基、4-羟基丁基、5-羟基戊基、6-羟基己基、1-氰基甲基、2-氰基乙基、3-氰基丙基、2-乙酰胺基乙基、1-甲酰胺基甲基、2-甲酰胺基乙基、3-甲酰胺基丙基中的任意一种,更优选为2-羟基乙基、3-羟基丙基、2-氰基乙基、3-氰基丙基、2-乙酰胺基乙基、1-甲酰胺基甲基中的任意一种。

[0204] 在式(3)中的B为包含碳-碳不饱和键的有机基团的情况下,作为B,可以列举包含选自芳香族烃、不饱和杂环、烯基、炔基中的至少一种的有机基团等。

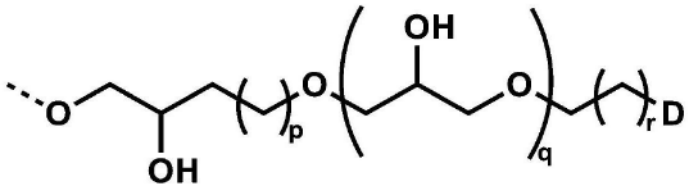
[0205] 在式(3)中的B为包含碳-碳不饱和键的有机基团的情况下,作为B,可以列举苯基、甲氧基苯基、氟代苯基、乙酰胺基苯基、甲酰胺基苯基、氰基苯基、萘基、苯乙基、甲氧基苯乙基、氟代苯乙基、苄基、甲氧基苄基、萘基甲基、甲氧基萘基、吡咯基、吡唑基、甲基吡唑基甲基、咪唑基、呋喃基、糠基、噁唑基、异噁唑基、噻吩基、噻吩基乙基、噻唑基、甲基噻唑基乙基、异噻唑基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、吲哚啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并咪唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并吡唑基、苯并异噁唑基、苯并异噻唑基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、酞嗪基、噌啉基、乙烯基、烯丙基、丁烯基、丙炔基、炔丙基、丁炔基、甲基丁炔基、戊炔基、甲基戊炔基、己炔基等。

[0206] 在上述包含碳-碳不饱和键的有机基团中,优选为苯基、甲氧基苯基、乙酰胺基苯基、甲酰胺基苯基、氰基苯基、萘基、苯乙基、甲氧基苯乙基、氟化苯乙基、噻吩基乙基、烯丙基、丁烯基、炔丙基中的任意一种,特别是更优选为苯基、甲氧基苯基、甲酰胺基苯基、烯丙基、丁烯基中的任意一种。这是因为,具有充足的疏水性,并且不会变得过大,妨碍式(3)中的羟基的运动,可以抑制与保护层的相互作用受到阻碍。

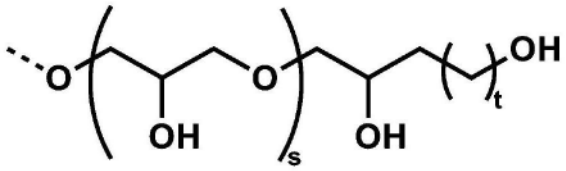
[0207] 在式(3)中的B为氢原子的情况下,B与式(3)中的氧原子一起形成羟基。

[0208] 在R^1和R^4中有一方为式(3)表示的端基的情况下,更优选为式(3-1)或(3-2)表示的端基。

[0209]



（3－1）



（3－2）

[0210] 式(3-1)中,p表示0～3的整数,q表示0～2的整数,r表示0～5的整数,p和r的合计值为1～5,D表示极性基团、乙烯基、乙炔基、或可以具有取代基的芳基。

[0211] 式(3-2)中,s表示0～2的整数,t表示1～5的整数。

[0212] 式(3-1)和(3-2)表示的端基中包含的各极性基团分别与不同的碳原子键合。在式(3-1)和(3-2)中,键合有极性基团的碳原子彼此借助包含未键合极性基团的碳原子的连接基团进行键合。由此,在R^1或R^4为式(3-1)或(3-2)所表示的端基的式(1)表示的含氟醚化合物中,通过包含未键合式(3-1)或(3-2)中的极性基团的碳原子的连接基团,式(3-1)或(3-2)中的末端极性基团和与末端极性基团相邻的羟基均可以形成能够对保护层进行密合的取向。因此,可以得到与保护层的强相互作用。

[0213] 在R^1或R^4为式(3-1)或式(3-2)表示的端基的情况下,端基内的极性基团彼此不易集聚,容易产生与保护层的相互作用。因此,在R^1或R^4为式(3-1)或式(3-2)表示的端基的情况下,与配置有极性基团所结合的碳原子彼此直接结合的端基的情况相比,含氟醚化合物中的末端部分不易浮起,与保护层的密合性不易降低。

[0214] 在式(3-1)表示的端基中,配置于末端的选自极性基团、乙烯基、乙炔基、或可具有取代基的芳基中的D所键合的碳原子与配置于末端的与D相邻的羟基所键合的碳原子之间的连接基团包含形成醚键的氧原子。式(3-1)中的p表示0～3的整数,q表示0～2的整数,r表示0～5的整数,p与r的合计值为1～5。因此,上述连接基团具有由包含未键合极性基团的碳原子的2～7个原子构成的直链状结构。

[0215] 在式(3-1)表示的端基中,上述连接基团为由包含形成醚键的氧原子、且包含未键合极性基团的碳原子的2个原子以上的原子所构成的直链状的结构,因此D和与D相邻的羟基之间的距离是适当的。因此,可以抑制在分子内D和与D相邻的羟基发生相互作用,式(3-1)表示的端基中的极性基团能够高效地对保护层进行密合。此外,由于上述连接基团是由2个原子以上的原子构成的直链状的结构,因此即使是包含形成醚键的氧原子的含氟醚化合物,也会成为具有良好疏水性的含氟醚化合物。并且,上述连接基团为由2个原子以上的原子构成的直链状的结构,因此即使包含形成醚键的氧原子,分子的运动性也适当,不易引起分子内集聚,具有与保护层的优异密合性。

[0216] 在式(3-1)表示的端基中,由于上述连接基团是由包含形成醚键的氧原子、包含未键合极性基团的碳原子的7原子以下的原子构成的直链状的结构,因此不会因连接基团的疏水性过高而对包含含氟醚化合物的润滑层与保护层的密合性带来障碍。

[0217] 由此,包含连接基团是由包含未键合极性基团的碳原子的2～7原子形成的直链状

的结构、且具有式(3-1)表示的端基的含氟醚化合物的润滑层,与保护层的密合性优异,显示高耐腐蚀性,并且粘着抑制效果好。

[0218] 式(3-1)中,p与r的合计值为1～5,优选为1～3。式(3-1)中,配置于极性基团所键合的碳原子间的连接基团所含的碳原子防止邻近的极性基团彼此的分子内相互作用优先于极性基团与保护层的相互作用而产生,提高了式(3-1)中的极性基团与保护层的密合性。另一方面,上述连接基团所含的碳原子数过多时,式(3-1)表示的端基的柔软性降低,有时难以在保护层上均匀地被覆。在式(3-1)表示的端基中,p与r的合计值为5以下,因此式(3-1)的主链部分的亚烷基链不会过长。因此,由于刚性的亚烷基链长,末端部分的柔软性降低,可以防止与保护层的相互作用减弱而使末端部分浮起。p优选为0或1,更优选为0。r优选为1或2,更优选为1。

[0219] 式(3-1)中的D表示极性基团、乙烯基、乙炔基、或可以具有取代基的芳基。在D为极性基团的情况下,D优选为作为不属于式(2)的端基中包含的极性基团的优选例而列举的基团。在上述极性基团中,更优选为选自羟基、氰基和具有酰胺键的基团中的极性基团。D为可以具有取代基的芳基时,可以使用上述式(3)中的B为包含碳-碳不饱和键的有机基团时可以使用的有机基团中包含的可以具有取代基的芳基。

[0220] 式(3-1)中,q表示0～2的整数。式(3-1)中的极性基团的数量在D为极性基团的情况下为q+2个,在D为乙烯基或乙炔基的情况下为q+1个。如上所述,R^1和R^4所包含的极性基团的数量分别优选为2个以上且3个以下。因此,式(3-1)中的q在D为极性基团的情况下优选为0或1,在D为乙烯基或乙炔基的情况下优选为1或2。在D为可以具有取代基的芳基的情况下,优选以式(3-1)中的极性基团的数量成为2个或3个的方式选择q。

[0221] 在式(3-2)表示的端基中,末端羟基所键合的碳原子和与末端羟基相邻的羟基所键合的碳原子之间的连接基团不含氧原子。由此,分子内相互作用小,不易发生分子内集聚,因此具有与保护层的优异密合性。式(3-2)中的t表示1～5的整数。因此,上述连接基团具有由包含未键合羟基的碳原子的1～5个原子构成的直链状的结构。

[0222] 式(3-2)所含的上述连接基团是由包含未键合羟基的碳原子的一个以上的原子构成的直链状结构,因此末端羟基和与末端羟基相邻的羟基之间的距离适当,不易发生分子内集聚,具有良好的疏水性。

[0223] 另外,式(3-2)中所含的上述连接基团是不含形成醚键的氧原子、且由包含未键合羟基的碳原子的5个以下原子构成的直链状的结构,因此不会导致连接基团的疏水性过高而妨碍对保护层的密合性,连接基团变得过大而妨碍羟基运动的影响也较小。

[0224] 另外,在式(3-2)中,如果极性基团所键合的碳原子间配置的连接基团所含的碳原子数过多,则式(3-2)表示的端基的柔软性降低,有时难以均匀地覆盖保护层的整个面。在式(3-2)表示的端基中,t为5以下,因此,式(3-2)的主链部分的亚烷基链不会过长。因此,通过刚性的亚烷基链长,可以防止末端部分的柔软性降低、及末端羟基与保护层的相互作用降低。

[0225] 由此,包含上述连接基团具有由不含形成醚键的氧原子、包含未键合羟基的碳原子的1～5个原子构成的直链状结构的含氟醚化合物的润滑层与保护层的密合性优异,显示高耐腐蚀性,并且粘着抑制效果好。

[0226] 式(3-2)中的t优选为1或2,更优选为1。

[0227] 在式(3-2)中,s表示0～2的整数。式(3-2)中的极性基团的数量为s+2个,如上所述,R^1和R^4所包含的极性基团的数量分别优选为2个以上且3个以下。因此,式(3-2)中的s优选为0或1。

[0228] (R^3表示的2价连接基团)

[0229] 在式(1)表示的含氟醚化合物中,x个R^3是具有1～4个极性基团的2价连接基团。R^3借助亚甲基被配置在邻接的PFPE链之间。由此,R^3使含氟醚化合物与保护层密合。其结果是通过包含本实施方式的含氟醚化合物的润滑剂,可以以充足的被覆率形成厚度薄的润滑层。

[0230] 在式(1)中,x为2时,2个R^3可以相同,也可以各自不同,优选相同。如果2个R^3相同,则含氟醚化合物对保护层的被覆状态变得更均匀,可以形成具有更好密合性的润滑层。此外,如果2个R^3相同,则能够容易高效地制备含氟醚化合物。

[0231] 在本说明书中,x为2时,“2个R^3相同”是指2个R^3中包含的原子相对于配置在分子的链状结构中央的R^2对称配置。

[0232] 式(1)中的x个R^3分别包含一个以上极性基团。因此,使用包含含氟醚化合物的润滑剂在保护层上形成润滑层时,在润滑层与保护层之间产生适宜的相互作用。因此,式(1)表示的含氟醚化合物与保护层的密合性优异,可以形成粘着抑制效果好的润滑层。

[0233] 此外,由于R^3所含的极性基团的数量为4个以下,因此在包含含氟醚化合物的润滑层中,可以抑制含氟醚化合物的极性过高、含氟醚化合物集聚成块、润滑层的平滑性丧失。因此,可以抑制由润滑层与磁头碰撞导致的粘着发生。此外,如果R^3所含的极性基团的数量为4个以下,则可以防止含氟醚化合物的亲水性变得过高,导致腐蚀的水进入磁记录介质。其结果是成为可形成耐腐蚀性高的润滑层的含氟醚化合物。R^3所含的极性基团的数量优选为3个以下。

[0234] R^3所含的极性基团优选为选自羟基(-OH)、羧基(-COOH)、甲酰基(-(C=O)H)、羰基(-(C=O)R^7,R^7为有机基团)、磺基(-SO_3H)、氰基(-CN)、及具有酰胺键的基团(-NR^8COR^9或-$CONR^{10}R^{11}$,R^8、R^9、R^{10}和R^{11}各自独立地为氢原子或有机基团)、氨基(-$NR^{12}R^{13}$,R^{12}和R^{13}各自独立地为氢原子或有机基团)中的至少一种极性基团。作为具有酰胺键的基团,如上述式所示,包括在构成酰胺键的碳原子上键合的基团(例如,甲酰胺基(-C(=O)NH_2))、和在构成酰胺键的氮原子上键合的基团(例如,乙酰胺基(-NHC(=O)CH_3))这两者。在具有酰胺键的基团中,上述R^8和R^9可以相互键合而形成环,上述R^{10}和R^{11}可以相互键合而形成环。具有酰胺键的基团中的上述R^8、R^9、R^{10}和R^{11}优选各自独立地选自氢原子、甲基、乙基、丙基、丁基。

[0235] R^3优选各自独立地包含选自羟基、氰基和具有酰胺键的基团中的至少一种极性基团。这是因为羟基、氰基、和具有酰胺键的基团在化学上稳定,包含具有这些极性基团的含氟醚化合物的润滑层长期不会变质。另外,羟基、氰基和具有酰胺键的基团的酸度不会过高,不易腐蚀基板。

[0236] 式(1)中的x个R^3各自具有的1～4个极性基团,可以部分或全部相同,也可以各自不同。

[0237] 式(1)中的x个R^3优选分别包含至少一个羟基,更优选x个R^3所具有的极性基团全部为羟基。这是因为含氟醚化合物对保护层的被覆状态会变得更均匀。

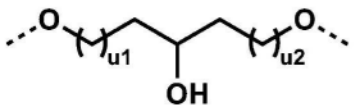
[0238] 式(1)中的x个R^3分别优选为碳原子数为1～50的连接基团,更优选为碳原子数为3

～50的连接基团,进一步优选为碳原子数为3～20的连接基团,最优选为碳原子数4～15为的连接基团。如果R^3表示的连接基团的碳原子数为1个以上,则可以确保连接基团的疏水性,因此可以防止将导致腐蚀的水吸引到润滑层,可以形成耐腐蚀性良好的润滑层。如果R^3表示的连接基团的碳原子数为50以下,则连接基团成为柔软的结构,包含含氟醚化合物的润滑层与保护层的密合性变得良好。其结果是可得到能够抑制粘着的润滑层。

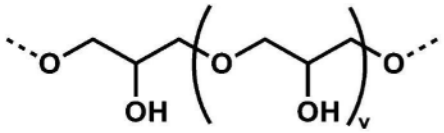
[0239] 式(1)中的x个R^3优选为分别在两个端部配置有氧原子的2价连接基团。在这种情况下,配置于R^3表示的2价连接基团的两个端部的氧原子与配置于R^3两侧的亚甲基(-CH_2-)形成醚键(-O-)。这些醚键对式(1)表示的含氟醚化合物赋予适度的柔软性,使R^3表示的2价连接基团所具有的极性基团与保护层的亲和性增大。

[0240] 式(1)中的x个R^3更优选各自独立地为具有1～3个羟基、在与相邻的亚甲基键合的两个端部具有氧原子且碳原子数为3～50的2价连接基团。

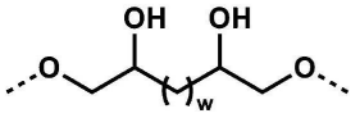
[0241] 更具体而言,x个R^3各自独立地优选为选自下述式(4-1)～(4-6)表示的连接基团中的任一种。



(4－1)

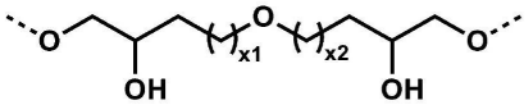


(4－2)

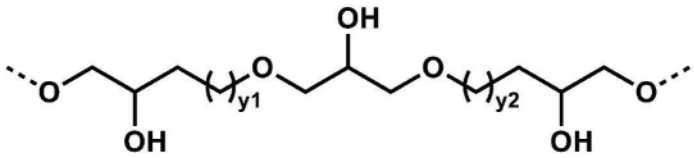


(4－3)

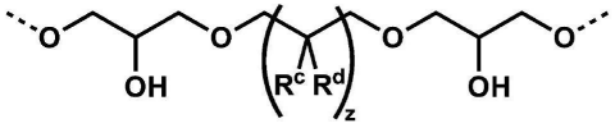
[0242]



(4－4)



(4－5)



(4－6)

[0243] 式(4-1)中,u1表示0～6的整数,u2表示0～6的整数,其中,u1和u2中的至少之一为0,式(4-1)的左侧末端的氧原子与式(1)中R^1侧的亚甲基键合,右侧末端的氧原子与式(1)中R^4侧的亚甲基键合。

[0244] 式(4-2)中,v表示1～2的整数,式(4-2)的左侧末端的氧原子与式(1)中R^1侧的亚甲基键合,右侧末端的氧原子与式(1)中R^4侧的亚甲基键合。

[0245] 式(4-3)中,w表示0～6的整数,式(4-3)的左侧末端的氧原子与式(1)中R^1侧的亚甲基键合,右侧末端的氧原子与式(1)中R^4侧的亚甲基键合。

[0246] 式(4-4)中,x1表示0～5的整数,x2表示0～5的整数,其中,x1、x2中的至少之一为1～5的整数,式(4-4)的左侧末端的氧原子与式(1)中R^1侧的亚甲基键合,右侧末端的氧原子与式(1)中R^4侧的亚甲基键合。

[0247] 式(4-5)中,y1表示1～5的整数,y2表示1～5的整数,式(4-5)的左侧末端的氧原子与式(1)中R^1侧的亚甲基键合,右侧末端的氧原子与式(1)中R^4侧的亚甲基键合。

[0248] 式(4-6)中,z表示1～6的整数,z个R^c和R^d各自独立地表示氢原子、氟原子或甲基,式(4-6)的左侧末端的氧原子与式(1)中R^1侧的亚甲基键合,右侧末端的氧原子与式(1)中R^4侧的亚甲基键合。

[0249] 式(4-1)表示的连接基团具有甘油结构(-$OCH_2CH(OH)CH_2O$-)、或在甘油结构中增加了1～6个亚甲基的结构。因此,式(4-1)表示的连接基团中所含的羟基仅为1个,连接基团保持较低的极性。其结果是可以有效地阻碍导致磁记录介质腐蚀的水侵入,可以形成磁记录介质的腐蚀抑制效果好的润滑层。

[0250] 式(4-1)中,由于u1和u2中的至少之一为0,因此式(1)表示的含氟醚化合物的柔软性优异,含氟醚化合物对保护层的被覆状态变得更均匀。在u1和u2中仅有一方为0的情况下,u1和u2中非0一方的值为1～6,优选为1～4,更优选为1～3。这是因为连接基团不会变得过于刚直,可以形成具有更好的密合性、耐粘着性优异的润滑层。

[0251] 另外,在式(4-1)中,u1和u2中仅有一方为0的情况下,在仲羟基所键合的碳原子与配置于两端的形成醚键的醚氧原子之间,具有u1个或u2个与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子。因此,就成为可形成具有u1个或u2个亚甲基所导致的优异疏水性、耐腐蚀性更好的润滑层的含氟醚化合物。

[0252] 式(4-2)表示的连接基团是由2～3个甘油结构(-$OCH_2CH(OH)CH_2O$-)连接而成的结构。甘油结构对连接基团赋予柔软性,因此式(4-2)表示的连接基团极其柔软。其结果是式(1)表示的含氟醚化合物具有更好的密合性,可以形成耐粘着性更优异的润滑层。

[0253] 式(4-2)中,v表示1～2的整数,优选为1。如果v为2以下,则式(1)表示的含氟醚化合物保持低极性,可以形成耐腐蚀性更优异的润滑层。

[0254] 式(4-3)表示的连接基团具有羟基所键合的碳原子彼此直接键合的结构、或借助不含醚键的碳原子数为1～6的亚烷基进行键合的结构。因此,式(4-3)表示的连接基团,与具有例如羟基所键合的碳原子彼此借助形成醚键的氧原子和亚烷基进行键合的结构的连接基团相比,会保持更低的极性。其结果是可以有效地阻碍导致磁记录介质腐蚀的水侵入,可以形成磁记录介质的腐蚀抑制效果好的润滑层。

[0255] 式(4-3)中,w表示0～6的整数,优选为0～4。如果w为6以下,则式(4-3)表示的连接基团不会变得过于刚直,就成为可以形成具有更好的密合性、耐粘着性优异的润滑层的含氟醚化合物。

[0256] 另外,在式(4-3)中,w为1以上时,在仲羟基所键合的2个碳原子之间具有w个与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子。因此,就成为具有w个亚甲基所导致的优异疏水性、可以形成耐腐蚀性更好的润滑层的含氟醚化合物。w为1以上时,w优选为2～4。

[0257] 式(4-4)表示的连接基团具有羟基所键合的碳原子彼此借助包含形成醚键的氧原子的4个原子以上的直链型连接链进行键合的结构。具有式(4-4)表示的连接基团的含氟醚化合物,充分保持了式(4-4)中2个羟基间的距离,因此羟基的分子内相互作用被抑制,可以

形成对保护层具有良好吸附能力的润滑层。因此,包含式(1)表示的含氟醚化合物的润滑层具有更好的密合性,耐粘着性更为优异。

[0258] 式(4-4)中,x1和x2各自独立地表示0～5的整数,x1和x2中至少一方为1～5的整数。式(4-4)表示的连接基团,由于x1、x2的合计值为1以上,因此含氟醚化合物的疏水性变得良好,包含其的润滑层不易引入导致腐蚀的水,具有良好的耐腐蚀性。x1及x2优选各自独立地为3以下的整数。这是因为连接基团不会变得过于刚直,可以形成具有更好的密合性、耐粘着性优异的润滑层。另外,x1、x2的合计值优选为4以下。为了对式(4-4)表示的连接基团赋予适度的柔软性,优选x1和x2中的一方为0。

[0259] 式(4-5)表示的连接基团具有如下结构:具有3个羟基,相邻的羟基所键合的碳原子彼此分别借助包含形成醚键的氧原子的4个原子以上的直链型连接链进行键合。

[0260] 具有式(4-5)表示的连接基团的含氟醚化合物,由于式(4-5)表示的连接基团具有3个羟基,因此容易形成羟基与保护层的相互作用,可以形成对保护层的密合性良好的润滑层。而且,具有式(4-5)表示的连接基团的含氟醚化合物充分保持了式(4-5)中3个羟基中相邻羟基之间的距离,因此羟基的分子内相互作用被抑制,可以形成对保护层具有良好的吸附能力的润滑层。因此,包含式(1)表示的含氟醚化合物的润滑层具有更好的密合性,耐粘着性更为优异。

[0261] 式(4-5)中,y1及y2各自独立地表示1～5的整数。式(4-5)表示的连接基团,由于y1、y2均为1以上,因此含氟醚化合物的疏水性变得良好,包含其的润滑层不易引入导致腐蚀的水,具有良好的耐腐蚀性。为了对式(4-5)表示的连接基团赋予适度的柔软性,y1和y2优选各自独立地为1～3,最优选均为1。此外,为了使含氟醚化合物对保护层的被覆状态更均匀,优选y1和y2相同。

[0262] 式(4-6)表示的连接基团是羟基所键合的碳原子彼此借助包含2个醚键的7个原子以上的直链型连接链进行键合的结构。由于在式(4-6)表示的连接基团中,使2个羟基间保持了充足的距离,因此抑制了分子内相互作用。因此,式(4-6)表示的连接基团对保护层具有良好的吸附能力。其结果是具有式(4-6)表示的连接基团的含氟醚化合物具有更好的密合性,可以形成耐粘着性优异的润滑层。

[0263] 式(4-6)中,z表示1～6的整数。为了对式(4-6)表示的连接基团赋予适度的柔软性,z优选为4以下。另外,为了对式(4-6)表示的连接基团赋予充足的疏水性,z优选为2以上。

[0264] 式(4-6)中的z个R^c和R^d各自独立地表示氢原子、氟原子或甲基。为了容易制备,优选z个(-CR^cR^d-)各自为-CH_2-、-$CH(CH_3)$-、-$C(CH_3)_2$-、-CF_2-中的任意一种。

[0265] 在z个(-CR^cR^d-)仅为一个或多个-CH_2-的情况下,与例如包含-$CH(CH_3)$-和/或-$C(CH_3)_2$-的情况相比,式(4-6)表示的连接基团变得柔软,因此是优选的。

[0266] 另外,在z个(-CR^cR^d-)中的至少一部分包含-$CH(CH_3)$-和/或-$C(CH_3)_2$-的情况下,与z个(-CR^cR^d-)全部为-CH_2-的情况相比,体积适度大,可以有效地抑制式(4-6)表示的连接基团所具有的羟基彼此的分子内相互作用,是优选的。

[0267] 另外,在z个(-CR^cR^d-)包含一个或多个-CF_2-的情况下,式(4-6)表示的连接基团与水的亲和性降低,更不容易引入导致腐蚀的水,因此是优选的。

[0268] (R^2表示的PFPE链)

[0269] 在式(1)表示的含氟醚化合物中,(x+1)个R^2各自独立地为全氟聚醚链(以下,有时称为“PFPE链”)。R^2表示的PFPE链,在将包含本实施方式的含氟醚化合物的润滑剂涂布在保护层上而形成润滑层的情况下,被覆保护层的表面的同时,对润滑层赋予润滑性而使磁头与保护层的摩擦力降低。R^2表示的PFPE链,可根据包含含氟醚化合物的润滑剂所需要的性能等适当选择。

[0270] 在式(1)表示的含氟醚化合物中,(x+1)个R^2可以部分或全部相同,也可以各自不同。优选(x+1)个R^2全部相同。这是因为含氟醚化合物对保护层的被覆状态会变得均匀,成为具有更好密合性的润滑层。(x+1)个R^2中2个以上的R^2相同是指,(x+1)个R^2中,包含2个以上PFPE链的重复单元的结构相同的R^2。相同的R^2也包括重复单元的结构相同且平均聚合度不同的R^2。

[0271] 作为R^2表示的PFPE链,可以列举由全氟环氧烷的聚合物或共聚物构成的PFPE链等。作为全氟环氧烷,例如可以列举,全氟亚甲基氧化物、全氟环氧乙烷、全氟环氧正丙烷、全氟环氧异丙烷、全氟环氧丁烷等。

[0272] 优选式(1)中的(x+1)个R^2各自独立地为例如源自全氟环氧烷的聚合物或共聚物的下述式(5)表示的PFPE链。

[0273] $-(CF_2)_{w1}-O-(CF_2O)_{w2}-(CF_2CF_2O)_{w3}-(CF_2CF_2CF_2O)_{w4}-(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{w5}-(CF_2)_{w6}-$ (5)

[0274] 式(5)中,w2、w3、w4、w5表示平均聚合度,各自独立地表示0~20。其中,w2、w3、w4、w5不全部同时为0。w1、w6是表示CF_2的数量的平均值,各自独立地表示1~3。式(5)中的重复单元(CF_2O)、(CF_2CF_2O)、$(CF_2CF_2CF_2O)$、$(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$的排列顺序没有特别限制。

[0275] 式(5)中,w2、w3、w4、w5表示平均聚合度,各自独立地表示0~20,优选为0~15,更优选为0~10。

[0276] 式(5)中,w1、w6为表示CF_2的数量的平均值,各自独立地表示1~3。w1、w6,根据式(5)表示的PFPE链中配置在链状结构端部的重复单元的结构等来确定。

[0277] 式(5)中的(CF_2O)、(CF_2CF_2O)、$(CF_2CF_2CF_2O)$、$(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$为重复单元。式(5)中的重复单元的排列顺序没有特别限制。另外,式(5)中的重复单元的种类的数量也没有特别限制。

[0278] 优选式(1)中的(x+1)个R^2各自独立地为选自下述式(5-1)~(5-4)表示的PFPE链中的任意一种。

[0279] 如果(x+1)个R^2各自独立地为选自式(5-1)~(5-4)表示的PFPE链中的任意一种,则成为可获得具有良好润滑性的润滑层的含氟醚化合物。另外,在(x+1)个R^2各自独立地为选自式(5-1)~(5-4)表示的PFPE链中的任意一种的情况下,PFPE链中的氧原子数(醚键(-O-)数)相对于碳原子数的比例是适当的。因此,成为具有适当硬度的含氟醚化合物。因此,涂布在保护层上的含氟醚化合物在保护层上不易集聚,可以以充足的被覆率形成厚度更薄的润滑层。此外,包含(x+1)个R^2各自独立地为选自式(5-1)~(5-4)表示的PFPE链中的任意一种的含氟醚化合物的润滑层变得更致密,可以更进一步抑制粘着,是优选的。

[0280] $-CF_2-(OCF_2CF_2)_h-(OCF_2)_i-OCF_2-$ (5-1)

[0281] 式(5-1)中,h和i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。

[0282] $-CF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2)_j-OCF_2CF_2-$ (5-2)

[0283] 式(5-2)中,j表示平均聚合度,表示1~15。

[0284] $-CF_2CF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_k-OCF_2CF_2CF_2-$ (5-3)

[0285] 式(5-3)中,k表示平均聚合度,表示1～10。

[0286] $-(CF_2)_{w7}-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{w8}-(CF_2CF_2O)_{w9}-(CF_2)_{w10}-$ (5-4)

[0287] 式(5-4)中,w8、w9表示平均聚合度,各自独立地表示1～20,w7、w10为表示CF_2的数量的平均值,各自独立地表示1～2。

[0288] 式(5-1)中,作为重复单元的(OCF_2CF_2)和(OCF_2)的排列顺序没有特别限制。式(5-1)中,(OCF_2CF_2)的数量h与(OCF_2)的数量i可以相同,也可以不同。式(5-1)表示的PFPE链可以为(OCF_2CF_2)的聚合物。另外,式(5-1)表示的PFPE链可以为由(OCF_2CF_2)和(OCF_2)构成的无规共聚物、嵌段共聚物、交替共聚物中的任意一种。

[0289] 在式(5-1)～(5-3)中,由于表示平均聚合度的h为1～20、i为0～20、j为1～15、k为1～10,因此成为可获得具有良好润滑性的润滑层的含氟醚化合物。此外,在式(5-1)～(5-3)中,由于表示平均聚合度的h、i为20以下,j为15以下,k为10以下,因此含氟醚化合物的粘度不会变得过高,包含其的润滑剂容易涂布,是优选的。为了成为容易在保护层上润湿扩展、容易获得具有均匀膜厚的润滑层的含氟醚化合物,表示平均聚合度的h、i、j、k优选为1～10,更优选为1.5～8,进一步优选为2～7。

[0290] 式(5-4)中,作为重复单元的$(CF_2CF_2CF_2O)$和(CF_2CF_2O)的排列顺序没有特别限制。式(5-4)中,表示平均聚合度的$(CF_2CF_2CF_2O)$的数量w8与(CF_2CF_2O)的数量w9可以相同,也可以不同。式(5-4)可以包含由单体单元$(CF_2CF_2CF_2O)$和(CF_2CF_2O)构成的无规共聚物、嵌段共聚物、交替共聚物中的任意一种。

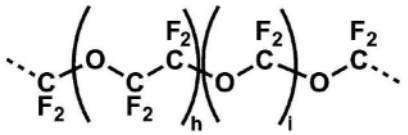
[0291] 式(5-4)中,表示平均聚合度的w8和w9各自独立地为1～20,优选为1～15,进一步优选为1～10。

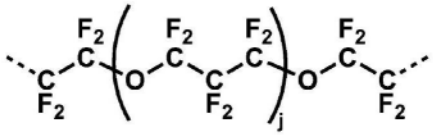
[0292] 式(5-4)中的w7和w10为表示CF_2的数量的平均值,各自独立地表示1～2。对于w7和w10,根据式(5-4)表示的PFPE链中配置在链状结构端部的重复单元的结构等来确定。

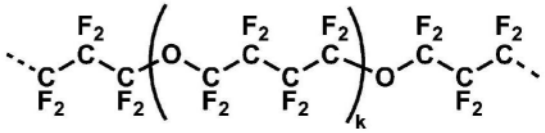
[0293] 式(1)表示的含氟醚化合物,具体而言优选为下述式(AA)～(AT)、(BA)～(BL)、(CA)～(CF)、(DA)～(DH)表示的任意一种化合物。

[0294] 在式(1)表示的含氟醚化合物为下述式(AA)～(AT)、(BA)～(BL)、(CA)～(CF)、(DA)～(DH)表示的任意一种化合物的情况下,原料容易获得,而且可以形成即使厚度薄,耐腐蚀性也更好,粘着抑制效果好的润滑层。

[0295] 在下述式(AA)～(AT)、(BA)～(BL)、(CA)～(CF)、(DA)～(DH)表示的化合物中,表示PFPE链的Rf_1、Rf_2、Rf_3分别为下述结构。即,在下述式(AA)～(AT)、(BA)～(BJ)、(CA)～(CF)、(DA)、(DB)表示的化合物中,Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链。在下述式(BK)、(DC)～(DH)表示的化合物中,Rf_2为上述式(5-2)表示的PFPE链。在下述式(BL)表示的化合物中,Rf_3为上述式(5-3)表示的PFPE链。需要说明的是,式(AA)～(AT)、(BA)～(BL)、(CA)～(CF)、(DA)～(DH)中表示PFPE链的Rf_1中的h和i、Rf_2中的j、Rf_3中的k为表示平均聚合度的值,因此未必为整数。

Rf_1 = 

[0296] Rf_2 = 

Rf_3 = 

[0297] 下述式(AA)～(AN)表示的化合物,式(1)中的x为1。R^1及R^4相同,且为上述式(2-1)～式(2-6)中的任意一种表示的端基。2个R^2相同,为上述式(5-1)表示的PFPE链。R^3为上述式(4-1)表示的连接基团。

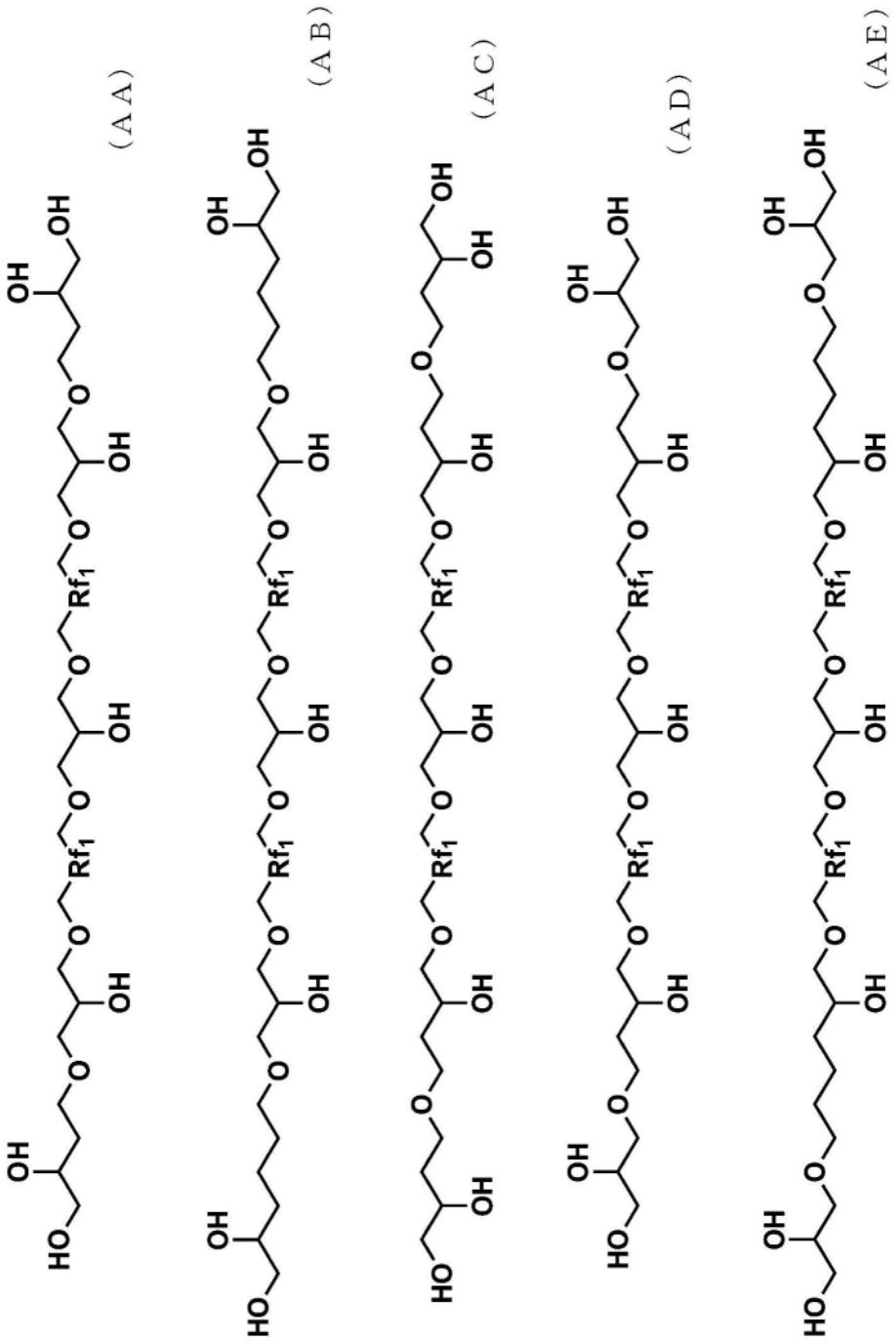
[0298] 下述式(AO)～(AT)表示的化合物,式(1)中的x为1。R^1为上述式(2-1)表示的端基,R^4为不属于上述式(3-1)、式(3-2)、式(3-1)及式(3-2)的式(3)中的任意一种表示的端基。2个R^2相同,为上述式(5-1)表示的PFPE链。R^3为上述式(4-1)表示的连接基团。

[0299] 下述式(BA)～(BJ)表示的化合物,式(1)中的x为1。R^1和R^4相同,为上述式(2-1)表示的端基。2个R^2相同,为上述式(5-1)表示的PFPE链。R^3为上述式(4-1)～(4-6)中的任意一种表示的连接基团。

[0300] 下述式(BK)、(BL)表示的化合物,式(1)中的x为1。R^1和R^4相同,为上述式(2-1)表示的端基。2个R^2相同,为上述式(5-2)或(5-3)表示的PFPE链。R^3为上述式(4-1)表示的连接基团。

[0301] 下述式(CA)～(CD)表示的化合物,式(1)中的x为2。R^1及R^4相同,且为上述式(2-1)～式(2-4)中的任意一种表示的端基。3个R^2相同,为上述式(5-1)表示的PFPE链。2个R^3相同,为上述式(4-1)表示的连接基团。

[0302] 下述式(CE)～(CF)表示的化合物,式(1)中的x为2。R^1和R^4相同,为上述式(2-1)表示的端基。3个R^2相同,为上述式(5-1)表示的PFPE链。2个R^3相同,为上述式(4-2)或(4-3)表示的连接基团。

[0303] 

[0304] 在式(AA)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

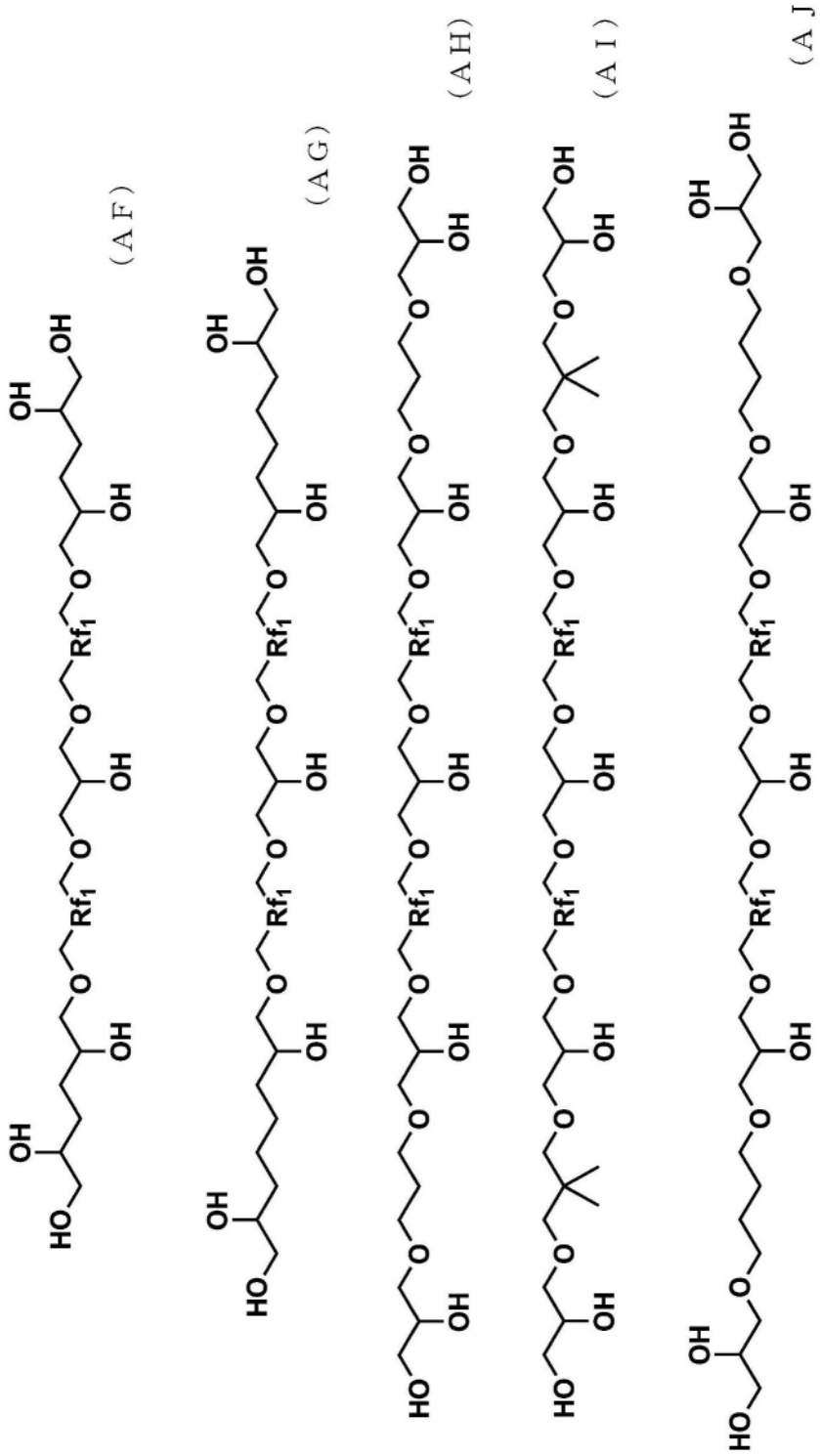
[0305] 在式(AB)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0306] 在式(AC)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0307] 在式(AD)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0308] 在式(AE)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0309]



[0310] 在式(AF)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0311] 在式(AG)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

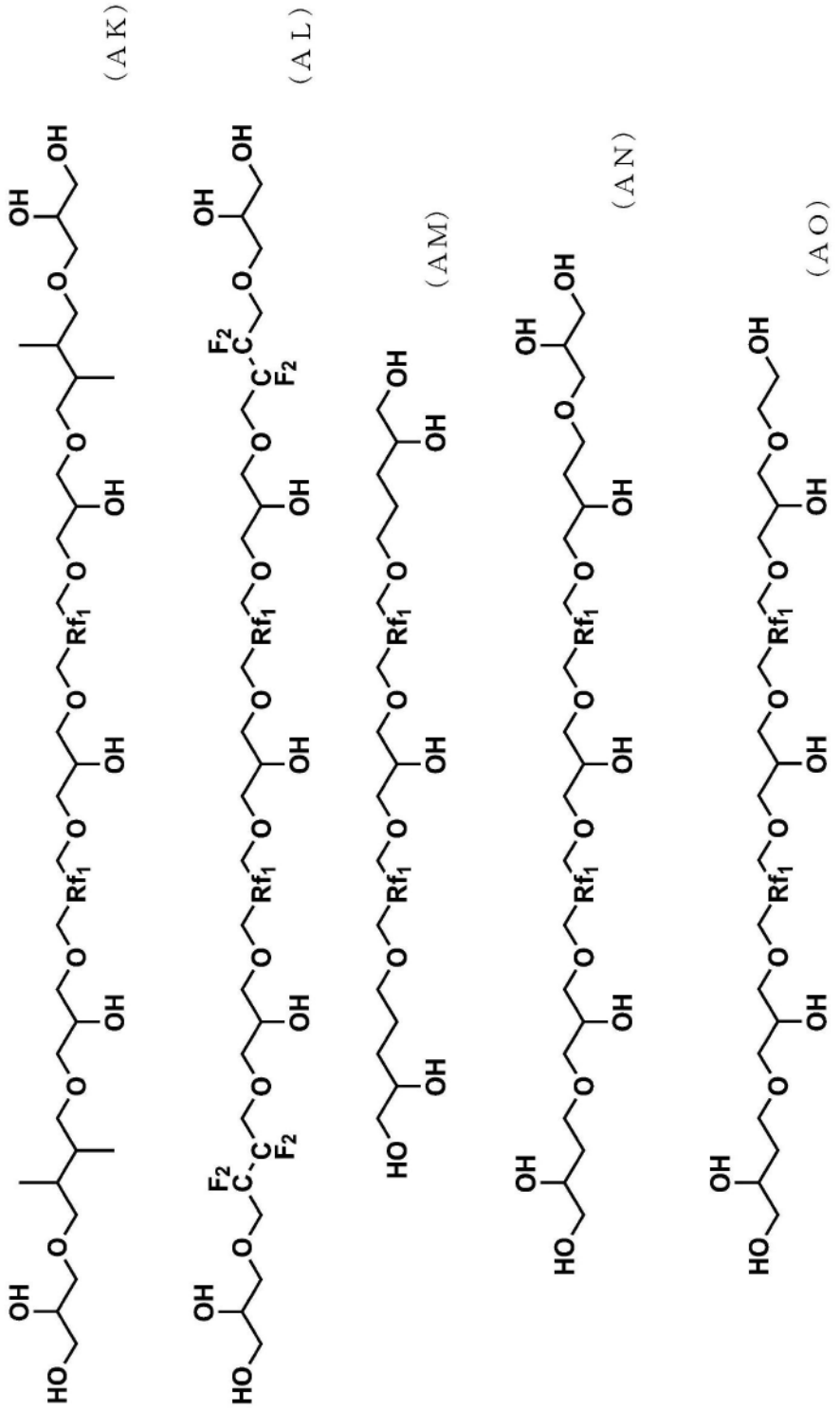
[0312] 在式(AH)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0313] 在式(AI)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中

的h、i可以相同,也可以不同。

[0314] 在式(AJ)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0315]



[0316] 在式(AK)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0317] 在式(AL)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

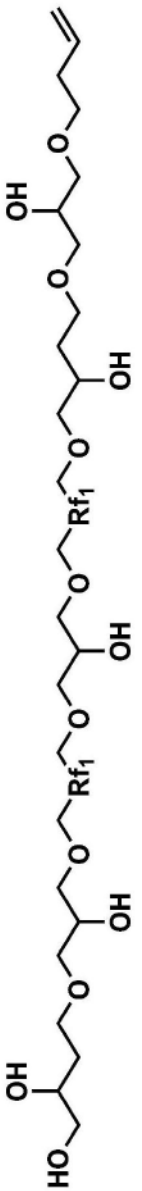
[0318] 在式(AM)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0319] 在式(AN)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

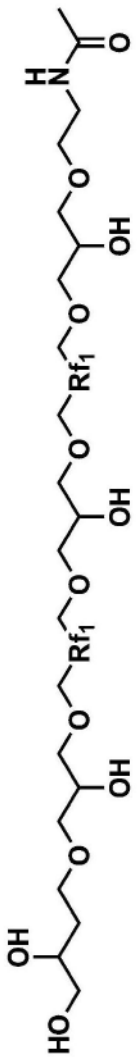
[0320] 在式(AO)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0321]

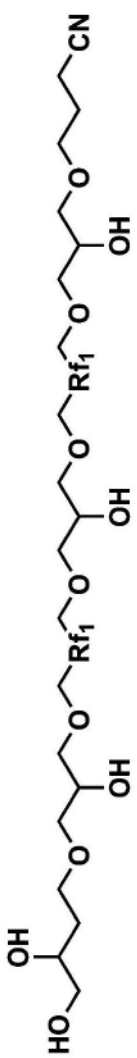
(AP)



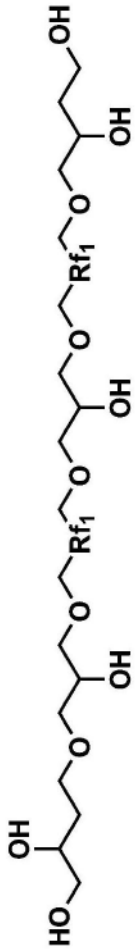
(AQ)



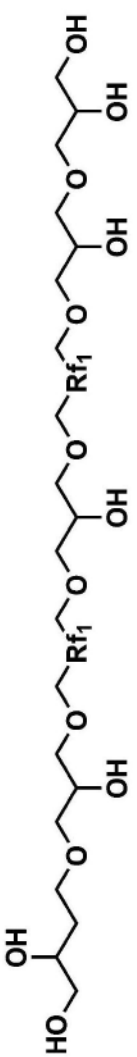
(AR)



(AS)



(AT)



[0322] 在式(AP)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0323] 在式(AQ)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

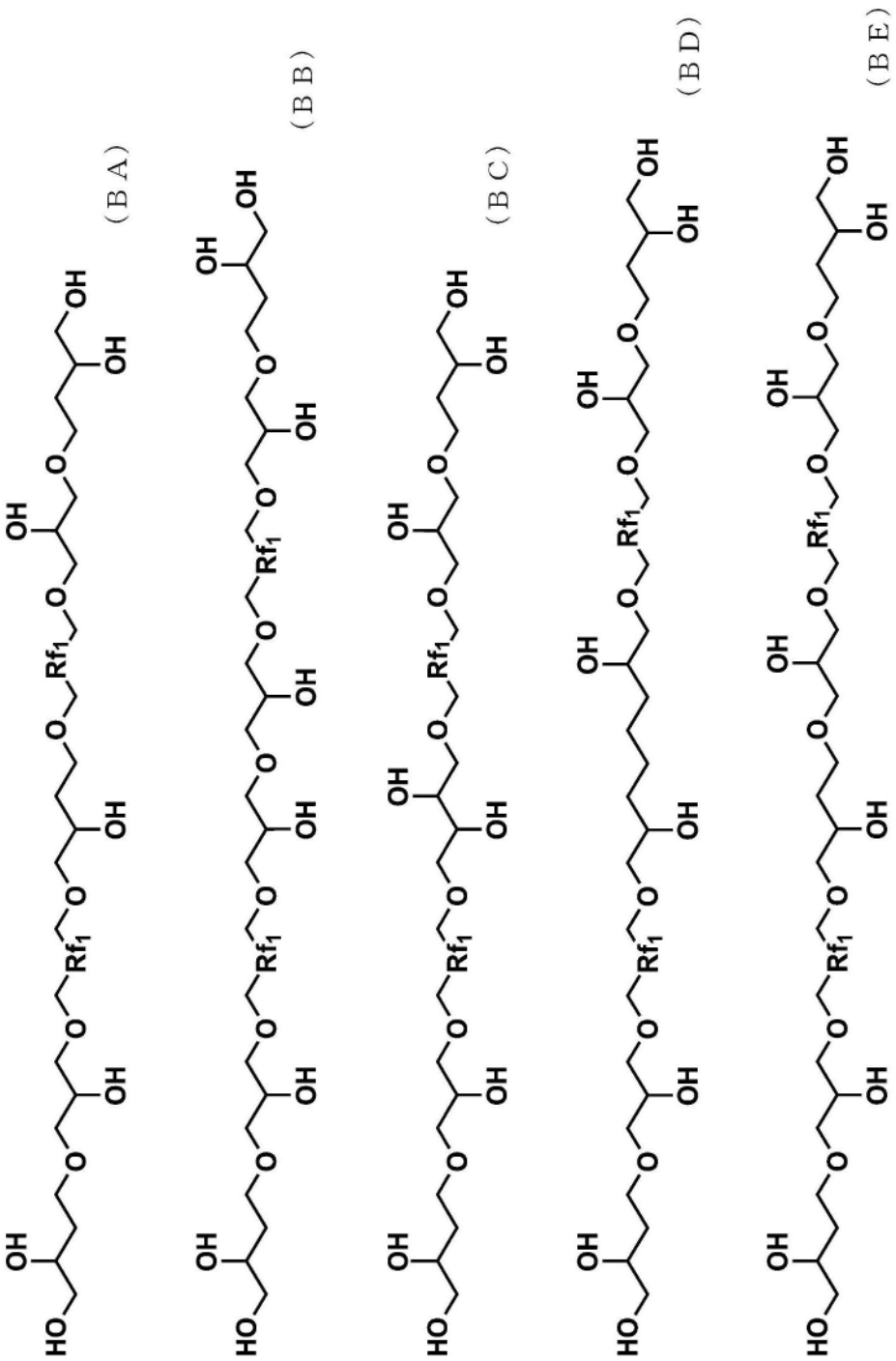
[0324] 在式(AR)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中

的h、i可以相同,也可以不同。

[0325] 在式(AS)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0326] 在式(AT)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0327]



[0328] 在式(BA)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0329] 在式(BB)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

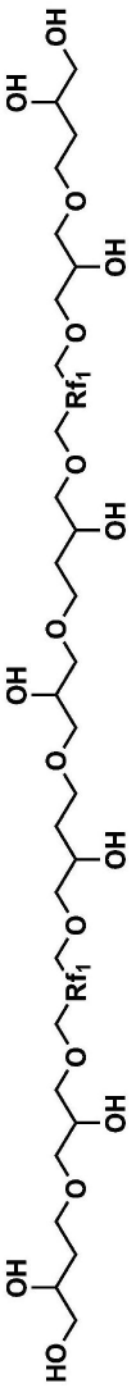
[0330] 在式(BC)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0331] 在式(BD)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

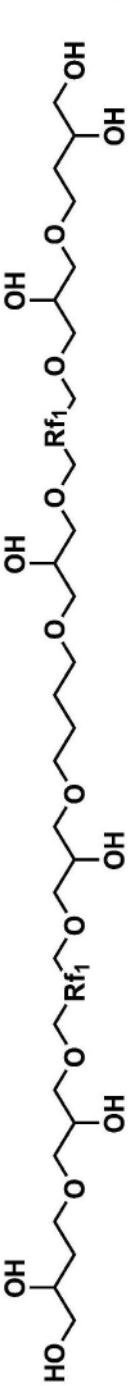
[0332] 在式(BE)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0333]

(BF)



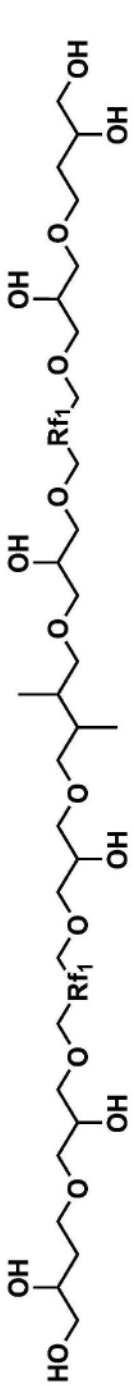
(BG)



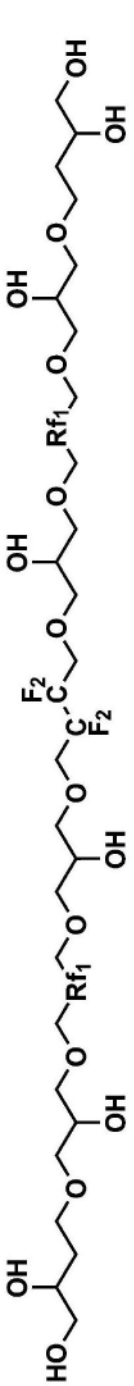
(BH)



(BI)



(BJ)



[0334] 在式(BF)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中

的h、i可以相同,也可以不同。

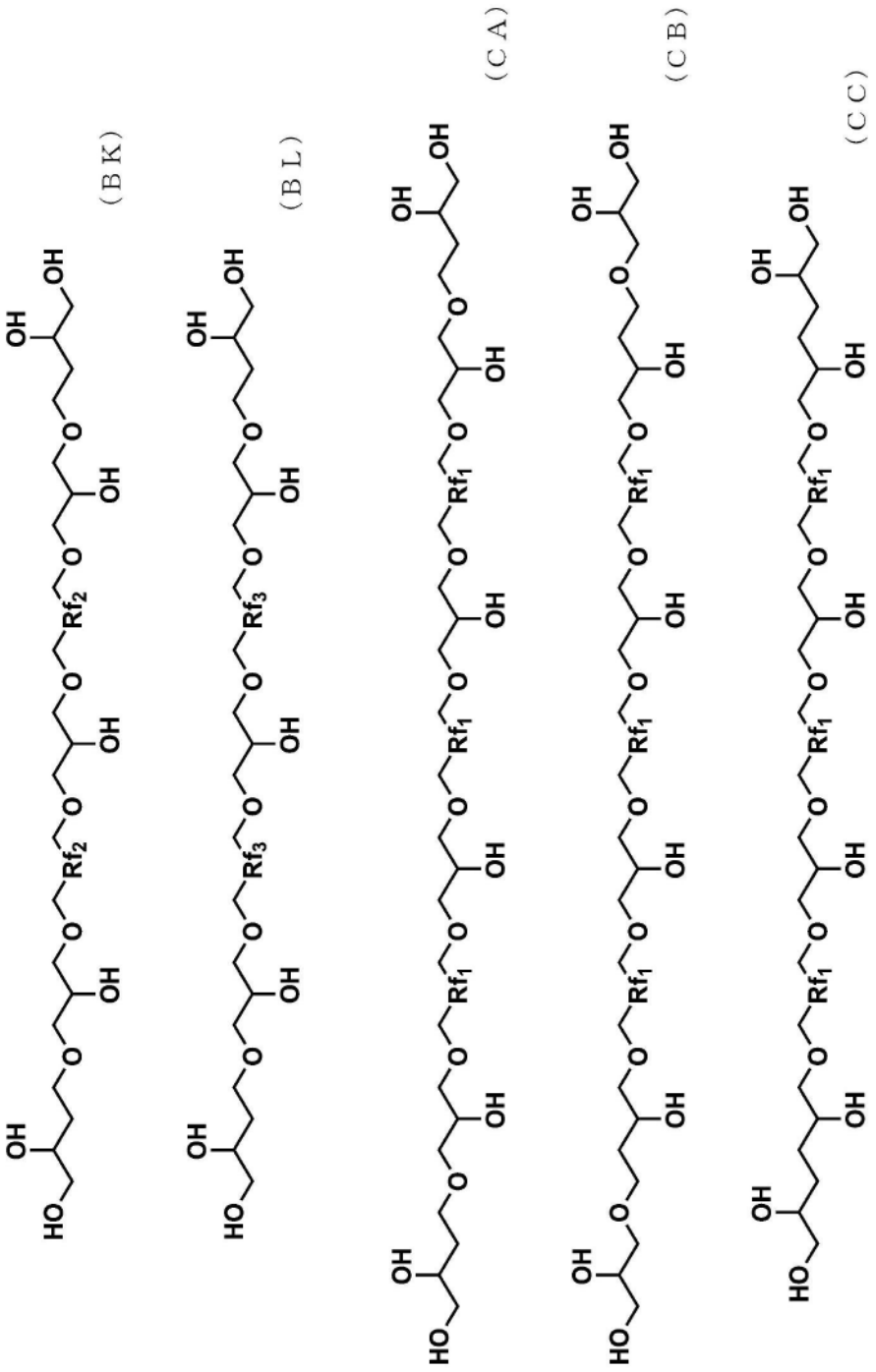
[0335] 在式(BG)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0336] 在式(BH)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0337] 在式(BI)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0338] 在式(BJ)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,2个Rf_1中的h、i可以相同,也可以不同。

[0339]



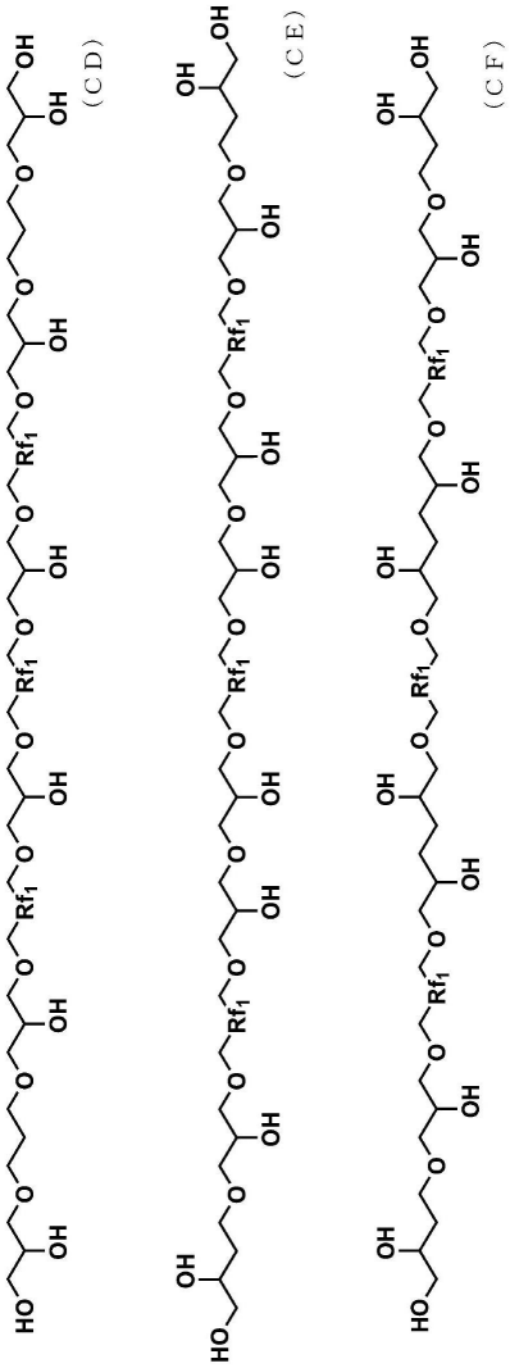
[0340] 在式(BK)中的2个Rf_2中,j表示平均聚合度,表示1～15,2个Rf_2中的j可以相同,也可以不同。

[0341] 在式(BL)中的2个Rf_3中,k表示平均聚合度,表示1～10,2个Rf_3中的k可以相同,也可以不同。

[0342] 在式(CA)中的3个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,3个Rf_1中的h、i可以各自不同,也可以部分或全部相同。

[0343] 在式(CB)中的3个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,3个Rf_1中的h、i可以各自不同,也可以部分或全部相同。

[0344] 在式(CC)中的3个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,3个Rf_1中的h、i可以各自不同,也可以部分或全部相同。

[0345] 

[0346] 在式(CD)中的3个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,3个Rf_1中的h、i可以各自不同,也可以部分或全部相同。

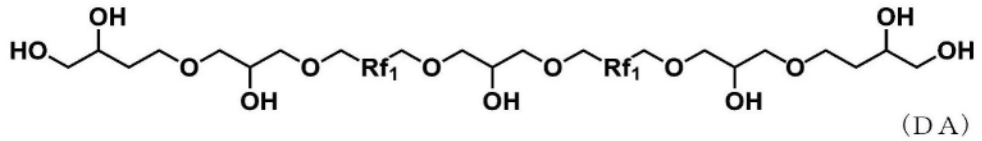
[0347] 在式(CE)中的3个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,3个Rf_1中的h、i可以各自不同,也可以部分或全部相同。

[0348] 在式(CF)中的3个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0～20,3个Rf_1中的h、i可以各自不同,也可以部分或全部相同。

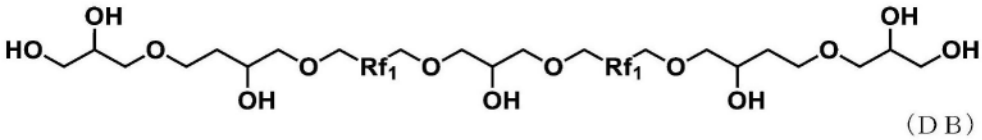
[0349] 在下述式(DA)～(DG)表示的化合物中,式(1)中的x为1。R^1和R^4相同,为上述式(2-1)、(2-2)、(2-6)、(2-7)中的任意一种表示的端基。2个R^2相同,为上述式(5-1)或(5-2)表示的PFPE链。R^3为上述式(4-1)或(4-4)表示的连接基团。

[0350] 下述式(DH)表示的化合物,式(1)中的x为2。R^1和R^4相同,为上述式(2-2)表示的端基。3个R^2相同,为上述式(5-2)表示的PFPE链。2个R^3相同,为上述式(4-1)表示的连接基团。

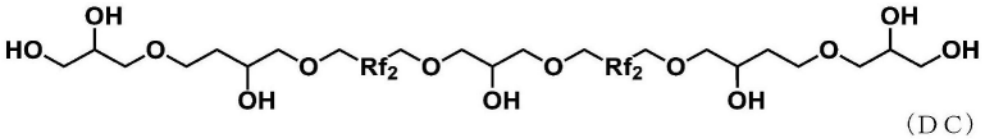
[0351]



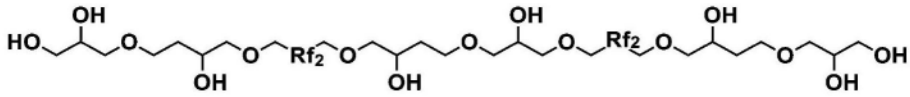
(DA)



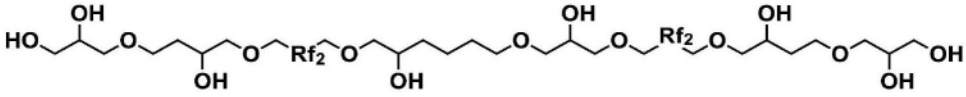
(DB)



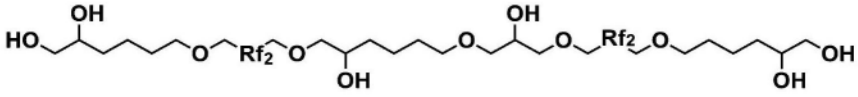
(DC)



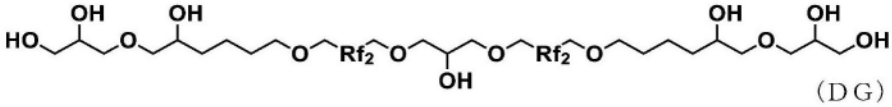
(DD)



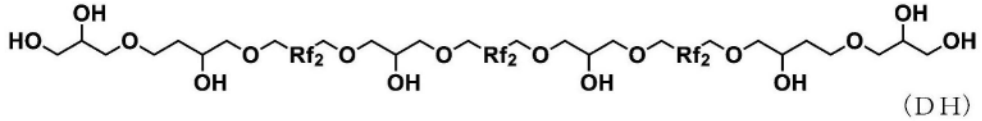
(DE)



(DF)



(DG)



(DH)

[0352] 在式(DA)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0,2个Rf_1中的h可

以相同,也可以不同。

[0353] 在式(DB)中的2个Rf_1中,h、i表示平均聚合度,h表示1～20,i表示0,2个Rf_1中的h可以相同,也可以不同。

[0354] 在式(DC)中的2个Rf_2中,j表示平均聚合度,表示1～15,2个Rf_2中的j可以相同,也可以不同。

[0355] 在式(DD)中的2个Rf_2中,j表示平均聚合度,表示1～15,2个Rf_2中的j可以相同,也可以不同。

[0356] 在式(DE)中的2个Rf_2中,j表示平均聚合度,表示1～15,2个Rf_2中的j可以相同,也可以不同。

[0357] 在式(DF)中的2个Rf_2中,j表示平均聚合度,表示1～15,2个Rf_2中的j可以相同,也可以不同。

[0358] 在式(DG)中的2个Rf_2中,j表示平均聚合度,表示1～15,2个Rf_2中的j可以相同,也可以不同。

[0359] 在式(DH)中的3个Rf_2中,j表示平均聚合度,表示1～15,3个Rf_2中的j可以各自不同,也可以部分或全部相同。

[0360] 本实施方式的含氟醚化合物的数均分子量(Mn)优选在500～10000的范围内,更优选在500～5000的范围内,特别优选在1000～3000的范围内。如果数均分子量为500以上,则由包含本实施方式的含氟醚化合物的润滑剂形成的润滑层具有优异的耐热性。含氟醚化合物的数均分子量更优选为1000以上。此外,如果数均分子量为10000以下,则含氟醚化合物的粘度变得适当,通过涂布包含其的润滑剂,可以容易地形成厚度薄的润滑层。含氟醚化合物的数均分子量,为了在应用于润滑剂的情况下形成容易处理的粘度,优选为5000以下。

[0361] 含氟醚化合物的数均分子量(Mn)是通过利用Bruker BioSpin公司制备的AVANCEIII400的^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定的值。具体而言,由通过^{19}F-NMR测定的积分值算出PFPE链的重复单元数,求出数均分子量。在NMR(核磁共振)的测定中,将试样在六氟苯/d-丙酮(4/1v/v)溶剂中稀释而进行测定。^{19}F-NMR化学位移的基准是将六氟苯的峰指定为-164.7ppm。^{1}H-NMR化学位移的基准是将丙酮的峰指定为2.2ppm。

[0362] 本实施方式的含氟醚化合物优选通过用适当的方法进行分子量分级,从而使分子量分散度(重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn)比)为1.3以下。

[0363] 在本实施方式中,作为分子量分级的方法,没有特别限制,例如可以使用利用硅胶柱色谱法、凝胶渗透色谱(GPC)法等的分子量分级、利用超临界提取法的分子量分级等。

[0364] “制备方法”

[0365] 本实施方式的含氟醚化合物的制备方法没有特别限定,可以使用现有公知的制备方法制备。本实施方式的含氟醚化合物例如可以使用以下所示的制备方法来制备。

[0366] [第1制备方法(x为1时)]

[0367] (R^1和R^4相同、两个R^2相同时)

[0368] 准备式(1)中R^2所对应的全氟聚醚链的两端分别配置有羟甲基(-CH_2OH)的氟类化合物。

[0369] 接着,使配置于上述氟类化合物的一个末端的羟甲基的羟基与具有与式(1)中的R^1对应的基团(＝与R^4对应的基团)的环氧化合物(第1原料化合物)反应(第一反应)。由此,

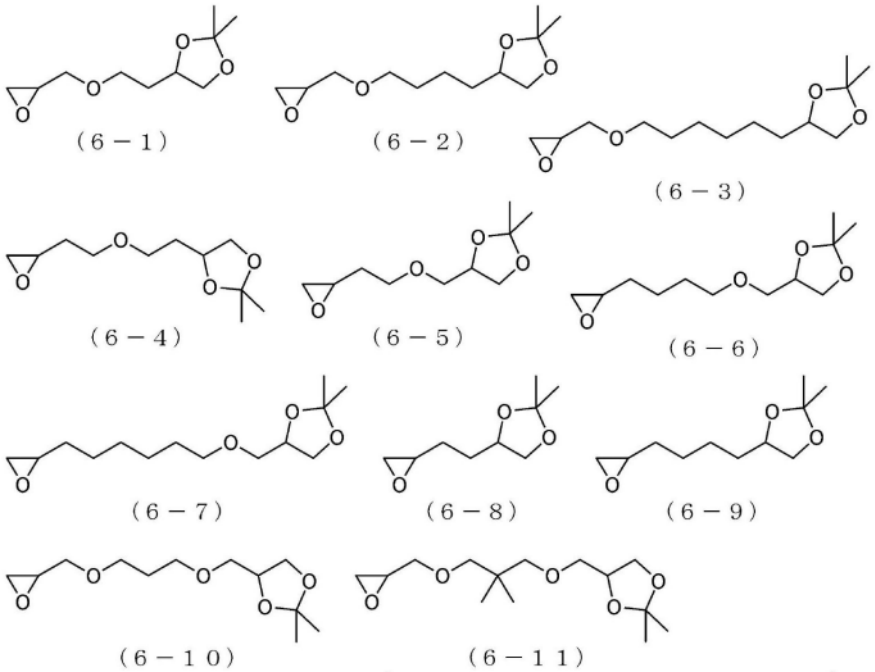
得到在与R^2对应的全氟聚醚链的一个末端具有与R^1对应的基团(＝与R^4对应的基团)的中间体化合物1。

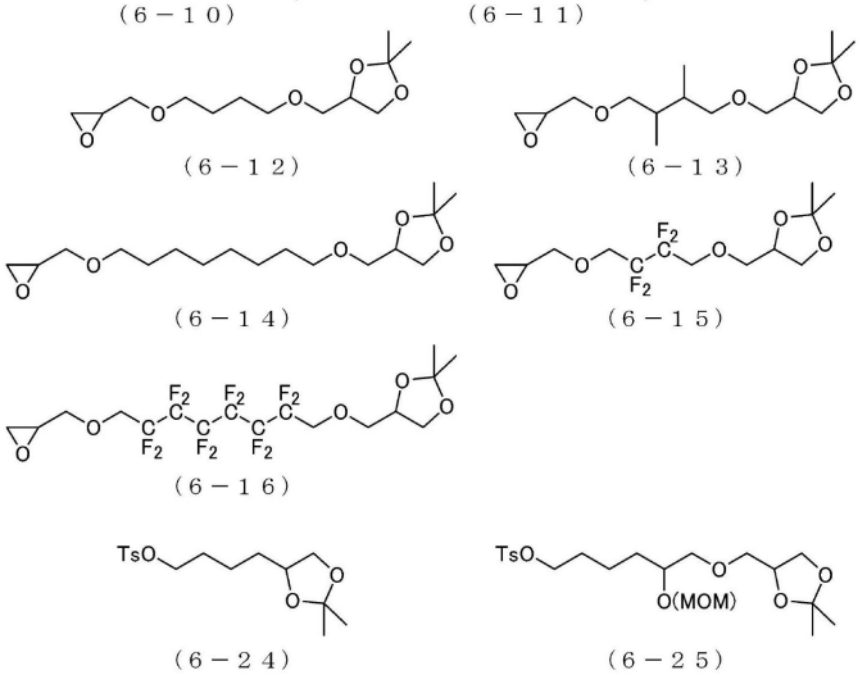
[0370] 在使上述氟类化合物与上述第1原料化合物反应的情况下,可以在使用适当的保护基保护上述第1原料化合物所具有的羟基后,使其与上述氟类化合物反应。

[0371] 作为属于1,2-二醇结构所具有的2个羟基被保护的第1原料化合物、具有与式(1)中的R^1对应的基团(＝与R^4对应的基团)的环氧化合物,例如可以使用下述式(6-1)～(6-16)表示的化合物等。

[0372] 作为上述第1原料化合物,可以对环氧化合物进行替代,使用具有与式(1)中的R^1对应的基团(＝与R^4对应的基团)和离去基团的化合物(以下,有时简称为“具有离去基团的化合物”)。作为具有离去基团的化合物,可以使用下述式(6-24)和(6-25)表示的化合物等。在式(6-24)和(6-25)中,Ts表示甲苯磺酰基。在式(6-25)中,MOM表示甲氧基甲基。

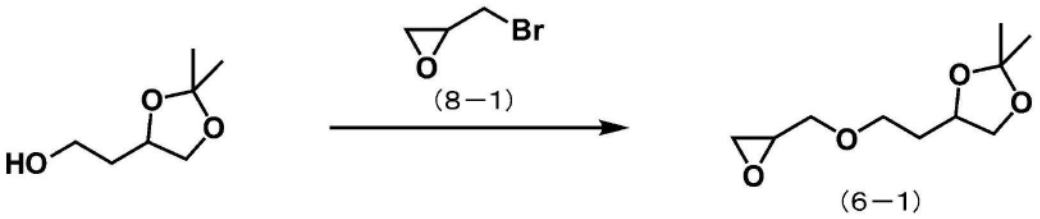
[0373]





[0374] 作为第1原料化合物的一个例子的式(6-1)表示的环氧化合物,例如可以使用下述式(7-1)所示的方法来制备。即,可以使用以下方法制备:使具有相当于R^1(=R^4)的式(2)中的X的一部分(X′)和与其键合的1,2-二醇结构(-X′-CH(OH)-CH_2OH)的部分的醇化合物、与具有与式(2)中的X的一部分对应的部分和环氧基的卤素化合物即式(8-1)表示的表溴醇进行反应。如式(7-1)表示,作为醇化合物,可以使用1,2-二醇结构所具有的2个羟基被适当保护的醇化合物。

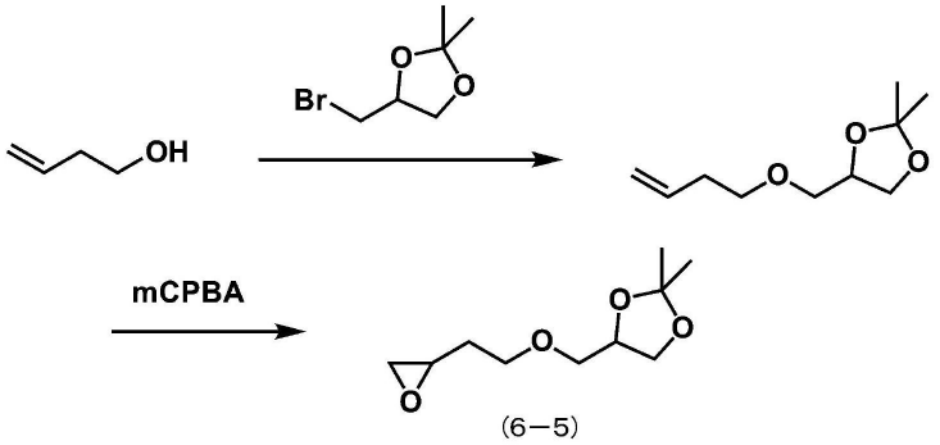
[0375]



(7-1)

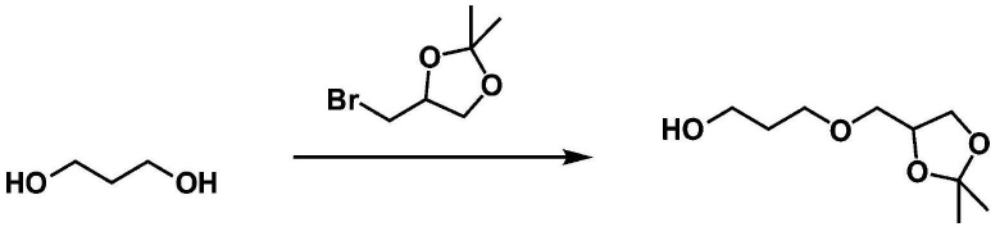
[0376] 另外,作为第1原料化合物的另一例子的式(6-5)表示的环氧化合物,例如可以使用下述式(7-2)所示的方法来制备。即,使具有与式(2)中的X的一部分对应的部分和乙烯基的醇化合物即3-丁烯-1-醇、与具有相当于R^1(=R^4)的式(2)中的X的一部分(X′)和与其键合的1,2-二醇结构(-X′-CH(OH)-CH_2OH)的部分的卤素化合物(在本实施方式中,为将山梨缩酮的羟基溴化而得到的卤素化合物)进行反应。然后,使间氯过氧苯甲酸(mCPBA)作用于得到的化合物进行氧化来制造。如式(7-2)所示,作为卤素化合物,可以使用1,2-二醇结构所具有的2个羟基被适当保护的卤素化合物。

[0377]

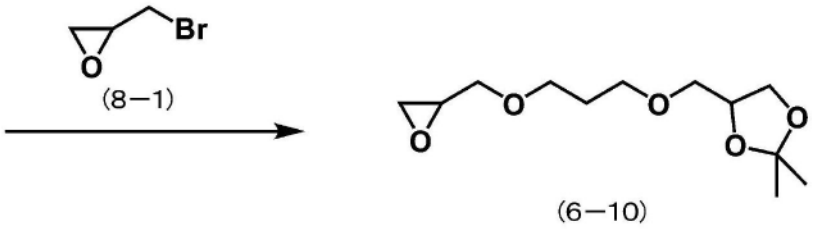


(7-2)

[0378] 另外,作为第1原料化合物的另一例子的式(6-10)表示的环氧化合物,例如可以使用下述式(7-3)表示的方法来制备。即,使具有与式(2)中的X的一部分对应的部分的二醇化合物、与具有相当于R^1(=R^4)的式(2)中的X的一部分(X′)和与其键合的1,2-二醇结构(-X′-CH(OH)-CH_2OH)的部分的卤素化合物(在本实施方式中,为将山梨缩酮的羟基溴化而得到的卤素化合物)进行反应。然后,使所得的醇化合物与具有与式(2)中的X的一部分对应的部分和环氧基的卤素化合物即式(8-1)表示的表溴醇反应来制造。如式(7-3)所示,作为卤素化合物,与式(7-2)所示的方法中使用的卤素化合物同样地,可以使用1,2-二醇结构所具有的2个羟基被适当保护的卤素化合物。



[0379]



（7－3）

[0380] 作为第1原料化合物的具有与R^1对应的基团(＝与R^4对应的基团)的环氧化合物(或具有离去基团的化合物),可以购买市售品来使用。

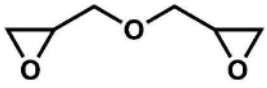
[0381] 然后,使配置于上述第一反应中生成的中间体化合物1的一个末端的羟甲基的羟基、与式(1)中的R^3所对应的部分的一端具有环氧基且另一端键合有卤素的化合物、或式(1)中的R^3所对应的部分的两端具有环氧基的化合物(第2原料化合物)进行反应(第二反应)。

[0382] 作为第2原料化合物的式(1)中的R^3所对应的部分的一端具有环氧基且另一端键合有卤素的化合物、或者式(1)中的R^3所对应的部分的两端具有环氧基的化合物,例如可以使用下述式(8-1)～(8-12)表示的化合物等。下述式(8-7)中的THP表示四氢吡喃基。

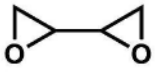


（8－1）

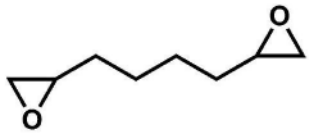
（8－2）



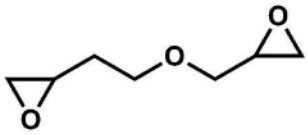
（8－3）



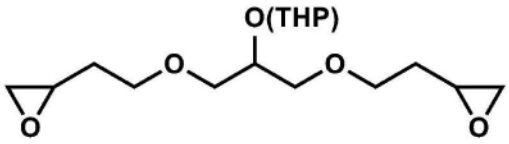
（8－4）



（8－5）

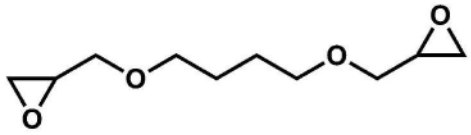


（8－6）



（8－7）

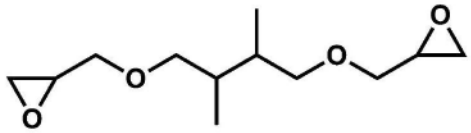
[0383]



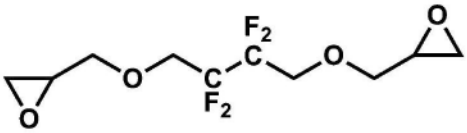
（8－8）



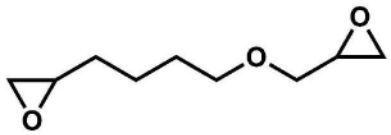
（8－9）



（8－10）



（8－11）

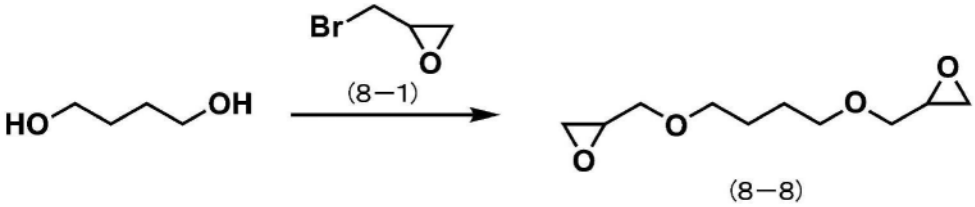


（8－12）

[0384] 第2原料化合物,例如可以使用以下所示的方法来制备。即,可以使用以下方法制备:使与R^3表示的连接基团的一部分对应的二醇和2倍摩尔量的表溴醇进行反应。

[0385] 例如,在制备作为第2原料化合物的一个例子的式(8-8)表示的化合物的情况下,如下述式(9-1)所示,可以使用使1,4-丁二醇与2倍摩尔量的式(8-1)表示的表溴醇进行反应的方法来制备。

[0386]

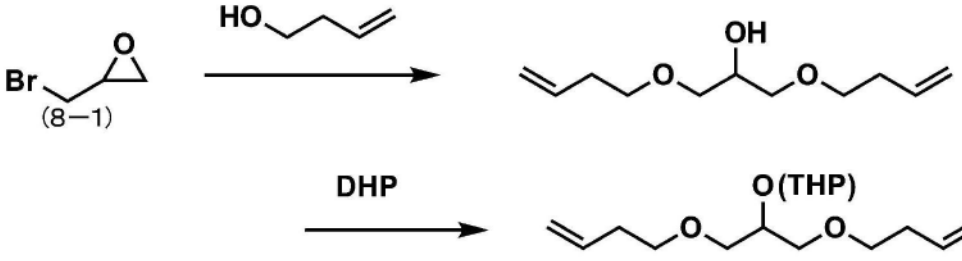


（9－1）

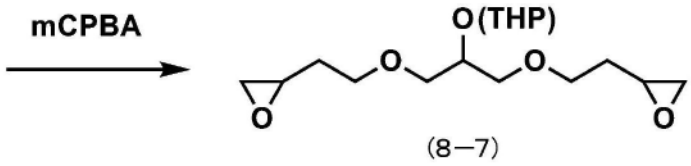
[0387] 第2原料化合物可以使用以下所示的方法来制备。即,使具有与R^3表示的连接基团的一部分对应的环氧基的卤素化合物和具有与R^3表示的连接基团的一部分对应的烯基的

醇进行加成反应。此时,使卤素化合物的2倍摩尔量的具有烯基的醇与卤素化合物反应。然后,可以使用使间氯过苯甲酸(mCPBA)进行作用而使所得到的化合物氧化的方法来制备。在使间氯过苯甲酸(mCPBA)作用于通过加成反应得到的化合物而使其氧化之前,可以通过公知的方法保护通过加成反应生成的羟基。

[0388] 例如,如下述式(9-2)所示,作为第2原料化合物的另一例子的式(8-7)表示的化合物可以使用如下方法制备:使式(8-1)表示的表溴醇与其2倍摩尔量的3-丁烯-1-醇进行加成反应后,使用二氢吡喃(DHP)对通过加成反应生成的羟基进行保护,使间氯过苯甲酸(mCPBA)进行作用而使其氧化。下述式(9-2)中的THP表示四氢吡喃基。



[0389]



(9-2)

[0390] 在上述第二反应后得到的化合物具有使用保护基保护的羟基的情况下,使用公知的方法进行脱保护反应。通过进行以上的工序,可以制备式(1)中的x为1、R^1与R^4相同、2个R^2相同的含氟醚化合物。

[0391] [第2制备方法(x为1时)]

[0392] (R^1和R^4不同、和/或两个R^2不同时)

[0393] 首先,使与R^1侧的R^2对应的全氟聚醚链的两端分别配置有羟甲基的氟类化合物的一个末端的羟基、与具有与R^1对应的基团的环氧化合物(或具有离去基团的化合物)进行反应,得到中间体化合物1a(第一反应)。

[0394] 作为具有与R^1对应的基团的环氧化合物(或具有离去基团的化合物),例如可以使用选自上述第1原料化合物中的任意一种化合物等。

[0395] 接着,使与R^4侧的R^2对应的全氟聚醚链的两端分别配置有羟甲基的氟类化合物的一个末端的羟基、与具有与R^4对应的基团的环氧化合物(或具有离去基团的化合物)反应,得到中间体化合物1b(第二反应)。

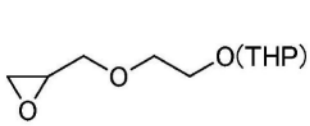
[0396] 在第2制备方法中,制备R^1与R^4相同(即,R^1和R^4为式(2)表示的相同的端基)的含氟醚化合物时,作为具有与R^4对应的基团的环氧化合物(或具有离去基团的化合物),使用与具有与R^1对应的基团的环氧化合物(或具有离去基团的化合物)相同的化合物。

[0397] 在第2制备方法中,制备R^1与R^4不同、R^1和R^4均为式(2)表示的端基的含氟醚化合物时,作为具有与R^4对应的基团的环氧化合物(或具有离去基团的化合物),例如可以使用属于选自上述第1原料化合物中的任意一种化合物、且与具有与R^1对应的基团的环氧化合物

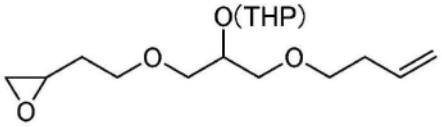
(或具有离去基团的化合物)不同的化合物。

[0398] 此外,在第2制备方法中,制备R^1与R^4不同、R^1为式(2)表示的端基、R^4为不属于式(2)的端基(R^1和R^4中仅有一方为式(2)表示的端基)的含氟醚化合物时,作为具有与R^4对应的基团的环氧化合物,使用反应后得到的中间体化合物1b的与R^4对应的部分不属于式(2)的一部分的环氧化合物(第3原料化合物)。

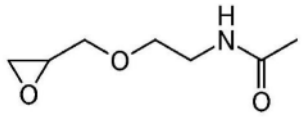
[0399] 作为第3原料化合物,例如可以使用下述式(6-17)~(6-23)表示的环氧化合物。在式(6-17)、(6-18)、(6-21)~(6-23)中,THP表示四氢吡喃基。



(6-17)

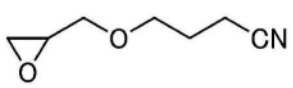


(6-18)

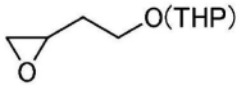


(6-19)

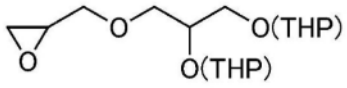
[0400]



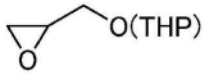
(6-20)



(6-21)



(6-22)



(6-23)

[0401] 接着,使第一反应中得到的中间体化合物1a与选自上述第2原料化合物中的任一化合物反应。由此,制备与R^1侧的R^2对应的全氟聚醚链的一个末端具有与R^1对应的基团、另一个末端具有与R^3对应的环氧基的中间体化合物2a(第三反应)。

[0402] 需要说明的是,在第三反应中,也可以代替第2原料化合物而使用与式(1)中的R^3对应的部分的一端具有环氧基、另一端键合有烯基的化合物,使生成的化合物所具有的双键氧化,制备具有环氧基的中间体化合物2a。

[0403] 接着,使第二反应中得到的中间体化合物1b与第三反应中得到的中间体化合物2a进行反应(第四反应)。

[0404] 在上述第四反应之后得到的化合物具有使用保护基进行了保护的羟基的情况下,使用公知的方法进行脱保护反应。通过进行以上的工序,可以制备式(1)中的x为1、R^1与R^4不同、和/或2个R^2不同的含氟醚化合物。

[0405] [第3制备方法(x为2时)]

[0406] (R^1与R^4相同、2个R^3相同、R^1侧的R^2与R^4侧的R^2相同时)

[0407] 首先,进行与第1制备方法同样的操作,得到与R^1侧和R^4侧的R^2对应的全氟聚醚链的一个末端具有与R^1对应的基团(=与R^4对应的基团)的中间体化合物1(第一反应)。

[0408] 接着,准备与式(1)中分子中央的R^2对应的全氟聚醚链的两端分别配置有羟甲基(-CH_2OH)的氟类化合物。接着,使配置于上述氟类化合物两端的羟甲基的羟基与选自上述第2原料化合物中的任意一种化合物进行反应。由此,得到与分子中央的R^2对应的全氟聚醚链的两端具有与R^3对应的环氧基的中间体化合物3a(第二反应)。

[0409] 需要说明的是,在第二反应中,也可以代替第2原料化合物而使用与式(1)中的R^3对应的部分的一端具有环氧基、另一端键合有烯基的化合物,使生成的化合物所具有的双

键氧化,制备两端具有环氧基的中间体化合物3a。

[0410] 然后,使配置于第一反应中得到的中间体化合物1的一个末端的羟甲基的羟基与配置于上述中间体化合物3a两端的环氧基进行反应(第三反应)。

[0411] 在上述第三反应后得到的化合物具有使用保护基保护的羟基的情况下,使用公知的方法进行脱保护反应。通过进行以上的工序,可以制备式(1)中的x为2、R^1与R^4相同、2个R^3相同、R^1侧的R^2与R^4侧的R^2相同的含氟醚化合物。

[0412] [第4制备方法(x为2时)]

[0413] (R^1侧的R^3与R^4侧的R^3相同、R^1与R^4不同、和/或R^1侧的R^2与R^4侧的R^2不同时)

[0414] 在第3制备方法的第一反应中,代替中间体化合物1而得到第2制备方法中的中间体化合物1a和中间体化合物1b。接着,进行与第3制备方法的第二反应同样的操作,得到中间体化合物3a。然后,分别使中间体化合物1a和中间体化合物1b与配置于中间体化合物3a两端的环氧基依次进行反应。

[0415] 在以上的工序之后得到的化合物具有使用保护基保护的羟基的情况下,使用公知的方法进行脱保护反应。通过进行以上的工序,可以制备式(1)中的x为2、R^1侧的R^3与R^4侧的R^3相同、R^1与R^4不同、和/或R^1侧的R^2与R^4侧的R^2不同的含氟醚化合物。

[0416] [第5制备方法(x为2时)]

[0417] [R^1侧的R^3与R^4侧的R^3不同、R^1与R^4相同、R^1侧的R^2与R^4侧的R^2相同时]

[0418] 在第3制备方法的第二反应中,使与式(1)中分子中央的R^2对应的全氟聚醚链的两端分别配置有羟甲基(-CH_2OH)的氟类化合物与选自上述第2原料化合物中的具有与R^1侧的R^3对应的部分的任意一种化合物进行反应。然后,使得到的化合物与选自上述第2原料化合物中的具有与R^4侧的R^3对应的部分的任意一种化合物进行反应,得到中间体化合物3b。

[0419] 然后,使用中间体化合物3b代替中间体化合物3a,除此以外,进行与第3制备方法相同的操作,实施第三反应。

[0420] 在上述第三反应后得到的化合物具有使用保护基保护的羟基的情况下,使用公知的方法进行脱保护反应。通过进行以上的工序,可以制备式(1)中的x为2、R^1侧的R^3与R^4侧的R^3不同、R^1与R^4相同、R^1侧的R^2与R^4侧的R^2相同的含氟醚化合物。

[0421] 式(1)中的x为2、与分子中央的R^2对应的全氟聚醚链与R^1侧的R^2和/或R^4侧的R^2相同的含氟醚化合物、及不同的含氟醚化合物,可以通过适当选择在上述第3制备方法~第5制备方法中使用的、具有与分子中央的R^2对应的全氟聚醚链的氟类化合物的种类来制备。

[0422] 因此,在制备式(1)中的x为2的含氟醚化合物的第3制备方法~第5制备方法中使用的、具有与分子中央的R^2对应的全氟聚醚链的氟类化合物,可以与具有与其它R^2对应的全氟聚醚链的氟类化合物相同,也可以不同。

[0423] 此外,本实施方式的含氟醚化合物的制备方法不限于上述的第1制备方法~第5制备方法,例如可以使用以下的方法。

[0424] 准备与式(1)中的R^2对应的全氟聚醚链(x为2时,与R^1侧的R^2和/或R^4侧的R^2对应的全氟聚醚链)的两端分别配置有羟甲基(-CH_2OH)的氟类化合物。

[0425] 接着,使配置于上述氟类化合物的一个末端的羟甲基的羟基与末端具有乙烯基的卤素化合物进行反应。由此,得到在包含全氟聚醚链的链状结构的一个末端具有乙烯基的中间体化合物1c。

[0426] 然后,使用中间体化合物1c代替第1制备方法～第5制备方法中的中间体化合物1、中间体化合物1a、或中间体化合物1b,进行到第1制备方法～第5制备方法的最终反应。由此,得到在包含全氟聚醚链的链状结构的一个末端或两端具有乙烯基的化合物。

[0427] 接着,通过将得到的化合物的一个末端或两端的乙烯基氧化,得到在包含全氟聚醚链的链状结构的一个末端或两端具有环氧基的化合物。然后,通过使配置于得到的化合物的一个末端或两端的环氧基进行开环反应,将环氧基转化为1,2-二醇。

[0428] 通过进行以上的工序,也可以制备式(1)表示的含氟醚化合物。

[0429] [磁记录介质用润滑剂]

[0430] 本实施方式的磁记录介质用润滑剂包含上述式(1)表示的含氟醚化合物。

[0431] 本实施方式的润滑剂,只要在不损害包含上述式(1)表示的含氟醚化合物所带来的特性的范围内,可以根据需要混合使用作为润滑剂的材料使用的公知材料。

[0432] 作为公知的材料的具体例,例如可以列举FOMBLIN(注册商标)ZDIAC、FOMBLIN ZDEAL、FOMBLIN AM-2001(以上为Solvay Solexis公司制)、Moresco A20H(Moresco公司制)等。与本实施方式的润滑剂混合使用的公知材料的数均分子量优选为1000～10000。

[0433] 在本实施方式的润滑剂包含上述式(1)表示的含氟醚化合物以外的材料的情况下,本实施方式的润滑剂中的上述式(1)表示的含氟醚化合物的含量优选为70质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上。

[0434] 由于本实施方式的润滑剂包含上述式(1)表示的含氟醚化合物,因此可以形成具有优异的耐腐蚀性、且粘着抑制效果好的润滑层。

[0435] [磁记录介质]

[0436] 本实施方式的磁记录介质在基板上至少依次设置有磁性层、保护层和润滑层。

[0437] 在本实施方式的磁记录介质中,可以根据需要在基板与磁性层之间设置1层或2层以上的基底层。另外,也可以在基底层与基板之间设置附着层和软磁性层中的至少一种。

[0438] 图1是显示本发明的磁记录介质的一个实施方式的截面示意图。

[0439] 本实施方式的磁记录介质10形成了在基板11上依次设置有附着层12、软磁性层13、第一基底层14、第二基底层15、磁性层16、保护层17和润滑层18的结构。

[0440] “基板”

[0441] 作为基板11,例如可以使用在由Al或Al合金等金属或合金材料构成的基体上形成了由NiP或NiP合金构成的膜的非磁性基板等。

[0442] 另外,作为基板11,可以使用由玻璃、陶瓷、硅、碳化硅、碳、树脂等非金属材料构成的非磁性基板,也可以使用在由这些非金属材料构成的基体上形成有NiP或NiP合金的膜的非磁性基板。

[0443] “附着层”

[0444] 附着层12防止在将基板11与设置于附着层12上的软磁性层13接触而配置的情况下产生对基板11的腐蚀。

[0445] 附着层12的材料例如可以从Cr、Cr合金、Ti、Ti合金、CrTi、NiAl、AlRu合金等中适当选择。附着层12例如可以通过溅射法形成。

[0446] “软磁性层”

[0447] 软磁性层13优选具有依次层合了第一软磁性膜、由Ru膜构成的中间层和第二软磁

性膜的结构。即,软磁性层13优选具有通过在2层软磁性膜之间夹入由Ru膜构成的中间层,从而中间层上下的软磁性膜进行反铁磁耦合(AFC)结合的结构。

[0448] 作为第一软磁性膜和第二软磁性膜的材料,可以列举CoZrTa合金、CoFe合金等。

[0449] 在第一软磁性膜和第二软磁性膜中使用的CoFe合金中,优选添加Zr、Ta、Nb中的任意一种。由此,可以促进第一软磁性膜和第二软磁性膜的非晶质化。其结果是能够提高第一基底层(籽晶层)的取向性,并且能够降低磁头的上浮量。

[0450] 软磁性层13例如可以通过溅射法形成。

[0451] “第一基底层”

[0452] 第一基底层14是控制设置于其上的第二基底层15和磁性层16的取向和结晶尺寸的层。

[0453] 作为第一基底层14,例如可以列举由Cr层、Ta层、Ru层、或CrMo合金层、CoW合金层、CrW合金层、CrV合金层、CrTi合金层等构成的层。

[0454] 第一基底层14例如可以通过溅射法形成。

[0455] “第二基底层”

[0456] 第二基底层15是施加控制而使磁性层16的取向变得良好的层。第二基底层15优选为由Ru或Ru合金构成的层。

[0457] 第二基底层15可以为由一层构成的层,也可以由多层构成。在第二基底层15由多层构成的情况下,可以是全部的层由相同的材料构成,也可以是至少一层由不同的材料构成。

[0458] 第二基底层15例如可以通过溅射法形成。

[0459] “磁性层”

[0460] 磁性层16由易磁化轴相对于基板面朝向垂直或水平方向的磁性膜构成。磁性层16是包含Co和Pt的层。为了改善SNR特性,磁性层16也可以是包含氧化物、Cr、B、Cu、Ta、Zr等的层。

[0461] 作为磁性层16中含有的氧化物,可以列举SiO_2、SiO、CR_2O_3、CoO、Ta_2O_3、TiO_2等。

[0462] 磁性层16可以由一层构成,也可以由包含组成不同的材料的多个磁性层构成。

[0463] 例如,在磁性层16由从下方起依次层合的第一磁性层、第二磁性层和第三磁性层这三层构成的情况下,第一磁性层优选为由包含Co、Cr、Pt,进而包含氧化物的材料构成的粒状结构。作为第一磁性层中含有的氧化物,例如优选使用Cr、Si、Ta、Al、Ti、Mg、Co等的氧化物。其中,特别优选TiO_2、Cr_2O_3、SiO_2等。另外,第一磁性层优选由添加了2种以上氧化物的复合氧化物构成。其中,特别优选Cr_2O_3-SiO_2、Cr_2O_3-TiO_2、SiO_2-TiO_2等。第一磁性层,除了Co、Cr、Pt、氧化物以外,还可以包含选自B、Ta、Mo、Cu、Nd、W、Nb、Sm、Tb、Ru、Re中的一种以上元素。

[0464] 第二磁性层可以使用与第1磁性层同样的材料。第2磁性层优选为粒状结构。

[0465] 第三磁性层优选为由包含Co、Cr、Pt且不含氧化物的材料形成的非粒状结构。第三磁性层,除了Co、Cr、Pt以外,还可以包含选自B、Ta、Mo、Cu、Nd、W、Nb、Sm、Tb、Ru、Re、Mn中的一种以上元素。

[0466] 在磁性层16由多个磁性层构成的情况下,优选在相邻的磁性层之间设置非磁性层。在磁性层16由第一磁性层、第二磁性层和第三磁性层这3层构成的情况下,优选在第一

磁性层与第二磁性层之间、以及第二磁性层与第三磁性层之间设置非磁性层。

[0467] 设置于磁性层16的相邻磁性层间的非磁性层,例如可优选使用Ru、Ru合金、CoCr合金、CoCrX1合金(X1表示选自Pt、Ta、Zr、Re、Ru、Cu、Nb、Ni、Mn、Ge、Si、O、N、W、Mo、Ti、V、B中的1种或2种以上的元素)等。

[0468] 设置于磁性层16的相邻磁性层间的非磁性层,优选使用包含氧化物、金属氮化物或金属碳化物的合金材料。具体而言,作为氧化物,例如可以使用SiO_2、Al_2O_3、Ta_2O_5、Cr_2O_3、MgO、Y_2O_3、TiO_2等。作为金属氮化物,例如可以使用AlN、Si_3N_4、TaN、CrN等。作为金属碳化物,例如可以使用TaC、BC、SiC等。

[0469] 非磁性层例如可以通过溅射法形成。

[0470] 为了实现更高的记录密度,磁性层16优选为易磁化轴相对于基板面朝向垂直方向的垂直磁记录的磁性层。磁性层16也可以是面内磁记录的磁性层。

[0471] 磁性层16可以通过蒸镀法、离子束溅射法、磁控溅射法等以往公知的任意方法形成。磁性层16通常通过溅射法形成。

[0472] “保护层”

[0473] 保护层17保护磁性层16。保护层17可以由一层构成,也可以由多层构成。作为保护层17的材料,可以列举碳、包含氮的碳、碳化硅等。作为保护层17,可以优选使用碳类保护层,特别优选无定形碳保护层。如果保护层17为碳类保护层,则与润滑层18中的含氟醚化合物所含的极性基团(特别是羟基)的相互作用进一步提高,因此是优选的。

[0474] 碳类保护层与润滑层18的附着力可以通过使碳类保护层为氢化碳和/或氮化碳、调节碳类保护层中的氢含量和/或氮含量来控制。当通过氢前向散射法(HFS)测定时,碳类保护层中的氢含量优选为3原子%~20原子%。另外,对于碳类保护层中的氮含量,在用X射线光电子能谱分析法(XPS)测定时,优选为4原子%~15原子%。

[0475] 碳类保护层中所含的氢和/或氮无需均匀地包含在碳类保护层整体中。碳类保护层,例如适合设定为在保护层17的润滑层18侧含有氮、在保护层17的磁性层16侧含有氢的组成倾斜层。这种情况下,磁性层16和润滑层18与碳类保护层的附着力更进一步提高。

[0476] 保护层17的膜厚优选为1nm~7nm。若保护层17的膜厚为1nm以上,则可充分获得作为保护层17的性能。如果保护层17的膜厚为7nm以下,则从保护层17的薄膜化方面考虑是优选的。

[0477] 作为保护层17的成膜方法,可以采用使用含碳靶材的溅射法、使用乙烯、甲苯等烃原料的CVD(化学蒸镀法)法、IBD(离子束蒸镀)法等。

[0478] 在形成碳类保护层作为保护层17的情况下,例如可以通过DC磁控溅射法进行成膜。特别是在形成碳类保护层作为保护层17的情况下,优选通过等离子体CVD法将无定形碳保护层成膜。通过等离子体CVD法形成的无定形碳保护层的表面均匀且粗糙度小。

[0479] “润滑层”

[0480] 润滑层18防止磁记录介质10的污染。另外,润滑层18使在磁记录介质10上滑动的磁记录再生装置的磁头的摩擦力降低,使磁记录介质10的耐久性提高。

[0481] 如图1所示,润滑层18在保护层17上接触而形成。润滑层18是通过在保护层17上涂布上述实施方式的磁记录介质用润滑剂而形成。因此,润滑层18包含上述的含氟醚化合物。

[0482] 在配置于润滑层18之下的保护层17为碳类保护层的情况下,润滑层18尤其会与保

护层17以高结合力结合。其结果是即使润滑层18的厚度薄,也容易获得以高被覆率被覆了保护层17的表面的磁记录介质10,可以有效地防止磁记录介质10的表面污染。

[0483] 润滑层18的平均膜厚优选为**0.5 nm(5Å)~2.0 nm(20Å)**,更优选为**0.5 nm(5Å)~1.2nm(12Å)**。如果润滑层18的平均膜厚为0.5nm以上,则润滑层18不会成为岛状或网眼状而以均匀的膜厚形成。因此,可以通过润滑层18以高被覆率被覆保护层17的表面。另外,通过将润滑层18的平均膜厚设定为2.0nm以下,可以将润滑层18充分地薄膜化,可以充分地减小磁头的上浮量。

[0484] “润滑层的形成方法”

[0485] 作为形成润滑层18的方法,可以列举例如准备在基板11上形成了直至保护层17为止的各层的制造过程中的磁记录介质,在保护层17上涂布润滑层形成用溶液,并使其干燥的方法。

[0486] 润滑层形成用溶液,可通过使上述实施方式的磁记录介质用润滑剂根据需要分散溶解于溶剤中,形成适于涂布方法的粘度和浓度而获得。

[0487] 作为润滑层形成用溶液中使用的溶剂,可以列举例如バートレル(注册商标)XF(商品名,三井杜邦氟化学公司制)、和/或アサヒクリン(注册商标)AE-3000(商品名,AGC公司制)等氟类溶剂等。

[0488] 润滑层形成用溶液的涂布方法没有特别限制,可以列举例如旋涂法、喷涂法、纸涂法、浸渍法等。

[0489] 在使用浸渍法的情况下,例如可以使用以下所示的方法。首先,在放入到浸涂装置的浸渍槽中的润滑层形成用溶液中,浸渍形成了直至保护层17为止的各层的基板11。接着,以规定的速度从浸渍槽中提起基板11。由此,将润滑层形成用溶液涂布在基板11的保护层17上的表面。

[0490] 通过使用浸渍法,可以将润滑层形成用溶液均匀地涂布在保护层17的表面,可以在保护层17上以均匀的膜厚形成润滑层18。

[0491] 在本实施方式中,优选对形成有润滑层18的基板11实施热处理。通过实施热处理,润滑层18与保护层17的密合性提高,润滑层18与保护层17的附着力提高。

[0492] 热处理温度优选设定为100℃~180℃,更优选设定为100℃~160℃。如果热处理温度为100℃以上,则可充分获得使润滑层18与保护层17的密合性提高的效果。另外,通过使热处理温度为180℃以下,可以防止由热处理导致的润滑层18的热分解。热处理时间可以根据热处理温度适当调整,优选设定为10分钟~120分钟。

[0493] 在本实施方式中,为了进一步提高润滑层18对保护层17的附着力,可以对热处理前或热处理后的润滑层18进行照射紫外线(UV)的处理。

[0494] 本实施方式的磁记录介质10,在基板11上至少依次设置有磁性层16、保护层17和润滑层18。在本实施方式的磁记录介质10中,在保护层17上接触地形成有包含上述含氟醚化合物的润滑层18。该润滑层18即使膜厚薄,耐腐蚀性也良好,粘着抑制效果好。因此,本实施方式的磁记录介质10的可靠性,特别是耐腐蚀性和粘着抑制性、及耐久性优异。由此,本实施方式的磁记录介质10能够有助于磁间距降低,能够降低磁头上浮量(例如10nm以下),即使在用途多样化伴有的严酷环境下,也能够长期稳定地工作。因此,本实施方式的磁记录介质10特别适合作为搭载于LUL(Load Unload)方式的磁盘装置的磁盘。

[0495] 实施例

[0496] 以下,通过实施例和比较例对本发明进行更具体的说明。需要说明的是,本发明不仅仅局限于以下的实施例。

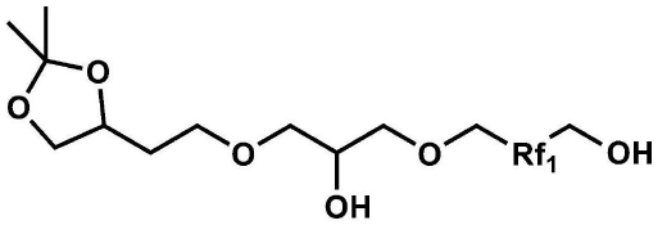
[0497] [实施例1]

[0498] 通过以下所示的方法,得到上述式(AA)表示的化合物。

[0499] 在氮气气氛下,在100mL茄形烧瓶中加入$HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_h(CF_2O)_iCF_2CH_2OH$(式中表示平均聚合度的h为4.5,表示平均聚合度的i为4.5)表示的化合物(数均分子量1000,分子量分布1.1)12.5g、上述式(6-1)表示的化合物(第1原料化合物)2.70g、和叔丁醇12mL,在室温下搅拌至均匀,形成混合物。向该混合物中加入叔丁醇钾1.10g,在70℃下搅拌16小时使其反应。

[0500] 式(6-1)表示的化合物是使用式(7-1)所示的方法制备的。即,使用丙酮保护1,2,4-丁三醇的1,2-二醇部位。然后,通过使所得到的化合物的羟基与式(8-1)表示的表溴醇进行反应来合成。

[0501] 将反应后得到的反应产物冷却至25℃,转移至加入了100mL水的分液漏斗中,用乙酸乙酯100mL萃取3次。将有机层用水洗涤,通过无水硫酸钠脱水。将干燥剂过滤分离后,浓缩滤液,将残渣用硅胶柱色谱纯化,作为中间体化合物1,得到下述式(10-1)表示的化合物7.21g。

[0502] 

(10-1)

[0503] 式(10-1)中的Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。

[0504] 接着,在氮气气氛下向100mL茄形烧瓶中加入上述得到的作为中间体化合物1的式(10-1)表示的化合物7.21g、式(8-1)表示的表溴醇(第2原料化合物)0.55g和叔丁醇10mL,在室温下搅拌至均匀。在该均匀的液体中加入叔丁醇钾0.72g,在70℃下搅拌23小时使其反应。

[0505] 将反应后得到的反应液恢复至室温,加入10%氯化氢·甲醇溶液(氯化氢-甲醇试剂(5-10%),东京化成工业株式会社制)10g,在室温下搅拌4小时。然后,将反应液一点一点地转移到加入了25mL饱和碳酸氢钠水溶液的分液漏斗中,用乙酸乙酯50mL萃取2次。将有机层依次用食盐水25mL、饱和碳酸氢钠水25mL、食盐水25mL清洗,利用无水硫酸钠进行脱水。将干燥剂过滤分离后,浓缩滤液,将残渣用硅胶柱色谱纯化,得到化合物(AA)(式(AA)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.58g。

[0506] 对得到的化合物(AA)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下结果鉴定了结构。

[0507] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(32H)、3.85-4.10(8H)

[0508] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0509] [实施例2]

[0510] 通过以下所示的方法,得到上述式(AB)表示的化合物。

[0511] 使用式(6-2)表示的化合物(第1原料化合物)代替式(6-1)表示的化合物,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(AB)(式(AB)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.61g。

[0512] 式(6-2)表示的化合物是通过使用丙酮保护1,2,6-己三醇的1,2-二醇部位后,使6位的羟基与表溴醇进行反应来合成的。

[0513] 对得到的化合物(AB)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下结果鉴定了结构。

[0514] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.40-1.85(12H)、3.40-3.85(32H)、3.85-4.10(8H)

[0515] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0516] [实施例3]

[0517] 通过以下所示的方法,得到上述式(AC)表示的化合物。

[0518] 使用式(6-4)表示的化合物(第1原料化合物)代替式(6-1)表示的化合物,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(AC)(式(AC)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.53g。

[0519] 式(6-4)表示的化合物通过以下所示的方法制备。即,使用丙酮保护1,2,4-丁三醇的1,2-二醇部位。然后,将4位的羟基溴化,并与3-丁烯-1-醇进行反应。使用mCPBA(间氯过苯甲酸)将由此得到的化合物的乙烯基氧化。通过以上的工序,合成式(6-4)表示的化合物。

[0520] 对得到的化合物(AC)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0521] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(8H)、3.40-3.85(32H)、3.85-4.10(8H)

[0522] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0523] [实施例4]

[0524] 通过以下所示的方法,得到上述式(AD)表示的化合物。

[0525] 使用式(6-5)表示的化合物(第1原料化合物)代替式(6-1)表示的化合物,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(AD)(式(AD)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.67g。

[0526] 式(6-5)表示的化合物使用式(7-2)所示的方法制备。即,使3-丁烯-1-醇与对山梨缩酮(2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-甲醇)的羟基进行溴化而得到的卤素化合物反应,使用mCPBA对得到的化合物的乙烯基进行氧化,由此进行合成。

[0527] 对得到的化合物(AD)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下结果鉴定了结构。

[0528] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(32H)、3.85-4.10(8H)

[0529] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0530] [实施例5]

[0531] 通过以下所示的方法,得到上述式(AE)表示的化合物。

[0532] 使用式(6-6)表示的化合物(第1原料化合物)代替式(6-1)表示的化合物,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(AE)(式(AE)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的

PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.52g。

[0533] 式(6-6)表示的化合物是通过使5-己烯-1-醇与对山梨缩酮的羟基进行溴化而得到的卤素化合物反应,使用mCPBA对所得到的化合物的乙烯基进行氧化来合成的。

[0534] 对得到的化合物(AE)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0535] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.40-1.85(12H)、3.40-3.85(32H)、3.85-4.10(8H)

[0536] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0537] [实施例6]

[0538] 通过以下所示的方法,得到上述式(AF)表示的化合物。

[0539] 使用式(6-8)表示的化合物(第1原料化合物)代替式(6-1)表示的化合物,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(AF)(式(AF)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.43g。

[0540] 式(6-8)表示的化合物通过以下所示的方法制备。即,使用稀硫酸将1,2-环氧-5-己烯的环氧基开环。使用丙酮对生成的化合物的1,2-二醇部位进行保护。然后,使用mCPBA对所得到的化合物的乙烯基进行氧化来合成。

[0541] 对得到的化合物(AF)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下结果鉴定了结构。

[0542] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(8H)、3.40-3.85(24H)、3.85-4.10(8H)

[0543] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0544] [实施例7]

[0545] 通过以下所示的方法,得到上述式(AG)表示的化合物。

[0546] 使用式(6-9)表示的化合物(第1原料化合物)代替式(6-1)表示的化合物,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(AG)(式(AG)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.15g。

[0547] 式(6-9)表示的化合物通过以下所示的方法制备。即,使用mCPBA将1,7-辛二烯的一个乙烯基氧化。使用稀硫酸将由此产生的环氧基开环。使用丙酮对生成的化合物的1,2-二醇部位进行保护。然后,使用mCPBA对所得到的化合物的乙烯基进行氧化来合成。

[0548] 对得到的化合物(AG)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下结果鉴定了结构。

[0549] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.40-1.85(16H)、3.40-3.85(24H)、3.85-4.10(8H)

[0550] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0551] [实施例8]

[0552] 通过以下所示的方法,得到上述式(AH)表示的化合物。

[0553] 使用式(6-10)表示的化合物(第1原料化合物)代替式(6-1)表示的化合物,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(AH)(式(AH)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.91g。

[0554] 式(6-10)表示的化合物使用式(7-3)所示的方法制备。即,使1,3-丙二醇的一个羟基与对山梨缩酮的羟基进行溴化而得到的卤素化合物反应。然后,通过使生成的醇化合物的羟基与式(8-1)表示的表溴醇进行反应来合成。

[0555] 对得到的化合物(AH)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0556] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(40H)、3.85-4.10(8H)

[0557] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0558] [实施例9]

[0559] 通过以下所示的方法,得到上述式(AI)表示的化合物。

[0560] 使用式(6-11)表示的化合物(第1原料化合物)代替式(6-1)表示的化合物,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(AI)(式(AI)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.72g。

[0561] 式(6-11)表示的化合物通过以下所示的方法制备。即,使2,2-二甲基-1,3-丙二醇的一个羟基与对山梨缩酮的羟基进行溴化而得到的卤素化合物反应。然后,通过使生成的醇化合物的羟基与表溴醇进行反应来合成。

[0562] 对得到的化合物(AI)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下结果鉴定了结构。

[0563] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.20-1.25(12H)、3.40-3.85(40H)、3.85-4.10(8H)

[0564] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0565] [实施例10]

[0566] 通过以下所示的方法,得到上述式(AJ)表示的化合物。

[0567] 使用式(6-12)表示的化合物(第1原料化合物)代替式(6-1)表示的化合物,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(AJ)(式(AJ)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.43g。

[0568] 式(6-12)表示的化合物通过以下所示的方法制备。即,使1,4-丁二醇的一个羟基与对山梨缩酮的羟基进行溴化而得到的卤素化合物反应。然后,通过使生成的醇化合物的羟基与表溴醇进行反应来合成。

[0569] 对得到的化合物(AJ)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0570] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(8H)、3.40-3.85(40H)、3.85-4.10(8H)

[0571] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0572] [实施例11]

[0573] 通过以下所示的方法,得到上述式(AK)表示的化合物。

[0574] 使用式(6-13)表示的化合物(第1原料化合物)代替式(6-1)表示的化合物,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(AK)(式(AK)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.61g。

[0575] 式(6-13)表示的化合物通过以下所示的方法制备。即,使2,3-二甲基-1,4-丁二醇的一个羟基与对山梨缩酮的羟基进行溴化而得到的卤素化合物反应。然后,通过使生成的醇化合物的羟基与表溴醇进行反应来合成。

[0576] 对得到的化合物(AK)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0577] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.20-1.25(12H)、1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(40H)、3.85-4.10(8H)

[0578] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝-55.5～-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0～-88.5(36F)

[0579] [实施例12]

[0580] 通过以下所示的方法,得到上述式(AL)表示的化合物。

[0581] 使用式(6-15)表示的化合物(第1原料化合物)代替式(6-1)表示的化合物,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(AL)(式(AL)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)4.21g。

[0582] 式(6-15)表示的化合物通过以下所示的方法制备。即,使2,2,3,3-四氟-1,4-丁二醇的一个羟基与对山梨缩酮的羟基进行溴化而得到的卤素化合物反应。然后,通过使生成的醇化合物的羟基与表溴醇进行反应来合成。

[0583] 对得到的化合物(AL)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下结果鉴定了结构。

[0584] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝3.40-3.85(32H)、3.85-4.10(16H)

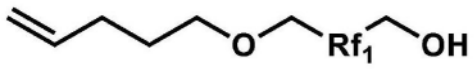
[0585] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝-55.5～-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0～-88.5(36F)、-128.5～130.0(8F)

[0586] [实施例13]

[0587] 通过以下所示的方法,得到上述式(AM)表示的化合物。

[0588] 在氮气气氛下,在100mL茄形烧瓶中加入$HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_h(CF_2O)_iCF_2CH_2OH$(式中表示平均聚合度的h为4.5,表示平均聚合度的i为4.5)表示的化合物(数均分子量1000,分子量分布1.1)15g、1-溴-4-戊烯4.50g和N,N-二甲基甲酰胺30mL,在室温下搅拌至均匀,形成混合物。向该混合物中加入氢化钠(纯度60%,含矿物油)1.20g,在70℃下搅拌16小时使其反应。

[0589] 将反应后得到的反应产物冷却至25℃,转移至加入了50mL水的分液漏斗中,用乙酸乙酯100mL萃取3次。将有机层用水洗涤,通过无水硫酸钠脱水。将干燥剂过滤分离后,浓缩滤液,将残渣用硅胶柱色谱纯化,得到作为中间体化合物1c的下述式(10-2)表示的化合物6.81g。

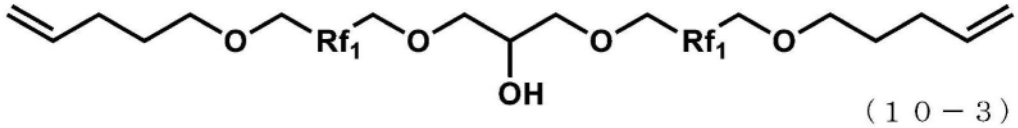
[0590] 

(10－2)

[0591] 式(10-2)中的Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。

[0592] 接着,在氮气气氛下向100mL茄形烧瓶中加入上述得到的作为中间体化合物1c的式(10-2)表示的化合物6.81g、表溴醇0.58g和叔丁醇10mL,在室温下搅拌至均匀。在该均匀的液体中加入叔丁醇钾0.76g,在70℃下搅拌23小时使其反应。

[0593] 将反应后得到的反应产物冷却至25℃,转移至加入了50mL水的分液漏斗中,用乙酸乙酯100mL萃取3次。将有机层用水洗涤,通过无水硫酸钠脱水。将干燥剂过滤分离后,浓缩滤液,将残渣用硅胶柱色谱纯化,得到作为中间体化合物的下述式(10-3)表示的化合物4.85g。

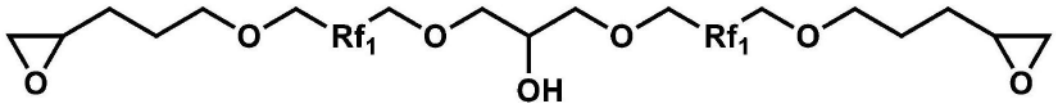
[0594] 

(10－3)

[0595] 式(10-3)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。

[0596] 接着,在氮气气氛下向100mL茄形烧瓶中加入上述得到的作为中间体化合物的式(10-3)表示的化合物4.85g、二氯甲烷20mL、mCPBA(纯度73%,含水)2.45g,在室温下搅拌16小时使其反应。

[0597] 向反应后得到的反应液中加入亚硫酸钠2.50g的水溶液50mL,使过量的mCPBA失活。将产生的固体过滤分离后,转移至分液漏斗,用二氯甲烷100mL萃取3次。将有机层用水洗涤,通过无水硫酸钠脱水。将干燥剂过滤分离后,浓缩滤液,将残渣用硅胶柱色谱纯化,得到作为中间体化合物的下述式(10-4)表示的化合物4.14g。

[0598] 

(10-4)

[0599] 式(10-4)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。

[0600] 接着,在氮气气氛下向100mL茄形烧瓶中加入上述得到的作为中间体化合物的式(10-4)表示的化合物4.14g、丙酮20mL、10%稀硫酸20mL,在室温下搅拌16小时使其反应。

[0601] 在反应后得到的反应液中加入饱和碳酸氢钠水溶液20mL进行中和,将生成的固体过滤分离。然后,转移至分液漏斗,用乙酸乙酯100mL萃取3次。将有机层用水洗涤,通过无水硫酸钠脱水。将干燥剂过滤分离后,浓缩滤液,将残渣用硅胶柱色谱纯化,得到化合物(AM)(式(AM)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.63g。

[0602] 对得到的化合物(AM)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0603] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(8H)、3.40-3.85(20H)、3.85-4.10(8H)

[0604] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0605] [实施例14]

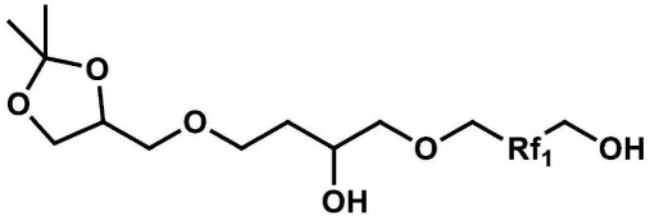
[0606] 通过以下所示的方法,得到上述式(AN)表示的化合物。

[0607] (第一反应)

[0608] 进行与实施例1的第一反应同样的操作,得到作为中间体化合物1a的上述式(10-1)表示的化合物7.25g。

[0609] (第二反应)

[0610] 使用式(6-5)表示的化合物(第1原料化合物)代替式(6-1)表示的化合物,除此之外,进行与实施例1的第一反应同样的操作,得到作为中间体化合物1b的下述式(10-5)表示的化合物7.19g。

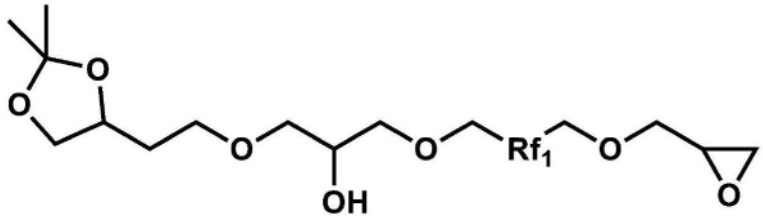
[0611] 

(10-5)

[0612] 式(10-5)中的Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。

[0613] 接着,在氮气气氛下向100mL茄形烧瓶中加入上述得到的作为中间体化合物1a的式(10-1)表示的化合物7.25g、式(8-1)表示的表溴醇(第2原料化合物)4.50g、N,N-二甲基甲酰胺30mL,在室温下搅拌至均匀,形成混合物。在该混合物中加入氢化钠(纯度60%,含矿物油)0.25g,在室温下搅拌16小时使其反应。

[0614] 将反应后得到的反应产物冷却至25℃,转移至加入了50mL水的分液漏斗中,用乙酸乙酯100mL萃取3次。将有机层用水洗涤并通过无水硫酸钠脱水。将干燥剂过滤分离后,浓缩滤液,将残渣用硅胶柱色谱纯化,得到作为中间体化合物2a的下述式(10-6)表示的化合物4.81g。

[0615] 

(10-6)

[0616] 式(10-6)中的Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。

[0617] 接着,在氮气气氛下,在100mL茄形烧瓶中,加入作为上述得到的中间体化合物2a的式(10-6)表示的化合物4.81g、作为中间体化合物1b的式(10-5)表示的化合物7.19g、叔丁醇20mL,在室温下搅拌至均匀,形成混合物。向该混合物中加入叔丁醇钾0.61g,在70℃下搅拌16小时使其反应。

[0618] 将反应后得到的反应液恢复至室温,加入10%氯化氢·甲醇溶液(氯化氢-甲醇试剂(5-10%),东京化成工业株式会社制)50g,在室温下搅拌4小时。然后,将反应液一点一点地转移到加入了100mL饱和碳酸氢钠水溶液的分液漏斗中,用乙酸乙酯200mL萃取2次。将有机层依次用食盐水100mL、饱和碳酸氢钠水100mL、食盐水100mL清洗,利用无水硫酸钠进行脱水。将干燥剂过滤分离后,浓缩滤液,将残渣用硅胶柱色谱纯化,得到化合物(AN)(式(AN)中的Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)4.21g。

[0619] 对得到的化合物(AN)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0620] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(32H)、3.85-4.10(8H)

[0621] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0622] [实施例15]

[0623] 通过以下所示的方法,得到上述式(A0)表示的化合物。

[0624] 使用式(6-17)表示的化合物(第3原料化合物)代替式(6-5)表示的化合物,除此之外,进行与实施例14同样的操作,得到化合物(A0)(式(A0)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.51g。

[0625] 式(6-17)表示的化合物是通过将乙二醇单烯丙基醚的羟基使用二氢吡喃保护后,将乙烯基用mCPBA进行氧化来合成的。

[0626] 对得到的化合物(AO)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0627] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(2H)、3.40-3.85(30H)、3.85-4.10(8H)

[0628] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0629] [实施例16]

[0630] 通过以下所示的方法,得到上述式(AP)表示的化合物。

[0631] 使用式(6-18)表示的化合物(第3原料化合物)代替式(6-5)表示的化合物,除此之外,进行与实施例14同样的操作,得到化合物(AP)(式(AP)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.66g。

[0632] 式(6-18)表示的化合物通过以下所示的方法制备。即,使表氯醇与其2倍摩尔量的3-丁烯-1-醇反应。然后,通过使用二氢吡喃保护该反应产生的羟基,并用mCPBA氧化一个乙烯基来合成。

[0633] 对得到的化合物(AP)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下结果鉴定了结构。

[0634] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(33H)、3.85-4.10(8H)、5.20-5.80(3H)

[0635] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0636] [实施例17]

[0637] 通过以下所示的方法,得到上述式(AQ)表示的化合物。

[0638] 使用式(6-19)表示的化合物(第3原料化合物)代替式(6-5)表示的化合物,除此之外,进行与实施例14同样的操作,得到化合物(AQ)(式(AQ)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.42g。

[0639] 式(6-19)表示的化合物是通过使2-乙酰胺基乙醇的羟基与表溴醇进行反应来合成的。

[0640] 对得到的化合物(AQ)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0641] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(2H)、1.90(3H)、3.40-3.85(29H)、3.85-4.10(8H)、6.70-6.80(1H)

[0642] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0643] [实施例18]

[0644] 通过以下所示的方法,得到上述式(AR)表示的化合物。

[0645] 使用式(6-20)表示的化合物(第3原料化合物)代替式(6-5)表示的化合物,除此之外,进行与实施例14同样的操作,得到化合物(AR)(式(AR)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.78g。

[0646] 式(6-20)表示的化合物是通过使3-氰基丙醇的羟基与表溴醇进行反应来合成的。

[0647] 对得到的化合物(AR)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0648] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(4H)、1.90-2.00(2H)、3.40-3.85(27H)、3.85-4.10(8H)

[0649] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-

91.0～-88.5(36F)

[0650] [实施例19]

[0651] 通过以下所示的方法,得到上述式(AS)表示的化合物。

[0652] 使用式(6-21)表示的化合物(第3原料化合物)代替式(6-5)表示的化合物,除此之外,进行与实施例14同样的操作,得到化合物(AS)(式(AS)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.44g。

[0653] 式(6-21)表示的化合物是通过将3-丁烯-1-醇的羟基用二氢吡喃保护后,将乙烯基用mCPBA进行氧化来合成的。

[0654] 对得到的化合物(AS)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0655] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(26H)、3.85-4.10(8H)

[0656] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5～-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0～-88.5(36F)

[0657] [实施例20]

[0658] 通过以下所示的方法,得到上述式(AT)表示的化合物。

[0659] 使用式(6-22)表示的化合物(第3原料化合物)代替式(6-5)表示的化合物,除此之外,进行与实施例14同样的操作,得到化合物(AT)(式(AT)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.32g。

[0660] 式(6-22)表示的化合物是通过使用二氢吡喃保护3-烯丙氧基-1,2-丙二醇的2个羟基后,用mCPBA将乙烯基进行氧化来合成的。

[0661] 对得到的化合物(AT)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0662] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(2H)、3.40-3.85(32H)、3.85-4.10(8H)

[0663] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5～-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0～-88.5(36F)

[0664] [实施例21]

[0665] 通过以下所示的方法,得到上述式(BA)表示的化合物。

[0666] 使用式(8-2)表示的化合物(第2原料化合物)代替表溴醇,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(BA)(式(BA)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.21g。

[0667] 对得到的化合物(BA)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0668] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(6H)、3.40-3.85(32H)、3.85-4.10(8H)

[0669] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5～-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0～-88.5(36F)

[0670] [实施例22]

[0671] 通过以下所示的方法,得到上述式(BB)表示的化合物。

[0672] 使用式(8-3)表示的化合物(第2原料化合物)代替表溴醇,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(BB)(式(BB)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)2.96g。

[0673] 对得到的化合物(BB)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下结果鉴定了结构。

[0674] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(38H)、3.85-4.10(8H)

[0675] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝-55.5～-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0～-88.5(36F)

[0676] [实施例23]

[0677] 通过以下所示的方法,得到上述式(BC)表示的化合物。

[0678] 使用式(8-4)表示的化合物(第2原料化合物)代替表溴醇,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(BC)(式(BC)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.04g。

[0679] 对得到的化合物(BC)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0680] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(34H)、3.85-4.10(8H)

[0681] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝-55.5～-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0～-88.5(36F)

[0682] [实施例24]

[0683] 通过以下所示的方法,得到上述式(BD)表示的化合物。

[0684] 使用式(8-5)表示的化合物(第2原料化合物)代替表溴醇,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(BD)(式(BD)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.43g。

[0685] 对得到的化合物(BD)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0686] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝1.65-1.85(8H)、3.40-3.85(34H)、3.85-4.10(8H)

[0687] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝-55.5～-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0～-88.5(36F)

[0688] [实施例25]

[0689] 通过以下所示的方法,得到上述式(BE)表示的化合物。

[0690] 使用式(8-6)表示的化合物(第2原料化合物)代替表溴醇,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(BE)(式(BE)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.61g。

[0691] 式(8-6)表示的化合物是通过使3-丁烯-1-醇与表溴醇进行反应后,将乙烯基用mCPBA进行氧化来合成。

[0692] 对得到的化合物(BE)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0693] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝1.65-1.85(6H)、3.40-3.85(38H)、3.85-4.10(8H)

[0694] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝-55.5～-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0～-88.5(36F)

[0695] [实施例26]

[0696] 通过以下所示的方法,得到上述式(BF)表示的化合物。

[0697] 使用式(8-7)表示的化合物(第2原料化合物)代替表溴醇,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(BF)(式(BF)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.20g。

[0698] 式(8-7)表示的化合物使用式(9-2)所示的方法制备。即,使式(8-1)表示的表溴醇与其2倍摩尔量的3-丁烯-1-醇进行反应后,将生成的羟基用二氢吡喃保护,将两端的乙烯基用mCPBA进行氧化,从而进行合成。

[0699] 对得到的化合物(BF)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0700] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(8H)、3.40-3.85(44H)、3.85-4.10(8H)

[0701] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0702] [实施例27]

[0703] 通过以下所示的方法,得到上述式(BG)表示的化合物。

[0704] 使用式(8-8)表示的化合物(第2原料化合物)代替表溴醇,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(BG)(式(BG)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.41g。

[0705] 需要说明的是,式(8-8)表示的化合物使用式(9-1)所示的方法制备。即,通过使1,4-丁二醇与其2倍摩尔量的式(8-1)表示的表溴醇进行反应来合成。

[0706] 对得到的化合物(BG)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0707] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(8H)、3.40-3.85(42H)、3.85-4.10(8H)

[0708] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0709] [实施例28]

[0710] 通过以下所示的方法,得到上述式(BH)表示的化合物。

[0711] 使用式(8-9)表示的化合物(第2原料化合物)代替表溴醇,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(BH)(式(BH)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.37g。

[0712] 式(8-9)表示的化合物是通过使2,2-二甲基-1,3-丙二醇与其2倍摩尔量的表溴醇进行反应来合成的。

[0713] 对得到的化合物(BH)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0714] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.20-1.25(6H)、1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(42H)、3.85-4.10(8H)

[0715] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0716] [实施例29]

[0717] 通过以下所示的方法,得到上述式(BI)表示的化合物。

[0718] 使用式(8-10)表示的化合物(第2原料化合物)代替表溴醇,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(BI)(式(BI)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.58g。

[0719] 式(8-10)表示的化合物是通过使2,3-二甲基-1,4-丁二醇与其2倍摩尔量的表溴醇进行反应来合成的。

[0720] 对得到的化合物(BI)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0721] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.20-1.25(6H)、1.65-1.85(6H)、3.40-3.85(42H)、3.85-4.10(8H)

[0722] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)

[0723] [实施例30]

[0724] 通过以下所示的方法,得到上述式(BJ)表示的化合物。

[0725] 使用式(8-11)表示的化合物(第2原料化合物)代替表溴醇,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(BJ)(式(BJ)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.97g。

[0726] 式(8-11)表示的化合物是通过使2,2,3,3-四氟-1,4-丁二醇与其2倍摩尔量的表溴醇进行反应来合成的。

[0727] 对得到的化合物(BJ)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0728] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(38H)、3.85-4.10(12H)

[0729] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(18F)、-78.5(4F)、-80.5(4F)、-91.0~-88.5(36F)、-128.5~130.0(4F)

[0730] [实施例31]

[0731] 通过以下所示的方法,得到上述式(BK)表示的化合物。

[0732] 使用$HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_jCF_2CF_2CH_2OH$(式中表示平均聚合度的j为4.5)表示的化合物(数均分子量1000,分子量分布1.1)代替$HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_h(CF_2O)_iCF_2CH_2OH$表示的化合物,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(BK)(式(BK)中的2个Rf_2为上述式(5-2)表示的PFPE链,2个Rf_2中,表示平均聚合度的j表示4.5)3.48g。

[0733] 对得到的化合物(BK)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0734] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(32H)、3.85-4.10(4H)

[0735] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-84.0~-83.0(36F)、-86.4(8F)、-124.3(8F)、-130.0~-129.0(18F)

[0736] [实施例32]

[0737] 通过以下所示的方法,得到上述式(BL)表示的化合物。

[0738] 使用$HOCH_2CF_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_kCF_2CF_2CF_2CH_2OH$(式中表示平均聚合度的k为3.0)表示的化合物(数均分子量1000,分子量分布1.1)代替$HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_h(CF_2O)_iCF_2CH_2OH$表示的化合物,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(BL)(式(BL)中的Rf_3为上述式(5-3)表示的PFPE链,Rf_3中,表示平均聚合度的k表示3.0)3.38g。

[0739] 对得到的化合物(BL)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

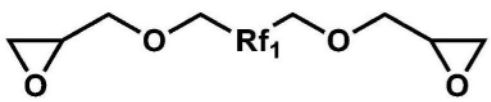
[0740] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(32H)、3.85-4.10(4H)

[0741] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-84.0~-83.0(32F)、-122.5(8F)、-126.0(24F)、-129.0~-128.0(8F)

[0742] [实施例33]

[0743] 通过以下所示的方法,得到上述式(CA)表示的化合物。

[0744] 使$HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_h(CF_2O)_iCF_2CH_2OH$(式中表示平均聚合度的h为4.5,表示平均聚合度的i为4.5)表示的化合物(数均分子量1000,分子量分布1.1)与表溴醇(第2原料化合物)进行反应,得到作为中间体化合物3a的下述式(10-7)表示的化合物。

[0745] 

(10-7)

[0746] 式(10-7)中的Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,Rf_1中,表示平均聚合度的h表示

4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。

[0747] 接着,在实施例1的式(10-1)表示的化合物与表溴醇的反应中,使用作为中间体化合物3a的式(10-7)表示的化合物代替表溴醇,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(CA)(式(CA)中的3个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,3个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)4.75g。

[0748] 对得到的化合物(CA)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0749] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(38H)、3.85-4.10(12H)

[0750] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(27F)、-78.5(6F)、-80.5(6F)、-91.0~-88.5(54F)

[0751] [实施例34]

[0752] 通过以下所示的方法,得到上述式(CB)表示的化合物。

[0753] 在实施例1中制备式(10-1)表示的化合物时,使用式(6-5)表示的化合物(第1原料化合物)代替式(6-1)表示的化合物,除此之外,进行与实施例33同样的操作,得到化合物(CB)(式(CB)中的3个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,3个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)4.51g。

[0754] 对得到的化合物(CB)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0755] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(38H)、3.85-4.10(12H)

[0756] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(27F)、-78.5(6F)、-80.5(6F)、-91.0~-88.5(54F)

[0757] [实施例35]

[0758] 通过以下所示的方法,得到上述式(CC)表示的化合物。

[0759] 在实施例1中制备式(10-1)表示的化合物时,使用式(6-8)表示的化合物(第1原料化合物)代替式(6-1)表示的化合物,除此之外,进行与实施例33同样的操作,得到化合物(CC)(式(CC)中的3个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,3个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)4.15g。

[0760] 对得到的化合物(CC)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0761] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(12H)、3.40-3.85(30H)、3.85-4.10(12H)

[0762] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(27F)、-78.5(6F)、-80.5(6F)、-91.0~-88.5(54F)

[0763] [实施例36]

[0764] 通过以下所示的方法,得到上述式(CD)表示的化合物。

[0765] 在实施例1中制备式(10-1)表示的化合物时,使用式(6-10)表示的化合物(第1原料化合物)代替式(6-1)表示的化合物,除此之外,进行与实施例33同样的操作,得到化合物(CD)(式(CD)中的3个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,3个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)4.36g。

[0766] 对得到的化合物(CD)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0767] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(8H)、3.40-3.85(46H)、3.85-4.10(12H)

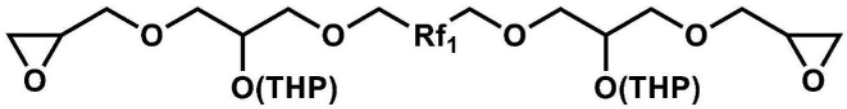
[0768] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-55.5~-51.5(27F)、-78.5(6F)、-80.5(6F)、-

91.0～-88.5(54F)

[0769] [实施例37]

[0770] 通过以下所示的方法,得到上述式(CE)表示的化合物。

[0771] 使$HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_h(CF_2O)_iCF_2CH_2OH$(式中表示平均聚合度的h为4.5,表示平均聚合度的i为4.5)表示的化合物(数均分子量1000,分子量分布1.1)与烯丙基缩水甘油醚进行反应。使用二氢吡喃对通过反应生成的化合物的羟基进行保护后,用mCPBA将化合物所具有的双键氧化,由此得到作为中间体化合物3a的下述式(10-8)表示的化合物。

[0772] 

(10－8)

[0773] 式(10-8)中的Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5,THP表示四氢吡喃基。

[0774] 接着,在实施例1的式(10-1)表示的化合物与表溴醇的反应中,使用作为中间体化合物3a的式(10-8)表示的化合物代替表溴醇,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(CE)(式(CE)中的3个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,3个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)4.56g。

[0775] 对得到的化合物(CE)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0776] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(50H)、3.85-4.10(12H)

[0777] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝-55.5～-51.5(27F)、-78.5(6F)、-80.5(6F)、-91.0～-88.5(54F)

[0778] [实施例38]

[0779] 通过以下所示的方法,得到上述式(CF)表示的化合物。

[0780] 使用1,2-环氧-5-己烯代替烯丙基缩水甘油醚,除此之外,进行与实施例37同样的操作,得到化合物(CF)(式(CF)中的3个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,3个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5)3.87g。

[0781] 对得到的化合物(CF)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0782] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝1.65-1.85(12H)、3.40-3.85(42H)、3.85-4.10(12H)

[0783] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝-55.5～-51.5(27F)、-78.5(6F)、-80.5(6F)、-91.0～-88.5(54F)

[0784] [实施例39]

[0785] 通过以下所示的方法,得到上述式(DA)表示的化合物。

[0786] 使用$HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_h(CF_2O)_iCF_2CH_2OH$(式中表示平均聚合度的h为7.0,表示平均聚合度的i为0)表示的化合物代替$HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_h(CF_2O)_iCF_2CH_2OH$(式中表示平均聚合度的h为4.5,表示平均聚合度的i为4.5)表示的化合物,除此之外,进行与实施例1同样的操作,得到化合物(DA)(式(DA)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示7.0,表示平均聚合度的i表示0)3.31g。

[0787] 对得到的化合物(DA)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0788] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(32H)、3.85-4.10(8H)

[0789] ^{19}F-NMR(丙酮-D_6):δ[ppm]=-78.5(8F)、-91.0～-88.5(56F)

[0790] [实施例40]

[0791] 通过以下所示的方法,得到上述式(DB)表示的化合物。

[0792] 使用式(6-5)表示的化合物代替式(6-1)表示的化合物,除此之外,进行与实施例39同样的操作,得到化合物(DB)(式(DB)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示7.0,表示平均聚合度的i表示0)3.81g。

[0793] 对得到的化合物(DB)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0794] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(32H)、3.85-4.10(8H)

[0795] ^{19}F-NMR(丙酮-D_6):δ[ppm]=-78.5(8F)、-91.0～-88.5(56F)

[0796] [实施例41]

[0797] 通过以下所示的方法,得到上述式(DC)表示的化合物。

[0798] 使用式(6-5)表示的化合物代替式(6-1)表示的化合物,除此之外,进行与实施例31同样的操作,得到化合物(DC)(式(DC)中的2个Rf_2为上述式(5-2)表示的PFPE链,2个Rf_2中,表示平均聚合度的j表示4.5)3.61g。

[0799] 对得到的化合物(DC)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0800] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(32H)、3.85-4.10(4H)

[0801] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-84.0～-83.0(36F)、-86.4(8F)、-124.3(8F)、-130.0～-129.0(18F)

[0802] [实施例42]

[0803] 通过以下所示的方法,得到上述式(DD)表示的化合物。

[0804] 使用式(8-6)表示的化合物(第2原料化合物)代替表溴醇,除此之外,进行与实施例41同样的操作,得到化合物(DD)(式(DD)中的2个Rf_2为上述式(5-2)表示的PFPE链,2个Rf_2中,表示平均聚合度的j表示4.5)3.42g。

[0805] 对得到的化合物(DD)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下结果鉴定了结构。

[0806] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(6H)、3.40-3.85(38H)、3.85-4.10(8H)

[0807] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-84.0～-83.0(36F)、-86.4(8F)、-124.3(8F)、-130.0～-129.0(18F)

[0808] [实施例43]

[0809] 通过以下所示的方法,得到上述式(DE)表示的化合物。

[0810] 使用式(8-12)表示的化合物(第2原料化合物)代替表溴醇,除此之外,进行与实施例41同样的操作,得到化合物(DE)(式(DE)中的2个Rf_2为上述式(5-2)表示的PFPE链,2个Rf_2中,表示平均聚合度的j表示4.5)3.71g。

[0811] 式(8-12)表示的化合物是通过使5-己烯-1-醇与表溴醇进行反应后,将乙烯基用mCPBA进行氧化来合成的。

[0812] 对得到的化合物(DE)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0813] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(10H)、3.40-3.85(38H)、3.85-4.10(8H)

[0814] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-84.0～-83.0(36F)、-86.4(8F)、-124.3(8F)、-130.0～-129.0(18F)

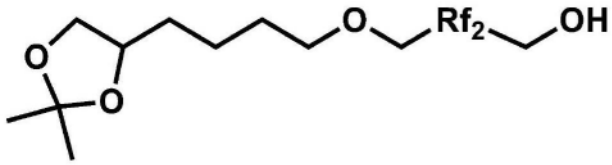
[0815] [实施例44]

[0816] 通过以下所示的方法,得到上述式(DF)表示的化合物。

[0817] 在氮气气氛下,在100mL茄形烧瓶中加入$HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_jCF_2CF_2CH_2OH$(式中表示平均聚合度的j为4.5)表示的化合物(数均分子量1000,分子量分布1.1)12g、上述式(6-24)表示的化合物1.81g、和N,N-二甲基甲酰胺20mL,在室温下搅拌至均匀,形成混合物。向该混合物中加入碳酸铯5.51g,在50℃下搅拌16小时使其反应。

[0818] 式(6-24)表示的化合物是通过将1,2,6-己三醇的1,2-二醇部位用丙酮保护后,使6位的羟基与对甲苯磺酰氯进行反应来合成的。

[0819] 将反应后得到的反应产物冷却至25℃,转移至加入了100mL水的分液漏斗中,用乙酸乙酯100mL萃取3次。将有机层用水洗涤,通过无水硫酸钠脱水。将干燥剂过滤分离后,浓缩滤液,将残渣用硅胶柱色谱纯化,得到作为中间体化合物1的下述式(10-9)表示的化合物6.04g。

[0820] 

(10-9)

[0821] 式(10-9)中的Rf_2为上述式(5-2)表示的PFPE链,Rf_2中,表示平均聚合度的j表示4.5。

[0822] 接着,在氮气气氛下向100mL茄形烧瓶中加入上述得到的作为中间体化合物1的式(10-9)表示的化合物6.04g、式(8-12)表示的化合物(第2原料化合物)0.45g、和叔丁醇10mL,在室温下搅拌至均匀。在该均匀的液体中加入叔丁醇钾0.72g,在70℃下搅拌23小时使其反应。

[0823] 将反应后得到的反应液恢复至室温,加入10%氯化氢·甲醇溶液(氯化氢-甲醇试剂(5-10%),东京化成工业株式会社制)10g,在室温下搅拌4小时。然后,将反应液一点一点地转移到加入了25mL饱和碳酸氢钠水溶液的分液漏斗中,用乙酸乙酯50mL萃取2次。将有机层依次用食盐水25mL、饱和碳酸氢钠水25mL、食盐水25mL清洗,利用无水硫酸钠进行脱水。将干燥剂过滤分离后,浓缩滤液,将残渣用硅胶柱色谱纯化,得到化合物(DF)(式(DF)中的2个Rf_2为上述式(5-2)表示的PFPE链,2个Rf_2中,表示平均聚合度的j表示4.5)3.31g。

[0824] 对得到的化合物(DF)进行^1H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下结果鉴定了结构。

[0825] ^1H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=1.65-1.85(18H)、3.40-3.85(26H)、3.85-4.10(8H)

[0826] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]=-84.0~-83.0(36F)、-86.4(8F)、-124.3(8F)、-130.0~-129.0(18F)

[0827] [实施例45]

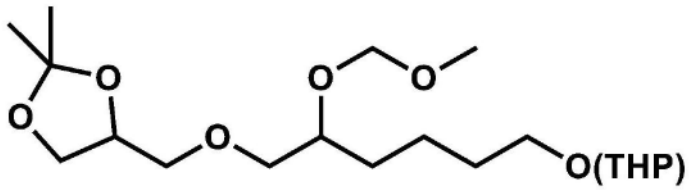
[0828] 通过以下所示的方法,得到上述式(DG)表示的化合物。

[0829] 使用上述式(8-1)表示的表溴醇代替式(8-12)表示的化合物,使用式(6-25)表示的化合物代替式(6-24)表示的化合物,除此之外,进行与实施例44同样的操作,得到化合物(DG)(式(DG)中的2个Rf_2为所述式(5-2)表示的PFPE链,2个Rf_2中,表示平均聚合度的j表示4.5)3.36g。

[0830] 式(6-25)表示的化合物通过以下的方法合成。首先,使用二氢吡喃保护5-己烯-1-醇的羟基后,用间氯过苯甲酸将烯基氧化。然后,使所得到的化合物与山梨缩酮反应,使用

氯甲基甲基醚对生成的化合物所具有的仲羟基进行保护。使酸作用于得到的下述式(6-25A)表示的化合物,将THP基选择性地脱保护后,使伯羟基与对甲苯磺酰氯进行反应,得到式(6-25)表示的化合物。

[0831] THP基的选择性脱保护通过如下方式进行:在将式(6-25A)表示的化合物9.09g(24.2mmol)、与将2-丙醇40g和丙酮40g混合成的混合溶剂进行混合而形成的混合物中,加入作为酸催化剂的对甲苯磺酸吡啶鎓1.21g(4.83mmol),在空气气氛中,在反应温度55℃下搅拌7小时。

[0832] 

(6－25A)

[0833] 对得到的化合物(DG)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下的结果鉴定了结构。

[0834] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝1.65-1.85(12H)、3.40-3.85(32H)、3.85-4.10(8H)

[0835] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝-84.0～-83.0(36F)、-86.4(8F)、-124.3(8F)、-130.0～-129.0(18F)

[0836] [实施例46]

[0837] 通过以下所示的方法,得到上述式(DH)表示的化合物。

[0838] 使用$HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_jCF_2CF_2CH_2OH$(式中表示平均聚合度的j为4.5)表示的化合物(数均分子量1000,分子量分布1.1)代替$HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_h(CF_2O)_iCF_2CH_2OH$表示的化合物,除此之外,进行与实施例34同样的操作,得到化合物(DH)(式(DH)中的3个Rf_2为上述式(5-2)表示的PFPE链,3个Rf_2中,表示平均聚合度的j表示4.5)3.21g。

[0839] 对得到的化合物(DH)进行^{1}H-NMR和^{19}F-NMR测定,通过以下结果鉴定了结构。

[0840] ^{1}H-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝1.65-1.85(4H)、3.40-3.85(38H)、3.85-4.10(12H)

[0841] ^{19}F-NMR(acetone-D_6):δ[ppm]＝-84.0～-83.0(54F)、-86.4(12F)、-124.3(12F)、-130.0～-129.0(27F)

[0842] 将这样得到的实施例1～46的化合物(AA)～(AT)、(BA)～(BL)、(CA)～(CF)、(DA)～(DH)分别对应于式(1)时的x、R^1、R^2、R^3、R^4的结构示于表1～表3中。

[0843]

表1

化合物	x	R^1		R^2	R^3		R^4	
(AA)	1	(2−1)	a=1／b=1	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(2−1)	与R^1相同
(AB)	1	(2−1)	a=1／b=3	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(2−1)	与R^1相同
(AC)	1	(2−1)	a=2／b=1	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(2−1)	与R^1相同
(AD)	1	(2−2)	c=1	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(2−2)	与R^1相同
(AE)	1	(2−2)	c=3	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(2−2)	与R^1相同
(AF)	1	(2−3)	d=2	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(2−3)	与R^1相同
(AG)	1	(2−3)	d=4	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(2−3)	与R^1相同
(AH)	1	(2−4)	e=1、R^a=R^b=氢原子	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(2−4)	与R^1相同
(AI)	1	(2−4)	e=1、R^a=R^b=甲基	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(2−4)	与R^1相同
(AJ)	1	(2−4)	e=2、R^a=R^b=氢原子	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(2−4)	与R^1相同
(AK)	1	(2−4)	e=2、R^a=氢原子、R^b=甲基	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(2−4)	与R^1相同
(AL)	1	(2−5)	f=2	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(2−5)	与R^1相同
(AM)	1	(2−6)	g=2	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(2−6)	与R^1相同
(AN)	1	(2−1)	a=1／b=1	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(2−2)	c=1
(AO)	1	(2−1)	a=1／b=1	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(3−1)	p=0／q=0／r=1／D=羟基
(AP)	1	(2−1)	a=1／b=1	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(3−1)	p=1／q=1／r=1／D=乙烯基
(AQ)	1	(2−1)	a=1／b=1	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(3−1)	p=0／q=0／r=1／D=乙酰胺基
(AR)	1	(2−1)	a=1／b=1	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(3−1)	p=0／q=0／r=2／D=氰基
(AS)	1	(2−1)	a=1／b=1	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(3−2)	s=0／t=1
(AT)	1	(2−1)	a=1／b=1	(5−1)	(4−1)	u1=0／u2=0	(3)	l=2／m=1／n=1／B=氢原子

[0844]

表2

化合物	x	R^1		R^2	R^3		R^4	
(BA)	1	(2-1)	a=1／b=1	(5-1)	(4-1)	u1=0／u2=1	(2-1)	与R^1相同
(BB)	1	(2-1)	a=1／b=1	(5-1)	(4-2)	v=1	(2-1)	与R^1相同
(BC)	1	(2-1)	a=1／b=1	(5-1)	(4-3)	w=0	(2-1)	与R^1相同
(BD)	1	(2-1)	a=1／b=1	(5-1)	(4-3)	w=4	(2-1)	与R^1相同
(BE)	1	(2-1)	a=1／b=1	(5-1)	(4-4)	x1=1／x2=0	(2-1)	与R^1相同
(BF)	1	(2-1)	a=1／b=1	(5-1)	(4-5)	y1=1／y2=1	(2-1)	与R^1相同
(BG)	1	(2-1)	a=1／b=1	(5-1)	(4-6)	z=2、 R^c=R^d=氢原子	(2-1)	与R^1相同
(BH)	1	(2-1)	a=1／b=1	(5-1)	(4-6)	z=1、 R^c=R^d=甲基	(2-1)	与R^1相同
(BI)	1	(2-1)	a=1／b=1	(5-1)	(4-6)	z=2、 R^c=氢原子、 R^d=甲基	(2-1)	与R^1相同
(BJ)	1	(2-1)	a=1／b=1	(5-1)	(4-6)	z=2、 R^c=R^d=氟原子	(2-1)	与R^1相同
(BK)	1	(2-1)	a=1／b=1	(5-2)	(4-1)	u1=0／u2=0	(2-1)	与R^1相同
(BL)	1	(2-1)	a=1／b=1	(5-3)	(4-1)	u1=0／u2=0	(2-1)	与R^1相同

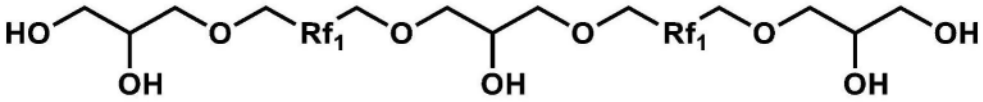
[0845]

表3

化合物	x	R^1		R^2	R^3		R^4	
(CA)	2	(2－1)	a=1／b=1	(5－1)	(4－1)	u1=0／u2=0	(2－1)	与R^1相同
(CB)	2	(2－2)	c=1	(5－1)	(4－1)	u1=0／u2=0	(2－2)	与R^1相同
(CC)	2	(2－3)	d=2	(5－1)	(4－1)	u1=0／u2=0	(2－3)	与R^1相同
(CD)	2	(2－4)	e=1、R^a=R^b=氢原子	(5－1)	(4－1)	u1=0／u2=0	(2－4)	与R^1相同
(CE)	2	(2－1)	a=1／b=1	(5－1)	(4－2)	v=1	(2－1)	与R^1相同
(CF)	2	(2－1)	a=1／b=1	(5－1)	(4－3)	w=2	(2－1)	与R^1相同
(DA)	1	(2－1)	a=1／b=1	(5－1)	(4－1)	u1=0／u2=0	(2－1)	a=1／b=1
(DB)	1	(2－2)	c=1	(5－1)	(4－1)	u1=0／u2=0	(2－2)	c=1
(DC)	1	(2－2)	c=1	(5－2)	(4－1)	u1=0／u2=0	(2－2)	c=1
(DD)	1	(2－2)	c=1	(5－2)	(4－4)	x1=1／x2=0	(2－2)	c=1
(DE)	1	(2－2)	c=1	(5－2)	(4－4)	x1=3／x2=0	(2－2)	c=1
(DF)	1	(2－6)	g=3	(5－2)	(4－4)	x1=3／x2=0	(2－6)	g=3
(DG)	1	(2－7)	g2=3	(5－2)	(4－1)	u1=0／u2=0	(2－7)	g2=3
(DH)	2	(2－2)	c=1	(5－2)	(4－1)	u1=0／u2=0	(2－2)	c=1

[0846] [比较例1]

[0847] 利用专利文献1中记载的方法合成了下述式(ZA)表示的化合物。

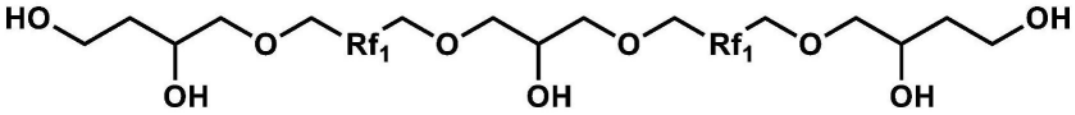
[0848] 

(ZA)

[0849] 式(ZA)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示7.0,表示平均聚合度的i表示0。

[0850] [比较例2]

[0851] 利用专利文献2中记载的方法合成了下述式(ZB)表示的化合物。

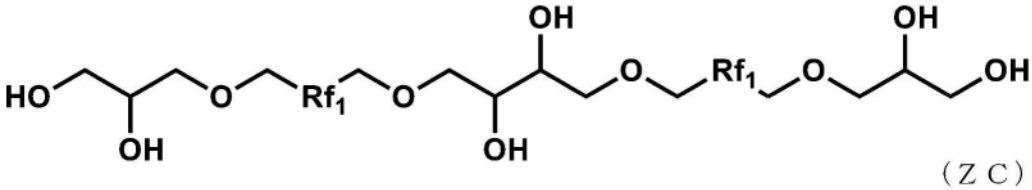
[0852] 

(ZB)

[0853] 式(ZB)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。

[0854] [比较例3]

[0855] 利用专利文献3中记载的方法合成了下述式(ZC)表示的化合物。

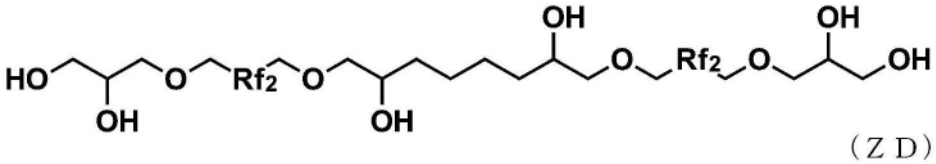
[0856] 

(ZC)

[0857] 式(ZC)中的2个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,2个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。

[0858] [比较例4]

[0859] 利用专利文献4中记载的方法合成了下述式(ZD)表示的化合物。

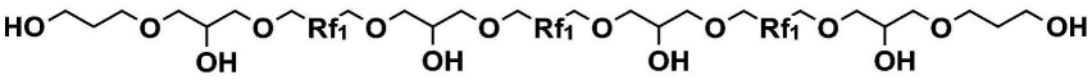
[0860] 

(ZD)

[0861] 式(ZD)中的2个Rf_2为上述式(5-2)表示的PFPE链,2个Rf_2中,表示平均聚合度的j表示4.5。

[0862] [比较例5]

[0863] 利用专利文献5中记载的方法合成了下述式(ZE)表示的化合物。

[0864] 

(ZE)

[0865] 式(ZE)中的3个Rf_1为上述式(5-1)表示的PFPE链,3个Rf_1中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。

[0866] 通过上述方法测定如此得到的实施例1～46和比较例1～5的化合物的数均分子量(Mn)。将其结果示于表4～表6中。

[0867] 接着,通过以下所示的方法,使用实施例1～46和比较例1～5中得到的化合物制备润滑层形成用溶液。然后,使用所得到的润滑层形成用溶液,通过以下所示的方法形成磁记录介质的润滑层,得到实施例1～46和比较例1～5的磁记录介质。

[0868] “润滑层形成用溶液”

[0869] 将实施例1～46和比较例1～5中获得的含氟醚化合物分别溶解在作为氟类溶剂的バートレル(注册商标)XF(商品名,三井杜邦氟化学公司制)中,按照使涂布在保护层上时的膜厚成为**9.0Å~9.5Å**的方式用バートレルXF稀释,形成润滑层形成用溶液。

[0870] “磁记录介质”

[0871] 准备在直径65mm的基板上依次设置有附着层、软磁性层、第一基底层、第二基底层、磁性层和保护层的磁记录介质。保护层由碳构成。

[0872] 在形成了直至保护层的各层的磁记录介质的保护层上,采用浸渍法涂布实施例1～46和比较例1～5的润滑层形成用溶液。需要说明的是,浸渍法是在浸渍速度10mm/sec、浸渍时间30sec、提拉速度1.2mm/sec的条件下进行。

[0873] 然后,将涂布了润滑层形成用溶液的磁记录介质放入恒温槽中,将除去润滑层形成用溶液中的溶剂而使保护层与润滑层的密合性提高的热处理在120℃下进行10分钟,从而在保护层上形成润滑层,得到磁记录介质。

[0874] (膜厚测定)

[0875] 使用傅里叶变换红外分光光度计(FT-IR,商品名:Nicolet iS50,Thermo Fisher Scientific公司制)测定这样操作后获得的实施例1～41和比较例1～7的磁记录介质具有的润滑层的膜厚。将其结果示于表4～表6中。

[0876] 接着,对实施例1～46和比较例1～5的磁记录介质进行以下所示的耐腐蚀性试验和粘着特性试验。将其结果示于表4～表6中。

[0877] [耐腐蚀性试验]

[0878] 将磁记录介质暴露于温度85℃、相对湿度90％的条件下48小时。然后,使用光学表面分析装置(ケーエルエー・テンコール株式会社制,Candela7140)对在磁记录介质上的表面所产生的直径5μm以上的腐蚀点的数量进行计数,基于以下的评价标准进行评价。

[0879] “耐腐蚀性的评价标准”

[0880] A+:腐蚀点数小于100处

[0881] A:腐蚀点数为100处以上且小于300处

[0882] B:腐蚀点数为300处以上且小于500处

[0883] C:腐蚀点数为500处以上且小于1000处

[0884] D:腐蚀点数为1000处以上

[0885] [粘着特性试验]

[0886] 在旋转架上安装磁记录介质和磁头,在常温减压下(约250torr)使其旋转,使磁头定点上浮10分钟。然后,使用ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)分析装置分析磁头上与磁记录介质相对的面(润滑层的表面)。通过使用ESCA分析装置的分析得到的源自氟的峰的强度(信号强度(a.u.)),根据以下所示的评价标准评价润滑剂对磁头的附着量。

[0887] “粘着特性的评价标准”

[0888] A+:信号强度小于120(几乎没有附着)

[0889] A:信号强度为120以上且小于180(附着量非常少)

[0890] B:信号强度为180以上且小于300(附着量少)

[0891] C:信号强度为300以上且小于1000(附着量多)

[0892] D:信号强度为1000以上(附着量非常多)

[0893] [综合评价]

[0894] 根据耐腐蚀性试验和粘着特性试验的结果,基于以下标准进行综合评价。

[0895] “综合评价基准”

[0896] A:耐腐蚀性试验的评价和粘着特性试验的评价这两者为A+或A

[0897] B:耐腐蚀性试验的评价和粘着特性试验的评价中有一方为B,另一方为A+、A或B

[0898] C:耐腐蚀性试验的评价和粘着特性试验的评价中有一方为C,另一方为A+、A、B或C

[0899] D:耐腐蚀性试验的评价和粘着特性试验的评价中至少有一方为D

[0900] 表4

[0901]

	化合物	分子量	膜厚(Å)	耐腐蚀性试验	粘着特性试验	综合评价
实施例1	(AA)	2371	9.4	A	A+	A
实施例2	(AB)	2425	9.4	A	A+	A
实施例3	(AC)	2493	9.3	A	A+	A
实施例4	(AD)	2368	9.1	A	A+	A
实施例5	(AE)	2432	9.2	A	A+	A
实施例6	(AF)	2327	9.4	A+	A	A
实施例7	(AG)	2364	9.3	A+	A	A
实施例8	(AH)	2451	9.3	A	A+	A
实施例9	(AI)	2502	9.4	A	A+	A
实施例10	(AJ)	2476	9.4	A	A+	A
实施例11	(AK)	2533	9.4	A	A+	A
实施例12	(AL)	2577	9.5	A+	A	A
实施例13	(AM)	2265	9.1	A+	B	B
实施例14	(AN)	2373	9.0	A	A+	A
实施例15	(AO)	2322	9.1	A	A	A
实施例16	(AP)	2424	9.2	A	A	A
实施例17	(AQ)	2359	9.0	A	A	A
实施例18	(AR)	2343	9.4	A	A	A
实施例19	(AS)	2296	9.1	A	A	A
实施例20	(AT)	2351	9.5	B	A	B

[0902] 表5

[0903]

	化合物	分子量	膜厚（Å）	耐腐蚀性试验	粘着特性试验	综合评价
实施例21	（BA）	2384	9.3	A+	A	A
实施例22	（BB）	2441	9.3	B	A+	B
实施例23	（BC）	2400	9.5	A	A+	A
实施例24	（BD）	2454	9.1	A+	B	B
实施例25	（BE）	2458	9.2	B	A	B
实施例26	（BF）	2546	9.4	A	A+	A
实施例27	（BG）	2523	9.3	A	A+	A
实施例28	（BH）	2537	9.0	A	A+	A
实施例29	（BI）	2545	9.2	A	A+	A
实施例30	（BJ）	2582	9.4	A	A+	A
实施例31	（BK）	2373	9.3	A	A+	A
实施例32	（BL）	2366	9.3	A	A+	A
实施例33	（CA）	3450	9.3	A	A+	A
实施例34	（CB）	3445	9.2	A	A+	A
实施例35	（CC）	3421	9.4	A+	A	A
实施例36	（CD）	3504	9.3	A	A+	A
实施例37	（CE）	3580	9.4	B	A+	B
实施例38	（CF）	3561	9.1	A+	B	B

[0904] 表6

[0905]

	化合物	分子量	膜厚（Å）	耐腐蚀性试验	粘着特性试验	综合评价
实施例39	（DA）	2365	9.0	A	A+	A
实施例40	（DB）	2378	9.1	A	A+	A
实施例41	（DC）	2381	9.4	A	A+	A
实施例42	（DD）	2463	9.2	B	A	B
实施例43	（DE）	2488	9.3	A	A	A
实施例44	（DF）	2543	9.1	A+	B	B
实施例45	（DG）	2602	9.3	A+	A	A
实施例46	（DH）	3461	9.2	A	A+	A
比较例1	（ZA）	2206	9.4	D	C	D
比较例2	（ZB）	2230	9.5	B	C	C
比较例3	（ZC）	2231	9.5	D	B	D
比较例4	（ZD）	2383	9.0	B	D	D
比较例5	（ZE）	3442	9.5	B	C	C

[0906] 如表4～表6所示，使用了配置在全氟聚醚链末端的R^1和R^4中的至少之一为式(2-1)～(2-7)中的任意一种表示的端基的式(1)表示的含氟醚化合物(AA)～(AT)、(BA)～(BL)、

(CA)～(CF)、(DA)～(DH)的实施例1～46的磁记录介质的耐腐蚀性试验和粘着特性试验的评价均为A+、A、B中的任意一种,综合评价均为A或B。由此可以确认,实施例1～46的磁记录介质的润滑层的耐腐蚀性良好,粘着抑制效果好。

[0907] 特别是在使用了式(1)中的R^3为式(4-1)表示的连接基团且u1及u2为0、R^1及R^4为式(2-3)、(2-5)、(2-6)、(2-7)表示的端基的化合物(AF)、(AG)、(AL)、(AM)、(CC)、(DG)的实施例6、7、12、13、35、45中,耐腐蚀性试验的评价为A+,显示出良好的结果。由此可以确认,具有式(2-3)、(2-5)、(2-6)、(2-7)表示的端基的含氟醚化合物可以形成耐腐蚀性更好的润滑层。

[0908] 另外,在使用了式(1)中的R^3为式(4-1)表示的连接基团且u1和u2为0、R^1和R^4为式(2-1)、(2-2)、(2-4)表示的端基的化合物(AA)～(AE)、(AH)～(AK)、(BK)、(BL)、(CA)、(CB)、(CD)、(DA)～(DC)、(DH)的实施例1～5、8～11、31～34、36、39～41、46中,粘着特性试验的评价为A+,显示出良好的结果。由此可以确认,具有式(2-1)、(2-2)、(2-4)表示的端基的含氟醚化合物可以形成耐粘着性更优异的润滑层。

[0909] 另外,在R^1及R^4为式(2-1)表示的端基且a为1和b为1的情况下,在使用了R^3为式(4-1)表示的连接基团且u1为0和u2为1的化合物(BA)、及R^3为式(4-3)表示的连接基团且w为4的化合物(BD)、w为2的化合物(CF)的实施例21、24、38中,耐腐蚀性试验的评价为A+,显示出良好的结果。

[0910] 据推测该效果是由于式(4-1)、(4-3)表示的连接基团的羟基数为2以下,在连接基团两端以外不具有醚键,包含与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子,因此形成了具有更优异疏水性的润滑层。

[0911] 与此相对,如表6所示,在使用了化合物(ZA)～(ZE)的比较例1～5中,耐腐蚀性试验和粘着特性试验的全部评价为B、C、D中的任意一种,综合评价为C、D中的任意一种。

[0912] 更详细而言,比较例1中使用的化合物(ZA)和比较例3中使用的化合物(ZC)虽然在两端配置有1,2-二醇结构,但端基不包含与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子。因此,可认为在使用了化合物(ZA)、(ZC)的润滑层中,不能获得充足的疏水性,容易引入导致腐蚀的水,比较例1和比较例3中的耐腐蚀性试验的结果成为D。

[0913] 比较例2中使用的化合物(ZB)和比较例5中使用的化合物(ZE),在两个端基分别包含的2个羟基之间包含与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子,不具有1,2-二醇结构。因此,在化合物(ZB)及化合物(ZE)中,所有的羟基与邻接的羟基充分分离地配置,所有的羟基容易与保护层相互作用。其结果是可以认为含氟醚化合物的分子间相互作用小,磁头与润滑层碰撞时,润滑层容易从保护层上移动到磁头,比较例2和比较例5的粘着特性试验的评价成为C。

[0914] 比较例4中使用的化合物(ZD)虽然在两端配置有1,2-二醇结构,但端基不包含与极性基团和醚氧原子均不键合的碳原子。因此,在化合物(ZD)中,无法获得端基包含与极性基团及醚氧原子均不键合的碳原子所导致的适度刚直性,构成1,2-二醇结构的两个羟基容易在分子内相互作用。其结果是可以认为在使用了化合物(ZD)的润滑层中,化合物中的羟基在分子间难以相互作用,磁头与润滑层碰撞时,润滑层容易从保护层上移动到磁头,比较例4的粘着特性试验的评价成为D。

[0915] 产业上的可利用性

[0916] 通过使用包含本发明的含氟醚化合物的磁记录介质用润滑剂,可以形成即使厚度薄、耐腐蚀性也良好、粘着抑制效果好的润滑层。

[0917] 附号说明

[0918] 10 磁记录介质

[0919] 11 基板

[0920] 12 附着层

[0921] 13 软磁性层

[0922] 14 第一基底层

[0923] 15 第二基底层

[0924] 16 磁性层

[0925] 17 保护层

[0926] 18 润滑层

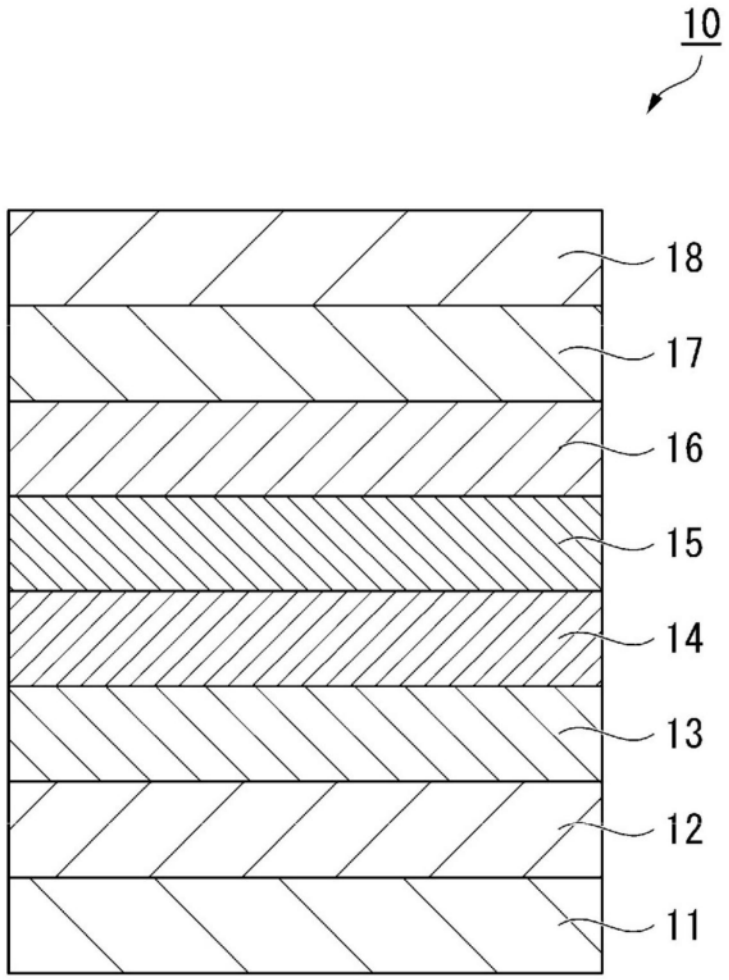


图1