

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月31日(31.10.2024)



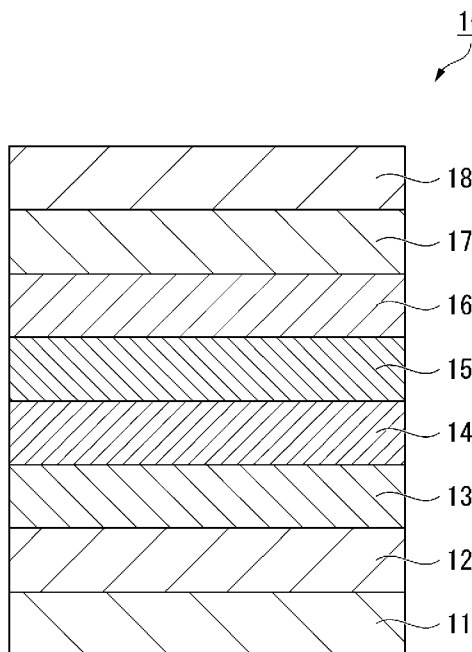
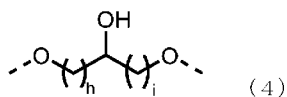
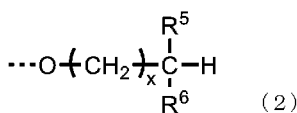
(10) 国際公開番号

WO 2024/224939 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 43/13 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C08G 65/337 (2006.01) C10N 40/18 (2006.01)
C10M 105/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/013222
- (22) 国際出願日: 2024年3月29日(29.03.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-071338 2023年4月25日(25.04.2023) JP
- (71) 出願人: 株式会社レゾナック (RESONAC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宇野 卓矢(UNO Takuya); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社
- レゾナック内 Tokyo (JP). 柳生 大輔(YAGYU Daisuke); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 丹治 優(TANJI Yutaka); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 齋藤 達志(SAITO Tatsushi); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 及川 周, 外 (OIKAWA Shu et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING ETHER COMPOUND, LUBRICANT FOR MAGNETIC RECORDING MEDIUM, AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 含フッ素エーテル化合物、磁気記録媒体用潤滑剤および磁気記録媒体



(57) Abstract: This fluorine-containing ether compound is represented by the following formula. R¹-CH₂-R²-(CH₂-R³-CH₂-R²)_z-CH₂-R⁴ (z represents 1 or 2. R² represents a perfluoropolyether chain. R¹ is indicated by formula (2). R⁴ represents an organic group having 3-35 constituent carbon atoms and 1-3 polar groups. R³ is indicated by formula (4).)

WO 2024/224939 A1

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))
-

(57) 要約: この含フッ素エーテル化合物は、下記式で表される含フッ素エーテル化合物。 $R^1 - CH_2 - R^2 - (CH_2 - R^3 - CH_2 - R^2)_z - CH_2 - R^4$ (zは1または2。R²はパーフルオロポリエーテル鎖。R¹は式(2)。R⁴は極性基を1~3個有する構成炭素原子数3~35の有機基。R³は式(4)。

明 細 書

発明の名称：

含フッ素エーテル化合物、磁気記録媒体用潤滑剤および磁気記録媒体 技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素エーテル化合物、磁気記録媒体用潤滑剤および磁気記録媒体に関する。

本願は、2023年4月25日に、日本に出願された特願2023-071338号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 磁気記録再生装置における記録密度を高くするために、高記録密度に適した磁気記録媒体の開発が進められている。

従来、磁気記録媒体として、基板上に記録層を形成し、記録層上にカーボンなどからなる保護層を形成したものがあある。保護層は、記録層に記録された情報を保護するとともに、磁気ヘッドの摺動性を高める。また、保護層は、記録層を被覆して、記録層に含まれる金属が環境物質により腐食されるのを防止する。

[0003] しかし、磁気記録媒体の耐久性は、記録層上に保護層を設けただけでは十分には得られない。そのため、保護層の表面に潤滑剤を塗布して潤滑層を形成している。磁気記録媒体の最表面に配置される潤滑層には、保護層の耐久性および保護力を向上させることに加え、磁気ヘッドの浮上安定性および耐摩耗性を向上させることが要求されている。

[0004] 磁気記録媒体の潤滑層を形成する際に用いられる潤滑剤としては、 $-CF_2-$ を含む繰り返し構造を有するフッ素系のポリマーの末端に、水酸基などの極性基を有する化合物を含有するものが提案されている（例えば、特許文献1～6参照）。

[0005] 特許文献1～特許文献4には、分子内に複数のパーフルオロポリエーテル鎖が2級水酸基を有する連結基を介して結合した骨格を有し、その両側に、

メチレン基（ $-CH_2-$ ）を介して極性基を有する末端基がそれぞれ結合されている含フッ素エーテル化合物が開示されている。

[0006] 特許文献5には、磁気媒体用の潤滑剤として有用なポリオールペルフルオロポリエーテル化合物を製造する方法が開示されている。特許文献5には、トリオールを活性化剤と反応させて活性化保護トリオールを合成し、官能性（ペル）フルオロポリエーテルの両末端に配置された水酸基と求核置換反応させることで、ポリオール（ペル）フルオロポリエーテル誘導体を製造することが記載されている。

[0007] 特許文献6には、分子内に1つのパーフルオロポリエーテル鎖を含み、その両側に、1級水酸基を2つ含む末端基がそれぞれ結合されている含フッ素エーテル化合物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：国際公開第2021/251335号
特許文献2：国際公開第2016/084781号
特許文献3：米国特許出願公開第2016/0260452号明細書
特許文献4：国際公開第2018/116742号
特許文献5：特許第5334064号公報
特許文献6：国際公開第2022/131202号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 磁気記録再生装置の大容量化に向けて、高記録密度に適した磁気記録媒体の開発が進められている。近年、磁気記録媒体の記録密度向上に向けて、より一層、磁気ヘッドと磁気記録媒体の磁性層との距離を短くし、磁気スペーシング（浮上高さ）を低減することが要求されている。このため、磁気記録媒体における保護層および／または潤滑層の厚みを、より一層、薄くすることが求められている。

しかし、一般的に潤滑層の厚みを薄くすると、潤滑層の被覆性が低下して、磁気記録媒体の耐摩耗性および平滑性が低下する傾向がある。

[0010] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、優れた耐摩耗性を有し、かつ平滑性の良好な潤滑層を形成でき、磁気記録媒体用潤滑剤の材料として好適に用いることができる含フッ素エーテル化合物を提供することを目的とする。

[0011] また、本発明は、本発明の含フッ素エーテル化合物を含み、優れた耐摩耗性を有し、かつ平滑性の良好な潤滑層を形成できる磁気記録媒体用潤滑剤を提供することを目的とする。

また、本発明は、本発明の含フッ素エーテル化合物を含み、優れた耐摩耗性を有し、かつ平滑性の良好な潤滑層を有する磁気記録媒体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。

その結果、2つまたは3つのパーフルオロポリエーテル鎖を有し、隣接するパーフルオロポリエーテル鎖間に、2級水酸基を1つのみ有する2価の連結基がメチレン基（ $-\text{CH}_2-$ ）を介して結合した骨格を有し、骨格の少なくとも一方の末端にメチレン基を介して、構成炭素原子数3～35の有機基からなり、2級水酸基および3級水酸基を含まず1級水酸基を1つ含む2つの基が三置換炭素原子に結合された特定の分岐型末端基が配置され、一方の末端のみが上記分岐型末端基である場合、他方の末端にメチレン基を介して、極性基を1～3個有する構成炭素原子数3～35の有機基を配置した含フッ素エーテル化合物とすればよいことを見出し、本発明を想到した。

すなわち、本発明は以下の事項に関する。

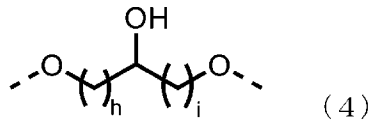
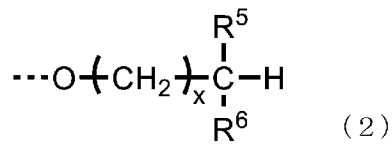
[0013] [1] 下記式（1）で表されることを特徴とする、含フッ素エーテル化合物。



（式（1）において、 z は1または2である。 R^2 は、パーフルオロポリエー

テル鎖である。(z + 1) 個の R² は、一部または全部が同一であってもよく、それぞれ異なってもよい。R¹ は、下記式 (2) で表される構成炭素原子数 3 ~ 35 の分岐型末端基である。R⁴ は、極性基を 1 ~ 3 個有する構成炭素原子数 3 ~ 35 の有機基であり、R¹ と同一であっても異なってもよい。R³ は、下記式 (4) で表される 2 価の連結基である。z が 2 である場合、2 つの R³ は同一であってもよく、異なってもよい。)

[0014] [化1]

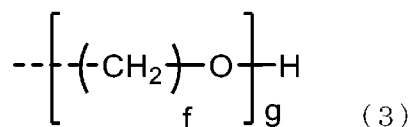
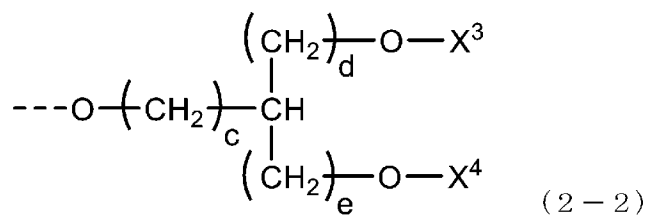
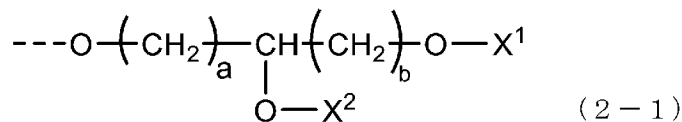


(式 (2) において、R⁵ および R⁶ は、2 級水酸基および 3 級水酸基を含まず 1 級水酸基を 1 つ含む有機基であり、同一であってもよく、異なってもよい。x は、0 ~ 3 の整数である。)

(式 (4) 中、h は 1 ~ 3 の整数であり、i は 1 ~ 3 の整数である。)

[0015] [2] 前記式 (2) が、下記式 (2-1) または (2-2) で示されるいずれかの基である、[1] に記載の含フッ素エーテル化合物。

[0016] [化2]



(式(2-1)において、 a は1~3の整数であり、 b は1~4の整数である。 X^1 は、水素原子または式(3)で表される基である。 X^2 は式(3)で表される基である。 X^1 と X^2 は同一であっても異なってもよい。)

(式(2-2)において、 c は0~3の整数であり、 d および e は、それぞれ独立して1~5の整数である。 X^3 および X^4 は、それぞれ独立して水素原子または式(3)で表される基である。 X^3 と X^4 は同一であっても異なってもよい。)

(式(3)において、 f は2~5の整数であり、 g は1または2である。)

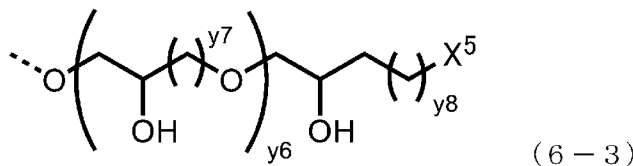
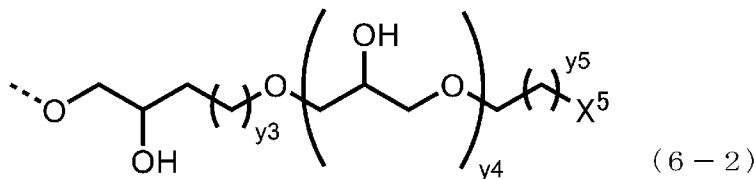
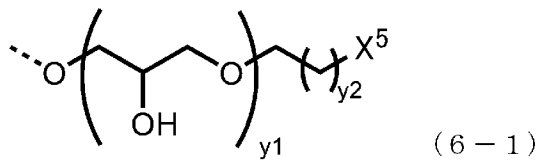
[0017] [3] 前記式(1)における R^4 が、前記式(2)で表される基である、[1]または[2]に記載の含フッ素エーテル化合物。

[4] 前記式(1)における R^1 と R^4 の両方が、それぞれ独立して前記式(2-1)または(2-2)で表される、[2]に記載の含フッ素エーテル化合物。

[5] 前記式(1)において、 R^1 および R^4 が同一である、[1]~[4]のいずれかに記載の含フッ素エーテル化合物。

[0018] [6] 前記式(1)における R^4 が、下記式(6-1)~(6-3)で示されるいずれかの基である、[1]または[2]に記載の含フッ素エーテル化合物。

[0019] [化3]

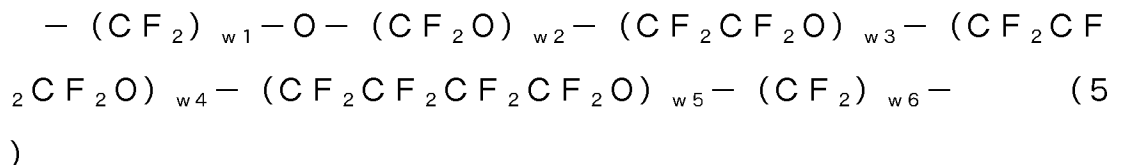


(式(6-1)中、 y_1 は1または2であり、 y_2 は0~3の整数である。 X^5 は、芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、アルケニル基、アルキニル基、または極性基である。 y_1 が1である場合、 X^5 は極性基である。 X^5 が芳香族炭化水素基または不飽和複素環基である場合、 X^5 中の環構造を構成している原子が、 X^5 に隣接するメチレン基に結合する。 X^5 がアルケニル基またはアルキニル基である場合、 X^5 中の不飽和結合を構成する炭素原子が、 X^5 に隣接するメチレン基に結合する。)

(式(6-2)中、 y_3 は1~3の整数であり、 y_4 は0または1であり、 y_5 は0~3の整数である。 X^5 は、芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、アルケニル基、アルキニル基、または極性基である。 y_4 が0である場合、 X^5 は極性基である。 X^5 が芳香族炭化水素基または不飽和複素環基である場合、 X^5 中の環構造を構成している原子が、 X^5 に隣接するメチレン基に結合する。 X^5 がアルケニル基またはアルキニル基である場合、 X^5 中の不飽和結合を構成する炭素原子が、 X^5 に隣接するメチレン基に結合する。)

(式(6-3)中、 y_6 は0または1であり、 y_7 は1~3の整数であり、 y_8 は1~3の整数である。 X^5 は、芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、アルケニル基、アルキニル基、または極性基である。 y_6 が0である場合、 X^5 は極性基である。 X^5 が芳香族炭化水素基または不飽和複素環基である場合、 X^5 中の環構造を構成している原子が、 X^5 に隣接するメチレン基に結合する。 X^5 がアルケニル基またはアルキニル基である場合、 X^5 中の不飽和結合を構成する炭素原子が、 X^5 に隣接するメチレン基に結合する。)

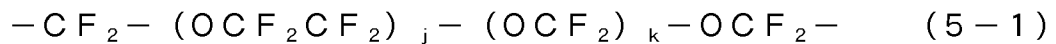
[0020] [7] 前記式(1)における $(z+1)$ 個の R^2 が、それぞれ独立に、下記式(5)で表されるパーフルオロポリエーテル鎖である、[1]~[6]のいずれかに記載の含フッ素エーテル化合物。



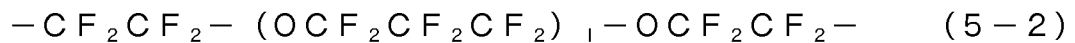
(式(5)中、 w_2 、 w_3 、 w_4 、 w_5 は平均重合度を示し、それぞれ独立

に0～20を表す。ただし、w₂、w₃、w₄、w₅の全てが同時に0になることはない。w₁、w₆は、CF₂の数を表す平均値であり、それぞれ独立に1～3を表す。式(5)における繰り返し単位である(CF₂O)、(CF₂CF₂O)、(CF₂CF₂CF₂O)、(CF₂CF₂CF₂CF₂O)の配列順序には、特に制限はない。)

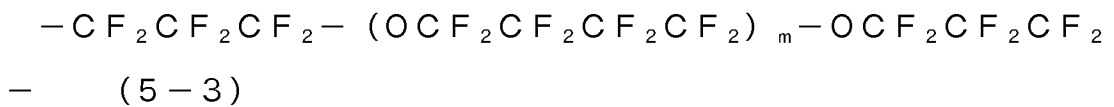
[0021] [8] 前記式(1)における(z+1)個のR²が、それぞれ独立に、下記式(5-1)～(5-4)で表されるパーフルオロポリエーテル鎖から選ばれるいずれか1種である、[1]～[7]のいずれかに記載の含フッ素エーテル化合物。



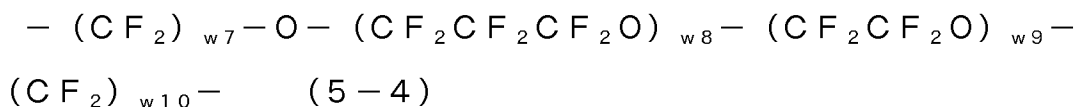
(式(5-1)中、jおよびkは平均重合度を示し、jは1～20を表し、kは0～20を表す。)



(式(5-2)中、lは平均重合度を示し、1～15を表す。)



(式(5-3)中、mは平均重合度を示し、1～10を表す。)



(式(5-4)中、w₈、w₉は平均重合度を示し、それぞれ独立に1～20を表す。w₇、w₁₀は、CF₂の数を表す平均値であり、それぞれ独立に1～2を表す。)

[0022] [9] 前記式(1)における(z+1)個のR²が全て同一である、[1]～[8]のいずれかに記載の含フッ素エーテル化合物。

[10] 数平均分子量が500～10000の範囲内である、[1]～[9]のいずれかに記載の含フッ素エーテル化合物。

[11] [1]～[10]のいずれかに記載の含フッ素エーテル化合物を含むことを特徴とする磁気記録媒体用潤滑剤。

[0023] [12] 基板上に、少なくとも磁性層と、保護層と、潤滑層とが順次設けられた磁気記録媒体であって、

前記潤滑層が、[1]～[10]のいずれかに記載の含フッ素エーテル化合物を含むことを特徴とする磁気記録媒体。

[13] 前記潤滑層の平均膜厚が、0.5nm～2.0nmである、[12]に記載の磁気記録媒体。

発明の効果

[0024] 本発明の含フッ素エーテル化合物は、上記式(1)で表される化合物であり、磁気記録媒体用潤滑剤の材料として好適である。

本発明の磁気記録媒体用潤滑剤は、本発明の含フッ素エーテル化合物を含むため、厚みを薄くしても、優れた耐摩耗性および平滑性を有する潤滑層を形成できる。

本発明の磁気記録媒体は、本発明の含フッ素エーテル化合物を含む、優れた耐摩耗性および平滑性を有する潤滑層を有する。このため、本発明の磁気記録媒体は、優れた信頼性および耐久性を有する。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明の磁気記録媒体の一実施形態を示した概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0026] 本発明者らは、上記課題を解決するために、潤滑剤に含まれる含フッ素エーテル化合物の分子構造と、保護層との関係に着目し、以下に示すように、鋭意研究を重ねた。

従来、保護層の表面に塗布される磁気記録媒体用潤滑剤(以下、「潤滑剤」と略記する場合がある。)の材料として、水酸基などの極性基を有する含フッ素エーテル化合物が用いられている。

[0027] 極性基を有する含フッ素エーテル化合物としては、鎖状構造の末端に、複数の極性基を有する末端基が配置されているものがある。また、含フッ素エーテル化合物として、複数のパーフルオロポリエーテル鎖を有し、隣接するパーフルオロポリエーテル鎖間に極性基を有する連結基が配置されているも

のがある。含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層において、含フッ素エーテル化合物に含まれる極性基は、保護層上の活性点と結合して、潤滑層の保護層に対する密着性を向上させる。

[0028] しかしながら、従来の含フッ素エーテル化合物含む潤滑層では、分子中に複数の極性基を有する含フッ素エーテル化合物を用いて形成した場合であっても、保護層に対する密着性が十分に得られない場合があった。潤滑層の保護層に対する密着性を向上させる方法としては、極性基の数のより多い含フッ素エーテル化合物を用いることが考えられる。しかし、このような含フッ素エーテル化合物を用いて形成した潤滑層では、磁気記録媒体の平滑性および耐摩耗性が十分に得られない場合があった。

[0029] そこで、本発明者らは、含フッ素エーテル化合物に含まれる極性基と、保護層上の活性点との結合に着目し、鋭意検討を重ねた。

その結果、上記式（１）で表されるように、２つまたは３つのパーフルオロポリエーテル鎖を有し、隣接するパーフルオロポリエーテル鎖間に、２級水酸基を１つのみ有する上記式（４）で表される２価の連結基を、メチレン基（ $-\text{CH}_2-$ ）を介して結合した骨格を有し、骨格の少なくとも一方の末端にメチレン基を介して、構成炭素原子数３～３５の有機基からなり、２級水酸基および３級水酸基を含まず１級水酸基を１つ含む２つの基が三置換炭素原子に結合された上記式（２）で表される分岐型末端基が配置され、一方の末端のみが上記式（２）で表される分岐型末端基である場合、他方の末端にメチレン基を介して、極性基を１～３個有する構成炭素原子数３～３５の有機基を配置した含フッ素エーテル化合物とすればよいことを見出した。

[0030] 上記式（１）で表される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、以下に示す作用・機能の相乗効果によって、平滑性が良好で、優れた耐摩耗性が得られるものと推定される。

上記式（１）で表される含フッ素エーテル化合物に含まれる、式（４）で表される連結基の有する２級水酸基、および式（２）で表される分岐型末端基の有する１級水酸基は、以下に示す＜１＞～＜３＞の理由により、保護層

上に存在する活性点との結合に関与しやすい。

[0031] <1>式(1)で表される含フッ素エーテル化合物では、2つまたは3つのパーフルオロポリエーテル鎖の間に、2級水酸基を1つのみ有する式(4)で表される2価の連結基が結合している。したがって、例えば、式(4)で表される2価の連結基が2つである場合には、2価の連結基の間にパーフルオロポリエーテル鎖が配置される。したがって、式(4)で表される2価の連結基が2つであっても、2級水酸基間の距離が近くなりすぎることがない。よって、式(4)で表される2価の連結基が2つであっても、2つの2級水酸基は、いずれも隣接する2級水酸基によって、保護層上の活性点との結合を阻害されることはない。

[0032] また、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物では、式(4)で表される2価の連結基と、両方の末端基との間に、それぞれパーフルオロポリエーテル鎖が配置されている。このため、式(4)で表される2価の連結基に含まれる2級水酸基は、両方の末端基に含まれる極性基との距離が近くなりすぎることがない。その結果、式(4)で表される2価の連結基に含まれる2級水酸基は、両方の末端基に含まれる極性基によって、保護層上の活性点との結合を阻害されることはない。よって、式(4)で表される2価の連結基に含まれる2級水酸基は、保護層上の活性点との結合に関与しやすい。

[0033] <2>式(1)で表される含フッ素エーテル化合物では、式(4)で表される2価の連結基と、両方の末端基との間に、それぞれパーフルオロポリエーテル鎖が配置されている。このため、式(4)で表される2価の連結基に含まれる2級水酸基が、両方の末端基に含まれる極性基における保護層上の活性点との結合を阻害することはないし、式(4)で表される2価の連結基に含まれる2級水酸基と、各末端基中に含まれる極性基とが凝集しにくい。よって、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物では、上記の2価の連結基に含まれる2級水酸基だけでなく、各末端基に含まれる極性基も、保護層上の活性点と結合しやすい。

[0034] <3>少なくとも一方の末端基が、1級水酸基を1つ含む2つの有機基が三

置換炭素原子に結合された式（2）で表される分岐型末端基であり、式（2）に含まれる2つの1級水酸基同士の距離が適正である。このため、式（1）で表される含フッ素エーテル化合物では、式（2）で表される分岐型末端基に含まれる2つの1級水酸基間の距離が近すぎることによる凝集が生じにくく、2つの1級水酸基は、互いに保護層上の活性点との結合を阻害しない。

[0035] また、上記式（2）で表される分岐型末端基は、構成炭素原子数3～35の有機基であるので、分岐型末端基に含まれる2つの1級水酸基間の距離が遠すぎることはない。このため、式（2）で表される分岐型末端基に含まれる1級水酸基のうち一方が保護層と結合すると、他方の1級水酸基も保護層との距離が近くなる。その結果、他方の1級水酸基は、保護層への吸着を誘引しやすい配向をとることができる。よって、式（2）で表される分岐型末端基に含まれる2つの1級水酸基は、同時に保護層上の活性点と結合しやすい。

[0036] しかも、式（2）で表される分岐型末端基は、2級水酸基および3級水酸基を含まず1級水酸基を1つ含む2つの有機基が三置換炭素原子に結合されたものである。このため、例えば、含フッ素エーテル化合物の鎖状構造を形成している炭素原子に結合している2級水酸基の周辺と比較して、式（2）で表される分岐型末端基に含まれる2つの1級水酸基の周辺は、立体的に空いている。また、1級水酸基を1つ含む2つの有機基が三置換炭素原子に結合されているので、2つの1級水酸基と、隣接するパーフルオロポリエーテル鎖との距離が適切である。したがって、2つの1級水酸基は、いずれも、式（1）で表される含フッ素エーテル化合物中の嵩高い部分である、隣接するパーフルオロポリエーテル鎖、および式（2）で表される分岐型末端基中の三置換炭素原子によって、保護層上の活性点との結合が阻害されにくい。

[0037] さらに、1級水酸基は、一般的に自由度が高く、2級水酸基および3級水酸基と比較して自由に運動できる。したがって、式（2）で表される分岐型末端基に含まれる2つの1級水酸基は、保護層上の活性点に対して、それぞ

れ自発的に移動できる。よって、分岐型末端基に含まれる2つの1級水酸基は、いずれも保護層上の活性点との結合を容易に形成できる。

[0038] 上記<1>~<3>の理由により、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物に含まれる、式(4)で表される連結基の有する2級水酸基、および式(2)で表される分岐型末端基の有する1級水酸基は、保護層上に存在する活性点との結合に関与しやすい。このため、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、隣接するパーフルオロポリエーテル鎖間に配置された式(4)で表される連結基に含まれる2級水酸基と、少なくとも一方の末端に配置された式(2)で表される分岐型末端基の有する2つの1級水酸基とによって、保護層に密着され、保護層に対して良好な密着性を有するものとなる。

[0039] しかも、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、式(2)で表される分岐型末端基における隣接するメチレン基に結合する端部が酸素原子であるため、エーテル結合を介して隣接するメチレン基に結合することに起因する適度な柔軟性を有する。さらに、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、式(2)で表される分岐型末端基に含まれる2つの1級水酸基の高い運動性に起因する十分な流動性および柔軟性を有する。これらのことから、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、保護層に対する密着性が非常に良好である。

[0040] このように、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物は、保護層に対する密着性の良好な潤滑層を形成できるものであり、潤滑層に含まれる含フッ素エーテル化合物中のパーフルオロポリエーテル鎖は、保護層から離れすぎることなく、保護層に密着した構造を取ることができる。よって、保護層上の状態が嵩高いものとなりにくく、表面の凹凸が抑制された潤滑層が得られるとともに、保護層上に濡れ広がりやすく、均一な被覆状態を有する被覆性の良好な潤滑層を形成できる。その結果、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物は、優れた耐摩耗性を有し、かつ平滑性の良好な潤滑層を形成できるものと推定される。

[0041] さらに、式（1）で表される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、十分な流動性および柔軟性を有するため、潤滑層の一部が摩耗によって変形し、潤滑層中の含フッ素エーテル化合物が別の箇所にも移動しても、再び元の位置に戻る修復力が高い。このことから、式（1）で表される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、より平滑性が良好で、優れた耐摩耗性が得られるものと推定される。

[0042] これに対し、例えば、含フッ素エーテル化合物中に、保護層上の活性点との結合に関与していない極性基が存在していると、潤滑層と保護層との密着性が不十分となる。その結果、潤滑層に含まれる含フッ素エーテル化合物同士が局所的に凝集したり、含フッ素エーテル化合物の分子の一部が保護層表面から浮き上がったりして、潤滑層の表面に凹凸が形成される。このため、潤滑層中の潤滑剤の状態が嵩高くなり、保護層に対する潤滑層の被覆状態が不均一となり、被覆性および平滑性の良好な潤滑層が得られにくくなる。また、潤滑層と保護層との密着性が不十分であると、磁気記録媒体を高速回転させることによって、磁気記録媒体の表面に存在する潤滑層の状態に変化が生じ、潤滑層の耐摩耗性が低下して、磁気記録媒体の耐久性および信頼性が低下する。

[0043] 具体的には、例えば、2級水酸基を1つのみ有する式（4）で表される2価の連結基に代えて、2級水酸基を2つ以上有する2価の連結基を配置した場合、2価の連結基の有する2つ以上の2級水酸基同士が、互いに保護層上の活性点との結合を阻害しやすい。このことから、2つ以上の2級水酸基のうち少なくとも一部が、保護層上の活性点との結合に関与していない極性基となりやすく、保護層上の活性点との結合に関与していない極性基が、分子間および／または分子内の極性基を誘引することによって、凝集しやすい含フッ素エーテル化合物となる場合がある。したがって、式（4）で表される2価の連結基に代えて、2級水酸基を2つ以上有する2価の連結基を配置した場合には、耐摩耗性および平滑性の良好な潤滑層を形成しにくい。

[0044] さらに、本発明者らは、上記の含フッ素エーテル化合物を含む潤滑剤を用

いて、磁気記録媒体の保護層上に潤滑層を形成することにより、優れた耐摩耗性を有し、平滑性の良好な潤滑層を形成できることを確認し、本発明を想到した。

[0045] 以下、本発明の含フッ素エーテル化合物、磁気記録媒体用潤滑剤および磁気記録媒体について詳細に説明する。なお、本発明は、以下に示す実施形態のみに限定されるものではない。本発明は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、数、量、比率、組成、種類、位置、材料、構成等について、付加、省略、置換や、変更が可能である。

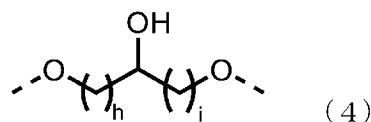
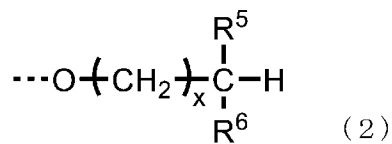
[0046] [含フッ素エーテル化合物]

本実施形態の含フッ素エーテル化合物は、下記式(1)で表される。



(式(1)において、 z は1または2である。 R^2 は、パーフルオロポリエーテル鎖である。 $(z+1)$ 個の R^2 は、一部または全部が同一であってもよく、それぞれ異なってもよい。 R^1 は、下記式(2)で表される構成炭素原子数3~35の分岐型末端基である。 R^4 は、極性基を1~3個有する構成炭素原子数3~35の有機基であり、 R^1 と同一であっても異なってもよい。 R^3 は、下記式(4)で表される2価の連結基である。 z が2である場合、2つの R^3 は同一であってもよく、異なってもよい。)

[0047] [化4]



(式(2)において、 R^5 および R^6 は、2級水酸基および3級水酸基を含まず1級水酸基を1つ含む有機基であり、同一であってもよく、異なってもよい。 x は、0~3の整数である。)

(式(4)中、 h は1~3の整数であり、 i は1~3の整数である。)

[0048] 式(1)で表される含フッ素エーテル化合物において、 z は1または2である。式(1)で表される含フッ素エーテル化合物は、 z が2以下であるため、分子が大きくなりすぎることがない。このため、保護層上を自由に運動でき、保護層上に濡れ広がりやすく、均一な膜厚を有する潤滑層が得られやすい含フッ素エーテル化合物となる。また、 z が1以上であるため、隣接するパーフルオロポリエーテル鎖間に、2級水酸基を有する式(4)で表される2価の連結基を配置できる。このため、含フッ素エーテル化合物の鎖状構造の中心部が保護層に密着され、例えば、 z が0である場合(パーフルオロポリエーテル鎖が1つのみである場合)と比較して、保護層との密着性の良好な潤滑層を形成できる含フッ素エーテル化合物となる。

[0049] (R^2 で示されるパーフルオロポリエーテル鎖)

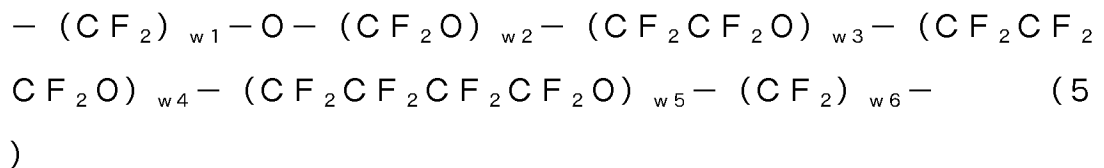
式(1)で表される含フッ素エーテル化合物において、 $(z+1)$ 個の R^2 は、それぞれ独立にパーフルオロポリエーテル鎖(以下、「PFPE鎖」という場合がある。)である。 R^2 で示されるPFPE鎖は、本実施形態の含フッ素エーテル化合物を含む潤滑剤を保護層上に塗布して潤滑層を形成した場合に、保護層の表面を被覆するとともに、潤滑層に潤滑性を付与して磁気ヘッドと保護層との摩擦力を低減させる。 R^2 で示されるPFPE鎖は、含フッ素エーテル化合物を含む潤滑剤に求められる性能等に応じて適宜選択される。

[0050] 式(1)で表される含フッ素エーテル化合物において、 $(z+1)$ 個の R^2 は、一部または全部が同じであってもよいし、それぞれ異なってもよい。 $(z+1)$ 個の R^2 は全て同じであることが好ましい。これは、含フッ素エーテル化合物の保護層に対する被覆状態が均一となり、より良好な密着性を有する潤滑層となるためである。 $(z+1)$ 個の R^2 のうち2つ以上の R^2 が同じであるとは、 $(z+1)$ 個の R^2 のうち、PFPE鎖の繰り返し単位の構造が同じ R^2 が2つ以上含まれていることを意味する。同じ R^2 には、繰り返し単位の構造が同じであっても平均重合度が異なるものも含まれる。

[0051] R^2 で示されるPFPE鎖としては、パーフルオロアルキレンオキシドの重

合体または共重合体からなるものなどが挙げられる。パーフルオロアルキレンオキシドとしては、例えば、パーフルオロメチレンオキシド、パーフルオロエチレンオキシド、パーフルオロ-*n*-プロピレンオキシド、パーフルオロイソプロピレンオキシド、パーフルオロブチレンオキシドなどが挙げられる。

[0052] 式(1)における(z+1)個のR²は、それぞれ独立に、例えば、パーフルオロアルキレンオキシドの重合体または共重合体に由来する下記式(5)で表されるPFPE鎖であることが好ましい。



(式(5)中、w₂、w₃、w₄、w₅は平均重合度を示し、それぞれ独立に0~20を表す。ただし、w₂、w₃、w₄、w₅の全てが同時に0になることはない。w₁、w₆は、CF₂の数を表す平均値であり、それぞれ独立に1~3を表す。式(5)における繰り返し単位である(CF₂O)、(CF₂CF₂O)、(CF₂CF₂CF₂O)、(CF₂CF₂CF₂CF₂O)の配列順序には、特に制限はない。)

[0053] 式(5)中、w₂、w₃、w₄、w₅は平均重合度を示し、それぞれ独立に0~20を表し、0~15であることが好ましく、0~10であることがより好ましい。

式(5)中、w₁、w₆はCF₂の数を示す平均値であり、それぞれ独立に1~3を表す。w₁、w₆は、式(5)で表されるPFPE鎖において、鎖状構造の端部に配置されている繰り返し単位の構造などに応じて決定される。

式(5)における(CF₂O)、(CF₂CF₂O)、(CF₂CF₂CF₂O)、(CF₂CF₂CF₂CF₂O)は、繰り返し単位である。式(5)における繰り返し単位の配列順序には、特に制限はない。また、式(5)における繰り返し単位の種類の数にも、特に制限はない。

[0054] 式(1)における $(z+1)$ 個の R^2 は、それぞれ独立に、下記式(5-1)～(5-4)で表されるPFPE鎖から選ばれるいずれか1種であることが好ましい。

$(z+1)$ 個の R^2 が、それぞれ独立に式(5-1)～(5-4)で表されるPFPE鎖から選ばれるいずれか1種であると、良好な潤滑性を有する潤滑層が得られる含フッ素エーテル化合物となる。また、 $(z+1)$ 個の R^2 が、それぞれ独立に式(5-1)～(5-4)で表されるPFPE鎖から選ばれるいずれか1種である場合、PFPE鎖中の炭素原子数に対する酸素原子数(エーテル結合(-O-)数)の割合が適正である。このため、適度な硬さを有する含フッ素エーテル化合物となる。よって、保護層上に塗布された含フッ素エーテル化合物が、保護層上で凝集しにくく、より一層厚みの薄い潤滑層を十分な被覆率で形成できる。

[0055] $-CF_2-(OCF_2CF_2)_j-(OCF_2)_k-OCF_2-$ (5-1)

(式(5-1)中、 j および k は平均重合度を示し、 j は1～20を表し、 k は0～20を表す。)

$-CF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2)_l-OCF_2CF_2-$ (5-2)

(式(5-2)中、 l は平均重合度を示し、1～15を表す。)

$-CF_2CF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_m-OCF_2CF_2CF_2-$ (5-3)

(式(5-3)中、 m は平均重合度を示し、1～10を表す。)

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

(式(5-4)中、 $w8$ 、 $w9$ は平均重合度を示し、それぞれ独立に1～20を表す。 $w7$ 、 $w10$ は、 CF_2 の数を表す平均値であり、それぞれ独立に1～2を表す。)

[0056] 式(5-1)において、繰り返し単位である (OCF_2CF_2) と (OCF_2) との配列順序に、特に制限はない。式(5-1)において、 (OCF_2CF_2) の数 j と (OCF_2) の数 k は同じであってもよいし、異なってもよい。

い。式(5-1)で表されるPFPE鎖は、 (OCF_2CF_2) の重合体であってもよい。また、式(5-1)で表されるPFPE鎖は、 (OCF_2CF_2) と (OCF_2) とからなるランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体のいずれかであってもよい。

[0057] 式(5-1)～(5-3)においては、平均重合度を示すjが1～20、kが0～20、lが1～15、mが1～10であるので、良好な潤滑性を有する潤滑層が得られる含フッ素エーテル化合物となる。また、式(5-1)～(5-3)においては、平均重合度を示すj、kが20以下、lが15以下、mが10以下であるので、含フッ素エーテル化合物の粘度が高くなりすぎず、これを含む潤滑剤が塗布しやすいものとなり、好ましい。平均重合度を示すj、k、l、mは、保護層上に濡れ広がりやすく、均一な膜厚を有する潤滑層が得られやすい含フッ素エーテル化合物となるため、1～10であることが好ましく、1.5～8であることがより好ましく、2～7であることがさらに好ましい。

[0058] 式(5-4)において、繰り返し単位である $(CF_2CF_2CF_2O)$ と (CF_2CF_2O) との配列順序には、特に制限はない。式(5-4)において、 $(CF_2CF_2CF_2O)$ の数w8と (CF_2CF_2O) の数w9は同じであってもよいし、異なってもよい。式(5-4)は、モノマー単位 $(CF_2CF_2CF_2O)$ と (CF_2CF_2O) とからなるランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体のいずれかを含むものであってもよい。

[0059] 式(5-4)において、平均重合度を示すw8およびw9は、それぞれ独立に1～20であり、1～15であることが好ましく、1～10であることがより好ましい。

式(5-4)におけるw7およびw10は、 CF_2 の数を示す平均値であり、それぞれ独立に1～2を表す。w7およびw10は、式(5-4)で表されるパーフルオロポリエーテル鎖において、鎖状構造の端部に配置されている繰り返し単位の構造などに応じて決定される。

[0060] (R^3 で示される2価の連結基)

式（１）で表される含フッ素エーテル化合物において、 R^3 は式（４）で表される２価の連結基である。 z 個の R^3 は、 $(z+1)$ 個の R^2 で示されるP F P E鎖の間にそれぞれ配置されている。このことにより、 R^3 は、含フッ素エーテル化合物と保護層とを密着させ、厚みの薄い潤滑層を十分な被覆率で形成する。

[0061] また、 R^3 で表される２価の連結基は、２級水酸基を１つのみ有するものであり、隣接するP F P E鎖の間に配置されている。このため、 R^3 中の２級水酸基は、保護層上の活性点との結合を阻害されにくく、保護層上の活性点と結合して、保護層との密着性を向上させる。その結果、式（１）で表される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、 R^3 の両末端に配置されているP F P E鎖が、保護層から離れすぎることが抑制されて、表面の凹凸が低減された平滑性の優れたものとなる。

[0062] 式（４）において、 h 、 i は１～３の整数であり、 h 、 i のうち少なくとも一方は１であることが好ましい。 h 、 i のうち少なくとも一方が１であると、含フッ素エーテル化合物の製造が容易になり、好ましい。連結基全体の柔軟性を保つため、 h が１かつ i が１であることがより好ましい。

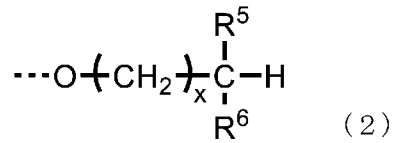
式（１）中の z が２の場合、２つの R^3 は同じであってもよいし、異なってもよい。 R^3 が同じであると、含フッ素エーテル化合物の保護層に対する被覆状態がより均一となり、より良好な密着性を有する潤滑層を形成できる。式（１）中の z が２の場合、２つの R^3 が同じであるとは、２つの R^3 に含まれる原子が分子中央の R^2 に対して対称配置されていることを意味する。

[0063] (R^1 で示される末端基)

式（１）中、 R^1 で示される末端基は、下記式（２）で表される構成炭素原子数３～３５の分岐型末端基である。式（２）で表される分岐型末端基は、２級水酸基および３級水酸基を含まず１級水酸基を１つ含む２つの有機基（ R^5 および R^6 ）が、分岐点である三置換炭素原子に結合されたものである。

[0064]

[化5]



(式(2)において、R⁵およびR⁶は、2級水酸基および3級水酸基を含まず1級水酸基を1つ含む有機基であり、同一であってもよく、異なってもよい。xは、0～3の整数である。)

[0065] 式(2)で表される分岐型末端基の構成炭素原子数は3～35であり、3～20が好ましく、さらに好ましくは3～12である。分岐型末端基の構成炭素原子数は、3～5であっても、5～10であっても、10～15であってもよい。

式(2)で表される分岐型末端基は、構成炭素原子数が35以下であるので、分岐型末端基に含まれる2つの1級水酸基間の距離が遠すぎることはない。よって、式(2)で表される分岐型末端基に含まれる2つの1級水酸基は、容易に両方とも保護層に吸着しやすい配向をとることができ、保護層上の活性点と結合しやすい。また、式(2)で表される分岐型末端基の構成炭素原子数が3～35であるので、水酸基の数に対する炭素原子数の割合が適正となり、分子の極性が適切な含フッ素エーテル化合物となる。また、式(2)で表される分岐型末端基の構成炭素原子数が3～12であると、含フッ素エーテル化合物分子中におけるフッ素原子の割合が低下して、分子全体の表面自由エネルギーが大きくなってしまふことを抑制できる。

[0066] 式(2)中のxは0～3の整数を表す。xは、1～3であることが好ましい。この場合、R²で示すパーフルオロポリエーテル鎖と、式(2)に含まれる三置換炭素原子との原子間距離がより適正となる。このため、R²で示すパーフルオロポリエーテル鎖と、式(2)に含まれる2つの1級水酸基との原子間距離もより適正となりやすくなる。よって、式(2)に含まれる2つの1級水酸基が、いずれも、隣接するパーフルオロポリエーテル鎖による嵩高さの影響をより受けにくくなり、保護層に吸着しやすいものとなる。その結

果、より一層、保護層との密着性に優れ、耐摩耗性に優れた潤滑層が得られる。

[0067] 式(2)中、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、2級水酸基および3級水酸基を含まず1級水酸基を1つ含み、三置換炭素原子に結合される有機基である。したがって、 R^5 および R^6 の構成炭素原子数は、それぞれ1以上である。 R^5 および R^6 で示される有機基は、それぞれ独立に、直鎖であってもよいし、分岐を有するものであってもよく、直鎖であることが好ましい。 R^5 （または R^6 ）で示される有機基が直鎖であると、 R^5 （または R^6 ）で示される有機基が分岐を有するものである場合と比較して、 R^5 （または R^6 ）の有する1級水酸基が自由に運動できる。よって、 R^5 （または R^6 ）の有する1級水酸基が、保護層上の活性点との結合をより容易に形成できるものとなる。

[0068] 式(2)中の R^5 および R^6 に含まれる2つの1級水酸基同士が、5原子分以上離れていることが好ましい。言い換えると、 R^5 および R^6 に含まれる2つの1級水酸基のうち一方の1級水酸基の酸素原子と、もう一方の1級水酸基の酸素原子とは、三置換炭素原子を含む5つ以上の原子が連結された連結基を介して結合していることが好ましい。この場合、式(2)中の2つの1級水酸基同士の距離が十分に離れているものとなり、1級水酸基同士の相互作用が優位になりにくく、隣接する1級水酸基によって保護層との結合が阻害されることを、より効果的に抑制できる。よって、 R^5 および R^6 に含まれる2つの1級水酸基同士が、5原子分以上離れている場合、 R^5 および R^6 に含まれる2つの1級水酸基は、いずれも保護層上の活性点との結合をより容易に形成でき、より一層、平滑性に優れた潤滑層を形成できる。

[0069] 式(2)中の R^5 および/または R^6 で示される有機基は、エーテル結合(—O—)を1つ以上含むことが好ましい。この場合、式(2)で表される分岐型末端基が適度な柔軟性を有するものとなるため、式(1)で示される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層が、より一層保護層との密着性に優れたものとなる。

式(2)中の R^5 （または R^6 ）で示される有機基が、複数のエーテル結合

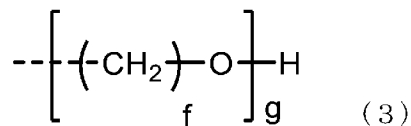
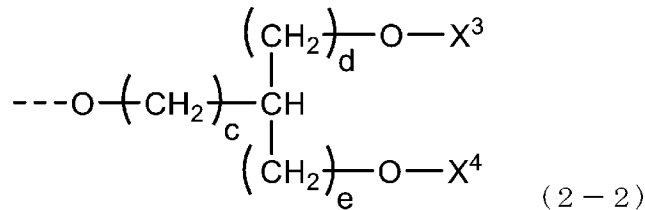
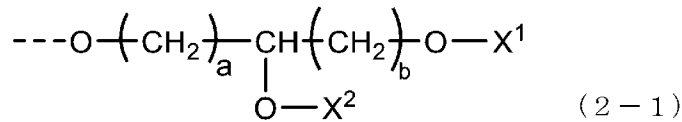
を有する場合、隣接するエーテル結合同士は、2つ以上の炭素原子が連結された連結基を介して結合していることが好ましい。この場合、隣接するエーテル結合の間の距離が適正となり、凝集しにくい含フッ素エーテル化合物となる。

[0070] 式(2)は、下記式(2-1)または(2-2)のいずれかの分岐型末端基であることが好ましい。式(2)が、式(2-1)または(2-2)のいずれかの分岐型末端基である場合、式(2-1)または(2-2)に含まれる2つの1級水酸基の結合している炭素原子同士が、メチン基からなる連結基、メチン基とメチレン基とを含む連結基、メチン基とメチレン基とエーテル結合とを含む連結基から選ばれるいずれかの連結基を介して結合する。このため、式(2-1)または(2-2)の有する分岐型末端基では、分岐型末端基の有する2つの1級水酸基同士の距離が適正であり、2つの1級水酸基は、互いに保護層上の活性点との結合を阻害しない。よって、式(2-1)または(2-2)の有する2つの1級水酸基は、それぞれ独立して、保護層と相互作用できる。

[0071] しかも、式(2)が、式(2-1)または(2-2)のいずれかの分岐型末端基であると、分岐型末端基中の構成炭素原子数が多すぎず、式(2-1)または(2-2)の分子量が大きくなりすぎない。このため、含フッ素エーテル化合物分子中におけるフッ素原子の割合が低下しにくく、分子全体の表面自由エネルギーが大きくなることを抑制できる。

[0072]

[化6]



(式(2-1)において、aは1~3の整数であり、bは1~4の整数である。X¹は、水素原子または式(3)で表される基である。X²は式(3)で表される基である。X¹とX²は同一であっても異なってもよい。)

(式(2-2)において、cは0~3の整数であり、dおよびeは、それぞれ独立して1~5の整数である。X³およびX⁴は、それぞれ独立して水素原子または式(3)で表される基である。X³とX⁴は同一であっても異なってもよい。)

(式(3)において、fは2~5の整数であり、gは1または2である。)

[0073] 式(2-1)中のaは1~3の整数を表す。式(2-1)におけるaが1~3の整数であるため、R²で示すパーフルオロポリエーテル鎖と、式(2-1)に含まれる三置換炭素原子との原子間距離が適正である。このため、式(2-1)に含まれる2つの1級水酸基が、いずれも、隣接するパーフルオロポリエーテル鎖による嵩高さの影響をより受けにくく、より保護層に吸着しやすいものとなる。その結果、より一層、耐摩耗性に優れた潤滑層を形成できる。aは、含フッ素エーテル化合物分子中におけるフッ素原子の割合を確保しやすくなるため、1または2の整数であることが好ましく、1であることが最も好ましい。

[0074] 式(2-1)中のbは1~4の整数を表す。X¹が式(3)である場合、含

フッ素エーテル化合物分子中におけるフッ素原子の割合を確保しやすくなるため、 b は1または2の整数であることが好ましい。また、 X^1 が水素原子であって、 X^2 中(=式(3)中)の f が2または3である場合、式(2-1)における b は、2~4であることが好ましく、3または4であることがより好ましい。 X^1 が水素原子であって、 X^2 中(=式(3)中)の f が2または3である場合に、式(2-1)における b が2以上であると、式(2-1)に含まれる2つの1級水酸基間の原子間距離がより適正となる。このため、式(2-1)に含まれる2つの1級水酸基同士が、互いに保護層上の活性点との結合を阻害することを効果的に抑制できる。その結果、式(2-1)に含まれる2つの1級水酸基が、いずれも保護層により吸着しやすくなり、より優れた耐摩耗性を有し、かつ平滑性のより良好な潤滑層を形成できるものとなる。

[0075] 式(2-1)中における X^1 は、水素原子または式(3)で表される基である。 X^2 は式(3)で表される基である。 X^1 と X^2 は同じであってもよいし異なってもよい。 X^1 と X^2 とがいずれも式(3)で表される基であって同じである場合、含フッ素エーテル化合物の製造が容易になる場合があり、好ましい。 X^1 と X^2 とが異なる場合、含フッ素エーテル化合物分子中におけるフッ素原子の割合を確保しやすくなるため、 X^1 は水素原子であることが好ましい。

[0076] 式(2-2)中の c は0~3の整数を表す。 c は、含フッ素エーテル化合物分子中におけるフッ素原子の割合を確保しやすくなるため、0~2の整数であることが好ましい。また、 R^2 で示すパーフルオロポリエーテル鎖と、式(2-2)に含まれる三置換炭素原子との原子間距離がより適正となり、 R^2 で示すパーフルオロポリエーテル鎖と、式(2-2)に含まれる2つの1級水酸基との原子間距離がより適正となりやすくなるため、 c は1または2であることがより好ましい。特に、 X^3 および X^4 が水素原子である場合、 R^2 で示すパーフルオロポリエーテル鎖と、式(2-2)に含まれる2つの1級水酸基との原子間距離がより適正となり、より一層、耐摩耗性に優れた潤滑層

を形成できるものとなるため、 c は1または2であることがより好ましい。

[0077] 式(2-2)中の d および e は、それぞれ独立して1~5の整数を表す。 d および e は、含フッ素エーテル化合物分子中におけるフッ素原子の割合を確保しやすくなるため、それぞれ独立して、1~3の整数であることが好ましく、さらに好ましくは1または2である。 d および e は、同じであってもよいし、異なってもよい。 d および e は、含フッ素エーテル化合物の製造が容易であるため、同じであることが好ましい。また、式(2-2)に含まれる2つの1級水酸基の原子間距離が適正となるため、 d と e との合計は4以上であることが好ましい。また、 R^2 で示すパーフルオロポリエーテル鎖と、式(2-2)に含まれる1級水酸基との原子間距離がより適正となりやすくなるため、 c と d との合計および c と e との合計は、それぞれ3以上であることが好ましい。

[0078] 式(2-2)中における X^3 および X^4 は、水素原子または式(3)で表される基である。 X^3 と X^4 とは同じであっても異なってもよい。 X^3 と X^4 とが同じである場合、含フッ素エーテル化合物の製造が容易であるため、好ましい。 X^3 および/または X^4 は、含フッ素エーテル化合物分子中におけるフッ素原子の割合を確保しやすくなるため、水素原子であることが好ましく、 X^3 と X^4 の両方が水素原子であることがより好ましい。

[0079] 式(3)中の f は2~5の整数を表す。 f は、2~4の整数であることが好ましく、さらに好ましくは2または3である。式(3)中の f は、式(2-1)における a 、 b の数値、および X^1 の種類、式(2-2)における c 、 d 、 e の数値などに応じて適宜決定される。

[0080] 式(2-1)における X^1 が水素原子であって X^2 が式(3)である場合、式(3)中の f は2または3であることが好ましい。式(2-1)に含まれる2つの1級水酸基間の原子間距離がより適正となりやすいためである。

式(2-2)における X^3 および/または X^4 が式(3)である場合、含フッ素エーテル化合物分子中におけるフッ素原子の割合を確保しやすくなるため、式(3)中の f は2または3であることが好ましい。

[0081] 式(3)中の g は1または2を表す。 g が2である場合、それぞれの $[-(CH_2)_f-O-]$ における f は同じであってもよいし、異なってもよい。式(3)中の g は、含フッ素エーテル化合物分子中におけるフッ素原子の割合を確保しやすくなるため、1であることが好ましい。

[0082] (R^4 で示される末端基)

式(1)で表される含フッ素エーテル化合物において、 R^4 で示される末端基は、極性基を1~3個有する構成炭素原子数3~35の有機基である。 R^4 で示される末端基は、構成炭素原子数3~20の有機基であることが好ましく、構成炭素原子数3~12の有機基であることがより好ましい。 R^4 で示される末端基の構成炭素原子数が3~35であると、極性基の数に対する炭素原子数の割合が適正となり、分子の極性が適切な含フッ素エーテル化合物となる。

[0083] R^4 で表される末端基は、隣接するメチレン基に結合する端部が、酸素原子であることが好ましい。この場合、 R^4 が、エーテル結合を介して隣接するメチレン基に結合することにより、適度な硬さを有する含フッ素エーテル化合物となる。よって、保護層上に塗布された含フッ素エーテル化合物が、保護層上で凝集しにくく、厚みを薄くしても、より優れた被覆性および平滑性を有する潤滑層を形成できる。

[0084] R^4 で示される末端基の有する極性基としては、例えば、水酸基($-OH$)、アミノ基($-NR^7R^8$; R^7 および R^8 は、それぞれ独立に水素原子または有機基である。)、カルボキシ基($-COOH$)、ホルミル基($-(C=O)H$)、カルボニル基($-(C=O)R^9$; R^9 は有機基である。)、スルホ基($-SO_3H$)、シアノ基($-CN$)、アミド結合を有する基($-NR^{10}COR^{11}$ または $-CONR^{12}R^{13}$; R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立に水素原子または有機基である。)などが挙げられる。なお、「アミド結合を有する基」は、上記式に示されるように、アミド結合を構成する炭素原子において結合する基(例えば、カルボキサミド基($-C(=O)NH_2$))と、アミド結合を構成する窒素原子において結合する基(例えば、アセ

トアミド基 ($-\text{NHC}(\text{=O})\text{CH}_3$) の両方を含む。アミド結合を有する基において、前記 R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成してもよく、前記 R^{12} と R^{13} が互いに結合して環を形成してもよい。アミド結合を有する基における前記 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基からなる群から選択されることが好ましい。

R^4 で示される末端基が、炭素原子を含む極性基（例えば、カルボキシ基、ホルミル基、カルボニル基、シアノ基、アミド結合を有する基）を有する場合、極性基に含まれる炭素原子は、 R^4 で示される末端基の構成炭素原子数に含めるものとする。

[0085] R^4 で示される末端基の有する極性基の数は、保護層との密着性がより一層良好な潤滑層を形成できる含フッ素エーテル化合物となるため、1～3個であり、2個または3個であることが好ましい。極性基の数が3個以下であると、含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層を有する磁気記録媒体において、含フッ素エーテル化合物中に含まれる極性基が多すぎることにより含フッ素エーテル化合物の凝集が起こり、平滑性が低下することを防止できる。

[0086] R^4 が2個以上の極性基を含む場合、2個以上の極性基は、それぞれ異なる炭素原子に結合し、隣接する極性基の結合している炭素原子間に、1つ以上の炭素原子を含むことが好ましい。この場合、隣接する極性基の結合している炭素原子同士が直接結合する場合と比較して、隣接する極性基が適正な原子間距離をとって結合しているものとなる。このため、 R^4 の有する複数の極性基は、いずれも保護層上に密着できる配向となる。したがって、 R^4 の有する複数の極性基は、凝集しにくく、保護層上の活性点との結合を容易に形成できる。

[0087] R^4 で示される末端基は、極性基を1～3個有し、さらに炭素-炭素不飽和結合部位を有する有機基であってもよい。 R^4 で示される末端基が炭素-炭素不飽和結合部位を有する場合、末端基は、芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、アルケニル基、およびアルキニル基からなる群から選ばれる少なくとも

1種を有する有機基であることが好ましい。

[0088] 芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、メトキシフェニル基、フッ化フェニル基、ナフチル基、メトキシナフチル基などが挙げられる。芳香族炭化水素基は、上記のように、芳香族炭化水素にメトキシ基、フルオロ基などの置換基が結合した基も含む。

[0089] 不飽和複素環基としては、例えば、ピロリル基、ピラゾリル基、メチルピラゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、フルフリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チエニル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、インドリニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾピラゾリル基、ベンゾイソオキサゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基、フタラジニル基、シンノリニル基などが挙げられる。不飽和複素環基は、上記のように、不飽和複素環にメチル基などの置換基が結合した基も含む。

[0090] アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基などが挙げられる。

アルキニル基としては、例えば、1-プロピニル基、プロパルギル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基などが挙げられる。

[0091] R^4 で示される末端基が炭素-炭素不飽和結合部位を有する場合、含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、保護層との密着性に優れるものとなり、厚みを薄くできるため好ましい。その理由を以下に説明する。

[0092] 保護層上に多数存在する活性点には、局所的に帯電した部位と、電荷の分布が広がっている部位とが存在する。式(1)における R^1 および R^3 中に含まれる水酸基(および、 R^4 が水酸基を有する場合の水酸基)と、 R^4 で示される末端基に含まれる炭素-炭素不飽和結合部位とは、互いに保護層上の別の部位に吸着する。

[0093] 具体的には、式(1)における R^1 および R^3 中に含まれる水酸基(および

、 R^4 が水酸基を有する場合の水酸基)は、水素原子が水素結合を介して保護層上の局所的に帯電した部位と相互作用をすることにより吸着能を示す。一方、 R^4 で示される末端基に含まれる炭素-炭素不飽和結合部位は、非局在的な電荷を有するため、保護層上の電荷の分布が広がっている部位と相互作用をすることにより吸着能を示す。

[0094] したがって、式(1)における R^1 および R^3 中に含まれる水酸基(および、 R^4 が水酸基を有する場合の水酸基)と、 R^4 で示される末端基に含まれる炭素-炭素不飽和結合部位とは、保護層上の活性点にそれぞれ独立に相互作用できる。その結果、 R^4 で示される末端基が、炭素-炭素不飽和結合部位を有する含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、より一層、保護層との密着性に優れ、平滑性が良好で耐摩耗性の高いものとなる。

[0095] R^4 で示される末端基は、2つの1級水酸基を含むものであってもよい。この場合、 R^4 は、2つの1級水酸基以外に極性基を含まないことが好ましい。 R^4 が運動性および吸着性の高い2つの1級水酸基以外に極性基を含まない場合、保護層との吸着に関与できる極性基が過多になることにより、保護層へ吸着できずに遊離してしまう極性基が生じることを防止できる。よって、分子間および/または分子内の極性基同士が凝集することを防止できる。

[0096] R^4 は、 R^1 と同様に、前記式(2)で表される分岐型末端基であってもよい。この場合、 R^4 の式(2)に含まれる2つの1級水酸基は、 R^1 の式(2)に含まれる2つの1級水酸基と同様に、保護層上に存在する活性点との結合に関与しやすい。また、 R^4 が式(2)で表される分岐型末端基である場合、 R^1 と同様に、エーテル結合を介して隣接するメチレン基に結合することにより起因する適度な柔軟性を有するとともに、式(2)で表される分岐型末端基に含まれる2つの1級水酸基の高い運動性に起因する十分な流動性および柔軟性を有する。よって、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、保護層に対して良好な密着性を有し、平滑性が良好で、優れた耐摩耗性が得られるものと推定される。

[0097] R^4 が式(2)で表される分岐型末端基である場合、 R^4 は前記式(2-1

) または (2-2) のいずれかの分岐型末端基であることが好ましい。この場合、式 (2-1) 中の a および b、式 (2-2) 中の c ~ e、および式 (3) 中の f、g の好ましい値は、R¹ が式 (2-1) または (2-2) のいずれかの分岐型末端基である場合と同じである。

[0098] 式 (1) において、R⁴ が式 (2) で表される分岐型末端基である場合、R¹ と R⁴ の両方が、前記式 (2-1) または (2-2) のいずれかの分岐型末端基であることがさらに好ましい。

式 (1) において、R⁴ が式 (2) で表される分岐型末端基である場合、R¹ と R⁴ とが同じであることが好ましく、R¹ と R⁴ の両方が、前記式 (2-1) である、または (2-2) であることがさらに好ましい。R¹ と R⁴ が同じであると、含フッ素エーテル化合物の保護層に対する被覆状態がより均一となり、より良好な密着性を有する潤滑層を形成できる。

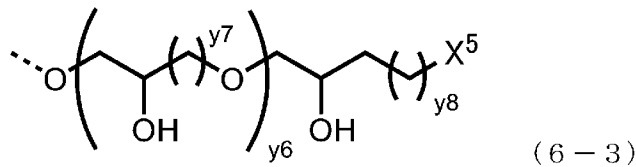
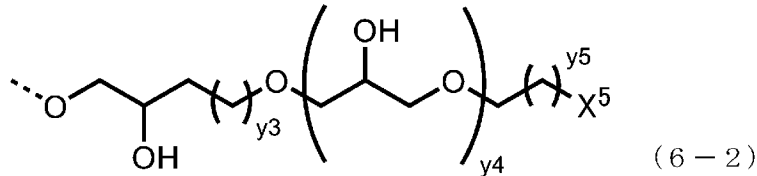
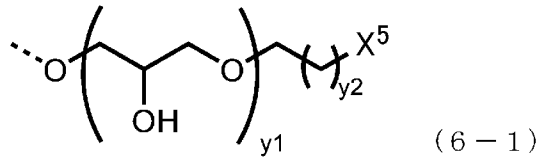
[0099] 式 (1) で表される含フッ素エーテル化合物においては、z が 1 であって、R¹ と R⁴ とが同じであり、2 つの R² が同じであることが好ましい。合成の容易な含フッ素エーテル化合物となるためである。また、対称構造を有する含フッ素エーテル化合物は、より保護層上に濡れ広がりやすく、被覆性の良好な潤滑層を形成できるためである。

[0100] 式 (1) で表される含フッ素エーテル化合物においては、z が 2 であって、R¹ と R⁴ とが同じであり、3 つの R² が同じであることが好ましい。合成の容易な含フッ素エーテル化合物となるためである。さらに、z が 2 である場合、2 つの R³ が同じであることが好ましい。より一層、合成の容易な含フッ素エーテル化合物となるためである。また、対称構造を有する含フッ素エーテル化合物は、より保護層上に濡れ広がりやすく、被覆性の良好な潤滑層を形成できるためである。

[0101] R⁴ が式 (2) で表される末端基でない場合、R⁴ で表される末端基は、極性基を 2 つまたは 3 つ含み、極性基の少なくとも 1 つが 2 級水酸基である末端基であることが好ましい。R⁴ が式 (2) で表される末端基でない場合、R⁴ で表される末端基は、具体的には、下記式 (6-1) ~ (6-3) で示すい

ずれかの末端基であることが好ましい。

[0102] [化7]



(式(6-1)中、 y_1 は1または2であり、 y_2 は0~3の整数である。 X^5 は、芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、アルケニル基、アルキニル基、または極性基である。 y_1 が1である場合、 X^5 は極性基である。 X^5 が芳香族炭化水素基または不飽和複素環基である場合、 X^5 中の環構造を構成している原子が、 X^5 に隣接するメチレン基に結合する。 X^5 がアルケニル基またはアルキニル基である場合、 X^5 中の不飽和結合を構成する炭素原子が、 X^5 に隣接するメチレン基に結合する。)

(式(6-2)中、 y_3 は1~3の整数であり、 y_4 は0または1であり、 y_5 は0~3の整数である。 X^5 は、芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、アルケニル基、アルキニル基、または極性基である。 y_4 が0である場合、 X^5 は極性基である。 X^5 が芳香族炭化水素基または不飽和複素環基である場合、 X^5 中の環構造を構成している原子が、 X^5 に隣接するメチレン基に結合する。 X^5 がアルケニル基またはアルキニル基である場合、 X^5 中の不飽和結合を構成する炭素原子が、 X^5 に隣接するメチレン基に結合する。)

(式(6-3)中、 y_6 は0または1であり、 y_7 は1~3の整数であり、 y_8 は1~3の整数である。 X^5 は、芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、ア

ルケニル基、アルキニル基、または極性基である。y₆が0である場合、X⁵は極性基である。X⁵が芳香族炭化水素基または不飽和複素環基である場合、X⁵中の環構造を構成している原子が、X⁵に隣接するメチレン基に結合する。X⁵がアルケニル基またはアルキニル基である場合、X⁵中の不飽和結合を構成する炭素原子が、X⁵に隣接するメチレン基に結合する。)

[0103] 式(6-1)~(6-3)において、X⁵が芳香族炭化水素基である場合、X⁵中の環構造を構成している原子が、X⁵に隣接するメチレン基に結合する。X⁵が芳香族炭化水素基である場合、X⁵としては上記で例示した芳香族炭化水素基を用いることができる。

式(6-1)~(6-3)において、X⁵が不飽和複素環基である場合、X⁵中の環構造を構成している原子が、X⁵に隣接するメチレン基に結合する。X⁵が不飽和複素環基である場合、X⁵としては上記で例示した不飽和複素環基を用いることができる。

[0104] 式(6-1)~(6-3)において、X⁵がアルケニル基である場合、X⁵中の不飽和結合を構成する炭素原子が、X⁵に隣接するメチレン基に結合する。X⁵がアルケニル基である場合、X⁵としては、例えば、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHR}^{14}$ (R¹⁴は有機基である。)、 $-\text{CR}^{15}=\text{CHR}^{16}$ (R¹⁵、R¹⁶は有機基である。)、 $-\text{CR}^{17}=\text{CR}^{18}\text{R}^{19}$ (R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹は有機基である。)などが挙げられる。R¹⁴~R¹⁹で表される有機基は、それぞれ、炭素原子数1~3の炭化水素基であることが好ましい。式(6-1)~(6-3)中のX⁵がアルケニル基である場合、X⁵は $-\text{CH}=\text{CH}_2$ であることが好ましい。 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ は、適切な嵩高さを有する。このため、X⁵が $-\text{CH}=\text{CH}_2$ である末端基を有する含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、保護層上での含フッ素エーテル化合物の嵩高さが低い状態となりやすく、平滑性が良好なものとなる。

[0105] 式(6-1)~(6-3)において、X⁵がアルキニル基である場合、X⁵中の不飽和結合を構成する炭素原子が、X⁵に隣接するメチレン基に結合する。X⁵がアルキニル基である場合、X⁵としては、例えば、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}$

$\equiv \text{C R}^{20}$ (R^{20} は有機基である。)などが挙げられる。 R^{20} で表される有機基は、炭素原子数1～3の炭化水素基であることが好ましい。式(6-1)～(6-3)中の X^5 がアルキニル基である場合、適切な嵩高さを有する末端基となるため、 X^5 が $-\text{C}\equiv\text{C H}$ であることが好ましい。

[0106] 式(6-1)～(6-3)において、 X^5 が極性基である場合、 X^5 としては上記で例示した極性基を用いることができる。これらの極性基の中でも、 X^5 は水酸基、アミド結合を有する基、またはシアノ基であることが好ましい。 X^5 が水酸基、アミド結合を有する基、またはシアノ基であると、これを含む潤滑剤を用いて保護層上に潤滑層を形成した場合に、潤滑層と保護層との間により好適な相互作用が発生する。

式(6-1)～(6-3)中の X^5 が極性基である場合、含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、より一層、保護層との密着性に優れ、厚みを薄くできるため好ましい。その理由を以下に説明する。

[0107] 式(6-1)～(6-3)において、式(6-1)～(6-3)中の2級水酸基と X^5 とは、エーテル結合を含んでもよい2価の有機基を介して結合している。このため、 X^5 が極性基であっても、式(6-1)～(6-3)中の2級水酸基と X^5 で表される極性基との距離が適正となる。その結果、式(6-1)～(6-3)中の2級水酸基、および X^5 で表される極性基は、他の極性基によって保護層上の活性点との結合を阻害されにくい。また、式(6-1)～(6-3)中の2級水酸基と X^5 で表される極性基とは凝集しにくい。

[0108] このため、式(6-1)～(6-3)中の2級水酸基、および X^5 で表される極性基は、それぞれ独立に保護層上の活性点に吸着できる。その結果、式(6-1)～(6-3)中の X^5 が極性基である末端基を有する含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、より一層、保護層に対して優れた密着性を有し、平滑性が良好で、厚みが薄くても優れた耐摩耗性を有するものとなる。

[0109] 上記の中でも、式(6-1)～(6-3)中の X^5 は、水酸基、アミド結合を有する基、シアノ基、 $-\text{C H}=\text{C H}_2$ のいずれかであることが好ましい。被覆率がより高く、平滑性および耐摩耗性のより優れた潤滑層を形成できる含

フッ素エーテル化合物となるためである。

[0110] 式(6-1)で表される末端基において、 y_1 は1または2であり、 y_2 は0~3の整数である。 y_1 が1である場合、 X^5 は極性基であり、式(6-1)は2つの極性基を有する。この場合、式(6-1)が極性基を2つ有するため、保護層に対する密着性の良好な潤滑層を形成できる。 y_1 が2である場合、 X^5 は芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、アルケニル基、アルキニル基、極性基のいずれであってもよい。 y_1 が2であって X^5 が芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、アルケニル基、アルキニル基のいずれかである場合も、式(6-1)は極性基を2つ有する。このため、保護層に対する密着性の良好な潤滑層を形成できる。加えて、 X^5 が芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、アルケニル基またはアルキニル基であるため、式(6-1)に含まれる2つの水酸基の保護層に対する密着性を損なうことなく、 X^5 の炭素-炭素不飽和結合部位と保護層との π - π 相互作用によって、平滑性および耐摩耗性の優れた潤滑層を形成できる。また、 y_1 が2であって X^5 が極性基である場合、式(6-1)が極性基を3つ有するものとなる。このため、保護層に対してより優れた密着性を示す潤滑層を形成できる。

[0111] 式(6-1)で表される末端基において、 y_2 は0~3の整数である。式(6-1)で表される末端基では、式(6-1)中の X^5 が極性基であっても、 X^5 と式(6-1)中の2級水酸基との距離が近すぎないため、式(6-1)中の極性基が凝集しにくい。式(6-1)中の X^5 が極性基である場合、 X^5 と式(6-1)中の2級水酸基との距離がより一層適正となるため、 y_2 は1以上であることが好ましい。式(6-1)で表される末端基では、 y_2 が3以下であるため、式(6-1)中の X^5 の運動性が高くなりすぎることなく、末端基の有する各極性基が保護層に十分に密着出来る。 y_2 は2以下であることがより好ましい。

[0112] 式(6-2)で表される末端基において、 y_3 は1~3の整数である。 y_4 が0である場合、 X^5 は極性基である。 y_3 が1以上の整数であるので、 y_4 が0である場合に、 X^5 と式(6-2)中の2級水酸基との距離が適正とな

り、 X^5 が極性基であっても、式(6-2)中の極性基が凝集しにくい。また、 y_3 が1以上の整数であるので、 y_4 が1である場合、式(6-2)中の2級水酸基同士の距離が近くなりすぎることがなく、式(6-2)中の2級水酸基が凝集しにくい。式(6-2)で表される末端基では、 y_3 が3以下であるため、式(6-2)で表される末端基の運動性が高くなりすぎることがなく、末端基の有する各極性基が保護層に十分に密着出来る。 y_3 は2以下であることが好ましい。

[0113] 式(6-2)で表される末端基において、 y_4 は0または1である。 y_4 が0である場合、 X^5 は極性基であり、式(6-2)は2つの極性基を有する。この場合、式(6-2)が極性基を2つ有するため、保護層に対する密着性の良好な潤滑層を形成できる。 y_4 が1である場合、 X^5 は芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、アルケニル基、アルキニル基、極性基のいずれであってもよい。 y_4 が1であって X^5 が芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、アルケニル基またはアルキニル基のいずれかである場合も、式(6-2)は極性基を2つ有する。このため、保護層に対する密着性の良好な潤滑層を形成できる。加えて、 X^5 が芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、アルケニル基またはアルキニル基であるため、式(6-2)に含まれる2つの水酸基の保護層に対する密着性を損なうことなく、 X^5 の炭素-炭素不飽和結合部位と保護層との $\pi-\pi$ 相互作用によって、平滑性および耐摩耗性の優れた潤滑層を形成できる。また、 y_4 が1であって X^5 が極性基である場合、式(6-2)が極性基を3つ有するものとなる。このため、保護層に対して優れた密着性を示す潤滑層を形成できる。

[0114] 式(6-2)で表される末端基において、 y_5 は0~3の整数である。式(6-2)で表される末端基では、式(6-2)中の X^5 が極性基であっても、 X^5 と式(6-2)中の2級水酸基との距離が近すぎないため、式(6-2)中の極性基が凝集しにくい。式(6-2)中の X^5 が極性基である場合、 X^5 と式(6-2)中の2級水酸基との距離がより一層適正となるため、 y_5 は1以上であることが好ましい。また、 y_4 が0である場合、 y_5 が0であつ

ても y_3 個のメチレン基によって、極性基である X^5 と式 (6-2) 中の 2 級水酸基との距離が適正となる。 y_4 が 0 である場合、 y_5 が 1 以上であると、 $y_3 + y_5$ 個のメチレン基によって、極性基である X^5 と式 (6-2) 中の 2 級水酸基との距離がより一層適正となるため好ましい。式 (6-2) で表される末端基では、 y_5 が 3 以下であるため、式 (6-2) 中の X^5 の運動性が高くなりすぎることがなく、末端基の有する各極性基が保護層に十分に密着出来る。 y_5 は 2 以下であることが好ましい。

[0115] 式 (6-3) で表される末端基において、 y_6 は 0 または 1 である。 y_6 が 0 である場合、 X^5 は極性基であり、式 (6-3) は 2 つの極性基を有する。この場合、式 (6-3) が極性基を 2 つ有するため、保護層に対する密着性の良好な潤滑層を形成できる。 y_6 が 1 である場合、 X^5 は芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、アルケニル基、アルキニル基、極性基のいずれであってもよい。 y_6 が 1 であって X^5 が芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、アルケニル基またはアルキニル基である場合も、式 (6-3) が極性基を 2 つ有する。このため、保護層に対する密着性の良好な潤滑層を形成できる。加えて、 X^5 が芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、アルケニル基またはアルキニル基であるため、式 (6-3) に含まれる 2 つの水酸基の保護層に対する密着性を損なうことなく、 X^5 の炭素-炭素不飽和結合部位と保護層との $\pi-\pi$ 相互作用によって、平滑性および耐摩耗性の優れた潤滑層を形成できる。また、 y_6 が 1 であって X^5 が極性基である場合、式 (6-3) が極性基を 3 つ有するものとなる。このため、保護層に対して優れた密着性を示す潤滑層を形成できる。

[0116] 式 (6-3) で表される末端基において、 y_7 は 1~3 の整数である。 y_7 が 1 以上であるので、 y_6 が 1 である場合、式 (6-3) 中の 2 級水酸基同士の距離が近くなりすぎることがない。このため、式 (6-3) 中の 2 級水酸基が凝集しにくい。式 (6-3) で表される末端基では、 y_7 が 3 以下であるため、式 (6-3) で表される末端基の運動性が高くなりすぎることがなく、末端基の有する各極性基が保護層に十分に密着出来る。 y_7 は 2 以

下であることが好ましい。

[0117] 式(6-3)で表される末端基において、 y_8 は1~3の整数である。式(6-3)で表される末端基では、 y_8 が1以上であるので、式(6-3)中の X^5 が極性基であっても、 X^5 と式(6-3)中の2級水酸基との距離が近くなりすぎない。このため、式(6-3)中の極性基が凝集しにくい。式(6-3)中の X^5 が極性基である場合、 X^5 と式(6-3)中の2級水酸基との距離がより一層適正となるため、 y_8 は2以上であることが好ましい。式(6-3)で表される末端基では、 y_8 が3以下であるため、式(6-3)中の X^5 の運動性が高くなりすぎることがなく、末端基の有する各極性基が保護層に十分に密着出来る。

[0118] 式(1)で表される含フッ素エーテル化合物において、 R^1 および R^4 で示される末端基の種類は、含フッ素エーテル化合物を含む潤滑剤に求められる性能等に応じて適宜選択できる。

[0119] (1)で表される含フッ素エーテル化合物は、具体的には、下記式(1A)~(1O)および(2A)~(2O)で表されるいずれかの化合物であることが好ましい。式(1)で表される化合物が、下記式(1A)~(1O)および(2A)~(2O)で表されるいずれかの化合物である場合、原料が入手しやすく、しかも、厚みが薄くても優れた密着性を有し、平滑性および耐摩耗性のより一層優れた潤滑層を形成できる。

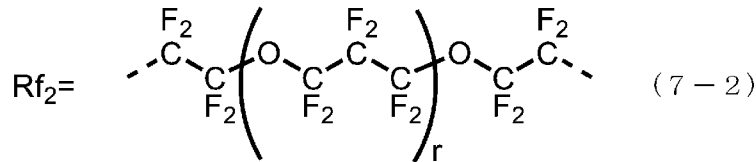
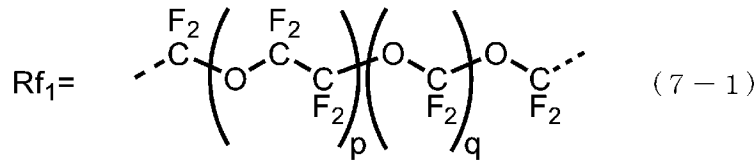
[0120] 下記式(1A)~(1O)および(2A)~(2O)で表される化合物は、いずれも式(1)中の R^1 と R^4 とが同じで、式(2-1)または(2-2)で示される基であって、 R^3 である式(4)中の h および i が1である。

[0121] 下記式(1A)~(1O)および(2A)~(2O)で表される化合物は、いずれも式(1)中の R^2 で示される $(z+1)$ 個のPFPE鎖が、すべて同じである。

下記式(1A)~(1O)および(2A)~(2O)で表される化合物において、PFPE鎖を表す Rf_1 、 Rf_2 は、それぞれ下記の構造である。すなわち、下記式(1A)~(1F)、(1J)、(1K)、(1N)、(2

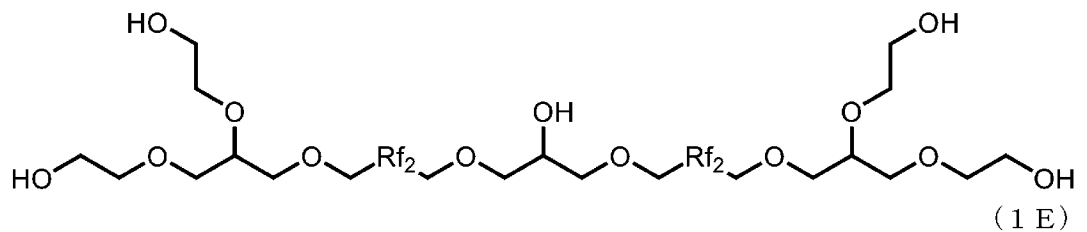
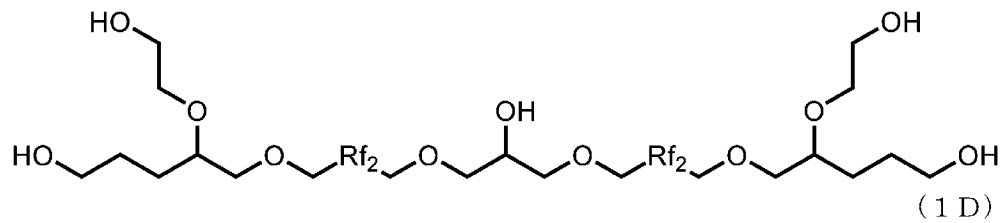
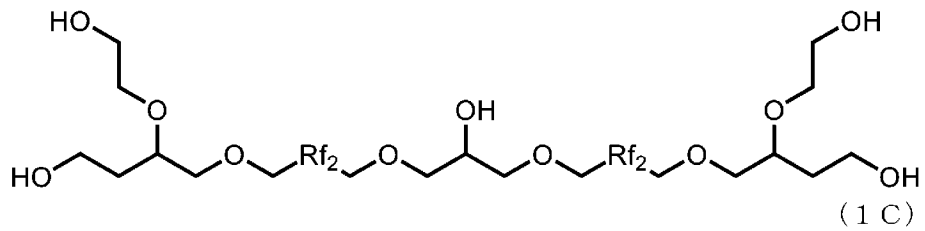
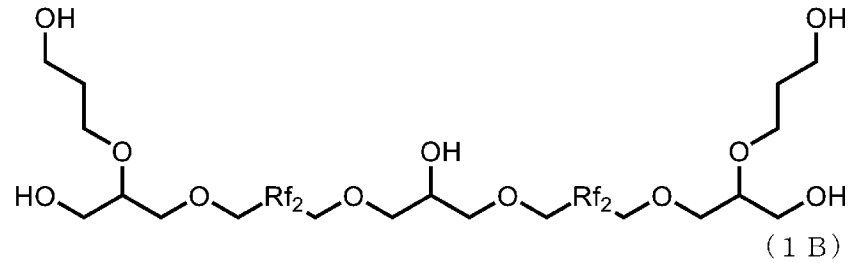
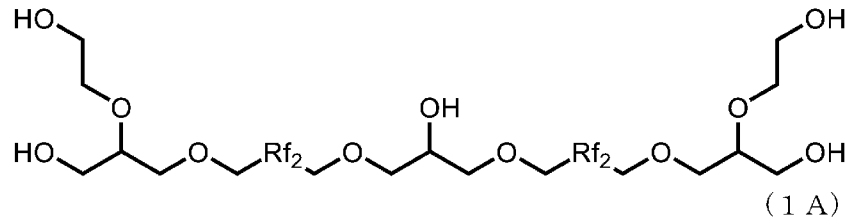
A) ~ (2 F)、(2 J)、(2 K)、(2 N) で表される化合物において、 Rf_2 は下記式 (7-2) で表される PFPE 鎖である。下記式 (1 G) ~ (1 I)、(1 L)、(1 M)、(1 O)、(2 G) ~ (2 I)、(2 L)、(2 M)、(2 O) で表される化合物において、 Rf_1 は下記式 (7-1) で表される PFPE 鎖である。なお、式 (1 A) ~ (1 O) および (2 A) ~ (2 O) 中の PFPE 鎖を表す Rf_1 における p および q 、 Rf_2 における r は、平均重合度を示す値であるため、必ずしも整数になるとは限らない。

[0122] [化8]



[0123]

[化9]



(式 (1 A) 中の2つの Rf_2 において、 r は平均重合度を示し、1~15を表す。2つの Rf_2 における r は、同じであってもよく、異なってもよい。)

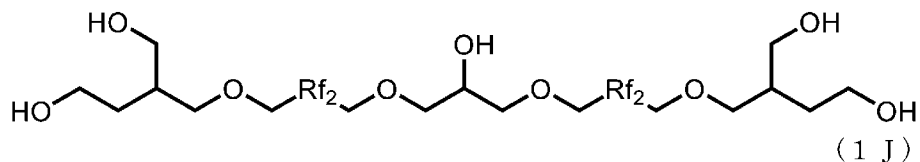
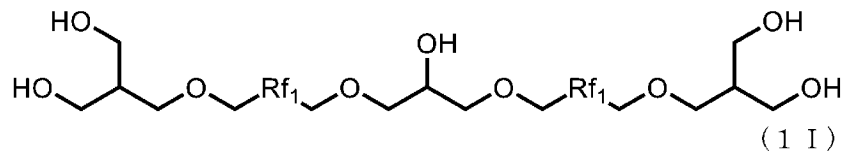
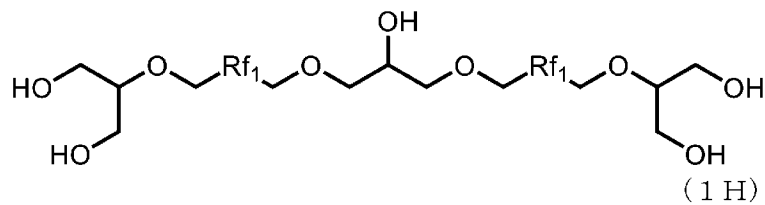
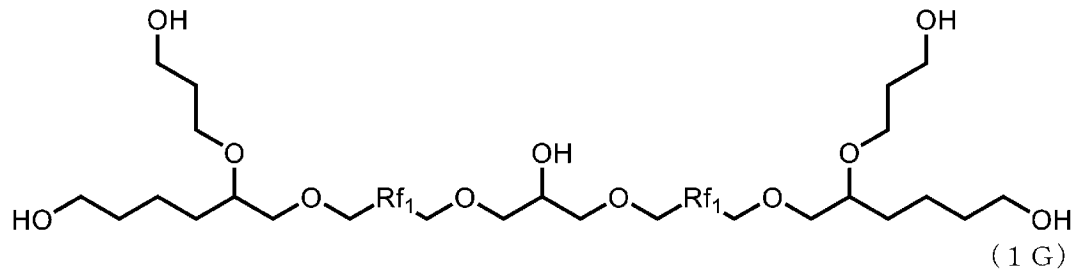
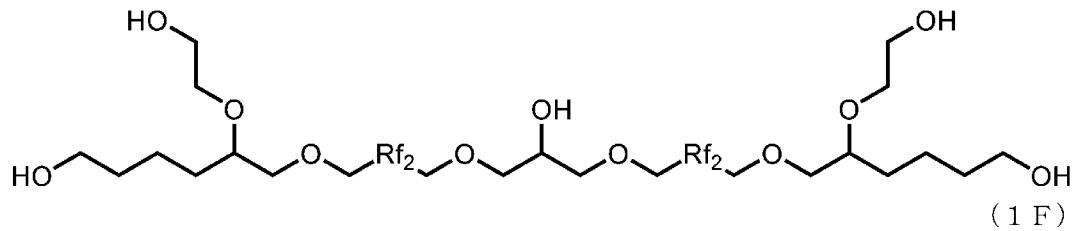
(式 (1 B) 中の2つの Rf_2 において、 r は平均重合度を示し、1~15を表す。2つの Rf_2 における r は、同じであってもよく、異なってもよい。)

(式(1C)中の2つの Rf_2 において、 r は平均重合度を示し、1~15を表す。2つの Rf_2 における r は、同じであってもよく、異なってもよい。)

(式(1D)中の2つの Rf_2 において、 r は平均重合度を示し、1~15を表す。2つの Rf_2 における r は、同じであってもよく、異なってもよい。)

(式(1E)中の2つの Rf_2 において、 r は平均重合度を示し、1~15を表す。2つの Rf_2 における r は、同じであってもよく、異なってもよい。)

[0124] [化10]



(式(1F)中の2つの Rf_2 において、 r は平均重合度を示し、1~15を表す。2つの Rf_2 における r は、同じであってもよく、異なってもよい。)

(式(1G)中の2つの Rf_1 において、 p 、 q は平均重合度を示し、 p は1~20を表し、 q は0~20を表す。2つの Rf_1 における p 、 q は、同じであってもよく、異なってもよい。)

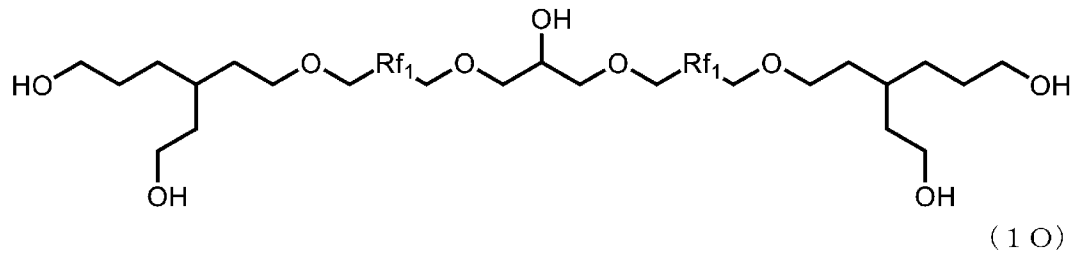
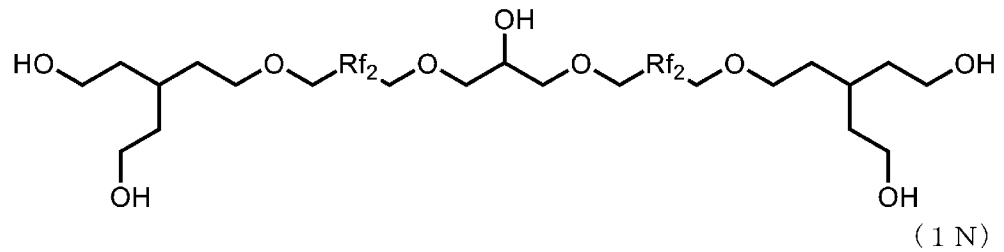
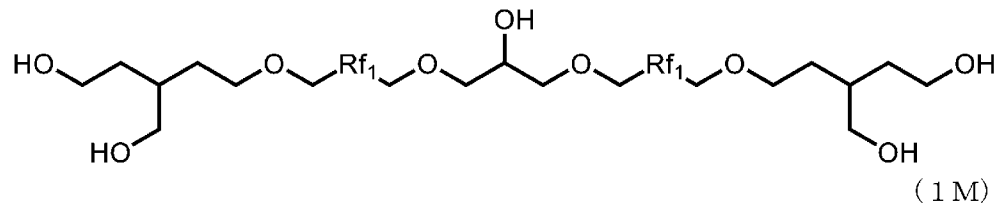
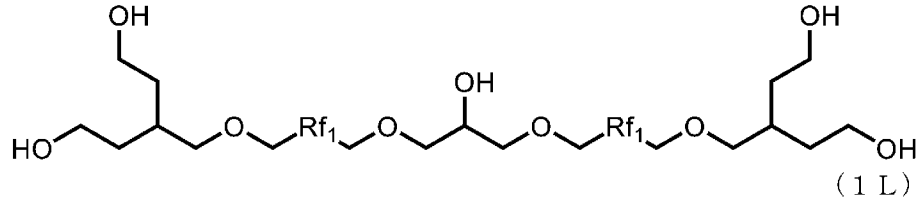
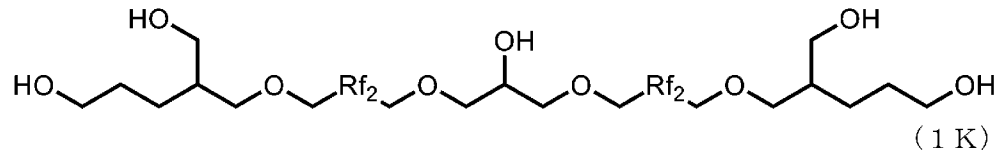
(式(1H)中の2つの Rf_1 において、 p 、 q は平均重合度を示し、 p は1~20を表し、 q は0~20を表す。2つの Rf_1 における p 、 q は、同じであってもよく、異なってもよい。)

(式(1I)中の2つの Rf_1 において、 p 、 q は平均重合度を示し、 p は1~20を表し、 q は0~20を表す。2つの Rf_1 における p 、 q は、同じであってもよく、異なってもよい。)

(式(1J)中の2つの Rf_2 において、 r は平均重合度を示し、1~15を表す。2つの Rf_2 における r は、同じであってもよく、異なってもよい。)

[0125]

[化11]



(式(1K)中の2つの Rf_2 において、 r は平均重合度を示し、1~15を表す。2つの Rf_2 における r は、同じであってもよく、異なってもよい。)

(式(1L)中の2つの Rf_1 において、 p 、 q は平均重合度を示し、 p は1~20を表し、 q は0~20を表す。2つの Rf_1 における p 、 q は、同じであってもよく、異なってもよい。)

(式(1M)中の2つの Rf_1 において、 p 、 q は平均重合度を示し、 p は1~20を表し、 q は0~20を表す。2つの Rf_1 における p 、 q は、同じで

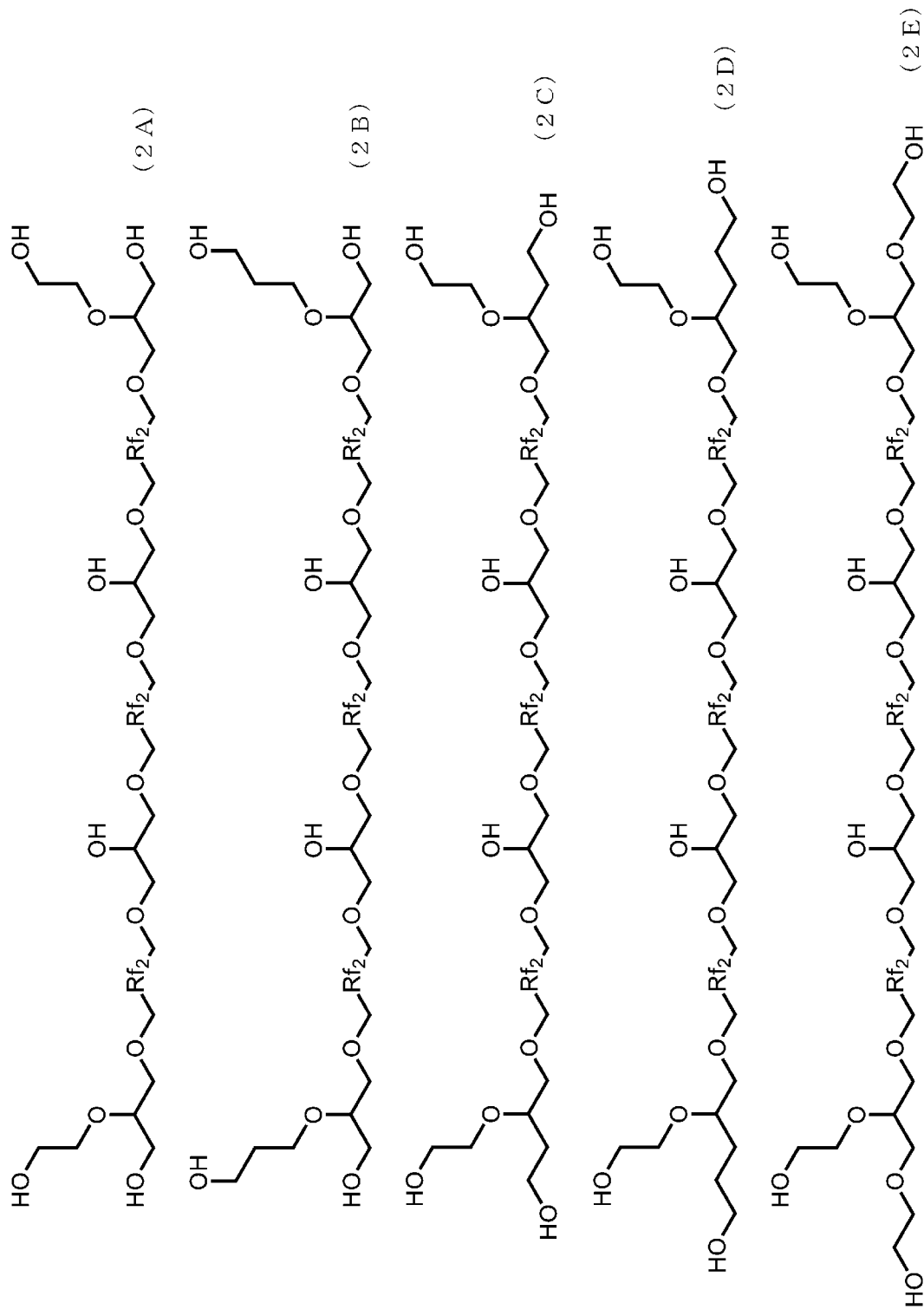
あってもよく、異なってもよい。)

(式(1N)中の2つの Rf_2 において、 r は平均重合度を示し、1~15を表す。2つの Rf_2 における r は、同じであってもよく、異なってもよい。)

(式(1O)中の2つの Rf_1 において、 p 、 q は平均重合度を示し、 p は1~20を表し、 q は0~20を表す。2つの Rf_1 における p 、 q は、同じであってもよく、異なってもよい。)

[0126]

[化12]



(式 (2 A) 中の3つの R f₂ において、r は平均重合度を示し、1 ~ 15 を表す。3つの R f₂ における r は、それぞれ異なってもよいし、一部また

は全部が同じであってもよい。)

(式(2B)中の3つの Rf_2 において、 r は平均重合度を示し、1~15を表す。3つの Rf_2 における r は、それぞれ異なってもよいし、一部または全部が同じであってもよい。)

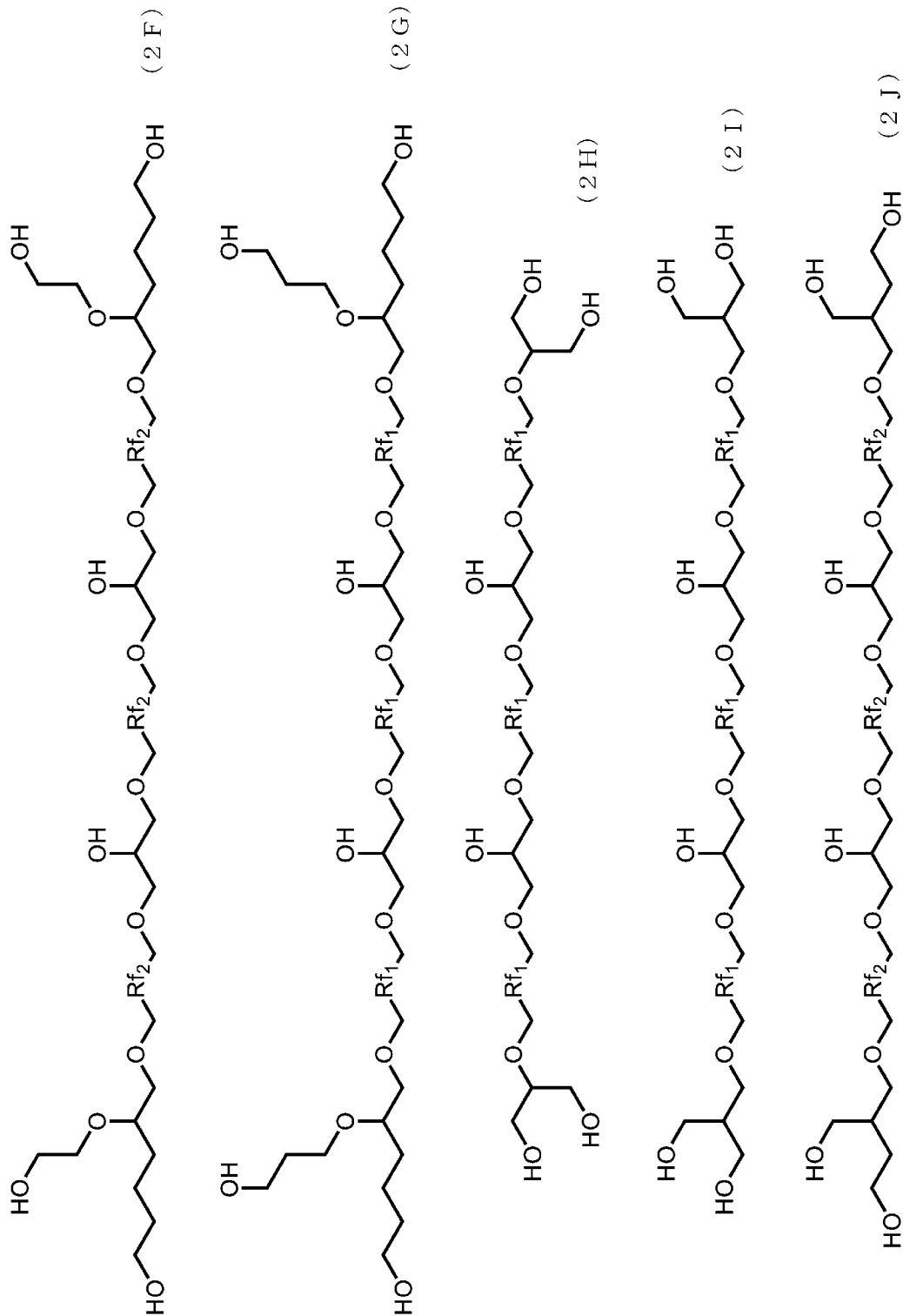
(式(2C)中の3つの Rf_2 において、 r は平均重合度を示し、1~15を表す。3つの Rf_2 における r は、それぞれ異なってもよいし、一部または全部が同じであってもよい。)

(式(2D)中の3つの Rf_2 において、 r は平均重合度を示し、1~15を表す。3つの Rf_2 における r は、それぞれ異なってもよいし、一部または全部が同じであってもよい。)

(式(2E)中の3つの Rf_2 において、 r は平均重合度を示し、1~15を表す。3つの Rf_2 における r は、それぞれ異なってもよいし、一部または全部が同じであってもよい。)

[0127]

[化13]



(式(2F)中の3つのR_{f2}において、rは平均重合度を示し、1~15を表す。3つのR_{f2}におけるrは、それぞれ異なってもよいし、一部または全部が同じであってもよい。)

(式(2G)中の3つの Rf_1 において、 p 、 q は平均重合度を示し、 p は1～20を表し、 q は0～20を表す。3つの Rf_1 における p 、 q は、それぞれ異なってもよいし、一部または全部が同じであってもよい。)

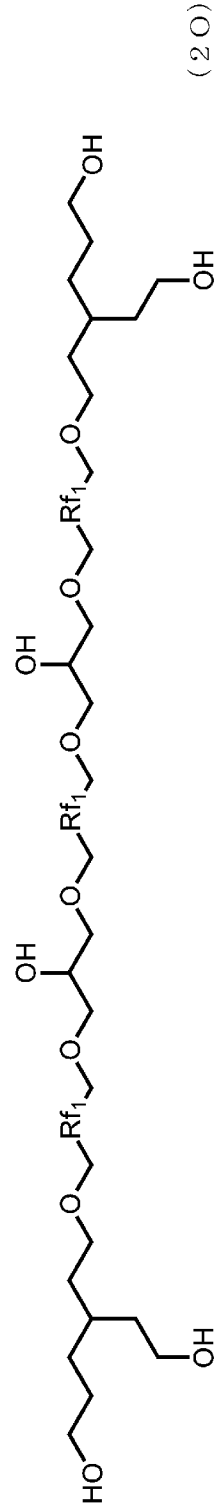
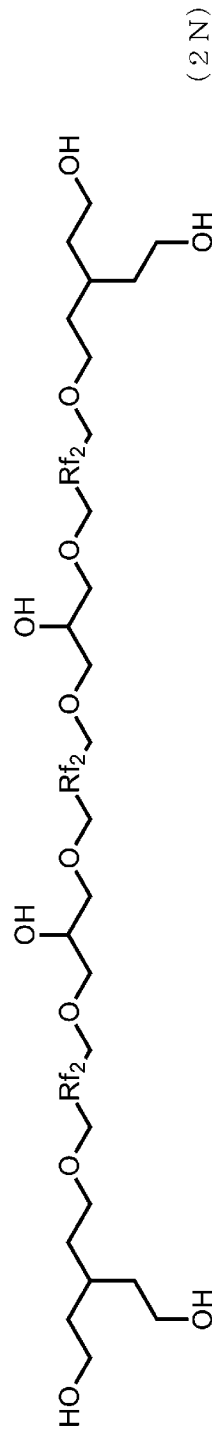
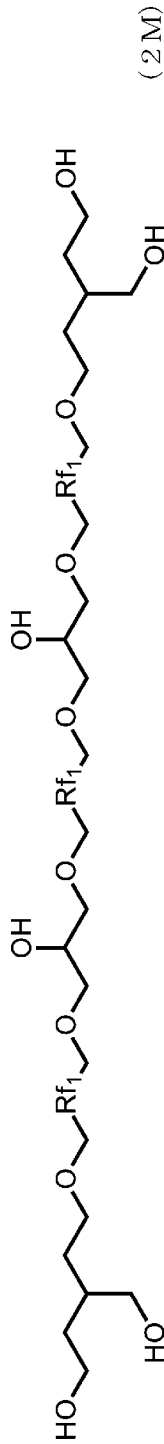
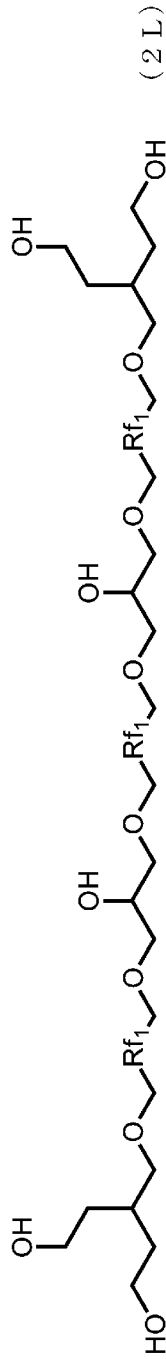
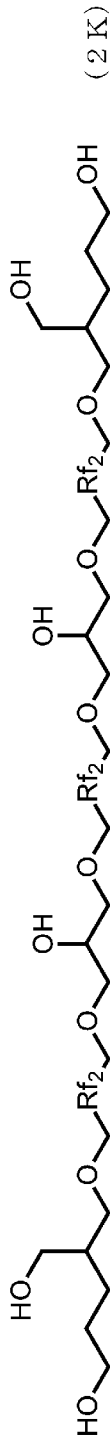
(式(2H)中の3つの Rf_1 において、 p 、 q は平均重合度を示し、 p は1～20を表し、 q は0～20を表す。3つの Rf_1 における p 、 q は、それぞれ異なってもよいし、一部または全部が同じであってもよい。)

(式(2I)中の3つの Rf_1 において、 p 、 q は平均重合度を示し、 p は1～20を表し、 q は0～20を表す。3つの Rf_1 における p 、 q は、それぞれ異なってもよいし、一部または全部が同じであってもよい。)

(式(2J)中の3つの Rf_2 において、 r は平均重合度を示し、1～15を表す。3つの Rf_2 における r は、それぞれ異なってもよいし、一部または全部が同じであってもよい。)

[0128]

[化14]



(式(2K)中の3つの Rf_2 において、 r は平均重合度を示し、1~15を表す。3つの Rf_2 における r は、それぞれ異なってもよいし、一部または全部が同じであってもよい。)

(式(2L)中の3つの Rf_1 において、 p 、 q は平均重合度を示し、 p は1～20を表し、 q は0～20を表す。3つの Rf_1 における p 、 q は、それぞれ異なってもよいし、一部または全部が同じであってもよい。)

(式(2M)中の3つの Rf_1 において、 p 、 q は平均重合度を示し、 p は1～20を表し、 q は0～20を表す。3つの Rf_1 における p 、 q は、それぞれ異なってもよいし、一部または全部が同じであってもよい。)

(式(2N)中の3つの Rf_2 において、 r は平均重合度を示し、1～15を表す。3つの Rf_2 における r は、それぞれ異なってもよいし、一部または全部が同じであってもよい。)

(式(2O)中の3つの Rf_1 において、 p 、 q は平均重合度を示し、 p は1～20を表し、 q は0～20を表す。3つの Rf_1 における p 、 q は、それぞれ異なってもよいし、一部または全部が同じであってもよい。)

[0129] 本実施形態の含フッ素エーテル化合物は、数平均分子量(M_n)が500～10000の範囲内であることが好ましく、500～5000の範囲内であることがより好ましく、1000～3000の範囲内であることが特に好ましい。数平均分子量が500以上であると、本実施形態の含フッ素エーテル化合物を含む潤滑剤が蒸散しにくいものとなり、潤滑剤が蒸散して磁気ヘッドに移着することを防止できる。また、数平均分子量が10000以下であると、含フッ素エーテル化合物の粘度が適正なものとなり、これを含む潤滑剤を塗布することによって、容易に厚みの薄い潤滑層を形成できる。数平均分子量が5000以下であると、潤滑剤に適用した場合に扱いやすい粘度となるため、より好ましい。

[0130] 含フッ素エーテル化合物の数平均分子量(M_n)は、ブルカー・バイオスピン社製AVANCE III 400による ^1H-NMR および $^{19}F-NMR$ によって測定された値である。具体的には、 $^{19}F-NMR$ によって測定された積分値よりPFPE鎖の繰り返し単位数を算出し、数平均分子量を求める。NMR(核磁気共鳴)の測定においては、試料をヘキサフルオロベンゼン、 d_4 -アセトン、 d_4 -テトラヒドロフランなどの単独または混合溶媒へ希釈し

、測定に使用した。 ^{19}F -NMRケミカルシフトの基準は、ヘキサフルオロベンゼンのピークを -164.7 ppm とした。 ^1H -NMRケミカルシフトの基準は、アセトンのピークを 2.2 ppm とした。

[0131] 本実施形態の含フッ素エーテル化合物は、適当な方法で分子量分画することにより、分子量分散度（重量平均分子量（ M_w ）／数平均分子量（ M_n ）比）を 1.3 以下とすることが好ましい。

本実施形態において、分子量分画する方法としては、特に制限されないが、例えば、シリカゲルカラムクロマトグラフィー法、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法などによる分子量分画、超臨界抽出法による分子量分画等を用いることができる。

[0132] 「製造方法」

本実施形態の含フッ素エーテル化合物の製造方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の製造方法を用いて製造できる。本実施形態の含フッ素エーテル化合物は、例えば、以下に示す製造方法を用いて製造できる。

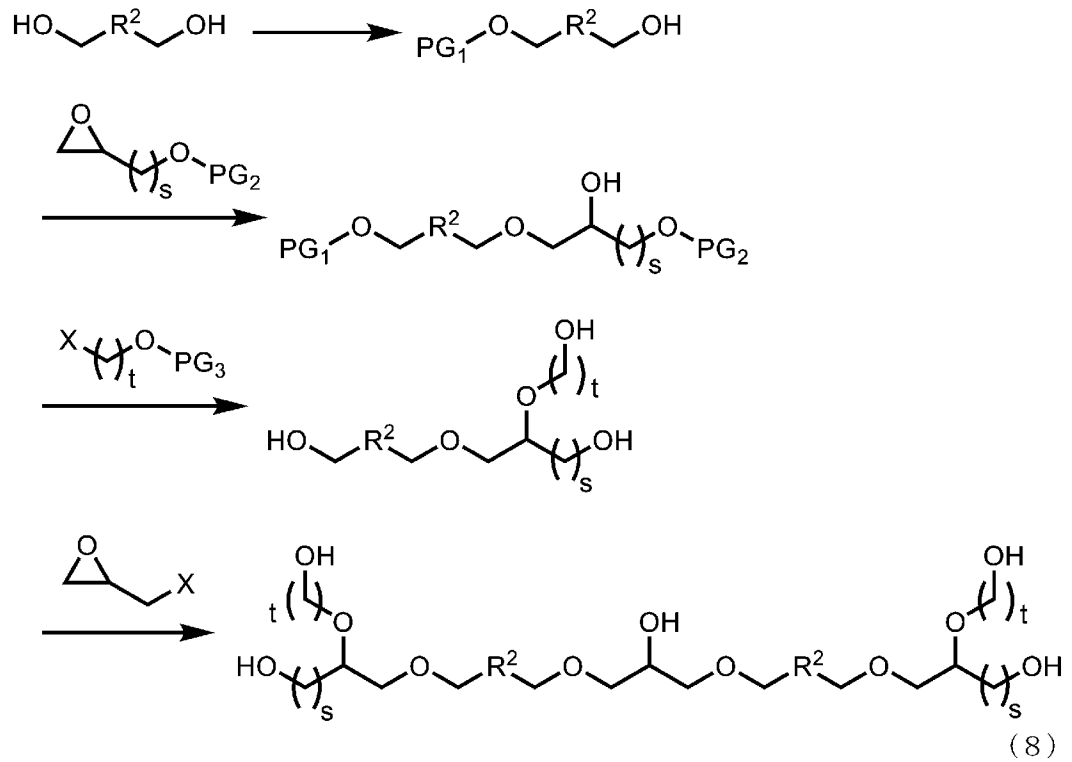
[0133] 具体的には、式（1）中の z が 1 である含フッ素エーテル化合物を製造する場合、以下に示す第1製造方法～第4製造方法から選ばれる製造方法を用いることができる。式（1）中の z が 2 である含フッ素エーテル化合物を製造する場合、以下に示す第5製造方法および第6製造方法から選ばれる製造方法を用いることができる。

[0134] <第1製造方法>

式（1）中の z が 1 であって、 R^1 と R^4 とが同じで式（2-1）で示される基であって a が 1 で X^1 が水素原子であり、 R^2 で示される2つのPFPE鎖が同じであり、 R^3 である式（4）中の h および i が 1 である含フッ素エーテル化合物を製造する場合、下記式（8）に示す製造方法を用いることができる。

[0135]

[化15]



(式(8)中、 R^2 は、式(1)中の R^2 と同じである。 PG_1 、 PG_2 、 PG_3 は、それぞれ保護基を表し、同一でも異なってもよい。 X は(擬)ハロゲン基を表す。メチレン基の数を表す s は、式(2-1)中の b に対応する整数である。メチレン基の数を表す t は、式(2-1)中の X^2 (=式(3))の f に対応する整数である。)

[0136] (第一反応)

式(1)における R^2 に対応するPFPE鎖の両末端に、ヒドロキシメチル基($-\text{CH}_2\text{OH}$)を有するフッ素系化合物を準備する。フッ素系化合物の片末端のヒドロキシメチル基に対し、適切な保護基(PG_1)を結合することで、第一中間体化合物を製造する。

[0137] (第二反応)

次に、第一反応によって得られた第一中間体化合物における、保護基(PG_1)が結合されていないヒドロキシメチル基($-\text{CH}_2\text{OH}$)に対し、保護基(PG_2)で保護した水酸基を有するエポキシ化合物を反応させることによ

り、第二中間体化合物を製造する。

[0138] 第二反応において使用するエポキシ化合物は、式(2-1)で示される基における $-(CH_2)_a-CH(OX^2)-(CH_2)_b-OX^1$ に対応する基を有する。具体的には、式(8)に示されるように、式(2-1)で示される基の $-(CH_2)_a-CH(OX^2)-(CH_2)_b-OX^1$ におけるaが1、bがsであって X^1 が水素原子であるものに対応するエポキシ化合物を使用する。このようなエポキシ化合物は、公知の方法により製造してもよく、市販品を使用してもよい。

[0139] (第三反応)

次に、第二反応によって得られた第二中間体化合物における、2級水酸基に対し、保護基(PG₃)で保護した水酸基を有する(擬)ハロゲン化アルキル化合物($X-(CH_2)_t-O-PG_3$)を反応させる。その後、得られた化合物中に含まれる保護基PG₁、PG₂、PG₃を適切な条件で脱保護することにより、R²に対応するPFPE鎖の片末端にR¹(=R⁴)に相当する末端基を有する第三中間体化合物を製造する。

[0140] 第三反応において使用する(擬)ハロゲン化アルキル化合物($X-(CH_2)_t-O-PG_3$)は、式(2-1)で示される基における $-OX^2$ (X^2 は式(3)で表される基である)に対応する基を有する。具体的には、式(8)に示されるように、式(3)で示される基($-(CH_2)_f-O)_g-H$)におけるfがtであってgが1であるものに対応する(擬)ハロゲン化アルキル化合物を使用する。このような(擬)ハロゲン化アルキル化合物は、公知の方法により製造してもよく、市販品を使用してもよい。

[0141] (第四反応)

最後に、第三中間体化合物に含まれる、R²に対応するPFPE鎖の末端に位置するヒドロキシメチル基($-CH_2OH$)に対し、連結基R³に相当する部分構造を有する(擬)ハロゲン化エポキシ化合物を反応させる。第1製造方法においては、第三中間体化合物と(擬)ハロゲン化エポキシ化合物との反応比率を、約2:1(モル比)とすることが好ましい。

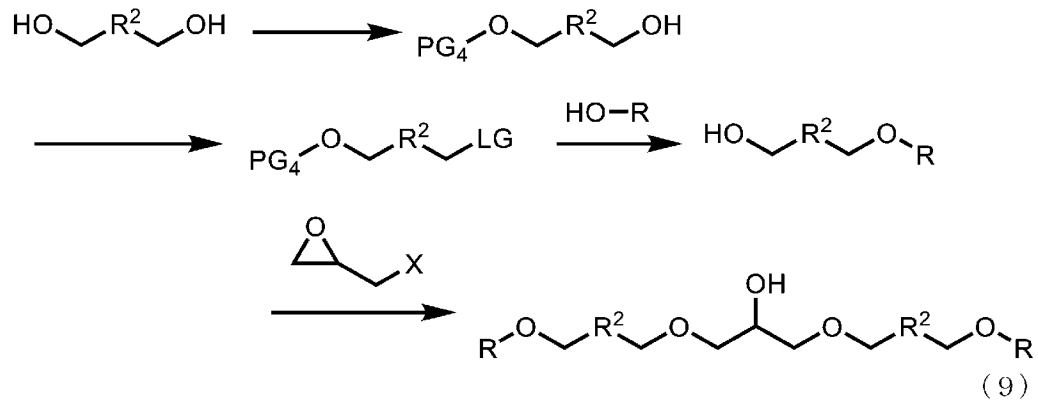
- [0142] 第四反応において使用する(擬)ハロゲン化エポキシ化合物は、式(4)で示される基 $(-O(CH_2)_n-CH(OH)-(CH_2)_iO-)$ に対応する基を有する。具体的には、式(8)に示されるように、式(4)で示される基 $(-O(CH_2)_n-CH(OH)-(CH_2)_iO-)$ における n および i が1であるものに対応する(擬)ハロゲン化エポキシ化合物を使用する。このような(擬)ハロゲン化エポキシ化合物は、公知の方法により製造してもよく、市販品を使用してもよい。
- [0143] 以上の工程を行うことにより、式(1)中の z が1であって、 R^1 と R^4 とが同じで式(2-1)で示される基であって a が1で X^1 が水素原子であり、 R^2 で示される2つのPFPE鎖が同じであり、 R^3 である式(4)中の n および i が1である含フッ素エーテル化合物を製造できる。
- [0144] 上述した第1製造方法では、第三反応において、化合物中に含まれる保護基 PG_1 、 PG_2 、 PG_3 を全て脱保護する場合を例に挙げて説明したが、第三反応において保護基 PG_1 のみを脱保護し、第四反応の後に保護基 PG_2 および PG_3 を適切な条件で脱保護しても良い。
- [0145] また、上述した第1製造方法では、第二反応において使用するエポキシ化合物として、式(2-1)で示される基における a が1で X^1 が水素原子であるものに対応するエポキシ化合物を用いる場合を例に挙げて説明したが、 X^1 が式(3)で表される基であるものに対応するエポキシ化合物を用いてもよい。 X^1 が式(3)で表される基であるものに対応するエポキシ化合物は、公知の方法により製造してもよく、市販品を使用してもよい。
- [0146] また、上述した第1製造方法では、第三反応において使用する(擬)ハロゲン化アルキル化合物 $(X-(CH_2)_t-O-PG_3)$ として、式(3)で示される基 $(-(CH_2)_f-O)_g-H$ における f が t であって g が1であるものに対応する(擬)ハロゲン化アルキル化合物を用いる場合を例に挙げて説明したが、式(3)で示される基の g が2であるものに対応する(擬)ハロゲン化アルキル化合物を用いてもよい。式(3)で示される基の g が2であるものに対応する(擬)ハロゲン化アルキル化合物は、公知の方法によ

り製造してもよく、市販品を使用してもよい。

[0147] <第2製造方法>

式(1)中の z が1であって、 R^1 と R^4 とが同じであって、 R^2 で示される2つのPFPE鎖が同じであり、 R^3 である式(4)中の h および i が1である含フッ素エーテル化合物を製造する場合、以下の式(9)で表される方法を用いてもよい。

[0148] [化16]



(式(9)中、 R^2 は、式(1)中の R^2 と同じである。 PG_4 は、保護基を表す。 LG は水酸基に活性化剤を反応させることで得られる脱離基を表す。 R は式(1)における $R^1 (=R^4)$ の $-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}(\text{R}^5)\text{R}^6$ に相当する部分構造を有する有機基を示す。 X は(擬)ハロゲン基を表す。)

[0149] (第一反応)

前述の第1製造方法における第一反応と同様にして、式(1)における R^2 に対応するPFPE鎖の片末端に保護基(PG_4)が結合した第一中間体化合物を製造する。

[0150] (第二反応)

次に、第一反応によって得られた第一中間体化合物における、片末端のヒドロキシメチル基に対して公知の活性化剤を反応させて、第一中間体化合物の保護基(PG_4)と反対側の末端を脱離基(LG)に変換した第二中間体化合物を製造する。

前述の脱離基(LG)としては、例えば、クロロ基、ブロモ基、ヨード基

、*p*-トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、パーフルオロアルキルスルホニルオキシ基、ニトロベンゼンスルホニルオキシ基などを用いることができる。

[0151] (第三反応)

次に、第二反応によって得られた第二中間体化合物の脱離基 (L G) に対し、 $R^1 (=R^4)$ の $-(CH_2)_x-CH(R^5)R^6$ に相当する部分構造を含むアルコール化合物 ($R-OH$) を反応させて末端基部位を連結させたのち、保護基 (PG_4) を適切な方法により脱保護する。このことにより、 R^2 に対応する PFPE 鎖の片末端に、 $R^1 (=R^4)$ の $-(CH_2)_x-CH(R^5)R^6$ に相当する末端基を有する第三中間体化合物を製造する。第三反応において使用するアルコール化合物は、公知の方法により製造してもよく、市販品を使用してもよい。

[0152] (第四反応)

最後に、第三中間体化合物に含まれる、 R^2 に対応する PFPE 鎖の末端に位置するヒドロキシメチル基 ($-CH_2OH$) に対し、連結基 R^3 に相当する部分構造を有する (擬) ハロゲン化エポキシ化合物を反応させる。第2製造方法では、第三中間体化合物と (擬) ハロゲン化エポキシ化合物との反応比率は、約 2 : 1 (モル比) であることが好ましい。

第四反応において使用する (擬) ハロゲン化エポキシ化合物としては、第1製造方法の第四反応において使用できるものと同様のものを用いることができる。

[0153] 以上の工程を行うことにより、式 (1) 中の z が 1 であって、 R^1 と R^4 とが同じであって、 R^2 で示される 2 つの PFPE 鎖が同じであり、 R^3 である式 (4) 中の h および i が 1 である含フッ素エーテル化合物が得られる。

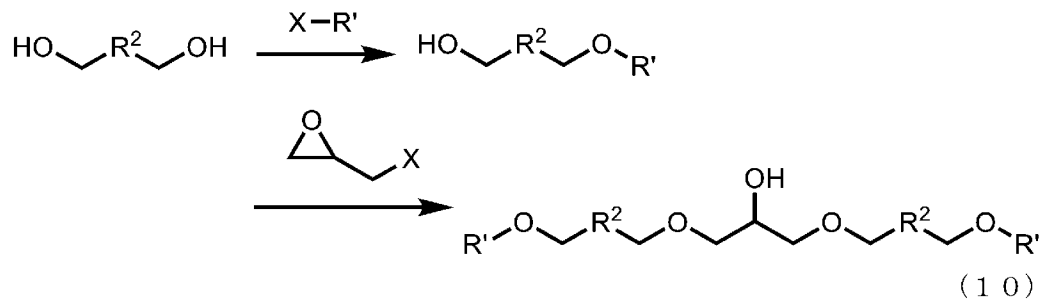
[0154] 上述した第2製造方法の第三反応で用いる、 $R^1 (=R^4)$ の $-(CH_2)_x-CH(R^5)R^6$ に相当する部分構造を含むアルコール化合物中に含まれる極性基のうち、第三反応において第二中間体化合物との結合に関与しない極性基は、適切な保護基により保護してから第三反応において使用してもよい。

。その場合、当該極性基の保護基は、第三反応後、もしくは第四反応後に、適切な条件で脱保護することが出来る。

[0155] <第3製造方法>

式(1)中のzが1であって、R¹とR⁴とが同じであって、R²で示される2つのPFPE鎖が同じであり、R³である式(4)中のhおよびiが1である含フッ素エーテル化合物を製造する場合、以下の式(10)で表される方法を用いてもよい。

[0156] [化17]



(式(10)中、R²は、式(1)中のR²と同じである。Xは(擬)ハロゲン基を表す。R'は式(1)におけるR¹(=R⁴)の-(CH₂)_x-CH(R⁵)R⁶に相当する部分構造を有する有機基を示す。)

[0157] (第一反応)

式(1)におけるR²に対応するPFPE鎖の両末端に、ヒドロキシメチル基(-CH₂OH)を有するフッ素系化合物を準備する。フッ素系化合物の片末端のヒドロキシメチル基に対し、R¹(=R⁴)の-(CH₂)_x-CH(R⁵)R⁶に相当する部分構造を含む(擬)ハロゲン化アルキル化合物(X-R')を反応させて、末端基部位を連結させる。このことにより、R²に対応するPFPE鎖の片末端に、R¹(=R⁴)の-(CH₂)_x-CH(R⁵)R⁶に相当する末端基を有する第一中間体化合物を製造する。R¹(=R⁴)の-(CH₂)_x-CH(R⁵)R⁶に相当する部分構造を含む(擬)ハロゲン化アルキル化合物は、公知の方法により製造してもよく、市販品を使用してもよい。

[0158] (第二反応)

次に、第一中間体化合物に含まれる、R²に対応するPFPE鎖の末端に位

置するヒドロキシメチル基 ($-\text{CH}_2\text{OH}$) に対し、連結基 R^3 に相当する部分構造を有する (擬) ハロゲン化エポキシ化合物を反応させる。第3製造方法において、第一中間体化合物と (擬) ハロゲン化エポキシ化合物との反応比率は、約 2 : 1 (モル比) であることが好ましい。

第二反応において使用する (擬) ハロゲン化エポキシ化合物としては、第1製造方法の第四反応において使用できるものと同様のものを用いることができる。

[0159] 以上の工程を行うことにより、式 (1) 中の z が 1 であって、 R^1 と R^4 とが同じであって、 R^2 で示される 2 つの P F P E 鎖が同じであり、 R^3 である式 (4) 中の h および i が 1 である含フッ素エーテル化合物が得られる。

[0160] 上述した第3製造方法の第一反応で用いる、 R^1 ($=\text{R}^4$) の $-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}(\text{R}^5)\text{R}^6$ に相当する部分構造を含む (擬) ハロゲン化アルキル化合物中に含まれる極性基のうち、第一反応においてフッ素系化合物との結合に関与しない極性基は、適切な保護基により保護してから第一反応において使用してもよい。その場合、当該極性基の保護基は、第一反応後、もしくは第二反応後に、適切な条件で脱保護することが出来る。

[0161] 上述した第1製造方法の第四反応、第2製造方法の第四反応、第3製造方法の第二反応では、(擬) ハロゲン化エポキシ化合物として、式 (4) で示される基 ($-\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_i\text{O}-$) における h および i が 1 であるものに対応する (擬) ハロゲン化エポキシ化合物を用いる場合を例に挙げて説明したが、式 (4) で示される基の h および / または i が 2 または 3 であるものに対応する (擬) ハロゲン化エポキシ化合物または (擬) ハロゲン化アルキル化合物を用いてもよい。式 (4) で示される基の h および / または i が 2 または 3 であるものに対応する (擬) ハロゲン化エポキシ化合物または (擬) ハロゲン化アルキル化合物は、公知の方法により製造できる。

[0162] <第4製造方法>

式 (1) における z が 1 であって、 R^1 と R^4 で示される末端基、または R^2

で示される2つのPFPE鎖のうち、いずれか1つ以上が異なる含フッ素エーテル化合物を製造する場合、以下に示す製造方法を用いることができる。

[0163] (第一反応)

前述の第1製造方法から第3製造方法で示した方法と同様にして、R¹側のR²に対応するPFPE鎖の片末端に、R¹に相当する末端基を有する第一中間体化合物を製造する。

[0164] (第二反応)

次に、第一中間体化合物に含まれる、R¹側のR²に対応するPFPE鎖の末端に位置するヒドロキシメチル基(-CH₂OH)に対し、連結基R³に相当する部分構造を有する(擬)ハロゲン化エポキシ化合物を反応させる。第4製造方法では、第一中間体化合物と(擬)ハロゲン化エポキシ化合物との反応比率は、約1:1(モル比)であることが好ましい。このことにより、R¹側のR²に対応するPFPE鎖の一方の末端に、R¹に相当する末端基を有し、他方の末端に、連結基R³に相当する部分構造を有するエポキシ基を有する第二中間体化合物を製造する。(擬)ハロゲン化エポキシ化合物としては、上述した第1製造方法の第四反応において使用できるものと同様のものなどを用いることができる。

[0165] (第三反応)

次に、前述の第一中間体化合物と同様にして、R⁴側のR²に対応するPFPE鎖の片末端に、R⁴に相当する末端基を有する第三中間体化合物を製造する。

第4製造方法において、R⁴が式(2)で表される分岐型末端基でない含フッ素エーテル化合物を製造する場合、R⁴に相当する末端基を有する第三中間体化合物は、例えば、以下に示す方法により製造できる。すなわち、式(1)におけるR²に対応するPFPE鎖の両末端に、ヒドロキシメチル基(-CH₂OH)を有するフッ素系化合物を準備し、片末端のヒドロキシメチル基に対し、公知の方法により、式(6-1)~(6-3)で示されるいずれかの基に対応する構造を含む化合物を反応させる方法などを用いることができる。

。

[0166] (第四反応)

その後、第二中間体化合物と第三中間体化合物とを反応させることにより、式(1)における z が1であって、 R^1 と R^4 で示される末端基、または R^2 で示される2つのPFPE鎖のうち、いずれか1つ以上が異なる含フッ素エーテル化合物を製造できる。

[0167] 上述した第4製造方法の第一反応により製造される第一中間体化合物、および第三反応により製造される第三中間体化合物において、末端基 R^1 および/または末端基 R^4 に含まれる極性基は、適切な保護基により保護されていてもよい。その場合、当該極性基の保護基は、第二反応後、もしくは第四反応後に、適切な条件で脱保護することが出来る。

[0168] 上述した第4製造方法では、第一反応、第二反応、第三反応の順に行ったが、第三反応を行う順番は、第一反応の前でもよいし、第一反応と第二反応との間でもよく、特に限定されない。

また、上述した第4製造方法では、第二反応において、第一反応において得られた第一中間体化合物を用いたが、第一中間体化合物に代えて、第三反応において得られた第三中間体化合物を用いても良い。この場合、第四反応において、第三中間体化合物に代えて第一中間体化合物を用いる。

[0169] <第5製造方法>

式(1)における z が2であり、 R^2 で示される3つのPFPE鎖が同じで、2つの連結基 R^3 が同じであり、 R^1 と R^4 で示される末端基が同じである含フッ素エーテル化合物を製造する場合、若しくは、式(1)における z が2であり、 R^2 で示される3つのPFPE鎖のうち中心の R^2 のみが異なり、2つの連結基 R^3 が同じであり、 R^1 と R^4 で示される末端基が同じである含フッ素エーテル化合物を製造する場合、以下に示す製造方法を用いることができる。

[0170] (第一反応)

前記の第1製造方法から第4製造方法で示した方法と同様にして、 R^1 側の

R^2 (= R^4 側の R^2) に対応する P F P E 鎖の片末端に、 R^1 (= R^4) に相当する末端基を有する第一中間体化合物を製造する。

[0171] (第二反応)

式 (1) における分子中央の R^2 に対応する P F P E 鎖の両末端に、それぞれヒドロキシメチル基 ($-CH_2OH$) が配置されたフッ素系化合物を用意する。次いで、前記フッ素系化合物の両末端に配置されたヒドロキシメチル基の水酸基と、連結基 R^3 に相当する部分構造を有する (擬) ハロゲン化エポキシ化合物を反応させる。

[0172] 第5製造方法では、前記フッ素系化合物と (擬) ハロゲン化エポキシ化合物との反応比率は、約 1 : 2 (モル比) であることが好ましい。このことにより、式 (1) における分子中央の R^2 に対応する P F P E 鎖の両末端に、連結基 R^3 に相当する部分構造を有するエポキシ基が結合した第二中間体化合物を製造する。(擬) ハロゲン化エポキシ化合物としては、上述した第1製造方法の第四反応において使用できるものと同様のものなどを用いることができる。

[0173] (第三反応)

最後に、前記の第一中間体化合物と第二中間体化合物とを混合して反応させる。第5製造方法では、第一中間体化合物と第二中間体化合物との反応比率は、約 2 : 1 (モル比) であることが好ましい。

[0174] 以上の工程を行うことにより、式 (1) における z が 2 であり、 R^2 で示される 3 つの P F P E 鎖が同じで、2 つの連結基 R^3 が同じであり、 R^1 と R^4 で示される末端基が同じである含フッ素エーテル化合物、若しくは、式 (1) における z が 2 であり、 R^2 で示される 3 つの P F P E 鎖のうち中心の R^2 のみが異なり、2 つの連結基 R^3 が同じであり、 R^1 と R^4 で示される末端基が同じである含フッ素エーテル化合物を製造できる。

[0175] 上述した第5製造方法の第一反応により製造される第一中間体化合物において、末端基 R^1 (= R^4) に含まれる極性基は、適切な保護基により保護されていてもよい。その場合、当該極性基の保護基は、第一反応後、もしくは

第三反応後に、適切な条件で脱保護することが出来る。

上述した第5製造方法では、第一反応の後に第二反応を行ったが、第二反応の後に第一反応を行っても良い。

[0176] <第6製造方法>

式(1)における z が2であって、2つの連結基 R^3 が同じであり、 R^1 と R^4 で示される末端基、3つのPFPE鎖のうち、いずれか1つ以上が異なる含フッ素エーテル化合物を製造する場合、以下に示す製造方法を用いることができる。

[0177] (第一反応)

前述の第5製造方法の第二反応において第二中間体化合物を製造する場合と同様にして、式(1)における分子中央の R^2 に対応するPFPE鎖の両末端に、連結基 R^3 に相当する部分構造を有するエポキシ基を持つ第一中間体化合物を製造する。

[0178] (第二反応、第三反応)

前記の第1製造方法から第5製造方法で示した方法と同様にして、 R^1 側の R^2 に対応するPFPE鎖の片末端に R^1 に相当する末端基を有する第二中間体化合物、および R^4 側の R^2 に対応するPFPE鎖の片末端に R^4 に相当する末端基を有する第三中間体化合物を製造する。

[0179] (第四反応、第五反応)

第一反応により得られた第一中間体化合物に対し、第二中間体化合物を反応させる第四反応と、第四反応により得られた第四中間体化合物に対し、第三中間体化合物を反応させる第五反応とを順次行う。

[0180] 以上の工程を行うことにより、式(1)における z が2であって、2つの連結基 R^3 が同じであり、 R^1 と R^4 で示される末端基、3つのPFPE鎖のうち、いずれか1つ以上が異なる含フッ素エーテル化合物を製造できる。

[0181] 上述した第6製造方法の第二反応および第三反応により製造される第二中間体化合物および第三中間体化合物において、末端基 R^1 および/または R^4 に含まれる極性基は、適切な保護基により保護されていてもよい。その場合

、当該極性基の保護基は、第二反応後～第五反応後のいずれかの段階において、適切な条件で脱保護することが出来る。

[0182] 上述した第6製造方法では、第一反応、第二反応、第三反応の順に行ったが、第一反応を行う順番は、第二反応と第三反応との間でもよいし、第三反応の後でもよく、特に限定されない。

また、上述した第6製造方法では、第四反応において第二中間体化合物を用い、第五反応において第三中間体化合物を用いたが、第四反応において第三中間体化合物を用い、第五反応において第二中間体化合物を用いても良い。

[0183] 前述の第1製造方法から第6製造方法において用いられる、(擬)ハロゲン化アルキル化合物、および(擬)ハロゲン化エポキシ化合物中に含まれる、(擬)ハロゲン基(X)としては、例えば、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、p-トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、パーフルオロアルキルスルホニルオキシ基、ニトロベンゼンスルホニルオキシ基から選ばれる少なくとも1種などを用いることができる。

[0184] [磁気記録媒体用潤滑剤]

本実施形態の磁気記録媒体用潤滑剤は、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物を含む。

本実施形態の潤滑剤は、上記式(1)で表される含フッ素エーテル化合物を含むことによる特性を損なわない範囲内であれば、潤滑剤の材料として使用されている公知の材料を、必要に応じて混合して用いることができる。

[0185] 公知の材料の具体例としては、例えば、FOMBLIN(登録商標) ZDIAC、FOMBLIN ZDEAL、FOMBLIN AM-2001(以上、Solvay Solexis社製)、Moresco A20H(Moresco社製)などが挙げられる。本実施形態の潤滑剤と混合して用いる公知の材料は、数平均分子量が500~10000であることが好ましい。

[0186] 本実施形態の潤滑剤が、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物の他の材料を含む場合、本実施形態の潤滑剤中の式(1)で表される含フッ素エーテル化合物の含有量は、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましい。式(1)で表される含フッ素エーテル化合物の含有量は、80質量%以上であってもよいし、90質量%以上であってもよい。

[0187] 本実施形態の潤滑剤は、上記式(1)で表される含フッ素エーテル化合物を含むため、保護層との密着性に優れ、厚みを薄くしても、高い被覆率で保護層の表面を被覆でき、被覆性の良好な潤滑層を形成できる。したがって、本実施形態の潤滑剤によれば、厚みを薄くしても、優れた耐摩耗性および平滑性を有する潤滑層を形成できる。

[0188] [磁気記録媒体]

本実施形態の磁気記録媒体は、基板上に、少なくとも磁性層と、保護層と、潤滑層とが順次設けられたものである。

本実施形態の磁気記録媒体では、基板と磁性層との間に、必要に応じて1層または2層以上の下地層を設けることができる。また、下地層と基板との間に、付着層および／または軟磁性層を設けることもできる。

[0189] 図1は、本発明の磁気記録媒体の一実施形態を示した概略断面図である。

本実施形態の磁気記録媒体10は、基板11上に、付着層12と、軟磁性層13と、第1下地層14と、第2下地層15と、磁性層16と、保護層17と、潤滑層18とが順次設けられた構造を成している。

[0190] 「基板」

基板11としては、例えば、AlもしくはAl合金などの金属または合金材料からなる基体上に、NiPまたはNiP合金からなる膜が形成された非磁性基板等を用いることができる。

また、基板11としては、ガラス、セラミックス、シリコン、シリコンカーバイド、カーボン、樹脂などの非金属材料からなる非磁性基板を用いてもよいし、これらの非金属材料からなる基体上にNiPまたはNiP合金の膜

を形成した非磁性基板を用いてもよい。

[0191] 「付着層」

付着層 1 2 は、基板 1 1 と、付着層 1 2 上に設けられる軟磁性層 1 3 とを接して配置した場合に生じる、基板 1 1 の腐食の進行を防止する。

付着層 1 2 の材料は、例えば、Cr、Cr合金、Ti、Ti合金、CrTi、NiAl、AlRu合金等から適宜選択できる。付着層 1 2 は、例えば、スパッタリング法により形成できる。

[0192] 「軟磁性層」

軟磁性層 1 3 は、第 1 軟磁性膜と、Ru膜からなる中間層と、第 2 軟磁性膜とが順に積層された構造を有していることが好ましい。すなわち、軟磁性層 1 3 は、2 層の軟磁性膜の間に Ru膜からなる中間層を挟み込むことによって、中間層の上下の軟磁性膜がアンチ・フェロ・カップリング (AFC) 結合した構造を有していることが好ましい。

[0193] 第 1 軟磁性膜および第 2 軟磁性膜の材料としては、CoZrTa合金、CoFe合金などが挙げられる。

第 1 軟磁性膜および第 2 軟磁性膜に使用されるCoFe合金には、Zr、Ta、Nbの何れかを添加することが好ましい。これにより、第 1 軟磁性膜および第 2 軟磁性膜の非晶質化が促進される。その結果、第 1 下地層 (シード層) の配向性を向上させることが可能になるとともに、磁気ヘッドの浮上量を低減することが可能となる。

軟磁性層 1 3 は、例えば、スパッタリング法により形成できる。

[0194] 「第 1 下地層」

第 1 下地層 1 4 は、その上に設けられる第 2 下地層 1 5 および磁性層 1 6 の配向および結晶サイズを制御する層である。

第 1 下地層 1 4 としては、例えば、Cr層、Ta層、Ru層、あるいはCrMo合金層、CoW合金層、CrW合金層、CrV合金層、CrTi合金層などからなるものが挙げられる。

第 1 下地層 1 4 は、例えば、スパッタリング法により形成できる。

[0195] 「第2下地層」

第2下地層15は、磁性層16の配向が良好になるように制御する層である。第2下地層15は、RuまたはRu合金からなる層であることが好ましい。

第2下地層15は、1層からなる層であってもよいし、複数層から構成されていてもよい。第2下地層15が複数層からなる場合、全ての層が同じ材料から構成されていてもよいし、少なくとも一層が異なる材料から構成されていてもよい。

第2下地層15は、例えば、スパッタリング法により形成できる。

[0196] 「磁性層」

磁性層16は、磁化容易軸が基板面に対して垂直または水平方向を向いた磁性膜からなる。磁性層16は、CoとPtとを含む層である。磁性層16は、SNR特性を改善するために、酸化物、Cr、B、Cu、Ta、Zr等を含む層であってもよい。

磁性層16に含有される酸化物としては、SiO₂、SiO、Cr₂O₃、CoO、Ta₂O₃、TiO₂等が挙げられる。

[0197] 磁性層16は、1層から構成されていてもよいし、組成の異なる材料からなる複数の磁性層から構成されていてもよい。

例えば、磁性層16が、下から順に積層された第1磁性層と第2磁性層と第3磁性層の3層からなる場合、第1磁性層は、Co、Cr、Ptを含み、さらに酸化物を含んだ材料からなるグラニューラ構造であることが好ましい。第1磁性層に含有される酸化物としては、例えば、Cr、Si、Ta、Al、Ti、Mg、Co等の酸化物を用いることが好ましい。その中でも、特に、TiO₂、Cr₂O₃、SiO₂等を好適に用いることができる。また、第1磁性層は、酸化物を2種類以上添加した複合酸化物からなることが好ましい。その中でも、特に、Cr₂O₃-SiO₂、Cr₂O₃-TiO₂、SiO₂-TiO₂等を好適に用いることができる。第1磁性層は、Co、Cr、Pt、酸化物の他に、B、Ta、Mo、Cu、Nd、W、Nb、Sm、Tb、R

u、Reの中から選ばれる1種類以上の元素を含むことができる。

[0198] 第2磁性層には、第1磁性層と同様の材料を用いることができる。第2磁性層は、グラニューラ構造であることが好ましい。

第3磁性層は、Co、Cr、Ptを含み、酸化物を含まない材料からなる非グラニューラ構造であることが好ましい。第3磁性層は、Co、Cr、Ptの他に、B、Ta、Mo、Cu、Nd、W、Nb、Sm、Tb、Ru、Re、Mnの中から選ばれる1種類以上の元素を含むことができる。

[0199] 磁性層16が複数の磁性層で形成されている場合、隣接する磁性層の間には、非磁性層を設けることが好ましい。磁性層16が、第1磁性層と第2磁性層と第3磁性層の3層からなる場合、第1磁性層と第2磁性層との間と、第2磁性層と第3磁性層との間に、非磁性層を設けることが好ましい。

[0200] 磁性層16の隣接する磁性層間に設けられる非磁性層は、例えば、Ru、Ru合金、CoCr合金、CoCrX1合金（X1は、Pt、Ta、Zr、Re、Ru、Cu、Nb、Ni、Mn、Ge、Si、O、N、W、Mo、Ti、V、Bの中から選ばれる1種または2種以上の元素を表す。）等を好適に用いることができる。

[0201] 磁性層16の隣接する磁性層間に設けられる非磁性層には、酸化物、金属窒化物、または金属炭化物を含んだ合金材料を使用することが好ましい。具体的には、酸化物として、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MgO 、 Y_2O_3 、 TiO_2 等を用いることができる。金属窒化物として、例えば、 AlN 、 Si_3N_4 、 TaN 、 CrN 等を用いることができる。金属炭化物として、例えば、 TaC 、 BC 、 SiC 等を用いることができる。

非磁性層は、例えば、スパッタリング法により形成できる。

[0202] 磁性層16は、より高い記録密度を実現するために、磁化容易軸が基板面に対して垂直方向を向いた垂直磁気記録の磁性層であることが好ましい。磁性層16は、面内磁気記録の磁性層であってもよい。

磁性層16は、蒸着法、イオンビームスパッタ法、マグネトロンスパッタ法等、従来の公知のいかなる方法によって形成してもよい。磁性層16は、

通常、スパッタリング法により形成される。

[0203] 「保護層」

保護層 17 は、磁性層 16 を保護する。保護層 17 は、一層から構成されていてもよいし、複数層から構成されていてもよい。保護層 17 の材料としては、炭素、窒素を含む炭素、炭化ケイ素などが挙げられる。保護層 17 としては、炭素系保護層を好ましく用いることができ、特にアモルファス炭素保護層が好ましい。保護層 17 が炭素系保護層であると、潤滑層 18 中の含フッ素エーテル化合物に含まれる極性基との相互作用が一層高まるため、好ましい。

[0204] 炭素系保護層と潤滑層 18 との付着力は、炭素系保護層を水素化炭素および／または窒素化炭素とし、炭素系保護層中の水素含有量および／または窒素含有量を調節することにより制御可能である。炭素系保護層中の水素含有量は、水素前方散乱法（HFS）で測定したときに 3 原子%～20 原子%であることが好ましい。また、炭素系保護層中の窒素含有量は、X線光電子分光分析法（XPS）で測定したときに、4 原子%～15 原子%であることが好ましい。

[0205] 炭素系保護層に含まれる水素および／または窒素は、炭素系保護層全体に均一に含有される必要はない。炭素系保護層は、例えば、保護層 17 の潤滑層 18 側に窒素を含有させ、保護層 17 の磁性層 16 側に水素を含有させた組成傾斜層とすることが好適である。この場合、磁性層 16 および潤滑層 18 と、炭素系保護層との付着力が、より一層向上する。

[0206] 保護層 17 の膜厚は、1 nm～7 nmであることが好ましい。保護層 17 の膜厚が 1 nm以上であると、保護層 17 としての性能が十分に得られる。保護層 17 の膜厚が 7 nm以下であると、保護層 17 の薄膜化の観点から好ましい。

[0207] 保護層 17 の成膜方法としては、炭素を含むターゲット材を用いるスパッタ法、エチレンやトルエン等の炭化水素原料を用いる CVD（化学蒸着法）法、IBD（イオンビーム蒸着）法等を用いることができる。

保護層 17 として炭素系保護層を形成する場合、例えば、DC マグネトロンスパッタリング法により成膜できる。特に、保護層 17 として炭素系保護層を形成する場合、プラズマ CVD 法により、アモルファス炭素保護層を成膜することが好ましい。プラズマ CVD 法により成膜したアモルファス炭素保護層は、表面が均一で、粗さが小さいものとなる。

[0208] 「潤滑層」

潤滑層 18 は、磁気記録媒体 10 の汚染を防止する。また、潤滑層 18 は、磁気記録媒体 10 上を摺動する磁気記録再生装置の磁気ヘッドの摩擦力を低減させて、磁気記録媒体 10 の耐久性を向上させる。

潤滑層 18 は、図 1 に示すように、保護層 17 上に接して形成されている。潤滑層 18 は、上述の含フッ素エーテル化合物を含む。

[0209] 潤滑層 18 は、潤滑層 18 の下に配置されている保護層 17 が、炭素系保護層である場合、特に、保護層 17 と高い結合力で結合される。その結果、潤滑層 18 の厚みが薄くても、高い被覆率で保護層 17 の表面が被覆された磁気記録媒体 10 が得られやすくなり、磁気記録媒体 10 の表面の汚染を効果的に防止できる。

[0210] 潤滑層 18 の平均膜厚は、 0.5 nm (5 \AA) \sim 2.0 nm (20 \AA) であることが好ましく、 0.5 nm (5 \AA) \sim 1.0 nm (10 \AA) であることがより好ましい。潤滑層 18 の平均膜厚が 0.5 nm 以上であると、潤滑層 18 がアイランド状または網目状とならずに均一の膜厚で形成される。このため、潤滑層 18 によって、保護層 17 の表面を高い被覆率で被覆できる。また、潤滑層 18 の平均膜厚を 2.0 nm 以下にすることで、潤滑層 18 を十分に薄膜化でき、磁気ヘッドの浮上量を十分小さくできる。

[0211] 保護層 17 の表面が潤滑層 18 によって十分に高い被覆率で被覆されていない場合、磁気記録媒体 10 の表面に吸着した環境物質が、潤滑層 18 の隙間を通り抜けて、潤滑層 18 の下層に侵入する。潤滑層 18 の下層に侵入した環境物質は、保護層 17 に吸着、結合し、汚染物質を生成する。そして、磁気記録再生の際に、この汚染物質（凝集成分）がスメアとして磁気ヘッド

に付着（転写）して、磁気ヘッドを破損したり、磁気記録再生装置の磁気記録再生特性を低下させたりする。

[0212] 汚染物質を生成させる環境物質としては、例えば、シロキサン化合物（環状シロキサン、直鎖シロキサン）、イオン性不純物、オクタコサン等の比較的分子量の高い炭化水素、フタル酸ジオクチル等の可塑剤等が挙げられる。イオン性不純物に含まれる金属イオンとしては、例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン等を挙げることができる。イオン性不純物に含まれる無機イオンとしては、例えば、塩素イオン、臭素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオン等を挙げることができる。イオン性不純物に含まれる有機物イオンとしては、例えば、シュウ酸イオン、蟻酸イオン等を挙げることができる。

[0213] 「潤滑層の形成方法」

潤滑層 18 を形成する方法としては、例えば、基板 11 上に保護層 17 までの各層が形成された製造途中の磁気記録媒体を用意し、保護層 17 上に潤滑層形成用溶液を塗布し、乾燥させる方法が挙げられる。

[0214] 潤滑層形成用溶液は、上述の実施形態の磁気記録媒体用潤滑剤を必要に応じて、溶媒に分散溶解させ、塗布方法に適した粘度および濃度とすることにより得られる。

潤滑層形成用溶液に用いられる溶媒としては、例えば、バートレル（登録商標）XF（商品名、三井デュポンフロロケミカル社製）、および／またはアサヒクリン（登録商標）AE-3000（商品名、AGC社製）等のフッ素系溶媒等が挙げられる。

[0215] 潤滑層形成用溶液の塗布方法は、特に限定されないが、例えば、スピコート法、スプレー法、ペーパーコート法、ディップ法等が挙げられる。

ディップ法を用いる場合、例えば、以下に示す方法を用いることができる。まず、ディップコート装置の浸漬槽に入れられた潤滑層形成用溶液中に、保護層 17 までの各層が形成された基板 11 を浸漬する。次いで、浸漬槽から基板 11 を所定の速度で引き上げる。このことにより、潤滑層形成用溶液

を基板 11 の保護層 17 上の表面に塗布する。

ディップ法を用いることで、潤滑層形成用溶液を保護層 17 の表面に均一に塗布することができ、保護層 17 上に均一な膜厚で潤滑層 18 を形成できる。

[0216] 本実施形態においては、潤滑層 18 を形成した基板 11 に熱処理を施すことが好ましい。熱処理を施すことにより、潤滑層 18 と保護層 17 との密着性が向上し、潤滑層 18 と保護層 17 との付着力が向上する。

熱処理温度は、100～180℃とすることが好ましい。熱処理温度が100℃以上であると、潤滑層 18 と保護層 17 との密着性を向上させる効果が十分に得られる。また、熱処理温度を180℃以下にすることで、潤滑層 18 の熱分解を防止できる。熱処理時間は、10～120分とすることが好ましい。

[0217] 本実施形態の磁気記録媒体 10 は、基板 11 上に、少なくとも磁性層 16 と、保護層 17 と、潤滑層 18 とが順次設けられたものである。本実施形態の磁気記録媒体 10 では、保護層 17 上に接して上述の含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層 18 が形成されている。この潤滑層 18 は、保護層 17 との密着性に優れ、厚みが薄くても、高い被覆率で保護層 17 の表面を被覆でき、優れた耐摩耗性および平滑性を有する。したがって、本実施形態の磁気記録媒体 10 では、磁気ヘッドを安定して浮上させることができ、長期信頼性および耐久性が良好である。

実施例

[0218] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は、以下の実施例のみに限定されない。

[0219] [実施例 1]

以下に示す方法により、上記式 (1A) で表される化合物を得た。

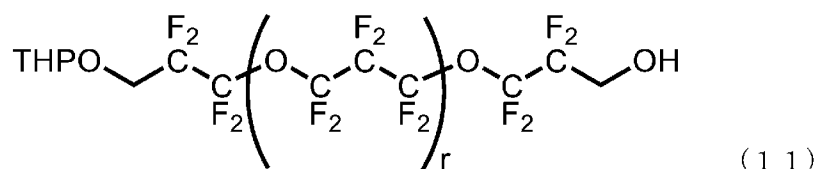
(第一中間体化合物 (1A-1) の製造工程)

窒素ガス雰囲気下で300mLナスフラスコに、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$)_r $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す r は

3. 8である。)で表される化合物(数平均分子量909、分子量分布1.1)20gと、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン1.95gと、フッ素系溶剤であるアサヒクリン(登録商標)AE-3000(AGC株式会社製)とジクロロメタンとの混合溶液(体積比1:1)44mLとを仕込み、0℃で均一になるまで攪拌し、混合液とした。この混合液にp-トルエンスルホン酸一水和物を0.084g加え、0℃で30分間攪拌した後、室温で2時間攪拌して反応させた。

[0220] 反応後に得られた反応生成物を0℃に冷却し、飽和重曹水50mLを加え、反応を停止させた。得られた反応液を分液漏斗に移し、酢酸エチル100mLで3回抽出した。有機層を食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって脱水した。乾燥剤を濾別した後、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、第一中間体化合物(1A-1)として下記式(11)で示される化合物を10.8g得た。

[0221] [化18]



(式(11)中、THPはテトラヒドロピラニル基を表し、平均重合度を示すrは3.8を表す。)

[0222] (第二中間体化合物(1A-2)の製造工程)

窒素ガス雰囲気下で100mLナスフラスコに、第一中間体化合物(1A-1)である式(11)で表される化合物10.0g(数平均分子量993、10.1mmol)と、エポキシ化合物である下記式(12)で表される化合物(A-1)1.9g(分子量158、12.1mmol)と、t-ブタノール20mLとを仕込み、室温で攪拌し、混合液とした。この混合液にカリウムtert-ブトキシド0.2g(分子量112、2.0mmol)を加え、70℃で5時間攪拌して反応させた。

[0223]

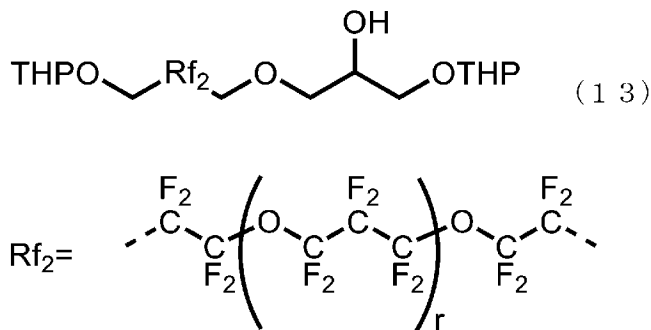
[化19]



(式(12)中、THPはテトラヒドロピラニル基を表す。)

[0224] 反応後に得られた反応生成物を25℃に冷却し、水100mLが入った分液漏斗へ移し、酢酸エチル100mLで3回抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸ナトリウムによって脱水した。乾燥剤を濾別した後、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、第二中間体化合物(1A-2)として下記式(13)で示される化合物を10.0g得た。

[0225] [化20]



(式(13)中、THPはテトラヒドロピラニル基を表し、Rf₂は上記式で表され、Rf₂中の平均重合度を示すrは3.8を表す。)

[0226] (第三中間体化合物(1A-3)の製造工程)

窒素ガス雰囲気下、100mLナスフラスコに、第二中間体化合物(1A-2)である式(13)で表される化合物10.0g(数平均分子量1151、8.7mmol)と、(擬)ハロゲン化アルキル化合物である下記式(14)で表される化合物(A-2)2.7g(分子量209、13.0mmol)と、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)29mLとを仕込み、0℃で均一になるまで攪拌した。この均一の液にさらに水素化ナトリウム0.70g(分子量24、17.4mmol)を加え、40℃で10時間攪拌して反応させた。

[0227]

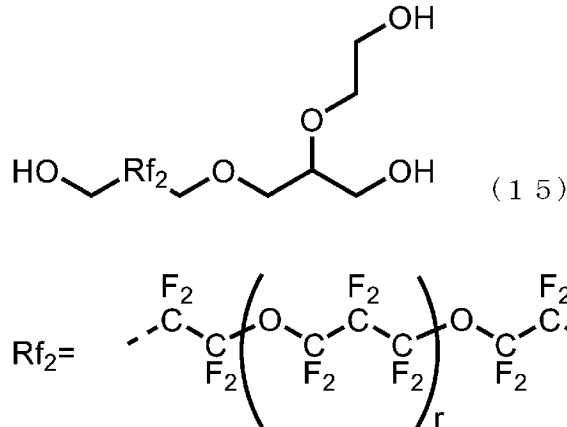
[化21]



(式(14)中、THPはテトラヒドロピラニル基を表す。)

[0228] 反応後に得られた反応液を室温に戻し、10%の塩化水素・メタノール溶液(塩化水素-メタノール試薬(5-10%)東京化成工業株式会社製)23gを加え、室温で2時間攪拌した。反応液を食塩水100mLが入った分液漏斗に少しずつ移し、酢酸エチル200mLで3回抽出した。有機層を食塩水100mL、飽和重曹水100mL、食塩水100mLの順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによる脱水を行った。乾燥剤を濾別した後、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。以上の工程を行うことにより、第三中間体化合物(1A-3)として、下記式(15)で示される化合物を6.5g得た。

[0229] [化22]



(式(15)中、Rf₂は上記式で表され、Rf₂中の平均重合度を示すrは3.8を表す。)

[0230] (化合物(1A)の製造工程)

窒素ガス雰囲気下で100mLナスフラスコに、第三中間体化合物(1A-3)である式(15)で表される化合物6.5g(数平均分子量1155、5.6mmol)と、(擬)ハロゲン化エポキシ化合物であるエピブロモヒドリン0.39g(分子量137、2.8mmol)と、N,N-ジメチ

ルホルムアミド (DMF) 11 mL とを仕込み、室温で攪拌し、混合液とした。この混合液に炭酸セシウム 2.7 g (分子量 325、8.4 mmol) を加え、70°C で 8 時間攪拌して反応させた。

[0231] 反応後に得られた反応生成物を 25°C に冷却し、水 100 mL が入った分液漏斗へ移し、酢酸エチル 100 mL で 3 回抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸ナトリウムによって脱水した。乾燥剤を濾別した後、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 (1A) (式 (1A) 中の 2 つの Rf₂ において、平均重合度を示す r は 3.8 である。) を 4.5 g (数平均分子量 2110) 得た。

[0232] 得られた化合物 (1A) の ¹H-NMR および ¹⁹F-NMR 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

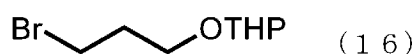
¹H-NMR (CD₃COCD₃) : δ [ppm] 3.39–4.35 (36H)

¹⁹F-NMR (CD₃COCD₃) : δ [ppm] -84.0 ~ -83.0 (30.4F)、-86.4 (8F)、-124.3 (8F)、-130.0 ~ -129.0 (15.2F)

[0233] [実施例 2]

実施例 1 における第三中間体化合物 (1A-3) の製造工程において、式 (14) で表される化合物 (A-2) の代わりに、(擬)ハロゲン化アルキル化合物である下記式 (16) で表される化合物 (B-1) を 2.9 g (分子量 223、13.0 mmol) 用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を行い、化合物 (1B) (式 (1B) 中の 2 つの Rf₂ において、平均重合度を示す r は 3.8 である。) を 4.6 g (数平均分子量 2138) 得た。

[0234] [化23]



(式 (16) 中、THP はテトラヒドロピラニル基を表す。)

[0235] 得られた化合物 (1B) の ¹H-NMR および ¹⁹F-NMR 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

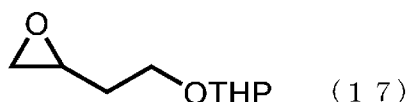
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.56–1.80 (4H)、
3.38–4.35 (36H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] –84.0～–83.1 (30.4F)、
–86.4 (8F)、–124.2 (8F)、–130.1～–129.0 (15.2F)

[0236] [実施例3]

実施例1における第二中間体化合物(1A-2)の製造工程において、上記式(12)で表される化合物(A-1)の代わりに、下記の方法により合成したエポキシ化合物である下記式(17)で表される化合物(C-1)を2.1g(分子量172、12.1mmol)用いたこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、化合物(1C)(式(1C)中の2つの Rf_2 において、平均重合度を示す r は3.8である。)を4.6g(数平均分子量2138)得た。

[0237] [化24]



(式(17)中、THPはテトラヒドロピラニル基を表す。)

[0238] 式(17)で表される化合物(C-1)は、3-ブテン-1-オールの水酸基を、3,4-ジヒドロ-2H-ピランを用いて保護し、得られた化合物の二重結合を酸化させることにより得た。

[0239] 得られた化合物(1C)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

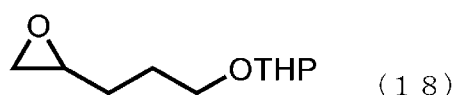
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.50–1.86 (4H)、
3.39–4.38 (36H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] –84.0～–82.9 (30.4F)、
–86.3 (8F)、–124.1 (8F)、–130.1～–129.0 (15.2F)

[0240] [実施例4]

実施例 1 における第二中間体化合物 (1A-2) の製造工程において、上記式 (12) で表される化合物 (A-1) の代わりに、下記の方法により合成したエポキシ化合物である下記式 (18) で表される化合物 (D-1) を 2.1 g (分子量 172、12.1 mmol) 用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、化合物 (1D) (式 (1D) 中の 2 つの R_{f2} において、平均重合度を示す r は 3.8 である。) を 4.4 g (数平均分子量 2166) 得た。

[0241] [化25]



(式 (18) 中、THP はテトラヒドロピラニル基を表す。)

[0242] 式 (18) で表される化合物 (D-1) は、4-ペンテン-1-オールの水酸基を、3,4-ジヒドロ-2H-ピランを用いて保護し、得られた化合物の二重結合を酸化させることにより得た。

[0243] 得られた化合物 (1D) の¹H-NMR および¹⁹F-NMR 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

¹H-NMR (CD₃COCD₃) : δ [ppm] 1.44-1.85 (8H)、3.35-4.45 (36H)

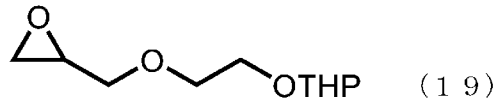
¹⁹F-NMR (CD₃COCD₃) : δ [ppm] -84.0~-83.1 (30.4F)、-86.4 (8F)、-124.1 (8F)、-130.0~-128.8 (15.2F)

[0244] [実施例 5]

実施例 1 における第二中間体化合物 (1A-2) の製造工程において、上記式 (12) で表される化合物 (A-1) の代わりに、下記の方法により合成したエポキシ化合物である下記式 (19) で表される化合物 (E-1) を 2.4 g (分子量 202、12.1 mmol) 用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、化合物 (1E) (式 (1E) 中の 2 つの R_{f2} において、平均重合度を示す r は 3.8 である。) を 4.5 g (数平均分子量 219

8) 得た。

[0245] [化26]



(式(19)中、THPはテトラヒドロピラニル基を表す。)

[0246] 式(19)で表される化合物(E-1)は、エチレングリコールモノアリルエーテルの水酸基を、3,4-ジヒドロ-2H-ピランを用いて保護し、得られた化合物の二重結合を酸化させることにより得た。

[0247] 得られた化合物(1E)の¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

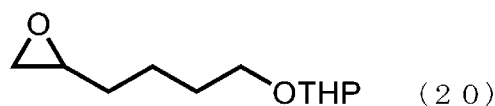
¹H-NMR (CD₃COCD₃) : δ [ppm] 3.30-4.52 (44H)

¹⁹F-NMR (CD₃COCD₃) : δ [ppm] -84.2~-83.0 (30.4F)、-86.5 (8F)、-124.0 (8F)、-130.0~-129.0 (15.2F)

[0248] [実施例6]

実施例1における第二中間体化合物(1A-2)の製造工程において、上記式(12)で表される化合物(A-1)の代わりに、下記の方法により合成したエポキシ化合物である下記式(20)で表される化合物(F-1)を2.4g(分子量200、12.1mmol)用いたこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、化合物(1F)(式(1F)中の2つのR_{f2}において、平均重合度を示すrは3.8である。)を4.5g(数平均分子量2194)得た。

[0249] [化27]



(式(20)中、THPはテトラヒドロピラニル基を表す。)

[0250] 式(20)で表される化合物(F-1)は、5-ヘキセン-1-オールの水酸基を、3,4-ジヒドロ-2H-ピランを用いて保護し、得られた化合物の二重結合を酸化させることにより得た。

[0251] 得られた化合物(1F)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.25-1.78 (12H)、3.40-4.38 (36H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] -84.0~-83.1 (30.4F)、-86.4 (8F)、-124.1 (8F)、-130.1~-129.0 (15.2F)

[0252] [実施例7]

実施例1における第一中間体化合物(1A-1)の製造工程において、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_r\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す r は3.8である。)の代わりに、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す p は4.0、平均重合度を示す q は4.0である。)で表される化合物(数平均分子量906、分子量分布1.1)20gを用いて第一中間体化合物(1G-1)を合成した。

[0253] その後、実施例1における第二中間体化合物(1A-2)の製造工程において、式(12)で表される化合物(A-1)の代わりに、エポキシ化合物である上記式(20)で表される化合物(F-1)2.4g(分子量200、12.1mmol)を用いたことと、第三中間体化合物(1A-3)の製造工程において、式(14)で表される化合物(A-2)の代わりに、(擬)ハロゲン化アルキル化合物である上記式(16)で表される化合物(B-1)2.8g(分子量223、12.6mmol)を用いたこと以外は、実施例1と同様な操作を行い、上記式(1G)(式(1G)中の2つの Rf_1 において、平均重合度を示す p は4.0、平均重合度を示す q は4.0である。)で表される化合物を4.3g(数平均分子量2217)得た。

[0254] 得られた化合物（1G）の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.37–1.85 (16H)、3.36–4.46 (26H)

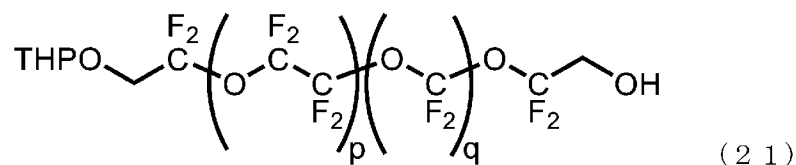
$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] –55.6 ~ –50.6 (16F)、–77.7 (4F)、–80.3 (4F)、–91.0 ~ –88.4 (32F)

[0255] [実施例8]

(第一中間体化合物（1H-1）の製造工程)

実施例7における第一中間体化合物（1G-1）の製造工程と同様の操作を行うことで、下記式（21）で表される第一中間体化合物（1H-1）を合成した。

[0256] [化28]



(式（21）中、THPはテトラヒドロピラニル基を表し、平均重合度を示すpは4.0、平均重合度を示すqは4.0である。)

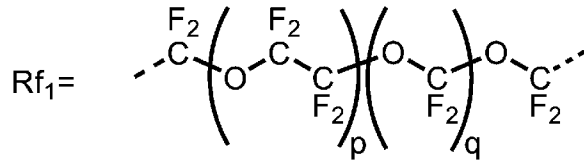
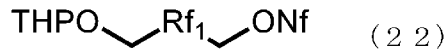
[0257] (第二中間体化合物（1H-2）の製造工程)

窒素ガス雰囲気下、100mLナスフラスコに、式（21）で表される第一中間体化合物（1H-1）10.0gと、ピリジン3.3g（分子量79、15.2mmol）と、ジクロロメタン10mLとを仕込み、0℃で均一になるまで攪拌し、混合液とした。この混合液に、ノナフルオロブタンホルニルフロリドを3.4g（分子量302、11.1mmol）加え、0℃で30分間攪拌した後、室温で2時間攪拌して反応させた。

[0258] 反応後に得られた反応生成物を25℃に冷却し、5%クエン酸水溶液で中和した。分液漏斗へ移し、ジクロロメタン100mLで3回抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸ナトリウムによって脱水した。乾燥剤を濾別した後、

濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、第二中間体化合物（1H-2）として下記式（22）で示される化合物を12.0g得た。

[0259] [化29]

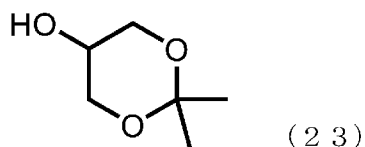


（式（22）中、THPはテトラヒドロピラニル基を表し、Nfはノナフルオロブタンシルホニル基を表す。Rf₁は上記式で表され、Rf₁中の平均重合度を示すpは4.0を表し、平均重合度を示すqは4.0を表す。）

[0260] （第三中間体化合物（1H-3）の製造工程）

窒素ガス雰囲気下、100mLナスフラスコに、第二中間体化合物（1H-2）である式（22）で表される化合物12.0g（数平均分子量1272、9.4mmol）と、アルコール化合物である下記式（23）で表される化合物（H-1）1.9g（分子量132、14.2mmol）と、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）19mLとを仕込み、0℃で均一になるまで攪拌した。この均一の液に、さらに水素化ナトリウム0.76g（分子量24、8.9mmol）を加え、40℃で10時間攪拌して反応させた。

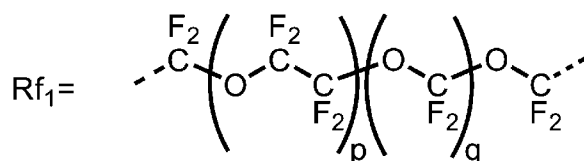
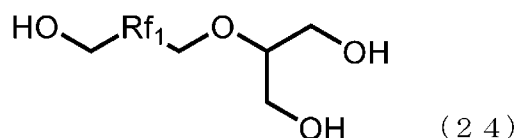
[0261] [化30]



[0262] 反応後に得られた反応液を室温に戻し、10%の塩化水素・メタノール溶液（塩化水素-メタノール試薬（5-10%）東京化成工業株式会社製）25gを加え、室温で2時間攪拌した。反応液を食塩水100mLが入った分

液漏斗に少しずつ移し、酢酸エチル 200 mL で 3 回抽出した。有機層を食塩水 100 mL、飽和重曹水 100 mL、食塩水 100 mL の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによる脱水を行った。乾燥剤を濾別した後、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。以上の工程を行うことにより、第三中間体化合物 (1H-3) として、下記式 (24) で示される化合物を 6.5 g 得た。

[0263] [化31]



(式 (24) 中、Rf₁ は上記式で表され、Rf₁ 中の平均重合度を示す p は 4.0 を表し、平均重合度を示す q は 4.0 を表す。)

[0264] (化合物 (1H) の製造工程)

窒素ガス雰囲気下で 100 mL ナスフラスコに、第三中間体化合物 (1H-3) である式 (24) で表される化合物 6.5 g (数平均分子量 1110、5.9 mmol) と、(擬)ハロゲン化エポキシ化合物であるエピブロモヒドリン 0.4 g (分子量 137、2.9 mmol) と、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 12 mL とを仕込み、室温で攪拌し、混合液とした。この混合液に炭酸セシウム 2.9 g (分子量 325、8.8 mmol) を加え、70°C で 8 時間攪拌して反応させた。

[0265] 反応後に得られた反応生成物を 25°C に冷却し、水 100 mL が入った分液漏斗へ移し、酢酸エチル 100 mL で 3 回抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸ナトリウムによって脱水した。乾燥剤を濾別した後、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 (1H) (式 (1H) 中の 2 つの Rf₁ において、平均重合度を示す p は 4.0、平均重

合度を示す q は 4.0 である。) を 4.5 g (数平均分子量 2016) 得た。

[0266] 得られた化合物 (1H) の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

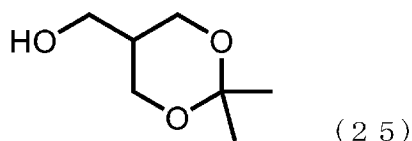
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 3.36–4.68 (28H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] -55.5~-50.6 (16F)、-77.8 (4F)、-80.2 (4F)、-91.0~-88.4 (32F)

[0267] [実施例9]

実施例8において、第一中間体化合物 (1H-1) の製造工程において、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す p は 4.0、平均重合度を示す q は 4.0 である。) の代わりに、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す p は 6.3、平均重合度を示す q は 0 である。) で表される化合物 (数平均分子量 909、分子量分布 1.1) 20g を用いたことと、第三中間体化合物 (1H-3) の製造工程において、上記式 (23) で表される化合物 (H-1) の代わりに、アルコール化合物である下記式 (25) で表される化合物 (I-1) 2.1g (分子量 146、14.1 mmol) を用いて第三中間体化合物 (I-3) を合成したこと以外は、実施例8と同様の操作を行い、化合物 (1I) (式 (1I) 中の 2つの Rf_1 において、平均重合度を示す p は 6.3、平均重合度を示す q は 0 である。) を 4.6g (数平均分子量 2050) 得た。

[0268] [化32]



[0269] 得られた化合物 (1I) の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以

下の結果により構造を同定した。

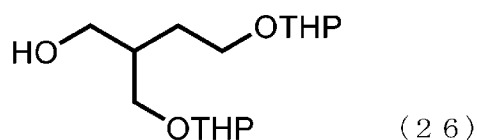
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.50–1.89 (2H)、
3.46–4.59 (30H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] –78.6 (4F)、–81.2 (4F)、–90.1~–88.4 (50.4F)

[0270] [実施例10]

実施例8における第一中間体化合物(1H-1)の製造工程において、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示すpは4.0、平均重合度を示すqは4.0である。)の代わりに、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_r\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示すrは3.8である。)で表される化合物(数平均分子量909、分子量分布1.1)20gを用いたことと、第三中間体化合物(1H-3)の製造工程において、上記式(23)で表される化合物(H-1)の代わりに、アルコール化合物である下記式(26)で表される化合物(J-1)4.1g(分子量288、14.1mmol)を用いて第三中間体化合物(1J-3)を合成したこと以外は、実施例8と同様の操作を行い、化合物(1J)(式(1J)中の2つの Rf_2 において、平均重合度を示すrは3.8である。)を4.8g(数平均分子量2078)得た。

[0271] [化33]



(式(26)中、THPはテトラヒドロピラニル基を表す。)

[0272] 式(26)で表される化合物(J-1)は、以下に示す方法により製造した。3-ヒドロキシプロパン酸エチルの水酸基を、3,4-ジヒドロ-2H-ピランを用いて保護し、得られた化合物のエステル基の α 位に対し、上記式(14)で表される(2-ブロモエトキシ)テトラヒドロ-2H-ピランを反応させて三置換炭素原子を構築した。その後、三置換炭素原子を有する

化合物のエステル基を還元した。このことにより式(26)で表される化合物(J-1)を得た。

[0273] 得られた化合物(1J)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

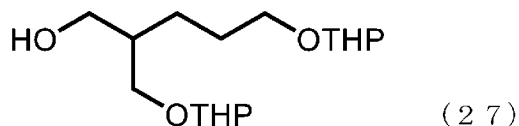
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.48–1.84 (6H)、3.51–4.50 (30H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] -84.0~-83.0 (30.4F)、-86.3 (8F)、-124.0 (8F)、-130.0~-128.8 (15.2F)

[0274] [実施例11]

実施例10における第三中間体化合物(1J-3)の製造工程において、上記式(26)で表される化合物(J-1)の代わりに、下記の方法により合成したアルコール化合物である下記式(27)で表される化合物(K-1)を4.3g(分子量302、14.2mmol)用いたこと以外は、実施例10と同様の操作を行い、化合物(1K)(式(1K)中の2つの Rf_2 において、平均重合度を示す r は3.8である。)を4.9g(数平均分子量2106)得た。

[0275] [化34]



(式(27)中、THPはテトラヒドロピラニル基を表す。)

[0276] 式(27)で表される化合物(K-1)は、以下に示す方法により製造した。3-ヒドロキシプロパン酸エチルの水酸基を、3,4-ジヒドロ-2H-ピランを用いて保護し、得られた化合物のエステル基の α 位に対し、上記式(16)で表される(3-ブロモプロポキシ)テトラヒドロ-2H-ピランを反応させて三置換炭素原子を構築した。その後、三置換炭素原子を有する化合物のエステル基を還元した。このことにより式(27)で表される化

合物 (K-1) を得た。

[0277] 得られた化合物 (1K) の¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

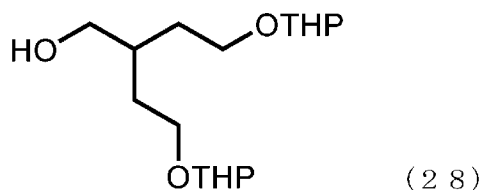
¹H-NMR (CD₃COCD₃) : δ [ppm] 1.36-1.80 (10H)、3.43-4.50 (30H)

¹⁹F-NMR (CD₃COCD₃) : δ [ppm] -84.3~-83.0 (30.4F)、-86.4 (8F)、-124.2 (8F)、-130.1~-128.8 (15.2F)

[0278] [実施例12]

実施例9における第三中間体化合物 (1I-3) の製造工程において、上記式 (25) で表される化合物 (I-1) の代わりに、下記の方法により合成したアルコール化合物である下記式 (28) で表される化合物 (L-1) を4.3g (分子量302、14.2mmol) 用いたこと以外は、実施例9と同様の操作を行い、化合物 (1L) (式 (1L) 中の2つのR_{f1}において、平均重合度を示すpは6.3、平均重合度を示すqは0である。) を4.8g (数平均分子量2106) 得た。

[0279] [化35]



(式 (28) 中、THPはテトラヒドロピラニル基を表す。)

[0280] 式 (28) で表される化合物 (L-1) は、以下に示す方法により製造した。4-ヒドロキシブタン酸エチルの水酸基を、3,4-ジヒドロ-2H-ピランを用いて保護し、得られた化合物のエステル基のα位に対し、上記式 (14) で表される (2-ブロモエトキシ) テトラヒドロ-2H-ピランを反応させて三置換炭素原子を構築した。その後、三置換炭素原子を有する化合物のエステル基を還元した。このことにより式 (28) で表される化合物 (

L-1)を得た。

[0281] 得られた化合物(1L)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

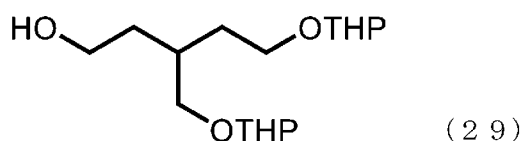
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.34-1.80 (10H)、3.40-4.52 (30H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] -78.6 (4F)、-81.0 (4F)、-90.1~-88.4 (50.4F)

[0282] [実施例13]

実施例8における第三中間体化合物(1H-3)の製造工程において、上記式(23)で表される化合物(H-1)の代わりに、下記の方法により合成したアルコール化合物である下記式(29)で表される化合物(M-1)を4.3g(分子量302、14.2mmol)用いたこと以外は、実施例8と同様の操作を行い、化合物(1M)(式(1M)中の2つの Rf_1 において、平均重合度を示すpは4.0、平均重合度を示すqは4.0である。)を4.9g(数平均分子量2101)得た。

[0283] [化36]



(式(29)中、THPはテトラヒドロピラニル基を表す。)

[0284] 式(29)で表される化合物(M-1)は、以下の方法で合成した。まず、3-ブテン酸エチルのエステル基の α 位に対し、上記式(14)で表される(2-ブロモエトキシ)テトラヒドロ-2H-ピランを反応させて三置換炭素原子を構築した。その後、三置換炭素原子を有する化合物のエステル基を還元し、生じた第1級水酸基を3,4-ジヒドロ-2H-ピランを用いて保護し、最後に炭素-炭素二重結合部位をヒドロホウ素化することにより式(29)で表される化合物(M-1)を得た。

[0285] 得られた化合物(1M)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以

下の結果により構造を同定した。

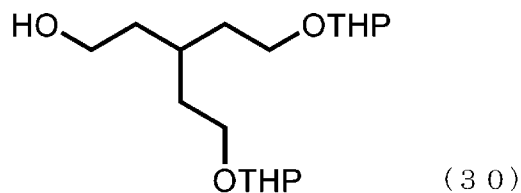
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.37–1.83 (14H)、3.43–4.50 (26H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] –55.3～–50.6 (16F)、–77.7 (4F)、–80.2 (4F)、–91.0～–88.3 (32F)

[0286] [実施例14]

実施例10における第三中間体化合物(1J-3)の製造工程において、上記式(26)で表される化合物(J-1)の代わりに、下記の方法により合成したアルコール化合物である下記式(30)で表される化合物(N-1)を4.5g(分子量316、14.2mmol)用いたこと以外は、実施例10と同様の操作を行い、化合物(1N)(式(1N)中の2つの Rf_2 において、平均重合度を示す r は3.8である。)を5.0g(数平均分子量2134)得た。

[0287] [化37]



(式(30)中、THPはテトラヒドロピラニル基を表す。)

[0288] 式(30)で表される化合物(N-1)は、以下の方法で合成した。まず、1,5-ジヒドロキシ-3-ペンタノンの水酸基を、3,4-ジヒドロ-2H-ピランを用いて保護し、ケトン基を、ホスホノ酢酸トリエチルを用いて不飽和エステルへと変換した。その後、得られた化合物の炭素-炭素不飽和結合とエステル基を還元することにより、式(30)で表される化合物(N-1)を得た。

[0289] 得られた化合物(1N)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

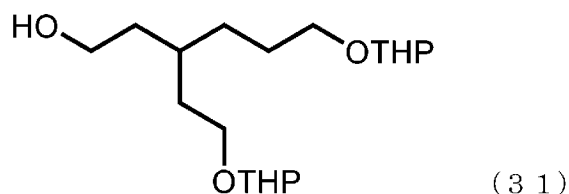
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.32–1.76 (14H)、3.45–4.53 (30H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] –84.4~–83.1 (30.4F)、–86.4 (8F)、–124.2 (8F)、–130.0~–128.8 (15.2F)

[0290] [実施例15]

実施例9における第三中間体化合物(11-3)の製造工程において、上記式(25)で表される化合物(1-1)の代わりに、下記の方法により合成したアルコール化合物である下記式(31)で表される化合物(O-1)を4.7g(分子量330、14.2mmol)用いたこと以外は、実施例9と同様の操作を行い、化合物(10)(式(10)中の2つの Rf_1 において、平均重合度を示す p は6.3、平均重合度を示す q は0である。)を5.0g(数平均分子量2162)得た。

[0291] [化38]



(式(31)中、THPはテトラヒドロピラニル基を表す。)

[0292] 式(31)で表される化合物(O-1)は、以下の方法で合成した。まず、1,6-ジヒドロキシ-3-ヘキサノンの水酸基を、3,4-ジヒドロ-2H-ピランを用いて保護し、ケトン基を、ホスホノ酢酸トリエチルを用いて不飽和エステルへと変換した。その後、得られた化合物の炭素-炭素不飽和結合とエステル基を還元することにより、式(31)で表される化合物(O-1)を得た。

[0293] 得られた化合物(10)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.33–1.87 (18H)

)、3.40–4.62 (30H)

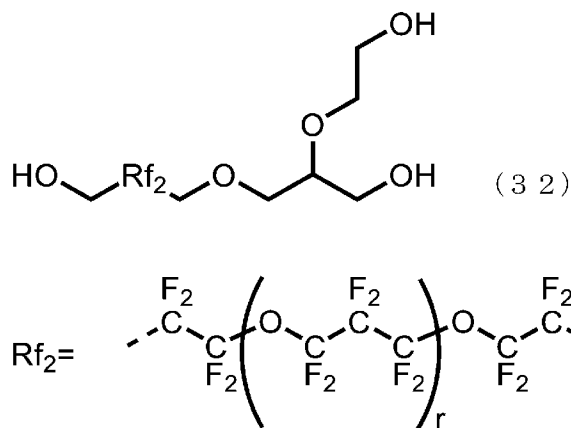
$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] -78.5 (4F)、-81.2 (4F)、-90.2~-88.3 (50.4F)

[0294] [実施例16]

(第一中間体化合物(2A-1)の製造工程)

実施例1における中間体化合物(1A-1)の製造工程において、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_r\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す r は3.8である。)の代わりに、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_r\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す r は2.0である。)で表される化合物(数平均分子量610、分子量分布1.1)20gを用いたこと以外は、実施例1における第三中間体化合物(1A-3)の製造工程までと同様な操作を行い、下記式(32)で表される第一中間体化合物(2A-1)を6.0g得た。

[0295] [化39]



(式(32)中、 Rf_2 は上記式で表され、 Rf_2 中の平均重合度を示す r は2.0を表す。)

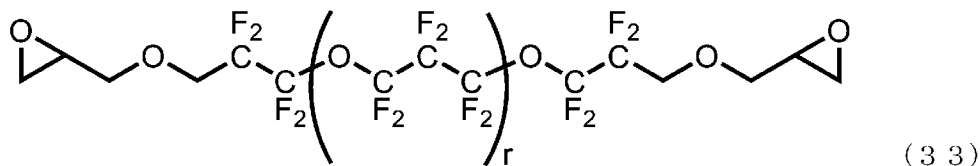
[0296] (第二中間体化合物(2A-2)の製造工程)

窒素ガス雰囲気下で100mLナスフラスコに、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_r\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す r は2.0である。)で表される化合物(数平均分子量610、分子量分布1.1)10gと、(擬)ハロゲン化エポキシ化合物であるエピブロモヒドリン

4. 9 g (分子量 136.36, 1 mmol) と、*t*-ブタノール 33 mL とを仕込み、室温で攪拌し、混合液とした。この混合液にカリウム *tert*-ブトキシド 4.6 g (分子量 112.41, 0 mmol) を加え、70°C で5時間攪拌して反応させた。

[0297] 反応後に得られた反応生成物を 25°C に冷却し、水 100 mL が入った分液漏斗へ移し、酢酸エチル 100 mL で3回抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸ナトリウムによって脱水した。乾燥剤を濾別した後、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、第二中間体化合物 (2A-2) として下記式 (33) で示される化合物を 8.0 g 得た。

[0298] [化40]



(式 (33) 中、平均重合度を示す r は 2.0 を表す。)

[0299] (化合物 (2A) の製造工程)

窒素ガス雰囲気下で 100 mL ナスフラスコに、前述式 (32) で表される第一中間体化合物 (2A-1) 6.0 g (数平均分子量 856.7, 0 mmol) と、前述式 (33) で表される第二中間体化合物 (2A-2) 2.5 g (数平均分子量 722.3, 5 mmol) と、*t*-ブタノール 14 mL とを仕込み、室温で攪拌し、混合液とした。この混合液にカリウム *tert*-ブトキシド 3.4 g (分子量 112.41, 10.5 mmol) を加え、70°C で10時間攪拌して反応させた。

[0300] 反応後に得られた反応生成物を 25°C に冷却し、水 100 mL が入った分液漏斗へ移し、酢酸エチル 100 mL で3回抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸ナトリウムによって脱水した。乾燥剤を濾別した後、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 (2A) (式 (2A) 中の3つの Rf_2 において、平均重合度を示す r は 2.0 である。) を 4.5 g (数平均分子量 2123) 得た。

[0301] 得られた化合物(2A)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 3.35~4.41 (46H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] -84.0~-83.0 (30.4F)、-86.4 (8F)、-124.3 (8F)、-130.0~-129.0 (15.2F)

[0302] [実施例17]

実施例16における第一中間体化合物(2A-1)の製造工程において、式(14)で表される化合物(A-2)の代わりに、上記式(16)で表される化合物(B-1)を3.9g(分子量223、13.0mmol)を用いたこと以外は、実施例16と同様な操作を行い、化合物(2B)(式(2B)中の3つの Rf_2 において、平均重合度を示す r は2.0である。)を6.1g(数平均分子量2151)得た。

[0303] 得られた化合物(2B)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.53-1.83 (4H)、3.40~4.36 (46H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] -84.0~-83.1 (30.4F)、-86.3 (8F)、-124.3 (8F)、-130.1~-129.0 (15.2F)

[0304] [実施例18]

実施例16における第一中間体化合物(2A-1)の製造工程において、上記式(12)で表される化合物(A-1)の代わりに、上記式(17)で表される化合物(C-1)を5.9g(分子量172、34.6mmol)を用いたこと以外は、実施例16と同様な操作を行い、化合物(2C)(式(2C)中の3つの Rf_2 において、平均重合度を示す r は2.0である。)を6.0g(数平均分子量2151)得た。

[0305] 得られた化合物(2C)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.48–1.87 (4H)、3.40–4.39 (46H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] –84.0––83.0 (30.4F)、–86.4 (8F)、–124.2 (8F)、–130.1––129.0 (15.2F)

[0306] [実施例19]

実施例16における第一中間体化合物(2A-1)の製造工程において、上記式(12)で表される化合物(A-1)の代わりに、上記式(18)で表される化合物(D-1)を6.4g(分子量186、34.6mmol)用いたこと以外は、実施例16と同様な操作を行い、化合物(2D)(式(2D)中の3つの Rf_2 において、平均重合度を示す r は2.0である。)を6.2g(数平均分子量2179)得た。

[0307] 得られた化合物(2D)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.45–1.87 (8H)、3.36–4.50 (46H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] –84.0––83.1 (30.4F)、–86.3 (8F)、–124.4 (8F)、–130.0––129.0 (15.2F)

[0308] [実施例20]

実施例16における第一中間体化合物(2A-1)の製造工程において、上記式(12)で表される化合物(A-1)の代わりに、上記式(19)で表される化合物(E-1)を7.0g(分子量202、34.6mmol)用いたこと以外は、実施例16と同様な操作を行い、化合物(2E)(式(2E)中の3つの Rf_2 において、平均重合度を示す r は2.0である。)を6.4g(数平均分子量2211)得た。

[0309] 得られた化合物(2E)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 3.30~4.57 (54H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] -84.2~-83.1 (30.4F)、-86.4 (8F)、-124.3 (8F)、-130.1~-129.0 (15.2F)

[0310] [実施例21]

実施例16における第一中間体化合物(2A-1)の製造工程において、上記式(12)で表される化合物(A-1)の代わりに、上記式(20)で表される化合物(F-1)を6.9g(分子量200、34.6mmol)用いたこと以外は、実施例16と同様な操作を行い、化合物(2F)(式(2F)中の3つの Rf_2 において、平均重合度を示す r は2.0である。)を6.3g(数平均分子量2207)得た。

[0311] 得られた化合物(2F)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.25-1.80 (12H)、3.40~4.39 (46H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] -84.0~-83.0 (30.4F)、-86.3 (8F)、-124.3 (8F)、-130.1~-129.1 (15.2F)

[0312] [実施例22]

(第一中間体化合物(2G-1)の製造工程)

実施例16における第一中間体化合物(2A-1)の製造工程において、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_r\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す r は2.0である。)の代わりに、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す p は2.4、平均重合度を示す q は2.4である。)で表される化合物(数平

均分子量614、分子量分布1.1)20gを用いたことと、式(12)で表される化合物(A-1)の代わりに、エポキシ化合物である上記式(20)で表される化合物(F-1)6.89g(分子量200、34.4mmol)を用いたことと、上記式(14)で表される化合物(A-2)の代わりに、上記式(16)で表される化合物(B-1)3.7g(分子量223、16.7mmol)を用いたこと以外は、実施例16と同様な操作を行い、第一中間体化合物(2G-1)を製造した。

[0313] (第二中間体化合物(2G-2)の製造工程)

実施例16における第二中間体化合物(2A-2)の製造工程において、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_r\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示すrは2.0である。)の代わりに、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示すpは2.4、平均重合度を示すqは2.4である。)で表される化合物(数平均分子量614、分子量分布1.1)10gを用いたこと以外は、実施例16と同様な操作を行い、第二中間体化合物(2G-2)を製造した。

[0314] (化合物(2G)の製造工程)

上記の第一中間体化合物(2G-1)と第二中間体化合物(2G-2)とを用いて、実施例16の化合物(2A)の製造工程と同様な操作を行い、化合物(2G)(式(2G)中の3つのRf₁において、平均重合度を示すpは2.4、平均重合度を示すqは2.4である。)を6.0g(数平均分子量2249)得た。

[0315] 得られた化合物(2G)の¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

¹H-NMR(CD₃COCD₃): δ [ppm] 1.36-1.85(16H)、3.35~4.46(46H)

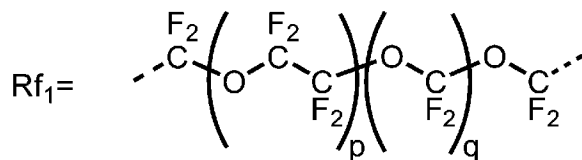
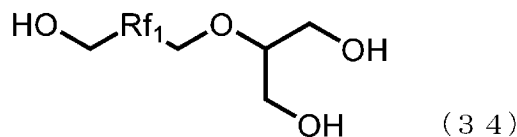
¹⁹F-NMR(CD₃COCD₃): δ [ppm] -55.6~-50.6(14.4F)、-77.7(6F)、-80.2(6F)、-91.0~-88.4(28.8F)

[0316] [実施例 2 3]

(第一中間体化合物 (2H-1) の製造工程)

実施例 8 における第一中間体化合物 (1H-1) の製造工程において、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す p は 4.0、平均重合度を示す q は 4.0 である。) で表される化合物の代わりに、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す p は 2.4、平均重合度を示す q は 2.4 である。) で表される化合物 (数平均分子量 614、分子量分布 1.1) 20g を用いたこと以外は、実施例 8 の第三中間体化合物 (1H-3) の製造工程までと同様な操作を行い、下記式 (34) で表される第一中間体化合物 (2H-1) を 6.0g 得た。

[0317] [化41]



(式 (34) 中、 Rf_1 は上記式で表され、 Rf_1 中の平均重合度を示す p は 2.4 を表し、平均重合度を示す q は 2.4 を表す。)

[0318] (第二中間体化合物 (2H-2) の製造工程)

実施例 22 における第二中間体化合物 (2G-2) の製造工程と同様の操作を行い、第二中間体化合物 (2H-2) を合成した。

[0319] (化合物 (2H) の製造工程)

窒素ガス雰囲気下で 100mL ナスフラスコに、式 (34) で表される第一中間体化合物 (2H-1) 6.0g (数平均分子量 819、7.3mmol) と、第二中間体化合物 (2H-2) と、*t*-ブタノール 15mL とを仕込み、室温で攪拌し、混合液とした。この混合液にカリウム *tert*-ブト

キシド3.6g (分子量112、11.0mmol)を加え、70℃で10時間攪拌して反応させた。

[0320] 反応後に得られた反応生成物を25℃に冷却し、水100mLが入った分液漏斗へ移し、酢酸エチル100mLで3回抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸ナトリウムによって脱水した。乾燥剤を濾別した後、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物(2H) (式(2H)中の3つのR_{f1}において、平均重合度を示すpは2.4、平均重合度を示すqは2.4である。)を4.6g (数平均分子量2049)得た。

[0321] 得られた化合物(2H)の¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

¹H-NMR (CD₃COCD₃) : δ [ppm] 3.36~4.66 (38H)

¹⁹F-NMR (CD₃COCD₃) : δ [ppm] -55.7~-50.6 (14.4F)、-77.8 (6F)、-80.1 (6F)、-91.0~-88.4 (28.8F)

[0322] [実施例24]

(第一中間体化合物(2I-1)の製造工程)

実施例23における第一中間体化合物(2H-1)の製造工程において、HOCH₂CF₂O(CF₂CF₂O)_p(CF₂O)_qCF₂CH₂OH(式中の平均重合度を示すpは2.4、平均重合度を示すqは2.4である。)の代わりに、HOCH₂CF₂O(CF₂CF₂O)_p(CF₂O)_qCF₂CH₂OH(式中の平均重合度を示すpは3.8、平均重合度を示すqは0である。)で表される化合物(数平均分子量618、分子量分布1.1)20gを用いたことと、上記式(23)で表される化合物(H-1)の代わりに、アルコール化合物である上記式(25)で表される化合物(1-1)2.7g(分子量146、18.3mmol)を用いたこと以外は、実施例23と同様の操作を行い、第一中間体化合物(2I-1)を製造した。

[0323] (第二中間体化合物(2I-2)の製造工程)

実施例16における第二中間体化合物(2A-2)の製造工程において、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_r\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す r は2.0である。)の代わりに、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す p は3.8、平均重合度を示す q は0である。)で表される化合物(数平均分子量618、分子量分布1.1)10gを用いたこと以外は、実施例16と同様な操作を行い、第二中間体化合物(2I-2)を製造した。

[0324] (化合物(2I)の製造工程)

上記の第一中間体化合物(2I-1)と第二中間体化合物(2I-2)を用いて、実施例23の化合物(2H)の製造工程と同様な操作を行い、化合物(2I)(式(2I)中の3つの Rf_1 において、平均重合度を示す p は3.8、平均重合度を示す q は0である。)を4.5g(数平均分子量2089)得た。

[0325] 得られた化合物(2I)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.50-1.90 (2H)、3.45~4.60 (40H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] -78.6 (6F)、-81.3 (6F)、-90.1~-88.6 (45.6F)

[0326] [実施例25]

(第一中間体化合物(2J-1)の製造工程)

実施例23における第一中間体化合物(2H-1)の製造工程において、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す p は2.4、平均重合度を示す q は2.4である。)の代わりに、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_r\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す r は2.0である。)で表される化合物(数平均分子量610、分子量分布1.1)20gを用いたことと、上記式(23

)で表される化合物(H-1)の代わりに、アルコール化合物である上記式(26)で表される化合物(J-1) 4.1g(分子量288、14.1mmol)を用いたこと以外は、実施例23と同様の操作を行い、第一中間体化合物(2J-1)を製造した。

[0327] (第二中間体化合物(2J-2)の製造工程)

実施例16における第二中間体化合物(2A-2)の製造工程と同様の操作を行い、第二中間体化合物(2J-2)を合成した。

(化合物(2J)の製造工程)

上記の第一中間体化合物(2J-1)と第二中間体化合物(2J-2)を用いて、実施例23の化合物(2H)の製造工程と同様な操作を行い、化合物(2J)(式(2J)中の3つのRf₂において、平均重合度を示すrは2.0である。)を4.5g(数平均分子量2091)得た。

[0328] 得られた化合物(2J)の¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

¹H-NMR (CD₃COCD₃) : δ [ppm] 1.46-1.86 (6H)、3.40~4.55 (40H)

¹⁹F-NMR (CD₃COCD₃) : δ [ppm] -84.0~-83.0 (30.4F)、-86.2 (8F)、-124.4 (8F)、-130.0~-129.0 (15.2F)

[0329] [実施例26]

実施例25における第一中間体化合物(2J-1)の製造工程において、上記式(26)で表される化合物(J-1)の代わりに、アルコール化合物である上記式(27)で表される化合物(K-1)を5.6g(分子量302、18.4mmol)用いたこと以外は、実施例25と同様な操作を行い、化合物(2K)(式(2K)中の3つのRf₂において、平均重合度を示すrは2.0である。)を4.7g(数平均分子量2119)得た。

[0330] 得られた化合物(2K)の¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.35–1.86 (10H)、3.47~4.63 (40H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] -84.0~-83.0 (30.4F)、-86.2 (8F)、-124.4 (8F)、-130.1~-129.0 (15.2F)

[0331] [実施例27]

実施例24における第一中間体化合物(2I-1)の製造工程において、上記式(25)で表される化合物(I-1)の代わりに、アルコール化合物である上記式(28)で表される化合物(L-1)を5.6g(分子量302、18.4mmol)用いたこと以外は、実施例24と同様な操作を行い、化合物(2L)(式(2L)中の3つのR_{f1}において、平均重合度を示すpは3.8、平均重合度を示すqは0である。)を4.7g(数平均分子量2145)得た。

[0332] 得られた化合物(2L)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.34–1.80 (10H)、3.40~4.52 (40H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] -78.6 (6F)、-81.2 (6F)、-90.1~-88.6 (45.6F)

[0333] [実施例28]

実施例23における第一中間体化合物(2H-1)の製造工程において、上記式(23)で表される化合物(H-1)の代わりに、アルコール化合物である上記式(29)で表される化合物(M-1)を5.5g(分子量302、18.4mmol)用いたこと以外は、実施例23と同様な操作を行い、化合物(2M)(式(2M)中の3つのR_{f1}において、平均重合度を示すpは2.4、平均重合度を示すqは2.4である。)を4.8g(数平均分子量2133)得た。

[0334] 得られた化合物(2M)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以

下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.40–1.86 (14H)、3.40~4.60 (36H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] -55.7~-50.7 (14.4F)、-77.7 (6F)、-80.1 (6F)、-91.0~-88.4 (28.8F)

[0335] [実施例29]

実施例25における第一中間体化合物(2J-1)の製造工程において、上記式(26)で表される化合物(J-1)の代わりに、アルコール化合物である上記式(30)で表される化合物(N-1)を5.8g(分子量316、18.4mmol)用いたこと以外は、実施例25と同様な操作を行い、化合物(2N)(式(2N)中の3つの Rf_2 において、平均重合度を示す r は2.0である。)を4.9g(数平均分子量2147)得た。

[0336] 得られた化合物(2N)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.35–1.80 (14H)、3.40~4.66 (40H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] -84.0~-83.0 (30.4F)、-86.1 (8F)、-124.3 (8F)、-130.0~-129.0 (15.2F)

[0337] [実施例30]

実施例24における第一中間体化合物(2I-1)の製造工程において、上記式(25)で表される化合物(I-1)の代わりに、アルコール化合物である上記式(31)で表される化合物(O-1)を6.0g(分子量330、18.4mmol)用いたこと以外は、実施例24と同様な操作を行い、化合物(2O)(式(2O)中の3つの Rf_1 において、平均重合度を示す p は3.8、平均重合度を示す q は0である。)を5.0g(数平均分子量2201)得た。

[0338] 得られた化合物(20)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] 1.35–1.87 (18H)、3.42–4.68 (40H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3COCD_3) : δ [ppm] –78.5 (6F)、–81.0 (6F)、–90.1––88.6 (45.6F)

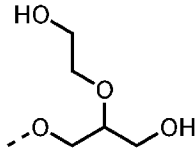
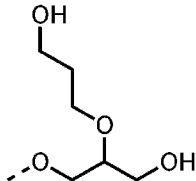
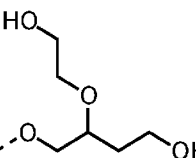
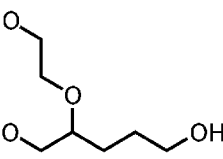
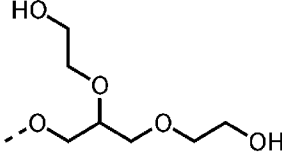
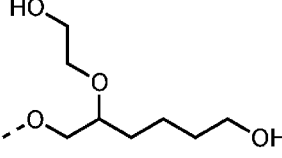
[0339] このようにして得られた実施例1～30の化合物(1A)～(1O)および(2A)～(2O)を、それぞれ式(1)に当てはめたときの z の値、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 の構造を表1～表5に示す。

表1～表5で示す項目は、左から「 z 」が式(1)で示す z の値、「 R^1 」は式(1)の分岐型末端基である R^1 であり、左が実際の分岐型末端基を示し、右が R^1 を式(2-1)又は(2-2)で示した場合の構造を示し、「 R^2 」は式(1)の R^2 を式(7-1)又は(7-2)で示した場合の構造を示し、「 R^3 」は式(1)の R^3 が式(4)で示されることを示し、「 R^4 」は式(1)の R^4 の構造を示す。

なお、実施例1～30の化合物(1A)～(1O)および(2A)～(2O)において、式(4)で示される R^3 では、 $h=1$ 、 $i=1$ である。

[0340]

[表1]

	z	R ¹	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	化合物
実施例 1	1		式(2-1) a=1 b=1 X ¹ =H X ² =式(3) f=2 g=1	R _{f2} r=3.8	(4)	R ¹ と同じ	(1A)
実施例 2	1		式(2-1) a=1 b=1 X ¹ =H X ² =式(3) f=3 g=1	R _{f2} r=3.8	(4)	R ¹ と同じ	(1B)
実施例 3	1		式(2-1) a=1 b=2 X ¹ =H X ² =式(3) f=2 g=1	R _{f2} r=3.8	(4)	R ¹ と同じ	(1C)
実施例 4	1		式(2-1) a=1 b=3 X ¹ =H X ² =式(3) f=2 g=1	R _{f2} r=3.8	(4)	R ¹ と同じ	(1D)
実施例 5	1		式(2-1) a=1 b=1 X ¹ =式(3) f=2 g=1 X ² =式(3) f=2 g=1	R _{f2} r=3.8	(4)	R ¹ と同じ	(1E)
実施例 6	1		式(2-1) a=1 b=4 X ¹ =H X ² =式(3) f=2 g=1	R _{f2} r=3.8	(4)	R ¹ と同じ	(1F)

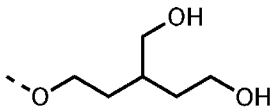
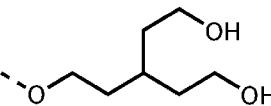
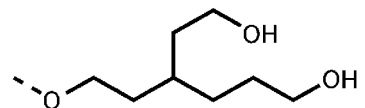
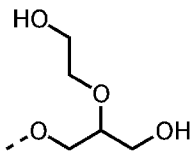
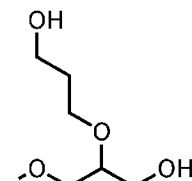
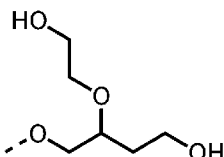
[0341]

[表2]

	z	R ¹	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	化合物
実施例 7	1		式(2-1) a=1 b=4 X ¹ =H X ² =式(3) f=3 g=1	R _{f1} p=4.0 q=4.0	(4)	R ¹ と同じ	(1G)
実施例 8	1		式(2-2) c=0 d=1 e=1 X ³ =H X ⁴ =H	R _{f1} p=4.0 q=4.0	(4)	R ¹ と同じ	(1H)
実施例 9	1		式(2-2) c=1 d=1 e=1 X ³ =H X ⁴ =H	R _{f1} p=6.3 q=0	(4)	R ¹ と同じ	(1I)
実施例 10	1		式(2-2) c=1 d=1 e=2 X ³ =H X ⁴ =H	R _{f2} r=3.8	(4)	R ¹ と同じ	(1J)
実施例 11	1		式(2-2) c=1 d=1 e=3 X ³ =H X ⁴ =H	R _{f2} r=3.8	(4)	R ¹ と同じ	(1K)
実施例 12	1		式(2-2) c=1 d=2 e=2 X ³ =H X ⁴ =H	R _{f1} p=6.3 q=0	(4)	R ¹ と同じ	(1L)

[0342]

[表3]

	z	R ¹	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	化合物
実施例 13	1		式(2-2) c=2 d=1 e=2 X ³ =H X ⁴ =H	R _{f1} p=4.0 q=4.0	(4)	R ¹ と同じ	(1M)
実施例 14	1		式(2-2) c=2 d=2 e=2 X ³ =H X ⁴ =H	R _{f2} r=3.8	(4)	R ¹ と同じ	(1N)
実施例 15	1		式(2-2) c=2 d=2 e=3 X ³ =H X ⁴ =H	R _{f1} p=6.3 q=0	(4)	R ¹ と同じ	(1O)
実施例 16	2		式(2-1) a=1 b=1 X ¹ =H X ² =式(3) f=2 g=1	R _{f2} r=2.0	(4)	R ¹ と同じ	(2A)
実施例 17	2		式(2-1) a=1 b=1 X ¹ =H X ² =式(3) f=3 g=1	R _{f2} r=2.0	(4)	R ¹ と同じ	(2B)
実施例 18	2		式(2-1) a=1 b=2 X ¹ =H X ² =式(3) f=2 g=1	R _{f2} r=2.0	(4)	R ¹ と同じ	(2C)

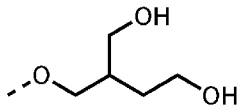
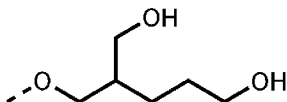
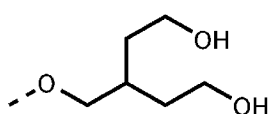
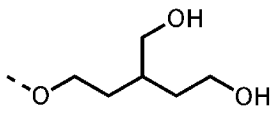
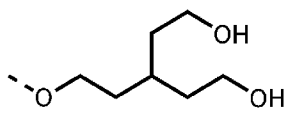
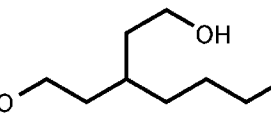
[0343]

[表4]

	z	R ¹	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	化合物
実施例 19	2		式(2-1) a=1 b=3 X ¹ =H X ² =式(3) f=2 g=1	R _{f2} r=2.0	(4)	R ¹ と同じ	(2D)
実施例 20	2		式(2-1) a=1 b=1 X ¹ =式(3) f=2 g=1 X ² =式(3) f=2 g=1	R _{f2} r=2.0	(4)	R ¹ と同じ	(2E)
実施例 21	2		式(2-1) a=1 b=4 X ¹ =H X ² =式(3) f=2 g=1	R _{f2} r=2.0	(4)	R ¹ と同じ	(2F)
実施例 22	2		式(2-1) a=1 b=4 X ¹ =H X ² =式(3) f=3 g=1	R _{f1} p=2.4 q=2.4	(4)	R ¹ と同じ	(2G)
実施例 23	2		式(2-2) c=0 d=1 e=1 X ³ =H X ⁴ =H	R _{f1} p=2.4 q=2.4	(4)	R ¹ と同じ	(2H)
実施例 24	2		式(2-2) c=1 d=1 e=1 X ³ =H X ⁴ =H	R _{f1} p=3.8 q=0	(4)	R ¹ と同じ	(2I)

[0344]

[表5]

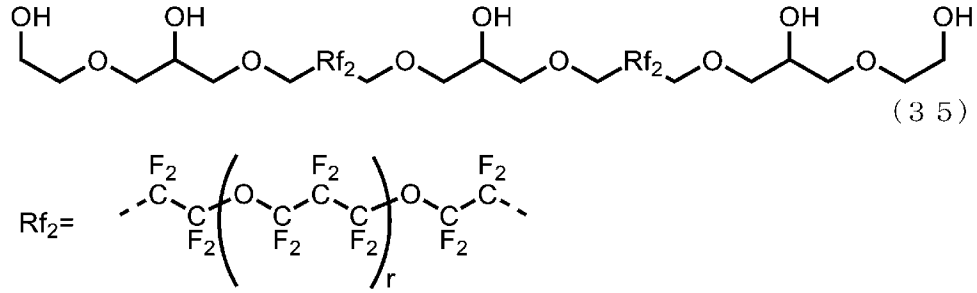
	z	R ¹	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	化合物
実施例 25	2		式(2-2) c=1 d=1 e=2 X ³ =H X ⁴ =H	R _{f2} r=2.0	(4)	R ¹ と同じ	(2J)
実施例 26	2		式(2-2) c=1 d=1 e=3 X ³ =H X ⁴ =H	R _{f2} r=2.0	(4)	R ¹ と同じ	(2K)
実施例 27	2		式(2-2) c=1 d=2 e=2 X ³ =H X ⁴ =H	R _{f1} p=3.8 q=0	(4)	R ¹ と同じ	(2L)
実施例 28	2		式(2-2) c=2 d=1 e=2 X ³ =H X ⁴ =H	R _{f1} p=2.4 q=2.4	(4)	R ¹ と同じ	(2M)
実施例 29	2		式(2-2) c=2 d=2 e=2 X ³ =H X ⁴ =H	R _{f2} r=2.0	(4)	R ¹ と同じ	(2N)
実施例 30	2		式(2-2) c=2 d=2 e=3 X ³ =H X ⁴ =H	R _{f1} p=3.8 q=0	(4)	R ¹ と同じ	(2O)

[0345] [比較例1]

下記式(35)で表される化合物(3A)を、特許文献1に記載の方法で合成した。

[0346]

[化42]

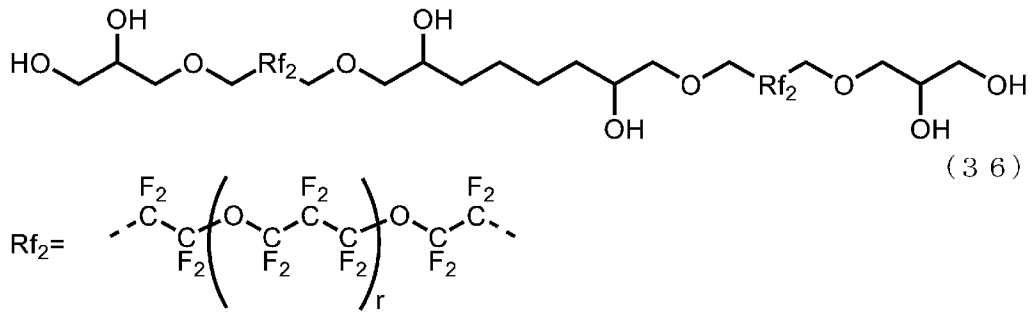


(式(35)中、Rf₂は上記式で表され、Rf₂中の平均重合度を示すrは3.8を表す。)

[0347] [比較例2]

下記式(36)で表される化合物(3B)を、特許文献2に記載の方法で合成した。

[0348] [化43]

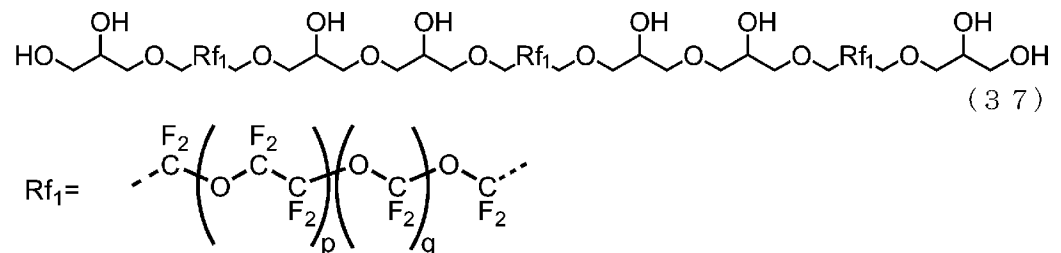


(式(36)中、Rf₂は上記式で表され、Rf₂中の平均重合度を示すrは3.8を表す。)

[0349] [比較例3]

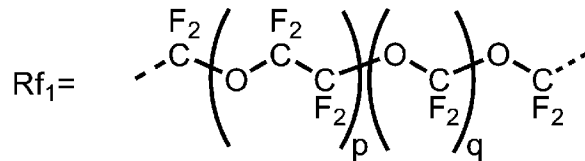
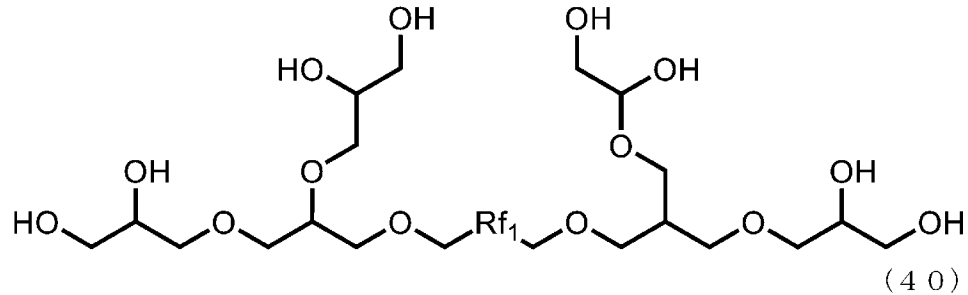
下記式(37)で表される化合物(3C)を、特許文献3に記載の方法で合成した。

[0350] [化44]



下記式（４０）で表される化合物（３Ｆ）を、特許文献５に記載の方法で合成した。

[0356] [化47]

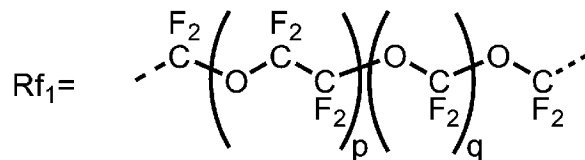
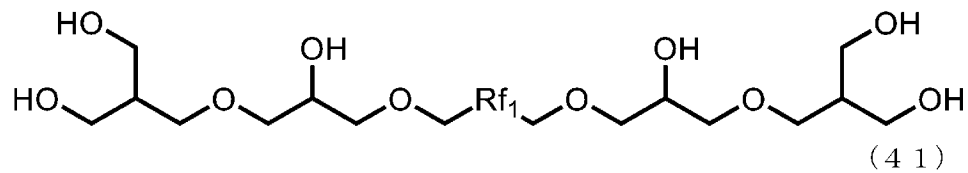


（式（４０）中、 Rf_1 は上記式で表され、 Rf_1 中の平均重合度を示す p は 4. 5を表し、平均重合度を示す q は 4. 5を表す。）

[0357] [比較例 7]

下記式（４１）で表される化合物（３Ｇ）を、特許文献６に記載の方法で合成した。

[0358] [化48]



（式（４１）中、 Rf_1 は上記式で表され、 Rf_1 中の平均重合度を示す p は 4. 5を表し、平均重合度を示す q は 4. 5を表す。）

[0359] このようにして得られた実施例 1～30、比較例 1～7の化合物の数平均分子量（ M_n ）を、上述した $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ の測定結果より

求めた。その結果を表6および表7に示す。なお、化合物の原料として用いたフルオロポリエーテルの分子量分布、化合物を合成する際の操作の差異などによって、合成した化合物の平均分子量の値には1～5程度のばらつきが存在しているものと推定される。

[0360] [表6]

	化合物	数平均分子量 (Mn)	膜厚 (Å)	耐摩耗性試験	平滑性評価	総合評価
実施例1	(1A)	2110	9.5	B	A	B
実施例2	(1B)	2138	9.5	B	A	B
実施例3	(1C)	2138	9.4	A	A	A
実施例4	(1D)	2166	9.5	A	A	A
実施例5	(1E)	2198	9.4	A	A	A
実施例6	(1F)	2194	9.4	A	A	A
実施例7	(1G)	2217	9.6	A	A	A
実施例8	(1H)	2016	9.4	B	B	B
実施例9	(1I)	2050	9.4	B	B	B
実施例10	(1J)	2078	9.5	B	B	B
実施例11	(1K)	2106	9.3	B	A	B
実施例12	(1L)	2106	9.6	A	A	A
実施例13	(1M)	2101	9.5	A	B	B
実施例14	(1N)	2134	9.5	A	A	A
実施例15	(1O)	2162	9.4	A	A	A
実施例16	(2A)	2123	9.6	B	A	B
実施例17	(2B)	2151	9.6	B	A	B
実施例18	(2C)	2151	9.5	A	A	A
実施例19	(2D)	2179	9.5	A	A	A
実施例20	(2E)	2211	9.4	A	A	A
実施例21	(2F)	2207	9.6	A	A	A
実施例22	(2G)	2249	9.5	A	A	A
実施例23	(2H)	2049	9.5	B	B	B
実施例24	(2I)	2089	9.5	B	B	B
実施例25	(2J)	2091	9.4	B	B	B
実施例26	(2K)	2119	9.5	B	A	B
実施例27	(2L)	2145	9.5	A	A	A
実施例28	(2M)	2133	9.5	A	B	B
実施例29	(2N)	2147	9.6	A	A	A
実施例30	(2O)	2201	9.6	A	A	A

[0361]

[表7]

	化合物	数平均 分子量 (Mn)	膜厚 (Å)	耐摩耗性 試験	平滑性 評価	総合 評価
比較例1	(3A)	2110	9.4	C	C	C
比較例2	(3B)	2196	9.4	C	C	C
比較例3	(3C)	2264	9.5	D	C	D
比較例4	(3D)	2200	9.6	C	C	C
比較例5	(3E)	1210	9.4	D	D	D
比較例6	(3F)	1446	9.5	D	D	D
比較例7	(3G)	1324	9.6	D	C	D

[0362] 次に、以下に示す方法により、実施例1～30、比較例1～7で得られた化合物を用いて潤滑層形成用溶液を調製した。そして、得られた潤滑層形成用溶液を用いて、以下に示す方法により、磁気記録媒体の潤滑層を形成し、実施例1～30、比較例1～7の磁気記録媒体を得た。

[0363] 「潤滑層形成用溶液」

実施例1～30、比較例1～7で得られた含フッ素エーテル化合物を、それぞれフッ素系溶媒であるバートレル（登録商標）XF（商品名、三井デュポンフロロケミカル社製）に溶解し、保護層上に塗布した時の膜厚が9 Å～10 ÅになるようにバートレルXFで希釈し、潤滑層形成用溶液とした。

[0364] 「磁気記録媒体」

直径65 mmの基板上に、付着層と軟磁性層と第1下地層と第2下地層と磁性層と保護層とを順次設けた磁気記録媒体を用意した。保護層は、炭素から成るものとした。

保護層までの各層の形成された磁気記録媒体の保護層上に、実施例1～30、比較例1～7の潤滑層形成用溶液を、それぞれディップ法により塗布した。なお、ディップ法は、浸漬速度10 mm/sec、浸漬時間30 sec、引き上げ速度1.2 mm/secの条件で行った。

その後、潤滑層形成用溶液を塗布した磁気記録媒体を、120℃の恒温槽に入れ、10分間加熱して潤滑層形成用溶液中の溶媒を除去することにより、保護層上に潤滑層を形成し、磁気記録媒体を得た。

[0365] 「膜厚測定」

このようにして得られた実施例1～30および比較例1～7の磁気記録媒体の有する潤滑層について、FT-IR（商品名：Nicolet iS50、Thermo Fisher Scientific社製）を用いて、C-F振動伸縮におけるピーク高さを測定した。次いで、後述の方法により求めた相関式を用いて、潤滑層のC-F振動伸縮におけるピーク高さの測定値から、潤滑層の膜厚を算出した。

[0366] 「相関式の算出方法」

直径65mmの基板の上に、付着層と軟磁性層と第1下地層と第2下地層と磁性層と保護層とを順次設けたディスクを用意した。このディスクの保護層上に、6～20Å（2Å刻み）の膜厚でそれぞれ潤滑層を形成した。

[0367] その後、潤滑層を形成した各ディスクについて、エリプソメータを用いて、潤滑層を形成していないディスク表面からの膜厚増加分を測定し、潤滑層の膜厚とした。また、潤滑層を形成した各ディスクについて、FT-IRを用いてC-F振動伸縮におけるピーク高さを測定した。

そして、FT-IRにより得たピーク高さ、と、エリプソメータを用いて得た潤滑層の膜厚との相関式を求めた。

[0368] 次に、実施例1～30および比較例1～7の磁気記録媒体に対して、以下に示す方法により、耐摩耗性試験および平滑性試験を行い、評価した。その結果を表6および表7に示す。

[0369] 「耐摩耗性試験」

ピンオンディスク型摩擦摩耗試験機を用い、接触子としての直径2mmのアルミナ球を、荷重40gf、摺動速度0.25m/secで、磁気記録媒体の潤滑層上で摺動させ、潤滑層の表面の摩擦係数を測定した。そして、潤滑層の表面の摩擦係数が急激に増大するまでの摺動時間（摩擦係数増大時間）を測定した。摩擦係数増大時間は、各磁気記録媒体の潤滑層について4回ずつ測定し、その平均値（時間）を潤滑剤塗膜の耐摩耗性の指標とした。

[0370] 「耐摩耗性の評価基準」

実施例1～30の化合物および比較例1～7の化合物を用いた磁気記録媒体の摩擦係数増大時間の結果を、表6および表7に示す。摩擦係数増大時間の評価は、以下のとおりとした。摩擦係数増大時間は、数値が大きいほど、よい結果であると理解される。

A : 650 sec 以上

B : 550 sec 以上、650 sec 未満

C : 450 sec 以上、550 sec 未満

D : 450 sec 未満

[0371] なお、摩擦係数が急激に増大するまでの時間は、以下に示す理由により、潤滑層の耐摩耗性の指標として用いることができる。磁気記録媒体の潤滑層は、磁気記録媒体を使用することにより摩耗が進行し、摩耗により潤滑層が無くなると、接触子と保護層とが直接接触して、摩擦係数が急激に増大するためである。本摩擦係数が急激に増大するまでの時間は、フリクション試験とも相関があると考えられる。

[0372] 「平滑性試験」

潤滑層表面の平滑性の評価指標として、タッチダウンパワー (T D p) を測定した。T D pの測定は、書込みテスター (D F Hテスター) を用いて、以下の通り実施した。

評価対象である磁気記録媒体を5400 rpmで回転させ、中心から半径18mmの位置に磁気ヘッドを対向させて配置した。磁気ヘッドの書込み素子 (D F H素子) のヒータ電力を徐々に上昇させ、ヒータの発熱によりD F H素子を熱膨張させた。そして、D F H素子の熱膨張により突出したD F H素子の先端が、磁気記録媒体の潤滑層と接触した時点でのヒータ電力をT D p (単位mW) として測定した。D F H素子の先端と、磁気記録媒体の潤滑層とが接触したことは、アコースティックエミッション (A E) センサにより検出した。

[0373] 一般的に、潤滑層の膜厚が薄くなると、D F H素子が潤滑層の表面に接触するのに必要なT D pは大きくなる。一方、同一の平均膜厚を有する磁気記

録媒体同士で比較した場合には、潤滑層の表面凹凸が大きくなるほど、潤滑層の最大高さが大きくなるため、TDpの値は小さくなることが知られている。

[0374] 「平滑性の評価基準」

実施例1～30の化合物および比較例1～7の化合物を用いた磁気記録媒体の潤滑層の平滑性の評価は、以下のとおりとした。

A：TDp値51.5mW以上（表面凹凸が非常に小さい）

B：TDp値51.0～51.4mW（表面凹凸が小さい）

C：TDp値50.5～50.9mW（表面凹凸が大きい）

D：TDp値50.4mW以下（表面凹凸が非常に大きい）

[0375] 「総合評価」

耐摩耗性試験、平滑性試験の結果から、以下に示す評価基準により、総合評価を行った。

「総合評価の評価基準」

A：耐摩耗性、平滑性の評価がすべてAである。

B：耐摩耗性、平滑性の評価がAまたはBであり、そのうちの1つ以上がBである。

C：耐摩耗性、平滑性の評価のうちの1つ以上がCであり、Dがない。

D：耐摩耗性、平滑性の評価のうちの1つ以上がDである。

[0376] 表6に示すように、実施例1～30の磁気記録媒体は、耐摩耗性試験および平滑性試験の評価が全て「A」または「B」であり、総合評価は「A」または「B」であった。このことから、実施例1～30の磁気記録媒体は、耐摩耗性が良好であり、かつ磁気記録媒体の平滑性が高いことが確認できた。

これは、実施例1～30の磁気記録媒体の潤滑層を形成している（1A）～（1O）および（2A）～（2O）で表される化合物が、いずれも式（1）を満たすものであるためであると推定される。

[0377] 特に、化合物（1A）～（1G）、（1K）、（1L）、（1N）、（1O）、（2A）～（2G）、（2K）、（2L）、（2N）、（2O）を用

いた実施例 1～7、11、12、14～22、26、27、29、30の磁気記録媒体の潤滑層は、いずれも平滑性試験の評価が「A」であった。

[0378] 上記の実施例に用いた化合物群においては、分岐型末端基に含まれる2つの1級水酸基同士が5原子分以上離れて配置されているため、2つの1級水酸基同士が凝集しにくく、独立して保護層と相互作用しやすい。このため、保護層上で均一に濡れ広がりやすく、被覆性が良好な潤滑層となり、特に優れた平滑性が得られたものと考えられる。

[0379] また、化合物(1C)～(1G)、(1L)～(1O)、(2C)～(2G)、(2L)～(2O)を用いた実施例3～7、12～15、18～22、27～30の磁気記録媒体の潤滑層は、いずれも耐摩耗性試験の評価が「A」であった。

[0380] 上記の実施例に用いた化合物群においては、パーフルオロポリエーテル鎖と、分岐型末端基に含まれる2つの1級水酸基との間の距離が十分に離れている。このことから、分岐型末端基に含まれる2つの1級水酸基は、パーフルオロポリエーテル鎖に起因する嵩高さの影響を受けない。よって、分岐型末端基に含まれる2つの1級水酸基は、いずれも高い運動性および自由度を有し、保護層に対する吸着性が高いものとなる。また、上記の実施例の潤滑層は、分岐型末端基に含まれる2つの1級水酸基の高い運動性に起因する十分な流動性および柔軟性を有する。このため、潤滑層の一部が摩耗によって変形し、潤滑層中の含フッ素エーテル化合物が別の箇所にも移動しても、再び元の位置に戻る修復力が高い。その結果、特に優れた耐摩耗性が得られたものと推測される。

[0381] これに対し、表7に示すように、化合物(3A)～(3G)のいずれかを用いて形成した潤滑層を有する比較例1～7は、いずれも耐摩耗性試験および平滑性試験の評価が「C」または「D」であり、実施例1～30と比較して劣るものであった。これは、比較例1～7では、式(1)を満たさない化合物を用いて潤滑層を形成したためであると推定される。

[0382] 具体的には、比較例1～4の磁気記録媒体は、化合物(3A)～(3D)

を用いて形成された潤滑層を有する。化合物（3 A）～（3 D）は、2つまたは3つのパーフルオロポリエーテル鎖同士の間、2級水酸基を有する連結基が配置され、パーフルオロポリエーテル鎖の両末端に、2級水酸基と1級水酸基がこの順に配置された末端基を有する。

比較例1～4の潤滑層に使用した化合物（3 A）～（3 D）は、2つまたは3つのパーフルオロポリエーテル鎖間に、水酸基を有する連結基が配置されたものである。このため、化合物（3 A）～（3 D）の鎖状構造の中心部が保護層に密着される。しかし、化合物（3 A）～（3 D）では、両方の末端基に自由度の低い2級水酸基が含まれているため、保護層に対する吸着性が十分でなく、パーフルオロポリエーテル鎖が浮き上がりやすい。

[0383] また、化合物（3 B）および（3 C）では、2つまたは3つのパーフルオロポリエーテル鎖同士の間、配置された連結基が、それぞれ2つの2級水酸基を有している。連結基に含まれる2級水酸基の数が多いと、2級水酸基同士が、互いに保護層上の活性点との結合を阻害したものと推定される。その結果、保護層上の活性点との結合に関与していない極性基が、分子間および／または分子内の極性基を誘引することによって凝集し、耐摩耗性および平滑性が不十分になったものと推定される。

[0384] また、化合物（3 E）は、パーフルオロポリエーテル鎖を1つのみ有し、その両端に、それぞれ2つの1級水酸基を含む末端基が配置されたものである。化合物（3 E）を用いて潤滑層を形成した比較例5の磁気記録媒体では、耐摩耗性試験および平滑性試験が、いずれも「D」になった。

化合物（3 E）は、パーフルオロポリエーテル鎖の数が1つのみであり、鎖状構造の中央に極性基を含む構造が配置されていない。したがって、比較例5の磁気記録媒体の潤滑層では、化合物（3 E）の分子の両末端のみが保護層に密着し、鎖状構造の中央部が保護層から離れている。その結果、耐摩耗性および平滑性が不十分になったものと考えられる。

[0385] また、比較例6および7の磁気記録媒体は、それぞれ化合物（3 F）および（3 G）を用いて形成された潤滑層を有する。化合物（3 F）を用いた比

較例 6 の磁気記録媒体では、耐摩耗性試験および平滑性試験がいずれも「D」であり、化合物（3 G）を用いた比較例 7 の磁気記録媒体では、耐摩耗性試験が「D」、平滑性試験が「C」であった。

化合物（3 F）および（3 G）は、いずれもパーフルオロポリエーテル鎖を 1 つのみ有し、その両端に、それぞれ 2 つの 1 級水酸基を含む複数の水酸基が配置された末端基構造を有する。

[0386] このため、比較例 6 および 7 の磁気記録媒体の潤滑層では、比較例 5 の磁気記録媒体の潤滑層と同様に、鎖状構造の中央部が保護層から離れている。また、化合物（3 F）および（3 G）の両末端基にはそれぞれ、運動性および吸着性の高い 2 つの 1 級水酸基の他に、自由度の低い 2 級水酸基が、化合物（3 F）では 2 つ、化合物（3 G）では 1 つ含まれており、化合物（3 F）は分子中に 8 個の水酸基を有し、化合物（3 G）は分子中に 6 個の水酸基を有する。このため、比較例 6 および 7 の磁気記録媒体の潤滑層では、吸着に関与する水酸基が多すぎて、保護層に吸着できずに遊離する水酸基が生じているものと推定される。その結果、分子間および／または分子内の極性基同士が凝集しやすくなり、耐摩耗性および平滑性が不十分になったものと推察される。

産業上の利用可能性

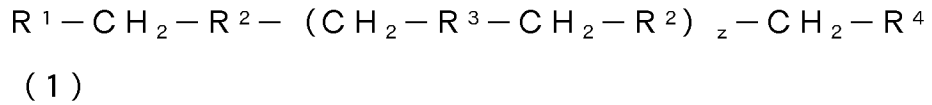
[0387] 本発明の含フッ素エーテル化合物を含む磁気記録媒体用潤滑剤を用いることにより、厚みが薄くても、優れた耐摩耗性を有し、かつ平滑性の良好な潤滑層を形成できる。

符号の説明

[0388] 10・・・磁気記録媒体、11・・・基板、12・・・付着層、13・・・軟磁性層、14・・・第 1 下地層、15・・・第 2 下地層、16・・・磁性層、17・・・保護層、18・・・潤滑層。

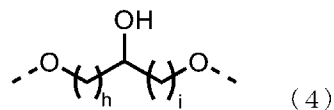
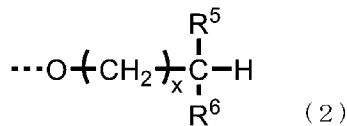
請求の範囲

[請求項1] 下記式（1）で表されることを特徴とする、含フッ素エーテル化合物。



（式（1）において、 z は1または2である。 R^2 は、パーフルオロポリエーテル鎖である。（ $z+1$ ）個の R^2 は、一部または全部が同一であってもよく、それぞれ異なってもよい。 R^1 は、下記式（2）で表される構成炭素原子数3～35の分岐型末端基である。 R^4 は、極性基を1～3個有する構成炭素原子数3～35の有機基であり、 R^1 と同一であっても異なってもよい。 R^3 は、下記式（4）で表される2価の連結基である。 z が2である場合、2つの R^3 は同一であってもよく、異なってもよい。）

[化1]

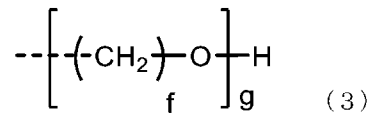
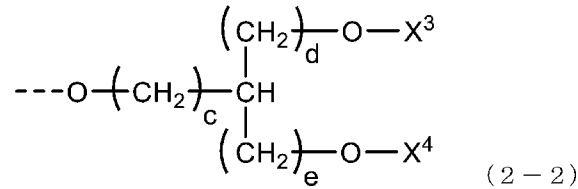
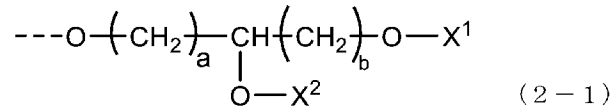


（式（2）において、 R^5 および R^6 は、2級水酸基および3級水酸基を含まず1級水酸基を1つ含む有機基であり、同一であってもよく、異なってもよい。 x は、0～3の整数である。）

（式（4）中、 h は1～3の整数であり、 i は1～3の整数である。）

[請求項2] 前記式（2）が、下記式（2-1）または（2-2）で示されるいずれかの基である、請求項1に記載の含フッ素エーテル化合物。

[化2]



(式(2-1)において、aは1~3の整数であり、bは1~4の整数である。X¹は、水素原子または式(3)で表される基である。X²は式(3)で表される基である。X¹とX²は同一であっても異なってもよい。)

(式(2-2)において、cは0~3の整数であり、dおよびeは、それぞれ独立して1~5の整数である。X³およびX⁴は、それぞれ独立して水素原子または式(3)で表される基である。X³とX⁴は同一であっても異なってもよい。)

(式(3)において、fは2~5の整数であり、gは1または2である。)

[請求項3] 前記式(1)におけるR⁴が、前記式(2)で表される基である、請求項1に記載の含フッ素エーテル化合物。

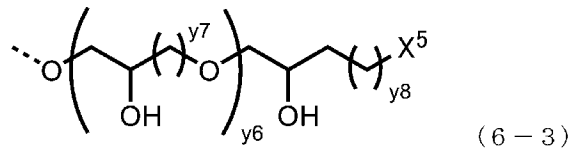
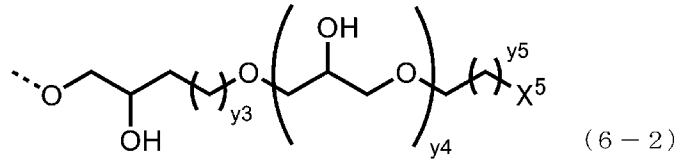
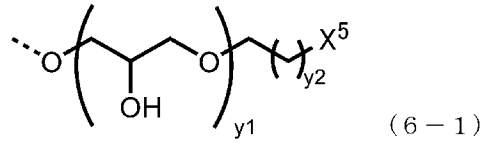
[請求項4] 前記式(1)におけるR¹とR⁴の両方が、それぞれ独立して前記式(2-1)または(2-2)で表される、請求項2に記載の含フッ素エーテル化合物。

[請求項5] 前記式(1)において、R¹およびR⁴が同一である、請求項1~請求項4のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル化合物。

[請求項6] 前記式(1)におけるR⁴が、下記式(6-1)~(6-3)で示されるいずれかの基である、請求項1または請求項2に記載の含フッ

素エーテル化合物。

[化3]



(式(6-1)中、 y_1 は1または2であり、 y_2 は0～3の整数である。 X^5 は、芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、アルケニル基、アルキニル基、または極性基である。 y_1 が1である場合、 X^5 は極性基である。 X^5 が芳香族炭化水素基または不飽和複素環基である場合、 X^5 中の環構造を構成している原子が、 X^5 に隣接するメチレン基に結合する。 X^5 がアルケニル基またはアルキニル基である場合、 X^5 中の不飽和結合を構成する炭素原子が、 X^5 に隣接するメチレン基に結合する。)

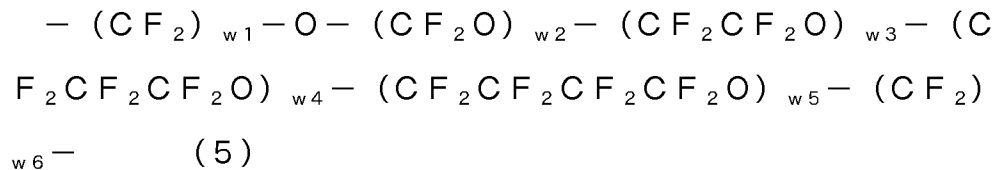
(式(6-2)中、 y_3 は1～3の整数であり、 y_4 は0または1であり、 y_5 は0～3の整数である。 X^5 は、芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、アルケニル基、アルキニル基、または極性基である。 y_4 が0である場合、 X^5 は極性基である。 X^5 が芳香族炭化水素基または不飽和複素環基である場合、 X^5 中の環構造を構成している原子が、 X^5 に隣接するメチレン基に結合する。 X^5 がアルケニル基またはアルキニル基である場合、 X^5 中の不飽和結合を構成する炭素原子が、 X^5 に隣接するメチレン基に結合する。)

(式(6-3)中、 y_6 は0または1であり、 y_7 は1～3の整数で

あり、 y_8 は1～3の整数である。 X^5 は、芳香族炭化水素基、不飽和複素環基、アルケニル基、アルキニル基、または極性基である。 y_6 が0である場合、 X^5 は極性基である。 X^5 が芳香族炭化水素基または不飽和複素環基である場合、 X^5 中の環構造を構成している原子が、 X^5 に隣接するメチレン基に結合する。 X^5 がアルケニル基またはアルキニル基である場合、 X^5 中の不飽和結合を構成する炭素原子が、 X^5 に隣接するメチレン基に結合する。)

[請求項7]

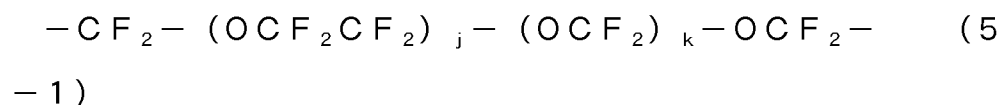
前記式(1)における $(z+1)$ 個の R^2 が、それぞれ独立に、下記式(5)で表されるパーフルオロポリエーテル鎖である、請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル化合物。



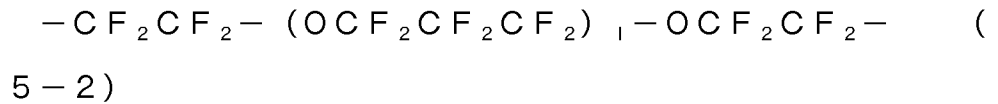
(式(5)中、 w_2 、 w_3 、 w_4 、 w_5 は平均重合度を示し、それぞれ独立に0～20を表す。ただし、 w_2 、 w_3 、 w_4 、 w_5 の全てが同時に0になることはない。 w_1 、 w_6 は、 CF_2 の数を表す平均値であり、それぞれ独立に1～3を表す。式(5)における繰り返し単位である (CF_2O) 、 (CF_2CF_2O) 、 $(CF_2CF_2CF_2O)$ 、 $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ の配列順序には、特に制限はない。)

[請求項8]

前記式(1)における $(z+1)$ 個の R^2 が、それぞれ独立に、下記式(5-1)～(5-4)で表されるパーフルオロポリエーテル鎖から選ばれるいずれか1種である、請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル化合物。



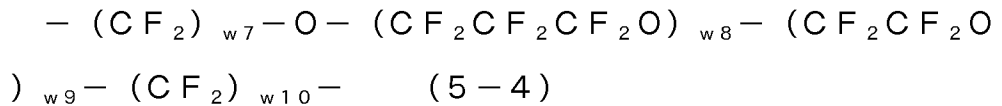
(式(5-1)中、 j および k は平均重合度を示し、 j は1～20を表し、 k は0～20を表す。)



(式(5-2)中、 l は平均重合度を示し、 $1 \sim 15$ を表す。)



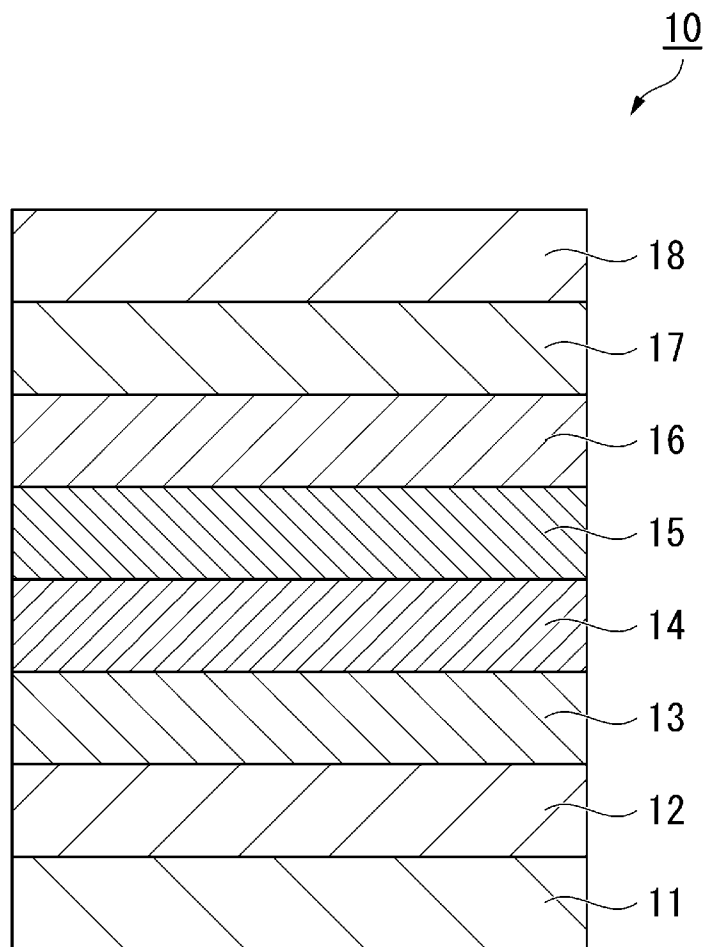
(式(5-3)中、 m は平均重合度を示し、 $1 \sim 10$ を表す。)



(式(5-4)中、 $w8$ 、 $w9$ は平均重合度を示し、それぞれ独立に $1 \sim 20$ を表す。 $w7$ 、 $w10$ は、 CF_2 の数を表す平均値であり、それぞれ独立に $1 \sim 2$ を表す。)

- [請求項9] 前記式(1)における $(z+1)$ 個の R^2 が全て同一である、請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル化合物。
- [請求項10] 数平均分子量が $500 \sim 10000$ の範囲内である、請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル化合物。
- [請求項11] 請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル化合物を含むことを特徴とする磁気記録媒体用潤滑剤。
- [請求項12] 基板上に、少なくとも磁性層と、保護層と、潤滑層とが順次設けられた磁気記録媒体であって、
前記潤滑層が、請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル化合物を含むことを特徴とする磁気記録媒体。
- [請求項13] 前記潤滑層の平均膜厚が、 $0.5 \text{ nm} \sim 2.0 \text{ nm}$ である、請求項12に記載の磁気記録媒体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/013222**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C07C 43/13(2006.01)i; **C08G 65/337**(2006.01)i; **C10M 105/54**(2006.01)i; **C10N 30/06**(2006.01)n; **C10N 40/18**(2006.01)n
 FI: C07C43/13 D CSP; C10M105/54; C08G65/337; C10N30:06; C10N40:18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C43/13; C08G65/337; C10M105/54; C10N30/06; C10N40/18

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2021/251335 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 16 December 2021 (2021-12-16) claim 1, paragraphs [0064], [0066], [0068], [0070], [0072], [0074], examples 1-3, 7-9, 14-16, 20-22, 26-28, 32-34	1-13
Y	JP 2010-540742 A (SOLVAY SOLEXIS S.P.A.) 24 December 2010 (2010-12-24) examples 1, 4	1-13
A	WO 2023/286626 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 19 January 2023 (2023-01-19) entire text	1-13
P, A	WO 2024/024781 A1 (RESONAC CORPORATION) 01 February 2024 (2024-02-01) entire text	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 June 2024

Date of mailing of the international search report

18 June 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/013222

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/251335 A1	16 December 2021	US 2023/0242829 A1 claim 1, examples 1-3, 7-9, 14-16, 20-22, 26-28, 32-34 CN 115667196 A	
JP 2010-540742 A	24 December 2010	US 2010/0240930 A1 examples 1, 4 WO 2009/043928 A1 EP 2197939 A1 CN 101878249 A	
WO 2023/286626 A1	19 January 2023	CN 117597325 A entire text	
WO 2024/024781 A1	01 February 2024	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 43/13(2006.01)i; C08G 65/337(2006.01)i; C10M 105/54(2006.01)i; C10N 30/06(2006.01)n; C10N 40/18(2006.01)n FI: C07C43/13 D CSP; C10M105/54; C08G65/337; C10N30:06; C10N40:18		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07C43/13; C08G65/337; C10M105/54; C10N30/06; C10N40/18 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2021/251335 A1 (昭和電工株式会社) 16.12.2021 (2021-12-16) 請求項1、段落0064, 0066, 0068, 0070, 0072, 0074、実施例1~3, 7~9, 14~16, 20~22, 26~28, 32~34	1-13
Y	JP 2010-540742 A (ソルヴェイ・ソレクシス・エッセ・ピ・ア) 24.12.2010 (2010-12-24) 実施例1, 4	1-13
A	WO 2023/286626 A1 (昭和電工株式会社) 19.01.2023 (2023-01-19) 全文	1-13
P, A	WO 2024/024781 A1 (株式会社レゾナック) 01.02.2024 (2024-02-01) 全文	1-13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	04.06.2024	国際調査報告の発送日 18.06.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 三木 寛 4H 4151 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/013222

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/251335	A1	16.12.2021	US	2023/0242829	A1	
				請求項1、実施例1～3, 7～9, 14～16, 20 ～22, 26～28, 32 ～34			
				CN	115667196	A	
JP	2010-540742	A	24.12.2010	US	2010/0240930	A1	
				実施例1, 4			
				WO	2009/043928	A1	
				EP	2197939	A1	
				CN	101878249	A	
WO	2023/286626	A1	19.01.2023	CN	117597325	A	
				全文			
WO	2024/024781	A1	01.02.2024	(ファミリーなし)			