

(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
2015年12月30日(30.12.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/199037 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 65/337 (2006.01) G11B 5/82 (2006.01)
C10M 105/54 (2006.01) C10N 30/00 (2006.01)
C10M 107/38 (2006.01) C10N 40/18 (2006.01)
G11B 5/725 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/067918
- (22) 国際出願日: 2015年6月22日(22.06.2015)
- (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 2014-129681 2014年6月24日(24.06.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社 MORESCO (MORESCO CORPORATION) [JP/JP]; 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5番3号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 相方 良介 (SAGATA, Ryosuke); 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5番3号 株式会社 MORESCO 内 Hyogo (JP). 笠井 春雄 (KASAI, Haruo); 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5番3号 株式会社 MORESCO 内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市

中央区修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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).

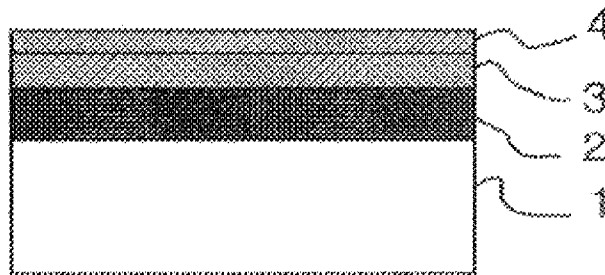
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FLUOROPOLYETHER COMPOUND, LUBRICANT, AND MAGNETIC DISK

(54) 発明の名称: フルオロポリエーテル化合物、潤滑剤ならびに磁気ディスク

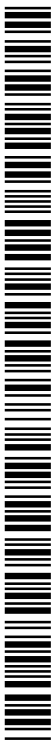
[図1]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a compound capable of inactivating active alumina contained in a magnetic head, a lubricant having decomposition resistance, and a magnetic disk including the lubricant. The invention relates to a fluoropolyether compound represented by formula (1): R¹-CH₂-R²-CH₂-R³ [wherein R¹ is a C₁₋₁₀ alkoxy group; R² is -(CF₂)_pO(CF₂O)_x(CF₂CF₂O)_y(CF₂CF₂CF₂O)_z(CF₂CF₂CF₂CF₂O)_w(CF₂)_p- (where x and y are each a real number of 0-30, z is a real number of 0-30, w is a real number of 0-20, and p is an integer of 1-3); and R³ is -OCH₂CH(OH)CH₂OH, -OCH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OH, -O(CH₂)_mOH, or -OCH₂(OH)CHCH₂-OC₆H₄-R⁴ (where m is an integer of 2-8 and R⁴ is a hydrogen atom, a C₁₋₄ alkoxy group, an amino group, or an amide residue)] and to a lubricant and a magnetic disk which include the compound.

(57) 要約: 本発明の課題は、磁気ヘッド中の活性アルミナを不活性化できる化合物、耐分解性を有する潤滑剤ならびに該潤滑剤を用いた磁気ディスクを提供することにある。本発明は、式(1): R¹-CH₂-R²-CH₂-R³ [式中、R¹は、炭素数1~10のアルコキシ基である。R²は、-(CF

[続葉有]



WO 2015/199037 A1

$\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w(\text{CF}_2)_p-$
 である。x 及び y は、それぞれ 0~30 の実数である。z は 0~30 の実数である。w は 0~20 の実数である。p は 1~3 の整数である。R³ は、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ 、または $-\text{OCH}_2(\text{OH})\text{CHC}_6\text{H}_4-\text{R}^4$ である。m は 2~8 の整数である。R⁴ は水素、炭素数 1~4 のアルコキシ基、アミノ基、又はアミド残基である。] で表されるフルオロポリエーテル化合物、この化合物を含有する潤滑剤及び磁気ディスクに関する。

明 細 書

発明の名称：

フルオロポリエーテル化合物、潤滑剤ならびに磁気ディスク

技術分野

[0001] 本発明は、フルオロポリエーテル化合物、潤滑剤ならびに磁気ディスクに関する。

背景技術

[0002] ハードディスクドライブの記録密度の増大に伴い、記録媒体である磁気ディスクと情報の記録及び再生を行うヘッドとの距離は殆ど接触するまで狭くなっている。磁気ディスク表面にはヘッドとの接触又は摺動の際の摩耗抑制、磁気ディスク表面の汚染防止等の目的で、炭素保護膜及び潤滑剤被膜（潤滑層）が設けられており、この2層で磁気ディスクの表面保護を担っている。特に最表面に用いられる潤滑層は、長期安定性、化学物質耐性、摩擦特性、耐熱特性等の様々な特性が求められる。

[0003] 従来から磁気ディスク用潤滑剤として、フルオロポリエーテルが多く用いられている。しかしながら、フルオロポリエーテル系潤滑剤は、ルイス酸に対する耐性が低く、磁気ヘッドとの接触等により、主鎖が磁気ヘッド部材中に含まれるアルミナ（ Al_2O_3 ）によって切断されて潤滑剤の低分子化が起こる。次いで、それらの低分子化した潤滑剤が磁気ヘッドへ移着（ピックアップ）することで潤滑不良になり、ハードディスクドライブが故障するという問題がある。

[0004] このような問題に対し、フルオロポリエーテルの分子中に電子供与性の高い官能基を導入し、その官能基が磁気ヘッド中の活性なアルミナ部分と接触して相互作用を起こすことで、アルミナを不活性にする技術が提案されてきた。

[0005] 例えば、特許文献1には、分子の両末端にシクロホスファゼン基を有するフルオロポリエーテルが提案されている。しかしながら、特許文献1に記載

の化合物を含む潤滑剤は、潤滑剤分子中に存在する電子供与性の高い官能基のほぼすべてが磁気ディスクの炭素保護膜と結合するために、活性なアルミナ部に接触することができず、活性なアルミナを不活性にすることができない。

[0006] 引用文献2には、分子の両末端にそれぞれ水酸基を2個ずつ有するフルオロポリエーテルが記載されている。引用文献2に記載の化合物は、末端の水酸基は耐分解性を有しているものの、特許文献1と同様にほぼすべての官能基が炭素保護膜と結合するため、特許文献1と同じくアルミナによる分解を起こし、ピックアップが発生する。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第4 1 3 7 4 4 7号公報

特許文献2：国際公開第2 0 0 9 / 0 6 6 7 8 4号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

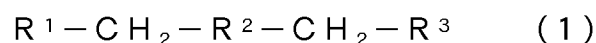
[0008] 本発明の課題は、磁気ヘッド中の活性アルミナを不活性化できる化合物、耐分解性を有する潤滑剤ならびに該潤滑剤を用いた磁気ディスクを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、分子の一方の末端にアルコキシ基を導入したフルオロポリエーテル化合物を用いることにより、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 本発明は、以下の化合物、潤滑剤及び磁気ディスクに係る。

1. 式(1)：



[式中、 R^1 は、炭素数1～10のアルコキシ基である。 R^2 は、 $-(CF_2)_pO(CF_2O)_x(CF_2CF_2O)_y(CF_2CF_2CF_2O)_z(CF_2CF_2$

$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w (\text{CF}_2)_p-$ である。x及びyは、それぞれ0～30の実数である。zは0～30の実数である。wは0～20の実数である。pは1～3の整数である。

R^3 は、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ 、または $-\text{OCH}_2(\text{OH})\text{CHCH}_2-\text{OC}_6\text{H}_4-\text{R}^4$ である。mは2～8の整数である。R⁴は水素、炭素数1～4のアルコキシ基、アミノ基、又はアミド残基である。]

で表されるフルオロポリエーテル化合物。

2. 前記式(1)で表されるフルオロポリエーテル化合物を含有する潤滑剤

。

3. さらに磁気ディスク用潤滑剤を含有する上記項2に記載の潤滑剤。

4. 上記項2に記載の潤滑剤と前記磁気ディスク用潤滑剤とを、重量比で1:99～50:50の割合で含有する、上記項3に記載の潤滑剤。

5. 支持体上に少なくとも記録層及び保護層を形成し、その表面に潤滑層を有する磁気ディスクにおいて、該潤滑層が上記項3又は4に記載の潤滑剤を含有する磁気ディスク。

発明の効果

[0011] 本発明のアルコキシ基及び水酸基を有するフルオロポリエーテル化合物は、一方の末端の水酸基が炭素保護膜と結合するとともに、他方の末端のアルコキシ基は炭素保護膜と結合することなく、可動性を有したままで存在し、磁気ヘッドの活性なアルミナ部と接触することでアルミナを不活性にすることができる。

[0012] よって、本発明のフルオロポリエーテル化合物を含有する潤滑剤は、潤滑性及び耐分解性を有しており、磁気ヘッドへ潤滑剤が移着するのを抑制することで、ハードディスクドライブの故障を防止することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の磁気ディスクの構成を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の化合物は、式（１）：



[式中、 R^1 は、炭素数１～１０のアルコキシ基である。 R^2 は、 $-(CF_2)_p O (CF_2 O)_x (CF_2 CF_2 O)_y (CF_2 CF_2 CF_2 O)_z (CF_2 CF_2 CF_2 CF_2 O)_w (CF_2)_p-$ である。 x 及び y は、それぞれ０～３０の実数である。 z は０～３０の実数である。 w は０～２０の実数である。 p は１～３の整数である。

R^3 は、 $-OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $-O(CH_2)_mOH$ 、または $-OCH_2(OH)CHCH_2-OC_6H_4-R^4$ である。 m は２～８の整数である。 R^4 は水素、炭素数１～４のアルコキシ基、アミノ基、又はアミド残基である。]

で表されるものである。

[0015] アルコキシ（アルキルオキシ）基のアルキル部分の炭素数は１～１０であり、好ましくは１～５である。このアルキル部分が、ルイス酸として働く磁気ディスクのアルミナ部に対して、ルイス塩基として作用する。アルコキシ基のアルキル部分の炭素数を１～１０とすることにより、潤滑性を維持しつつ、磁気ディスクの炭素保護膜へ吸着することなく磁気ヘッドのアルミナ部と接触して相互作用を起こすことで、潤滑剤の主鎖の分解を抑制することができる。

[0016] 式（１）で表される本発明の化合物は、例えば、（a）一方の末端に水酸基を有し、かつ他方の末端に水酸基を有するアルコキシ基を有する直鎖フルオロポリエーテルと、（A）水酸基と反応してアルコキシ基を形成する化合物を反応させることにより得られる。具体的には以下の方法により合成することができる。

[0017] [１] まず、前記フルオロポリエーテル（a）を合成する（第１工程）。

[0018] 両末端に水酸基を有する直鎖フルオロポリエーテル（b）と、水酸基と反応して水酸基を有するアルコキシ基を形成する化合物（c）を反応させる。反応温度は２０～９０℃、好ましくは６０～８０℃である。反応時間は、５

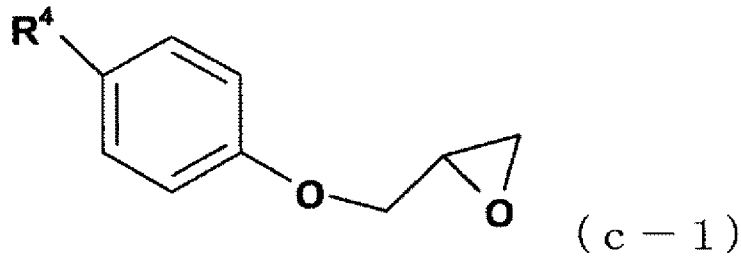
～20時間、好ましくは10～15時間である。前記化合物(c)の使用量は、前記フルオロポリエーテル(b)に対して0.5～1.5当量であることが好ましい。その後、例えばカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、前記フルオロポリエーテル(a)を得る。前記反応は溶剤中で行うことができる。前記溶剤としてt-ブチルアルコール、ジメチルホルムアルデヒド、1,4-ジオキサン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドなどを用いることができる。前記反応には反応促進剤を使用することができる。前記反応促進剤としてナトリウム、t-ブトキシカリウム、水素化ナトリウムなどの塩基性化合物を例示することができる。

[0019] 前記フルオロポリエーテル(b)は、 $\text{HOCH}_2 - (\text{CF}_2)_p \text{O} (\text{CF}_2\text{O})_x (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w (\text{CF}_2)_p - \text{CH}_2\text{OH}$ (x及びyは、それぞれ0～30の実数である。zは0～30の実数である。wは0～20の実数である。pは1～3の整数である。)である。前記フルオロポリエーテル(b)として、具体的には、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O} (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で示される化合物、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O} (\text{CF}_2\text{O})_x (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y \text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で示される化合物、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O} (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で示される化合物等を挙げることができる。これらのフルオロポリエーテルの数平均分子量は通常200～2000、好ましくは400～1500、より好ましくは500～800である。ここで数平均分子量は日本電子製JNM-ECX400による ^{19}F -NMRによって測定された値である。NMRの測定において、試料を溶媒へは希釈せず、試料そのものを測定に使用した。ケミカルシフトの基準は、フルオロポリエーテルの骨格構造の一部である既知のピークをもって代用した。x及びyは、好ましくはそれぞれ0～15の実数であり、より好ましくは0～10の実数である。x及びyが0～10の実数の場合、分子鎖がより平坦になるため好ましい。zは、好ましくは1～15の実数であり、より好ましくは1～10の実数である。zが1～10の実数の場合、分子鎖がより平坦になる

ため好ましい。wは好ましくは0～20の実数である。pは1～3の整数である。

- [0020] 前記フルオロポリエーテル (b) は、分子量分布を有する。前記フルオロポリエーテル (b) の重量平均分子量/数平均分子量で示される分子量分布 (PD) は、1.0～1.5であり、好ましくは1.0～1.3であり、より好ましくは1.0～1.1である。なお、当該分子量分布は、東ソー製HPLC-8220GPCを用いて、ポリマーラボラトリー製のカラム (PLgel Mixed E)、溶離液はHFC系代替フロン、基準物質としては、無官能のパーフルオロポリエーテルを使用して得られる特性値である。
- [0021] 前記化合物 (c) としては、例えばエポキシ基を有する化合物、 $X(CH_2)_mOH$ で示されるハロアルキルアルコール、エポキシ基を有するフェノキシ化合物 (c-1) などを挙げるができる。
- [0022] エポキシ基を有する化合物として、例えば、グリシドール、プロピレンオキシド、グリシジルメチルエーテル、イソブチレンオキシド等を挙げるができる。ハロアルキルアルコールとして、例えば、2-クロロエタノール、3-クロロプロパノール、4-クロロブタノール、5-クロロペンタノール、6-クロロヘキサノール、7-クロロヘプタノール、8-クロロオクタノール、2-ブロモエタノール、3-ブロモプロパノール、4-ブロモブタノール、5-ブロモペンタノール、6-ブロモヘキサノール、7-ブロモヘプタノール、8-ブロモオクタノール、2-ヨードエタノール、3-ヨードプロパノール、4-ヨードブタノール、5-ヨードペンタノール、6-ヨードヘキサノール、7-ヨードヘプタノール、8-ヨードオクタノール等を挙げることができる。
- [0023] $X(CH_2)_mOH$ で示されるハロアルキルアルコールにおいて、Xは塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子であり、mは2～8の実数である。
- [0024] エポキシ基を有するフェノキシ化合物 (c-1) は下記の式：
- [0025]

[化1]



[0026] で例示される。R⁴として、水素、炭素数1～4のアルコキシ基、アミノ基、アミド残基等が挙げられる。

[0027] 炭素数1～4のアルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等を挙げることができる。アミノ基としては、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ等を挙げることができる。アミド残基としては、例えばアセトアミド(-NHCOCH₃)、プロピオン酸アミド(-NHCOC₂H₅)等を挙げることができる。

[0028] 化合物(c-1)として、具体的には、グリシジル4-メトキシフェニルエーテル、グリシジル4-エトキシフェニルエーテル、グリシジル4-プロポキシフェニルエーテル、グリシジル4-ブトキシフェニルエーテル、グリシジル4-アミノフェニルエーテル、グリシジル4-メチルアミノフェニルエーテル、グリシジル4-ジメチルアミノフェニルエーテル、グリシジル4-エチルアミノフェニルエーテル、グリシジル4-ジエチルアミノフェニルエーテル、グリシジル4-アセトアミドフェニルエーテル、グリシジル4-プロピオン酸アミドフェニルエーテルなどを例示することができる。

[0029] 例えば、前記フルオロポリエーテル(b)としてHOCH₂CF₂O(CF₂CF₂O)_y(CF₂O)_xCF₂CH₂OHを用い、前記化合物(c)としてグリシドールを用いた場合、両者の反応により、前記フルオロポリエーテル(a)としてHOCH₂CH(OH)CH₂OCH₂CF₂O(CF₂CF₂O)_y(CF₂O)_xCF₂CH₂OH、HOCH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OCH₂CF₂O(CF₂CF₂O)_y(CF₂O)_xCF₂CH₂OH等が生成する。

- [0030] 前記フルオロポリエーテル (b) として $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y(\text{CF}_2\text{O})_x\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を用い、前記化合物 (c) として 2-ブロモエタノールを用いた場合、前記フルオロポリエーテル (a) として $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y(\text{CF}_2\text{O})_x\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が生成する。
- [0031] また、前記フルオロポリエーテル (b) として $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y(\text{CF}_2\text{O})_x\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を用い、前記化合物 (c) としてグリシジル 4-メトキシフェニルエーテルを用いた場合、前記フルオロポリエーテル (a) として $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y(\text{CF}_2\text{O})_x\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が生成する。
- [0032] [2] 次に、第1工程で得られた前記フルオロポリエーテル (a) から、本発明の化合物を合成する (第2工程)。
- [0033] 上記第1工程で得られた前記フルオロポリエーテル (a) と、前記化合物 (A) とを塩基の存在下、反応させる。反応温度は $20\sim 90^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60\sim 80^\circ\text{C}$ である。反応時間は、 $5\sim 20$ 時間、好ましくは $10\sim 15$ 時間である。前記フルオロポリエーテル (a) に対して、前記化合物 (A) を $1.0\sim 2.0$ 当量、触媒を $0.05\sim 0.1$ 当量使用するのが好ましい。触媒として *t*-ブトキシナトリウム、*t*-ブトキシカリウムなどのアルカリ化合物を用いることができる。反応は溶剤中で行うことができる。溶剤として *t*-ブタノール、トルエン、キシレンなどを用いることができる。その後、例えば水洗、脱水する。これにより本発明の化合物 (1) が得られる。
- [0034] 前記化合物 (A) として、ハロゲン化アルキルを用いることができる。ハロゲンとして、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、アルキルの炭素数は通常 $1\sim 10$ であり、好ましくは $1\sim 5$ である。また、アルキルは、直鎖アルキルであることが好ましい。ハロゲン化アルキルとして、例えば、1-ブロモプロパン、1-クロロプロパン、1-ヨードプロパン、1-ブロモブタン、1-クロロブタン、1-ヨードブタン、1-ブロモペンタン、1-クロロペンタン、1-ヨードペンタン、1-ブロモヘキサン、1-クロロヘキサン、

1-ヨードヘキサン、1-ブロモヘプタン、1-クロロヘプタン、1-ヨードヘプタン、1-ブロモオクタン、1-クロロオクタン、1-ヨードオクタン、1-ブロモノナン、1-クロロノナン、1-ヨードノナン、1-ブロモデカン、1-クロロデカン、1-ヨードデカン等を挙げることができる。

[0035] 本発明の化合物は、一方の末端のみで炭素保護膜と吸着し、潤滑膜の表面側にアルコキシ基が存在することから、潤滑性を確保しつつ、片方の末端のアルコキシ基が磁気ヘッド中のアルミナ部と接触することにより活性アルミナを不活性化することができる。よって、本発明の化合物は、耐分解性を有する潤滑剤として機能する。

[0036] 本発明の化合物を含む潤滑剤は、磁気ディスク用潤滑剤として通常使用されるフルオロポリエーテル系潤滑剤、例えば、Solvay Solexis製のFomblin ZdolやZtetraol、Zdol TX、AM、ダイキン工業製のDemnum、Dupont製のKrytoxなどと混合して使用することが好ましい。上記磁気ディスク用潤滑剤は、1種単独でも2種以上を混合してもよい。本発明の化合物からなる潤滑剤と磁気ディスク用潤滑剤との混合比率は、重量比で1：99～50：50が好ましく、5：95～20：80がより好ましい。

[0037] 本発明の化合物からなる潤滑剤と磁気ディスク用潤滑剤とを含む潤滑剤は、本発明の化合物からなる潤滑剤の一方の末端の水酸基及び磁気ディスク用潤滑剤が炭素保護膜と相互作用することで潤滑性を確保するとともに、本発明の化合物からなる潤滑剤の他方の末端のアルコキシ基が磁気ヘッド中のアルミナ部に接触することによって、活性アルミナを不活性化し、ピックアップを減少させることができる。

[0038] 本発明の潤滑剤を磁気ディスク表面に塗布するには、潤滑剤を溶剤に希釈して塗布する方法が好ましい。溶剤としては、例えば3M製PF-5060、PF-5080、HFE-7100、HFE-7200、DuPont製Vertrel-XF等が挙げられる。希釈後の潤滑剤の濃度は1wt%以下、好ましくは0.001～0.1wt%である。

- [0039] 本発明の化合物は、磁気ディスク装置内の磁気ディスクとヘッドの低スレーピング化を実現し、さらに摺動耐久性を向上させるための潤滑剤としての用途が挙げられる。従って、磁気ディスク以外にも炭素保護膜を有する磁気ヘッドや、光磁気記録装置、磁気テープ等や、プラスチックなどの有機材料の表面保護膜、さらには Si_3N_4 、 SiC 、 SiO_2 などの無機材料の表面保護膜としても応用できる。
- [0040] 図1に本発明の磁気ディスク断面の模式図を示す。本発明の磁気ディスクは、まず支持体1上に少なくとも1層以上の記録層2、その上に保護層3、更にその上に本発明の化合物及び磁気ディスク用潤滑剤を含有する潤滑層4を最外層として有する構成である。支持体としてはアルミニウム合金、ガラス等のセラミックス、ポリカーボネート等が挙げられる。
- [0041] 磁気ディスクの記録層である磁性層の構成材料としては鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性体を形成可能な元素を中心として、これにクロム、白金、タンタル等を加えた合金、又はそれらの酸化物が挙げられる。これらはメッキ法、或いはスパッタ法等で形成される。保護層の材料はカーボン、 SiC 、 SiO_2 等が挙げられる。これらはスパッタ法、或いはCVD法で形成される。
- [0042] 現在、流通している潤滑層の厚さは 30 \AA 以下であるため、粘性が 20°C で $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 程度以上の潤滑剤をそのまま塗布したのでは膜厚が大きくなりすぎる恐れがある。そこで塗布の際は溶剤に溶解したものをを用いる。本発明の化合物を他の潤滑剤と混合して使用する本発明の潤滑剤も、溶剤に溶解した方が必要な膜厚に制御しやすい。但し、濃度は塗布方法及び条件、混合割合等により異なる。本発明の潤滑剤の膜厚は、 $5\sim 15\text{ \AA}$ が好ましい。
- [0043] 下地層に対する潤滑剤の吸着を促進させるために、熱処理及び／又は紫外線処理を行うことができる。熱処理温度は、通常 $60\sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $80\sim 150^\circ\text{C}$ である。紫外線処理では、 185 nm 及び 254 nm の波長を主波長とする紫外線を用いるのが好ましい。

[0044] 本発明の磁気ディスクは、ディスクを格納し、情報の記録、再生又は消去を行うための磁気ヘッド、磁気ディスクを回転するためのモーター等が装備されている磁気ディスクドライブとそのドライブを制御するための制御系とからなる磁気ディスク装置に応用できる。

[0045] 本発明の磁気ディスク、およびそれを応用した磁気ディスク装置の用途としては電子計算機、ワードプロセッサ等の外部メモリーが挙げられる。またナビゲーションシステム、ゲーム、携帯電話、PHS等の各種機器、及びビルの防犯、発電所等の管理又は制御システムの内部又は外部記録装置等にも適用可能である。

実施例

[0046] 以下、実施例等により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例等に限定されるものではない、なお、 ^{19}F -NMRは溶媒：なし、フルオロポリエーテルの骨格構造の一部である既知のピークをケミカルシフトの基準として、 ^1H -NMRは溶媒：なし、基準物質： D_2O の条件で測定した。

[0047] 実施例 1

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ (化合物 1) の合成

アルゴン雰囲気下、*t*-ブチルアルコール (40 g)、 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ で表されるフルオロポリエーテル (数平均分子量 1720、分子量分布 1.20) 100 g、カリウム *t*-ブトキシド (0.7 g)、及びグリシドール (5 g) の混合物を 70 °C で 14 時間攪拌した。その後、水洗及び脱水し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、一方の末端に 1 つの水酸基を有し、もう一方の末端に 2 つの水酸基を有する、パーフルオロポリエーテル (平均分子量 1842) を 95 g 得た。この化合物 (95 g) を *t*-ブチルアルコール (43 g) に溶解させ、カリウム *t*-ブトキシド (6 g)、1-ブロモプロパン (15 g) を加えて 70 °C で 14 時間攪拌した。その後、水洗及び脱水した

後、蒸留により精製し、化合物1を65g得た。

[0048] 化合物1は、無色透明液体であり、20℃での密度は、1.74 g/cm³であった。NMRを用いて行った化合物1の同定結果を示す。

[0049] ¹⁹F-NMR (溶媒; なし、基準物質: 生成物中のOCF₂CF₂CF₂CF₂Oを-125.8 ppmとする。)

δ = -52.1 ppm、-53.7 ppm、-55.4 ppm

[16F、CH₃CH₂CH₂OCH₂CF₂O (CF₂)_x (CF₂CF₂O)_yCF₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OH]、

δ = -89.1 ppm、-90.7 ppm

[32F、CH₃CH₂CH₂OCH₂CF₂O (CF₂O)_x (CF₂CF₂O)_yCF₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OH]、

δ = -78.6 ppm、-80.6 ppm

[2F、CH₃CH₂CH₂OCH₂CF₂O (CF₂O)_x (CF₂CF₂O)_yCF₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OH]、

δ = -78.0 ppm、-80.1 ppm

[2F、CH₃CH₂CH₂OCH₂CF₂O (CF₂O)_x (CF₂CF₂O)_yCF₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OH]、

x = 8.9、y = 8.7

[0050] ¹H-NMR (溶媒: なし、基準物質: D₂O)

δ = 3.2 ~ 3.8 ppm

[11H、CH₃CH₂CH₂OCHH₂-CF₂O (CF₂O)_x (CF₂CF₂O)_yCF₂CHH₂-O-CHH₂CH(OH)CHH₂OH]

δ = 0.5 ~ 1.2 ppm

[7H、CHH₃CHH₂CHH₂OCH₂-CF₂O (CF₂O)_x (CF₂CF₂O)_yCF₂CHH₂-O-CH₂CH(OH)CH₂OH]

[0051] 実施例2

CH₃CH₂CH₂OCH₂CF₂CF₂O (CF₂CF₂CF₂O)_zCF₂CF₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OH (化合物2) の合成

実施例 1 において用いた $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ で表されるフルオロポリエーテルの代わりに、 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ で表されるフルオロポリエーテルを用いた以外は実施例 1 と同様にして、化合物 2 を 60 g 得た。

[0052] 化合物 2 は、無色透明液体であり、 20°C での密度は、 1.80 g/cm^3 であった。NMR を用いて行った化合物 2 の同定結果を示す。

[0053] ^{19}F -NMR (溶媒 ; なし、基準物質 : 生成物中の $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ を -129.7 ppm とする。)

$$\delta = -129.7\text{ ppm}$$

[18 F、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$]

$$\delta = -83.7$$

[36 F、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$]

$$\delta = -124.2\text{ ppm}$$

[2 F、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$]

$$\delta = -122.4\text{ ppm}$$

[2 F、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$]

$$\delta = -86.5\text{ ppm}$$

[4 F、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$]

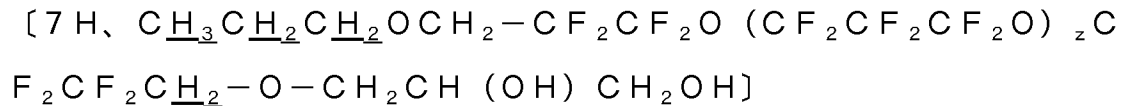
$$z = 9.3$$

[0054] ^1H -NMR (溶媒 : なし、基準物質 : D_2O)

$$\delta = 3.2 \sim 3.8\text{ ppm}$$

[11 H、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$]

$$\delta = 0.5 \sim 1.2\text{ ppm}$$



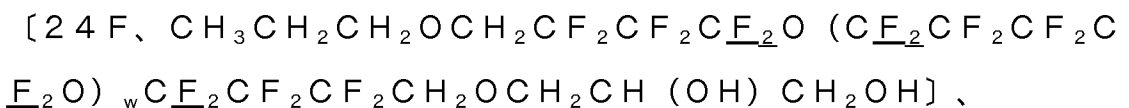
[0055] 実施例3

$CH_3CH_2CH_2OCH_2CF_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_w$
 $CF_2CF_2CF_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ (化合物3) の合成
 実施例1において用いた $HO-CH_2CF_2O(CF_2O)_x(CF_2CF_2O)_yCF_2-CH_2-OH$ で表されるフルオロポリエーテルの代わりに、 $HO-CH_2CF_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_wCF_2CF_2CF_2-CH_2-OH$ で表されるフルオロポリエーテルを用いた以外は実施例1と同様にして、化合物3を59g得た。

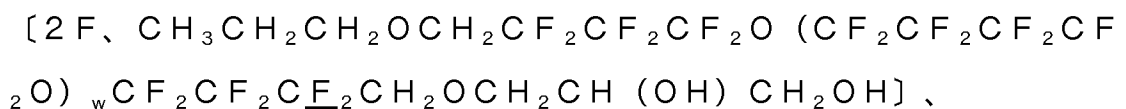
[0056] 化合物3は、無色透明液体であり、20℃での密度は、 1.72 g/cm^3 であった。NMRを用いて行った化合物3の同定結果を示す。

[0057] $^{19}\text{F-NMR}$ (溶媒; なし、基準物質: 生成物中の $OCF_2CF_2CF_2CF_2O$ を -125.8 ppm とする。)

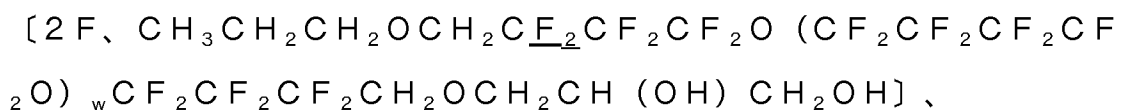
$$\delta = -83.7\text{ ppm}$$



$$\delta = -123.3\text{ ppm}$$



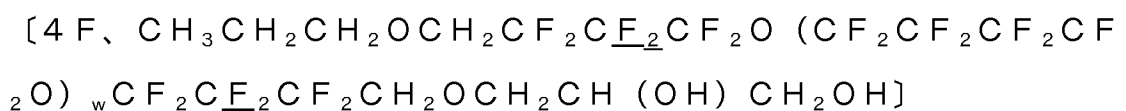
$$\delta = -121.5\text{ ppm}$$



$$\delta = -125.8\text{ ppm}$$



$$\delta = -127.6\text{ ppm}$$



$$w = 5.2$$

[0058] $^1\text{H-NMR}$ (溶媒: なし、基準物質: D_2O)

$$\delta = 3.2 \sim 3.8 \text{ ppm}$$

[11H、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$]

$$\delta = 0.5 \sim 1.2 \text{ ppm}$$

[7H、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$]

[0059] 比較例 1

化合物 4 として、前記引用文献 2 (国際公開第 2009/066784 号) の段落 [0004] に記載されている式 (5) の化合物 ($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$) を使用した。化合物 4 は、以下の製造方法に従って製造されたものであり、分子の両末端にそれぞれ水酸基を 2 個ずつ有している。

[0060] アルゴン雰囲気下、*t*-ブチルアルコール (41 g)、 $\text{HO-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ で表されるフルオロポリエーテル (数平均分子量 1850、分子量分布 1.25) 95 g、カリウム *t*-ブトキシド (0.8 g)、及びグリシドール (11 g) の混合物を 70°C で 14 時間攪拌した。その後、水洗及び脱水し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、両方の末端に 2 つの水酸基を有する、化合物 4 (平均分子量 1936) を 90 g 得た。

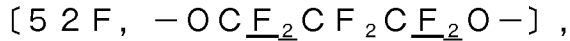
[0061] 化合物 4 は、無色透明液体であり、 20°C での密度は、 1.75 g/cm^3 であった。NMR を用いて行った化合物 4 の同定結果を示す。

[0062] $^{19}\text{F-NMR}$ (溶媒; なし、基準物質: 生成物中の $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ を -129.7 ppm とする。)

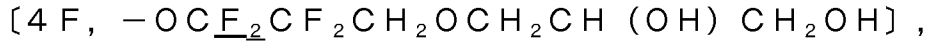
$$\delta = -129.7 \text{ ppm}$$

[26F, $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$],

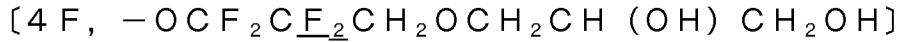
$$\delta = -83.7$$



$$\delta = -124.2 \text{ ppm}$$



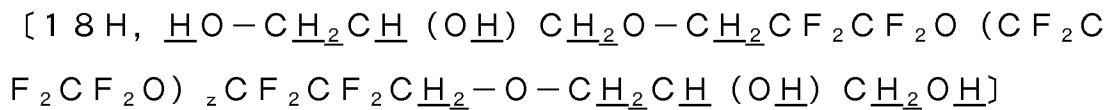
$$\delta = -86.5 \text{ ppm}$$



$$z = 13.0$$

[0063] ¹H-NMR (溶媒：なし、基準物質：D₂O)

$$\delta = 3.2 \sim 3.8 \text{ ppm}$$



[0064] 試験例1 酸化アルミニウムに対する耐分解性の評価

潤滑剤（化合物1～4）に、それぞれ20重量%のAl₂O₃を入れ、強く振とうしたのち超音波でさらに良く混合することにより、耐分解性評価用の試料を調製した。耐分解性の評価は、熱分析装置（TG/TDA）を用いて、250℃で100分間加熱した後の潤滑剤の重量減少率を測定することにより行った。試料は20mg、測定は窒素雰囲気下で行った。得られた結果を表1に示す。

[0065] [表1]

	重量減少率(%)
化合物1	<1
化合物2	<1
化合物3	<1
化合物4	<10

[0066] 試験例2 ボンド率の測定

実施例1で合成した化合物1を、それぞれDuPont製Vertrel

—XFに溶解した。直径2.5インチの磁気ディスクをこの溶液に1分間浸漬し、速度2mm/sで引き上げた。その後潤滑剤を塗布したディスクを、波長185nm及び254nmの紫外光を発光する低圧水銀ランプを取り付けた紫外線照射装置の内部に10～20秒間挿入した。この際、オゾンの形成を防ぐため、紫外線照射装置の内部は予め窒素で置換した。この後、Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)でディスク上の化合物の平均膜厚を測定した。この膜厚をfÅとする。次に、このディスクをVertrel-XF中に10分間浸漬し、速度10mm/sで引き上げた後、室温下で静置して溶媒を揮発させた。この後、ディスク上に残った化合物の平均膜厚をFT-IRで測定した。この膜厚をbÅとする。ディスクとの吸着性の強弱を示す指標として、一般に用いられているボンド率を採用した。ボンド率は、下記式で表される。

$$\text{ボンド率 (\%)} = 100 \times b / f$$

[0067] [表2]

	ボンド率(%)
化合物1	60
化合物2	62
化合物3	65
化合物4	88

[0068] これらの結果より、化合物4は磁気ディスク表面と分子の両末端で結合を形成するが、本発明の化合物1～3は極性基を有する片方の末端でのみディスク表面と結合を形成していることが確認された。

[0069] 試験例3 ピックアップの評価

化合物4、及び化合物1：化合物4＝15wt%：85wt%の混合溶液をDuPont製Vertrel-XFに溶解した。この溶液中の潤滑剤の

濃度は0.05重量%であった。直径2.5インチの磁気ディスクをこの溶液に1分間浸漬し、速度2mm/sで引き上げた。この後、磁気ヘッドを装着し、この作成した磁気ディスクを5400rpmで高速回転させた。その後、磁気ヘッドへ付着した潤滑剤の量を測定した。

[0070] [表3]

	化合物4	化合物1及び化合物4の混合物
ピックアップ量 (au) 膜厚10Å	15	10
ピックアップ量 (au) 膜厚13Å	33	5

[0071] これらの結果から、本発明の一方の末端にアルコキシ基を有し、他方の末端に水酸基を有する化合物とフルオロポリエーテル系潤滑剤とを含む潤滑剤は、ピックアップを減少させることができることが確認された。

符号の説明

- [0072] 1 支持体
2 記録層
3 保護層
4 潤滑層

請求の範囲

[請求項1]

式(1) :



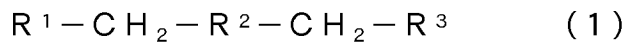
[式中、 R^1 は、炭素数1～10のアルコキシ基である。 R^2 は、 $-(CF_2)_pO(CF_2O)_x(CF_2CF_2O)_y(CF_2CF_2CF_2O)_z(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_w(CF_2)_p-$ である。 x 及び y は、それぞれ0～30の実数である。 z は0～30の実数である。 w は0～20の実数である。 p は1～3の整数である。

R^3 は、 $-OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $-O(CH_2)_mOH$ 、または $-OCH_2(OH)CHCH_2-OC_6H_4-R^4$ である。 m は2～8の整数である。 R^4 は水素、炭素数1～4のアルコキシ基、アミノ基、又はアミド残基である。]

で表されるフルオロポリエーテル化合物。

[請求項2]

式(1) :



[式中、 R^1 は、炭素数1～10のアルコキシ基である。 R^2 は、 $-(CF_2)_pO(CF_2O)_x(CF_2CF_2O)_y(CF_2CF_2CF_2O)_z(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_w(CF_2)_p-$ である。 x 及び y は、それぞれ0～30の実数である。 z は0～30の実数である。 w は0～20の実数である。 p は1～3の整数である。

R^3 は、 $-OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $-O(CH_2)_mOH$ 、または $-OCH_2(OH)CHCH_2-OC_6H_4-R^4$ である。 m は2～8の整数である。 R^4 は水素、炭素数1～4のアルコキシ基、アミノ基、又はアミド残基である。]

で表されるフルオロポリエーテル化合物を含有する潤滑剤。

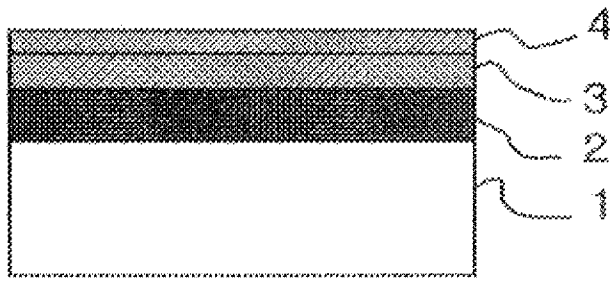
[請求項3]

さらに磁気ディスク用潤滑剤を含有する請求項2に記載の潤滑剤。

[請求項4] 請求項2に記載の潤滑剤と前記磁気ディスク用潤滑剤とを、重量比で1 : 99 ~ 50 : 50の割合で含有する、請求項3に記載の潤滑剤。

[請求項5] 支持体上に少なくとも記録層及び保護層を形成し、その表面に潤滑層を有する磁気ディスクにおいて、該潤滑層が請求項3又は4に記載の潤滑剤を含有する磁気ディスク。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067918

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08G65/337(2006.01)i, C10M105/54(2006.01)i, C10M107/38(2006.01)i, G11B5/725(2006.01)i, G11B5/82(2006.01)i, C10N30/00(2006.01)n, C10N40/18(2006.01)n</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C08G65/00-67/04, C10M101/00-177/00, G11B5/187-5/255, G11B5/31-5/325, G11B5/62-5/82, G11B5/725, G11B5/82</i>														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2015</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2015</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2015</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015				
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015											
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015											
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.												
A	JP 2009-270093 A (Moresco Corp.), 19 November 2009 (19.11.2009), claims 1, 3, 5; paragraphs [0001], [0010], [0026]; examples (Family: none)	1-5												
A	JP 2014-081981 A (Hitachi, Ltd.), 08 May 2014 (08.05.2014), claim 1; paragraphs [0001], [0076], [0081] & US 2014/0104724 A1	1-5												
A	JP 2012-184275 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 September 2012 (27.09.2012), claims 1, 6; paragraphs [0001], [0008], [0058] to [0068] & WO 2011/007782 A1 & TW 201114804 A	1-5												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone													
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art													
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family													
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means														
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search 24 July 2015 (24.07.15)		Date of mailing of the international search report 04 August 2015 (04.08.15)												
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067918

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/078485 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 June 2009 (25.06.2009), claims 1, 8; paragraphs [0001], [0006], [0045], [0046] & JP 5152199 B & US 2010/0240560 A1 & WO 2009/078485 A1 & CN 101903467 A & KR 10-2010-0094484 A & TW 200948894 A	1-5
A	JP 2008-034064 A (Toshiba Corp.), 14 February 2008 (14.02.2008), claims 1, 3, 10; paragraphs [0001] to [0008], [0035] (Family: none)	1-5
A	JP 2006-137904 A (Fujitsu Ltd.), 01 June 2006 (01.06.2006), claims 1, 8; paragraphs [0001], [0048] & US 2006/0106260 A1	1-5
P,X	WO 2015/022871 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 February 2015 (19.02.2015), claims 1, 11; paragraphs [0001], [0002], [0119], [0122] to [0124], [0126], [0128] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08G65/337(2006.01)i, C10M105/54(2006.01)i, C10M107/38(2006.01)i, G11B5/725(2006.01)i, G11B5/82(2006.01)i, C10N30/00(2006.01)n, C10N40/18(2006.01)n

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08G65/00-67/04, C10M101/00-177/00, G11B5/187-5/255, G11B5/31-5/325, G11B5/62-5/82, G11B5/725, G11B5/82

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 1971-2015年
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年
 日本国登録実用新案公報 1994-2015年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
 CAplus/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
A	JP 2009-270093 A (株式会社MORESCO) 2009.11.19、[請求項1]、[請求項3]、[請求項5]、[0001]、[0010]、[0026]、実施例（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2014-081981 A (株式会社日立製作所) 2014.05.08、[請求項1]、[0001]、[0076]、[0081] & US 2014/0104724 A1	1-5
A	JP 2012-184275 A (旭硝子株式会社) 2012.09.27、[請求項1]、[請求項6]、[0001]、[0008]、[0058]～[0068] & WO	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 24.07.2015	国際調査報告の発送日 04.08.2015
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 藤井 勲 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	5 8 1 3
--	--	-----	---------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	2011/007782 A1 & TW 201114804 A	
A	WO 2009/078485 A1 (旭硝子株式会社) 2009.06.25、[請求項1]、[請求項8]、[0001]、[0006]、[0045]、[0046] & JP 5152199 B & US 2010/0240560 A1 & WO 2009/078485 A1 & CN 101903467 A & KR 10-2010-0094484 A & TW 200948894 A	1-5
A	JP 2008-034064 A (株式会社東芝) 2008.02.14、[請求項1]、[請求項3]、[請求項10]、[0001] ~ [0008]、[0035] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2006-137904 A (富士通株式会社) 2006.06.01、[請求項1]、[請求項8]、[0001]、[0048] & US 2006/0106260 A1	1-5
P、X	WO 2015/022871 A1 (旭硝子株式会社) 2015.02.19、[請求項1]、[請求項11]、[0001]、[0002]、[0119]、[0122] ~ [0124]、[0126]、[0128] (ファミリーなし)	1-5