

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-506954

(P2014-506954A)

(43) 公表日 平成26年3月20日(2014.3.20)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 169/04	(2006.01)	C 1 O M 169/04	4 H 1 O 4
C 1 O M 131/08	(2006.01)	C 1 O M 131/08	
C 1 O M 137/16	(2006.01)	C 1 O M 137/16	
C 1 O M 105/54	(2006.01)	C 1 O M 105/54	
C 1 O M 107/38	(2006.01)	C 1 O M 107/38	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-556637 (P2013-556637)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成24年2月8日 (2012.2.8)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成25年9月25日 (2013.9.25)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/024301		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02012/118602		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成24年9月7日 (2012.9.7)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	61/448, 826		ム センター
(32) 優先日	平成23年3月3日 (2011.3.3)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162640
			弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロオキシランを含有する潤滑剤組成物

(57) 【要約】

20 以上の沸点を有する $C_4 \sim C_{15}$ フルオロオキシラン流体と、前記フルオロオキシラン流体に可溶性又は分散性である潤滑剤と、を含む、潤滑剤組成物を提供する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

20 以上の沸点を有する $C_4 \sim C_{15}$ フルオロオキシラン流体と、前記フルオロオキシラン流体に可溶性又は分散性である潤滑剤と、を含む、潤滑剤組成物。

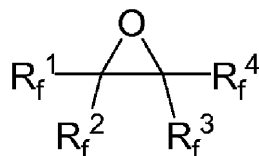
【請求項 2】

前記フルオロオキシランがペルフルオロオキシランである、請求項 1 に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 3】

式：

【化 1】



10

(式中、 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 及び R_f^4 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基から選択され、前記フルオロオキシランの炭素原子の合計は 4 ~ 15 であり、前記 R_f 基のうちの任意の 2 つが結合してペルフルオロシクロアルキル環を形成してもよい) のフルオロオキシランを含む、請求項 1 に記載の潤滑剤組成物。

20

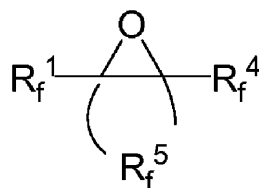
【請求項 4】

前記ペルフルオロオキシランが、 $C_5 \sim C_9$ ペルフルオロオキシランである、請求項 2 に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 5】

式：

【化 2】



30

(式中、 R_f^1 及び R_f^4 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基から選択され、 R_f^5 は、2 ~ 5 個の炭素原子のフルオロアルキレン基であり、且つ炭素原子の合計は、4 ~ 15 である) のペルフルオロオキシランを含む、請求項 2 に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 6】

前記フルオロオキシランが、10,000 未満の地球温暖化係数を有する、請求項 1 に記載の潤滑剤組成物。

40

【請求項 7】

前記フルオロオキシランが、2,3-ジフルオロ-2-(1,2,2,2-テトラフルオロ-1-トリフルオロメチル-エチル)-3-トリフルオロメチル-オキシラン、2-フルオロ-2-ペンタフルオロエチル-3,3-ビス-トリフルオロメチル-オキシラン、1,2,2,3,3,4,4,5,5,6-デカフルオロ-7-オキサ-ビシクロ[4.1.0]ヘプタン、2,3-ジフルオロ-2-トリフルオロメチル-3-ペンタフルオロエチル-オキシラン、2,3-ジフルオロ-2-ノナフルオロブチル-3-トリフルオロメチル-オキシラン、2,3-ジフルオロ-2-ヘプタフルオロプロピル-3-ペンタフルオロエチル-オキシラン、2-フルオロ-3-ペンタフルオロエチル-2,3-ビス-トリフルオロメチル-オキシラン、2,3-ビス-ペンタフルオロエチル-2,3-ビ

50

ストリフルオロメチル - オキシラン、並びに 2 - ペンタフルオロエチル - 2 - (1 , 2 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エチル) - 3 , 3 - ビス - トリフルオロメチル - オキシラン、2 - フルオロ - 3 , 3 - ビス - (1 , 2 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エチル) - 2 - トリフルオロメチル - オキシラン、2 - フルオロ - 3 - ヘプタフルオロプロピル - 2 - (1 , 2 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エチル) - 3 - トリフルオロメチル - オキシラン、及び 2 - (1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - プロピル) - 2 , 3 , 3 - トリス - トリフルオロメチル - オキシランを含む H F P 三量体のオキシランから選択される、請求項 1 に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 8】

10

(a) 0 . 0 1 ~ 1 0 重量 % のペルフルオロポリエーテル潤滑剤と、

(b) 潤滑剤組成物の重量に基づいて、90 ~ 約 99 . 99 のフルオロオキシラン溶媒と、

を含む、請求項 1 に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 9】

前記フルオロオキシランが、約 150 未満の沸点を有する、請求項 1 に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 10】

前記フルオロオキシラン溶媒の 50 重量パーセント以下が、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロクロロフルオロカーボン、ペルフルオロカーボン、ペルフルオロポリエーテル、ハイドロフルオロエーテル、ヒドロクロロフルオロエーテル、ヒドロフルオロポリエーテル、フッ素化芳香族化合物、クロロフルオロカーボン、ブromoフルオロカーボン、ブromoクロロフルオロカーボン、ヒドロブromoカーボン、ヨードフルオロカーボン、ヒドロブromoフルオロカーボン、フッ素化ケトン、及びこれらの混合物からなる群より選択される共溶媒で置換されている、請求項 1 に記載の潤滑剤組成物。

20

【請求項 11】

前記共溶媒が、5 ~ 10 個の炭素原子を有する、請求項 10 に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 12】

0 . 1 ~ 1 , 000 ppm の添加剤を更に含む、請求項 1 に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 13】

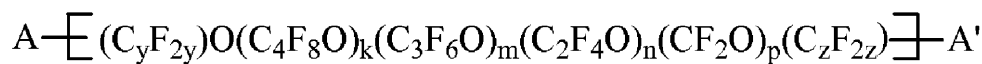
30

前記添加剤が、環状ホスファゼン化合物である、請求項 12 に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 14】

前記ペルフルオロポリエーテル潤滑剤が、式：

【化 3】



(式中、

(a) y は 0 ~ 約 20 の整数であり、

(b) z は 0 ~ 約 20 の整数であり、

40

(c) k、m、n、及び p は、0 ~ 約 200 の独立した整数であり、k、m、n、及び p の合計は、2 ~ 約 200 の範囲であり、

(d) A 及び A' 末端基は、独立して選択される一価有機部分である) によって表されるペルフルオロポリエーテル化合物を含む、請求項 1 に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 15】

前記 A 及び A' 末端基の少なくとも 1 つが、水素含有一価有機部分である、請求項 14 に記載の潤滑剤組成物。

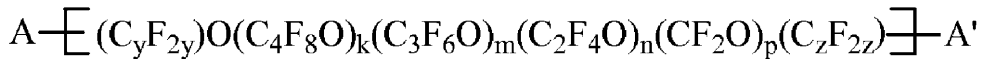
【請求項 16】

潤滑剤組成物であって、

(a) 約 0 . 01 ~ 10 重量 % の式：

50

【化 4】



(式中、

(i) y は 0 ~ 約 20 の整数であり、

(ii) z は 0 ~ 約 20 の整数であり、

(iii) k、m、n、及び p は、0 ~ 約 200 の独立した整数であり、k、m、n、及び p の合計は、2 ~ 約 200 の範囲であり、

(iv) A 及び A' 末端基は、独立して選択される一価有機部分である)

10

のペルフルオロポリエーテル潤滑剤と、

(b) 前記潤滑剤組成物の重量に基づいて、約 90 ~ 約 99.99 重量パーセントのフルオロオキシラン溶媒と、

を含み、前記フルオロオキシラン溶媒が、4 ~ 10 個の炭素原子を有し、且つ 20 以上の沸点を有する、潤滑剤組成物。

【請求項 17】

(a) 請求項 1 に記載の潤滑剤組成物のコーティングを基材に適用することと、

(b) 前記コーティングからフルオロオキシランを除去することと、

を含む、基材を潤滑する方法。

【請求項 18】

20

前記基材が、磁気媒体である、請求項 15 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本出願は 2011 年 3 月 3 日出願の米国特許仮出願第 61 / 448826 号の利益を主張し、その開示の全文を本明細書に援用する。

【0002】

[発明の分野]

本発明は、フッ素化オキシラン（フルオロオキシラン）、並びに洗浄及びコーティング用途、特に、磁気媒体用の潤滑剤の付着におけるその使用に関する。

30

【0003】

[背景]

特定のペルフルオロ化アルカンは、米国特許第 4,721,795 号 (Caporiccio ら) に記載されているもののよう溶媒としてクロロフルオロカーボンの代わりに用いられている。更に、米国特許第 5,049,410 号 (Flynn ら) には、ポリフルオロポリエーテル潤滑剤を溶解させるためのペルフルオロ化非芳香族環状有機溶媒の使用が開示されている。しかし、これら化合物の一部は、比較的長い大気寿命を有する傾向があり、また、地球温暖化の一因となる可能性がある。

【0004】

40

したがって、ポリフルオロポリエーテル潤滑剤を溶解させる大気寿命の短い溶媒が必要とされている。本発明は、これら望ましい特徴を有するフルオロオキシラン溶媒を提供する。

【0005】

[概要]

フルオロオキシラン化合物は、例えば、コーティングの付着における溶媒として、及び洗浄流体としての使用を含む多数の異なる用途で用いることができる。1つの態様では、本開示は、基材の少なくとも 1つの表面の少なくとも一部に、(a) 少なくとも 1つの本発明のフルオロオキシラン化合物を含む溶媒組成物と、(b) 前記溶媒組成物に可溶性又は分散性である少なくとも 1つのコーティング材料（例えば、フルオロケミカルポリエー

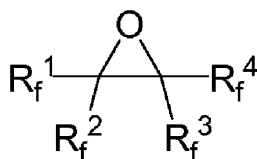
50

テル)と、を含む組成物を適用することを含む、基材上にコーティングを付着させる方法を提供する。別の態様では、本開示は、汚染物質(例えば、油若しくはグリース、微粒子、又は水)を物品から除去する方法であって、該物品と、少なくとも1つのフルオロオキシラン化合物を含む組成物と、を接触させることを含む、方法を提供する。

【0006】

簡潔に述べると、本開示は、式：

【化1】



10

(式中、 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 及び R_f^4 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基、好ましくは、フッ素原子又はペルフルオロアルキル基から選択される)の1つ以上のフルオロオキシランを提供し、且つ20以上の沸点を有する。一般的に、前記フルオロオキシランの炭素原子の数は、4~15である。幾つかの実施形態では、前記 R_f 基のうちの任意の2つが結合して、フルオロシクロアルキル環、好ましくは、ペルフルオロシクロアルキル環を形成してもよい。 $C_4 \sim C_{15}$ フルオロオキシランは、3以下の水素原子、好ましくは、0個の水素原子を有する。

20

【0007】

フルオロオキシラン化合物は、疎水性且つ疎油性であり、化学的に非反応性であり、加水分解的に安定であり、熱的に安定であり、水不溶性であり、高収量で製造することができ、且つ地球温暖化係数及びオゾン層破壊係数が比較的低い。

【0008】

本開示では、

「フッ素化」とは、C-F結合によって置換されている1以上のC-H結合を有する炭化水素化合物を指す。

【0009】

「フルオロアルキル」は、アルキルラジカルの水素原子のうちの1以上がフッ素原子によって置換されていることを除いて本質的に「アルキル」としての意味を有する。

30

【0010】

「フルオロアルキレン」は、アルキルラジカルの水素原子のうちの1以上がフッ素原子によって置換されていることを除いて本質的に「アルキレン」としての意味を有する。

【0011】

「ペルフルオロアルキル」は、アルキルラジカルの水素原子の全て又は本質的に全てがフッ素原子によって置換されていることを除いて、本質的に「アルキル」としての意味を有し、例えば、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、ペルフルオロオクチル等である。

【0012】

「ペルフルオロアルキレン」は、アルキレンラジカルの水素原子の全て又は本質的に全てがフッ素原子によって置換されていることを除いて、本質的に「アルキレン」としての意味を有し、例えばペルフルオロプロピレン、ペルフルオロブチレン、ペルフルオロオクチレン等である。

40

【0013】

「ペルフルオロ化」又は接頭辞「ペルフルオロ」とは、炭素に結合している水素原子の全て又は本質的に全てがフッ素原子で置換されている有機基を意味し、例えば、ペルフルオロアルキル等である。

【0014】

本明細書で使用する時、「GWP」は、化合物の構造に基づく化合物の温暖化係数の

50

相対的尺度である。1990年に気候変動に関する政府間パネル（IPCC）によって規定され、2007年に改訂された化合物のGWPは、特定の積分時間地平（ITH）にわたる、CO₂、1キログラムの放出に起因する温暖化に対する、ある化合物1キログラムの放出に起因する温暖化として計算される。

【0015】

【数1】

$$GWP_i(t') = \frac{\int_0^{ITH} a_i [C(t)] dt}{\int_0^{ITH} a_{CO_2} [C_{CO_2}(t)] dt} = \frac{\int_0^{ITH} a_i C_{oi} e^{-t/\tau_i} dt}{\int_0^{ITH} a_{CO_2} [C_{CO_2}(t)] dt}$$

10

この等式中、 a_i は、大気中の化合物の単位質量増加当たりの放射強制力（その化合物のIR吸光に起因する大気を通じた放射線の流量の変化）であり、 C は、化合物の大気濃度であり、 τ_i は、化合物の大気寿命であり、 t は、時間であり、 i は、対象化合物である。

【0016】

一般的に許容されるITHは、短期間の効果（20年間）と長期間の効果（500年間以上）との間の折衷点を表す100年間である。大気中の有機化合物 i の濃度は、擬一次速度式（すなわち、指数関数的減衰）に従うものとする。同じ時間間隔のCO₂の濃度は、大気からのCO₂の交換及び除去に関するより複雑なモデルを組み込む（Bern炭素循環モデル）。

20

【0017】

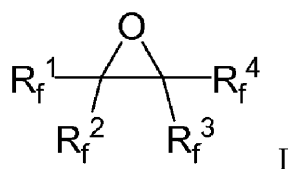
下層大気において分解される結果、フルオロオキシランは、ペルフルオロアルカンに比べて寿命が短く、且つ地球温暖化に対する寄与が少ない。物理的特性に加えて、GWPが低いことから、フルオロオキシランは、洗浄及びコーティング用途における使用に非常に適している。

【0018】

本発明において有用であるペルフルオロオキシランは、炭素骨格に結合しているフッ素のみを有するオキシランを含む。より具体的には、本ペルフルオロオキシランは、式：

30

【化2】



（式中、 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 及び R_f^4 は、それぞれ、フッ素原子又はペルフルオロアルキル基から選択される）を有し、且つ20以上の沸点を有する。一般的に、前記ペルフルオロオキシランの炭素原子の数は、5～15である。幾つかの実施形態では、前記 R_f 基のうちの任意の2つが結合して、ペルフルオロシクロアルキル環を形成してもよい。

40

【0019】

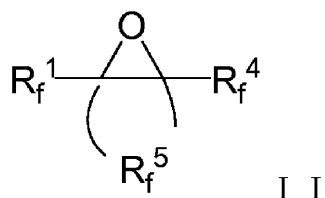
また、本発明において有用であるフルオロオキシランは、炭素骨格に結合している3以下の水素原子を有するオキシランを含む。より具体的には、有用なフッ素化オキシランは、式I（式中、 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 及び R_f^4 は、それぞれ、フッ素原子、水素原子、又はフルオロアルキル基から選択され；水素原子の合計は3以下であり、ししし。化オキシランの炭素原子の合計は4～15である）を有し、且つ20以上の沸点を有する。

【0020】

50

幾つかの実施形態では、前記 R_f 基のうちの任意の 2 つが結合して、式：

【化 3】



(式中、 R_f^1 及び R_f^4 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基から選択され、 R_f^5 は、2 ~ 5 個の炭素原子のフルオロアルキレン基である) のフルオロシクロアルキル環を形成してもよく、且つ 20 以上の沸点を有する。一般的に、炭素原子の合計は、4 ~ 15 である。好ましくは、 R_f^1 及び R_f^4 は、それぞれ、フッ素原子又はペルフルオロアルキル基から選択される。幾つかの実施形態では、環状フルオロオキシランが好ましい。

10

【0021】

式 I 及び I I に関して、 $R_f^1 \sim R_f^4$ は、それぞれ F であるか、又は 1 ~ 8 個のフッ素化炭素原子を有する一価フルオロアルキル基であり、所望により 1 以上のカテナリー (鎖内) ヘテロ原子 (例えば、二価酸素、又は炭素原子にのみ結合している三価窒素) を含有し、このようなヘテロ原子は、ペルフルオロ脂肪族基のペルフルオロカーボン部分間の化学的に安定な結合であり、ペルフルオロ脂肪族基の不活性な特徴に干渉しない。好ましい実施形態では、 $R_f^1 \sim R_f^4$ は、フッ素原子又はペルフルオロアルキル基である。 $R_f^1 \sim R_f^4$ の骨格鎖は、直鎖、分枝鎖、及び十分に大きい場合は、式 I I に示す通り、フルオロシクロ脂肪族基、例えば R_f^5 等、環状であってよい。幾つかの実施形態では、 $R_f^1 \sim R_f^4$ のうちの少なくとも 1 つは、分枝鎖ペルフルオロ脂肪族基である。

20

【0022】

本発明において有用である好ましいフルオロオキシランとしては、ペルフルオロ化されている、すなわち、炭素骨格における水素原子の全てがフッ素原子で置換されているオキシランが挙げられる。炭素骨格は、直鎖、分枝鎖、若しくは環状、又はこれらの組み合わせであってよく、好ましくは、約 4 ~ 約 15 個の炭素原子を有する。本発明の方法及び組成物において使用するのに適したペルフルオロオキシラン化合物の代表的な例としては、2, 3 - ジフルオロ - 2 - (1, 2, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エチル) - 3 - トリフルオロメチル - オキシラン、2 - フルオロ - 2 - ペンタフルオロエチル - 3, 3 - ビス - トリフルオロメチル - オキシラン、1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6 - デカフルオロ - 7 - オキサ - ビシクロ [4.1.0] ヘプタン、2, 3 - ジフルオロ - 2 - トリフルオロメチル - 3 - ペンタフルオロエチル - オキシラン、2, 3 - ジフルオロ - 2 - ノナフルオロブチル - 3 - トリフルオロメチル - オキシラン、2, 3 - ジフルオロ - 2 - ヘプタフルオロプロピル - 3 - ペンタフルオロエチル - オキシラン、2 - フルオロ - 3 - ペンタフルオロエチル - 2, 3 - ビス - トリフルオロメチル - オキシラン、2, 3 - ビス - ペンタフルオロエチル - 2, 3 - ビストリフルオロメチル - オキシラン、並びに 2 - ペンタフルオロエチル - 2 - (1, 2, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エチル) - 3, 3 - ビス - トリフルオロメチル - オキシラン、2 - フルオロ - 3, 3 - ビス - (1, 2, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エチル) - 2 - トリフルオロメチル - オキシラン、2 - フルオロ - 3 - ヘプタフルオロプロピル - 2 - (1, 2, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エチル) - 3 - トリフルオロメチル - オキシラン、及び 2 - (1, 2, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - プロピル) - 2, 3, 3 - トリス - トリフルオロメチル - オキシランを含む H F P 三量体のオキシランが挙げられる。

30

40

【0023】

本発明において有用である他のオキシランとしては、1 ~ 3 個の水素原子を含むフッ素

50

化オキシランが挙げられる。代表的な例としては、2, 3 - ビス - トリフルオロメチル - オキシラン、2 - ペンタフルオロエチル - 3 - トリフルオロメチル - オキシラン、2 - (1, 2, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エチル) - 3 - トリフルオロメチル - オキシラン、2 - ノナフルオロブチル - 3 - ペンタフルオロエチル - オキシラン、2, 2 - ビス - トリフルオロメチル - オキシラン、2, 3 - ジフルオロ - 2 - トリフルオロメチル - オキシラン、2 - ヘプタフルオロイソプロピルオキシラン、2 - ヘプタフルオロプロピルオキシラン、2 - ノナフルオロブチルオキシラン、2 - トリデカフルオロヘキシルオキシラン、及び 3 - フルオロ - 2, 2 - ビス - トリフルオロメチル - オキシランが挙げられる。

【0024】

フルオロオキシランの R_f 基は、所望により、炭素骨格を中断する 1 以上のカテナリー（すなわち、鎖内）ヘテロ原子を含有する。好適なヘテロ原子としては、例えば、窒素及び酸素原子が挙げられる。このようなフルオロオキシランの代表的な例としては、2 - [ジフルオロ - (2, 3, 3 - トリフルオロオキシラン - 2 - イル) メトキシ] - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - N, N - ビス (1, 1, 2, 2, 2 - ペンタフルオロエチル) エタンアミン、及び 2 - [ジフルオロ (1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノナフルオロブトキシ) メチル] - 2, 3, 3 - トリフルオロ - オキシランが挙げられる。このようなカテナリーヘテロ原子を含むことは、好ましくない。

【0025】

潤滑性能を示すことに加えて、ペルフルオロオキシランは、使用の安全性及び環境特性において更なる重要な利点をもたらすことができる。例えば、2, 3 - ジフルオロ - 2 - (1, 2, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エチル) - 3 - トリフルオロメチル - オキシランは、空气中 50, 000 ppm の濃度に 4 時間ラットを曝露する短期吸入試験に基づいて、低い急性毒性を有する。HFPO 三量体に由来するペルフルオロオキシランは、空气中 4, 000 ppm の濃度に 4 時間ラットを曝露する短期吸入試験に基づいて、低い急性毒性を有する。

【0026】

フルオロオキシランは、エポキシ化剤で酸化されたフッ素化オレフィンに由来する。ペルフルオロオキシラン組成物において、炭素骨格は、最長炭化水素鎖（主鎖）と、該主鎖から分岐する任意の炭素鎖と、を含む、炭素骨格全体を含む。それに加えて、例えば、エーテル又は三級アミン官能基等の、酸素又は窒素原子等の炭素骨格を中断する 1 以上の連結したヘテロ原子が存在し得る。連結したヘテロ原子は、オキシラン環に直接結合しない。これらの場合では、炭素骨格は、ヘテロ原子と、前記ヘテロ原子に結合した炭素骨格と、を含む。

【0027】

フルオロオキシラン化合物は、次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素、又はメタクロロ過安息香酸若しくは過酢酸を含むペルオキシカルボン酸等の他の既知のエポキシ化剤等の酸化剤を用いて、対応するフッ素化オレフィンのエポキシ化によって調製し得る。フッ素化オレフィン性前駆体は、例えば、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - デカフルオロ - ペンタ - 2 - エン (2, 3 - ジフルオロ - 2 - トリフルオロメチル - 3 - ペンタフルオロエチル - オキシランを製造するため) 又は 1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6 - デカフルオロ - シクロヘキサン (1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6 - デカフルオロ - 7 - オキサ - ビシクロ [4.1.0] ヘプタンを製造するため) の場合、直接入手可能である。他の有用なフッ素化オレフィン性前駆体には、二量体及び三量体等のヘキサフルオロプロペン (HFPO) 及びテトラフルオロエチレン (TFE) のオリゴマーが挙げられる。

【0028】

HFPO オリゴマーは、1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1 - プロペン (ヘキサフルオロプロペン) を、例えばアセトニトリル等の極性非プロトン性溶媒の存在下で、アルカリ金属、四級アンモニウム、及び四級ホスホニウム塩のシアニ化物、シアニ酸塩、

10

20

30

40

50

及びチオシアン酸塩からなる群から選択される触媒又は触媒の混合物と接触させることによって調製され得る。これらのHFPオリゴマーの調製は、例えば、米国特許第5,254,774号(Prokop)に開示されている。有用なオリゴマーとしては、HFP三量体又はHFP二量体が挙げられる。HFP二量体としては、 C_6F_{12} の異性体の混合物が挙げられる。HFP三量体としては、 C_9F_{18} の異性体の混合物が挙げられる。

【0029】

本開示は、コーティング用途において使用するためのフルオロオキシラン化合物を提供する。基材(例えば、磁気記録媒体又はセルロース系材料)上にコーティングを付着させるためのかかる方法は、基材の少なくとも1つの表面の少なくとも一部に、(a)少なくとも1つのフルオロオキシラン化合物を含む溶媒組成物と、(b)前記溶媒組成物に可溶性又は分散性の少なくとも1つのコーティング材料と、を含む組成物を適用することを含む。コーティング用途、又は文書若しくは生物試料保存用途における付着溶媒としてのフルオロオキシラン化合物の使用において、例えば、米国特許第5,925,611号(Flynnら)及び米国特許第6,080,448号(Leinerら)に記載の方法を用いることができ、これらの記載は本明細書に援用される。

【0030】

前記方法によって付着し得るコーティング材料としては、顔料、潤滑剤、安定剤、接着剤、酸化防止剤、染料、ポリマー、医薬品、離型剤、無機酸化物、文書保存材料(例えば、紙の脱酸に使用されるアルカリ性材料)等、及びこれらの組み合わせが挙げられる。好ましい材料としては、ペルフルオロポリエーテル、炭化水素、及びシリコン潤滑剤；テトラフルオロエチレンの非晶質コポリマー；ポリテトラフルオロエチレン；文書保存材料；試料保存材料；並びにこれらの組み合わせが挙げられる。最も好ましくは、前記材料は、ペルフルオロポリエーテル又は文書若しくは試料保存材料である。

【0031】

1つの実施形態では、本開示は、潤滑剤組成物の重量に基づいて、約0.01~約10重量パーセントのペルフルオロポリエーテル潤滑剤と、約90~約99.99重量パーセントのフルオロオキシランと、を含む、潤滑剤組成物を提供する。潤滑剤組成物は、典型的に、水、シリコン、及び一般的な炭化水素等の、可能性のある汚染物質に対する可溶性が低い。更に、潤滑剤組成物は、低い地球温暖化係数を有し得る。

【0032】

コーティング用途では、フルオロオキシラン化合物は、単独で、又は互いに若しくは他の一般的に用いられる溶媒(例えば、エーテル、アルカン、アルケン、ペルフルオロカーボン、ペルフルオロ化三級アミン、ペルフルオロエーテル、シクロアルカン、エステル、ケトン、芳香族化合物、シロキサン、ヒドロクロロカーボン、ヒドロクロロフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボン等及びこれらの混合物)と混合して用いられ得る。このような共溶媒は、少なくとも部分的にフッ素化されていることが好ましく、特定の用途のために、組成物の特性を改質し又は高めるように選択することができ、且つ得られる組成物が好ましくは引火点を持たないような(共溶媒のフルオロオキシランに対する)比で利用することができる。必要に応じて、フルオロオキシラン化合物は、特定の用途に関して非常に特性の類似している他の化合物(例えば、他のフルオロケミカル化合物)と組み合わせることもよい。一般的に、50重量パーセント以下、一般的に10重量パーセント以下のフルオロオキシラン溶媒が共溶媒で置換されている。

【0033】

磁気媒体は、大量のデータを保存するためにコンピュータ業界で一般的に用いられる。磁気記録は、ギャップを有する小さな電磁石からなる磁気記録ヘッドに磁気媒体を通過させることによって行われる。磁気媒体に情報を記録するためには、ギャップ領域に磁場を発生させる電磁石の巻線に電流を印加する。磁場は、ヘッドギャップにごく近接している磁気媒体における磁性材料の極性に影響を与える。電流の方向を変化させることにより、磁化の方向及び磁性材料の極性を逆転させることができる。磁気媒体から情報を読み取るために、記録ヘッドと同様の構造の読み取りヘッドを磁気媒体にごく近接させる。磁気媒

10

20

30

40

50

体の磁場は、読み取りヘッドにおける電圧を誘導する。磁気媒体からの磁場の方向が変化したとき、電圧が変化する。

【0034】

通常動作中、磁気媒体は、媒体とヘッドとの間に小さな空間を有する記録ヘッドに対して移動又は回転する。記録過程の最後に、磁気媒体は、ヘッドと直接物理的に接触していることが多い。生じる摩擦力は、ヘッド及び磁気媒体の両方を摩耗させ得る。結果的に、摩擦力は、媒体又はヘッドのいずれにも損傷を与えるのに十分な程大きくなり得る。

【0035】

磁気ディスク及びヘッドの摩耗を最小限に抑えるために、潤滑剤を磁気媒体の表面上に配置する。潤滑剤の存在により、磁気媒体の耐久性が改善される。典型的に、潤滑剤は、官能化されている末端基を有するペルフルオロポリエーテル(PFPE)である。ペルフルオロポリエーテル潤滑剤は、化学的に不活性であり、熱的に安定であり、比較的低い表面張力、良好な潤滑性、及び低い揮発性を有する撥水性組成物である。結果として、磁気媒体にとって有効且つ持続性のある潤滑剤であり得る。

【0036】

コンピュータ業界のトレンドは、記録密度を高めることである。磁気媒体の出力信号を増加させることによって、記録密度を高めることができる。しかし、記録ヘッドと磁気媒体の磁気材料との間の潤滑剤層は、記録又は読み取ることのできる信号強度を低下させる。信号強度の低下は、少なくとも部分的には、潤滑剤層の存在によりヘッドと磁気材料との間の距離が増加することに起因する。したがって、出力信号を最大化するためには、薄い潤滑剤コーティングが好ましいことが多い。最新の磁気媒体は、典型的に、約2nm未満の潤滑剤層厚さを有する。潤滑剤は、通常、好適な溶媒の希釈溶液として適用される。潤滑剤組成物の適用後、溶媒を蒸発させて、薄い均一な潤滑剤コーティングを残す。

【0037】

ペルフルオロポリエーテルは、磁気媒体用の潤滑剤として広く用いられている。様々なペルフルオロポリエーテル潤滑剤は、例えば、米国特許第4,721,795号(Caporiccioら)及び米国特許第5,049,410号(Joharyら)に記載されている。多くのペルフルオロポリエーテル潤滑剤は、様々な分子量及び構造を有するペルフルオロポリエーテル化合物の混合物を含有する。これら潤滑剤は、大部分の溶媒において限られた溶解度しか有さない。

【0038】

複数のフルオロオキシランを潤滑剤組成物において用いてよい。幾つかの実施形態では、1以上の混和性溶媒でフルオロオキシランの一部を置換してもよい。例えば、約10重量パーセント以下のフルオロオキシランを別の混和性溶媒で置換してよい。

【0039】

ペルフルオロポリエーテル潤滑剤は、繰返し単位($C_aF_{2a}O$) (式中、 a は1~約8又は1~約4の整数である)を含有する1以上のペルフルオロポリエーテル化合物を含む。これら繰返し単位は、直鎖であっても分枝鎖であってもよい。本発明において有用であるペルフルオロポリエーテル潤滑剤の多くは、例えば、米国特許第4,671,999号(Burguetteら)、米国特許第4,268,556号(Pedrottyら)、米国特許第4,803,125号(Takeuchiら)、米国特許第4,721,795号(Caporiccioら)、米国特許第4,746,575号(Scarrettiら)、米国特許第4,094,911号(Mitschら)、及び米国特許第5,663,127号(Flynnら)等に既に記載されている。これら特許は、参照により本明細書に援用される。

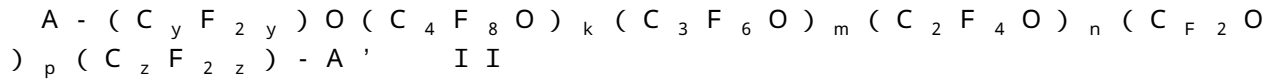
【0040】

典型的に、ペルフルオロポリエーテル潤滑剤は、室温で液体である。このような潤滑液体(他には流体としても知られている)は、広範囲にわたる粘度を有し得る。幾つかの実施形態では、潤滑剤は、粘稠な油である。分子量は、通常、使用中に基材から潤滑剤が揮発したり除去されたりするのを防ぐのに十分な程度高い。基材が磁気ディスクである場合

、潤滑剤の分子量は、通常、ディスクが読み取りヘッド又は記録ヘッドに対して回転したときに生じる遠心力によって潤滑剤が除去されるのを防ぐのに十分な程度高い。

【0041】

典型的に、ペルフルオロポリエーテル潤滑剤は、式：



(式中、y 及び z は、0 ~ 約 20 の独立した整数であり、変数 k、m、n、及び p は、0 ~ 約 200 の独立した整数であり、k、m、n、及び p の合計は、2 ~ 約 200 である) によって表され得る。繰り返し単位は、潤滑剤分子の骨格中にランダムに分布し得る。式 I I 中の基 $C_y F_{2y}$ 、 $C_z F_{2z}$ 、 $C_4 F_8 O$ 、 $C_3 F_6 O$ 、及び $C_2 F_4 O$ は、それぞれ、直鎖であっても分枝鎖であってもよい。A 及び A' 末端基は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する独立して選択される一価有機部分である。末端基は、ハロゲン含有又は非水素含有のいずれであってもよく、酸素、窒素、硫黄、又はフッ素以外のハロゲン等のヘテロ原子を含み得る。

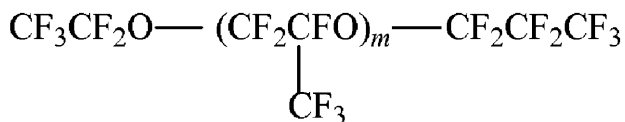
【0042】

幾つかの実施形態では、大量の潤滑剤は、少なくとも 1 つの水素含有末端基を含有するペルフルオロポリエーテル化合物を含む。この実施形態では、微量の潤滑剤は、非水素含有末端基のみを有する化合物を含み得る。別の実施形態では、大量の潤滑剤は、2 つの水素含有末端基を含有するペルフルオロポリエーテル化合物を含む。この実施形態では、微量の潤滑剤は、1 つの水素含有末端基又は 2 つの非水素含有末端基のみを有する化合物を含み得る。

【0043】

非水素含有 A 及び A' 基としては、例えば、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_3$ 、 $-F$ 、 $-OCF_2CF_3$ 、 $-OCF_3$ 、 $-CF_2C(O)F$ 、及び $-C(O)F$ が挙げられる。非水素含有末端基を有するペルフルオロポリエーテルの例は、以下の通りである：

【化 4】



(式中、m は、潤滑剤が 1000 ~ 5000 の範囲の数平均分子量を有するような値を有する整数である)。この種の潤滑剤は、E. I. Du Pont de Nemours & Company of Wilmington, DE から KRYTOX (商標) 142 として市販されている。他の非水素含有ペルフルオロポリエーテル潤滑剤としては、例えば、特定の種類の FOMBLIN (商標) 流体、例えば、FOMBLIN (商標) Y 及び Z (Solvay から入手可能)、並びに特定の種類の DEMNUM (商標) 流体、例えば、DEMNUM (商標) SA 及び SP (ダイキン工業株式会社 (日本、東京) から入手可能) が挙げられる。

【0044】

水素含有 A 及び A' 基の例は、アルキル、アリール、及びアルカリル基 (これらは、フッ素原子で部分的に置換されていてもよい) であり、例えば、酸素、硫黄、及び窒素等のヘテロ原子を含有し得る。このような水素含有末端基の特に有用な例としては、以下が挙げられる：

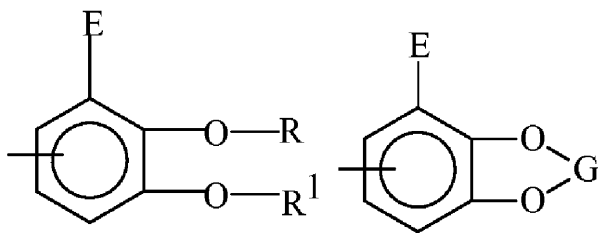
(a) - B - D 基 (式中、

(i) B は、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、及び $-CF_2O-$ であり、

(ii) D は：

【化 5】

又は

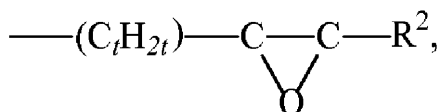


10

(式中、R 及び R¹ は、独立して、1～3 個の炭素原子を有するアルキル基であり、G は、1～5 個の炭素原子を有する二価アルキル基であり、E は、-H、-OH、-OCH₃、-OC₂H₅、又は -OC₃H₇ である)(各 R、R¹、及び G 基は、1 以上のハロゲン原子で置換されていてよい)、

(b) -(C_tH_{2t})SH、-(C_tH_{2t})SR²、-(C_tH_{2t})NR²₂、-CO₂R²、-(C_tH_{2t})CO₂H、-(C_tH_{2t})SiR²_zQ_{3-z}、-(C_tH_{2t})CN、-(C_tH_{2t})NCO、-(C_tH_{2t})CH=CH₂、

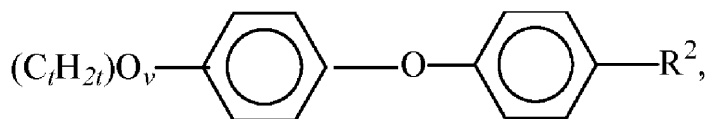
【化 6】



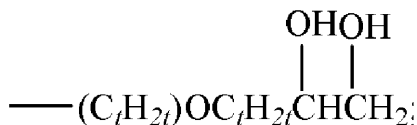
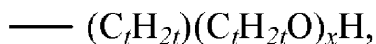
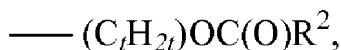
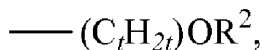
20

-(C_tH_{2t})-(C_tH_{2t})CO₂R²、-(C_tH_{2t})OSO₂CF₃、-(C_tH_{2t})OC(O)Cl、-(C_tH_{2t})OCN、-(O)COC(O)-R²、-(C_tH_{2t})X、-CHO、-(C_tH_{2t})CHO、-CH(OCH₃)₂、-(C_tH_{2t})CH(OCH₃)₂、-(C_tH_{2t})SO₂Cl、-C(OCH₃)=NH、-C(NH₂)=NH、-(C_tH_{2t})OC(O)CH=CH₂、-(C_tH_{2t})OC(O)C(CH₃)=CH₂、

【化 7】



30



40

(式中、Q は、-OH、-OR³、-H、-Cl、-F、-Br、又は -I であり、R² は、水素、6～10 個の炭素を含有するアリール基、又は 1～4 個の炭素を含有するアルキル基であり、R³ は、1～4 個の炭素を含有するアルキル基であり、X は、Cl、Br、F、又は I であり、z は、0～2 の範囲の整数であり、x は、1～10 の範囲の整数であり、v は、0～1 の範囲の整数であり、t は、1～4 の範囲の整数である)；

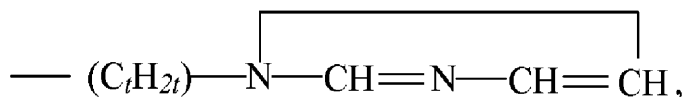
(c) -OCR⁴R⁵R⁶ (式中、R⁴ は、水素、アルキル、又は 1～4 個の炭素を含有

50

有するフルオロアルキル基であり、 R^5 は、水素又は 1 ～ 4 個の炭素を含有するアルキル基であり、 R^6 は、1 ～ 4 個の炭素原子を含有するフルオロアルキル基である）；

(d)

【化 8】



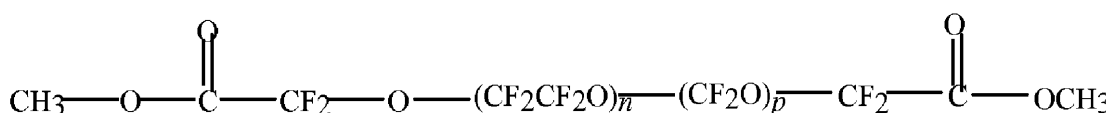
(式中、 t は上に定義する通りである)。

【 0 0 4 5 】

式 I に係る官能性末端基を有する特に好ましいペルフルオロポリエーテルの具体例としては、以下が挙げられる：

(a)

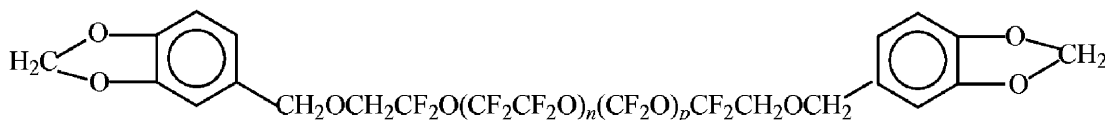
【化 9】



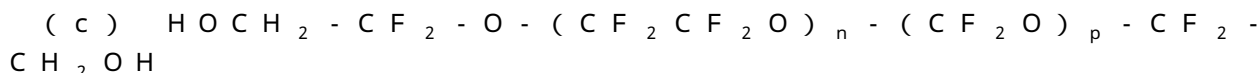
(式中、 n 及び p は、それぞれ、潤滑剤が 1 0 0 0 ～ 5 0 0 0 の範囲の数平均分子量を有するような独立した値を有する整数である) (このような化合物の例は、S o l v a y から F O M B L I N (商 標) Z - D E A L と して 市 販 さ れ て い る) ；

(b)

【化 1 0】



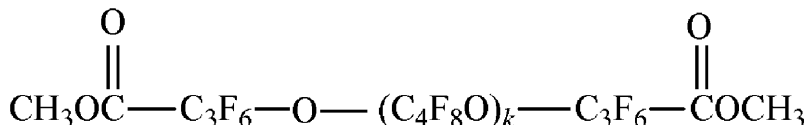
(式中、 n 及び p は、それぞれ、潤滑剤が 1 0 0 0 ～ 5 0 0 0 の範囲の数平均分子量を有するような独立した値を有する整数である) (このような化合物の例は、S o l v a y から F O M B L I N (商 標) A M 2 0 0 1 及 び A M 3 0 0 1 と して 市 販 さ れ て い る) ；



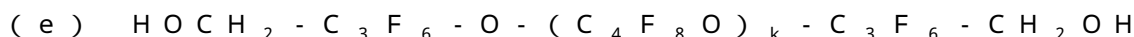
(式中、 n 及び p は、それぞれ、潤滑剤が 1 0 0 0 ～ 5 0 0 0 の範囲の数平均分子量を有するような独立した値を有する整数である) (このような化合物の例は、S o l v a y から F O M B L I N (商 標) Z - D O L と して 市 販 さ れ て い る) ；

(d)

【化 1 1】



(式中、 k は、潤滑剤が 1 0 0 0 ～ 5 0 0 0 の範囲の数平均分子量を有するような値を有する整数である) ；



(式中、 k は、潤滑剤が 1 0 0 0 ～ 5 0 0 0 の範囲の数平均分子量を有するような値を有する整数である) ；

10

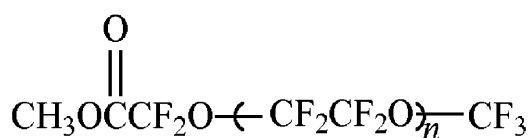
20

30

40

50

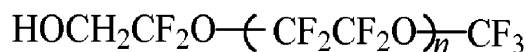
(f)
【化 1 2】



(式中、n は、潤滑剤が 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 の範囲の数平均分子量を有するような値を有する整数である) ;

(g)

【化 1 3】

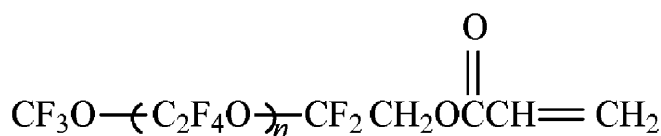


(式中、n は、潤滑剤が 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 の範囲の数平均分子量を有するような値を有する整数である) ;

【 0 0 4 6】

(h)

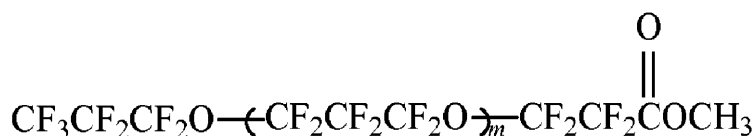
【化 1 4】



(式中、n は、潤滑剤が 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 の範囲の数平均分子量を有するような値を有する整数である) ;

(i)

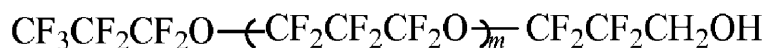
【化 1 5】



(式中、m は、潤滑剤が 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 の範囲の数平均分子量を有するような値を有する整数である) (このような化合物の例は、ダイキン工業株式会社から D E M N U M (商標) エステルとして市販されている) ;

(j)

【化 1 6】



(式中、m は、潤滑剤が 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 の範囲の数平均分子量を有するような値を有する整数である) (このような化合物の例は、ダイキン工業株式会社から D E M N U M (商標) アルコールとして市販されている) ;

(k) $\text{O C N C H}_2 - \text{C F}_2 - \text{O} - \left(\text{C F}_2 \text{C F}_2 \text{O} \right)_n - \left(\text{C F}_2 \text{O} \right)_p - \text{C F}_2 - \text{C H}_2 \text{N C O}$

(式中、n 及び p は、それぞれ、潤滑剤が 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 の範囲の数平均分子量を有するような独立した値を有する整数である) (このような化合物の例は、S o l v a y から F O M B L I N (商標) Z - D I S O C として市販されている) ;

(l)

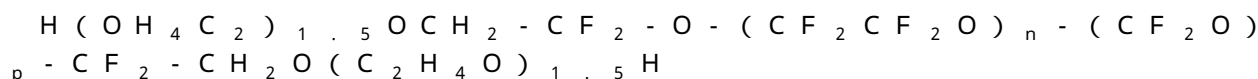
10

20

30

40

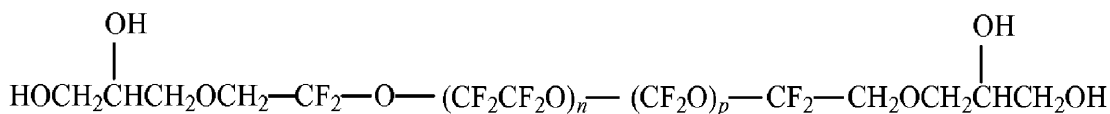
50



(式中、 n 及び p は、それぞれ、潤滑剤が 1000 ~ 5000 の範囲の数平均分子量を有するような独立した値を有する整数である)(このような化合物の例は、Solway から FOMBLIN (商標) Z-DOL-TX として市販されている) ;

(m)

【化 17】

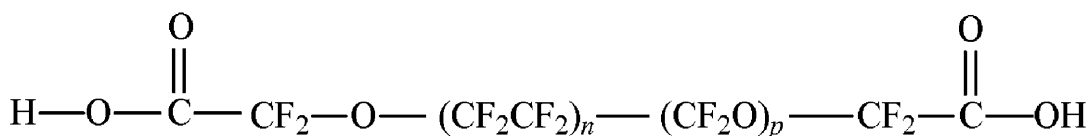


10

(式中、 n 及び p は、それぞれ、潤滑剤が 1000 ~ 5000 の範囲の数平均分子量を有するような独立した値を有する整数である)(このような化合物の例は、Solway から FOMBLIN (商標) Z-TETRAOL として市販されている) ; 及び

(n)

【化 18】

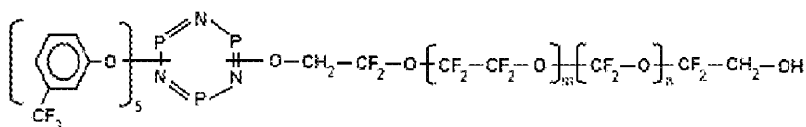


20

(式中、 n 及び p は、それぞれ、潤滑剤が 1000 ~ 5000 の範囲の数平均分子量を有するような独立した値を有する整数である)(このような化合物の例は、Solway から FOMBLIN (商標) Z-DIAC として市販されている)。

(o)

【化 19】



30

(式中、 m 及び n は、それぞれ、潤滑剤が 1000 ~ 5000 の範囲の数平均分子量を有するような独立した値を有する整数である)(このような化合物の例は、Moresco から Phosfarol A20H-2000 として市販されている)。

【0047】

例(d) ~ (h) に列挙した式に係る化合物を製造する方法は、米国特許第 5,039,432 号(Ritterら)に記載されている。

【0048】

幾つかの実施形態では、潤滑剤組成物は、更に様々な添加剤を含む。好適な添加剤としては、例えば、Dow X-1P 及び X-100 (Dow Chemical of Midland, MI から入手可能) 等の環状ホスファゼン化合物が挙げられる。添加剤は、例えば、潤滑剤の崩壊及び摩耗の速度を低下させることによって、潤滑剤の性能を強化することができる。添加剤は、通常、潤滑剤組成物の重量に基づいて約 0.1 ppm ~ 約 1000 ppm の濃度で添加される。他の実施形態では、添加剤は、約 1 ppm ~ 約 300 ppm、又は約 10 ppm ~ 約 250 ppm の濃度で存在する。

40

【0049】

本発明の別の態様は、基材を潤滑する方法を提供する。前記方法は、基材に潤滑剤組成物のコーティングを適用し、次いで、コーティングから溶媒を除去して無溶媒潤滑剤膜を形成することを含む。潤滑剤組成物は、潤滑剤組成物の重量に基づいて、0.01 ~ 10

50

重量%のペルフルオロポリエーテル潤滑剤と約90.0~約99.99重量パーセントのフルオロオキシランを含む。フルオロオキシラン溶媒は、乾燥工程中に除去される。典型的に、基材は、例えば、薄膜及びハードディスクを含む磁気媒体である。磁気媒体は、典型的に、ガラス、アルミニウム、又は高分子材料等の基層と、鉄、コバルト、ニッケル等を含む磁性層とからなる。磁気媒体は、例えば、媒体の耐久性及び性能を強化するために、炭素又は他の材料の任意の層を含むしてもよい。潤滑剤は、通常、最外層として適用される。

【0050】

データの保存密度を高めるという要求を満たすために、磁気記録産業は、著しく高い信号出力レベルを有する磁気媒体を開発しなけりなかつた。より高い信号出力レベルは、より薄い潤滑剤コーティングを含む、より滑らかでより欠陥の少ない磁気媒体を提供することによって、少なくとも部分的には達成されている。潤滑剤コーティングの厚さを減少させることによって、媒体において磁気ヘッドを磁気材料により近接させることができる。しかし、潤滑剤コーティングの厚さが薄すぎると、磁気媒体の耐久性が損なわれる場合がある。潤滑剤層の厚さは、典型的に、最新の磁気媒体において約2nm未満である。

10

【0051】

潤滑剤組成物は任意の公知の方法によって基材に適用することができるが、ハードディスクに潤滑剤を適用するために2つの方法が広く用いられている。第1の方法は、コーティングチャンバ内にハードディスクを配置することを含む。潤滑剤組成物は、ディスクを完全に覆うようにコーティングチャンバに注入される。次いで、潤滑剤組成物を、制御された速度でチャンバから排出して、ディスクの表面に均一なコーティングを残す。第2の適用方法は、ハードディスクを、潤滑剤組成物を含む容器に浸漬し、次いで、ディスクをゆっくりと引き上げることを含む。

20

【0052】

排出又は浸漬適用方法のいずれも、潤滑剤コーティングの厚さは、潤滑剤組成物中の潤滑剤の濃度、及び潤滑剤組成物を排出する又は潤滑剤組成物からディスクを引き上げる速度を変化させることによって制御することができる。潤滑剤組成物中のペルフルオロポリエーテルの濃度を低下させることによって、潤滑剤コーティングの厚さを減少させることができる。同様に、排出技術を用いて潤滑剤組成物からハードディスクを取り出す速度を低下させることによって、又は浸漬技術を用いて潤滑剤組成物からハードディスクを取り出す速度を低下させることによって、潤滑剤コーティングの厚さを低下させることができる。

30

【0053】

フルオロオキシラン溶媒は、例えば、周囲温度又はより高温で乾燥又は蒸発させることによって除去することができる。約150℃以下の温度を溶媒除去のために用いてよい。除去の速度は、溶媒の蒸発を補助するために、例えば、窒素又はアルゴン等の非反応性ガスの使用を通して増加させることができる。溶媒を除去するとき、潤滑剤は、基材全体に均一な膜を形成する。

【0054】

コーティング用途に加えて、フルオロオキシラン化合物は、他の用途で用いることもできる。例えば、化合物は、ディスク又は回路基板等のエレクトロニクス物品の精密洗浄又は金属洗浄のための溶媒として；文書又は試料保存材料及び潤滑剤のための担体流体又は溶媒として；宝石又は金属部品等から水を除去するための置換乾燥剤として；並びに、例えば、1,1,1-トリクロロエタン又はトリクロロエチレン等のクロロヒドロカーボンと共に用いたときフォトレジストのためのストリッパーとして、用いることができる。

40

【0055】

フルオロオキシラン化合物は、例えば、本明細書に援用される米国特許第5,125,089号(Flynnら)、米国特許第3,903,012号(Brandreth)、米国特許第4,169,807号(Zuber)及び米国特許第5,925,611号(

50

F l y n n ら) に記載のもののように、洗浄及び乾燥用途のための溶媒として有用である。有機及び無機の基材の両方が、それらを少なくとも1つのフルオロオキシランを含む組成物と接触させることによって洗浄できる。炭化水素汚染物質、フルオロカーボン汚染物質、微粒子、及び水を含む大部分の汚染物質を除去できる。

【0056】

(回路基板等の)物品表面から水を乾燥させる又は水を置換するための化合物の使用において、例えば、米国特許第5,125,978号(F l y n n ら)に記載されている乾燥又は水置換のプロセスを使用することが可能である。概括的に、このようなプロセスは、少なくとも1つのフルオロオキシランを、好ましくは非イオン性フルオロ脂肪族界面活性剤との混合体に含む液体組成物と物品表面とを接触させることを含む。湿った物品を液体組成物に浸漬し、その中でかき混ぜ、置換された水を液体組成物から分離し、そして得られた水が取り除かれた物品を液体組成物から取り出す。方法及び処理され得る物品の更なる記載は、本明細書に援用される前記米国特許第5,125,978号(F l y n n ら)に見出すことができる。

10

【0057】

洗浄用途では、フルオロオキシラン化合物は、単独で、又は互いに若しくは他の一般的に用いられる溶媒(例えば、エーテル、アルカン、アルケン、ペルフルオロカーボン、ペルフルオロ化三級アミン、ペルフルオロエーテル、シクロアルカン、エステル、ケトン、芳香族化合物、シロキサン、ヒドロクロロカーボン、ヒドロクロロフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボン等、及びこれらの混合物)と混合して用いられ得る。このような共溶媒は、好ましくは、少なくとも部分的にフッ素化されており、特定の用途のために、組成物の特性を改質し又は高めるように選択することができ、且つ得られる組成物が好ましくは引火点を持たないような(共溶媒のフルオロオキシランに対する)比にて、利用することができる。必要に応じて、フルオロオキシラン化合物は、特定の用途に対して非常に特性の類似している他の化合物(例えば、他のフルオロケミカル化合物)と組み合わせて用いてもよい。

20

【0058】

各用途のために、特定の用途のために特定の所望の特性を付与するために、本化合物に微量の任意成分を添加してもよい。有用な組成物は、例えば、界面活性剤、着色剤、安定剤、酸化防止剤、難燃剤等及びこれらの混合物といった従来の添加剤を含むことができる。

30

【0059】

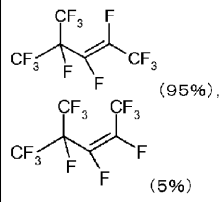
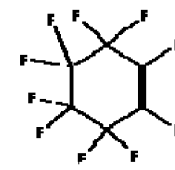
本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。

【実施例】

【0060】

【表 1 - 1】

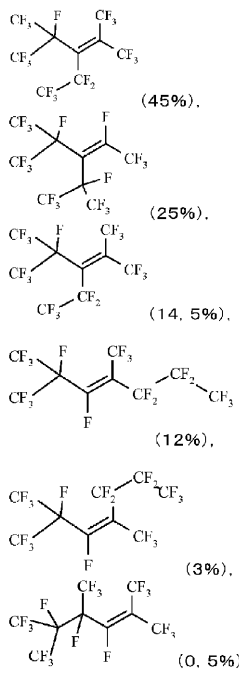
表 1 材料

化学物質	説明	供給元
2, 3-ジフルオロ-2-(1, 2, 2, 2-テトラフルオロ-1-トリフルオロメチル-エチル)-3-トリフルオロメチル-オキシラン	C6オキシラン	調製物1
1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6-デカフルオロ-7-オキサービシクロ[4, 1, 0]ヘプタン	cC6オキシラン	調製物2
HFP三量体-オキシラン	C9オキシラン	調製物3
1, 1, 1, 2, 3, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロ-4-トリフルオロメチル-ペンター-2-エン (ペルフルオロ-4-メチル-2-ペンテン)	HFP二量体2異性体: 	3M発泡添加剤FA-188, 3M, St. Paul, MN
1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6デカフルオロ-シクロヘキセン (ペルフルオロシクロヘキセン)		Sigma-Aldrich, St. Louis, Moから入手可能
水酸化ナトリウム	NaOH	GFS Chemicals, Inc., Powell, OH
次亜塩素酸ナトリウム	Na ⁺ [ClO] ⁻	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
水酸化カリウム	KOH	Sigma Aldrich, Milwaukee, WI
過酸化水素	H ₂ O ₂	GFS Chemicals, Inc., Powell, OH
アセトニトリル	CH ₃ CN	Honeywell Burdick & Jackson, Morristown, NJ

【0061】

【表 1 - 2】

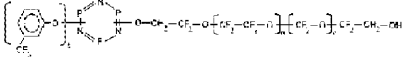
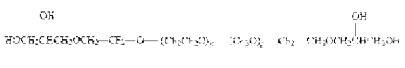
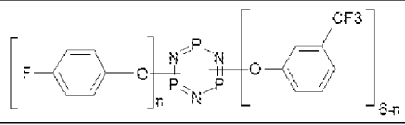
(表 1 の続き)

化学物質	説明	供給元
HFP三量体	HFP三量体6異性体: 	米国特許第5, 254, 774号

【0062】

【表 1 - 3】

(表 1 の続き)

化学物質	説明	供給元
$\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	FOMBLIN Z-DOL 2500	Solvay SA, Brussels, Belgium
	Phosfarol A20H-2000	株式会社Moresco、神戸市、兵庫、日本
	FOMBLIN Z-Tetraol S等級	Solvay SA, Brussels, Belgium
	NFD-ZT-33-00(ZT3300)	Separex; Champignuelles, France
	NFD-ZT-40-00(ZT4000)	Separex; Champignuelles, France
	NFD-ZT-56-00(ZT5600)	Separex; Champignuelles, France
	X-1P潤滑剤添加剤	Dow Chemical Co, Midland, MI
	PF-5060DL	3M Company(St Paul, MN)
ジオクチルフタレート	DOP	Milsolv Corporation, St Paul, MN
メキシ-ノナフルオロブタン	NOVEC 7100	3M Company(St Paul, MN)
2, 3-ジヒドロデカフルオロペンタン	VERTREL XF	Dupont, Wilmington, DE

10

【 0 0 6 3 】

20

溶解度試験

使い捨てのガラスバイアル瓶を四点天秤 (four-place balance) に置き、質量 (M_V) を記録した。ガラスバイアル瓶を載せた天秤の風袋を引き、付着溶媒を添加し (1 g ~ 5 g で変動)、質量 (M_S) を記録した。ガラスバイアル瓶に入った付着溶媒を載せた天秤の風袋を再度引いた。潤滑剤を、使い捨てのプラスチックピペットを用いて滴下して加え、質量 (M_L) を記録した。次いで、ガラスバイアル瓶を手で 10 秒間 ~ 30 秒間混合し、溶液の清澄度を目視観察し、記録した。溶液が曇っていた場合、潤滑剤は、付着溶媒の溶解限度を超えていると考えられる。溶液が透明であった場合、潤滑剤をガラスバイアル瓶に更に滴下し、質量 (M_L) を記録し、ガラスバイアル瓶を振盪させ、溶液の清澄度を観察した。曇った溶液が観察されるか、又は 10 % w / w 超 (潤滑剤及び付着溶媒の合計重量に対する潤滑剤の重量) に達するまでこのプロセスを続けた。曇った溶液が観察されるか、又は 10 % w / w 超に達した後、溶液の入ったガラスバイアル瓶を天秤から取り除いた。天秤の風袋を引き、付着溶媒及び潤滑剤の入ったガラスバイアル瓶の最終質量 (M_F) を測定し、記録した。実験中の付着溶媒の蒸発による蒸発喪失を説明するために、付着溶媒及び潤滑剤の入ったバイアル瓶の総重量から、バイアル瓶の質量及び添加した潤滑剤の質量を引いて、バイアル瓶中の付着溶媒の最終質量 (M_S^*) を決定した (すなわち、 $M_S^* = M_F - M_V - M_L$)。付着溶媒に対する潤滑剤の溶解度を $M_L / (M_L + M_S^*)$ として計算し、% w / w (重量 / 重量) で記録した。

30

【 0 0 6 4 】

上記潤滑剤を付着溶媒と混合し、溶解度の結果を表 2 に示す。エンドポイントが明らかに観察されなかった場合、溶解度実験を繰り返した。溶解度についてある範囲が報告された場合、小さい方の数字が、最も高い可溶性の値であり、大きい方の数字が、最も低い不溶性の値である。

40

【 0 0 6 5 】

調製物 1 - 2, 3 - ジフルオロ - 2 - (1, 2, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エチル) - 3 - トリフルオロメチル - オキシランの合成。

ミキサー及び冷却ジャケットを取り付けた 1.5 リットルのガラス反応器内に、400 グラムのアセトニトリル、200 グラムの 1, 1, 1, 2, 3, 4, 5, 5 - ノナフルオロ - 4 - トリフルオロメチル - ペンタ - 2 - エン、及び 150 グラムの 50 % 水酸化カリウムを添加した。反応器の温度を、反応器の冷却ジャケットを使用して 0 に制御し

50

た。次に、100グラムの50%過酸化水素を、反応器温度を0 に制御しながら強力混合下で反応器にゆっくりと添加した。全ての過酸化水素を約2時間以内に添加した後、ミキサーを停止し、粗生成物を溶媒及び水相から相分離させた。155グラムの粗生成物を、底部の生成物相から収集した。次に、粗生成物を200グラムの水で洗浄して溶媒アセトニトリルを除去し、次に15 まで冷却された凝縮器を備える40 - トレーOldershaw分留カラム内で精製した。分留カラムは、還流比(分留カラムへ戻る蒸留流速の、生成物収集シリンダーへ向かう蒸留流速に対する比)が10:1になるように操作した。最終生成物を、分留カラム内のヘッド温度が52 ~ 53 の間のときに、凝縮物として収集した。

【0066】

上述の方法から収集した90グラムの最終生成物を、376.3 MHz ^1H - NMRスペクトルによって分析したところ、2,3 - ジフルオロ - 2 - (1,2,2,2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロ - メチル - エチル) - 3 - トリフルオロメチル - オキシラン、95.8%及び2.2%の2 - フルオロ - 2 - ペンタフルオロエチル - 3,3 - ビス - トリフルオロメチル - オキシランの混合物として同定された。

【0067】

調製物2 - 1,2,2,3,3,4,4,5,5,6 - デカフルオロ - 7 - オキサ - ビシクロ[4.1.0]ヘプタンのオキシランの合成及び精製。

ミキサー及び冷却ジャケットを取り付けた1.5リットルのガラス反応器内に、400グラムのアセトニトリル、200グラムの1,2,3,3,4,4,5,5,6,6 - デカフルオロ - シクロヘキセン(純度89.3%)、及び150グラムの50%水酸化カリウムを添加した。反応器温度を、反応器の冷却ジャケットを使用して0 に制御した。次に、100グラムの50%過酸化水素を、反応器温度を0 に制御しながら強力混合下で反応器にゆっくりと添加した。全ての過酸化水素を約2時間以内に添加した後、ミキサーを停止し、粗生成物を溶媒及び水相から相分離させた。100グラムの粗生成物を、底部の生成物相から収集した。次に、粗生成物を100グラムの水で洗浄して溶媒アセトニトリルを除去し、次に15 まで冷却された凝縮器を備える40 - トレーOldershaw分留カラム内で精製した。分留カラムは、還流比(分留カラムへ戻る蒸留流速の生成物収集シリンダーへ向かう蒸留流速に対する比)が10:1になるように操作した。最終生成物を、分留カラム内のヘッド温度が47 ~ 55 の間のときに、凝縮物として収集した。

【0068】

上述の方法から収集した70グラムの最終生成物を、376.3 MHz ^1H - NMRスペクトルによって分析したところ、追加の2.6%の異性体を含む、94.1%の純度を有する1,2,2,3,3,4,4,5,5,6 - デカフルオロ - 7 - オキサ - ビシクロ[4.1.0]ヘプタンとして同定された。

【0069】

調製物3 - HFP三量体 - オキシラン($\text{C}_9\text{F}_{18}\text{O}$)の C_9 オキシラン合成及び精製。

ミキサー及び冷却ジャケットを取り付けた1.5リットルのガラス反応器内に、400グラムのアセトニトリル、200グラムのHFP三量体(C_9F_{18})、及び150グラムの50%水酸化カリウムを添加した。反応器の温度を、反応器の冷却ジャケットを使用して0 に制御した。次に、100グラムの50%過酸化水素を、反応器の温度を0 ~ 20 の間に制御しながら強力混合下で反応器にゆっくりと添加した。全ての過酸化水素を約2時間以内に添加した後、ミキサーを停止し、粗生成物を溶媒及び水相から相分離させた。180グラムの粗生成物を、底部の生成物相から収集した。次に、粗生成物を200グラムの水で洗浄して溶媒アセトニトリルを除去し、次に15 まで冷却された凝縮器を備える40 - トレーOldershaw分留カラム内で精製した。分留カラムは、還流比(分留カラムへ戻る蒸留流速の生成物収集シリンダーへ向かう蒸留流速に対する比)が10:1になるように操作した。最終生成物を、分留カラム内のヘッド温度が120 ~ 122 の間のときに、凝縮物として収集した。

10

20

30

40

50

【0070】

上述の方法から収集した150グラムの最終生成物を、 $376.3\text{ MHz } ^{19}\text{F-NMR}$ スペクトルによって分析したところ、5つの異性体を含むHFP三量体($\text{C}_9\text{F}_{18}\text{O}$)のオキシランとして同定された。全5異性体の合計は、99.4%の純度を有していた。

【0071】

調製物4-2-ノナフルオロブチルオキシラン [$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$] の合成。

国際公開第2009/096265号(ダイキン工業株式会社)の手順の変法に従ってオキシランを調製した。500mLの磁氣的に攪拌されている3つ口丸底フラスコに、水凝縮器、熱電対、及び添加漏斗を取り付けた。フラスコを水浴で冷却した。フラスコに、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}=\text{CH}_2$ [50g、0.2mol、Alfa Aesar]、N-ブロモスクシンイミド [40g、0.22mol、Aldrich Chemical Company]、及び溶媒としてジクロロメタン [250mL] を入れた。クロロスルホン酸 [50g、0.43mol、Alfa Aesar] を添加漏斗に入れ、反応温度を30未満で維持しながら、攪拌されている反応混合物にゆっくりと添加した。添加終了後、反応混合物を周囲温度で16時間保持した。次いで、反応混合物全体を注意深く氷に注ぎ、下方のジクロロメタン相を分離し、等体積の水でもう1回洗浄し、回転蒸発によって溶媒を除去して、82gのクロロ亜硫酸 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CHBrCH}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ (glcにより約65%の純度) を得、これは、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ を若干含有していた。クロロ亜硫酸混合物は、更に精製することなく、次の工程で用いた。

【0072】

クロロ亜硫酸、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド [0.6g、0.003mol、Alfa Aesar] 及び水 [350mL] を、水凝縮器、熱電対、及び添加漏斗を備える1Lの磁氣的に攪拌されている3つ口丸底フラスコに入れた。水 [66mL] に溶解しているヨウ化カリウム [66.3g、0.4mol、EMD Chemicals Inc.] の溶液を、分液漏斗に入れ、約1.5時間かけてクロロ亜硫酸溶液に滴下し、混合物を周囲温度で16時間攪拌した。次いで、ジクロロメタン [300mL] を添加し、混合物を濾過し、濾過ケーキを更なる100mLのジクロロメタンで洗浄した。ジクロロメタン層を分離し、残りの水相を更なる200mLのジクロロメタンで抽出した。次いで、ジクロロメタン溶媒を回転蒸発によって除去した。別の調製物からの材料と合わせて、残渣を蒸留し ($\text{bp} = 66 \sim 70 / 20\text{ torr} (2.66\text{ kPa})$)、留出物をもう1回ジクロロメタンに溶解させ、5%の水性重亜硫酸ナトリウムで1回洗浄して、ヨウ素を除去し、回転蒸発によって溶媒を除去した。この段階で、所望の生成物であるプロモヒドリン (82g) $\text{C}_4\text{F}_9\text{CHBrCH}_2\text{OH}$ は、純度87%であり、約5%の $\text{C}_4\text{F}_9\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ 及び8%の $\text{C}_4\text{F}_9\text{CHClCH}_2\text{Br}$ を含有していた。

【0073】

プロモヒドリン (82g)、ジエチルエーテル溶媒 (200mL)、及びテトラブチルアンモニウムブロミド [3.0g、0.009mol、Aldrich] を、凝縮器及び熱電対を備える500mLの磁氣的に攪拌されている丸底フラスコに入れた。この混合物に、水酸化ナトリウム [24g、0.6mol] の水 [33g] 溶液を1度に全て添加した。混合物を4時間激しく攪拌した。次いで、飽和塩化ナトリウム溶液で1回、及び5% HCl 溶液で1回、エーテル溶液を洗浄し、次いで、硫酸マグネシウムで乾燥させ、同心円管塔を通して残渣を分画蒸留して101で沸騰する画分を収集し、生成物 (40.9g) を得、これは、88.5%が所望のオキシラン $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ であり、7.3%がプロモオレフィン $\text{C}_4\text{F}_9\text{CBr}=\text{CH}_2$ であった。大部分のプロモオレフィンを除去することによるエポキシドの最終精製を、65で8時間、オキシラン/プロモオレフィン混合物 (これは、乾燥室素源及び鉱油バブラーに接続されているFirestone弁を用いて室素下で3回脱気された) を2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル) [0.5g、0.003mol、Aldrich] 及び臭素 [4.0g、0.025mol、Aldrich] と反応させることによって実施した。反応混合物を5重

量%重亜硫酸ナトリウムの水溶液で処理して、過剰の臭素を除去し、相を分離し、下相を同心円管塔を通して分画蒸留して、最終オキシラン(25g)(純度97.9%)(b.p.=102)を得た。生成物の特性をGCMS、H-1、及びF-19 NMR分光法によって確認した。

【0074】

調製物5-2-トリデカフルオロヘキシルオキシラン[C₆F₁₃CH(O)CH₂]の合成。

1Lの磁氣的に撹拌されている3つ口丸底フラスコに水凝縮器、熱電対、及び添加漏斗を取り付けた。フラスコを水浴で冷却した。フラスコに、発煙硫酸(20% SO₃含有)[345g、0.86mol SO₃、Aldrich]及び臭素[34.6g、0.216mol、Aldrich]を入れた。添加漏斗に、C₆F₁₃CH=CH₂[150g、0.433mol、Alfa Aesar]を入れ、これを2時間かけて酸溶液に添加した。顕著な発熱は生じなかった。反応混合物を周囲温度で16時間撹拌した。水[125g]を分液漏斗に入れ、約2時間かけて非常に慎重に添加した。最初の5~10gの添加により、激しく発熱した。添加が完了したら、更に水[50g]を全て1度に添加し、反応混合物を16時間かけて90℃まで加熱した。ジエチルエーテル[300mL]を反応混合物に添加し、二相を分離したところ、生成物は下相に含有されていた。残りの水相をエーテル[150mL]でもう一度抽出し、上方のエーテル相を分離し、前述の下相と合わせた。エーテル層を5重量%の水酸化カリウム水溶液で洗浄し、溶媒を回転蒸発によって除去して、112gの白色の結晶性固体を得、これは、約72%がC₆F₁₃CHBrCH₂OH、8%がC₆F₁₃CHBrCH₂Br及び19%が[C₆F₁₃CHBrCH₂O]SO₂であった。この固体を蒸留し、沸騰範囲=68~74℃/6torr(0.79kPa)の画分を回収し(36g)、これは、90.7%が所望のプロモヒドリンであり、9.3%がジプロミドであることが見出された。

【0075】

次いで、プロモヒドリン混合物を、水凝縮器及び熱電対を備える250mLの磁氣的に撹拌されている丸底フラスコに、5gの水に溶解しているテトラブチルアンモニウムプロミド[1.5g、0.005mol、Aldrich]及び15gの水に溶解している8.2gの水酸化ナトリウム[0.2mol]溶液と共に入れた。1時間激しく撹拌した後、反応混合物をglcによって分析したところ、約40%のプロモヒドリンがオキシランに変換されていることが示された。反応物を更に5時間撹拌した。下方の水相を分離し、残りのエーテル相を、2N水性HClを50mLの水に数滴添加することによって調製した希水性塩酸で1回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、蒸留して、生成物であるオキシラン(12g)C₆F₁₃CH(O)CH₂(純度98.3%、[b.p.=144])及び1.5%プロモオレフィンC₆F₁₃CBr=CH₂を得た。生成物の構造をGCMS、H-1、及びF-19 NMRによって確認した。

【0076】

【表2】

表2 ペルフルオロオキシランの溶解度特性

材料	o-C6 オキシラン	C6 オキシラン	C9 オキシラン	PF-5060DL	NOVEC 7100	VERTREL XF
潤滑剤						
Z-DOL	>10%	>10%	>10%	>10%	>10%	>10%
A2OH	>10%	>10%	>10%	>10%	>10%	
Z-Tetraol	1.5%	<0.4%	0.1~0.4%	<0.1%	<0.1%	>10%
ZT3300	>10%	1~2%	1~2%	0.55%	>10%	
ZT4000	>10%	<1%	<1%	0.25%	3.2~3.4%	
ZT5600	>10%	<1%	1.0~2.5%	0.65%	<10%	
添加剤						
X-1P	<0.7%	<0.5%	<0.5	0.04%	>10%	>10%
不純物						
DOP	<0.6%	<0.9%	<1.1%	<0.005%	5.1%	>30%

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

【 表 3 】

表 3 フルオロオキシランの溶解度特性

材料	$C_4F_9CH(O)CH_2$	$C_6F_{13}CH(O)CH_2$
潤滑剤		
Z-DOL	>10%	>10%
A20H	>10%	>10%
Z-Tetraol	>10%	0.7~1.0%

【 0 0 7 8 】

10

本発明は、以下の実施形態を用いて例証される。

1. 20 以上の沸点を有する $C_4 \sim C_{15}$ フルオロオキシラン流体と、前記フルオロオキシラン流体に可溶性又は分散性である潤滑剤と、を含む、潤滑剤組成物。

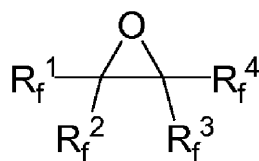
【 0 0 7 9 】

2. 前記フルオロオキシランが、ペルフルオロオキシランである、実施形態 1 に記載の潤滑剤組成物。

【 0 0 8 0 】

3. 式：

【 化 2 0 】



20

(式中、 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 及び R_f^4 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基から選択され、前記フルオロオキシランの炭素原子の合計は 4 ~ 15 であり、前記 R_f 基のうちの任意の 2 つが結合してペルフルオロシクロアルキル環を形成してもよい) のフルオロオキシランを含む、実施形態 1 に記載の潤滑剤組成物。

【 0 0 8 1 】

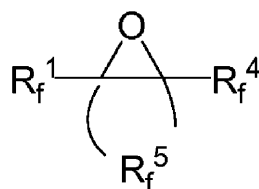
30

4. 前記ペルフルオロオキシランが、 $C_5 \sim C_9$ ペルフルオロオキシランである、実施形態 2 に記載の潤滑剤組成物。

【 0 0 8 2 】

5. 式：

【 化 2 1 】



40

(式中、 R_f^1 及び R_f^4 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基から選択され、 R_f^5 は、2 ~ 5 個の炭素原子のフルオロアルキレン基であり、且つ炭素原子の合計は、4 ~ 15 である) のペルフルオロオキシランを含む、実施形態 2 に記載の潤滑剤組成物。

【 0 0 8 3 】

6. 前記フルオロオキシランが、10,000 未満の地球温暖化係数を有する、実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の潤滑剤組成物。

【 0 0 8 4 】

50

7. 前記フルオロオキシランが、2, 3 - ジフルオロ - 2 - (1, 2, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エチル) - 3 - トリフルオロメチル - オキシラン、2 - フルオロ - 2 - ペンタフルオロエチル - 3, 3 - ビス - トリフルオロメチル - オキシラン、1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6 - デカフルオロ - 7 - オキサ - ビシクロ[4.1.0]ヘプタン、2, 3 - ジフルオロ - 2 - トリフルオロメチル - 3 - ペンタフルオロエチル - オキシラン、2, 3 - ジフルオロ - 2 - ノナフルオロブチル - 3 - トリフルオロメチル - オキシラン、2, 3 - ジフルオロ - 2 - ヘプタフルオロプロピル - 3 - ペンタフルオロエチル - オキシラン、2 - フルオロ - 3 - ペンタフルオロエチル - 2, 3 - ビス - トリフルオロメチル - オキシラン、2, 3 - ビス - ペンタフルオロエチル - 2, 3 - ビストリフルオロメチル - オキシラン、並びに2 - ペンタフルオロエチル - 2 - (1, 2, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エチル) - 3, 3 - ビス - トリフルオロメチル - オキシラン、2 - フルオロ - 3, 3 - ビス - (1, 2, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エチル) - 2 - トリフルオロメチル - オキシラン、2 - フルオロ - 3 - ヘプタフルオロプロピル - 2 - (1, 2, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - エチル) - 3 - トリフルオロメチル - オキシラン、及び2 - (1, 2, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - プロピル) - 2, 3, 3 - トリス - トリフルオロメチル - オキシランを含むHFP三量体のオキシランから選択される実施形態1に記載の潤滑剤組成物。

10

【0085】

8.

20

(a) 0.01 ~ 10重量%のペルフルオロポリエーテル潤滑剤と、

(b) 潤滑剤組成物の重量に基づいて、90 ~ 約99.99のフルオロオキシラン溶媒と、を含む、実施形態1 ~ 7のいずれか1つに記載の潤滑剤組成物。

【0086】

9. 前記フルオロオキシランが、約150未満の沸点を有する、実施形態1 ~ 7のいずれか1つに記載の潤滑剤組成物。

【0087】

10. 前記フルオロオキシラン溶媒の50重量パーセント以下が、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロクロロフルオロカーボン、ペルフルオロカーボン、ペルフルオロポリエーテル、ハイドロフルオロエーテル、ヒドロクロロフルオロエーテル、ヒドロフルオロポリエーテル、フッ素化芳香族化合物、クロロフルオロカーボン、ブromoフルオロカーボン、ブromoクロロフルオロカーボン、ヒドロブromoカーボン、ヨードフルオロカーボン、ヒドロブromoフルオロカーボン、フッ素化ケトン、及びこれらの混合物からなる群より選択される共溶媒で置換されている、実施形態1 ~ 9のいずれか1つに記載の潤滑剤組成物。

30

【0088】

11. 前記共溶媒が、5 ~ 10個の炭素原子を有する、実施形態10に記載の潤滑剤組成物。

【0089】

12. 0.1 ~ 1,000ppmの添加剤を更に含む、実施形態1 ~ 11のいずれか1つに記載の潤滑剤組成物。

40

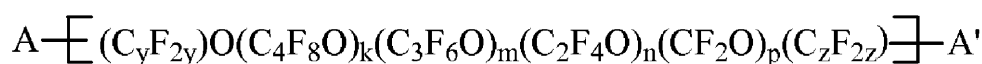
【0090】

13. 前記添加剤が、環状ホスファゼン化合物である、実施形態12に記載の潤滑剤組成物。

【0091】

14. 前記ペルフルオロポリエーテル潤滑剤が、式：

【化22】



(式中、

50

- (a) y は 0 ~ 約 20 の整数であり、
 (b) z は 0 ~ 約 20 の整数であり、
 (c) k 、 m 、 n 、及び p は、0 ~ 約 200 の独立した整数であり、 k 、 m 、 n 、及び p の合計は、2 ~ 約 200 の範囲であり、
 (d) A 及び A' 末端基は、独立して選択される一価有機部分である) によって表されるペルフルオロポリエーテル化合物を含む、実施形態 1 ~ 13 のいずれか 1 つに記載の潤滑剤組成物。

【0092】

15. 前記 A 及び A' 末端基の少なくとも 1 つが、水素含有一価有機部分である、実施形態 14 に記載の潤滑剤組成物。

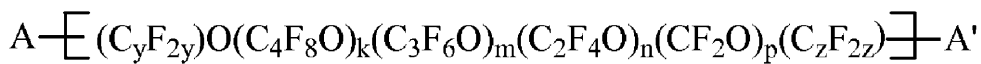
10

【0093】

16. 潤滑剤組成物であって、

- (a) 約 0.01 ~ 10 重量 % の式：

【化 23】



(式中、

- (i) y は 0 ~ 約 20 の整数であり、
 (ii) z は 0 ~ 約 20 の整数であり、
 (iii) k 、 m 、 n 、及び p は、0 ~ 約 200 の独立した整数であり、 k 、 m 、 n 、及び p の合計は、2 ~ 約 200 の範囲であり、
 (iv) A 及び A' 末端基は、独立して選択される一価有機部分である) のペルフルオロポリエーテル潤滑剤と、

20

(b) 前記潤滑剤組成物の重量に基づいて、約 90 ~ 約 99.99 重量パーセントのフルオロオキシラン溶媒と、を含み、前記フルオロオキシラン溶媒が、4 ~ 10 個の炭素原子を有し、且つ 20 以上の沸点を有する、潤滑剤組成物。

【0094】

17.

(a) 実施形態 1 ~ 16 のいずれか 1 つに記載の潤滑剤組成物のコーティングを基材に適用することと、

30

(b) 前記コーティングからフルオロオキシランを除去することと、を含む、基材を潤滑する方法。

【0095】

18. 前記基材が、磁気媒体である、実施形態 17 に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/024301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10M131/10 C10M169/04 C07D303/08
ADD.

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)

C10M C07D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 198 556 A (HUNG MING-HONG [US] ET AL) 30 March 1993 (1993-03-30) column 1, line 7 - column 5, line 20; examples 1,2	1,6
X	----- WO 2008/027511 A1 (DU PONT [US]; FEIRING ANDREW EDWARD [US]; PETROV VIACHESLAV A [US]; MI) 6 March 2008 (2008-03-06) page 20, line 31 - page 21, line 28; claims 1,4,7 page 44, line 4 - page 45, line 14 ----- -/-	1-3,6,9

☒ 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

"E" earlier document 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

3 April 2012

Date of mailing of the international search report

18/04/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pöllmann, Klaus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/024301

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Week 198917 Thomson Scientific, London, GB; AN 1989-126684 XP002672790, & JP 1 073530 A (NEC CORP) 17 March 1989 (1989-03-17) abstract</p>	1-4,6,9, 17,18
A	<p>----- WO 2007/053672 A2 (DU PONT [US]; NAPPA MARIO JOSEPH [US]; SCHWEITZER MELODIE A [US]; SIEV) 10 May 2007 (2007-05-10) claims 17,19,20,25,26</p>	1-18
A	<p>----- US 6 403 149 B1 (PARENT MICHAEL J [US] ET AL) 11 June 2002 (2002-06-11) column 14 - column 15; claims 1-17; example 7; table 1</p> <p>-----</p>	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/024301

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5198556	A	30-03-1993	NONE	

WO 2008027511	A1	06-03-2008	EP 2069454 A1	17-06-2009
			US 2011259022 A1	27-10-2011
			WO 2008027511 A1	06-03-2008

JP 1073530	A	17-03-1989	NONE	

WO 2007053672	A2	10-05-2007	CN 101351537 A	21-01-2009
			CN 101351538 A	21-01-2009
			EP 1951854 A2	06-08-2008
			EP 1954792 A2	13-08-2008
			JP 2009513348 A	02-04-2009
			JP 2009514251 A	02-04-2009
			KR 20080067366 A	18-07-2008
			KR 20080067367 A	18-07-2008
			WO 2007053672 A2	10-05-2007
			WO 2007053673 A2	10-05-2007

US 6403149	B1	11-06-2002	CN 1505812 A	16-06-2004
			EP 1395983 A1	10-03-2004
			JP 2004525238 A	19-08-2004
			US 6403149 B1	11-06-2002
			WO 02086872 A1	31-10-2002

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 0 N 30/00 (2006.01)	C 1 0 N 30:00	Z
C 1 0 N 40/18 (2006.01)	C 1 0 N 40:18	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T, J, TM), EP(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, R, O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H, U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72) 発明者 ミンデイ, リチャード エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,
スリーエム センター

(72) 発明者 ケーレン, ジェイソン エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,
スリーエム センター

(72) 発明者 オーウェンス, ジョン ジー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,
スリーエム センター

(72) 発明者 プリンスキ, マイケル ジェイ.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,
スリーエム センター

(72) 発明者 コステロ, マイケル ジー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,
スリーエム センター

(72) 発明者 フリン, リチャード エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,
スリーエム センター

F ターム(参考) 4H104 BD05C BD06A BH14C CD04A LA20 PA16