

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02808778. X

[51] Int. Cl.

G11B 5/71 (2006.01)

G11B 5/72 (2006.01)

C10M 107/38 (2006.01)

C10M 169/04 (2006.01)

C10M 105/54 (2006.01)

C10M 105/52 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1263001C

[51] Int. Cl. (续)

C10M 147/00 (2006.01)

C10N 50/02 (2006.01)

[22] 申请日 2002.2.1 [21] 申请号 02808778. X

[30] 优先权

[32] 2001. 4. 24 [33] US [31] 09/841,383

[86] 国际申请 PCT/US2002/002901 2002.2.1

[87] 国际公布 WO2002/086872 英 2002.10.31

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.24

[71] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 M·J·帕伦特 J·M·凯伦

R·M·明达耶

审查员 郑 君

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 18 页

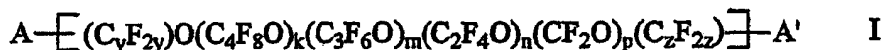
[54] 发明名称

磁性媒质用含氟酮润滑剂沉积溶剂

[57] 摘要

本发明说明了由全氟聚醚润滑剂及含氟酮溶剂构成的润滑剂组合物。该润滑剂可以作为涂层涂覆到基材如磁性媒质上。涂层干燥后，基材表面覆盖了一层薄而均匀的润滑膜。含氟酮溶剂可以溶解各种全氟聚醚化合物，但不能溶解可能存在的污染物，如水以及烃。另外，该溶剂的全球温室效应的影响小。

1. 以下组合物用作润滑剂组合物的用途, 所述组合物包含:
 - (a) 以润滑剂组合物重量计, 浓度在 10 至 10,000ppm 之间的全氟聚醚润滑剂;
 - 5 (b) 以润滑剂组合物重量计, 90%至 99.9%的含氟酮溶剂。
2. 如权利要求 1 所述的用途, 其特征在于, 该含氟酮含有 5 至 10 个碳原子以及高达 2 个氢原子。
3. 如权利要求 2 所述的用途, 其特征在于, 该含氟酮含有高达 2 个选自氯、溴、碘以及它们的混合物的卤素。
- 10 4. 如权利要求 2 所述的用途, 其特征在于, 该含氟酮的碳主链上包含杂原子, 该杂原子选自氮、氧、硫以及它们的混合物。
5. 如权利要求 2 所述的用途, 其特征在于, 该含氟酮是全氟酮。
6. 如权利要求 5 所述的用途, 其特征在于, 该全氟酮含有 6 至 8 个碳原子。
7. 如权利要求 6 所述的用途, 其特征在于, 所述含氟酮选自
 - 15 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 以及全氟环己酮。
8. 如权利要求 1 所述的用途, 其特征在于, 所述含氟酮的沸点小于 150℃。
- 20 9. 如权利要求 1 所述的用途, 其特征在于, 高达 10%重量的含氟酮溶剂被助溶剂代替, 助溶剂选自氢氟烃、氢氯氟烃、全氟烃、全氟聚醚、氢氟醚、氢氯氟醚、氢氟聚醚、含氟芳香化合物、氯氟烃、溴氟烃、溴氯氟烃、氢溴烃、碘氟烃、氢溴氟烃以及它们的混合物。
10. 如权利要求 9 所述的用途, 其特征在于, 所述助溶剂含有 5 至 10 个碳
 - 25 原子。
11. 如权利要求 1 所述的用途, 进一步还包含 0.1 至 1000ppm 的添加剂。
12. 如权利要求 11 所述的用途, 其特征在于, 所述添加剂是环状磷腈化合物。
13. 如权利要求 1 所述的用途, 其特征在于, 所述全氟聚醚润滑剂包含全氟
 - 30 聚醚化合物, 该化合物由下式表示:



其中,

(a) y 是从 0 到 20 的整数;

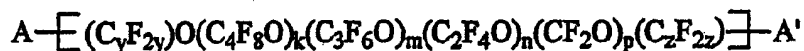
(b) z 是从 0 到 20 的整数;

5 (c) k, m, n 以及 p 是各自独立的整数, 范围在 0 至 200 之间; 其中, k, m, n 以及 p 的和在 2 至 200 之间;

(d) A 及 A' 端基是各自独立的选自单价有机分子的基团。

14. 如权利要求 13 所述的用途, 其特征在于, A 及 A' 端基至少有一个是含有氢原子的单价有机基团。

10 15. 如权利要求 1 所述的用途, 所述全氟聚醚润滑剂含有全氟聚醚化合物, 该化合物可以由下式表示:



其中,

(i) y 是从 0 到 20 的整数;

15 (ii) z 是从 0 到 20 的整数;

(iii) k, m, n 以及 p 是各自独立的整数, 范围在 0 至 200 之间; 其中, k, m, n 以及 p 的和在 2 至 200 之间;

(iv) A 及 A' 端基是各自独立的选自单价有机分子的基团;

20 所述含氟酮溶剂具有 5 至 10 个碳原子、氢原子高达两个, 高达 2 个选自氯、溴、碘以及它们的混合物的卤素。

16. 润滑基材的方法, 包括:

(a) 将根据权利要求 1 中所述的润滑剂组合物涂层涂覆到基材上;

(b) 除去含氟溶剂形成涂层。

17. 如权利要求 16 所述的方法, 其特征在于, 所述基材是磁性媒质。

25

磁性媒质用含氟酮润滑剂沉积溶剂

发明领域

本发明涉及润滑剂组合物以及使用润滑剂涂覆基材如磁性媒质的方法。

发明背景

磁性媒质常用于计算机行业存储大量数据。使磁媒质移动通过带有缝隙的小电磁体的磁性记录头进行磁记录。为了在磁性媒质上记录信息，对电磁体的线圈施加电流在缝隙区产生磁场。磁场影响与磁头缝隙靠得很近的磁性媒质中的磁性材料的极性。改变电流的方向会逆转磁感应强度的方向及磁性材料的极性。使与记录头构造类似的阅读头靠近磁性媒质来从磁性媒质中读取信息。磁性媒质的磁场在阅读头中诱导产生电压。当来自磁性媒质的磁场方向变化时，电压也会变化。

正常操作中，磁性媒质相对于记录头移动或旋转，媒质与记录头之间有一小的间距。在记录过程的终点，磁性媒质通常直接与记录头物理接触。接触所产生的摩擦力会磨损记录头及磁性媒质。最终，摩擦力会变得足够大，从而破坏媒质或记录头。

为了将磁盘与记录头的磨损降至最低，可以在磁性媒质的表面放置润滑剂。润滑剂的存在能提高磁性媒质的耐久性。通常，润滑剂是带有端基官能团的全氟聚醚(PFPE)。全氟聚醚润滑剂是一种化学惰性、热稳定、防湿的组合物，该组合物具有相对较低的表面张力、良好的润滑性及低挥发性，因此可以作为磁性媒质的有效而耐久的润滑剂。

计算机行业的趋势就是要增大记录密度。通过增加磁性媒质的输出信号可以增大记录密度。然而，位于记录头与磁性媒质的磁性材料之间的润滑层减小了能记录或读取的信号强度。信号强度降低至少部分是由于润滑层的存在使记录头与磁性材料之间的距离增大的缘故。因此，为了使输出信号达到最大，优选薄的润滑涂层。目前的磁性媒质其润滑层厚度一般为 2nm。润滑剂通常溶解在合适溶剂中作为稀释溶液施用。涂覆润滑剂组合物后，蒸发掉溶剂得到薄而均匀的润滑涂层。

全氟聚醚已广泛用作磁性媒质用润滑剂。已说明了各种全氟聚醚润滑剂，例

如美国专利 Nos. 4, 721, 795 (Caporiccio 等人) 以及 5, 049, 410 (Johary 等人) 中的说明。许多全氟聚醚润滑剂含有具有不同的分子量及结构的全氟聚醚化合物的混合物。这些润滑剂在大部分溶剂中的溶解度低。

全氟聚醚的一个特别有效的溶剂是 1, 1, 2-三氯-1, 2, 2-三氟乙烷。这种氯氟烃溶剂的另一个优势在于具有相当的挥发性, 因此很容易在润滑组合物涂覆到磁性媒质后除去。然而, 1987 蒙特利尔协议号召减少氯氟烃的使用, 从而使同温层中臭氧层的分解降至最低。

就像美国专利 No. 4, 721, 795 (Caporiccio 等人) 中说明的一样, 某些全氟烷烃已代替氯氟烃作为全氟聚醚溶剂。另外, 美国专利 No. 5, 049, 410 (Flynn 等人) 披露了使用全氟、非芳香族环状有机溶剂溶解全氟聚醚润滑剂。然而, 这些化合物中有些大气存在期较长, 可能会导致全球温室效应。

因此, 需要一种大气存在期短的能溶解全氟聚醚润滑剂的溶剂。本发明提供了具有这些理想性能的含氟酮溶剂。

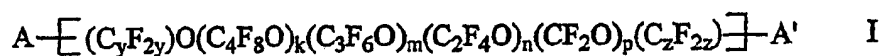
15 发明概述

本发明提供了一种由以润滑剂组合物重量计约 10 至 10,000ppm 全氟聚醚润滑剂与约 90 至 99.9 重量百分含量含氟酮溶剂构成的润滑剂组合物。该润滑剂组合物可能还包括 0.1 至 1000ppm 添加剂如环状膦腈化合物。润滑剂组合物对于可能的污染物如水、硅氧烷以及一般的烃的溶解度较小。另外, 这种润滑剂组合物的全球温室效应较小。

本发明的含氟酮溶剂一般含有 5 至 10 个碳原子总数。一些实例中, 含氟酮含有 6 至 8 个碳原子。该溶剂可以是全氟酮, 这种化合物的碳主链上所有氢原子都被氟代替。含氟酮溶剂的碳主链上也可以连接多达两个氢原子以及两个包括溴、氯以及碘的非氟卤原子。一个或多个杂原子可以插入分子的碳主链。

25 润滑剂组合物中能使用多于一种含氟酮。一些实例中, 可以使用一个或多个可混合的溶剂代替部分含氟酮溶剂。例如, 高达 10% 重量含量的含氟酮可以被其它可混溶溶剂代替。

一般而言, 全氟聚醚润滑剂包含的全氟聚醚分子可以由以下分子式表示:



30 其中, y 与 z 是各自独立的整数, 范围为 0 至 20。变量 k, m, n 以及 p 是各自独立

的整数, 范围在 0 至 200 之间; k, m, n 以及 p 的和在 2 至 200 之间。A 及 A'各自独立的选自单价有机分子的基团。

本发明的另一方面是提供一种润滑基材的方法。该方法包括对基材涂覆润滑剂组合物涂层, 再使涂层干燥在基材表面形成润滑膜。基材通常是磁性媒质如薄膜或硬盘。

本发明实例详细说明

本发明涉及润滑剂组合物及使用润滑剂涂覆基材的方法。具体的, 本发明提供一种润滑剂组合物, 该组合物由约 10 至 10,000ppm 全氟聚醚润滑剂与以润滑剂组合物重量计约 90 至 99.9 重量百分含量含氟酮溶剂构成。可以涂覆润滑剂组合物, 使其在基材上形成薄而均匀的润滑剂层。基材一般是磁性媒质, 例如薄膜或硬盘。

本发明的含氟酮一般含有 5 至 10 个碳原子总数。一些实例中, 含氟酮含有 6 至 8 个碳原子。含氟酮溶剂的沸点一般小于 150°C。一些实例中, 沸点小于约 100°C。使含氟酮溶剂高度氟化以便能充分溶解全氟聚醚润滑剂。溶剂可以是全氟酮, 这种化合物的碳主链上所有氢原子都被氟代替。含氟酮溶剂的碳主链上也可以连接多达两个氢原子以及两个包括溴、氯以及碘的非氟卤原子。

适用于作为全氟聚醚润滑剂的全氟酮化合物的代表性的实例包括 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-(\text{CF}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-(\text{CF}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, 全氟环戊酮以及全氟环己酮。

碳主链上带有一个或两个非氟原子的含氟酮的实例包括 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Cl}$, $\text{F}_2\text{ClCF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_2\text{Cl}-(\text{CF}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_2\text{Cl}-(\text{CF}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_2\text{Cl}-(\text{CF}_2)_4\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_2\text{Cl}-(\text{CF}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 以及 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

含氟酮还可以含有一个或多个杂原子插入碳主链。合适的杂原子包括例如氮、氧以及硫原子。代表性的化合物包括 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 等。

可以使用已知的方法制备全氟酮。一种方法是使用美国专利 No. 5,466,877(Moore)中说明的亲核引发剂分解分子式为 $\text{R}_f\text{CO}_2\text{CF}(\text{R}_f')_2$ 的全氟代羧酸

酯。 R_f 与 R_f' 是氟或全氟烷基。氟代羧酸酯前体可以通过使用美国专利 No. 5,399,718 (Costello 等人) 中说明的氟气体直接氟化相应的无氟或部分氟代烃酯得到。

在羰基 α 位以支链形式连接的全氟代酮可以按照美国专利 No. 3,185,734 (Fawcett 等人) 中的说明制备。在无水条件并有氟化物离子的存在下，在酰卤中加入六氟丙烯。通过蒸馏可以将少量的六氟丙烯二聚物以及/或者三聚物杂质从全氟酮中除去。若沸点太近无法分馏，则可以在合适的有机溶剂如丙酮、醋酸或它们的混合物中使用碱金属高锰酸盐氧化除去二聚物以及/或者三聚物杂质。氧化反应一般在常温或高温下在密闭反应器中进行。

按照美国专利 No. 4,136,121 (Martini 等人) 中的说明，将全氟羧酸碱金属盐与全氟羧基酸氟化物反应可以制备线型全氟代酮。这类酮也可以按照美国专利 No. 5,998,671 (Van Der Puy) 中的说明，将全氟羧酸盐与全氟代酸酐在惰性溶剂中在高温下反应制备。

润滑剂组合物中可以使用超过一种含氟酮溶剂。一些实例中，可以使用一个或多个可混合溶剂代替部分含氟酮溶剂。例如，高达 10% 重量的含氟酮可以被其它可溶溶剂代替。合适的可混合溶剂包括氢氟烃、氢氯氟烃、氢氯氟醚、全氟烃、全氟聚醚、氢氟醚、氢氯氟醚、氢氟聚醚、含氟芳香化合物、氯氟烃、溴氟烃、溴氯氟烃、氢溴氟烃、碘氟烃以及氢溴氟烃。一些实例中，助溶剂包括氢氟烃、氢氟醚、氢氯氟烃、全氟烃、氯氟烃、溴氟烃、溴氯氟烃、氢溴氟烃、以及它们的混合物。其他实例中使用氢氟烃、氢氟醚、氢氯氟烃、全氟烃以及氢溴氟烃。这些助溶剂一般含有 5 至 10 个碳原子，沸点小于 150°C 或小于 100°C 。代表性的溶剂包括 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{H}$, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$, C_6F_{14} , C_7F_{16} , C_8F_{18} , $(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{N}$, 全氟-N-甲基吗啉, $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$, $\text{F}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$, $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{H}$ (其中 m 是从 0 至 8 的整数; n 是从 0 至 4 的整数; n 与 m 的和在 0 至 8 之间), $\text{F}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{CF}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{-c-C}_4\text{F}_7\text{O}$ 以及 $\text{C}_3\text{F}_5\text{HCl}_2$ 。

含氟酮对与润滑剂沉积系统有关的杂质的溶解度一般较低。这些杂质包括例如邻苯二甲酸二辛酯、硅氧烷、水以及一般的烃。如果将这些杂质涂覆在磁性媒质上，就会对磁性媒质的性能产生不良影响。对杂质溶解度小的溶剂能生成污染物较少的润滑剂涂层。另外，使用对杂质溶解度小的溶剂能延长润滑沉积系统的使用期限。当润滑沉积系统中的杂质浓度达到无法接受的大小时，通常抛弃污染的溶剂而使用新鲜的溶剂替代。延长润滑剂沉积系统的使用期限能减少与润滑剂沉积过程及

产生的废物量相关的成本。

全氟酮虽然已完全氟化，但它比全氟烃，即完全氟化的不含酮基团的烃产生全球温室效应的可能性(GWP)小。这里使用的“GWP”是以化合物的结构为基础测量的化合物温室效应的相对值。由1990年提出并在1998年(World Meteorological Organization, *Scientific Assessment of Ozone Depletion:1998*, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No.44, Geneva,1999)更新的 Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)所定义的化合物的 GWP, 计算的是在特定的积分时间范围(ITH)内, 1 千克化合物释放所导致的变温与 1 千克 CO₂ 释放所导致的变温的相对值:

$$GWP_x(t') = \frac{\int_0^{ITH} F_x C_{ox} e^{-t/\tau} dt}{\int_0^{ITH} F_{CO_2} C_{CO_2}(t) dt}$$

其中, F 是每单位质量化合物的辐射力(由于化合物的 IR 吸收, 通过大气的辐射通量的变化), C 是化合物的大气浓度, τ 是化合物的大气存在期, t 是时间, x 是涉及的化合物(即, C_{ox} 是时间为 0 或初始的化合物 x 浓度)。

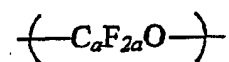
一般可接受的 ITH 是 100 年, 这是处于短期效应(20 年)与长期效应(500 年或更长)之间的一个中间值。假定在大气中有机化合物的浓度遵循准一级动力学(即, 指数衰减)。对于要与大气交换或从大气中除去 CO₂, 同一间隔时间内 CO₂ 的浓度要采用更复杂的模型(Bern 碳周期模型)。

以 300nm 处进行的光解研究为基础, CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ 的大气存在期大约为 5 天。其它全氟酮具有类似吸收因此可以预见具有类似的大气存在期。根据 Pinnock 等人(*J. Geophys. Res.*, 100, 23227, 1995)的方法, 使用被测 IR 截面来计算 CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ 的辐射力值。利用这一辐射力值以及 5 天大气存在期, 带有 6 个碳原子的全氟酮的 GWP(100 年 ITH)为 1, 而 C₂F₆ 的 GWP 为 11,400。本发明的含氟酮其 GWP 一般小于 10。由于它们在低大气层会快速分解, 因此含氟酮的存在期短并且可以预期它们对全球变暖不会有显著的影响。

另外, 全氟酮毒性低。例如, 大鼠的短期吸入测试说明 CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ 具有较低的急性毒性。CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ 的心脏致敏“无效”浓度大于 150,000ppm, 与全氟己烷(C₆F₁₄) 这一具有相同碳原子数量并拥有长期安全使用性的全氟烃的

“无效”浓度相当。

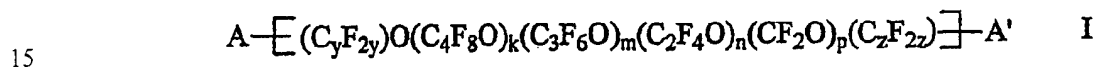
全氟聚醚润滑剂包括一个或多个含有



重复单元的全氟聚醚化合物，其中 a 是从 1 到 8 或从 1 到 4 的整数。这些重复单元
5 可以是线型或支链的。适用于本发明的许多全氟聚醚已在前述美国专利 Nos. 4, 671, 999 (Burguette 等人), 4, 268, 556 (Pedrotty), 4, 803, 125 (Takeuchi 等人), 4, 721, 795 (Caporiccio 等人), 4, 746, 575 (Scarette 等人), 4, 094, 911 (Mitsch 等人) 以及 5, 663, 127 (Flynn 等人) 进行了说明。

全氟聚醚润滑剂在室温下一般为液体。这种润滑液体或者称作流体，其粘度
10 可以在很宽的范围内变化。一些实例中，润滑剂是一种粘性油。其分子量通常足够大，从而能防止润滑剂在使用过程中从基材上挥发或除去。当基材是磁盘时，润滑剂的分子量通常要足够大，以便防止润滑剂在磁盘绕阅读头或记录头旋转时所产生的离心力除去。

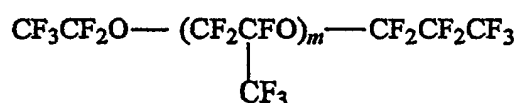
一般而言，全氟聚醚润滑剂可以由以下分子式表示：



其中 y 与 z 是各自独立的整数，范围为 0 至 20。变量 k, m, n 以及 p 是各自独立的整数，范围在 0 至 200 之间；k, m, n 以及 p 的和在 2 至 200 之间。重复单元可以无规分布在润滑剂分子的主链上。分子式 I 中的每个 C_yF_{2y} , C_zF_{2z} , C_4F_8O , C_3F_6O 以及 C_2F_4O 基团可以是线型或支链基团。A 及 A' 各自独立的选自含有 1 至 20 个碳原子的单价有机分子的基团。端基可以含有氢或不含氢，可以含有杂原子如氧、氮、硫或氟以外的其它卤素。
20

一些实例中，主量润滑剂包括含有至少一个含氢端基的全氟聚醚化合物。本实例中，次量的润滑剂可以包括只带有不含氢的端基的化合物。另一个实例中，主量润滑剂包括带有两个含氢端基的全氟聚醚化合物。本实例中，次量润滑剂可以包
25 括仅带有一个含氢端基或两个不含氢的端基的化合物。

不含氢的 A 及 A' 基团包括 $-CF_2CF_3$, $-CF_3$, $-F$, $-OCF_2CF_3$, $-OCF_3$, $-CF_2C(O)F$ 以及 $-C(O)F$ 。带有不含氢的端基的全氟聚醚的一个例子为：

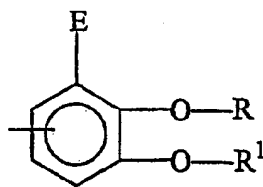


其中, m 是能使润滑剂的数均分子量达到 1000 到 5000 之间的整数。这类润滑剂在市场上可以从 E. I. DuPont de Nemours & Company of Wilmington, DE 获得, 其商标名为 KRYTOX™142。其它不含氢的全氟聚醚润滑剂包括某些 FOMBLIN™ 流体, 例如 FOMBLIN™Y 与 Z (从 Montedison S. p. A. of Milan, Italy 获得) 以及某些 DEMNUM™ 流体, 例如 DEMNUM™SA 及 SP (从 Dalkin Industries, Ltd. Of Tokyo, Japan 获得)。

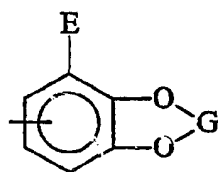
含有氢的 A 及 A' 基团包括烷基、芳基以及烷芳基基团, 这些基团可以被氟原子部分取代, 可以含有杂原子如氧、硫以及氮原子。这类含有氢原子的特别有用的端基包括:

(a) -B-D 端基, 其中:

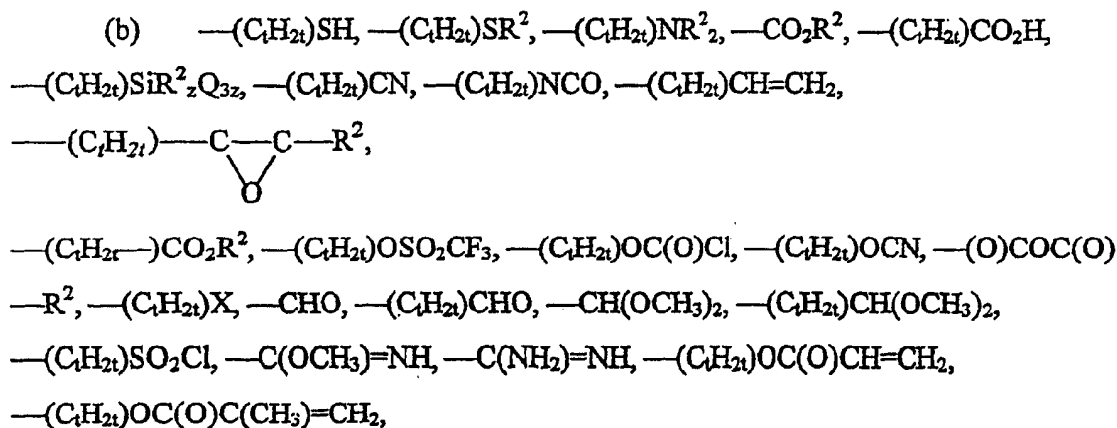
- (i) B 是 $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-$ 以及 $-\text{CF}_2\text{O}-$;
(ii) D 是

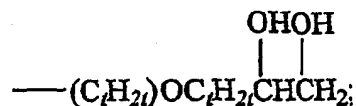
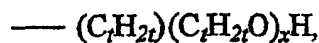
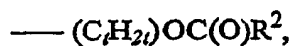
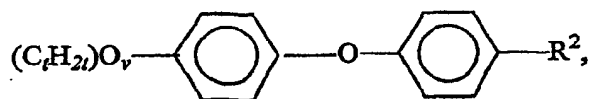


或



- 其中, R 与 R¹ 是各自独立的带有 1 至 3 个碳原子的烷基; G 是含有 1 至 5 个碳原子的二价烷基; E 是 -H, -OH, -OCH₃, -OC₂H₅ 或 -OC₃H₇ (每个 R、R¹ 以及 G 基团可以被一个或多个卤原子取代);

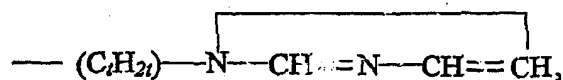




其中 Q 是 -OH, -OR₃, -H, -Cl, -F, -Br 或 -I; R² 是氢、含有 6 至 10 个碳原子的芳基或含有 1 至 4 个碳原子的烷基; R³ 是含有 1 至 4 个碳原子的烷基; X 是 Cl, Br, F 或 I; z 是从 0 到 2 的整数; x 是从 1 到 10 的整数; v 是从 0 到 1 的整数; t 是从 1 到 4 的整数。

(c) -OCR⁴R⁵R⁶, 其中 R⁴ 是氢、含有 1 至 4 个碳原子的烷基或氟烷基; R⁵ 是氢或含有 1 至 4 个碳原子的烷基; R⁶ 是含有 1 至 4 个碳原子的氟烷基;

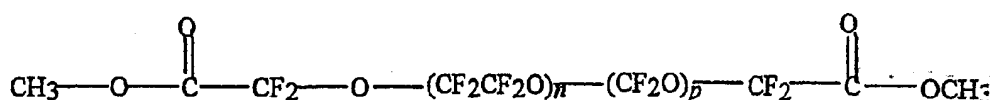
(d)



其中, t 的定义如上。

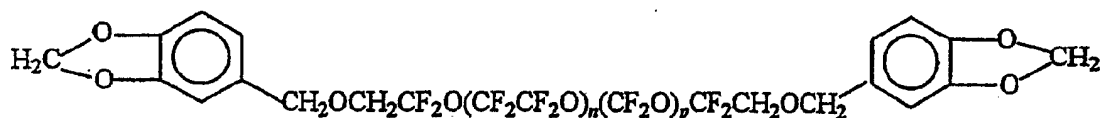
10 带有如分子式 I 所示官能端基的优选全氟聚醚的具体例子包括:

(a)



其中, n 与 p 为整数, 各自有独立并能使润滑剂的数均分子量在 1000 至 5000 之间 (这种化合物的一个例子是 FOMBLINTMZ-DEAL, 从 Montedison S.p.A. of Italy 获得);

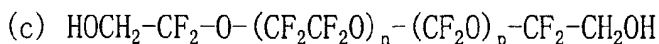
(b)



15

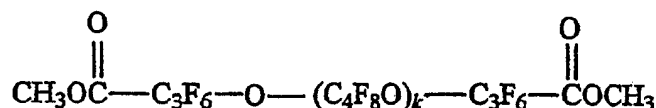
其中, n 与 p 为整数, 各自有独立并能使润滑剂的数均分子量在 1000 至 5000 之间 (这种化合物的一个例子是 FOMBLINTMAM 2001, 从 Montedison S.p.A. of Italy 获

得);

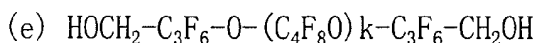


其中, n 与 p 为整数, 各自有独立并能使润滑剂的数均分子量达到 1000 至 5000 之间(这种化合物的一个例子是 FOMBLIN™Z-DOL, 从 Montedison S. p. A. of Italy 获得);

(d)

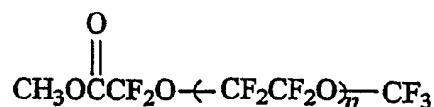


其中, k 是能使润滑剂数均分子量达到 1000 至 5000 的整数;



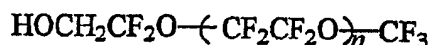
其中, k 是能使润滑剂数均分子量达到 1000 至 5000 的整数;

(f)



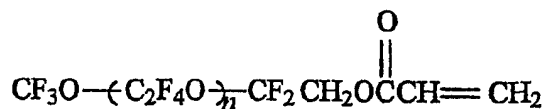
其中, n 是能使润滑剂数均分子量达到 1000 至 5000 的整数;

(g)



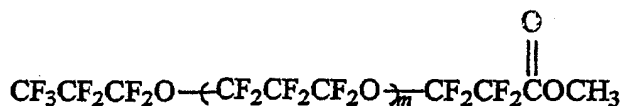
其中, n 是能使润滑剂数均分子量达到 1000 至 5000 的整数;

(h)



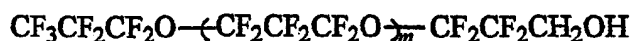
其中, n 是能使润滑剂数均分子量达到 1000 至 5000 的整数;

(i)



其中, m 是能使润滑剂的数均分子量达到 1000 至 5000 的整数(这种化合物的一个例子是 DEMNUM™ 醇, 从 Daikin Industries, Ltd. 获得);

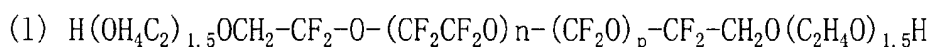
(j)



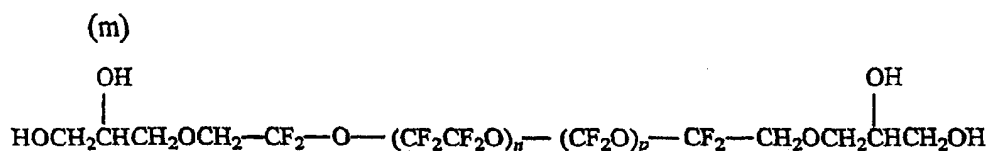
其中, m 是能使润滑剂的数均分子量达到 1000 至 5000 的整数(这种化合物的一个例子是 DEMNUM™ 醇, 从 Daikin Industries, Ltd. 获得);



- 5 其中, n 与 p 为整数, 各自有独立并能使润滑剂的数均分子量达到 1000 至 5000 之间(这种化合物的一个例子是 FOMBLIN™Z-DISOC, 从 Montedison S.p.A. of Italy 获得);

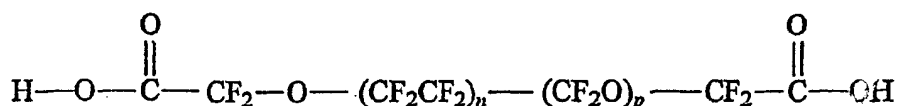


- 10 其中, n 与 p 为整数, 各自有独立并能使润滑剂的数均分子量达到 1000 至 5000 之间(这种化合物的一个例子是 FOMBLIN™Z-DOL-TX, 从 Montedison S.p.A. of Italy 获得);



- 15 其中, n 与 p 为整数, 各自有独立并能使润滑剂的数均分子量达到 1000 至 5000 之间(这种化合物的一个例子是 FOMBLIN™Z-TETRAOL, 从 Montedison S.p.A. of Italy 获得);

(n)



- 其中, n 与 p 为整数, 各自有独立并能使润滑剂的数均分子量达到 1000 至 5000 之间(这种化合物的一个例子是 FOMBLIN™Z-DIAC, 从 Montedison S.p.A. of Italy 获得);

- 20 根据实例 (d) 至 (h) 中列出的分子式得到的化合物可以按照美国专利 No. 5, 039, 432 (Ritter 等人) 中说明的方法制备。

- 一些实例中, 润滑剂组合物还包括各种添加剂。合适的添加剂包括例如环状膦腈化合物, 例如 Dow X-1P 与 X-100 (从 Dow Chemical of Midland, MI 获得)。添加剂能通过降低润滑剂破坏或磨损的速率来提高润滑剂的性能。以润滑剂组合物重量计, 添加剂的加入量一般在 0.1ppm 至 1000ppm 之间。其它实例中, 添加剂的
- 25

浓度在 1ppm 至 300ppm 或 10ppm 至 250ppm 之间。

本发明的另一方面是提供润滑基材的方法。该方法包括在基材上涂覆润滑剂组合物涂层，再从涂层上除去溶剂形成纯净的润滑膜。润滑剂组合物由以润滑剂组合物重量计，含有大约 10 至 10,000ppm 全氟聚醚润滑剂及约 90 至 99.9 重量百分含量的含氟酮溶剂。含氟酮溶剂在干燥过程中除去。基材通常是磁性媒质，它包括薄膜及硬盘。磁性媒质一般含有基层如玻璃、铝或聚合物材料以及含有铁、钴、镍等的磁性层。磁性媒质可以含有任选的碳层或其他材料层来提高媒质的耐久性及性能。润滑剂通常作为最外层涂覆。

为了满足数据存储密度增大的需要，磁性记录行业必须开发具有更高的信号输出量的磁性媒质。较高的信号输出量至少部分可以通过提供含有较薄的润滑涂层的更光滑更低缺陷的磁性媒质获得。润滑涂层厚度降低可以使磁头与媒质的磁性材料更为靠近。然而，若润滑涂层的厚度太薄就会降低磁性媒质的耐久性。目前的磁性媒质技术中，润滑层的厚度一般小于 2nm。

虽然可以使用任何已知的方法将润滑组合物涂覆到基材上，但将润滑剂涂覆到硬盘上有两种广泛使用的方法。第一个方法是将硬盘放在涂覆室中，将润滑组合物泵入涂覆室中完全覆盖硬盘。接着以受控制的速率将润滑组合物排出涂覆室从而在硬盘表面留下均匀的涂层。第二种方法是将硬盘浸渍在含有润滑剂组合物的容器中，再慢慢将硬盘拉出。

在排干润滑剂组合物或浸渍的方法中，润滑涂层的厚度可以通过改变润滑剂组合物中润滑剂的浓度以及润滑剂组合物排干速率或从润滑剂组合物中拉出硬盘的速率来控制。减小润滑剂组合物中全氟聚醚的浓度能减小润滑涂层的厚度。类似的，在使用排干工艺时减小硬盘从润滑组合物中的移出速率或在浸渍工艺中减小硬盘从润滑组合物中的移出速率能减小润滑涂层的厚度。

含氟酮溶剂可以通过在室温或较高温度下干燥或蒸发除去。除去溶剂时温度可以高达约 150℃。使用非活性气体如氮气或氩气协助溶剂蒸发可以提高除去速率。溶剂除去后，润滑剂在基材上形成均匀的膜。

以下实施例进一步说明了润滑剂组合物、使用润滑剂组合物的方法以及确定润滑剂组合物各种性质所进行的测试。提供这些实施例是为了帮助更好的理解本发明，因此不应将本发明限制在这些实施例中。

实施例

被评估的有机氟化合物的制备及来源

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ -1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 5-九氟代-2-三氟甲基-戊-3-酮

在装有搅拌器、加热器及热电偶的清洁干燥的 600mL Parr 反应器中加入
5 5.6g (0.10mol) 无水氟化钾 (从 Sigma Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 获得)
以及 250g 无水二甘醇二甲醚 (无水二甘醇二甲基醚, 从 Sigma Aldrich Chemical Co.
获得)。本合成以及所有接下来的合成中所使用的无水氟化钾在使用前都经过喷雾
干燥、在 125℃ 存放以及在使用前不久进行研磨。搅拌反应器中的化合物, 同时向
密闭的反应器中加入 21.0g (0.13mol) $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$ (纯度约为 95.0%, 从 3M Company, St.
10 Paul, MN 获得)。接着将反应器及反应器内的化合物加热, 温度达到 70℃ 时, 在
3.0 小时内加入 147.3g (0.98mol) $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ (六氟丙烯, 从 Sigma Aldrich Co. 获
得) 及 163.3g (0.98mol) $\text{C}_2\text{F}_5\text{OF}$ 的混合物。在加入六氟丙烯及 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OF}$ 的混合物的过
程中, 将压力维持在低于 95psig (5700 托绝对值)。在加入六氟丙烯快结束时, 压
力为 30psig (2300 托绝对值), 并在 45 分钟的保留时间内维持不变。使反应物冷却
15 并进行单板蒸馏, 由气相色谱测试, 得到含有 90.6% 的 1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 5-九氟代
-2-氟甲基-戊-3-酮与 0.37% 的 C_6F_{12} (六氟丙烯二聚物) 的 307.1g 产物。对粗制氟代
酮进行水洗、蒸馏并通过与硅胶接触使其干燥, 从而得到纯度为 99% 并含有 0.4%
的六氟丙烯二聚物的分馏氟代酮。

按照上述说明得到的分馏氟代酮采用下列过程除去六氟丙烯二聚物。在装有
20 搅拌器、加热器及热电偶的清洁干燥的 600mL Parr 反应器中加入 61g 醋酸, 1.7g
高锰酸钾以及 301g 上述说明的分馏 1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 5-九氟代-2-三氟甲基-戊-
3-酮。将反应器密封, 加热至 60℃, 一边搅拌一边使压力达到 12psig (1400 托绝
对值)。在 60℃ 搅拌 75 分钟后, 使用计量管取液体样品, 将样品分相并用水洗涤
下层相。利用 glc 分析样品, 显示有微量六氟丙烯二聚物及少量六氟丙烯三聚物。
25 60 分钟后, 取第二个样品并以类似方法处理。第二个样品的 glc 分析显示没有可
检测量的二聚物或三聚物。反应在 3.5 小时后停止, 提纯的酮从醋酸中分相, 用水
洗涤下层相两次。收集到 261g 酮, glc 分析显示纯度大于 99.6% 并且不含可检测到
的六氟丙烯二聚物或三聚物。

$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ -1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-十一氟-2-三氟甲基己烷-3-酮

30 在装有搅拌器、加热器及热电偶的清洁干燥的 600mL Parr 反应器中加入
5.8g (0.10mol) 无水氟化钾以及 108g 无水二甘醇二甲醚。搅拌反应器中的反应物并

使用干冰冷却，同时向密闭的反应器中加入 232.5g (1.02mol) $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COF}$ (从 3M Co. 获得，纯度约为 95.0%)。接着将反应器及反应器内的化合物加热，温度达到 72°C 时，在 85psig (5150 托) 的压力下，在 3.25 小时内加入 141g (0.94mol) 六氟丙烯。在加入六氟丙烯的过程中，将反应器慢速升温至 85°C，同时将压力维持在低于 90psig (5400 托)。在加入六氟丙烯快结束时，压力为 40psig (2800 托)，并在 4 小时的保留时间内维持不变。将下层相分馏得到 243.5g 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,6-十一氟-2-三氟甲基己烷-3-酮，其沸点为 72.5°C，根据气相色谱测试，纯度为 99.9%。结构由气相色谱及质谱证实。

(CF_3)₂CFC(O)CF(CF_3)₂-1,1,1,2,4,5,5,5,6,6,6-八氟-2,4-双(三氟甲基)戊-3-酮

在干净的 600mL Parr 反应器中加入 8.1g (0.14mol) 无水氟化钾，216g (0.50mol) 全氟(异丁酸异丁酯)[需要制备]以及 200g 无水二甘醇二甲醚。将反应器冷却至 0°C 以下后，在得到的混合物中加入 165g (1.10mol) 六氟丙烯。使反应器中的反应物在 70°C 时边搅拌边反应一夜，再将反应器冷却并将反应器中多余的压力放空。接着将反应器中的反应物分相得到 362.5g 下层相。保留下层相并与前述类似反应中得到的下层相混合。向 604g 含有 22% 的全氟异丁酰基氟化物及 197g (1.31mol) 六氟丙烯的累积下层相中加入 8g (0.1mol) 无水氟化钾以及 50g 无水二甘醇二甲醚，得到的混合物按前述相同方式在 Parr 反应器中反应。这次得到 847g 下层相，其中含有 54.4% 的需要材料以及仅仅 5.7% 的全氟异丁酰基氟化物。接着将下层相用水清洗，并使用无水硫酸镁干燥，分馏得到 359g 1,1,1,2,4,5,5,5,6,6,6-八氟-2,4-双(三氟甲基)戊-3-酮，由气相色谱及质谱测试，其纯度为 95.2% (理论产率的 47%)，沸点为 73°C。

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ -1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-2-三氟甲基庚烷-3-酮

在 3 升的不锈钢压力容器中将含有 775g 全氟戊酰氟化物、800g 无水二甘醇二甲醚、13.1g 氟化钾、17.8g 无水二氟化钾以及 775g 六氟丙烯的混合物在自生压力下，在 50°C 加热 16 小时。将产品分馏得到 413g 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-2-三氟甲基庚烷-3-酮，其沸点为 97°C，根据气相色谱及质谱测定其纯度为 99.0%。

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ -1,1,1,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十六氟辛醛-2-酮

按照美国专利 No. 5,488,142 (Fall 等人) 中的说明，通过直接氟化将 1052mL

醋酸 2-辛酯转化为全氟化酯。得到的全氟化酯使用甲醇处理转化为半缩酮蒸馏反应溶剂。慢速将得到的 1272g 半缩酮加入 1200mL 浓硫酸中，分馏所得反应混合物得到 1554.3g 1, 1, 1, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-十六氟辛烷-2-酮，其沸点为 97℃，根据核磁共振谱测试，其纯度为 98.4%。

- 5 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}(\text{O})(\text{CF}_3)_2$ -1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-十七氟-2-三氟甲基-壬醛-3-酮

- 在 2 加仑 (7.6L) 的不锈钢搅拌压力容器中加入含有 2027g 三氟醋酸十五氟庚酯 (如美国专利 No. 5, 399, 718 (Costello 等人) 中的说明，将乙酸庚酯与氟气体反应得到)、777g 3M™ PF-5052 功能液体 (全氟化溶剂的混合物，从 3M 公司获得)、
10 3071g 无水二甘醇二甲醚以及 79g 无水氟化钾的混合物。加热该容器并在 2 小时内加入 1816g 六氟丙烯，同时维持反应温度在 50℃ 左右。六氟丙烯加完后，将容器在 50℃ 继续维持 1.5 小时。冷却反应器并排干。得到的液体分相，将下层相分馏得到 565g 沸点为 25℃，纯度为 95% 的 1, 1, 2, 4, 4, 4-七氟-3-三氟甲基-丁烷-2-酮以及 1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-十七氟-2-三氟甲基-壬烷-3-酮，其沸
15 点为 134℃，根据气相色谱及质谱测试，纯度为 98.5%。

$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ -1, 1, 2, 2, 4, 5, 5, 5-八氟-1-三氟甲氧基-4-三氟甲基戊烷-3-酮

- 向洁净的 600mL Parr 反应器中加入 11.6g (0.20mol) 无水氟化钾以及 113.5g 无水二甘醇二甲醚。搅拌反应器中的反应物并使用干冰冷却，接着使用隔离真空向
20 密闭反应器中加入 230g (0.96mol) $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ (从 3M 公司获得，纯度约为 97%)。使反应器温度维持在 80℃，压力维持在 80psig (4900 托)，在 3.5 小时内逐步向反应器中加入 154g (1.03mol) 六氟丙烯。进行一小时的反应后，在分馏前，通过蒸馏及相分离从反应混合物中回收产物，得到 100g 1, 1, 2, 2, 4, 5, 5, 5-八氟-1-三氟甲氧基-4-三氟甲基戊烷-3-酮，其沸点为 77℃，由气相色谱测定纯度为 99.8%。其结
25 构由气相色谱及质谱证实。

$\text{ClCF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ -1-氯-1, 1, 3, 4, 4, 4-六氟-3-三氟甲基-丁烷-2-酮

- 向洁净的 600mL Parr 压力反应器中加入 53.5g (0.92mol) 无水氟化钾、150g 无水二甘醇二甲醚以及 150g 氯二氟乙酸酐。将反应器温度设定在 80℃，压力设定在 92psig (5500 托)，在 3 小时内在油罐压力不超过 120psig (7000 托) 的条件下向
30 反应器中加入 123g (0.820mol) 六氟丙烯。在 80℃ 反应 0.5 小时后，将反应物冷却并蒸馏得到 180.6g 毛料。分馏时，对毛料进行醋酸/ KMnO_4 处理并进行分馏，得到

46. 1g(理论产率的 26%) $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Cl}$ 透明无色液体, 由气相色谱测定纯度为 98.8%。

C_6F_{14} -全氟己烷

全氟己烷(混合异构体)可以从 3M Company, St. Paul, MN 获得, 其商标名为
5 $3\text{M}^{\text{TM}}\text{TLUORINERT PF-5060 Specialty Liquid}$ 。

$\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ -全氟丁基甲基醚

全氟丁基甲基醚的商标名为 $3\text{M}^{\text{TM}}\text{NOVECTMHFE-7100 Specialty Liquid}$, 可以从
3M Company, St. Paul, MN 获得。

$\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ -1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-十氟戊烷

10 $\text{VERTREL}^{\text{TM}}\text{XF}$ 是从 E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, DE 获得的全氟烃。

$\text{C}_3\text{F}_5\text{HCl}_2$ -二氯五氟丙烷

$\text{C}_3\text{F}_5\text{HCl}_2$ 是从 Asahi Glass Co. Ltd., Ltd., Tokyo, Japan 获得的 AK-225。

$\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ -1, 1, 2-三氯-1, 2, 2-三氟乙烷

1, 1, 2-三氯-1, 2, 2-三氟乙烷是一种氯氟烃, 直到颁布蒙特利尔协议, 才正式
15 获得商标名 $\text{FREON}^{\text{TM}}\text{TF}$, 可以从 E. I. DuPont de Nemours 获得。

Z-DOL

$\text{FOMBLIN}^{\text{TM}}\text{Z-DOL-TX}$ 是官能团化的全氟聚醚润滑剂, 可以从 Montedison S. p. A.,
Milan, Italy 获得。

AM 3001

20 $\text{FOMBLIN}^{\text{TM}}\text{AM 3001}$ 是官能团化的全氟聚醚润滑剂, 可以从 Montedison S. p. A.,
Milan, Italy 获得。

X-1P

X-1P 是环状膦腈添加剂, 可以从 Dow Chemical Co., Midland, MI 获得。

25 实施例 1-3 以及对比实施例 C1-C5

实施例 1-3 中, 评估了全氟聚醚润滑剂 Z-DOL 与 AM3001 以及膦腈添加剂 X-1P
在 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 以及 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 中的溶解度,
所有含氟酮溶剂都在本发明的范围之内。

对比实施例 C1-C5 中, 评估了同样的含氟润滑剂及膦腈添加剂在 C_6F_{14} 、
30 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_5\text{HCl}_2$ 以及 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ 中的溶解度, 所有含氟溶剂都
不在本发明的范围之内。

溶解度研究结果如表 1 所示。术语“可混溶的”是指润滑剂及含氟溶剂可以以任何比例混合形成基本澄清的溶液。任何记录含氟溶剂溶解度的数据都以重量百分比表示。术语“NT”是指该化合物没有测试在溶剂中的溶解度。

5

表 1: 各种含氟溶剂的可混性研究

实施例	溶剂	Z-DOL	AM 3001	X-1P
1	CF ₃ CF ₂ C(O)CF(CF ₃) ₂	可溶	可溶	0.03
2	n-C ₃ F ₇ C(O)CF(CF ₃) ₂	可溶	可溶	0.03
3	(CF ₃) ₂ CFC(O)CF(CF ₃) ₂	可溶	可溶	0.03
C1	C ₆ F ₁₄	可溶	可溶	0.025
C2	C ₄ F ₉ OCH ₃	可溶	可溶	可溶
C3	CF ₃ CFHCFHCF ₂ CF ₃	可溶	可溶	可溶
C4	C ₃ F ₅ HCl ₂	可溶	可溶	可溶
C5	CCl ₂ FCClF ₂	可溶	可溶	NT

表 1 中的数据表明，本发明的含氟酮与其它含氟溶剂一样可以作为 Z-DOL 以及 AM 3001 的良好的溶剂。然而，含氟酮不像全氟烃如全氟己烷一样导致全球温室效应。可以溶解少量 X-1P 添加剂。

10

实施例 4-6 以及对比实施例 C6-C10

实施例 4-6 中，评估了润滑剂沉积过程中的有害“杂质”邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 以及粘度为 100, 1000 以及 1000 厘沱(cst)的硅油在 CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂、n-C₃F₇C(O)CF(CF₃)₂ 以及 (CF₃)₂CFC(O)CF(CF₃)₂ 中的溶解度，所有含氟酮溶剂都在本发明的范围之内。

15

在对比实施例 C6-C10 中，评估了同样的“杂质”在 C₆F₁₄(全氟烃)、C₄F₉OCH₃(全氟醚)、CF₃CFHCFHCF₂CF₃(氢氟烃)、C₃F₅HCl₂(氢氯氟烃)以及 CCl₂FCClF₂(氯氟烃)中的溶解度，所有含氟溶剂都不在本发明的范围之内。

20

根据美国专利 No. 5, 275, 669 (Van Der Puy 等人)中说明的类似测试过程，还测试了氟化溶剂(氟化酮与对比溶剂)对增大分子量的正构烃的溶解性。根据这一过程，在小瓶中加入 0.5 至 2mL 测试溶剂。在同一小瓶中加入等体积的正辛烷(n-C₈H₁₈)。盖上瓶盖密闭小瓶，摇晃小瓶使两种成分混合。连续沉降几分钟后，若出现浑浊混合物或发生分相，则溶剂的 LSH(“最大可溶烃”)级别小于 8。若得到的

是澄清溶液，重复测试，用正壬烷($n\text{-C}_9\text{H}_{20}$)代替正辛烷。若出现浑浊混合物或发生分相，则溶剂的 LSH 级别等于 8。使用更高的正烷烃同系物连续重复测试，直到产生浑浊混合物或发生分相。给出的 LSH 级别对应于最大可溶正烷烃的碳链长度，该烷烃形成了与测试溶剂等体积的均匀溶液。例如，如果正癸烷($n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$)可溶，但正十一烷($n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$)发生分相，则记录 LSH 级别为 10。

“杂质”溶解度测试结果如表 2 所示。术语“NT”是指杂质没有在含氟溶剂中进行测试。

表 2：各怀中杂质在含氟溶剂中的溶解度

实施 例	溶剂	DOP	硅氧烷 100cst	硅氧烷 1000cst	硅氧烷 10000cst	LSH
4	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	0.024	<0.01	<0.01	<0.01	6
5	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	NT	NT	NT	NT	6
6	$(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	NT	NT	NT	NT	5
C6	C_6F_{14}	<0.2	<1	<1	<1	NT
C7	$\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$	5	<1	<1	<1	9
C8	$\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$	>30	<1	<1	<1	7
C9	$\text{C}_3\text{F}_5\text{HCl}_2$	NT	NT	NT	NT	NT
C10	$\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$	NT	NT	NT	NT	NT

表 2 的结果表明，本发明的全氟酮对于润滑剂沉积系统具有的典型有害杂质而言溶解性较差。而且，含氟酮的最大可溶烃低于氢氟醚或氢氟烃的最大可溶烃，这表明非氟油的溶解趋势较小。

实施例 7

评估了 Z-DOL 在下列含氟酮中的溶解度：

- 15
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$
 $\text{ClCF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

在所有酮溶剂至少能溶解重量百分比为 10% 的 Z-DOL。这一高溶解度表明，这些氟化酮可以作为磁性媒质应用中优异的全氟聚醚润滑沉积溶剂。

上述详细说明可以很明显的看出，可以在不偏离本发明的精神及范围的前提下修改本发明的方法。因此，我们希望所有修改及变动都不偏离本发明的精神，并在权利要求书及相当说明的范围之内。