



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119233961 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 31

(21) 申请号 202480002284.X

(22) 申请日 2024.04.16

(30) 优先权数据

2023-074981 2023.04.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2024/015067 2024.04.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/225106 JA 2024.10.31

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本

(72) 发明人 丹治优 柳生大辅 嵯峨康平

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 李渊茹 段承恩

(51) Int. Cl.

C07C 43/11 (2006.01)

C07C 43/13 (2006.01)

C07C 43/178 (2006.01)

C07C 233/18 (2006.01)

C07C 255/13 (2006.01)

C08G 65/331 (2006.01)

C10M 105/54 (2006.01)

C10M 105/56 (2006.01)

C10M 105/58 (2006.01)

C10M 107/38 (2006.01)

C10M 107/44 (2006.01)

G11B 5/725 (2006.01)

G11B 5/84 (2006.01)

C10N 40/18 (2006.01)

权利要求书3页 说明书53页 附图1页

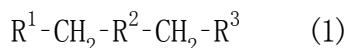
(54) 发明名称

含氟醚化合物、磁记录介质用润滑剂及磁记录介质

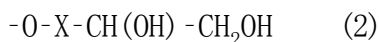
(57) 摘要

式(1)所示的含氟醚化合物。 $R^1-CH_2-R^2-CH_2-R^3$ (1)。 R^2 为全氟聚醚链。 R^1 和 R^3 为具有1个~4个极性基、且碳原子数为1~50的末端基。 R^1 和 R^3 之中的至少一者为式(2)所示的末端基。 $-O-X-CH(OH)-CH_2OH$ (2)。 X 为可以包含1个~2个极性基和1个~3个醚氧原子中的至少1者的碳原子数2~30的2价有机基。 X 包含至少1个与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子。

1. 一种含氟醚化合物, 其特征在于, 由下述式 (1) 表示,

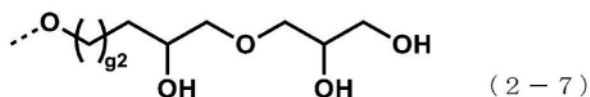
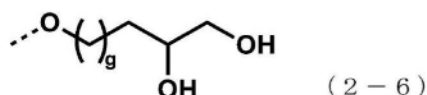
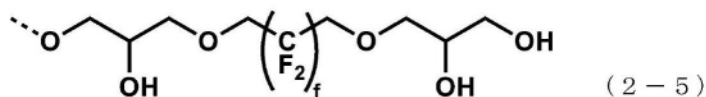
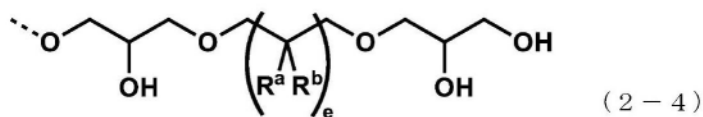
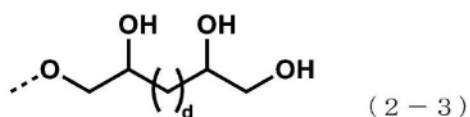
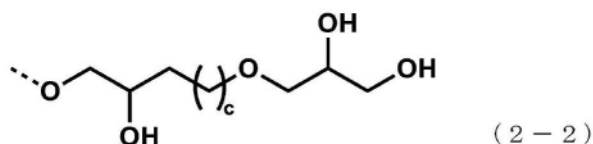
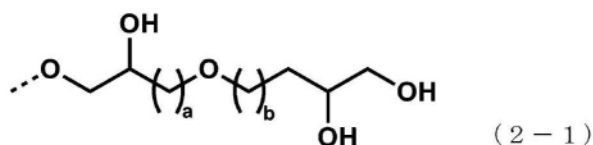


在式 (1) 中, R^2 为全氟聚醚链; R^1 和 R^3 为具有 1 个 ~ 4 个极性基、且碳原子数为 1 ~ 50 的末端基; R^1 和 R^3 可以相同, 也可以各自不同; R^1 和 R^3 之中的至少一者为下述式 (2) 所示的末端基;



在式 (2) 中, X 为可以包含 1 个 ~ 2 个极性基和 1 个 ~ 3 个醚氧原子中的至少 1 者的碳原子数 2 ~ 30 的 2 价有机基; X 包含至少 1 个与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子。

2. 根据权利要求 1 所述的含氟醚化合物, 所述式 (2) 所示的末端基为下述式 (2-1) ~ (2-7) 中的任一者,



在式 (2-1) 中, a 表示 1 ~ 8 的整数; b 表示 1 ~ 7 的整数;

在式 (2-2) 中, c 表示 1 ~ 7 的整数;

在式 (2-3) 中, d 表示 1 ~ 6 的整数;

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

在式 (2-5) 中, f 表示 1 ~ 6 的整数;

在式 (2-6) 中, g 表示 1 ~ 6 的整数;

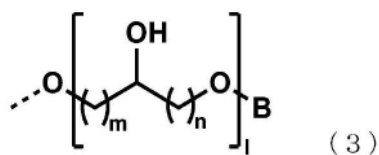
在式 (2-7) 中, g2 表示 1 ~ 6 的整数。

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

(2) 所示的末端基。

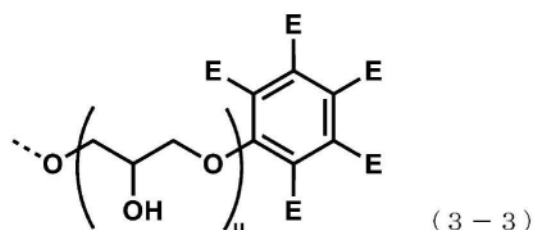
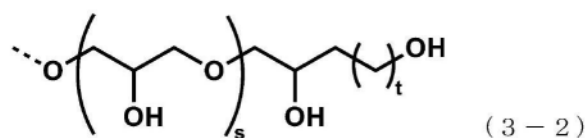
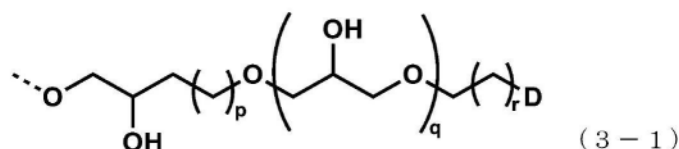
4. 根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物, 所述式(1)中的 R^1 和 R^3 相同。

5. 根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物, 所述式(1)中的 R^1 和 R^3 中的一者为所述式(2)所示的末端基, 另一者为由下述式(3)表示、且不符合式(2)的末端基,



在式(3)中, l 表示1~3的整数; 1个 m 各自独立地表示1~6的整数; 1个 n 各自独立地表示1~6的整数; 在1个重复单元中, m 和 n 中的至少一者为1; B 表示可以仅具有1个极性基的烷基、包含碳-碳不饱和键的有机基、或氢原子。

6. 根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物, 所述式(1)中的 R^1 和 R^3 中的一者为所述式(2)所示的末端基, 另一者为下述式(3-1)~(3-3)中的任一者所示的末端基,



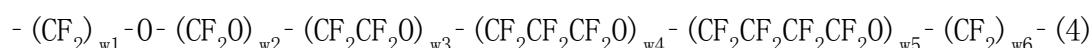
在式(3-1)中, p 表示0~3的整数; q 表示0~2的整数; r 表示0~5的整数; p 与 r 的合计值为1~5; D 表示极性基、乙烯基、乙炔基、或可以具有取代基的芳基;

在式(3-2)中, s 表示0~2的整数; t 表示1~5的整数;

在式(3-3)中, u 表示1~3的整数; 5个 E 各自独立地表示极性基、碳原子数1~8的烷氧基、卤代基、或氢原子; 其中, 在5个 E 中包含极性基的情况下, 5个 E 中的极性基的数目为1个。

7. 根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物, 所述式(1)中的 R^1 和 R^3 所具有的极性基的合计数为4个~6个。

8. 根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物, 所述式(1)中的 R^2 为下述式(4)所示的全氟聚醚链,



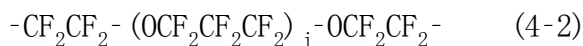
在式(4)中, $w2$ 、 $w3$ 、 $w4$ 、 $w5$ 表示平均聚合度, 各自独立地表示0~20; 其中, $w2$ 、 $w3$ 、 $w4$ 、 $w5$ 不全部同时为0; $w1$ 、 $w6$ 为表示 CF_2 的数目的平均值, 且各自独立地表示1~3; 对作为式(4)中的重复单元的 (CF_2O) 、 (CF_2CF_2O) 、 $(CF_2CF_2CF_2O)$ 、 $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 的排列顺序没有特别限制。

9. 根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物, 所述式(1)中的 R^2 为选自下述式(4-1)~(4-

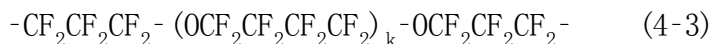
4) 所示的全氟聚醚链中的任1种,



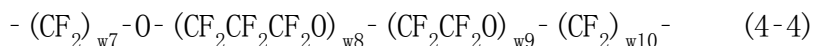
在式(4-1)中,h和i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20;



在式(4-2)中,j表示平均聚合度,且表示1~15;



在式(4-3)中,k表示平均聚合度,且表示1~10;



在式(4-4)中,w8、w9表示平均聚合度,且各自独立地表示1~20;w7、w10为表示CF₂的数目的平均值,且各自独立地表示1~2。

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

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

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

13. 根据权利要求12所述的磁记录介质,所述润滑层的平均膜厚为0.5nm~2.0nm。

含氟醚化合物、磁记录介质用润滑剂及磁记录介质

技术领域

[0001] 本发明涉及含氟醚化合物、磁记录介质用润滑剂以及磁记录介质。

[0002] 本申请基于2023年4月28日在日本申请的特愿2023-074981号来主张优先权,将其内容援用到本文中。

背景技术

[0003] 为了使磁记录再生装置的记录密度提高,适于高记录密度的磁记录介质的开发发展。以往,作为磁记录介质,有在基板上形成记录层,在记录层上形成了碳等的保护层的物质。保护层保护被记录于记录层的信息,并且提高磁头的滑动性。然而,仅仅依靠在记录层上设置保护层,不能充分获得磁记录介质的耐久性。因此,一般而言,在保护层的表面涂布润滑剂而形成润滑层。

[0004] 作为在形成磁记录介质的润滑层时使用的润滑剂,提出了例如,含有在具有包含 $\text{-CF}_2\text{-}$ 的重复结构的氟系的聚合物的末端具有羟基、氨基等极性基的化合物的润滑剂。

[0005] 例如,在专利文献1、2中公开了在全氟聚醚链的两末端经由亚甲基($\text{-CH}_2\text{-}$)而依次结合有甘油连接基($\text{-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-}$)、和作为具有极性基的有机基的末端基的含氟醚化合物。

[0006] 在专利文献3中公开了在全氟聚醚链的两末端经由亚甲基($\text{-CH}_2\text{-}$)而依次结合有包含将甘油连接基增碳而得的结构($\text{-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-}$)的连接基、和末端基的含氟醚化合物。

[0007] 在专利文献4中公开了在全氟聚醚链的两末端经由亚甲基($\text{-CH}_2\text{-}$)而结合有1个或多个甘油结构的含氟醚化合物。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:国际公开第2021/090940号(A)

[0011] 专利文献2:日本专利第6804893号(B)

[0012] 专利文献3:国际公开第2019/054148号(A)

[0013] 专利文献4:国际公开第2009/013785号(A)

发明内容

[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 近年来,面向磁记录介质的大容量化,要求更加减少磁间距(磁头与磁记录介质的磁性层的距离)。因此,要求使磁记录介质中的润滑层的厚度更薄。

[0016] 然而,一般而言如果使润滑层的厚度薄,则具有磁记录介质的耐腐蚀性降低的倾向。此外,如果在使润滑层的厚度薄时发生脱落(通过伴随磁记录介质的旋转的离心力和发热,从而润滑剂飞散或蒸发的现象),则有时不能维持满足润滑层的功能的充分的膜厚。因此,要求即使在使润滑层的厚度薄的情况下,也具有优异的耐腐蚀性,且可以抑制脱落的润

滑层。

[0017] 本发明是鉴于上述情况而提出的,以提供可以形成具有优异的耐腐蚀性、且可以抑制脱落的润滑层,可以适合作为磁记录介质用润滑剂的材料而使用的含氟醚化合物作为目的。

[0018] 本发明以提供包含本发明的含氟醚化合物,可以形成耐腐蚀性良好、并且可以抑制脱落的润滑层的磁记录介质用润滑剂作为目的。

[0019] 本发明以提供具有包含本发明的含氟醚化合物的润滑层的、耐腐蚀性良好、且可以抑制脱落的磁记录介质作为目的。

[0020] 用于解决课题的手段

[0021] 本发明包含以下方案。

[0022] [1]一种含氟醚化合物,其特征在于,由下述式(1)表示。

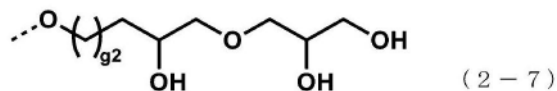
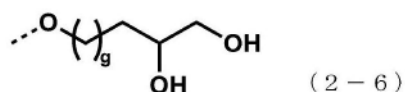
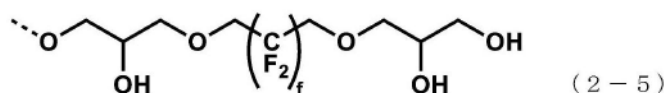
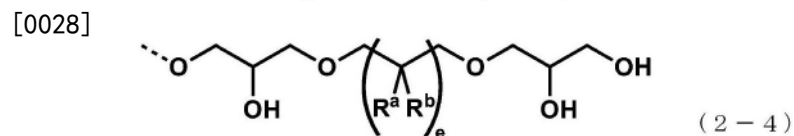
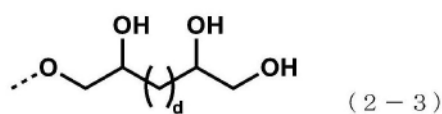
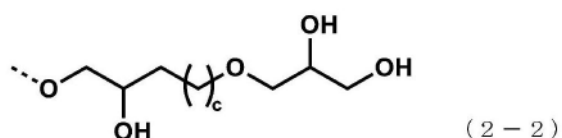
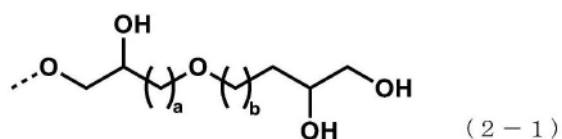
[0023] $R^1-CH_2-R^2-CH_2-R^3$ (1)

[0024] (在式(1)中, R^2 为全氟聚醚链。 R^1 和 R^3 为具有1个~4个极性基、且碳原子数为1~50的末端基。 R^1 和 R^3 可以相同,也可以各自不同。 R^1 和 R^3 之中的至少一者为下述式(2)所示的末端基。)

[0025] $-O-X-CH(OH)-CH_2OH$ (2)

[0026] (在式(2)中,X为可以包含1个~2个极性基和1个~3个醚氧原子中的至少1者的碳原子数2~30的2价有机基。X包含至少1个与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子。)

[0027] [2]根据[1]所述的含氟醚化合物,上述式(2)所示的末端基为下述式(2-1)~(2-7)中的任一者。



[0029] (在式(2-1)中,a表示1~8的整数。b表示1~7的整数。)

[0030] (在式(2-2)中,c表示1~7的整数。)

[0031] (在式(2-3)中,d表示1~6的整数。)

[0032] (在式(2-4)中,e表示1~6的整数。e个R^a和R^b各自独立地表示氢原子或甲基。)

[0033] (在式(2-5)中,f表示1~6的整数。)

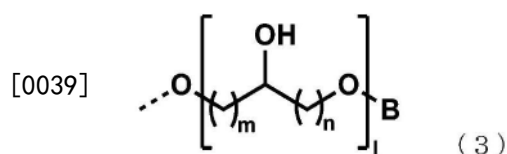
[0034] (在式(2-6)中,g表示1~6的整数。)

[0035] (在式(2-7)中,g₂表示1~6的整数。)

[0036] [3]根据[1]或[2]所述的含氟醚化合物,上述式(1)中的R¹和R³各自独立地为上述式(2)所示的末端基。

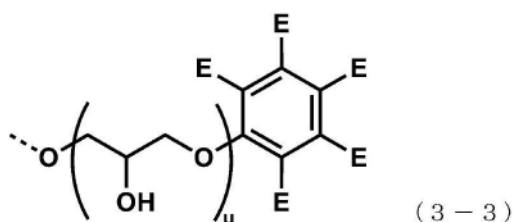
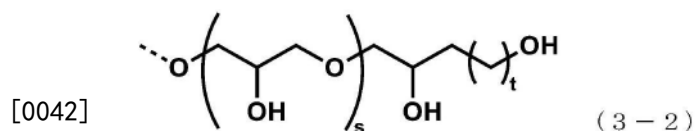
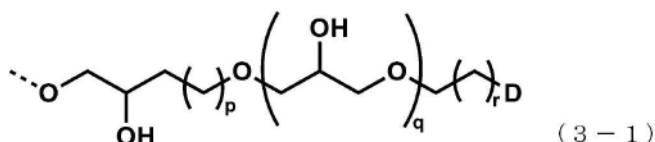
[0037] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的含氟醚化合物,上述式(1)中的R¹和R³相同。

[0038] [5]根据[1]或[2]所述的含氟醚化合物,上述式(1)中的R¹和R³中的一者为上述式(2)所示的末端基,另一者为由下述式(3)表示、且不符合式(2)的末端基。



[0040] (在式(3)中,l表示1~3的整数。l个m各自独立地表示1~6的整数。l个n各自独立地表示1~6的整数。在1个重复单元中,m和n中的至少一者为1。B表示可以仅具有1个极性基的烷基、包含碳-碳不饱和键的有机基、或氢原子。)

[0041] [6]根据[1]、[2]或[5]所述的含氟醚化合物,上述式(1)中的R¹和R³中的一者为上述式(2)所示的末端基,另一者为下述式(3-1)~(3-3)中的任一者所示的末端基。



[0043] (在式(3-1)中,p表示0~3的整数。q表示0~2的整数。r表示0~5的整数。p与r的合计值为1~5。D表示极性基、乙烯基、乙炔基、或可以具有取代基的芳基。)

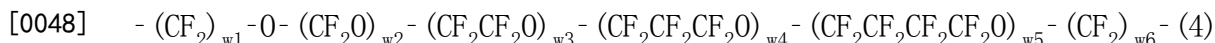
[0044] (在式(3-2)中,s表示0~2的整数。t表示1~5的整数。)

[0045] (在式(3-3)中,u表示1~3的整数。5个E各自独立地表示极性基、碳原子数1~8的烷氧基、卤代基、或氢原子。其中,在5个E中包含极性基的情况下,5个E中的极性基的数目为1个。)

[0046] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的含氟醚化合物,上述式(1)中的R¹和R³所具有的

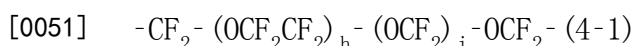
极性基的合计数为4个~6个。

[0047] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的含氟醚化合物,上述式(1)中的 R^2 为下述式(4)所示的全氟聚醚链。



[0049] (在式(4)中, w_2 、 w_3 、 w_4 、 w_5 表示平均聚合度,且各自独立地表示0~20。其中, w_2 、 w_3 、 w_4 、 w_5 不全部同时为0。 w_1 、 w_6 为表示 CF_2 的数目的平均值,且各自独立地表示1~3。对作为式(4)中的重复单元的 (CF_2O) 、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 的排列顺序没有特别限制。)

[0050] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的含氟醚化合物,上述式(1)中的 R^2 为选自下述式(4-1)~(4-4)所示的全氟聚醚链中的任1种。



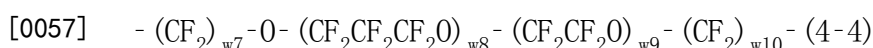
[0052] (在式(4-1)中, h 和 i 表示平均聚合度, h 表示1~20, i 表示0~20。)



[0054] (在式(4-2)中, j 表示平均聚合度,且表示1~15。)



[0056] (在式(4-3)中, k 表示平均聚合度,且表示1~10。)



[0058] (在式(4-4)中, w_8 、 w_9 表示平均聚合度,且各自独立地表示1~20。 w_7 、 w_{10} 为表示 CF_2 的数目的平均值,且各自独立地表示1~2。)

[0059] [10]根据[1]~[9]中任一项所述的含氟醚化合物,其数均分子量在500~10000的范围内。

[0060] [11]一种磁记录介质用润滑剂,其特征在于,包含[1]~[10]中任一项所述的含氟醚化合物。

[0061] [12]一种磁记录介质,其特征在于,是在基板上至少依次设置有磁性层、保护层、和润滑层的磁记录介质,上述润滑层包含[1]~[10]中任一项所述的含氟醚化合物。

[0062] [13]根据[12]所述的磁记录介质,上述润滑层的平均膜厚为0.5nm~2.0nm。

[0063] 发明的效果

[0064] 本发明的含氟醚化合物由于为上述式(1)所示的化合物,因此作为磁记录介质用润滑剂的材料是适合的。

[0065] 本发明的磁记录介质用润滑剂由于包含本发明的含氟醚化合物,因此可以形成耐腐蚀性良好、且可以抑制脱落的润滑层。

[0066] 本发明的磁记录介质具有包含本发明的含氟醚化合物的润滑层。因此,本发明的磁记录介质的耐腐蚀性良好,可以抑制脱落,可靠性和耐久性优异。因此,本发明的磁记录介质由于可以使润滑层的厚度薄,因此可以有助于减少磁间距,可以使磁头的上浮量更加小。

附图说明

[0067] 图1为显示本发明的磁记录介质的一实施方式的概略截面图。

具体实施方式

[0068] 本发明者们为了解决上述课题,如以下所示那样进行了深入研究。

[0069] 以往,作为涂布在保护层的表面的磁记录介质用润滑剂(以下,有时简称为“润滑剂”)的材料,优选使用具有包含羟基等极性基的末端基的含氟醚化合物。

[0070] 然而,在使用具有包含极性基的末端基的以往的含氟醚化合物,在保护层上形成厚度薄的润滑层的情况下,如以下所示那样,难以实现耐腐蚀性良好,并且可以抑制脱落的润滑层。

[0071] 即,含氟醚化合物中的极性基与保护层上的活性点结合,使润滑层对保护层的密合性提高。如果润滑层对保护层的密合性不足,则润滑层对保护层的被覆状态变得不充分,成为腐蚀的原因的水易于被引入到保护层,得不到充分的耐腐蚀性。

[0072] 此外,含氟醚化合物中的极性基不仅与保护层上的活性点结合而参与与保护层的相互作用,而且也参与分子内和分子间的相互作用。如果参与含氟醚化合物彼此的分子间相互作用的极性基不足,则随着磁记录介质的旋转而润滑层中的含氟醚化合物容易飞散,易于发生脱落。

[0073] 因此,为了可以形成耐腐蚀性良好、抑制了脱落的润滑层,含氟醚化合物需要充分包含参与与保护层的相互作用的极性基、和参与分子间的相互作用的极性基。然而,如果使含氟醚化合物中的极性基的数目多,则包含该含氟醚化合物的润滑层的疏水性降低,因此得不到充分的耐腐蚀性。

[0074] 因此,本发明者们着眼于含氟醚化合物所包含的极性基的强度和极性基的相互作用而反复进行了深入研究。其结果,可以认为只要使含氟醚化合物中的极性基的至少一部分为配置在全氟聚醚链的末端的1,2-二醇结构的羟基即可。在该情况下,如以下所示那样,可以在抑制起因于1,2-二醇结构所包含的羟基的疏水性的降低的同时确保可以与保护层相互作用的羟基、和可以参与分子间的相互作用的羟基。

[0075] 1,2-二醇结构($-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$)由于羟基结合的碳原子彼此结合,因此羟基间的距离近,羟基彼此的立体排斥和静电排斥易于发生。因此,1,2-二醇结构所包含的2个羟基相对于1,2-二醇结构结合的碳原子而成为反向的构型。因此,通过1,2-二醇结构所包含的2个羟基而产生的偶极矩互相彼此消除,抑制含氟醚化合物分子整体的极性的上升。

[0076] 此外,保护层上的活性点彼此的距离与1,2-二醇结构所包含的羟基彼此的距离相比充分大。而且,1,2-二醇结构所包含的2个羟基相对于1,2-二醇结构结合的碳原子而成为反向的构型。因此,1,2-二醇结构所包含的2个羟基不同时为与保护层接近的方向,2个羟基之中的、可以与保护层上的活性点相互作用的羟基仅为1个。因此,2个羟基之中的、另一个羟基可以参与含氟醚化合物彼此的分子间相互作用。

[0077] 另外,以往,关于润滑剂所使用的含氟醚化合物的结构,为了使与保护层的密合性提高,以化合物中的尽量多的极性基成为易于与保护层上的活性点相互作用的配置的方式进行了研究。因此,由于羟基结合的碳原子彼此结合,从而具有避免了相邻的羟基的方向在保护层上成为反向的构型的结构的倾向。

[0078] 然而,本发明者们通过特意使含氟醚化合物中的极性基的一部分为1,2-二醇结构的羟基,从而确保了可以参与含氟醚化合物彼此的分子间相互作用的极性基。而且,可以认为只要根据需要调整可以与保护层上的活性点相互作用的极性基的数目即可。

[0079] 进一步,本发明者们在全氟聚醚链的一个或两个末端配置了1,2-二醇结构的含氟醚化合物中,为了使包含该含氟醚化合物的润滑层的耐腐蚀性提高,并且抑制脱落而反复进行了研究。

[0080] 其结果发现,只要制成下述含氟醚化合物即可,即在全氟聚醚链的两末端分别配置具有1个~4个极性基的碳原子数为1~50的末端基,2个末端基之中的至少一者为包含至少1个与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子,且具有1,2-二醇结构的式(2)所示的末端基的含氟醚化合物,从而想到了本发明。

[0081] 对于这样的含氟醚化合物,由于极性基的数目适当并且极性基的一部分为配置在全氟聚醚链的末端的1,2-二醇结构的羟基,因此可以在抑制起因于极性基的疏水性的降低的同时,充分地确保可以与保护层相互作用的羟基、和可以参与分子间的相互作用的羟基。而且,配置在至少一个末端的式(2)所示的末端基包含至少1个与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子。该碳原子由于与水的亲和性极其低,因此强烈地妨碍含氟醚化合物分子与水的相互作用。因此,即使在含氟醚化合物中包含多个极性基,也可获得充分的疏水性。此外,上述碳原子由于运动被抑制了,因此对含氟醚化合物分子带来适度的刚直性,抑制极性基彼此的分子内相互作用,易于使极性基参与含氟醚化合物彼此的分子间相互作用。

[0082] 这样上述含氟醚化合物可以在确保参与与保护层的相互作用的极性基数的同时维持低极性,具有充分的疏水性。因此,包含该含氟醚化合物的润滑剂不易引入成为腐蚀的原因的水,耐腐蚀性优异。而且,上述含氟醚化合物容易产生既不参与与保护层的相互作用也不参与分子内的相互作用的极性基,极性基容易形成分子间相互作用。因此,不易发生伴随磁记录介质的旋转的含氟醚化合物的飞散,可以形成耐脱落性优异的润滑层。

[0083] 与此相对,例如,如果含氟醚化合物过度柔软,则含氟醚化合物中所包含的极性基易于形成分子内相互作用,因此极性基不易参与分子间相互作用。

[0084] 此外,在含氟醚化合物所包含的多个极性基全部为相邻的极性基间的距离充分地远离而被配置了的极性基的情况下,全部极性基易于参与与保护层的相互作用,不能充分获得由极性基带来的含氟醚化合物彼此的相互作用。

[0085] 进一步,本发明者们确认,通过使用包含上述含氟醚化合物的润滑剂,从而可以形成即使使厚度薄,耐腐蚀性也良好,且可以抑制脱落的润滑层,想到了本发明。

[0086] 以下,对本发明的含氟醚化合物、磁记录介质用润滑剂和磁记录介质详细地说明。另外,本发明不仅仅限定于以下所示的实施方式。

[0087] [含氟醚化合物]

[0088] 本实施方式的含氟醚化合物由下述式(1)表示。

[0089] $R^1-CH_2-R^2-CH_2-R^3$ (1)

[0090] (在式(1)中, R^2 为全氟聚醚链。 R^1 和 R^3 为具有1个~4个极性基,且碳原子数为1~50的末端基。 R^1 和 R^3 可以相同,也可以各自不同。 R^1 和 R^3 之中的至少一者为下述式(2)所示的末端基。)

[0091] $-O-X-CH(OH)-CH_2OH$ (2)

[0092] (在式(2)中,X为可以包含1个~2个极性基和1个~3个醚氧原子中的至少1者的碳原子数2~30的2价有机基。X包含至少1个与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子。)

[0093] 本实施方式的含氟醚化合物如式(1)所示那样,对于 R^2 所示的全氟聚醚链(以下,

有时称为PFPE链。),在骨架的一端经由亚甲基而结合有 R^1 所示的末端基,在骨架的另一端经由亚甲基而结合有 R^3 所示的末端基。

[0094] (R^1 和 R^3 所示的末端基)

[0095] R^1 和 R^3 为具有1个~4个极性基,且碳原子数为1~50的末端基。 R^1 和 R^3 之中的至少一者为上述式(2)所示的末端基。

[0096] 在 R^1 和 R^3 的一者为不符合式(2)的末端基的情况下, R^1 和 R^3 之中的不符合式(2)的末端基所包含的极性基的数目为1个以上。此外,式(2)所示的末端基所包含的极性基的数目为2个以上。因此,在使用包含含氟醚化合物的润滑剂而在保护层上形成润滑层的情况下,在润滑层与保护层之间发生适合的相互作用。 R^1 和 R^3 所包含的极性基的数目优选各自为2个以上。如果 R^1 和 R^3 所包含的极性基的数目为2个以上,则成为可以形成与保护层的密合性优异、进一步极性基彼此的分子间相互作用被适合地形成、可以抑制脱落的润滑层的含氟醚化合物。

[0097] R^1 和 R^3 所包含的极性基的数目各自为4个以下。因此,在包含含氟醚化合物的润滑层中,可以抑制含氟醚化合物的极性过高,含氟醚化合物凝集而成为块,润滑层的平滑性丧失。 R^1 和 R^3 所包含的极性基的数目优选各自为3个以下。如果 R^1 和 R^3 所包含的极性基的数目各自为3个以下,则可以防止含氟醚化合物的亲水性变得过高而在磁记录介质引入成为腐蚀的原因的水,成为可以形成耐腐蚀性高的润滑层的含氟醚化合物。

[0098] 式(1)中的 R^1 和 R^3 所具有的极性基的合计数优选为3个~6个,更优选为4个~6个。如果上述极性基的合计数为3个以上,则能够有效地获得 R^1 和 R^3 所具有的极性基与保护层的相互作用。其结果,成为可以形成与保护层的密合性高的润滑层的含氟醚化合物。因此,可获得耐脱落性更优异的润滑层。此外,如果上述极性基的合计数为6个以下,则可以防止含氟醚化合物的极性过高而引入成为腐蚀的原因的水。因此,可以形成耐腐蚀性更优异的润滑层。

[0099] R^1 和 R^3 各自所具有的极性基可以一部分或全部相同,也可以各自不同。此外, R^1 所具有的极性基的数目、与 R^3 所具有的极性基的数目可以相同,也可以各自不同。为了使含氟醚化合物对保护层的被覆状态变得更均匀,可以形成具有更良好的密合性的润滑层, R^1 所具有的极性基的数目、与 R^3 所具有的极性基的数目优选相同。

[0100] R^1 和 R^3 所包含的极性基优选为选自羟基(-OH)、羧基(-COOH)、甲酰基(-C(=O)H)、羰基(-C(=O) R^7 ; R^7 为有机基。)、磺基(-SO₃H)、氰基(-CN)、和具有酰胺键的基团(-NR⁸COR⁹或-CONR¹⁰R¹¹; R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地为氢原子或有机基。)、氨基(-NR¹²R¹³; R^{12} 和 R^{13} 各自独立地为氢原子或有机基。)中的至少1种极性基。作为具有酰胺键的基团,如上述式所示那样,包含在构成酰胺键的碳原子上结合的基团(例如,氨基甲酰基(-C(=O)NH₂))、在构成酰胺键的氮原子上结合的基团(例如,乙酰氨基(-NHC(=O)CH₃))两者。在具有酰胺键的基团中,上述 R^8 与 R^9 可以彼此结合而形成环,上述 R^{10} 与 R^{11} 可以彼此结合而形成环。具有酰胺键的基团中的上述 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 优选各自独立地选自氢原子、甲基、乙基、丙基、丁基。

[0101] 在本说明书中的“极性基”中,不包含卤代基(-F、-Cl、-Br等)、醚键(-O-)。

[0102] R^1 和 R^3 优选各自独立地包含选自羟基、氰基、和具有酰胺键的基团中的至少1种极性基。原因是,羟基、氰基、和具有酰胺键的基团化学稳定,包含具有这些极性基的含氟醚化合物的润滑层长期不变质。此外,原因是,羟基、氰基、和具有酰胺键的基团的酸度不会过

高,不易腐蚀基板。

[0103] 式(1)中的 R^1 和 R^3 所具有的极性基优选各自包含至少1个羟基。 R^1 和 R^3 所具有的极性基更优选全部为羟基。原因是,如果 R^1 和 R^3 所具有的极性基全部为羟基,则含氟醚化合物对保护层的被覆状态变得更均匀。

[0104] R^1 和 R^3 所示的末端基的碳原子数为1~50,优选为3~20,更优选为4~15。如果 R^1 和 R^3 所示的末端基的碳原子数为1以上,则可以确保末端基的疏水性,因此可以防止将成为腐蚀的原因的水诱导到润滑层,成为耐腐蚀性良好的润滑层。如果 R^1 和 R^3 所示的末端基的碳原子数为50以下,则末端基成为柔软的结构,包含含氟醚化合物的润滑层与保护层的密合性变得良好。其结果,可获得可以抑制脱落的润滑层。

[0105] R^1 和 R^3 之中的至少一者为上述式(2)所示的末端基。式(2)所示的末端基具有结合于与 R^2 结合的亚甲基($-\text{CH}_2-$)的氧原子(醚氧原子)。被配置在式(2)所示的末端基的端部的氧原子与与其两侧结合的原子形成醚键($-\text{O}-$)。该醚键向式(1)所示的含氟醚化合物赋予适度的柔软性,使式(2)所示的末端基所具有的极性基与保护层的亲和性增大。由此,式(1)所示的含氟醚化合物可以形成与保护层的密合性优异的润滑层。

[0106] 式(2)所示的末端基在其末端具有1,2-二醇结构($-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$)。因此,包含式(1)所示的含氟醚化合物的润滑层的耐腐蚀性良好,可以抑制脱落。

[0107] 式(2)所示的末端基具有X所示的碳原子数2~30的2价有机基。X所示的有机基由于碳原子数为2以上,因此适度地变得刚直,可以抑制分子内相互作用,同时可获得充分的疏水性。此外,由于碳原子数为30以下,因此可以抑制式(2)所示的末端基体积过大而妨碍极性基的运动,阻碍与保护层的相互作用。X所示的有机基的碳原子数优选为2~15,更优选为3~10。

[0108] X所示的有机基包含至少1个与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子。作为与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子,可举出例如,与极性基和醚氧原子都不结合的亚甲基、次甲基、或它们被氟化了的基团的碳原子。另外,如上所述氟基不包含于上述极性基。

[0109] 在X所示的有机基具有包含碳原子的极性基(例如,羧基、甲酰基、羰基、氰基、具有酰胺键的基团)的情况下,极性基所包含的碳原子不包含于“与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子”。

[0110] 与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子的数目只要为1以上即可,例如可以为1~6,也可以为1~4。如果与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子的数目为1以上,则包含含氟醚化合物的润滑层的疏水性变得良好。此外,如果与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子的数目为6以下,则碳原子数相对于极性基数的比例变得适当,分子的极性变得适当,并且碳原子数相对于醚氧原子的数目的比例变得适当,成为分子的柔软性适当的含氟醚化合物。此外,在包含多个与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子的情况下,与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子彼此可以结合。在该情况下,含氟醚化合物分子变得更刚直,抑制极性基彼此的分子内相互作用,极性基更加易于参与含氟醚化合物彼此的分子间相互作用。

[0111] X所示的有机基可以包含1个或2个极性基。在该情况下,式(1)所示的含氟醚化合物对保护层的密合性提高,易于形成即使使厚度薄也能够获得充分的被覆状态的润滑层。在X所示的有机基包含极性基的情况下,极性基的数目优选为1个。在该情况下,可以更抑制式(1)所示的含氟醚化合物的亲水性过高而诱导成为腐蚀的原因的水。

[0112] 在X所示的有机基包含极性基的情况下,作为极性基,可举出作为 R^1 和 R^3 所包含的极性基而例示的极性基,更优选为选自羟基、氰基、和具有酰胺键的基团中的极性基。

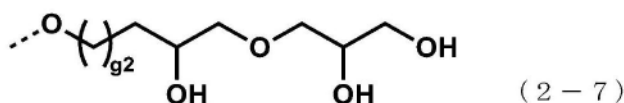
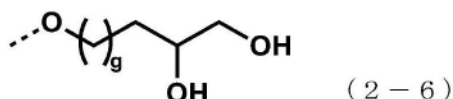
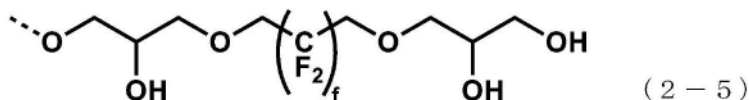
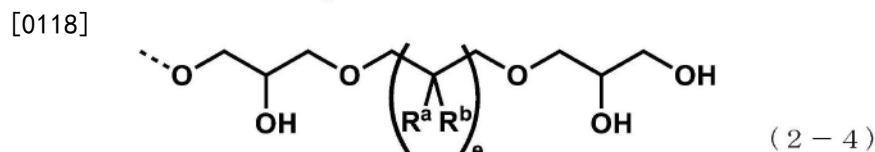
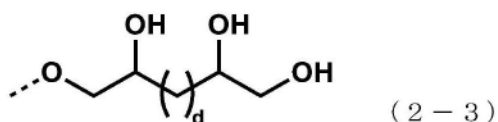
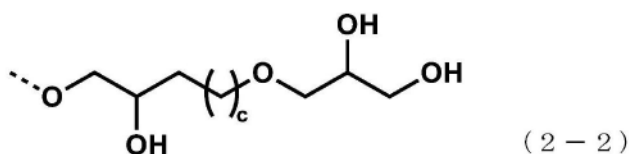
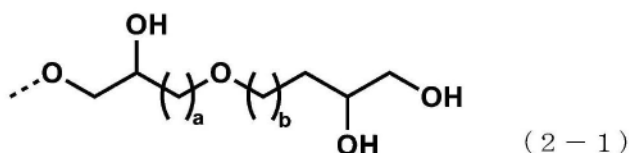
[0113] 在式(2)中X所示的有机基可以包含1~3个醚氧原子。在该情况下,醚氧原子向式(1)所示的含氟醚化合物赋予适度的柔软性,使极性基与保护层的亲和性增大。在X所示的有机基包含醚氧原子的情况下,醚氧原子的数目优选为1个或2个。在该情况下,可以更抑制式(1)所示的含氟醚化合物过度柔软而发生分子内相互作用。

[0114] 在式(2)中X所示的有机基可以被部分地氟化。在该情况下,与为未被氟化的有机基的情况相比,在式(2)中X所示的有机基的亲水性降低。其结果,成为可以形成可以抑制诱导成为腐蚀的原因的水、耐腐蚀性良好的润滑层的含氟醚化合物。

[0115] 在式(2)中X所示的有机基优选为非环状的有机基。在X所示的有机基为非环状的情况下,与X具有环状结构的情况相比,可以抑制体积过大而妨碍极性基的运动,阻碍与保护层的相互作用。非环状的有机基可以为直链,也可以为支链。

[0116] 在式(2)中X所示的有机基优选不包含不饱和碳-碳键。在X所示的有机基不包含不饱和碳-碳键的情况下,与X包含不饱和碳-碳键的情况相比,可以抑制分子的取向被限制而妨碍极性基的运动,阻碍与保护层的相互作用。

[0117] 式(2)所示的末端基优选为下述式(2-1)~(2-7)中的任一者。



[0119] (在式(2-1)中,a表示1~8的整数。b表示1~7的整数。)

[0120] (在式(2-2)中,c表示1~7的整数。)

[0121] (在式(2-3)中,d表示1~6的整数。)

[0122] (在式(2-4)中,e表示1~6的整数。e个R^a和R^b各自独立地表示氢原子或甲基。)

[0123] (在式(2-5)中,f表示1~6的整数。)

[0124] (在式(2-6)中,g表示1~6的整数。)

[0125] (在式(2-7)中,g₂表示1~6的整数。)

[0126] 式(2-1)所示的末端基的式(2)中的X所示的有机基为-CH₂-CH(OH)-(CH₂)_a-O-(CH₂)_b-CH₂-。a表示1~8的整数。b表示1~7的整数。

[0127] 式(2-1)所示的末端基在末端部分具有将甘油结构(-O-CH₂-CH(OH)-CH₂OH)用b个亚甲基增碳而得的结构。将甘油结构增碳而得的结构由于具有适度的刚直性,因此可以抑制式(2-1)所示的末端基形成分子内相互作用。此外,将甘油结构增碳而得的结构所具有的醚键由于向式(2-1)所示的末端基赋予适度的运动性,因此在末端部分的2个羟基之中的一个羟基与保护层进行相互作用时,另一个羟基更加易于参与含氟醚化合物彼此的分子间相互作用。因此,式(1)所示的含氟醚化合物中的极性基可以更容易形成分子间相互作用。由此,包含式(1)所示的含氟醚化合物的润滑层更不易发生伴随磁记录介质的旋转的含氟醚化合物的飞散,耐脱落性更加优异。

[0128] 由于式(2-1)中的a为1以上,因此式(2-1)所示的末端基具有充分的疏水性。此外,由于a为8以下,因此不会因为a的数目过大从而式(2-1)所示的末端基体积过大,可以抑制式(2-1)所示的末端基中的羟基的运动被妨碍而阻碍与保护层的相互作用。a优选为1~6,更优选为1~4。

[0129] 由于式(2-1)中的b为1以上,因此式(2-1)所示的末端基具有充分的疏水性。此外,由于b为7以下,因此不会因为b的数目过大从而式(2-1)所示的末端基体积过大,可以抑制式(2-1)所示的末端基中的羟基的运动被妨碍而阻碍与保护层的相互作用。b优选为1~5,更优选为1~3。

[0130] 式(2-1)中的a与b之和优选为9以下。在该情况下,式(2-1)所示的末端基体积不会过大,可以更加抑制式(2-1)所示的末端基中的羟基的运动被妨碍而阻碍与保护层的相互作用。a与b之和更优选为6以下,进一步优选为4以下。

[0131] 式(2-2)所示的末端基的式(2)中的X所示的有机基为-CH₂-CH(OH)-CH₂-(CH₂)_c-O-CH₂-。c表示1~7的整数。

[0132] 式(2-2)所示的末端基在末端部分具有甘油结构(-O-CH₂-CH(OH)-CH₂OH)。甘油结构由于具有高的运动性,因此在末端部分的2个羟基之中的一个羟基与保护层进行相互作用时,另一个羟基易于在分子间与其它含氟醚化合物中的极性基相互作用。因此,式(1)所示的含氟醚化合物中的极性基可以更容易形成分子间相互作用。由此,包含式(1)所示的含氟醚化合物的润滑剂更不易发生伴随磁记录介质的旋转的含氟醚化合物的飞散,耐脱落性更加优异。

[0133] 由于式(2-2)中的c为1以上,因此式(2-2)所示的末端基具有充分的疏水性。此外,由于c为7以下,因此不会因为c的数目过大从而式(2-2)所示的末端基体积过大,可以抑制式(2-2)所示的末端基中的羟基的运动被妨碍而阻碍与保护层的相互作用。c优选为1~5,更优选为1~3。

[0134] 式(2-3)所示的末端基的式(2)中的X所示的有机基为-CH₂-CH(OH)-(CH₂)_d-。d表示

1~6的整数。

[0135] 式(2-3)所示的末端基在X中不包含作为亲水性部位的醚氧原子。因此,式(2-3)所示的末端基与水的亲和性低。因此,包含式(1)所示的含氟醚化合物的润滑层不易引入成为腐蚀的原因的水,耐腐蚀性变得更良好。

[0136] 式(2-3)所示的末端基由于在式(2)中的X中不包含醚氧原子,d为1以上,因此适度地刚直。因此,更有效地抑制极性基彼此的分子内相互作用,更容易形成分子间相互作用,可以形成耐脱落性更加优异的润滑层。此外,由于d为6以下,因此不会因为d的数目过大从而式(2-3)所示的末端基体积过大,可以抑制式(2-3)所示的末端基中的羟基的运动被妨碍而阻碍与保护层的相互作用。d优选为1~4,更优选为2~4。

[0137] 式(2-4)所示的末端基的式(2)中的X所示的有机基为 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CR}^a\text{R}^b)_e-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 。e表示1~6的整数。e个 R^a 和 R^b 各自独立地表示氢原子或甲基。

[0138] 式(2-4)所示的末端基中的e个 $-\text{CR}^a\text{R}^b-$ 可以各自为 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 中的任一者。

[0139] 在式(2-4)所示的末端基中,在式(2)中的X所示的有机基为直链结构,即, R^a 和 R^b 为氢原子的情况下,与X具有支链的情况相比,末端基体积不会过大。因此,可以抑制羟基的运动被妨碍而阻碍与保护层的相互作用。其结果,在形成末端1,2-二醇结构的2个羟基之中的一个羟基与保护层进行相互作用时,另一个羟基与其它含氟醚化合物中的极性基可以更容易形成分子间相互作用。由此,包含式(1)所示的含氟醚化合物的润滑剂更不易发生伴随磁记录介质的旋转的含氟醚化合物的飞散,耐脱落性更加优异。

[0140] 在式(2-4)所示的末端基中,在式(2)中的X所示的有机基包含支链结构,即, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 和/或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 的情况下,X适度地刚直,可以有效地抑制末端基所具有的羟基彼此的分子内相互作用。因此,式(1)所示的含氟醚化合物中的极性基可以更容易形成分子间相互作用。由此,包含式(1)所示的含氟醚化合物的润滑剂更不易发生伴随磁记录介质的旋转的含氟醚化合物的飞散,耐脱落性更加优异。

[0141] 由于式(2-4)中的e为1以上,因此式(2-4)所示的末端基具有充分的疏水性。此外,由于e为6以下,因此式(2-4)所示的末端基体积不会过大,可以抑制羟基的运动被妨碍而阻碍与保护层的相互作用。e优选为1~4,更优选为1~2。

[0142] 式(2-5)所示的末端基的式(2)中的X所示的有机基为 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_f-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 。f表示1~6的整数。

[0143] 式(2-5)所示的末端基包含使与水的亲和性降低的碳原子数1~6的直链的全氟亚烷基链。在具有式(2-5)所示的末端基的情况下,包含全氟亚烷基链的饱和烃基(式(2-5)中的 $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_f-\text{CH}_2-$)使分子整体的极性降低,并且使疏水性提高。由此,含氟醚化合物与成为腐蚀的原因的水的亲和性降低。其结果,包含式(1)所示的含氟醚化合物的润滑层抑制引入成为腐蚀的原因的水,耐腐蚀性更加良好。

[0144] 由于式(2-5)中的f为1以上,因此式(2-5)所示的末端基变得适度地刚直,可以抑制分子内相互作用。此外,由于f为6以下,因此式(2-5)所示的末端基体积不会过大,可以抑制羟基的运动被妨碍而阻碍与保护层的相互作用。式(2-5)中的f优选为1~4,更优选为2~4。

[0145] 式(2-6)所示的末端基的式(2)中的X所示的有机基为 $-(\text{CH}_2)_g-\text{CH}_2-$ 。g表示1~6的

整数。

[0146] 式(2-6)所示的末端基在X中不包含作为亲水性部位的极性基和醚氧原子。因此,式(2-6)所示的末端基与水的亲和性低。因此,包含式(1)所示的含氟醚化合物的润滑层不易引入成为腐蚀的原因的水,耐腐蚀性变得更良好。

[0147] 由于式(2-6)中的g为1以上,因此式(2-6)变得适度地刚直,1,2-二醇结构所具有的羟基不易形成分子内相互作用。此外,由于式(2-6)中的g为6以下,因此式(2-6)所示的末端基体积不会过大,可以抑制羟基的运动被妨碍而阻碍与保护层的相互作用。g优选为1~5,更优选为1~3。

[0148] 式(2-7)所示的末端基的式(2)中的X所示的有机基为 $-(CH_2)_{g2}-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-CH_2-$ 。g2表示1~6的整数。

[0149] 式(2-7)所示的末端基在末端部分具有甘油结构 $(-O-CH_2-CH(OH)-CH_2OH)$ 。甘油结构由于具有高的运动性,因此在末端部分的2个羟基之中的一个羟基与保护层进行相互作用时,另一个羟基易于在分子间与其它含氟醚化合物中的极性基相互作用。因此,式(1)所示的含氟醚化合物中的极性基可以更容易形成分子间相互作用。由此,包含式(1)所示的含氟醚化合物的润滑剂更不易发生伴随磁记录介质的旋转的含氟醚化合物的飞散,耐脱落性更加优异。

[0150] 由于式(2-7)中的g2为1以上,因此式(2-7)变得适度地刚直,1,2-二醇结构所具有的羟基不易形成分子内相互作用。此外,由于式(2-7)中的g2为6以下,因此式(2-7)所示的末端基体积不会过大,可以抑制羟基的运动被妨碍而阻碍与保护层的相互作用。g2优选为1~5,更优选为1~3。

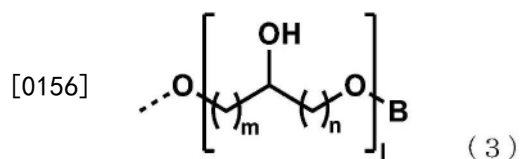
[0151] 式(2-1)~(2-7)所示的末端基之中的、式(2-3)、(2-5)、(2-6)所示的末端基的耐腐蚀性变得更良好。

[0152] 式(2-1)~(2-7)所示的末端基之中的、式(2-1)、(2-2)、(2-4)、(2-7)所示的末端基分别在式(2-1)中的a与b之和为4以下,式(2-2)中的c为3以下,式(2-4)中的e为2以下,式(2-7)中的g2为3以下时,耐脱落性更优异。

[0153] 在式(1)所示的含氟醚化合物中, R^1 与 R^3 可以相同,也可以不同。 R^1 和 R^3 优选相同。在该情况下,可以容易效率好地制造含氟醚化合物。另外,所谓“ R^1 与 R^3 相同”,是指 R^1 所包含的原子与 R^3 所包含的原子相对于 $-CH_2-R^2-CH_2-$ 而被对称配置。

[0154] 在式(1)所示的含氟醚化合物中,在 R^1 与 R^3 不同的情况下,可以 R^1 和 R^3 各自独立地为式(2)所示的末端基,也可以 R^1 和 R^3 中的一者为式(2)所示的末端基,另一者为不符合式(2)的末端基。不符合式(2)的末端基如上述那样,只要是具有1个~4个极性基,且碳原子数为1~50的末端基即可。

[0155] 在 R^1 和 R^3 中的一者为式(2)所示的末端基,另一者为不符合式(2)的末端基的情况下,不符合式(2)的末端基优选由下述式(3)表示。



[0157] (在式(3)中,1表示1~3的整数。1个m各自独立地表示1~6的整数。1个n各自独立

地表示1~6的整数。在1个重复单元中,m和n中的至少一者为1。B表示可以仅具有1个极性基的烷基、包含碳-碳不饱和键的有机基、或氢原子。)

[0158] 式(3)所示的末端基具有结合于与R²结合的亚甲基(-CH₂-)的氧原子(醚氧原子)。被配置在式(3)所示的末端基的端部的氧原子与与其两侧结合的原子形成醚键(-O-)。该醚键向式(1)所示的含氟醚化合物赋予适度的柔软性,使式(3)所示的末端基所具有的极性基与保护层的亲和性增大。由此,式(1)所示的含氟醚化合物可以形成与保护层的密合性优异的润滑层。

[0159] 式(3)中的1为1~3的整数,优选为1~2的整数,更优选为1。如果式(3)中的1为3以下,则可以防止通过式(3)所示的末端基的羟基过多从而成为腐蚀的原因的水被诱导到润滑层,能够获得耐腐蚀性良好的润滑层。

[0160] 在式(3)中的1为2或3的情况下,2个或3个重复单元(- (CH₂)_m-CH(OH)-(CH₂)_n-O-)中的m与n的组合可以各自不同,也可以一部分或全部相同。

[0161] 式(3)中的1个m各自独立地表示1~6的整数。1个n各自独立地表示1~6的整数。在式(3)中的1个重复单元(- (CH₂)_m-CH(OH)-(CH₂)_n-O-)中,m和n中的至少一者为1。在该情况下,可以抑制通过羟基结合的碳原子与醚氧原子之间的亚烷基的碳原子数过多从而重复单元中的羟基的运动性降低。

[0162] 式(3)中的B表示可以仅具有1个极性基的烷基、包含碳-碳不饱和键的有机基、或氢原子。

[0163] 在式(3)中的B为不具有极性基的烷基的情况下,作为B,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等。

[0164] 在式(3)中的B为具有极性基的烷基的情况下,该极性基优选为作为R¹和R³所包含的极性基的优选的例子而举出的极性基。上述极性基中,更优选为选自羟基、氰基、和具有酰胺键的基团中的极性基。

[0165] 在式(3)中的B为具有极性基的烷基的情况下,作为B,可举出2-羟基乙基、3-羟基丙基、4-羟基丁基、5-羟基戊基、6-羟基己基、2-氨基乙基、3-氨基丙基、1-羧基甲基、2-羧基乙基、3-羧基丙基、1-羰基甲基、2-羰基乙基、3-羰基丙基、1-乙酰基甲基、2-乙酰基乙基、3-乙酰基丙基、2-磺基乙基、3-磺基丙基、1-氰基甲基、2-氰基乙基、3-氰基丙基、4-氰基丁基、2-乙酰氨基乙基、3-乙酰氨基丙基、4-乙酰氨基丁基、1-氨基甲酰基甲基、2-氨基甲酰基乙基、3-氨基甲酰基丙基、4-氨基甲酰基丁基等。

[0166] 在上述具有极性基的烷基中,优选为2-羟基乙基、3-羟基丙基、4-羟基丁基、5-羟基戊基、6-羟基己基、1-氰基甲基、2-氰基乙基、3-氰基丙基、2-乙酰氨基乙基、1-氨基甲酰基甲基、2-氨基甲酰基乙基、3-氨基甲酰基丙基中的任一者,更优选为2-羟基乙基、3-羟基丙基、2-氰基乙基、3-氰基丙基、2-乙酰氨基乙基、1-氨基甲酰基甲基中的任一者。

[0167] 在式(3)中的B为包含碳-碳不饱和键的有机基的情况下,作为B,可举出包含选自芳香族烃、不饱和杂环、烯基、炔基中的至少1种的有机基等。

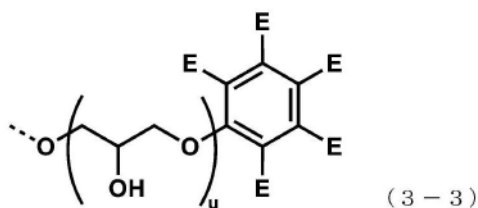
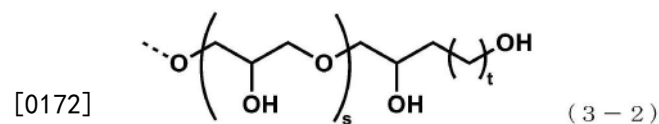
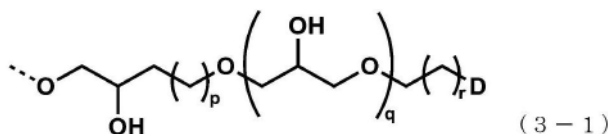
[0168] 在式(3)中的B为包含碳-碳不饱和键的有机基的情况下,作为B,可举出苯基、甲氧基苯基、氟苯基、乙酰氨基苯基、氨基甲酰基苯基、氰基苯基、萘基、苄基、甲氧基苄基、氟苄基、苄基、甲氧基苄基、萘基甲基、甲氧基萘基、吡咯基、吡唑基、甲基吡唑基、咪唑基、呋喃基、糠基、噁唑基、异噁唑基、噻吩基、噻吩基乙基、噻唑基、甲基噻唑基乙基、异

噻唑基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、二氢吡啶基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并咪唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并吡唑基、苯并异噻唑基、苯并异噻唑基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、酞嗪基、噌啉基、乙烯基、烯丙基、丁烯基、丙炔基、炔丙基、丁炔基、甲基丁炔基、戊炔基、甲基戊炔基、己炔基等。

[0169] 上述包含碳-碳不饱和键的有机基中,优选为苯基、甲氧基苯基、乙酰氨基苯基、氨基甲酰基苯基、氰基苯基、萘基、苯乙基、甲氧基苯乙基、氟苯乙基、噻吩基乙基、烯丙基、丁烯基、炔丙基中的任一者,特别是更优选为苯基、甲氧基苯基、氨基甲酰基苯基、烯丙基、丁烯基中的任一者。在该情况下,式(3)所示的末端基具有充分的疏水性,并且体积不会过大,可以抑制式(3)中的羟基的运动被妨碍而阻碍与保护层的相互作用。

[0170] 在式(3)中的B为氢原子的情况下,B与式(3)中的氧原子一起形成羟基。

[0171] 式(3)所示的末端基更优选由下述式(3-1)~(3-3)中的任一者表示。



[0173] (在式(3-1)中,p表示0~3的整数.q表示0~2的整数.r表示0~5的整数.p与r的合计值为1~5.D表示极性基、乙烯基、乙炔基、或可以具有取代基的芳基。)

[0174] (在式(3-2)中,s表示0~2的整数.t表示1~5的整数。)

[0175] (在式(3-3)中,u表示1~3的整数.5个E各自独立地表示极性基、碳原子数1~8的烷氧基、卤代基、或氢原子。其中,在5个E中包含极性基的情况下,5个E中的极性基的数目为1个。)

[0176] 对于式(3-1)~(3-3)所示的末端基,末端基所包含的各极性基各自与不同的碳原子结合。此外,极性基结合的碳原子彼此经由包含未结合极性基的碳原子的连接基而结合。因此,式(3-1)~(3-3)所示的末端基可以通过包含未结合极性基的碳原子的连接基,从而成为末端极性基、和与末端极性基相邻的羟基两者可以对保护层密合的取向。因此,可以形成获得与保护层的强的相互作用的润滑层。

[0177] 式(3-1)~(3-3)所示的末端基与极性基结合的碳原子彼此直接结合的末端基相比,末端基内的极性基彼此不易凝集,易于发生与保护层的相互作用。因此,式(3-1)~(3-3)所示的末端基的含氟醚化合物中的末端部分不易上浮,与保护层的密合性不易降低。

[0178] 式(3-1)所示的末端基的D结合的碳原子、与与配置在末端的D相邻的羟基所结合的碳原子之间的连接基包含醚氧原子。上述连接基具有由包含未结合极性基的碳原子的2~7个原子构成的直链状的结构。

[0179] 式(3-1)所示的末端基的上述连接基为由包含未结合极性基的碳原子的2个以上原子构成的直链状的结构。因此,D、与与D相邻的羟基之间的距离适当。因此,由于可以抑制在分子内D、与与D相邻的羟基相互作用,因此极性基可以效率好地对保护层密合。进一步,式(3-1)所示的末端基由于为上述结构,因此即使包含醚氧原子,也可获得具有良好的疏水性的含氟醚化合物。此外,分子的运动性适当,不易发生分子内凝集,具有与保护层的优异的密合性。

[0180] 式(3-1)所示的末端基的上述连接基为由包含醚氧原子,且包含未结合极性基的碳原子的7个以下原子构成的直链状的结构。因此,不会因为连接基的疏水性过高而对包含含氟醚化合物的润滑层与保护层的密合性造成障碍。

[0181] 根据这些情况,具有式(3-1)所示的末端基的含氟醚化合物可以形成与保护层的密合性优异,显示高的耐腐蚀性,且可以抑制脱落的润滑层。

[0182] 在式(3-1)所示的末端基中,p与r的合计值为1~5,优选为1~3。式(3-1)所示的末端基在D结合的碳原子、与与配置在末端的D相邻的羟基所结合的碳原子之间具有连接基。上述连接基所包含的碳原子防止接近的极性基彼此的分子内相互作用优先于极性基与保护层的相互作用而发生。由此,上述连接基所包含的碳原子使式(3-1)中的极性基与保护层的密合性提高。

[0183] 如果上述连接基所包含的碳原子过多,则有时式(3-1)所示的末端基的柔软性降低,难以均匀地被覆保护层的整面。对于式(3-1)所示的末端基,由于p与r的合计值为5以下,因此式(3-1)的主链部分的亚烷基链不会过长。因此,可以防止因为刚直的亚烷基链长从而末端部分的柔软性降低,与保护层的相互作用减弱而末端部分上浮。p为0~3的整数,优选为0或1,更优选为0。r为0~5的整数,优选为1或2,更优选为1。

[0184] 式(3-1)中的D表示极性基、乙烯基、乙炔基、或可以具有取代基的芳基。在D为极性基的情况下,D优选为作为 R^1 和 R^3 所包含的极性基的优选的例子而举出的基团。上述极性基中,更优选为选自羟基、氰基、和具有酰胺键的基团中的极性基。在D为可以具有取代基的芳基的情况下,可以使用在上述式(3)中的B为包含碳-碳不饱和键的有机基的情况下可以使用的有机基所包含的、可以具有取代基的芳基。

[0185] 式(3-1)中的q表示0~2的整数。式(3-1)中的极性基的数目在D为极性基的情况下为q+2个,在D为乙烯基或乙炔基的情况下为q+1个。如上述那样, R^1 和 R^3 所包含的极性基的数目优选各自为2个或3个。因此,式(3-1)中的q在D为极性基的情况下优选为0或1,在D为乙烯基或乙炔基的情况下优选为1或2。在D为可以具有取代基的芳基的情况下,优选以式(3-1)中的极性基的数目成为2个或3个的方式选择q。

[0186] 式(3-2)所示的末端基的末端羟基结合的碳原子、与与末端羟基相邻的羟基结合的碳原子之间的连接基不包含氧原子。因此,分子内相互作用小,不易发生分子内凝集,因此具有与保护层的优异的密合性。

[0187] 式(3-2)所示的末端基的上述连接基为由包含未结合羟基的碳原子的1~5个原子构成的直链状的结构。由于上述连接基为由包含未结合羟基的碳原子的1个以上原子构成的直链状的结构,因此末端羟基、与与末端羟基相邻的羟基之间的距离适当。因此,不易发生分子内凝集,可获得具有良好的疏水性的含氟醚化合物。

[0188] 式(3-2)所示的末端基的上述连接基为不包含氧原子,由包含未结合羟基的碳原

子的5个以下原子构成的直链状的结构。因此,不会发生连接基的疏水性过高而对与保护层的密合性造成障碍,此外,连接基体积过大而妨碍羟基的运动的影响也小。

[0189] 在式(3-2)所示的末端基中,t为1~5的整数。对于式(3-2)所示的末端基,与式(3-1)所示的末端基同样地,如果配置在极性基结合的碳原子间的连接基所包含的碳原子过多,则有时式(3-2)所示的末端基的柔软性降低,难以均匀地被覆保护层的整面。对于式(3-2)所示的末端基,由于t为5以下,因此式(3-2)的主链部分的亚烷基链不会过长。因此,可以防止因为刚直的亚烷基链长从而末端部分的柔软性降低,末端羟基与保护层的相互作用降低。t优选为1或2,更优选为1。

[0190] 根据这些情况,具有式(3-2)所示的末端基的含氟醚化合物由于式(3-2)中的上述连接基为不包含氧原子,由包含未结合羟基的碳原子的1~5个原子构成的直链状的结构,因此可以形成与保护层的密合性优异,具有高的耐腐蚀性,且可以抑制脱落的润滑层。

[0191] 式(3-2)中的s表示0~2的整数。式(3-2)中的极性基的数目为s+2个,如上述那样, R^1 和 R^3 所包含的极性基的数目优选各自为2个或3个。因此,式(3-2)中的s优选为0或1。

[0192] 在式(3-3)所示的末端基中,5个E各自独立地表示极性基、碳原子数1~8的烷氧基、卤代基、或氢原子。在5个E中包含极性基的情况下,5个E中的极性基的数目为1个。

[0193] 在式(3-3)所示的末端基中,在5个E中包含极性基的情况下,E所示的极性基结合的碳原子、与与E所示的极性基相邻的羟基结合的碳原子之间的连接基包含形成醚键的氧原子。上述连接基具有由包含未结合极性基的碳原子的3~5个原子构成的结构。所谓上述连接基的原子数,表示E所包含的极性基结合的碳原子、与与E所包含的极性基相邻的羟基结合的碳原子之间的最短距离的原子数。

[0194] 在式(3-3)所示的末端基中,在5个E中包含极性基的情况下,上述连接基为由包含形成醚键的氧原子、包含未结合极性基的碳原子的3个以上原子构成的结构。因此,E所示的极性基、与与E所示的极性基相邻的羟基之间的距离适当。此外,苯环由于为刚直的,因此难以自由旋转。因此,可以抑制作为与苯环结合的取代基的E所示的极性基、与与E所示的极性基相邻的羟基相互作用。

[0195] 式(3-3)中的u表示1~3的整数。在式(3-3)中的u为2或3的情况下, $-(CH_2CH(OH)CH_2O)_u-$ 所包含的、相邻的多个羟基结合的碳原子彼此之间的连接基具有由包含形成醚键的氧原子、包含未结合羟基的碳原子的3个原子构成的直链状的结构。上述连接基由于为由包含未结合羟基的碳原子的3个原子构成的直链状的结构,因此相邻的羟基间的距离适当。因此,可以抑制在分子内羟基彼此相互作用。

[0196] 根据这些情况,对于具有式(3-3)所示的末端基的含氟醚化合物,可以抑制在分子内极性基彼此相互作用。因此,包含具有式(3-3)所示的末端基的含氟醚化合物的润滑层与保护层的密合性优异,脱落抑制效果好。

[0197] 在式(3-3)所示的末端基中,在5个E中不包含极性基的情况下,与5个E之中的1个为极性基的情况相比,分子的疏水性变高。因此,包含具有式(3-3)所示的末端基的含氟醚化合物的润滑层可以更加抑制诱导成为腐蚀的原因的水,耐腐蚀性更高。

[0198] 在式(3-3)所示的末端基中,在E为极性基的情况下,E优选为作为 R^1 和 R^3 所包含的极性基的优选的例子而举出的极性基。上述极性基中,E更优选为选自氰基、和具有酰胺键的基团中的极性基,进一步优选为氰基、乙酰氨基($-NHC(=O)CH_3$)或氨基甲酰基($-C(=O)$

NH₂)。原因是,如果极性基为氰基、乙酰氨基或氨基甲酰基,则成为可以形成与保护层的相互作用更牢固的润滑层的含氟醚化合物。此外,原因是,氰基、乙酰氨基或氨基甲酰基由于酸度不会过高,因此几乎没有具有它们的含氟醚化合物腐蚀基板的影响。在E不是极性基的情况下,优选各自独立地为甲氧基、氟基或氢原子。

[0199] 式(3-3)中的极性基的数目在5个E中包含极性基的情况下为u+1个,在5个E中不包含极性基的情况下为u个。如上述那样,R¹和R³所包含的极性基的数目优选各自为2个或3个。因此,式(3-3)中的u在5个E中包含极性基的情况下优选为1或2,在5个E中不包含极性基的情况下优选为2或3。

[0200] 在式(3-3)中的5个E中包含极性基的情况下,除极性基以外的4个E可以一部分或全部相同,也可以各自不同。在5个E中包含极性基的情况下,除极性基以外的4个E优选全部相同。在5个E中不包含极性基的情况下,5个E可以一部分或全部相同,也可以各自不同。

[0201] 在式(3-3)中的5个E中包含极性基的情况下,极性基的位置可以为5个E中的任一位置。

[0202] (R²所示的PFPE链)

[0203] 在式(1)所示的含氟醚化合物中,R²为全氟聚醚链。在将包含本实施方式的含氟醚化合物的润滑剂涂布在保护层上而形成了润滑层的情况下,R²所示的PFPE链被覆保护层的表面,并且向润滑层赋予润滑性而使磁头与保护层的摩擦力减少。R²所示的PFPE链根据包含含氟醚化合物的润滑剂所要求的性能等来适当选择。

[0204] 作为R²所示的PFPE链,可举出由全氟亚烷基氧化化合物的聚合物或共聚物形成的PFPE链等。作为全氟亚烷基氧化化合物,可举出例如,全氟亚甲基氧化化合物、全氟亚乙基氧化化合物、全氟亚正丙基氧化化合物、全氟亚异丙基氧化化合物、全氟亚丁基氧化化合物等。

[0205] 式(1)中的R²优选为例如,来源于全氟亚烷基氧化化合物的聚合物或共聚物的下述式(4)所示的PFPE链。

[0206] $-(CF_2)_{w1}-O-(CF_2O)_{w2}-(CF_2CF_2O)_{w3}-(CF_2CF_2CF_2O)_{w4}-(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{w5}-(CF_2)_{w6}-(4)$

[0207] (在式(4)中,w₂、w₃、w₄、w₅表示平均聚合度,且各自独立地表示0~20。其中,w₂、w₃、w₄、w₅不全部同时为0。w₁、w₆为表示CF₂的数目的平均值,且各自独立地表示1~3。对作为式(4)中的重复单元的(CF₂O)、(CF₂CF₂O)、(CF₂CF₂CF₂O)、(CF₂CF₂CF₂CF₂O)的排列顺序没有特别限制。)

[0208] 在式(4)中,w₂、w₃、w₄、w₅表示平均聚合度,且各自独立地表示0~20,优选为0~15,更优选为0~10。

[0209] 在式(4)中,w₁、w₆为表示CF₂的数目的平均值,且各自独立地表示1~3。在式(4)所示的PFPE链中,w₁、w₆根据配置在链状结构的端部的重复单元的结构等来确定。

[0210] 式(4)中的(CF₂O)、(CF₂CF₂O)、(CF₂CF₂CF₂O)、(CF₂CF₂CF₂CF₂O)为重复单元。对式(4)中的重复单元的排列顺序没有特别限制。此外,对式(4)中的重复单元的种类的数目也没有特别限制。

[0211] 式(1)中的R²优选为选自下述式(4-1)~(4-4)所示的PFPE链中的任1种。

[0212] $-CF_2-(OCF_2CF_2)_h-(OCF_2)_i-OCF_2-(4-1)$

[0213] (在式(4-1)中,h和i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)

[0214] $-CF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2)_j-OCF_2CF_2-(4-2)$

[0215] (在式(4-2)中,j表示平均聚合度,表示1~15。)

[0216] $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_k-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ (4-3)

[0217] (在式(4-3)中,k表示平均聚合度,表示1~10。)

[0218] $-(\text{CF}_2)_{w7}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{w8}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{w9}-(\text{CF}_2)_{w10}-$ (4-4)

[0219] (在式(4-4)中,w8、w9表示平均聚合度,且各自独立地表示1~20。w7、w10为表示 CF_2 的数目的平均值,且各自独立地表示1~2。)

[0220] 如果 R^2 为选自式(4-1)~(4-4)所示的PFPE链中的任1种,则成为可获得具有良好的润滑性的润滑层的含氟醚化合物。此外,在 R^2 为选自式(4-1)~(4-4)所示的PFPE链中的任1种的情况下,PFPE链中的氧原子数(醚键(-O-)数)相对于碳原子数的比例适当。因此,成为具有适度的硬度的含氟醚化合物。因此,涂布在保护层上的含氟醚化合物在保护层上不易凝集,可以以充分的被覆率形成厚度更加薄的润滑层。此外,包含 R^2 为选自式(4-1)~(4-4)所示的PFPE链中的任1种的含氟醚化合物的润滑层更致密,可以更加抑制脱落,是优选的。

[0221] 在式(4-1)中,对作为重复单元的 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 和 (OCF_2) 的排列顺序没有特别限制。在式(4-1)中, $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 的数目h与 (OCF_2) 的数目i可以相同,也可以不同。式(4-1)所示的PFPE链可以为 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 的聚合物。此外,式(4-1)所示的PFPE链可以由 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 和 (OCF_2) 构成的无规共聚物、嵌段共聚物、交替共聚物中的任一者。

[0222] 在式(4-1)~(4-3)中,由于表示平均聚合度的h为1~20,i为0~20,j为1~15,k为1~10,因此成为可获得具有良好的润滑性的润滑层的含氟醚化合物。此外,在式(4-1)~(4-3)中,由于表示平均聚合度的h、i为20以下,j为15以下,k为10以下,因此含氟醚化合物的粘度不会变得过高,包含该含氟醚化合物的润滑剂易于涂布,是优选的。为了成为在保护层上易于润湿扩展,易于获得具有均匀的膜厚的润滑层的含氟醚化合物,表示平均聚合度的h、i、j、k优选为1~10,更优选为1.5~8,进一步优选为2~7。

[0223] 在式(4-4)中,对作为重复单元的 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 和 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 的排列顺序没有特别限制。在式(4-4)中,表示平均聚合度的 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 的数目w8与 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 的数目w9可以相同,也可以不同。式(4-4)可以包含由单体单元 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 和 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 构成的无规共聚物、嵌段共聚物、交替共聚物中的任一者。

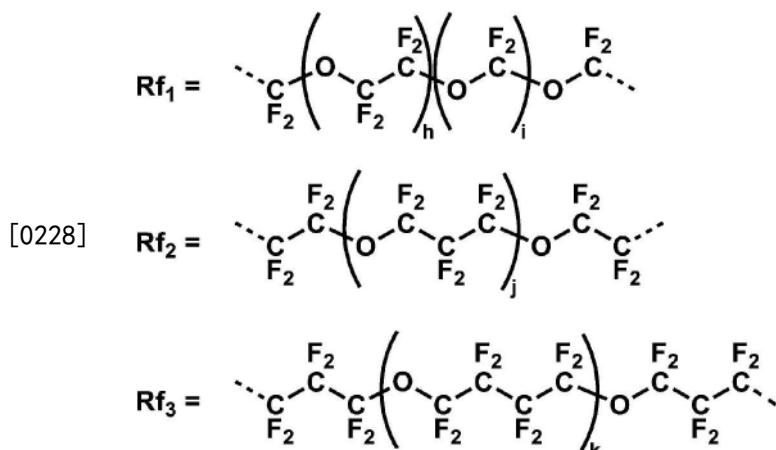
[0224] 在式(4-4)中,表示平均聚合度的w8和w9优选各自独立地为1~20,1~15,进一步优选为1~10。

[0225] 式(4-4)中的w7和w10为表示 CF_2 的数目的平均值,且各自独立地表示1~2。在式(4-4)所示的PFPE链中,w7和w10根据配置在链状结构的端部的重复单元的结构等来确定。

[0226] 式(1)所示的含氟醚化合物具体优选为下述式(AA)~(AS)、(BA)~(BH)、(CA)~(CK)所示的任一化合物。在式(1)所示的化合物为下述式(AA)~(AS)、(BA)~(BH)、(CA)~(CK)所示的任一化合物的情况下,原料易于获得,而且,可以形成即使厚度薄,耐腐蚀性也更加良好,可以抑制脱落的润滑层。

[0227] 在下述式(AA)~(AS)、(BA)~(BH)、(CA)~(CK)所示的化合物中,表示PFPE链的 Rf_1 、 Rf_2 、 Rf_3 各自为下述结构。即,在下述式(AA)~(AS)、(BA)~(BF)、(CA)、(CB)、(CE)所示的化合物中, Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在下述式(BG)、(CC)、(CF)~(CK)所示的化合物中, Rf_2 为上述式(4-2)所示的PFPE链。在下述式(BH)、(CD)所示的化合物中, Rf_3 为上述

式(4-3)所示的PFPE链。另外,式(AA)~(AS)、(BA)~(BH)、(CA)~(CK)中的表示PFPE链的 Rf_1 中的 h 和 i 、 Rf_2 中的 j 、 Rf_3 中的 k 由于为表示平均聚合度的值,因此不一定为整数。

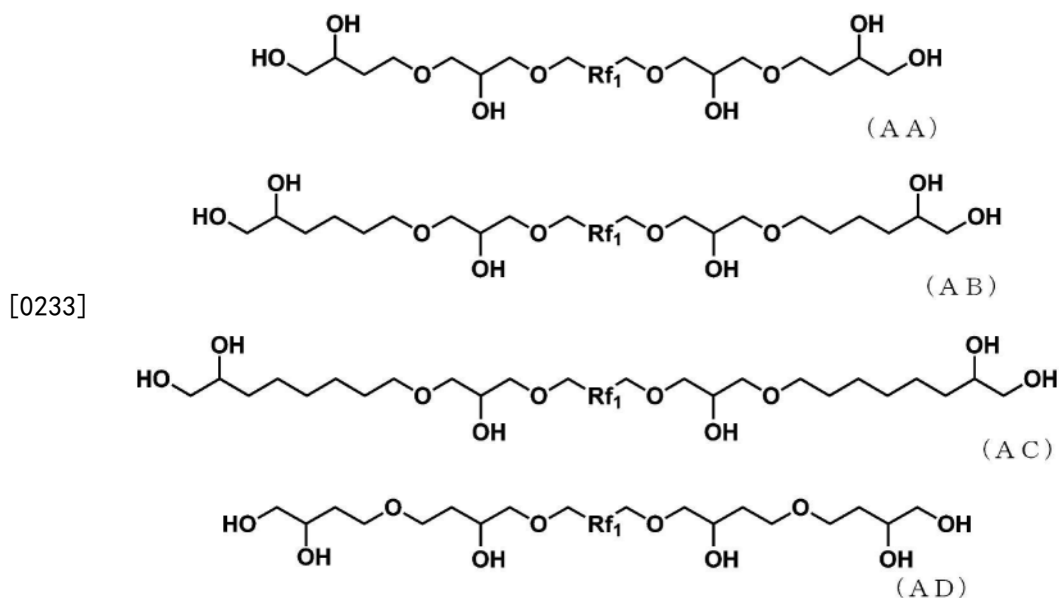


[0229] 下述式(AA)~(AS)所示的化合物的式(1)中的 R^1 和 R^3 为上述式(2-1)~(2-6)中的任一者所示的末端基。 R^2 为上述式(4-1)所示的PFPE链。

[0230] 下述式(BA)~(BE)所示的化合物的式(1)中的 R^1 和 R^3 中的一者为上述式(2-1)所示的末端基,另一者为上述式(3-1)和(3-2)中的任一者所示的末端基。 R^2 为上述式(4-1)所示的PFPE链。

[0231] 下述式(BF)所示的化合物的式(1)中的 R^1 和 R^3 中的一者为上述式(2-1)所示的末端基,另一者为式(3)所示的末端基。 R^2 为上述式(4-1)所示的PFPE链。式(3)所示的末端基不符合上述式(3-1)~(3-3)中的任一者。

[0232] 下述式(BG)、(BH)所示的化合物的式(1)中的 R^1 和 R^3 为上述式(2-1)所示的末端基。 R^2 为上述式(4-2)或(4-3)所示的PFPE链。

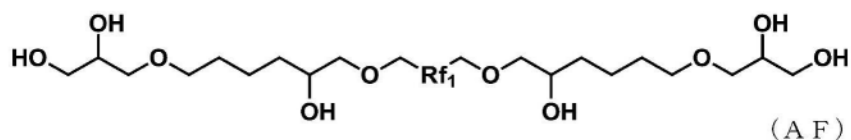
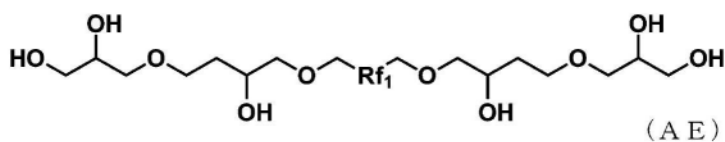


[0234] (在式(AA)中的 Rf_1 中, h 、 i 表示平均聚合度, h 表示1~20, i 表示0~20。)

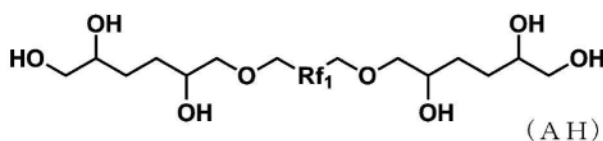
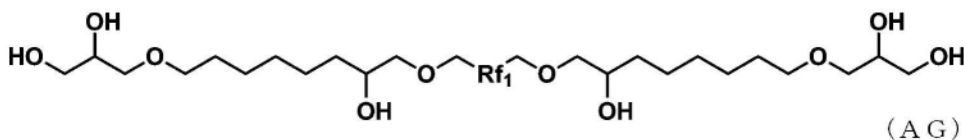
[0235] (在式(AB)中的 Rf_1 中, h 、 i 表示平均聚合度, h 表示1~20, i 表示0~20。)

[0236] (在式(AC)中的 Rf_1 中, h 、 i 表示平均聚合度, h 表示1~20, i 表示0~20。)

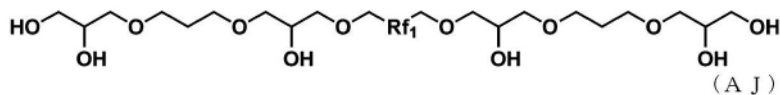
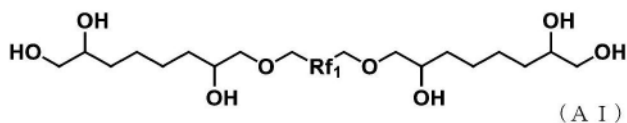
[0237] (在式(AD)中的 Rf_1 中, h 、 i 表示平均聚合度, h 表示1~20, i 表示0~20。)



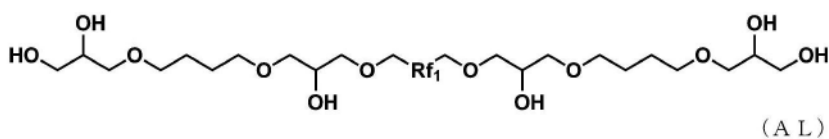
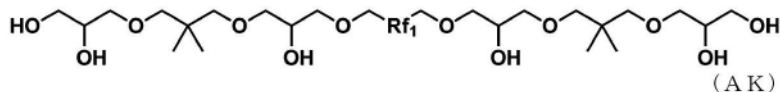
[0238]



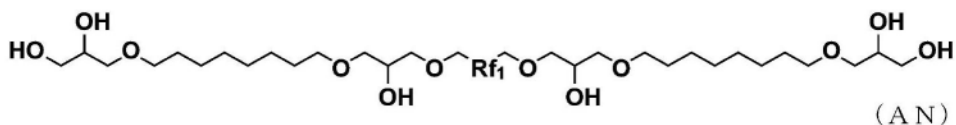
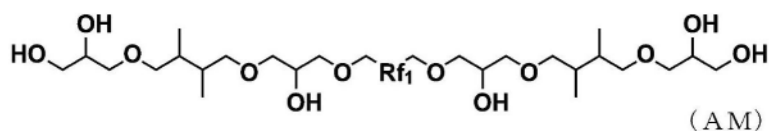
[0239] (在式(AE)中的 Rf_1 中,h、i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)(在式(AF)中的 Rf_1 中,h、i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)(在式(AG)中的 Rf_1 中,h、i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)(在式(AH)中的 Rf_1 中,h、i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)



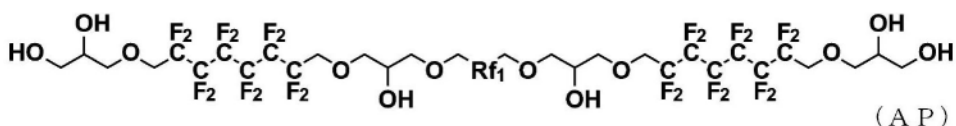
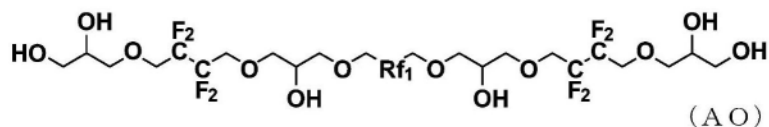
[0240]



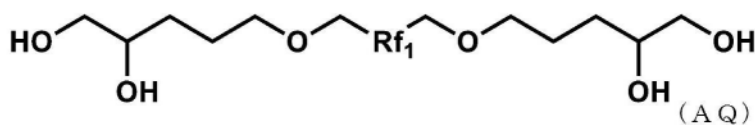
[0241] (在式(AI)中的 Rf_1 中,h、i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)(在式(AJ)中的 Rf_1 中,h、i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)(在式(AK)中的 Rf_1 中,h、i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)(在式(AL)中的 Rf_1 中,h、i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)



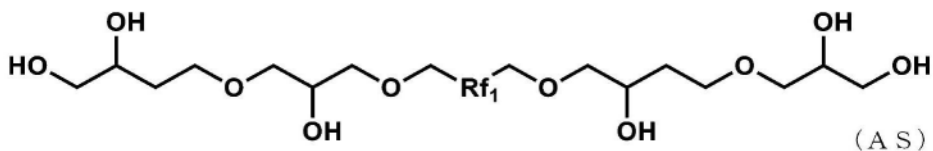
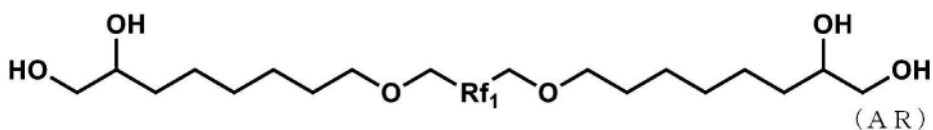
[0242]



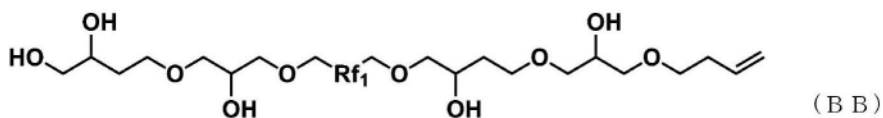
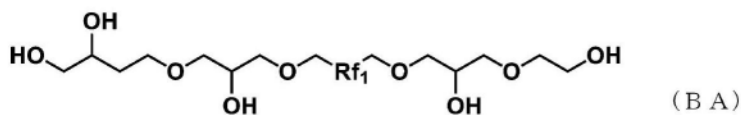
[0243] (在式(AM)中的 Rf_1 中,h、i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)(在式(AN)中的 Rf_1 中,h、i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)(在式(AO)中的 Rf_1 中,h、i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)(在式(AP)中的 Rf_1 中,h、i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)



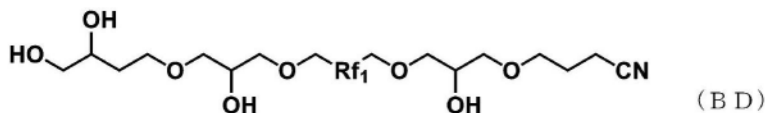
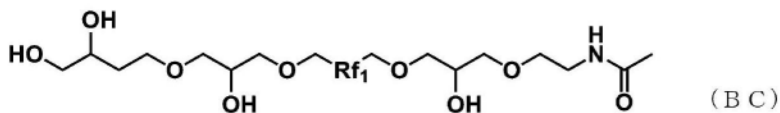
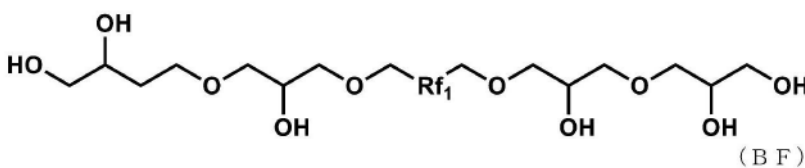
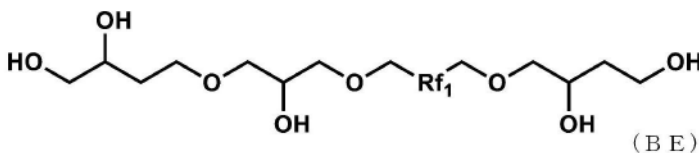
[0244]



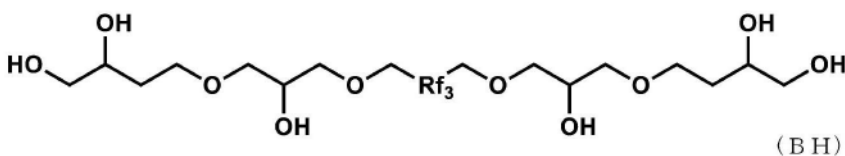
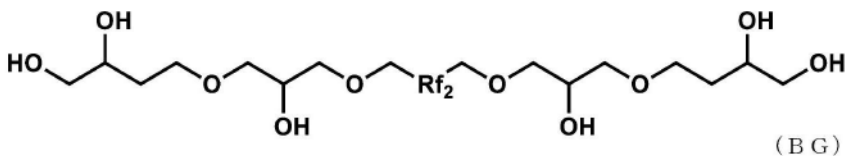
[0245] (在式(AQ)中的 Rf_1 中,h、i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)(在式(AR)中的 Rf_1 中,h、i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)(在式(AS)中的 Rf_1 中,h、i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)

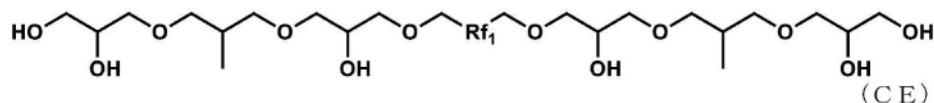
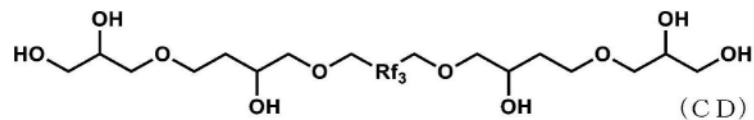
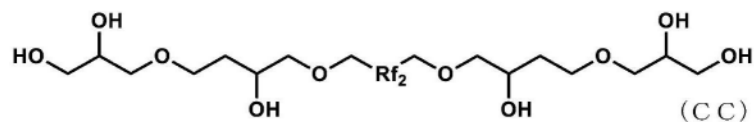
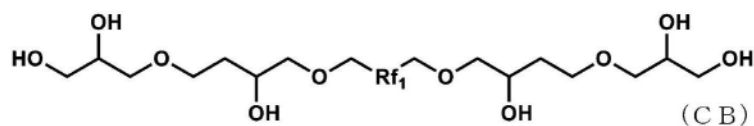
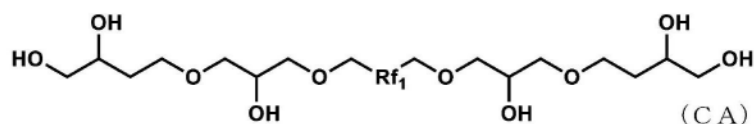


[0246]

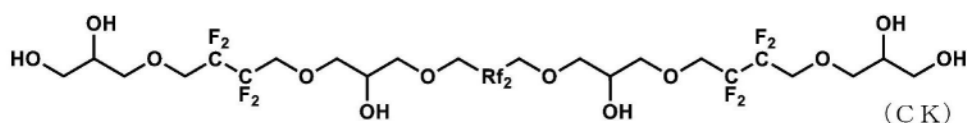
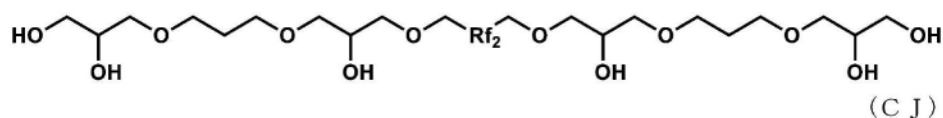
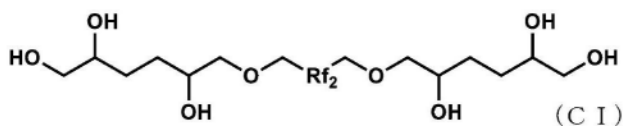
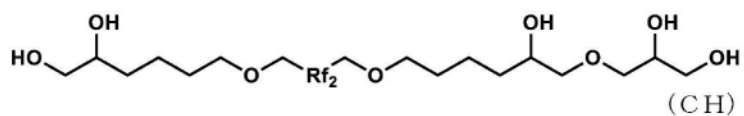
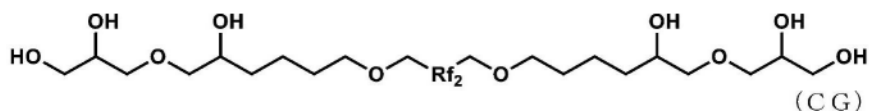
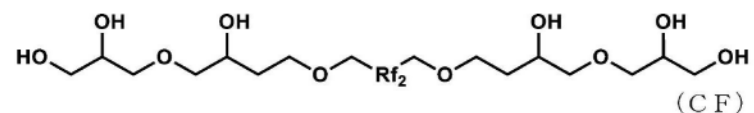
[0247] (在式(BA)中的 Rf_1 中,h,i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)[0248] (在式(BB)中的 Rf_1 中,h,i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)[0249] (在式(BC)中的 Rf_1 中,h,i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)[0250] (在式(BD)中的 Rf_1 中,h,i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)

[0251]

[0252] (在式(BE)中的 Rf_1 中,h,i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)[0253] (在式(BF)中的 Rf_1 中,h,i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)[0254] (在式(BG)中的 Rf_2 中,j表示平均聚合度,表示1~15。)[0255] (在式(BH)中的 Rf_3 中,k表示平均聚合度,表示1~10。)[0256] 下述式(CA)~(CK)所示的化合物的式(1)中的 R^1 和 R^3 为上述式(2-1)~(2-7)中的任一者所示的末端基。 R^2 为上述式(4-1)~(4-3)中的任一者所示的PFPE链。



[0257]



[0258] (在式(CA)中的 Rf_1 中,h,i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0。)(在式(CB)中的 Rf_1 中,h,i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0。)(在式(CC)中的 Rf_2 中,j表示平均聚合度,表示1~15。)

[0259] (在式(CD)中的 Rf_3 中,k表示平均聚合度,表示1~10。)

[0260] (在式(CE)中的 Rf_1 中,h,i表示平均聚合度,h表示1~20,i表示0~20。)(在式(CF)中的 Rf_2 中,j表示平均聚合度,表示1~15。)

[0261] (在式(CG)中的 Rf_2 中,j表示平均聚合度,表示1~15。)

[0262] (在式(CH)中的 Rf_2 中,j表示平均聚合度,表示1~15。)

[0263] (在式(CI)中的 Rf_2 中,j表示平均聚合度,表示1~15。)

[0264] (在式(CJ)中的 Rf_2 中, j 表示平均聚合度, 表示1~15。)

[0265] (在式(CK)中的 Rf_2 中, j 表示平均聚合度, 表示1~15。)

[0266] 本实施方式的含氟醚化合物的数均分子量(Mn)优选为500~10000的范围内, 特别优选为1000~5000的范围内。如果数均分子量为500以上, 则由包含本实施方式的含氟醚化合物的润滑剂形成的润滑层具有优异的耐热性。含氟醚化合物的数均分子量更优选为1000以上。此外, 如果数均分子量为10000以下, 则含氟醚化合物的粘度适当, 通过涂布包含该含氟醚化合物的润滑剂, 从而可以容易地形成膜厚薄的润滑层。为了成为在应用于润滑剂的情况下易于操作的粘度, 含氟醚化合物的数均分子量优选为5000以下。

[0267] 含氟醚化合物的数均分子量(Mn)为通过采用ブルカー・バイオスピン公司制AVANCEIII400的 1H -NMR和 ^{19}F -NMR而测得的值。具体而言, 由通过 ^{19}F -NMR而测得的积分值算出PFPE链的重复单元数, 求出数均分子量。在NMR(核磁共振)的测定中, 将试样向六氟苯/ d -丙酮(4/1v/v)溶剂进行稀释而测定。 ^{19}F -NMR化学位移的基准是将六氟苯的峰设为-164.7ppm, 1H -NMR化学位移的基准是将丙酮的峰设为2.2ppm。

[0268] 本实施方式的含氟醚化合物优选通过适当的方法进行分子量分级, 从而使分子量分散度(重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn)比)为1.3以下。在本实施方式中, 作为进行分子量分级的方法, 没有特别限制, 可以使用例如, 采用硅胶柱色谱法、凝胶渗透色谱(GPC)法等分子量分级、采用超临界提取法的分子量分级等。

[0269] “制造方法”

[0270] 本实施方式的含氟醚化合物的制造方法没有特别限定, 可以使用以往公知的制造方法而制造。本实施方式的含氟醚化合物例如可以使用以下所示的制造方法而制造。

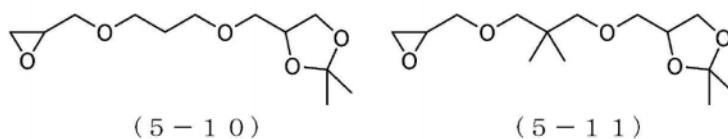
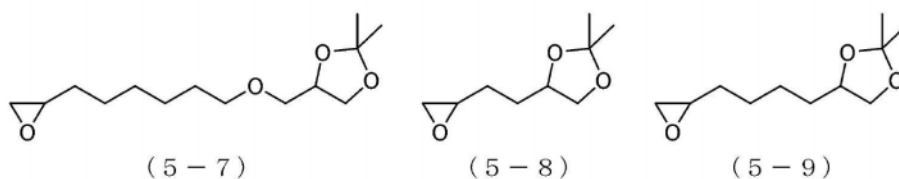
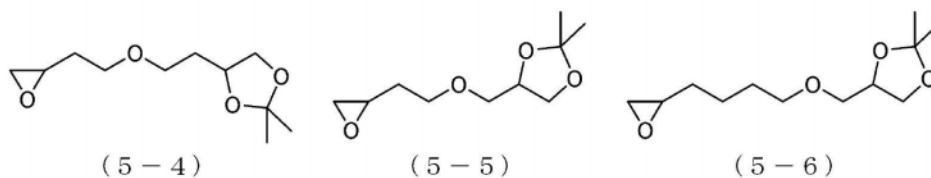
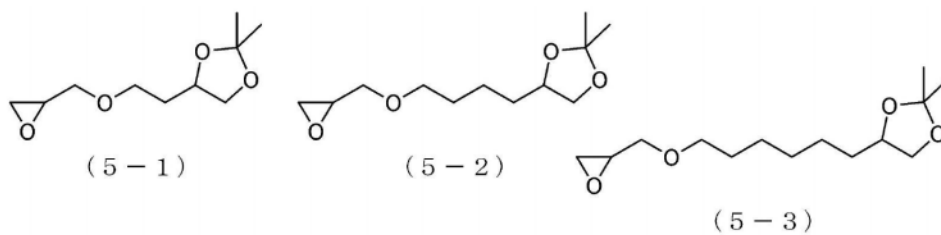
[0271] (R^1 与 R^3 相同的情况)

[0272] 在式(1)中, 为了制造 R^1 与 R^3 相同的化合物, 首先, 准备在与式(1)中的 R^2 对应的全氟聚醚链的两末端分别配置了羟基甲基($-CH_2OH$)的氟系化合物。

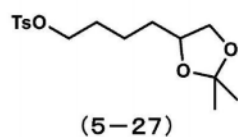
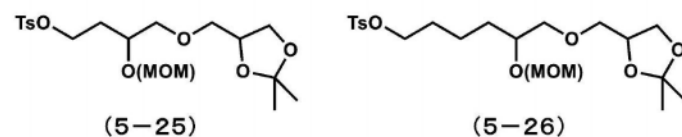
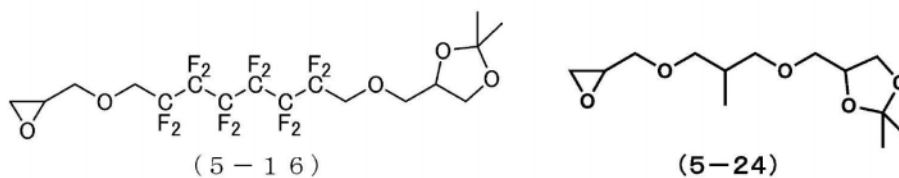
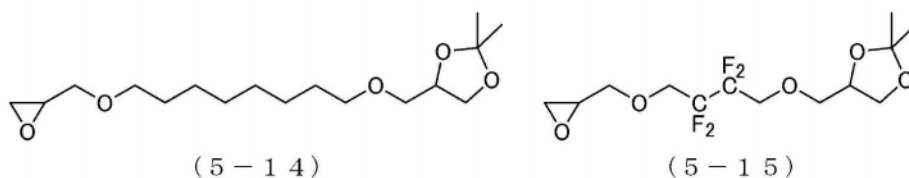
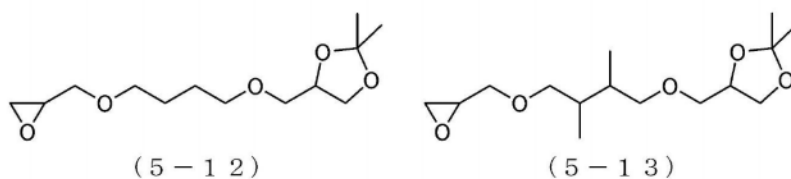
[0273] 接着, 使配置在氟系化合物的两个末端的羟基甲基的羟基、与具有成为式(1)中的 R^1 的基团(=成为 R^3 的基团)的环氧化合物的环氧基反应。由此, 获得在与 R^2 对应的全氟聚醚链的两个末端具有与 R^1 对应的基团(=与 R^3 对应的基团)的化合物。

[0274] 作为具有成为式(1)中的 R^1 的基团(=成为 R^3 的基团)的环氧化合物, 可以使用例如, 下述式(5-1)~(5-16)和下述式(5-24)所示的化合物等。

[0275] 在上述反应中, 代替环氧化合物, 可以使用具有成为式(1)中的 R^1 的基团(=成为 R^3 的基团)和离去基团的化合物(以下, 有时简称为“具有离去基团的化合物”)。作为具有离去基团的化合物, 可以使用下述式(5-25)~(5-27)所示的化合物等。式(5-25)、(5-26)中的MOM表示甲氧基甲基。式(5-25)~(5-27)中的Ts表示甲苯磺酰基。



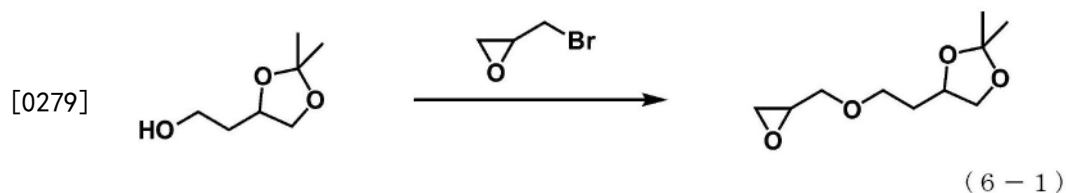
[0276]



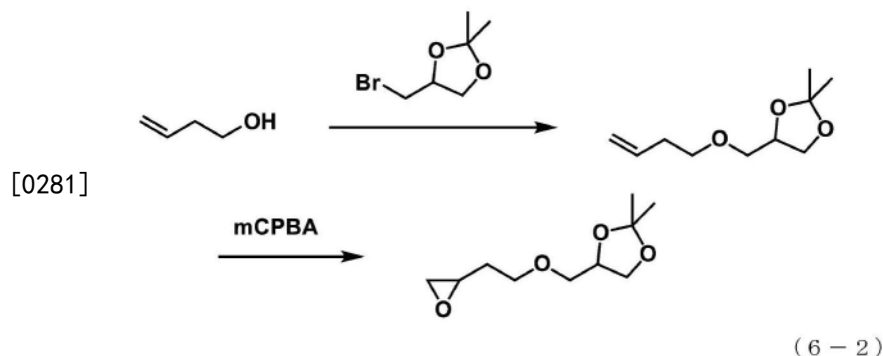
[0277] 在使氟系化合物与环氧化合物(或具有离去基团的化合物)反应的情况下,可以将环氧化合物(或具有离去基团的化合物)所具有的羟基使用适当的保护基进行保护后,与氟

系化合物反应。

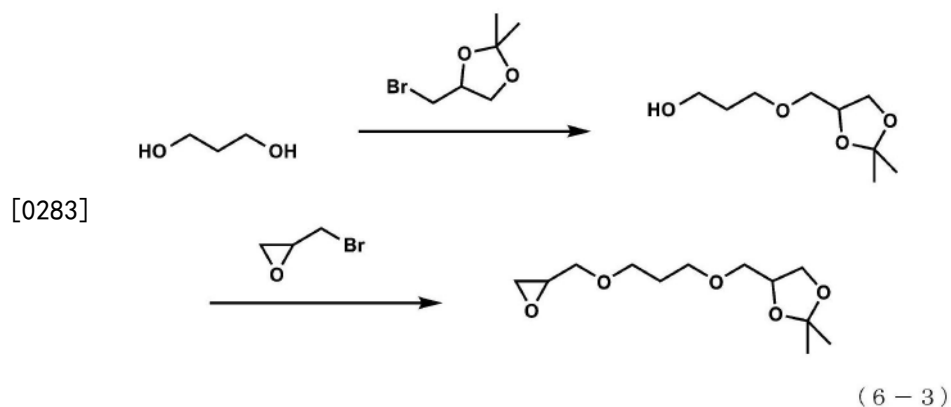
[0278] 环氧化合物(例如,式(5-1)所示的环氧化合物)例如可以使用如下述式(6-1)所示那样,使可以被适当保护的醇化合物、与具有环氧基的卤素化合物反应的方法而制造。



[0280] 环氧化合物(例如,式(5-5)所示的环氧化合物)例如可以使用如下述式(6-2)所示那样,在使具有乙烯基的醇化合物、与具有可以被适当保护的醇的卤素化合物进行反应后,使间氯过苯甲酸(mCPBA)作用而将所得的化合物氧化的方法来制造。



[0282] 环氧化合物(例如,式(5-10)所示的环氧化合物)例如可以使用如下述式(6-3)所示那样,使具有可以被适当保护的醇的卤素化合物、与具有环氧基的卤素化合物对二醇化合物依次反应的方法来制造。



[0284] 环氧化合物(或具有离去基团的化合物)可以购入市售品而使用。

[0285] 通过进行以上工序,从而获得在式(1)中 R^1 与 R^3 相同的化合物。

[0286] 在式(1)中,为了制造 R^1 与 R^3 相同的化合物,可以使用以下方法。

[0287] 首先,准备在与式(1)中的 R^2 对应的全氟聚醚链的两末端分别配置了羟基甲基($-CH_2OH$)的氟系化合物。使配置在氟系化合物的两个末端的羟基甲基的羟基、与在末端具有乙烯基的卤素化合物反应。由此,获得在包含全氟聚醚链的链状结构的两末端具有乙烯基的化合物。

[0288] 接着,通过将所得的化合物的两末端的乙烯基氧化,从而获得在包含全氟聚醚链的链状结构的两末端具有环氧基的化合物。通过进行两末端的环氧基的开环反应,从而转

变为1,2-二醇。通过进行以上工序,从而获得在式(1)中 R^1 与 R^3 相同的化合物。

[0289] (R^1 与 R^3 不同的情况)

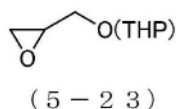
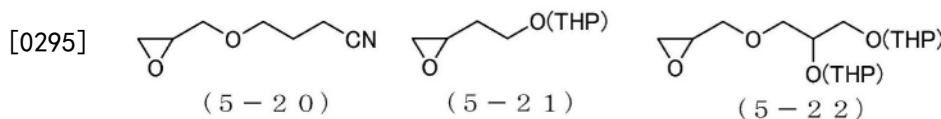
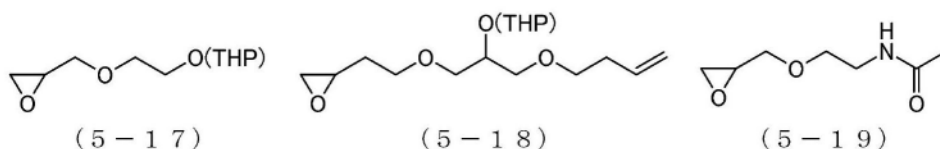
[0290] 在式(1)中,为了制造 R^1 与 R^3 不同的化合物,首先,准备在与式(1)中的 R^2 对应的全氟聚醚链的两末端分别配置了羟基甲基(-CH₂OH)的氟系化合物。

[0291] 接着,使配置在氟系化合物的一个末端的羟基甲基的羟基、与具有成为式(1)中的 R^1 的基团的环氧化合物的环氧基反应。由此,获得在与 R^2 对应的全氟聚醚链的一个末端具有与 R^1 对应的基团的中间体化合物1(第一反应)。

[0292] 接下来,使上述中间体化合物1、与具有成为式(1)中的 R^3 的基团的环氧化合物反应(第二反应)。

[0293] 在第一反应和/或第二反应中,代替环氧化合物,可以使用具有离去基团的化合物。

[0294] 在 R^1 与 R^3 不同,一者为式(2)所示的末端基,并且另一者为不符合式(2)的末端基的情况下,作为与不符合式(2)的末端基对应的环氧化合物,可以使用例如,下述式(5-17)~(5-23)所示的环氧化合物。在式(5-17)、(5-18)、(5-21)~(5-23)中,THP表示四氢吡喃基。



[0296] 通过进行以上工序,从而获得在式(1)中 R^1 与 R^3 不同的化合物。

[0297] [磁记录介质用润滑剂]

[0298] 本实施方式的磁记录介质用润滑剂包含上述式(1)所示的含氟醚化合物。

[0299] 只要为不损害由包含上述式(1)所示的含氟醚化合物带来的特性的范围内,本实施方式的润滑剂就可以根据需要混合使用作为润滑剂的材料而被使用的公知的材料。

[0300] 作为公知的材料的具体例,可举出例如,FOMBLIN(注册商标)ZDIAC、FOMBLIN ZDEAL、FOMBLIN AM-2001(以上Solvay Solexis公司制)、Moresco A20H(Moresco公司制)等。与本实施方式的润滑剂混合使用的公知的材料优选数均分子量为1000~10000。

[0301] 在本实施方式的润滑剂包含除上述式(1)所示的含氟醚化合物以外的材料的情况下,本实施方式的润滑剂中的上述式(1)所示的含氟醚化合物的含量优选为70质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上。

[0302] 本实施方式的润滑剂由于包含上述式(1)所示的含氟醚化合物,因此可以形成具有优异的耐腐蚀性,并且可以抑制脱落的润滑层。

[0303] [磁记录介质]

[0304] 本实施方式的磁记录介质在基板上至少依次设置了磁性层、保护层、和润滑层。

[0305] 对于本实施方式的磁记录介质,可以在基板与磁性层之间根据需要设置1层或2层以上基底层。此外,也可以在基底层与基板之间设置附着层和软磁性层中的至少一者。

[0306] 图1为显示本发明的磁记录介质的一实施方式的概略截面图。

[0307] 本实施方式的磁记录介质10形成在基板11上依次设置了附着层12、软磁性层13、第1基底层14、第2基底层15、磁性层16、保护层17、和润滑层18的结构。

[0308] “基板”

[0309] 作为基板11,可以使用例如,在由Al或Al合金等金属或合金材料形成的基体上形成了由NiP或NiP合金形成的膜的非磁性基板等。

[0310] 此外,作为基板11,可以使用由玻璃、陶瓷、硅、碳化硅、碳、树脂等非金属材料形成的非磁性基板,也可以使用在由这些非金属材料形成的基体上形成了NiP或NiP合金的膜的非磁性基板。

[0311] “附着层”

[0312] 附着层12防止在将基板11、与被设置在附着层12上的软磁性层13相接地配置了的情况下发生的基板11的腐蚀的进行。

[0313] 附着层12的材料可以从例如Cr、Cr合金、Ti、Ti合金、CrTi、NiAl、AlRu合金等适当选择。附着层12例如可以通过溅射法而形成。

[0314] “软磁性层”

[0315] 软磁性层13优选具有依次叠层了第1软磁性膜、包含Ru膜的中间层、和第2软磁性膜的结构。即,软磁性层13优选具有通过在2层软磁性膜之间夹入包含Ru膜的中间层,从而中间层的上下的软磁性膜进行了反铁耦合(AFC)结合的结构。

[0316] 作为第1软磁性膜和第2软磁性膜的材料,可举出CoZrTa合金、CoFe合金等。

[0317] 优选在第1软磁性膜和第2软磁性膜所使用的CoFe合金中,添加Zr、Ta、Nb中的任一者。由此,促进第1软磁性膜和第2软磁性膜的非晶质化。其结果,能够使第1基底层(籽晶层)的取向性提高,并且能够减少磁头的上浮量。

[0318] 软磁性层13例如可以通过溅射法而形成。

[0319] “第1基底层”

[0320] 第1基底层14为控制被设置在其上的第2基底层15和磁性层16的取向和结晶尺寸的层。

[0321] 作为第1基底层14,可举出例如,由Cr层、Ta层、Ru层、或CrMo合金层、CoW合金层、CrW合金层、CrV合金层、CrTi合金层等构成的层。

[0322] 第1基底层14例如可以通过溅射法而形成。

[0323] “第2基底层”

[0324] 第2基底层15为以磁性层16的取向变得良好的方式进行控制的层。第2基底层15优选为由Ru或Ru合金形成的层。

[0325] 第2基底层15可以为由1层构成的层,也可以由多层构成。在第2基底层15由多层构成的情况下,可以全部层由相同材料构成,也可以至少一层由不同的材料构成。

[0326] 第2基底层15例如可以通过溅射法而形成。

[0327] “磁性层”

[0328] 磁性层16由易磁化轴相对于基板面而朝向垂直或水平方向的磁性膜制成。磁性层

16为包含Co和Pt的层。为了改善SNR特性,磁性层16可以为包含氧化物、Cr、B、Cu、Ta、Zr等的层。

[0329] 作为磁性层16所含有的氧化物,可举出 SiO_2 、 SiO 、 Cr_2O_3 、 CoO 、 Ta_2O_3 、 TiO_2 等。

[0330] 磁性层16可以由1层构成,也可以由组成不同的材料形成的多个磁性层构成。

[0331] 例如,在磁性层16由从下方起依次被叠层了的第1磁性层、第2磁性层和第3磁性层这3层构成的情况下,第1磁性层优选为由包含Co、Cr、Pt,进一步包含氧化物的材料形成的粒状结构。作为第1磁性层所含有的氧化物,优选使用例如,Cr、Si、Ta、Al、Ti、Mg、Co等的氧化物。其中,可以特别适合使用 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 等。此外,第1磁性层优选由添加了2种以上氧化物的复合氧化物形成。其中,可以特别适合使用 Cr_2O_3 - SiO_2 、 Cr_2O_3 - TiO_2 、 SiO_2 - TiO_2 等。第1磁性层除了Co、Cr、Pt、氧化物以外,还可以包含选自B、Ta、Mo、Cu、Nd、W、Nb、Sm、Tb、Ru、Re中的1种以上元素。

[0332] 在第2磁性层中,可以使用与第1磁性层同样的材料。第2磁性层优选为粒状结构。

[0333] 第3磁性层优选为由包含Co、Cr、Pt,且不包含氧化物的材料形成的非粒状结构。第3磁性层除了Co、Cr、Pt以外,还可以包含选自B、Ta、Mo、Cu、Nd、W、Nb、Sm、Tb、Ru、Re、Mn中的1种以上元素。

[0334] 在磁性层16由多个磁性层形成的情况下,优选在相邻的磁性层之间设置非磁性层。在磁性层16由第1磁性层、第2磁性层和第3磁性层这3层构成的情况下,优选在第1磁性层与第2磁性层之间、和第2磁性层与第3磁性层之间设置非磁性层。

[0335] 被设置在磁性层16的相邻的磁性层间的非磁性层可以适合使用例如,Ru、Ru合金、CoCr合金、CoCrX1合金(X1表示选自Pt、Ta、Zr、Re、Ru、Cu、Nb、Ni、Mn、Ge、Si、O、N、W、Mo、Ti、V、B中的1种或2种以上元素。)等。

[0336] 优选在被设置在磁性层16的相邻的磁性层间的非磁性层中,使用包含氧化物、金属氮化物、或金属碳化物的合金材料。具体而言,作为氧化物,可以使用例如, SiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MgO 、 Y_2O_3 、 TiO_2 等。作为金属氮化物,可以使用例如, AlN 、 Si_3N_4 、 TaN 、 CrN 等。作为金属碳化物,可以使用例如, TaC 、 BC 、 SiC 等。

[0337] 非磁性层例如可以通过溅射法而形成。

[0338] 为了实现更高的记录密度,磁性层16优选为易磁化轴相对于基板面而朝向了垂直方向的垂直磁记录的磁性层。磁性层16可以为面内磁记录的磁性层。

[0339] 磁性层16可以通过蒸镀法、离子束溅射法、磁控溅射法等以往公知的任何方法而形成。磁性层16通常通过溅射法而形成。

[0340] “保护层”

[0341] 保护层17保护磁性层16。保护层17可以由1层构成,也可以由多层构成。作为保护层17,可以优选使用碳系保护层,特别优选为无定形碳保护层。如果保护层17为碳系保护层,则与润滑层18中的含氟醚化合物所包含的极性基(特别是羟基)的相互作用更加提高,因此是优选的。

[0342] 碳系保护层与润滑层18的附着力能够通过使碳系保护层为氢化碳和/或氮化碳,调节碳系保护层中的氢含量和/或氮含量来控制。碳系保护层中的氢含量在通过氢前向散射法(HFS)进行测定时优选为3原子%~20原子%。此外,碳系保护层中的氮含量在通过X射线光电谱分析法(XPS)进行测定时优选为4原子%~15原子%。

[0343] 碳系保护层所包含的氢和/或氮不需要被均匀地包含在碳系保护层整体。碳系保护层例如适合为使保护层17的润滑层18侧含有氮、使保护层17的磁性层16侧含有氢的组成倾斜层。在该情况下,磁性层16和润滑层18、与碳系保护层的附着力更加提高。

[0344] 保护层17的膜厚优选为1nm~7nm。如果保护层17的膜厚为1nm以上,则能够充分获得作为保护层17的性能。如果保护层17的膜厚为7nm以下,则从保护层17的薄膜化的观点考虑是优选的。

[0345] 作为保护层17的成膜方法,可以使用:使用包含碳的靶材的溅射法、使用乙烯、甲苯等烃原料的CVD(化学蒸镀法)法、IBD(离子束蒸镀)法等。

[0346] 在形成碳系保护层作为保护层17的情况下,例如,可以通过DC磁控溅射法而成膜。特别是,在形成碳系保护层作为保护层17的情况下,优选通过等离子体CVD法而成膜无定形碳保护层。通过等离子体CVD法而成膜了的无定形碳保护层的表面均匀,粗糙度小。

[0347] “润滑层”

[0348] 润滑层18防止磁记录介质10的污染。此外,润滑层18使在磁记录介质10上滑动的磁记录再生装置的磁头的摩擦力减少,使磁记录介质10的耐久性提高。

[0349] 如图1所示那样,润滑层18在保护层17上相接地形成。润滑层18是通过在保护层17上涂布上述实施方式的磁记录介质用润滑剂而形成的。因此,润滑层18包含上述含氟醚化合物。

[0350] 在被配置在润滑层18下的保护层17为碳系保护层的情况下,润滑层18特别是与保护层17以高的结合力结合。其结果,易于获得即使润滑层18的厚度薄,也以高的被覆率被覆了保护层17的表面的磁记录介质10,可以有效地防止磁记录介质10的表面的污染。

[0351] 润滑层18的平均膜厚优选为 $0.5\text{nm}(5\text{Å}) \sim 2.0\text{nm}(20\text{Å})$, 更优选为 $0.5\text{nm}(5\text{Å}) \sim 1.2\text{nm}(12\text{Å})$ 。如果润滑层18的平均膜厚为0.5nm以上,则润滑层18不成为岛状或网状而以均匀的膜厚形成。因此,可以通过润滑层18而以高的被覆率被覆保护层17的表面。此外,通过使润滑层18的平均膜厚为2.0nm以下,从而可以将润滑层18充分地薄膜化,可以使磁头的上浮量充分小。

[0352] “润滑层的形成方法”

[0353] 作为形成润滑层18的方法,可举出例如,准备在基板11上形成了直到保护层17为止的各层的制造中途的磁记录介质,在保护层17上涂布润滑层形成用溶液,使其干燥的方法。

[0354] 润滑层形成用溶液通过使上述实施方式的磁记录介质用润滑剂根据需要分散溶解于溶剂,成为适于涂布方法的粘度和浓度而获得。

[0355] 作为润滑层形成用溶液所使用的溶剂,可举出例如,バートレル(注册商标)XF(商品名,三井デュポンフロロケミカル公司制)、アサヒクリン(注册商标)AE-3000(商品名,AGC公司制)等氟系溶剂等。

[0356] 润滑层形成用溶液的涂布方法没有特别限定,可举出例如,旋转涂布法、喷雾法、纸涂布法、浸渍法等。

[0357] 在使用浸渍法的情况下,可以使用例如,以下所示的方法。首先,在加入到浸渍涂布装置的浸渍槽中的润滑层形成用溶液中,浸渍形成了直到保护层17为止的各层的基板

11。接着,从浸渍槽以规定的速度提拉基板11。由此,将润滑层形成用溶液涂布在基板11的保护层17上的表面。

[0358] 通过使用浸渍法,从而可以将润滑层形成用溶液均匀地涂布在保护层17的表面,可以在保护层17上以均匀的膜厚形成润滑层18。

[0359] 在本实施方式中,优选对形成了润滑层18的基板11实施热处理。通过实施热处理,从而润滑层18与保护层17的密合性提高,润滑层18与保护层17的附着力提高。

[0360] 热处理温度优选为100℃~180℃,更优选为100℃~160℃。如果热处理温度为100℃以上,则充分获得使润滑层18与保护层17的密合性提高的效果。此外,通过使热处理温度为180℃以下,从而可以防止由热处理引起的润滑层18的热分解。热处理时间可以根据热处理温度来适当调整,优选为10分钟~120分钟。

[0361] 在本实施方式中,为了使润滑层18对保护层17的附着力更加提高,可以对热处理前或热处理后的润滑层18进行照射紫外线(UV)的处理。

[0362] 本实施方式的磁记录介质10在基板11上至少依次设置了磁性层16、保护层17、和润滑层18。对于本实施方式的磁记录介质10,在保护层17上相接地形成有包含上述含氟醚化合物的润滑层18。该润滑层18即使膜薄,耐腐蚀性也良好,可以抑制脱落。因此,本实施方式的磁记录介质10的可靠性、特别是耐腐蚀性和脱落抑制、和耐久性优异。因此,本实施方式的磁记录介质10可以有助于减少磁间距,可以使磁头上浮量低(例如,10nm以下),即使在伴随用途的多样化的严酷的环境下,也可以长期稳定地运作。因此,本实施方式的磁记录介质10特别是作为LUL(加载卸载,Load Unload)方式的磁盘装置所搭载的磁盘是适合的。

[0363] 实施例

[0364] 以下,通过实施例和比较例进一步具体地说明本发明。另外,本发明不仅仅限定于以下实施例。

[0365] [实施例1]

[0366] 通过以下所示的方法,获得了上述式(AA)所示的化合物。

[0367] 在氮气气氛下在100mL茄型烧瓶中加入 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_h(\text{CF}_2\text{O})_i\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中的表示平均聚合度的h为4.5,表示平均聚合度的i为4.5。)所示的化合物(数均分子量1000,分子量分布1.1)5g、上述式(5-1)所示的化合物2.70g、和叔丁醇5mL,在室温下搅拌直到变得均匀,制成了混合物。在该混合物中加入叔丁醇钾0.30g,在70℃下搅拌16小时使其反应了。

[0368] 式(5-1)所示的化合物通过在将1,2,4-丁三醇的1,2-二醇部位利用丙酮进行保护后,使4位的羟基与表溴醇反应而合成。

[0369] 将反应后获得的反应液恢复到室温,加入10%氯化氢/甲醇溶液(氯化氢-甲醇试剂(5-10%)东京化成工业株式会社制)10g,在室温下搅拌了4小时。然后,将反应液一点点地转移到加入了饱和碳酸氢钠水25mL的分液漏斗中,用乙酸乙酯50mL提取2次。将有机层以食盐水25mL、饱和碳酸氢钠水25mL、食盐水25mL的顺序进行洗涤,通过无水硫酸钠进行了脱水。在将干燥剂过滤分离后,将滤液浓缩,将残渣利用硅胶柱色谱进行精制,获得了化合物(AA)(式(AA)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)3.71g。

[0370] 进行所得的化合物(AA)的 ^1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0371] ^1H -NMR (丙酮- D_6) : δ [ppm] = 1.65-1.85 (4H) , 3.40-3.85 (26H) , 3.85-4.10 (4H)

[0372] ^{19}F -NMR (丙酮- D_6) : δ [ppm] = -55.5 ~ -51.5 (9F) , -78.5 (2F) , -80.5 (2F) , -91.0 ~ -88.5 (18F)

[0373] [实施例2]

[0374] 通过以下所示的方法,获得了上述式(AB)所示的化合物。

[0375] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-2)所示的化合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物(AB)(式(AB)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)3.85g。

[0376] 式(5-2)所示的化合物通过在将1,2,6-己三醇的1,2-二醇部位利用丙酮进行保护后,使6位的羟基与表溴醇反应而合成。

[0377] 进行所得的化合物(AB)的 ^1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0378] ^1H -NMR (丙酮- D_6) : δ [ppm] = 1.65-1.85 (12H) , 3.40-3.85 (26H) , 3.85-4.10 (4H)

[0379] ^{19}F -NMR (丙酮- D_6) : δ [ppm] = -55.5 ~ -51.5 (9F) , -78.5 (2F) , -80.5 (2F) , -91.0 ~ -88.5 (18F)

[0380] [实施例3]

[0381] 通过以下所示的方法,获得了上述式(AC)所示的化合物。

[0382] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-3)所示的化合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物(AC)(式(AC)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)3.85g。

[0383] 式(5-3)所示的化合物通过在将1,2,8-辛三醇的1,2-二醇部位利用丙酮进行保护后,使8位的羟基与表溴醇反应而合成。

[0384] 进行所得的化合物(AC)的 ^1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0385] ^1H -NMR (丙酮- D_6) : δ [ppm] = 1.65-1.85 (20H) , 3.40-3.85 (26H) , 3.85-4.10 (4H)

[0386] ^{19}F -NMR (丙酮- D_6) : δ [ppm] = -55.5 ~ -51.5 (9F) , -78.5 (2F) , -80.5 (2F) , -91.0 ~ -88.5 (18F)

[0387] [实施例4]

[0388] 通过以下所示的方法,获得了上述式(AD)所示的化合物。

[0389] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-4)所示的化合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物(AD)(式(AD)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)3.91g。

[0390] 式(5-4)所示的化合物通过以下所示的方法而合成了。通过在将1,2,4-丁三醇的1,2-二醇部位使用丙酮进行保护后,将4位的羟基溴化,使其与3-丁烯-1-醇反应而获得了化合物。将所得的化合物的乙烯基使用间氯过苯甲酸(mCPBA)进行氧化而合成了。

[0391] 进行所得的化合物(AD)的 ^1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0392] ^1H -NMR (丙酮- D_6) : δ [ppm] = 1.65-1.85 (8H) , 3.40-3.85 (26H) , 3.85-4.10 (4H)

[0393] ^{19}F -NMR (丙酮- D_6) : δ [ppm] = -55.5 ~ -51.5 (9F) , -78.5 (2F) , -80.5 (2F) , -91.0 ~ -88.5 (18F)

[0394] [实施例5]

[0395] 通过以下所示的方法,获得了上述式(AE)所示的化合物。

[0396] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-5)所示的化合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物(AE)(式(AE)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)3.26g。

[0397] 式(5-5)所示的化合物通过使将丙酮缩甘油(Solketal)(2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-甲醇)的羟基溴化而得的化合物、与3-丁烯-1-醇反应,将所得的化合物的乙烯基使用间氯过苯甲酸(mCPBA)进行氧化而合成。

[0398] 进行所得的化合物(AE)的 1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0399] 1H -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm]=1.65-1.85(4H),3.40-3.85(26H),3.85-4.10(4H)

[0400] ^{19}F -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm]=-55.5~-51.5(9F),-78.5(2F),-80.5(2F),-91.0~-88.5(18F)

[0401] [实施例6]

[0402] 通过以下所示的方法,获得了上述式(AF)所示的化合物。

[0403] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-6)所示的化合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物(AF)(式(AF)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)3.43g。

[0404] 式(5-6)所示的化合物通过使将丙酮缩甘油的羟基溴化而得的化合物、与5-己烯-1-醇反应,将所得的化合物的乙烯基使用间氯过苯甲酸(mCPBA)进行氧化而合成。

[0405] 进行所得的化合物(AF)的 1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0406] 1H -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm]=1.65-1.85(12H),3.40-3.85(26H),3.85-4.10(4H)

[0407] ^{19}F -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm]=-55.5~-51.5(9F),-78.5(2F),-80.5(2F),-91.0~-88.5(18F)

[0408] [实施例7]

[0409] 通过以下所示的方法,获得了上述式(AG)所示的化合物。

[0410] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-7)所示的化合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物(AG)(式(AG)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)3.56g。

[0411] 式(5-7)所示的化合物通过使将丙酮缩甘油的羟基溴化而得的化合物、与7-辛烯-1-醇反应,将所得的化合物的乙烯基使用间氯过苯甲酸(mCPBA)进行氧化而合成。

[0412] 进行所得的化合物(AG)的 1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0413] 1H -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm]=1.65-1.85(20H),3.40-3.85(26H),3.85-4.10(4H)

[0414] ^{19}F -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm]=-55.5~-51.5(9F),-78.5(2F),-80.5(2F),-91.0~-88.5(18F)

[0415] [实施例8]

[0416] 通过以下所示的方法,获得了上述式(AH)所示的化合物。

[0417] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-8)所示的化合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物(AH)(式(AH)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)3.40g。

[0418] 式(5-8)所示的化合物通过以下所示的方法而合成。通过将1,2-环氧基-5-己烯的环氧基使用稀硫酸进行了开环。将通过开环而产生的1,2-二醇部位使用丙酮进行保护,将

所得的化合物的乙烯基使用间氯过苯甲酸 (mCPBA) 进行氧化而合成。

[0419] 进行所得的化合物 (AH) 的¹H-NMR和¹⁹F-NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0420] ¹H-NMR (丙酮-D₆) : δ [ppm] = 1.65-1.85 (8H) , 3.40-3.85 (18H) , 3.85-4.10 (4H)

[0421] ¹⁹F-NMR (丙酮-D₆) : δ [ppm] = -55.5 ~ -51.5 (9F) , -78.5 (2F) , -80.5 (2F) , -91.0 ~ -88.5 (18F)

[0422] [实施例9]

[0423] 通过以下所示的方法,获得了上述式 (AI) 所示的化合物。

[0424] 代替式 (5-1) 所示的化合物,而使用了式 (5-9) 所示的化合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物 (AI) (式 (AI) 中的Rf₁为上述式 (4-1) 所示的PFPE链。在Rf₁中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。) 3.45g。

[0425] 式 (5-9) 所示的化合物通过以下所示的方法而合成。通过将1,7-辛二烯的一个乙烯基使用间氯过苯甲酸 (mCPBA) 进行了氧化。将通过氧化而产生的环氧基使用稀硫酸进行了开环。将通过开环而产生的1,2-二醇部位使用丙酮进行保护,将所得的化合物的乙烯基使用mCPBA进行氧化而合成了。

[0426] 进行所得的化合物 (AI) 的¹H-NMR和¹⁹F-NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0427] ¹H-NMR (丙酮-D₆) : δ [ppm] = 1.65-1.85 (16H) , 3.40-3.85 (18H) , 3.85-4.10 (4H)

[0428] ¹⁹F-NMR (丙酮-D₆) : δ [ppm] = -55.5 ~ -51.5 (9F) , -78.5 (2F) , -80.5 (2F) , -91.0 ~ -88.5 (18F)

[0429] [实施例10]

[0430] 通过以下所示的方法,获得了上述式 (AJ) 所示的化合物。

[0431] 代替式 (5-1) 所示的化合物,而使用了式 (5-10) 所示的化合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物 (AJ) (式 (AJ) 中的Rf₁为上述式 (4-1) 所示的PFPE链。在Rf₁中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。) 3.68g。

[0432] 式 (5-10) 所示的化合物通过在使1,3-丙二醇的一个羟基、与将丙酮缩甘油的羟基溴化而得的化合物进行反应后,使另一个羟基与表溴醇进行反应而合成了。

[0433] 进行所得的化合物 (AJ) 的¹H-NMR和¹⁹F-NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0434] ¹H-NMR (丙酮-D₆) : δ [ppm] = 1.65-1.85 (4H) , 3.40-3.85 (34H) , 3.85-4.10 (4H)

[0435] ¹⁹F-NMR (丙酮-D₆) : δ [ppm] = -55.5 ~ -51.5 (9F) , -78.5 (2F) , -80.5 (2F) , -91.0 ~ -88.5 (18F)

[0436] [实施例11]

[0437] 通过以下所示的方法,获得了上述式 (AK) 所示的化合物。

[0438] 代替式 (5-1) 所示的化合物,而使用了式 (5-11) 所示的化合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物 (AK) (式 (AK) 中的Rf₁为上述式 (4-1) 所示的PFPE链。在Rf₁中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。) 3.76g。

[0439] 式 (5-11) 所示的化合物通过在使2,2-二甲基-1,3-丙二醇的一个羟基、与将丙酮缩甘油的羟基溴化而得的化合物进行反应后,使另一个羟基与表溴醇反应而合成了。

[0440] 进行所得的化合物 (AK) 的¹H-NMR和¹⁹F-NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0441] ¹H-NMR (丙酮-D₆) : δ [ppm] = 1.20-1.25 (12H) , 3.40-3.85 (34H) , 3.85-4.10 (4H)

[0442] ¹⁹F-NMR (丙酮-D₆) : δ [ppm] = -55.5 ~ -51.5 (9F) , -78.5 (2F) , -80.5 (2F) , -91.0 ~ -

88.5 (18F)

[0443] [实施例12]

[0444] 通过以下所示的方法,获得了上述式(AL)所示的化合物。

[0445] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-12)所示的化合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物(AL)(式(AL)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)3.78g。

[0446] 式(5-12)所示的化合物通过在使1,4-丁二醇的一个羟基、与将丙酮缩甘油的羟基溴化而得的化合物进行反应后,使另一个羟基与表溴醇反应而合成了。

[0447] 进行所得的化合物(AL)的 1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0448] 1H -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm]=1.65-1.85(8H),3.40-3.85(34H),3.85-4.10(4H)

[0449] ^{19}F -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm]=-55.5~-51.5(9F),-78.5(2F),-80.5(2F),-91.0~-88.5(18F)

[0450] [实施例13]

[0451] 通过以下所示的方法,获得了上述式(AM)所示的化合物。

[0452] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-13)所示的化合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物(AM)(式(AM)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)3.85g。

[0453] 式(5-13)所示的化合物通过在使2,3-二甲基-1,4-丁二醇的一个羟基、与将丙酮缩甘油的羟基溴化而得的化合物进行反应后,使另一个羟基与表溴醇反应而合成了。

[0454] 进行所得的化合物(AM)的 1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0455] 1H -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm]=1.20-1.25(12H),1.65-1.85(4H),3.40-3.85(34H),3.85-4.10(4H)

[0456] ^{19}F -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm]=-55.5~-51.5(9F),-78.5(2F),-80.5(2F),-91.0~-88.5(18F)

[0457] [实施例14]

[0458] 通过以下所示的方法,获得了上述式(AN)所示的化合物。

[0459] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-14)所示的化合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物(AN)(式(AN)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)3.81g。

[0460] 式(5-14)所示的化合物通过在使1,8-辛二醇的一个羟基、与将丙酮缩甘油的羟基溴化而得的化合物进行反应后,使另一个羟基与表溴醇反应而合成了。

[0461] 进行所得的化合物(AN)的 1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0462] 1H -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm]=1.65-1.85(24H),3.40-3.85(34H),3.85-4.10(4H)

[0463] ^{19}F -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm]=-55.5~-51.5(9F),-78.5(2F),-80.5(2F),-91.0~-88.5(18F)

[0464] [实施例15]

[0465] 通过以下所示的方法,获得了上述式(AO)所示的化合物。

[0466] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-15)所示的化合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物(AO)(式(AO)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在

Rf₁中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)4.02g。

[0467] 式(5-15)所示的化合物通过在使2,2,3,3-四氟-1,4-丁二醇的一个羟基、与将丙酮缩甘油的羟基溴化而得的化合物进行反应后,使另一个羟基与表溴醇反应而合成了。

[0468] 进行所得的化合物(AO)的¹H-NMR和¹⁹F-NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0469] ¹H-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=3.40-3.85(26H),3.85-4.10(12H)

[0470] ¹⁹F-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=-55.5~-51.5(9F),-78.5(2F),-80.5(2F),-91.0~-88.5(18F),-128.5~130.0(8F)

[0471] [实施例16]

[0472] 通过以下所示的方法,获得了上述式(AP)所示的化合物。

[0473] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-16)所示的化合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物(AP)(式(AP)中的Rf₁为上述式(4-1)所示的PFPE链。在Rf₁中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)4.31g。

[0474] 式(5-16)所示的化合物通过在使2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟-1,8-辛二醇的一个羟基、与将丙酮缩甘油的羟基溴化而得的化合物进行反应后,使另一个羟基与表溴醇反应而合成了。

[0475] 进行所得的化合物(AP)的¹H-NMR和¹⁹F-NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0476] ¹H-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=3.40-3.85(26H),3.85-4.10(12H)

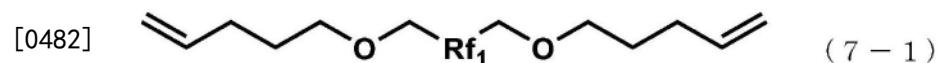
[0477] ¹⁹F-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=-55.5~-51.5(9F),-78.5(2F),-80.5(2F),-91.0~-88.5(18F),-122.5~-124.5(16F),-128.5~130.0(8F)

[0478] [实施例17]

[0479] 通过以下所示的方法,获得了上述式(AQ)所示的化合物。

[0480] 在氮气气氛下在100mL茄型烧瓶中加入HOCH₂CF₂O(CF₂CF₂O)_h(CF₂O)_iCF₂CH₂OH(式中的表示平均聚合度的h为4.5,表示平均聚合度的i为4.5。)所示的化合物(数均分子量1000,分子量分布1.1)5g、1-溴-4-戊烯4.50g、和N,N-二甲基甲酰胺10mL,在室温下搅拌直到变得均匀,制成了混合物。在该混合物中加入氢化钠(纯度60%,含矿物油)1.20g,在70℃下搅拌16小时使其反应。

[0481] 将反应后获得的反应生成物冷却到25℃,转移到加入了水50mL的分液漏斗中,用乙酸乙酯100mL提取了3次。将有机层进行水洗,通过无水硫酸钠进行了脱水。在将干燥剂进行过滤分离后,将滤液浓缩,将残渣利用硅胶柱色谱进行精制,作为中间体化合物而获得了下述式(7-1)所示的化合物4.76g。

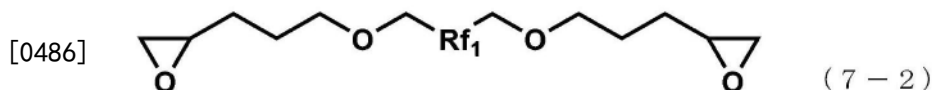


[0483] (式(7-1)中的Rf₁为上述式(4-1)所示的PFPE链。在Rf₁中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)

[0484] 接着,在氮气气氛下在100mL茄型烧瓶中,加入作为上述获得的中间体化合物的式(7-1)所示的化合物4.76g、二氯甲烷20mL、和间氯过苯甲酸(mCPBA(纯度73%,含水))3.15g,在室温下搅拌16小时使其反应。

[0485] 在反应后获得的反应液中加入亚硫酸钠3.18g的水溶液50mL而使过剩的mCPBA失活。在将产生的固体进行过滤分离后,转移到分液漏斗中,用二氯甲烷100mL提取了3次。将

有机层进行水洗,通过无水硫酸钠进行了脱水。在将干燥剂进行过滤分离后,将滤液浓缩,将残渣利用硅胶柱色谱进行精制,作为中间体化合物而获得了下述式(7-2)所示的化合物4.21g。



[0487] (式(7-2)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的 h 表示4.5,表示平均聚合度的 i 表示4.5。)

[0488] 接着,在氮气气氛下在100mL茄型烧瓶中加入作为上述获得的中间体化合物的式(7-2)所示的化合物4.21g、丙酮20mL、和10%稀硫酸20mL,在室温下搅拌16小时使其反应了。

[0489] 在反应后获得的反应液中加入饱和碳酸氢钠水20mL进行中和,将产生的固体进行了过滤分离。然后,转移到分液漏斗中,用乙酸乙酯100mL提取了3次。将有机层进行水洗,通过无水硫酸钠进行了脱水。在将干燥剂进行过滤分离后,将滤液浓缩,将残渣利用硅胶柱色谱进行精制,获得了化合物(AQ)(式(AQ)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的 h 表示4.5,表示平均聚合度的 i 表示4.5。)3.32g。

[0490] 进行所得的化合物(AQ)的 1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0491] 1H -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm]=1.65-1.85(8H), 3.40-3.85(14H), 3.85-4.10(4H)

[0492] ^{19}F -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm]=-55.5~-51.5(9F), -78.5(2F), -80.5(2F), -91.0~-88.5(18F)

[0493] [实施例18]

[0494] 通过以下所示的方法,获得了上述式(AR)所示的化合物。

[0495] 代替1-溴-4-戊烯,而使用了1-溴-7-辛烯,除此以外,进行与实施例17同样的操作,获得了化合物(AR)(式(AR)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的 h 表示4.5,表示平均聚合度的 i 表示4.5。)3.35g。

[0496] 进行所得的化合物(AR)的 1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0497] 1H -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm]=1.65-1.85(20H), 3.40-3.85(14H), 3.85-4.10(4H)

[0498] ^{19}F -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm]=-55.5~-51.5(9F), -78.5(2F), -80.5(2F), -91.0~-88.5(18F)

[0499] [实施例19]

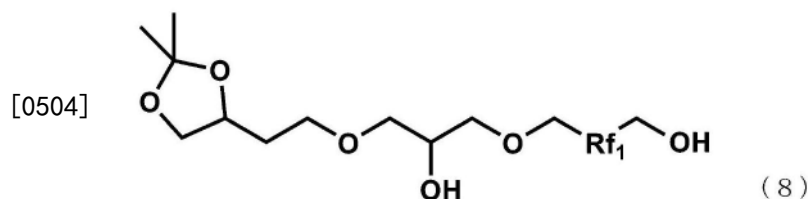
[0500] 通过以下所示的方法,获得了上述式(AS)所示的化合物。

[0501] (第一反应)

[0502] 在氮气气氛下在100mL茄型烧瓶中加入 $HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_h(CF_2O)_iCF_2CH_2OH$ (式中的表示平均聚合度的 h 为4.5,表示平均聚合度的 i 为4.5。)所示的化合物(数均分子量1000,分子量分布1.1)12.5g、上述式(5-1)所示的化合物2.70g、和叔丁醇12mL,在室温下搅拌直到变得均匀,制成了混合物。在该混合物中加入叔丁醇钾1.10g,在70°C下搅拌16小时使其反应了。

[0503] 将反应后获得的反应生成物冷却到25°C,转移到加入了水100mL的分液漏斗中,用乙酸乙酯100mL提取了3次。将有机层进行水洗,通过无水硫酸钠进行了脱水。在将干燥剂进行过滤分离后,将滤液浓缩,将残渣利用硅胶柱色谱进行精制,作为中间体化合物1而获得

了下述式 (8) 所示的化合物 7.21g。



[0505] (式 (8) 中的 Rf_1 为上述式 (4-1) 所示的 PFPE 链。在 Rf_1 中, 表示平均聚合度的 h 表示 4.5, 表示平均聚合度的 i 表示 4.5。)

[0506] (第二反应)

[0507] 接着, 在氮气气氛下, 在 100mL 茄型烧瓶中加入作为上述获得的中间体化合物 1 的式 (8) 所示的化合物 7.21g、上述式 (5-5) 所示的化合物 2.70g、和叔丁醇 20mL, 在室温下搅拌直到变得均匀, 制成了混合物。在该混合物中加入叔丁醇钾 0.55g, 在 70°C 下搅拌 16 小时使其反应了。

[0508] 将反应后获得的反应液恢复到室温, 加入 10% 氯化氢/甲醇溶液 (氯化氢-甲醇试剂 (5-10%) 东京化成工业株式会社制) 50g, 在室温下搅拌了 4 小时。然后, 将反应液一点点地转移到加入了饱和碳酸氢钠水 100mL 的分液漏斗中, 用乙酸乙酯 200mL 提取了 2 次。将有机层以食盐水 100mL、饱和碳酸氢钠水 100mL、食盐水 100mL 的顺序进行洗涤, 通过无水硫酸钠进行了脱水。在将干燥剂过滤分离后, 将滤液浓缩, 将残渣利用硅胶柱色谱进行精制, 获得了化合物 (AS) (式 (AS) 中的 Rf_1 为上述式 (4-1) 所示的 PFPE 链。在 Rf_1 中, 表示平均聚合度的 h 表示 4.5, 表示平均聚合度的 i 表示 4.5。) 3.44g。

[0509] 进行所得的化合物 (AS) 的 1H -NMR 和 ^{19}F -NMR 测定, 通过以下结果而鉴定了结构。

[0510] 1H -NMR (丙酮- D_6) : δ [ppm] = 1.65-1.85 (4H), 3.40-3.85 (26H), 3.85-4.10 (4H)

[0511] ^{19}F -NMR (丙酮- D_6) : δ [ppm] = -55.5 ~ -51.5 (9F), -78.5 (2F), -80.5 (2F), -91.0 ~ -88.5 (18F)

[0512] [实施例 20]

[0513] 通过以下所示的方法, 获得了上述式 (BA) 所示的化合物。

[0514] 代替式 (5-5) 所示的化合物, 而使用了式 (5-17) 所示的化合物, 除此以外, 进行与实施例 19 同样的操作, 获得了化合物 (BA) (式 (BA) 中的 Rf_1 为上述式 (4-1) 所示的 PFPE 链。在 Rf_1 中, 表示平均聚合度的 h 表示 4.5, 表示平均聚合度的 i 表示 4.5。) 3.61g。

[0515] 式 (5-17) 所示的化合物通过将乙二醇单烯丙基醚的羟基使用二氢吡喃进行保护后, 将乙烯基用间氯过苯甲酸 (mCPBA) 进行氧化而合成了。

[0516] 进行所得的化合物 (BA) 的 1H -NMR 和 ^{19}F -NMR 测定, 通过以下结果而鉴定了结构。

[0517] 1H -NMR (丙酮- D_6) : δ [ppm] = 1.65-1.85 (2H), 3.40-3.85 (24H), 3.85-4.10 (4H)

[0518] ^{19}F -NMR (丙酮- D_6) : δ [ppm] = -55.5 ~ -51.5 (9F), -78.5 (2F), -80.5 (2F), -91.0 ~ -88.5 (18F)

[0519] [实施例 21]

[0520] 通过以下所示的方法, 获得了上述式 (BB) 所示的化合物。

[0521] 代替式 (5-5) 所示的化合物, 而使用了式 (5-18) 所示的化合物, 除此以外, 进行与实施例 19 同样的操作, 获得了化合物 (BB) (式 (BB) 中的 Rf_1 为上述式 (4-1) 所示的 PFPE 链。在

Rf₁中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)3.61g。

[0522] 式(5-18)所示的化合物通过以下所示的方法而合成了。通过使表氯醇与其2倍摩尔量的3-丁烯-1-醇进行了反应。将通过反应而产生的羟基使用二氢吡喃进行保护。将通过反应而获得的化合物的一个乙烯基用间氯过苯甲酸(mCPBA)进行氧化而合成了。

[0523] 进行所得的化合物(BB)的¹H-NMR和¹⁹F-NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0524] ¹H-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=1.65-1.85(4H),3.40-3.85(27H),3.85-4.10(4H),5.20-5.80(3H)

[0525] ¹⁹F-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=-55.5~-51.5(9F),-78.5(2F),-80.5(2F),-91.0~-88.5(18F)

[0526] [实施例22]

[0527] 通过以下所示的方法,获得了上述式(BC)所示的化合物。

[0528] 代替式(5-5)所示的化合物,而使用了式(5-19)所示的化合物,除此以外,进行与实施例19同样的操作,获得了化合物(BC)(式(BC)中的Rf₁为上述式(4-1)所示的PFPE链。在Rf₁中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)3.53g。

[0529] 式(5-19)所示的化合物通过使2-乙酰氨基乙醇的羟基与表溴醇进行反应而合成了。

[0530] 进行所得的化合物(BC)的¹H-NMR和¹⁹F-NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0531] ¹H-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=1.65-1.85(2H),1.90(3H),3.40-3.85(23H),3.85-4.10(4H),6.70-6.80(1H)

[0532] ¹⁹F-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=-55.5~-51.5(9F),-78.5(2F),-80.5(2F),-91.0~-88.5(18F)

[0533] [实施例23]

[0534] 通过以下所示的方法,获得了上述式(BD)所示的化合物。

[0535] 代替式(5-5)所示的化合物,而使用了式(5-20)所示的化合物,除此以外,进行与实施例19同样的操作,获得了化合物(BD)(式(BD)中的Rf₁为上述式(4-1)所示的PFPE链。在Rf₁中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)3.72g。

[0536] 式(5-20)所示的化合物通过使3-氰基丙醇的羟基与表溴醇反应而合成了。

[0537] 进行所得的化合物(BD)的¹H-NMR和¹⁹F-NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0538] ¹H-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=1.65-1.85(4H),1.90-2.00(2H),3.40-3.85(21H),3.85-4.10(4H)

[0539] ¹⁹F-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=-55.5~-51.5(9F),-78.5(2F),-80.5(2F),-91.0~-88.5(18F)

[0540] [实施例24]

[0541] 通过以下所示的方法,获得了上述式(BE)所示的化合物。

[0542] 代替式(5-5)所示的化合物,而使用了式(5-21)所示的化合物,除此以外,进行与实施例19同样的操作,获得了化合物(BE)(式(BE)中的Rf₁为上述式(4-1)所示的PFPE链。在Rf₁中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)3.72g。

[0543] 式(5-21)所示的化合物通过将3-丁烯-1-醇的羟基使用二氢吡喃进行保护后,将乙烯基用间氯过苯甲酸(mCPBA)进行氧化而合成了。

[0544] 进行所得的化合物(BE)的¹H-NMR和¹⁹F-NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0545] ¹H-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=1.65-1.85(4H),3.40-3.85(20H),3.85-4.10(4H)

[0546] ¹⁹F-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=-55.5~-51.5(9F),-78.5(2F),-80.5(2F),-91.0~-88.5(18F)

[0547] [实施例25]

[0548] 通过以下所示的方法,获得了上述式(BF)所示的化合物。

[0549] 代替式(5-5)所示的化合物,而使用了式(5-22)所示的化合物,除此以外,进行与实施例19同样的操作,获得了化合物(BF)(式(BF)中的Rf₁为上述式(4-1)所示的PFPE链。在Rf₁中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)3.72g。

[0550] 式(5-22)所示的化合物通过在将3-烯丙基氧基-1,2-丙二醇的2个羟基使用二氢吡喃进行保护后,将乙烯基用间氯过苯甲酸(mCPBA)进行氧化而合成了。

[0551] 进行所得的化合物(BF)的¹H-NMR和¹⁹F-NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0552] ¹H-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=1.65-1.85(2H),3.40-3.85(26H),3.85-4.10(4H)

[0553] ¹⁹F-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=-55.5~-51.5(9F),-78.5(2F),-80.5(2F),-91.0~-88.5(18F)

[0554] [实施例26]

[0555] 通过以下所示的方法,获得了上述式(BG)所示的化合物。

[0556] 代替HOCH₂CF₂O(CF₂CF₂O)_h(CF₂O)_iCF₂CH₂OH所示的化合物,而使用了HOCH₂CF₂CF₂O(CF₂CF₂CF₂O)_jCF₂CF₂CH₂OH(式中的表示平均聚合度的j为4.5。)所示的化合物(数均分子量1000,分子量分布1.1),除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物(BG)(式(BG)中的Rf₂为上述式(4-2)所示的PFPE链。在Rf₂中,表示平均聚合度的j表示4.5。)3.48g。

[0557] 进行所得的化合物(BG)的¹H-NMR和¹⁹F-NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0558] ¹H-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=1.65-1.85(4H),3.40-3.85(26H),3.85-4.10(4H)

[0559] ¹⁹F-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=-84.0~-83.0(18F),-86.4(4F),-124.3(4F),-130.0~-129.0(9F)

[0560] [实施例27]

[0561] 通过以下所示的方法,获得了上述式(BH)所示的化合物。

[0562] 代替HOCH₂CF₂O(CF₂CF₂O)_h(CF₂O)_iCF₂CH₂OH所示的化合物,而使用了HOCH₂CF₂CF₂CF₂O(CF₂CF₂CF₂CF₂O)_kCF₂CF₂CF₂CH₂OH(式中的表示平均聚合度的k为3.0。)所示的化合物(数均分子量1000,分子量分布1.1),除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物(BH)(式(BH)中的Rf₃为上述式(4-3)所示的PFPE链。在Rf₃中,表示平均聚合度的k表示3.0。)3.44g。

[0563] 进行所得的化合物(BH)的¹H-NMR和¹⁹F-NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0564] ¹H-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=1.65-1.85(4H),3.40-3.85(26H),3.85-4.10(4H)

[0565] ¹⁹F-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=-84.0~-83.0(16F),-122.5(4F),-126.0(12F),-129.0~-128.0(4F)

[0566] [实施例28]

[0567] 通过以下所示的方法,获得了上述式(CA)所示的化合物。

[0568] 代替HOCH₂CF₂O(CF₂CF₂O)_h(CF₂O)_iCF₂CH₂OH(式中的表示平均聚合度的h为4.5,表示

平均聚合度的i为4.5。)所示的化合物,而使用了 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_h(\text{CF}_2\text{O})_i\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中的表示平均聚合度的h为7.0,表示平均聚合度的i为0。)所示的化合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物(CA)(式(CA)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的h表示7.0,表示平均聚合度的i表示0。)3.15g。

[0569] 进行所得的化合物(CA)的 ^1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0570] ^1H -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm] = 1.65-1.85(4H), 3.40-3.85(26H), 3.85-4.10(4H)

[0571] ^{19}F -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm] = -78.5(4F), -91.0 ~ -88.5(28F)

[0572] [实施例29]

[0573] 通过以下所示的方法,获得了上述式(CB)所示的化合物。

[0574] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-5)所示的化合物,除此以外,进行与实施例28同样的操作,获得了化合物(CB)(式(CB)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的h表示7.0,表示平均聚合度的i表示0。)3.08g。

[0575] 进行所得的化合物(CB)的 ^1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0576] ^1H -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm] = 1.65-1.85(4H), 3.40-3.85(26H), 3.85-4.10(4H)

[0577] ^{19}F -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm] = -78.5(4F), -91.0 ~ -88.5(28F)

[0578] [实施例30]

[0579] 通过以下所示的方法,获得了上述式(CC)所示的化合物。

[0580] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-5)所示的化合物,除此以外,进行与实施例26同样的操作,获得了化合物(CC)(式(CC)中的 Rf_2 为上述式(4-2)所示的PFPE链。在 Rf_2 中,表示平均聚合度的j表示4.5。)3.24g。

[0581] 进行所得的化合物(CC)的 ^1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0582] ^1H -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm] = 1.65-1.85(4H), 3.40-3.85(26H), 3.85-4.10(4H)

[0583] ^{19}F -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm] = -84.0 ~ -83.0(18F), -86.4(4F), -124.3(4F), -130.0 ~ -129.0(9F)

[0584] [实施例31]

[0585] 通过以下所示的方法,获得了上述式(CD)所示的化合物。

[0586] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-5)所示的化合物,除此以外,进行与实施例27同样的操作,获得了化合物(CD)(式(CD)中的 Rf_3 为上述式(4-3)所示的PFPE链。在 Rf_3 中,表示平均聚合度的k表示3.0。)2.95g。

[0587] 进行所得的化合物(CD)的 ^1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0588] ^1H -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm] = 1.65-1.85(4H), 3.40-3.85(26H), 3.85-4.10(4H)

[0589] ^{19}F -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm] = -84.0 ~ -83.0(16F), -122.5(4F), -126.0(12F), -129.0 ~ -128.0(4F)

[0590] [实施例32]

[0591] 通过以下所示的方法,获得了上述式(CE)所示的化合物。

[0592] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-24)所示的化合物,除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物(CE)(式(CE)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)3.35g。

[0593] 式(5-24)所示的化合物通过在使2-甲基-1,3-丙二醇的一个羟基、与将丙酮缩甘

油的羟基溴化而得的化合物进行反应后,使另一个羟基与表溴醇反应而合成了。

[0594] 进行所得的化合物(CE)的 ^1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0595] ^1H -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm] = 1.20-1.25 (6H), 1.25-1.35 (2H), 3.40-3.85 (34H), 3.85-4.10 (4H)

[0596] ^{19}F -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm] = -55.5 ~ -51.5 (9F), -78.5 (2F), -80.5 (2F), -91.0 ~ -88.5 (18F)

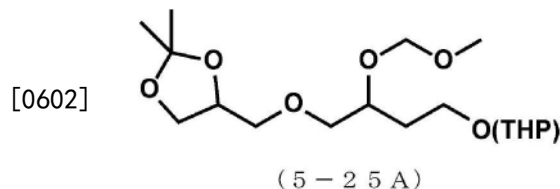
[0597] [实施例33]

[0598] 通过以下所示的方法,获得了上述式(CF)所示的化合物。

[0599] 在氮气气氛下,在100mL茄型烧瓶中加入 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_j\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中的表示平均聚合度的j为4.5。)所示的化合物(数均分子量1000,分子量分布1.1)5g、上述式(5-25)所示的化合物4.83g、和N,N-二甲基甲酰胺20mL,在室温下搅拌直到变得均匀,制成了混合物。在该混合物中加入碳酸铯7.14g,在70°C下搅拌16小时使其反应了。

[0600] 式(5-25)所示的化合物通过以下方法而合成。首先,在将3-丁烯-1-醇的羟基使用二氢吡喃进行保护后,用间氯过苯甲酸将烯基氧化了。然后,使丙酮缩甘油与所得的化合物反应,将生成的化合物所具有的仲羟基使用氯甲基甲基醚进行了保护。使酸与所得的下述式(5-25A)所示的化合物作用而将THP基选择性地脱保护后,使伯羟基与对甲苯磺酰氯反应,获得了式(5-25)所示的化合物。

[0601] THP基的选择性的脱保护通过在将式(5-25A)所示的化合物3.60g (10.3mmol)、与将2-丙醇16g和丙酮16g混合而成的混合溶剂混合而成的混合物中,加入作为酸催化剂的对甲苯磺酸吡啶~~盐~~0.52g (2.07mmol),在空气气氛中,在反应温度55°C下搅拌7小时而进行。



[0603] 将上述氟系化合物与式(5-25)所示的化合物反应后获得的反应液恢复到室温,加入10%氯化氢/甲醇溶液(氯化氢-甲醇试剂(5-10%)东京化成工业株式会社制)10g,在室温下搅拌了4小时。然后,将反应液一点点地转移到加入了饱和碳酸氢钠水25mL的分液漏斗中,用乙酸乙酯50mL提取了2次。将有机层以食盐水25mL、饱和碳酸氢钠水25mL、食盐水25mL的顺序洗涤,通过无水硫酸钠进行了脱水。在将干燥剂过滤分离后,将滤液浓缩,将残渣利用硅胶柱色谱进行精制,获得了化合物(CF)(式(CF)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)2.81g。

[0604] 进行所得的化合物(CF)的 ^1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0605] ^1H -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm] = 1.65-1.85 (4H), 3.40-3.85 (26H), 3.85-4.10 (4H)

[0606] ^{19}F -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm] = -84.0 ~ -83.0 (18F), -86.4 (4F), -124.3 (4F), -130.0 ~ -129.0 (9F)

[0607] [实施例34]

[0608] 通过以下所示的方法,获得了上述式(CG)所示的化合物。

[0609] 代替式(5-25)所示的化合物,而使用了式(5-26)所示的化合物,除此以外,进行与

实施例33同样的操作,获得了化合物(CG) (式(CG)中的 Rf_2 为上述式(4-2)所示的PFPE链。在 Rf_2 中,表示平均聚合度的j表示4.5。) 2.92g。

[0610] 式(5-26)所示的化合物通过以下方法而合成。首先,在将5-己烯-1-醇的羟基使用二氢吡喃进行保护后,用间氯过苯甲酸将烯基进行了氧化。然后,使丙酮缩甘油与所得的化合物反应,将生成的化合物所具有的仲羟基使用氯甲基甲基醚进行了保护。使酸与所得的化合物作用而将THP基选择性地脱保护后,使伯羟基与对甲苯磺酰氯反应,获得了式(5-26)所示的化合物。

[0611] 进行所得的化合物(CG)的 1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0612] 1H -NMR (丙酮- D_6) : δ [ppm] = 1.65-1.85 (12H) , 3.40-3.85 (26H) , 3.85-4.10 (4H)

[0613] ^{19}F -NMR (丙酮- D_6) : δ [ppm] = -84.0 ~ -83.0 (18F) , -86.4 (4F) , -124.3 (4F) , -130.0 ~ -129.0 (9F)

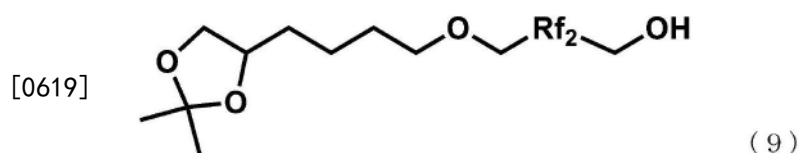
[0614] [实施例35]

[0615] 通过以下所示的方法,获得了上述式(CH)所示的化合物。

[0616] 在氮气气氛下,在100mL茄型烧瓶中加入 $HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_jCF_2CF_2CH_2OH$ (式中的表示平均聚合度的j为4.5。)所示的化合物(数均分子量1000,分子量分布1.1) 12g、上述式(5-27)所示的化合物1.81g、和N,N-二甲基甲酰胺20mL,在室温下搅拌直到变得均匀,制成了混合物。在该混合物中加入碳酸铯5.51g,在50℃下搅拌16小时使其反应了。

[0617] 式(5-27)所示的化合物通过在将1,2,6-己三醇的1,2-二醇部位利用丙酮进行保护后,使6位的羟基与对甲苯磺酰氯反应而合成。

[0618] 将反应后获得的反应生成物冷却到25℃,转移到加入了水100mL的分液漏斗中,用乙酸乙酯100mL提取了3次。将有机层进行水洗,通过无水硫酸钠进行了脱水。在将干燥剂进行过滤分离后,将滤液浓缩,将残渣利用硅胶柱色谱进行精制,作为中间体化合物1而获得了下述式(9)所示的化合物5.96g。



[0620] (式(9)中的 Rf_2 为上述式(4-2)所示的PFPE链。在 Rf_2 中,表示平均聚合度的j表示4.5。)

[0621] 接着,在氮气气氛下在100mL茄型烧瓶中,加入作为上述获得的中间体化合物1的式(9)所示的化合物5.96g、上述式(5-26)所示的化合物2.76g、和N,N-二甲基甲酰胺20mL,在室温下搅拌直到变得均匀,制成了混合物。在该混合物中加入碳酸铯3.65g,在50℃下搅拌16小时使其反应了。

[0622] 将反应后获得的反应液恢复到室温,加入10%氯化氢/甲醇溶液(氯化氢-甲醇试剂(5-10%) 东京化成工业株式会社制) 50g,在室温下搅拌了4小时。然后,将反应液一点点地转移到加入了饱和碳酸氢钠水100mL的分液漏斗中,用乙酸乙酯200mL提取了2次。将有机层以食盐水100mL、饱和碳酸氢钠水100mL、食盐水100mL的顺序进行洗涤,通过无水硫酸钠进行了脱水。在将干燥剂过滤分离后,将滤液浓缩,将残渣利用硅胶柱色谱进行精制,获得了化合物(CH) (式(CH)中的 Rf_2 为上述式(4-2)所示的PFPE链。在 Rf_2 中,表示平均聚合度的j表示4.5。) 2.41g。

[0623] 进行所得的化合物(CH)的¹H-NMR和¹⁹F-NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0624] ¹H-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=1.65-1.85(12H),3.40-3.85(20H),3.85-4.10(4H)

[0625] ¹⁹F-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=-84.0~-83.0(18F),-86.4(4F),-124.3(4F),-130.0~-129.0(9F)

[0626] [实施例36]

[0627] 通过以下所示的方法,获得了上述式(CI)所示的化合物。

[0628] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-8)所示的化合物,除此以外,进行与实施例26同样的操作,获得了化合物(CI)(式(CI)中的Rf₂为上述式(4-2)所示的PFPE链。在Rf₂中,表示平均聚合度的j表示4.5。)3.13g。

[0629] 进行所得的化合物(CI)的¹H-NMR和¹⁹F-NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0630] ¹H-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=1.65-1.85(8H),3.40-3.85(18H),3.85-4.10(4H)

[0631] ¹⁹F-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=-84.0~-83.0(18F),-86.4(4F),-124.3(4F),-130.0~-129.0(9F)

[0632] [实施例37]

[0633] 通过以下所示的方法,获得了上述式(CJ)所示的化合物。

[0634] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-10)所示的化合物,除此以外,进行与实施例26同样的操作,获得了化合物(CJ)(式(CJ)中的Rf₂为上述式(4-2)所示的PFPE链。在Rf₂中,表示平均聚合度的j表示4.5。)3.52g。

[0635] 进行所得的化合物(CJ)的¹H-NMR和¹⁹F-NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0636] ¹H-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=1.65-1.85(4H),3.40-3.85(34H),3.85-4.10(4H)

[0637] ¹⁹F-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=-84.0~-83.0(18F),-86.4(4F),-124.3(4F),-130.0~-129.0(9F)

[0638] [实施例38]

[0639] 通过以下所示的方法,获得了上述式(CK)所示的化合物。

[0640] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-15)所示的化合物,除此以外,进行与实施例26同样的操作,获得了化合物(CK)(式(CK)中的Rf₂为上述式(4-2)所示的PFPE链。在Rf₂中,表示平均聚合度的j表示4.5。)3.61g。

[0641] 进行所得的化合物(CK)的¹H-NMR和¹⁹F-NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0642] ¹H-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=3.40-3.85(26H),3.85-4.10(12H)

[0643] ¹⁹F-NMR(丙酮-D₆):δ[ppm]=-84.0~-83.0(18F),-86.4(4F),-124.3(4F),-130.0~-128.5(17F)

[0644] 将这样操作而获得的实施例1~38的化合物(AA)~(AS)、(BA)~(BH)、(CA)~(CK)分别代入到式(1)中,将此时的R¹、R²、R³的结构示于表1和表2中。

[0645] [表1]

[0646]

表1

化合物	R ¹	R ²	R ³	
(AA)	(2-1)	(4-1)	(2-1)	a=1/b=1
(AB)	(2-1)	(4-1)	(2-1)	a=1/b=3
(AC)	(2-1)	(4-1)	(2-1)	a=1/b=5
(AD)	(2-1)	(4-1)	(2-1)	a=2/b=1
(AE)	(2-2)	(4-1)	(2-2)	c=1
(AF)	(2-2)	(4-1)	(2-2)	c=3
(AG)	(2-2)	(4-1)	(2-2)	c=5
(AH)	(2-3)	(4-1)	(2-3)	d=2
(AI)	(2-3)	(4-1)	(2-3)	d=4
(AJ)	(2-4)	(4-1)	(2-4)	e=1/R ^a =氢原子/R ^b =氢原子
(AK)	(2-4)	(4-1)	(2-4)	e=1/R ^a =甲基/R ^b =甲基
(AL)	(2-4)	(4-1)	(2-4)	e=2/R ^a =氢原子/R ^b =氢原子
(AM)	(2-4)	(4-1)	(2-4)	e=2/R ^a =氢原子/R ^b =甲基
(AN)	(2-4)	(4-1)	(2-4)	e=6/R ^a =氢原子/R ^b =氢原子
(AO)	(2-5)	(4-1)	(2-5)	f=2
(AP)	(2-5)	(4-1)	(2-5)	f=6
(AQ)	(2-6)	(4-1)	(2-6)	g=2
(AR)	(2-6)	(4-1)	(2-6)	g=5
(AS)	(2-1)	(4-1)	(2-2)	c=1

[0647] [表2]

[0648]

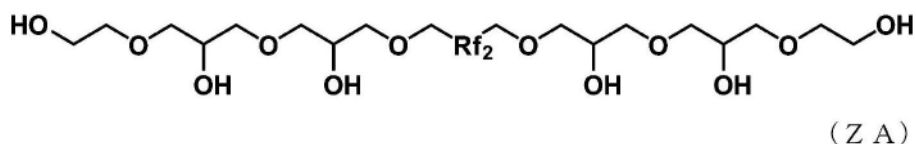
表2

化合物	R ¹		R ²	R ³	
(BA)	(2-1)	a=1/b=1	(4-1)	(3-1)	p=0/q=0/r=1/D=羟基
(BB)	(2-1)	a=1/b=1	(4-1)	(3-1)	p=1/q=1/r=1/D=乙烯基
(BC)	(2-1)	a=1/b=1	(4-1)	(3-1)	p=0/q=0/r=1/D=乙酰氨基
(BD)	(2-1)	a=1/b=1	(4-1)	(3-1)	p=0/q=0/r=2/D=氰基
(BE)	(2-1)	a=1/b=1	(4-1)	(3-2)	s=0/t=1
(BF)	(2-1)	a=1/b=1	(4-1)	(3)	l=2/m=1/n=1/B=氢原子
(BG)	(2-1)	a=1/b=1	(4-2)	(2-1)	a=1/b=1
(BH)	(2-1)	a=1/b=1	(4-3)	(2-1)	a=1/b=1
(CA)	(2-1)	a=1/b=1	(4-1)	(2-1)	a=1/b=1
(CB)	(2-2)	c=1	(4-1)	(2-2)	c=1
(CC)	(2-2)	c=1	(4-2)	(2-2)	c=1
(CD)	(2-2)	c=1	(4-3)	(2-2)	c=1
(CE)	(2-4)	e=1/R ^a =氢原子/R ^b =甲基	(4-1)	(2-4)	e=1/R ^a =氢原子/R ^b =甲基
(CF)	(2-7)	g2=1	(4-2)	(2-7)	g2=1
(CG)	(2-7)	g2=3	(4-2)	(2-7)	g2=3
(CH)	(2-6)	g=3	(4-2)	(2-7)	g2=3
(CI)	(2-3)	d=2	(4-2)	(2-3)	d=2
(CJ)	(2-4)	e=1/R ^a =氢原子/R ^b =氢原子	(4-2)	(2-4)	e=1/R ^a =氢原子/R ^b =氢原子
(CK)	(2-5)	f=2	(4-2)	(2-5)	f=2

[0649] [比较例1]

[0650] 通过专利文献1所记载的方法而合成了下述式(ZA)所示的化合物。

[0651]

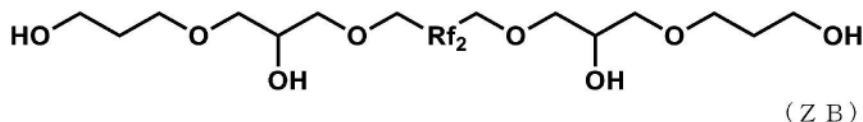


[0652] (式(ZA)中的 Rf_2 为上述式(4-2)所示的PFPE链。在 Rf_2 中,表示平均聚合度的j表示4.5。)

[0653] [比较例2]

[0654] 通过专利文献2所记载的方法而合成了下述式(ZB)所示的化合物。

[0655]

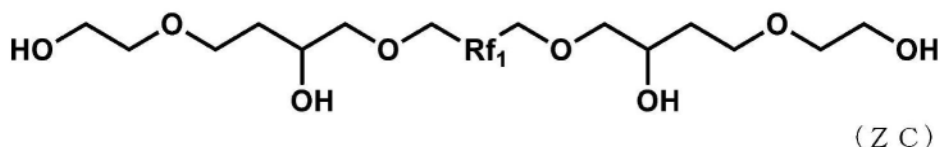


[0656] (式(ZB)中的 Rf_2 为上述式(4-2)所示的PFPE链。在 Rf_2 中,表示平均聚合度的j表示4.5。)

[0657] [比较例3]

[0658] 通过专利文献3所记载的方法而合成了下述式(ZC)所示的化合物。

[0659]

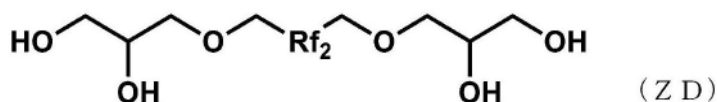


[0660] (式(ZC)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的h表示4.5,表示平均聚合度的i表示4.5。)

[0661] [比较例4]

[0662] 通过以下方法而合成了下述式(ZD)所示的化合物。

[0663]



[0664] (式(ZD)中的 Rf_2 为上述式(4-2)所示的PFPE链。在 Rf_2 中,表示平均聚合度的j表示4.5。)

[0665] 代替式(5-1)所示的化合物,而使用了式(5-23)所示的化合物,代替 $HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_h(CF_2O)_iCF_2CH_2OH$ 所示的化合物,而使用了 $HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_jCF_2CF_2CH_2OH$ (式中的表示平均聚合度的j为4.5。)所示的化合物(数均分子量1000,分子量分布1.1),除此以外,进行与实施例1同样的操作,获得了化合物(ZD)2.81g。

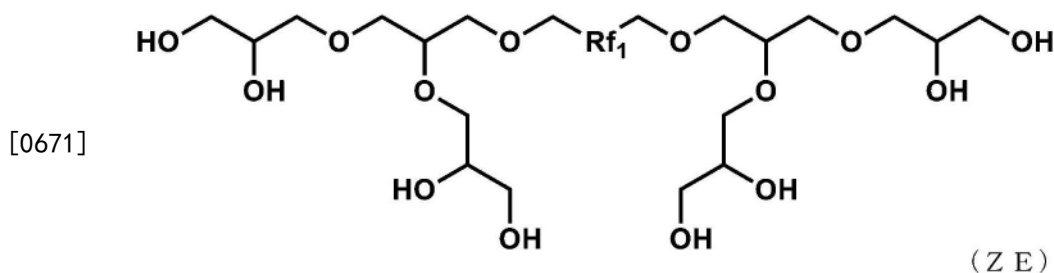
[0666] 进行所得的化合物(ZD)的 1H -NMR和 ^{19}F -NMR测定,通过以下结果而鉴定了结构。

[0667] 1H -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm]=3.40-3.85(14H),3.85-4.10(4H)

[0668] ^{19}F -NMR(丙酮- D_6): δ [ppm]=-84.0~-83.0(18F),-86.4(4F),-124.3(4F),-130.0~-129.0(9F)

[0669] [比较例5]

[0670] 通过专利文献4所记载的方法而合成了下述式(ZE)所示的化合物。



[0672] (式(ZE)中的 Rf_1 为上述式(4-1)所示的PFPE链。在 Rf_1 中,表示平均聚合度的 h 表示4.5,表示平均聚合度的 i 表示4.5。)

[0673] 通过上述方法而测定了这样操作而获得的实施例1~38和比较例1~5的化合物的数均分子量(M_n)。将其结果示于表3和表4中。

[0674] 接下来,通过以下所示的方法,使用在实施例1~38和比较例1~5中获得的化合物而调制出润滑层形成用溶液。进而,使用所得的润滑层形成用溶液,通过以下所示的方法,形成磁记录介质的润滑层,获得了实施例1~38和比较例1~5的磁记录介质。

[0675] “润滑层形成用溶液”

[0676] 将在实施例1~38和比较例1~5中获得的化合物分别溶解于作为氟系溶剂のバートレル(注册商标)XF(商品名,三井デュポンフロロケミカル公司制),以在保护层上涂布时的膜厚成为 $9.0\text{Å} \sim 9.5\text{Å}$ 的方式用バートレルXF进行稀释,制成了润滑层形成用溶液。

[0677] “磁记录介质”

[0678] 准备在直径65mm的基板上依次设置有附着层、软磁性层、第1基底层、第2基底层、磁性层和保护层的磁记录介质。保护层由碳形成。

[0679] 在形成了直到保护层为止的各层的磁记录介质的保护层上,通过浸渍法而涂布了实施例1~38和比较例1~5的润滑层形成用溶液。另外,浸渍法在浸渍速度10mm/秒、浸渍时间30秒、提拉速度1.2mm/秒的条件下进行。

[0680] 然后,将涂布了润滑层形成用溶液的磁记录介质加入到恒温槽中,在 120°C 下进行10分钟将润滑层形成用溶液中的溶剂除去而使保护层与润滑层的密合性提高的热处理,从而在保护层上形成润滑层,获得了磁记录介质。

[0681] [膜厚测定]

[0682] 使用傅里叶变换红外分光光度计(FT-IR,商品名:Nicolet iS50,Thermo Fisher Scientific公司制)测定了这样操作而获得的实施例1~38和比较例1~5的磁记录介质所具有的润滑层的膜厚。将其结果示于表3和表4中。

[0683] 接下来,对实施例1~38和比较例1~5的磁记录介质,进行了以下所示的耐腐蚀性试验和脱落特性试验。将其结果示于表3和表4中。

[0684] [耐腐蚀性试验]

[0685] 将磁记录介质在温度 85°C 、相对湿度90%的条件下曝露了48小时。然后,使用光学表面分析装置(ケーエルエー・テンコール株式会社制Candela7140)计数在磁记录介质上的表面产生的直径 $5\mu\text{m}$ 以上的腐蚀点的数目,基于以下评价基准进行了评价。

[0686] “耐腐蚀性的评价基准”

[0687] A+: 腐蚀点数小于100处

[0688] A: 腐蚀点数为100处以上且小于300处

[0689] B:腐蚀点数为300处以上且小于500处

[0690] C:腐蚀点数为500处以上且小于1000处

[0691] D:腐蚀点数为1000处以上

[0692] [脱落特性试验]

[0693] 在自旋支架安装磁记录介质,在80℃的环境下,以旋转速度10000rpm使其旋转了72小时。在该操作的前后,使用FT-IR测定距磁记录介质中心为半径20mm的位置的润滑层的膜厚,算出试验前后的润滑层的膜厚减少率。使用算出了的膜厚减少率,通过以下所示的评价基准评价了脱落特性。

[0694] “脱落特性的评价基准”

[0695] A+:膜厚减少率小于2%

[0696] A:膜厚减少率为2%以上且小于3%

[0697] B:膜厚减少率为3%以上且小于5%

[0698] C:膜厚减少率为5%以上且小于10%

[0699] D:膜厚减少率为10%以上

[0700] [综合评价]

[0701] 由耐腐蚀性试验和脱落特性试验的结果,基于以下基准进行了综合评价。

[0702] “综合评价基准”

[0703] A:耐腐蚀性试验的评价和脱落特性试验的评价两者为A+或A

[0704] B:耐腐蚀性试验的评价和脱落特性试验的评价的一者为B,另一者为A+、A或B

[0705] C:耐腐蚀性试验的评价和脱落特性试验的评价的一者为C,另一者为A+、A、B或C

[0706] D:耐腐蚀性试验的评价和脱落特性试验的评价中的至少一者为D[表3]

[0707] 表3

[0708]

	化合物	分子量	膜厚 (Å)	耐腐蚀性 试验	脱落特性 试验	综合评价
实施例 1	(AA)	1315	9.0	A	A+	A
实施例 2	(AB)	1365	9.4	A	A+	A
实施例 3	(AC)	1418	9.2	A	A	A
实施例 4	(AD)	1341	9.2	A	A+	A
实施例 5	(AE)	1322	9.5	A	A+	A
实施例 6	(AF)	1363	9.3	A	A+	A
实施例 7	(AG)	1416	9.1	A	A	A
实施例 8	(AH)	1254	9.0	A+	A	A
实施例 9	(AI)	1301	9.4	A+	B	B
实施例 10	(AJ)	1405	9.5	A	A+	A
实施例 11	(AK)	1467	9.5	A	A+	A
实施例 12	(AL)	1436	9.5	A	A+	A
实施例 13	(AM)	1500	9.3	A	A+	A
实施例 14	(AN)	1552	9.4	A	A	A
实施例 15	(AO)	1473	9.3	A+	A	A
实施例 16	(AP)	1680	9.2	A+	A	A
实施例 17	(AQ)	1202	9.5	A+	A	A
实施例 18	(AR)	1289	9.3	A+	B	B
实施例 19	(AS)	1320	9.2	A	A+	A

[0709] [表4]

[0710] 表4

[0711]

	化合物	分子量	膜厚 (Å)	耐腐蚀性 试验	脱落特性 试验	综合 评价
实施例 20	(BA)	1279	9.4	A	A	A
实施例 21	(BB)	1372	9.0	A	A	A
实施例 22	(BC)	1328	9.4	A	A	A
实施例 23	(BD)	1304	9.5	A	A	A
实施例 24	(BE)	1241	9.0	A	A	A
实施例 25	(BF)	1302	9.5	A	A	A
实施例 26	(BG)	1323	9.0	A	A+	A
实施例 27	(BH)	1319	9.3	A	A+	A
实施例 28	(CA)	1324	9.3	A	A+	A
实施例 29	(CB)	1321	9.4	A	A+	A
实施例 30	(CC)	1313	9.1	A	A+	A
实施例 31	(CD)	1310	9.0	A	A+	A
实施例 32	(CE)	1328	9.2	A	A+	A
实施例 33	(CF)	1322	9.3	A	A+	A
实施例 34	(CG)	1385	9.1	A	A+	A
实施例 35	(CH)	1307	9.4	A+	A	A
实施例 36	(CI)	1261	9.0	A+	A	A
实施例 37	(CJ)	1399	9.2	A	A+	A
实施例 38	(CK)	1478	9.3	A+	A	A
比较例 1	(ZA)	1380	9.0	D	C	D
比较例 2	(ZB)	1267	9.0	B	D	D
比较例 3	(ZC)	1274	9.1	B	D	D
比较例 4	(ZD)	1132	9.4	C	C	C
比较例 5	(ZE)	1446	9.5	D	C	D

[0712] 如表3和表4所示那样,使用了配置在全氟聚醚链的末端的 R^1 和 R^3 之中的至少一者为式(2)所示的末端基,且满足式(1)的含氟醚化合物(AA)~(AS)、(BA)~(BH)、(CA)~(CK)的实施例1~38的磁记录介质全部是耐腐蚀性试验和脱落特性试验的评价为A+、A、B中的任一者,综合评价为A或B。因此,可以确认实施例1~38的磁记录介质的润滑层的耐腐蚀性良好,可以抑制脱落。

[0713] 在使用了 R^1 和 R^3 为式(2-3)、(2-5)、(2-6)、(2-7)所示的末端基的化合物(AH)、(AI)、(AO)~(AR)、(CH)、(CI)、(CK)的实施例8、9、15~18、35、36、38中,耐腐蚀性试验的评价成为A+,显示了良好的结果。

[0714] 在使用了 R^1 和 R^3 为式(2-1)所示的末端基且a与b之和为4以下的化合物(AA)、(AB)、(AD)、(BG)、(BH)、(CA)、 R^1 和 R^3 为式(2-2)所示的末端基并且c为3以下的化合物(AE)、(AF)、(CB)、(CC)、(CD)、 R^1 和 R^3 为式(2-4)所示的末端基并且e为2以下的化合物(AJ)~(AM)、(CE)、(CJ)、 R^1 和 R^3 的一者为式(2-1)所示的末端基并且a与b之和为4以下、另一者为式(2-2)所示

的末端基并且c为3以下的化合物(AS)、 R^1 和 R^2 为式(2-7)所示的末端基并且g2为3以下的化合物(CF)、(CG)的实施例1、2、4~6、10~13、19、26~34、37中,脱落特性试验的评价为A+,是良好的。

[0715] 与此相对,如表3和表4所示那样,在使用了化合物(ZA)~(ZE)的比较例1~5中,耐腐蚀性试验和脱落特性试验的全部评价为B、C、D中的任一者,综合评价为C、D中的任一者。

[0716] 对于在比较例1中使用了的化合物(ZA),末端基不包含1,2-二醇结构、和与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子。

[0717] 化合物(ZA)的末端基不包含1,2-二醇结构,全部羟基对使分子整体的极性上升的贡献大。此外,化合物(ZA)的末端基由于不包含与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子,因此不能充分获得分子的疏水性。根据这些情况,可以认为在比较例1中,含氟醚化合物易于引入作为腐蚀的原因的水,耐腐蚀性试验的结果成为D。

[0718] 对于化合物(ZA),由于羟基彼此的距离与1,2-二醇结构的羟基彼此的距离相比远离,因此全部羟基易于与保护层相互作用。其结果可以认为,由于分子间的羟基彼此的相互作用变小,因此润滑剂易于伴随磁记录介质的旋转而飞散,脱落特性试验的评价成为C。

[0719] 在比较例2中使用了的化合物(ZB)和在比较例3中使用了的化合物(ZC)虽然末端基包含与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子,但不包含1,2-二醇结构。

[0720] 化合物(ZB)和化合物(ZC)由于末端基中包含与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子,因此分子的疏水性变高。此外,化合物(ZB)和(ZC)所具有的羟基的合计数为4。因此,化合物(ZB)和(ZC)所具有的羟基的合计数与在比较例1中使用的化合物(ZA)所具有的羟基的合计数6相比少。因此,对于化合物(ZB)和化合物(ZC),含氟醚化合物不易引入作为腐蚀的原因的水,比较例2和比较例3的耐腐蚀性试验的结果比比较例1良好。

[0721] 对于化合物(ZB)和(ZC),由于羟基彼此的距离与1,2-二醇结构的羟基彼此的距离相比远离,因此全部羟基易于与保护层相互作用。此外,由于化合物(ZB)和(ZC)的羟基的合计数为4,比较少,因此几乎没有可以有助于分子间的相互作用的羟基。其结果,可以认为含氟醚化合物的分子间相互作用小,润滑剂易于伴随磁记录介质的旋转而飞散,比较例2和比较例3的脱落特性试验的评价成为D。

[0722] 对于在比较例4中使用了的化合物(ZD)和在比较例5中使用了的化合物(ZE),虽然末端基包含1,2-二醇结构,但不包含与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子。

[0723] 化合物(ZD)和(ZE)由于在末端基中不包含与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子,因此分子的疏水性变低。其结果,可以认为含氟醚化合物易于引入作为腐蚀的原因的水,比较例4的耐腐蚀性试验的结果成为C,比较例5中的耐腐蚀性试验的结果成为D。作为耐腐蚀性试验的结果在比较例4中成为C、在比较例5中成为D的理由,可以认为原因是由于化合物(ZD)所具有的羟基的合计数为4,化合物(ZE)所具有的羟基的合计数为8,因此在羟基的合计数多的比较例5中更易于引入水。

[0724] 化合物(ZD)和(ZE)由于在末端不包含与极性基和醚氧原子都不结合的碳原子,因此不易向分子赋予适度的刚直性。因此,构成1,2-二醇结构的2个羟基易于在分子内相互作用。其结果,可以认为由于含氟醚化合物中的羟基在分子间不易相互作用,润滑剂易于伴随磁记录介质的旋转而飞散,因此比较例4和比较例5的脱落特性试验的评价成为C。

[0725] 产业可利用性

[0726] 通过使用包含本发明的含氟醚化合物的磁记录介质用润滑剂,从而可以形成即使厚度薄,耐腐蚀性也良好,且可以抑制脱落的润滑层。

[0727] 符号的说明

[0728] 10磁记录介质

[0729] 11基板

[0730] 12附着层

[0731] 13软磁性层

[0732] 14第1基底层

[0733] 15第2基底层

[0734] 16磁性层

[0735] 17保护层

[0736] 18润滑层。

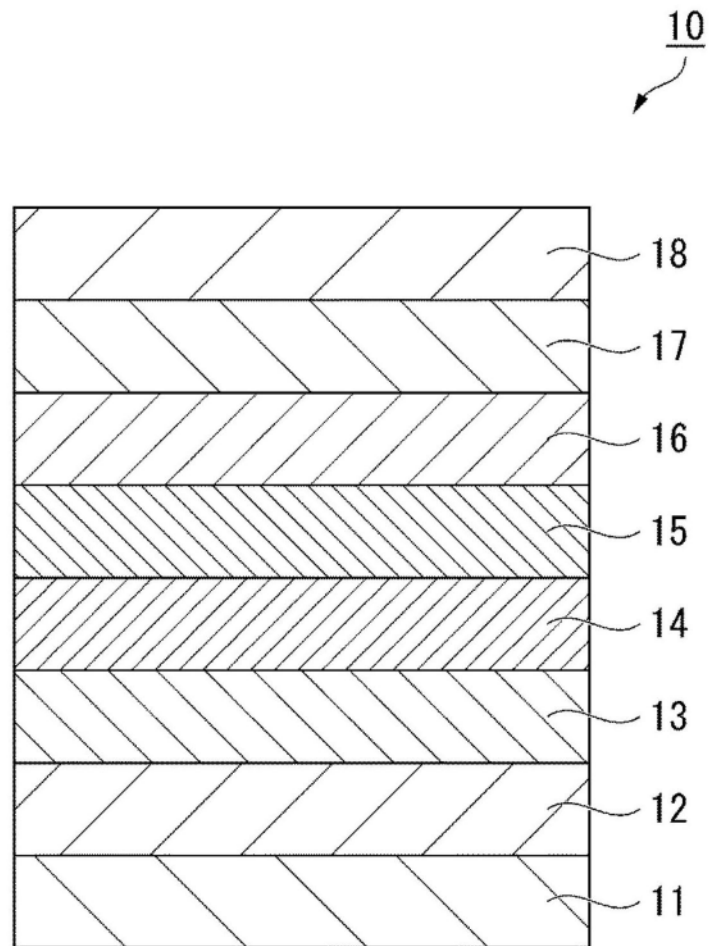


图1