

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月31日(31.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/225106 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 43/11 (2006.01) C10M 105/56 (2006.01)
C07C 43/13 (2006.01) C10M 105/58 (2006.01)
C07C 43/178 (2006.01) C10M 107/38 (2006.01)
C07C 233/18 (2006.01) C10M 107/44 (2006.01)
C07C 255/13 (2006.01) G11B 5/725 (2006.01)
C08G 65/331 (2006.01) G11B 5/84 (2006.01)
C10M 105/54 (2006.01) C10N 40/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/015067

(22) 国際出願日: 2024年4月16日(16.04.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-074981 2023年4月28日(28.04.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社 レゾナック (RESONAC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 丹治 優(TANJI Yutaka); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 柳生 大輔(YAGYU Daisuke); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 嵯峨 康平(SAGA Kohei); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 及川 周, 外 (OIKAWA Shu et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

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

(57) Abstract: This fluorine-containing ether compound is represented by formula (1). (1) $R^1-CH_2-R^2-CH_2-R^3$ R^2 is a perfluoropolyether chain. R^1 and R^3 are end groups that have 1-4 polar groups and 1-50 carbon atoms. At least one of R^1 and R^3 is an end group represented by formula (2). (2) $-O-X-CH(OH)-CH_2OH$ X is a divalent organic group having 2-30 carbon atoms, which may contain at least one of 1-2 polar groups and 1-3 ether oxygen atoms. X contains at least one carbon atom that is not bonded to a polar group and is not bonded to an ether oxygen atom.

(57) 要約: 式(1)で表される含フッ素エーテル化合物。 $R^1-CH_2-R^2-CH_2-R^3$ (1)。 R^2 は、パーフルオロポリエーテル鎖。 R^1 および R^3 は、極性基を1個~4個有し、炭素原子数が1~50である末端基。 R^1 および R^3 のうち少なくとも一方は、式(2)で表される末端基。 $-O-X-CH(OH)-CH_2OH$ (2)。 X は、1個~2個の極性基および1個~3個のエーテル酸素原子の少なくとも1つを含んでもよい炭素原子数2~30の2価の有機基。 X は、極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子を少なくとも1つ含む。

WO 2024/225106 A1

明 細 書

発明の名称：

含フッ素エーテル化合物、磁気記録媒体用潤滑剤および磁気記録媒体 技術分野

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

本願は、2023年4月28日に、日本に出願された特願2023-074981号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 磁気記録再生装置の記録密度を向上させるために、高記録密度に適した磁気記録媒体の開発が進められている。従来、磁気記録媒体として、基板上に記録層を形成し、記録層上にカーボン等の保護層を形成したものがある。保護層は、記録層に記録された情報を保護するとともに、磁気ヘッドの摺動性を高める。しかし、記録層上に保護層を設けただけでは、磁気記録媒体の耐久性は十分に得られない。このため、一般に、保護層の表面に潤滑剤を塗布して潤滑層を形成している。

[0003] 磁気記録媒体の潤滑層を形成する際に用いられる潤滑剤としては、例えば、 $-CF_2-$ を含む繰り返し構造を有するフッ素系のポリマーの末端に、水酸基、アミノ基などの極性基を有する化合物を含有するものが提案されている。

[0004] 例えば、特許文献1、2には、パーフルオロポリエーテル鎖の両末端に、メチレン基($-CH_2-$)を介して、グリセリン連結基($-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$)と、極性基を有する有機基である末端基と、がこの順に結合している含フッ素エーテル化合物が開示されている。

[0005] 特許文献3には、パーフルオロポリエーテル鎖の両末端に、メチレン基($-CH_2-$)を介して、グリセリン連結基を増炭した構造($-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-(CH_2)_n-O-$)を含む連結基と、末端基と、がこの

順に結合している含フッ素エーテル化合物が開示されている。

[0006] 特許文献4には、パーフルオロポリエーテル鎖の両末端に、メチレン基（ $-CH_2-$ ）を介して1つまたは複数のグリセリン構造が結合している含フッ素エーテル化合物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2021/090940号（A）

特許文献2：日本国特許第6804893号（B）

特許文献3：国際公開第2019/054148号（A）

特許文献4：国際公開第2009/013785号（A）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 近年、磁気記録媒体の大容量化に向けて、より一層、磁気スペーシング（磁気ヘッドと磁気記録媒体の磁性層との距離）の低減が求められている。このため、磁気記録媒体における潤滑層の厚みを、より薄くすることが求められている。

[0009] しかし、一般的に潤滑層の厚みを薄くすると、磁気記録媒体の耐腐食性が低下する傾向がある。また、潤滑層の厚みを薄くした際にスピノフ（磁気記録媒体の回転に伴う遠心力および発熱によって、潤滑剤が飛散したり蒸発したりする現象）が発生すると、潤滑層の機能を満たす十分な膜厚を維持できなくなる場合があった。このことから、潤滑層の厚みを薄くした場合であっても、優れた耐腐食性を有し、スピノフを抑制できる潤滑層が要求されている。

[0010] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、優れた耐腐食性を有し、スピノフを抑制できる潤滑層を形成でき、磁気記録媒体用潤滑剤の材料として好適に用いることができる含フッ素エーテル化合物を提供することを目的とする。

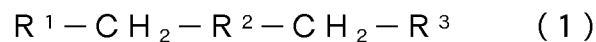
[0011] 本発明は、本発明の含フッ素エーテル化合物を含み、耐腐食性が良好で、かつスピノフを抑制できる潤滑層を形成できる磁気記録媒体用潤滑剤を提供することを目的とする。

[0012] 本発明は、本発明の含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層を有する、耐腐食性が良好で、スピノフを抑制できる磁気記録媒体を提供することを目的とする。

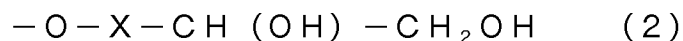
課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、以下の態様を含む。

[0014] [1] 下記式(1)で表されることを特徴とする、含フッ素エーテル化合物。



(式(1)中、 R^2 は、パーフルオロポリエーテル鎖である。 R^1 および R^3 は、極性基を1個～4個有し、炭素原子数が1～50である末端基である。 R^1 および R^3 は、同じであっても良いし、それぞれ異なっても良い。 R^1 および R^3 のうち少なくとも一方は、下記式(2)で表される末端基である。)

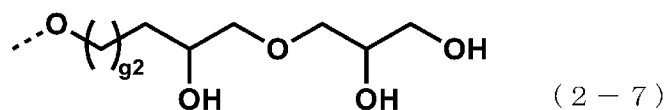
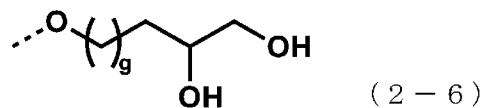
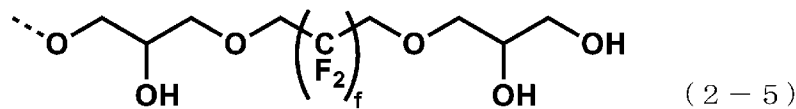
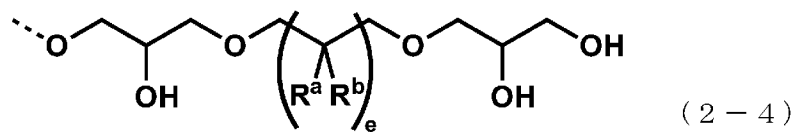
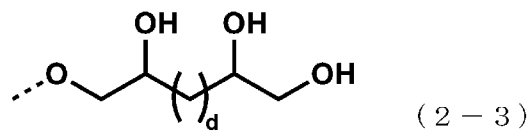
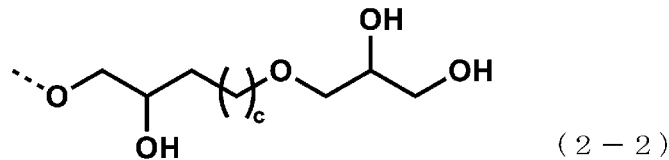
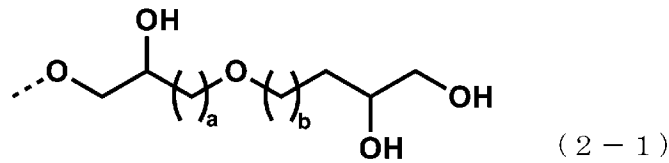


(式(2)中、 X は、1個～2個の極性基および1個～3個のエーテル酸素原子の少なくとも1つを含んでもよい炭素原子数2～30の2価の有機基である。 X は、極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子を少なくとも1つ含む。)

[0015] [2] 前記式(2)で表される末端基は、下記式(2-1)～(2-7)のいずれかである、[1]に記載の含フッ素エーテル化合物。

[0016]

[化1]



(式 (2 - 1) 中、 a は 1 ～ 8 の整数を表す。 b は 1 ～ 7 の整数を表す。)

(式 (2 - 2) 中、 c は 1 ～ 7 の整数を表す。)

(式 (2 - 3) 中、 d は 1 ～ 6 の整数を表す。)

(式 (2 - 4) 中、 e は 1 ～ 6 の整数を表す。 e 個の R^a および R^b は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。)

(式 (2 - 5) 中、 f は 1 ～ 6 の整数を表す。)

(式 (2 - 6) 中、 g は 1 ～ 6 の整数を表す。)

(式 (2 - 7) 中、 g_2 は 1 ～ 6 の整数を表す。)

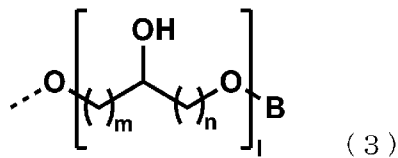
[0017] [3] 前記式 (1) 中の R^1 および R^3 は、それぞれ独立に前記式 (2) で表される末端基である、[1] または [2] に記載の含フッ素エーテル化合

物。

[0018] [4] 前記式(1)中の R^1 および R^3 は同じである、[1]～[3]のいずれかに記載の含フッ素エーテル化合物。

[0019] [5] 前記式(1)中の R^1 および R^3 の一方は前記式(2)で表される末端基であり、他方は下記式(3)で表され、式(2)には該当しない末端基である、[1]または[2]に記載の含フッ素エーテル化合物。

[0020] [化2]

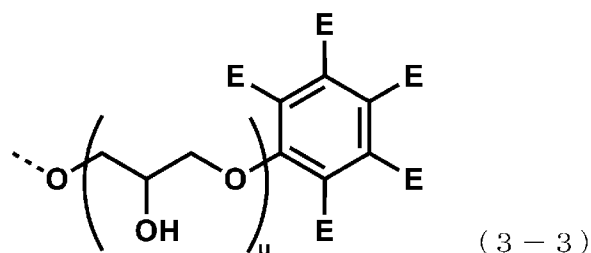
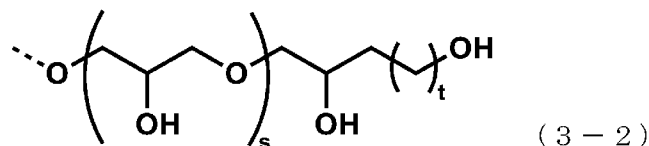
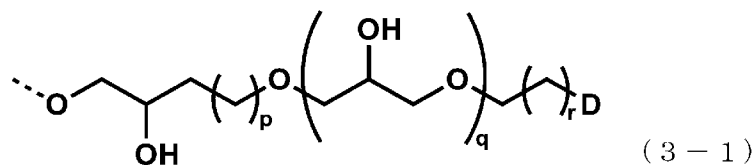


(式(3)中、 l は1～3の整数を表す。 l 個の m は、それぞれ独立に1～6の整数を表す。 l 個の n は、それぞれ独立に1～6の整数を表す。1つの繰り返し単位において、 m および n の少なくとも一方は1である。 B は、極性基を1個のみ有してもよいアルキル基、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基、または水素原子を表す。)

[0021] [6] 前記式(1)中の R^1 および R^3 の一方は前記式(2)で表される末端基であり、他方は下記式(3-1)～(3-3)のいずれかで表される末端基である、[1]、[2]または[5]に記載の含フッ素エーテル化合物。

[0022]

[化3]



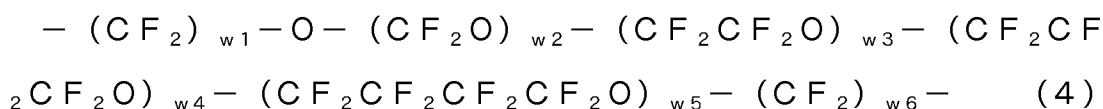
(式(3-1)中、pは0～3の整数を表す。qは0～2の整数を表す。rは0～5の整数を表す。pとrの合計値は1～5である。Dは、極性基、ビニル基、エチニル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。)

(式(3-2)中、sは0～2の整数を表す。tは1～5の整数を表す。)

(式(3-3)中、uは1～3の整数を表す。5つのEはそれぞれ独立に極性基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、ハロゲノ基、または水素原子を表す。ただし、5つのEに極性基が含まれる場合、5つのE中の極性基の数は1個である。)

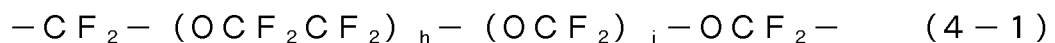
[0023] [7] 前記式(1)におけるR¹およびR³の有する極性基の合計数は4個～6個である、[1]～[6]のいずれかに記載の含フッ素エーテル化合物。

[0024] [8] 前記式(1)におけるR²は、下記式(4)で表されるパーフルオロポリエーテル鎖である、[1]～[7]のいずれかに記載の含フッ素エーテル化合物。

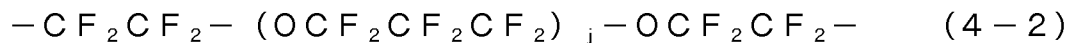


(式(4)中、 w_2 、 w_3 、 w_4 、 w_5 は平均重合度を示し、それぞれ独立に0～20を表す。ただし、 w_2 、 w_3 、 w_4 、 w_5 の全てが同時に0になることはない。 w_1 、 w_6 は、 CF_2 の数を表す平均値であり、それぞれ独立に1～3を表す。式(4)における繰り返し単位である (CF_2O) 、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ の配列順序には、特に制限はない。)

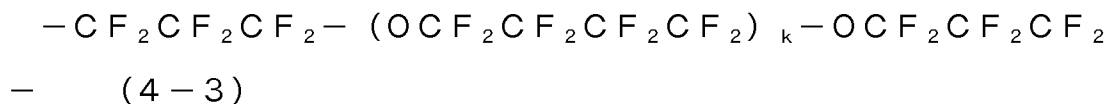
[0025] [9] 前記式(1)における R^2 は、下記式(4-1)～(4-4)で表されるパーフルオロポリエーテル鎖から選ばれるいずれか1種である、[1]～[8]のいずれかに記載の含フッ素エーテル化合物。



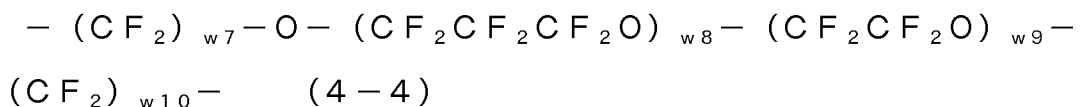
(式(4-1)中、 h および i は平均重合度を示し、 h は1～20を表し、 i は0～20を表す。)



(式(4-2)中、 j は平均重合度を示し、1～15を表す。)



(式(4-3)中、 k は平均重合度を示し、1～10を表す。)



(式(4-4)中、 w_8 、 w_9 は平均重合度を示し、それぞれ独立に1～20を表す。 w_7 、 w_{10} は、 CF_2 の数を表す平均値であり、それぞれ独立に1～2を表す。)

[0026] [10] 数平均分子量は500～10000の範囲内である、[1]～[9]のいずれかに記載の含フッ素エーテル化合物。

[0027] [11] [1]～[10]のいずれかに記載の含フッ素エーテル化合物を含むことを特徴とする磁気記録媒体用潤滑剤。

[0028] [12] 基板上に、少なくとも磁性層と、保護層と、潤滑層とが順次設けられた磁気記録媒体であって、前記潤滑層は、[1]～[10]のいずれか

に記載の含フッ素エーテル化合物を含むことを特徴とする磁気記録媒体。

[0029] [13] 前記潤滑層の平均膜厚は、0.5 nm～2.0 nmである、[12]に記載の磁気記録媒体。

発明の効果

[0030] 本発明の含フッ素エーテル化合物は、上記式(1)で表される化合物であるので、磁気記録媒体用潤滑剤の材料として好適である。

[0031] 本発明の磁気記録媒体用潤滑剤は、本発明の含フッ素エーテル化合物を含むため、耐腐食性が良好で、スピノフを抑制できる潤滑層を形成できる。

[0032] 本発明の磁気記録媒体は、本発明の含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層を有する。このため、本発明の磁気記録媒体は、耐腐食性が良好で、スピノフを抑制でき、信頼性および耐久性に優れる。このため、本発明の磁気記録媒体は、潤滑層の厚みを薄くできることから、磁気スペーシングの低減に寄与することができ、磁気ヘッドの浮上量をより一層小さくできる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]本発明の磁気記録媒体の一実施形態を示した概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0034] 本発明者らは、上記課題を解決するために、以下に示すように、鋭意検討した。

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

[0035] しかしながら、極性基を含む末端基を有する従来の含フッ素エーテル化合物を用いて、保護層上に厚みの薄い潤滑層を形成した場合、以下に示すように、耐腐食性が良好で、かつスピノフを抑制できる潤滑層を実現することは困難であった。

すなわち、含フッ素エーテル化合物中の極性基は、保護層上の活性点と結合して、潤滑層の保護層に対する密着性を向上させる。潤滑層の保護層に対する密着性が不足すると、保護層に対する潤滑層の被覆状態が不十分となり

、腐食の原因となる水が保護層に取り込まれやすくなり、十分な耐腐食性が得られない。

[0036] また、含フッ素エーテル化合物中の極性基は、保護層上の活性点と結合して保護層との相互作用に関与するだけでなく、分子内および分子間の相互作用にも関与する。含フッ素エーテル化合物同士の分子間相互作用に関与する極性基が不足すると、磁気記録媒体の回転に伴って潤滑層中の含フッ素エーテル化合物が容易に飛散するものとなり、スピノフが生じやすくなる。

[0037] したがって、含フッ素エーテル化合物は、耐腐食性が良好で、スピノフの抑制された潤滑層を形成できるように、保護層との相互作用に関与する極性基と、分子間の相互作用に関与する極性基とを十分に含む必要がある。しかし、含フッ素エーテル化合物中の極性基の数を多くすると、これを含む潤滑層の疎水性が低下するため、十分な耐腐食性が得られなくなる。

[0038] そこで、本発明者らは、含フッ素エーテル化合物に含まれる極性基の強さと極性基の相互作用とに着目して鋭意検討を重ねた。その結果、含フッ素エーテル化合物中の極性基の少なくとも一部を、パーフルオロポリエーテル鎖の末端に配置された1, 2-ジオール構造の水酸基とすればよいと考えた。この場合、以下に示すように、1, 2-ジオール構造に含まれる水酸基に起因する疎水性の低下を抑制しつつ、保護層と相互作用できる水酸基と、分子間の相互作用に関与できる水酸基とを確保できる。

[0039] 1, 2-ジオール構造($\text{—CH(OH)—CH}_2\text{OH}$)は、水酸基の結合している炭素原子同士が結合しているため、水酸基間の距離が近く、水酸基同士の立体的反発および静電的な反発が起こりやすい。このことから、1, 2-ジオール構造に含まれる2つの水酸基は、1, 2-ジオール構造の結合している炭素原子に対して逆向きの配座となる。そのため、1, 2-ジオール構造に含まれる2つの水酸基により生じる双極子モーメントが互いに打ち消しあい、含フッ素エーテル化合物分子全体の極性の上昇が抑制される。

[0040] また、保護層上の活性点同士の距離は、1, 2-ジオール構造に含まれる水酸基同士の距離と比較して、十分に大きい。しかも、1, 2-ジオール構

造に含まれる2つの水酸基は、1, 2-ジオール構造の結合している炭素原子に対して逆向きの配座となっている。このため、1, 2-ジオール構造に含まれる2つの水酸基が、同時に保護層に近接する方向となることはなく、2つの水酸基のうち、保護層上の活性点と相互作用できる水酸基は1つのみである。したがって、2つの水酸基のうち、もう一方の水酸基は、含フッ素エーテル化合物同士の間分子間相互作用に関与できる。

[0041] なお、従来、潤滑剤に使用される含フッ素エーテル化合物の構造は、保護層との密着性を向上させるために、化合物中のできるだけ多くの極性基が、保護層上の活性点と相互作用しやすい配置となるように検討されてきた。このため、水酸基の結合している炭素原子同士が結合していることによって、隣接する水酸基の向きが保護層上で逆向きの配座になる構造は避けられる傾向があった。

しかし、本発明者らは、あえて含フッ素エーテル化合物中の極性基の一部を、1, 2-ジオール構造の水酸基とすることにより、含フッ素エーテル化合物同士の間分子間相互作用に関与できる極性基を確保した。その上で、必要に応じて保護層上の活性点と相互作用できる極性基の数を調整すればよいと考えた。

[0042] さらに、本発明者らは、パーフルオロポリエーテル鎖の一方または両方の末端に1, 2-ジオール構造を配置した含フッ素エーテル化合物において、これを含む潤滑層の耐腐食性を向上させるとともに、スピノフを抑制すべく検討を重ねた。

その結果、パーフルオロポリエーテル鎖の両末端に、それぞれ極性基を1個～4個有する炭素原子数が1～50である末端基が配置され、2つの末端基のうち少なくとも一方が、極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子を少なくとも1つ含み、1, 2-ジオール構造を有する式(2)で表される末端基である含フッ素エーテル化合物とすればよいことを見出し、本発明を想到した。

[0043] このような含フッ素エーテル化合物では、極性基の数が適正であって極性

基の一部が、パーフルオロポリエーテル鎖の末端に配置された 1, 2-ジオール構造の水酸基であるので、極性基に起因する疎水性の低下を抑制しつつ、保護層と相互作用できる水酸基と、分子間の相互作用に参与できる水酸基とを十分に確保できる。しかも、少なくとも一方の末端に配置された式(2)で表される末端基が、極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子を少なくとも1つ含む。この炭素原子は、水との親和性が極めて低いため、含フッ素エーテル化合物分子と水との相互作用を強く妨げる。したがって、含フッ素エーテル化合物中に複数の極性基が含まれていても、十分な疎水性が得られる。また、上記の炭素原子は、運動が抑制されていることから、含フッ素エーテル化合物分子に適度な剛直性をもたらし、極性基同士の分子内相互作用を抑制して、極性基を含フッ素エーテル化合物同士の分子間相互作用に参与しやすくする。

[0044] このように上記の含フッ素エーテル化合物は、保護層との相互作用に参与する極性基数を確保しつつ、低極性を維持でき、十分な疎水性を有している。このため、これを含む潤滑剤は、腐食の原因となる水を取り込みにくく、耐腐食性に優れる。しかも、上記の含フッ素エーテル化合物は、保護層との相互作用にも分子内の相互作用にも参与しない極性基を容易に生じさせ、極性基が分子間相互作用を容易に形成する。このため、磁気記録媒体の回転に伴う含フッ素エーテル化合物の飛散が生じにくく、スピノフ耐性に優れる潤滑層を形成できる。

[0045] これに対し、例えば、含フッ素エーテル化合物が柔軟すぎると、含フッ素エーテル化合物中に含まれる極性基が分子内相互作用を形成しやすくなるため、極性基が分子間相互作用に参与しにくくなる。

また、含フッ素エーテル化合物に含まれる複数の極性基が全て、隣接する極性基間の距離が十分に離れて配置されたものである場合、全ての極性基が保護層との相互作用に参与しやすいものとなり、極性基による含フッ素エーテル化合物同士の相互作用が十分に得られない。

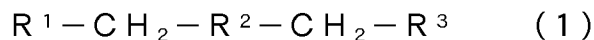
[0046] さらに、本発明者らは、上記の含フッ素エーテル化合物を含む潤滑剤を用

いることにより、厚みを薄くしても、耐腐食性が良好で、スピノフを抑制できる潤滑層を形成できることを確認し、本発明を想到した。

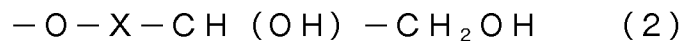
[0047] 以下、本発明の含フッ素エーテル化合物、磁気記録媒体用潤滑剤および磁気記録媒体について詳細に説明する。なお、本発明は、以下に示す実施形態のみに限定されるものではない。

[0048] [含フッ素エーテル化合物]

本実施形態の含フッ素エーテル化合物は、下記式（１）で表される。



（式（１）中、 R^2 は、パーフルオロポリエーテル鎖である。 R^1 および R^3 は、極性基を１個～４個有し、炭素原子数が１～５０である末端基である。 R^1 および R^3 は、同じであっても良いし、それぞれ異なっても良い。 R^1 および R^3 のうち少なくとも一方は、下記式（２）で表される末端基である。）



（式（２）中、 X は、１個～２個の極性基および１個～３個のエーテル酸素原子の少なくとも１つを含んでもよい炭素原子数２～３０の２価の有機基である。 X は、極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子を少なくとも１つ含む。）

[0049] 本実施形態の含フッ素エーテル化合物は、式（１）で示されるように、 R^2 で示されるパーフルオロポリエーテル鎖（以下、PFPE鎖と呼ぶことがある。）に対し、骨格の一端には、メチレン基を介して、 R^1 で示される末端基が結合され、骨格の他端には、メチレン基を介して、 R^3 で示される末端基が結合されている。

[0050] (R^1 および R^3 で示される末端基)

R^1 および R^3 は、極性基を１個～４個有し、炭素原子数が１～５０である末端基である。 R^1 および R^3 のうち少なくとも一方は、上記式（２）で表される末端基である。

[0051] R^1 および R^3 の一方が式（２）には該当しない末端基である場合、 R^1 および R^3 のうち式（２）には該当しない末端基に含まれる極性基の数は１個以上

である。また、式（２）で表される末端基に含まれる極性基の数は２個以上である。このため、含フッ素エーテル化合物を含む潤滑剤を用いて保護層上に潤滑層を形成した場合、潤滑層と保護層との間に好適な相互作用が発生する。 R^1 および R^3 に含まれる極性基の数は、それぞれ２個以上であることが好ましい。 R^1 および R^3 に含まれる極性基の数が２個以上であると、保護層との密着性に優れ、さらに極性基同士の分子間相互作用が好適に形成され、スピノフを抑制できる潤滑層を形成できる含フッ素エーテル化合物となる。

[0052] R^1 および R^3 に含まれる極性基の数は、それぞれ４個以下である。このため、含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層において、含フッ素エーテル化合物の極性が高すぎて、含フッ素エーテル化合物が凝集して塊となり、潤滑層の平滑性が失われることを抑制できる。 R^1 および R^3 に含まれる極性基の数は、それぞれ３個以下であることが好ましい。 R^1 および R^3 に含まれる極性基の数がそれぞれ３個以下であると、含フッ素エーテル化合物の親水性が高くなりすぎて磁気記録媒体に腐食の原因となる水が取り込まれることを防止でき、耐腐食性の高い潤滑層を形成できる含フッ素エーテル化合物となる。

[0053] 式（１）における R^1 および R^3 の有する極性基の合計数は、３個～６個であることが好ましく、４個～６個であることがより好ましい。上記の極性基の合計数が３個以上であると、 R^1 および R^3 の有する極性基と保護層との相互作用が効果的に得られる。その結果、保護層との密着性が高い潤滑層を形成できる含フッ素エーテル化合物となる。このため、よりスピノフ耐性に優れた潤滑層が得られる。また、上記の極性基の合計数が６個以下であると、含フッ素エーテル化合物の極性が高すぎて腐食の原因となる水を取り込むことを防止できる。よって、耐腐食性のより優れた潤滑層を形成できる。

[0054] R^1 および R^3 がそれぞれ有する極性基は、一部または全部が同じであっても良いし、それぞれ異なっても良い。また、 R^1 の有する極性基の数と、 R^3 の有する極性基の数は、同じであっても良いし、それぞれ異なっても良い。 R^1 の有する極性基の数と、 R^3 の有する極性基の数は、含フッ素エー

テル化合物の保護層に対する被覆状態がより均一となり、より良好な密着性を有する潤滑層を形成できるものとなるため、同じであることが好ましい。

[0055] R^1 および R^3 に含まれる極性基は、水酸基 ($-OH$)、カルボキシ基 ($-COOH$)、ホルミル基 ($-(C=O)H$)、カルボニル基 ($-(C=O)R^7$; R^7 は有機基である。)、スルホ基 ($-SO_3H$)、シアノ基 ($-CN$)、およびアミド結合を有する基 ($-NR^8COR^9$ または $-CONR^{10}R^{11}$; R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立に水素原子または有機基である。)、アミノ基 ($-NR^{12}R^{13}$; R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立に水素原子または有機基である。) からなる群から選ばれる少なくとも1種の極性基であることが好ましい。アミド結合を有する基としては、上記式に示されるように、アミド結合を構成する炭素原子において結合する基 (例えば、カルボキサミド基 ($-C(=O)NH_2$)) と、アミド結合を構成する窒素原子において結合する基 (例えば、アセトアミド基 ($-NHC(=O)CH_3$)) の両方を含む。アミド結合を有する基において、前記 R^8 と R^9 が互いに結合して環を形成してもよく、前記 R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成してもよい。アミド結合を有する基における前記 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基からなる群から選択されることが好ましい。

本明細書における「極性基」には、ハロゲノ基 ($-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ など) やエーテル結合 ($-O-$) は含まれない。

[0056] R^1 および R^3 は、それぞれ独立に水酸基、シアノ基、およびアミド結合を有する基からなる群から選ばれる少なくとも1種の極性基を含むことが好ましい。水酸基、シアノ基、およびアミド結合を有する基は、化学的に安定であり、これらの極性基を有する含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層が長期的に変質しないためである。また、水酸基、シアノ基、およびアミド結合を有する基は、酸性度が高すぎず、基板を腐食しにくいためである。

[0057] 式(1)における R^1 および R^3 の有する極性基は、それぞれ少なくとも1つの水酸基を含むことが好ましい。 R^1 および R^3 の有する極性基は、すべて

水酸基であることがより好ましい。R¹およびR³の有する極性基がすべて水酸基であると、含フッ素エーテル化合物の保護層に対する被覆状態がより均一となるためである。

[0058] R¹およびR³で表される末端基の炭素原子数は、1～50であり、3～20であることが好ましく、4～15であることがより好ましい。R¹およびR³で表される末端基の炭素原子数が1以上であると、末端基の疎水性が担保できるため、腐食の原因となる水を潤滑層に誘引することを防止でき、耐腐食性の良好な潤滑層となる。R¹およびR³で表される末端基の炭素原子数が50以下であると、末端基が柔軟な構造となって、含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層と保護層との密着性が良好となる。その結果、スピノフを抑制できる潤滑層が得られる。

[0059] R¹およびR³のうち少なくとも一方は、上記式(2)で表される末端基である。式(2)で表される末端基は、R²と結合しているメチレン基(—CH₂—)に結合される酸素原子(エーテル酸素原子)を有する。式(2)で表される末端基の端部に配置された酸素原子は、その両側に結合される原子とエーテル結合(—O—)を形成する。このエーテル結合は、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物に適度な柔軟性を付与し、式(2)で表される末端基の有する極性基と保護層との親和性を増大させる。このことにより、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物は、保護層との密着性に優れる潤滑層を形成できる。

[0060] 式(2)で表される末端基は、その末端に1,2-ジオール構造(—CH(OH)—CH₂OH)を有する。このため、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、耐腐食性が良好で、スピノフを抑制できる。

[0061] 式(2)で表される末端基は、Xで表される炭素原子数2～30の2価の有機基を有する。Xで表される有機基は、炭素原子数が2以上であるので、適度に剛直となり、分子内相互作用を抑制できると同時に、十分な疎水性が得られる。また、炭素原子数が30以下であるので、式(2)で表される末

端基が嵩高くなりすぎて極性基の運動が妨げられ、保護層との相互作用が阻害されることを抑制できる。Xで表される有機基の炭素原子数は、2～15であることが好ましく、3～10であることがより好ましい。

[0062] Xで表される有機基は、極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子を少なくとも1つ含む。極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子としては、例えば、極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しないメチレン基、メチン基、またはこれらがフッ素化された基の炭素原子が挙げられる。なお、上述のとおりフルオロ基は前記極性基には含まれない。

Xで表される有機基が、炭素原子を含む極性基（例えば、カルボキシ基、ホルミル基、カルボニル基、シアノ基、アミド結合を有する基）を有する場合、極性基に含まれる炭素原子は、「極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子」には含まないものとする。

[0063] 極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子の数は、1以上であればよく、例えば1～6とすることができ、1～4であってもよい。極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子の数が1以上であると、含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層の疎水性が良好となる。また、極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子の数が6以下であると、極性基の数に対する炭素原子数の割合が適正となり、分子の極性が適切となるとともに、エーテル酸素原子の数に対する炭素原子数の割合が適正となり、分子の柔軟性が適切な含フッ素エーテル化合物となる。また、極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子を複数含む場合、極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子同士が結合されていてもよい。この場合、含フッ素エーテル化合物分子がより剛直となり、極性基同士の分子内相互作用が抑制されて、極性基が含フッ素エーテル化合物同士の分子間相互作用により一層関与しやすくなる。

[0064] Xで表される有機基は、1個または2個の極性基を含んでいてもよい。こ

の場合、式（１）で表される含フッ素エーテル化合物の保護層に対する密着性が向上し、厚みを薄くしても十分な被覆状態が得られる潤滑層を形成しやすい。Xで表される有機基が極性基を含む場合、極性基の数は１個であることが好ましい。この場合、式（１）で表される含フッ素エーテル化合物の親水性が高すぎて腐食の原因となる水を誘起することをより抑制できる。

[0065] Xで表される有機基が極性基を含む場合、極性基としては、 R^1 および R^3 に含まれる極性基として例示したものが挙げられ、水酸基、シアノ基、およびアミド結合を有する基からなる群から選ばれる極性基であることがより好ましい。

[0066] 式（２）においてXで表される有機基は、１～３個のエーテル酸素原子を含んでいてもよい。この場合、エーテル酸素原子は、式（１）で表される含フッ素エーテル化合物に適度な柔軟性を付与し、極性基と保護層との親和性を増大させる。Xで表される有機基がエーテル酸素原子を含む場合、エーテル酸素原子の数は１個または２個であることが好ましい。この場合、式（１）で表される含フッ素エーテル化合物が柔軟になりすぎて分子内相互作用が発生することをより抑制できる。

[0067] 式（２）においてXで表される有機基は、部分的にフッ素化されていてもよい。この場合、フッ素化されていない有機基である場合と比較して、式（２）においてXで表される有機基の親水性が低下する。その結果、腐食の原因となる水が誘起されることを抑制でき、耐腐食性の良好な潤滑層を形成できる含フッ素エーテル化合物となる。

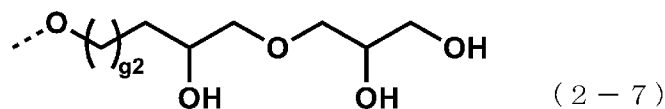
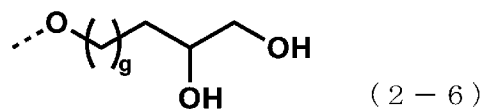
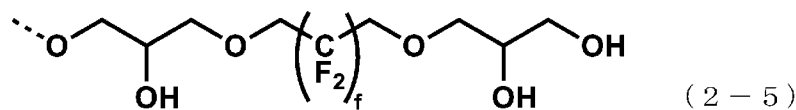
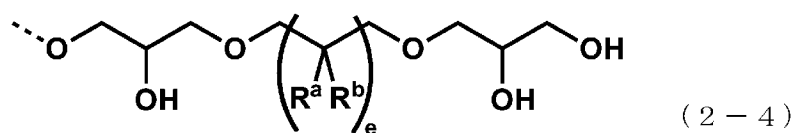
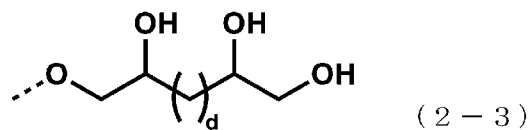
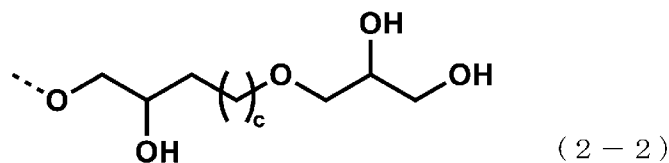
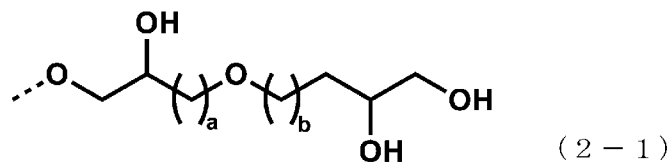
[0068] 式（２）においてXで表される有機基は、非環状の有機基であることが好ましい。Xで表される有機基が非環状である場合、Xが環状構造を有する場合と比較して、嵩高くなりすぎて極性基の運動が妨げられ、保護層との相互作用が阻害されることを抑制できる。非環状の有機基は、直鎖であってもよく、分岐していてもよい。

[0069] 式（２）においてXで表される有機基は、不飽和炭素－炭素結合を含まないことが好ましい。Xで表される有機基が不飽和炭素－炭素結合を含まない

場合、Xが不飽和炭素－炭素結合を含む場合と比較して、分子の配向が制限されて極性基の運動が妨げられ、保護層との相互作用が阻害されることを抑制できる。

[0070] 式(2)で表される末端基は、下記式(2-1)～(2-7)のいずれかであることが好ましい。

[0071] [化4]



(式(2-1)中、aは1～8の整数を表す。bは1～7の整数を表す。)

(式(2-2)中、cは1～7の整数を表す。)

(式(2-3)中、dは1～6の整数を表す。)

(式(2-4)中、eは1～6の整数を表す。e個のR^aおよびR^bは、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。)

(式(2-5)中、 f は1～6の整数を表す。)

(式(2-6)中、 g は1～6の整数を表す。)

(式(2-7)中、 g_2 は1～6の整数を表す。)

[0072] 式(2-1)で表される末端基は、式(2)における X で表される有機基が $-CH_2-CH(OH)-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-CH_2-$ である。 a は1～8の整数を表す。 b は1～7の整数を表す。

[0073] 式(2-1)で表される末端基は、末端部分に、グリセリン構造($-O-CH_2-CH(OH)-CH_2OH$)を b 個のメチレン基で増炭した構造を有する。グリセリン構造を増炭した構造は適度な剛直性を有するため、式(2-1)で表される末端基が分子内相互作用を形成することを抑制できる。また、グリセリン構造を増炭した構造の有するエーテル結合は、式(2-1)で表される末端基に適度な運動性を付与するため、末端部分の2つの水酸基のうち一方の水酸基が保護層と相互作用した際に、他方の水酸基が含フッ素エーテル化合物同士の間相互作用により一層関与しやすくなる。したがって、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物中の極性基は、分子間相互作用をより容易に形成できる。これにより、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、磁気記録媒体の回転に伴う含フッ素エーテル化合物の飛散がより生じにくく、より一層スピノフ耐性に優れるものとなる。

[0074] 式(2-1)中の a が1以上であるため、式(2-1)で表される末端基が十分な疎水性を有する。また、 a が8以下であるため、 a の数が大きすぎることによって、式(2-1)で表される末端基が嵩高くなりすぎることがなく、式(2-1)で表される末端基中の水酸基の運動が妨げられて保護層との相互作用が阻害されることを抑制できる。 a は1～6であることが好ましく、1～4であることがより好ましい。

[0075] 式(2-1)中の b が1以上であるため、式(2-1)で表される末端基が十分な疎水性を有する。また、 b が7以下であるため、 b の数が大きすぎることによって、式(2-1)で表される末端基が嵩高くなりすぎることが

なく、式(2-1)で表される末端基中の水酸基の運動が妨げられて保護層との相互作用が阻害されることを抑制できる。bは1～5であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。

[0076] 式(2-1)中のaとbの和は、9以下であることが好ましい。この場合、式(2-1)で表される末端基が嵩高くなりすぎず、式(2-1)で表される末端基中の水酸基の運動が妨げられて、保護層との相互作用が阻害されることをより一層抑制できる。aとbの和は6以下であることがより好ましく、4以下であることがさらに好ましい。

[0077] 式(2-2)で表される末端基は、式(2)におけるXで表される有機基が $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_c-\text{O}-\text{CH}_2-$ である。cは1～7の整数を表す。

[0078] 式(2-2)で表される末端基は、末端部分にグリセリン構造($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$)を有する。グリセリン構造は高い運動性を有するため、末端部分の2つの水酸基のうち一方の水酸基が保護層と相互作用した際に、他方の水酸基が分子間で他の含フッ素エーテル化合物中の極性基と相互作用しやすくなる。したがって、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物中の極性基が分子間相互作用をより容易に形成できる。これにより、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑剤は、磁気記録媒体の回転に伴う含フッ素エーテル化合物の飛散がより生じにくく、より一層スピノフ耐性に優れるものとなる。

[0079] 式(2-2)中のcが1以上であるため、式(2-2)で表される末端基が十分な疎水性を有する。また、cが7以下であるため、cの数が大きすぎることによって、式(2-2)で表される末端基が嵩高くなりすぎることがなく、式(2-2)で表される末端基中の水酸基の運動が妨げられて保護層との相互作用が阻害されることを抑制できる。cは1～5であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。

[0080] 式(2-3)で表される末端基は、式(2)におけるXで表される有機基が $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_d-$ であるものである。dは1～6の整

数を表す。

[0081] 式(2-3)で表される末端基は、X中に親水性部位であるエーテル酸素原子を含まない。このため、式(2-3)で表される末端基は水との親和性が低い。したがって、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層が、腐食の原因となる水を取り込みにくいものとなり、耐腐食性がより良好となる。

[0082] 式(2-3)で表される末端基は、式(2)におけるX中にエーテル酸素原子を含まず、dが1以上であるため、適度に剛直である。このため、極性基同士の分子内相互作用がより効果的に抑制され、分子間相互作用がより容易に形成され、より一層スピノフ耐性に優れる潤滑層を形成できる。また、dが6以下であるため、dの数が大きすぎることによって、式(2-3)で表される末端基が嵩高くなりすぎることがなく、式(2-3)で表される末端基中の水酸基の運動が妨げられて、保護層との相互作用が阻害されることを抑制できる。dは1~4であることが好ましく、2~4であることがより好ましい。

[0083] 式(2-4)で表される末端基は、式(2)におけるXで表される有機基が $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CR}^a\text{R}^b)_e-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ である。eは1~6の整数を表す。e個の R^a および R^b は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。

[0084] 式(2-4)で表される末端基におけるe個の $-\text{CR}^a\text{R}^b-$ は、それぞれ、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ のいずれであってもよい。

[0085] 式(2-4)で表される末端基において、式(2)におけるXで表される有機基が直鎖構造である、すなわち、 R^a および R^b が水素原子である場合、Xが分岐を有する場合と比較して、末端基が嵩高くなりすぎない。このため、水酸基の運動が妨げられて保護層との相互作用が阻害されることを抑制できる。その結果、末端1,2-ジオール構造を形成する2つの水酸基のうち一方の水酸基が保護層と相互作用した際に、他方の水酸基が他の含フッ素エ

ーテル化合物中の極性基と分子間相互作用をより容易に形成できる。これにより、式（１）で表される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑剤は、磁気記録媒体の回転に伴う含フッ素エーテル化合物の飛散がより生じにくく、より一層スピノフ耐性に優れるものとなる。

[0086] 式（２－４）で表される末端基において、式（２）におけるXで表される有機基が分岐構造、すなわち、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ および／または $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を含む場合、Xが適度に剛直なものとなり、末端基が有する水酸基同士の分子内相互作用を効果的に抑制できる。このため、式（１）で表される含フッ素エーテル化合物中の極性基が分子間相互作用をより容易に形成できる。これにより、式（１）で表される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑剤は、磁気記録媒体の回転に伴う含フッ素エーテル化合物の飛散がより生じにくく、より一層スピノフ耐性に優れるものとなる。

[0087] 式（２－４）中のeが1以上であるため、式（２－４）で表される末端基が十分な疎水性を有する。また、eが6以下であるため、式（２－４）で表される末端基が嵩高くなりすぎず、水酸基の運動が妨げられて保護層との相互作用が阻害されることを抑制できる。eは1～4であることが好ましく、1～2であることがより好ましい。

[0088] 式（２－５）で表される末端基は、式（２）におけるXで表される有機基が $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_f-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ である。fは1～6の整数を表す。

[0089] 式（２－５）で表される末端基は、水との親和性を低下させる炭素原子数1～6の直鎖のパーフルオロアルキレン鎖を含む。式（２－５）で表される末端基を有する場合、パーフルオロアルキレン鎖を含む飽和炭化水素基（式（２－５）における $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_f-\text{CH}_2-$ ）が、分子全体の極性を低下させるとともに疎水性を向上させる。このことにより、含フッ素エーテル化合物と腐食の原因となる水との親和性が低下する。その結果、式（１）で表される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、腐食の原因となる水を取り込むことが抑制され、より一層耐腐食性の良好なものとなる。

[0090] 式(2-5)中の f が1以上であるため、式(2-5)で表される末端基が適度に剛直になり、分子内相互作用を抑制できる。また、 f が6以下であるため、式(2-5)で表される末端基が嵩高くなりすぎず、水酸基の運動が妨げられて保護層との相互作用が阻害されることを抑制できる。式(2-5)中の f は1~4であることが好ましく、2~4であることがより好ましい。

[0091] 式(2-6)で表される末端基は、式(2)における X で表される有機基が $-(CH_2)_g-CH_2-$ である。 g は1~6の整数を表す。

[0092] 式(2-6)で表される末端基は、 X 中に親水性部位である極性基およびエーテル酸素原子を含まない。このため、式(2-6)で表される末端基は水との親和性が低い。したがって、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、腐食の原因となる水を取り込みにくいものとなり、耐腐食性がより良好となる。

[0093] 式(2-6)中の g が1以上であるため、式(2-6)は適度に剛直になり、1,2-ジオール構造の有する水酸基が分子内相互作用を形成しにくくなる。また、式(2-6)中の g が6以下であるため、式(2-6)で表される末端基が嵩高くなりすぎず、水酸基の運動が妨げられて保護層との相互作用が阻害されることを抑制できる。 g は1~5であることが好ましく、1~3であることがより好ましい。

[0094] 式(2-7)で表される末端基は、式(2)における X で表される有機基が $-(CH_2)_{g_2}-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-CH_2-$ である。 g_2 は1~6の整数を表す。

式(2-7)で表される末端基は、末端部分にグリセリン構造($-O-CH_2-CH(OH)-CH_2OH$)を有する。グリセリン構造は高い運動性を有するため、末端部分の2つの水酸基のうち一方の水酸基が保護層と相互作用した際に、他方の水酸基が分子間で他の含フッ素エーテル化合物中の極性基と相互作用しやすくなる。したがって、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物中の極性基が分子間相互作用をより容易に形成できる。これによ

り、式（１）で表される含フッ素エーテル化合物を含む潤滑剤は、磁気記録媒体の回転に伴う含フッ素エーテル化合物の飛散がより生じにくく、より一層スピノフ耐性に優れるものとなる。

[0095] 式（２－７）中の g_2 が１以上であるため、式（２－７）は適度に剛直になり、１，２－ジオール構造の有する水酸基が分子内相互作用を形成しにくくなる。また、式（２－７）中の g_2 が６以下であるため、式（２－７）で表される末端基が嵩高くなりすぎず、水酸基の運動が妨げられて保護層との相互作用が阻害されることを抑制できる。 g_2 は１～５であることが好ましく、１～３であることがより好ましい。

[0096] 式（２－１）～（２－７）で表される末端基のうち、式（２－３）、（２－５）、（２－６）で表される末端基は、耐腐食性がより良好となる。

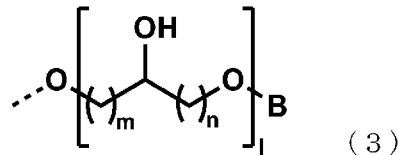
[0097] 式（２－１）～（２－７）で表される末端基のうち、式（２－１）、（２－２）、（２－４）、（２－７）で表される末端基は、それぞれ、式（２－１）中の a と b の和が４以下、式（２－２）中の c が３以下、式（２－４）中の e が２以下、式（２－７）中の g_2 が３以下であるとき、スピノフ耐性がより優れる。

[0098] 式（１）で表される含フッ素エーテル化合物において、 R^1 と R^3 とは、同じであってもよいし、異なっても良い。 R^1 および R^3 は同じであることが好ましい。この場合、含フッ素エーテル化合物を容易に効率よく製造できる。なお、「 R^1 と R^3 が同じ」とは、 R^1 に含まれる原子と R^3 に含まれる原子とが、 $-CH_2-R^2-CH_2-$ に対して対称配置されていることを意味する。

[0099] 式（１）で表される含フッ素エーテル化合物において、 R^1 と R^3 とが異なっている場合、 R^1 および R^3 は、それぞれ独立に式（２）で表される末端基であってもよいし、 R^1 と R^3 の一方は式（２）で表される末端基であり、他方は式（２）には該当しない末端基であってもよい。式（２）には該当しない末端基は、上述のように、極性基を１個～４個有し、炭素原子数が１～５０である末端基であればよい。

[0100] R^1 と R^3 の一方は式(2)で表される末端基であり、他方は式(2)には該当しない末端基である場合、式(2)には該当しない末端基は、下記式(3)で表されることが好ましい。

[0101] [化5]



(式(3)中、 l は1～3の整数を表す。 l 個の m は、それぞれ独立に1～6の整数を表す。 l 個の n は、それぞれ独立に1～6の整数を表す。1つの繰り返し単位において、 m および n の少なくとも一方は1である。 B は、極性を1個のみ有してもよいアルキル基、炭素-炭素不飽和結合を含む有機基、または水素原子を表す。)

[0102] 式(3)で表される末端基は、 R^2 と結合しているメチレン基($-CH_2-$)に結合される酸素原子(エーテル酸素原子)を有する。式(3)で表される末端基の端部に配置された酸素原子は、その両側に結合される原子とエーテル結合($-O-$)を形成する。このエーテル結合は、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物に適度な柔軟性を付与し、式(3)で表される末端基の有する極性基と保護層との親和性を増大させる。このことにより、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物は、保護層との密着性に優れた潤滑層を形成できる。

[0103] 式(3)中の l は1～3の整数であり、1～2の整数であることが好ましく、1であることがより好ましい。式(3)中の l が3以下であると、式(3)で表される末端基の水酸基が多すぎることによって、腐食の原因となる水が潤滑層に誘引されることを防止でき、耐腐食性の良好な潤滑層が得られる。

[0104] 式(3)中の l が2または3である場合、2個または3個の繰り返し単位($-(CH_2)_m-CH(OH)-(CH_2)_n-O-$)中の m と n の組み合わせは、それぞれ異なってもよいし、一部または全部が同じであってもよい。

い。

- [0105] 式(3)中における1個の m は、それぞれ独立に1～6の整数を表す。1個の n は、それぞれ独立に1～6の整数を表す。式(3)中の1つの繰り返し単位 $(-(CH_2)_m-CH(OH)-(CH_2)_n-O-)$ において、 m および n の少なくとも一方は1である。この場合、水酸基が結合している炭素原子とエーテル酸素原子との間のアルキレン基の炭素原子数が多すぎることによって、繰り返し単位中の水酸基の運動性が低下することを抑制できる。
- [0106] 式(3)中の B は、極性基を1つのみ有してもよいアルキル基、炭素-炭素不飽和結合を含む有機基、または水素原子を表す。
- [0107] 式(3)中の B が極性基を有しないアルキル基である場合、 B としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。
- [0108] 式(3)中の B が極性基を有するアルキル基である場合、その極性基は、 R^1 および R^3 に含まれる極性基の好ましい例として挙げたものであることが好ましい。上記の極性基の中でも、水酸基、シアノ基、およびアミド結合を有する基からなる群から選ばれる極性基であることがより好ましい。
- [0109] 式(3)中の B が極性基を有するアルキル基である場合、 B としては、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、5-ヒドロキシペンチル基、6-ヒドロキシヘキシル基、2-アミノエチル基、3-アミノプロピル基、1-カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、1-カルボニルメチル基、2-カルボニルエチル基、3-カルボニルプロピル基、1-アセチルメチル基、2-アセチルエチル基、3-アセチルプロピル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、1-シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基、2-アセトアミドエチル基、3-アセトアミドプロピル基、4-アセトアミドブチル基、1-カルボキサミドメチル基、2-カルボキサミドエチル基、3-カルボキサミドプロピル基、4-カルボキサミドブチル基などが挙げられる。

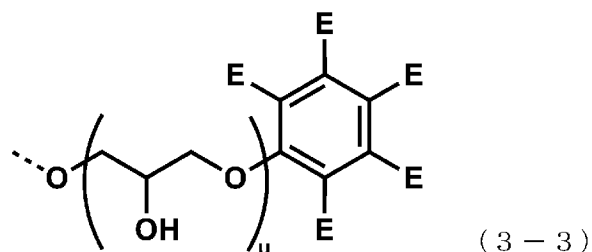
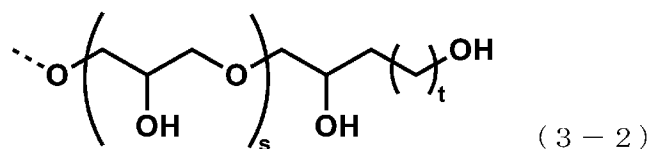
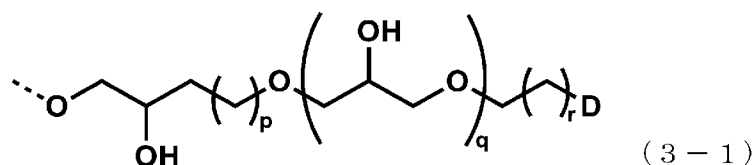
- [0110] 上記の極性基を有するアルキル基の中でも、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、5-ヒドロキシペンチル基、6-ヒドロキシヘキシル基、1-シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、2-アセトアミドエチル基、1-カルボキサミドメチル基、2-カルボキサミドエチル基、3-カルボキサミドプロピル基のいずれかであることが好ましく、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、2-アセトアミドエチル基、1-カルボキサミドメチル基のいずれかであることがより好ましい。
- [0111] 式(3)中のBが炭素-炭素不飽和結合を含む有機基である場合、Bとしては、芳香族炭化水素、不飽和複素環、アルケニル基、アルキニル基から選択される少なくとも1つを含む有機基などが挙げられる。
- [0112] 式(3)中のBが炭素-炭素不飽和結合を含む有機基である場合、Bとしては、フェニル基、メトキシフェニル基、フッ化フェニル基、アセトアミドフェニル基、カルボキサミドフェニル基、シアノフェニル基、ナフチル基、フェネチル基、メトキシフェネチル基、フッ化フェネチル基、ベンジル基、メトキシベンジル基、ナフチルメチル基、メトキシナフチル基、ピロリル基、ピラゾリル基、メチルピラゾリルメチル基、イミダゾリル基、フリル基、フルフリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チエニル基、チエニルエチル基、チアゾリル基、メチルチアゾリルエチル基、イソチアゾリル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、インドリニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾピラゾリル基、ベンゾイソオキサゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基、フタラジニル基、シンノリニル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、プロピニル基、プロパルギル基、ブチニル基、メチルブチニル基、ペンチニル基、メチルペンチニル基、ヘキシニル基などが挙げられる。

[0113] 上記の炭素－炭素不飽和結合を含む有機基の中でも、フェニル基、メトキシフェニル基、アセトアミドフェニル基、カルボキサミドフェニル基、シアノフェニル基、ナフチル基、フェネチル基、メトキシフェネチル基、フッ化フェネチル基、チエニルエチル基、アリル基、ブテニル基、プロパルギル基のいずれかであることが好ましく、特に、フェニル基、メトキシフェニル基、カルボキサミドフェニル基、アリル基、ブテニル基のいずれかであることがより好ましい。この場合、式（３）で表される末端基が十分な疎水性を有し、かつ嵩高くなりすぎず、式（３）中の水酸基の運動が妨げられて保護層との相互作用が阻害されることを抑制できる。

[0114] 式（３）中のBが水素原子である場合、Bは式（３）中の酸素原子とともに、水酸基を形成する。

[0115] 式（３）で表される末端基は、下記式（３－１）～（３－３）のいずれかで表されることがより好ましい。

[0116] [化6]



（式（３－１）中、pは0～3の整数を表す。qは0～2の整数を表す。rは0～5の整数を表す。pとrの合計値は1～5である。Dは、極性基、ビニル基、エチニル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。）

(式(3-2)中、sは0～2の整数を表す。tは1～5の整数を表す。)

(式(3-3)中、uは1～3の整数を表す。5つのEはそれぞれ独立に極性基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、ハロゲノ基、または水素原子を表す。ただし、5つのEに極性基が含まれる場合、5つのE中の極性基の数は1個である。)

[0117] 式(3-1)～(3-3)で表される末端基では、末端基に含まれる各極性基がそれぞれ異なる炭素原子に結合している。また、極性基が結合している炭素原子同士は、極性基が結合していない炭素原子を含む連結基を介して結合している。このため、式(3-1)～(3-3)で表される末端基は、極性基が結合していない炭素原子を含む連結基によって、末端極性基と、末端極性基に隣接する水酸基との両方が保護層へ密着できる配向となることができる。したがって、保護層との強い相互作用が得られる潤滑層を形成できる。

[0118] 式(3-1)～(3-3)で表される末端基は、極性基が結合している炭素原子同士が直接結合している末端基と比較して、末端基内の極性基同士が凝集しにくく、保護層との相互作用が生じやすい。このため、式(3-1)～(3-3)で表される末端基は、含フッ素エーテル化合物中の末端部分が浮き上がりにくく、保護層との密着性が低下しにくい。

[0119] 式(3-1)で表される末端基は、Dが結合している炭素原子と、末端に配置されたDに隣接する水酸基が結合している炭素原子との間の連結基が、エーテル酸素原子を含む。上記連結基は、極性基が結合していない炭素原子を含む2～7原子からなる直鎖状の構造を有する。

[0120] 式(3-1)で表される末端基は、上記連結基が極性基が結合していない炭素原子を含む2原子以上の原子からなる直鎖状の構造である。このため、Dと、Dに隣接する水酸基との間の距離が適切である。したがって、分子内でDと、Dに隣接する水酸基とが相互作用することを抑制できるため、極性基が効率よく保護層へ密着できる。さらに、式(3-1)で表される末端基は、上記の構造であるため、エーテル酸素原子を含むものであっても、良好

な疎水性を有する含フッ素エーテル化合物が得られる。また、分子の運動性が適切であり、分子内凝集が起こりにくく、保護層との優れた密着性を有する。

[0121] 式(3-1)で表される末端基は、上記連結基がエーテル酸素原子を含み、極性基が結合していない炭素原子を含む7原子以下の原子からなる直鎖状の構造である。このため、連結基の疎水性が高すぎることで、含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層と保護層との密着性に支障を来することがない。

[0122] これらのことから、式(3-1)で表される末端基を有する含フッ素エーテル化合物は、保護層との密着性に優れ、高い耐腐食性を示し、スピノフを抑制できる潤滑層を形成できる。

[0123] 式(3-1)で表される末端基において、 p と r の合計値は1~5であり、1~3であることが好ましい。式(3-1)で表される末端基は、Dが結合している炭素原子と、末端に配置されたDに隣接する水酸基が結合している炭素原子との間に連結基を有する。上記連結基に含まれる炭素原子は、近接する極性基同士の分子内相互作用が、極性基と保護層との相互作用よりも優先して生じることを防止する。これにより、上記連結基に含まれる炭素原子は、式(3-1)中の極性基と保護層との密着性を向上させる。

[0124] 上記連結基に含まれる炭素原子が多すぎると、式(3-1)で表される末端基の柔軟性が低下して、保護層の全面を均一に被覆することが難しくなることがある。式(3-1)で表される末端基では、 p と r の合計値が5以下であるので、式(3-1)の主鎖部分のアルキレン鎖が長すぎないものとなる。したがって、剛直なアルキレン鎖が長いことによって、末端部分の柔軟性が低下し、保護層との相互作用が弱まって末端部分が浮き上がることを防止できる。 p は0~3の整数であり、0または1であることが好ましく、0であることがより好ましい。 r は0~5の整数であり、1または2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

[0125] 式(3-1)中のDは、極性基、ビニル基、エチニル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。Dが極性基である場合、Dは R^1 および R^3

に含まれる極性基の好ましい例として挙げたものであることが好ましい。上記極性基の中でも、水酸基、シアノ基、およびアミド結合を有する基からなる群から選ばれる極性基であることがより好ましい。Dが置換基を有してもよいアリール基である場合、上述した式(3)中のBが炭素-炭素不飽和結合を含む有機基である場合に使用できる有機基に含まれる、置換基を有してもよいアリール基を用いることができる。

[0126] 式(3-1)中の q は0~2の整数を表す。式(3-1)中の極性基の数は、Dが極性基である場合は $q+2$ 個であり、Dがビニル基またはエチニル基である場合は $q+1$ 個である。上述したように、 R^1 および R^3 に含まれる極性基の数は、それぞれ2個または3個であることが好ましい。したがって、式(3-1)中の q は、Dが極性基である場合は0または1であることが好ましく、Dがビニル基またはエチニル基である場合は1または2であることが好ましい。Dが置換基を有してもよいアリール基である場合、式(3-1)中の極性基の数が2個または3個となるように q を選択することが好ましい。

[0127] 式(3-2)で表される末端基は、末端水酸基が結合している炭素原子と、末端水酸基に隣接する水酸基が結合している炭素原子との間の連結基が、酸素原子を含まない。このため、分子内相互作用が小さく、分子内凝集が起こりにくくなるため、保護層との優れた密着性を有する。

[0128] 式(3-2)で表される末端基は、上記連結基が水酸基が結合していない炭素原子を含む1~5原子からなる直鎖状の構造である。上記連結基が水酸基が結合していない炭素原子を含む1原子以上の原子からなる直鎖状の構造であるため、末端水酸基と、末端水酸基に隣接する水酸基との間の距離が適切である。したがって、分子内凝集が起こりにくく、良好な疎水性を有する含フッ素エーテル化合物が得られる。

[0129] 式(3-2)で表される末端基は、上記連結基が酸素原子を含まず、水酸基が結合していない炭素原子を含む5原子以下の原子からなる直鎖状の構造である。このため、連結基の疎水性が高すぎて、保護層との密着性に支障を

来することがなく、また、連結基が嵩高くなりすぎて水酸基の運動を妨げる影響も小さい。

[0130] 式(3-2)で表される末端基において、 t は1～5の整数である。式(3-2)で表される末端基では、式(3-1)で表される末端基と同様に、極性基が結合している炭素原子間に配置された連結基に含まれる炭素原子が多すぎると、式(3-2)で表される末端基の柔軟性が低下して、保護層の全面を均一に被覆することが難しくなることがある。式(3-2)で表される末端基では、 t が5以下であるので、式(3-2)の主鎖部分のアルキレン鎖が長すぎないものとなる。したがって、剛直なアルキレン鎖が長いことによって、末端部分の柔軟性が低下し、末端水酸基と保護層との相互作用が低下することを防止できる。 t は1または2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

[0131] これらのことから、式(3-2)で表される末端基を有する含フッ素エーテル化合物は、式(3-2)中の上記連結基が酸素原子を含まず、水酸基が結合していない炭素原子を含む1～5原子からなる直鎖状の構造であるため、保護層との密着性に優れ、高い耐腐食性を有し、スピノフを抑制できる潤滑層を形成できる。

[0132] 式(3-2)中の s は、0～2の整数を表す。式(3-2)中の極性基の数は、 $s+2$ 個であり、上述したように、 R^1 および R^3 に含まれる極性基の数は、それぞれ2個または3個であることが好ましい。したがって、式(3-2)中の s は、0または1であることが好ましい。

[0133] 式(3-3)で表される末端基において、5つの E は、それぞれ独立に極性基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、ハロゲノ基、または水素原子を表す。5つの E に極性基が含まれる場合、5つの E 中の極性基の数は1個である。

[0134] 式(3-3)で表される末端基において、5つの E に極性基が含まれる場合、 E で表される極性基の結合している炭素原子と、 E で表される極性基に隣接する水酸基が結合している炭素原子との間の連結基が、エーテル結合を

形成している酸素原子を含む。上記連結基は、極性基の結合していない炭素原子を含む3～5原子からなる構造を有する。上記連結基の原子数とは、Eに含まれる極性基が結合している炭素原子と、Eに含まれる極性基に隣接する水酸基が結合している炭素原子との間の最短距離の原子数を示す。

[0135] 式(3-3)で表される末端基において、5つのEに極性基が含まれる場合、上記連結基がエーテル結合を形成している酸素原子を含み、極性基の結合していない炭素原子を含む3原子以上の原子からなる構造である。このため、Eで表される極性基と、Eで表される極性基に隣接する水酸基との間の距離が適切である。また、ベンゼン環は剛直であるため、自由回転が難しい。したがって、ベンゼン環に結合する置換基であるEで表される極性基と、Eで表される極性基に隣接する水酸基とが相互作用することを抑制できる。

[0136] 式(3-3)中のuは、1～3の整数を表す。式(3-3)中のuが2または3である場合、 $-(CH_2CH(OH)CH_2O)_u-$ に含まれる、隣接する複数の水酸基の結合している炭素原子同士の間で連結基が、エーテル結合を形成している酸素原子を含み、水酸基の結合していない炭素原子を含む3原子からなる直鎖状の構造を有する。上記連結基は、水酸基の結合していない炭素原子を含む3原子からなる直鎖状の構造であるので、隣接する水酸基間の距離が適切である。このため、分子内で水酸基同士が相互作用することを抑制できる。

[0137] これらのことから、式(3-3)で表される末端基を有する含フッ素エーテル化合物では、分子内で極性基同士が相互作用することを抑制できる。このため、式(3-3)で表される末端基を有する含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、保護層との密着性に優れ、スピノフ抑制効果の高いものとなる。

[0138] 式(3-3)で表される末端基において、5つのEに極性基が含まれない場合、5つのEのうちの1つが極性基である場合と比較して、分子の疎水性が高くなる。このため、式(3-3)で表される末端基を有する含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、腐食の原因となる水を誘起することをより一

層抑制でき、より耐腐食性の高いものとなる。

[0139] 式(3-3)で表される末端基において、Eが極性基である場合、Eは R^1 および R^3 に含まれる極性基の好ましい例として挙げたものであることが好ましい。上記極性基の中でも、Eは、シアノ基、およびアミド結合を有する基からなる群から選ばれる極性基であることがより好ましく、シアノ基、アセトアミド基($-NHC(=O)CH_3$)またはカルボキサミド基($-C(=O)NH_2$)であることがさらに好ましい。極性基がシアノ基、アセトアミド基またはカルボキサミド基であると、保護層との相互作用がより強固な潤滑層を形成できる含フッ素エーテル化合物となるためである。また、シアノ基、アセトアミド基またはカルボキサミド基は、酸性度が高すぎないため、これらを有する含フッ素エーテル化合物が基板を腐食する影響がほとんどないためである。Eが極性基でない場合、それぞれ独立にメトキシ基、フルオロ基または水素原子であることが好ましい。

[0140] 式(3-3)中の極性基の数は、5つのEに極性基が含まれる場合は $u+1$ 個であり、5つのEに極性基が含まれない場合は u 個である。上述したように、 R^1 および R^3 に含まれる極性基の数は、それぞれ2個または3個であることが好ましい。したがって、式(3-3)中の u は、5つのEに極性基が含まれる場合は1または2であることが好ましく、5つのEに極性基が含まれない場合は2または3であることが好ましい。

[0141] 式(3-3)中の5つのEに極性基が含まれる場合、極性基以外の4つのEは、一部または全部が同じであっても良いし、それぞれ異なっても良い。5つのEに極性基が含まれる場合、極性基以外の4つのEは、すべて同じであることが好ましい。5つのEに極性基が含まれない場合、5つのEは、一部または全部が同じであっても良いし、それぞれ異なっても良い。

[0142] 式(3-3)中の5つのEに極性基が含まれる場合、極性基の位置は5つのEのいずれの位置であってもよい。

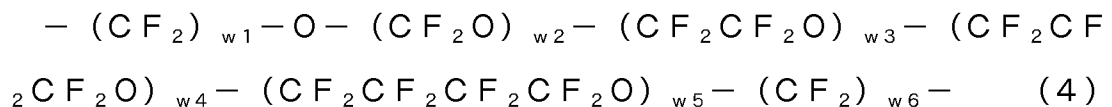
[0143] (R^2 で示されるPFPE鎖)

式(1)で表される含フッ素エーテル化合物において、 R^2 は、パーフルオ

ロポリエーテル鎖である。R²で示されるP F P E鎖は、本実施形態の含フッ素エーテル化合物を含む潤滑剤を保護層上に塗布して潤滑層を形成した場合に、保護層の表面を被覆するとともに、潤滑層に潤滑性を付与して磁気ヘッドと保護層との摩擦力を低減させる。R²で示されるP F P E鎖は、含フッ素エーテル化合物を含む潤滑剤に求められる性能等に応じて適宜選択される。

[0144] R²で示されるP F P E鎖としては、パーフルオロアルキレンオキシドの重合体または共重合体からなるものなどが挙げられる。パーフルオロアルキレンオキシドとしては、例えば、パーフルオロメチレンオキシド、パーフルオロエチレンオキシド、パーフルオロ n -プロピレンオキシド、パーフルオロイソプロピレンオキシド、パーフルオロブチレンオキシドなどが挙げられる。

[0145] 式(1)におけるR²は、例えば、パーフルオロアルキレンオキシドの重合体または共重合体に由来する下記式(4)で表されるP F P E鎖であることが好ましい。



(式(4)中、w₂、w₃、w₄、w₅は平均重合度を示し、それぞれ独立に0～20を表す。ただし、w₂、w₃、w₄、w₅の全てが同時に0になることはない。w₁、w₆は、CF₂の数を表す平均値であり、それぞれ独立に1～3を表す。式(4)における繰り返し単位である(CF₂O)、(CF₂CF₂O)、(CF₂CF₂CF₂O)、(CF₂CF₂CF₂CF₂O)の配列順序には、特に制限はない。)

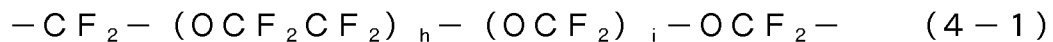
[0146] 式(4)中、w₂、w₃、w₄、w₅は平均重合度を示し、それぞれ独立に0～20を表し、0～15であることが好ましく、0～10であることがより好ましい。

式(4)中、w₁、w₆はCF₂の数を表す平均値であり、それぞれ独立に1～3を表す。w₁、w₆は、式(4)で表されるP F P E鎖において、鎖状構造の端部に配置されている繰り返し単位の構造などに応じて決定される

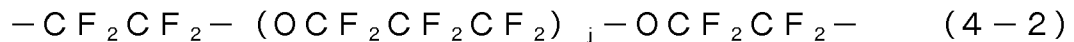
。

式(4)における (CF_2O) 、 (CF_2CF_2O) 、 $(CF_2CF_2CF_2O)$ 、 $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ は、繰り返し単位である。式(4)における繰り返し単位の配列順序には、特に制限はない。また、式(4)における繰り返し単位の種類の数にも、特に制限はない。

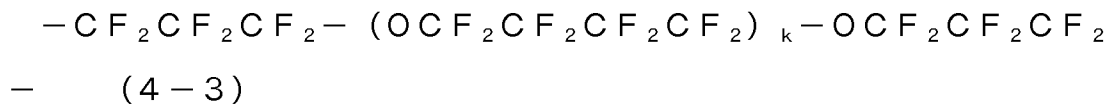
[0147] 式(1)における R^2 は、下記式(4-1)～(4-4)で表されるPFPE鎖から選ばれるいずれか1種であることが好ましい。



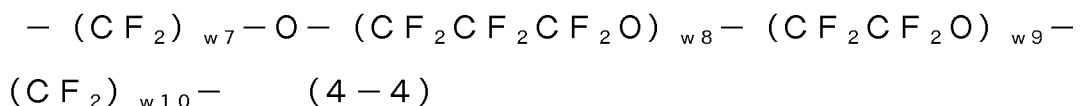
(式(4-1)中、 h および i は平均重合度を示し、 h は1～20を表し、 i は0～20を表す。)



(式(4-2)中、 j は平均重合度を示し、1～15を表す。)



(式(4-3)中、 k は平均重合度を示し、1～10を表す。)



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

[0148] R^2 が式(4-1)～(4-4)で表されるPFPE鎖から選ばれるいずれか1種であると、良好な潤滑性を有する潤滑層が得られる含フッ素エーテル化合物となる。また、 R^2 が式(4-1)～(4-4)で表されるPFPE鎖から選ばれるいずれか1種である場合、PFPE鎖中の炭素原子数に対する酸素原子数(エーテル結合($-O-$)数)の割合が適正である。このため、適度な硬さを有する含フッ素エーテル化合物となる。よって、保護層上に塗布された含フッ素エーテル化合物が、保護層上で凝集しにくく、より一層厚みの薄い潤滑層を十分な被覆率で形成できる。また、 R^2 が式(4-1)～(

4-4) で表される PFPE 鎖から選ばれるいずれか 1 種である含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層は、より緻密なものとなり、より一層スピノフを抑制でき、好ましい。

[0149] 式 (4-1) において、繰り返し単位である (OCF_2CF_2) と (OCF_2) との配列順序に、特に制限はない。式 (4-1) において、 (OCF_2CF_2) の数 h と (OCF_2) の数 i は同じであってもよいし、異なってもよい。式 (4-1) で表される PFPE 鎖は、 (OCF_2CF_2) の重合体であってもよい。また、式 (4-1) で表される PFPE 鎖は、 (OCF_2CF_2) と (OCF_2) とからなるランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体のいずれかであってもよい。

[0150] 式 (4-1) ~ (4-3) においては、平均重合度を示す h が 1 ~ 20、 i が 0 ~ 20、 j が 1 ~ 15、 k が 1 ~ 10 であるので、良好な潤滑性を有する潤滑層が得られる含フッ素エーテル化合物となる。また、式 (4-1) ~ (4-3) においては、平均重合度を示す h 、 i が 20 以下、 j が 15 以下、 k が 10 以下であるので、含フッ素エーテル化合物の粘度が高くなりすぎず、これを含む潤滑剤が塗布しやすいものとなり、好ましい。平均重合度を示す h 、 i 、 j 、 k は、保護層上に濡れ広がりやすく、均一な膜厚を有する潤滑層が得られやすい含フッ素エーテル化合物となるため、1 ~ 10 であることが好ましく、1.5 ~ 8 であることがより好ましく、2 ~ 7 であることがさらに好ましい。

[0151] 式 (4-4) において、繰り返し単位である $(CF_2CF_2CF_2O)$ と (CF_2CF_2O) との配列順序には、特に制限はない。式 (4-4) において、平均重合度を示す $(CF_2CF_2CF_2O)$ の数 w_8 と (CF_2CF_2O) の数 w_9 は同じであってもよいし、異なってもよい。式 (4-4) は、モノマー単位 $(CF_2CF_2CF_2O)$ と (CF_2CF_2O) とからなるランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体のいずれかを含むものであってもよい。

[0152] 式 (4-4) において、平均重合度を示す w_8 および w_9 は、それぞれ独

立に1～20であり、1～15であることが好ましく、さらに1～10であることが好ましい。

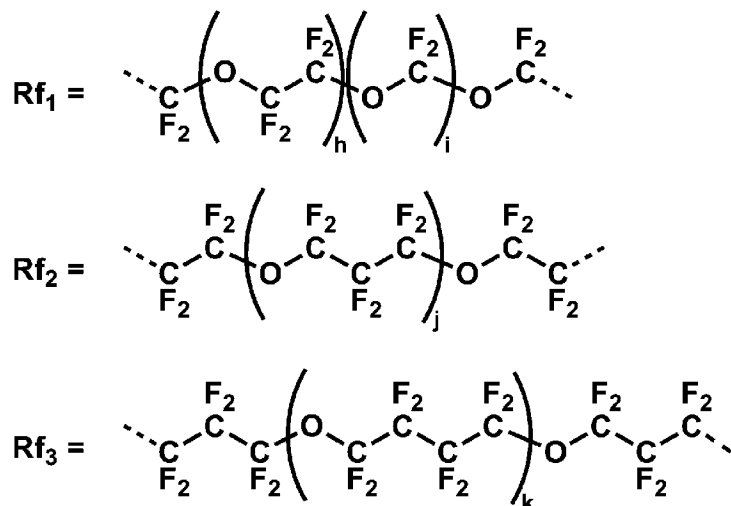
式(4-4)における w_7 および w_{10} は、 CF_2 の数を示す平均値であり、それぞれ独立に1～2を表す。 w_7 および w_{10} は、式(4-4)で表されるPFPE鎖において、鎖状構造の端部に配置されている繰り返し単位の構造などに応じて決定される。

[0153] 式(1)で表される含フッ素エーテル化合物は、具体的には、下記式(AA)～(AS)、(BA)～(BH)、(CA)～(CK)で表されるいずれかの化合物であることが好ましい。式(1)で表される化合物が下記式(AA)～(AS)、(BA)～(BH)、(CA)～(CK)で表されるいずれかの化合物である場合、原料が入手しやすく、しかも、厚みが薄くても、耐腐食性がより一層良好で、スピノフを抑制できる潤滑層を形成できる。

[0154] 下記式(AA)～(AS)、(BA)～(BH)、(CA)～(CK)で表される化合物において、PFPE鎖を表す Rf_1 、 Rf_2 、 Rf_3 は、それぞれ下記の構造である。すなわち、下記式(AA)～(AS)、(BA)～(BF)、(CA)、(CB)、(CE)で表される化合物において、 Rf_1 は、上記式(4-1)で表されるPFPE鎖である。下記式(BG)、(CC)、(CF)～(CK)で表される化合物において、 Rf_2 は、上記式(4-2)で表されるPFPE鎖である。下記式(BH)、(CD)で表される化合物において、 Rf_3 は、上記式(4-3)で表されるPFPE鎖である。なお、式(AA)～(AS)、(BA)～(BH)、(CA)～(CK)中のPFPE鎖を表す Rf_1 における h および i 、 Rf_2 における j 、 Rf_3 における k は、平均重合度を示す値であるため、必ずしも整数になるとは限らない。

[0155]

[化7]



[0156] 下記式 (A A) ~ (A S) で表される化合物は、式 (1) における R¹ および R³ が上記式 (2-1) ~ (2-6) のいずれかで表される末端基である。R² が上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。

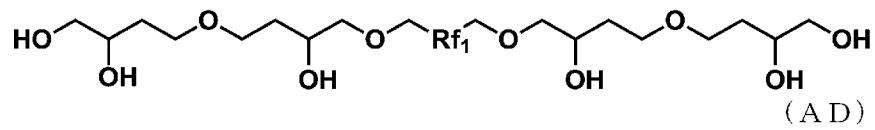
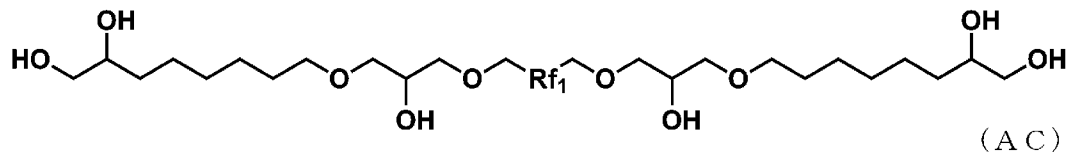
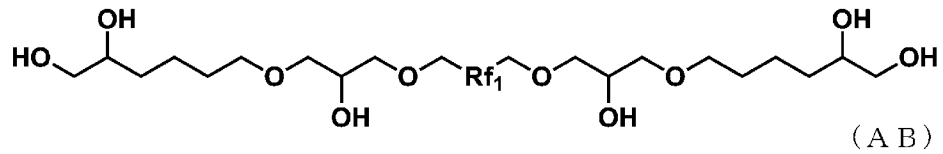
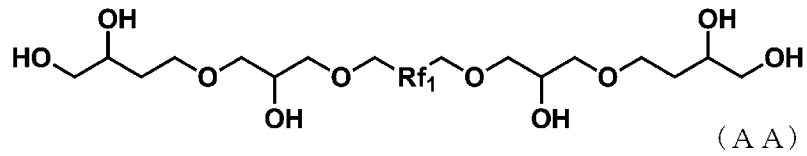
[0157] 下記式 (B A) ~ (B E) で表される化合物は、式 (1) における R¹ および R³ の一方が上記式 (2-1) で表される末端基であり、他方が上記式 (3-1) および (3-2) のいずれかで表される末端基である。R² が上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。

[0158] 下記式 (B F) で表される化合物は、式 (1) における R¹ および R³ の一方が上記式 (2-1) で表される末端基であり、他方が式 (3) で表される末端基である。R² が上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。式 (3) で表される末端基は、上記式 (3-1) ~ (3-3) のいずれにも該当しない。

[0159] 下記式 (B G)、(B H) で表される化合物は、式 (1) における R¹ および R³ が上記式 (2-1) で表される末端基である。R² が上記式 (4-2) または (4-3) で表される PFPE 鎖である。

[0160]

[化8]



(式(A A)中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は1～20を表し、 i は0～20を表す。)

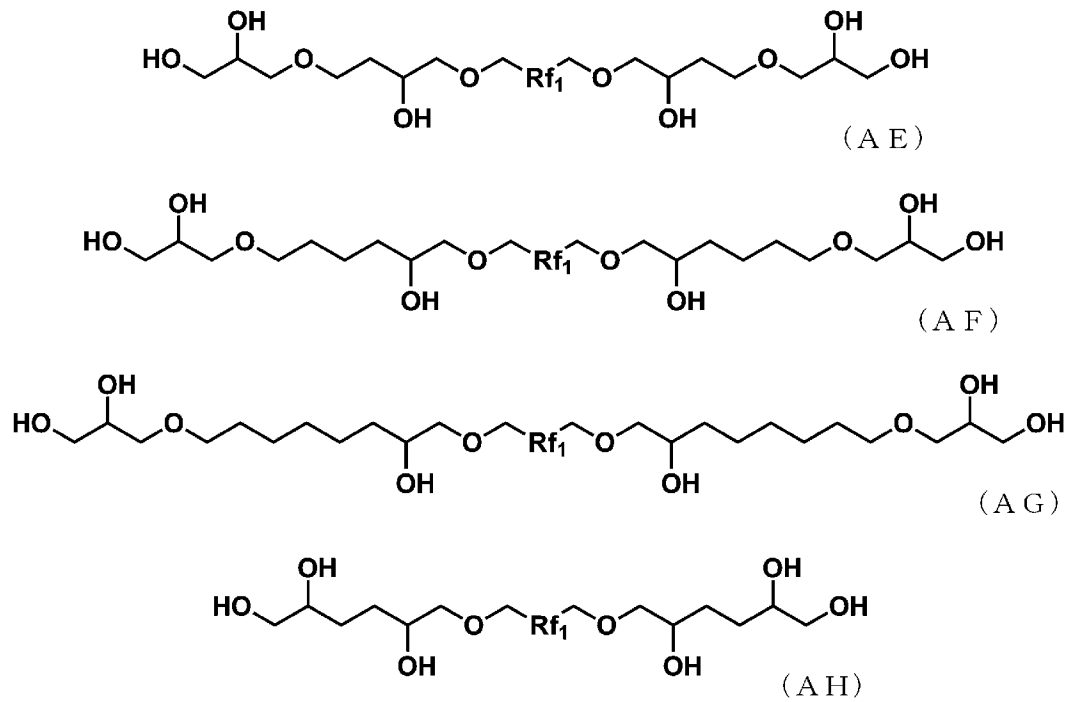
(式(A B)中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は1～20を表し、 i は0～20を表す。)

(式(A C)中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は1～20を表し、 i は0～20を表す。)

(式(A D)中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は1～20を表し、 i は0～20を表す。)

[0161]

[化9]



(式 (A E) 中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1 ~ 20 を表し、 i は 0 ~ 20 を表す。)

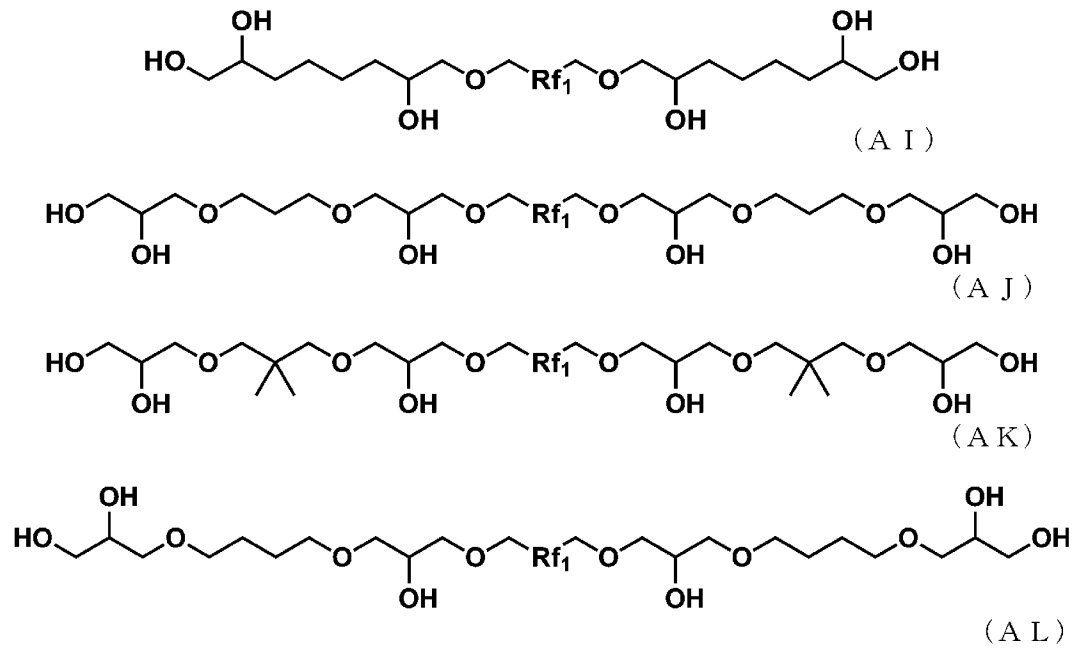
(式 (A F) 中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1 ~ 20 を表し、 i は 0 ~ 20 を表す。)

(式 (A G) 中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1 ~ 20 を表し、 i は 0 ~ 20 を表す。)

(式 (A H) 中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1 ~ 20 を表し、 i は 0 ~ 20 を表す。)

[0162]

[化10]



(式 (A I) 中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1～20 を表し、 i は 0～20 を表す。)

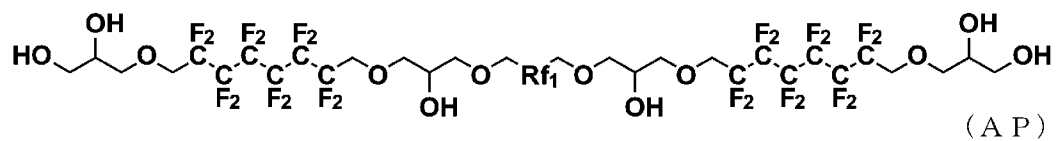
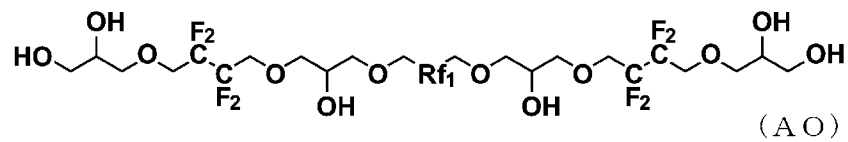
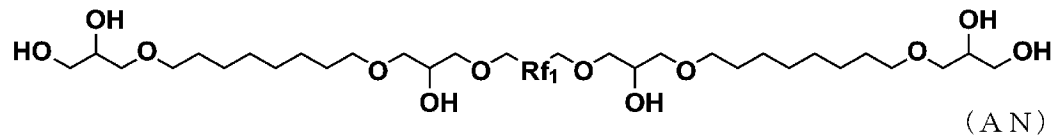
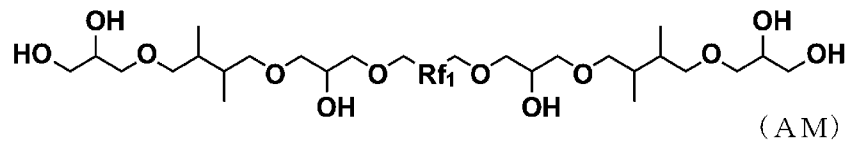
(式 (A J) 中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1～20 を表し、 i は 0～20 を表す。)

(式 (A K) 中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1～20 を表し、 i は 0～20 を表す。)

(式 (A L) 中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1～20 を表し、 i は 0～20 を表す。)

[0163]

[化11]



(式 (AM) 中の R_{f1} において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1 ～ 20 を表し、 i は 0 ～ 20 を表す。)

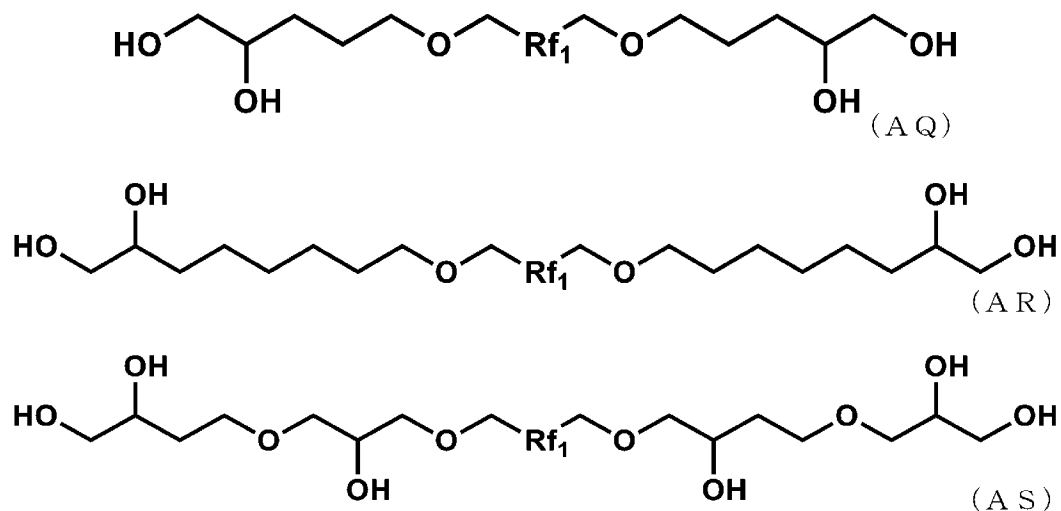
(式 (AN) 中の R_{f1} において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1 ～ 20 を表し、 i は 0 ～ 20 を表す。)

(式 (AO) 中の R_{f1} において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1 ～ 20 を表し、 i は 0 ～ 20 を表す。)

(式 (AP) 中の R_{f1} において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1 ～ 20 を表し、 i は 0 ～ 20 を表す。)

[0164]

[化12]

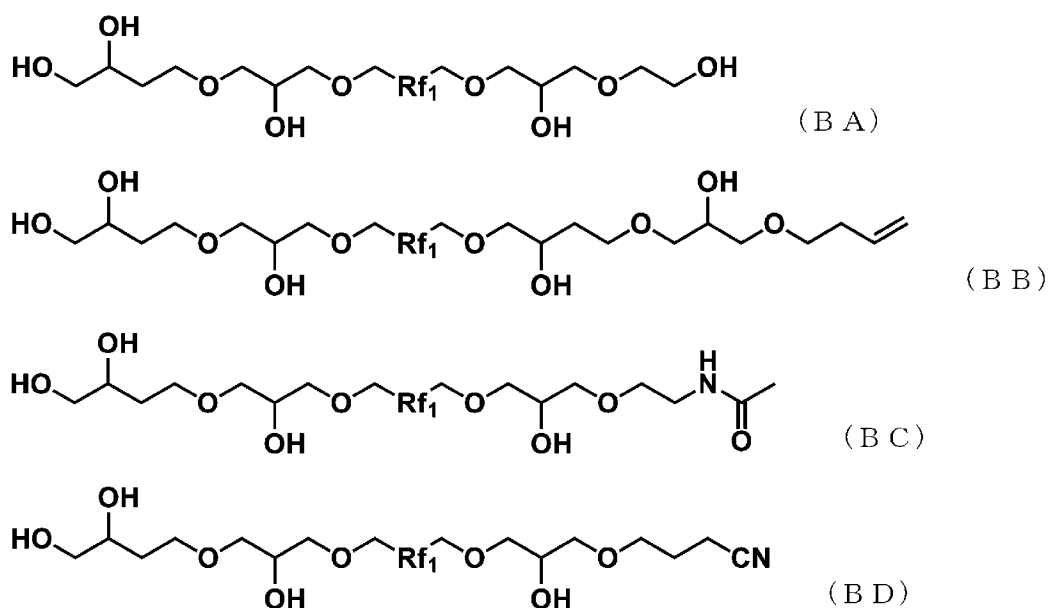


(式 (AQ) 中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1～20 を表し、 i は 0～20 を表す。)

(式 (AR) 中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1～20 を表し、 i は 0～20 を表す。)

(式 (AS) 中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1～20 を表し、 i は 0～20 を表す。)

[0165] [化13]



(式 (BA) 中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1～20

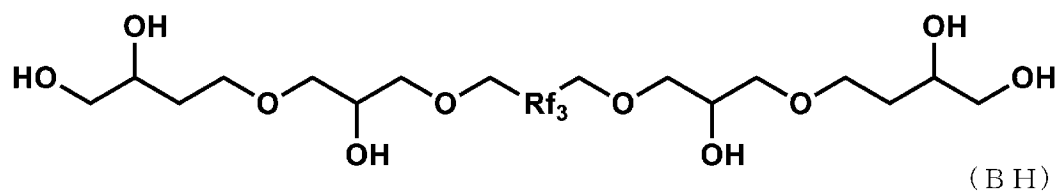
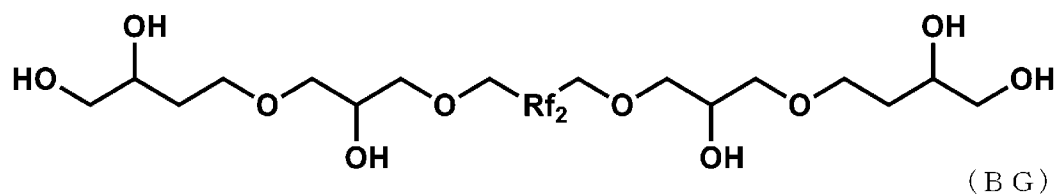
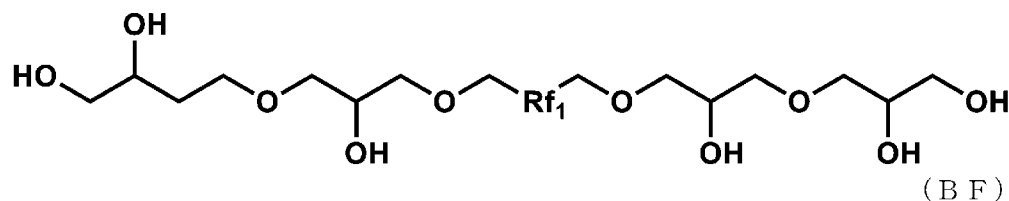
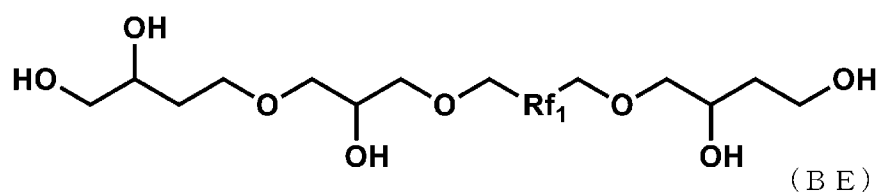
を表し、 i は 0 ～ 20 を表す。）

（式（B B）中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1 ～ 20 を表し、 i は 0 ～ 20 を表す。）

（式（B C）中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1 ～ 20 を表し、 i は 0 ～ 20 を表す。）

（式（B D）中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1 ～ 20 を表し、 i は 0 ～ 20 を表す。）

[0166] [化14]



（式（B E）中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1 ～ 20 を表し、 i は 0 ～ 20 を表す。）

（式（B F）中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1 ～ 20 を表し、 i は 0 ～ 20 を表す。）

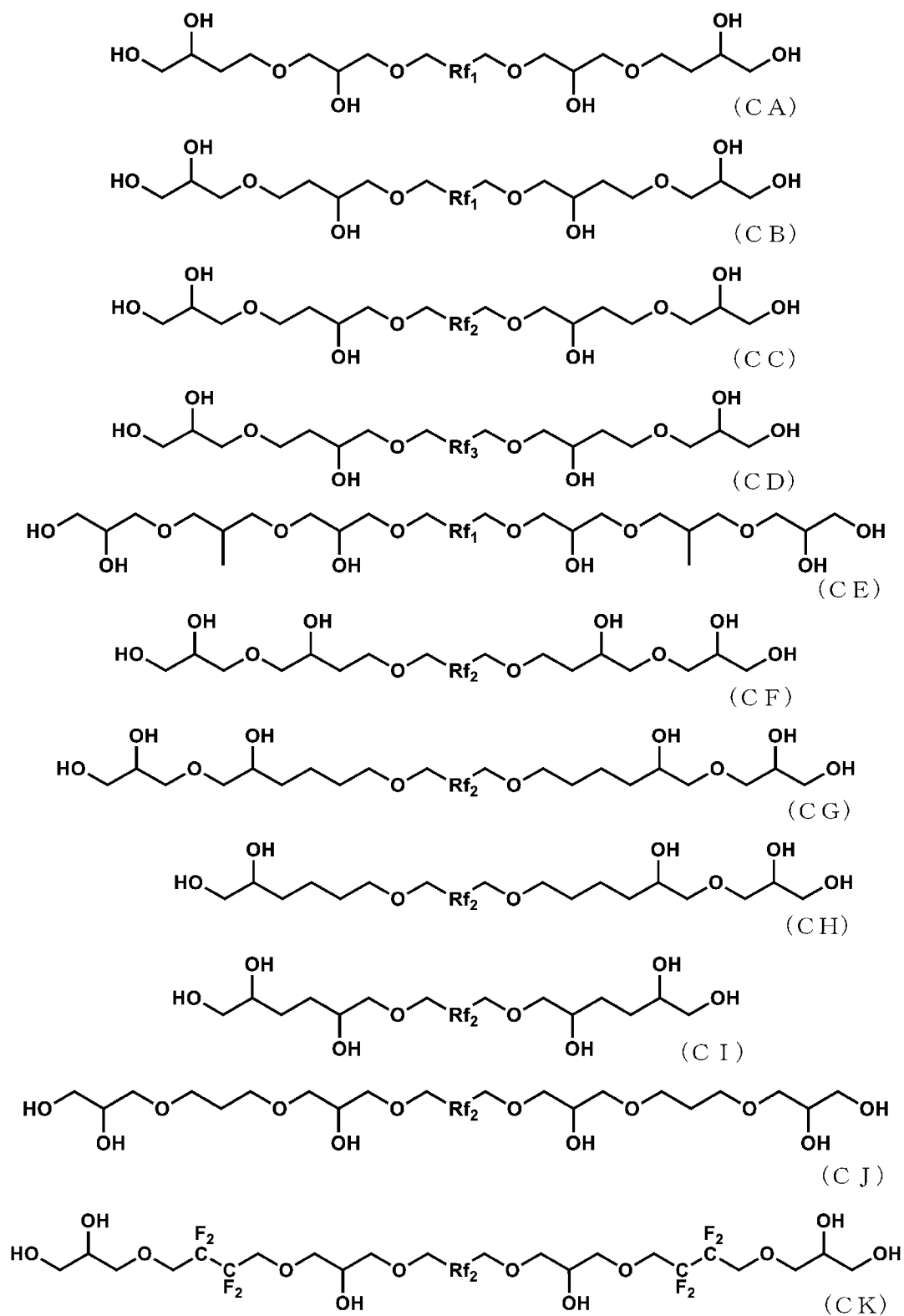
（式（B G）中の Rf_2 において、 j は平均重合度を示し、1 ～ 15 を表す。）

(式 (B H) 中の $R f_3$ において、 k は平均重合度を示し、 $1 \sim 10$ を表す。
)

[0167] 下記式 (C A) $\sim$ (C K) で表される化合物は、式 (1) における R^1 および R^3 が上記式 (2-1) $\sim$ (2-7) のいずれかで表される末端基である。
 R^2 が上記式 (4-1) $\sim$ (4-3) のいずれかで表される P F P E 鎖である。
。

[0168]

[化15]



(式 (CA) 中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1 ~ 20 を表し、 i は 0 を表す。)

(式 (C B) 中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1 ~ 20 を表し、 i は 0 を表す。)

(式 (C C) 中の Rf_2 において、 j は平均重合度を示し、1 ~ 15 を表す。)

(式 (C D) 中の Rf_3 において、 k は平均重合度を示し、1 ~ 10 を表す。)

(式 (C E) 中の Rf_1 において、 h 、 i は平均重合度を示し、 h は 1 ~ 20 を表し、 i は 0 ~ 20 を表す。)

(式 (C F) 中の Rf_2 において、 j は平均重合度を示し、1 ~ 15 を表す。)

(式 (C G) 中の Rf_2 において、 j は平均重合度を示し、1 ~ 15 を表す。)

(式 (C H) 中の Rf_2 において、 j は平均重合度を示し、1 ~ 15 を表す。)

(式 (C I) 中の Rf_2 において、 j は平均重合度を示し、1 ~ 15 を表す。)

(式 (C J) 中の Rf_2 において、 j は平均重合度を示し、1 ~ 15 を表す。)

(式 (C K) 中の Rf_2 において、 j は平均重合度を示し、1 ~ 15 を表す。)

[0169] 本実施形態の含フッ素エーテル化合物は、数平均分子量 (M_n) が 500 ~ 10000 の範囲内であることが好ましく、1000 ~ 5000 の範囲内であることが特に好ましい。数平均分子量が 500 以上であると、本実施形態の含フッ素エーテル化合物を含む潤滑剤からなる潤滑層が優れた耐熱性を有するものとなる。含フッ素エーテル化合物の数平均分子量は、1000 以上であることがより好ましい。また、数平均分子量が 10000 以下であると、含フッ素エーテル化合物の粘度が適正なものとなり、これを含む潤滑剤を塗布することによって、容易に膜厚の薄い潤滑層を形成できる。含フッ素

エーテル化合物の数平均分子量は、潤滑剤に適用した場合に扱いやすい粘度となるため、5000以下であることが好ましい。

[0170] 含フッ素エーテル化合物の数平均分子量 (M_n) は、ブルカー・バイオスピン社製AVANCE III 400による ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRによって測定された値である。具体的には、 ^{19}F -NMRによって測定された積分値よりPFPE鎖の繰り返し単位数を算出し、数平均分子量を求める。NMR（核磁気共鳴）の測定においては、試料をヘキサフルオロベンゼン／ d -アセトン（4／1 v／v）溶媒へ希釈して測定する。 ^{19}F -NMRケミカルシフトの基準は、ヘキサフルオロベンゼンのピークを -164.7 ppm とし、 ^1H -NMRケミカルシフトの基準は、アセトンのピークを 2.2 ppm とする。

[0171] 本実施形態の含フッ素エーテル化合物は、適当な方法で分子量分画することにより、分子量分散度（重量平均分子量 (M_w) ／数平均分子量 (M_n) 比）を1.3以下とすることが好ましい。本実施形態において、分子量分画する方法としては、特に制限されないが、例えば、シリカゲルカラムクロマトグラフィー法、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法などによる分子量分画、超臨界抽出法による分子量分画等を用いることができる。

[0172] 「製造方法」

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

[0173] (R^1 と R^3 とが同じである場合)

式（1）において、 R^1 と R^3 とが同じである化合物を製造するには、まず、式（1）における R^2 に対応するパーフルオロポリエーテル鎖の両末端に、それぞれヒドロキシメチル基（ $-\text{CH}_2\text{OH}$ ）が配置されたフッ素系化合物を用意する。

[0174] 次いで、フッ素系化合物の両方の末端に配置されたヒドロキシメチル基の

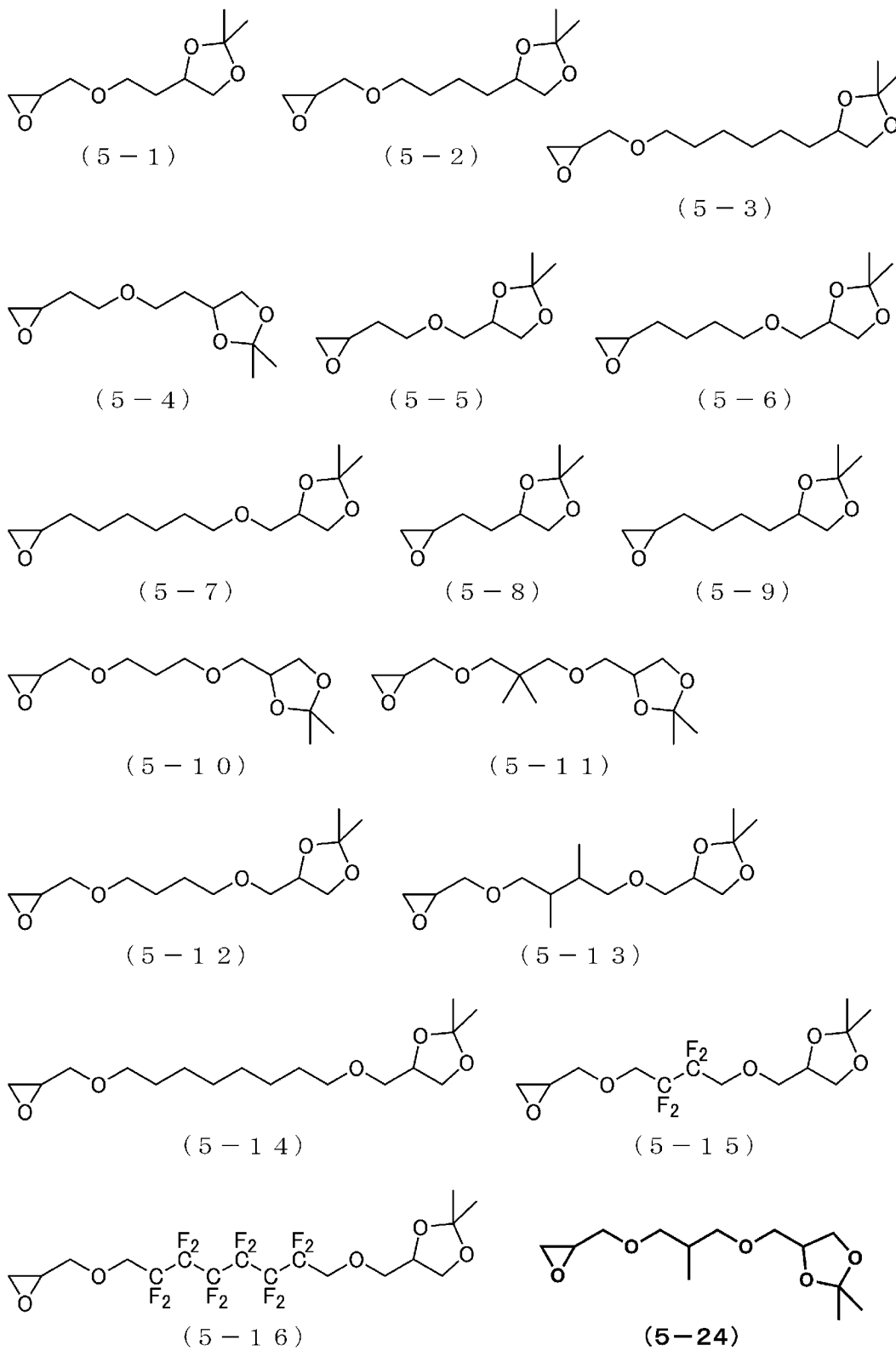
水酸基と、式（１）における R^1 となる基（= R^3 となる基）を有するエポキシ化合物のエポキシ基とを反応させる。このことにより、 R^2 に対応するパーフルオロポリエーテル鎖の両方の末端に R^1 に対応する基（= R^3 に対応する基）を有する化合物が得られる。

[0175] 式（１）における R^1 となる基（= R^3 となる基）を有するエポキシ化合物としては、例えば、下記式（５－１）～（５－１６）及び下記式（５－２４）で表される化合物などを用いることができる。

上記反応において、エポキシ化合物に代えて、式（１）における R^1 となる基（= R^3 となる基）と脱離基を有する化合物（以下、単に「脱離基を有する化合物」と呼ぶ場合がある。）を用いてもよい。脱離基を有する化合物としては、下記式（５－２５）～（５－２７）で表される化合物などを用いることができる。式（５－２５）、（５－２６）中のMOMはメトキシメチル基を表す。式（５－２５）～（５－２７）中のTsはトシル基を表す。

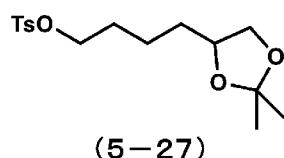
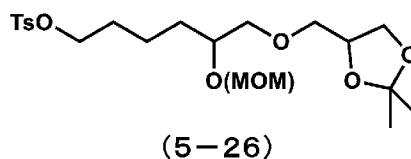
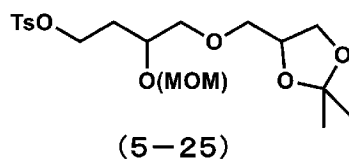
[0176]

[化16]



[0177]

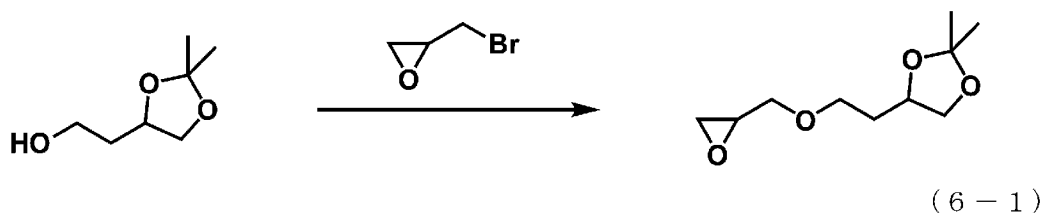
[化17]



[0178] フッ素系化合物とエポキシ化合物（または脱離基を有する化合物）とを反応させる場合、エポキシ化合物（または脱離基を有する化合物）の有する水酸基を適切な保護基を用いて保護してから、フッ素系化合物と反応させても良い。

[0179] エポキシ化合物（例えば、式（５－１）で表されるエポキシ化合物）は、例えば、下記式（６－１）に示すように、適切に保護されていてもよいアルコール化合物と、エポキシ基を有するハロゲン化合物とを反応させる方法を用いて製造できる。

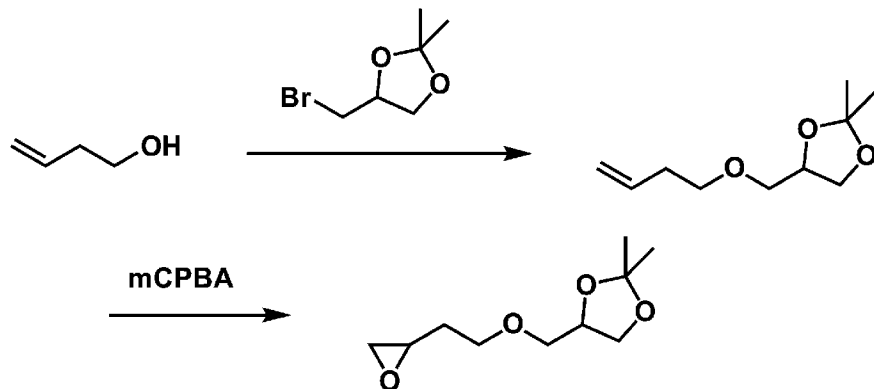
[0180] [化18]



[0181] エポキシ化合物（例えば、式（５－５）で表されるエポキシ化合物）は、例えば、下記式（６－２）に示すように、ビニル基を有するアルコール化合物と、適切に保護されていてもよいアルコールを有するハロゲン化合物とを反応させた後、得られた化合物をｍ－クロロ過安息香酸（mCPBA）を作用させて酸化する方法を用いて製造してもよい。

[0182]

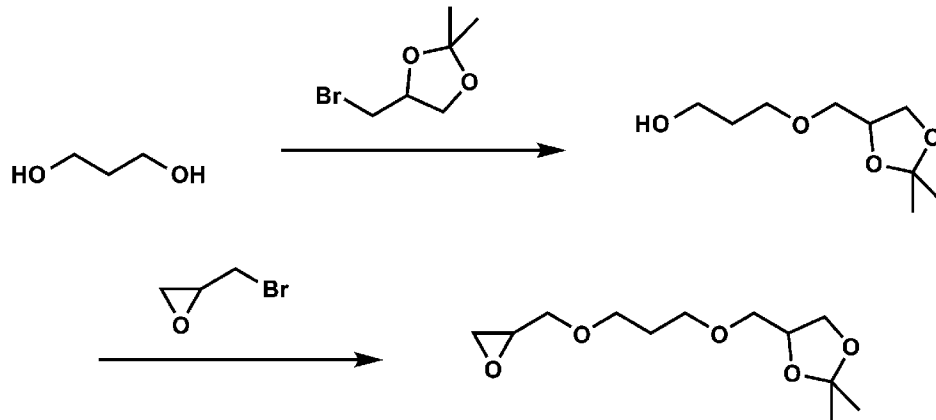
[化19]



(6-2)

[0183] エポキシ化合物（例えば、式（5-10）で表されるエポキシ化合物）は、例えば、下記式（6-3）に示すように、ジオール化合物に対し、適切に保護されていてもよいアルコールを有するハロゲン化合物と、エポキシ基を有するハロゲン化合物とを順次反応させる方法を用いて製造してもよい。

[0184] [化20]



(6-3)

[0185] エポキシ化合物（または脱離基を有する化合物）は、市販品を購入して使用してもよい。

[0186] 以上の工程を行うことにより、式（1）においてR¹とR³とが同じである化合物が得られる。

[0187] 式（1）において、R¹とR³とが同じである化合物を製造するには、以下の方法を用いてもよい。

[0188] まず、式（１）における R^2 に対応するパーフルオロポリエーテル鎖の両末端に、それぞれヒドロキシメチル基（ $-CH_2OH$ ）が配置されたフッ素系化合物を用意する。フッ素系化合物の両方の末端に配置されたヒドロキシメチル基の水酸基と、末端にビニル基を有するハロゲン化合物とを反応させる。これにより、パーフルオロポリエーテル鎖を含む鎖状構造の両末端に、ビニル基を有する化合物を得る。

[0189] 続いて、得られた化合物の両末端のビニル基を酸化することで、パーフルオロポリエーテル鎖を含む鎖状構造の両末端に、エポキシ基を有する化合物を得る。両末端のエポキシ基の開環反応を行うことで、１，２－ジオールに変換する。以上の工程を行うことにより、式（１）において R^1 と R^3 とが同じである化合物が得られる。

[0190] (R^1 と R^3 とが異なる場合)

式（１）において、 R^1 と R^3 とが異なる化合物を製造するには、まず、式（１）における R^2 に対応するパーフルオロポリエーテル鎖の両末端に、それぞれヒドロキシメチル基（ $-CH_2OH$ ）が配置されたフッ素系化合物を用意する。

[0191] 次に、フッ素系化合物の一方の末端に配置されたヒドロキシメチル基の水酸基と、式（１）における R^1 となる基を有するエポキシ化合物のエポキシ基とを反応させる。このことにより、 R^2 に対応するパーフルオロポリエーテル鎖の一方の末端に R^1 に対応する基を有する中間体化合物１が得られる（第一反応）。

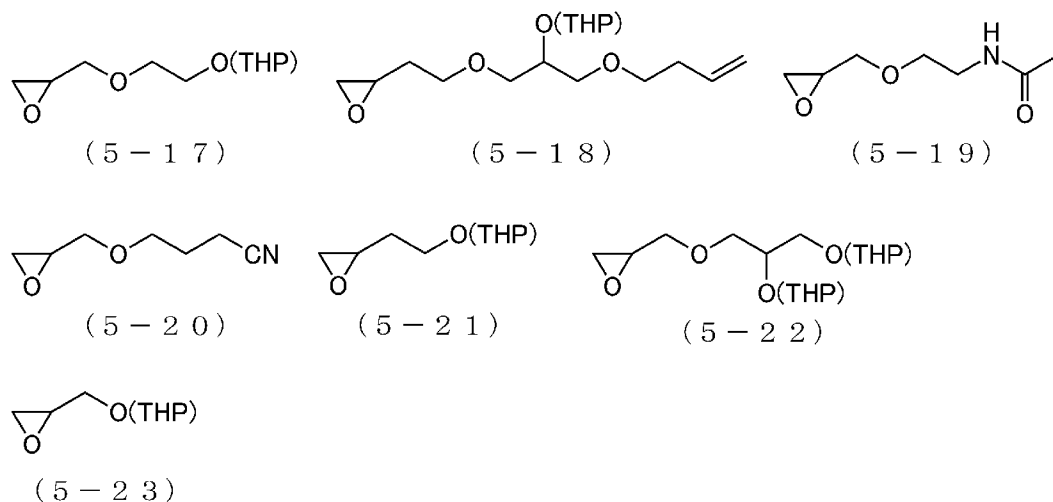
[0192] 次に、上記中間体化合物１と、式（１）における R^3 となる基を有するエポキシ化合物とを反応させる（第二反応）。

第一反応および／または第二反応において、エポキシ化合物に代えて、脱離基を有する化合物を用いてもよい。

[0193] R^1 と R^3 とが異なっていて、一方が式（２）で表される末端基であって、他方が式（２）には該当しない末端基である場合、式（２）には該当しない末端基に対応するエポキシ化合物としては、例えば、下記式（５－１７）～

(5-23) で表されるエポキシ化合物を用いることができる。式(5-17)、(5-18)、(5-21)～(5-23)において、THPはテトラヒドロピラニル基を表す。

[0194] [化21]



[0195] 以上の工程を行うことにより、式(1)において R^1 と R^3 とが異なる化合物が得られる。

[0196] [磁気記録媒体用潤滑剤]

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

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

[0197] 公知の材料の具体例としては、例えば、FOMBLIN (登録商標) ZDIAC、FOMBLIN ZDEAL、FOMBLIN AM-2001 (以上Solvay Solexis社製)、Moresco A20H (Moresco社製) 等が挙げられる。本実施形態の潤滑剤と混合して用いる公知の材料は、数平均分子量が1000～10000であることが好ましい。

[0198] 本実施形態の潤滑剤が、上記式(1)で表される含フッ素エーテル化合物の他の材料を含む場合、本実施形態の潤滑剤中の上記式(1)で表される含

フッ素エーテル化合物の含有量が70質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましい。

[0199] 本実施形態の潤滑剤は、上記式(1)で表される含フッ素エーテル化合物を含むため、優れた耐腐食性を有し、かつスピノフを抑制できる潤滑層を形成できる。

[0200] [磁気記録媒体]

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

本実施形態の磁気記録媒体では、基板と磁性層との間に、必要に応じて1層または2層以上の下地層を設けることができる。また、下地層と基板との間に、付着層および軟磁性層の少なくとも一方を設けることもできる。

[0201] 図1は、本発明の磁気記録媒体の一実施形態を示す概略断面図である。

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

[0202] 「基板」

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

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

[0203] 「付着層」

付着層12は、基板11と、付着層12上に設けられる軟磁性層13とを接して配置した場合に生じる、基板11の腐食の進行を防止する。

付着層12の材料は、例えば、Cr、Cr合金、Ti、Ti合金、CrTi

i、NiAl、AlRu合金等から適宜選択できる。付着層12は、例えば、スパッタリング法により形成できる。

[0204] 「軟磁性層」

軟磁性層13は、第1軟磁性膜と、Ru膜からなる中間層と、第2軟磁性膜とが順に積層された構造を有していることが好ましい。すなわち、軟磁性層13は、2層の軟磁性膜の間にRu膜からなる中間層を挟み込むことによって、中間層の上下の軟磁性膜がアンチ・フェロ・カップリング（AFC）結合した構造を有していることが好ましい。

[0205] 第1軟磁性膜および第2軟磁性膜の材料としては、CoZrTa合金、CoFe合金などが挙げられる。

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

軟磁性層13は、例えば、スパッタリング法により形成できる。

[0206] 「第1下地層」

第1下地層14は、その上に設けられる第2下地層15および磁性層16の配向および結晶サイズを制御する層である。

第1下地層14としては、例えば、Cr層、Ta層、Ru層、あるいはCrMo合金層、CoW合金層、CrW合金層、CrV合金層、CrTi合金層などからなるものが挙げられる。

第1下地層14は、例えば、スパッタリング法により形成できる。

[0207] 「第2下地層」

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

第2下地層15は、1層からなる層であってもよいし、複数層から構成さ

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

第2下地層15は、例えば、スパッタリング法により形成できる。

[0208] 「磁性層」

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

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

[0209] 磁性層16は、1層から構成されていてもよいし、組成の異なる材料からなる複数の磁性層から構成されていてもよい。

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

[0210] 第2磁性層には、第1磁性層と同様の材料を用いることができる。第2磁性層は、グラニューラ構造であることが好ましい。

第3磁性層は、Co、Cr、Ptを含み、酸化物を含まない材料からなる非グラニューラ構造であることが好ましい。第3磁性層は、Co、Cr、P

tの他に、B、Ta、Mo、Cu、Nd、W、Nb、Sm、Tb、Ru、Re、Mnの中から選ばれる1種類以上の元素を含むことができる。

[0211] 磁性層16が複数の磁性層で形成されている場合、隣接する磁性層の間には、非磁性層を設けることが好ましい。磁性層16が、第1磁性層と第2磁性層と第3磁性層の3層からなる場合、第1磁性層と第2磁性層との間と、第2磁性層と第3磁性層との間に、非磁性層を設けることが好ましい。

[0212] 磁性層16の隣接する磁性層間に設けられる非磁性層は、例えば、Ru、Ru合金、CoCr合金、CoCrX1合金（X1は、Pt、Ta、Zr、Re、Ru、Cu、Nb、Ni、Mn、Ge、Si、O、N、W、Mo、Ti、V、Bの中から選ばれる1種または2種以上の元素を表す。）等を好適に用いることができる。

[0213] 磁性層16の隣接する磁性層間に設けられる非磁性層には、酸化物、金属窒化物、または金属炭化物を含んだ合金材料を使用することが好ましい。具体的には、酸化物として、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MgO 、 Y_2O_3 、 TiO_2 等を用いることができる。金属窒化物として、例えば、 AlN 、 Si_3N_4 、 TaN 、 CrN 等を用いることができる。金属炭化物として、例えば、 TaC 、 BC 、 SiC 等を用いることができる。

非磁性層は、例えば、スパッタリング法により形成できる。

[0214] 磁性層16は、より高い記録密度を実現するために、磁化容易軸が基板面に対して垂直方向を向いた垂直磁気記録の磁性層であることが好ましい。磁性層16は、面内磁気記録の磁性層であってもよい。

磁性層16は、蒸着法、イオンビームスパッタ法、マグネトロンスパッタ法等、従来公知のいかなる方法によって形成してもよい。磁性層16は、通常、スパッタリング法により形成される。

[0215] 「保護層」

保護層17は、磁性層16を保護する。保護層17は、1層から構成されていてもよいし、複数層から構成されていてもよい。保護層17としては、炭素系保護層を好ましく用いることができ、特にアモルファス炭素保護層が

好ましい。保護層 17 が炭素系保護層であると、潤滑層 18 中の含フッ素エーテル化合物に含まれる極性基（特に水酸基）との相互作用が一層高まるため、好ましい。

[0216] 炭素系保護層と潤滑層 18 との付着力は、炭素系保護層を水素化炭素および／または窒素化炭素とし、炭素系保護層中の水素含有量および／または窒素含有量を調節することにより制御可能である。炭素系保護層中の水素含有量は、水素前方散乱法（HFS）で測定したときに 3 原子%～20 原子%であることが好ましい。また、炭素系保護層中の窒素含有量は、X線光電子分光分析法（XPS）で測定したときに、4 原子%～15 原子%であることが好ましい。

[0217] 炭素系保護層に含まれる水素および／または窒素は、炭素系保護層全体に均一に含有される必要はない。炭素系保護層は、例えば、保護層 17 の潤滑層 18 側に窒素を含有させ、保護層 17 の磁性層 16 側に水素を含有させた組成傾斜層とすることが好適である。この場合、磁性層 16 および潤滑層 18 と、炭素系保護層との付着力が、より一層向上する。

[0218] 保護層 17 の膜厚は、1 nm～7 nmであることが好ましい。保護層 17 の膜厚が 1 nm以上であると、保護層 17 としての性能が十分に得られる。保護層 17 の膜厚が 7 nm以下であると、保護層 17 の薄膜化の観点から好ましい。

[0219] 保護層 17 の成膜方法としては、炭素を含むターゲット材を用いるスパッタ法、エチレンやトルエン等の炭化水素原料を用いる CVD（化学蒸着法）法、IBD（イオンビーム蒸着）法等を用いることができる。

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

[0220] 「潤滑層」

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

潤滑層 18 は、図 1 に示すように、保護層 17 上に接して形成されている。潤滑層 18 は、保護層 17 上に上述した実施形態の磁気記録媒体用潤滑剤を塗布することにより形成されたものである。したがって、潤滑層 18 は、上述の含フッ素エーテル化合物を含む。

[0221] 潤滑層 18 は、潤滑層 18 の下に配置されている保護層 17 が、炭素系保護層である場合、特に、保護層 17 と高い結合力で結合される。その結果、潤滑層 18 の厚みが薄くても、高い被覆率で保護層 17 の表面が被覆された磁気記録媒体 10 が得られやすくなり、磁気記録媒体 10 の表面の汚染を効果的に防止できる。

[0222] 潤滑層 18 の平均膜厚は、 0.5 nm ($5\text{ \AA}$) $\sim$ 2.0 nm ($20\text{ \AA}$) であることが好ましく、 0.5 nm ($5\text{ \AA}$) $\sim$ 1.2 nm ($12\text{ \AA}$) であることがより好ましい。潤滑層 18 の平均膜厚が 0.5 nm 以上であると、潤滑層 18 がアイランド状または網目状とならずに均一の膜厚で形成される。このため、潤滑層 18 によって、保護層 17 の表面を高い被覆率で被覆できる。また、潤滑層 18 の平均膜厚を 2.0 nm 以下にすることで、潤滑層 18 を十分に薄膜化でき、磁気ヘッドの浮上量を十分に小さくできる。

[0223] 「潤滑層の形成方法」

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

[0224] 潤滑層形成用溶液は、上述の実施形態の磁気記録媒体用潤滑剤を必要に応じて、溶媒に分散溶解させ、塗布方法に適した粘度および濃度とすることにより得られる。

潤滑層形成用溶液に用いられる溶媒としては、例えば、バートレル（登録商標）XF（商品名、三井デュポンフロロケミカル社製）、アサヒクリン（

登録商標) AE-3000 (商品名、AGC社製) 等のフッ素系溶媒等が挙げられる。

[0225] 潤滑層形成用溶液の塗布方法は、特に限定されないが、例えば、スピコート法、スプレー法、ペーパーコート法、ディップ法等が挙げられる。

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

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

[0226] 本実施形態においては、潤滑層18を形成した基板11に熱処理を施すことが好ましい。熱処理を施すことにより、潤滑層18と保護層17との密着性が向上し、潤滑層18と保護層17との付着力が向上する。

熱処理温度は100℃～180℃とすることが好ましく、100℃～160℃とすることがより好ましい。熱処理温度が100℃以上であると、潤滑層18と保護層17との密着性を向上させる効果が十分に得られる。また、熱処理温度を180℃以下にすることで、熱処理による潤滑層18の熱分解を防止できる。熱処理時間は、熱処理温度に応じて適宜調整でき、10分～120分とすることが好ましい。

[0227] 本実施形態においては、潤滑層18の保護層17に対する付着力をより一層向上させるために、熱処理前もしくは熱処理後の潤滑層18に、紫外線(UV)を照射する処理を行ってもよい。

[0228] 本実施形態の磁気記録媒体10は、基板11上に、少なくとも磁性層16と、保護層17と、潤滑層18とが順次設けられたものである。本実施形態の磁気記録媒体10では、保護層17上に接して上述の含フッ素エーテル化合物を含む潤滑層18が形成されている。この潤滑層18は、膜厚が薄くて

も、耐腐食性が良好で、スピノフを抑制できる。よって、本実施形態の磁気記録媒体 10 は、信頼性、特に耐腐食性とスピノフ抑制、および耐久性に優れる。このことから、本実施形態の磁気記録媒体 10 は、磁気スペーシングの低減に寄与することができ、磁気ヘッド浮上量を低く（例えば、10 nm 以下）でき、用途の多様化に伴う厳しい環境下であっても、長期に亘って安定して動作する。したがって、本実施形態の磁気記録媒体 10 は、特に LUL (Load Unload) 方式の磁気ディスク装置に搭載される磁気ディスクとして好適である。

実施例

[0229] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は、以下の実施例のみに限定されない。

[0230] [実施例 1]

以下に示す方法により、上記式 (A A) で表される化合物を得た。

窒素ガス雰囲気下で 100 mL ナスフラスコに $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_h(\text{CF}_2\text{O})_i\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す h は 4.5 であり、平均重合度を示す i は 4.5 である。) で表される化合物 (数平均分子量 1000、分子量分布 1.1) 5 g と、上記式 (5-1) で表される化合物 2.70 g と、 t -ブタノール 5 mL とを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、混合物とした。この混合物にカリウム t -ブトキシド 0.30 g を加え、70°C で 16 時間攪拌して反応させた。

[0231] 式 (5-1) で表される化合物は、1, 2, 4-ブタントリオールの 1, 2-ジオール部位をアセトンにより保護した後、4 位の水酸基とエピブロモヒドリンとを反応させることにより合成した。

[0232] 反応後に得られた反応液を室温に戻し、10% 塩化水素・メタノール溶液 (塩化水素-メタノール試薬 (5-10%) 東京化成工業株式会社製) 10 g を加え、室温で 4 時間攪拌した。その後、反応液を飽和重曹水 25 mL が入った分液漏斗に少しずつ移し、酢酸エチル 50 mL で 2 回抽出した。有機層を食塩水 25 mL、飽和重曹水 25 mL、食塩水 25 mL の順で洗浄し、

無水硫酸ナトリウムによる脱水を行った。乾燥剤を濾別後、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して、化合物（AA）（式（AA）中の Rf_1 は、上記式（4-1）で表されるPFPE鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は4.5を表し、平均重合度を示す i は4.5を表す。）を3.71g得た。

[0233] 得られた化合物（AA）の 1H -NMRおよび ^{19}F -NMR測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

1H -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (4H)、3.40–3.85 (26H)、3.85–4.10 (4H)

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

[0234] [実施例2]

以下に示す方法により、上記式（AB）で表される化合物を得た。

式（5-1）で表される化合物の代わりに、式（5-2）で表される化合物を用いたこと以外は実施例1と同様な操作を行い、化合物（AB）（式（AB）中の Rf_1 は、上記式（4-1）で表されるPFPE鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は4.5を表し、平均重合度を示す i は4.5を表す。）を3.85g得た。

[0235] 式（5-2）で表される化合物は、1, 2, 6-ヘキサントリオールの1, 2-ジオール部位をアセトンにより保護した後、6位の水酸基とエピブROMヒドリンとを反応させることにより合成した。

[0236] 得られた化合物（AB）の 1H -NMRおよび ^{19}F -NMR測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

1H -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (12H)、3.40–3.85 (26H)、3.85–4.10 (4H)

^{19}F -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = –55.5 ~ –51.5 (9F)、–78.5 (2F)、–80.5 (2F)、–91.0 ~

88.5 (18F)

[0237] [実施例3]

以下に示す方法により、上記式 (AC) で表される化合物を得た。

式 (5-1) で表される化合物の代わりに、式 (5-3) で表される化合物を用いたこと以外は実施例1と同様な操作を行い、化合物 (AC) (式 (AC) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。) を 3.85 g 得た。

[0238] 式 (5-3) で表される化合物は、1, 2, 8-オクタントリオールの 1, 2-ジオール部位をアセトンにより保護した後、8位の水酸基とエピブロモヒドリンとを反応させることにより合成した。

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

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

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

[0240] [実施例4]

以下に示す方法により、上記式 (AD) で表される化合物を得た。

式 (5-1) で表される化合物の代わりに、式 (5-4) で表される化合物を用いたこと以外は実施例1と同様な操作を行い、化合物 (AD) (式 (AD) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。) を 3.91 g 得た。

[0241] 式 (5-4) で表される化合物は、以下に示す方法により合成した。1, 2, 4-ブタントリオールの 1, 2-ジオール部位を、アセトンを用いて保護した後、4位の水酸基を臭素化し、3-ブテン-1-オールと反応させて

化合物を得た。得られた化合物のビニル基をm-クロロ過安息香酸（mCPBA）を用いて酸化することにより合成した。

[0242] 得られた化合物（AD）の ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMR測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

^1H -NMR（acetone- D_6 ）： δ [ppm] = 1.65–1.85（8H）、3.40–3.85（26H）、3.85–4.10（4H）

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

[0243] [実施例5]

以下に示す方法により、上記式（AE）で表される化合物を得た。

式（5-1）で表される化合物の代わりに、式（5-5）で表される化合物を用いたこと以外は実施例1と同様な操作を行い、化合物（AE）（式（AE）中の Rf_1 は、上記式（4-1）で表されるPFPE鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は4.5を表し、平均重合度を示す i は4.5を表す。）を3.26g得た。

[0244] 式（5-5）で表される化合物は、ソルケタール（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-メタノール）の水酸基を臭素化した化合物と、3-ブテン-1-オールとを反応させ、得られた化合物のビニル基をm-クロロ過安息香酸（mCPBA）を用いて酸化することにより合成した。

[0245] 得られた化合物（AE）の ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMR測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

^1H -NMR（acetone- D_6 ）： δ [ppm] = 1.65–1.85（4H）、3.40–3.85（26H）、3.85–4.10（4H）

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

[0246] [実施例6]

以下に示す方法により、上記式（A F）で表される化合物を得た。

式（5-1）で表される化合物の代わりに、式（5-6）で表される化合物を用いたこと以外は実施例1と同様な操作を行い、化合物（A F）（式（A F）中の Rf_1 は、上記式（4-1）で表されるPFPE鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は4.5を表し、平均重合度を示す i は4.5を表す。）を3.43 g得た。

[0247] 式（5-6）で表される化合物は、ソルケタールの水酸基を臭素化した化合物と、5-ヘキセン-1-オールとを反応させ、得られた化合物のビニル基を m -クロロ過安息香酸（mCPBA）を用いて酸化することにより合成した。

[0248] 得られた化合物（A F）の 1H -NMRおよび ^{19}F -NMR測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

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

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

[0249] [実施例7]

以下に示す方法により、上記式（A G）で表される化合物を得た。

式（5-1）で表される化合物の代わりに、式（5-7）で表される化合物を用いたこと以外は実施例1と同様な操作を行い、化合物（A G）（式（A G）中の Rf_1 は、上記式（4-1）で表されるPFPE鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は4.5を表し、平均重合度を示す i は4.5を表す。）を3.56 g得た。

[0250] 式（5-7）で表される化合物は、ソルケタールの水酸基を臭素化した化合物と、7-オクテン-1-オールとを反応させ、得られた化合物のビニル基を m -クロロ過安息香酸（mCPBA）を用いて酸化することにより合成した。

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

¹H-NMR (acetone-D₆) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (20H)、3.40–3.85 (26H)、3.85–4.10 (4H)

¹⁹F-NMR (acetone-D₆) : δ [ppm] = –55.5 ~ –51.5 (9F)、–78.5 (2F)、–80.5 (2F)、–91.0 ~ –88.5 (18F)

[0252] [実施例8]

以下に示す方法により、上記式 (AH) で表される化合物を得た。

式 (5-1) で表される化合物の代わりに、式 (5-8) で表される化合物を用いたこと以外は実施例1と同様な操作を行い、化合物 (AH) (式 (AH) 中の Rf₁ は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。Rf₁ において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。) を 3.40 g 得た。

[0253] 式 (5-8) で表される化合物は、以下に示す方法により合成した。1, 2-エポキシ-5-ヘキセンのエポキシ基を、希硫酸を用いて開環した。開環により生じた 1, 2-ジオール部位をアセトンを用いて保護し、得られた化合物のビニル基を m-クロロ過安息香酸 (mCPBA) を用いて酸化することにより合成した。

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

¹H-NMR (acetone-D₆) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (8H)、3.40–3.85 (18H)、3.85–4.10 (4H)

¹⁹F-NMR (acetone-D₆) : δ [ppm] = –55.5 ~ –51.5 (9F)、–78.5 (2F)、–80.5 (2F)、–91.0 ~ –88.5 (18F)

[0255] [実施例9]

以下に示す方法により、上記式 (AI) で表される化合物を得た。

式(5-1)で表される化合物の代わりに、式(5-9)で表される化合物を用いたこと以外は実施例1と同様な操作を行い、化合物(AI)(式(AI)中の Rf_1 は、上記式(4-1)で表されるPFPE鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は4.5を表し、平均重合度を示す i は4.5を表す。)を3.45g得た。

[0256] 式(5-9)で表される化合物は、以下に示す方法により合成した。1,7-オクタジエンの片方のビニル基を、 m -クロロ過安息香酸(m CPCA)を用いて酸化した。酸化により生じたエポキシ基を、希硫酸を用いて開環した。開環により生じた1,2-ジオール部位をアセトンを用いて保護し、得られた化合物のビニル基を m CPCAを用いて酸化することにより合成した。

[0257] 得られた化合物(AI)の 1H -NMRおよび ^{19}F -NMR測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

1H -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65-1.85 (16H)、3.40-3.85 (18H)、3.85-4.10 (4H)

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

[0258] [実施例10]

以下に示す方法により、上記式(AJ)で表される化合物を得た。

式(5-1)で表される化合物の代わりに、式(5-10)で表される化合物を用いたこと以外は実施例1と同様な操作を行い、化合物(AJ)(式(AJ)中の Rf_1 は、上記式(4-1)で表されるPFPE鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は4.5を表し、平均重合度を示す i は4.5を表す。)を3.68g得た。

[0259] 式(5-10)で表される化合物は、1,3-プロパンジオールの片方の水酸基と、ソルケタールの水酸基を臭素化した化合物とを反応させた後、他方の水酸基とエピブロモヒドリンとを反応させることにより合成した。

[0260] 得られた化合物 (A J) の¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

¹H-NMR (a c e t o n e - D₆) : δ [p p m] = 1. 6 5 - 1. 8 5 (4 H)、3. 4 0 - 3. 8 5 (3 4 H)、3. 8 5 - 4. 1 0 (4 H)

¹⁹F-NMR (a c e t o n e - D₆) : δ [p p m] = - 5 5. 5 ~ - 5 1. 5 (9 F)、- 7 8. 5 (2 F)、- 8 0. 5 (2 F)、- 9 1. 0 ~ - 8 8. 5 (1 8 F)

[0261] [実施例 1 1]

以下に示す方法により、上記式 (A K) で表される化合物を得た。

式 (5 - 1) で表される化合物の代わりに、式 (5 - 1 1) で表される化合物を用いたこと以外は実施例 1 と同様な操作を行い、化合物 (A K) (式 (A K) 中の R f₁は、上記式 (4 - 1) で表される P F P E 鎖である。R f₁において、平均重合度を示す h は 4. 5 を表し、平均重合度を示す i は 4. 5 を表す。) を 3. 7 6 g 得た。

[0262] 式 (5 - 1 1) で表される化合物は、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオールの片方の水酸基と、ソルケタールの水酸基を臭素化した化合物とを反応させた後、他方の水酸基とエピブロモヒドリンとを反応させることにより合成した。

[0263] 得られた化合物 (A K) の¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

¹H-NMR (a c e t o n e - D₆) : δ [p p m] = 1. 2 0 - 1. 2 5 (1 2 H)、3. 4 0 - 3. 8 5 (3 4 H)、3. 8 5 - 4. 1 0 (4 H)

¹⁹F-NMR (a c e t o n e - D₆) : δ [p p m] = - 5 5. 5 ~ - 5 1. 5 (9 F)、- 7 8. 5 (2 F)、- 8 0. 5 (2 F)、- 9 1. 0 ~ - 8 8. 5 (1 8 F)

[0264] [実施例 1 2]

以下に示す方法により、上記式 (A L) で表される化合物を得た。

式 (5 - 1) で表される化合物の代わりに、式 (5 - 1 2) で表される化

化合物を用いたこと以外は実施例 1 と同様な操作を行い、化合物 (AL) (式 (AL) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。) を 3.78 g 得た。

[0265] 式 (5-12) で表される化合物は、1,4-ブタンジオールの片方の水酸基と、ソルケタールの水酸基を臭素化した化合物とを反応させた後、他方の水酸基とエピブロモヒドリンとを反応させることにより合成した。

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

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

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

[0267] [実施例 13]

以下に示す方法により、上記式 (AM) で表される化合物を得た。

式 (5-1) で表される化合物の代わりに、式 (5-13) で表される化合物を用いたこと以外は実施例 1 と同様な操作を行い、化合物 (AM) (式 (AM) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。) を 3.85 g 得た。

[0268] 式 (5-13) で表される化合物は、2,3-ジメチル-1,4-ブタンジオールの片方の水酸基と、ソルケタールの水酸基を臭素化した化合物とを反応させた後、他方の水酸基とエピブロモヒドリンとを反応させることにより合成した。

[0269] 得られた化合物 (AM) の 1H -NMR および ^{19}F -NMR 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

1H -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.20-1.25

(1.2 H)、1.65–1.85 (4 H)、3.40–3.85 (3.4 H)、3.85–4.10 (4 H)

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

[0270] [実施例 14]

以下に示す方法により、上記式 (AN) で表される化合物を得た。

式 (5-1) で表される化合物の代わりに、式 (5-14) で表される化合物を用いたこと以外は実施例 1 と同様な操作を行い、化合物 (AN) (式 (AN) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。) を 3.81 g 得た。

[0271] 式 (5-14) で表される化合物は、1, 8-オクタジオールの方の水酸基と、ソルケタールの水酸基を臭素化した化合物とを反応させた後、他方の水酸基とエピブロモヒドリンとを反応させることにより合成した。

[0272] 得られた化合物 (AN) の ^1H -NMR および ^{19}F -NMR 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

^1H -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (2.4 H)、3.40–3.85 (3.4 H)、3.85–4.10 (4 H)

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

[0273] [実施例 15]

以下に示す方法により、上記式 (AO) で表される化合物を得た。

式 (5-1) で表される化合物の代わりに、式 (5-15) で表される化合物を用いたこと以外は実施例 1 と同様な操作を行い、化合物 (AO) (式 (AO) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。) を 3.81 g 得た。

5を表す。)を4.02g得た。

[0274] 式(5-15)で表される化合物は、2,2,3,3-テトラフルオロ-1,4-ブタンジオールの片方の水酸基と、ソルケタールの水酸基を臭素化した化合物とを反応させた後、他方の水酸基とエピブロモヒドリンとを反応させることにより合成した。

[0275] 得られた化合物(AO)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = 3.40-3.85 (26H)、3.85-4.10 (12H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = -55.5~-51.5 (9F)、-78.5 (2F)、-80.5 (2F)、-91.0~-88.5 (18F)、-128.5~-130.0 (8F)

[0276] [実施例16]

以下に示す方法により、上記式(AP)で表される化合物を得た。

式(5-1)で表される化合物の代わりに、式(5-16)で表される化合物を用いたこと以外は実施例1と同様な操作を行い、化合物(AP) (式(AP)中の Rf_1 は、上記式(4-1)で表されるPFPE鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は4.5を表し、平均重合度を示す i は4.5を表す。)を4.31g得た。

[0277] 式(5-16)で表される化合物は、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロ-1,8-オクタンジオールの片方の水酸基と、ソルケタールの水酸基を臭素化した化合物とを反応させた後、他方の水酸基とエピブロモヒドリンとを反応させることにより合成した。

[0278] 得られた化合物(AP)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = 3.40-3.85 (26H)、3.85-4.10 (12H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = -55.5~-51

、 5 (9 F)、-78.5 (2 F)、-80.5 (2 F)、-91.0~-88.5 (18 F)、-122.5~-124.5 (16 F)、-128.5~130.0 (8 F)

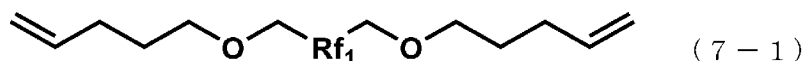
[0279] [実施例 17]

以下に示す方法により、上記式 (A Q) で表される化合物を得た。

窒素ガス雰囲気下で 100 mL ナスフラスコに $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_h(\text{CF}_2\text{O})_i\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す h は 4.5 であり、平均重合度を示す i は 4.5 である。) で表される化合物 (数平均分子量 1000、分子量分布 1.1) 5 g と、1-ブロモ-4-ペンテン 4.50 g と、N,N-ジメチルホルムアミド 10 mL とを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、混合物とした。この混合物に水素化ナトリウム (純度 60%、ミネラルオイル含) 1.20 g を加え、70°C で 16 時間攪拌して反応させた。

[0280] 反応後に得られた反応生成物を 25°C に冷却し、水 50 mL を入れた分液漏斗に移し、酢酸エチル 100 mL で 3 回抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸ナトリウムによって脱水した。乾燥剤を濾別した後、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体化合物として下記式 (7-1) で示される化合物 4.76 g を得た。

[0281] [化 22]

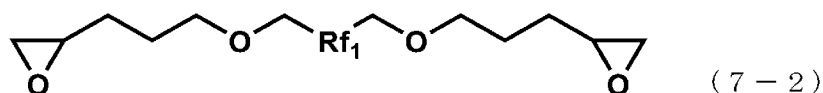


(式 (7-1) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。)

[0282] 続いて、窒素ガス雰囲気下で 100 mL ナスフラスコに、上記で得られた中間体化合物である式 (7-1) で示される化合物 4.76 g と、塩化メチレン 20 mL と、m-クロロ過安息香酸 (mCPBA (純度 73%、含水)) 3.15 g とを仕込み、室温で 16 時間攪拌して反応させた。

[0283] 反応後に得られた反応液に亜硫酸ナトリウム 3.18 g の水溶液 50 mL を加えて過剰の mCPBA を失活させた。生じた固体を濾別した後、分液漏斗に移し、塩化メチレン 100 mL で 3 回抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸ナトリウムによって脱水した。乾燥剤を濾別した後、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体化合物として下記式 (7-2) で示される化合物 4.21 g を得た。

[0284] [化23]



(式 (7-2) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。)

[0285] 続いて、窒素ガス雰囲気下で 100 mL ナスフラスコに、上記で得られた中間体化合物である式 (7-2) で示される化合物 4.21 g と、アセトン 20 mL と、10% 希硫酸 20 mL とを仕込み、室温で 16 時間攪拌して反応させた。

[0286] 反応後に得られた反応液に飽和重曹水 20 mL を加えて中和し、生じた固体を濾別した。その後、分液漏斗に移し、酢酸エチル 100 mL で 3 回抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸ナトリウムによって脱水した。乾燥剤を濾別した後、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して、化合物 (AQ) (式 (AQ) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。) を 3.32 g 得た。

[0287] 得られた化合物 (AQ) の 1H -NMR および ^{19}F -NMR 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

1H -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (8H)、3.40–3.85 (14H)、3.85–4.10 (4H)

^{19}F -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = -55.5 ~ -51

、 5 (9 F)、 -78.5 (2 F)、 -80.5 (2 F)、 -91.0 ~ -88.5 (18 F)

[0288] [実施例 18]

以下に示す方法により、上記式 (AR) で表される化合物を得た。

1-ブロモ-4-ペンテンの代わりに、1-ブロモ-7-オクテンを用いたこと以外は実施例 17 と同様な操作を行い、化合物 (AR) (式 (AR) 中の R_{f1} は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 R_{f1} において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。) を 3.35 g 得た。

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

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

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

[0290] [実施例 19]

以下に示す方法により、上記式 (AS) で表される化合物を得た。

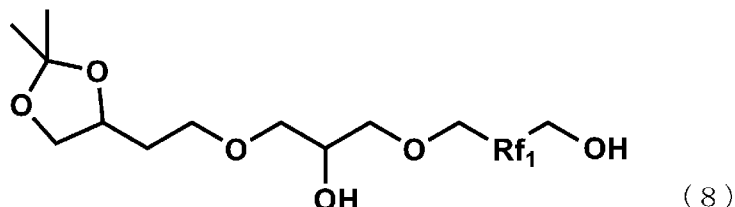
[0291] (第一反応)

窒素ガス雰囲気下で 100 mL ナスフラスコに $HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_h(CF_2O)_iCF_2CH_2OH$ (式中の平均重合度を示す h は 4.5 であり、平均重合度を示す i は 4.5 である。) で表される化合物 (数平均分子量 1000、分子量分布 1.1) 12.5 g と、上記式 (5-1) で表される化合物 2.70 g と、 t -ブタノール 12 mL とを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、混合物とした。この混合物にカリウム $tert$ -ブトキシド 1.10 g を加え、70℃で 16 時間攪拌して反応させた。

[0292] 反応後に得られた反応生成物を 25℃に冷却し、水 100 mL を入れた分液漏斗に移し、酢酸エチル 100 mL で 3 回抽出した。有機層を水洗し、無

水硫酸ナトリウムによって脱水した。乾燥剤を濾別した後、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体化合物 1 として下記式 (8) で示される化合物 7. 21 g を得た。

[0293] [化24]



(式 (8) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。)

[0294] (第二反応)

続いて、窒素ガス雰囲気下で 100 mL ナスフラスコに、上記で得られた中間体化合物 1 である式 (8) で示される化合物 7. 21 g と、上記式 (5-5) で表される化合物 2. 70 g と、*t*-ブタノール 20 mL とを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、混合物とした。この混合物にカリウム *tert*-ブトキシド 0.55 g を加え、70°C で 16 時間攪拌して反応させた。

[0295] 反応後に得られた反応液を室温に戻し、10%塩化水素・メタノール溶液 (塩化水素-メタノール試薬 (5-10%) 東京化成工業株式会社製) 50 g を加え、室温で 4 時間攪拌した。その後、反応液を飽和重曹水 100 mL が入った分液漏斗に少しずつ移し、酢酸エチル 200 mL で 2 回抽出した。有機層を食塩水 100 mL、飽和重曹水 100 mL、食塩水 100 mL の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによる脱水を行った。乾燥剤を濾別後、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して、化合物 (AS) (式 (AS) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。) を 3.44 g 得た。

[0296] 得られた化合物 (A S) の ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMR測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

^1H -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (4 H)、3.40–3.85 (26 H)、3.85–4.10 (4 H)

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

[0297] [実施例 20]

以下に示す方法により、上記式 (B A) で表される化合物を得た。

式 (5-5) で表される化合物の代わりに、式 (5-17) で表される化合物を用いたこと以外は実施例 19 と同様な操作を行い、化合物 (B A) (式 (B A) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。) を 3.61 g 得た。

[0298] 式 (5-17) で表される化合物は、エチレングリコールモノアリルエーテルの水酸基をジヒドロピランを用いて保護した後、ビニル基を m -クロロ過安息香酸 ($m\text{CPBA}$) で酸化することにより合成した。

[0299] 得られた化合物 (B A) の ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMR測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

^1H -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (2 H)、3.40–3.85 (24 H)、3.85–4.10 (4 H)

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

[0300] [実施例 21]

以下に示す方法により、上記式 (B B) で表される化合物を得た。

式 (5-5) で表される化合物の代わりに、式 (5-18) で表される化合物を用いたこと以外は実施例 19 と同様な操作を行い、化合物 (B B) (

式 (BB) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。) を 3.61 g 得た。

[0301] 式 (5-18) で表される化合物は、以下に示す方法により合成した。エピクロロヒドリンとその 2 倍モル量の 3-ブテン-1-オールを反応させた。反応により生じた水酸基をジヒドロピランを用いて保護した。反応により得られた化合物の一方のビニル基を、 m -クロロ過安息香酸 (mCPBA) で酸化することにより合成した。

[0302] 得られた化合物 (BB) の 1H -NMR および ^{19}F -NMR 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

1H -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (4H)、3.40–3.85 (27H)、3.85–4.10 (4H)、5.20–5.80 (3H)

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

[0303] [実施例 22]

以下に示す方法により、上記式 (BC) で表される化合物を得た。

式 (5-5) で表される化合物の代わりに、式 (5-19) で表される化合物を用いたこと以外は実施例 19 と同様な操作を行い、化合物 (BC) (式 (BC) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。) を 3.53 g 得た。

[0304] 式 (5-19) で表される化合物は、2-アセトアミドエタノールの水酸基とエピブクロヒドリンとを反応させることにより合成した。

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

1H -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85

(2 H)、1.90 (3 H)、3.40–3.85 (23 H)、3.85–4.10 (4 H)、6.70–6.80 (1 H)

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

[0306] [実施例 23]

以下に示す方法により、上記式 (B D) で表される化合物を得た。

式 (5-5) で表される化合物の代わりに、式 (5-20) で表される化合物を用いたこと以外は実施例 19 と同様な操作を行い、化合物 (B D) (式 (B D) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。) を 3.72 g 得た。

[0307] 式 (5-20) で表される化合物は、3-シアノプロパノールの水酸基とエピブROMヒドリンとを反応させることにより合成した。

[0308] 得られた化合物 (B D) の ^1H -NMR および ^{19}F -NMR 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

^1H -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (4 H)、1.90–2.00 (2 H)、3.40–3.85 (21 H)、3.85–4.10 (4 H)

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

[0309] [実施例 24]

以下に示す方法により、上記式 (B E) で表される化合物を得た。

式 (5-5) で表される化合物の代わりに、式 (5-21) で表される化合物を用いたこと以外は実施例 19 と同様な操作を行い、化合物 (B E) (式 (B E) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4

、5を表す。)を3.72g得た。

[0310] 式(5-21)で表される化合物は、3-ブテン-1-オールの水酸基をジヒドロピランを用いて保護した後、ビニル基を、m-クロロ過安息香酸(mCPBA)で酸化することにより合成した。

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

$^1\text{H-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (4H)、3.40–3.85 (20H)、3.85–4.10 (4H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = –55.5 ~ –51.5 (9F)、–78.5 (2F)、–80.5 (2F)、–91.0 ~ –88.5 (18F)

[0312] [実施例25]

以下に示す方法により、上記式(BF)で表される化合物を得た。

式(5-5)で表される化合物の代わりに、式(5-22)で表される化合物を用いたこと以外は実施例19と同様な操作を行い、化合物(BF) (式(BF)中の Rf_1 は、上記式(4-1)で表されるPFPE鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は4.5を表し、平均重合度を示す i は4.5を表す。)を3.72g得た。

[0313] 式(5-22)で表される化合物は、3-アリルオキシ-1,2-プロパンジオールの2つの水酸基をジヒドロピランを用いて保護した後、ビニル基を、m-クロロ過安息香酸(mCPBA)で酸化することにより合成した。

[0314] 得られた化合物(BF)の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (2H)、3.40–3.85 (26H)、3.85–4.10 (4H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = –55.5 ~ –51.5 (9F)、–78.5 (2F)、–80.5 (2F)、–91.0 ~ –88.5 (18F)

[0315] [実施例 26]

以下に示す方法により、上記式 (BG) で表される化合物を得た。

$\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_h(\text{CF}_2\text{O})_i\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される化合物の代わりに、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_j\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す j は 4.5 である。) で表される化合物 (数平均分子量 1000、分子量分布 1.1) を用いたこと以外は実施例 1 と同様な操作を行い、化合物 (BG) (式 (BG) 中の Rf_2 は、上記式 (4-2) で表される PFPE 鎖である。 Rf_2 において、平均重合度を示す j は 4.5 を表す。) を 3.48 g 得た。

[0316] 得られた化合物 (BG) の ^1H -NMR および ^{19}F -NMR 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

^1H -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (4H)、3.40–3.85 (26H)、3.85–4.10 (4H)

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

[0317] [実施例 27]

以下に示す方法により、上記式 (BH) で表される化合物を得た。

$\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_h(\text{CF}_2\text{O})_i\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される化合物の代わりに、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_k\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す k は 3.0 である。) で表される化合物 (数平均分子量 1000、分子量分布 1.1) を用いたこと以外は実施例 1 と同様な操作を行い、化合物 (BH) (式 (BH) 中の Rf_3 は、上記式 (4-3) で表される PFPE 鎖である。 Rf_3 において、平均重合度を示す k は 3.0 を表す。) を 3.44 g 得た。

[0318] 得られた化合物 (BH) の ^1H -NMR および ^{19}F -NMR 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

^1H -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85

(4 H)、3.40–3.85 (26 H)、3.85–4.10 (4 H)
 ^{19}F -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = -84.0 ~ -83.0 (16 F)、-122.5 (4 F)、-126.0 (12 F)、-129.0 ~ -128.0 (4 F)

[0319] [実施例28]

以下に示す方法により、上記式 (CA) で表される化合物を得た。

$\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_h(\text{CF}_2\text{O})_i\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す h は4.5であり、平均重合度を示す i は4.5である。) で表される化合物の代わりに、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_h(\text{CF}_2\text{O})_i\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す h は7.0であり、平均重合度を示す i は0である。) で表される化合物を用いたこと以外は実施例1と同様な操作を行い、化合物 (CA) (式 (CA) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は7.0を表し、平均重合度を示す i は0を表す。) を3.15 g 得た。

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

^1H -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (4 H)、3.40–3.85 (26 H)、3.85–4.10 (4 H)
 ^{19}F -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = -78.5 (4 F)、-91.0 ~ -88.5 (28 F)

[0320] [実施例29]

以下に示す方法により、上記式 (CB) で表される化合物を得た。

式 (5-1) で表される化合物の代わりに、式 (5-5) で表される化合物を用いたこと以外は実施例28と同様な操作を行い、化合物 (CB) (式 (CB) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は7.0を表し、平均重合度を示す i は0を表す。) を3.08 g 得た。

得られた化合物 (CB) の ^1H -NMR および ^{19}F -NMR 測定を行い、以

下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (4H)、3.40–3.85 (26H)、3.85–4.10 (4H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = –78.5 (4F)、–91.0～–88.5 (28F)

[0321] [実施例30]

以下に示す方法により、上記式(CC)で表される化合物を得た。

式(5-1)で表される化合物の代わりに、式(5-5)で表される化合物を用いたこと以外は実施例26と同様な操作を行い、化合物(CC) (式(CC)中の Rf_2 は、上記式(4-2)で表されるPFPE鎖である。 Rf_2 において、平均重合度を示すjは4.5を表す。)を3.24g得た。

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

$^1\text{H-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (4H)、3.40–3.85 (26H)、3.85–4.10 (4H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = –84.0～–83.0 (18F)、–86.4 (4F)、–124.3 (4F)、–130.0～–129.0 (9F)

[0322] [実施例31]

以下に示す方法により、上記式(CD)で表される化合物を得た。

式(5-1)で表される化合物の代わりに、式(5-5)で表される化合物を用いたこと以外は実施例27と同様な操作を行い、化合物(CD) (式(CD)中の Rf_3 は、上記式(4-3)で表されるPFPE鎖である。 Rf_3 において、平均重合度を示すkは3.0を表す。)を2.95g得た。

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

$^1\text{H-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (4H)、3.40–3.85 (26H)、3.85–4.10 (4H)

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

[0323] [実施例 3 2]

以下に示す方法により、上記式 (C E) で表される化合物を得た。

式 (5-1) で表される化合物の代わりに、式 (5-24) で表される化合物を用いたこと以外は実施例 1 と同様な操作を行い、化合物 (C E) (式 (C E) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。) を 3.35 g 得た。

式 (5-24) で表される化合物は、2-メチル-1,3-プロパンジオールの片方の水酸基と、ソルケタールの水酸基を臭素化した化合物とを反応させた後、他方の水酸基とエピブロモヒドリンとを反応させることにより合成した。

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

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

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

[0324] [実施例 3 3]

以下に示す方法により、上記式 (C F) で表される化合物を得た。

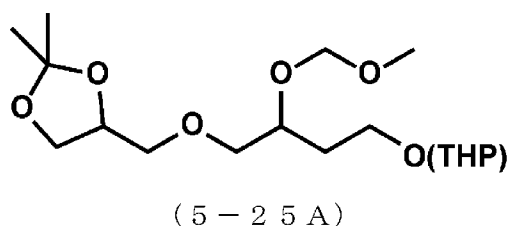
窒素ガス雰囲気下で 100 mL ナスフラスコに $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_j\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す j は 4.5 である。) で表される化合物 (数平均分子量 1000、分子量分布 1.1) 5 g と、上記式 (5-25) で表される化合物 4.83 g と、N, N-

ジメチルホルムアミド 20 mL とを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、混合物とした。この混合物に炭酸セシウム 7.14 g を加え、70℃で16時間攪拌して反応させた。

式(5-25)で表される化合物は、以下の方法により合成した。まず、3-ブテン-1-オールの水酸基を、ジヒドロピランを用いて保護した後、m-クロロ過安息香酸でアルケニル基を酸化した。その後、得られた化合物にソルケタルを反応させ、生成した化合物の有する2級水酸基を、クロロメチルメチルエーテルを用いて保護した。得られた下記式(5-25A)で表される化合物に酸を作用させてTHP基を選択的に脱保護したのち、1級水酸基を塩化パラトルエンスルホンと反応させ、式(5-25)で表される化合物を得た。

THP基の選択的な脱保護は、式(5-25A)で表される化合物 3.60 g (10.3 mmol) と、2-プロパノール 16 g とアセトン 16 g とを混合してなる混合溶媒とを混合してなる混合物に、酸触媒であるp-トルエンスルホン酸ピリジニウム 0.52 g (2.07 mmol) を加え、空気雰囲気中、反応温度 55℃で7時間攪拌することで行った。

[0325] [化25]



[0326] 上記フッ素系化合物と式(5-25)で表される化合物との反応後に得られた反応液を室温に戻し、10%塩化水素・メタノール溶液(塩化水素-メタノール試薬(5-10%)東京化成工業株式会社製)10 gを加え、室温で4時間攪拌した。その後、反応液を飽和重曹水 25 mLが入った分液漏斗に少しずつ移し、酢酸エチル 50 mLで2回抽出した。有機層を食塩水 25 mL、飽和重曹水 25 mL、食塩水 25 mLの順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによる脱水を行った。乾燥剤を濾別後、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲル

ルカラムクロマトグラフィーにて精製して、化合物 (C F) (式 (C F) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。) を 2.81 g 得た。

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

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

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

[0327] [実施例 34]

以下に示す方法により、上記式 (C G) で表される化合物を得た。

式 (5-25) で表される化合物の代わりに、式 (5-26) で表される化合物を用いたこと以外は実施例 33 と同様な操作を行い、化合物 (C G) (式 (C G) 中の Rf_2 は、上記式 (4-2) で表される PFPE 鎖である。 Rf_2 において、平均重合度を示す j は 4.5 を表す。) を 2.92 g 得た。

式 (5-26) で表される化合物は、以下の方法により合成した。まず、5-ヘキセン-1-オールの水酸基を、ジヒドロピランを用いて保護した後、 m -クロロ過安息香酸でアルケニル基を酸化した。その後、得られた化合物にソルケタールを反応させ、生成した化合物の有する 2 級水酸基を、クロロメチルメチルエーテルを用いて保護した。得られた化合物に酸を作用させて THP 基を選択的に脱保護したのち、1 級水酸基を塩化パラトルエンスルホンと反応させ、式 (5-26) で表される化合物を得た。

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

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

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

[0328] [実施例35]

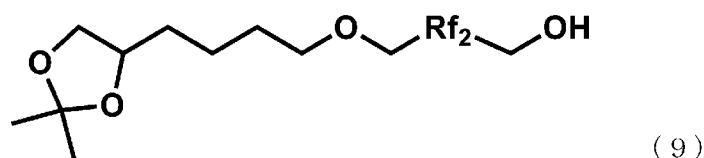
以下に示す方法により、上記式 (CH) で表される化合物を得た。

窒素ガス雰囲気下で100mLナスフラスコに $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_j\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示すjは4.5である。) で表される化合物 (数平均分子量1000、分子量分布1.1) 12gと、上記式 (5-27) で表される化合物1.81gと、N,N-ジメチルホルムアミド20mLとを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、混合物とした。この混合物に炭酸セシウム5.51gを加え、50℃で16時間攪拌して反応させた。

式 (5-27) で表される化合物は、1, 2, 6-ヘキサントリオールの1, 2-ジオール部位をアセトンにより保護した後、6位の水酸基と塩化パラトルエンスルホンとを反応させることにより合成した。

反応後に得られた反応生成物を25℃に冷却し、水100mLを入れた分液漏斗に移し、酢酸エチル100mLで3回抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸ナトリウムによって脱水した。乾燥剤を濾別した後、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体化合物1として下記式 (9) で示される化合物5.96gを得た。

[化26]



(式 (9) 中の Rf_2 は、上記式 (4-2) で表されるPFPE鎖である。 Rf_2 において、平均重合度を示すjは4.5を表す。)

続いて、窒素ガス雰囲気下で100mLナスフラスコに、上記で得られた中間体化合物1である式 (9) で示される化合物5.96gと、上記式 (5

－26)で表される化合物2.76gと、N,N-ジメチルホルムアミド20mLとを仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、混合物とした。この混合物に炭酸セシウム3.65gを加え、50℃で16時間攪拌して反応させた。

反応後に得られた反応液を室温に戻し、10%塩化水素・メタノール溶液(塩化水素-メタノール試薬(5-10%)東京化成工業株式会社製)50gを加え、室温で4時間攪拌した。その後、反応液を飽和重曹水100mLが入った分液漏斗に少しずつ移し、酢酸エチル200mLで2回抽出した。有機層を食塩水100mL、飽和重曹水100mL、食塩水100mLの順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによる脱水を行った。乾燥剤を濾別後、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して、化合物(CH)(式(CH)中の Rf_2 は、上記式(4-2)で表されるPFPE鎖である。 Rf_2 において、平均重合度を示すjは4.5を表す。)を2.41g得た。

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

^1H-NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65-1.85 (12H)、3.40-3.85 (20H)、3.85-4.10 (4H)

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

[0329] [実施例36]

以下に示す方法により、上記式(CI)で表される化合物を得た。

式(5-1)で表される化合物の代わりに、式(5-8)で表される化合物を用いたこと以外は実施例26と同様な操作を行い、化合物(CI)(式(CI)中の Rf_2 は、上記式(4-2)で表されるPFPE鎖である。 Rf_2 において、平均重合度を示すjは4.5を表す。)を3.13g得た。

得られた化合物(CI)の ^1H-NMR および $^{19}F-NMR$ 測定を行い、以

下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (8H)、3.40–3.85 (18H)、3.85–4.10 (4H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = –84.0 ~ –83.0 (18F)、–86.4 (4F)、–124.3 (4F)、–130.0 ~ –129.0 (9F)

[0330] [実施例37]

以下に示す方法により、上記式(CJ)で表される化合物を得た。

式(5-1)で表される化合物の代わりに、式(5-10)で表される化合物を用いたこと以外は実施例26と同様な操作を行い、化合物(CJ) (式(CJ)中の Rf_2 は、上記式(4-2)で表されるPFPE鎖である。 Rf_2 において、平均重合度を示すjは4.5を表す。)を3.52g得た。

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

$^1\text{H-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = 1.65–1.85 (4H)、3.40–3.85 (34H)、3.85–4.10 (4H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = –84.0 ~ –83.0 (18F)、–86.4 (4F)、–124.3 (4F)、–130.0 ~ –129.0 (9F)

[0331] [実施例38]

以下に示す方法により、上記式(CK)で表される化合物を得た。

式(5-1)で表される化合物の代わりに、式(5-15)で表される化合物を用いたこと以外は実施例26と同様な操作を行い、化合物(CK) (式(CK)中の Rf_2 は、上記式(4-2)で表されるPFPE鎖である。 Rf_2 において、平均重合度を示すjは4.5を表す。)を3.61g得た。

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

$^1\text{H-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = 3.40–3.85

(26H)、3.85–4.10 (12H)

^{19}F -NMR (acetone- D_6) : δ [ppm] = -84.0 ~ -83.0 (18F)、-86.4 (4F)、-124.3 (4F)、-130.0 ~ -128.5 (17F)

[0332] このようにして得られた実施例1～38の化合物(AA)～(AS)、(BA)～(BH)、(CA)～(CK)を、それぞれ式(1)に当てはめたときの R^1 、 R^2 、 R^3 の構造を表1及び表2に示す。

[0333]

[表1]

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

[表2]

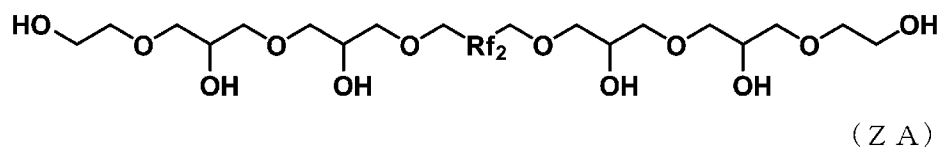
化合物	R ¹		R ²	R ³	
(BA)	(2-1)	a=1/b=1	(4-1)	(3-1)	p=0/q=0/r=1/D=水酸基
(BB)	(2-1)	a=1/b=1	(4-1)	(3-1)	p=1/q=1/r=1/D=ビニル基
(BC)	(2-1)	a=1/b=1	(4-1)	(3-1)	p=0/q=0/r=1/D=アセトアミド基
(BD)	(2-1)	a=1/b=1	(4-1)	(3-1)	p=0/q=0/r=2/D=シアノ基
(BE)	(2-1)	a=1/b=1	(4-1)	(3-2)	s=0/t=1
(BF)	(2-1)	a=1/b=1	(4-1)	(3)	l=2/m=1/n=1/B=水素原子
(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 =水素原子/R ^b =メチル基	(4-1)	(2-4)	e=1/R ^a =水素原子/R ^b =メチル基
(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 =水素原子/R ^b =水素原子	(4-2)	(2-4)	e=1/R ^a =水素原子/R ^b =水素原子
(CK)	(2-5)	f=2	(4-2)	(2-5)	f=2

[0335] [比較例 1]

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

。

[0336] [化27]



(式 (Z A) 中の Rf_2 は、上記式 (4-2) で表される PFPE 鎖である。

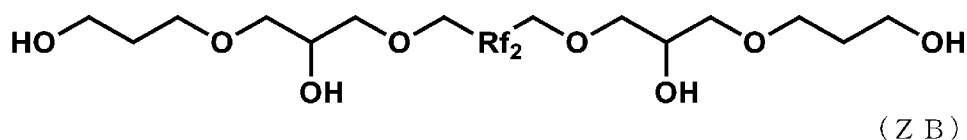
Rf_2 において、平均重合度を示す j は 4.5 を表す。)

[0337] [比較例 2]

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

。

[0338] [化28]



(式 (Z B) 中の Rf_2 は、上記式 (4-2) で表される PFPE 鎖である。

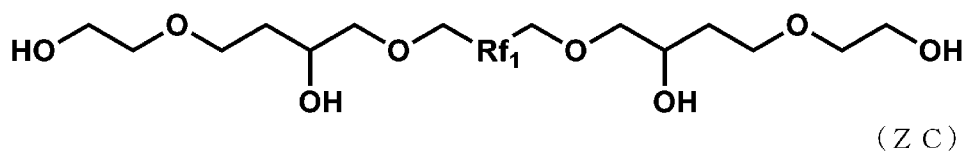
Rf_2 において、平均重合度を示す j は 4.5 を表す。)

[0339] [比較例 3]

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

。

[0340] [化29]



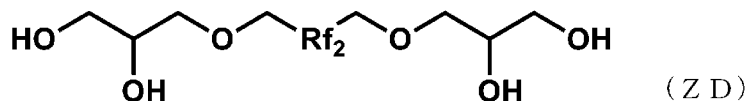
(式 (Z C) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される PFPE 鎖である。

Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。)

[0341] [比較例 4]

下記式 (Z D) で表される化合物を、以下の方法で合成した。

[0342] [化30]



(式 (ZD) 中の Rf_2 は、上記式 (4-2) で表される PFPE 鎖である。

Rf_2 において、平均重合度を示す j は 4.5 を表す。)

[0343] 式 (5-1) で表される化合物の代わりに、式 (5-23) で表される化合物を用いたこと、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_h(\text{CF}_2\text{O})_i\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される化合物の代わりに、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_j\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中の平均重合度を示す j は 4.5 である。) で表される化合物 (数平均分子量 1000、分子量分布 1.1) を用いたこと以外は実施例 1 と同様な操作を行い、化合物 (ZD) を 2.81 g 得た。

[0344] 得られた化合物 (ZD) の $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 測定を行い、以下の結果により構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = 3.40–3.85 (14H)、3.85–4.10 (4H)

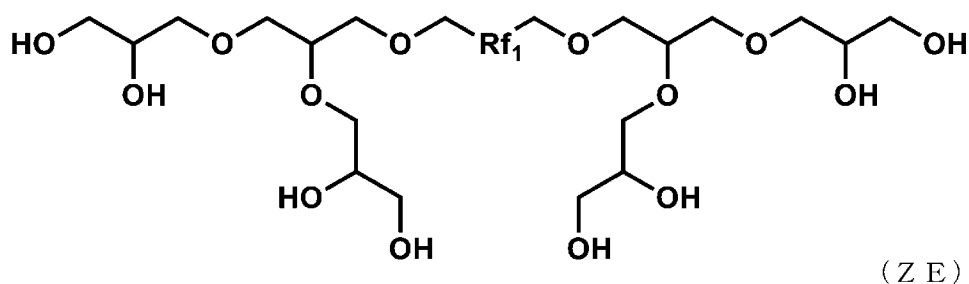
$^{19}\text{F-NMR}$ (acetone- D_6) : δ [ppm] = –84.0 ~ –83.0 (18F)、–86.4 (4F)、–124.3 (4F)、–130.0 ~ –129.0 (9F)

[0345] [比較例 5]

下記式 (ZE) で表される化合物を、特許文献 4 に記載の方法で合成した。

。

[0346] [化31]



(式 (Z E) 中の Rf_1 は、上記式 (4-1) で表される P F P E 鎖である。
 Rf_1 において、平均重合度を示す h は 4.5 を表し、平均重合度を示す i は 4.5 を表す。)

[0347] このようにして得られた実施例 1～38 および比較例 1～5 の化合物の数平均分子量 (M_n) を、上記の方法により測定した。その結果を表 3 及び表 4 に示す。

[0348] 次に、以下に示す方法により、実施例 1～38 および比較例 1～5 で得られた化合物を用いて潤滑層形成用溶液を調製した。そして、得られた潤滑層形成用溶液を用いて、以下に示す方法により、磁気記録媒体の潤滑層を形成し、実施例 1～38 および比較例 1～5 の磁気記録媒体を得た。

[0349] 「潤滑層形成用溶液」

実施例 1～38 および比較例 1～5 で得られた化合物を、それぞれフッ素系溶媒であるバートレル (登録商標) X F (商品名、三井デュポンフロロケミカル社製) に溶解し、保護層上に塗布した時の膜厚が 9.0 Å～9.5 Å になるようにバートレル X F で希釈し、潤滑層形成用溶液とした。

[0350] 「磁気記録媒体」

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

保護層までの各層の形成された磁気記録媒体の保護層上に、実施例 1～38 および比較例 1～5 の潤滑層形成用溶液を、ディップ法により塗布した。なお、ディップ法は、浸漬速度 10 mm/sec、浸漬時間 30 sec、引き上げ速度 1.2 mm/sec の条件で行った。

[0351] その後、潤滑層形成用溶液を塗布した磁気記録媒体を恒温槽に入れ、潤滑層形成用溶液中の溶媒を除去して保護層と潤滑層との密着性を向上させる熱処理を、120℃で10分間行うことにより保護層上に潤滑層を形成し、磁気記録媒体を得た。

[0352] [膜厚測定]

このようにして得られた実施例 1 ～ 38 および比較例 1 ～ 5 の磁気記録媒体の有する潤滑層の膜厚を、フーリエ変換赤外分光光度計（F T - I R、商品名：N i c o l e t i S 5 0、T h e r m o F i s h e r S c i e n t i f i c 社製）を用いて測定した。その結果を表 3 及び表 4 に示す。

[0353] 次に、実施例 1 ～ 38 および比較例 1 ～ 5 の磁気記録媒体に対して、以下に示す耐腐食性試験およびスピノフ特性試験を行った。その結果を表 3 及び表 4 に示す。

[0354] [耐腐食性試験]

磁気記録媒体を温度 8 5 °C、相対湿度 9 0 % の条件下に 4 8 時間曝露した。その後、磁気記録媒体上の表面に生じた直径 5 μ m 以上のコロージョンスポットの数を、光学表面分析装置（ケーエルエー・テンコール株式会社製 C a n d e l a 7 1 4 0）を用いて数え、以下の評価基準に基づいて評価した。

[0355] 「耐腐食性の評価基準」

A + : コロージョンスポット数 1 0 0 箇所未満

A : コロージョンスポット数 1 0 0 箇所以上、3 0 0 箇所未満

B : コロージョンスポット数 3 0 0 箇所以上、5 0 0 箇所未満

C : コロージョンスポット数 5 0 0 箇所以上、1 0 0 0 箇所未満

D : コロージョンスポット数 1 0 0 0 箇所以上

[0356] [スピノフ特性試験]

スピノフスタンドに磁気記録媒体を装着し、8 0 °C の環境下、回転速度 1 0 0 0 0 r p m で 7 2 時間にわたり回転させた。この操作の前後において、磁気記録媒体の中心から半径 2 0 m m の位置における潤滑層の膜厚を F T - I R を用いて測定し、試験前後での潤滑層の膜厚減少率を算出した。算出した膜厚減少率を用いて、以下に示す評価基準により、スピノフ特性を評価した。

[0357] 「スピノフ特性の評価基準」

A + : 膜厚減少率 2 % 未満

- A : 膜厚減少率 2 % 以上、3 % 未満
- B : 膜厚減少率 3 % 以上、5 % 未満
- C : 膜厚減少率 5 % 以上、10 % 未満
- D : 膜厚減少率 10 % 以上

[0358] [総合評価]

耐腐食性試験およびスピノフ特性試験の結果から、以下の基準に基づき総合評価を行った。

[0359] 「総合評価基準」

- A : 耐腐食性試験の評価およびスピノフ特性試験の評価の両方が A + または A
- B : 耐腐食性試験の評価およびスピノフ特性試験の評価の一方が B、他方が A +、A、または B
- C : 耐腐食性試験の評価およびスピノフ特性試験の評価の一方が C、他方が A +、A、B、または C
- D : 耐腐食性試験の評価およびスピノフ特性試験の評価の少なくとも一方が D

[0360]

[表3]

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

[0361]

[表4]

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

[0362] 表3及び表4に示すように、パーフルオロポリエーテル鎖の末端に配置された R^1 および R^3 のうち少なくとも一方が式(2)で表される末端基であり、式(1)を満たす含フッ素エーテル化合物(AA)～(AS)、(BA)～(BH)、(CA)～(CK)を用いた実施例1～38の磁気記録媒体は、すべて耐腐食性試験およびスピノフ特性試験の評価がA+、A、Bのいずれかであり、総合評価がAまたはBであった。このことから、実施例1～38の磁気記録媒体の潤滑層は、耐腐食性が良好であり、スピノフを抑制できることが確認できた。

- [0363] R^1 および R^3 が式(2-3)、(2-5)、(2-6)、(2-7)で表される末端基である化合物(AH)、(AI)、(AO)~(AR)、(CH)、(CI)、(CK)を用いた実施例8、9、15~18、35、36、38において、耐腐食性試験の評価がA+となり、良好な結果を示した。
- [0364] R^1 および R^3 が式(2-1)で表される末端基であって、aとbの和が4以下である化合物(AA)、(AB)、(AD)、(BG)、(BH)、(CA)、 R^1 および R^3 が式(2-2)で表される末端基であって、cが3以下である化合物(AE)、(AF)、(CB)、(CC)、(CD)、 R^1 および R^3 が式(2-4)で表される末端基であって、eが2以下である化合物(AJ)~(AM)、(CE)、(CJ)、 R^1 および R^3 の一方が式(2-1)で表される末端基であって、aとbの和が4以下であり、他方が式(2-2)で表される末端基であって、cが3以下である化合物(AS)、 R^1 及び R^2 が式(2-7)で表される末端基であって、g₂が3以下である化合物(CF)、(CG)を用いた実施例1、2、4~6、10~13、19、26~34、37において、スピノフ特性試験の評価がA+であり、良好であった。
- [0365] これに対し、表3及び表4に示すように、化合物(ZA)~(ZE)を用いた比較例1~5では、耐腐食性試験およびスピノフ特性試験のすべての評価がB、C、Dのいずれかであり、総合評価はC、Dのいずれかであった。
- [0366] 比較例1で使用した化合物(ZA)では、末端基が1,2-ジオール構造と、極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子とを含まない。
- [0367] 化合物(ZA)の末端基は、1,2-ジオール構造を含まないものであり、全ての水酸基が分子全体の極性を上昇させる寄与が大きいものである。また、化合物(ZA)の末端基は、極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子を含まないため、分子の疎水性が十分に得られない。これらのことから、比較例1では、含フッ素エーテル化合物が腐食の原因で

ある水を取り込みやすくなり、耐腐食性試験の結果がDとなったと考えられる。

[0368] 化合物（Z A）では、水酸基同士の距離が1, 2-ジオール構造の水酸基同士の距離よりも離れているため、全ての水酸基が保護層と相互作用しやすい。その結果、分子間での水酸基同士の相互作用が小さくなるため、潤滑剤が磁気記録媒体の回転に伴い飛散しやすくなり、スピノフ特性試験の評価がCになったと考えられる。

[0369] 比較例2で使用した化合物（Z B）および比較例3で使用した化合物（Z C）は、末端基が極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子を含むものの、1, 2-ジオール構造を含まない。

[0370] 化合物（Z B）および化合物（Z C）は、末端基に極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子を含むため、分子の疎水性が高くなった。また、化合物（Z B）および（Z C）の有する水酸基の合計数は4である。このため、化合物（Z B）および（Z C）の有する水酸基の合計数は、比較例1で使用した化合物（Z A）の有する水酸基の合計数6と比較して少ない。このため、化合物（Z B）および化合物（Z C）では、含フッ素エーテル化合物が腐食の原因である水を取り込みにくくなり、比較例2および比較例3の耐腐食性試験の結果は、比較例1よりも良好であった。

[0371] 化合物（Z B）および（Z C）では、水酸基同士の距離が1, 2-ジオール構造の水酸基同士の距離よりも離れているため、全ての水酸基が保護層と相互作用しやすい。また、化合物（Z B）および（Z C）の水酸基の合計数は4であり、比較的少ないため、分子間での相互作用に寄与できる水酸基はほとんどない。その結果、含フッ素エーテル化合物の分子間相互作用が小さく、潤滑剤が磁気記録媒体の回転に伴い飛散しやすくなり、比較例2および比較例3のスピノフ特性試験の評価がDになったと考えられる。

[0372] 比較例4で使用した化合物（Z D）および比較例5で使用した化合物（Z E）では、末端基が1, 2-ジオール構造を含むものの、極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子を含まない。

[0373] 化合物（Z D）および（Z E）は、末端基に極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子が含まれていないため、分子の疎水性が低くなった。その結果、含フッ素エーテル化合物が腐食の原因である水を取り込みやすくなり、比較例4の耐腐食性試験の結果がCとなり、比較例5における耐腐食性試験の結果がDとなったと考えられる。耐腐食性試験の結果が比較例4でCとなり、比較例5でDとなった理由としては、化合物（Z D）の有する水酸基の合計数が4であり、化合物（Z E）の有する水酸基の合計数が8であるため、水酸基の合計数が多い比較例5でより水を取り込みやすくなったためと考えられる。

[0374] 化合物（Z D）および（Z E）は、末端に極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子を含まないため、分子に適度な剛直性が付与されにくい。このため、1，2－ジオール構造を構成する2つの水酸基が分子内で相互作用しやすくなる。その結果、含フッ素エーテル化合物中の水酸基が分子間で相互作用しにくくなり、潤滑剤が磁気記録媒体の回転に伴い飛散しやすくなったため、比較例4および比較例5のスピンオフ特性試験の評価がCになったと考えられる。

産業上の利用可能性

[0375] 本発明の含フッ素エーテル化合物を含む磁気記録媒体用潤滑剤を用いることにより、厚みが薄くても、耐腐食性が良好で、スピンオフを抑制できる潤滑層を形成できる。

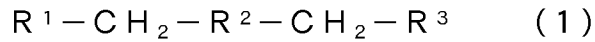
符号の説明

- [0376]
- | | |
|-----|--------|
| 1 0 | 磁気記録媒体 |
| 1 1 | 基板 |
| 1 2 | 付着層 |
| 1 3 | 軟磁性層 |
| 1 4 | 第1下地層 |
| 1 5 | 第2下地層 |
| 1 6 | 磁性層 |

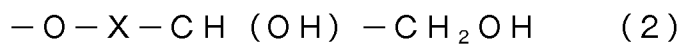
- 1 7 保護層
- 1 8 潤滑層

請求の範囲

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



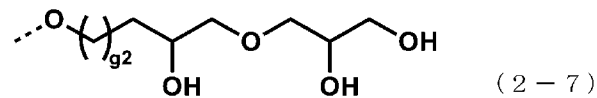
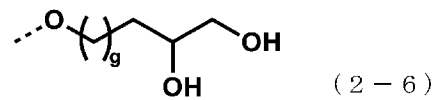
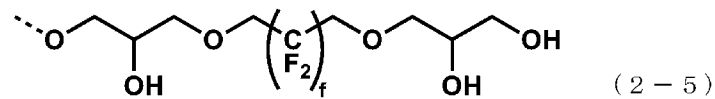
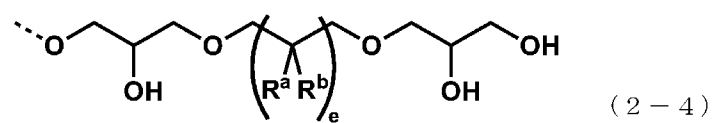
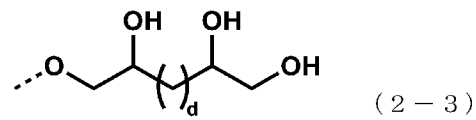
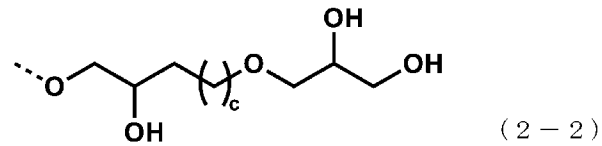
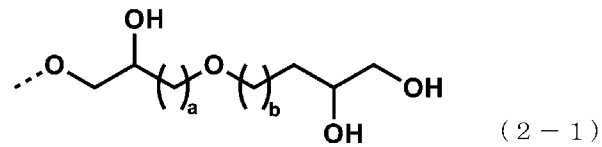
（式（１）中、 R^2 は、パーフルオロポリエーテル鎖である。 R^1 および R^3 は、極性基を１個～４個有し、炭素原子数が１～５０である末端基である。 R^1 および R^3 は、同じであっても良いし、それぞれ異なっても良い。 R^1 および R^3 のうち少なくとも一方は、下記式（２）で表される末端基である。）



（式（２）中、 X は、１個～２個の極性基および１個～３個のエーテル酸素原子の少なくとも１つを含んでもよい炭素原子数２～３０の２価の有機基である。 X は、極性基およびエーテル酸素原子のいずれにも結合しない炭素原子を少なくとも１つ含む。）

[請求項2] 前記式（２）で表される末端基は、下記式（２－１）～（２－７）のいずれかである、請求項１に記載の含フッ素エーテル化合物。

[化1]



(式 (2 - 1) 中、 a は 1 ～ 8 の整数を表す。 b は 1 ～ 7 の整数を表す。)

(式 (2 - 2) 中、 c は 1 ～ 7 の整数を表す。)

(式 (2 - 3) 中、 d は 1 ～ 6 の整数を表す。)

(式 (2 - 4) 中、 e は 1 ～ 6 の整数を表す。 e 個の R^a および R^b は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。)

(式 (2 - 5) 中、 f は 1 ～ 6 の整数を表す。)

(式 (2 - 6) 中、 g は 1 ～ 6 の整数を表す。)

(式 (2 - 7) 中、 g^2 は 1 ～ 6 の整数を表す。)

[請求項3]

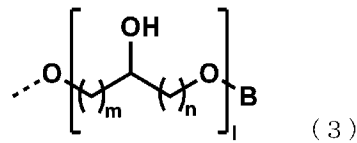
前記式 (1) 中の R^1 および R^3 は、それぞれ独立に前記式 (2) で表される末端基である、請求項 1 または 2 に記載の含フッ素エーテ

ル化合物。

[請求項4] 前記式(1)中の R^1 および R^3 は同じである、請求項1または2に記載の含フッ素エーテル化合物。

[請求項5] 前記式(1)中の R^1 および R^3 の一方は前記式(2)で表される末端基であり、他方は下記式(3)で表され、式(2)には該当しない末端基である、請求項1または2に記載の含フッ素エーテル化合物。

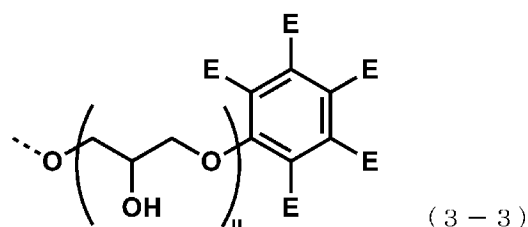
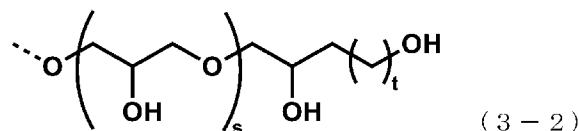
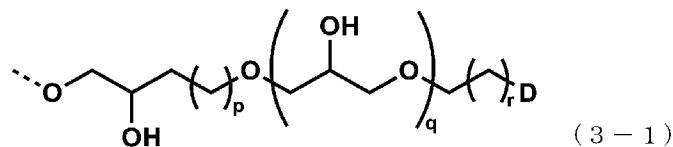
[化2]



(式(3)中、 l は1～3の整数を表す。 l 個の m は、それぞれ独立に1～6の整数を表す。 l 個の n は、それぞれ独立に1～6の整数を表す。1つの繰り返し単位において、 m および n の少なくとも一方は1である。 B は、極性基を1個のみ有してもよいアルキル基、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基、または水素原子を表す。)

[請求項6] 前記式(1)中の R^1 および R^3 の一方は前記式(2)で表される末端基であり、他方は下記式(3-1)～(3-3)のいずれかで表される末端基である、請求項1または2に記載の含フッ素エーテル化合物。

[化3]



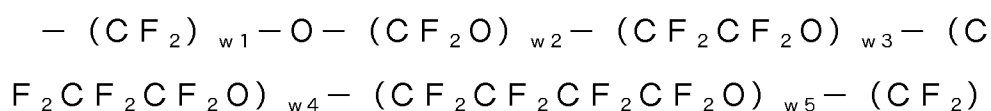
(式(3-1)中、 p は0～3の整数を表す。 q は0～2の整数を表す。 r は0～5の整数を表す。 p と r の合計値は1～5である。 D は、極性基、ビニル基、エチニル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。)

(式(3-2)中、 s は0～2の整数を表す。 t は1～5の整数を表す。)

(式(3-3)中、 u は1～3の整数を表す。5つの E はそれぞれ独立に極性基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、ハロゲノ基、または水素原子を表す。ただし、5つの E に極性基が含まれる場合、5つの E 中の極性基の数は1個である。)

[請求項7] 前記式(1)における R^1 および R^3 の有する極性基の合計数は4個～6個である、請求項1または2に記載の含フッ素エーテル化合物。

[請求項8] 前記式(1)における R^2 は、下記式(4)で表されるパーフルオロポリエーテル鎖である、請求項1または2に記載の含フッ素エーテル化合物。

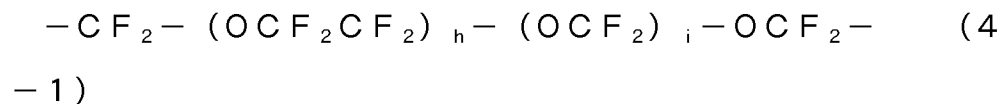


$w_6 - \quad (4)$

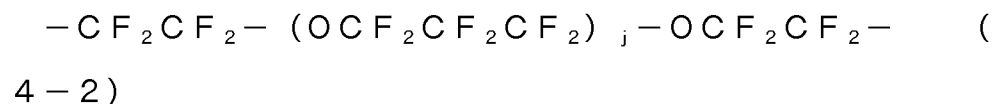
(式(4)中、 w_2 、 w_3 、 w_4 、 w_5 は平均重合度を示し、それぞれ独立に0～20を表す。ただし、 w_2 、 w_3 、 w_4 、 w_5 の全てが同時に0になることはない。 w_1 、 w_6 は、 CF_2 の数を表す平均値であり、それぞれ独立に1～3を表す。式(4)における繰り返し単位である (CF_2O) 、 (CF_2CF_2O) 、 $(CF_2CF_2CF_2O)$ 、 $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ の配列順序には、特に制限はない。)

[請求項9]

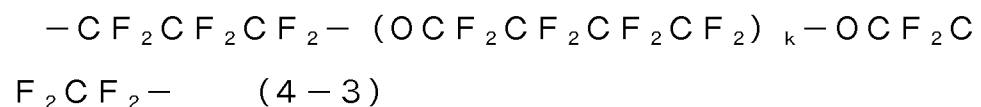
前記式(1)における R^2 は、下記式(4-1)～(4-4)で表されるパーフルオロポリエーテル鎖から選ばれるいずれか1種である、請求項1または2に記載の含フッ素エーテル化合物。



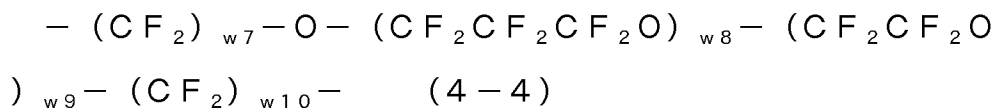
(式(4-1)中、 h および i は平均重合度を示し、 h は1～20を表し、 i は0～20を表す。)



(式(4-2)中、 j は平均重合度を示し、1～15を表す。)



(式(4-3)中、 k は平均重合度を示し、1～10を表す。)



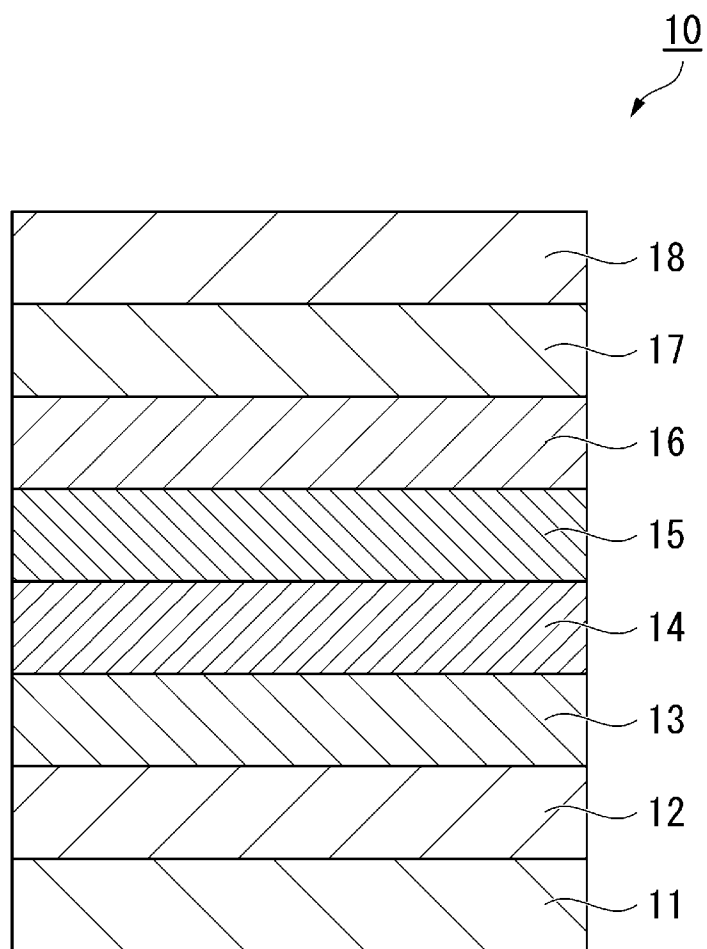
(式(4-4)中、 w_8 、 w_9 は平均重合度を示し、それぞれ独立に1～20を表す。 w_7 、 w_{10} は、 CF_2 の数を表す平均値であり、それぞれ独立に1～2を表す。)

[請求項10]

数平均分子量は500～10000の範囲内である、請求項1または2に記載の含フッ素エーテル化合物。

- [請求項11] 請求項 1 または 2 に記載の含フッ素エーテル化合物を含むことを特徴とする磁気記録媒体用潤滑剤。
- [請求項12] 基板上に、少なくとも磁性層と、保護層と、潤滑層とが順次設けられた磁気記録媒体であって、前記潤滑層は、請求項 1 または 2 に記載の含フッ素エーテル化合物を含むことを特徴とする磁気記録媒体。
- [請求項13] 前記潤滑層の平均膜厚は、0.5 nm～2.0 nmである、請求項 1 2 に記載の磁気記録媒体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/015067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07C 43/11</i> (2006.01)i; <i>C07C 43/13</i> (2006.01)i; <i>C07C 43/178</i> (2006.01)i; <i>C07C 233/18</i> (2006.01)i; <i>C07C 255/13</i> (2006.01)i; <i>C08G 65/331</i> (2006.01)i; <i>C10M 105/54</i> (2006.01)i; <i>C10M 105/56</i> (2006.01)i; <i>C10M 105/58</i> (2006.01)i; <i>C10M 107/38</i> (2006.01)i; <i>C10M 107/44</i> (2006.01)i; <i>G11B 5/725</i> (2006.01)i; <i>G11B 5/84</i> (2006.01)i; <i>C10N 40/18</i> (2006.01)n FI: C07C43/11 CSP; C07C43/13 D; C07C43/178 D; C07C233/18; C07C255/13; C08G65/331; C10M105/54; C10M105/56; C10M105/58; C10M107/38; C10M107/44; G11B5/725; G11B5/84 B; C10N40:18 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C43/11; C07C43/13; C07C43/178; C07C233/18; C07C255/13; C08G65/331; C10M105/54; C10M105/56; C10M105/58; C10M107/38; C10M107/44; G11B5/725; G11B5/84; C10N40/18 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2020/0002640 A1 (SEAGATE TECHNOLOGY LLC) 02 January 2020 (2020-01-02) claims, examples	1, 5, 7-13
A	claims, examples	2-4, 6
A	WO 2004/035656 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 29 April 2004 (2004-04-29) claims, examples	1-13
A	WO 2015/022871 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 19 February 2015 (2015-02-19) claims, examples	1-13
A	WO 2021/002178 A1 (MORESCO CORPORATION) 07 January 2021 (2021-01-07) claims, examples	1-13
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 June 2024		Date of mailing of the international search report 09 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/013785 A1 (FUJITSU LIMITED) 29 January 2009 (2009-01-29) claims, examples, figures	1-13
A	WO 2005/068534 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 28 July 2005 (2005-07-28) claims	1-13
A	JP 6-309654 A (HITACHI MAXELL LTD.) 04 November 1994 (1994-11-04) claims, examples	1-13
P, A	JP 2024-52300 A (MORESCO CORPORATION) 11 April 2024 (2024-04-11) claims, paragraph [0029], examples	1-13
P, A	WO 2024/024781 A1 (RESONAC CORP.) 01 February 2024 (2024-02-01) claims, examples	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/015067

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	2020/0002640	A1	02 January 2020	(Family: none)	
WO	2004/035656	A1	29 April 2004	US 2005/0197408	A1
				claims, examples	
				EP 1553123	A1
				CN 1703442	A
WO	2015/022871	A1	19 February 2015	US 2016/0137947	A1
				claims, examples	
				CN 105452333	A
WO	2021/002178	A1	07 January 2021	US 2022/0372395	A1
				claims, examples	
WO	2009/013785	A1	29 January 2009	(Family: none)	
WO	2005/068534	A1	28 July 2005	US 2006/0252910	A1
				claims	
				EP 1705203	A1
				KR 10-2006-0123221	A
				CN 1906228	A
JP	6-309654	A	04 November 1994	(Family: none)	
JP	2024-52300	A	11 April 2024	(Family: none)	
WO	2024/024781	A1	01 February 2024	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C07C 43/11(2006.01)i; C07C 43/13(2006.01)i; C07C 43/178(2006.01)i; C07C 233/18(2006.01)i;
C07C 255/13(2006.01)i; C08G 65/331(2006.01)i; C10M 105/54(2006.01)i; C10M 105/56(2006.01)i;
C10M 105/58(2006.01)i; C10M 107/38(2006.01)i; C10M 107/44(2006.01)i; G11B 5/725(2006.01)i;
G11B 5/84(2006.01)i; C10N 40/18(2006.01)n
FI: C07C43/11 CSP; C07C43/13 D; C07C43/178 D; C07C233/18; C07C255/13; C08G65/331; C10M105/54;
C10M105/56; C10M105/58; C10M107/38; C10M107/44; G11B5/725; G11B5/84 B; C10N40:18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C07C43/11; C07C43/13; C07C43/178; C07C233/18; C07C255/13; C08G65/331; C10M105/54; C10M105/56;
C10M105/58; C10M107/38; C10M107/44; G11B5/725; G11B5/84; C10N40/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報1922-1996年
日本国公開実用新案公報1971-2024年
日本国実用新案登録公報1996-2024年
日本国登録実用新案公報1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 2020/0002640 A1 (SEAGATE TECHNOLOGY LLC) 02.01.2020 (2020 - 01 - 02) 請求の範囲、実施例	1, 5, 7-13
A	請求の範囲、実施例	2-4, 6
A	WO 2004/035656 A1 (旭硝子株式会社) 29.04.2004 (2004 - 04 - 29) 請求の範囲、実施例	1-13
A	WO 2015/022871 A1 (旭硝子株式会社) 19.02.2015 (2015 - 02 - 19) 請求の範囲、実施例	1-13
A	WO 2021/002178 A1 (株式会社MORESCO) 07.01.2021 (2021 - 01 - 07) 請求の範囲、実施例	1-13

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

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“I” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
25.06.2024

国際調査報告の発送日
09.07.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

薄井 慎矢 4H 7882

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/013785 A1 (富士通株式会社) 29.01.2009 (2009 - 01 - 29) 請求の範囲、実施例、図面	1-13
A	WO 2005/068534 A1 (旭硝子株式会社) 28.07.2005 (2005 - 07 - 28) 請求の範囲	1-13
A	JP 6-309654 A (日立マクセル株式会社) 04.11.1994 (1994 - 11 - 04) 特許請求の範囲、実施例	1-13
P, A	JP 2024-52300 A (株式会社MORESCO) 11.04.2024 (2024 - 04 - 11) 特許請求の範囲、[0029]、実施例	1-13
P, A	WO 2024/024781 A1 (株式会社レゾナック) 01.02.2024 (2024 - 02 - 01) 請求の範囲、実施例	1-13

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/015067

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
US	2020/0002640	A1	02.01.2020	(ファミリーなし)	
WO	2004/035656	A1	29.04.2004	US 2005/0197408	A1
				請求の範囲、実施例	
				EP 1553123	A1
				CN 1703442	A
WO	2015/022871	A1	19.02.2015	US 2016/0137947	A1
				請求の範囲、実施例	
				CN 105452333	A
WO	2021/002178	A1	07.01.2021	US 2022/0372395	A1
				請求の範囲、実施例	
WO	2009/013785	A1	29.01.2009	(ファミリーなし)	
WO	2005/068534	A1	28.07.2005	US 2006/0252910	A1
				請求の範囲	
				EP 1705203	A1
				KR 10-2006-0123221	A
				CN 1906228	A
JP	6-309654	A	04.11.1994	(ファミリーなし)	
JP	2024-52300	A	11.04.2024	(ファミリーなし)	
WO	2024/024781	A1	01.02.2024	(ファミリーなし)	