(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월05일
(11) 등록번호 10-1089078
(24) 등록일자 2011년11월28일

(51) Int. Cl.
C08G 65/323 (2006.01) *C08G 65/337* (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01) *C10M 105/54* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7010575
(22) 출원일자(국제출원일자) 2005년01월12일
심사청구일자 2009년11월19일
(85) 번역문제출일자 2006년05월30일
(65) 공개번호 10-2006-0123221
(43) 공개일자 2006년12월01일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/000256
(87) 국제공개번호 WO 2005/068534
국제공개일자 2005년07월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00005586 2004년01월13일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP평성06504804 A
WO2002068353 A1
WO2002088218 A1

(73) 특허권자
아사히 가라스 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
(72) 발명자
시라카와 다이스케
일본 가나가와켕 요코하마시 가나가와쿠 하자와쵸 1150반치아사히 가라스 가부시키가이샤 나이
오하루 가즈야
일본 가나가와켕 요코하마시 가나가와쿠 하자와쵸 1150반치아사히 가라스 가부시키가이샤 나이
오카조에 다카시
일본 가나가와켕 요코하마시 가나가와쿠 하자와쵸 1150반치아사히 가라스 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 김장강

(54) 함불소 폴리에테르 화합물

(57) 요 약

낮은 증기압 및 점성을 갖고, 사용시의 열화 문제를 방지하고, 윤활제, 표면 개질제 등, 또는 계면 활성제 등으로서 유용하게 사용할 수 있는 화합물을 제공한다.

다음 식 $(X-)_xY(-Z)_z$ 로 표시되는 함불소 폴리에테르 화합물.

단, X 는 다음 식 $HO-(CH_2CH_2O)_a\cdot(CH_2CH(OH)CH_2O)_b-(CH_2)_c-CF_2O(CF_2CF_2O)_d-$ 로 표시되는 기 (a 는 0 ~ 100 의 정수, b 는 0 ~ 100 의 정수, c 는 1 ~ 100 의 정수, d 는 1 ~ 200 의 정수), Z 는 다음 식 $R^FO(CF_2CF_2O)_g-$ 로 표시되는 기 (R^F 는 탄소수 1 ~ 20 의 탄소-탄소 원자 사이에 에테르성 산소 원자가 삽입된 퍼플루오로알킬기 등, g 는 3 ~ 200 의 정수.), Y 는 (x + z) 가의 퍼플루오로화 포화 탄화수소기 등, x 는 2 이상의 정수, z 는 0 이상의 정수, (x + z) 는 3 ~ 20 의 정수.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 식 (A) 으로 표시되는 함불소 폴리에테르 화합물.

$(X-)_xY(-Z)_z$ (A)

단, 식 중의 기호는 이하의 의미를 나타낸다.

X : 하기 식 (X) 으로 표시되는 기 (여기서, a 는 0 ~ 100 의 정수, b 는 0 ~ 100 의 정수, c 는 1 ~ 100 의 정수, d 는 1 ~ 200 의 정수를 나타낸다.).

$HO-(CH_2CH_2O)_a\cdot(CH_2CH(OH)CH_2O)_b-(CH_2)_c-$

$-CF_2O(CF_2CF_2O)_d-$ (X)

Z : 하기 식 (Z) 으로 표시되는 기 (여기서, R^F 는 탄소수 1 ~ 20 의 퍼플루오로알킬기 또는 그 퍼플루오로알킬기의 탄소-탄소 원자 사이에 에테르성 산소 원자가 삽입된 기 (단, 그 기 중에는 $-OCF_2O-$ 구조는 존재하지 않는다.) 를 나타낸다. g 는 3 ~ 200 의 정수를 나타낸다.).

$R^FO(CF_2CF_2O)_g-$ (z)

Y : (x + z) 가(價)의 퍼플루오로화 포화 탄화수소기, 또는, 탄소-탄소 원자 사이에 에테르성 산소 원자가 삽입된 (x + z) 가의 퍼플루오로화 포화 탄화수소기를 나타내고, 그 기 중에는 $-OCF_2O-$ 구조는 존재하지 않는다.

x, z : x 는 2 이상의 정수이고, z 는 0 이상의 정수이고, (x + z) 는 3 ~ 20 의 정수이다. x 가 2 이상인 경우의 식 (X) 으로 표시되는 기는 각각 동일하거나 상이해도 되고, z 가 2 이상인 경우의 식 (Z) 으로 표시되는 기는 각각 동일하거나 상이해도 된다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

식 (X) 으로 표시되는 기가 하기 식 (X-1) 으로 표시되는 기 ~ 하기 식 (X-4) 으로 표시되는 기로부터 선택되는 어느 하나의 기인 화합물. 단, d 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

$HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d-$ (X-1)

$HOCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d-$ (X-2)

$HOCH_2CH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d-$ (X-3)

$HOCH_2CH_2OCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d-$ (X-4)

청구항 3

제 2 항에 있어서,

식 (A) 으로 표시되는 화합물이 하기 식 (A-1) 으로 표시되는 화합물 또는 하기 식 (A-2) 으로 표시되는 화합물인 화합물. 단, X^{10} 은 식 (X-1) 으로 표시되는 기 ~ 식 (X-4) 으로 표시되는 기로부터 선택되는 어느 하나의 기를 나타내고, Y^3 은 퍼플루오로알칸-트리일기를 나타내고, Y^4 는 퍼플루오로알칸-테트라일기를 나타낸다.

$(X^{10}-)_3Y^3$ (A-1)

$(X^{10}-)_4Y^4$ (A-2)

청구항 4

제 2 항에 있어서,

식 (A) 으로 표시되는 화합물이 하기 식 (A-3) 으로 표시되는 화합물인 화합물. 단, X^{10} 은 식 (X-1) 으로 표시되는 기 ~ 식 (X-4) 으로 표시되는 기로부터 선택되는 어느 하나의 기를 나타내고, Y^{3} 은 퍼플루오로알칸-트리일기를 나타내고, Z 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

$(X^{10}-)_2Y^3-Z$ (A-3)

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

식 (A) 으로 표시되는 화합물의 겔 투과형 크로마토그래피로 측정한 분자량이 500 ~ 100 만이고, 또한 분자량 분포가 1.0 ~ 1.5 인 함불소 폴리에테르 화합물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 함불소 폴리에테르 화합물과 유기 용매를 함유하는 용액 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

용액 조성물 중의 함불소 폴리에테르 화합물의 농도가, 0.01 ~ 50 질량% 인 용액 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 함불소 폴리에테르 화합물을 필수 성분으로 하는 윤활제, 표면 개질제, 또는 계면 활성제.

청구항 9

제 5 항에 기재된 함불소 폴리에테르 화합물과 유기 용매를 함유하는 용액 조성물.

청구항 10

제 5 항에 기재된 함불소 폴리에테르 화합물을 필수 성분으로 하는 윤활제, 표면 개질제, 또는 계면 활성제.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 윤활제, 표면 개질제, 또는 계면 활성제 등으로서 유용한 신규한 함불소 폴리에테르 화합물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 퍼플루오로화된 폴리에테르 화합물은, 윤활제, 표면 개질제, 또는 계면 활성제 등으로서 널리 사용된다. 예를 들어, 말단기를 $-CH_2OH$ 로 변환한 화합물로서 하기 식 (I) 으로 표시되는 화합물 (단, h 및 i 는, 각각 1 이상의 정수를 나타낸다.) 이 알려져 있다 (예를 들어, 비특허 문헌 1 참조).

[0003] $HO-CH_2CF_2O-(CF_2CF_2O)_h-(CF_2O)_i-CF_2CH_2OH$ (I)

[0004] 그 화합물 (I) 을 기재 표면에 도포함으로써 형성한 피막의 일부가 결손되었을 때에는, 결손부 주변의 화합물 (I) 이 결손부를 덮고, 그 결손부를 수복하는 성질 (자기 수복성) 이 있는 것이 문헌상 알려져 있다. 또한 자기 수복성에는, 화합물 (I) 의 분자 말단에 존재하는 $-CH_2OH$ 기가 관여하고 있는 것도 알려져 있다.

[0005] 화합물 (I) 등의 퍼플루오로화된 폴리에테르 화합물이 고온 조건에서 사용되게 됨에 따라서, 보다 낮은 증기압

을 갖는 화합물이 요망되고 있다. 낮은 증기압을 달성하는 시도로서, 고분자량화가 행해지고 있다. 그러나, 상기 화합물 (I) 을 고분자화하면, 점도가 현저하게 상승하여, 도포하기 곤란해지는 문제가 있었다. 또한 고분자량화에 의해 단위 체적당의 $-CH_2OH$ 기의 비율이 낮아지고, 자기 수복성이 저하되는 문제가 있었다.

[0006] 이들 문제를 해결하는 화합물로서, 하기 식 (II) 으로 나타내는 화합물 (단 h 및 i 는, 각각 1 이상의 정수를 나타낸다.) 도 제안되어 있지만 점도가 높았다.

[0007] $HO-CH_2CH(OH)CF_2O-(CF_2CF_2O)_h-(CF_2O)_i-CF_2CH(OH)CH_2-OH$ (II)

[0008] 또한, 화합물 (I) 및 화합물 (II) 은, 모두 분자 구조 중에 $-OCF_2O-$ 단위를 필수로 한다. 이 단위는 화합물의 분해 반응의 원인이 되는 단위로서, 이 단위를 갖는 화합물은 사용함에 따라서 열화된다는 문제가 있었다 (예를 들어, 비특허 문헌 2, 비특허 문헌 3 및 비특허 문헌 4 참조).

[0009] $-OCF_2O-$ 단위가 존재하지 않는 퍼플루오로화된 폴리에테르 화합물로서는, 말단이 -COOH 기인 화합물이 보고되어 있다 (예를 들어, 비특허 문헌 5 참조). 그러나, 말단이 -COOH 기인 화합물은, 고온 조건 하에 놓이면 -COOH 말단이 탈 CO_2 되어 극성의 말단기를 상실하는 문제 및 자기 수복성이 저하되는 문제가 있었다. 또한, -COOH 기를 갖는 화합물의 -COOH 기의 산성은 크기 때문에, 부식의 원인이 되는 문제가 있었다.

[0010] 비특허 문헌 1 : C. Tonelli 들, J. Fluorine Chem., 95 권, 1999 년, 51 - 70 페이지

[0011] 비특허 문헌 2 : W. Fong 등, 「IEEE Transactions on Magnetics」, 35 권 2 호, 1999 년 3 월, 911 - 912 페이지

[0012] 비특허 문헌 3 : J. Scheirs 저, 「Modern Fluoropolymers」, John Wiley & Sons Ltd., 1997 년, 466 - 468 페이지

[0013] 비특허 문헌 4 : P. H. Kasai, 「Macromolecules」, 25 권, 1992 년, 6791 페이지

[0014] 비특허 문헌 5 : Kyle W. Fellling 등, J. Fluorine Chem., 125 권, 2004 년, 749 - 754 페이지.

발명의 상세한 설명

[0015] 발명의 개시

[0016] 발명이 해결하고자 하는 과제

[0017] 본 발명은, 상기의 문제를 해결할 목적으로 이루어진 것으로, 낮은 증기압 및 점성을 갖고, 화학적인 안정성이 우수하고, 사용시의 열화 문제가 없는 신규한 함불소 폴리에테르 화합물의 제공을 목적으로 한다. 또한 본 발명은 자기 수복성이 우수하고, 또한, 윤활유 또는 코팅제 등으로서 유용하게 사용할 수 있는 함불소 폴리에테르 화합물 및 그 화합물을 함유하는 용제 조성물의 제공을 목적으로 한다.

[0018] 과제를 해결하기 위한 수단

[0019] 본 발명은 이하의 발명을 제공한다.

[0020] 1. 하기 식 (A) 으로 표시되는 함불소 폴리에테르 화합물.

[0021] $(X-)_xY(-Z)_z$ (A)

[0022] 단, 식 중의 기호는 이하의 의미를 나타낸다.

[0023] X : 하기 식 (X) 으로 표시되는 기 (여기서, a 는 0 ~ 100 의 정수, b 는 0 ~ 100 의 정수, c 는 1 ~ 100 의 정수, d 는 1 ~ 200 의 정수를 나타낸다.).

[0024] $HO-(CH_2CH_2O)_a\cdot(CH_2CH(OH)CH_2O)_b-(CH_2)_c-$

[0025] $-CF_2O(CF_2CF_2O)_d-$ (X)

[0026] Z : 하기 식 (Z) 으로 표시되는 기 (여기서, R^F 는 탄소수 1 ~ 20 의 퍼플루오로알킬기 또는 그 퍼플루오로알킬기의 탄소-탄소 원자 사이에 에테르성 산소 원자가 삽입된 기 (단, 그 기 중에는 $-OCF_2O-$ 구조는 존재하지 않

는다.) 를 나타낸다. g 는 3 ~ 200 의 정수를 나타낸다.).

[0027] $R^FO(CF_2CF_2O)_g$- (z)

[0028] Y : (x + z) 가(價)의 퍼플루오로화 포화 탄화수소기, 또는, 탄소-탄소 원자 사이에 에테르성 산소 원자가 삽입된 (x + z) 가의 퍼플루오로화 포화 탄화수소기를 나타내고, 그 기 중에는 $-OCF_2O-$ 구조는 존재하지 않는다.

[0029] x, z : x 는 2 이상의 정수이고, z 는 0 이상의 정수이고, (x + z) 는 3 ~ 20 의 정수이다. x 가 2 이상인 경우의 식 (X) 으로 표시되는 기는 각각 동일하거나 상이해도 되고, z 가 2 이상인 경우의 식 (Z) 으로 표시되는 기는 각각 동일하거나 상이해도 된다.

[0030] 2. 식 (X) 으로 표시되는 기가 하기 식 (X-1) 으로 표시되는 기 ~ 하기 식 (X-4) 으로 표시되는 기로부터 선택되는 어느 하나의 기인 상기 1 에 기재된 화합물. 단, d 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0031] $HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d$- (X-1)

[0032] $HOCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d$- (X-2)

[0033] $HOCH_2CH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d$- (X-3)

[0034] $HOCH_2CH_2OCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d$- (X-4)

[0035] 3. 식 (A) 으로 표시되는 화합물이 하기 식 (A-1) 으로 표시되는 화합물 또는 하기 식 (A-2) 으로 표시되는 화합물인 상기 2 에 기재된 화합물. 단, X^{10} 은 식 (X-1) 으로 표시되는 기 ~ 하기 식 (X-4) 으로 표시되는 기로부터 선택되는 어느 하나의 기를 나타내고, Y^3 은 퍼플루오로알칸-트리일기를 나타내고, Y^4 는 퍼플루오로알칸-테트라일기를 나타낸다.

[0036] $(X^{10}-)_3Y^3$ (A-1)

[0037] $(X^{10}-)_4Y^4$ (A-2)

[0038] 4. 식 (A) 으로 표시되는 화합물이 하기 식 (A-3) 으로 표시되는 화합물인 상기 2 에 기재된 화합물. 단, X^{10} 은 식 (X-1) 으로 표시되는 기 ~ 하기 식 (X-4) 으로 표시되는 기로부터 선택되는 어느 하나의 기를 나타내고, Y^3 은 퍼플루오로알칸-트리일기를 나타내고, Z 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0039] $(X^{10}-)_2Y^3-Z$ (A-3)

[0040] 5. 식 (A) 으로 표시되는 화합물의 겔 투과형 크로마토그래피로 측정한 분자량이 500 ~ 100 만이고, 또한, 분자량 분포가 1.0 ~ 1.5 인 상기 1 ~ 4 중 어느 하나에 기재된 함불소 폴리에테르 화합물.

[0041] 6. 상기 1 ~ 5 중 어느 하나에 기재된 함불소 폴리에테르 화합물과 유기 용매를 함유하는 용액 조성물.

[0042] 7. 용액 조성물 중의 함불소 폴리에테르 화합물의 농도가, 0.01 ~ 50 질량% 인 상기 6 에 기재된 용액 조성물.

[0043] 8. 상기 1 ~ 5 중 어느 하나에 기재된 함불소 폴리에테르 화합물을 필수 성분으로 하는 윤활제, 표면 개질제, 또는 계면 활성제.

[0044] 발명의 효과

[0045] 본 발명에 의하면, 윤활제, 표면 개질제 등, 또는 계면 활성제 등으로서 유용한 신규한 함불소 폴리에테르 화합물이 제공된다. 본 발명의 함불소 폴리에테르 화합물은, 낮은 증기압 및 점성을 갖고, 사용시의 열화 문제가 적은 성질을 갖는다. 또한 본 발명의 함불소 폴리에테르 화합물은, 자기 수복성이 우수한 화합물이다.

[0046] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0047] 본 명세서에 있어서는, 식 (A) 으로 표시되는 함불소 폴리에테르 화합물을 화합물 (A) 과 같이 기입한다. 또한 식 (X) 으로 표시되는 기를 기 (X) 와 같이 기입한다. 다른 식에 있어서도 동일하게 기입한다.

[0048] 본 발명은 하기 화합물 (A) 을 제공한다. 본 발명의 화합물 (A) 중에는 $-OCF_2O-$ 구조는 존재하지 않는다.

[0049] $(X-)_xY(-Z)_z$ (A)

[0050] 화합물 (A) 중의 X 는 하기 식 (X) 으로 표시되는 1 가의 기를 나타낸다.

[0051] $HO-(CH_2CH_2O)_a \cdot (CH_2CH(OH)CH_2O)_b-(CH_2)_cCF_2-O(CF_2CF_2O)_d-$ (X)

[0052] 여기서, a 는 $-(CH_2CH_2O)-$ 단위의 수를 나타내고, 0 ~ 100 의 정수이고, 0 ~ 10 의 정수가 바람직하고, 0 ~ 2 가 특히 바람직하고, 0 또는 1 이 그 중에서도 바람직하다.

[0053] b 는 $-(CH_2CH(OH)CH_2O)-$ 단위의 수를 나타내고, 0 ~ 100 의 정수이고, 0 ~ 10 의 정수가 바람직하고, 0 ~ 2 가 특히 바람직하고, 0 또는 1 이 그 중에서도 바람직하다.

[0054] a 와 b 의 조합으로서는, a, b 모두 0 인 경우, a 가 0 이고 b 가 1 이상 (b 는 1 인 것이 바람직하다.) 인 경우, a 가 1 이상 (a 는 1 인 것이 바람직하다) 이고 b 가 0 인 경우가 바람직하다.

[0055] c 는 $-(CH_2)-$ 단위의 수를 나타내고, 1 ~ 100 의 정수이고, 1 ~ 10 의 정수가 바람직하고, 1 또는 2 가 특히 바람직하다. c 가 2 이상인 경우, c 는 짝수인 것이, 제조하기 용이한 점에서 바람직하다.

[0056] d 는 $-(CF_2CF_2O)-$ 단위의 수를 나타내고, 1 ~ 200 의 정수이고, 3 ~ 100 의 정수가 바람직하고, 3 ~ 200 의 정수가 특히 바람직하고, 3 ~ 70 의 정수가 그 중에서도 바람직하고, 5 ~ 50 의 정수가 더욱 바람직하다. a, b 및 c 중 어느 하나가 0 인 경우에는, 그 단위는 존재하지 않는 것을 의미한다.

[0057] 식 (X) 에 있어서는, a 가 0, b 가 0, c 가 1, 및 d 가 3 ~ 200 인 기 (X), a 및 b 의 한 쪽이 1 이상이고 다른 쪽이 0 이고, c 가 1, 및 d 가 3 ~ 200 인 기 (X) 가 바람직하다.

[0058] 식 (X) 에 있어서의 「$-(CH_2CH_2O)_a \cdot (CH_2CH(OH)CH_2O)_b-$」 부분의 표기는, $-(CH_2CH_2O)-$ 단위 및 $-(CH_2CH(OH)CH_2O)-$ 단위의 양 단위가 각각 1 단위 이상 존재하는 경우의 배열 방법이, 한정되지 않는 것을 의미한다. 즉, $-(CH_2CH_2O)-$ 단위 및 $-(CH_2CH(OH)CH_2O)-$ 단위가 각각 1 개씩 존재하는 경우에는, 수산기에 결합하는 단위는, $-(CH_2CH_2O)-$ 단위이어도 $-(CH_2CH(OH)CH_2O)-$ 단위이어도 된다.

[0059] 또한 $-(CH_2CH_2O)-$ 단위 및 $-(CH_2CH(OH)CH_2O)-$ 단위가 존재하고, 또한, 적어도 한 쪽의 단위가 2 단위 이상 존재하는 경우에는, 이들 단위의 배열은 블록 형상이어도 되고 랜덤 형상이어도 되며, 블록 형상인 것이 바람직하고, 수산기 말단으로부터 식 (X) 으로 표기한 각 단위의 순열로 블록 형상으로 배열되어 있는 것이 특히 바람직하다.

[0060] 기 (X) 로서는, 이하의 예를 들 수 있다. 단, d 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0061] $HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d-$ (X-1)

[0062] $HOCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d-$ (X-2)

[0063] $HOCH_2CH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d-$ (X-3)

[0064] $HOCH_2CH_2OCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d-$ (X-4)

[0065] 이 중 기 (X) 로서는, 기 (X-1) 또는 기 (X-2) 가 제조하기 용이함, 및 화합물이 분해되기 어렵고, 안정적인 점에서 바람직하다.

[0066] 식 (A) 중의 Z 는 하기 식 (Z) 으로 표시되는 1 가의 기를 나타낸다.

[0067] $R^F-O-(CF_2CF_2O)_g-$ (Z)

[0068] 여기서, R^F 는 탄소수 1 ~ 20 의 퍼플루오로알킬기, 또는, 탄소수 1 ~ 20 의 탄소-탄소 원자 사이에 에테르성 산소 원자가 삽입된 퍼플루오로알킬기 (단, 그 기 중에는 $-OCF_2O-$ 단위는 존재하지 않는다.) 를 나타낸다. R^F 의 구조로서는, 직쇄 구조, 분기 구조, 고리 구조, 또는 부분적으로 고리 구조를 갖는 구조를 들 수 있고,

직쇄 구조 또는 분기 구조가 바람직하고, 직쇄 구조가 특히 바람직하다. R^F 의 탄소수는 1 ~ 20 이 바람직하고, 1 ~ 16 이 특히 바람직하다.

[0069] R^F 의 구체예로는, 이하의 기를 들 수 있고, 기 (R^{F1}) 가 바람직하다. 단, s 는 0 ~ 15 의 정수를 나타내고, C_y^F 는 퍼플루오로시클로헥실기를 나타내고, t 는 0 ~ 15 의 정수를 나타내고, A_d^F 는 퍼플루오로화 아다만틸기를 나타내고, t 는 0 ~ 15 의 정수를 나타낸다.

[0070] $CF_3(CF_2)_s$- (R^{F1}),

[0071] C_y^F-$(CF_2)_t$-,

[0072] A_d^F-$(CF_2)_t$-.

[0073] g 는 -(CF_2CF_2O)- 단위의 수를 나타내고, 3 ~ 200 의 정수를 나타내고, 3 ~ 100 의 정수가 바람직하고, 3 ~ 70 의 정수가 특히 바람직하고, 5 ~ 50 의 정수가 그 중에서도 바람직하다.

[0074] 기 (Z) 로서는, 이하의 예를 들 수 있다.

[0075] CF_3-O-$(CF_2CF_2O)_g$- (Z-1)

[0076] $CF_3(CF_2)_2$-O-$(CF_2CF_2O)_g$- (Z-2)

[0077] $CF_3(CF_2)_5$-O-$(CF_2CF_2O)_g$- (Z-3)

[0078] 화합물 (A) 은, Y 에 x 개의 1 가의 기 (X) 및 z 개의 1 가의 기 (Y) 가 결합한 화합물이고, Y 는 (x + z) 가의 기이다.

[0079] Y 의 가수(價數)인 (x + z) 는 3 이상의 정수이고, 3 ~ 20 의 정수가 바람직하고, 3 ~ 10 의 정수가 특히 바람직하다. (x + z) 의 값은, 화합물 (A) 의 용도에 따라 적절히 조절하는 것이 바람직하고, 화합물 (A) 을 후술하는 윤활제로서 사용하는 경우의 (x + z) 는 3 ~ 10 의 정수가 바람직하고, 3 또는 4 가 그 중에서도 바람직하고, 3 이 더욱 바람직하다. Y 의 가수가 3 또는 4 인 화합물 (특히 3 인 화합물) 은, 제조하기 쉽고, 비점도 적절하고, 또한 자기 수복성이 우수하다.

[0080] 기 (X) 의 수 (x) 는 2 이상의 정수이고, 3 ~ 20 의 정수가 바람직하고, 3 ~ 10 의 정수가 특히 바람직하고, 3 또는 4 가 그 중에서도 바람직하다. 기 (Z) 의 수 (z) 는 0 이상의 정수이고, z 는 0 ~ 17 의 정수가 바람직하고, 0 ~ 7 의 정수가 특히 바람직하고, 0 (즉 기 (Z) 는 존재하지 않는다) 또는 1 이 그 중에서도 바람직하다. x 가 2 이상인 경우의 기 (X) 는 각각 동일하거나 상이해도 되며, z 가 2 이상인 경우의 기 (Z) 는 각각 동일하거나 상이해도 된다.

[0081] Y 의 탄소수는 1 ~ 50 이 바람직하고, 1 ~ 20 이 특히 바람직하고, 그 중에서도 3 ~ 5 가 바람직하다. Y 가 (x + z) 가의 퍼플루오로화 포화 탄화수소기인 경우에 있어서의 그 기란, 탄소 원자와 불소 원자만으로 이루어지는 (x + z) 가의 포화의 기이다. Y 가 에테르성 산소 원자를 함유하는 기인 경우의 그 에테르성 산소 원자의 수는, 1 개 또는 2 개 이상이고, 1 ~ 3 개가 바람직하다. 그 에테르성 산소 원자는, 탄소-탄소 원자 사이에 존재하기 때문에, X 와 Z 에 결합하는 Y 의 말단 부분에는 에테르성 산소 원자는 존재하지 않는다. 또한 화합물 (A) 중에는 -OCF_2O- 구조가 존재하지 않기 때문에, Y 중에는 -OCF_2O- 구조는 존재하지 않는다.

또한, Y 중의 에테르성 산소 원자는 결합 말단의 탄소 원자에는 결합하지 않는다. Y 는 에테르성 산소 원자를 함유하지 않는 기인 (x + z) 가의 퍼플루오로화 포화 탄화수소기가 바람직하다. 3 가의 기 (Y) 로서는, 퍼플루오로알칸-트리일기, 4 가의 기 (Y) 로서는, 퍼플루오로알칸-테트라일기가 특히 바람직하고, 탄소수 1 ~ 20 의 이들 기가 그 중에서도 바람직하고, 또한 탄소수 3 ~ 5 의 이들 기가 바람직하다.

[0082] Z 가 존재하지 않고, 기 (Y) 가 3 가의 기 (Y^3) 인 경우의 화합물 (A) 로서는, 하기 화합물 (A-1) 이 바람직하다. 단, X^{10} 은 기 (X-1) ~ 기 (X-4) 로 표시되는 기로부터 선택되는 어느 하나의 기를 나타내고, Y^3 은 퍼플루오로알칸-트리일기를 나타낸다.

[0083] $(X^{10}-)_3Y^3$ (A-1)

[0084] 화합물 (A-1) 로서는, X^{10} 이 기 (X-1) 또는 기 (X-2) 인 경우의 하기 화합물이 바람직하다.

[0085] $(HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d-)_3Y^3$ (A-11)

[0086] $(HOCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d-)_3Y^3$ (A-12)

[0087] Z 가 존재하지 않고, 기 (Y) 가 4 가의 기 (Y^4) 인 경우의 화합물 (A) 로서는, 하기 화합물 (A-2) 이 바람직하다. 단, X^{10} 은 기 (X-1) ~ 기 (X-4) 로 표시되는 기로부터 선택되는 어느 하나의 기를 나타내고, Y^4 는 퍼플루오로알칸-테트라일기를 나타낸다.

[0088] $(X^{10}-)_4Y^4$ (A-2)

[0089] 화합물 (A-2) 로서는, X^{10} 이 기 (X-1) 또는 기 (X-2) 인 경우의 하기 화합물 (A-21) 또는 하기 화합물 (A-22) 이 바람직하다.

[0090] $(HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d-)_4Y^4$ (A-21)

[0091] $(HOCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d-)_4Y^4$ (A-22)

[0092] Z 가 존재하는 경우, 기 (Y) 가 3 가의 기 (Y^3) 인 하기 화합물 (A-3) 이 바람직하다. 단, X^{10} 은 식 (X-1) 으로 표시되는 기 ~ 하기 식 (X-4) 으로 표시되는 기로부터 선택되는 어느 하나의 기를 나타내고, Y^3 은 퍼플루오로알칸-트리일기를 나타내고, Z 는 식 (Z) 으로 표시되는 기를 나타낸다.

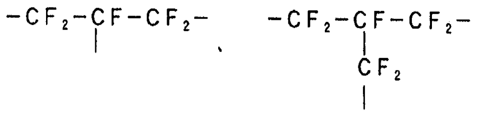
[0093] $(X^{10}-)_2Y^3-Z$ (A-3)

[0094] 화합물 (A-3) 로서는, X^{10} 이 기 (X-1) 또는 기 (X-2) 인 경우의 하기 화합물 (A-31) 및 하기 화합물 (A-32) 이 바람직하다.

[0095] $(HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d-)_2Y^3-Z$ (A-31)

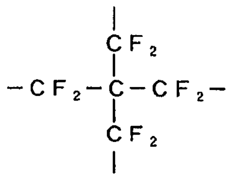
[0096] $(HOCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d-)_2Y^3-Z$ (A-32)

[0097] 상기의 식 중, Y^3 (퍼플루오로알칸-트리일기) 로서는, 하기의 기를 들 수 있다.



[0098]

[0099] Y^4 (퍼플루오로알칸-테트라일기) 로서는, 하기의 기를 들 수 있다.



[0100]

[0101] 상기 이외의 기 (Y) 의 예는, 화합물 (A) 의 예 중에 나타낸다.

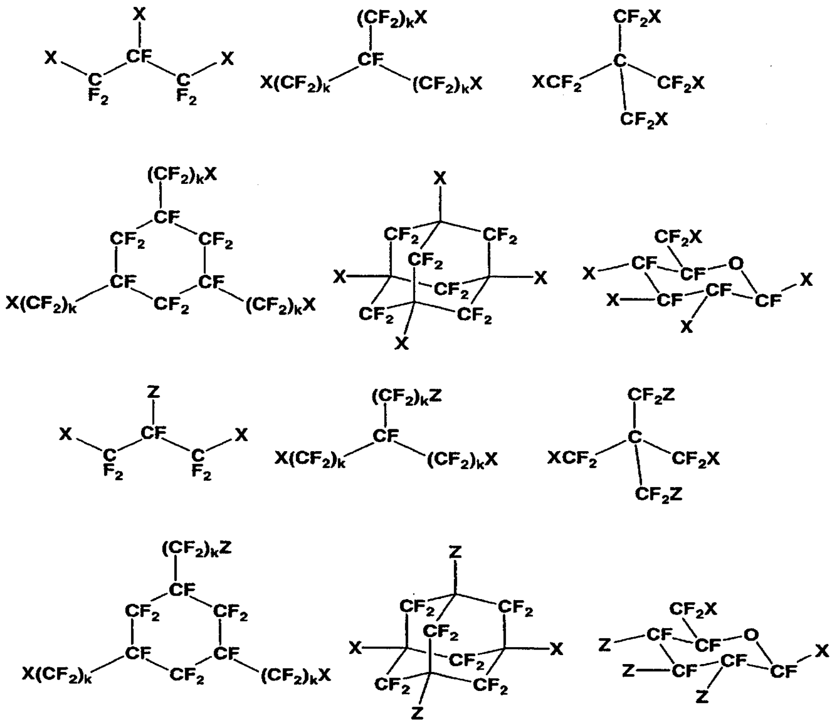
[0102] 화합물 (A) 은, 1 종의 화합물로서 존재해도, 2 종 이상의 화합물로서도 존재해도 된다. 후자의 예로서는, 화합물 (A) 중에 존재하는 기 (X) 및/또는 기 (Z) 가 상이한 2 종 이상의 화합물을 함유하는 조성물로서도 존재

하는 예를 들 수 있다.

[0103] 화합물 (A) 이 화합물 (A) 의 2 종 이상으로 이루어지는 조성물인 경우, 기 (X) 에 있어서의 a 의 평균은 0 ~ 2 의 정수가 바람직하고, 0 이 특히 바람직하다. b 의 평균은 0 ~ 2 의 정수가 바람직하다. c 의 평균은 1 이 바람직하다. d 의 평균은 3 ~ 100 의 정수가 바람직하다. g 의 평균은 3 ~ 100 의 정수가 바람직하다.

[0104] 화합물 (A) 의 분자량은 500 ~ 10 만이 바람직하고, 1000 ~ 2 만이 특히 바람직하다. 또한 화합물 (A) 이 2 종 이상의 화합물의 혼합물로 이루어지는 경우, 화합물 (A) 의 분자량 분포 (M_w/M_n) 는 1.0 ~ 1.5 가 바람직하고, 1.0 ~ 1.25 가 특히 바람직하다. 분자량 및 분자량 분포가 그 범위에 있는 경우에는, 점도가 낮고, 증발 성분이 적고, 용매에 용해하였을 때의 균일성이 우수한 이점이 있다. 화합물 (A) 의 분자량 및 분자량 분포는, 겔 투과형 크로마토그래피에 의해 측정할 수 있고, 측정 조건은, 후술하는 실시예 중에 기재한 조건을 채용할 수 있다.

[0105] 본 발명에 있어서의 화합물 (A) 의 구체예로서는, 하기 화합물을 들 수 있다. 단, 하기 식 중의 X 및 Z 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다. k 는 1 ~ 10 의 정수를 나타내고, 동일 분자 중에 k 가 2 개 이상 존재하는 경우에는, 서로 동일하거나 상이해도 된다.



[0106]

[0107] 본 발명의 화합물 (A) 중에는 -(OCF_2O)- 로 표시되는 단위는 존재하지 않는다. -(OCF_2O)- 단위가 존재하지 않는 화합물이란, 통상의 분석 수법 (^{19}F-NMR 등) 으로는 그 단위의 존재를 검출할 수 없는 화합물을 의미한다.

[0108] 본 발명의 화합물 (A) 은, 그 화합물 (A) 에 대응하는 탄소 골격을 갖는 다가 폴리에틸렌글리콜로부터 본 발명자에 의한 WO02/4397 등에 기재되는 방법과 동일한 방법으로 제조할 수 있다. 원료가 되는 다가 폴리에틸렌글리콜로서는, 여러 가지 구조, 분자량인 것이 저렴하게 시판되어 있어, 용이하게 입수할 수 있다. 또한, 다가 알코올에 에틸렌옥사이드를 부가함으로써 용이하게 합성할 수 있다.

[0109] 구체적으로는, 화합물 (A) 에 있어서의 c 가 1 인 화합물은 이하의 방법으로 제조할 수 있다.

[0110] 단, 하기 식 중의 기호는 상기의 의미와 동일한 의미를 나타낸다. Y^H 는 Y 와 동일한 기, 또는, Y 의 불소 원자의 1 부 또는 전부가 수소 원자로 치환된 기를 나타낸다. R 은 R^F 와 동일한 기, 또는 R^F 의 불소 원자의 일부 또는 전부가 수소 원자로 치환된 기를 나타내고, R^F 와 동일한 기가 바람직하다. R^b 는, 1 가의 함불소 유기기를 나타내고, 퍼플루오로알킬기 또는 에테르성 산소 원자를 함유하는 퍼플루오로알킬기 (단, 그 기

중에는 $-OCF_2O-$ 단위는 존재하지 않는다.) 가 바람직하다. R^{bF} 는, 1 가의 퍼플루오로화 유기기를 나타내고, R^b 와 동일한 퍼플루오로알킬기 또는 R^b 와 동일한 에테르성 산소 원자를 함유하는 퍼플루오로알킬기가 바람직하다. R^c 는 알킬기를 나타낸다. X^1 은 염소 원자 또는 불소 원자를 나타낸다.

[0111] 즉, 하기 화합물 (D1) 을 하기 화합물 (D2) 과 반응시켜 하기 화합물 (D3) 을 얻고, 그 화합물 (D3) 을 퍼플루오로화하여 하기 화합물 (D4) 을 얻고, 그 화합물 (D4) 에 있어서 에스테르 결합의 분해 반응을 행하여 하기 화합물 (D5) 을 얻는다. 다음으로 화합물 (D5) 에 하기 화합물 (D6) 을 반응시켜 하기 화합물 (D7) 을 얻고, 또는 화합물 (D5) 을 가수분해하여 하기 화합물 (D8) 을 얻고, 다음으로 화합물 (D7) 을 환원 및 에스테르 결합의 분해 반응을 행하고, 또는 화합물 (D8) 을 각각 환원하여, 하기 화합물 (A-4) 을 얻는다. 또한 화합물 (D7) 은, 화합물 (D4) 과 식 R^c-OH (단, R^c 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.) 로 표시되는 화합물을 에스테르 교환 반응함으로써도 얻어진다. 그 화합물 (A-4) 은, 화합물 (A) 에 있어서의 c 가 1 이고, a 및 b 가 0 인 화합물이다.

$$[HOCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_d-]_xY^H[-(OCH_2CH_2)_gOR]_z \quad (D1)$$
$$\downarrow +R^bCOX^1 \quad (D2)$$
$$[R^bCOOCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_d-]_xY^H[-(OCH_2CH_2)_gOR]_z \quad (D3)$$
$$\downarrow$$
$$[R^{bF}COOCF_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d-]_xY(-Z)_z \quad (D4)$$
$$\downarrow$$
$$[FCOCF_2O(CF_2CF_2O)_d-]_xY(-Z)_z \quad (D5)$$
$$\downarrow +R^cOH\ (D6) \quad \text{또는} \quad +H_2O$$
$$[R^cOCOCF_2O(CF_2CF_2O)_d-]_xY(-Z)_z \quad (D7)$$
$$[HOCOCF_2O(CF_2CF_2O)_d-]_xY(-Z)_z \quad (D8)$$
$$\downarrow$$
$$[HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_d-]_xY(-Z)_z \quad (A-4)$$

[0112]

[0113] 화합물 (A) 에 있어서, c 가 2 이상이고, a 및 b 가 0 인 하기 화합물 (A-5) 은, 상기 방법에 있어서의 화합물 (D5) 에 요오드 (I_2) 또는 LiI 등을 반응시킴으로써, 말단 -COF 기를 -I (요오드 원자) 로 변환하여 화합물 (D9) 을 얻는다. 다음으로 화합물 (D9) 에 임의의 몰수의 에틸렌을 부가 반응시켜 화합물 (D10) 로 한 후에, 화합물 (D10) 의 말단 요오드 원자를 발연 황산 또는 베타인에 의하여 알코올화하는 방법에 의해 얻을 수 있다.

$$(D5)$$
$$\downarrow LiI \quad \text{또는} \quad I_2$$
$$[ICF_2O(CF_2CF_2O)_d-]_xY(-Z)_z \quad (D9)$$
$$\downarrow \text{에틸렌}$$
$$[I(CH_2CH_2)_hCF_2O(CF_2CF_2O)_d-]_xY(-Z)_z \quad (D10)$$
$$\downarrow$$
$$[HO(CH_2CH_2)_hCF_2O(CF_2CF_2O)_d-]_xY(-Z)_z \quad (A-5)$$

[0114]

[0115] a 가 1 이상인 화합물 (A) 은, 상기의 방법으로 얻은 화합물 (A-4) 또는 화합물 (A-5) 에, 각각 에틸렌카보네이트 및/또는 에틸렌옥사이드를 부가함으로써 얻어진다. 또한 b 가 1 이상인 화합물 (A) 은, 화합물 (A-4) 또는 화합물 (A-5) 에, 각각 글리시딜알코올을 부가함으로써 얻어진다.

[0116] 에틸렌카보네이트 및/또는 에틸렌옥사이드의 부가 반응은, 공지된 방법 및 조건을 따라 실시할 수 있다. 여기서 화합물 (A-4) 또는 화합물 (A-5) 의 불소 함유량이 높은 경우에는, 부가 반응에 사용하는 에틸렌카보네이트 및/또는 에틸렌옥사이드와의 상용성이 낮기 때문에, 부가 반응의 반응계가 2 상 분리하는 경우가 있다. 상분리가 일어나면, 반응 시간이 길어져 효율적이지 않기 때문에, 상용성을 높이기 위한 용매를 반응계 중에 첨가하여 반응을 행하는 것이 바람직하다. 그 용매로서는, 히드로플루오로카본류 (HCFC 류) 를 들 수 있다.

[0117] 그 제조 방법의 출발 물질인 화합물 (D1) 은, 통상의 경우, $-(CH_2CH_2O)-$ 단위의 수가 상이한 2 종 이상의 혼합물인 것이 입수하기 쉽다. 혼합물인 화합물 (D1) 을 사용하여 상기 제조 방법을 실시한 경우에는, 생성되는 화합물 (A) 도 또한 혼합물로서 생성된다.

[0118] 화합물 (A) 의 제조 방법에 있어서의 각 반응 공정은, 공지된 반응의 수법 및 조건 (예를 들어 WO02/4397 호 팜플렛 등에 기재되는 방법) 을 따라 실시할 수 있다. 또한 화합물 (D5) 의 화합물 (D7) 및 화합물 (D8) 에의 반응 공정도, 공지된 방법에 따라서 실시할 수 있다. 예를 들어, 화합물 (D7) 및 화합물 (D8) 의 제조에 있어서의 환원 공정은, 일본 공개특허공보 평10-72568호 (단락 0021) 등에 기재되는 방법에 따라서 실시할 수 있다. 그 환원 공정은, $NaBH_4$, 보란-THF, 리튬알루미늄하이드리드 등의 환원제를 사용하여 실시하는 것이 바람직하다.

[0119] 상기 방법으로 얻은 화합물 (A) 을 함유하는 생성물은, 통상의 경우, 목적에 따른 정제 처리를 행하여 고순도의 화합물 (A) 을 얻은 후에 목적으로 하는 용도에 사용하는 것이 바람직하다.

[0120] 정제 처리에 의하여, 생성물 중에 함유되는 금속 불순물, 음이온 불순물 및 반응 부생물 (예를 들어, 수산기 수가 상이한 부생물 등) 을 제거하는 것이 바람직하다. 정제 처리의 수법으로는 이온 흡착 폴리머에 의하여, 금속 불순물, 음이온 불순물 등을 제거하는 공지된 방법 및 초임계 추출에 의한 방법을 들 수 있다.

[0121] 또한 생성 처리에, 칼럼 크로마토그래피를 채용한 경우에는, 부생성물 등을 효율적으로 제거할 수 있기 때문에 공업적으로 유리하다. 칼럼 크로마토그래피의 고정상으로는, 실리카 겔, 활성 알루미나, 산화마그네슘, 규산알루미늄 및 규산마그네슘 (예를 들어 상품명 : Forisil) 등을 들 수 있고, 세공의 평균 직경이 200 옹스트롬 미만인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이동상으로는, 일반적인 비극성 용매 및 극성 용매를 사용할 수 있고, 추가로 필요에 따라 이들 용매의 비율을 바꾸어 극성을 변화시키는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 화합물 (A) 은 함불소 화합물로서, 일반적으로는 불소계 용매에 대한 용해성이 우수하지만, 칼럼 크로마토그래피에 있어서의 이동상에 불소계 용매는 필수는 아니다.

[0122] 비극성 용매로는 헥산 및 옥탄 등의 탄화수소계 용매 ; R-113 및 R-225 등의 할로겐화 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다. 극성 용제로는, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알코올 용매 ; 헥사플루오로이소프로판올 등의 할로겐화 알코올 ; 아세톤 및 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매 ; 아세트산 등의 카르복실산 용매 ; 아세토니트릴 등의 니트릴계 용매 ; 디메틸포름아미드 등의 아미드계 용매 ; 아세트산메틸, 아세트산에틸 등의 에스테르계 용매 ; 디메틸술폭사이드 등의 알킬술폭사이드 등을 들 수 있다.

[0123] 본 발명의 방법으로 얻어지는 화합물 (A) 은, 윤활제, 표면 개질제, 또는 계면 활성제로서 유용한 화합물이다. 즉 본 발명은 함불소 폴리에테르 화합물 (A) 을 필수 성분으로 하는 윤활제, 표면 개질제, 또는 계면 활성제를 제공한다.

[0124] 윤활제로는, 자기 디스크용의 다이아몬드 형상 탄소 보호막 (DLC 막) 상에 도포하는 윤활제를 들 수 있다. 표면 개질제로는, 폴리머의 표면에 도포하여 폴리머의 굴절률을 제어하는, 또는 폴리머의 내약품성을 개선하는 등의 용도에 사용할 수 있다.

[0125] 화합물 (A) 을 윤활제 또는 표면 개질제로서 사용하는 경우에는, 화합물 (A) 을 용액 조성물로서 사용하는 것이 바람직하다. 용액 조성물로 하는 경우의 용제로는, 퍼플루오로트리프로필아민, 트리부틸아민 등의 퍼플루오로아민류나 바트렐 (듀퐁사 제조) 등의 퍼플루오로알칸류를 사용하는 것이 바람직하다. 용액 조성물 중의 화합물 (A) 의 농도는, 용도에 따라 적절히 조절할 수 있고, 0.01 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 0.01 ~ 20 질량% 가 보다 바람직하다.

[0126] 화합물 (A) 을 함유하는 용액 조성물은, 용액, 현탁액, 또는 유화액 중 어느것이어도 되고, 용액인 것이 바람직하다. 또한 용제로는, 후술하는 코팅 (예를 들어 딥코트 공정에 있어서의 코팅) 에 알맞은 비점을 가지는 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 용액 조성물 중에는, 화합물 (A) 과 용제 이외의 성분 (이하, 다른 성분이라고 한다) 이 함유되어 있어도 된다. 화합물 (A) 을 윤활제로서 사용하는 경우의 다른 성분으로서는, 라디칼 스캐빈저 (예를 들어, Dow Chemicals 사 제조 상품명 : X-1p.) 등을 들 수 있다. 화합물 (A) 을 코팅 재료로서 사용하는 경우에는, 실란계, 에폭시계, 티탄계, 알루미늄계 등의 커플링제를 들 수 있고, 이들은 기재와 화합물 (A) 의 접착성을 향상시킬 수 있다.

[0127] 화합물 (A) 을 윤활제 또는 표면 개질제로서 사용하는 경우에는, 화합물 (A) 또는 화합물 (A) 을 함유하는 용액 조성물을 기재 표면에 도포하고, 건조시킴으로써 화합물 (A) 의 박막을 형성시켜, 목적으로 하는 기능을 발현시키는 것이 바람직하다.

[0128] 도포 방법으로는, 롤코트법, 캐스트법, 딥코트법, 스핀코트법, 수상 캐스트법, 다이코트법, 랑뮤어ㆍ프로젯법 및 진공 증착법 등의 방법을 들 수 있고, 스핀코트법, 딥코트법, 또는 진공 증착법이 바람직하다.

[0129] 스핀코트법, 딥코트법에 의해 도포하는 경우에는, 용액 조성물로서 사용하는 것이 바람직하다. 용액 조성물에 있어서는, 핸드링크하기 용이함, 비점, 입수하기 용이함 등을 적절히 고려하여 용제를 선택하는 것이 바람직하다.

[0130] 본 발명의 화합물 (A) 을 사용하여 형성한 박막은, 투명하고, 굴절률이 낮고, 또는 내열성 또는 내약품성이 우수하다. 또 그 박막은, 높은 윤활성을 유지하고, 또한 자기 수복성을 갖는다. 그 박막의 막두께는, 통상 0.001 ~ 50㎛ 가 바람직하다. 기재의 형상 및 재질은 특별히 한정되지 않는다. 본 발명의 화합물 (A) 을 함유하는 용액 조성물을 도포한 기재의 용도로는, 하드디스크 기판, 광섬유, 거울, 태양 전지, 광디스크, 터치패널, 감광 및 정착 드럼, 필름 콘덴서, 유리창용 반사 방지 필름 등의 각종 필름 등을 들 수 있다.

[0131] 화합물 (A) 을 계면 활성제로서 사용하는 예로는, 도료의 표면 장력을 저하시키는 첨가제 또는 레벨링제, 연마액의 레벨링제 등을 들 수 있다. 도료에 첨가하는 경우에는, 도료에 대한 화합물 (A) 의 양이 0.01 ~ 5 질량% 정도가 되도록 첨가하는 것이 바람직하다.

[0132] 화합물 (A) 은 상기 이외의 다른 용도에도 유용하게 사용할 수 있다. 화합물 (A) 을 다른 용도에 사용하는 경우에 있어서는, 화합물 (A) 을 그대로 사용해도, 또는 용액 조성물 등의 형태로 사용해도 된다. 다른 용도로는, 전선 피복재, 발(撥)잉크제 (예를 들어 도장용, 잉크젯 등의 인쇄 기기용), 반도체 소자용 접착제 (예를 들어 LOC (리드 온 칩) 테이프용 접착제, 반도체용 보호 코트 (예를 들어 방습 코트제, 땜납용 침투 방지제), 광학 분야에 사용하는 박막 (예를 들어 펠리클막 등) 에의 첨가제, 디스플레이용 반사 방지막의 윤활제, 레지스트용 반사 방지막 등을 들 수 있다.

[0133] 본 발명의 화합물 (A) 을 이들 용도에 사용한 경우에는 장기간에 걸쳐 안정 적인 성능을 유지할 수 있는 등의 이점이 있다.

실 시 예

[0134] 이하에 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다. 또, 이하에 있어서, 테트라메틸실란을 TMS, CCl_2FCClF_2 를 R-113, 디클로로펜타플루오로프로판을 R-225, $CClF_2CF_2CCl_2CF_2CF_3$ 을 R-419 라고 기입한다.

[0135] 또한, M_w 는 질량 평균 분자량을, M_n 은 수평균 분자량을 나타낸다. 평균 분자량은 M_n 을 의미하고, 분자량 분포는 M_w/M_n 을 의미한다.

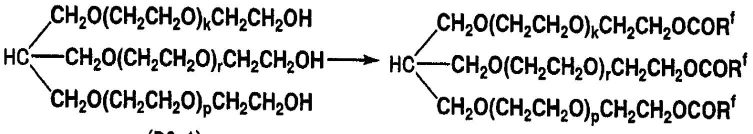
[0136] 분자량은 겔 투과형 크로마토그래피 (이하, GPC 라고 기입한다.) 에 의하여 측정하였다. GPC 에 의한 측정은, 일본 공개특허공보 2001-208736 에 기재하는 방법에 따랐다. 구체적으로는, R-225 (아사히가라스사 제조 상품명 : 아사히크린 AK-225SEC 그레이드 1) 및 헥사플루오로이소프로필알코올 (HFIP) 의 (99 : 1) 혼합 용매를 이동상으로서 사용하고, PLgel MIXED-E 칼럼 (폴리머 라보라토리즈사 제조, 상품명) 을 2 개 직렬로 연결하여 분석 칼럼으로 하였다. 분자량 측정용 표준 시료로서, M_w/M_n 이 1.1 미만인 분자량이 2000 ~ 10000 인 퍼플루오로폴리에테르 4 종 및 M_w/M_n 이 1.1 이상인 분자량이 1300 인 퍼플루오로폴리에테르 1 종을 사용하여 분석하였다. 이동상 유속을 1.0mL, 칼럼 온도를 37℃ 로 하고, 검출기로서는 증발 광산란 검출기를 사용하였다.

[0137] ^{1}H-NMR (300.4MHz) 의 기준 물질에는 TMS 를 사용하고, ^{19}F-NMR (282.7MHz) 의 기준 물질에는 $CFCl_3$ 을 사용하였다. NMR 의 용매는 특별히 기재하지 않는 한 R-133 을 사용하였다.

[0138] [예 1] 에스테르화 반응의 예

[0139] 식 $HC(CH_2OH)_3$ 으로 표시되는 트리올에, 공지된 방법으로 에틸렌옥사이드를 부가하고, 다음으로 R-225 (50g), NaF (2.88g) 를 플라스크에 넣고, 내온을 25℃ 로 유지하면서 세차게 교반하고, 질소를 버블링시켜, 하기 화합물 (D2-1) 을 얻는다. 거기에 $FCOCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_3F$ (34.3g) 를, 내온을 10℃ 이하로 유지하면서 1.0 시간에 걸쳐 적하한다. 적하 종료 후, 실온에서 24 시간 교반하고 미정제 액을 회수한다. 또한 미정제 액을 감압 여과하고, 그 후, 회수액을 진공 건조기 (100℃, 666.5Pa (절대압)) 로 12 시간 건조시킨다. 여기서 얻은 미정제 액을 R-225 (100mL) 에 용해하고, 포화 중조수 (1000mL) 로 3 회 수세를 행하여 유기상을

회수한다. 또한, 회수한 유기상에 황산마그네슘 (1.0g) 을 첨가하여, 12 시간 교반을 행한다. 그 후, 가압 여과를 행하여 황산마그네슘을 제거하고, 에버퍼레이터로 R-225 를 증류 제거하고, 실온에서 액체의 폴리머 (52.8g) 를 얻는다. ^{1}H-NMR, ^{19}F-NMR 의 결과, 얻어진 폴리머는 하기 화합물 (D3-1) 인 것을 확인한다. 단, (k + r + p) 의 평균값은 27.0. R^f 는 $-CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$. M_n 은 2600 이고, M_w/M_n 은 1.15 이다.

[0140] 

(D2-1) (D3-1)

[0141] ^{1}H-NMR (용매 : $CDCl_3$) δ (ppm) : 3.4 ~ 3.8, 4.5.

[0142] ^{19}F-NMR (용매: $CDCl_3$) δ (ppm) : -76.0 ~ -81.0, -81.0 ~ -82.0, -82.0 ~ -82.5, -82.5 ~ -85.0, -128.0 ~ -129.2, -131.1, -144.7.

[0143] [예 2] 예 1 에서 얻은 화합물 (D3-1) 의 불소화예

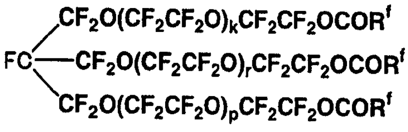
[0144] (예 2 - 1) 반응 용매에 R-113 을 사용하는 예

[0145] 500mL 의 하스텔로이제 오토클레이브에, R-113 (312g) 을 첨가하여 교반하고, 25℃ 로 유지한다. 오토클레이브 가스 출구에는, 20℃ 로 유지한 냉각기, NaF 펠릿 충전층 및 -20℃ 로 유지한 냉각기를 직렬로 설치한다. -20℃ 로 유지한 냉각기로부터는, 응집한 액을 오토클레이브에 되돌리기 위한 액체 반송 라인을 설치한다. 질소 가스를 1.0 시간 불어 넣은 후, 질소 가스로 20% 로 희석한 불소 가스 (이하, 20% 불소 가스라고 기입한다.) 를, 유속 16.97L/h 로 1 시간 불어 넣는다.

[0146] 다음으로, 20% 불소 가스를 동일한 유속으로 불어 넣으면서, 예 1 에서 얻은 생성물 (D3-1) (15g) 을 R-113 (200g) 에 용해한 용액을 11 시간에 걸쳐 주입한다.

[0147] 다음으로, 20% 불소 가스를 동일한 유속으로 불어 넣으면서, R-113 용액을 6mL 주입한다. 또한, 질소 가스를 1.0 시간 불어 넣는다.

[0148] 반응 종료 후, 미정제 액을 회수하고, 용매를 진공 건조 (60℃, 6.0h) 로 증류 제거하고, 실온에서 액체의 생성물 (21.4g) 을 얻는다. 그 생성물을 분석한 결과는, 예 1 에서 얻은 화합물 (D3-1) 중의 수소 원자가 실질적으로 전부 불소 원자로 치환된 하기 화합물 (D4-1) 인 것을 확인한다. 화합물 (D3-1) 중의 수소 원자수에 대한 화합물 (D4-1) 의 불소 원자수의 99.9 몰% 이상이었다. M_n 은 4600 이기 때문에 하기 식 중의 (k + r + p) 는 M_n 이 4600 이 되는 값이다. 또한, M_w/M_n 은 1.20 이다.

[0149]  (D4-1)

[0150] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 5.9 ~ 6.4.

[0151] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -77.5 ~ -86.0, -88.2 ~ -92.0, -120.0 ~ -139.0, -142.0 ~ -146.0, -181.5 ~ -184.5.

[0152] (예 2 - 2) 반응 용매가 R-419 를 사용하는 예

[0153] 예 2 - 1 에 있어서의 R-113 을 R-419 로 바꾼 것 이외에는, 동일하게 반응을 행한다. 생성물을 분석한 결과, 예 2 - 1 의 생성물과 동일한 화합물 (D4-1) 의 생성을 확인한다.

[0154] (예 2 - 3) 반응 용매가 $FCOCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ 인 예

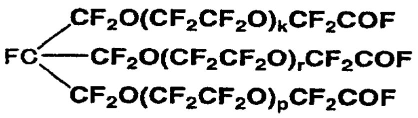
[0155] 예 2 - 1 에 있어서의 R-113 을 $FCOCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ 으로 바꾼 것 이외에는, 동일하게 반응을 행한다. 생성물을 분석한 결과, 예 2 - 1 의 생성물과 동일한 화합물 (D4-1) 의 생성을 확인한다.

[0156] [예 3] 예 2 - 1 에서 얻은 화합물 (D4-1) 의 열 분해예

[0157] 스터러칩을 투입한 50mL 의 둥근바닥 플라스크를 충분히 질소 치환한다. 그 둥근바닥 플라스크에 1,1,3,4-테트라클로로헥사플루오로부탄 (25g), KF (0.20g) 및, 예 2 - 1 에서 얻은 화합물 (D4-1) (20g) 을 첨가하여 세차게 교반하고, 120℃ 로 유지한다. 둥근바닥 플라스크 출구에는, 20℃ 로 유지한 냉각기 및 드라이아이스-에탄올 냉각관을 직렬로 설치하고, 질소 시일을 행한다.

[0158] 8 시간 후 내온을 실온까지 낮추고, 계속해서 냉각관에 진공 펌프를 설치하여 계내를 감압으로 유지하고, 용매 및 반응 부생물을 증류 제거한다. 3 시간 후, 실온에서 액체의 생성물 (13.3g) 을 얻는다.

[0159] 생성물을 분석한 결과, 하기 화합물 (D5-1) 의 생성을 확인한다. 화합물 (D4-1) 중의 에스테르 결합의 총수에 대한, 생성물 중의 -COF 기수의 비율은 99 몰% 이상이다.



[0160] (D5-1)

[0161] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 5.9 ~ 6.4.

[0162] ^{19}F-NMR δ (ppm) : 12.7, -78.1, -88.2 ~ -92.0, -135.0 ~ -139.0, -181.5 ~ -184.5.

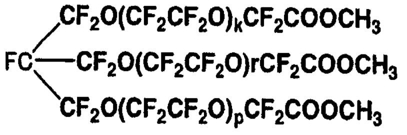
[0163] [예 4] 예 3 에서 얻은 화합물 (D5-1) 의 메틸에스테르화예

[0164] (예 4 - 1) 에스테르화 반응에 의한 제조예

[0165] 예 3 에서 얻은 화합물 (D5-1) 을 넣은 둥근바닥 플라스크에 KF (0.9g), R-113 (5.0g) 을 투입하고, 내온을 25℃ 로 유지하면서 세차게 교반한다. 또한, 메탄올 (0.5g) 을 내온을 25℃ 이상으로 유지하면서 천천히 적하한다.

[0166] 8 시간 후, 교반을 정지하고, 미정제 액을 가압 여과기로 여과하여 KF 를 제거한다. 계속해서, 에버퍼레이터로 R-113 및 과잉된 메탄올을 완전히 제거하고 실온에서 액상의 생성물 (13.5g) 을 얻는다.

[0167] 생성물을 분석한 결과, 하기 화합물 (D7-1) 의 생성을 확인한다. 화합물 (D5-1) 중의 -COF 기 전부가 메틸에스테르화되어 있다. M_n 은 3200 이고, M_w/M_n 은 1.17 이다.

[0168]  (D7-1)

[0169] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 3.95, 5.9 ~ 6.4.

[0170] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -78.3, -88.2 ~ -92.0, -135.0 ~ -139.0, -181.5 ~ -184.5.

[0171] (예 4 - 2) 에스테르 교환 반응에 의한 제조예

[0172] 스터러칩을 투입한 50mL 의 둥근바닥 플라스크를 충분히 질소 치환한다. 예 2 - 1 과 동일한 방법으로 얻은 화합물 (D4-1) (20.0g) 과 메탄올 (1.0g) 을 첨가하고, 실온에서 버블링을 행하면서, 세차게 교반하였다. 둥근바닥 플라스크 출구는 질소 시일을 행한다.

[0173] 8 시간 후, 냉각관에 진공 펌프를 설치하여 계내를 감압으로 유지하고, 과잉된 메탄올 및 반응 부생물을 증류 제거한다. 3 시간 후, 실온에서 액체의 생성물 (13.6g) 을 얻는다.

[0174] 생성물을 분석한 결과, 화합물 (D7-1) 의 생성을 확인한다. 생성물의 M_n 은 3200 이었다. 화합물 (D4-

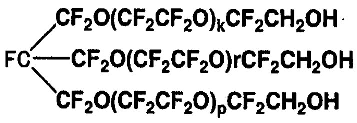
1) 중의 에스테르 결합 수에 대한 생성물 중의 $-COOCH_3$ 기수는 99.9 몰% 이다.

[0175] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 3.95, 5.9 ~ 6.4.

[0176] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -78.3, -88.2 ~ -92.0, -135.0 ~ -139.0, -181.5 ~ -184.5.

[0177] [예 5] 예 4 에서 얻은 화합물 (D7-1) 의 변환예

[0178] 예 4 - 2 의 방법으로 얻은 화합물 (D7-1) (13.0g) 과 R-225 (240mL) 와 테트라히드로푸란 (200mL) 을 섞고, 보란 · 테트라히드로푸란 착물 (4.0g) 을 질소 기류 하에서 첨가하여 실온에서 하룻밤 교반한다. 용매를 에버퍼레이터로 증류 제거하고, 잔존물에 2mol/L 의 염산을 첨가하고, R-225 로 추출하고, 추출물을 농축하여 조생성물 (11.95g) 을 얻는다. 조생성물을 실리카 겔 칼럼 (용리액 : R-225/헥사플루오로이소프로필알코올) 으로 정제한다. ^{1}H-NMR 및 ^{19}FNMR 에 의하여 하기 화합물 (A-11a) 의 생성을 확인한다. 또한 화합물 중에는 $-(OCF_2O)-$ 단위가 실질적으로 포함되어 있지 않은 것을 확인한다. M_n 은 3000 이고, M_w/M_n 은 1.12 이다.

[0179]  (A-11a)

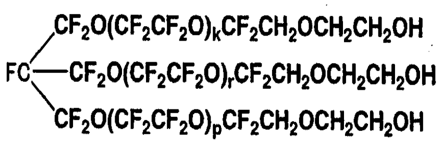
[0180] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 3.94.

[0181] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -80.1, -88.2 ~ -90.5, -135.0 ~ -139.0, -181.5 ~ -184.5.

[0182] [예 6] 예 5 에서 얻은 화합물 (A-11a) 에의 에틸렌카보네이트 부가 반응예

[0183] 예 5 에서 얻은 화합물 (A-11a) (10.0g), R-419 (10mL) 및 에틸렌카보네이트 (1.0g) 를 둥근바닥 플라스크 (50mL) 에 투입하여 교반한다. 다음으로 질소 분위기 하에서 포타지움 플루오라이드 (0.9g) 를 첨가하고, 플라스크 상부에 20℃ 로 냉각한 환류 장치를 설치하고, 장치 출구를 질소로 치환한 상태에서 150℃ 로 가열하면서, 36 시간 교반하여 반응 미정제 액을 얻는다. 그 액을 필터 (공경 0.1㎛, PTFE 제) 를 통과시켜 가압 여과하고, 여과 분별하여 얻은 여과액의 용매를 에버퍼레이터로 증류 제거하면, 25℃ 에서 액체의 옅은 황색 화합물 (10.80g) 을 생성물로서 얻는다.

[0184] 그 생성물을 ^{1}H-NMR 및 ^{19}F-NMR 로 분석한 결과, 화합물 (A-11a) 의 $-CF_2CH_2OH$ 기가 $-CF_2CH_2OCH_2CH_2OH$ 기로 변환된 하기 화합물 (A-11b) 의 생성을 확인한다. 반응에 사용한 화합물 (A-11a) 의 $-CF_2CH_2OH$ 기에 대한 생성물 중의 $-CF_2CH_2OCH_2CH_2OH$ 기의 비율은 97.3 몰% 이고, 생성물은 말단기가 상이한 2 종 이상의 혼합물로 이루어져 있다. M_n 은 3050 이고, M_w/M_n 은 1.25 이다. 또한 ^{19}F-NMR 에 의하여, 그 화합물 (A-11b) 중에는 $-(OCF_2O)-$ 구조가 존재하지 않는 것을 확인한다.

[0185]  (A-11b)

[0186] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 4.31, 3.9, 3.76.

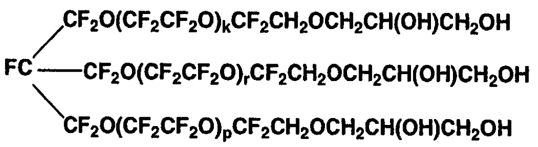
[0187] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -77.0, -88.2 ~ -90.5, -135.0 ~ -139.0, -181.5 ~ -184.5.

[0188] [예 7] 예 5 에서 얻은 화합물 (A-11a) 에의 2,3-에폭시-1-프로판올 부가 반응예

[0189] 질소 분위기 하의 둥근바닥 플라스크 (250mL) 에 예 5 와 동일한 방법으로 얻은 화합물 (A-11a) (10g) 및 2-메틸-2-프로판올 (5.0g) 을 투입하여, 균일 혼합할 때까지 교반한다. 둥근바닥 플라스크 출구에 20℃ 의 출구를 질소 가스로 치환한 환류관을 설치한다.

[0190] 다음으로 t-부톡시드칼륨 (0.20g) 을 오토클레이브에 투입하고, 70℃ 로 가열하여 30 분간 교반한다. 또한 내온을 70℃ 로 유지하고, 2,3-에폭시-1-프로판올 (0.8g) 을 2 시간에 걸쳐 적하하여, 12 시간 교반한다. 둥근바닥 플라스크를 25℃ 로 냉각하여 질소 가스로 치환하고 나서, 0.2g/L 의 염산 (50mL) 을 적하하여 2 층 분리액을 얻는다. 그 액의 유기층을 회수하여 R-225 (50mL) 를 첨가한 용액을, 증류수 (500mL) 로 2 회 세정하여 황산마그네슘으로 탈수하고 나서, 에버퍼레이터로 용매를 증류 제거하면, 25℃ 에서 액체의 옅은 황색 화합물 (10.68g) 을 생성물로서 얻는다.

[0191] 생성물을 ^{1}H-NMR 및 ^{19}F-NMR 로 분석한 결과, 화합물 (A-11b) 중의 $-CF_2CH_2OH$ 기가 $-CF_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 로 변환된 하기 화합물 (A-12a) 의 생성을 확인한다. 반응에 사용한 화합물 (A-11b) 중의 $-CF_2CH_2OH$ 기에 대한 생성물 중의 $-CF_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 의 비율은 92.5 몰% 이고, 생성물은 말단기가 상이한 2 종 이상의 혼합물로 이루어져 있다. ^{19}F-NMR 에 의하여, $-(OCF_2O)-$ 구조가 존재하지 않는 화합물인 것을 확인한다. 또한 M_n 은 3060 이고, M_w/M_n 은 1.28 이다.

[0192] 
(A-12a)

[0193] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 3.45, 3.67, 4.67.

[0194] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -77.1, -88.2 ~ -90.5, -135.0 ~ -139.0, -181.5 ~ -184.5.

[0195] [예 8] 화합물 (A-11a) 을 코팅한 예

[0196] 예 5 에서 얻은 화합물 (A-11a) (1g) 및 퍼플루오로 (t-부틸) 아민 (99g, 도쿠야마사 제조, IL-263) 을 유리제 플라스크 중에 투입하고 2 시간 교반하여 무색 투명한 균일 용액을 얻는다. 그 용액을 스핀 속도 700rpm 의 알루미늄판 상에 20 초 스핀코트하고, 80℃ 에서 1 시간 가열 처리한 결과, 알루미늄판 상에 두께가 0.05㎛ 인 균일한 투명 막이 형성된다. 알루미늄판 표면의 마찰 계수는 현저하게 저하되어 있다.

[0197] [예 9] 화합물 (A-11a) 의 안정성 시험예

[0198] 질소 분위기 (100mL/min) 하, 10℃/min 의 비율로 25℃ 에서 500℃ 까지 승온하였을 때의, 예 5 에서 얻은 화합물 (A-11a) (25mg) 의 질량 감소를 시차 열 천칭 상에서 측정한 결과, 300℃ 까지 중량 감소가 인정되지 않고, 질량 감소 프로파일은 일정하기 때문에 우수한 안정성을 나타낸다.

[0199] 또한, γ-알루미나 미분 (0.5g, 닛키 화학사 제조, N-611N) 을 존재시킨 경우의, 표기 화합물 (25mg) 의 안정성 시험을 행한 경우에서도, 질량 감소 프로파일은 γ-알루미나 미분이 존재하지 않는 경우와 동일하고, 루이스산 촉매 존재 하에 있어서도 우수한 안정성을 나타낸다.

[0200] [예 10] 공지된 퍼플루오로폴리에테르의 안정성 시험 (비교예)

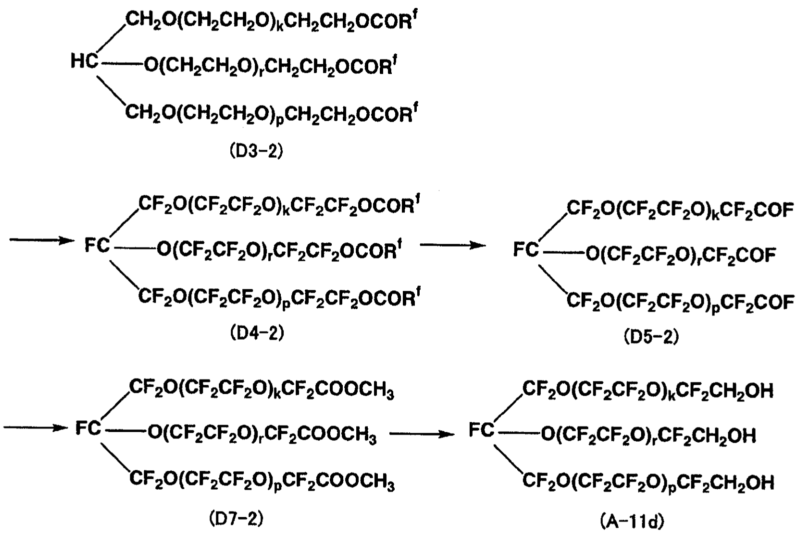
[0201] $-OCF_2O-$ 구조를 필수로 하는 퍼플루오로폴리에테르 (아우디몬토사 제조, 폼부린 Z DiOL4000) 를 사용하여, 예 9 와 동일한 방법으로 안정성 시험을 행한 결과, γ-알루미나 미분의 존재 하에서는 그 에테르는 240 ~ 250℃ 에서 전체량이 분해되고, 저분자량 화합물이 되어 기화하였다.

[0202] [예 11]

[0203] (예 11 - 1) 화합물 (A-11d) 의 제조예 및 평가예

[0204] 예 1 의 화합물 (D2-1) 을 시판의 폴리옥시에틸렌글리세롤에테르 (닛폰유지 제조, 유니옥스 G1200) 로 변경하고, 예 1, 예 2 - 1, 예 3, 예 4 - 1, 예 5 의 반응과 동일한 반응을 행하여, 화합물 (A-11d) 을 얻었다. 각 예에 있어서 얻은 화합물의 구조와 NMR 스펙트럼은 이하와 같았다. 화합물 (A-11d) 중에는 $-(OCF_2O)-$ 단위가 포함되어 있지 않은 것을 확인하였다. 화합물 (A-11d) 의 M_n 은 3000 이었다. 또한 그 화합물 (A-11d) 을 사용하고, 예 8 및 예 9 와 동일한 평가를 행하여, 화합물 (A-11a) 과 동일한 결론을 얻

었다. 화합물 (A-11d) 의 M_n 은 2600 이고, M_w/M_n 은 1.14 이었다.



[0205]

[0206] 화합물 (D3-2) 의 NMR 스펙트럼

[0207] ^{1}H-NMR (용매 : $CDCl_3$) δ (ppm) : 3.4 ~ 3.8, 4.5.

[0208] ^{19}F-NMR (용매 : $CDCl_3$) δ (ppm) : -76.0 ~ -81.0, -81.0 ~ -82.0, -82.0 ~ -82.5, -82.5 ~ -85.0, -128.0 ~ -129.2, -131.1, -144.7.

[0209] 화합물 (D4-2) 의 NMR 스펙트럼

[0210] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 5.9 ~ 6.4.

[0211] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -77.5 ~ -86.0, -88.2 ~ -92.0, -120.0 ~ -139.0, -142.0 ~ -146.0.

[0212] 화합물 (D5-2) 의 NMR 스펙트럼

[0213] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 5.9 ~ 6.4.

[0214] ^{19}F-NMR δ (ppm) : 12.7, -78.1, -88.2 ~ -92.0, -135.0 ~ -139.0.

[0215] 화합물 (D7-2) 의 NMR 스펙트럼

[0216] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 3.95, 5.9 ~ 6.4.

[0217] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -78.3, -88.2 ~ -92.0, -135.0 ~ -139.0.

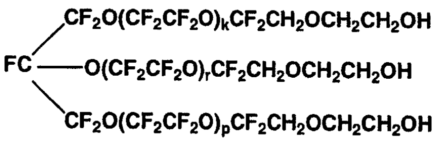
[0218] 화합물 (A-11d) 의 NMR 스펙트럼

[0219] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 3.94.

[0220] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -80.1, -88.2 ~ -90.5, -135.0 ~ -139.0.

[0221] (예 11 - 2)

[0222] 예 6 에 있어서의 화합물 (A-11a) 을 예 11 - 1 에서 제조한 화합물 (A-11d) 로 변경하고 예 6 와 동일하게 반응을 행하여, 하기 화합물 (A-11e) 을 얻었다. 화합물 (A-11e) 의 M_n 은 3050 이었다. M_w/M_n 은 1.26 이었다. ^{19}F-NMR 에 의하여, 그 화합물 (A-11e) 중에는 $-(OCF_2O)-$ 구조가 존재하지 않는 것을 확인하였다.

[0223] 

(A-11e)

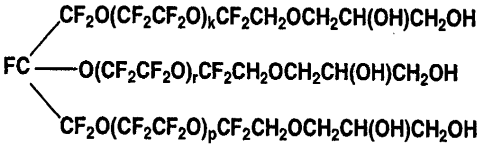
[0224] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 4.31, 3.9, 3.76.

[0225] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -77.0, -88.2 ~ -90.5, -135.0 ~ -139.0.

[0226] (예 11 - 3)

[0227] 예 7 에 있어서의 화합물 (A-11a) 을 예 11 - 1 에서 제조한 화합물 (A-11d) 로 변경하고 예 7 과 동일하게 반응을 행하여, 하기 화합물 (A-12b) 을 얻었다. 화합물 (A-12b) 의 M_n 은 3060 이었다. M_w/M_n 은 1.29 이었다.

[0228] 또한 ^{19}F-NMR 에 의하여, 화합물 (A-12b) 중에는 -(OCF_2O)- 구조가 존재하지 않는 것을 확인하였다.

[0229] 

(A-12b)

[0230] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 3.45, 3.67, 4.67.

[0231] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -77.1, -88.2 ~ -90.5, -135.0 ~ -139.0.

[0232] [예 12]

[0233] (예 12 - 1) 화합물 (A-21a) 의 제조예

[0234] 예 1 의 화합물 (D3-1) 을 하기 화합물 (D3-3) 로 변경하고, 예 1, 예 2 - 1, 예 3, 예 4 - 1, 예 5 의 반응을 동일하게 행하여, 화합물 (A-21a) 을 얻었다. 각 예에 있어서 얻은 화합물의 구조와 NMR 스펙트럼은 이하와 같았다. 화합물 (A-21a) 중에는 -(OCF_2O)- 단위가 포함되어 있지 않은 것을 확인하였다. 화합물 (A-21a) 의 M_n 은 2600 이었다. 또한 그 화합물 (A-21a) 을 사용하고, 예 8 및 예 9 와 동일한 평가를 행하여, 화합물 (A-21a) 과 동일한 결론을 얻었다. 화합물 (A-21a) 의 M_w/M_n 은 1.21 이었다.

[0235] $C(CH_2O(CH_2CH_2O)_kCH_2CH_2OCOR^f)_4$ (D3-3)

[0236] → $C(CF_2O(CF_2CF_2O)_kCF_2CF_2OCOR^f)_4$ (D4-3)

[0237] → $C(CF_2O(CF_2CF_2O)_kCF_2COF)_4$ (D5-3)

[0238] → $C(CF_2O(CF_2CF_2O)_kCF_2COOCH_3)_4$ (D7-3)

[0239] → $C(CF_2O(CF_2CF_2O)_kCF_2CH_2OH)_4$ (A-21a)

[0240] 화합물 (D3-3) 의 NMR 스펙트럼

[0241] ^{1}H-NMR (용매 : $CDCl_3$) δ (ppm) : 3.4 ~ 3.8, 4.5.

[0242] ^{19}F-NMR (용매 : $CDCl_3$) δ (ppm) : -76.0 ~ -81.0, -81.0 ~ -82.0, -82.0 ~ -82.5, -82.5 ~ -85.0, -128.0 ~ -129.2, -131.1, -144.7.

[0243] 화합물 (D4-3) 의 NMR 스펙트럼

[0244] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 5.9 ~ 6.4.

[0245] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -65.2 ~ -68.8, -77.5 ~ -86.0, -88.2 ~ -92.0, -120.0 ~ -139.0, -142.0 ~ -146.0.

[0246] 화합물 (D5-3) 의 NMR 스펙트럼

[0247] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 5.9 ~ 6.4.

[0248] ^{19}F-NMR δ (ppm) : 12.7, -60.2 ~ -68.8, -78.1, -88.2 ~ -92.0, -135.0 ~ -139.0.

[0249] 화합물 (D7-3) 의 NMR 스펙트럼

[0250] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 3.95, 5.9 ~ 6.4.

[0251] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -63.2 ~ -65.8, -78.3, -88.2 ~ -92.0, -135.0 ~ -139.0.

[0252] 화합물 (A-21a) 의 NMR 스펙트럼

[0253] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 3.94.

[0254] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -64.2 ~ -65.8, -80.1, -88.2 ~ -90.5, -135.0 ~ -139.0.

[0255] (예 12 - 2)

[0256] 예 6 에 있어서의 화합물 (A-11a) 을 예 12 - 1 에서 제조한 화합물 (A-21a) 로 변경하고 예 6 과 동일하게 반응을 행하여, 하기 화합물 (A-21b) 을 얻었다. 화합물 (A-21b) 의 M_n 은 2670 이었다. M_w/M_n 은 1.30 이었다.

[0257] 또한 ^{19}F-NMR 에 의하여, 그 화합물 (A-21b) 중에는 $-(OCF_2O)-$ 구조가 존재하지 않는 것을 확인하였다.

[0258] $C(CF_2O(CF_2CF_2O)_kCF_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (A-21b)

[0259] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 4.31, 3.9, 3.76.

[0260] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -64.2 ~ -65.8, -77.0, -88.2 ~ -90.5, -135.0 ~ -139.0.

[0261] (예 12 - 3)

[0262] 예 7 에 있어서의 화합물 (A-11a) 을 예 12 - 1 에서 제조한 화합물 (A-21a) 로 변경하고 예 7 과 동일하게 반응을 행하여, 하기 화합물 (A-22a) 을 얻었다. 화합물 (A-22a) 의 M_n 은 2650 이었다. M_w/M_n 은 1.34 이었다.

[0263] 또한 ^{19}F-NMR 에 의하여, 화합물 (A-22a) 중에는 $-(OCF_2O)-$ 구조가 존재하지 않는 것을 확인하였다.

[0264] $C(CF_2O(CF_2CF_2O)_kCF_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH)_4$ (A-22a)

[0265] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 3.45, 3.67, 4.67.

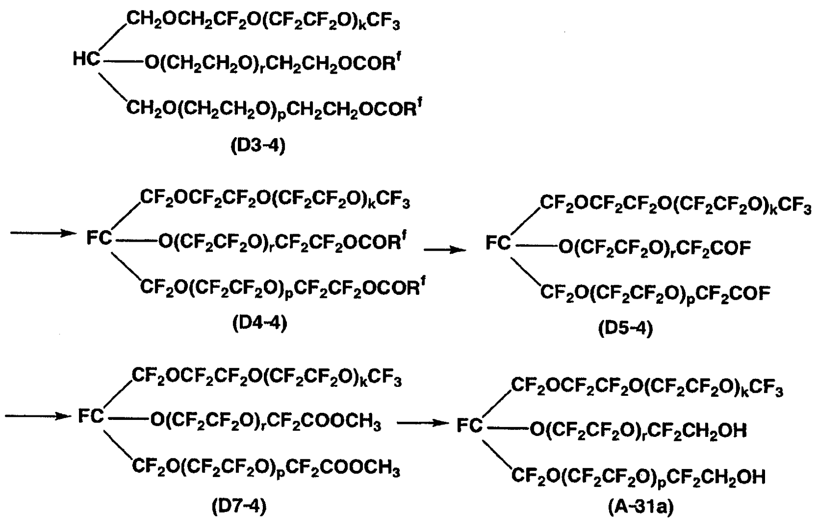
[0266] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -64.2 ~ -65.8, -77.1, -88.2 ~ -90.5, -135.0 ~ -139.0.

[0267] [예 13]

[0268] (예 13 - 1) 화합물 (A-31a) 의 제조예 및 평가예

[0269] 예 1 의 화합물 (D3-1) 을 하기 화합물 (D3-4) 로 변경하고, 예 1, 예 2 - 1, 예 3, 예 4 - 1, 예 5 의 반응을 동일하게 행하여, 화합물 (A-31a) 을 얻었다. 또, 화합물 (D3-4) 의 원료인 폴리옥시에틸렌글리세롤에테르 (D2-4) 는, 특허 (PERFECT 의 기본 특허) 에 기재된 방법을 사용하여 얻은 화합물 (D0-4) 에 공지된 방법으로 2,3-에폭시-1-프로판올을 부가하여 (D1-4) 로 하고, 추가로 에틸렌옥사이드를 부가함으로써 얻었다. 각 예

에 있어서 얻은 화합물의 구조와, NMR 스펙트럼은 이하와 같았다. 화합물 (A-31a) 중에는 -(OCF_2O)- 단위가 포함되어 있지 않은 것을 확인하였다. 화합물 (A-31a) 의 M_n 은 2900 이었다. 또한 그 화합물 (A-11d) 을 사용하고, 예 8 및 예 9 와 동일한 평가를 행하여, 화합물 (A-11a) 과 동일한 결론을 얻었다. 화합물 (A-31a) 의 M_w/M_n 은 1.13 이었다.

[0270] 

[0271] 화합물 (D3-4-2) 의 NMR 스펙트럼

[0272] ^{1}H-NMR (용매 : $CDCl_3$) δ (ppm) : 3.4 ~ 3.8, 3.95, 4.5.

[0273] ^{19}F-NMR (용매 : $CDCl_3$) δ (ppm) : -54.0 ~ -56.0, -76.0 ~ -81.0, -81.0 ~ -82.0, -82.0 ~ -82.5, -82.5 ~ -85.0, -87.0 ~ -92.0, -128.0 ~ -129.2, -131.1, -144.7.

[0274] 화합물 (D4-4-2) 의 NMR 스펙트럼

[0275] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 5.9 ~ 6.4.

[0276] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -54.0 ~ -56.0, -77.5 ~ -86.0, -88.2 ~ -92.0, -120.0 ~ -139.0, -142.0 ~ -146.0.

[0277] 화합물 (D5-4-2) 의 NMR 스펙트럼

[0278] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 5.9 ~ 6.4.

[0279] ^{19}F-NMR δ (ppm) : 12.7, -54.0 ~ -56.0, -78.1, -88.2 ~ -92.0, -135.0 ~ -139.0.

[0280] 화합물 (D7-4-2) 의 NMR 스펙트럼

[0281] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 3.95, 5.9 ~ 6.4.

[0282] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -54.0 ~ -56.0, -78.3, -88.2 ~ -92.0, -135.0 ~ -139.0.

[0283] 화합물 (A-11d) 의 NMR 스펙트럼

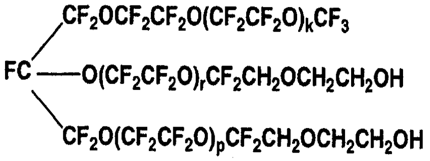
[0284] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 3.94.

[0285] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -54.0 ~ -56.0, -80.1, -88.2 ~ -90.5.

[0286] (예 13 - 2)

[0287] 예 6 에 있어서의 화합물 (A-11a) 을 예 13 - 1 에서 제조한 화합물 (A-31a) 로 변경하고 예 6 와 동일하게 반응을 행하여, 하기 화합물 (A-31b) 을 얻었다. 화합물 (A-31b) 의 M_n 은 2950 이었다. M_w/M_n 은 1.19 이었다.

[0288] 또한 ^{19}F-NMR 에 의하여, 그 화합물 (A-31b) 중에는 $-(OCF_2O)-$ 구조가 존재하지 않는 것을 확인하였다.

[0289]


(A-31b)

[0290] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 4.31, 3.9, 3.76.

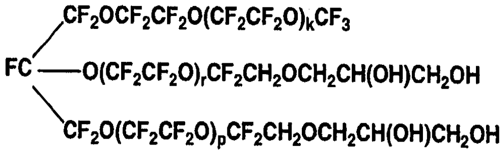
[0291] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -54.0 ~ -56.0, -77.0, -88.2 ~ -90.5, -135.0 ~ -139.0.

[0292] (예 11 - 3)

[0293] 예 7 에 있어서의 화합물 (A-11a) 을 예 13 - 1 에서 제조한 화합물 (A-31a) 로 변경하고 예 7 과 동일하게 반응을 행하여, 하기 화합물 (A-32a) 을 얻었다. 화합물 (A-32a) 의 M_n 은 2960 이었다. M_w/M_n 은 1.21 이었다.

[0294] 또한 ^{19}F-NMR 에 의하여, 화합물 (A-32a) 중에는 $-(OCF_2O)-$ 구조가 존재하지 않는 것을 확인하였다.

화학식 18

[0295]


(A-32a)

[0296] ^{1}H-NMR δ (ppm) : 3.45, 3.67, 4.67.

[0297] ^{19}F-NMR δ (ppm) : -54.0 ~ -56.0, -77.1, -88.2 ~ -90.5, -135.0 ~ -139.0.

산업상 이용 가능성

[0298] 본 발명은, 윤활제, 표면 개질제 등, 또는 계면 활성제 등으로서 유용한 신규한 함불소 폴리에테르 화합물을 제공한다. 본 발명의 함불소 폴리에테르 화합물은, 낮은 증기압 및 점성을 갖고, 화학적인 안정성이 높아 사용시의 열화 문제가 적은 성질을 갖는다. 또한 본 발명의 함불소 폴리에테르 화합물은, 자기 수복성이 우수한 화합물이기 때문에, 상기 용도에 유용하게 사용할 수 있다.

[0299] 또, 본 발명의 명세서의 개시로서, 본 출원의 우선권 주장의 기초가 되는 일본특허 원2004-5586호 (2004 년 1 월 13 일에 일본 특허청에 출원) 의 전체 명세서의 내용을 여기에 인용하여 도입하는 것이다.