

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6804981号
(P6804981)

(45) 発行日 令和2年12月23日 (2020.12.23)

(24) 登録日 令和2年12月7日 (2020.12.7)

(51) Int.Cl.	F I
C 0 7 C 43/13 (2006.01)	C 0 7 C 43/13 C S P D
C 0 8 G 65/331 (2006.01)	C 0 8 G 65/331
C 1 O M 105/54 (2006.01)	C 1 O M 105/54
C 1 O M 107/38 (2006.01)	C 1 O M 107/38
G 1 1 B 5/725 (2006.01)	G 1 1 B 5/725

請求項の数 5 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-561882 (P2016-561882)	(73) 特許権者	000146180
(86) (22) 出願日	平成27年11月24日 (2015.11.24)		株式会社MORESCO
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/082882		兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5番3号
(87) 国際公開番号	W02016/084781	(74) 代理人	110000796
(87) 国際公開日	平成28年6月2日 (2016.6.2)		特許業務法人三枝国際特許事務所
審査請求日	平成30年1月25日 (2018.1.25)	(72) 発明者	相方 良介
(31) 優先権主張番号	特願2014-241772 (P2014-241772)		兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5番3号 株式会社MORESCO内
(32) 優先日	平成26年11月28日 (2014.11.28)	(72) 発明者	清水 豪
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5番3号 株式会社MORESCO内
		(72) 発明者	笠井 春雄
			兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5番3号 株式会社MORESCO内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロポリエーテル化合物、潤滑剤、磁気ディスクならびにその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子の中央部に存在する炭素数8の脂肪族炭化水素鎖が、2つ以上の $-CH_2(CF_2)_p O(CF_2O)_x(CF_2CF_2O)_y(CF_2CF_2CF_2O)_z(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_w(CF_2)_p CH_2-$ (ここで、x及びyは、それぞれ0~30の実数である。zは0~30の実数である。wは0~20の実数である。pは1~3の整数である。) で表される部分と、それぞれエーテル結合しているフルオロポリエーテル化合物であって、

前記脂肪族炭化水素鎖は、1つ以上の水酸基を有し、

前記2つ以上の部分は、それぞれ炭化水素鎖側ではない末端に、 $-OH$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $-O(CH_2)_mOH$ 、又は $-OCH_2(OH)CHCH_2-OC_6H_4-R^1$ (ここで、mは2~8の整数である。R¹は水素、炭素数1~4のアルコキシ基、アミノ基、アセトアミド($-NHCOCH_3$)、又はプロピオン酸アミド($-NHCOOC_2H_5$)である。) からなる群から選択される少なくとも1種の極性基を有している、フルオロポリエーテル化合物。

【請求項2】

前記フルオロポリエーテル化合物が、
 $HOCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_zCF_2CF_2CH_2-OCH_2CH(OH)CH_2CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_2O$

- $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、及び
 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1に記載のフルオロポリエーテル化合物。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のフルオロポリエーテル化合物を含有する潤滑剤。

【請求項4】

支持体の上に、記録層、保護層及び潤滑層をこの順に有する磁気ディスクであって、前記潤滑層が、請求項3に記載の潤滑剤を前記保護層の表面に塗布し、紫外線照射又は熱処理することにより形成された層である、磁気ディスク。

【請求項5】

支持体の上に、記録層、保護層及び潤滑層をこの順に有する磁気ディスクの製造方法であって、

支持体上に記録層及び保護層をこの順に形成し、請求項3に記載の潤滑剤を前記保護層の表面に塗布し、紫外線照射又は熱処理することにより潤滑層を形成する、磁気ディスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フルオロポリエーテル化合物、潤滑剤、磁気ディスクならびにその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

磁気ディスクの記録密度の増大に伴い、記録媒体である磁気ディスクと情報の記録及び再生を行うヘッドとの距離は殆ど接触する程度にまで狭くなっている。磁気ディスク表面には、ヘッドとの接触又は摺動の際の摩擦抑制、磁気ディスク表面の汚染防止等の目的で、炭素保護膜及び潤滑剤被膜(潤滑層)が設けられており、この2層で磁気ディスクの表面保護を担っている。特に、最表面に用いられる潤滑層は、長期安定性、化学物質耐性、摩擦特性、耐熱特性等の様々な特性が求められており、磁気ディスク用潤滑剤として、従来からフルオロポリエーテルが多く用いられている(例えば、特許文献1及び2)。

【0003】

近年、磁気ディスクの記録密度の向上のために、HAMR(熱補助型磁気記録)という技術が開発されている。HAMRでは、書き込み直前にレーザー照射を行って記録スポットを加熱する。加熱温度は300以上に達するため、磁気ディスク上に存在する潤滑剤は高熱に曝される。その結果、特許文献1及び2に記載の化合物では蒸発を起こしてしまい、潤滑性を保つことができなくなることが問題となっている。

【0004】

高熱環境下での潤滑剤の蒸発を防ぐためには、潤滑剤の磁気ディスク表面への吸着性を高めることが重要である。例えば、特許文献3及び4では、分子中に水酸基を導入することで、磁気ディスクへの吸着箇所を増やす技術が提案されている。しかしながら、これら

10

20

30

40

50

の技術をもってしても未だ潤滑剤の磁気ディスクへの結合は不十分であり、磁気ディスクに対してさらに強固な結合を形成することができる潤滑剤が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2009-301709号公報

【特許文献2】国際公開第2009/066784号

【特許文献3】特開2006-070173号公報

【特許文献4】特開2010-086598号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、レーザー加熱による高温下でも蒸発することなく、磁気ディスク表面の潤滑性を維持することができる、優れた耐熱性を有するフルオロポリエーテル化合物、潤滑剤、磁気ディスクならびにその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者が鋭意検討した結果、特定の炭素数を有する脂肪族炭化水素鎖が、2つ以上のパーフルオロポリエーテルと、それぞれエーテル結合しているフルオロポリエーテル化合物を用いることにより、上記課題を達成できることを見出した。本発明はこのような知見に基づき完成されたものである。

20

【0008】

本発明は、下記項1～項7に示すフルオロポリエーテル化合物等に係る。

項1. 分子の中央部に存在する炭素数4～10の脂肪族炭化水素鎖が、2つ以上のパーフルオロポリエーテルと、それぞれエーテル結合しているフルオロポリエーテル化合物であって、

前記脂肪族炭化水素鎖は、1つ以上の水酸基を有し、

前記2つ以上のパーフルオロポリエーテルは、それぞれ炭化水素鎖側ではない末端に、
 $-OH$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $-O(CH_2)_mOH$ 、又は $-OCH_2(OH)CHCH_2-OC_6H_4-R^1$ （ここで、 m は2～8の整数である。 R^1 は水素、炭素数1～4のアルコキシ基、アミノ基、又はアミド残基である。）からなる群から選択される少なくとも1種の極性基を有している、フルオロポリエーテル化合物。

30

項2. 前記脂肪族炭化水素鎖の炭素数が8である、上記項1に記載のフルオロポリエーテル化合物。

項3. 前記フルオロポリエーテル化合物が、

$HOCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_zCF_2CF_2CH_2-OCH_2CH(OH)CH_2CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_2O-CH_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_zCF_2CF_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、

40

$HOCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CF_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_wCF_2CF_2CF_2CH_2-OCH_2CH(OH)CH_2CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_2O-CH_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_wCF_2CF_2CF_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、

$HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_zCF_2CF_2CH_2-OCH_2CH(OH)CH_2CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_2O-CH_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_zCF_2CF_2CH_2OH$ 、及び

$HOCH_2CF_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_wCF_2CF_2CF_2CH_2-OCH_2CH(OH)CH_2CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_2O-CH_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_wCF_2CF_2CF_2CH_2OH$

50

からなる群から選択される少なくとも1種である、上記項1又は2に記載のフルオロポリエーテル化合物。

項4. z が0~30の実数であり、 w が0~20の実数である、上記項3に記載のフルオロポリエーテル化合物。

項5. 上記項1~4のいずれかに記載のフルオロポリエーテル化合物を含有する潤滑剤。

項6. 支持体の上に、記録層、保護層及び潤滑層をこの順に有する磁気ディスクであって、

前記潤滑層が、上記項5に記載の潤滑剤を前記保護層の表面に塗布し、紫外線照射又は熱処理することにより形成された層である、磁気ディスク。

項7. 支持体の上に、記録層、保護層及び潤滑層をこの順に有する磁気ディスクの製造方法であって、

支持体上に記録層及び保護層をこの順に形成し、上記項5に記載の潤滑剤を前記保護層の表面に塗布し、紫外線照射又は熱処理することにより潤滑層を形成する、磁気ディスクの製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明のフルオロポリエーテル化合物は、分子の中央部に存在する炭素数4~10の脂肪族炭化水素鎖が有している水酸基、及びパーフルオロポリエーテルの炭化水素鎖側ではない末端に存在する極性基が磁気ディスク表面に結合することができる。また、炭素数4~10の脂肪族炭化水素鎖の炭素原子と酸素原子との間の結合が紫外線照射又は熱処理により切断されて磁気ディスク表面と強固な結合を形成するので、加熱による化合物の蒸発を抑制して磁気ディスク表面の潤滑性を維持することができる。

【0010】

よって、本発明のフルオロポリエーテル化合物を含有する潤滑剤は、レーザー加熱による高温下でも磁気ディスク表面の潤滑性を維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の磁気ディスクの構成を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明のフルオロポリエーテル化合物は、分子の中央部に存在する炭素数4~10の脂肪族炭化水素鎖が、2つ以上のパーフルオロポリエーテルと、それぞれエーテル結合しているフルオロポリエーテル化合物であって、

前記脂肪族炭化水素鎖は、1つ以上の水酸基を有し、

前記2つ以上のパーフルオロポリエーテルは、それぞれ炭化水素鎖側ではない末端に、 $-OH$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $-O(CH_2)_mOH$ 、または $-OCH_2(OH)CHCH_2-OC_6H_4-R^1$ （ここで、 m は2~8の整数である。 R^1 は水素、炭素数1~4のアルコキシ基、アミノ基、又はアミド残基である。）からなる群から選択される少なくとも1種の極性基を有している。

【0013】

分子の中央部に存在する脂肪族炭化水素鎖の炭素数は4~10であり、好ましくは4~8であり、8が特に好ましい。本発明においては、脂肪族炭化水素鎖の炭素数は4~10であることが重要な特徴である。脂肪族炭化水素鎖の炭素数が4以上の場合には、紫外線照射又は熱処理すると炭素数4~10の脂肪族炭化水素鎖の炭素原子と酸素原子との間で切断が起こり、炭化水素の末端の CH_2 及び/又は切断後に残ったパーフルオロポリエーテル側の酸素原子(O)が磁気ディスクと強固な結合を形成することができる。

【0014】

脂肪族炭化水素鎖には、直鎖状又は分岐鎖状のいずれも含まれる。直鎖状の炭化水素の

10

20

30

40

50

場合には、その鎖の両方の末端のそれぞれが酸素原子を介してパーフルオロポリエーテルと結合した形状となる。分岐鎖状の炭化水素の場合には、主鎖の両方の末端、及び1以上の分岐鎖の末端がパーフルオロポリエーテルとエーテル結合することが可能である。例えば、分岐鎖の数が1であれば、3つのパーフルオロポリエーテルとエーテル結合することができ、分岐鎖の数が2であれば、4つのパーフルオロポリエーテルとエーテル結合することができる。

【0015】

パーフルオロポリエーテルには、一般的な磁気ディスク用潤滑剤に使用されているパーフルオロポリエーテル骨格を制限なく使用することができる。パーフルオロポリエーテルは、例えば、 $-CH_2(CF_2)_pO(CF_2O)_x(CF_2CF_2O)_y(CF_2CF_2CF_2O)_z(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_w(CF_2)_pCH_2-$ (x及びyは、それぞれ0~30の実数である。zは0~30の実数である。wは0~20の実数である。pは1~3の整数である。)で表される部分である。ここで、x及びyは、好ましくはそれぞれ0~12の実数であり、より好ましくは2~8の実数である。x及びyがともに2~8の実数の場合、分子鎖がより平坦になり、潤滑剤の膜厚が薄くなるため好ましい。zは、好ましくは1~12の実数であり、より好ましくは2~8の実数である。zが2~8の実数の場合、分子鎖がより平坦になり、潤滑剤の膜厚が薄くなるため好ましい。wは好ましくは0~10の実数であり、より好ましくは1~5の実数である。wが1~5の実数の場合、分子鎖がより平坦になり、潤滑剤の膜厚が薄くなるため好ましい。pは1~3の整数である。

【0016】

パーフルオロポリエーテルの炭化水素鎖側ではない末端は、 $-OH$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $-O(CH_2)_mOH$ 、又は $-OCH_2(OH)CHCH_2-OC_6H_4-R^1$ (ここで、mは2~8の整数である。R¹は水素、炭素数1~4のアルコキシ基、アミノ基、又はアミド残基である。)からなる群から選択される少なくとも1種の極性基を有する。これらの極性基は、磁気ディスク表面と相互作用する官能基であり、紫外線照射又は熱処理の前は磁気ディスク表面に弱く結合しており、紫外線照射又は熱処理により磁気ディスク表面と強固な結合を形成することができる。

【0017】

本発明の化合物は、例えば、(a)一方の末端に水酸基を有し、かつ他方の末端に水酸基を有するアルコキシ基を有する直鎖フルオロポリエーテル、又は(b)両方の末端に水酸基を有する直鎖フルオロポリエーテルと、(A)2つのエポキシ基を有する脂肪族炭化水素とを反応させることにより得られる。具体的には以下の方法により合成することができる。

【0018】

[1]まず、前記フルオロポリエーテル(a)を合成する(第1工程)。

【0019】

(b)両方の末端に水酸基を有する直鎖フルオロポリエーテルと、(c)水酸基と反応して水酸基を有するアルコキシ基を形成する化合物を反応させる。反応温度は20~90、好ましくは60~80である。反応時間は、5~20時間、好ましくは10~15時間である。前記化合物(c)の使用量は、前記フルオロポリエーテル(b)に対して0.5~1.5当量であることが好ましい。その後、例えばカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、前記フルオロポリエーテル(a)を得る。前記反応は溶剤中で行うことができる。溶剤としてt-ブチルアルコール、ジメチルホルムアルデヒド、1,4-ジオキサン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド等を用いることができる。前記反応には反応促進剤を使用することができる。反応促進剤としてナトリウム、カリウムt-ブトキシド、水素化ナトリウム等の塩基性化合物を例示することができる。

【0020】

前記フルオロポリエーテル(b)は、 $HOCH_2-(CF_2)_pO(CF_2O)_x(C$

10

20

30

40

50

$F_2CF_2O)_y(CF_2CF_2CF_2O)_z(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_w(CF_2)_p - CH_2OH$ (x及びyは、それぞれ0～30の実数である。zは0～30の実数である。wは0～20の実数である。pは1～3の整数である。)である。前記フルオロポリエーテル(b)として、具体的には、 $HOCH_2CF_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_wCF_2CF_2CF_2CH_2OH$ で示される化合物、 $HOCH_2CF_2O(CF_2O)_x(CF_2CF_2O)_yCF_2CH_2OH$ で示される化合物、 $HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_zCF_2CF_2CH_2OH$ で示される化合物等を挙げることができる。これらのフルオロポリエーテルの数平均分子量は通常300～4000、好ましくは500～2000、より好ましくは600～1500である。ここで数平均分子量は日本電子製JNM-ECX400による ^{19}F -NMRによって測定された値である。NMRの測定において、試料を溶媒へは希釈せず、試料そのものを測定に使用した。ケミカルシフトの基準は、フルオロポリエーテルの骨格構造の一部である既知のピークをもって代用した。x及びyは、それぞれ0～30の実数であり、好ましくは0～12の実数である。x及びyがともに0～12の実数の場合、分子鎖がより平坦になり、潤滑剤の膜厚が薄くなるため好ましい。zは、0～30の実数であり、好ましくは1～12の実数である。zが1～12の実数の場合、分子鎖がより平坦になり、潤滑剤の膜厚が薄くなるため好ましい。wは0～20の実数であり、好ましくは0～10の実数である。wが0～10の実数の場合、分子鎖がより平坦になり、潤滑剤の膜厚が薄くなるため好ましい。pは1～3の整数である。

10

【0021】

20

前記フルオロポリエーテル(b)は、分子量分布を有する。前記フルオロポリエーテル(b)の重量平均分子量/数平均分子量で示される分子量分布(PD)は、1.0～1.5であり、好ましくは1.0～1.3であり、より好ましくは1.0～1.1である。なお、当該分子量分布は、東ソー製HPLC-8220GPCを用いて、ポリマーラボラトリー製のカラム(Plgel Mixed E)、溶離液はHCF系代替フロン、基準物質としては、無官能のパーフルオロポリエーテルを使用して得られる特性値である。

【0022】

前記化合物(c)としては、例えばエポキシ基を有する化合物、 $X(CH_2)_mOH$ で示されるハロアルキルアルコール、エポキシ基を有するフェノキシ化合物(c-1)等を挙げることができる。

30

【0023】

エポキシ基を有する化合物として、例えば、グリシドール、プロピレンオキシド、グリジルメチルエーテル、イソブチレンオキシド等を挙げることができる。

【0024】

$X(CH_2)_mOH$ で示されるハロアルキルアルコールにおいて、Xは塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子であり、mは2～8の実数である。ハロアルキルアルコールとして、例えば、2-クロロエタノール、3-クロロプロパノール、4-クロロブタノール、5-クロロペンタノール、6-クロロヘキサノール、7-クロロヘプタノール、8-クロロオクタノール、2-ブロモエタノール、3-ブロモプロパノール、4-ブロモブタノール、5-ブロモペンタノール、6-ブロモヘキサノール、7-ブロモヘプタノール、8-ブロモオクタノール、2-ヨードエタノール、3-ヨードプロパノール、4-ヨードブタノール、5-ヨードペンタノール、6-ヨードヘキサノール、7-ヨードヘプタノール、8-ヨードオクタノール等を挙げることができる。

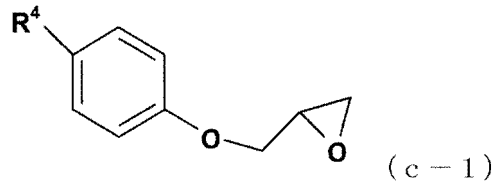
40

【0025】

エポキシ基を有するフェノキシ化合物(c-1)は下記の式：

【0026】

【化1】



【0027】

で例示される。R⁴として、水素、炭素数1~4のアルコキシ基、アミノ基、アミド残基等が挙げられる。

【0028】

炭素数1~4のアルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等を挙げることができる。アミノ基としては、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ等を挙げることができる。アミド残基としては、例えばアセトアミド(-NHCOCH₃)、プロピオン酸アミド(-NHCOC₂H₅)等を挙げることができる。

【0029】

化合物(c-1)として、具体的には、グリシジル4-メトキシフェニルエーテル、グリシジル4-エトキシフェニルエーテル、グリシジル4-プロポキシフェニルエーテル、グリシジル4-ブトキシフェニルエーテル、グリシジル4-アミノフェニルエーテル、グリシジル4-メチルアミノフェニルエーテル、グリシジル4-ジメチルアミノフェニルエーテル、グリシジル4-エチルアミノフェニルエーテル、グリシジル4-ジエチルアミノフェニルエーテル、グリシジル4-アセトアミドフェニルエーテル、グリシジル4-プロピオン酸アミドフェニルエーテル等を例示することができる。

【0030】

例えば、前記フルオロポリエーテル(b)としてHOCH₂CF₂O(CF₂O)_x(CF₂CF₂O)_yCF₂CH₂OHを用い、前記化合物(c)としてグリシドールを用いた場合、両者の反応により、前記フルオロポリエーテル(a)としてHOCH₂CH(OH)CH₂OCH₂CF₂O(CF₂O)_x(CF₂CF₂O)_yCF₂CH₂OH、HOCH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OCH₂CF₂O(CF₂O)_x(CF₂CF₂O)_y(CF₂O)_xCF₂CH₂OH等が生成する。

【0031】

前記フルオロポリエーテル(b)としてHOCH₂CF₂O(CF₂O)_x(CF₂CF₂O)_yCF₂CH₂OHを用い、前記化合物(c)として2-プロモエタノールを用いた場合、前記フルオロポリエーテル(a)としてHOCH₂CH₂OCH₂CF₂O(CF₂O)_x(CF₂CF₂O)_yCF₂CH₂OHが生成する。

【0032】

また、前記フルオロポリエーテル(b)としてHOCH₂CF₂O(CF₂O)_x(CF₂CF₂O)_yCF₂CH₂OHを用い、前記化合物(c)としてグリシジル4-メトキシフェニルエーテルを用いた場合、前記フルオロポリエーテル(a)としてCH₃O-C₆H₄O-CH₂CH(OH)CH₂OCH₂CF₂O(CF₂O)_x(CF₂CF₂O)_yCF₂CH₂OHが生成する。

【0033】

なお、前記フルオロポリエーテル(b)と、前記脂肪族炭化水素(A)とを反応させる場合には、上記第1工程を省略して、以下の第2工程を行う。

【0034】

[2] 次に、第1工程で得られた前記フルオロポリエーテル(a)、又は前記フルオロポリエーテル(b)と、前記脂肪族炭化水素(A)とを反応させて、本発明の化合物を合成する(第2工程)。

【0035】

上記第1工程で得られた前記フルオロポリエーテル(a)、又は前記フルオロポリエー

10

20

30

40

50

テル (b) と、前記脂肪族炭化水素 (A) とを塩基の存在下、反応させる。反応温度は 20 ~ 90、好ましくは 60 ~ 80 である。反応時間は、5 ~ 20 時間、好ましくは 10 ~ 15 時間である。前記フルオロポリエーテル (a) 又は (b) に対して、前記脂肪族炭化水素 (A) を 0.5 ~ 1.5 当量、塩基を 0.5 ~ 2.0 当量使用するのが好ましい。塩基としてナトリウム t - ブトキシド、カリウム t - ブトキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム等を用いることができる。前記反応は溶剤中で行うことができる。溶剤として t - ブタノール、トルエン、キシレン等を用いることができる。その後、例えば水洗、及び脱水する。これにより本発明の化合物が得られる。

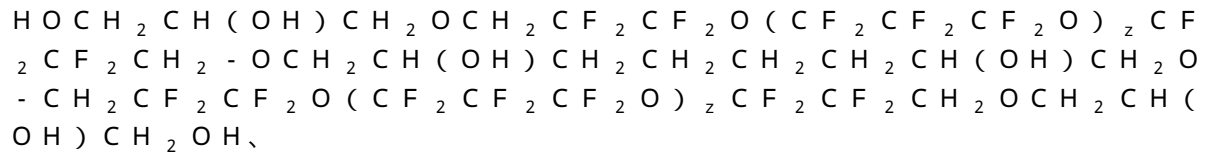
【 0 0 3 6 】

前記脂肪族炭化水素 (A) として、具体的には、1, 3 - ブタジエンジエポキシド、1, 4 - ペンタジエンジエポキシド、1, 5 - ヘキサジエンジエポキシド、1, 6 - ペプタジエンジエポキシド、1, 7 - オクタジエンジエポキシド、1, 8 - ノナンジエンジエポキシド、1, 9 - デカンジエポキシド、1, 10 - ウンデカンジエポキシド、1, 11 - ドデカンジエポキシド、1, 1, 1, 1 - テトラ (グリシジルオキシメチル) メタン等を挙げることができる。

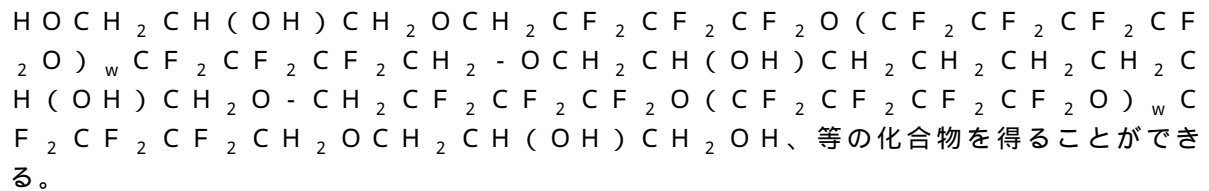
10

【 0 0 3 7 】

第 1 工程で得られた前記フルオロポリエーテル (a) と前記脂肪族炭化水素 (A) とを反応させることによって、具体的には、

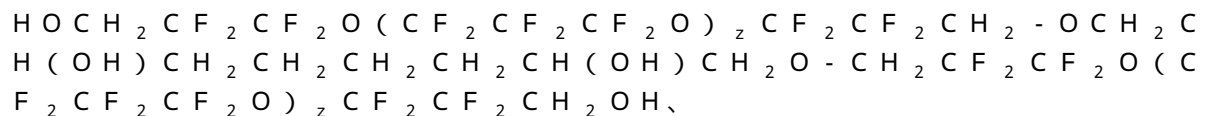


20

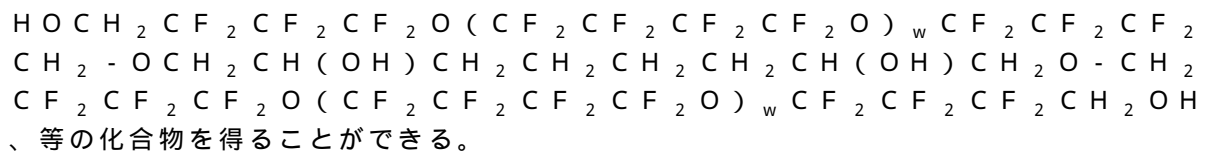


【 0 0 3 8 】

また、前記フルオロポリエーテル (b) と、前記脂肪族炭化水素 (A) とを反応させることによって、具体的には、



30



【 0 0 3 9 】

本発明のフルオロポリエーテル化合物は、分子の中央部に存在する炭素数 4 ~ 10 の脂肪族炭化水素鎖が有している水酸基、及びパーフルオロポリエーテルの炭化水素鎖側ではない末端に存在する極性基が磁気ディスク表面に結合することができる。また、炭素数 4 ~ 10 の脂肪族炭化水素鎖の炭素原子と酸素原子との間の結合が紫外線照射又は熱処理により切断されて磁気ディスク表面と強固な結合を形成するので、加熱による化合物の蒸発を抑制して磁気ディスク表面の潤滑性を維持することができる。よって、本発明のフルオロポリエーテル化合物を含有する潤滑剤は、レーザー加熱による高温下でも磁気ディスク表面の潤滑性を維持することができる。

40

【 0 0 4 0 】

本発明の化合物を磁気ディスク表面に塗布するには、化合物を溶剤に希釈して塗布する方法が好ましい。溶剤としては、例えば 3 M 製 PF - 5060、PF - 5080、HFE - 7100、HFE - 7200、DuPont 製 Vertrel - XF 等が挙げられる。

50

希釈後の潤滑剤の濃度は1wt%以下、好ましくは0.001~0.1wt%である。

【0041】

本発明の化合物は単独で 사용할 ことができ、それ以外にも、磁気ディスク用潤滑剤として通常使用されるフルオロポリエーテル系潤滑剤、例えば、Solvay Solexis製のFomblin ZdolやZtetraol、Zdol TX、AM、ダイキン工業製のDemnum、Dupont製のKrytox等と任意の比率で混合して使用することもできる。

【0042】

本発明の化合物は、磁気ディスク装置内の磁気ディスクとヘッドの低スペーシング化を実現し、さらに摺動耐久性を向上させるための潤滑剤としての用途が挙げられる。また、本発明の潤滑剤は、非常に優れた耐熱性を有するため、HAMR技術を搭載したハードディスクドライブ(HDD)内の磁気ディスク用潤滑剤として好適である。従って、磁気ディスク以外にも炭素保護膜を有する磁気ヘッド；光磁気記録装置、磁気テープ等；プラスチック等の有機材料の表面保護膜、さらにはSi₃N₄、SiC、SiO₂等の無機材料の表面保護膜としても応用できる。

10

【0043】

図1に本発明の磁気ディスク断面の模式図を示す。本発明の磁気ディスクは、支持体1上に記録層2、その上に保護層3、更にその上に本発明の化合物及び磁気ディスク用潤滑剤を含有する潤滑層4を最外層として有する構成である。支持体1としてはアルミニウム合金、ガラス等のセラミックス、ポリカーボネート等が挙げられる。記録層2は、2層以上有することも可能である。

20

【0044】

磁気ディスクの記録層である磁性層の構成材料としては、鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性体を形成可能な元素を中心として、これにクロム、白金、タンタル等を加えた合金、又はそれらの酸化物が挙げられる。これらはメッキ法、或いはスパッタ法等で形成される。保護層の材料はカーボン、SiC、SiO₂等が挙げられる。これらはスパッタ法、或いはCVD法で形成される。

【0045】

現在、流通している潤滑層の厚さは30以下であるため、粘性が20で100mpa・s程度以上の潤滑剤をそのまま塗布すると膜厚が大きくなりすぎる恐れがある。そこで塗布の際は溶剤に溶解したものをを用いる。本発明の化合物を潤滑剤として単独で使用する場合も、他の潤滑剤と混合して使用する場合も、溶剤に溶解した方が必要な膜厚に制御しやすい。但し、濃度は塗布方法及び条件、混合割合等により異なる。本発明の潤滑剤の膜厚は、5~15が好ましい。

30

【0046】

潤滑剤と磁気ディスクとの間に強固な結合を形成するために、潤滑剤を磁気ディスクの表面に塗布した後、紫外線照射又は熱処理を行うことが好ましい。紫外線照射を行う場合には、185nm又は254nmの波長を主波長とする紫外線を用いるのが好ましい。熱処理を行う場合の温度は、120~170程度が好ましい。紫外線照射又は熱処理を行うことにより、加熱による潤滑剤の蒸発をより一層抑制することが可能となる。

40

【0047】

本発明の磁気ディスクとして、支持体の上に、記録層、保護層及び潤滑層をこの順に有する磁気ディスクであって、前記潤滑層が、上記フルオロポリエーテルを含有する潤滑剤を前記保護層の表面に塗布し、紫外線照射又は熱処理することにより形成された層であるものが好ましい。

【0048】

このような磁気ディスクの製造方法として、支持体の上に、記録層、保護層及び潤滑層をこの順に有する磁気ディスクの製造方法であって、支持体上に記録層及び保護層をこの順に形成し、上記フルオロポリエーテルを含有する潤滑剤を前記保護層の表面に塗布し、紫外線照射又は熱処理することにより潤滑層を形成する方法が挙げられる。

50

【0049】

本発明の磁気ディスクは、ディスクを格納し、情報の記録、再生又は消去を行うための磁気ヘッド、磁気ディスクを回転するためのモーター等が装備されている磁気ディスクドライブとそのドライブを制御するための制御系とからなる磁気ディスク装置に応用できる。

【0050】

本発明の磁気ディスク、およびそれを応用した磁気ディスク装置の用途としては電子計算機、ワードプロセッサ等の外部メモリーが挙げられる。またナビゲーションシステム、ゲーム、携帯電話、PHS等の各種機器、及びビルの防犯、発電所等の管理又は制御システムの内部又は外部記録装置等にも適用可能である。

10

【実施例】

【0051】

以下、実施例等により本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例等に限定されるものではない、なお、 ^{19}F -NMRは溶媒：なし、フルオロポリエーテルの骨格構造の一部である既知のピークをケミカルシフトの基準として、 ^1H -NMRは溶媒：なし、基準物質： D_2O の条件で測定した。

【0052】

実施例1

$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ (化合物1)の合成

20

アルゴン雰囲気下、*t*-ブチルアルコール(41g)、 $\text{HO-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ で表されるフルオロポリエーテル(数平均分子量1980、分子量分布1.25)95g、カリウム *t*-ブトキシド(0.6g)、及びグリシドール(3.6g)の混合物を70℃で14時間攪拌した。その後、水洗、脱水し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、一方の末端に1つの水酸基を有し、もう一方の末端に2つの水酸基を有する、パーフルオロポリエーテル(平均分子量2110)を95g得た。この化合物(95g)をメタキシレンヘキサフルオリド(95g)に溶解させ、水酸化ナトリウム(3.0g)、及び1,7-オクタジエンジエポキサイド(3.2g)を加えて70℃で14時間攪拌した。その後、水洗、脱水した後、蒸留により精製し、化合物1を60g得た。

30

【0053】

化合物1は、無色透明液体であり、20℃での密度は、 $1.74\text{g}/\text{cm}^3$ であった。NMRを用いて行った化合物1の同定結果を示す。

【0054】

^{19}F -NMR(溶媒：なし、基準物質：生成物中の $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ を-129.7ppmとする。)

= -129.7ppm

[18F、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$]

40

= -83.7

[36F、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$]

= -124.2ppm

[8F、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$]

= -86.5ppm

[8F、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$]

$z = 9.3$

【0055】

50

^1H -NMR (溶媒:なし、基準物質: D_2O)

= 3.2 ~ 3.8 ppm

{ 30H, $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ }

= 1.1 ppm

{ 8H, $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ }

10

【0056】

実施例2

$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ (化合物2)の合成

実施例1において用いた $\text{HO-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ で表されるフルオロポリエーテルの代わりに、 $\text{HO-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ で表されるフルオロポリエーテルを用いた以外は実施例1と同様にして、化合物2を58g得た。

20

【0057】

化合物2は、無色透明液体であり、20での密度は、 $1.77\text{g}/\text{cm}^3$ であった。NMRを用いて行った化合物2の同定結果を示す。

【0058】

^{19}F -NMR (溶媒:なし、基準物質:生成物中の $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ を -125.8 ppm とする。)

= -83.7 ppm

{ 32F, $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O-}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ }、

30

= -120.5 ppm

{ 12F, $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ }、

= -125.8 ppm

{ 24F, $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O-}$ }、

= -127.6 ppm

{ 8F, $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ }

40

w = 3.0

【0059】

^1H -NMR (溶媒:なし、基準物質: D_2O)

= 3.2 ~ 3.8 ppm

{ 30H, $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ }

= 1.1 ppm

50

[8 H、HOCH₂CF₂CF₂O(CF₂CF₂CF₂O)_wCF₂CF₂CF₂CH₂-OCH₂CH(OH)CH₂CH₂CH₂CH₂CH(OH)CH₂O-CH₂CF₂CF₂CF₂O(CF₂CF₂CF₂CF₂O)_wCF₂CF₂CF₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OH]

【0060】

実施例 3

HOCH₂CF₂CF₂O(CF₂CF₂CF₂O)_zCF₂CF₂CH₂-OCH₂CH(OH)CH₂CH₂CH₂CH₂CH(OH)CH₂O-CH₂CF₂CF₂O(CF₂CF₂CF₂O)_zCF₂CF₂CH₂OH (化合物 3) の合成

アルゴン雰囲気下、HO-CH₂CF₂CF₂O(CF₂CF₂CF₂O)_zCF₂CF₂CH₂-OH で表されるフルオロポリエーテル (数平均分子量 1890、分子量分布 1.20) 80 g をメタキシレンヘキサフルオライド (80 g) に溶解させ、水酸化ナトリウム (2.4 g)、及び 1,7-オクタジエンジエポキシド (2.6 g) を加えて 70 で 14 時間攪拌した。その後、水洗、脱水した後、蒸留により精製し、化合物 3 を 55 g 得た。

【0061】

化合物 3 は、無色透明液体であり、20 での密度は、1.70 g/cm³ であった。NMR を用いて行った化合物 3 の同定結果を示す。

【0062】

¹⁹F-NMR (溶媒; なし、基準物質: 生成物中の OCF₂CF₂CF₂O を -129.7 ppm とする。)

= -129.7 ppm

[36 F、-OCF₂CF₂CF₂O-]、

= -83.7

[72 F、-OCF₂CF₂CF₂O-]、

= -124.2 ppm

[4 F、-OCF₂CF₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂CH₂CH₂CH₂CH(OH)CH₂-]、

= -126.4 ppm

[4 F、-OCF₂CF₂CH₂OH]、

= -86.5 ppm

[8 F、-OCF₂CF₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂CH₂CH₂CH₂CH(OH)CH₂-、-OCF₂CF₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OH]

z = 9.1

【0063】

¹H-NMR (溶媒: なし、基準物質: D₂O)

= 3.2 ~ 3.8 ppm

[18 H、HOCH₂CF₂CF₂O(CF₂CF₂CF₂O)_zCF₂CF₂CH₂-OCH₂CH(OH)CH₂CH₂CH₂CH₂CH(OH)CH₂O-CH₂CF₂CF₂O(CF₂CF₂CF₂O)_zCF₂CF₂CH₂OH]

= 1.1 ppm

[8 H、HOCH₂CF₂CF₂O(CF₂CF₂CF₂O)_zCF₂CF₂CH₂-OCH₂CH(OH)CH₂CH₂CH₂CH₂CH(OH)CH₂O-CH₂CF₂CF₂O(CF₂CF₂CF₂O)_zCF₂CF₂CH₂OH]

【0064】

実施例 4

HOCH₂CF₂CF₂CF₂O(CF₂CF₂CF₂CF₂O)_wCF₂CF₂CF₂CH₂-OCH₂CH(OH)CH₂CH₂CH₂CH₂CH(OH)CH₂O-CH₂CF₂CF₂O(CF₂CF₂CF₂CF₂O)_wCF₂CF₂CF₂CH₂OH (化合物 4) の合成

10

20

30

40

50

実施例 3 において用いた $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ で表されるフルオロポリエーテルの代わりに、 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ で表されるフルオロポリエーテルを用いた以外は実施例 3 と同様にして、化合物 4 を 4.5 g 得た。

【0065】

化合物 4 は、無色透明液体であり、20 での密度は、 1.72 g/cm^3 であった。NMR を用いて行った化合物 4 の同定結果を示す。

【0066】

$^1\text{F}-\text{NMR}$ (溶媒; なし、基準物質: 生成物中の $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ を -125.8 ppm とする。)

= -83.7 ppm

[32 F、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$]、

= -120.5 ppm

[4 F、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$]、

= -122.8 ppm

[4 F、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$]、

= -125.8 ppm

[24 F、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$]、

= -127.6 ppm

[8 F、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$]

w = 3.0

【0067】

$^1\text{H}-\text{NMR}$ (溶媒: なし、基準物質: D_2O)

= 3.2 ~ 3.8 ppm

[18 H、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$]

= 1.1 ppm

[8 H、 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_w\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$]

【0068】

比較のために、以下の化合物 5 ~ 7 を使用した。

【0069】

化合物 5 は、 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ であり、以下の製造方法に従って製造されたものである。

【0070】

アルゴン雰囲気下、t-ブチルアルコール (39 g)、 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CF}_2\text{CF}_2)_y\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ で表されるフルオロポリエーテル (数平均分子量 1350、分子量分布 1.25) 90 g、カリウム t-ブトキシド (0.7 g)、及びグリシドール (5 g) の混合物を 70 度で 14 時間攪拌した。その後、水洗及び脱水

10

20

30

40

50

し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、片方の末端に1つの水酸基を有し、かつ他方の末端に水酸基を2つ有する化合物を得た。この化合物(85g)をt-ブチルアルコール(57g)に溶解させ、カリウム t-ブトキシド(3.6g)、エピクロロヒドリン(3.7g)を70 で14時間攪拌した。その後、水洗、脱水した後、蒸留により精製し、化合物5を60g得た。

【0071】

化合物5は、無色透明液体であり、20 での密度は、 1.74 g/cm^3 であった。NMRを用いて行った化合物5の同定結果を示す。

【0072】

^{19}F -NMR(溶媒;なし、基準物質:生成物中の $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ を -125.8 ppm とする。) 10

= -52.1 ppm 、 -53.7 ppm 、 -55.4 ppm

{ 24F 、 $-\text{OCF}_2\text{O}-$ }、

= -89.1 ppm 、 -90.7 ppm

{ 48F 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ }、

= -77.9 ppm 、 -80.0 ppm

{ 8F 、 $-\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ }、

$x = 6.2$ 、 $y = 6.1$

【0073】

^1H -NMR(溶媒:なし、基準物質: D_2O) 20

= $3.2 \sim 3.8 \text{ ppm}$

{ 28H 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}_2\text{CH}_2$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-$ }

【0074】

化合物6は、 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ で表される化合物であり、一般的な磁気ディスク用潤滑剤であるSolvey Solaxis社のFomblin Ztetraol(商品名)である。化合物6は、以下の製造方法に従って製造されたものである。 30

【0075】

アルゴン雰囲気下、t-ブチルアルコール(39g)、 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ で表されるフルオロポリエーテル(数平均分子量2393、分子量分布1.32)91g、カリウム t-ブトキシド(0.7g)、及びグリシドール(10g)の混合物を70 で14時間攪拌した。その後、水洗及び脱水し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、両方の末端に2つの水酸基を有する、化合物6(平均分子量2432)を82g得た。

【0076】

化合物6は、無色透明液体であり、20 での密度は、 1.73 g/cm^3 であった。NMRを用いて行った化合物6の同定結果を示す。 40

【0077】

^{19}F -NMR(溶媒;なし、基準物質:生成物中の $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ を -125.8 ppm とする。) 50

= -52.1 ppm 、 -53.7 ppm 、 -55.4 ppm

{ 24F 、 $-\text{OCF}_2\text{O}-$ }、

= -89.1 ppm 、 -90.7 ppm

{ 48F 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ }、

= -77.9 ppm 、 -80.0 ppm

{ 4F 、 $-\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ }、

$x = 12.1$ 、 $y = 12.3$

【0078】

^1H -NMR (溶媒：なし、基準物質： D_2O)

= 3.2 ~ 3.8 ppm

[18H, $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$]

【0079】

化合物7は、前記特許文献2 (国際公開第2009/066784号)の段落[0004]に記載されている式(5)の化合物($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$)である。化合物7は、以下の製造方法に従って製造されたものであり、分子の両末端にそれぞれ水酸基を2個ずつ有している。

10

【0080】

アルゴン雰囲気下、*t*-ブチルアルコール(41g)、 $\text{HO-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ で表されるフルオロポリエーテル(数平均分子量1850、分子量分布1.25)95g、カリウム *t*-ブトキシド(0.8g)、及びグリシドール(11g)の混合物を70℃で14時間攪拌した。その後、水洗及び脱水し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、両方の末端に2つの水酸基を有する、化合物7(平均分子量1936)を90g得た。

【0081】

化合物7は、無色透明液体であり、20℃での密度は、 1.75 g/cm^3 であった。NMRを用いて行った化合物7の同定結果を示す。

20

【0082】

^{19}F -NMR (溶媒：なし、基準物質：生成物中の $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ を-129.7 ppmとする。)

= -129.7 ppm

[26F, $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$],

= -83.7

[52F, $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$],

= -124.2 ppm

[4F, $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$],

= -86.5 ppm

30

[4F, $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$]

$n = 13.0$

【0083】

^1H -NMR (溶媒：なし、基準物質： D_2O)

= 3.2 ~ 3.8 ppm

[18H, $\text{HO-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$]

【0084】

試験例1 ポンド率の測定

40

各化合物を、それぞれDuPont製Vertrel-XFに溶解し、潤滑剤とした。直径2.5インチの磁気ディスクをこの溶液に1分間浸漬し、速度2mm/sで引き上げた。その後、潤滑剤を塗布したディスクを、波長185nm及び254nmの紫外光を発生する低圧水銀ランプを取り付けた紫外線照射装置の内部に10~20秒間挿入した。この際、オゾンの形成を防ぐため、紫外線照射装置の内部は予め窒素で置換した。この後、Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)でディスク上の化合物の平均膜厚を測定した。この膜厚をfとする。次に、このディスクをVertrel-XFとメタノールとを容積比70:30で混合した混合溶媒中に5分間浸漬し、速度2mm/sで引き上げた後、室温下で静置して溶媒を揮発させた。この後、ディスク上に残った化合物の平均膜厚をFT-IRで測定した。この

50

膜厚を b とする。ディスクとの吸着性の強弱を示す指標として、一般に用いられているボンド率を採用した。ボンド率は、下記式で表される。

$$\text{ボンド率}(\%) = 100 \times b / f$$

【0085】

【表1】

	化合物1	化合物2	化合物3	化合物4	化合物5	化合物6	化合物7
ボンド率(%)	48	50	46	48	36	35	29

【0086】

表1から、本発明の化合物1～4は、比較例である化合物5～7に比べてボンド率が高いことがわかる。

10

【0087】

試験例2 紫外線照射装置及び熱分析装置(TG/TDA)を用いた分解性の評価

各化合物0.3gをシャーレに入れ、紫外線照射装置(波長185nm及び254nm)を用い、窒素雰囲気下で6時間照射した。紫外線照射前の各化合物と、紫外線照射後の各化合物について、熱分析装置(TG/TDA)を用いて窒素雰囲気下、昇温速度2 / 分で加熱し、化合物が10%減少したときの温度を計測した。また、UV照射前後での試料が10%減少したときの重量減少温度を比較することで、分解性を評価した。

【0088】

【表2】

20

	化合物1	化合物2	化合物3	化合物4	化合物5	化合物6	化合物7
UV照射前(°C)	297	305	279	294	294	234	280
UV照射後(°C)	253	260	256	252	292	236	275

【0089】

表2より、比較例である化合物5～7は、紫外線照射の前後での重量減少温度が変化しないのに対し、本発明の化合物1～4は、紫外線照射後に潤滑剤が照射前より低い温度で分解して飛散することがわかる。これは、本発明の化合物1～4に紫外線を照射すると、分子の中央部に存在する炭素数4～10の脂肪族炭化水素鎖の炭素原子と酸素分子との間の結合が切断され、低分子量化された化合物が生成するために、紫外線照射前よりも低い温度で蒸発することを示している。一方、化合物5～7は、分子の中央部に炭素数4～10の脂肪族炭化水素鎖が存在しないため、紫外線を照射しても上記のようなエーテル結合の切断は起こらず、よって紫外線照射の前後で化合物の重量減少温度が変わらないと考えられる。

30

【0090】

これらの結果から、分子の中央部に炭素数4～10の脂肪族炭化水素鎖を有する本発明の化合物は、紫外線照射により該脂肪族炭化水素鎖の炭素原子と酸素原子との間の結合が切断され、そのエーテル結合が切れた部分が磁気ディスクの表面と結合することで、ボンド率が高くなると考えられる。

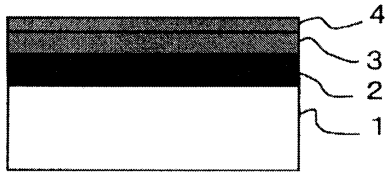
【符号の説明】

40

【0091】

- 1 支持体
- 2 記録層
- 3 保護層
- 4 潤滑層

【 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
G 1 1 B	5/82	(2006.01)	G 1 1 B	5/82
G 1 1 B	5/84	(2006.01)	G 1 1 B	5/84
C 1 0 N	30/06	(2006.01)	C 1 0 N	30:06
C 1 0 N	30/08	(2006.01)	C 1 0 N	30:08
C 1 0 N	40/18	(2006.01)	C 1 0 N	40:18

B

審査官 山本 昌広

- (56)参考文献 特開2007-284659(JP,A)
 特開2012-7008(JP,A)
 米国特許出願公開第2007/0224452(US,A1)
 国際公開第2009/066784(WO,A1)
 特開2006-70173(JP,A)
 特開2009-211765(JP,A)
 特表2014-509677(JP,A)
 国際公開第2015/022871(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 4 3 / 0 0 - 4 3 / 3 2
 C 0 8 G 6 5 / 0 0 - 6 5 / 4 8
 C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0
 C 1 0 N 1 0 / 0 0 - 8 0 / 0 0
 G 1 1 B 5 / 0 0 - 5 / 8 6
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)