

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年2月1日 (01.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/013412 A1

- (51) 国際特許分類:  

C08L 71/02 (2006.01)	C10M 111/04 (2006.01)	
C08G 65/323 (2006.01)	C10N 30/00 (2006.01)	
C10M 105/54 (2006.01)	C10N 40/18 (2006.01)	
C10M 107/38 (2006.01)	C10N 50/02 (2006.01)	
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町3番地 鳥本鋼業ビル 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/314598
- (22) 国際出願日: 2006年7月24日 (24.07.2006)
- (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2005-217111 2005年7月27日 (27.07.2005) JP
- (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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白川 大祐 (SHIRAKAWA, Daisuke) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 大春 一也 (OHARU, Kazuya) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ETHER COMPOSITION AND SOLUTION COMPOSITION

(54) 発明の名称: エーテル組成物および溶液組成物

(57) Abstract: Disclosed is an ether composition containing no -OCF<sub>2</sub>O- structure which has low viscosity while being excellent in chemical stability over a wide temperature range. Specifically disclosed is an ether composition containing a polyether compound (A) containing two or more -(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)- units and no -OCF<sub>2</sub>O- structure and having an average molecular weight of more than 2,000 and not more than 20,000, and an ether compound (B) containing one or more -(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)- units and having an average molecular weight of not more than 2,000.

(57) 要約: -OCF<sub>2</sub>O-構造を含まない、粘度が低く、広い温度範囲において化学的安定性に優れたエーテル組成物を提供する。2以上の-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-単位を含み、-OCF<sub>2</sub>O-構造を含まず、平均分子量が2000超~20000であるポリエーテル化合物(A)と、1以上の-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-単位を含み、平均分子量が2000以下であるエーテル化合物(B)とを含むエーテル組成物。

WO 2007/013412 A1

## 明 細 書

エーテル組成物および溶液組成物

技術分野

[0001] 本発明は、潤滑剤等として有用なエーテル組成物に関する。

背景技術

[0002] 末端に複数の官能基を有するペルフルオロ化されたポリエーテル化合物は、潤滑剤、表面改質剤、または界面活性剤等として広く使用される。本発明者は、ペルフルオロ化されたポリエーテル化合物のうち、 $-\text{OCF}_2\text{O}-$ 構造を含まない化合物の効率的な製造方法を提供している(特許文献1参照)。また該化合物が自己修復性に優れ、化学的に安定であることも見いだしている。自己修復性とは、化合物を基材表面に塗布して形成する被膜が、何等かの理由によりその一部が欠損したときに、欠損部周辺の化合物が欠損部を覆い該欠損部を修復する性質をいう。

[0003] しかし、 $-\text{OCF}_2\text{O}-$ 構造を含まない該化合物を基材に塗布したときに、同等の分子量を有し、 $-\text{OCF}_2\text{O}-$ 構造を含むペルフルオロポリエーテルと比べて、粘度が高いことに気づいた。特に $-\text{OCF}_2\text{O}-$ 構造を含まず、末端に3個以上の水酸基を有するポリエーテルにおいては、化合物の粘度が数倍になることに気づいた。また、 $-\text{OCF}_2\text{O}-$ 構造を含まないポリエーテル化合物は、低温で使用すると自己修復性が低下する問題が認められた。

[0004] 特許文献1:国際公開第04/35656号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記の問題を解決する目的でなされたものであり、粘度が低く、広い温度範囲において化学的安定性に優れたエーテル組成物の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は以下の要旨を有する。

<1>2以上の $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)-$ 単位を含み、 $-\text{OCF}_2\text{O}-$ 構造を含まず、平均分子量が2000超~20000であるポリエーテル化合物(A)と、1以上の $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$

)-単位を含み、平均分子量が2000以下であるエーテル化合物(B)とを含むエーテル組成物。

<2>ポリエーテル化合物(A)が、平均分子量が2000超~20000である下式(A-1)で表される化合物の1種または2種以上、および/または、平均分子量が2000超~20000である下式(A-2)で表される化合物の1種または2種以上、からなる<1>に記載のエーテル組成物。



ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

Y<sup>3</sup>: ペルフルオロアルカントリイル基。

Y<sup>4</sup>: ペルフルオロアルカンテトライル基。

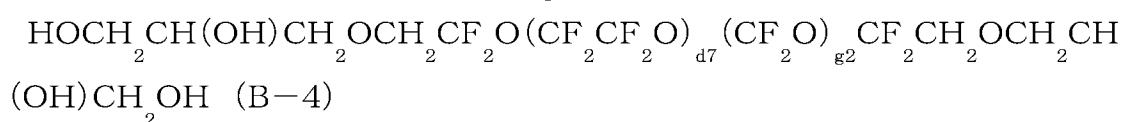
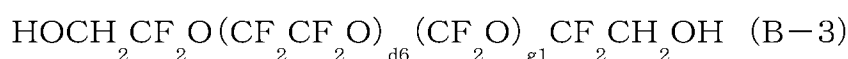
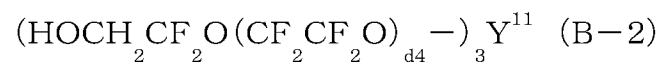
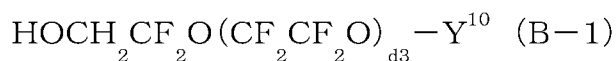
d1: 1以上の正数。

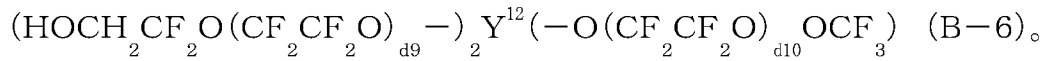
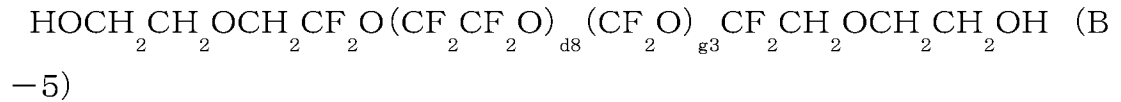
d2: 1以上の正数。

<3>ポリエーテル化合物(A)が、平均分子量が2000超~10000であり、かつ、分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が1.05~1.65である<1>または<2>に記載のエーテル組成物。

<4>ポリエーテル化合物(A)の20°Cにおける絶対粘度が1500mPa・s以上であり、かつ、エーテル組成物の20°Cにおける絶対粘度がポリエーテル化合物(A)の20°Cにおける絶対粘度よりも200mPa・s以上低い、<1>、<2>、または<3>に記載のエーテル組成物。

<5>エーテル化合物(B)が、下式(B-1)~(B-6)で表される化合物から選ばれるいずれか1種または2種以上である<1>~<4>のいずれかに記載のエーテル組成物。





ただし、式(B-1)において、Y<sup>10</sup>は炭素数が1~6であるペルフルオロアルキル基であり、d3は1以上の正数であり、かつ式(B-1)で表わされる化合物の平均分子量は1000~2000である。

式(B-2)において、Y<sup>11</sup>はペルフルオロアルカントリイル基であり、d4は1以上の正数であり、かつ式(B-2)で表わされる化合物の平均分子量は500~2000である。

式(B-3)において、d6は1以上の正数、g1は0以上の正数であり、かつ式(B-3)で表わされる化合物の平均分子量は500~2000である。

式(B-4)において、d7は1以上の正数、g2は0以上の正数であり、かつ式(B-4)で表わされる化合物の平均分子量は500~2000である。

式(B-5)において、d8は1以上の正数、g3は0以上の正数であり、かつ式(B-5)で表わされる化合物の平均分子量は500~2000である。

式(B-6)において、d9およびd10はそれぞれ1以上の正数であり、Y<sup>12</sup>はペルフルオロアルカントリイル基を示し、かつ式(B-6)で表わされる化合物の平均分子量は500~2000である。

<6> エーテル化合物(B)の20°Cにおける絶対粘度が1000mPa・s未満である<1>~<5>のいずれかに記載のエーテル組成物。

<7> ポリエーテル化合物(A)に対するエーテル化合物(B)の量が、1~49質量%である<1>~<6>のいずれかに記載のエーテル組成物。

<8> 20°Cにおける絶対粘度が2000mPa・s以下である<1>~<7>のいずれかに記載のエーテル組成物。

<9> 平均分子量が1000~20000であり、かつ、分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が1.02~1.7である<1>~<8>のいずれかに記載のエーテル組成物。

<10> 2以上の-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-単位を含み、-OCF<sub>2</sub>O-構造を含まず、平均分子量が2000超~20000であるポリエーテル化合物(A)と、1以上の-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-単位を含み、平均分子量が2000以下であるエーテル化合物(B)とを混合する

、<1>～<9>のいずれかに記載のエーテル組成物の製造方法。

<11> <1>～<9>のいずれかに記載のエーテル組成物を必須成分とする潤滑剤。

<12> <1>～<9>のいずれかに記載のエーテル組成物と溶剤とを含む溶液組成物。

<13> 溶液組成物中のエーテル組成物に含まれるポリエーテル化合物(A)およびエーテル化合物(B)の総濃度が、0.005～50質量%である<12>に記載の溶液組成物。

### 発明の効果

- [0007] 本発明によれば、粘度が低く、広い温度範囲において化学的安定性に優れたエーテル組成物が提供される。本発明のエーテル組成物は、低い蒸気圧および粘性を有し、使用時の劣化の問題が少ない性質を有する。また本発明のエーテル組成物は、広い温度範囲において自己修復性に優れる化合物である。本発明のエーテル組成物は、潤滑剤等として有用である。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0008] 本発明におけるポリエーテル化合物(A)は、2以上の $-(OCF_2CF_2)-$ 単位を含み、 $-OCF_2O-$ 構造を含まず、平均分子量が2000超～20000である化合物である。本明細書における平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定した値である。化合物(A)における該平均分子量は2000超～10000が好ましく、2000超～8000が特に好ましい。また、ポリエーテル化合物(A)の分子量分布( $M_w/M_n$ )は1.05～1.65が好ましい。ポリエーテル化合物(A)の20℃における絶対粘度は1500mPa・s(ミリパスカル秒)以上が好ましく、1500～ $1.5 \times 10^4$ mPa・sが特に好ましく、1800～3000mPa・sがとりわけ好ましい。
- [0009] 本発明における平均分子量は、特に記載しない限り数平均分子量( $M_n$ )を表わす。また、 $-OCF_2O-$ 構造が存在しない化合物とは、通常の実験手法( $^{19}F-NMR$ 等)では該構造の存在が検出できない化合物を意味する。
- [0010] 該ポリエーテル化合物(A)は1種であっても2種以上であってもよい。ポリエーテル化合物(A)が2種以上の化合物からなる場合、 $-(OCF_2CF_2)-$ 単位の数異なる

2種以上からなるのが好ましい。

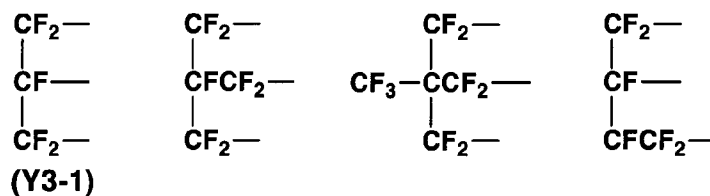
[0011] ポリエーテル化合物(A)としては、末端に2個以上の水酸基を有する該ポリエーテル化合物からなるポリエーテルポリオールが好ましい。特に、末端に3個の水酸基を有するポリエーテルトリオール、または、末端に4個の水酸基を有するポリエーテルテトラオールが好ましい。これらの化合物は、潤滑剤等として使用する場合の沸点が適切であり、かつ潤滑剤とした場合には水酸基数が少ない化合物に比べて自己修復性に優れる利点がある。

[0012] ポリエーテルトリオールとしては、下式(A-1)で表され、かつ、平均分子量が2000超～20000である化合物が好ましい。



式(A-1)中のY<sup>3</sup>はペルフルオロアルカントリイル基を示し、炭素数3～6の該基が好ましい。Y<sup>3</sup>は、水酸基を3個有するトリオールから3つの水酸基を除いた残基をペルフルオロ化した構造の3価の基であるのが好ましい。Y<sup>3</sup>としては、グリセリンから3つの水酸基を除いた残基がペルフルオロ化された基(下式(Y3-1)で表される基)であるのが好ましい。Y<sup>3</sup>の具体例としては、下記の4つの基が挙げられる。

[0013] [化1]



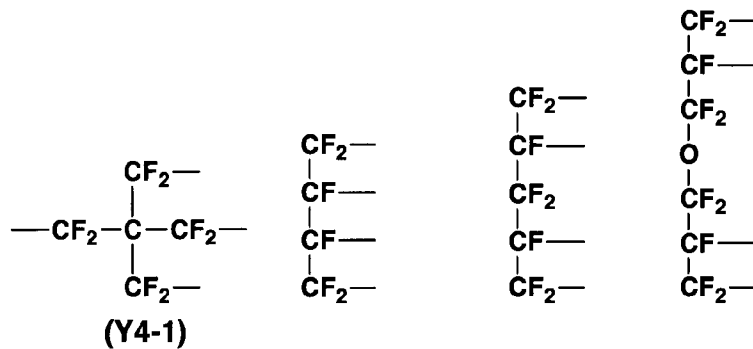
[0014] 式(A-1)中のd1は1以上の正数を示し、式(A-1)の平均分子量が2×10<sup>3</sup>超～2×10<sup>4</sup>となる数である。式(A-1)で表される化合物は、分子中にHOCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>d1</sub>で表される基が3つ存在する化合物であるが、3つの基中のd1の数は同一であっても異なってもよい。式(A-1)中のd1数は、-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)-単位の平均値で表されることもあり、通常の場合d1の平均値は1～50の正数が好ましく、1～10の正数が特に好ましい。

[0015] ポリエーテルテトラオールとしては、下式(A-2)で表され、かつ、平均分子量が2000超～20000である化合物が好ましい。



式(A-2)中のY<sup>4</sup>はペルフルオロアルカンテトライル基を示し、炭素数4~10の該基が好ましい。Y<sup>4</sup>は、水酸基を4個有するテトラオールから4つの水酸基を除いた残基、をペルフルオロ化した構造の4価の基が好ましい。Y<sup>4</sup>としては、ペンタエリスリトールから4つの水酸基を除いた残基がペルフルオロ化された基(下式(Y4-1)で表される基)であるのが好ましい。Y<sup>4</sup>の具体例としては、下記の4つの基が挙げられる。

[0016] [化2]



[0017] 式(A-2)中のd2は、1以上の正数を示し、式(A-2)の平均分子量が2×10<sup>3</sup>超~2×10<sup>4</sup>となる数である。式(A-2)で表される化合物は、分子中にHOCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>d2</sub>で表される基が4つ存在する化合物であるが、4つの基中のd2の数は同一であっても異なってもよい。式(A-2)におけるd2の数は、化合物(A-1)に含まれる-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>d2</sub>-単位の平均値で表されることもあり、通常は1~50の正数が好ましく、1~10の正数が特に好ましい。

[0018] 本発明におけるポリエーテル化合物(A)中には-OCF<sub>2</sub>O-構造が存在しない。本発明者らは-OCF<sub>2</sub>O-構造を有しない含フッ素ポリエーテルにおいては、飛躍的に化学的安定性が向上することを見いだしていた。しかし-OCF<sub>2</sub>O-構造は化合物の粘度を低くする機能を発揮しており、-OCF<sub>2</sub>O-構造を含まない本発明のポリエーテル化合物(A)は、同様の構造と分子量を有し-OCF<sub>2</sub>O-構造を含むペルフルオロポリエーテルに比べて高粘度になることに気づいた。

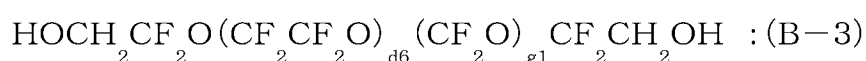
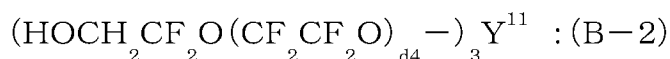
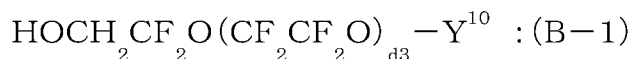
[0019] そこで、主成分であるポリエーテル化合物(A)を低粘度化する方法として、ポリエーテル化合物(A)を低分子量化する、分子中の官能基数を減少させる等の方法を検討した。しかしポリエーテル化合物(A)を低分子量化して単独で使用方法は、目

的とする機能を発揮しないおそれがあり、使用中に揮散するおそれがある。さらに、揮散した低分子量の化合物が汚染を引き起こすおそれもある。またポリエーテル化合物(A)の官能基数を減少させる方法は、化合物の基材に対する吸着性を低下させるおそれがある。また、自己修復性が低下するおそれもある。よってこれらの方法は有効とはいえないと考えた。

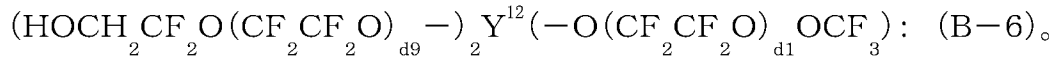
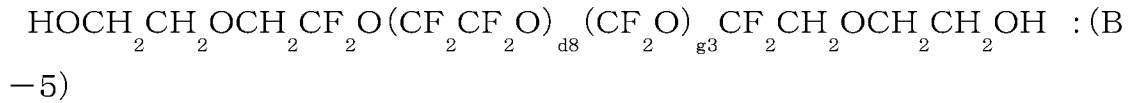
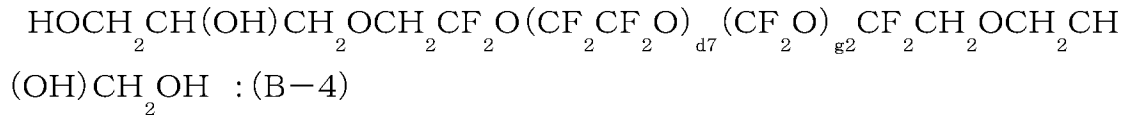
[0020] そこで、本発明者は、ポリエーテル化合物(A)と特定のエーテル化合物(B)とを組み合わせることにより、ポリエーテル化合物(A)を単独で用いる際に生じる問題を解決することをみいだした。エーテル化合物(B)とは、1個以上の $-(OCF_2CF_2)-$ 単位を含み、平均分子量( $M_n$ )が2000以下である化合物である。平均分子量は500~2000が好ましく、1000~2000が特に好ましい。分子量分布( $M_w/M_n$ )は1.02~1.7が好ましい。エーテル化合物(B)の20°Cにおける絶対粘度は1000mPa・s以下が好ましく、500mPa・s以下が特に好ましく、50~500mPa・sがとりわけ好ましい。該粘度範囲にある場合には、組成物を高温で使用した場合に、高い潤滑性能を維持できる。

[0021] 本発明におけるエーテル化合物(B)は、 $-OCF_2O-$ 構造を含んでいても、含まなくてもよい。化学的安定性の点からは、 $-OCF_2O-$ 構造を含まない化合物が好ましい。エーテル化合物(B)中の $-(OCF_2CF_2)-$ 単位数は1個以上であり、2個以上であるのが好ましい。

[0022] エーテル化合物(B)は末端に水酸基を有しない含フッ素エーテル、末端に水酸基を1個有する含フッ素エーテルモノオール、および末端に水酸基を2個以上有する含フッ素エーテルポリオールから選ばれる化合物の1種または2種以上が好ましい。エーテル化合物(B)中の水酸基数は0~4個が好ましく、自己修復性や吸着性の観点からは2~3個(すなわち、含フッ素エーテルジオールまたは含フッ素エーテルトリオール)が好ましい。エーテル化合物(B)の具体例としては以下の化合物が挙げられる。







[0023] ただし、式(B-1)において、Y<sup>10</sup>は炭素数が1~6であるペルフルオロアルキル基であり、d3は1以上の正数であり、かつ式(B-1)で表わされる化合物の平均分子量は1000~2000である。

[0024] 式(B-2)において、Y<sup>11</sup>はペルフルオロアルカントリイル基であり、d4は1以上の正数であり、かつ式(B-2)で表される化合物の平均分子量は500~2000であり、500~1000が好ましい。

式(B-3)において、d6は1以上の正数、g1は0以上の正数であり、かつ式(B-3)で表される化合物の平均分子量は500~2000である。

式(B-4)において、d7は1以上の正数、g2は0以上の正数であり、かつ式(B-4)で表される化合物の平均分子量は500~2000である。

式(B-5)において、d8は1以上の正数、g3は0以上の正数であり、かつ式(B-5)で表される化合物の平均分子量は500~2000である。

式(B-6)において、d9およびd10はそれぞれ1以上の正数であり、Y<sup>12</sup>はペルフルオロアルカントリイル基を示し、かつ式(B-6)で表される化合物の平均分子量は500~2000である。

上記式において、g1、g2、およびg3は、それぞれ0(すなわち、(CF<sub>2</sub>O)単位は存在しない。)であるのが好ましい。

エーテル化合物(B)としては、Fomblin Zシリーズ(Solvey社商品名)に代表される市販のペルフルオロポリエーテルを用いることもできる。

[0025] 本発明の組成物は、ポリエーテル化合物(A)とエーテル化合物(B)とを含む。ポリエーテル化合物(A)に対するエーテル化合物(B)の量は、49~1質量%が好ましく、潤滑油の性能の観点から、25~5質量%がとりわけ好ましい。組成物とした場合の平均分子量は1000~20000が好ましく、特に1000~3000が好ましく、とりわけ10

00～2000が好ましい。分子量分布(Mw/Mn)は1.02～1.7が好ましく、特に1.05～1.65が好ましい。分子量分布(Mw/Mn)があまりに広すぎる組成物は、低分子量および高分子量成分に起因する欠点が現れるおそれがある。そのため、平均分子量の分布範囲に含まれない分子量を有する化合物の混入はできるだけ防ぐのが好ましい。

- [0026] 本発明におけるポリエーテル化合物(A)は、該ポリエーテル化合物(A)に対応する炭素骨格を有する多価アルコールにエチレンオキシドを付加することによって生成する多価ポリエチレングリコールを、国際公開第04/35656号パンフレット等に記載される方法と同様にして末端水酸基をエステル化し、液相フッ素化し、エステル分解反応を行うことにより得られる。
- [0027] エーテル化合物(B)もポリエーテル化合物(A)と同様の方法で得られるほか、市販品を用いることもできる。市販品としてはFomblin Zシリーズ(Solvey社製)、Demnum(ダイキン社製)等が挙げられる。そのほか、メタノールやエタノールなどのアルコールにエチレンオキシドを付加することによって生成する多価ポリエチレングリコールを、国際公開第02/4397号パンフレット等に記載される方法と同様にして末端水酸基をエステル化し、液相フッ素化し、エステル分解反応を行うことにより得られる。
- [0028] 本発明におけるポリエーテル化合物(A)を前記の液相フッ素化する方法で得た場合には、生成物をカラムクロマトグラフィにより精製するのが好ましい。カラムクロマトグラフィの固定相および移動相には、汎用のものを用いる。ポリエーテル化合物(A)は含フッ素化合物であり、一般にはフッ素系溶媒を移動相に用いるが、非フッ素系溶媒を用いても実施できる。
- [0029] カラムクロマトグラフィによりポリエーテル化合物(A)の精製を行った場合においては、本発明のエーテル組成物を精製物として直接に得てもよい。またポリエーテル化合物(A)の該精製における目的外の画分に含まれる生成物をエーテル化合物(B)として用いてもよい。
- [0030] 本発明のエーテル組成物の絶対粘度は、ポリエーテル化合物(A)の20℃における絶対粘度よりも200mPa・s以上低いのが好ましい。エーテル組成物の絶対粘度は、20℃で2000mPa・s以下であるのが好ましく、1300～2000mPa・sであるのが特

に好ましい。

- [0031] また、エーテル組成物の平均分子量は1000～20000であるのが好ましく、1000～10000であるのが特に好ましい。エーテル組成物の分子量分布( $M_w/M_n$ )は1.02～1.7であるのが好ましい。本発明のエーテル組成物は $-40^{\circ}\text{C}$ ～ $80^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で使用されるのが好ましい。本発明の組成物を $80^{\circ}\text{C}$ 程度で使用した場合、組成物の絶対粘度は10～500(mPa·s)程度を保ちうる。
- [0032] 本発明のエーテル組成物の製造方法は、特に限定されず、ポリエーテル化合物(A)と、エーテル化合物(B)とを混合する方法が挙げられる。
- [0033] 本発明のエーテル組成物は、潤滑剤、表面改質剤、または界面活性剤として有用である。特に基質の表面を被覆する用途においては、粘度が低く化学的に安定であり、ブリードアウト等の問題も防ぐ点で有利な組成物である。
- [0034] 潤滑剤としては、磁気ディスク用のダイヤモンド状炭素保護膜(DLC膜)上に塗布する用途が挙げられる。表面改質剤としては、ポリマーの表面に塗布してポリマーの屈折率を制御する、またはポリマーの耐薬品性を改善する等の用途が挙げられる。
- [0035] エーテル組成物を潤滑剤または表面改質剤として使用する場合には、溶液組成物として用いるのが好ましい。溶液組成物とする場合の溶剤としては、市販の溶剤を利用することができる。とりわけフッ素系溶剤が好ましく、パーフルオロトリプロピルアミン、パーフルオロトリブチルアミン等のパーフルオロアルキルアミン類、バートレル(デュポン社製)などのパーフルオロアルカン類などを挙げることができる。このうちR-113に代表されるCFC系溶剤はオゾン層破壊の可能性が高い塩化フッ化炭化水素として規制対象になっている。また、PFCやHFCも削減対象となっているため、その使用が制限される方向にある。したがって溶剤としては、将来にわたって使用が可能であり、溶解性が高く、環境負荷の小さい含フッ素エーテルを使用するのが好ましい。特に沸点および溶解性の点で $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (旭硝子社商品名:AE-3000)を使用するのが好ましい。該溶剤は、コーティング(たとえばディップコート工程におけるコーティング)に適した沸点を有する。
- [0036] 溶液組成物中のエーテル組成物の濃度は、用途に応じて適宜調節できるが、0.005～50質量%が好ましく、0.01～20質量%がより好ましい。

- [0037] 本発明の溶液組成物中には、ポリエーテル化合物(A)と溶剤以外の成分(以下、他の成分という)が含まれていてもよい。ポリエーテル化合物(A)を潤滑剤として用いる場合の他の成分としては、ラジカルスカベンジャー(たとえば、Dow Chemicals社製、商品名:X-1p)等が挙げられる。ポリエーテル化合物(A)をコーティング材料として用いる場合には、シラン系、エポキシ系、チタン系、アルミニウム系などのカップリング剤が挙げられる。
- [0038] ポリエーテル化合物(A)を潤滑剤または表面改質剤として使用する場合には、ポリエーテル化合物(A)またはポリエーテル化合物(A)を含む溶液組成物を基材表面に塗布し、乾燥することによってポリエーテル化合物(A)の薄膜を形成させて、目的とする機能を発現させるのが好ましい。
- [0039] 塗布方法としては、ロールコート法、キャスト法、ディップコート法、スピコート法、水上キャスト法、ダイコート法、ラングミュア・プロジェクト法、真空蒸着法などが挙げられ、スピコート法、ディップコート法、または真空蒸着法が好ましい。
- [0040] 本発明のエーテル組成物を用いて形成した薄膜は、透明であり、屈折率が低く、また耐熱性もしくは耐薬品性に優れる。また該薄膜は、高い潤滑性を保持し、かつ自己修復性を有する。該薄膜の膜厚は、通常0.001~50  $\mu\text{m}$ が好ましい。基材の形状および材質は特に限定されない。本発明のポリエーテル化合物(A)を含む溶液組成物を塗布した基材の用途としては、ハードディスク基板、光ファイバ、鏡、太陽電池、光ディスク、タッチパネル、感光および定着ドラム、フィルムコンデンサ、ガラス窓用反射防止フィルムなどの各種フィルムなどが挙げられる。
- [0041] 上記以外のエーテル組成物の用途としては、電線被覆材、撥インク剤(たとえば塗装用、インクジェットなどの印刷機器用)、半導体素子用接着剤(たとえばLOC(リードオンチップ)テープ用接着剤、半導体用保護コート(たとえば防湿コート剤、半田用這い上がり防止剤)、光学分野に用いる薄膜(たとえばペリクル膜等)への添加剤、ディスプレイ用反射防止膜の潤滑剤、レジスト用反射防止膜)等が挙げられる。本発明のエーテル組成物をこれらの用途に用いた場合には長期にわたり安定した性能を維持できる等の利点がある。

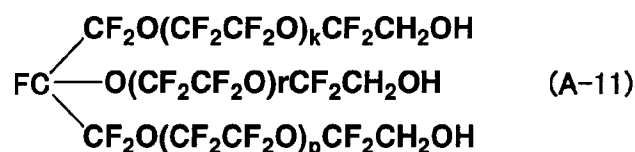
## 実施例

- [0042] 以下に本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。  
なお、以下において、テトラメチルシランをTMS、 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ をR-113、ジクロロペンタフルオロプロパンをR-225と記す。
- [0043]  $M_w$  は質量平均分子量を、 $M_n$  は数平均分子量を示す。平均分子量は $M_n$ を意味し、分子量分布は $M_w/M_n$ を意味する。
- [0044] 分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ(以下、GPCと記す。)によって測定した。GPCによる測定は、特開2001-208736に記載する方法にしたがった。具体的には、R-225(旭硝子社製、商品名:アサヒクリンAK-225SECグレード1)およびヘキサフルオロイソプロピルアルコールの混合溶媒(99:1体積比)を移動相として用い、PLgel MIXED-Eカラム(ポリマーラボラトリーズ社製、商品名)を2本直列に連結して分析カラムとした。分子量測定用標準試料として、 $M_w/M_n$ が1.1未満である分子量が2000~10000のペルフルオロポリエーテル4種および $M_w/M_n$ が1.1以上である分子量が1300のペルフルオロポリエーテル1種を用いて分析した。移動相流速を1.0mL/min.、カラム温度を37°Cとし、検出器としては、蒸発光散乱検出器を用いた。
- [0045]  $^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz)の基準物質にはTMSを、 $^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz)の基準物質には $\text{CFCl}_3$ を用いた。NMRの溶媒は特に記載しない限りR-113を用いた。
- [0046] 絶対粘度の測定はコーン/プレート粘度計(ウエルズブルックフィールド社製)を用いて行った。同測定法はコーン/プレートの形状の測定ユニットに試料を充填し、非連続可変の回転速度で駆動される際のトルクを測定し、絶対粘度を測定するものである。
- [0047] [例1]化合物(A-11)の製造例  
グリセリンに、公知の方法でエチレンオキシドを付加し、つぎに末端の水酸基に $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ を反応させてエステル化体を得た。得られたエステル化体を、R-113(312g)に溶解させ、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガス(以下、20%フッ素ガスと記す。)を用いて、フッ素化した。生成物から溶媒を減圧にて留去して、室温で液体のフッ素化体を得た。フッ素化体に1,1,3,4-テトラクロ

ロヘキサフルオロブタン、KFを加えて激しく攪拌し、120°Cで分解し、室温で液体の分解生成物を得た。該分解性生物にKFとR-113を投入し、メタノールを加えて25°C以下にならないように温度を保ちながら8時間反応させた後、KF、R-113、およびメタノールを除去してメチルエステル体を得た。メチルエステル体にR-225とテトラヒドロフラン(200mL)を混ぜ、ボラン・テトラヒドロフラン錯体を窒素気流下に加え、室温で一夜反応させた。溶媒をエバポレーターで留去し、残存物に2mol/Lの塩酸を加えて、R-225で抽出し、抽出物を濃縮して粗生成物(11.95g)を得た。

[0048] 粗生成物をシリカゲルカラム(溶離液:R-225/ヘキサフルオロイソプロピルアルコール)で精製した。<sup>1</sup>H-NMR、および<sup>19</sup>F-NMRによって分析した結果、下記化合物(A-11)の生成を確認した(ただし、式中のk、r、pの総数は、(A-11)のM<sub>n</sub>が2100となる正数である。)。化合物(A-11)中には-O-CF<sub>2</sub>-O-構造が含まれていないことを確認した。化合物(A-11)のM<sub>n</sub>は2100であり、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は1.28であった。20°Cにおける絶対粘度は2250mPa・sであった。

[0049] [化3]

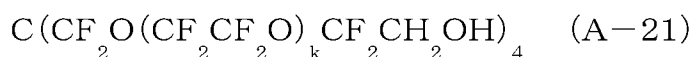


<sup>1</sup>H-NMR δ (ppm): 3.94。

<sup>19</sup>F-NMR δ (ppm): -80.1, -88.2~-90.5, -135.0~-139.0, -181.5~-184.5。

[0050] [例2]化合物(A-21)の製造例

例1のグリセリンの代わりにペンタエリスリトールを用いて同様に反応させ、下記化合物(A-21)を得た(ただし、式中のkは、(A-21)のM<sub>n</sub>が4212となる正数である。)。化合物(A-21)中には-O-CF<sub>2</sub>-O-構造が含まれていないことを確認した。化合物(A-21)のM<sub>n</sub>は4212、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は1.21であり、20°Cにおける絶対粘度は1900mPa・sであった。

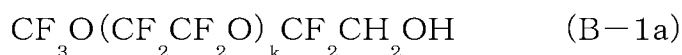


<sup>1</sup>H-NMR δ (ppm): 3.94。

$^{19}\text{F}$ -NMR  $\delta$  (ppm): -64. 2~-65. 8, -80. 1, -88. 2~-90. 5, -135. 0~-139. 0。

[0051] [例3]化合物(B-1a)の製造例

例1のグリセリンの代わりにメタノールを用いて同様に反応させ、下記化合物(B-1a)を得た(ただし、kの総数は化合物(B-1a)の $M_n$ が1050となる正数である。)。化合物(B-1a)中には $-\text{OCF}_2\text{O}-$ 構造が含まれていないことを確認した。化合物(B-1a)の $M_n$ は1050、 $M_w/M_n$ は1. 06であり、20°Cにおける絶対粘度は60mPa・sであった。



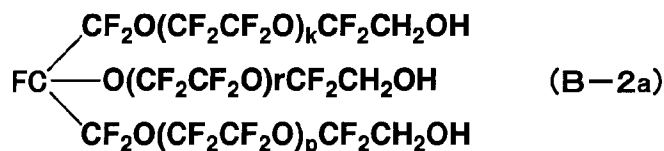
$^1\text{H}$ -NMR  $\delta$  (ppm): 3. 94。

$^{19}\text{F}$ -NMR  $\delta$  (ppm): -65. 5, -80. 1, -88. 2~-90. 5。

[0052] [例4]化合物(B-2a)の製造例

例1で得た粗生成物を精製し、低分子量の画分から下記化合物(B-2a)(ただし、指揮中のk、r、pの和は、化合物(B-2a)の $M_n$ が1000となる数である。)、を得た。化合物(B-2a)の、 $M_n$ は1000、20°Cにおける絶対粘度は200mPa・s、 $M_w/M_n$ は1. 08であった。

[0053] [化4]



$^1\text{H}$ -NMR  $\delta$  (ppm): 3. 94。

$^{19}\text{F}$ -NMR  $\delta$  (ppm): -80. 1, -88. 2~-90. 5, -135. 0~-139. 0, -181. 5~-184. 5。

[0054] [例5]エーテル組成物の調製例(例5-1~例5-4)

例1~4で得た化合物を表1に示す比率で混合し、エーテル組成物1~4を調製した。20°Cにおける各エーテル組成物の絶対粘度の測定した結果を表に示す。ただし、エーテル化合物(B)の割合(単位は質量%)は、ポリエーテル化合物(A)に対する割合として示す。絶対粘度は20°Cにおける値である。

[0055] エーテル組成物3で用いたFomblin Z-TetraOL 2000は、Solvey社製の市販品であり、平均分子量は1950、 $M_w/M_n$ は1.25であり、絶対粘度は155mPa・sである。

[0056] [表1]

組成物	ポリエーテル化合物 (A)	エーテル化合物 (B)	エーテル化合物 (B) の割合	絶対粘度	平均分子量	分子量分布
1	(A-11)	(B-1a)	1 0	1650	1800	1.32
2	(A-11)	(B-2a)	2 5	1800	1850	1.30
3	(A-11)	Fomblin	1 0	2000	1950	1.25
4	(A-21)	(B-1a)	1 0	1500	1750	1.18

[0057] [例6]エーテル組成物の評価例

(例6-1)溶解性

例5で調製したエーテル組成物1~4を、R-225(旭硝子社製、商品名:アサヒクリンAK-225)またはAE-3000(旭硝子社製、商品名)にそれぞれ0.1質量%になるように添加し、攪拌した。目視で溶解性を確認し、均一に溶解しているものを○、不均一または沈殿があるものを×として評価した。

[0058] (例6-2)高温特性

例5において調製したエーテル組成物を、熱重量分析装置にて500℃まで加熱し、重量減少プロフィールを測定した。測定は乾燥窒素を100cc/minで流しながら行い、温度上昇は10℃/minで行った。使用時の蒸発性の目安として、200℃までの重量減少を観測した。組成物を20℃から200℃に加熱することにより減少した質量の割合を質量%で求めた結果を表2に示す。重量減少はいずれも3質量%以下であり、高温条件で安定に使用できる。

[0059] [表2]

組成物	R-225 への溶解性	AE-3000 への溶解性	重量減少 (質量%)
1	○	○	2
2	○	○	2
3	○	○	1
4	○	○	2.5



### 産業上の利用可能性

[0060] 本発明は、潤滑剤、表面改質剤等、または界面活性剤等として有用な新規なエーテル組成物を提供する。本発明のエーテル組成物は、低い蒸気圧および粘性を有し、化学的な安定性が高く使用時の劣化の問題が少ない性質を有する。また本発明のエーテル組成物は、自己修復性に優れる化合物であることから、上記用途に有用に用いる。

なお、2005年7月27日に出願された日本特許出願2005-217111号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

## 請求の範囲

- [1] 2以上の $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_-$ 単位を含み、 $-\text{OCF}_2\text{O}-$ 構造を含まず、平均分子量が2000超～20000であるポリエーテル化合物(A)と、1以上の $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_-$ 単位を含み、平均分子量が2000以下であるエーテル化合物(B)とを含むエーテル組成物。
- [2] ポリエーテル化合物(A)が、平均分子量が2000超～20000である下式(A-1)で表される化合物の1種または2種以上、および／または、平均分子量が2000超～20000である下式(A-2)で表される化合物の1種または2種以上、からなる請求項1に記載のエーテル組成物。



ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

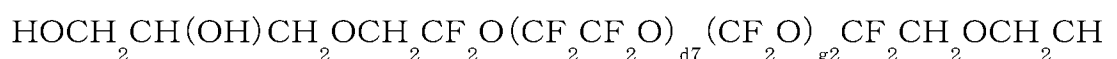
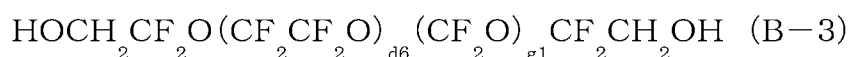
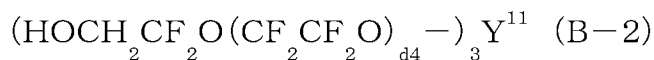
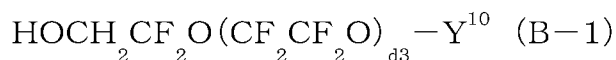
$\text{Y}^3$ : ペルフルオロアルカントリイル基。

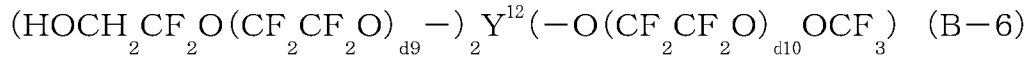
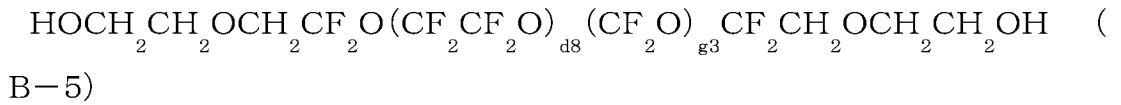
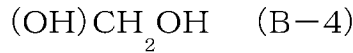
$\text{Y}^4$ : ペルフルオロアルカンテトライル基。

$d1$ : 1以上の正数。

$d2$ : 1以上の正数。

- [3] ポリエーテル化合物(A)の平均分子量が2000超～10000であり、かつ、分子量分布( $M_w/M_n$ )が1.05～1.65である請求項1または2に記載のエーテル組成物。
- [4] ポリエーテル化合物(A)の20℃における絶対粘度が1500mPa・s以上であり、かつ、エーテル組成物の20℃における絶対粘度がポリエーテル化合物(A)の20℃における絶対粘度よりも200mPa・s以上低い、請求項1、2、または3に記載のエーテル組成物。
- [5] エーテル化合物(B)が、下式(B-1)～(B-6)で表される化合物から選ばれ、いずれか1種または2種以上である請求項1～4のいずれかに記載のエーテル組成物。





ただし、式(B-1)において、 $\text{Y}^{10}$ は炭素数が1~6であるペルフルオロアルキル基であり、 $d3$ は1以上の正数であり、かつ式(B-1)で表わされる化合物の平均分子量は1000~2000である。

式(B-2)において、 $\text{Y}^{11}$ はペルフルオロアルカントリイル基であり、 $d4$ は1以上の正数であり、かつ式(B-2)で表される化合物の平均分子量は500~2000である。

式(B-3)において、 $d6$ は1以上の正数、 $g1$ は0以上の正数であり、かつ式(B-3)で表される化合物の平均分子量は500~2000である。

式(B-4)において、 $d7$ は1以上の正数、 $g2$ は0以上の正数であり、かつ式(B-4)で表される化合物の平均分子量は500~2000である。

式(B-5)において、 $d8$ は1以上の正数、 $g3$ は0以上の正数であり、かつ式(B-5)で表される化合物の平均分子量は500~2000である。

式(B-6)において、 $d9$ および $d10$ はそれぞれ1以上の正数であり、 $\text{Y}^{12}$ はペルフルオロアルカントリイル基を示し、かつ式(B-6)で表される化合物の平均分子量は500~2000である。

- [6] エーテル化合物(B)の20°Cにおける絶対粘度が1000mPa・s未満である請求項1~5のいずれかに記載のエーテル組成物。
- [7] ポリエーテル化合物(A)に対するエーテル化合物(B)の量が、1~49質量%である請求項1~6のいずれかに記載のエーテル組成物。
- [8] 20°Cにおける絶対粘度が2000mPa・s以下である請求項1~7のいずれかに記載のエーテル組成物。
- [9] 平均分子量が1000~20000であり、かつ、分子量分布( $M_w/M_n$ )が1.02~1.7である請求項1~8のいずれかに記載のエーテル組成物。
- [10] 2以上の $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)-$ 単位を含み、 $-\text{OCF}_2\text{O}-$ 構造を含まず、平均分子量が2000超~20000であるポリエーテル化合物(A)と、1以上の $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)-$ 単

位を含み、平均分子量が2000以下であるエーテル化合物(B)とを混合する、請求項1～9のいずれかに記載のエーテル組成物の製造方法。

- [11] 請求項1～9のいずれかに記載のエーテル組成物を必須成分とする潤滑剤。
- [12] 請求項1～9のいずれかに記載のエーテル組成物と溶剤とを含む溶液組成物。
- [13] 溶液組成物中のエーテル組成物に含まれるポリエーテル化合物(A)およびエーテル化合物(B)の合計濃度が、0.005～50質量%である請求項12に記載の溶液組成物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/314598

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*C08L71/02*(2006.01)i, *C08G65/323*(2006.01)i, *C10M105/54*(2006.01)i,  
*C10M107/38*(2006.01)i, *C10M111/04*(2006.01)i, *C10N30/00*(2006.01)n,  
*C10N40/18*(2006.01)n, *C10N50/02*(2006.01)n  
 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)  
*C08L71/02*, *C08G65/323*, *C10M105/54*, *C10M107/38*, *C10M111/04*, *C10N30/00*,  
*C10N40/18*, *C10N50/02*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X  P, A	WO 2005/068534 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 July, 2005 (28.07.05), Scope of Claims; Claims 5 to 8; Par. Nos. [0071] to [0141] (Family: none)	1-3, 5, 7, 9, 11-13 4, 6, 8, 10
X  A	WO 2002/088218 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 November, 2002 (07.11.02), Claims; page 16, line 18 to page 17, line 8; page 19, line 10 to page 21, line 5 & JP 2002-585515 A	1-4, 6-9, 11-13 5, 10

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 05 September, 2006 (05.09.06)	Date of mailing of the international search report 19 September, 2006 (19.09.06)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/314598

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2004/035656 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 April, 2004 (29.04.04), Scope of Claims; Claim 6; page 16, line 2 to page 18, line 19 & JP 2004-544982 A & EP 1553123 A1 & US 2005/0197408 A1	1, 3-9, 11-13 2, 10
A	JP 06-504804 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 02 June, 1994 (02.06.94), Claims; examples 1, 38 to 44; full text & WO 1992/012199 A1 & US 5266650 A & US 5384374 A & EP 0566692 B1 & EP 0842980 B1	1-13
A	JP 07-018083 A (Ausimont S.p.A.), 20 January, 1995 (20.01.95), Claims; full text & US 5508380 A & EP 0621298 B1	1-13
A	JP 2000-169481 A (Toray Industries, Inc.), 20 June, 2000 (20.06.00), Claims; full text (Family: none)	1-13
P,A	JP 2006-045159 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 February, 2006 (16.02.06), Claims; full text (Family: none)	1-13
P,A	WO 2006/011387 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 02 February, 2006 (02.02.06), Claims; full text (Family: none)	1-13

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08L71/02(2006.01)i, C08G65/323(2006.01)i, C10M105/54(2006.01)i, C10M107/38(2006.01)i, C10M111/04(2006.01)i, C10N30/00(2006.01)n, C10N40/18(2006.01)n, C10N50/02(2006.01)n</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08L71/02, C08G65/323, C10M105/54, C10M107/38, C10M111/04, C10N30/00, C10N40/18, C10N50/02</p>												
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2006年											
日本国実用新案登録公報	1996-2006年											
日本国登録実用新案公報	1994-2006年											
<p>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)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>P, X P, A</td> <td>WO 2005/068534 A1 (旭硝子株式会社) 2005.07.28, 特許請求の範囲、請求項5~8、段落番号【0071】~【0141】 (ファミリーなし)</td> <td>1-3, 5, 7, 9, 11-13 4, 6, 8, 10</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>WO 2002/088218 A1 (旭硝子株式会社) 2002.11.07, 特許請求の範囲、第16頁18行~第17頁8行、第19頁10行 ~第21頁5行 &amp; JP 2002-585515 A</td> <td>1-4, 6-9, 11-13 5, 10</td> </tr> </tbody> </table>				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 請求の範囲の番号	P, X P, A	WO 2005/068534 A1 (旭硝子株式会社) 2005.07.28, 特許請求の範囲、請求項5~8、段落番号【0071】~【0141】 (ファミリーなし)	1-3, 5, 7, 9, 11-13 4, 6, 8, 10	X A	WO 2002/088218 A1 (旭硝子株式会社) 2002.11.07, 特許請求の範囲、第16頁18行~第17頁8行、第19頁10行 ~第21頁5行 & JP 2002-585515 A	1-4, 6-9, 11-13 5, 10
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 請求の範囲の番号										
P, X P, A	WO 2005/068534 A1 (旭硝子株式会社) 2005.07.28, 特許請求の範囲、請求項5~8、段落番号【0071】~【0141】 (ファミリーなし)	1-3, 5, 7, 9, 11-13 4, 6, 8, 10										
X A	WO 2002/088218 A1 (旭硝子株式会社) 2002.11.07, 特許請求の範囲、第16頁18行~第17頁8行、第19頁10行 ~第21頁5行 & JP 2002-585515 A	1-4, 6-9, 11-13 5, 10										
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「L」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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.09.2006</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>19.09.2006</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>佐々木 秀次</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>										
		4 J	3 3 4 6									

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
X A	WO 2004/035656 A1 (旭硝子株式会社) 2004. 04. 29, 特許請求の範囲、 請求項 6、第 16 頁 2 行～第 18 頁 19 行 & JP 2004-544982 A & EP 1553123 A1 & US 2005/0197408 A1	1, 3-9, 11-13 2, 10
A	JP 06-504804 A (ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチュ アリング・カンパニー) 1994. 06. 02, 特許請求の範囲、実施例 1、 38～44 及び全文 & WO 1992/012199 A1 & US 5266650 A & US 5384374 A & EP 0566692 B1 & EP 0842980 B1	1-13
A	JP 07-018083 A (アウシモント、ソチエタ、ペル、アツィオーニ) 1995. 01. 20, 特許請求の範囲及び全文 & US 5508380 A & EP 0621298 B1	1-13
A	JP 2000-169481 A (東レ株式会社) 2000. 06. 20, 特許請求の範囲及び全文 (ファミリーなし)	1-13
P, A	JP 2006-045159 A (旭硝子株式会社) 2006. 02. 16, 特許請求の範囲及び全文 (ファミリーなし)	1-13
P, A	WO 2006/011387 A1 (旭硝子株式会社) 2006. 02. 02, 特許請求の範囲及び全文 (ファミリーなし)	1-13