

明 細 書

発明の名称：

含フッ素ポリエーテル化合物、潤滑剤、液状組成物および物品

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素ポリエーテル化合物、該含フッ素ポリエーテル化合物を含む潤滑剤および液状組成物、ならびに該含フッ素ポリエーテル化合物からなる膜を有する物品に関する。

背景技術

[0002] 磁気ディスクは、基材と、基材の表面に形成された磁気記録層と、磁気記録層の表面に形成された炭素保護膜と、磁気ディスクおよび読取ヘッドを保護する目的で、炭素保護膜の表面に潤滑剤を塗布して形成された膜（以下、「表面層」とも記す。）を有する。

[0003] 近年、ハードディスクドライブの記憶容量の増大にともない、記録密度の向上のために磁気ディスクと読取ヘッドとの距離が狭くなってきており、磁気ディスクと読取ヘッドとが接触しやすくなっている。そのため、表面層には、表面層の薄膜化および表面層の潤滑性の向上が要求されている。

また、磁気ディスクからの情報の読み取り速度および磁気ディスクへの情報の書き込み速度の高速化にともない、磁気ディスクの回転は速くなってきている。そのため、表面層には、高速回転する磁気ディスクから飛散しないように炭素保護膜への密着性の向上が要求されている。

[0004] 表面層を形成するための潤滑剤としては、たとえば、下記のものが提案されている。

（１）４価の連結基に結合した４本のポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖を有し、該鎖が（ $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ ）単位のみからなり、該鎖の末端に $\text{H}\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2$ －基を有する含フッ素ポリエーテル化合物（特許文献１）。

（２）３価以上の連結基に結合した３本以上のポリ（オキシペルフルオロ

アルキレン)鎖を有し、該鎖が(CF₂CF₂O)単位のみからなり、少なくとも2つの該鎖の末端にHOCH₂CF₂-基、HOCH₂CH(OH)CH₂OCH₂CF₂-基等を有する含フッ素ポリエーテル化合物(特許文献2)。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1: 特開2009-197210号公報

特許文献2: 特許第5028801号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

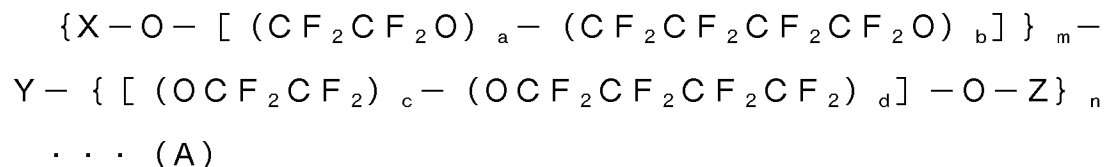
[0006] しかし、(CF₂CF₂O)単位のみからなるポリ(オキシペルフルオロアルキレン)鎖は、柔軟性が不充分であるため、該鎖を有する(1)、(2)の含フッ素ポリエーテル化合物は、潤滑性が不充分である。そのため、該含フッ素ポリエーテル化合物から形成される表面層の潤滑性が、最近の磁気ディスクと読取ヘッドとの距離の狭さに対応できなくなっている。

[0007] 本発明の目的は、潤滑性に優れる膜を形成できる含フッ素ポリエーテル化合物、潤滑剤および液状組成物、ならびに基材上に潤滑性に優れる膜を有する物品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、次の[1]～[13]の構成を有する含フッ素ポリエーテル化合物、潤滑剤液状組成物および物品を提供する。

[1] 下式(A)で表される含フッ素ポリエーテル化合物。



ただし、

Xは、水酸基、カルボキシ基、エステル基またはアリール基を有する基であり、

Yは、末端にエーテル性酸素原子を有しない、 $(m+n)$ 価の連結基であり、

Zは、水酸基、カルボキシ基、エステル基およびアリール基を有さず、かつハロアルキル基（ただし、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。）または炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入されたハロアルキル基（ただし、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。）を有する基であり、

mは、1～10の整数であり、

nは、0～10の整数であり、

$m+n$ は、2～20の整数であり、

a、b、c、dは、それぞれ独立に1～100の整数であり、

$[(CF_2CF_2O)_a - (CF_2CF_2CF_2CF_2O)_b]$ 中のa個の (CF_2CF_2O) 単位およびb個の $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位の結合順序、および、 $[(OCF_2CF_2)_c - (OCF_2CF_2CF_2CF_2)_d]$ 中のc個の (OCF_2CF_2) 単位およびd個の $(OCF_2CF_2CF_2CF_2)$ 単位の結合順序、は限定されない。

[0009] [2] 数平均分子量が、500～50,000である、[1]の含フッ素ポリエーテル化合物。

[3] $b/(a+b)$ が0.2～0.8であり、 $d/(c+d)$ が0.2～0.8である、[1]または[2]の含フッ素ポリエーテル化合物。

[4] (OCF_2CF_2) 単位と $(OCF_2CF_2CF_2CF_2)$ 単位とが交互に配置された構造を有する、[1]～[3]のいずれかの含フッ素ポリエーテル化合物。

[5] Xが、 $HOCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CF_2CF_2CF_2-$ 基または $HOCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CF_2-$ 基である、[1]～[4]のいずれかの含フッ素ポリエーテル化合物。

[0010] [6] 下式(B)で表される含フッ素ポリエーテル化合物。



・ ・ (B)

ただし、

Xは、水酸基、カルボキシ基、エステル基またはアリール基を有する基であり、

Wは、水酸基、カルボキシ基、エステル基、アリール基、またはハロアルキル基（ただし、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。）もしくは炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入されたハロアルキル基（ただし、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。）を有する基であり、

g、hは、それぞれ独立に1～200の整数であり、

$[(CF_2CF_2O)_g - (CF_2CF_2CF_2CF_2O)_h]$ 中のg個の (CF_2CF_2O) 単位およびh個の $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位の結合順序は限定されない。

[0011] [7] 数平均分子量が、500～50,000である、[6]の含フッ素ポリエーテル化合物。

[8] $h / (g + h)$ が0.2～0.8である、[6]または[7]の含フッ素ポリエーテル化合物。

[9] (CF_2CF_2O) 単位と $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位とが交互に配置された構造を有する、[6]～[8]のいずれかの含フッ素ポリエーテル化合物。

[10] Xが、 $HOCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CF_2CF_2CF_2-$ 基または $HOCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CF_2-$ 基である、[6]～[9]のいずれかの含フッ素ポリエーテル化合物。

[0012] [11] 前記[1]～[10]のいずれかの含フッ素ポリエーテル化合物を含む、潤滑剤。

[12] 前記[1]～[10]のいずれかの含フッ素ポリエーテル化合物と液状媒体とを含む、液状組成物。

[13] 基材上に、前記[1]～[10]のいずれかの含フッ素ポリエー

テル化合物を含む膜を有する、物品。

発明の効果

[0013] 本発明の含フッ素ポリエーテル化合物、潤滑剤および液状組成物によれば、潤滑性に優れる膜を形成できる。

本発明の物品は、基材上に潤滑性に優れる膜を有する。

発明を実施するための形態

[0014] 以下の用語の定義は、本明細書および特許請求の範囲にわたって適用される。

「アルカン基」とは、アルカンから水素原子を1個以上除いた1価以上の基を意味する。なお、1価のアルカン基はアルキル基であり、2価のアルカン基はアルキレン基である。

「ペルフルオロ」とは、炭素原子に結合した水素原子のすべてがフッ素原子に置換されたことを意味する。

「フルオロアルカン基」とは、アルカン基の水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換された基を意味する。

「ペルフルオロアルカン基」とは、アルカン基の水素原子のすべてがフッ素原子に置換された基を意味する。

「ハロアルキル基」とは、アルキル基の水素原子の一部またはすべてがフッ素原子、塩素原子またはその両方に置換された基を意味する。

「フルオロアルキル基」とは、アルキル基の水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換された基を意味する。

「エステル基」とは、 $\text{RC}(\text{O})\text{O}-$ または $\text{ROC}(\text{O})-$ （ただし、Rは炭化水素基である。）で表される基を意味する。

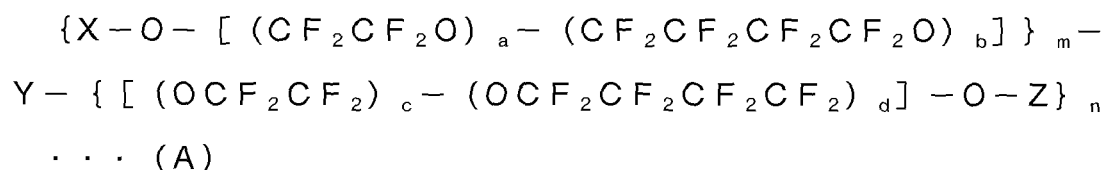
「エーテル性酸素原子」とは、炭素原子-炭素原子間においてエーテル結合($-\text{O}-$)を形成する酸素原子を意味する。

「ポリエーテル鎖」とは、オキシアルキレン基（ただし、アルキレン基の水素原子の一部またはすべてはフッ素原子、塩素原子またはその両方に置換されていてもよい。）が複数連結した、鎖状の構造の、2価の基を意味す

る。「ポリエーテル鎖」は、ポリ（オキシアルキレン）基、ポリ（オキシフルオロアルキレン）基、ポリ（オキシペルフルオロアルキレン）基等を包含する。

[0015] [含フッ素ポリエーテル化合物（A）]

本発明の含フッ素ポリエーテル化合物の第1の態様は、下式（A）で表される含フッ素ポリエーテル化合物（A）（以下、化合物（A）とも記す。）である。

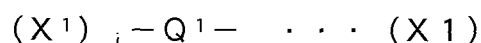


[0016] （Xを有する基）

Xは、水酸基、カルボキシ基、エステル基またはアリール基を有する基である。

Xを有する基の数mは、1～10の整数であり、化合物（A）の溶剤への溶解性、粘度、潤滑性に優れる点から、1～6が好ましい。

[0017] Xとしては、たとえば、下式（X1）で表される基（X1）が挙げられる。



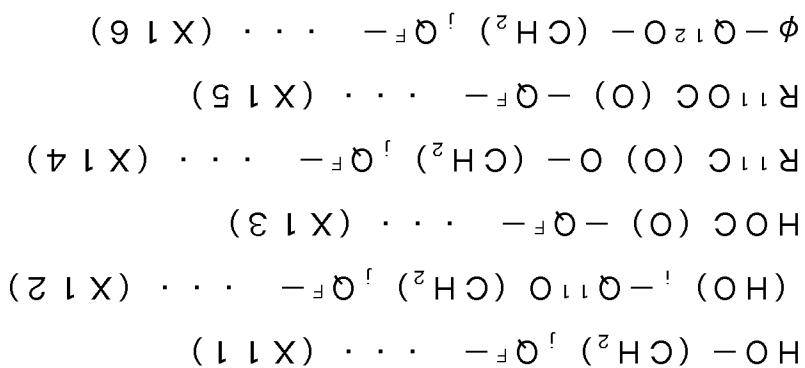
ただし、

X¹は、水酸基、カルボキシ基、エステル基またはアリール基であり、

Q¹は、（i+1）価の連結基（ただし、右側に隣接する酸素原子に結合する酸素原子を有さず、X¹が水酸基またはRC（O）O-基の場合は、これらに結合する酸素原子を有しない。）であり、

iは、1または2である。

[0018] 基（X1）としては、たとえば、下式（X11）で表される基（X11）、下式（X12）で表される基（X12）、下式（X13）で表される基（X13）、下式（X14）で表される基（X14）、下式（X15）で表される基（X15）、下式（X16）で表される基（X16）が挙げられる。



ただし、

Q^{F} は、 $-\text{CF}_2-$ または $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ であり、

Q^{11} は、 $(i+1)$ 価のアルカシ基（アルキル基、アルカソートリイル基）または炭素原子-炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入された $(i+1)$

1) 価のアルカシ基であり、

Q^{12} は、単結合、 $-\text{C} (\text{O}) -$ 、 $-\text{NH}-$ 、アルキル基または炭素原子-炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入されたアルキル基であり、

R^{11} は、炭素数 1~20 のアルキル基であり、

ϕ は、アリール基であり、

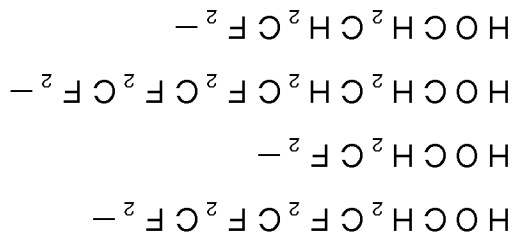
i は、1 または 2 であり、炭素保護膜との密着性に優れる点から、2 が好

ましく、

j は、1 または 2 であり、化合物を製造しやすい点から、1 が好ましい。

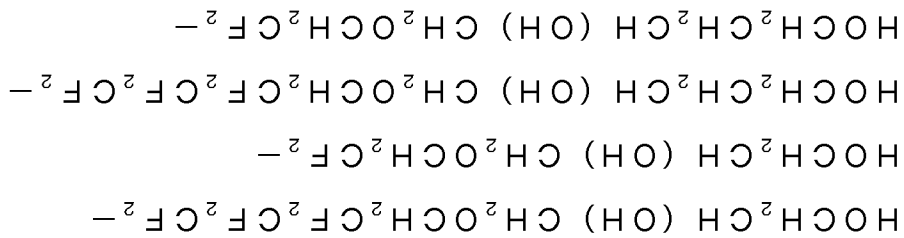
[0019]

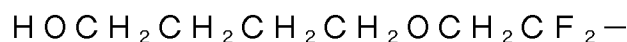
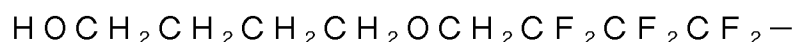
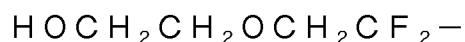
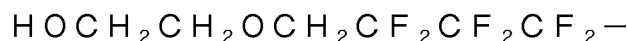
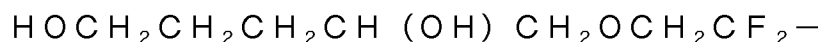
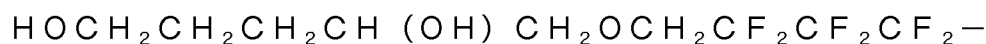
基 (X11) としては、たとえば、下記の基が挙げられる。



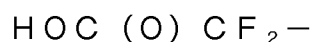
[0020]

基 (X12) としては、たとえば、下記の基が挙げられる。

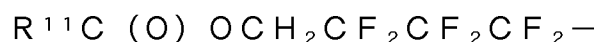




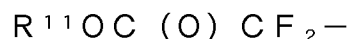
[0021] 基 (X13) としては、たとえば、下記の基が挙げられる。



[0022] 基 (X14) としては、たとえば、下記の基が挙げられる。



[0023] 基 (X15) としては、たとえば、下記の基が挙げられる。



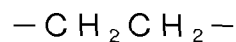
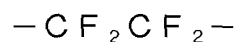
[0024] 基 (X16) における ϕ としては、たとえば、下記の基が挙げられる。ただし、置換基 R^{12} は、水酸基、ハロゲン（ただし、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。）、エステル基、アルコキシ基、炭化水素基、炭素原子—炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入された炭化水素基、窒素原子を有する炭化水素基、ハロアルキル基（ただし、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。）、ハロアルコキシ基（ただし、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。）、またはアリール基であり、 p は 0 以上の整数である。 R^{12} の位置は特に限定されるものではなく、 p が 2 以上である場合には R^{12} は異なってもよく、また、 p の上限はアリール基が芳香族性を保ちうる限りの数である。 p は 0 または 1 が好ましい。

[0025]

[0028] Yとしては、 $(m+n)$ 価のアルカシ基、炭素原子-炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入された $(m+n)$ 価のアルカシ基、 $(m+n)$ 価のアルカシ基、炭素原子-炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入された $(m+n)$ 価のアルカシ基、シクロトリホスファゼン構造(P_3N_3)等が挙げられ、化合物(A)を塗布することで基材の表面エネルギーを低下せられる点、かつ、化合物(A)の潤滑性に優れる点から、 $(m+n)$

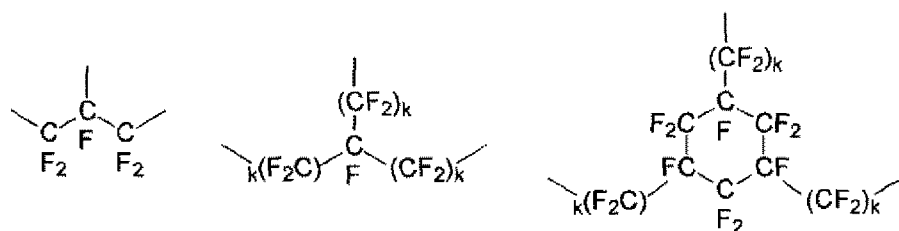
価のペルフルオロアルカン基、炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入された（ $m+n$ ）価のペルフルオロアルカン基が好ましい。

[0029] 2 価の Y としては、下記の基が挙げられる。



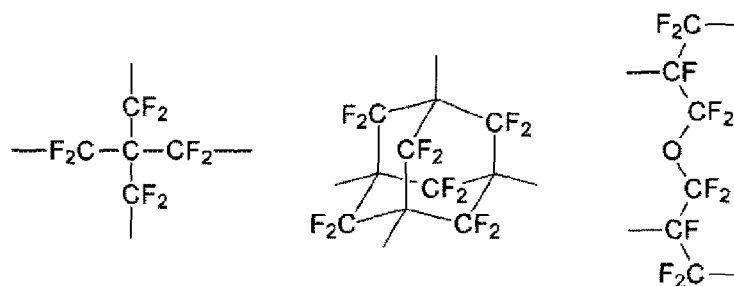
[0030] 3 価の Y としては、下記の基が挙げられる。ただし、 k は、0～5 の整数である。

[0031] [化2]



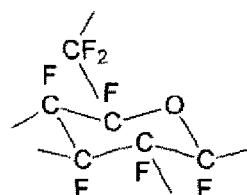
[0032] 4 価の Y としては、下記の基が挙げられる。

[0033] [化3]



[0034] 5 価の Y としては、下記の基が挙げられる。

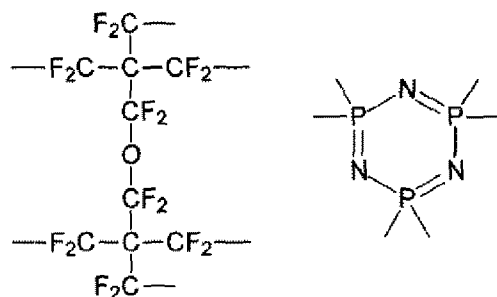
[0035] [化4]



[0036] 6 価の Y としては、下記の基が挙げられる。

[0037]

[化5]



[0038] (Zを有する基)

Zは、水酸基、カルボキシ基、エステル基およびアリール基を有さず、かつハロアルキル基（ただし、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。）または炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入されたハロアルキル基（ただし、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。）を有する基である。

Zを有する基の数nは、0～10の整数であり、化合物（A）の溶剤への溶解性、粘度、潤滑性に優れる点、さらに化合物（A）を製造しやすい点から、0～5が好ましい。

[0039] Zとしては、たとえば、ハロアルキル基（ただし、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。）または炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入されたハロアルキル基（ただし、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。）が挙げられる。

[0040] Zとしては、たとえば、下式（Z1）で表される基（Z1）が挙げられる。



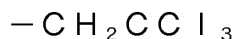
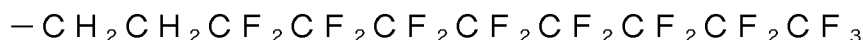
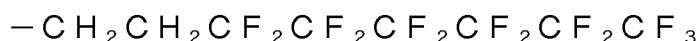
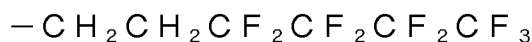
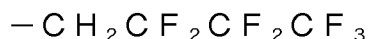
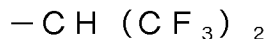
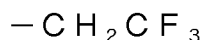
ただし、

Q^F は、 $-CF_2-$ または $-CF_2CF_2CF_2-$ であり、

R^{21} は、ハロアルキル基（ただし、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。）または炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入されたハロアルキル基（ただし、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。）であり、

j は、1 または 2 であり、化合物を製造しやすく、化合物の安定性に優れる点から、1 が好ましい。

[0041] 基 (Z 1) における R^{21} としては、たとえば、下記の基が挙げられる。



[0042] (ポリエーテル鎖)

化合物 (A) におけるポリエーテル鎖は、 (CF_2CF_2O) 単位と $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位とからなる。 (CF_2CF_2O) 単位のみからなるポリエーテル鎖は、柔軟性が不十分なため、該ポリエーテル鎖を有する含フッ素ポリエーテル化合物は、潤滑性が不十分である。該ポリエーテル鎖に $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位を導入することによって、ポリエーテル鎖が、比較的柔らかくなり、そのようなポリエーテル鎖を有する含フッ素ポリエーテル化合物は、潤滑性に優れる。

CF_2CF_2O 単位と $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位とからなるポリエーテル鎖は、ポリエーテル鎖の柔軟性が充分であって、かつポリエーテル鎖中の柔軟性の均一性に優れる点から、 (OCF_2CF_2) 単位と $(OCF_2CF_2CF_2CF_2)$ 単位とが交互に配置された構造を有することが好ましい。

[0043] $\langle [(CF_2CF_2O)_a - (CF_2CF_2CF_2CF_2O)_b] \rangle$

a は、1 ~ 100 の整数であり、化合物 (A) の溶剤への溶解性、粘度、潤滑性に優れる点から、1 ~ 50 が好ましく、1 ~ 20 が特に好ましい。

bは、1～100の整数であり、化合物（A）の溶剤への溶解性、粘度、潤滑性に優れる点から、1～50が好ましく、1～20が特に好ましい。

[0044] $b/(a+b)$ は、ポリエーテル鎖の柔軟性が充分であって、化合物（A）の潤滑性に優れる点から、0.2～0.8が好ましく、0.3～0.7がより好ましく、0.4～0.6が特に好ましい。

[0045] $[(CF_2CF_2O)_a - (CF_2CF_2CF_2CF_2O)_b]$ 中のa個の (CF_2CF_2O) 単位およびb個の $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位の結合順序は限定されない。すなわち、 (CF_2CF_2O) 単位と $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位とがランダムに配置されていてもよく、 (CF_2CF_2O) 単位と $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位とが交互に配置されていてもよく、複数の (CF_2CF_2O) 単位からなる1つ以上のブロックと複数の $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位からなる1つ以上のブロックとが連結していてもよい。ポリエーテル鎖の柔軟性が充分であって、かつ該鎖中の柔軟性の均一性に優れる点から、 $[(CF_2CF_2O)_a - (CF_2CF_2CF_2CF_2O)_b]$ において (CF_2CF_2O) 単位と $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位とが交互に配置された構造を有することが好ましく、ポリエーテル鎖中に該交互に配置された構造部分を50%以上有することがより好ましく、80%以上有することがさらに好ましく、90%以上有することが特に好ましい。

[0046] (CF_2CF_2O) 単位と $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位とが交互に配置されている $[(CF_2CF_2O)_a - (CF_2CF_2CF_2CF_2O)_b]$ としては、たとえば、下記のポリエーテル鎖が挙げられる。



ただし、

eは、1～99の整数であり、化合物（A）の溶剤への溶解性、粘度、潤滑性に優れる点から、1～50が好ましく、1～20が特に好ましい。

[0047] $<[(OCF_2CF_2)_c - (OCF_2CF_2CF_2CF_2)_d]>$

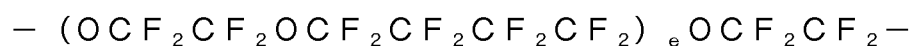
cは、1～100の整数であり、化合物（A）の溶剤への溶解性、粘度、潤滑性に優れる点から、1～50が好ましく、1～20が特に好ましい。

dは、1～100の整数であり、化合物（A）の溶剤への溶解性、粘度、潤滑性に優れる点から、1～50が好ましく、1～20が特に好ましい。

[0048] $d / (c + d)$ は、ポリエーテル鎖の柔軟性が充分であって、化合物（A）の潤滑性に優れる点から、0.2～0.8が好ましく、0.3～0.7がより好ましく、0.4～0.6が特に好ましい。

[0049] $[(OCF_2CF_2)_c - (OCF_2CF_2CF_2CF_2)_d]$ 中のc個の (OCF_2CF_2) 単位およびd個の $(OCF_2CF_2CF_2CF_2)$ 単位の結合順序は限定されない。すなわち、 (OCF_2CF_2) 単位と $(OCF_2CF_2CF_2CF_2)$ 単位とがランダムに配置されていてもよく、 (OCF_2CF_2) 単位と $(OCF_2CF_2CF_2CF_2)$ 単位とが交互に配置されていてもよく、複数の (OCF_2CF_2) 単位からなる1つ以上のブロックと複数の $(OCF_2CF_2CF_2CF_2)$ 単位からなる1つ以上のブロックとが連結していてもよい。ポリエーテル鎖の柔軟性が充分であって、かつ該鎖中の柔軟性の均一性に優れる点から、 $[(OCF_2CF_2)_c - (OCF_2CF_2CF_2CF_2)_d]$ において (OCF_2CF_2) 単位と $(OCF_2CF_2CF_2CF_2)$ 単位とが交互に配置された構造を有することが好ましく、ポリエーテル鎖中に該交互に配置された構造部分を50%以上有することがより好ましく、80%以上有することがさらに好ましく、90%以上有することが特に好ましい。

[0050] (OCF_2CF_2) 単位と $(OCF_2CF_2CF_2CF_2)$ 単位とが交互に配置されている $[(OCF_2CF_2)_c - (OCF_2CF_2CF_2CF_2)_d]$ としては、たとえば、下記のポリエーテル鎖が挙げられる。



ただし、

eは、1～99の整数であり、化合物（A）の溶剤への溶解性、粘度、潤滑性に優れる点から、1～50が好ましく、1～20が特に好ましい。

[0051] $(-OCF_2O-)$ 構造

化合物（A）は、下記の点から、 $-OCF_2O-$ 構造を有しないことが好ましい。

・ $-\text{OCF}_2\text{O}-$ 構造を有する含フッ素ポリエーテル化合物は、 $-\text{OCF}_2\text{O}-$ 構造を有しない含フッ素ポリエーテル化合物に比べ、化学的な安定性が劣る。

・ ポリエーテル鎖が (CF_2O) 単位を有すると、ポリエーテル鎖が柔軟になりすぎ、ランダムコイル状態となる。そのため、基材に塗布した場合、一部でかたまりになって盛り上がり、塗膜の薄肉化が難しい。

[0052] (数平均分子量)

化合物 (A) の数平均分子量は、 $500 \sim 50,000$ が好ましく、 $500 \sim 10,000$ がより好ましく、 $1,000 \sim 5,000$ が特に好ましい。化合物 (A) の数平均分子量が前記下限値以上であれば、溶剤への溶解性、粘度、潤滑性に優れる。化合物 (A) の数平均分子量が前記上限値以下であれば、磁気ディスク上に塗布された場合に、使用中に揮発しにくくなる。

[0053] (含フッ素ポリエーテル化合物 (A) の製造方法)

含フッ素ポリエーテル化合物 (A) の製造方法としては、たとえば、下記の方法 (1) および方法 (2) が挙げられる。なお、含フッ素ポリエーテル化合物 (A) の製造方法は、これらに限定はされない。

(1) $(m+n)$ 個の水酸基を有するポリオールを起点とし、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を付加重合させ、フッ素化することによって $(m+n)$ 個の Y で連結されたポリエーテル鎖を形成し、末端に X、必要に応じて Z を導入する方法。

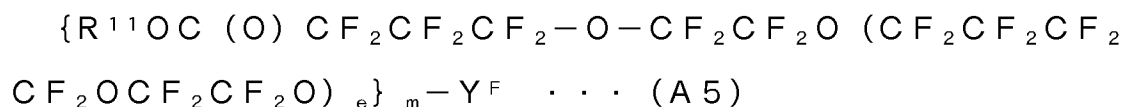
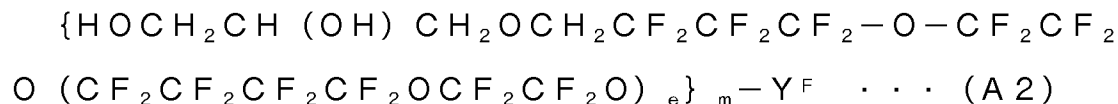
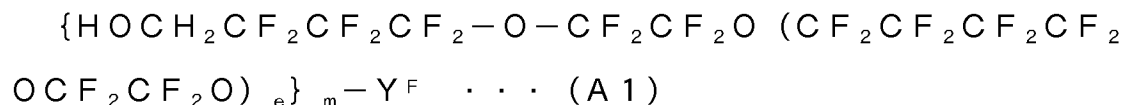
(2) ポリエーテル鎖の一方の末端に X を導入した含フッ素ポリエーテル化合物、必要に応じてポリエーテル鎖の一方の末端に Z を導入した含フッ素ポリエーテル化合物を用意し、 $(m+n)$ 個の $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 基等を有する化合物と反応させる方法。

以下、方法 (1) の例として方法 (1-1) $\sim$ (1-3) を説明し、方法 (2) の例として方法 (2-1) $\sim$ (2-2) を説明する。

[0054] <方法 (1-1)>

下式 (A1) で表される化合物 (A1)、下式 (A2) で表される化合物

(A2) および下式 (A5) で表される化合物 (A5) の製造方法について説明する。



ただし、

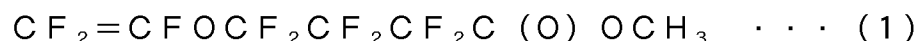
Y^{F} は、末端にエーテル性酸素原子を有しない、 $(m+n)$ 価のペルフルオロアルカン基、または炭素原子-炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入された $(m+n)$ 価のペルフルオロアルカン基である。

化合物 (A1) における $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ は、基 (X11) であり、

化合物 (A2) における $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ は、基 (X12) であり、

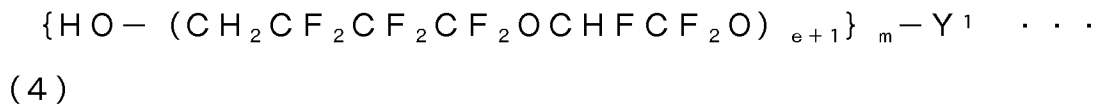
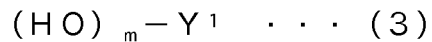
化合物 (A5) における $\text{R}^{11}\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ は、基 (X15) である。

[0055] 下式 (1) で表される化合物 (1) を還元剤 (水素化ホウ素ナトリウム等) で還元して下式 (2) で表される化合物 (2) を得る。

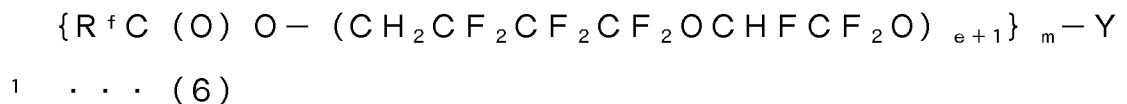
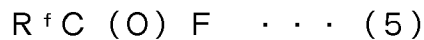


[0056] 塩基性化合物 (炭酸カリウム等) または 4 級アンモニウム塩の存在下、下式 (3) で表される化合物 (3) を起点とし、化合物 (2) を付加重合させて下式 (4) で表される化合物 (4) を得る。ただし、 Y^1 は、末端にエーテル性酸素原子を有さず、かつ末端が CH_2 である、 $(m+n)$ 価のアルカン基、炭素原子-炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入された $(m+n)$ 価のアルカン基、 $(m+n)$ 価のフルオロアルカン基、または炭素原子-炭素原

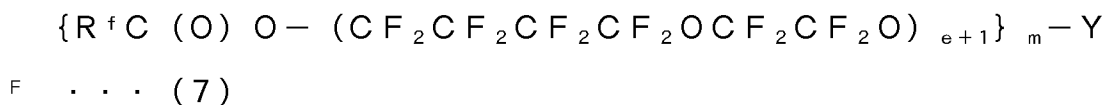
子間にエーテル性酸素原子が挿入された $(m+n)$ 価のフルオロアルカン基である。



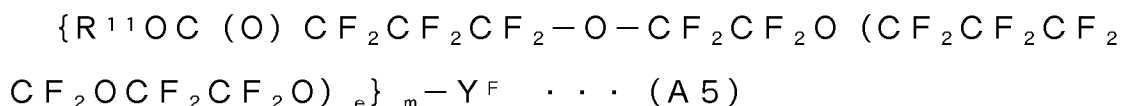
[0057] 化合物 (4) と下式 (5) で表される化合物 (5) とのエステル化反応によって下式 (6) で表される化合物 (6) を得る。ただし、 R^f は、ペルフルオロアルキル基または炭素原子-炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入されたペルフルオロアルキル基である。化合物 (5) の酸フロリドの代わりに酸クロリド、酸ブロミド、酸無水物等を用いてもよい。



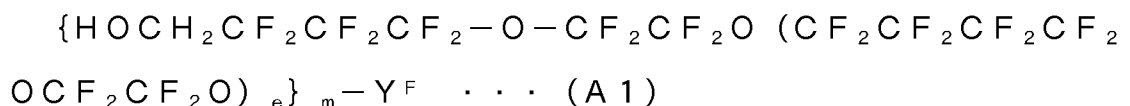
[0058] フッ素ガスを用いて化合物 (6) の水素原子をフッ素原子に置換することによって下式 (7) で表される化合物 (7) を得る。フッ素化は、たとえば、国際公開第2000/56694号に記載の方法等にしがって実施できる。



[0059] 化合物 (7) に下式 (8) で表される化合物 (8) を作用させて化合物 (A5) を得る。



[0060] 化合物 (A5) を還元剤 (水素化ホウ素ナトリウム等) で還元して化合物 (A1) を得る。



[0061] 化合物 (A 1) に下式 (9) で表される化合物 (9) を反応させて化合物 (A 2) を得る。

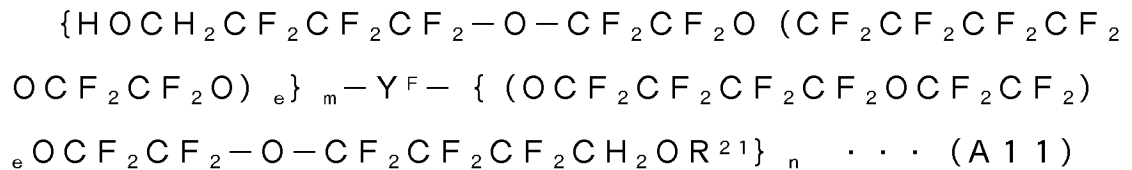
[0062] [化6]



[0063] $\{\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O})_e\}_m-\text{Y}^F \cdots (A 2)$

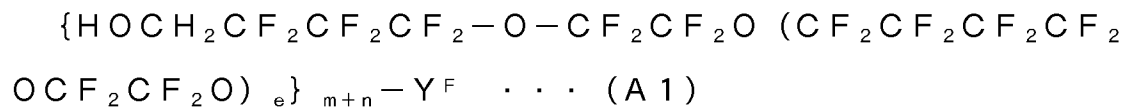
[0064] <方法 (1-2)>

下式 (A 1 1) で表される化合物 (A 1 1) の製造方法について説明する。

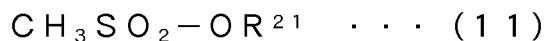


$\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ は、基 (X 1 1) であり、
 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OR}^{21}$ は、基 (Z 1) である。

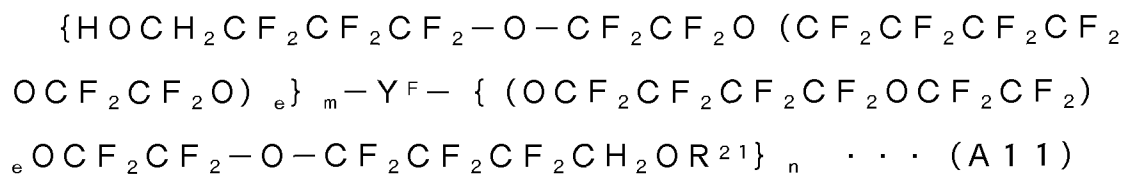
[0065] 方法 (1-1) と同様にして化合物 (A 1) を得る。



[0066] 塩基性化合物 (トリエチルアミン、トリメチルアミン塩酸塩等) の存在下、下式 (1 0) で表される化合物 (1 0) とメシルクロリドとを反応させて下式 (1 1) で表される化合物 (1 1) を得る。

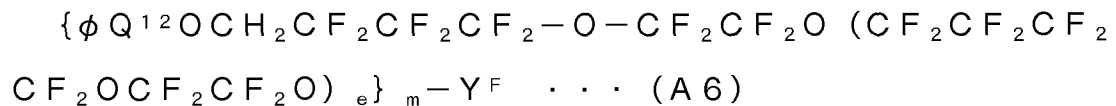


[0067] 化合物 (A 1) と金属ナトリウムまたは塩基性化合物 (水素化ナトリウム、カリウム *tert*-ブトキシド) とを反応させた後、さらに化合物 (1 1) を反応させる。得られた粗生成物を、特開 2 0 0 9 - 1 9 7 2 1 0 号公報の実施例に記載の方法でシリカゲルカラムで精製し、化合物 (A 1 1) を得る。



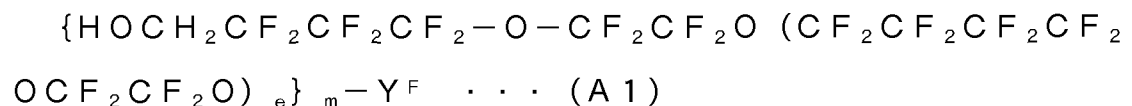
[0068] <方法(1-3)>

下式(A6)で表される化合物(A6)の製造方法について説明する。

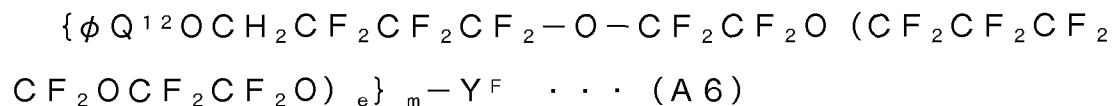


$\phi \text{Q}^{12} \text{O} (\text{CH}_2)_j \text{Q}^{\text{F}}$ は、基(X16)である。

[0069] 方法(1-1)と同様にして化合物(A1)を得る。

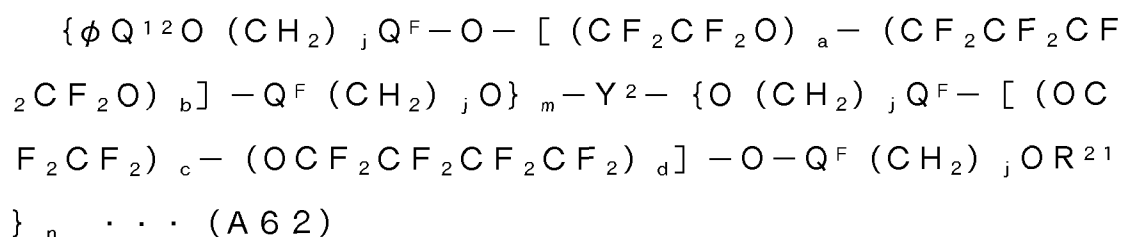
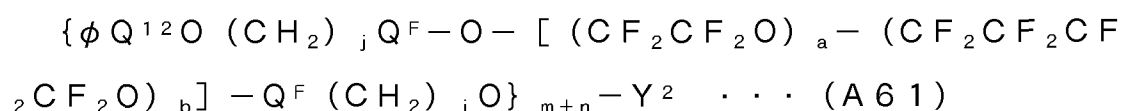


[0070] 化合物(A1)と金属ナトリウムまたは塩基性化合物(水素化ナトリウム、カリウムtert-ブトキシド)とを反応させた後、さらに下式(12)で表される化合物(12)を反応させて化合物(A6)を得る。ただし、Aは、水酸基、ヨウ素原子または臭素原子であり、水酸基の場合は方法(1-2)と同様にメシルクロリドと反応させた後に用いることができる。



[0071] <方法(2-1)>

下式(A61)で表される化合物(A61)および下式(A62)で表される化合物(A62)の製造方法について説明する。



ただし、

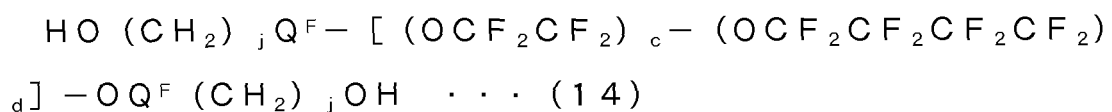
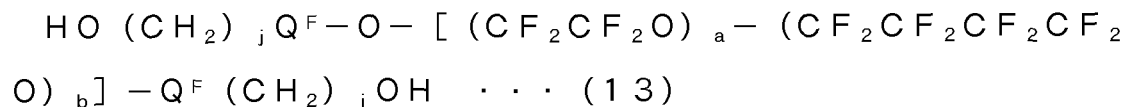
Y^2 は、末端にエーテル性酸素原子を有さず、かつ末端が CH_2 である、 $(m+n)$ 価のアルカン基、炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入された $(m+n)$ 価のアルカン基、 $(m+n)$ 価のフルオロアルカン基、または炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入された $(m+n)$ 価のフルオロアルカン基である。

$\{ -Q^F(CH_2)_jO \}_m - Y^2 - \{ O(CH_2)_jQ^F - \}_n$ は、 Y に相当し、

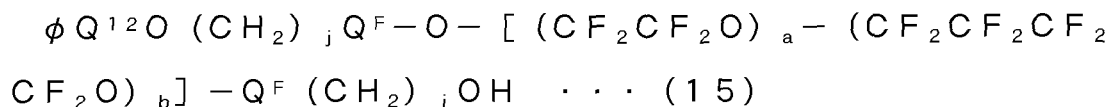
$\phi Q^{12}O(CH_2)_jQ^F -$ は、基(X16)であり、

$-Q^F(CH_2)_jOR^{21}$ は、基(Z1)である。

[0072] 下式(13)で表される化合物(13)および下式(14)で表される化合物(14)を用意する。化合物(13)および化合物(14)の製造方法は、後述する方法(3)にて説明する。

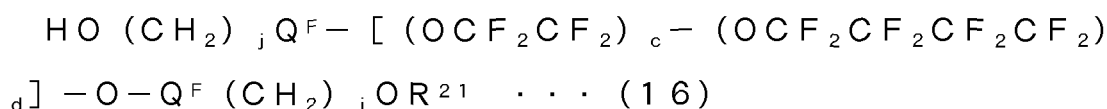
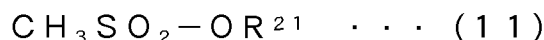


[0073] 方法(1-3)と同様にして、化合物(13)と金属ナトリウムまたは塩基性化合物(水素化ナトリウム、カリウム $tert$ -ブトキシド)とを反応させた後、さらに化合物(12)とを反応させる。得られた粗生成物を特開2009-197210号公報の実施例に記載の方法でシリカゲルカラムで精製し、下式(15)で表される化合物(15)を得る。

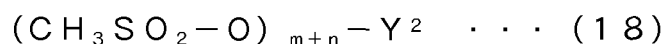
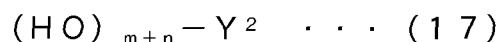


[0074] 方法(1-2)と同様にして、化合物(14)と金属ナトリウムまたは塩基性化合物(水素化ナトリウム、カリウム $tert$ -ブトキシド)とを反応させた後、さらに化合物(11)を反応させて下式(16)で表される化合物

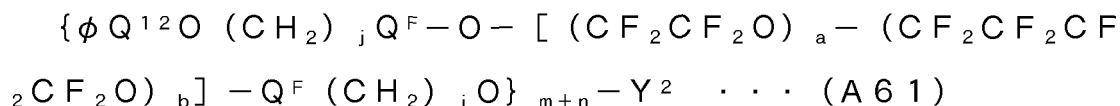
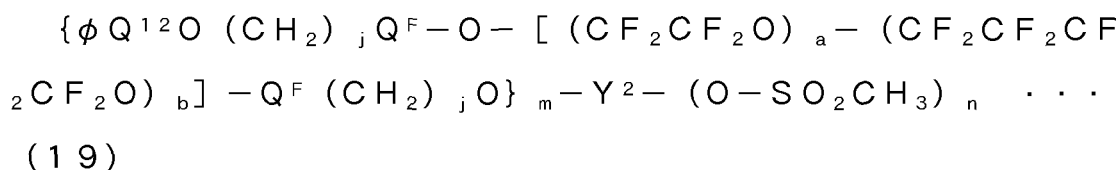
(16)を得る。



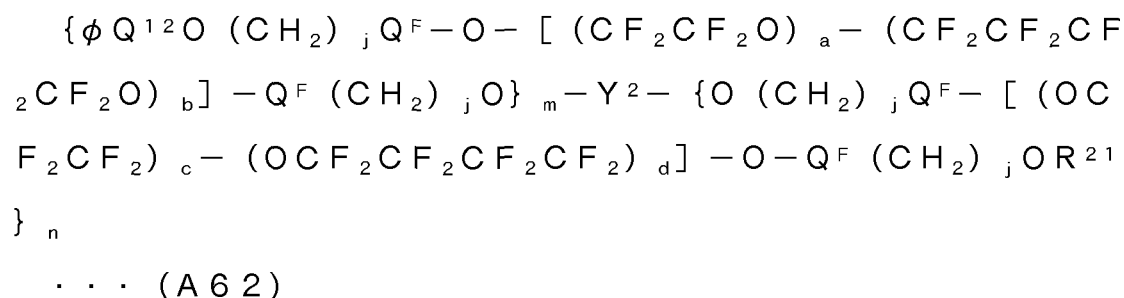
[0075] 塩基性化合物（トリエチルアミン、トリメチルアミン塩酸塩等）の存在下、下式（17）で表される化合物（17）とメシルクロリドとを反応させて下式（18）で表される化合物（18）を得る。



[0076] 化合物（15）と金属ナトリウムまたは塩基性化合物（水素化ナトリウム、カリウムtert-ブトキシド）とを反応させた後、さらに化合物（18）を反応させて下式（19）で表される化合物（19）および下式（A61）で表される化合物（A61）を得る。



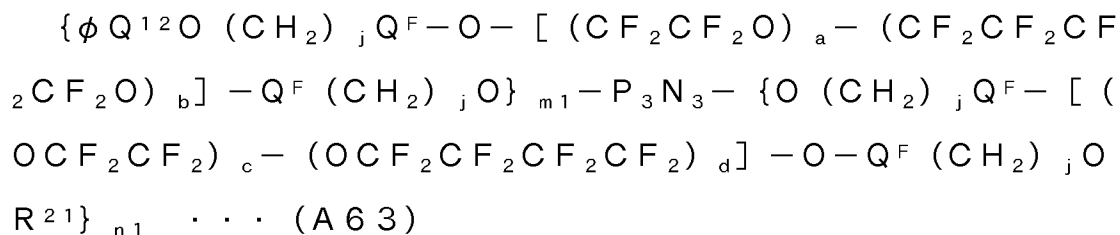
[0077] 化合物（16）と金属ナトリウムまたは塩基性化合物（水素化ナトリウム、カリウムtert-ブトキシド）とを反応させた後、さらに化合物（19）を反応させて化合物（A62）を得る。



[0078] <方法（2-2）>

下式（A63）で表される化合物（A63）の混合物の製造方法について

説明する。



ただし、

P_3N_3 は、シクロトリホスファゼン構造であり、

$m1$ は、0～6の整数であり、

$n1$ は、0～6の整数であり、

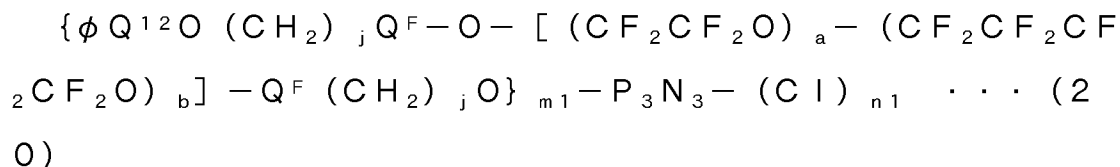
$m1 + n1 = 6$ である。

$\{-Q^F(CH_2)_j O\}_{m1} - P_3N_3 - \{O(CH_2)_j Q^F -\}_{n1}$ は、 Y に相当し、

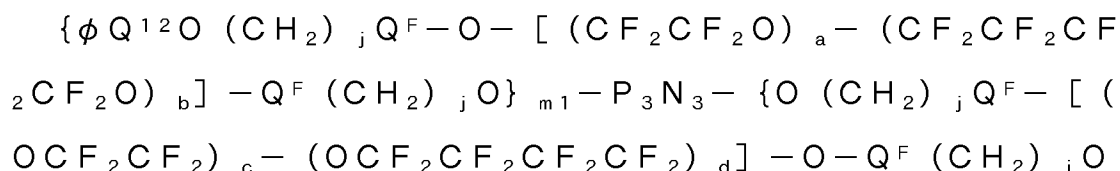
$\phi Q^{12}O(CH_2)_j Q^F -$ は、基(X16)であり、

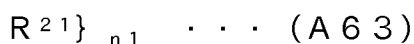
$-Q^F(CH_2)_j OR^{21}$ は、基(Z1)である。

[0079] 化合物(15)と金属ナトリウムまたは塩基性化合物(水素化ナトリウム、カリウムtert-ブトキシド)とを反応させた後、さらにホスホニトリルクロリドのシクロトリマー(すなわち、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン)を反応させて下式(20)で表される化合物(20)の混合物を得る。



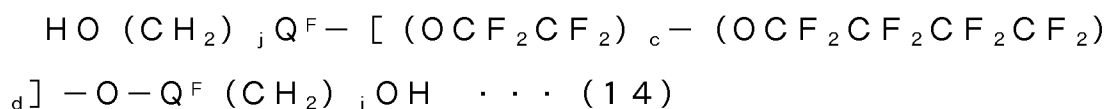
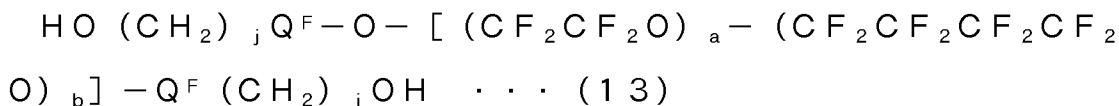
[0080] 化合物(16)と金属ナトリウムまたは塩基性化合物(水素化ナトリウム、カリウムtert-ブトキシド)とを反応させた後、さらに化合物(20)の混合物を反応させて化合物(A63)の混合物を得る。





[0081] <方法(3)>

化合物(13)および化合物(14)の製造方法について、化合物(13)を例にとり説明する。化合物(14)は、化合物(13)と同様にして製造できる。



[0082] <方法(3-1)>

方法(3-1)は、 (CF_2CF_2O) 単位と $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位とが交互に配置されている化合物(13)の製造例である。

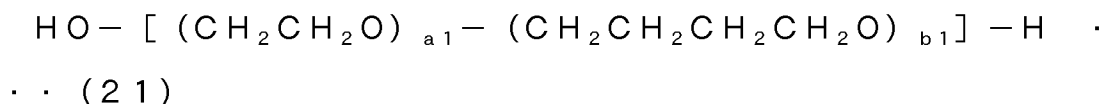
(CF_2CF_2O) 単位と $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位とが交互に配置されている化合物(13)は、方法(1-1)によって化合物(A1)を製造する際に、化合物(3)として、下式(3-1)で表される化合物(3-1)を用いることによって製造できる。



[0083] <方法(3-2)>

方法(3-2)は、 (CF_2CF_2O) 単位と $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位とがランダムに配置されている化合物(13)の製造例である。

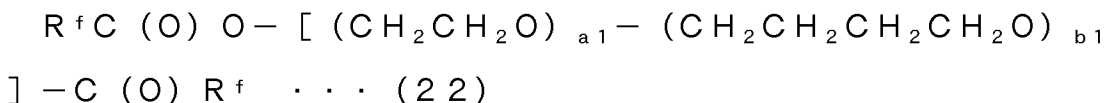
[0084] 下式(21)で表される化合物(21)を用意する。 $a1$ は、1~100の整数であり、 $b1$ は、1~100の整数である。



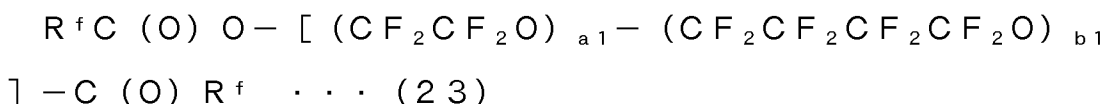
化合物(21)の市販品としては、日油社製のポリセリン(登録商標)シリーズ(DC-1100、DC-1800E、60DC-1800、DC-3000E)等が挙げられる。

[0085] 化合物(21)と化合物(5)とのエステル化反応によって下式(22)

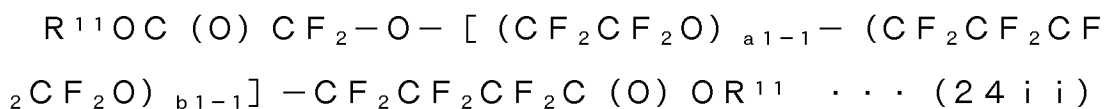
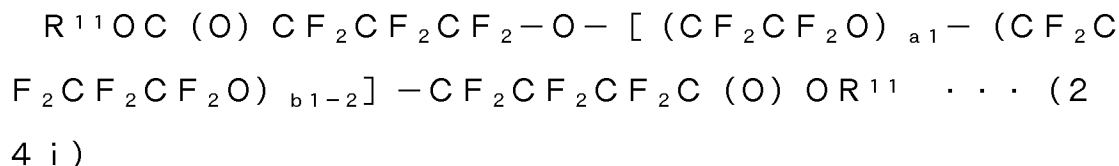
で表される化合物 (22) を得る。



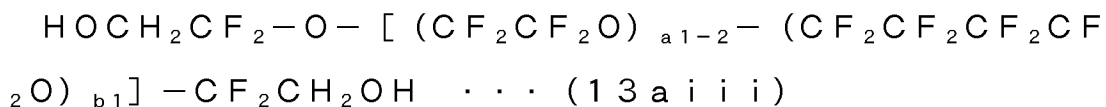
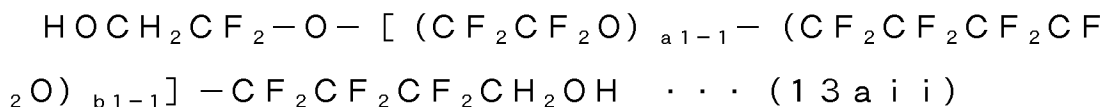
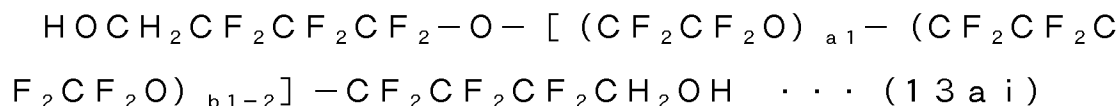
[0086] フッ素ガスを用いて化合物 (22) の水素原子をフッ素原子に置換することによって下式 (23) で表される化合物 (23) を得る。



[0087] 化合物 (23) に化合物 (8) を作用させて下式で表される化合物 (24 i) ~ (24 i i i) の混合物を得る。



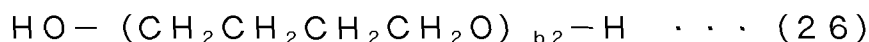
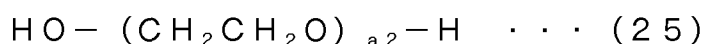
[0088] 化合物 (24 i) ~ (24 i i i) の混合物を還元剤 (水素化ホウ素ナトリウム等) で還元して下式で表される化合物 (13 a i) ~ (13 a i i i) の混合物を得る。



[0089] <方法 (3-3)>

方法（３－３）は、複数の（ $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ ）単位からなる１つ以上のブロックと複数の（ $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ ）単位からなる１つ以上のブロックとが連結した化合物（１３）の製造例である。

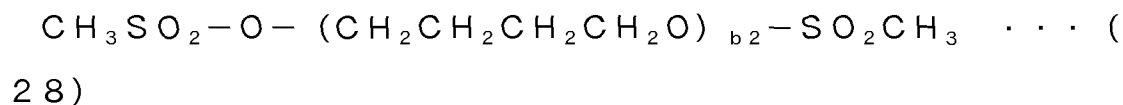
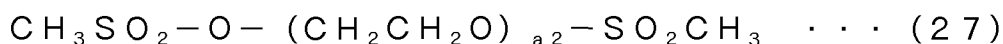
[0090] 下式（２５）で表される化合物（２５）および下式（２６）で表される化合物（２６）を用意する。 a_2 は、１～５１の整数であり、 b_2 は、１～５１の整数である。



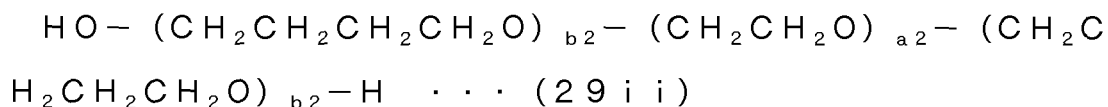
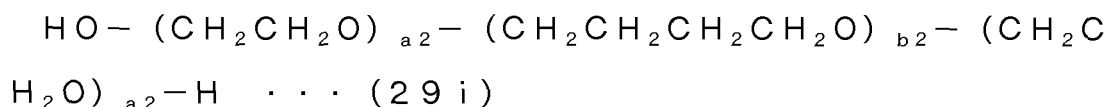
化合物（２５）の市販品としては、日油社製のポリエチレングリコール（PEG#200T、PEG#200、PEG#300、PEG#400、PEG#600、PEG#1000、PEG#1540、PEG#2000）等が挙げられる。

化合物（２６）の市販品としては、日油社製のユニオール（登録商標）シリーズ（PB-500、PB-700、PB-1000、PB-2000、PB-4800）等が挙げられる。

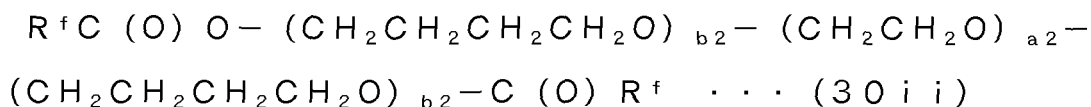
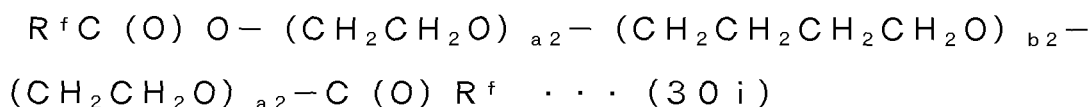
[0091] 塩基性化合物（トリエチルアミン、トリメチルアミン塩酸塩等）の存在下、化合物（２５）または化合物（２６）とメシルクロリドとを反応させて下式（２７）で表される化合物（２７）または下式（２８）で表される化合物（２８）を得る。



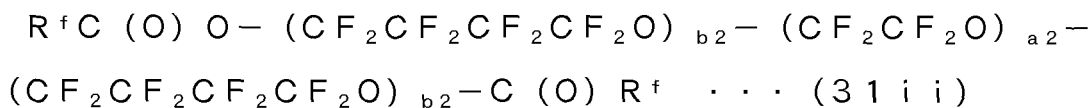
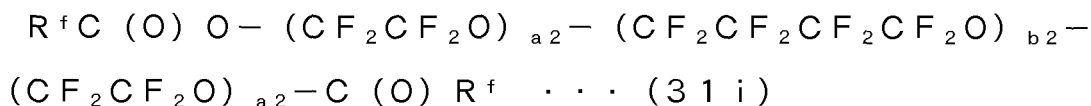
[0092] 化合物（２６）と金属ナトリウムまたは塩基性化合物（水素化ナトリウム、カリウムtert-ブトキシド）とを反応させた後、さらに化合物（２７）を反応させて下式（２９i）で表される化合物（２９i）を得る。または、化合物（２５）と金属ナトリウムまたは塩基性化合物（水素化ナトリウム、カリウムtert-ブトキシド）とを反応させた後、さらに化合物（２８）を反応させて下式（２９ii）で表される化合物（２９ii）を得る。



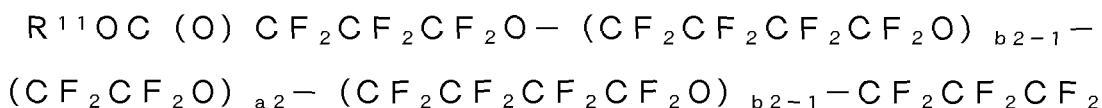
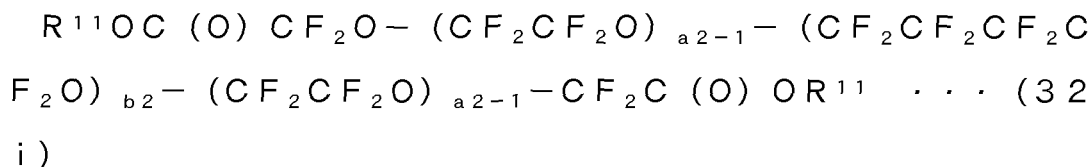
[0093] 化合物(29i)または化合物(29ii)と化合物(5)とのエステル化反応によって下式(30i)で表される化合物(30i)または下式(30ii)で表される化合物(30ii)を得る。



[0094] フッ素ガスを用いて化合物(30i)または化合物(30ii)の水素原子をフッ素原子に置換することによって下式(31i)で表される化合物(31i)または下式(31ii)で表される化合物(31ii)を得る。

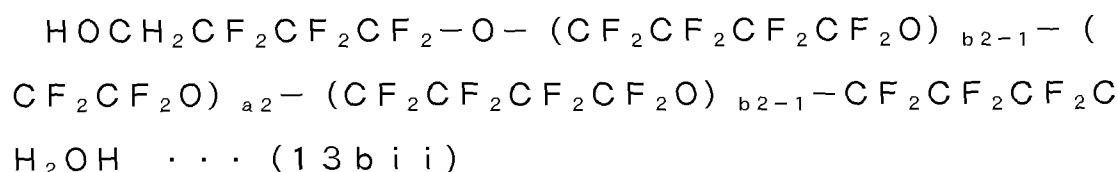
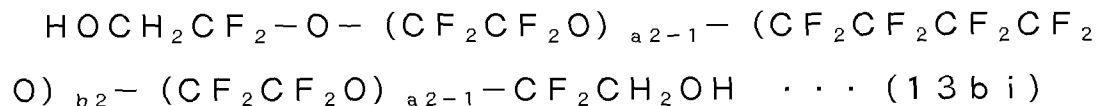


[0095] 化合物(31i)または化合物(31ii)に化合物(8)を作用させて下式(32i)で表される化合物(32i)または下式(32ii)で表される化合物(32ii)を得る。





[0096] 化合物(32i)または化合物(32ii)を還元剤(水素化ホウ素ナトリウム等)で還元して下式(13bi)で表される化合物(13bi)または下式(13bii)で表される化合物(13bii)を得る。



[0097] (作用効果)

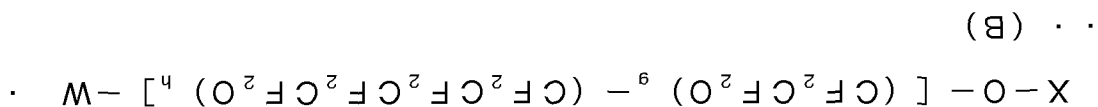
以上説明した含フッ素ポリエーテル化合物(A)にあつては、ポリエーテル鎖が(CF₂CF₂O)単位と(CF₂CF₂CF₂CF₂O)単位とからなるため、(CF₂CF₂O)単位のみからなるポリエーテル鎖に比べ、柔軟性に優れる。そのため、(CF₂CF₂O)単位と(CF₂CF₂CF₂CF₂O)単位とからなるポリエーテル鎖を有する含フッ素ポリエーテル化合物(A)は、潤滑性に優れる。

また、含フッ素ポリエーテル化合物(A)が-O-CF₂-O-構造を有しなければ、-O-CF₂-O-構造を有する含フッ素ポリエーテル化合物に比べ、化学的な安定性に優れる。また、-O-CF₂-O-構造を有する含フッ素ポリエーテル化合物に比べ、直線性が高く、ランダムコイル状態とならないため、塗膜の薄肉化に対応できる。

また、式(A)中のXがHOCH₂CH(OH)CH₂OCH₂CF₂CF₂CF₂-基またはHOCH₂CH(OH)CH₂OCH₂CF₂-基であれば、基材との密着性に優れる。

[0098] [含フッ素ポリエーテル化合物(B)]

本発明の含フッ素ポリエーテル化合物の第2の態様は、下式(B)で表される含フッ素ポリエーテル化合物(B)(以下、化合物(B)とも記す。)である。



[0099] (X基)

Xは、水酸基、カルボキシ基、エステル基またはアール基を有する基で

ある。

Xの例示、好ましい態様については、含フッ素ポリエーテル化合物 (A)

のXと同様であり、詳細は省略する。

以下、含フッ素ポリエーテル化合物 (A) における符号と同じ符号につい

ても、詳細は省略する。

[0100] (W基)

Wは、水酸基、カルボキシ基、エステル基、アール基、またはハロアル

キル基 (ただし、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。) もし

くは炭素原子-炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入されたハロアルキル

基 (ただし、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。) を有する

基である。

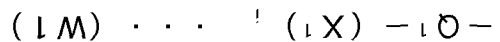
[0101] Wとしては、たとえば、下式 (W1) で表される基 (W1) または下式 (

W2) で表される基 (W2) が挙げられる。R²は、ハロアルキル基 (ただし

、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。) または炭素原子-炭

素原子間にエーテル性酸素原子が挿入されたハロアルキル基 (ただし、ハロ

ゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。) である。

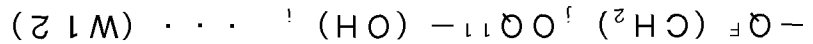
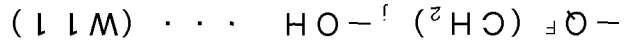


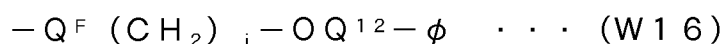
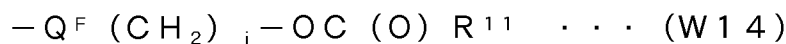
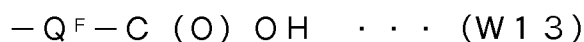
[0102] 基 (W1) としては、たとえば、下式 (W11) で表される基 (W11)

、下式 (W12) で表される基 (W12)、下式 (W13) で表される基 (

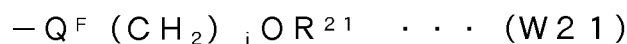
W13)、下式 (W14) で表される基 (W14)、下式 (W15) で表さ

れる基 (W15)、下式 (W16) で表される基 (W16) が挙げられる。

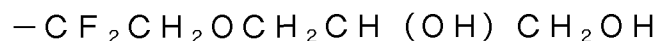




[0103] 基(W2)としては、たとえば、下式(W21)で表される基(W21)が挙げられる。



[0104] Wとしては、炭素保護膜との密着性に優れる点から、iが2の基(W12)が好ましく、化合物を製造しやすく、化合物の安定性に優れる点から、下記の基が特に好ましい。



[0105] (ポリエーテル鎖)

化合物(B)におけるポリエーテル鎖は、(CF₂CF₂O)単位と(CF₂CF₂CF₂CF₂O)単位とからなる。(CF₂CF₂O)単位のみからなるポリエーテル鎖は、柔軟性が不十分なため、該鎖を有する含フッ素ポリエーテル化合物は、潤滑性が不十分である。該鎖に(CF₂CF₂CF₂CF₂O)単位を導入することによって、ポリエーテル鎖が、比較的柔らかくなり、該鎖を有する含フッ素ポリエーテル化合物は、潤滑性に優れる。

ポリエーテル鎖は、ポリエーテル鎖の柔軟性が充分であって、かつ該鎖中の柔軟性の均一性に優れる点から、(OCF₂CF₂)単位と(OCF₂CF₂CF₂CF₂)単位とが交互に配置された構造を有することが好ましい。

[0106] $\langle [(CF_2CF_2O)_g-(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_h] \rangle$

gは、1~200の整数であり、化合物(B)の溶剤への溶解性、粘度、潤滑性に優れる点から、1~100が好ましく、1~40が特に好ましい。

hは、1~200の整数であり、化合物(B)の溶剤への溶解性、粘度、潤滑性に優れる点から、1~100が好ましく、1~40が特に好ましい。

[0107] h/(g+h)は、ポリエーテル鎖の柔軟性が充分であって、化合物(B)

）の潤滑性に優れる点から、0.2～0.8が好ましく、0.3～0.7がより好ましく、0.4～0.6が特に好ましい。

[0108] $[(CF_2CF_2O)_g - (CF_2CF_2CF_2CF_2O)_h]$ 鎖中のg個の (CF_2CF_2O) 単位およびh個の $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位の結合順序は限定されない。すなわち、 (CF_2CF_2O) 単位と $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位とがランダムに配置されていてもよく、 (CF_2CF_2O) 単位と $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位とが交互に配置されていてもよく、複数の (CF_2CF_2O) 単位からなる1つ以上のブロックと複数の $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位からなる1つ以上のブロックとが連結していてもよい。ポリエーテル鎖の柔軟性が充分であって、かつ該鎖中の柔軟性の均一性に優れる点から、 $[(CF_2CF_2O)_g - (CF_2CF_2CF_2CF_2O)_h]$ 鎖において (CF_2CF_2O) 単位と $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位とが交互に配置された構造を有することが好ましく、ポリエーテル鎖中に該交互に配置された構造部分を50%以上有することがより好ましく、80%以上有することがさらに好ましく、90%以上有することが特に好ましい。

[0109] (—OCF₂O—構造)

化合物(B)は、含フッ素ポリエーテル化合物(A)と同じ理由から、—OCF₂O—構造を有しないことが好ましい。

[0110] (数平均分子量)

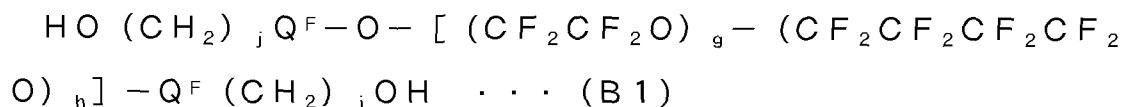
化合物(B)の数平均分子量は、含フッ素ポリエーテル化合物(A)と同じ理由から、500～50,000が好ましく、500～10,000がより好ましく、1,000～5,000が特に好ましい。

[0111] (含フッ素ポリエーテル化合物(B)の製造方法)

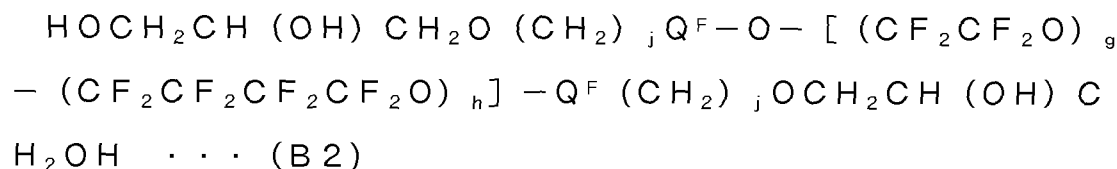
含フッ素ポリエーテル化合物(B)は、含フッ素ポリエーテル化合物(A)と同様にして製造できる。また、含フッ素ポリエーテル化合物(A)の製造過程で得られる中間体としても得られる。

[0112] たとえば、上述した方法(3-1)によって、下式(B1)で表される化合物(B1)が得られる。 (CF_2CF_2O) 単位と $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$

○) 単位とは一部を除いて交互に配置されている。



[0113] さらに、上述した方法(1-1)の最後の工程によって、化合物(B1)から下式(B2)で表される化合物(B2)が得られる。



[0114] 上述した方法(3-2)によって得られる化合物(24i)～(24iii)、化合物(13ai)～(13aiii)も含フッ素ポリエーテル化合物(B)に該当する。

上述した方法(3-3)によって得られる化合物(32i)、化合物(32ii)、化合物(13bi)、化合物(13bii)も含フッ素ポリエーテル化合物(B)に該当する。

上述した方法(2-1)によって得られる化合物(15)、化合物(16)も含フッ素ポリエーテル化合物(B)に該当する。

なお、含フッ素ポリエーテル化合物(B)の製造方法は、これらに限定はされない。

[0115] (作用効果)

以上説明した含フッ素ポリエーテル化合物(B)にあつては、ポリエーテル鎖が(CF₂CF₂O)単位と(CF₂CF₂CF₂CF₂O)単位とからなるため、(CF₂CF₂O)単位のみからなるポリエーテル鎖に比べ、柔軟性に優れる。そのため、(CF₂CF₂O)単位と(CF₂CF₂CF₂CF₂O)単位とからなるポリエーテル鎖を有する含フッ素ポリエーテル化合物(B)は、潤滑性に優れる。

また、含フッ素ポリエーテル化合物(B)が-O-CF₂-O-構造を有しなければ、-O-CF₂-O-構造を有する含フッ素ポリエーテル化合物に比べ、化学的な安定性に優れる。また、-O-CF₂-O-構造を有する含フッ素ポリエー

ル化合物に比べ、直線性が高く、ランダムコイル状態とならないため、塗膜の薄肉化に対応できる。

また、式(B)中のXが $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ -基または $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2$ -基であれば、基材との密着性に優れる。

[0116] [含フッ素ポリエーテル化合物の用途]

本発明の含フッ素ポリエーテル化合物は、表面改質剤または界面活性剤として有用である。表面改質剤としては、潤滑剤等が挙げられる。

[0117] 本発明の含フッ素ポリエーテル化合物の他の用途としては、電線被覆材、撥インク剤（たとえば塗装用、インクジェット等の印刷機器用）、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。

[0118] 本発明の含フッ素ポリエーテル化合物は、基材上に、本発明の含フッ素ポリエーテル化合物を含む膜（表面層）を形成する用途に好適に用いられる。

表面層は、分子末端に水酸基、カルボキシ基、エステル基またはアリアル基を有する本発明の含フッ素ポリエーテル化合物を含むことから、高い潤滑性を保持する。そのため、該表面層を基材上に設けることで、潤滑性等の機能を付与することができる。また、表面層は、基材に対する密着性が高く、耐久性に優れる。また、表面層は、透明であり、屈折率が低く、または耐熱性もしくは耐薬品性に優れる。

[0119] 基材の形状および材質は特に限定されず、該表面層を設けた基材の用途に応じたものを適宜用いることができる。該表面層を設けた基材の用途としては、磁気ディスク、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等の各種フィルム等が挙げられる。

[0120] 表面層の厚さは、用途に応じて適宜設定される。

表面層の厚さは、たとえば薄膜解析用X線回折計（R I G A K U社製、A T X - G）を用いて、X線反射率法によって反射X線の干渉パターンを得て、該干渉パターンの振動周期から算出できる。

[0121] 本発明の含フッ素ポリエーテル化合物に液状媒体を加えて液状組成物としてもよい。特に、本発明の含フッ素ポリエーテル化合物を、表面改質剤として基材上に表面層を形成する用途に使用する場合には、本発明の含フッ素ポリエーテル化合物に液状媒体を加えて液状組成物として用いることが好ましい。

[0122] 〔潤滑剤〕

本発明の潤滑剤は、本発明の含フッ素ポリエーテル化合物を含むものである。本発明の潤滑剤は、1種の含フッ素ポリエーテル化合物（A）を単独で含んでいてもよく、式（A）中のX、Y、Z、m、n、a～dの1つ以上が異なる含フッ素ポリエーテル化合物（A）の2種以上を含んでいてもよい。また、1種の含フッ素ポリエーテル化合物（B）を単独で含んでいてもよく、式（B）中のX、W、g、hの1つ以上が異なる含フッ素ポリエーテル化合物（B）の2種以上を含んでいてもよい。また、含フッ素ポリエーテル化合物（A）と含フッ素ポリエーテル化合物（B）とを含んでいてもよい。

本発明の潤滑剤は、本発明の含フッ素ポリエーテル化合物のみからなるものでもよく、他の成分をさらに含むものであってもよい。

本発明の潤滑剤における本発明の含フッ素ポリエーテル化合物の含有量は、潤滑剤の総質量に対し、90～100質量%が好ましく、100質量%が特に好ましい。すなわち、本発明の潤滑剤は、本発明の含フッ素ポリエーテル化合物のみからなるのが特に好ましい。

[0123] 他の成分としては、潤滑剤として使用可能なものであって本発明の含フッ素ポリエーテル化合物に該当しない任意の化合物を使用でき、たとえば本発明の含フッ素ポリエーテル化合物以外の含フッ素ポリエーテル化合物、シラン系、エポキシ系、チタン系、アルミニウム系等のカップリング剤等が挙げられる。本発明の含フッ素ポリエーテル化合物を潤滑剤として用いる場合、

該カップリング剤を使用することで基材と本発明の含フッ素ポリエーテル化合物との密着性を向上させ得る。

[0124] 潤滑剤の用途としては、磁気ディスク用、特に磁気ディスクのダイヤモンド状炭素保護膜（DLC膜）上に塗布して潤滑性を付与する用途が好ましい。

磁気ディスクとしては、たとえば、NiPメッキされた基板（アルミニウム、ガラス等。）上に、下地層、磁気記録層、ダイヤモンド状炭素保護膜（DLC膜）を順に有するものが挙げられる。DLC膜の厚さは、5 nm以下が好ましい。DLC膜の平均表面粗さ（Ra）は、2 nm以下が好ましい。

[0125] 磁気ディスクのDLC膜上に潤滑剤を塗布して形成される表面層の場合、その厚さは、0.1～2 nmが好ましく、0.5～1 nmが特に好ましい。該表面層の厚さが前記下限値以上であれば、表面層による潤滑効果等が充分に得られる。該表面層の厚さが前記上限値以下であれば、磁気ディスクの高密度記録化に高く寄与できる。本発明の含フッ素ポリエーテル化合物によれば、薄膜化しても十分な潤滑性を発揮する表面層を形成し得る。そのため、表面層の厚さが薄いほど本発明の有用性が高い。

[0126] [液状組成物]

本発明の液状組成物は、本発明の含フッ素ポリエーテル化合物と、液状媒体とを含むものである。

本発明の液状組成物は、溶液、懸濁液、または乳化液のいずれであってもよく、溶液であるのが好ましい。

液状組成物中の本発明の含フッ素ポリエーテル化合物の濃度は、用途に応じて適宜調節でき、液状組成物の総質量に対し、0.005～50質量%であることが好ましく、0.005～5質量%がより好ましく、0.01～1質量%が特に好ましい。本発明の含フッ素ポリエーテル化合物の濃度が前記範囲内であると、均一な表面層を形成できる。

[0127] 液状媒体としては、本発明の含フッ素ポリエーテル化合物を溶解または分散し得るものであればよく、有機溶媒が好ましい。有機溶媒は、フッ素系有

機溶媒であってもよく、非フッ素系有機溶媒であってもよく、これら両溶媒を含んでもよい。

[0128] フッ素系有機溶媒としては、フルオロアルカン、フルオロ芳香族化合物、フルオロアルキルエーテル、フルオロアルキルアミン、フルオロアルコール等が挙げられる。

フルオロアルカンとしては、炭素数4～8の化合物が好ましい。市販品としては、たとえば $C_6F_{13}H$ (旭硝子社製、AC-2000)、 $C_6F_{13}C_2H_5$ (旭硝子社製、AC-6000)、 $C_2F_5CH_2CH_2CF_3$ (デュボン社製、バートレル (登録商標) XF) 等が挙げられる。

フルオロ芳香族化合物としては、たとえばヘキサフルオロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、ペルフルオロトルエン、ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン等が挙げられる。

フルオロアルキルエーテルとしては、炭素数4～12の化合物が好ましい。フルオロアルキルエーテルとしては、ヒドロフルオロアルキルエーテルが好ましい。市販品としては、たとえば $C_3H_2OCF_2CF_2H$ (旭硝子社製、AE-3000)、 $C_4F_9OC_2H_5$ (3M社製、ノベック (登録商標) -7100)、 $C_6F_{13}OC_2H_5$ (3M社製、ノベック (登録商標) -7300) 等が挙げられる。

フルオロアルキルアミンとしては、ペルフルオロアルキルアミンが好ましく、たとえばペルフルオロトリプロピルアミン、ペルフルオロトリブチルアミン等が挙げられる。

フルオロアルコールとしては、たとえば2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノール等が挙げられる。

フッ素系有機溶媒としては、含フッ素ポリエーテル化合物の溶解性の点で、フルオロアルカン、フルオロ芳香族化合物、フルオロアルキルエーテルが好ましい。これらの中でも、オゾン破壊係数が低い点で、ヒドロフルオロア

ルキルエーテルが特に好ましい。

[0129] 非フッ素系有機溶媒としては、水素原子および炭素原子のみからなる化合物と、水素原子、炭素原子および酸素原子のみからなる化合物が好ましく、炭化水素系有機溶媒、アルコール系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒が挙げられる。

炭化水素系有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等が好ましい。

アルコール系有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等が好ましい。

ケトン系有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が好ましい。

エーテル系有機溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等が好ましい。

エステル系有機溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル等が好ましい。

非フッ素系有機溶媒としては、含フッ素ポリエーテル化合物の溶解性の点で、ケトン系有機溶媒が特に好ましい。

[0130] 液状媒体としては、フルオロアルカン、フルオロ芳香族化合物、フルオロアルキルエーテル、水素原子および炭素原子のみからなる化合物、ならびに、水素原子、炭素原子および酸素原子のみからなる化合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機溶媒が好ましい。特に、フルオロアルカン、フルオロ芳香族化合物およびフルオロアルキルエーテルから選ばれるフッ素系有機溶媒が好ましい。

液状媒体としては、フッ素系有機溶媒であるフルオロアルカン、フルオロ芳香族化合物、フルオロアルキルエーテル、非フッ素系有機溶媒である水素原子、炭素原子および酸素原子のみからなる化合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機溶媒を、合計で液状媒体全体の90質量%以上含むことが、含フッ素ポリエーテル化合物の溶解性を高める点で好ましい。

[0131] 液状組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明

の含フッ素ポリエーテル化合物および液状媒体以外の他の成分をさらに含んでもよい。

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、X-1 p）等が挙げられる。

[0132] 液状組成物は、所望の性能を達成できないおそれがあることから、金属イオン類、陰イオン類、水分、低分子極性化合物等を含まないことが好ましい。

金属イオン類（Na、K、Ca、Al等。）は、陰イオンと結合してルイス酸触媒を生成し、含フッ素ポリエーテル化合物の分解反応を促進する場合がある。陰イオン類（F、Cl、NO₂、NO₃、PO₄、SO₄、C₂O₄等。）および水分は、基材の表面を腐食させる場合がある。よって、液状組成物中の含水率は、2,000ppm以下が好ましい。

低分子極性化合物（アルコール類；樹脂から溶出する可塑剤等。）は、基材と表面層との密着性を低減させる場合がある。

[0133] [含フッ素ポリエーテル化合物の使用方法]

含フッ素ポリエーテル化合物や液状組成物の使用方法は、目的に応じ公知の方法を適用できる。

たとえば本発明の含フッ素ポリエーテル化合物を、潤滑剤として使用する場合には、本発明の含フッ素ポリエーテル化合物を基材上に塗布することによって、または本発明の含フッ素ポリエーテル化合物を含む液状組成物を基材上に塗布し、乾燥すること（すなわち、液状組成物から液状媒体を除去すること）によって、本発明の含フッ素ポリエーテル化合物を含む膜（表面層）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。

本発明の含フッ素ポリエーテル化合物やそれを含む液状組成物を塗布する基材は特に限定されず、たとえば表面層を設ける基材として前記で挙げたものと同様のものが挙げられる。基材としては、本発明の有用性の点で、磁気ディスクが好ましい。

[0134] 含フッ素ポリエーテル化合物やそれを含む液状組成物の塗布方法としては

、たとえば、ロールコート法、キャスト法、ディップコート法、スピンコート法、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、真空蒸着法等が挙げられ、スピンコート法、ディップコート法、または真空蒸着法が好ましい。

液状組成物を塗布した場合、乾燥方法としては、たとえば自然乾燥、真空乾燥、遠心乾燥、加熱乾燥等が挙げられる。

[0135] 基材上に本発明の含フッ素ポリエーテル化合物を含む表面層を形成した後、本発明の含フッ素ポリエーテル化合物を基材上（たとえば磁気ディスクの炭素保護膜上）に強固に密着させるために、密着処理を行ってもよい。

密着処理としては、加熱処理、赤外線照射処理、紫外線照射処理、プラズマ処理等が挙げられ、加熱処理または紫外線照射処理が好ましく、加熱処理が特に好ましい。乾燥処理が密着処理を兼ねてもよい。

さらに、密着処理後の基材を、付着物の除去、余剰の含フッ素ポリエーテル化合物の除去を目的に、フッ素系有機溶媒にて洗浄してもよい。

[0136] [物品]

本発明の物品は、基材上に、本発明の含フッ素ポリエーテル化合物を含む膜を有するものである。

本発明の液状組成物を塗布する基材は特に限定されず、たとえば表面層を設ける基材として前記で挙げたものと同様のものが挙げられる。基材としては、本発明の有用性の点で、磁気ディスクが好ましい。

該膜を基材上に設ける方法としては、含フッ素ポリエーテル化合物からなる膜の形成方法として公知の方法が利用できる。たとえば上述した本発明の液状組成物を基材上に液状組成物を塗布して表面層を形成する方法等によって該膜を形成できる。

実施例

[0137] 以下、実施例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの例によって限定されない。

例 1、2、5～8 は実施例であり、例 3、4 は比較例である。

各例における評価方法を以下に示す。

[0138] 〔評価方法〕

(GPC分析)

数平均分子量 (M_n) および分子量分布 (M_w/M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (以下、GPCとも記す。) によって測定した。なお、 M_w は質量平均分子量を示す。

GPCによる測定は、特開2001-208736号公報に記載の方法にしたがい、下記条件にて行った。

移動相: R-225 (旭硝子社製、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 (R-225:ヘキサフルオロイソプロピルアルコール=99:1 (体積比))。

分析カラム: PL gel MIXED-Eカラム (ポリマーラボラトリーズ社製) を2本直列に連結したもの。

分子量測定用標準試料: M_w/M_n が1.1未満で、 M_n が2,000~10,000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、 M_n が1,300のペルフルオロポリエーテル1種。

移動相流速: 1.0 mL/分。

カラム温度: 37℃。

検出器: 蒸発光散乱検出器。

[0139] (動摩擦係数測定)

基材上に表面層を設けた物品の最表面 (物品の表面のうち表面層を設けた場所) の動摩擦係数は、摩擦測定器 (Heidon社製、Tribogear) を用いて測定した。接触子としてはφ10mmのSUS製の球を用い、荷重100g、移動距離20mm、移動速度1mm/秒にて測定した。下記の基準にて評価した。

○ (良好): 動摩擦係数が1.7以下である。

× (不良): 動摩擦係数が1.7超である。

[0140] (F/Siの測定)

基材（シリコンウェハ）上に設けた表面層の被覆率は、X線光電子分光法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）により下記の測定条件にて測定されるF/Siにより下記の基準にて評価した。

○（良好）：F/Siが0.8～1.0である。

×（不良）：F/Siが0.8未満、または1.0超である。

[0141] XPSは、Al、Mg等の特性X線を試料に入射し、光電効果により放出される光電子の運動エネルギーおよび強度を測定することで、固体表面に存在する原子の種類や量、化学結合状態等を知る方法である。

試料より放出される光電子の運動エネルギー E_k は、入射X線のエネルギー $h\nu$ （ h ：プランク定数、 ν ：振動数）から結合エネルギー E_b および仕事関数 W を減じた値（ $E_k = h\nu - E_b - W$ ）である。結合エネルギー E_b は、光電子が試料中で捕獲されていた原子の種類、電子軌道、化学結合状態に依存する値である。入射X線のエネルギー $h\nu$ および仕事関数 W は既知である。そのため、運動エネルギー E_k を測定すれば、結合エネルギー E_b を求めることができ、試料中の原子の種類・電子軌道・化学結合状態を知ることができる。

入射X線は試料の深さ数 μm 程度まで侵入する。しかし、深い場所にある原子より放出された電子は、試料中の他の原子に束縛されている電子との非弾性散乱等によりエネルギーを失い、試料より放出されない。そのため、非弾性平均自由行程（電子が非弾性散乱を起こさずに進める距離）で決まる、数 nm 程度の深さの極く最表面から放出された電子が、光電子として観測される。したがって、XPSは、試料の最表面に存在する原子の種類や量、化学結合状態を高感度に測定する方法であり、基材上に塗布された極く薄い膜を高感度に検出でき、薄膜の被覆率を評価するのに有効な方法である。

後述する各例で得た物品（基材としてシリコンウェハを用い、基材上に、含フッ素ポリエーテル化合物を含む潤滑剤で表面層を設けた物品）の最表面のXPS測定を行うと、基材上において表面層で被覆されている箇所では、

表面層中のフッ素原子の1s軌道から放出される光電子強度（以下、F 1sピーク強度と記す。）は強く検出され、基材中のシリコン原子のSi 2p軌道から放出される光電子強度（以下、Si 2pピーク強度と記す。）は弱く検出されるかあるいは検出されない。これに対し、基材上において表面層で被覆されていない箇所では、フッ素原子から放出される光電子は検出されず、シリコン原子のSi 2p軌道から放出される光電子強度が強く検出される。したがって、XPS測定により得られたF 1sピーク強度とSi 2pピーク強度とから算出されるF原子濃度とSi原子濃度の比は、基材上に設けた表面層の被覆率と正の相関があると考えることができる。

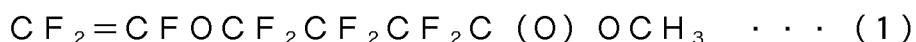
[0142] XPS装置としてはアルバック・ファイ社製、PHI Quanter a SXMを用いた。X線源として径50 μ m程度に集光されたAl K α 線（1486.6 eV）を用い、照射X線強度12.4 W、検出器のパスエネルギー224 eV、光電子取り出し角度45°にて測定した。照射X線はスキャンせずに固定して測定し、また試料最表面の測定を行い、試料のエッチングは行わなかった。なお、試料からの光電子放出に伴う帯電補正のため、装置に付属の電子線およびAr⁺中和銃を用いた。F 1sピーク強度の算出には結合エネルギー682～691 eV、Si 2pピーク強度の算出には結合エネルギー96～107 eVのエネルギー範囲でバックグラウンドを除去したピークの積分強度を用いた。さらに、装置固有の各元素の相対感度係数を用いてF原子濃度およびSi原子濃度を算出した。

[0143] 〔例1〕

（例1-1）

300 mLの3つ口丸底フラスコに、水素化ホウ素ナトリウム粉末の14.1 gを取り入れ、AK-225（旭硝子社製）の350 gを加えた。氷浴で冷却しながら攪拌し、窒素雰囲気下、内温が10℃を超えないように化合物（1）の100 g、メタノールの15.8 g、AK-225の22 gを混合した溶液を滴下漏斗からゆっくり滴下した。全量滴下した後、さらにメタノールの10 gとAK-225の10 gを混合した溶液を滴下した。その後

、氷浴を取り外し、室温までゆっくり昇温しながら攪拌を続けた。室温で12時間攪拌後、再び氷浴で冷却し、液性が酸性になるまで塩酸水溶液を滴下した。反応終了後、水で1回、飽和食塩水で1回洗浄し、有機相を回収した。回収した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、固形分をフィルタによりろ過し、ろ液をエバポレータで濃縮した。回収した濃縮液を減圧蒸留し、化合物(2)の80.6g(収率88%)を得た。



[0144] 化合物(2)のNMRスペクトル；

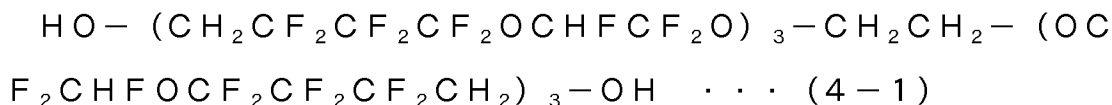
^1H -NMR (300.4MHz、溶媒：重クロロホルム、基準：テトラメチルシラン(以下、TMSと記す。)) δ (ppm)：2.2(1H)、4.1(2H)。

^{19}F -NMR (282.7MHz、溶媒：重クロロホルム、基準： CFCl_3) δ (ppm)：-85.6(2F)、-114.0(1F)、-122.2(1F)、-123.3(2F)、-127.4(2F)、-135.2(1F)。

[0145] (例1-2)

還流冷却器を接続した500mLのナスフラスコに、化合物(2)の100g、化合物(3-1)の11.0g、炭酸カリウム粉末の25.2gを加えた。窒素雰囲気下、75℃で1時間攪拌した後、120℃まで昇温し、内温が130℃以下になるように制御しながら、化合物(2)の200gを滴下した。全量滴下した後、120℃でさらに1時間攪拌した。NMRで化合物(2)のビニルエーテル基が完全に消失したことを確認した。塩酸水溶液を加えて、過剰の炭酸カリウムを処理し、水とAK-225を加えて分液処理を行った。3回の水洗後、有機相を回収し、エバポレータで濃縮することによって、下式(4-1)で表される化合物(4-1)の310gを得た。再び、AK-225の110gで希釈し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒：AK-225、酢酸エチル)に展開して分取し、不純物の除

去、分子量の精製を行うことで化合物（４－１）の１５０ｇを得た。



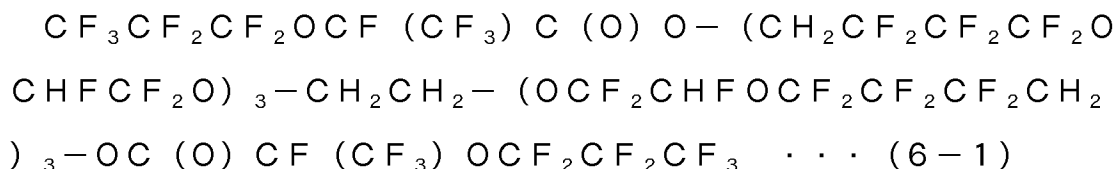
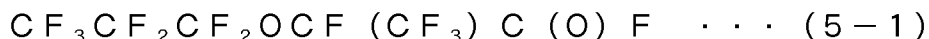
[0146] 化合物（４－１）のNMRスペクトル；

^1H -NMR（３００．４MHz、溶媒：重アセトン、基準：TMS） δ （ppm）：３．４～４．０（８H）、４．３（８H）、５．８～７．０（６H）。

^{19}F -NMR（２８２．７MHz、溶媒：重アセトン、基準： CFCl_3 ） δ （ppm）：－８４．３～－８５．１（１２F）、－８９．４～－９０．５（１２F）、－１２０．２（８F）、－１２２．０（４F）、－１２６．６（８F）、－１２７．０（４F）、－１４５．１（６F）。

[0147] （例１－３）

還流冷却器を接続した３００mLのナスフラスコに、化合物（４－１）の１００g、フッ化ナトリウム粉末の９．０gを取り入れ、下式（５－１）で表される化合物（５－１）の４０gを加えた。窒素雰囲気下、５０℃で１３時間攪拌した後、７０℃で３時間攪拌した。加圧ろ過器でフッ化ナトリウム粉末を除去した後、過剰の化合物（５－１）とAK-225を減圧留去し、下式（６－１）で表される化合物（６－１）の１３０g（収率９７％）を得た。



[0148] 化合物（６－１）のNMRスペクトル；

^1H -NMR（３００．４MHz、溶媒：重クロロホルム、基準：TMS） δ （ppm）：３．４～４．０（８H）、４．３（４H）、４．９（４H）、５．８～７．０（６H）。

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒：重クロロホルム、基準： CFCl_3) δ (ppm) : -80.0 (1F)、-81.9 (3F)、-82.7 (3F)、-84.7~-85.0 (12F)、-86.0 (1F)、-90.5~-93.0 (12F)、-121.1 (4F)、-121.5 (8F)、-128.0 (12F)、-130.3 (2F)、-132.5 (1F)、-145.3 (6F)。

[0149] (例1-4)

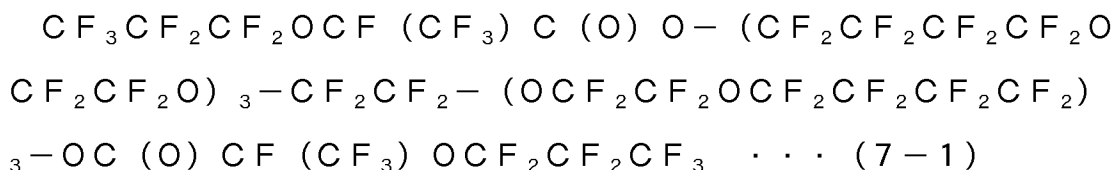
オートクレーブ(ニッケル製、内容積1 L)を用意し、オートクレーブのガス出口に、0℃に保持した冷却器、NaFペレット充填層、および-10℃に保持した冷却器を直列に設置した。また-10℃に保持した冷却器から凝集した液をオートクレーブに戻す液体返送ラインを設置した。

オートクレーブにR-113($\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$)の750 gを投入し、25℃に保持しながら攪拌した。オートクレーブに窒素ガスを25℃で1時間吹き込んだ後、窒素ガスで20体積%に希釈したフッ素ガス(以下、20%フッ素ガスと記す。)を、25℃、流速3.2 L/時間で1時間吹き込んだ。次いで、20%フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、オートクレーブに、化合物(6-1)の130 gをR-113の448 gに溶解した溶液を、22時間かけて注入した。

次いで、20%フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、オートクレーブの内圧を0.15 MPa(ゲージ圧)まで加圧した。オートクレーブ内に、R-113中に0.015 g/mLのベンゼンを含むベンゼン溶液の8 mLを、25℃から40℃にまで加熱しながら注入し、オートクレーブのベンゼン溶液注入口を閉めた。20分攪拌した後、再びベンゼン溶液の4 mLを、40℃を保持しながら注入し、注入口を閉めた。同様の操作をさらに7回繰り返した。ベンゼンの注入総量は0.6 gであった。

さらに、20%フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、1時間攪拌を続けた。次いで、オートクレーブ内の圧力を大気圧にして、窒素ガスを1時間吹き込んだ。オートクレーブの内容物をエバポレータで濃縮し、下式(7-

1) で表される化合物 (7-1) の 145 g (収率 98%) を得た。

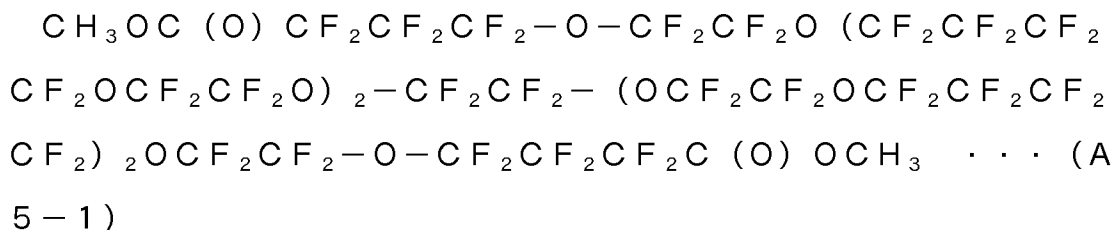


[0150] 化合物 (7-1) の NMR スペクトル ;

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒 : 重クロロホルム、基準 : CFCl_3) δ (ppm) : -80.0 (1F)、-82.0~-82.5 (6F)、-84.0 (24F)、-87.8 (4F)、-89.2 (28F)、-126.5 (24F)、-130.4 (2F)、-132.4 (1F)。

[0151] (例 1-5)

500 mL のテトラフルオロエチレン-ペルフルオロ (アルコキシビニル エーテル) 共重合体 (PFA) 製丸底ナスフラスコに、化合物 (7-1) の 145 g を入れた。氷浴で冷却しながら攪拌し、窒素雰囲気下、メタノールの 35 g を滴下漏斗からゆっくり滴下した。窒素でバブリングしながら 12 時間攪拌した。反応混合物をエバポレータで濃縮し、下式 (A5-1) で表される化合物 (A5-1) の 108 g (収率 100%) を得た。



[0152] 化合物 (A5-1) の NMR スペクトル ;

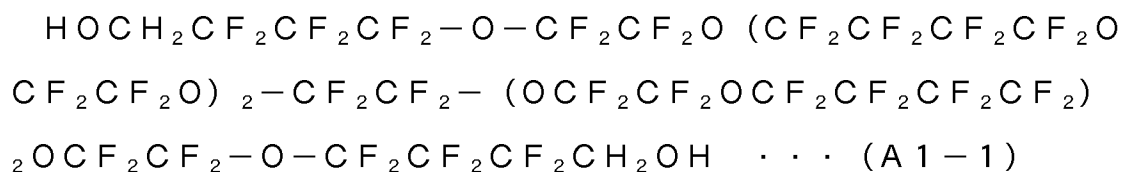
^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒 : 重クロロホルム、基準 : TMS) δ (ppm) : 3.9 (6H)。

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒 : 重クロロホルム、基準 : CFCl_3) δ (ppm) : -84.0 (28F)、-89.2 (28F)、-119.8 (4F)、-126.5 (24F)。

[0153] (例 1-6)

300 mL の 3 つ口丸底フラスコに、エタノールの 200 g、リチウムク

ロリドの2.1 g、化合物(A5-1)の100 gを取り入れ、氷浴で冷却しながら攪拌し、窒素雰囲気下、水素化ホウ素ナトリウム粉末の9.5 gをエタノール200 gに溶解させたものを滴下した。全量滴下した後、氷浴を取り外し、室温までゆっくり昇温しながら12時間攪拌を続けた。その後、再び氷浴で冷却し、液性が酸性になるまで塩酸水溶液を滴下した。反応終了後、水で1回、飽和食塩水で1回洗浄し、有機相を回収した。回収した液をエバポレータで濃縮した。回収した濃縮液を減圧蒸留し、得られた粗生成物を特開2009-197210号公報の実施例に記載の方法でシリカゲルカラムで精製した後、特開2009-197210号公報の実施例に記載の方法で超臨界精製し、下式(A1-1)で表される化合物(A1-1)の95 g(収率98%)得た。化合物(A1-1)の数平均分子量は、2,100であり、分子量分布は1.05であった。



[0154] 化合物(A1-1)のNMRスペクトル；

^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒：重クロロホルム、基準：TMS)
 δ (ppm) : 4.1 (4H)。

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒：重クロロホルム、基準： CFCl_3)
 δ (ppm) : -84.0 (28F)、-89.2 (28F)、-123.3 (4F)、-126.5 (24F)。

[0155] (物品の製造)

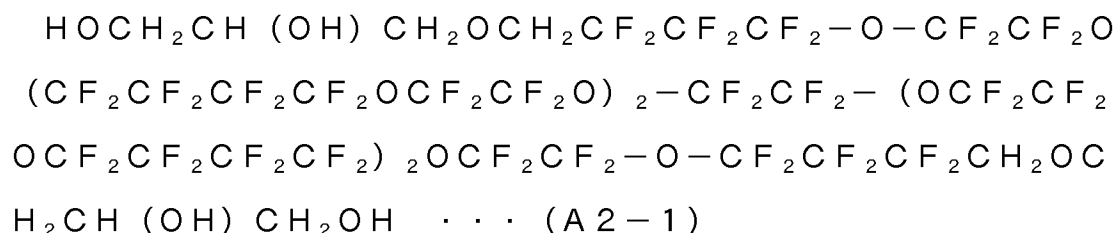
化合物(A1-1)を、濃度が0.05質量%となるようにバートレル(登録商標)XF(デュボン社製)に溶解して液状組成物を調製した。

液状組成物をシリコンウェハにディップコートで塗布して物品(表面層付き基材)を得た。ディップコートとしてはマイクロスピードディップコート(SDI社製)を用い、10 mm/秒の速さでディッピングし、60秒間浸漬した後に、2 mm/秒の速さで引き揚げた。引き揚げたシリコンウェハを

150℃のオーブンで10分間加熱して表面層を形成し、物品を得た。

[0156] [例2]

300mLの3つ口丸底フラスコに、tert-ブチルアルコールの50g、カリウムtert-ブトキシドの5.6g、精製前の（粗生成物としての）化合物（A1-1）の100gを取り入れ、80℃に加熱しながら攪拌し、窒素雰囲気下、グリシドール（化合物（9））の7.4gを滴下した。全量滴下した後、5時間攪拌を続けた。その後、氷浴で冷却し、液性が酸性になるまで塩酸水溶液を滴下した。反応終了後、水で1回、飽和食塩水で1回洗浄し、有機相を回収した。回収した液をエバポレータで濃縮した。回収した濃縮液を減圧蒸留し、例1と同様にして精製を行い、下式（A2-1）で表される化合物（A2-1）の100g（収率93%）を得た。化合物（A2-1）の数平均分子量は、2,200であり、分子量分布は1.05であった。化合物（A2-1）を用いた以外は、例1と同様にして物品を得た。



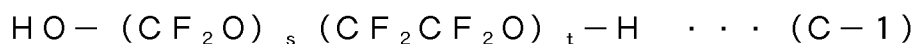
[0157] 化合物（A2-1）のNMRスペクトル；

^1H -NMR（300.4MHz、溶媒：重クロロホルム、基準：TMS）
 δ （ppm）：3.5（8H）、3.7（2H）、3.8（4H）。

^{19}F -NMR（282.7MHz、溶媒：重クロロホルム、基準： CFCl_3 ）
 δ （ppm）：-84.0（28F）、-89.2（28F）、-123.3（4F）、-126.5（24F）。

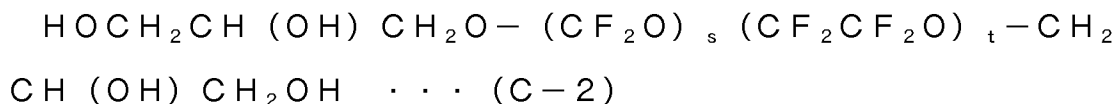
[0158] [例3]

下式（C-1）で表される化合物（C-1）（ソルベイ社製、フォンブリン（登録商標）Z DOL4000、数平均分子量4,000）を用意した。化合物（C-1）を用いた以外は、例1と同様にして物品を得た。



[0159] [例4]

300 mLの3つ口丸底フラスコに、*tert*-ブチルアルコールの50 g、カリウム*tert*-ブトキシドの2.8 g、化合物(C-1)の100 gを取り入れ、80℃に加熱しながら攪拌し、窒素雰囲気下、グリシドールの3.7 gを滴下した。全量滴下した後、5時間攪拌を続けた。その後、氷浴で冷却し、液性が酸性になるまで塩酸水溶液を滴下した。反応終了後、水で1回、飽和食塩水で1回洗浄し、有機相を回収した。回収した液をエバポレータで濃縮した。回収した濃縮液を減圧蒸留し、下式(C-2)で表される化合物(C-2)の99 g (収率95%)を得た。化合物(C-2)を用いた以外は、例1と同様にして物品を得た。



[0160] 化合物(C-2)のNMRスペクトル;

^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒: 重クロロホルム、基準: TMS)
 δ (ppm): 3.5 (8H)、3.7 (2H)、3.8 (4H)。

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒: 重クロロホルム、基準: CFCl_3)
 δ (ppm): -84.0 (28F)、-89.2 (28F)、-123.3 (4F)、-126.5 (24F)。

[0161] [評価]

例1～4の物品について、最表面（物品の表面のうち表面層を設けた場所）の動摩擦係数、 F/S_i を測定した。また、例1～4の物品について、含フッ素エーテル化合物と基材上の炭素保護膜との密着性を確認するために、150℃、10 mmHgに設定した真空オーブンにそれぞれの物品を1週間保持し、処理後の動摩擦係数、 F/S_i を測定した。結果を表1に示す。

[0162]

[表1]

		例 1	例 2	例 3	例 4
化 合 物		(A1-1)	(A2-1)	(C-1)	(C-2)
処 理 前	動 摩 擦 係 数	○	○	○	○
	F/Si	○	○	×(1.0超)	×(1.0超)
処 理 後	動 摩 擦 係 数	×	○	×	○
	F/Si	×(0.8未満)	○	×(0.8未満)	×(1.0超)

[0163] F/Siの値は基材上に付着している含フッ素ポリエーテル量、すなわち表面層の厚さを表しており、従来の知見から0.8～1.0程度が潤滑性の点から適していることが分かっている。

処理前においては、例3、4は、F/Siが高い数値を示している、すなわち表面層が厚すぎ、潤滑性が不足していることが分かる。一方、例1、2は、F/Siが所望の範囲に入っている、すなわち適した表面層を形成している。

処理後においては、例1、3は、F/Siが所望の範囲を下回っており、さらに、動摩擦係数が高い数値を示している、すなわち処理によって、表面層の一部が消失していることを示している。一方、例2、4は、処理前後で動摩擦係数、F/Siともに変化がないことから、表面層が基材としっかり密着していることを示している。

[0164] [例5]

(例5-1)

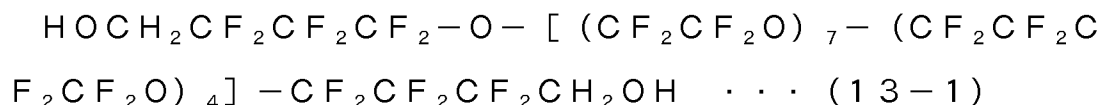
下式(10-1)で表される化合物(10-1)、トリエチルアミン、アセトニトリルを攪拌しながら、メシルクロリドを加える。NMRで化合物(10-1)が消費されていることを確認した後に、水で有機相を洗浄し、得られた有機相の溶媒を留去することによって、下式(11-1)で表される化合物(11-1)を得る。



[0165] (例5-2)

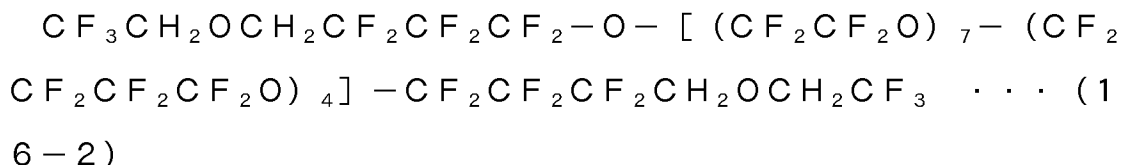
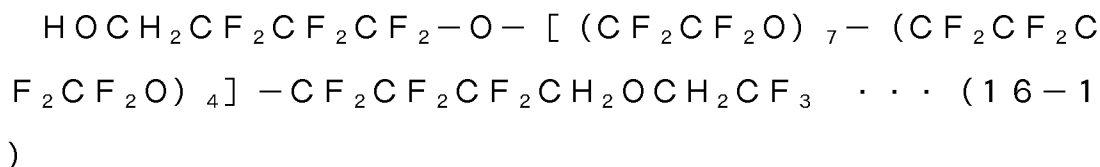
例1と同様にして、化合物(A1-1)、すなわち下式(13-1)で表

される化合物（１３－１）を得る。（ $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ ）単位と（ $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ ）単位とは一部を除いて交互に配置されている。化合物（１３－１）は、含フッ素ポリエーテル化合物（Ｂ）として用いてもよい。



[0166]（例５－３）

テトラヒドロフラン中、化合物（１３－１）と金属ナトリウムとを氷浴で冷却しながら充分に反応させた後に、化合物（１１－１）に滴下する。NMRで化合物（１１－１）が消費されていることを確認した後に、０．１Nの塩酸で有機相を洗浄し、得られた有機相の溶媒を留去することによって、下式で表される化合物（１６－１）、（１６－２）および化合物（１３－１）の混合物を得る。化合物（１６－１）は、含フッ素ポリエーテル化合物（Ｂ）として用いてもよい。

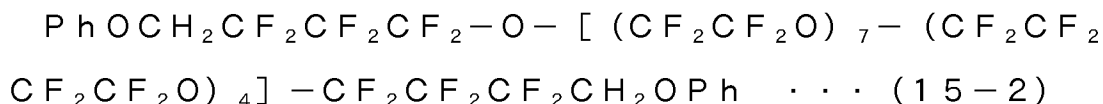
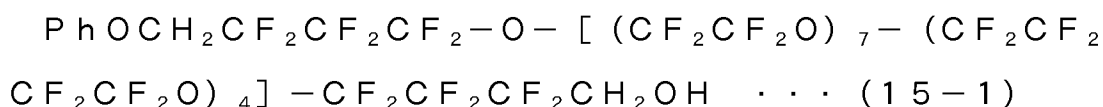


[0167] 混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィで分画精製することにより目的とする化合物（１６－１）を得る。シリカゲルとしては、AGCエスアイテック社製、D-50-120A、D-75-60A等を用いる。展開溶媒としては、非極性溶媒として旭硝子社製、アサヒクリンAK-225、アサヒクリンAC-2000、アサヒクリンAC-6000等を用い、極性溶媒としてアサヒクリンAE-3000、酢酸エチル、アセトン、エタノール等を用いる。シリカゲルは、分画するものに対して５～２０質量倍用いる。展開溶媒は、分画するものに対して２０～１００体積倍用いる。分取されたもののうち、化合物（１６－１）、（１６－２）および化合物（１３－１）の

存在比率は、NMR、HPLC等の方法で判断する。

[0168] (例5-4)

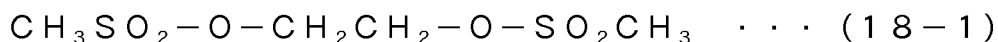
テトラヒドロフラン中、化合物(13-1)と金属ナトリウムとを十分に反応させた後に、下式(12-1)で表される化合物(12-1)を滴下する。下式で表される化合物(15-1)、(15-2)および化合物(13-1)の混合物を得る。ただし、Phは、フェニル基である。化合物(15-1)、(15-2)は、含フッ素ポリエーテル化合物(B)として用いてもよい。



[0169] 混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィで分画精製することにより目的とする化合物(15-1)を得る。シリカゲルとしては、AGCエスアイテック社製、D-50-120A、D-75-60A等を用いる。展開溶媒としては、非極性溶媒として旭硝子社製、アサヒクリンAK-225、アサヒクリンAC-2000、アサヒクリンAC-6000等を用い、極性溶媒としてアサヒクリンAE-3000、酢酸エチル、アセトン、エタノール等を用いる。シリカゲルは、分画するものに対して5~20質量倍用いる。展開溶媒は、分画するものに対して20~100体積倍用いる。分取されたもののうち、化合物(15-1)、(15-2)および化合物(13-1)の存在比率は、NMR、HPLC等の方法で判断する。

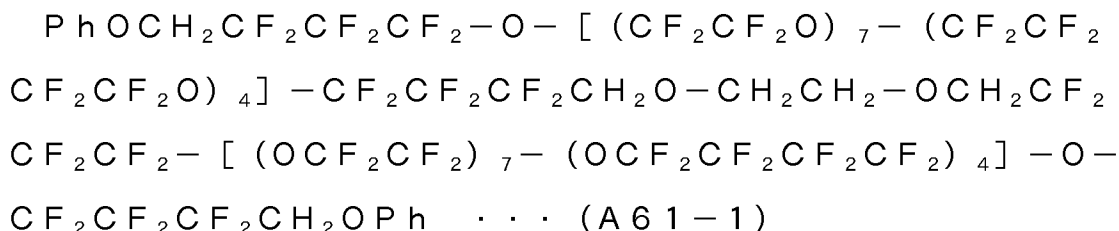
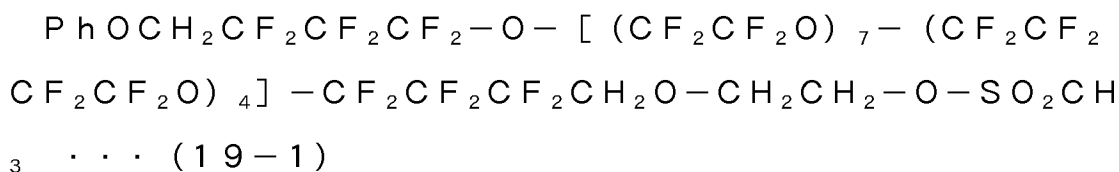
[0170] (例5-5)

化合物(3-1)、トリエチルアミン、アセトニトリルを攪拌しながら、メシルクロリドを加える。NMRで化合物(3-1)が消費されていることを確認した後に、水で有機相を洗浄し、得られた有機相の溶媒を留去することによって、下式(18-1)で表される化合物(18-1)を得る。



[0171] (例5-6)

テトラヒドロフラン中、化合物(15-1)と金属ナトリウムとを十分に反応させた後に、化合物(18-1)に滴下する。NMRで化合物(18-1)が消費されていることを確認した後に、0.1Nの塩酸で有機相を洗浄し、得られた有機相の溶媒を留去することによって、下式で表される化合物(19-1)、(A61-1)および化合物(18-1)の混合物を得る。

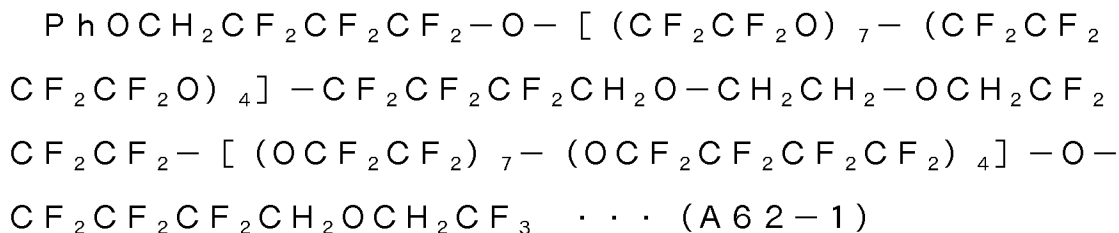


[0172] 混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィで分画精製することにより目的とする化合物(19-1)、(A61-1)を得る。シリカゲルとしては、AGCエスアイテック社製、D-50-120A、D-75-60A等を用いる。展開溶媒としては、非極性溶媒として旭硝子社製、アサヒクリンAK-225、アサヒクリンAC-2000、アサヒクリンAC-6000等を用い、極性溶媒としてアサヒクリンAE-3000、酢酸エチル、アセトン、エタノール等を用いる。シリカゲルは、分画するものに対して5~20質量倍用いる。展開溶媒は、分画するものに対して20~100体積倍用いる。分取されたもののうち、化合物(19-1)、(A61-1)および化合物(18-1)の存在比率は、NMR、HPLC等の方法で判断する。

[0173] (例5-7)

テトラヒドロフラン中、化合物(16-1)と金属ナトリウムとを十分に反応させた後に、化合物(19-1)に滴下する。下式(A62-1)で表

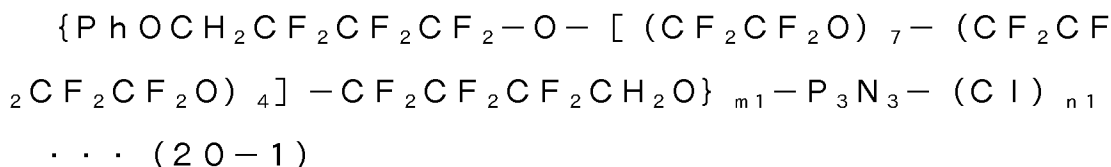
される化合物 (A 6 2 - 1) を得る。



[0174] [例 6]

(例 6 - 1)

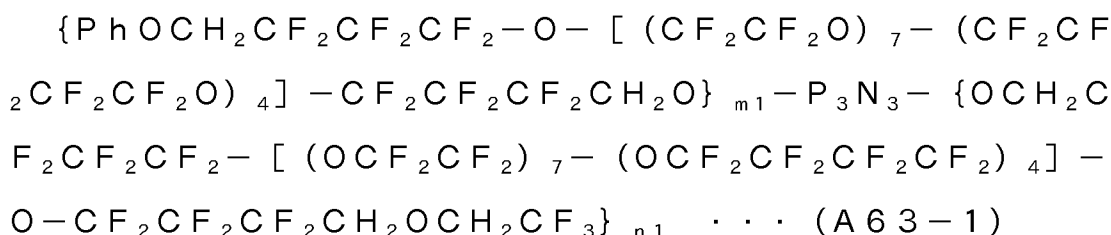
300 mL の三つ口フラスコに環流管を取りつけ、化合物 (15 - 1) の 0.3 モル、金属ナトリウムの 0.33 モル、脱水したテトラヒドロフランの 100 mL を加え、金属ナトリウムが消費されるまで 70℃ で攪拌を続ける。金属ナトリウムが消失された後、ホスホニトリルクロリドのシクロトリマーの 0.1 モルを添加し、同様に 70℃ で反応させ、NMR で化合物 (15 - 1) の消費を確認し、反応を終了する。反応終了後はアサヒクリン AK - 225 (旭硝子社製) の 50 g、0.1 N 塩酸の 50 g を添加し、よく攪拌した後に、有機相のみを取り出す。再度、0.1 N 塩酸の 50 g を添加し、有機相を洗浄した後に、有機相を取り出し、溶媒を留去して下式 (20 - 1) で表される化合物 (20 - 1) の混合物を得る。



[0175] (例 6 - 2)

300 mL の三つ口フラスコに環流管を取りつけ、化合物 (16 - 1) の 0.3 モルと金属ナトリウムの 0.33 モル、脱水したテトラヒドロフランの 100 mL を加え、金属ナトリウムが消費されるまで 70℃ で攪拌を続ける。金属ナトリウムが消失された後、化合物 (20 - 1) の混合物を添加し、同様に 70℃ で反応させ、NMR で化合物 (20 - 1) の消費を確認し、反応を終了する。反応終了後はアサヒクリン AK - 225 (旭硝子社製) の 50 g、0.1 N 塩酸の 50 g を添加し、よく攪拌した後に、有機相のみ

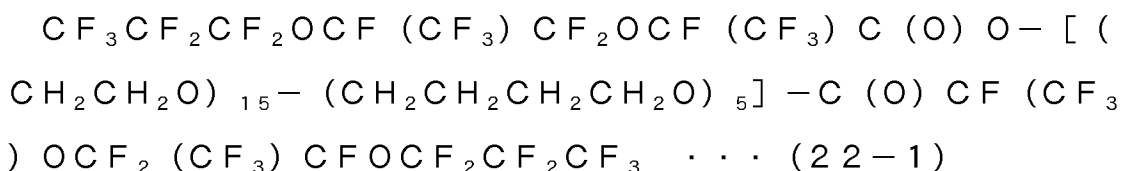
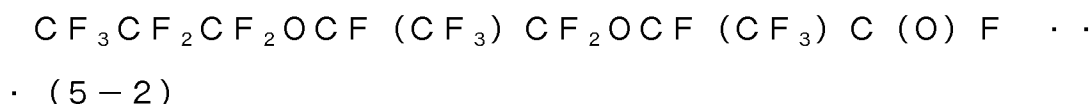
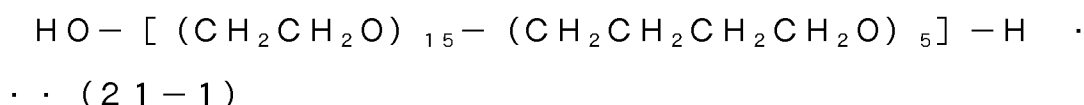
を取り出す。再度、0.1 N塩酸の50 gを添加し、有機相を洗浄した後に、有機相を取り出し、溶媒を留去して下式(A63-1)で表される化合物(A63-1)の混合物を得る。



[0176] [例7]

(例7-1)

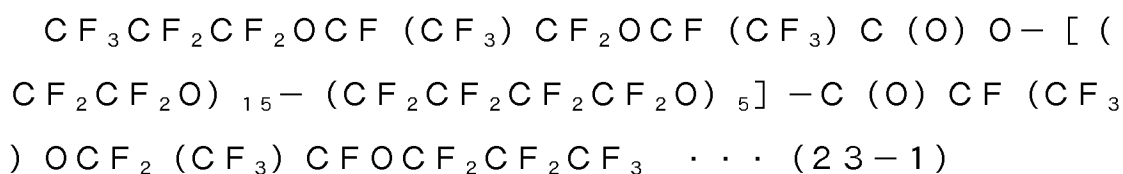
下式(21-1)で表される化合物(21-1)(日油社製、ポリセリン(登録商標)DC-1100、(CF₂CF₂O)単位と(CF₂CF₂CF₂CF₂O)単位とはランダムに配置されている。)にフッ化ナトリウムを加え、十分に攪拌し、下式(5-2)で表される化合物(5-2)を滴下した後に、室温で十分に反応させる。化合物(21-1)が消費されたことをNMRで確認した後に、加圧ろ過器でフッ化ナトリウムを除去し、過剰の化合物(5-2)を減圧留去し、下式(22-1)で表される化合物(22-1)を得る。



[0177] (例7-2)

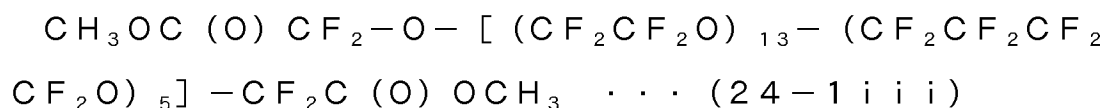
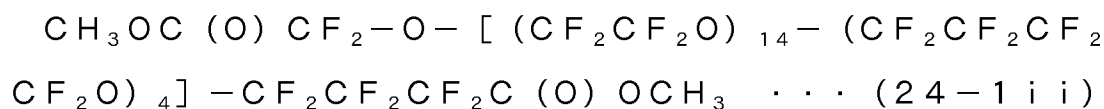
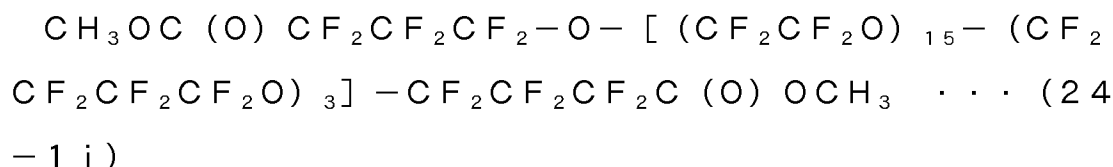
オートクレーブ(ニッケル製)にR-113(CF₂ClCFCl₂)を投入し、窒素ガスを25℃で1時間吹き込んだ後、20%フッ素ガスを25℃で1時間吹き込む。20%フッ素ガスを同じ流速で吹き込んだ状態で、化合

物(22-1)をR-113に希釈して、連続的にフィードする。フィードが完了した時点で、内圧を0.15MPa(ゲージ圧)まで加圧し、25℃から40℃に加熱して攪拌する。NMRで水素原子が残存していないことを確認した後に、窒素ガスを25℃で1時間吹き込んで反応を終了する。得られた反応溶液から溶媒を留去することで、下式(23-1)で表される化合物(23-1)を得る。



[0178] (例7-3)

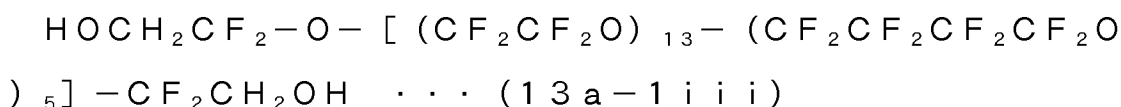
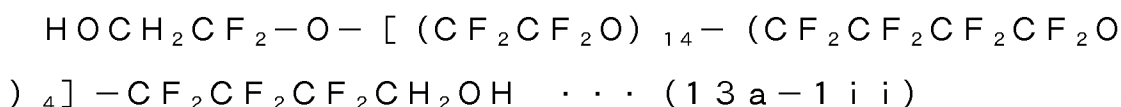
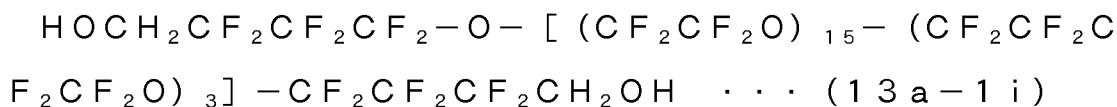
化合物(23-1)を氷浴で冷却しながら攪拌し、窒素雰囲気下、メタノールをゆっくり滴下した後に、窒素でバブリングしながら12時間攪拌する。NMRで化合物(23-1)の消費を確認した後に、反応溶液から溶媒を留去することで、下式で表される化合物(24-1i)～(24-1iii)の混合物を得る。化合物(24-1i)～(24-1iii)は、含フッ素ポリエーテル化合物(B)として用いてもよい。



[0179] (例7-4)

反応器にエタノール、リチウムクロリド、化合物(24-1i)～(24-1iii)の混合物を入れ、氷浴で冷却しながら攪拌し、窒素雰囲気下、水素化ホウ素ナトリウム粉末をエタノールに分散させたものを滴下する。全量滴下した後、室温までゆっくり昇温し攪拌を続ける。NMRで化合物(2

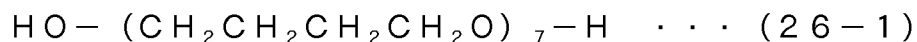
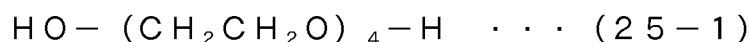
4-1 i) ~ (24-1 i i i) が消費されていることを確認した後に、再び氷浴で冷却し、液性が酸性になるまで 0.1 N の塩酸およびアサヒクリン AK-225 を添加し、有機相を回収する。再び水で 2 回洗浄した後に有機相を回収する。回収した有機相から溶媒を留去することで化合物 (13a-1 i) ~ (13a-1 i i i) の混合物を得る。化合物 (13a-1 i) ~ (13a-1 i i i) は、含フッ素ポリエーテル化合物 (B) として用いてもよい。



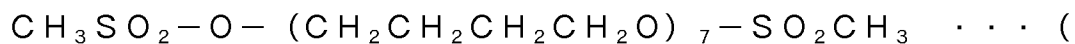
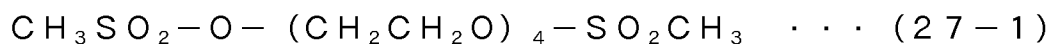
[0180] [例 8]

(例 8-1)

下式 (25-1) で表される化合物 (25-1) (日油社製、PEG # 200) および下式 (26-1) で表される化合物 (26-1) (日油社製、ユニオール (登録商標) PB-500) を用意する。



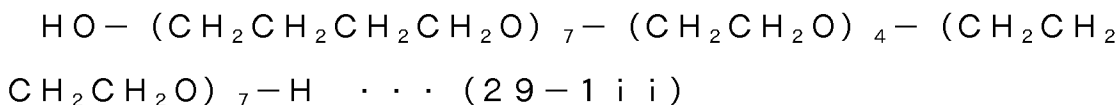
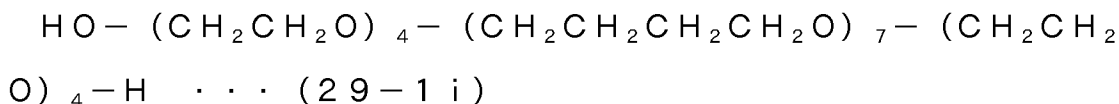
[0181] 化合物 (25-1) または化合物 (26-1)、トリエチルアミン、アセトニトリルを攪拌しながら、2 当量以上のメシルクロリドを加える。NMR で化合物 (25-1) または化合物 (26-1) が消費されていることを確認した後に、水で有機相を洗浄し、得られた有機相の溶媒を留去することによって、下式 (27-1) で表される化合物 (27-1) または下式 (28-1) で表される化合物 (28-1) を得る。



28-1)

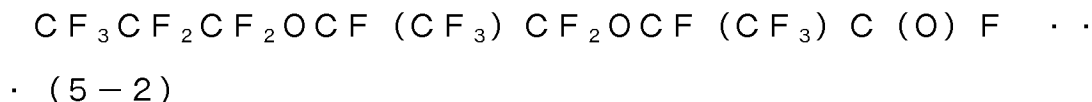
[0182] (例8-2)

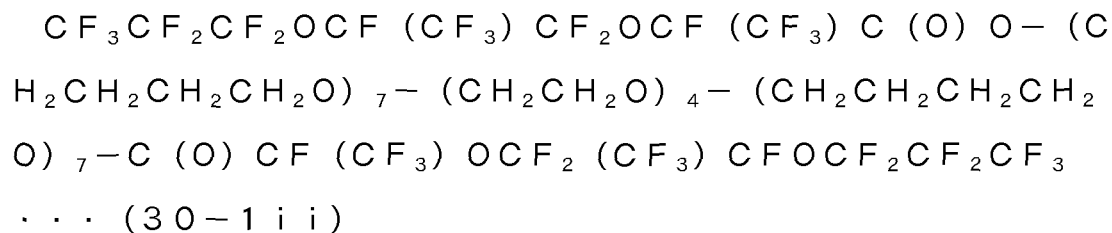
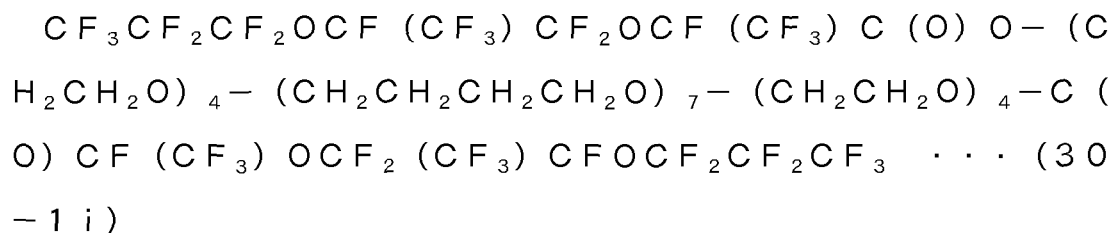
テトラヒドロフラン中、化合物(26-1)と金属ナトリウムとを氷浴で冷却しながら十分に反応させた後に、化合物(27-1)を滴下する。または、テトラヒドロフラン中、化合物(25-1)と金属ナトリウムとを氷浴で冷却しながら十分に反応させた後に、化合物(28-1)を滴下する。このとき、化合物(26-1)または化合物(25-1)のアルコキサイドは、滴下する化合物(27-1)または化合物(28-1)に対して大過剰量存在することが好ましく、化合物(27-1)または化合物(28-1)の滴下速度は反応に対して十分に遅いことが好ましい。NMRで化合物(27-1)または化合物(28-1)が消費されていることを確認した後に、0.1Nの塩酸で有機相を洗浄し、得られた有機相の溶媒を留去することによって、下式(29-1i)で表される化合物(29-1i)または下式(29-1ii)で表される化合物(29-1ii)を得る。



[0183] (例8-3)

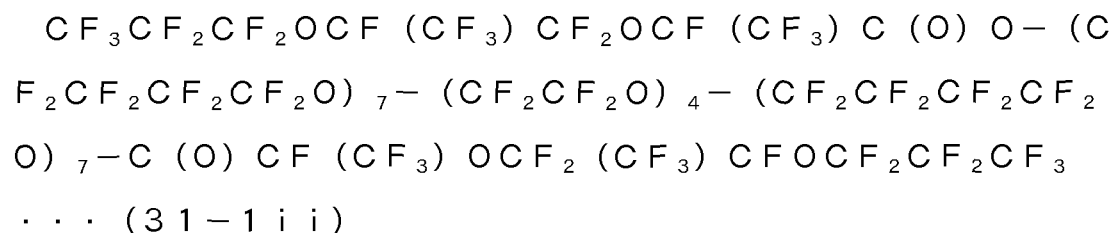
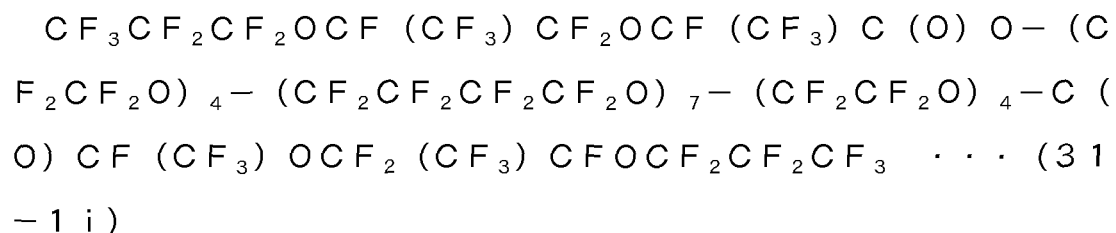
化合物(29-1i)または化合物(29-1ii)にフッ化ナトリウムを加え、十分に攪拌し、化合物(5-2)を滴下した後に、室温で十分に反応させる。化合物(29-1i)または化合物(29-1ii)が消費されたことをNMRで確認した後に、加圧ろ過器でフッ化ナトリウムを除去し、過剰の化合物(5-2)を減圧留去し、下式(30-1i)で表される化合物(30-1i)または下式(30-1ii)で表される化合物(30-1ii)を得る。





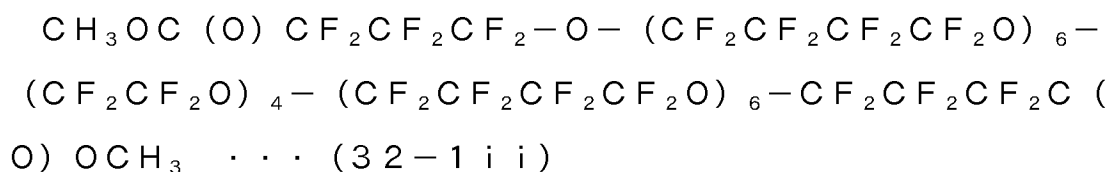
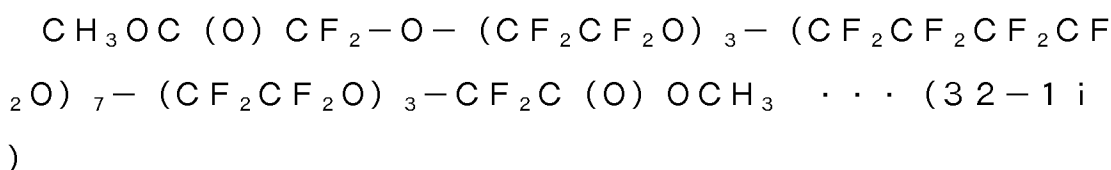
[0184] (例 8-4)

オートクレーブ（ニッケル製）に R-113 ($\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$) を投入し、窒素ガスを 25℃ で 1 時間吹き込んだ後、20% フッ素ガスを 25℃ で 1 時間吹き込む。20% フッ素ガスを同じ流速で吹き込んだ状態で、化合物 (30-1 i) または化合物 (30-1 i i) を R-113 に希釈して、連続的にフィードする。フィードが完了した時点で、内圧を 0.15 MPa（ゲージ圧）まで加圧し、25℃ から 40℃ に加熱して攪拌する。NMR で水素原子が残存していないことを確認した後に、窒素ガスを 25℃ で 1 時間吹き込んで反応を終了する。得られた反応溶液から溶媒を留去することで、下式 (31-1 i) で表される化合物 (31-1 i) または下式 (31-1 i i) で表される化合物 (31-1 i i) を得る。



[0185] (例 8-5)

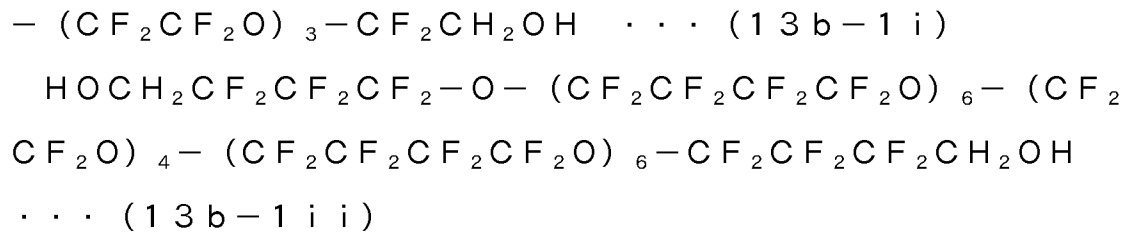
化合物 (31-1i) または化合物 (31-1ii) を氷浴で冷却しながら攪拌し、窒素雰囲気下、メタノールをゆっくり滴下した後に、窒素でバブリングしながら12時間攪拌する。NMRで化合物 (31-1i) または化合物 (31-1ii) の消費を確認した後に、反応溶液から溶媒を留去することで、下式 (32-1i) で表される化合物 (32-1i) または下式 (32-1ii) で表される化合物 (32-1ii) を得る。化合物 (32-1i)、(32-1ii) は、含フッ素ポリエーテル化合物 (B) として用いてもよい。



[0186] (例8-6)

反応器にエタノール、リチウムクロリド、化合物 (32-1i) または化合物 (32-1ii) を入れ、氷浴で冷却しながら攪拌し、窒素雰囲気下、水素化ホウ素ナトリウム粉末をエタノールに分散させたものを滴下する。全量滴下した後、室温までゆっくり昇温し攪拌を続ける。NMRで化合物 (32-1i) または化合物 (32-1ii) が消費されていることを確認した後に、再び氷浴で冷却し、液性が酸性になるまで0.1Nの塩酸およびアサヒクリンAK-225を添加し、有機相を回収する。再び水で2回洗浄した後に有機相を回収する。回収した有機層から溶媒を留去することで、下式 (13b-1i) で表される化合物 (13b-1i) または下式 (13b-1ii) で表される化合物 (13b-1ii) を得る。化合物 (13b-1i)、(13b-1ii) は、含フッ素ポリエーテル化合物 (B) として用いてもよい。





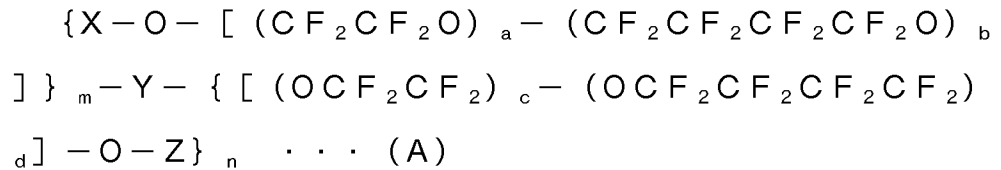
産業上の利用可能性

[0187] 本発明の含フッ素ポリエーテル化合物は、表面改質剤（潤滑剤等）または界面活性剤として有用であり、磁気ディスクのダイヤモンド状炭素保護膜（DLC膜）上に塗布されて潤滑性を付与する潤滑剤として特に有用である。

なお、2013年8月13日に出願された日本特許出願2013-168103号の明細書、特許請求の範囲およ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

[請求項1] 下式 (A) で表される含フッ素ポリエーテル化合物。



ただし、

Xは、水酸基、カルボキシ基、エステル基またはアリール基を有する基であり、

Yは、末端にエーテル性酸素原子を有しない、(m+n) 価の連結基であり、

Zは、水酸基、カルボキシ基、エステル基およびアリール基を有さず、かつハロアルキル基（ただし、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。）または炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入されたハロアルキル基（ただし、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子である。）を有する基であり、

mは、1～10の整数であり、

nは、0～10の整数であり、

m+nは、2～20の整数であり、

a、b、c、dは、それぞれ独立に1～100の整数であり、

$[(CF_2CF_2O)_a - (CF_2CF_2CF_2CF_2O)_b]$ 中のa個の (CF_2CF_2O) 単位およびb個の $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位の結合順序、および、 $[(OCF_2CF_2)_c - (OCF_2CF_2CF_2CF_2)_d]$ 中のc個の (OCF_2CF_2) 単位およびd個の $(OCF_2CF_2CF_2CF_2)$ 単位の結合順序、は限定されない。

[請求項2] 数平均分子量が、500～50,000である、請求項1に記載の含フッ素ポリエーテル化合物。

[請求項3] $b/(a+b)$ が0.2～0.8であり、 $d/(c+d)$ が0.2～0.8である、請求項1または2に記載の含フッ素ポリエーテル化

