

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4409122号
(P4409122)

(45) 発行日 平成22年2月3日(2010.2.3)

(24) 登録日 平成21年11月20日(2009.11.20)

(51) Int.Cl.		F I
C 1 O M 169/00	(2006.01)	C 1 O M 169/00
C 1 O M 105/54	(2006.01)	C 1 O M 105/54
C 1 O M 107/38	(2006.01)	C 1 O M 107/38
C 1 O M 113/12	(2006.01)	C 1 O M 113/12
C 1 O M 119/22	(2006.01)	C 1 O M 119/22

請求項の数 2 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-217542 (P2001-217542)
 (22) 出願日 平成13年7月18日 (2001.7.18)
 (65) 公開番号 特開2003-27079 (P2003-27079A)
 (43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)
 審査請求日 平成20年6月17日 (2008.6.17)

(73) 特許権者 000102670
 N O K クリューバー株式会社
 東京都港区芝大門1丁目12番15号
 (74) 代理人 100110593
 弁理士 杉本 博司
 (74) 代理人 100143959
 弁理士 住吉 秀一
 (74) 代理人 100066005
 弁理士 吉田 俊夫
 (74) 代理人 100114351
 弁理士 吉田 和子
 (72) 発明者 澤口 渉
 茨城県北茨城市磯原町磯原字大石955-4
 エヌ・オー・ケー・クリューバー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軸受用グリース組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

パーフルオロポリエーテル基油に、一般式RfRPO(OR)₂
 (ここで、Rfはパーフルオロポリエーテル基であり、Rは炭素数2~6のアルキレン基であり、Rは水素原子、炭素数1~6のアルキル基、シクロヘキシル基、ビニル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェニルエチル基またはこれらのハロゲン原子置換基である)で表わされる含フッ素有機リン化合物を添加してなる潤滑油組成物に増稠剤を添加してなる軸受用グリース組成物であって、

前記増稠剤は、P T F E、F E P、シリカ及びポリアミドから成る群から選択された材料であり、

前記含フッ素有機リン化合物が0.5~20wt%、前記増稠剤が10~35wt%であることを特徴とする軸受用グリース組成物。

【請求項2】

転がり軸受、すべり軸受、焼結軸受のいずれかに適用されることを特徴とする請求項1記載の軸受用グリース組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、潤滑油組成物に関する。更に詳しくは、含フッ素有機リン化合物を添加し、相手材に対する耐摩耗性、防錆性を改善した潤滑油組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

含フッ素有機リン化合物は、耐溶剤性、耐薬品性、離型性、耐摩耗性、耐摩擦性などの改善効果が良好であることが知られており、このため各種の含フッ素有機リン化合物が、離型剤、添加剤等の用途に使用されている。

【 0 0 0 3 】

従来知られている含フッ素有機リン化合物は、直鎖状パーフルオロアルキル基を有するリン酸エステル系またはホスホン酸エステル系であるが、オイル、例えばパーフルオロポリエーテルオイル、トリフルオロクロロエチレン重合体オイル等への相溶性に劣るため、オイル、グリース等の用途としては限定されている。

10

【 0 0 0 4 】

特開平6-136379号公報には、パーフルオロポリエーテル基を有するリン酸エステル系のものが記載されており、このものはフッ素オイルに溶解し、潤滑性にもすぐれているが、含フッ素基とリン酸基とがC-O-P結合を形成しているので加水分解が起り易く、耐熱性、耐久性に劣るようになるため、フッ素オイル、フッ素グリース本来の特徴である耐熱性が発揮できない。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

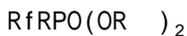
本発明の目的は、含フッ素有機リン化合物を添加した潤滑油組成物であって、フッ素オイル、フッ素グリースが本来有する耐熱性を損うことなく、耐摩耗性、防錆性などを改善せしめたものを提供することにある。

20

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、パーフルオロポリエーテル基油に、一般式



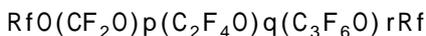
(ここで、Rfはパーフルオロポリエーテル基であり、Rは炭素数2～6のアルキレン基であり、Rは水素原子、炭素数1～6のアルキル基、シクロヘキシル基、ビニル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェニルエチル基またはこれらのハロゲン原子置換基である)で表わされる含フッ素有機リン化合物を添加した潤滑油組成物によって達成される。

【 0 0 0 7 】

30

【発明の実施の形態】

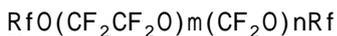
パーフルオロポリエーテル基油は、一般式



Rf：パーフルオロ低級アルキル基

p, q, r：0または正の整数

で表わされ、具体的には次のようなものが単独であるいは混合して用いられる。

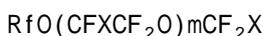


m+n：3～200

m/n：10～90/90～10

これは、テトラフルオロエチレンの光酸化重合で生成した先駆体を完全にフッ素化することにより得られる。

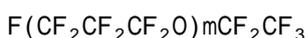
40



X：FまたはCF₃基

m：3～50

これは、フッ化セシウム触媒の存在下に、ヘキサフルオロプロペンオキシドまたはテトラフルオロエチレンオキシドをアニオン重合させ、得られた末端CFXCOF基をフッ素ガスで処理することにより得られる。

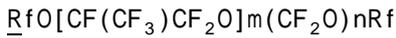


m：2～100

これは、フッ化セシウム触媒の存在下に、2,2,3,3-テトラフルオロオキセタンをアニオン

50

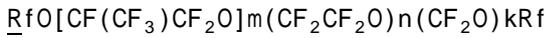
重合させ、得られた含フッ素ポリエーテル(CF₂CF₂CF₂O)_mを160～300 で紫外線照射下にフッ素ガスで処理することにより得られる。



m+n : 3～200

m/n : 10/90

これは、ヘキサフルオロプロペンの光酸化重合で生成した先駆体を完全にフッ素化することにより得られる。



m+n+k : 3～200

n/k : 1～199/199～1

m+n/k : 10～90/90～10

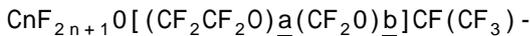
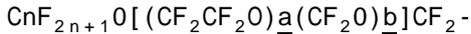
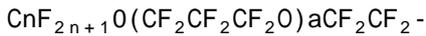
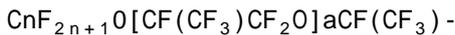
これは、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロペンの光酸化重合で生成した先駆体を完全にフッ素化することにより得られる。

【 0 0 0 8 】

これらのパーフルオロポリエーテル基油は、単独あるいは混合しても用いることができるが、潤滑油またはグリースとして用いる場合には、その粘度(JIS K-2283;40)が約5～1500mm²/秒、好ましくは約10～1500mm²/秒であることが望ましい。これ以下の粘度のものは蒸発量が多く、耐熱用グリースに求められているJIS転がり軸受用グリース3種で規定されている蒸発量(1.5%以下)という条件を満足させなくなる。一方、これ以上の粘度のものは、流動点(JIS K-2283)が10 以下となり、通常の方法では低温起動時にベアリングが回転せず、それを使用可能とするには加熱する必要がある、一般的なグリースとしては使用適格を欠くようになる。

【 0 0 0 9 】

これらのパーフルオロポリエーテル基油に添加される含フッ素有機リン化合物であるホスホン酸またはそのエステルは、パーフルオロポリエーテル基(Rf)としては、例えば次のようなものが挙げられる。



n : 0または1～3

a, b : 1～30

また、OR 基は、好ましくは水酸基、低級アルコキシル基またはパーフルオロ低級アルコキシル基である。

【 0 0 1 0 】

これらのホスホン酸またはそのエステルは、組成物中0.1～20重量%、好ましくは0.5～5重量%を占めるような割合で用いられ、後記増稠剤が添加して用いられる場合には、増稠剤を添加したグリース組成物中このような割合で用いられる。これ以下の添加割合では、潤滑剤に求められている所望の効果が得られず、一方これ以上の割合で用いられると、コストパフォーマンスに見合った性能が得られない。

【 0 0 1 1 】

例えば、ホスホン酸エステルが



の場合、それを加熱すると約150 から重量が減少し始めるが250 でも約50%が残っているのに対し、対応するリン酸エステルでは約75 から重量減少を開始し、さらに約170 から急激に減少して約225 で完全に無くなるという熱分析の結果から、ホスホン酸エステルの耐熱性が裏付けられる。

【 0 0 1 2 】

以上の各成分からなる潤滑油組成物は、フッ素オイルとして十分に使用し得るが、シール性を考慮してグリースとしても有効に使用することができる。この場合には、増稠剤がこ

10

20

30

40

50

れに添加される。

【0013】

増稠剤としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂、Li、Ca、Ba、Al等の金属(複合)石けん、シリカ、ベントンの粘土、ポリアミド、ポリイミド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリウレア等の有機高分子物質などが用いられる。

【0014】

これらの増稠剤は、グリース組成物中約1~50重量%、好ましくは約3~35重量%の割合で添加して用いられる。これ以下の添加割合では、グリースが漏れ易くなり、グリース本来の機能であるシール性が発揮できなくなる。一方、これ以上の割合で用いられると、グリース組成物が硬くなりすぎて、十分な潤滑性を発揮できなくなる。

10

【0015】

グリースの場合には、そこに酸化防止剤、例えば2,6-ジ第3ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ第3ブチルフェノール)等のフェノール系、アルキルジフェニルアミン(アルキル基は炭素数4~20のもの)、トリフェニルアミン、フェニル-ナフチルアミン、フェノチアジン、アルキル化フェニル-ナフチルアミン、フェニチアジン、アルキル化フェノチアジン等のアミン系の酸化防止剤などが単独または2種以上混合して用いられることが好ましい。

20

【0016】

組成物の調製は、潤滑油組成物にあつては、パーフルオロポリエーテル基油にホスホン酸またはそのエステルである含フッ素有機リン化合物を添加し、攪拌するだけで容易に混合溶解させることができる。また、グリース組成物にあつては、例えば次のような調製方法がとられる。

(a)パーフルオロポリエーテル基油に増稠剤および含フッ素有機リン化合物をそれぞれ所定量配合し、3本ロールもしくは高圧ホモジナイザで十分に混練する方法

(b)増稠剤が金属(複合)石けんの場合には、加熱攪拌が可能な反応釜に、パーフルオロポリエーテル基油と脂肪酸とを加えて加熱溶解させ、そこに金属水酸化物(およびアミドまたはアルコール)を所定量添加して金属塩化反応(およびアミド化反応またはエステル化反応)させ、冷却した後、3本ロールもしくは高圧ホモジナイザで十分に混練する方法

30

【0017】

【発明の効果】

本発明に係る潤滑油組成物およびグリース組成物は、フッ素オイルおよびフッ素グリースが本来有する耐熱性を損うことなく、耐摩耗性や防錆性を改善させているので、高温、高速、高荷重、高真空、耐薬品性、高精度、低アウトガス性などが要求される苛酷な条件下で使用される転がり軸受、すべり軸受、焼結軸受に有効に適用することができる。

【0018】

【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

40

【0019】

実施例

前記調製方法を用い、(a)、(b)両成分または(a)、(b)、(c)各成分を混練して、潤滑油組成物またはグリース組成物を調製した。なお、カッコ内の値は、40℃での粘度を示している。

(a)成分：

(a-1) $RfO[CF(CF_3)CF_2O]mRf$ [100mm²/秒]

(a-2) $RfO[CF(CF_3)CF_2O]mRf$ [400mm²/秒]

(a-3) $RfO[CF(CF_3)CF_2O]m(CF_2O)nRf$ [85mm²/秒]

(a-4) $RfO[CF_2CF_2O]m(CF_2O)nRf$ [160mm²/秒]

50

(a-5) $\text{RfO}[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]_m\text{Rf}$ [65mm²/秒]

(b)成分：

(b-1) $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_a\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CH}_2)_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

(b-2) $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_a\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CH}_2)_4\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$

(b-3) $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}[(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a(\text{CF}_2\text{O})_b]\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CH}_2)_2\text{PO}(\text{OH})_2$

(b-4) $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_a\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CH}_2)_3\text{PO}(\text{OC}_2\text{F}_5)_2$

(b-5) $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{PO}(\text{OC}_3\text{F}_7)_2$

(c)成分：

(c-1) PTFE(乳化重合法、分子量10～20万、平均一次粒径0.2 μm)

(c-2) FEP(溶液重合法、分子量5～15万、平均一次粒径0.2 μm)

(c-3) シリカ(天然シリカ、平均粒子径約12 μm)

(c-4) ポリアミド(平均粒子径約20 μm)

【 0 0 2 0 】

組成物の配合組成(重量%)は、次の表1に示される。

表 1

例	基油	ホスホン酸(エステル)	増稠剤	
実施例 1	(a-1) 99.5	(b-2) 0.5		
" 2	" 95.0	" 5.0		
" 3	" 90.0	" 10.0		
" 4	" 98.0	(b-1) 2.0		
" 5	" 99.0	(b-5) 1.0		10
" 6	(a-2) 80.0	(b-4) 20.0		
" 7	" 99.0	(b-3) 1.0		
" 8	(a-3) 97.0	(b-1) 3.0		
" 9	" 95.0	(b-5) 5.0		
" 10	(a-4) 99.0	(b-3) 1.0		
" 11	(a-5) 95.0	(b-2) 5.0		
" 12	" 90.0	(b-4) 10.0		20
" 13	(a-1) 89.5	(b-1) 0.5	(c-1) 10.0	
" 14	" 75.0	(b-2) 5.0	" 20.0	
" 15	(a-2) 72.0	(b-1) 3.0	" 25.0	
" 16	" 67.0	(b-2) 3.0	" 30.0	
" 17	" 67.0	(b-3) 3.0	" 30.0	
" 18	" 79.0	(b-4) 1.0	(c-2) 20.0	
" 19	" 60.0	(b-5) 10.0	(c-4) 30.0	30
" 20	(a-3) 74.5	(b-1) 0.5	(c-1) 25.0	
" 21	(a-4) 62.0	(b-5) 3.0	" 35.0	
" 22	" 75.0	(b-4) 5.0	(c-2) 20.0	
" 23	" 69.0	(b-2) 1.0	(c-3) 30.0	
" 24	(a-5) 62.0	(b-1) 3.0	(c-1) 35.0	
" 25	" 55.0	(b-3) 20.0	(c-3) 25.0	
比較例 1	(a-1) 100			40
" 2	(a-2) 100			

”	3	(a-3)	100		
”	4	(a-4)	100		
”	5	(a-5)	100		
”	6	(a-1)	75.0	(c-1)	25.0
”	7	(a-2)	70.0	”	30.0
”	8	”	75.0	(c-3)	25.0
”	9	(a-3)	65.0	(c-1)	35.0
”	10	”	75.0	(c-2)	25.0
”	11	(a-4)	70.0	(c-1)	30.0
”	12	(a-5)	85.0	(c-4)	15.0

【 0 0 2 1 】

上記各実施例および比較例で得られた組成物について、次の各項目の測定を行った。

(潤滑油組成物の性能評価)

シエル摩耗試験(摩耗痕径) :

シエル四球試験機を用い、試験片 : SUJ2(1/2インチ)、20等級、回転数 : 20回/秒、荷重 : 392.3N(40kgf)、温度 : 室温、時間 : 60分間の条件下で摩耗試験を行い、試験後の摩耗痕径を測定した。 20

振り子試験(摩擦係数) :

曾田式振り子型摩擦試験機を用い、ボール : SUJ2(3/16インチ)、ローラピン : SUJ2、温度 : 室温、荷重 : 左右-80g、中央-40gの条件下で摩擦係数を測定した。

湿潤試験(錆発生度) :

湿潤試験片(材質 : SPCC-SB、寸法 : 1.2 × 60 × 80mm)を潤滑油組成物中に浸漬させ、温度 : 49 ± 1、湿度 : 95%以上の試験機の槽内に吊り下げ、100時間保持する。試験終了後、試験片を取り出し、錆の発生度合いを調べる。発生度は以下記載の等級によって表示する。 30

等級	錆発生度(%)
A	0
B	1~ 10
C	11~ 25
D	26~ 50
E	51~100

(グリース組成物の性能評価)

シエル摩耗試験(摩耗痕径) : 前記と同じ 40

DIN 51802によるエムコー試験(腐食度) :

1306K軸受にグリースを10ml封入し、エムコー試験機に取り付ける。回転数 : 80rpm、回転サイクル : 8時間回転 16時間停止 8時間回転 16時間停止 8時間回転 108時間停止=164時間の条件で試験を行い、軸受外輪軌道面の腐食状態を、以下記載の基準に従って評価する。

<u>腐食度</u>	<u>外観</u>	<u>評価基準</u>
0	腐食なし	無変化
1	腐食の跡	1mm以下の腐食点3つまで
2	弱い腐食	腐食度1以上で腐食部分表面の1%以内
3	腐食	1%以上5%以内の腐食
4	強い腐食	5%以上10%以内の腐食
5	非常に強い腐食	表面10%以上の腐食

10

【 0 0 2 2 】

得られた結果は、次の表2に示される。

表 2

例	摩耗痕径(mm)	摩擦係数	錆発生度	腐食度	
実施例 1	0.39	0.118	A	-	
” 2	0.35	0.116	A	-	
” 3	0.33	0.114	A	-	
” 4	0.38	0.117	A	-	
” 5	0.39	0.119	A	-	10
” 6	0.32	0.105	A	-	
” 7	0.38	0.119	A	-	
” 8	0.47	0.104	A	-	
” 9	0.45	0.101	A	-	
” 10	0.49	0.109	A	-	
” 11	0.35	0.113	A	-	
” 12	0.33	0.109	A	-	20
” 13	0.85	-	-	0	
” 14	0.74	-	-	0	
” 15	0.91	-	-	0	
” 16	0.87	-	-	0	
” 17	0.83	-	-	0	
” 18	0.97	-	-	0	
” 19	0.73	-	-	0	30
” 20	1.19	-	-	0	
” 21	1.15	-	-	0	
” 22	1.13	-	-	0	
” 23	1.18	-	-	0	
” 24	1.01	-	-	0	
” 25	0.89	-	-	0	
比較例 1	0.61	0.135	A	-	40
” 2	0.72	0.133	A	-	

" 3	1.21	0.115	A	-
" 4	1.75	0.114	A	-
" 5	0.89	0.133	A	-
" 6	1.56	-	-	5
" 7	2.24	-	-	5
" 8	2.13	-	-	5
" 9	2.85	-	-	5
" 10	3.04	-	-	5
" 11	2.70	-	-	5
" 12	1.80	-	-	5

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
C 1 0 M 119/24	(2006.01)	C 1 0 M 119/24
C 1 0 M 137/12	(2006.01)	C 1 0 M 137/12
C 1 0 M 153/02	(2006.01)	C 1 0 M 153/02
C 1 0 N 30/06	(2006.01)	C 1 0 N 30:06
C 1 0 N 30/08	(2006.01)	C 1 0 N 30:08
C 1 0 N 30/12	(2006.01)	C 1 0 N 30:12
C 1 0 N 40/02	(2006.01)	C 1 0 N 40:02
C 1 0 N 50/10	(2006.01)	C 1 0 N 50:10

(72)発明者 橋本 達也

茨城県北茨城市磯原町磯原字大石955-4 エヌ・オー・ケー・クリューバー株式会社内

審査官 安田 周史

(56)参考文献 国際公開第99/051612(WO, A1)

特開昭61-254697(JP, A)

特開平06-136379(JP, A)

特開昭58-215495(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M 137/12