

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03101548.4

[51] Int. Cl.

C10M 119/22 (2006.01)

C10M 107/32 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 2 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100370010C

[22] 申请日 2003.1.15 [21] 申请号 03101548.4

[30] 优先权

[32] 2002.1.15 [33] JP [31] 006792/2002

[73] 专利权人 美蓓亚株式会社

地址 日本长野县

[72] 发明人 秋山元治 桥本达也

[56] 参考文献

US6329326B1 2001.12.11

EP856570A 1998.8.5

审查员 王 涛

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

低转矩润滑脂组合物

[57] 摘要

本发明提供一种低转矩润滑脂组合物，其含有：包含由 (a) 通式 $R_fO(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_rR_f$ (式中， R_f 是全氟代低级烷基， p 、 q 和 r 均是整数，合计为 25 ~ 45 的整数) 表示的运动粘度 (40℃) 为 $25\text{mm}^2/\text{秒}$ 以下的直链状全氟代聚醚油和由 (b) 通式 $R_fO(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_rR_f$ (式中， R_f 是全氟代低级烷基， p 、 q 和 r 均是整数，合计为 100 ~ 200 的整数) 表示的运动粘度 (40℃) 为 $250\text{mm}^2/\text{秒}$ 以上的直链状全氟代聚醚油的运动粘度 (40℃) 为 $45 \sim 140\text{mm}^2/\text{秒}$ 的基础油和 (c) 作为增稠剂的聚四氟乙烯。该润滑脂组合物在 $-40^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 的广范围的温度下具有稳定的特性的、可适用于汽车或航空器发动机轴承的、且在低温下具有高荷重低转矩性。

1、一种低转矩润滑脂组合物，其含有：包含由（a）通式 $R_fO(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_rR_f$ 表示的、其中 p 、 q 和 r 合计为 25~45 且在 40℃ 下的运动粘度为 25mm²/秒以下的直链状全氟代聚醚油和由（b）通式 $R_fO(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_rR_f$ 表示的、其中 p 、 q 和 r 合计为 100~200 且在 40℃ 下的运动粘度为 250mm²/秒以上的直链状全氟代聚醚油的在 40℃ 下的运动粘度为 45~140mm²/秒的基础油和（c）作为增稠剂的聚四氟乙烯，式中， R_f 均为全氟代低级烷基， p 、 q 和 r 均为整数。

2、如权利要求 1 所述的低转矩润滑脂组合物，其中在由通式 $R_fO(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_rR_f$ 表示的分子结构的直链状全氟代聚醚油中，将 $r=0$ 的直链状全氟代聚醚油用作（a）成分、将 $r=0$ 的直链状全氟代聚醚油用作（b）成分。

3、如权利要求 1 或 2 所述的低转矩润滑脂组合物，其中（c）聚四氟乙烯增稠剂是由（d）5~95 重量%的粒径为 0.5 微米以下的粒子和（e）95~5 重量%的粒径为 5 微米以上的粒子构成。

4、如权利要求 1~3 任一项所述的低转矩润滑脂组合物，其中以占基础油全体的 20 重量%以下的量含有由（f）通式 $R_fO(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_rR_f$ 表示的在 40℃ 下的运动粘度为 45~140mm²/秒的直链状全氟代聚醚油，式中， R_f 是全氟代低级烷基， p 、 q 和 r 均为整数，合计为 50~80 的整数。

5、封入权利要求 1~4 任一项所述的低转矩润滑脂组合物的汽车用电控节气门发动机用轴承。

6、封入权利要求 1~4 任一项所述的低转矩润滑脂组合物的航空器发动机用轴承。

低转矩润滑脂组合物

技术领域

本发明涉及一种低转矩润滑脂组合物。更详细地说，涉及一种使用全氟聚醚油作为基础油、聚氟乙烯作为增稠剂的低转矩润滑脂组合物和使用该组合物的汽车用或航空器用发动机轴承。本发明涉及电控节气门发动机中所用的轴承用润滑脂组合物。具体地讲，涉及一种含氟润滑脂组合物，当本发明的润滑脂封入至轴承时，低温时的转矩小，寿命长，具有可在从低温到高温下使用的优良特性。

背景技术

注入到汽车或航空器的发动机轴承中润滑脂所要求的特性是在严寒的极地或灼热的沙漠等设想的 $-40^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的广范围的温度下，所要求的一定特性。

虽然为满足这样的特性进行了各种研究，但实际情况是仍有改善的余地。

特别是在汽车中，作为用于电控节气门发动机中的轴承用润滑脂组合物所要求的性能，包括：转矩（室温时和低温时的旋转转矩）小、音响性能优、漏损（挥发）少、长寿命、可以在从高温到低温（ $-40^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ ）下使用等，对于要求特别苛刻性能的轴承，可以使用在高温下耐久性、氧化稳定性、耐药品性、低温性等优良的含氟润滑脂。

但是，以前的含氟润滑脂是由以全氟聚醚作为基础油，使用聚四氟乙烯共聚物作为增稠剂，以及其它少量的防锈剂、防腐剂构成。对于进一步要求低温性的部分，使用具有优良的低温特性的直链状全氟聚醚油。

近年要求的性能变严,即使这些含氟润滑脂也不能满足耐荷重低温转矩性能、耐久性。为了满足这样苛刻的要求性能,例如已报道了由液体含氟聚合物和含有具有双峰粒度分布的六方晶格氮化硼粉末的增稠剂组成的润滑脂组合物(特开平 7-102274)。由此虽然具有耐热性、轴承耐久性优良的特性,但是根本没有提及低温转矩特性。

发明内容

本发明者为了开发了一种 $-40^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的广范围的温度下具有稳定的特性的、可适用于汽车或航空器发动机轴承的、且在低温下具有高荷重低转矩性的润滑脂组合物而进行潜心研究,结果本发明的润滑脂组合物相比于以前的以全氟聚醚油作为基础油的润滑脂,是特别优异的低转矩的润滑脂组合物和适用于使用该组合物的汽车用、特别是电控节气门发动机用轴承或航空器用发动机轴承的低转矩润滑脂组合物。

本发明为了开发电控节气门发动机中所用轴承所要求的性能,即高荷重低温时的低转矩、长寿命的轴承中所用的滚动轴承用含氟润滑脂组合物,而继续进行了潜心研究。

本发明者发现将用作基础油的全氟聚醚油仅仅限于不含有支链状的聚合物的直链状聚合物,此外通过分子量大的聚合物和分子量小的聚合物配合、使用聚四氟乙烯微粉末作为增稠剂,达到了目的,从而完成了本发明。

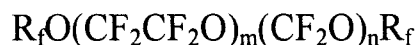
也就是说,通过一种低转矩润滑脂组合物,其含有:包含由(a)通式 $\text{R}_f\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_p(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_q(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_r\text{R}_f$ (式中, R_f 是全氟代低级烷基, p 、 q 和 r 均为 0 或 10 以下的整数) 表示的运动粘度 (40°C) 为 $25\text{mm}^2/\text{秒}$ 以下的直链状全氟代聚醚油和由(b)通式 $\text{R}_f\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_p(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_q(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_r\text{R}_f$ (式中, R_f 是全氟代低级烷基, p 、 q 和 r 均为 0 或 10~200 的整数) 表示的运动粘度 (40°C) 为 $250\text{mm}^2/\text{秒}$ 以上的直链状全氟代聚醚油的运动粘度 (40

℃) 为 $45\sim 140\text{mm}^2/\text{秒}$ 的基础油和 (c) 作为增稠剂的聚四氟乙烯, 可以得到一种低转矩且在 $-40^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ 的广范围的温度下具有稳定的特性的润滑脂组合物。

具体实施方式

作为在本发明中使用的直链状全氟聚醚油, 优选使用通式 $\text{R}_f\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_p(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_q(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_r\text{R}_f$ (式中, R_f 是全氟代低级烷基, p 、 q 和 r 表示 200 以下的整数) 中 $r=0$ 表示的分子结构的直链状全氟聚醚油。

其原因是, 含有化学式 $(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_r$ 的直链全氟聚醚油相比于不含有化学式 $(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_r$ 的直链全氟聚醚油的粘度指数是低的, 所以低温时的粘度较高, 成为转矩上升的原因。因此如果使用由 $r=0$ 表示的分子结构的直链状全氟聚醚油, 可以进一步使低温时的转矩降低。具体地说, 可以使用下列物质。



$$m+n: 3\sim 200$$

$$m/n: 10\sim 90/90\sim 10$$

该物质是通过四氟乙烯的光氧化聚合生成的前体完全氟化而得到。

(a) 成分的直链状全氟聚醚油可使用分子量小的运动粘度 (40°C) (JIS K-2283: -40°C) 为 $25\text{mm}^2/\text{秒}$ 以下的、优选为 $5\sim 25\text{mm}^2/\text{秒}$ 的。比这更低运动粘度 (40°C) 的因为蒸发量多, 不能用作耐热用润滑脂。

(b) 成分的直链状全氟聚醚油可混合使用分子量大的运动粘度 (40°C) (JIS K-2283: -40°C) 为 $250\text{mm}^2/\text{秒}$ 以上的、优选为 $250\sim 500\text{mm}^2/\text{秒}$ 的。比这更高运动粘度 (40°C) 的流动点 (JIS K-2283) 增高, 所以按照通常的使用方法低温时的转矩变高。

这些具有不同粘度的全氟聚醚油具有各不相同的特性。全氟聚醚油

(a) 具有高粘度指数、低温转矩性能和低摩擦特性, 但耐热性差。另一方面, 全氟聚醚油 (b) 只有低温转矩性能差, 但具有低挥发性、在高温

下的油膜保持性优良。

通过这些分子量不同的、具有不同粘度的直链状全氟聚醚油混合作为基础油，可以具有两者的性质，即兼备维持低温转矩性能并保持耐久性的性质。通过将全氟聚醚油（b）适宜混合至全氟聚醚油（a）中，可以在维持全氟聚醚油（a）的低温转矩性能的同时，赋予耐摩擦性、耐久性。全氟聚醚油（a）和全氟聚醚油（b）的配合率可根据使用条件而适宜调和，但为了同时维持两者的长处，优选全氟聚醚油（a）/全氟聚醚油（b）= 90~10/10~90。

出乎意料地，当仅仅相当于以分子量小的全氟聚醚油（a）和分子量大的全氟聚醚油（b）的中间分子量的直链状全氟聚醚油作为基础油时，与我们预料的相反，制成转矩大的润滑脂。

但是，相当于（a）和（b）的中间分子量的直链状全氟聚醚油即使以基础油全体的 20 重量%以下程度存在，就可达到本发明的低转矩润滑脂组合物的目标水平。

另外，（c）聚四氟乙烯增稠剂是通过在分子量调节剂的存在下使四氟乙烯共聚合而得到，并得到熔点限定在 310~330℃的范围内的调聚物。例如通过溶液聚合，乳液聚合，悬浮聚合等方法聚合，通过热分解、 γ 线照射、机械粉碎等方法处理高分子量聚四氟乙烯，可以使用数均分子量为约 1000~500000 程度的。所得的聚四氟乙烯通常是平均一次粒径为 500 微米以下的，更优选具有约 0.05~20 微米的平均一次粒径。

（c）聚四氟乙烯增稠剂优选是粒径小的和粒径大的组合。即，由（d）5~95 重量%的 0.5 微米以下的粒径的聚四氟乙烯和（e）95~5 重量%的 5 微米以上的粒径的聚四氟乙烯构成。

作为 d）0.5 微米以下的粒径的聚四氟乙烯，可例举出乳液聚合法聚四氟乙烯（分子量 10~20 万，一次粒径 0.2 微米）或溶液聚合法聚四氟乙烯（分子量 10~20 万，一次粒径 0.1 微米）。

作为 (e) 5 微米以上的粒径的聚四氟乙烯, 作为增稠剂的聚四氟乙烯是以润滑脂组合物全体的 1~60 重量%, 优选 5~30 重量% 的比率配合。

本发明的低转矩润滑脂组合物必要时可以并用熟知的防锈剂和防腐剂。

防锈剂包括例如脂肪酸、脂肪酸皂、脂肪酸氨、烷基磺酸盐、氧化石蜡、聚氧化烷基醚、磺酸钠、磺酸钡、磺酸钾、磺酸钙、烷基萘、亚硝酸钠、硝酸钠等。另外, 防腐剂包括例如苯并三唑、苯并咪唑、噻二唑等。

本发明的润滑脂组合物的制造方法是不特别限制的, 例如可通过将聚四氟乙烯和添加剂以所定量混合至两种的全氟聚醚混合油中、在三辊或高压均化器充分地混炼而得到。

本发明的实施形态是归结如下。

(1) 一种低转矩润滑脂组合物, 其含有: 包含由 (a) 通式 $R_fO(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_rR_f$ (式中, R_f 是全氟代低级烷基, p 、 q 和 r 均是整数, 合计为 25~45 的整数) 表示的运动粘度 (40℃) 为 $25\text{mm}^2/\text{秒}$ 以下的直链状全氟代聚醚油和含有由 (b) 通式 $R_fO(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_rR_f$ (式中, R_f 是全氟代低级烷基, p 、 q 和 r 均是整数, 合计为 100~200 的整数) 表示的运动粘度 (40℃) 为 $250\text{mm}^2/\text{秒}$ 以上的直链状全氟代聚醚油的运动粘度 (40℃) 为 $45\sim140\text{mm}^2/\text{秒}$ 的基础油和 (c) 作为增稠剂的聚四氟乙烯。

(2) 如上述 (1) 所述的低转矩润滑脂组合物, 其中在由通式 $R_fO(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_rR_f$ 表示的分子结构的直链状全氟代聚醚油中, 将 $r=0$ 的直链状全氟代聚醚油用作 (a) 成分、将 $r=0$ 的直链状全氟代聚醚油用作 (b) 成分。

(3) 如上述 (1) 或 (2) 所述的低转矩润滑脂组合物, 其中 (c) 聚四氟乙烯增稠剂是由 (d) 5~95 重量% 的粒径为 0.5 微米以下的粒子和 (e) 95~5 重量% 的粒径为 5 微米以上的粒子构成。

(4) 如上述(1)~(3)任一项所述的低转矩润滑脂组合物,其中以占基础油全体的20重量%以下的量含有由(f)通式 $R_fO(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_rR_f$ (式中, R_f 是全氟代低级烷基, p 、 q 和 r 均是整数,合计为50~80的整数)表示的运动粘度(40℃)为45~140mm²/秒的直链状全氟代聚醚油。

(5) 如上述(1)~(4)任一项所述的低转矩润滑脂组合物,其中添加了防锈剂和/或防腐剂。

(6) 封入上述(1)~(4)任一项所述的低转矩润滑脂组合物的汽车用电控节气门发动机用轴承。

(7) 封入上述(1)~(4)任一项所述的低转矩润滑脂组合物的航空器发动机用轴承。

实施例

下面详细地说明本发明的具体例子,但本发明不限于这些实施例。

用作本发明的基础油的全氟聚醚油是如下。

(基础油)

由通式: $R_fO(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_nR_f$ 表示的全氟聚醚,制成以下的4种类。

A-1: 运动粘度(40℃) 15mm²/秒 $m+n=35$

A-2: 运动粘度(40℃) 70mm²/秒 $m+n=60$

A-3: 运动粘度(40℃) 85mm²/秒 $m+n=70$

A-4: 运动粘度(40℃) 320mm²/秒 $m+n=110$

其中,本发明的(a)成分使用A-1,(b)成分使用A-4。

(增稠剂)

B-1: 乳液聚合法聚四氟乙烯(分子量10~20万,一次粒径为0.2

微米)

B-2: 溶液聚合法聚四氟乙烯(分子量 10~20 万, 一次粒径为 0.1 微米)

B-3: 悬浮聚合法聚四氟乙烯(分子量 5~10 万, 一次粒径为 13 微米)

其中, 本发明的(d)成分使用 B-1, (e)成分使用 B-3。

实施例 1

通过将两种全氟聚醚 A-1 (a 成分) 和 A-4 (b 成分) 以 3: 1 的质量比率混合, 调制成运动粘度(40℃)为 45mm²/秒的基础油。以为组合物全体的 20 重量%的量添加作为增稠剂的聚四氟乙烯 B-2, 通过用三辊进行充分混炼, 得到一润滑脂组合物。

以下同样地, 在实施例 2~12、比较例 1~3 中制成润滑脂。配合比率归纳在表 1 中。

表 1

具体例	基础油			增稠剂构成		增稠剂的比率（重量%）
	构成		粘度（40℃下、 mm ² /秒）			
实施例 1	A-1	A-4	45	B-2（100）		20
实施例 2	A-1	A-4	65	B-2（100）		20
实施例 3	A-1	A-4	85	B-2（100）		20
实施例 4	A-1	A-4	85	B-1（20）	B-3（80）	30
实施例 5	A-1	A-4	85	B-1（40）	B-3（60）	35
实施例 6	A-1	A-4	100	B-1（100）		30
实施例 7	A-1	A-4	120	B-1（30）	B-3（70）	35
实施例 8	A-1	A-4	120	B-2（100）		20
实施例 9	A-1	A-4	140	B-1（100）		20
实施例 10	A-1	A-4	140	B-1（30）	B-3（70）	30
实施例 11	A-1	A-4	200	B-2（100）		20
实施例 12	A-1	A-4 A-2（10）	70	B-1（100）		20
实施例 13	A-1	A-4 A-3（15）	85	B-2（100）		20
比较例 1	A-2		70	B-1（100）		35
比较例 2	A-3		85	B-2（100）		25
比较例 3	A-3		85	B-3（100）		25

对上述个实施例和比较例得到的润滑脂组合物，进行下述的各项目的测定。

（1）低温转矩试验—1

将上述润滑脂以占轴承空间容积的 30%地封入至带有橡胶密封板的深沟球轴承（内径 $\phi 8$ ，外形 $\phi 22$ ，宽 7 毫米）中。然后，以 1800rpm 旋转 10 秒钟之后，在受压 20N 并为-40℃的恒温槽中放置 2 小时，其后测定以内轮旋转速度为 300rpm 旋转时的转矩值。另外，将从旋转开始到 10

秒钟之间的最大转矩作为起动转矩,还评价从测定开始到5分钟之后的转矩值。

(2) 低温转矩试验—2

将上述润滑脂以占轴承空间容积的30%地封入至带有橡胶密封板的深沟球轴承(内径 $\phi 8$,外形 $\phi 22$,宽7毫米)中。然后,以1800rpm旋转10秒钟之后,在受压300N并为 -40°C 的恒温槽中放置2小时,其后测定以内轮旋转速度为300rpm旋转时的转矩值。另外,将从旋转开始到10秒钟之间的最大转矩作为起动转矩,还评价从测定开始到5分钟之后的转矩值。

所得结果归纳于表2中。

表2

具体例	低温转矩试验—1 (g/cm)		低温转矩试验—2 (g/cm)	
	起动时	5 分钟后	起动时	5 分钟后
实施例 1	270	90	700	325
实施例 2	300	100	770	320
实施例 3	380	110	800	320
实施例 4	350	80	830	240
实施例 5	360	70	850	260
实施例 6	400	120	950	500
实施例 7	410	80	870	255
实施例 8	410	130	900	460
实施例 9	420	140	950	350
实施例 10	450	90	950	260
实施例 11	490	180	990	600
实施例 12	520	310	950	750
实施例 13	560	310	990	200
比较例 1	670	300	1100	900
比较例 2	600	360	1100	180
比较例 3	750	200	1300	900

从表 2 的结果可以明显看出,分子量大的粘度高的直链状全氟聚醚和分子量小的粘度小的直链状全氟聚醚混合作为基础油,在其中以聚四氟乙烯作为增稠剂得到的润滑脂组合物实现了即使置于在高荷重的低温下,也能发挥低转矩的特性。尤其是已知,以粒径不同的聚四氟乙烯作为增稠剂是更有效的。可以使得轴承具有用以前的含氟润滑脂不能得到的高荷重低温转矩性、耐久性。