

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3875108号

(P3875108)

(45) 発行日 平成19年1月31日(2007. 1. 31)

(24) 登録日 平成18年11月2日(2006. 11. 2)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 O M 169/02 (2006. 01)

C 1 O M 169/02

B 6 4 D 47/00 (2006. 01)

B 6 4 D 47/00

F O 2 D 9/02 (2006. 01)

F O 2 D 9/02 3 5 1 M

F O 2 D 9/10 (2006. 01)

F O 2 D 9/10 C

F 1 6 C 33/66 (2006. 01)

F 1 6 C 33/66 Z

請求項の数 6 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-6792 (P2002-6792)
 (22) 出願日 平成14年1月15日(2002. 1. 15)
 (65) 公開番号 特開2003-206491 (P2003-206491A)
 (43) 公開日 平成15年7月22日(2003. 7. 22)
 審査請求日 平成16年12月28日(2004. 12. 28)

(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
 (73) 特許権者 000114215
 ミネベア株式会社
 長野県北佐久郡御代田町大字御代田410
 6-73
 (74) 代理人 100112173
 弁理士 中野 修身
 (72) 発明者 秋山 元治
 長野県北佐久郡御代田町大字御代田410
 6-73 ミネベア株式会社 軽井沢製作
 所内
 (72) 発明者 橋本 達也
 東京都港区芝大門1丁目12番15号
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低トルクグリース組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 一般式

 $RfO(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_rRf$

(式中、Rfはパーフルオロ低級アルキル基、p、q、rはすべて整数であり、合計が25~45の整数を表す)で表される $25\text{ mm}^2/\text{sec}$ 以下の動粘度(40)を有する直鎖状パーフルオロポリエーテル油

及び(b)一般式

 $RfO(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_rRf$

(式中、Rfはパーフルオロ低級アルキル基、p、q、rはすべて整数であり、合計が100~200の整数を表す)で表される $250\text{ mm}^2/\text{sec}$ 以上の動粘度(40)を有する直鎖状パーフルオロポリエーテル油を含有する動粘度(40) $40\sim150\text{ mm}^2/\text{sec}$ の基油と

(c) 増ちょう剤としてポリテトラフルオロエチレンを含有してなる低トルクグリース組成物。

【請求項2】

一般式

 $RfO(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_rRf$

で表される分子構造の直鎖状パーフルオロポリエーテル油において、 $r=0$ の直鎖状パーフルオロポリエーテル油を(a)成分とし、 $r=0$ の直鎖状パーフルオロポリエーテル油

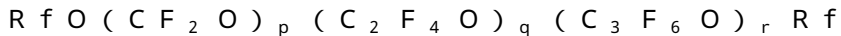
を (b) 成分として用いる請求項 1 に記載された低トルクグリース組成物。

【請求項 3】

(c) ポリテトラフルオロエチレン増ちょう剤が、(d) $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子径のものの $5 \sim 95$ 質量 % 及び (e) $5 \mu\text{m}$ 以上の粒子径のものの $95 \sim 5$ 質量 % より構成される請求項 1 又は請求項 2 に記載された低トルクグリース組成物。

【請求項 4】

(f) 一般式



(式中、Rf はパーフルオロ低級アルキル基、p、q、r はすべて整数であり、p、q、r はすべて整数であり、合計 $50 \sim 80$ の整数を表す) で表される動粘度 (40) $40 \sim 150 \text{ mm}^2 / \text{sec}$ の動粘度 (40) を有する直鎖状パーフルオロポリエーテル油を、基油全体の 20 質量 % 以下含んでなる請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかひとつに記載した低トルクグリース組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかひとつに記載された低トルクグリース組成物を封入した自動車用電制スロットルモータ用軸受。

【請求項 6】

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかひとつに記載された低トルクグリース組成物を封入した航空機用モータ用軸受。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低トルクグリース組成物に関するものである。さらに詳しくは、パーフルオロポリエーテル油を基油とし、ポリテトラフルオロエチレンを増ちょう剤として用いた低トルクグリース組成物及びこれを用いた自動車用または航空機用のモータ軸受に関する。本発明は電制スロットルモーターに用いられる軸受用グリース組成物に関する。さらに詳しくは、本発明のグリースを軸受に封入した場合、低温時のトルクが小さく、寿命が長くなり、低温から高温にまで使用される優れた特性を有するフッ素グリース組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車や航空機のモータ軸受に注入するグリースに要求される特性は、厳寒の極地や灼熱の砂漠などで想定される温度であるマイナス $40 \sim 180$ の広範囲の温度で、一定の特性が要求されている。

このような特性を満たすべく種々の研究がされてきたが、まだまだ改善の余地はのこされているのが実情である。

自動車とくに、電制スロットルモーターに用いられる軸受用グリース組成物に対する要求性能としては、トルク (室温時および低温時の回転トルク) が小さいこと、音響性能が優れていること、漏洩 (揮発) が少ないこと、長寿命であること、高温から低温 (-40 から 180) まで使用できること等が挙げられ、特に過酷な要求性能が求められる軸受けには、高温での耐久性、酸化安定性、耐薬品性、低温性などに優れているフッ素グリースが用いられている。

【0003】

しかし、従来のフッ素グリースは、パーフルオロポリエーテルを基油として、テトラフルオロエチレン共重合体を増ちょう剤として用い、その他少量の防錆剤、腐食防止剤で構成されている。さらに低温性が要求される部分については、優れた低温特性を有する直鎖状のパーフルオロポリエーテル油が使用されている。近年は要求性能が厳しくなり、これらのフッ素グリースでも耐荷重低温トルク性能、耐久性を満足させることは出来ない。こうした過酷な要求性能を満たすために、例えば液体フッ素化ポリマーと双峰粒度分布を有する六方格子窒化ホウ素粉末を含む増稠剤とを含むグリース組成物 (特開平 7-102274) が提案されており、これによって耐熱性、軸受耐久性には優れた特性を有するが、低温トル

10

20

30

40

50

ク特性については何ら言及されていない。

【 0 0 0 4 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明者は、本発明のグリース組成物は、マイナス 40 ~ 180 の広範囲の温度で安定な特性を有する自動車や航空機のモータ軸受に好適に利用で出来、しかも低温度で高荷重低トルク性のグリース組成物を開発すべく鋭意研究した結果、従来のパーフルオロポリエーテル油を基油としたグリース組成物に比して格段に優れた低トルクのグリース組成物及びこれを用いた自動車用とくに電制スロットルモーター用モータ軸受または航空機用のモータ軸受に適した低トルクグリース組成物を提供するものである。

本発明者は、電制スロットルモーターに用いられる軸受に要求される性能すなわち、高荷重低温時の低トルク、長寿命の軸受に用いられる転がり軸受用フッ素グリース組成物を開発すべく鋭意研究を続けた。

10

【 0 0 0 5 】

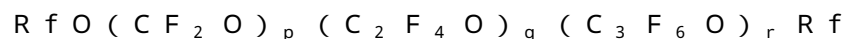
【 課題を解決するための手段 】

本発明者は、基油として用いるパーフルオロポリエーテル油を、分枝状のポリマーを含まない直鎖状のポリマーのみに限定した上、分子量の大きいポリマーと分子量の小さいポリマーを配合し、増ちょう剤としてテトラフルオロエチレン微粉末を用いることにより、目的が達成されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

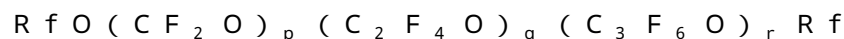
【 0 0 0 6 】

すなわち、(a) 一般式

20



(式中、Rf はパーフルオロ低級アルキル基、p、q、r は 0、又は 10 以下の整数を表す) で表される $25\text{ mm}^2 / \text{sec}$ 以下の動粘度 (40) を有する直鎖状パーフルオロポリエーテル油及び (b) 一般式



(式中、Rf はパーフルオロ低級アルキル基、p、q、r は 0、又は 10 ~ 200 の整数を表す) で表される $250\text{ mm}^2 / \text{sec}$ 以上の動粘度 (40) を有する直鎖状パーフルオロポリエーテル油を含有する基油 (c) ポリテトラフルオロエチレン増ちょう剤を含有してなる動粘度 (40) $40 \sim 150\text{ mm}^2 / \text{sec}$ の低トルクグリース組成物とすることにより、低トルクでマイナス 40 ~ 180 の広範囲の温度で安定な特性を有するグリース組成物を得ることが出来た。

30

【 0 0 0 7 】

【 発明の実施の形態 】

本発明において用いることが出来る直鎖状パーフルオロポリエーテル油としては、一般式 $RfO(CF_2O)_p(C_2F_4O)_q(C_3F_6O)_rRf$ (式中、Rf はパーフルオロ低級アルキル基、p、q、r は 200 以下の整数を表す) において、 $r = 0$ で表される分子構造の直鎖状パーフルオロポリエーテル油を用いるのが良い。何故ならば、化学式 (C_3F_6O)_r を含む直鎖パーフルオロポリエーテル油は、化学式 (C_3F_6O)_r を含まない直鎖パーフルオロポリエーテル油と比べ粘度指数が小さいため、低温時の粘度が高くなり、トルクを上昇させる原因となるからである。したがって $r = 0$ で表される分子構造の直鎖状パーフルオロポリエーテル油を用いれば、さらに低温時のトルクを低減させることができる。具体的には次のようなものが用いられる。

40

$RfO(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_nRf$ $m+n: 3 \sim 200$ $m/n: 10 \sim 90/90 \sim 10$ 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って得られる。

【 0 0 0 8 】

(a) 成分の直鎖状パーフルオロポリエーテル油は、分子量が小さく動粘度 (40) (JIS K-2283; -40) が $25\text{ mm}^2 / \text{sec}$ 以下のもの、好ましくは $5 \sim 25\text{ mm}^2 / \text{sec}$ のものが用いられる。これよりも低い動粘度 (40) のものは、蒸発量が多いため耐熱用グリースとして用いることが出来ない。

50

(b) 成分の直鎖状パーフルオロポリエーテル油は、分子量が大きく動粘度(40)(JIS K-2283;-40)が $250\text{mm}^2/\text{秒}$ 以上のもの、好ましくは $250\sim 500\text{mm}^2/\text{秒}$ のものが混合して用いられる。これより動粘度(40)が高いものは、流動点(JIS K-2283)が高くなり、通常の使用方法では低温時のトルクを高くする原因となる。

これらの異なる粘度を持つパーフルオロポリエーテル油は、それぞれ異なった特性を持つ。パーフルオロポリエーテル油(a)は、高粘度指数、低温トルク性能および低摩擦特性を有するが耐熱性には劣る。一方パーフルオロポリエーテル油(b)は、低温トルク性能こそ劣るが、低揮発性、高温での油膜保持性が優れている。

【0009】

これらの分子量が異なる粘度を持つ直鎖状のパーフルオロポリエーテル油を混合して基油とすることによって両者の性質、つまり低温トルク性能を維持しながら、耐久性を持つ兼ね備えた性質を持たせることができる。パーフルオロポリエーテル油(a)にパーフルオロポリエーテル油(b)を適宜混合することによってパーフルオロポリエーテル油(a)の低温トルク性能を維持しつつ、耐摩耗性、耐久性を付与することができる。パーフルオロポリエーテル油(a)とパーフルオロポリエーテル油(b)の配合率は、使用条件に合わせて適宜可能だが、両者の長所を維持し兼ね備えるためには、パーフルオロポリエーテル油(a)/パーフルオロポリエーテル油(b) = $90\sim 10/10\sim 90$ であることが好ましい。

【0010】

驚くべきことには、分子量が小さいパーフルオロポリエーテル油(a)と、分子量が大きいパーフルオロポリエーテル油(b)の中間に当たる分子量の直鎖状のパーフルオロポリエーテル油のみを基油とした時、我々の予想に反して、トルクが大きいグリースとなってしまった。

しかし、(a)と(b)の中間に当たる分子量の直鎖状のパーフルオロポリエーテル油も、基油全体の20質量%以下程度は存在していても、本発明の低トルクグリース組成物の目的はあるていどは達成できる。

【0011】

さらに、(c)ポリテトラフルオロエチレン増ちょう剤は、テトラフルオロエチレンを分子量調整剤の存在下に共重合させることによって得られ、融点が $310\sim 330$ の範囲に限定したテロマーが得られる。例えば溶液重合、乳化重合、懸濁重合などの方法によって重合され、高分子量ポリテトラフルオロエチレンを熱分解、線照射、機械粉碎などの方法で処理され、数平均分子量が $1000\sim 50000$ 程度のものが用いられる。得られたポリテトラフルオロエチレンは、一般に平均一次粒子径が $500\mu\text{m}$ 以下のもの、好ましくは $0.05\sim 20\mu\text{m}$ の平均一次粒子径を有する。

【0012】

(c)ポリテトラフルオロエチレン増ちょう剤は、粒子径が小さいものと粒子径が大きいものの組み合わせが望ましい。

すなわち、(d) $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子径のもの $5\sim 95$ 質量%及び(e) $5\mu\text{m}$ 以上の粒子径のもの $95\sim 5$ 質量%より構成されるものが良い。

(d) $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子径のものとしては、乳化重合法ポリテトラフルオロエチレン(分子量 $10\sim 20$ 万、一次粒子径 $0.2\mu\text{m}$)又は溶液重合法ポリテトラフルオロエチレン(分子量 $10\sim 20$ 万、一次粒子径 $0.1\mu\text{m}$)が挙げられる。

(e) $5\mu\text{m}$ 以上の粒子径のものとしては、増ちょう剤としてポリテトラフルオロエチレンは、グリース組成物全体の $1\sim 60$ 質量%、好ましくは $5\sim 30$ 質量%の割合で配合される。

【0013】

本発明の低トルクグリース組成物は、必要に応じ周知の防錆剤、腐食防止剤を併用しても良い。

防錆剤としては、例えば脂肪酸、脂肪酸石けん、脂肪酸アミン、アルキルスルホン酸塩、酸化パラフィン、ポリオキシアルキルエーテル、スルホン酸ナトリウム、スルホン酸バリ

10

20

30

40

50

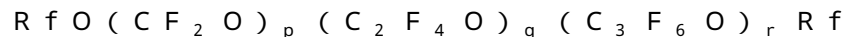
ウム、スルホン酸カリウム、スルホン酸カルシウム、アルキルナフタレン、亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウム等が挙げられる。また、腐食防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、チアジアゾール等が挙げられる。

本発明の潤滑グリース組成物の製造方法には特に制限はなく、例えば２種のパーフルオロポリエーテル混合油にポリテトラフルオロエチレンおよび添加剤を所定量混合し、三本ロールもしくは高圧ホモジナイザーで十分に混練することによって得られる。

【００１４】

本発明の実施の形態をまとめると以下のとおりである。

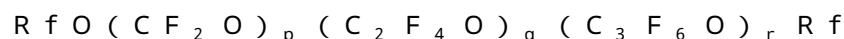
(１)(a)一般式



10

(式中、Rfはパーフルオロ低級アルキル基、p、q、rはすべて整数であり、合計が25～45の整数を表す)で表される25mm²/sec以下の動粘度(40)を有する直鎖状パーフルオロポリエーテル油

及び(b)一般式

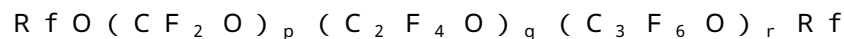


(式中、Rfはパーフルオロ低級アルキル基、p、q、rはすべて整数であり、合計が100～200の整数を表す)で表される250mm²/sec以上の動粘度(40)を有する直鎖状パーフルオロポリエーテル油を含有する動粘度(40)40～150mm²/secの基油と

(c)増ちょう剤としてポリテトラフルオロエチレンを含有してなる低トルクグリース組成物。

20

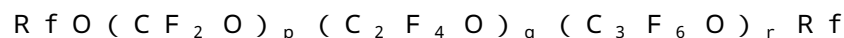
(２)一般式



で表される分子構造の直鎖状パーフルオロポリエーテル油において、 $r = 0$ の直鎖状パーフルオロポリエーテル油を(a)成分とし、 $r = 0$ の直鎖状パーフルオロポリエーテル油を(b)成分として用いる上記1に記載された低トルクグリース組成物。

(３)(c)ポリテトラフルオロエチレン増ちょう剤が、(d)0.5μm以下の粒子径のもの5～95質量%及び(e)5μm以上の粒子径のもの95～5質量%より構成される上記1又は上記2に記載された低トルクグリース組成物。

(４)(f)一般式



30

(式中、Rfはパーフルオロ低級アルキル基、p、q、rはすべて整数であり、p、q、rはすべて整数であり、合計50～80の整数を表す)で表される動粘度(40)40～150mm²/secの動粘度(40)を有する直鎖状パーフルオロポリエーテル油を、基油全体の20質量%以下含んでなる上記1ないし上記3のいずれかひとつに記載した低トルクグリース組成物。

(５)防錆剤及び/又は腐食防止剤を添加した上記1ないし上記4のいずれかひとつに記載した低トルクグリース組成物。

(６)上記1ないし上記4のいずれかひとつに記載された低トルクグリース組成物を封入した自動車用電制スロットルモータ用軸受。

40

(７)上記1ないし上記4のいずれかひとつに記載された低トルクグリース組成物を封入した航空機用モータ用軸受。

【００１５】

【実施例】

本発明の具体例を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に拘束されるものではない。

本発明で用いられる基油に用いられたパーフルオロポリエーテル油は次のとおりである。

(基油)

一般式： $RfO(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_nRf$ で表されるパーフルオロポリエーテルであって、以下の４種類を用意した。

50

A - 1 : 動粘度 (40) 15 mm² / sec m + n = 35

A - 2 : 動粘度 (40) 70 mm² / sec m + n = 60

A - 3 : 動粘度 (40) 85 mm² / sec m + n = 70

A - 4 : 動粘度 (40) 320 mm² / sec m + n = 110

このうち、本発明の (a) 成分としては、A - 1 を用い、(b) 成分としては A - 4 を用いた。

(増ちょう剤)

B - 1 : 乳化重合法ポリテトラフルオロエチレン (分子量10~20万、一次粒子径0.2 μm)

B - 2 : 溶液重合法ポリテトラフルオロエチレン (分子量10~20万、一次粒子径0.1 μm)

B - 3 : 懸濁重合法ポリテトラフルオロエチレン (分子量5~10万、一次粒子径13 μm)

このうち、本発明の (d) 成分として B - 1 及び / 又は B - 2 を用い、(e) 成分としては B - 3 を用いた。

【0016】

(実施例1)

2種のパーフルオロポリエーテル A - 1 (a成分) 及び A - 4 (b成分) を3:1の質量比率で混合することにより、動粘度 (40) 45 mm² / sec の基油を調製した。増ちょう剤としてポリテトラフルオロエチレン B - 2 を組成物全体の20質量%加えて、三本ロールで十分に混練することによってグリース組成物を得た。

以下同様に、実施例2~12、比較例1~3についてグリースを作成した。配合割合を表1にまとめて示す。

【0017】

【表1】

具体例	基油			増ちょう剤		増調剤の割合 (質量%)
	構成	構成	粘度 (40℃)	構成	構成	
実施例 1	A-1	A-4	45	B-2 (100)		20
実施例 2	A-1	A-4	65	B-2 (100)		20
実施例 3	A-1	A-4	85	B-2 (100)		20
実施例 4	A-1	A-4	85	B-1 (20)	B-3 (80)	30
実施例 5	A-1	A-4	85	B-1 (40)	B-3 (60)	35
実施例 6	A-1	A-4	100	B-1 (100)		30
実施例 7	A-1	A-4	120	B-1 (30)	B-3 (70)	35
実施例 8	A-1	A-4	120	B-2 (100)		20
実施例 9	A-1	A-4	140	B-1 (100)		20
実施例 10	A-1	A-4	140	B-1 (30)	B-3 (70)	30
実施例 11	A-1	A-4	200	B-2 (100)		20
実施例 12	A-1	A-4 A-2 (10)	70	B-1 (100)		20
実施例 13	A-1	A-4 A-3 (15)	85	B-2 (100)		20
比較例 1	A-2		70	B-1 (100)		35
比較例 2	A-3		85	B-2 (100)		25
比較例 3	A-3		85	B-3 (100)		25

【0018】

上記各実施例および比較例で得られた潤滑グリース組成物について、次の各項目の測定を行なった。

(1) 低温トルク試験-1

ゴムシール板付き深溝玉軸受 (内径 8、外形 22、幅7mm) に上記のグリースを軸受空間容積の30%を占めるように封入した。そして、1800rpmで10秒間回転させた後、与圧20Nで-40 の恒温槽に2時間放置し、その後に内輪回転速度300rpmで回転させた時のトルク値を測定した。また、回転開始から10秒間での最大トルクを起動トルクとし、また測定開始から5分後のトルク値とし評価した。

(2) 低温トルク試験-2

ゴムシール板付き深溝玉軸受 (内径 8、外形 22、幅7mm) に上記のグリースを軸受空間

容積の30%を占めるように封入した。そして、1800rpmで10秒間回転させた後、与圧300Nで-40℃の恒温槽に2時間放置し、その後に内輪回転速度300rpmで回転させた時のトルク値を測定した。また、回転開始から10秒間での最大トルクを起動トルクとし、また測定開始から5分後のトルク値とし評価した。

その結果を表2にまとめて示す。

【0019】

【表2】

具体例	低温トルク試験-1 (g・cm)		低温トルク試験-2 (g・cm)	
	起動時	5分後	起動時	5分後
実施例1	270	90	700	325
実施例2	300	100	770	320
実施例3	380	110	800	320
実施例4	350	80	830	240
実施例5	360	70	850	260
実施例6	400	120	950	500
実施例7	410	80	870	255
実施例8	410	130	900	460
実施例9	420	140	950	350
実施例10	450	90	950	260
実施例11	490	180	990	600
実施例12	520	310	950	750
実施例13	560	310	990	200
比較例1	670	300	1100	900
比較例2	600	360	1100	180
比較例3	750	200	1300	900

【0020】

【発明の効果】

表2の結果から明らかなように、分子量が大きく粘度の高い直鎖状のパーフルオロポリエーテルと分子量が小さい粘度の低い直鎖状のパーフルオロポリエーテルを混合して基油とし、これにポリテトラフルオロエチレンを増稠剤としたグリース組成物は、高荷重の低温に置いても低トルクの特性を発揮することが解った。とりわけ、粒子径の異なるポリテトラフルオロエチレンを増稠剤とするとより効果的であることがわかる。従来のフッ素グリースではなし得なかった高荷重低温トルク性、耐久性を軸受に付与することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

F 1 6 N	17/02	(2006.01)	F 1 6 N	17/02	
F 1 6 N	17/04	(2006.01)	F 1 6 N	17/04	
H 0 2 K	5/16	(2006.01)	H 0 2 K	5/16	Z
C 1 0 M	107/38	(2006.01)	C 1 0 M	107/38	
C 1 0 M	119/22	(2006.01)	C 1 0 M	119/22	
C 1 0 N	20/02	(2006.01)	C 1 0 N	20:02	
C 1 0 N	20/06	(2006.01)	C 1 0 N	20:06	Z
C 1 0 N	30/00	(2006.01)	C 1 0 N	30:00	Z
C 1 0 N	30/06	(2006.01)	C 1 0 N	30:06	
C 1 0 N	30/08	(2006.01)	C 1 0 N	30:08	
C 1 0 N	40/02	(2006.01)	C 1 0 N	40:02	
C 1 0 N	50/10	(2006.01)	C 1 0 N	50:10	

審査官 山本 昌広

(56)参考文献 特開2000-119673(JP,A)
 特開2000-273478(JP,A)
 特開昭63-22896(JP,A)
 特開昭61-233088(JP,A)
 欧州特許出願公開第0856570(EP,A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M169/02
 C10M107/38
 C10M119/22
 C10N 20/02
 C10N 20/06
 C10N 30/00
 C10N 30/06-30/08
 C10N 40/02
 C10N 50/10
 B64D 47/00
 F02D 9/02
 F02D 9/10
 F16C 33/10
 F16C 33/66
 F16N 17/00-17/06
 H02K 5/16-5/173