

[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 03814285.6

[51] Int. Cl.

C10M 131/04 (2006.01)

C10M 169/04 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01)

C10M 107/38 (2006.01)

C10M 107/50 (2006.01)

C10N 30/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1290983C

[51] Int. Cl. (续)

C10N 50/02 (2006.01)

[22] 申请日 2003.6.19 [21] 申请号 03814285.6

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 20 [33] JP [31] 179907/2002

[32] 2002. 6. 20 [33] JP [31] 179908/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/007777 2003.6.19

[87] 国际公布 WO2004/000977 日 2003.12.31

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.20

[73] 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 津崎真彰 冈本秀一

审查员 王 涛

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 胡 烨

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

润滑剂溶液以及润滑剂的涂布方法

[57] 摘要

本发明提供一种采用了对地球环境不产生不良影响、对氟类或硅类的润滑剂有良好溶解性的、对丙烯酸树脂或聚碳酸酯树脂等合成树脂的影响少的溶剂的润滑剂溶液及其涂布方法。本发明的润滑剂溶液的特征是含有润滑剂和含九氟己烷的溶剂。

1.润滑剂溶液，其特征在于，含有氟类润滑剂或硅类润滑剂、和含1，1，1，2，2，3，3，4，4-九氟己烷即HFC-569的溶剂，溶剂中HFC-569的含有比例大于等于溶剂总量的80质量%。

2.润滑剂溶液，其特征在于，含有氟类润滑剂或硅类润滑剂、和含1，1，1，2，2，3，3，4，4-九氟己烷即HFC-569和1，1，1，2，2，3，3，4，4，5，5，6，6-十一氟己烷即HFC-5213的溶剂，并且溶剂中HFC-569和HFC-5213的总量占溶剂总量的含有比例大于等于80质量%。

3.根据权利要求2所述的润滑剂溶液，其特征在于，相对于100质量份的HFC-569和HFC-5213的总量，HFC-569的含量为5-95质量份。

4.根据权利要求1或2所述的润滑剂溶液，其特征在于，溶剂还含有选自烃类、醇类、酮类、除HFC-569和HFC-5213以外的卤代烃类、醚类以及酯类中的至少一种的有机溶剂。

5.根据权利要求1或2所述的润滑剂溶液，其特征在于，润滑剂的含有比例为0.1-20质量%，溶剂的含量比例是80-99.9质量%。

6.润滑剂的涂布方法，其特征在于，将权利要求1-5中任一项所述的润滑剂溶液涂布在基材上，然后使溶剂蒸发。

7.根据权利要求6所述的润滑剂溶液的涂布方法，其特征在于，基材由合成树脂构成。

8.根据权利要求7所述的润滑剂的涂布方法，其特征在于，基材由丙烯酸树脂或聚碳酸酯树脂构成。

润滑剂溶液以及润滑剂的涂布方法

技术领域

本发明涉及润滑剂溶液和润滑剂的涂布方法。

背景技术

以往，作为润滑剂等各种有机化学物质的稀释用溶剂，可用含有以难燃性、化学和热稳定性都好的三氯三氟乙烷（以下记为 R113）、二氯五氟丙烷（以下记为 R225）、全氟己烷等的全氟烃类（以下记为 PFC）、全氟己氧基甲烷、十三氟己烷等作为有效成分的氟类溶剂等（参考日本特许公开公报 2001-262171 号的权利要求的范围）。

但是，R113 和 R225 具有臭氧破坏系数，PFC 的地球温暖化系数非常高等，分别对地球环境产生不良影响。R113 等氯氟烃类已被禁止生产，而 R225 等氢化氯氟烃类也将在 2020 年被先进国家全面废止。再说 PFC，成为了防止地球温暖化而拟定的京都协议的控制对象物质。另外，R225 由于对合成树脂的溶解性大，存在使用 R225 对合成树脂制的物品进行清洗时，存在白化、产生裂缝等问题。十三氟己烷对有机化学物质的溶解性小。

本发明的目的在于提供一种采用了具有与上述 R113、R225、PFC 等同等性能的、对地球环境不产生不良影响的、润滑剂的溶解性好的、对合成树脂的影响少的溶剂的润滑剂溶液。

发明内容

本发明提供一种润滑剂溶液，其特征在于，含有润滑剂和含九氟己烷的溶剂。

本发明还提供一种润滑剂的涂布方法，其特征在于，将含有润滑剂和含九氟己烷的溶剂的润滑剂溶液涂布在基材上，使溶剂蒸发。

本发明者进行了深入研究的结果发现：九氟己烷可用作润滑剂的稀释用的溶剂。

具体实施方式

本发明的九氟己烷指的是以分子式 $C_6F_9H_5$ 所示的化合物。九氟己烷具有对润滑剂的溶解性好、与合成树脂制成的基材接触时，不对基材产生影响的优点。其中，1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-九氟己烷，即， $CF_3(CF_2)_3CH_2CH_3$ （以下称

为 HFC-569)，从对润滑剂的溶解性特好的这点看，较好。另外，九氟己烷可单独使用，也可将 2 种以上混合使用。

本发明的润滑剂溶液，溶剂还可包括 1，1，1，2，2，3，3，4，4，5，5，6，6-十三氟己烷（以下称为 HFC-5213）。HFC-5213，在对由丙烯酸树脂或聚碳酸酯树脂等合成树脂构成的基材不影响的点看，较为理想。

在含有 HFC-5213 作为溶剂时，相对于九氟己烷和 HFC-5213 总量 100 质量份，九氟己烷的含量较好为 5—95 质量份，更好为 10—90 质量份，特好为 20—80 质量份。

在本发明中，溶剂中九氟己烷的含有比例较好大于等于溶剂总量的 80 质量%，更好大于等于 90 质量%。但是，在溶剂还含有 HFC-5213 时，九氟己烷和 HFC-5213 总量占溶剂总量的含有比例大于等于 80 质量%，更好是大于等于 90 质量%。

在本发明的润滑剂溶液中，还可根据各种目的，含有其它的各种成分来作为溶剂。例如，为了提高溶解力，或者为了调整挥发速度，还可含有 HFC-5213 以外的有机溶剂（以下称为其它的有机溶剂）。

这些有机溶剂的最佳例是选自烃类、醇类、酮类、卤代烃类（九氟己烷和 HFC-5213 除外）、醚类和酯类中的至少一种。

在本发明中，溶剂含有其它的有机溶剂时，其它的有机溶剂占溶剂总量的含有比例较好小于等于 20 质量%、更好小于等于 10 质量%。

将其它的有机溶剂的含量的下限定为能够达到添加该其它的有机溶剂的目的的最低限量。该最低限量占溶剂组合物总量的比例通常大于等于 0.1 质量%。本发明的溶剂存在共沸组成时，较好使用该共沸组成。

以下例示了本发明中的作为溶剂所添加的有机溶剂的具体例。

作为烃类，较好用碳原子数为 5—15 的链状或环状的饱和或不饱和的烃类：正戊烷、2-甲基丁烷、正己烷、2-甲基戊烷、2，2-二甲基丁烷、2，3-二甲基丁烷、正庚烷、2-甲基己烷、3-甲基己烷、2，4-二甲基戊烷、正辛烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、4-甲基庚烷、2，2-二甲基己烷、2，5-二甲基己烷、3，3-二甲基己烷、2-甲基-3-乙基戊烷、3-甲基-3-乙基戊烷、2，3，3-三甲基戊烷、2，3，4-三甲基戊烷、2，2，3-三甲基戊烷、2-甲基庚烷、

2, 2, 4-三甲基戊烷、正壬烷、2, 2, 5-三甲基己烷、正癸烷、正十二烷、1-戊烯、2-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、二环己烷、环己烯、 α -蒎烯、二戊烯、蒎烷、1, 2, 3, 4-四氢化蒎、戊基蒎等。更好用正戊烷、环戊烷、正己烷、环己烷、正庚烷等。

作为醇类，较好用碳原子数为 1-16 的链状或环状的饱和或不饱和的醇类，可用甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、sec-丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-乙基-1-丙醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-2-丁醇、新戊醇、1-己醇、2-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、2-乙基-1-丁醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、2-乙基-1-己醇、1-壬醇、3, 5, 5-三甲基-1-己醇、1-癸醇、1-十一醇、1-十二醇、烯丙醇、炔丙醇、苯甲醇、环己醇、1-甲基环己醇、2-甲基环己醇、3-甲基环己醇、4-甲基环己醇、 α -萜品醇、2, 6-二甲基-4-庚醇、壬醇、十四醇等。更好用甲醇、乙醇、异丙醇等。

作为酮类，较好用碳原子数为 3-9 的链状或环状的饱和或不饱和酮类，具体可用丙酮、甲基乙基酮、2-戊酮、3-戊酮、2-己酮、甲基异丁基酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、二异丁酮、异亚丙基丙酮、佛尔酮、2-辛酮、环己酮、甲基环己酮、异佛尔酮、2, 4-乙酰基丙酮、2, 5-己二酮、双丙酮醇、苯乙酮等。更好用丙酮和甲基乙基酮等。

作为卤代烃类，较好用碳原子数为 1-6 的饱和或不饱和的氯化或氯氟化烃类，可用二氯甲烷、1, 1-二氯乙烷、1, 2-二氯乙烷、1, 1, 2-三氯乙烷、1, 1, 1, 2-四氯乙烷、1, 1, 2, 2-四氯乙烷、五氯乙烷、1, 1-二氯乙烯、1, 2-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、1, 2-二氯丙烷、二氯五氟丙烷、二氯氟乙烷、十氟戊烷等。更好用二氯甲烷、1, 2-二氯乙烯、三氯乙烯等。

作为醚类，可用碳原子数为 2-8 的链状或环状的饱和或不饱和醚类，可用二乙基醚、二丙基醚、二异丙基醚、二丁基醚、乙基乙基醚、丁基乙基醚、苯甲醚、苯乙醚、甲基苯甲醚、二噁烷、呋喃、甲基呋喃、四氢呋喃等。更好用二乙基醚、二异丙基醚、二噁烷、四氢呋喃等。

作为酯类，较好用碳原子数为 2-19 的链状或环状的饱和或不饱和酯类，具

体用甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸异丁酯、甲酸戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸戊酯、乙酸甲氧基丁酯、乙酸仲己基酯、乙酸 2-乙基丁酯、乙酸 2-乙基己基酯、乙酸环己酯、乙酸苄基酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、异丁酸异丁酯、2-羟基-2-己基丙酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸苄酯、 γ -丁内酯、草酸二乙酯、草酸二丁酯、草酸二戊酯、丙二酸二乙酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二丁酯、酒石酸二丁酯、柠檬酸三丁酯、癸二酸二丁酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯等。更好用乙酸甲酯、乙酸乙酯等。

本发明的润滑剂，无论是液态还是固态都可以。作为润滑剂，具体地说可用氟类油、氟类润滑脂、聚四氟乙烯的树脂粉末等的氟类润滑剂；硅油、硅类润滑脂等硅类润滑剂等。含有九氟己烷的溶剂对这些润滑剂具有优异的溶解性或分散性。

本发明的润滑剂溶液的润滑剂的含有比例，从将润滑剂溶液涂布后的润滑剂的膜厚或层厚调整到适当的范围的观点看，较好为 0.01—50 质量%，更好为 0.05—30 质量%，特好为 0.1—20 质量%。

本发明的润滑剂溶液可涂布在各种基材上，例如可涂布在金属制、合成树脂制、玻璃制、陶瓷制等各种基材上。其中，对于由丙烯酸树脂或聚碳酸酯树脂等合成树脂构成的基材，根据所涂布的润滑剂溶液中所含溶剂的种类的不同，有时会出现出现裂缝、白浊等问题，但采用本发明的润滑剂溶液时，具有不出现上述问题的优点。

本发明的润滑剂溶液由于粘度和表面张力小，可很薄地被均匀涂布在金属制的基材的表面上。

本发明的润滑剂溶液涂布后，该润滑剂溶液中的溶剂被蒸发，只有润滑剂残留在涂布的部位。

（实施例）

（例 1—14）

将含有表 1 的例 1—14 所示的 HFC-569 作为有效成分的溶剂分别与润滑剂，即，具有全氟烷基的氟类油混合，如 14 那样制成上述氟类油的含有比例为 0.5 质

量%的润滑剂溶液。在蒸镀铝到铁制板而成的铝蒸镀板的表面上分别涂布润滑剂溶液，通过将溶剂风干，在蒸镀铝板表面上形成润滑剂涂膜。用肉眼观察此时的溶剂的干燥性以及所得涂膜的状态，结果如表 1 所示。

表 1 的“涂膜状态”的评价以◎表示良好的涂膜；○表示基本上良好的涂膜；△表示发现部分不均匀；×表示发现大量不均匀。另外，“干燥性”的评价以◎表示立即干燥；○表示 10 分钟以内干燥；△表示 1 小时之内干燥；×表示 1 小时没能干燥。溶剂项目旁的括号内的数值表示 2 种的溶剂的混合比（以质量为标准）。例如，在例 2 中，HFC-569 和正庚烷的混合比例显示为 HFC-569/正庚烷=95/5。

表 1

例	溶剂	涂膜的状态	干燥性
1	HFC-569（100）	◎	◎
2	HFC-569（95）/正庚烷（5）	◎	◎
3	HFC-569（95）/乙醇（5）	◎	◎
4	HFC-569（95）/丙酮（5）	◎	◎
5	HFC-569（90）/二氯甲烷（10）	◎	◎
6	HFC-569（95）/二乙醚（5）	◎	◎
7	HFC-569（99）/乙酸乙酯（1）	◎	◎
8	HFC-569（50）/HFC-5213（50）	◎	◎
9	HFC-569（47.5）/HFC-5213（47.5）/正庚烷（5）	◎	◎
10	HFC-569（47.5）/HFC-5213（47.5）/乙醇（5）	◎	◎
11	HFC-569（47.5）/HFC-5213（47.5）/丙酮（5）	◎	◎
12	HFC-569（45）/HFC-5213（45）/二氯甲烷（10）	◎	◎
13	HFC-569（47.5）/HFC-5213（47.5）/二乙醚（5）	◎	◎
14	HFC-569（49.5）/HFC-5213（49.5）/乙酸乙酯（1）	◎	◎

（例 15－28）

将含有表 2 的例 15－28 所示的 HFC-569 作为有效成分的溶剂分别与润滑剂，

即，由聚烷基硅氧烷构成的硅油混合，如 14 那样制得上述氟类油的含有比例为 3 质量%的润滑剂溶液。

分别将润滑剂溶液涂布在不锈钢钢板的表面上，风干溶剂，在不锈钢钢板表面形成润滑剂涂膜。肉眼观察此时溶剂的干燥性和制得的涂膜的状态。结果如表 2 所示。

表 2 的“涂膜状态”和“干燥性”的评价方法以相同于例 1—14 的方法进行。另外，溶剂项目的括号内的数值表示 2 种溶剂的混合比（以质量为标准）。

表 2

例	溶剂	涂膜的状态	干燥性
15	HFC-569 (100)	◎	◎
16	HFC-569 (95) / 正庚烷 (5)	◎	◎
17	HFC-569 (95) / 乙醇 (5)	◎	◎
18	HFC-569 (95) / 丙酮 (5)	◎	◎
19	HFC-569 (90) / 二氯甲烷 (10)	◎	◎
20	HFC-569 (95) / 二乙醚 (5)	◎	◎
21	HFC-569 (99) / 乙酸乙酯 (1)	◎	◎
22	HFC-569 (50) / HFC-5213 (50)	◎	◎
23	HFC-569 (47.5) / HFC-5213 (47.5) / 正庚烷 (5)	◎	◎
24	HFC-569 (47.5) / HFC-5213 (47.5) / 乙醇 (5)	◎	◎
25	HFC-569 (47.5) / HFC-5213 (47.5) / 丙酮 (5)	◎	◎
26	HFC-569 (45) / HFC-5213 (45) / 二氯甲烷 (10)	◎	◎
27	HFC-569 (47.5) / HFC-5213 (47.5) / 二乙醚 (5)	◎	◎
28	HFC-569 (49.5) / HFC-5213 (49.5) / 乙酸乙酯 (1)	◎	◎

（例 29—42）

将含有表 3 的例 29—42 所示的 HFC-569 作为有效成分的溶剂与由粒径为 0.1—100 μm 的聚四氟乙烯粉末和全氟聚醚油构成的氟类润滑剂混合，如 14 那样制

得上述氟类润滑剂的含有比例为 2 质量%的润滑剂溶液。

分别将润滑剂溶液涂布在聚碳酸酯板表面上，风干溶剂，在聚碳酸酯板表面上形成润滑剂涂膜。肉眼观察此时的溶剂的干燥性和所得的涂膜的状态。结果如表 3 所示。

表 3 的“涂膜状态”和“干燥性”的评价方法以相同于例 1—14 的方法进行。另外，溶剂项目的括号内的数值表示 2 种溶剂的混合比（以质量为标准）。

表 3

例	溶剂	涂膜的状态	干燥性
29	HFC-569 (100)	◎	◎
30	HFC-569 (95) / 正庚烷 (5)	◎	◎
31	HFC-569 (95) / 乙醇 (5)	◎	◎
32	HFC-569 (95) / 丙酮 (5)	◎	◎
33	HFC-569 (90) / 二氯甲烷 (10)	◎	◎
34	HFC-569 (95) / 二乙醚 (5)	◎	◎
35	HFC-569 (99) / 乙酸乙酯 (1)	◎	◎
36	HFC-569 (50) / HFC-5213 (50)	◎	◎
37	HFC-569 (47.5) / HFC-5213 (47.5) / 正庚烷 (5)	◎	◎
38	HFC-569 (47.5) / HFC-5213 (47.5) / 乙醇 (5)	◎	◎
39	HFC-569 (47.5) / HFC-5213 (47.5) / 丙酮 (5)	◎	◎
40	HFC-569 (45) / HFC-5213 (45) / 二氯甲烷 (10)	◎	◎
41	HFC-569 (47.5) / HFC-5213 (47.5) / 二乙醚 (5)	◎	◎
42	HFC-569 (49.5) / HFC-5213 (49.5) / 乙酸乙酯 (1)	◎	◎

（例 43—48）

室温下将丙烯酸树脂（表 4 中记为丙烯酸）和聚碳酸酯树脂（表 4 中记为聚碳）浸渍在下表 4 所示的溶剂中 24 小时，其后观察取出的树脂的外观的变化。外观的评价是：◎表示无变化；△表示发现少许的白化和溶解；×表示发现白化、

裂缝和溶解。结果如表 4 所示。溶剂项目的括号内的数值是 2 种溶剂的混合比（以质量为标准）。

（例 49（比较例））

采用 R225 进行相同于例 43—48 的试验，观察树脂外观的变化，结果如表 4 所示。

表 4

例	溶剂	丙烯	聚碳
43	HFC-569（100）	◎	◎
44	HFC-569（95）/正庚烷（5）	◎	◎
45	HFC-569（95）/乙醇（5）	◎	◎
46	HFC-569（50）/HFC-5213（50）	◎	◎
47	HFC-569（47.5）/HFC-5213（47.5）/正庚烷（5）	◎	◎
48	HFC-569（47.5）/HFC-5213（47.5）/乙醇（5）	◎	◎
49	R225（100）	×	×

（例 50—52）

在含有下表 5 的例 50—52 所示的 HFC-569 作为有效成分的溶剂中混合由聚烷基硅氧烷构成的硅油 KF-96-50CS（信越硅公司产品名称），以使溶液为 0.1 质量%，在 30℃下保温，并不时摇动，肉眼观察溶解的状态。评价结果如表 5 所示。

外观的评价是：◎表示均匀透明溶解；△表示发现少许白浊；×表示发现二层分离和强的白浊。溶剂项目的括号内的数值表示 2 种溶剂的混合比（以质量为标准）。

（例 53（比较例））

采用 HFC-5213，进行相同于例 50—52 的试验，评价结果如表 5 所示。

表 5

例	溶剂	溶解的状态
50	HFC-569（100）	◎
51	HFC-569（95）/正庚烷（5）	◎
52	HFC-569（95）/乙醇（5）	◎
53	HFC-5213（100）	×

本发明的润滑剂溶液从实施例可知：是稀释性和干燥性都优异的溶液，没观察到涂膜的不均匀等。另外，进行处理时具有相同于以往所用的 R113、R225、PFC 的适当的溶解力，对金属、塑料、橡胶等构成的复合部件不产生不良影响。

工业上利用的可能性

本发明的润滑剂溶液，在制造各种机器时，可涂布在机器的所规定的部位上。例如可使用在发动机的回转轴部分、硬盘的表面、轴承、自动对焦的镜头的旋转部分或胶卷卷绕的旋转部分之类的照相部件；辊或扫描部之类的复印机的齿轮部件；CD 或 DVD 的盘部分的齿轮之类的计算机部件等旋转部分、齿轮部分和摩擦面等。