

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4354208号
(P4354208)

(45) 発行日 平成21年10月28日 (2009.10.28)

(24) 登録日 平成21年8月7日 (2009.8.7)

(51) Int.Cl. F I
C 1 O M 169/04 (2006.01) C 1 O M 169/04
 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 131/10 (2006.01) C 1 O M 131/10
 C 1 O M 133/32 (2006.01) C 1 O M 133/32

請求項の数 11 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-112752 (P2003-112752)	(73) 特許権者	503144423
(22) 出願日	平成15年4月17日 (2003.4.17)		ソルベイ、ソレクシス、ソチエタ、ベル、
(65) 公開番号	特開2003-327985 (P2003-327985A)		アツィオーニ
(43) 公開日	平成15年11月19日 (2003.11.19)		S O L V A Y S O L E X I S S . P .
審査請求日	平成18年1月5日 (2006.1.5)		A .
(31) 優先権主張番号	M12002A000804		イタリア国ミラノ、ピア、トゥーラーティ
(32) 優先日	平成14年4月17日 (2002.4.17)		、 1 2
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)	(74) 代理人	100075812
			弁理士 吉武 賢次
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100094640
			弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

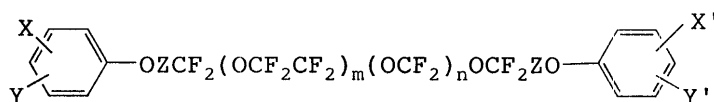
(54) 【発明の名称】 ペルフルオロポリエーテル油用の添加剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

200 を超える高温におけるペルフルオロポリエーテル潤滑油の安定剤としての、下記の一般式 (A) を有し、ペルフルオロポリエーテル部分 (指数 m および n を有する単位) の分子量が 500 ~ 10,000 である化合物の使用:

【化 1】



(A)

10

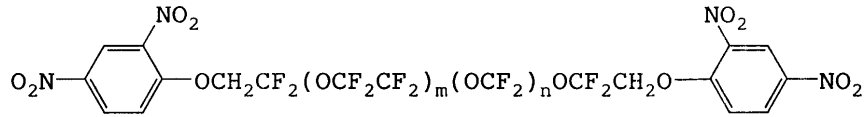
(式中、

X、Y、X'、Y' は、同一であるか、または異なるものであって、独立して H、N O₂、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₄ アルコキシの一つであり、
 Z = -CH₂ -, >C=O (カルボニル)、
 m は 0 ~ 80 の整数であり、n は 0 ~ 20 の整数であり、m + n は > 1 である)。

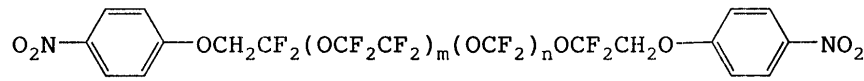
【請求項 2】

一般式 (A) の化合物が、下記の群から選択される、請求項 1 に記載の使用:

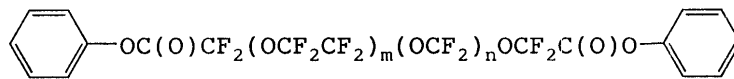
【化 2】



(I)



(II)



(III)

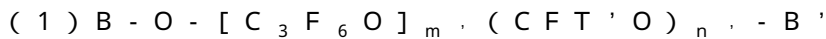
(式中、 m は0～80の整数であり、 n は0～20の整数であり、 n が0ではない場合、 m/n は0.5～4であり、 $m+n$ は上記の分子量を与える様な値である)。

【請求項 3】

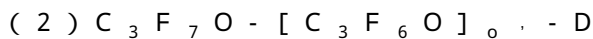
ペルフルオロポリエーテル油がペルフルオロアルキル末端基を有し、粘度が20で10～100,000 cStである、請求項1または2に記載の使用。

【請求項 4】

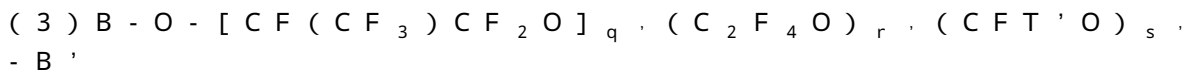
ペルフルオロポリエーテル油が、鎖中に統計的に分布した反復単位を有し、下記の構造を有する、請求項3に記載の使用：



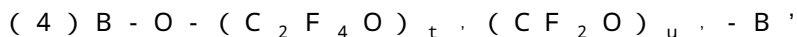
(式中、 $T' = F$ 、 CF_3 であり、 B および B' は、同一であるか、または互いに異なるものであって、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ または $-C_3F_7$ から選択され、 m' および n' は、 m'/n' の比が20～1,000になり、 n' がゼロではなく、物質の粘度が上記の限界内になる様な整数である)、



(式中、 D は $-C_2F_5$ または $-C_3F_7$ であり、 o' は物質の粘度が上記の範囲内になる様な整数である)、



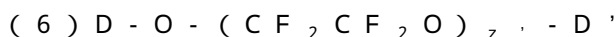
(式中、 T' は上記の通りであり、 B および B' は、同一であるか、または互いに異なるものであって、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ または $-C_3F_7$ から選択され、 q' 、 r' および s' は整数であり、ゼロの値を有することもできるが、ただしすべてが同時にゼロになることはなく、物質の粘度が上記の範囲内になる様な整数である)、



(式中、 B および B' は、同一であるか、または互いに異なるものであって、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ または $-C_3F_7$ から選択され、 t' および u' は t'/u' の比が0.1～5.0の範囲内であり、 u' がゼロではなく、物質の粘度が上記の範囲内になる様な整数である)、



(式中、 B および B' は、同一であるか、または互いに異なるものであって、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ または $-C_3F_7$ から選択され、 v' は物質の粘度が上記の範囲内になる様な数である)、



(式中、 D および D' は、同一であるか、または互いに異なるものであって、 $-C_2F_5$ または $-C_3F_7$ から選択され、 z' は物質の粘度が上記の範囲内になる様な数である)

）。

【請求項 5】

ペルフルオロポリエーテル油が構造 (4) を有する、請求項 4 に記載の使用。

【請求項 6】

式 (A) の化合物が、ペルフルオロポリエーテル油に対して 0.01 ~ 10 重量% の百分率でペルフルオロポリエーテル油と混合される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 7】

式 (I) の化合物が使用される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 8】

式 (A) の化合物とペルフルオロポリエーテル油の混合物に、ペルフルオロポリエーテル潤滑組成物に使用されている添加剤から選択された添加剤が加えられる、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の使用。

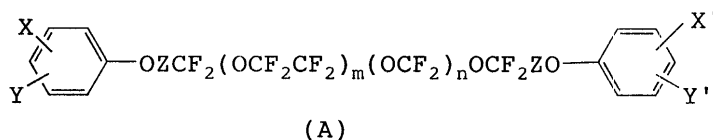
【請求項 9】

組成物が、金属の存在下で、および空気および酸素の存在下で、200 を超え、油の分解温度までの高温で使用される、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 10】

下記の一般式 (A) を有し、ペルフルオロポリエーテル部分 (指数 m および n を有する単位) の分子量が 500 ~ 10,000 である化合物を安定剤として含む、ペルフルオロポリエーテル潤滑油組成物。

【化 3】



(式中、

X、Y、X'、Y' は、同一であるか、または異なるものであって、独立して H、N O₂、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₄ アルコキシの一つであり、

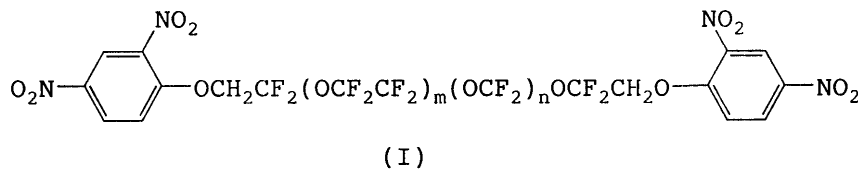
Z = -CH₂-、>C=O (カルボニル)、

m は 0 ~ 80 の整数であり、n は 0 ~ 20 の整数であり、m + n は > 1 である)。

【請求項 11】

安定剤が式 (I) であらわされるものである、請求項 10 に記載のペルフルオロポリエーテル潤滑油組成物。

【化 4】



【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ペルフルオロポリエーテル油を高温で使用するための、ペルフルオロポリエーテル油の安定化添加剤としてのフッ素化合物の使用に関するものである。

【0002】

より詳しくは、本発明は、ペルフルオロポリエーテル油を高温で、酸化性環境中、金属の存在下で使用するための、ペルフルオロポリエーテル油の安定化添加剤としてのフッ素化合物の使用に関するものである。

【0003】

ペルフルオロポリエーテル流体が高温でも使用できる潤滑油であることは公知である。し

10

20

30

40

50

かし、該流体には、酸化性環境（例えば酸素、空気）で、金属の存在下では熱的安定性が限られるという欠点がある。

【 0 0 0 4 】

先行技術では、ペルフルオロポリエーテル流体に安定化添加剤を加えることにより、該欠点が軽減されることも公知である。該安定化添加剤は、一般的にペルフルオロアルキル、ペルフルオロオキシアルキルおよび芳香族型の置換基が存在するリン化合物である。該化合物の合成は、一般的に複雑であるか、または高価な反応物を使用する。例えば下記の特許を挙げることができる。特許文献 1（米国特許第 4, 6 8 1, 6 9 3 号明細書）には、1 個の酸素または硫黄原子を通して P F P E 基に結合したアリールホスフィン、またはそれらの誘導体、により形成された構造を有するペルフルオロポリエーテル流体用の安定剤が開示されている。該化合物は、製造が困難な中間体を含む多段階製法により合成される。特許文献 2（欧州特許出願公開第 5 9 7, 3 6 9 号明細書）には、置換されたホスファゼン誘導体を基剤とするペルフルオロポリエーテル流体用の安定剤が開示されているが、そこではホスファゼン環上に芳香族および（ペル）フルオロポリエーテル基の両方が同時に存在する。該添加剤の合成には、ホスファゼン環上における二重置換が必要である。その上、出発物質のホスファゼンは高価である。これは工業的な観点からさらに欠点となる。

10

【 0 0 0 5 】

特許文献 3（米国特許第 5, 3 2 6, 9 1 0 号明細書）には、ペルフルオロポリエーテル油用の安定剤としての、ペルフルオロポリエーテルホストリアジン誘導体を開示している。該誘導体は、製造が困難な反応物、例えば過フッ化エポキシド、を使用し、数工程で合成される。

20

【 0 0 0 6 】

特許文献 4（米国特許第 5, 5 5 0, 2 7 7 号明細書）には、ペルフルオロポリエーテル基により置換された芳香族ホスフェートまたはホスホネートを基剤とするペルフルオロポリエーテル流体用の安定剤が開示されている。この合成方法は非常に複雑であり、より多くの工程を必要とし、さらに、設備の安全性に関連する問題から工業的な使用が困難であるメタロ - 有機反応物、例えばブチルリチウム、を使用している。

【 0 0 0 7 】

特許文献 5（国際公開第 9 9 / 5 1, 6 1 2 号パンフレット）には、置換基の少なくとも一つがペルフルオロポリエーテル型の基である、新規なリン酸エステル、特に置換されたアリールホスホネート、が開示されている。

30

【 0 0 0 8 】

該添加剤の製造方法では、高価な芳香族リン酸クロロエステルが使用される。この特許出願の例に記載されている様に、該エステルは、芳香族アルコールを、毒性があり、反応性の激しい物質である POCl_3 と反応させることにより得られ、工業的な規模で使用するには特殊な装置が必要である。

【 0 0 0 9 】

先行技術により得られるペルフルオロポリエーテル油用の安定化添加剤として使用される物質は、リンを含み、上記のことから分かる様に、様々な工程を含んでなるか、または高価な反応物を使用する合成方法を使用することにより得られる。

40

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】

米国特許第 4, 6 8 1, 6 9 3 号明細書

【 特許文献 2 】

欧州特許出願公開第 5 9 7, 3 6 9 号明細書

【 特許文献 3 】

米国特許第 5, 3 2 6, 9 1 0 号明細書

【 特許文献 4 】

米国特許第 5, 5 5 0, 2 7 7 号明細書

50

【特許文献 5】

国際公開第 99 / 51 , 612 号パンフレット

【特許文献 6】

米国特許第 3 , 810 , 874 号明細書

【特許文献 7】

欧州特許出願公開第 165 , 649 号明細書

【特許文献 8】

欧州特許出願公開第 165 , 650 号明細書

【特許文献 9】

米国特許第 3 , 250 , 807 号明細書

10

【特許文献 10】

英国特許第 1 , 104 , 432 号明細書

【特許文献 11】

英国特許第 1 , 226 , 566 号明細書

【特許文献 12】

米国特許第 3 , 242 , 218 号明細書

【特許文献 13】

米国特許第 3 , 665 , 041 号明細書

【特許文献 14】

米国特許第 3 , 715 , 378 号明細書

20

【特許文献 15】

欧州特許出願公開第 148 , 482 号明細書

【特許文献 16】

米国特許第 4 , 523 , 039 号明細書

【非特許文献 1】

Carl E. Snyder, Jr. および Ronald E. Dolle, Jr., ASLE Transactions, 13(3), 171-180 (1975)

【0011】

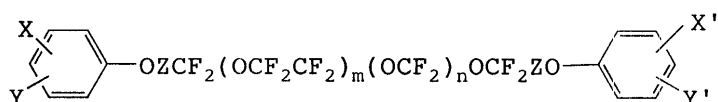
本出願者は、驚くべきことに、分子中にリンを含まないが、高温で、酸化性の環境中で、金属が存在しても、ペルフルオロポリエーテル油の安定剤として適切に使用できる添加剤を見出した。さらに、該添加剤は、安価な反応物を使用し、簡単な合成方法で得ることができる。

30

【0012】

本発明の対象は、200 を超える高温におけるペルフルオロポリエーテル潤滑油の安定剤として、下記的一般式(A)を有し、ペルフルオロポリエーテル部分(それぞれ指数 m および n を有する単位)の分子量が500 ~ 10,000、好ましくは1,000 ~ 4,000、である化合物を使用することである：

【化 3】



40

(式中、

X、Y、X'、Y' は、同一であるか、または異なるものであって、独立して H、NO₂、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₄ アルコキシ、好ましくはメトキシ基、の一つであり、

Z = -CH₂-、>C=O (カルボニル)、

m は 0 ~ 80 の整数であり、n は 0 ~ 20 の整数であり、m + n は > 1 である)。

【0013】

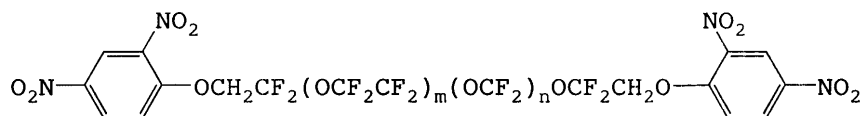
50

1 種以上の式 (A) を有する添加剤の混合物も使用できる。

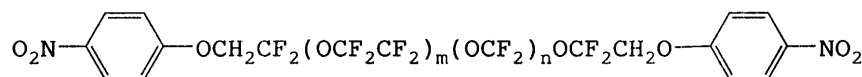
【 0 0 1 4 】

好ましくは、一般式 (A) の物質は、下記の群から選択される：

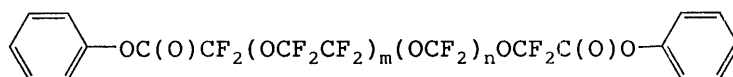
【 化 4 】



(I)



(II)



(III)

(式中、m は 0 ~ 8 0 の整数であり、n は 0 ~ 2 0 の整数であり、n が 0 ではない場合、
m / n は好ましくは 0 . 5 ~ 4 であり、m + n は上記の分子量を与える様な値である) 。

【 0 0 1 5 】

一般式 (A) の化合物は、特許文献 6 (米国特許第 3 , 8 1 0 , 8 7 4 号明細書) 、特許文献 7 (欧州特許出願公開第 1 6 5 , 6 4 9 号明細書) 、特許文献 8 (欧州特許出願公開第 1 6 5 , 6 5 0 号明細書) 、および特許文献 9 (米国特許第 3 , 2 5 0 , 8 0 7 号明細書) に従って製造することができる。これらの化合物は、一般的に 1 工程で、式
 $\text{H O Z C F}_2 (\text{O C F}_2 \text{ C F}_2)_m (\text{O C F}_2)_n \text{O C F}_2 \text{ Z O H}$ (B) (式中、Z
、m および n は上に定義した通りである)

のペルフルオロポリエーテル誘導体と、式 (A) で定義した置換基 X 、 Y 、 X ' および Y ' を有する適当な芳香族反応物との反応により得ることができる。例えば、求核置換またはエステル化反応を使用することができる。前者の場合、化合物 (B) (Z = - C H 2 -) のアルコールを使用し、後者の場合、Z = > C = O である化合物 (B) を使用する。上記の特許文献参照。

【 0 0 1 6 】

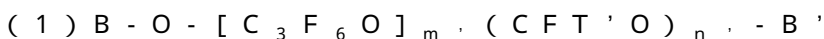
本発明の式 (A) の化合物は、例えば Ausimont により FOMBLIN^R として市販されているペルフルオロポリエーテル油用の安定剤として使用する。

【 0 0 1 7 】

該油はペルフルオロアルキル末端基を有し、蒸気圧の値が非常に低い液体であり、粘度が 2 0 で一般的に 1 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 c S t 、好ましくは、3 0 ~ 2 , 0 0 0 c S t 、である。

【 0 0 1 8 】

ペルフルオロポリエーテル油は、鎖中に統計的に分布した反復単位により形成され、例えば下記の構造 (1) ~ (6) を有する。



式中、T ' = F 、C F 3 であり、B および B ' は、同一であるか、または互いに異なるものであって、- C F 3 、- C 2 F 5 または - C 3 F 7 から選択され、m ' および n ' は、m ' / n ' の比が 2 0 ~ 1 , 0 0 0 になり、n ' がゼロではなく、物質の粘度が上記の限界内になる様な整数であり、該物質は、特許文献 1 0 (英国特許第 1 , 1 0 4 , 4 3 2 号明細書) に記載されている様にペルフルオロプロペンの光酸化により得られ、続いて特許文献 1 1 (英国特許第 1 , 2 2 6 , 5 6 6 号明細書) に記載されている様に末端基を転

10

20

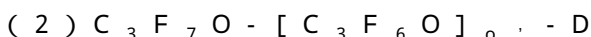
30

40

50

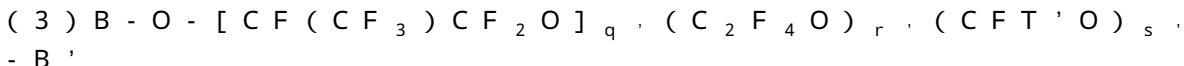
化することにより得られる。

【0019】



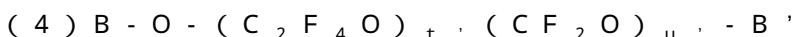
式中、Dは $-C_2F_5$ または $-C_3F_7$ であり、 o' は物質の粘度が上記の範囲内になる様な整数であり、該物質は、特許文献12（米国特許第3,242,218号明細書）に記載されている様にペルフルオロプロピレンオキシドをイオンのにオリゴマー化し、続いてフッ素で処理することにより得られる。

【0020】



式中、 T' は上記の通りであり、Bおよび B' は、同一であるか、または互いに異なるものであって、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ または $-C_3F_7$ から選択され、 q' 、 r' および s' は整数であり、ゼロの値を有することもできるが、ただしすべてが同時にゼロになることはなく、物質の粘度が上記の範囲内、すなわち10~100,000cSt、好ましくは、30~2,000cSt、になる様な整数であり、該物質は、特許文献13（米国特許第3,665,041号明細書）に記載されている様に C_3F_6 および C_2F_4 混合物の光酸化に続いてフッ素で処理することにより得られる。

【0021】



式中、Bおよび B' は、同一であるか、または互いに異なるものであって、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ または $-C_3F_7$ から選択され、 t' および u' は t'/u' の比が0.1~5、好ましくは0.5~4、の範囲内であり、 u' がゼロではなく、物質の粘度が上記の範囲内になる様な整数であり、該物質は、特許文献14（米国特許第3,715,378号明細書）に記載されている様に C_2F_4 を光酸化し、続いて特許文献13（米国特許第3,665,041号明細書）に記載されている様にフッ素で処理することにより得られる。

【0022】



式中、Bおよび B' は、同一であるか、または互いに異なるものであって、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ または $-C_3F_7$ から選択され、 v' は物質の粘度が上記の範囲内になる様な数であり、該物質は、特許文献15（欧州特許出願公開第148,482号明細書）に記載されている様にして得られる。

【0023】



式中、Dおよび D' は、同一であるか、または互いに異なるものであって、 $-C_2F_5$ または $-C_3F_7$ から選択され、 z' は物質の粘度が上記の範囲内になる様な数であり、該物質は、特許文献16（米国特許第4,523,039号明細書）に記載されている様にして得られる。

【0024】

上記の式における $-C_3F_6O$ -単位は、 $-CF(CF_3)CF_2O$ -または $-CF_2CF(CF_3)O$ -の構造を有することができる。

【0025】

本発明により、区分(4)のペルフルオロポリエーテルを使用するのが好ましい。

【0026】

式(A)の化合物は、ペルフルオロポリエーテル油に対して0.01~10重量%、好ましくは0.2~5重量%の百分率でペルフルオロポリエーテル油と混合する。好ましくは、式(I)の化合物を使用する。

【0027】

上記の混合物に、ペルフルオロポリエーテル潤滑組成物に一般的に使用されている添加剤を加えることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 8 】

本発明の添加剤を含んでなる組成物は、金属の存在下で、および空気および酸素の存在下で、200 を超え、油の分解温度までの高温で使用することができる。特に、本発明の添加剤は、約320 、好ましくは300 、までの温度で使用することができる。

【 0 0 2 9 】

本発明の組成物、すなわちペルフルオロポリエーテル潤滑油 + 添加剤、は上記の用途に使用することができ、好ましくは添加剤は式 (I) を有する。

【 0 0 3 0 】

下記の諸例は、本発明を説明するためのものであって、本願発明を制限するものではない。

10

【 0 0 3 1 】

例

微小酸化試験

例に記載する微小酸化試験は、非特許文献 1 (Carl E. Snyder, Jr. および Ronald E. Dole, Jr., ASLE Transactions, 13(3), 171-180 (1975)) に記載されている装置を使用して行った。使用した操作条件は下記の通りである。

- 使用したペルフルオロポリエーテル油は、20 における動粘度が $270 \text{ cSt} (2.7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 / \text{s})$ であり、以下に示す方法により測定した酸性度が $0.01 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 未満である Fomblin^R M30 である。

- 試験温度 300
- 試験時間 24 時間
- 空気流量 1 リットル / 時間
- 流体に浸漬した金属はステンレス鋼 (AISI 304) および Al 6 %、V 4 % を含むチタン合金 (Titanium 6Al4V) である。

20

【 0 0 3 2 】

供試流体を上記文献の図 1 に示す装置のガラス試験管中に入れ、流体および金属を入れた試験管を秤量し、試験温度に加熱する。決められた時間が過ぎた後、ガラス試験管を室温に冷却し、再度秤量する。供試流体の重量損失百分率を、熱処理前後の重量の差から求める。次いで、流体を回収し、動粘度および酸性度を測定する。試験の後、供試流体に浸漬した金属の表面外観を目視により評価する。

30

【 0 0 3 3 】

ペルフルオロポリエーテル油の酸性度数の測定

供試 PFPE の酸性度数は、僅かな窒素流中で、 $0.01 \text{ N KOH } 5 \text{ ml}$ 、供試試料 10 g 、Freon 113 30 ml および $\text{MeOH } 40 \text{ ml}$ をこの順に混合することにより、測定する。過剰の塩基を、電位差記録式 (potentiographic) 自動滴定装置により 0.01 N HCl で滴定する。

【 0 0 3 4 】

酸性度数 N は、下記の式により計算する。

$$N = 0.56 / (B - A) / W$$

式中、B = 比較試験 (試料を含まない) に使用した 0.01 N HCl の ml であり、A = 過剰塩基の滴定装置に使用した 0.01 N HCl の ml であり、W は試料の重量グラムである。従って、N は $\text{mg KOH} / \text{g}$ 流体で表される。

40

【 0 0 3 5 】

ペルフルオロポリエーテル油の動粘度測定

動粘度は、ASTM D 445 法に従い、毛細管粘度計 Cannon-Fenske により測定した。

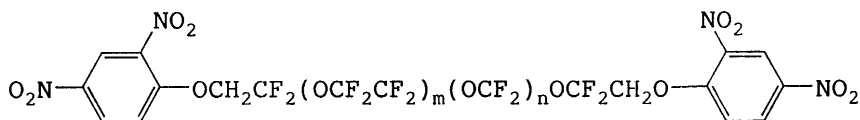
【 0 0 3 6 】

例 1

ビス (2 , 4 - ジニトロフェニル) (ペル) フルオロポリエーテル誘導体の合成

【 化 5 】

50



(I)

機械的攪拌機、水冷却装置、温度計および窒素ヘッドを備えた500ml三口フラスコ中で、カリウムt-ブチレート11.8gをt-ブタノール200mlに溶解させる。続いて、水浴を使用して反応器を室温に維持しながら、式 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m(\text{OCF}_2)_n\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{MW} = 1966$ 、 $\text{EW} = 993$ 、 $m/n = 1.2$ であるZDOL^R 2000 100gを滴下する。滴下終了後、反応混合物を窒素気流中で2時間攪拌する。

10

【0037】

最後に、2,4-ジニトロクロロベンゼン21.2gをジオキサン28ml中に溶解させた溶液を室温で徐々に滴下する。主としてKClからなる黄褐色沈殿が直ちに生じる。

【0038】

反応器を室温で1時間、次いで65℃で1時間、最後に75℃でさらに1時間攪拌下に置く。反応粗製物を水600ml中に入れる。濁った黄褐色のオイルが分離し、水性の上澄み液を、沸点47.6℃を有する $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$ 各20mlで2回抽出する。

【0039】

フッ素化された相をオイルと合わせ、混合物を活性炭と混合することにより脱色する。混合物を多孔質隔膜上で濾過し、乾燥し、エタノール各10mlで2回洗浄して未反応2,4-ジニトロクロロベンゼンを除去し、真空中、60℃で1時間乾燥させる。生成物92gが単離される。

20

【0040】

生成物の分析

NMR¹⁹Fスペクトル(ppm)($\text{CFCl}_3 = 0$ に対して) :

- 51 / - 56 (17F、 $(\text{OCF}_2)_n$)、- 87 / - 91 (42F、 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m$)、- 76 / - 80 (4F、 $\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{O}$)、

NMR¹Hスペクトル(ppm)(TMSに対して) :

5.1 (4H、 OCF_2CH_2)、8.8 (2H芳香族 $\text{CNO}_2-\text{CH}-\text{CNO}_2$)、8.6 (2H芳香族 $\text{CNO}_2-\text{CH}-\text{CH}-$)、7.8 (2H芳香族 $\text{Rf}-\text{CH}_2\text{OC}-\text{CH}-\text{CH}-$)、

30

IRスペクトル(cm^{-1})強度 : (w) = 弱い、(m) = 中間、(s) = 強い、(vs) = 非常に強い

3092(w)、1612(w)、1542(w)、1351(m)、1207(vs)、1096(vs)。

該NMRスペクトルは、この生成物の91重量%が式(I)を有することを示している。

【0041】

NMR¹⁹Fスペクトル(ppm)($\text{CFCl}_3 = 0$ に対して) :

- 81 / - 82 ($\text{O}-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OH}$)、

40

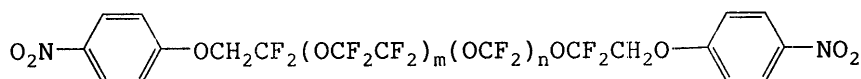
NMR¹Hスペクトル(ppm)(TMSに対して) : 4.0 ($\text{O}-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OH}$)。

【0042】

例2

ビス(p-ニトロフェニル)(ペル)フルオロポリエーテル誘導体の合成

【化6】



(II)

50

例 1 で使用したものと同一フラスコ中で、カリウム *t* - ブチレート、*t* - ブタノールおよび ZDOL^R 2000 を同じ条件下で、そこに記載する量で加える。

【0043】

最後に、*p* - ニトロフルオロベンゼン 14.8 g をジオキサン 30 ml 中に溶解させた溶液を室温で徐々に滴下する。反応器を室温で 1 時間、次いで 65 ° で 1 時間、最後に 85 ° で 2 時間攪拌下に置く。反応粗製物を水 600 ml 中に入れる。オイルが例 1 に記載する様に回収される。次いで、乾燥した反応粗製物をエタノール各 10 ml で 2 回洗浄して未反応 *p* - ニトロフルオロベンゼンを除去し、真空中、60 ° で 1 時間乾燥させる。生成物 85 g が単離される。

【0044】

生成物の分析

NMR ¹⁹F スペクトル (ppm) (CFCl₃ = 0 に対して) :

- 51 / - 56 (17 F、(OCF₂)_n)、- 87 / - 91 (42 F、(OCF₂CF₂)_m)、- 76 / - 80 (4 F、OCF₂CH₂O)、

NMR ¹H スペクトル (ppm) (TMS に対して) :

4.8 (4 H、OCF₂CH₂)、7.3 (4 H 芳香族、NO₂ に対してメタ)、8.3 (4 H 芳香族、NO₂ に対してオルト)、

IR スペクトル (cm⁻¹) 強度 : (w) = 弱い、(m) = 中間、(s) = 強い、(vs) = 非常に強い

3090 (w)、1789 (w)、1596 (w)、1522 (m)、1456 (w)、1350 (s)、1200 (vs)、1100 (vs)。

該 NMR ピークは、この生成物の 93 重量 % が式 (II) を有することを示している。

【0045】

NMR ¹⁹F スペクトル (ppm) (CFCl₃ = 0 に対して) :

- 81 / - 82 (O - CF₂ - CH₂OH)、

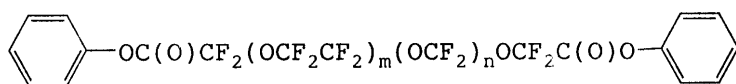
NMR ¹H スペクトル (ppm) (TMS に対して) : 4.0 (O - CF₂ - CH₂OH)。

【0046】

例 3

下記の式を有する (ペル) フルオロポリエーテルフェニルエステルの合成

【化 7】



(III)

例 1 に記載したものと同一フラスコ中に、フェノール 24 g、米国特許第 3,715,378 号に従って製造した、式

FOC(O)CF₂(OCF₂CF₂)_m(OCF₂)_nOCF₂C(O)F の、分子量 2,400、*m* / *n* = 1.3 であるフッ化アシル 200 g、および NaF 30 g をこの順に入れる。不均質混合物を攪拌しながら 80 ° に 2 時間加熱する。加熱後、生成物を濾過し、0.5 mmHg (67 Pa) の真空中、135 ° に加熱し、未反応フェノールを除去する。所望の生成物 198 g が単離される。

【0047】

生成物の分析

NMR ¹⁹F スペクトル (ppm) (CFCl₃ = 0 に対して) :

- 51 / - 56 (20 F、(OCF₂)_n)、- 87 / - 91 (52 F、(OCF₂CF₂)_m)、- 80 / - 84 (4 F、OCF₂(O)O)、

NMR ¹H スペクトル (ppm) (TMS に対して) :

7.5 / 7.3 (4 H オルト)、7.3 / 7.2 (6 H : パラにある 2 H、メタにある 4 H)、IR スペクトル (cm⁻¹) 強度 : (w) = 弱い、(m) = 中間、(s) = 強い、

(v s) = 非常に強い

3 5 8 8 (w)、2 3 6 4 (w)、1 8 0 5 (v s)、1 5 9 3 (m)、1 4 9 4 (s)、1 2 0 4 (v s)。

該 NMR ピークは、この生成物の 1 0 0 重量 % が式 (I) を有することを示している。

【 0 0 4 8 】

例 4

例 1 で得た生成物を加えたペルフルオロポリエーテル油の微小酸化試験

ペルフルオロポリエーテル油 Fomblin^R M30 5 0 g に例 1 で得た生成物 0 . 5 g (油に対して添加剤 1 重量 %) を加え、上記の微小酸化試験用のガラス試験管に入れる。試験中、流体は清澄に維持され、煙は発生しないことが観察された。

【 0 0 4 9 】

上記の操作条件下で試験終了後、流体の損失百分率 $\Delta P \% 1 . 6$ 重量 % が測定された。動粘度は実質的に変化しなかった ($\Delta \eta = + 0 . 8 4 \%$)。

【 0 0 5 0 】

流体の酸性度は変化しなかった。試験後に流体から回収された金属 (ステンレス鋼および T i、A l、V 合金) は酸化 / 腐食の兆候を示さず、それらの表面外観は処理にかけなかった同じ金属試料の表面と同等であった。

【 0 0 5 1 】

例 5

例 2 で得た生成物を加えたペルフルオロポリエーテル油の微小酸化試験

例 2 で得た生成物 0 . 5 g を添加剤として使用し、例 4 を繰り返す。

【 0 0 5 2 】

上記の操作条件下で試験終了後、流体の損失百分率 $\Delta P \% 1 . 3$ 重量 % が測定された。動粘度は実質的に変化しなかった ($\Delta \eta = + 0 . 6 \%$)。流体の酸性度は変化しなかった。試験後に流体から回収された金属 (ステンレス鋼および T i、A l、V 合金) は酸化 / 腐食の兆候を示さず、それらの表面外観は処理にかけなかった同じ金属試料の表面と同等であった。

【 0 0 5 3 】

例 6

例 3 で得た生成物を加えたペルフルオロポリエーテル油の微小酸化試験

例 3 で得た生成物 0 . 5 g を添加剤として使用し、例 4 を繰り返す。上記の操作条件下で試験終了後、流体の損失百分率 $\Delta P \% 1 . 7$ 重量 % および動粘度変化 $\Delta \eta = + 2 . 1 \%$ が測定された。

【 0 0 5 4 】

流体の酸性度は変化しなかった。試験後に流体から回収された金属 (ステンレス鋼および T i、A l、V 合金) は酸化 / 腐食の兆候を示さず、それらの表面外観は処理にかけなかった同じ金属試料の表面と同等であった。

【 0 0 5 5 】

例 7 (比較)

添加剤を加えなかったペルフルオロポリエーテル油の、金属不存在下での微小酸化試験

本発明の添加剤を加えず、ペルフルオロポリエーテル油中に金属が存在しない状態で例 4 を繰り返す。

【 0 0 5 6 】

試験中、白煙の発生が観察された。

【 0 0 5 7 】

上記の操作条件下で試験終了後、流体の損失百分率 $\Delta P \% 4 . 6$ 重量 % および動粘度変化 $\Delta \eta = + 0 . 5 \%$ が測定された。測定した最終流体酸性度は $0 . 0 7 \text{ mg KOH / g}$ であった。

【 0 0 5 8 】

例 8 (比較)

10

20

30

40

50

添加剤を加えなかったペルフルオロポリエーテル油の、金属存在下での微小酸化試験
本発明の添加剤を加えずに例 4 を繰り返す。

【 0 0 5 9 】

試験中、白煙の強い発生が観察された。

【 0 0 6 0 】

上記の操作条件下で試験終了後、非常に高い流体の損失百分率 $\Delta P \% 82.8$ 重量 % が測定された。

【 0 0 6 1 】

測定した最終流体酸性度は 5.5 mg KOH/g であった。金属の表面外観は明らかな酸化兆候（褐色）を示していた。

【 0 0 6 2 】

例 9

例 1 で得た生成物を加えたペルフルオロポリエーテル油の微小酸化試験

例 1 で得た生成物 0.125 g を使用して例 4 を繰り返した（油に対して添加剤 0.25 重量 % ）。

【 0 0 6 3 】

試験中、流体は清澄に維持され、煙は発生しないことが観察された。

【 0 0 6 4 】

上記の操作条件下で試験終了後、流体の損失百分率 $\Delta P \% 0.18$ 重量 % が測定されたが、動粘度は実質的に変化しなかった（ $\Delta \eta = +1.33\%$ ）。

【 0 0 6 5 】

流体の酸性度は変化しなかった。試験後に流体から回収された金属（ステンレス鋼および Ti、Al、V 合金）は酸化 / 腐食の兆候を示さず、それらの表面外観は処理にかけなかった同じ金属試料の表面と同等であった。

【 0 0 6 6 】

下記の表 1 は、例 4 ~ 9 で得られた結果をまとめて示すものである。

【 0 0 6 7 】

表 1

例	金属処理	濃度および使用した		微小酸化試験後の最終的な流体		
		式 (A) の化合物		流体重量変化	動粘度変化	酸性度
		重量%	式			
				$\Delta P \%$	$\Delta \eta \%$	mgKOH/g
4	有り	1	(I)	-1.6	0.84	<0.01
5	有り	1	(II)	-1.3	0.60	<0.01
6	有り	1	(III)	-1.7	2.1	<0.01
7 比較	無し	—	—	-4.6	0.5	0.07
8 比較	有り	—	—	-82.8	—	5.5
9	有り	0.25	(I)	-0.2	1.33	<0.01

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
C 1 0 M	147/04	(2006.01)	C 1 0 M	147/04
C 1 0 M	149/12	(2006.01)	C 1 0 M	149/12
C 0 7 C	43/225	(2006.01)	C 0 7 C	43/225
C 0 7 C	205/38	(2006.01)	C 0 7 C	205/38
C 1 0 N	20/04	(2006.01)	C 1 0 N	20:04
C 1 0 N	30/08	(2006.01)	C 1 0 N	30:08
C 1 0 N	30/10	(2006.01)	C 1 0 N	30:10

- (72)発明者 ウォルター、ナバルリーニ
 イタリア国ミラノ、ボッファローラ、ティチノ、ピア、アルド、モロ、46 / 48
- (72)発明者 パトリツィア、マコーネ
 イタリア国ミラノ、ピア、デルータ、3

審査官 安田 周史

- (56)参考文献 特開平05 - 009484 (JP, A)
 特表2002 - 510697 (JP, A)
 特開昭61 - 257994 (JP, A)
 特表平09 - 507059 (JP, A)
 特開平06 - 220077 (JP, A)
 特開平06 - 041018 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M 105/54
 C10M 107/38
 C10M 131/10
 C10M 133/32
 C10M 147/04
 C10M 149/12