

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-239700

(P2008-239700A)

(43) 公開日 平成20年10月9日(2008.10.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 133/08 (2006.01)	C 1 O M 133/08	4 H 1 O 4
C 1 O M 169/02 (2006.01)	C 1 O M 169/02	
C 1 O M 105/04 (2006.01)	C 1 O M 105/04	
C 1 O M 107/50 (2006.01)	C 1 O M 107/50	
C 1 O M 133/40 (2006.01)	C 1 O M 133/40	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-79423 (P2007-79423)	(71) 出願人	000108030
(22) 出願日	平成19年3月26日 (2007. 3. 26)		A G Cセイミケミカル株式会社
			神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
		(74) 代理人	100080159
			弁理士 渡辺 望穂
		(74) 代理人	100090217
			弁理士 三和 晴子
		(72) 発明者	三橋 雅人
			神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号
			セイミケミカル株式会社内
		Fターム(参考)	4H104 BA02A BE02C BE29C BE32C CJ02A
			LA20 PA01 PA14 QA18

(54) 【発明の名称】 グリースおよびグリースの基油拡散防止剤

(57) 【要約】

【課題】グリースに少量添加しただけで従来のものよりも高い基油拡散防止性能を発揮する基油拡散防止剤の提供。

【解決手段】合成潤滑油を基油とするグリースに添加する基油拡散防止剤であって、炭素数1～14のパーフルオロアルキル基および/またはパーフルオロポリエーテル基を有し、下式(1)で表される構造を有する化合物である、基油拡散防止剤。

【化1】



【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

合成潤滑油を基油とするグリースに添加する基油拡散防止剤であって、
炭素数 1 ～ 14 のパーフルオロアルキル基および / またはパーフルオロポリエーテル基
を有し、下式 (1) で表される構造を有する化合物である、基油拡散防止剤。

【化 1】

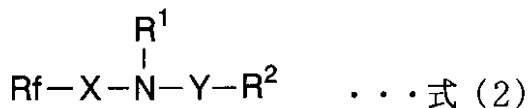


【請求項 2】

10

下式 (2) で表される化合物である、請求項 1 に記載の基油拡散防止剤。

【化 2】



ただし、式 (2) 中の記号は以下の意味を示す。

R f : 炭素数 1 ～ 14 のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロポリエーテル基。

X、Y : 単結合または 2 価の連結基。

R¹、R² : それぞれ独立して水素原子、または置換基を有していてもよい 1 価の有機
残基であり、R¹ と R² は共同して環を形成してもよい。また、R¹ および R² はそれぞ
れ X の一部と共同して環を形成してもよい。 20

【請求項 3】

基油拡散防止剤を添加した、合成潤滑油を基油とするグリースであって、
前記基油拡散防止剤が請求項 1 または 2 に記載の基油拡散防止剤であり、
前記基油拡散防止剤を含むグリースにおける前記基油拡散防止剤の含有率が 0 . 0 1 ~
1 5 質量 % であるグリース。

【請求項 4】

前記合成潤滑油が炭化水素系である請求項 3 に記載のグリース。

【請求項 5】

30

前記合成潤滑油がシリコン系である請求項 3 に記載のグリース。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グリース中の油分の拡散またはしみだしを防止する基油拡散防止剤、および
前記基油拡散防止剤を含むグリースに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、精密機器類の急速な高性能化および小型化に伴って、それらの機械的な回転部や
摺動部等に使用されているグリースに対するより優れた特性および品質が要求されるよう
になってきた。例えば、小型化された各種機構部、モータ類、各種ベアリング類、スイッ
チ類、接点類などに使用するグリースについては、高性能の、耐熱性、低湿性、軽トルク
性等が要求されている。 40

【0003】

このようなグリースとして従来用いられているグリースとしては、石けん系またはウレ
ア系等の増ちょう剤を低粘度の合成潤滑油からなる基油中に分散させたものが挙げられ
る。

【0004】

しかし、このような基油として合成潤滑油を使用した従来のグリースにおいては、グ
リース塗布後に時間が経過すると、グリース中の油分または油状添加剤が塗布面から拡散ま 50

たは滲み出しする新たな問題が生じた。特に、基油の粘度が低い場合、グリースの稠度が軟質の場合、または使用時もしくは貯蔵時の温度が高い場合に顕著であった。

【 0 0 0 5 】

この問題の原因は、グリースが固体の増ちょう剤を液体の基油中に混合分散させた半固体であるために、時間が経過すると液体の基油がグリースから分離して油分として拡がり出すためであると考えられる。拡がり出した油分は機器類を汚したり、接点障害を引き起こしたり、素材の表面に拡がってプラスチック等の基材に悪影響を及ぼしたりするため問題である。

【 0 0 0 6 】

上記問題を解決することを目的として、分子中にオキシエチレン基を主成分とするポリオキシアルキレン鎖と2以上ポリフルオロアルキル基を有する含フッ素化合物（特許文献1）や、パーフルオロアルキル基およびポリオキシプロピレン基単位を有するフッ素系共重合体（特許文献2）をグリースに添加する方法が提案されている。

【特許文献1】特開平11-12587号公報

【特許文献2】特開平08-81690号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、特許文献1、2に記載のような従来の方法では、十分なグリースの基油拡散防止性能は得られなかった。

本発明の目的は、従来のもものよりも高い拡散防止性能を有する、合成潤滑油を基油とするグリースに添加する基油拡散防止剤を提供することにある。また、このような基油拡散防止剤を添加したグリースを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明は次に示す(i)～(v)である。

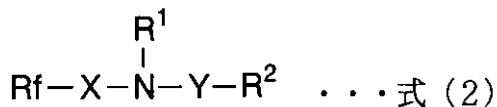
(i) 合成潤滑油を基油とするグリースに添加する基油拡散防止剤であって、炭素数1～14のパーフルオロアルキル基および/またはパーフルオロポリエーテル基を有し、下式(1)で表される構造を有する化合物である、基油拡散防止剤。

【化1】



(ii) 下式(2)で表される化合物である、上記(i)に記載の基油拡散防止剤。

【化2】



ただし、式(2)中の記号は以下の意味を示す。R_f：炭素数1～14のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロポリエーテル基。X、Y：単結合または2価の連結基。R¹、R²：それぞれ独立して水素原子、または置換基を有していてもよい1価の有機残基であり、R¹とR²は共同して環を形成してもよい。また、R¹およびR²はそれぞれXの一部と共同して環を形成してもよい。

(iii) 基油拡散防止剤を添加した、合成潤滑油を基油とするグリースであって、前記基油拡散防止剤が上記(i)または(ii)に記載の基油拡散防止剤であり、前記基油拡散防止剤を含むグリースにおける前記基油拡散防止剤の含有率が0.01～15質量%であるグリース。

(iv) 前記合成潤滑油が炭化水素系である上記(iii)に記載のグリース。

(v) 前記合成潤滑油がシリコン系である上記(iii)に記載のグリース。

【発明の効果】

【0009】

本発明の基油拡散防止剤は、グリースに少量添加しただけでも高い基油拡散防止性能を発揮する。また、本発明の基油拡散防止剤を含有する本発明のグリースは、炭化水素系の合成潤滑油を基油とする場合においても、シリコン系の合成潤滑油を基油とする場合においても、同様に高い基油拡散防止性能を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

初めに本発明の基油拡散防止剤について説明する。

本発明の基油拡散防止剤は、合成潤滑油を基油とするグリースに添加する基油拡散防止剤であり、炭素数1～14のパーフルオロアルキル基および/またはパーフルオロポリエーテル基を有し、下式(1)で表される構造を有する化合物である。

10

【0011】

【化3】



【0012】

このような化合物であれば、単量体であっても高分子であってもよい。例えばフルオロ(メタ)アクリレートとアミノ基含有単量体との共重合体であってもよい。

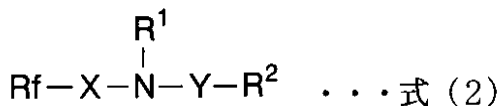
20

【0013】

このような本発明の基油拡散防止剤は、次に示す式(2)で表される化合物(以下では「化合物(2)」ともいう。)であることが好ましい。

【0014】

【化4】



【0015】

30

ただし、式(2)中の記号は以下の意味を示す。

Rf: 炭素数1～14のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロポリエーテル基。

X、Y: 単結合または2価の連結基。

R¹、R²: それぞれ独立して水素原子、または置換基を有していてもよい1価の有機残基であり、R¹とR²は共同して環を形成してもよい。また、R¹およびR²はそれぞれXの一部と共同して環を形成してもよい。

【0016】

式(2)中の記号について詳細に説明する。

まずRfについて説明する。

Rfは、炭素数1～14のパーフルオロアルキル基、または炭素数1～14のパーフルオロポリエーテル基であるが、パーフルオロアルキル基とはアルキル基の全ての水素原子がフッ素原子に置換した基を意味する。また、パーフルオロポリエーテル基とはパーフルオロアルキル基中の1箇所以上の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を挿入した基である。炭素数は1～14であるが、4～12であることが好ましく、4～6であることがより好ましい。また、パーフルオロアルキル基およびパーフルオロポリエーテル基は直鎖状でも分岐状でも構わないが、直鎖状であることが好ましい。

40

【0017】

次に、上記式(2)におけるXおよびYについて説明する。

XおよびYは単結合または2価の連結基である。2価の連結基は特に限定されないが、例えば置換基を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基が挙げられる。前記脂肪族炭化

50

水素基中の炭素原子はエーテル性酸素原子、チオエーテル性硫黄原子、エステル結合、カルボニル基などに置換されていてもよい。また、前記脂肪族炭化水素基中の水素原子は水酸基などに置換されていてもよい。また、2価の連結基として好適なものは $-(CH_2)_m-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH(OH)-$ 、 $-CH(CH_2OH)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、またはこれらの組み合わせからなるものである。ここで m は 1 ~ 10 の整数を表す。

【0018】

また、 X 、 Y は $-(CH_2)_m-$ 、 $-CH(OH)-$ 、またはこれらの組み合わせからなる2価の連結基であることがより好ましい。

【0019】

次に、上記式(2)における R^1 および R^2 について説明する。

R^1 および R^2 は、それぞれ独立して水素原子、または置換基を有していてもよい1価の有機残基である。ここで1価の有機残基としては、例えば炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基などが挙げられる。また、置換基としてはハロゲン原子、水酸基などが挙げられる。

また、 R^1 および / または R^2 は R^f を含んでもよく、 R^f-X- で表される基 (R^f および X は上記式(2)で定義したとおりである。) を含んでもよい。また、 R^1 および / または R^2 は式(1)で表される構造を含んでもよい。

また、 R^1 および R^2 は、水素原子、炭素数が1~4のアルキル基、 R^f-X- で表される基、または式(1)で表される構造を含む基であることが好ましい。このような中でも、 R^1 は水素原子または炭素数が1~4のアルキル基であることがより好ましく、 R^2 は式(1)で表される構造を含む基であることがより好ましい。

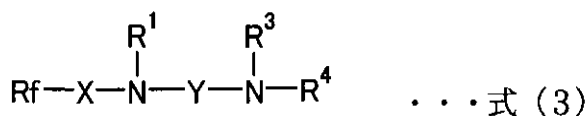
また、 R^1 および R^2 は共同して環を形成してもよく、 R^1 および R^2 はそれぞれ X の一部と共同して環を形成してもよい。

【0020】

さらに、このような中でも、 R^2 は $-N(R^3)R^4$ の構造であることがより好ましい。つまり、本発明の基油拡散防止剤が、下式(3)で表される化合物(以下、「化合物(3)」ともいう。)であることがより好ましい。

【0021】

【化5】



【0022】

ここで式(3)中の R^3 および R^4 は、それぞれ独立して水素原子または置換基を有していてもよい1価の有機残基である。ここで置換基および1価の有機残基としては、上記 R^1 、 R^2 で例示したものと同様のものが挙げられる。

R^3 および R^4 は、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、水素原子、炭素数が1~20のアルキル基、 R^f-X- で表される基、または式(1)で表される構造を含んだ基であることがより好ましく、水素原子、炭素数が1~20のアルキル基、または R^f-X- で表される基であることがさらに好ましく、水素原子または炭素数が1~4のアルキル基であることが特に好ましい。

また、 R^3 と R^4 とは共同して環を形成してもよい。また、 R^3 および / または R^4 が R^1 と共同して環を形成してもよい。

【0023】

また、本発明の基油拡散防止剤が化合物(3)である場合、 X が、 $-(CH_2)_m-$ 、 $-CH(OH)-$ 、またはこれらの組合せからなる連結基であることが好ましい。

【0024】

また、本発明の基油拡散防止剤が化合物(3)である場合、 Y が、単結合またはアルキ

レン基、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、もしくはそれらの組み合わせからなる連結基であることが好ましい。ここでアルキレン基は直鎖状および分岐状のどちらでも構わない。これらの中でも単結合またはアルキレン基であることがより好ましく、炭素数が2または3であるアルキレン基であることがさらに好ましい。

【0025】

また、本発明の基油拡散防止剤が化合物(3)である場合、 R^1 が、水素原子または炭素数1~4のアルキル基が好ましく、水素原子であることがより好ましい。ここでアルキル基は水酸基で置換されてもよい。また、 R^1 が R^3 および/または R^4 と共同して環を形成した場合は、環が六員環であることが好ましい。

【0026】

10

本発明の基油拡散防止剤である化合物の具体的な構造としては下記のように例示できる。ただし、本発明はこの例の範囲に制限されるものではない。

【0027】

構造1：式(3)において、 R^f 、 X 、 R^1 、 Y 、 R^3 および R^4 がそれぞれ以下の基から選ばれる構造。

R^f ： C_4F_9 、 C_6F_{13} 、 C_8F_{17} 、 $C_{10}F_{21}$ 、 $C_{12}F_{25}$

X ： CH_2CH_2 、 $CH_2CH(OH)CH_2$ 、 $CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2$ 、 CO

R^1 ： H 、 CH_3

Y ： CH_2CH_2 、 $CH_2CH_2CH_2$

20

R^3 ： H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_4H_9

R^4 ： H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_4H_9 、 $CH_2CH_2C_4F_9$ 、 $CH_2CH(OH)CH_2C_4F_9$ 、 $CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2C_4F_9$ 、 $CH_2CH_2C_6F_{13}$ 、 $COCC_6F_{13}$ 、 $CH_2CH(OH)CH_2C_6F_{13}$ 、 $CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2C_6F_{13}$ 、 $CH_2CH_2C_8F_{17}$ 、 $CH_2CH(OH)CH_2C_8F_{17}$ 、 $CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2C_8F_{17}$ 、 $CH_2CH_2C_{10}F_{21}$ 、 $CH_2CH(OH)CH_2C_{10}F_{21}$ 、 $CH_2CH_2C_{12}F_{25}$ 、 $CH_2CH(OH)CH_2C_{10}F_{21}$

【0028】

このような中でも、 R^f 、 X 、 R^1 、 Y 、 R^3 および R^4 の各々が、以下の第1表に示す各No.ごとの組合せの構造を有する化合物であることが好ましい。

30

【0029】

【表 1】

第1表 (その1)

No.	R ^f	X	R ¹	Y	R ³	R ⁴
1	C ₄ F ₉	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃
2	C ₄ F ₉	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ C ₄ F ₉
3	C ₄ F ₉	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH(OH)CH ₂ C ₄ F ₉
4	C ₄ F ₉	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	H
5	C ₄ F ₉	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
6	C ₄ F ₉	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
7	C ₄ F ₉	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃
8	C ₄ F ₉	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ C ₄ F ₉

10

【 0 0 3 0 】

20

【表 2】

第1表 (その2)

No.	Rf	X	R ¹	Y	R ³	R ⁴
9	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ C ₆ F ₁₃
10	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	H
11	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
12	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
13	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₂ CH ₂	H	H
14	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃
15	C ₆ F ₁₃	CO	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	H
16	C ₆ F ₁₃	CO	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	COC ₆ F ₁₃
17	C ₆ F ₁₃	CO	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃
18	C ₆ F ₁₃	CO	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
19	C ₆ F ₁₃	CO	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
20	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	H	H
21	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
22	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
23	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	H
24	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH(OH)CH ₂ C ₆ F ₁₃
25	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃
26	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
27	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
28	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	H
29	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
30	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
31	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃
32	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	H
33	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
34	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
35	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂	CH ₃	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ C ₆ F ₁₃
36	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃

10

20

30

40

【表 3】

第1表 (その3)

No.	Rf	X	R ¹	Y	R ³	R ⁴
37	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	H	H
38	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ C ₈ F ₁₇
39	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃
40	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH(OH)CH ₂ C ₈ F ₁₇
41	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	H
42	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
43	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
44	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	H	H
45	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ C ₈ F ₁₇

10

20

【 0 0 3 2 】

【表 4】

第1表 (その4)

No.	Rf	X	R ¹	Y	R ³	R ⁴
46	C ₁₀ F ₂₁	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ C ₁₀ F ₂₁
47	C ₁₀ F ₂₁	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH(OH)CH ₂ C ₁₀ F ₂₁
48	C ₁₀ F ₂₁	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃
49	C ₁₀ F ₂₁	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	H
50	C ₁₀ F ₂₁	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
51	C ₁₀ F ₂₁	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	H
52	C ₁₂ F ₂₅	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	H	H
53	C ₁₂ F ₂₅	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ C ₁₂ F ₂₅
54	C ₁₂ F ₂₅	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH(OH)CH ₂ C ₁₂ F ₂₅
55	C ₁₂ F ₂₅	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	H
56	C ₁₂ F ₂₅	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
57	C ₁₂ F ₂₅	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃

30

40

【 0 0 3 3 】

構造 2 : 式 (3) において、R¹ と R³ とが共同して環を形成した下式 (4) で表され

50

る構造。このような構造を有する化合物を、以下では「化合物(4)」ともいう。

ただし、式(4)においてMは R^1 と R^3 とが共同して環を形成した部分である。

また、式(4)中のRf、X、Y、Mおよび R^4 がそれぞれ以下の基から選ばれる構造である。

Rf: C_4F_9 、 C_6F_{13} 、 C_8F_{17} 、 $C_{10}F_{21}$ 、 $C_{12}F_{25}$

X: CH_2CH_2 、 $CH_2CH(OH)CH_2$ 、 $CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2$ 、CO

Y: CH_2CH_2 、 $CH(CH_3)CH_2$

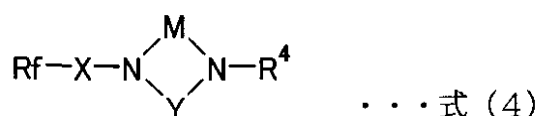
M: CH_2CH_2 、 $CH(CH_3)CH_2$ 、 $CH_2CH(COOH)$ 、 $CH_2CH(CH_3)$ 、 CH_3 、 C_2H_4 、 C_4H_9

R^4 : H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_2H_4OH 、 $C_2H_4OC_2H_4OH$ 、 $C_3H_6NH_2$ 、 C_6H_5 、 $C_2H_4C_6F_{13}$

10

【0034】

【化6】



【0035】

このような中でも、Rf、X、Y、Mおよび R^4 の各々が、以下の第2表に示す各No. 20
ごとの組合せの構造を有する化合物であることが好ましい。

【0036】

【表5】

第2表(その1)

No.	Rf	X	Y	M	R^4
58	C_4F_9	CH_2CH_2	CH_2CH_2	CH_2CH_2	H
59	C_4F_9	CH_2CH_2	CH_2CH_2	$CH_2CHCOOH$	H
60	C_4F_9	CH_2CH_2	CH_2CH_2	CH_2CHCH_3	H
61	C_4F_9	CH_2CH_2	CH_2CH_2	$CH(CH_3)CH_2$	H
62	C_4F_9	CH_2CH_2	$CH(CH_3)CH_2$	CH_2CHCH_3	H

30

【0037】

【表 6】

第2表 (その2)

No.	Rf	X	Y	M	R ⁴
63	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	H
64	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂ C ₆ F ₁₃
65	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₃
66	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅
67	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₄ OH
68	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH
69	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	C ₃ H ₅ NH ₂
70	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	C ₆ H ₅
71	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CHCOOH	H
72	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CHCH ₃	H
73	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH(CH ₃)CH ₂	H
74	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	CH(CH ₃)CH ₂	CH ₂ CHCH ₃	H
75	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	H
76	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₃
77	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅
78	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₄ OH
79	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH
80	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	C ₃ H ₅ NH ₂
81	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	C ₆ H ₅
82	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CHCOOH	H
83	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CHCH ₃	H
84	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH(CH ₃)CH ₂	H
85	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	CH(CH ₃)CH ₂	CH ₂ CHCH ₃	H

10

20

30

40

【表 7】

第2表 (その3)

No.	Rf	X	Y	M	R ⁴
86	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	H
87	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₃
88	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅
89	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₄ OH
90	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH
91	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	C ₃ H ₆ NH ₂
92	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	C ₆ H ₅
93	C ₁₀ F ₂₁	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	H
94	C ₁₀ F ₂₁	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CHCOOH	H
95	C ₁₀ F ₂₁	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CHCH ₃	H
96	C ₁₀ F ₂₁	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH(CH ₃)CH ₂	H
97	C ₁₀ F ₂₁	CH ₂ CH ₂	CH(CH ₃)CH ₂	CH ₂ CHCH ₃	H
98	C ₁₂ F ₂₅	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	H
99	C ₁₂ F ₂₅	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₃
100	C ₁₂ F ₂₅	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅
101	C ₁₂ F ₂₅	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₄ OH

10

20

30

【0039】

構造3：式(3)において、R³とR⁴とが共同して環を形成した下式(5)で表される構造。このような構造を有する化合物を、以下では「化合物(5)」ともいう。

式(5)中のRf、X、R¹、YおよびZはそれぞれ以下の基から選ばれる構造である。

Rf：C₄F₉、C₆F₁₃、C₈F₁₇、C₁₀F₂₁、C₁₂F₂₅

X：CH₂CH₂、CH₂CH(OH)CH₂

R¹：H

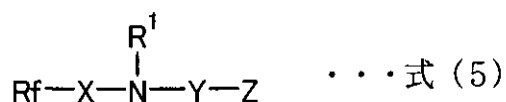
Y：CH₂CH₂、CH₂CH₃CH₂

40

Z：式(3)におけるR³とR⁴とが共同して環を形成した環構造であり、かつ窒素原子を有し、さらに下式(6)または下式(7)で表される構造。

【0040】

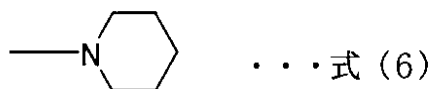
【化7】



【0041】

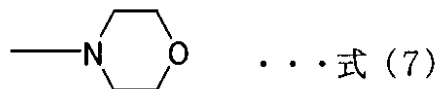
50

【化 8】



【 0 0 4 2 】

【化 9】



【 0 0 4 3 】

10

このような中でも、R^f、X、R¹、YおよびZの各々が、以下の第3表に示す各No.ごとの組合せの構造を有する化合物であることが好ましい。

なお、第3表においては、Zが式(6)で表される構造の場合は「Pip」、式(7)で表される構造の場合は「Mor」と表す。

【 0 0 4 4 】

【表 8】

第3表

No.	Rf	X	R ¹	Y	Z
102	C ₄ F ₉	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	Pip
103	C ₄ F ₉	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	Mor
104	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	Pip
105	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	Mor
106	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	Pip
107	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	Mor
108	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	Pip
109	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	Mor
110	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	Pip
111	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	Mor
112	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	Pip
113	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	Mor
114	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	Pip
115	C ₈ F ₁₇	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	Mor
116	C ₁₀ F ₂₁	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	Pip
117	C ₁₀ F ₂₁	CH ₂ CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	Mor
118	C ₁₀ F ₂₁	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	Pip
119	C ₁₀ F ₂₁	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	Mor
120	C ₁₂ F ₂₅	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	Pip
121	C ₁₂ F ₂₅	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂	Mor
122	C ₁₂ F ₂₅	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	Pip
123	C ₁₂ F ₂₅	CH ₂ CH(OH)CH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	Mor

【0045】

次に本発明の基油拡散防止剤の製造方法について説明する。

本発明の基油拡散防止剤の製造方法は特に限定されず、例えば公知の方法で製造することができる。例えば、構造中に一級アミンと三級アミンとを持つジアミン化合物に対し、パーフルオロアルキルカルボン酸エステルを作用させる方法が挙げられる。また、例えば同様なジアミン化合物にエポキシド構造を持つパーフルオロアルキル化合物を作用させる方法が挙げられる。

その他の第1表から第3表に示したような特定構造の本発明の基油拡散防止剤は、市販

10

20

30

40

50

で入手できる試薬を公知の方法（特殊な条件設定の無い、一般的な操作で反応させる方法）で製造することができる。

【0046】

本発明の基油拡散防止剤を製造するために用いる原料は市販品を用いることができる。例えばアミン原料であれば、和光純薬工業社、東京化成工業社などから試薬レベルで購入可能である。また、広栄化学工業社から各種アミンは工業レベルで入手できる。また、例えばパーフルオロアルキル化合物であればダイキン化成販売社、ユニマテック社、ネオス社から入手可能である。また、例えばパーフルオロポリエーテル化合物であれば、市販のヘキサフルオロプロピレンオキシドを原料として用い、公知の方法で合成することができる。

10

【0047】

次に、本発明のグリースについて説明する。

本発明のグリースは、基油拡散防止剤を添加した、合成潤滑油を基油とするグリースであって、前記基油拡散防止剤が本発明の基油拡散防止剤であり、前記基油拡散防止剤を含むグリースにおける前記基油拡散防止剤の含有率が0.01～15質量%であるグリースである。

【0048】

本発明のグリースは、本発明の基油拡散防止剤の一種類のみを含有してもよいし、二種類以上を含有してもよい。二種類以上を含有する場合の上記含有率は、それらの合計質量の含有率を意味するものとする。

20

この含有率は0.05～10質量%であることが好ましく、0.1～6質量%であることがより好ましい。このような含有率であると油分の拡散を十分に防ぐことができ、かつグリースそのものの機能を阻害し難いからである。

【0049】

また、本発明のグリースは合成潤滑油を基油とするが、用いることができる合成潤滑油は特に限定されない。従来公知のものを用いることができる。例えば、ジエステル系合成油、ポリオールエステル系合成油、合成炭化水素系合成油、フェニルエーテル系合成油、シリコン系合成油、フッ素系合成油などを用いることができる。

このような中でも、フッ素系合成油以外の合成潤滑油を基油と用いることが好ましい。本発明の基油拡散防止剤の効果が顕著に発揮されるからである。このような好ましい合成潤滑油としてはジエステル系、ポリオールエステル系、炭化水素系、フェニルエーテル系、シリコン系が挙げられ、炭化水素系またはシリコン系であることがより好ましい。

30

【0050】

本発明のグリースは増ちょう剤を含んでもよい。増ちょう剤は特に限定されず例えば公知のものを用いることができる。例えば石けん系、ウレア系、その他有機物系、その他無機物系の増ちょう剤を用いることができる。ここで石けん系としてはカルシウム石けん、アルミニウム石けん、ナトリウム石けんなどが挙げられる。また、ウレア系としてはジウレア、トリウレア、テトラウレアなどが挙げられる。また、その他有機物系としてはナトリウムテレフタレート、PTFEなどが挙げられる。また、その他無機物系としては有機化ベントナイト、シリカが挙げられる。

40

このような中でも増ちょう剤は石けん系および/またはウレア系のものを用いることが好ましい。

【0051】

本発明のグリースが増ちょう剤を含む場合、その含有率は、増ちょう剤を含むグリースの全質量に対して1～30質量%であることが好ましく、3～25質量%であることがより好ましく、5～20質量%であることがさらに好ましい。

【0052】

また、本発明のグリースは、他の成分を含んでもよい。

例えば、フェノール類、芳香族アミン類などの酸化防止剤、スルホネート類、エステル類などの防錆剤、硫化油脂類、有機金属化合物などの極圧剤、ジチオ塩酸塩類、ジチオカ

50

ルバミン酸塩類などの摩擦防止剤、ベンゾトリアゾールなどの腐食防止剤、ポリイソブチレンなどの増粘剤、二硫化モリブデン、P T F Eなどの固体潤滑剤などを含んでもよい。

【 0 0 5 3 】

次に本発明のグリースの製造方法について説明する。

本発明のグリースの製造方法は特に限定されず例えば公知の方法で製造することができる。

例えば、本発明の基油拡散防止剤を添加する前のグリースは、前記合成潤滑油の中で増ちょう剤を合成するけん化法、あるいは合成法によって製造することができる。また、例えば予め合成されている増ちょう剤を前記合成潤滑油の中に添加する混合法によって製造することができる。

そして、このような方法で製造したグリースに、上記のような方法で製造した本発明の基油拡散防止剤を添加すれば本発明のグリースを製造することができる。ここで、本発明の基油拡散防止剤を添加する段階は限定されない。完成した市販のグリースに添加してもよい。

【 実施例 】

【 0 0 5 4 】

以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。ただし、以下に示す実施例は本発明の例示を目的するものであり、本発明はこれに限定されない。

【 0 0 5 5 】

[グリースの調整]

市販のグリース A および B に、下記の第 4 表に記載した化合物 (a) ~ (h) を、第 5 表および第 6 表に記載した含有率となるように添加した。ここで、添加後のグリースの全質量が 2 0 g となるようにした。そして、スパチュラで簡単に混ぜた後、乳鉢を使用してすりつぶすようによく混合した。

化合物 (a) ~ (h) は、ダイキン化成製品販売社製のパーフルオロヘキシルアイオダイド、3 - パーフルオロヘキシル - 1 , 2 - エポキシプロパンなどのフッ素原料、アミン原料としては和光純薬工業社製の N , N - ジエチルプロパンジアミンなどを用いて、公知公用の方法で合成した。

【 0 0 5 6 】

第 5 表および第 6 表の「化合物」の欄に記載した (a) ~ (h) の符号数字が、化合物の符号に対応する。またこれらの表において「含有率」は、グリース A または B の質量と、そこに加えた各化合物の質量とを合計した全質量に対する、各化合物の質量の割合を百分率で表したものである。含有率 (質量 %) は、「添加した化合物の質量 / (添加した化合物の質量 + グリース A または B の質量) × 1 0 0」として表すことができる。

化合物 (a) ~ (e) を添加したグリースを実施例 1 ~ 9 とし、化合物 (f) ~ (h) を添加したグリースを比較例 1 ~ 3 とし、何も添加しなかったグリースを比較例 4、5 とした。

なお、表中のグリース A は、マコトフックス社製、レノリット リチウムグリース、滴点 : 2 0 3 、稠度 N o . 2 である。また、グリース B はダウ・コーニング社製、高真空用グリース (H I G H V A C U U M S I L I C O N E G R E A S E) である。

【 0 0 5 7 】

[油分拡散試験]

図 1 を用いて説明する。

調整した実施例および比較例のグリースを、容量 1 m l のシリンジ (テルモシリンジ 中口 1 m l ツベルクリン用) に詰めた。そして 0 . 1 m l 分をすりガラスの表面上に、ほぼ円形になるように乗せ、円の直径を測定した。この時のグリースの直径が [図 1] 中の A である。

次に、グリースを乗せたガラス板を 6 0 の乾燥機に 1 8 時間静置し、その後乾燥機から取り出した。そして、すりガラスの表面のほぼ円形であって半透明になった部分の直径を測定した。半透明になった部分は基油が拡散した部分である。この直径が [図 1] 中の

10

20

30

40

50

Bである。ここで、「拡散率(%) = (B - A) / A × 100」として、油分の拡散率を測定した。測定結果は第5表および第6表に記載した。この結果から、本発明の基油拡散防止剤は、少量の添加でも基油の拡散を防止する効果に優れることが分かった。

【0058】

【表9】

第4表

化合物(a)	$C_6F_{13}CH_2CH(OH)CH_2NHC_3H_6N(C_2H_5)_2$
化合物(b)	$C_6F_{13}CH_2CH(OH)CH_2NHC_3H_6N(C_4H_9)_2$
化合物(c)	$RfCONHC_3H_6N(CH_3)_2$ (Rf 基の炭素数は6~14の混合物)
化合物(d)	$C_6F_{13}C_4H_8CONHC_3H_6N(CH_3)_2$
化合物(e)	$C_6F_{13}CH_2CH(OH)CH_2NHC_3H_6NH_2$
化合物(f)	$C_6F_{13}CH_2CH(OH)CH_2(C_2H_4O)_9CH_2CH(OH)CH_2C_6F_{13}$
化合物(g)	$CH_2=CHCOOC_2H_4C_6F_{13}/$ $CH_2=C(CH_3)COO(C_2H_4O)_{10}(C_3H_6O)_{20}(C_2H_4O)_{10}H$ =20/80 重合物
化合物(h)	$H_2NC_3H_6N(C_2H_5)_2$

10

20

【0059】

【表10】

第5表

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
グリース	A	A	A	A	A	A	A	B	B
化合物	a	a	b	b	c	d	e	c	e
含有率(質量%)	1.0	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0
拡散率(%)	2.3	2.7	9.0	37.4	0.0	1.7	3.8	0.6	0.0

30

【0060】

40

【表 1 1】

第6表

比較例	1	2	3	4	5
グリース	A	A	A	A	B
化合物	f	g	h	—	—
含有率(質量%)	0.5	1.0	1.0	—	—
拡散率(%)	211	176	306	388	56.0

10

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】図1は実施例および比較例の油分拡散試験方法の説明図である。

【符号の説明】

【0062】

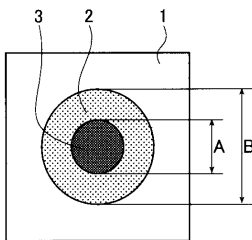
1：すりガラス

2：グリースの基油の拡散部分

3：グリース

20

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 1 0 M 133/50	(2006.01)	C 1 0 M 133/50
C 1 0 M 133/16	(2006.01)	C 1 0 M 133/16
C 1 0 N 30/00	(2006.01)	C 1 0 N 30:00
C 1 0 N 40/02	(2006.01)	C 1 0 N 40:02
C 1 0 N 40/14	(2006.01)	C 1 0 N 40:14
C 1 0 N 50/10	(2006.01)	C 1 0 N 50:10

Z