(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年6月25日(25.06.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/129538 A1

(51) 国際特許分類:
C10M 169/04 (2006.01) *C10N 40/00* (2006.01)
C10N 20/06 (2006.01) *C10N 40/02* (2006.01)
C10N 30/00 (2006.01) ***C10M 107/38*** (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01) ***C10M 125/02*** (2006.01)
C10N 30/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/045771

(22) 国際出願日： 2019年11月22日(22.11.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-240098 2018年12月21日(21.12.2018) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (**SHOWA DENKO K.K.**) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門１丁目１３番９号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 門田 隆二 (**MONDEN, Ryuji**); 〒1058518 東京都港区芝大門１丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 五十嵐 威史 (**IGARASHI, Takeshi**); 〒1058518 東京都港区芝大門１丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 上田 祥之 (**UEDA, Yasuyuki**); 〒1058518 東京都港区芝大門１丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 伊東 忠重，外 (**ITOH, Tadashige** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号 丸の内ＭＹ ＰＬＡＺＡ （明治安田生命ビル） １６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2020/129538 A1

(54) **Title:** LUBRICANT COMPOSITION

(54) 発明の名称： 潤滑油組成物

(57) **Abstract:** The present invention is a lubricant composition comprising a perfluoropolyether oil as a base oil, and a fullerene derivative having a group containing a perfluoropolyether chain, the composition containing 0.0001 – 0.2000 parts by mass of the fullerene derivative per 100 parts by mass of the base oil.

(57) 要約：基油としてのパーフルオロポリエーテル油と、パーフルオロポリエーテル鎖を含む基を有するフラーレン誘導体とを有し、前記基油１００質量部に対して、前記フラーレン誘導体を０．０００１～０．２０００質量部を含有する潤滑油組成物。

明　細　書

発明の名称 ： 潤滑油組成物

技術分野

[0001] 本発明は、フッ素系潤滑油組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、高速化、高効率化、高圧化及び小型化に伴い、自動車、工業機械等に使用される潤滑油には、高圧、高速、高荷重及び高温度下で使用しても長時間にわたって充分に機械寿命を保証できる優れた潤滑性能が要求されている。このような状況下において、優れた熱安定性、低揮発性、耐薬品性、耐樹脂性および温度粘度特性を有する含フッ素系オイル、特にパーフルオロポリエーテル油は、潤滑組成物の基油として、注目を集めている。しかしながら、パーフルオロポリエーテル油は、エステル油や、合成炭化水素油等の合成油と比べて、金属とのなじみが悪く、過酷な条件下では潤滑に十分な油膜を得ることができず、耐摩耗性、耐焼付き性について、一般的な合成油よりも劣っている。また、パーフルオロポリエーテル油は、大部分の一般的な合成油に配合可能な非フッ素系耐摩耗剤、極圧剤等との相溶性が悪く、添加剤の添加による十分な耐摩耗性、耐焼付性を得ることが困難である。

[0003] 特許文献１には、フッ素油と、第三リン酸カルシウムを有する潤滑組成物が開示されている。この文献の方法では、摩擦摩耗特性を改善するために、大量の第三リン酸カルシウムを添加する必要があり、第三リン酸カルシウムの凝集により、潤滑性能の劣化が懸念される。

[0004] また、特許文献２において、「パーフルオロポリエーテル基油に、一般式ＲｆＲＰＯ（ＯＲ’）$_2$(ここで、Ｒｆはパーフルオロポリエーテル基であり、Ｒは炭素数２～６のアルキレン基であり、Ｒ’は水素原子、炭素数１～６のアルキル基、シクロヘキシル基、ビニル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェニルエチル基またはこれらのハロゲン原子置換基である)で表わされる含フッ素有機リン化合物を添加してなる潤滑油組成物」が開示されている

が、潤滑特性を更なる改善が望まれる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００９－２２７９５８号公報

特許文献2：特開２００３－２７０７９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らは、以上の事情に鑑みてなされたものであり、十分な耐摩耗性を有するフッ素系潤滑油組成物を提供することを課題としている。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、上記課題を解決するため、以下の［１］～［５］を含む。

［１］基油としてのパーフルオロポリエーテル油と、パーフルオロポリエーテル鎖を含む基を有するフラーレン誘導体とを有し、前記基油１００質量部に対して、前記フラーレン誘導体を０．０００１～０．２０００質量部を含有する潤滑油組成物。

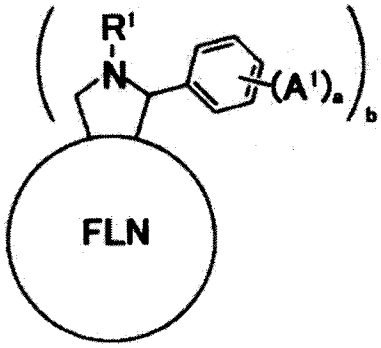
［２］１０ｍｌあたりの長径１μｍ以上の固体粒子が１個未満である、前項［１］に記載の潤滑油組成物。

［３］前記フラーレン誘導体におけるパーフルオロポリエーテル鎖を含む基は、アリール基を有する接合構造を介して、フラーレン骨格に接合することを特徴とする前項［１］又は前項［２］に記載の潤滑油組成物。

［４］前記フラーレン誘導体が、下記の式（１）または式（２）で表される構造を有する化合物から選択される少なくとも１種であることを特徴とする前項［１］～［３］のいずれかに記載の潤滑油組成物。

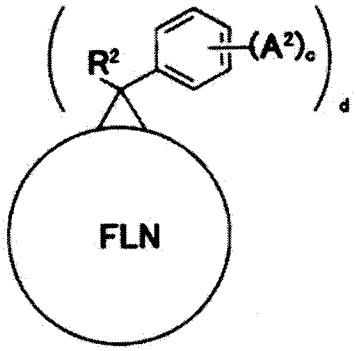
[0008]

[化1]



・・・ (1)

[0009] [化2]



・・・ (2)

（式中、ＦＬＮはフラーレン骨格を表し、Ａ[1]、Ａ[2]はそれぞれ独立にパーフルオロポリエーテル鎖を含む基を表し、Ｒ[1]、Ｒ[2]はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数２４以下の炭化水素基を表す。なお、ａ、ｃはそれぞれ独立に２

～５の整数を表し、ｂ、ｄはそれぞれ独立に１～５の整数を表す。）

［５］前記R^1及びR^2は、お互い独立して、炭素数２４以下のアルキル基又はアリール基である前項［４］に記載の潤滑油組成物。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、耐摩耗性が優れたフッ素系潤滑油組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の一実施形態を挙げて、詳細に説明する。なお、本発明はその要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0012] 本実施形態で得られる潤滑油組成物は、パーフルオロポリエーテル油からなる基油と、パーフルオロポリエーテル鎖を含む基を有するフラーレン誘導体を含有し、基油１００質量部に対して、フラーレン誘導体の含有量は０．０００１～０．２０００質量部である。

[0013] 本実施形態に係るパーフルオロポリエーテル油としては、特に限定されるものではなく、通常公知のものは好適に用いられる。例えば、下記の一般式（ｉ）または（ｉｉ）の構造を有するものを用いることが可能である。

（ｉ） $Rf_1-O(CF_2O)_e(C_2F_4O)_f[CF(CF_3)CF_2O]_g-Rf_2$（ここで、$Rf_1$、$Rf_2$は、それぞれ独立に炭素数１～５のパーフルオロアルキル基を表す。なお、ｅ、ｆ、ｇは０または正の整数であり、かつ、ｅ＋ｆ＋ｇ＝２～２００である）

（ｉｉ） $F(CF_2CF_2CF_2O)_hC_2F_5$

（ここで、ｈは２～２００の整数を意味する。）

上記のパーフルオロポリエーテル油は、一種類を単独で使用しても良く、またこれらの中から選ばれる２種以上のものを任意の割合で混合して使用してもよい。

（フラーレン誘導体）

本発明の実施形態に係るフラーレン誘導体は、パーフルオロポリエーテル鎖を含む基を有するものである。

[0014] 本発明の実施形態に係るフラーレン誘導体中のフラーレン骨格としては、例えば、C_{60}、C_{70}、C_{76}、C_{78}、さらに高次のフラーレンが挙げられるが、潤滑油への溶解性の高さの点から、C_{60}及びC_{70}が好ましく、純度の高いものを工業的に容易に得る点と、潤滑油への着色が少ない点から、C_{60}がより好ましい。また、フラーレン誘導体のコストを低減するため、フラーレン誘導体の合成工程において、C_{60}とその他のフラーレンとの混合物であるミックスフラーレンを用いることもできる。ミックスフラーレンを使用する場合、C_{60}の質量割合が全体の５０％以上であることが好ましい。

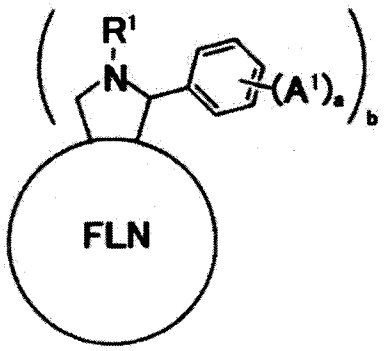
[0015] 本発明のフラーレン誘導体が有するパーフルオロポリエーテル鎖を含む基のパーフルオロポリエーテル鎖の部分は、－（CF_2）$_x$Ｏ－（式中ｘは１～５の整数である）で表される構造を有することが好ましい。さらに、－（CF_2CF_2O）$_y$（CF_2O）$_z$－で表される部分構造を有することがより好ましい。ここで、ｙ及びｚは１～５０の整数である。前記パーフルオロポリエーテル鎖を含む基の、パーフルオロポリエーテル鎖以外の部分は特に限定されない。前記パーフルオロポリエーテル鎖を含む基の末端部の構造としては、トリフルオロメチル基やパーフルオロブチル基などのパーフルオロアルキル基、メチル基やブチル基などのアルキル基、フェニル基やナフチル基などのアリール基、またはベンジル基やフェニルプロピル基などのアラルキル基を含む構造が好ましく、その中でもパーフルオロアルキル基がより好ましく、パーフルオロブチル基が特に好ましい。前記構造を有すると、フラーレン誘導体は、パーフルオロポリエーテル油への溶解性が向上する。

[0016] なお、前記パーフルオロポリエーテル鎖を含む基は、直接的にフラーレン骨格に接合してもよく、接合構造を介して、フラーレン骨格に接合してもよい。接合構造について、特に限定されないが、アリール基を含む接合構造が好ましい。また、前記パーフルオロポリエーテル鎖を含む基は、直接的にアリール基と連結することがより好ましい。前記パーフルオロポリエーテル鎖を含む基のアリール基との連結部の構造としては、例えば、エーテル結合やエステル結合を含む構造が挙げられ、その中でもエーテル結合を含む構造が

好ましく、特に－ＯＣＨ$_2$－を含む構造が好ましい。

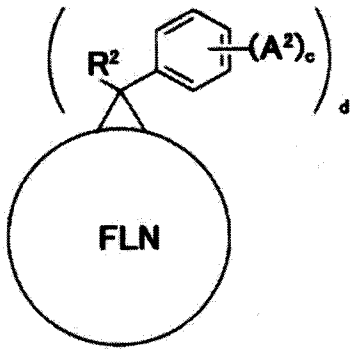
[0017] 本発明のフラーレン誘導体は、特に以下の式（１）または式（２）の構造を有するものが最も好ましい。

[0018] [化3]



・・・ (1)

[0019] [化4]



・・・ (2)

（式中、ＦＬＮはフラーレン骨格を表し、A^1、A^2は、それぞれ独立にパーフルオロポリエーテル鎖を含む基を表し、R^1、R^2はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数２４以下の炭化水素基を表す。また、ａ、ｃはそれぞれ独立に２～５の整数を表し、ｂ、ｄはそれぞれ独立に１～５の整数を表す。）

より具体的に、例えば、R^1、R^2としては、互いに独立に、水素原子、メチル基やエチル基などのアルキル基、フェニル基やナフチル基などのアリール基、ベンジル基やフェニルプロピル基などのアラルキル基が挙げられ、その中でもアルキル基またはアリール基であることが好ましく、メチル基またはフェニル基であることが特に好ましい。A^1、A^2としては、互いに独立に、$-OCH_2(CF_2O)_m(CF_2CF_2O)_nR^3$で表されるものが挙げられる。ここで、$R^3$としては、炭素数１～５のアルキル基、パーフルオロアルキル基が挙げられ、その中でもパーフルオロアルキル基であることが好ましく、パーフルオロブチル基であることが特に好ましい。なお、ｍ、ｎはそれぞれ独立に１～５０の整数を表す。本発明のフラーレン誘導体は上記の構造を有すれば、パーフルオロポリエーテル油への溶解性が高まる。

[0020] なお、上記式（１）または式（２）の構造を有するフラーレン誘導体は、ＷＯ２０１７／００６８１２号公報または特開２０１７－１４１９２号公報に記載の合成法により、作製することができる。

[0021] 本実施形態の潤滑油組成物のフラーレン誘導体の含有量は、基油１００質量部に対して、０．０００１～０．２０００質量部であり、好ましくは０．００１０～０．２０００質量部であり、より好ましくは０．００１０～０．１０００質量部である。フラーレン誘導体の含有量が上記範囲内であれば、フラーレン誘導体は、パーフルオロポリエーテル油に溶解でき、十分な耐摩耗性向上の効果が期待できる。また、フラーレン誘導体の含有量は上記の範囲内であれば、高温、高圧の使用条件下においても、フラーレン誘導体の分解または凝集による固体物の生成が少なく、長時間にわたって、優れた潤滑性能を維持することができる。

[0022] なお、フラーレン誘導体の含有量は上記範囲内であれば、潤滑油組成物の

ラメラ長を延長する効果も十分期待できる。ラメラ長が延長することで、潤滑油組成物の成膜性が向上され、少量の潤滑油組成物で油膜が出来、さらに潤滑油組成物の漏洩防止効果も得られる。また、ラメラ長が長いほど、油膜が切れにくくなり、耐焼付性が高まる。

[0023] 本実施形態に係る潤滑油組成物は、フラーレン誘導体の分解又は凝集による生成した固体粒子がなく、又は極めて少ないことが好ましい。即ち、潤滑油組成物１０ｍｌあたり長径１μｍ以上の固体粒子が１個未満であることが好ましく、０．１個未満であることはより好ましい。確認は、後述する実施例の方法により行うことができる。

（添加剤）

本実施形態の潤滑油組成物に、諸特性を改善するために、フラーレン誘導体以外の添加剤を更なる配合することができる。このような添加剤としては、特に限定されないが、例えば、市販の酸化防止剤、粘度指数向上剤、清浄分散剤、腐食防止剤、油性向上剤、錆止め添加剤、消泡剤、加水分解抑制剤などを配合することができる。

[0024] 本発明の潤滑油組成物は、パーフルオロポリエーテル油からなる基油、フラーレン誘導体、及び場合によりその他の成分を、通常の混合方法を用いて混合することで得られることができる。混合方法としては、特に限定されなく、スターラー、超音波分散装置、ホモジナイザー、ボールミル、ビーズミルなどを用いることが可能である。また、場合により、混合することで得た潤滑油組成物中に、フラーレン誘導体の析出物、原料由来の不溶物および混合過程中で混入した不溶物等の固体物が存在する可能性がある。これらの固体物の存在により、摩擦係数が上昇する虞があるため、混合工程後、固体物を除去するための工程を設けでもよい。除去方法として、濾過による除去方法、遠心分離による除去方法、それら除去方法の組み合わせなどを挙げることができる。

（用途）

本実施形態の潤滑油組成物は、耐ガス性，低揮発性、高温特性、不燃性で

あることが特徴で、半導体真空ポンプ、高温ロール軸受、酸素ブロアー、電着塗装オーブン、フィルム延伸機 、ユルゲーター、複写機、レーザープリンター（ＬＢＰ）、コーン製造機、クリーンルーム、真空機器、遠心分離機各種バルブ、航空機器、宇宙機器などの各種用途に使用することができる。

[0025] 以上、本発明の好ましい実施形態について述べたが、本発明は特定の実施の形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲内に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

実施例

[0026] 以下、本発明の実施例について説明する。なお、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

（ＮＭＲ分析）

^{1}Ｈ－ＮＭＲは下記の条件にて測定した。

装置：日本電子製　ＪＮＭ－ＥＸ２７０

試料調製：試料（約１０ｍｇ～３０ｍｇ）をＣＤＣｌ$_{3}$／ヘキサフルオロベンゼン混合溶媒（約０．５ｍＬ）に溶解させた後、直径５ｍｍのＮＭＲ試料管に入れた。

測定温度：室温

基準物質：溶媒に添加されたテトラメチルシランのシグナルを基準とした。

（耐摩耗性の評価）

ボールオンディスクトライボメーター（Ａｎｔｏｎｐａｒｒ製）試験により、潤滑油組成物の耐摩耗性を評価した。ボールとして、径６ｍｍ（ＳＵＪ２）、ディスクとして、径１３ｍｍ、厚さ５ｍｍ（ＳＵＪ２）をそれぞれ用い、荷重２５Ｎ、回転速度１０ｒｐｍ、回転数１０００回の条件で摩耗痕径（ｍｍ）を測定して評価した。本評価においては、摩耗痕径が小さいほど、摩耗特性に優れることを意味する

（ラメラ長の測定）

潤滑油組成物のラメラ長は、ｄｕ　Ｎｏｕｙ法（ＪＩＳ　Ｋ２２４１）により，自動表面張力測定装置ＤＹ－３００（協和界面科学株式会社製）を用

いて、測定した。潤滑油組成物２０ｇを専用のシャーレに入れ、下記の測定条件で、引き上げ張力（表面張力）のピークから液膜が切れるまでの長さ（ラメラ長）を測定した。

＜測定条件＞

白金リング直径：１４．４０ｍｍ

線材直径：０．４ｍｍ

白金リング引下げ速度：１２ｍｍ／ｍｉｎ

接液感度：３ｍＮ／ｍ

ステージ下降速度：０．２ｍｍ／ｓ

ステージ上昇速度：０．２ｍｍ／ｓ

プリウェット下降速度：０．７ｍｍ／ｓ

プリウェット上昇速度：０．７ｍｍ／ｓ

プリウェット浸漬距離：２．５ｍｍ

プリウェット時間：１ｓ

検体調整用容器（シャーレ）：５０ｍｌガラス瓶

繰り返し測定数：ｎ＝１０回の平均値を１セットとし、２セットの平均値を採用した。

（長径１μｍ以上の固体粒子数の測定）

潤滑油組成物を３０℃で３日間放置後、潤滑油組成物１０ｍｌを０．１μｍのメンブランフィルターで濾過し、この濾過面を走査型電子顕微鏡で観察し、長径１μｍ以上の固体粒子を数えた。この濾過～走査型電子顕微鏡観察までを１０回繰り返し、固体粒子数の平均値を得た。

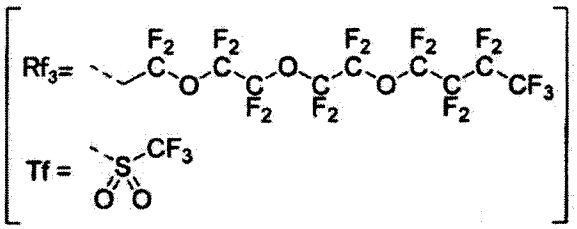
（フラーレン誘導体Ａの合成）

フッ素化トリエチレングリコールモノブチルエーテル（化学式：$CF_3CF_2CF_2CF_2(OCF_2CF_2)_2OCF_2CH_2OH$、Ｅｘｆｌｕｏｒ社製、１３ｇ、２４ｍｍｏｌ）、ピリジン（２．３ｇ、２９ｍｍｏｌ）をジクロロメタン（１２０ｍＬ）に加え、得られた溶液にトリフルオロメタンスルホン酸無水物（８．２ｇ、２９ｍｍｏｌ)のジクロロメタン（１２０ｍＬ）溶液を滴

下した。室温で１６時間攪拌した後、反応混合物を純水（１００ｍＬ）と飽和炭酸ナトリウム水溶液（１００ｍＬ）で一度ずつ洗浄した。得られた有機層を濾過した後、ロータリーエバポレーターで濃縮することで、下記の式（３）の構造を有する化合物１（１５ｇ、２２ｍｍｏｌ、収率９２％）を淡黄色油状物質として得た。

[0027] [化5]

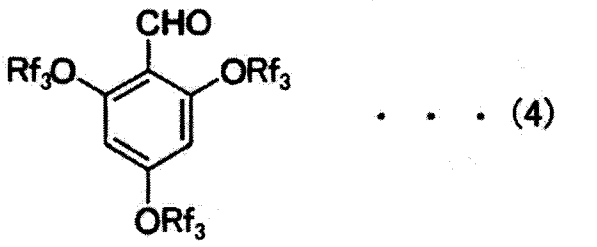
$$Rf_3OTf \quad \cdots (3)$$



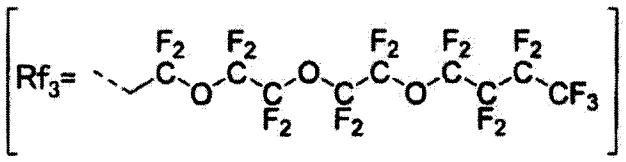
上記で得た化合物１（６．５ｇ、１０ｍｍｏｌ）、２，４，６－トリヒドロキシベンズアルデヒド（０．４７ｇ、３．０ｍｍｏｌ）をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（６０ｍＬ）に加え、得られた溶液に炭酸セシウム（４．４ｇ、１４ｍｍｏｌ）を加えた。７０℃で２時間攪拌した後、反応混合物を室温まで冷やし、ロータリーエバポレーターで濃縮した。得られた混合物を純水（３０ｍＬ）とＡＫ－２２５（３０ｍＬ）を用いて分液し、さらに水層をＡＫ－２２５（２０ｍＬ）で二度抽出した。得られた有機層を水洗し、硫酸マグネシウムにより乾燥した。濾過した後、ロータリーエバポレーターで濃縮することで、赤褐色油状の粗生成物（５．２ｇ）を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン―酢酸エチル（９：１））で精

製することで、下記の式（４）の構造を有する化合物２を淡黄色油状物質（４．４ｇ、２．５ｍｍｏｌ、収率８３％）として得た。

[0028] [化6]



・・・(4)



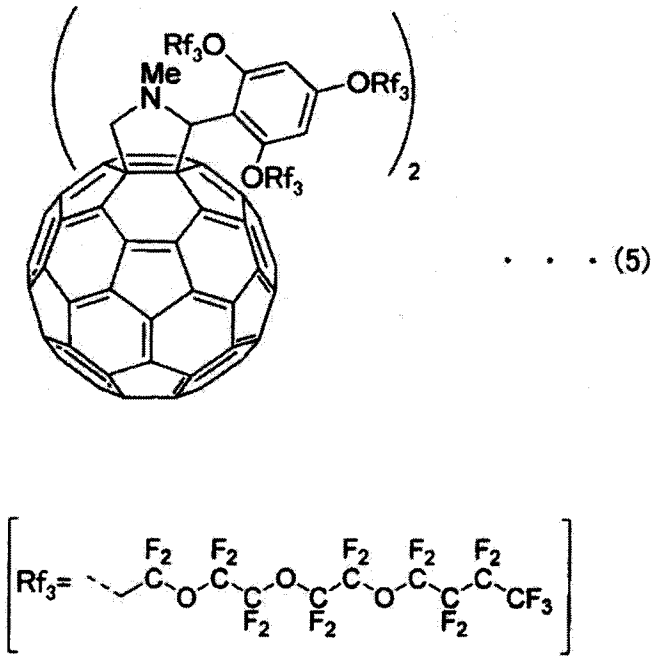
上記で得た化合物２（４．４ｇ、２．５ｍｍｏｌ）とＮ－メチルグリシン（２．０ｇ、２３ｍｍｏｌ）をヘキサフルオロテトラクロロブタン（２０ｍＬ）に加え、得られた混合物にC_{60}（０．９５ｇ、１．３ｍｍｏｌ）のオルトジクロロベンゼン（４０ｍＬ）溶液を速やかに加えた。ジムロート冷却管を取り付け、１６０℃に設定した湯浴で加熱し、４時間攪拌しながら還流した。室温まで冷やした反応混合物をロータリーエバポレーターで濃縮した後に、適量のＡＫ－２２５に溶解させ濾過した。得られた溶液を純水（５０ｍＬ）で洗浄し、硫酸マグネシウムにより乾燥した。濾過した後、ロータリーエバポレーターで濃縮することで、黒色油状の粗生成物（４．１ｇ）を得た。

[0029] 次に、入口および出口をもつ肉厚のステンレス容器（内径２０ｍｍ×深さ２００ｍｍ）に、粗生成物を入れ、容器内の温度を６０℃に保ちながら、超

臨界二酸化炭素送液ポンプ（日本分光製、ＰＵ２０８６－ＣＯ２）を用いて、超臨界二酸化炭素を液化二酸化炭素換算流量５ｍＬ／分を容器に送った。容器内の圧力を１５～２０ＭＰａの範囲で変化させ、黒色油状のフラーレン誘導体Ａを３．０ｇ抽出した。下記の式に示したＮＭＲの分析結果より、フラーレン誘導体Ａは以下式（５）の構造を有することが確認された。

[0030] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ δ（ｐｐｍ）：２．７９（ｂｒｓ、６Ｈ）、４．３９（ｂｒ、１８Ｈ）、６．２２（ｂｒｓ、４Ｈ）。

[0031] [化7]



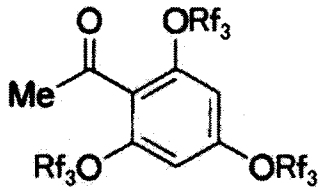
・・・(5)

（フラーレン誘導体Ｂの合成）

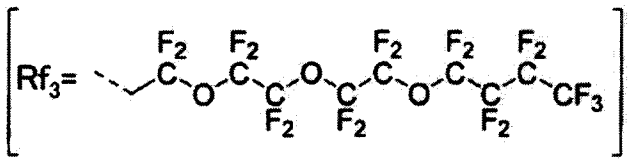
フラーレン誘導体Ａの合成と同様に化合物１を作製した。得た化合物１（８．２ｇ、１２ｍｍｏｌ）と、2’，4’，6’－トリヒドロキシアセトフェノン一水和物（０．５７ｇ、３．０ｍｍｏｌ）とをＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（８０ｍＬ）に加え、得られた溶液に炭酸セシウム（５．９ｇ、１８ｍ

ｍｏｌ）を加えた。７０℃で２時間攪拌した後、反応混合物を室温まで冷やし、ロータリーエバポレーターで濃縮した。得られた混合物を純水（３０ｍＬ）とＡＫ－２２５（３０ｍＬ）を用いて分液し、さらに水層をＡＫ－２２５（２０ｍＬ）で二度抽出した。得られた有機層を水洗し、硫酸マグネシウムにより乾燥した。濾過した後、ロータリーエバポレーターで濃縮することで、赤褐色油状の粗生成物（４．７ｇ）を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン－酢酸エチル（９：１））で精製することで、下記の式（６）の構造を有する化合物３を黄褐色油状物質（３．７ｇ、２．１ｍｍｏｌ、収率６９％）として得た。

[0032] [化8]



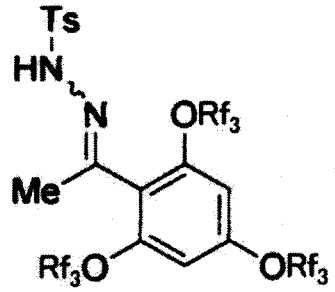
・・・(6)



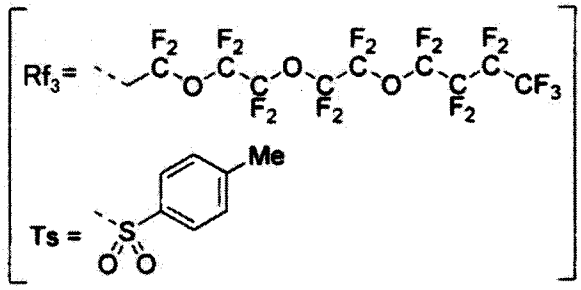
上記で得た化合物３（３．７ｇ、２．１ｍｍｏｌ）とｐ－トルエンスルホニルヒドラジド（１．９ｇ、１０ｍｍｏｌ）とをエタノール（５０ｍＬ）とＡＫ－２２５（３０ｍＬ）に加え、得られた溶液に少量の塩酸を加えた。室温で４日攪拌した後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去した。得られた混合物を純水（３０ｍＬ）とＡＫ－２２５（３０ｍＬ）を用いて分液し、さらに水層をＡＫ－２２５（２０ｍＬ）で二度抽出した。得られた有機層を水洗し、硫酸マグネシウムにより乾燥した。濾過した後、ロータリーエバポ

レーターで濃縮することで、黄褐色油状の粗生成物（４．５ｇ）を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン－酢酸エチル（１７：３））で精製することで、下記の式（７）の構造を有する化合物４を黄褐色油状物質（３．６ｇ、１．９ｍｍｏｌ、収率９０％）として得た。

[0033] [化9]



・・・(7)



上記で得た化合物４（３．６ｇ、１．９ｍｍｏｌ）とナトリウムメトキシド（０．１１ｇ、２．１ｍｍｏｌ）とをヘキサフルオロテトラクロロブタン（１０ｍＬ）とピリジン（１０ｍＬ）に加えた。得られた混合物を室温で３０分攪拌した後、C_{60}（０．７ｇ、０．９７ｍｍｏｌ）のオルトジクロロベンゼン（１００ｍＬ）溶液を速やかに加えた。ジムロート冷却管を取り付け、１８０℃に設定した湯浴で加熱し、１８時間攪拌しながら還流した。室温

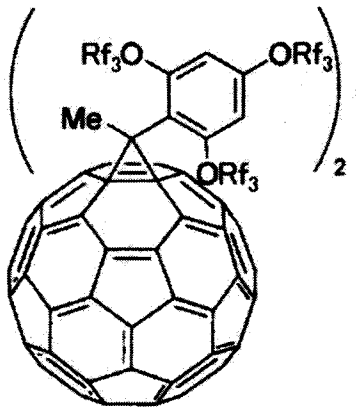
まで冷やした反応混合物をロータリーエバポレーターで濃縮し、反応溶媒を可能な限り取り除いた後に適量のＡＫ－２２５に溶解させ濾過し、未反応のフラーレンを除去した。得られた溶液を純水（５０ｍＬ）で洗浄し、硫酸マグネシウムにより乾燥した。濾過した後、ロータリーエバポレーターで濃縮することで、黒色油状の粗生成物（２．０ｇ）を得た。

[0034] 次に、入口および出口をもつ肉厚のステンレス容器（内径２０ｍｍ×深さ２００ｍｍ）に、粗生成物を入れ、容器内の温度を６０℃に保ちながら、超臨界二酸化炭素送液ポンプ（日本分光製、ＰＵ２０８６－ＣＯ２）を用いて、超臨界二酸化炭素を液化二酸化炭素換算流量５ｍＬ／分を容器に送った。容器内の圧力を１２～１８ＭＰａの範囲で変化させ、黒色油状のフラーレン誘導体Ｂを１．０ｇ抽出した。下記に示したＮＭＲの分析結果より、フラーレン誘導体Ｂは下記式（８）の構造を有することが確認された。

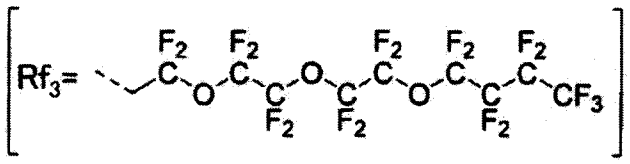
[0035] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ δ（ｐｐｍ）：２．６３（ｓ、３Ｈ）、４．４６（ｔ、４Ｈ）、４．６３（ｔ、２Ｈ）、６．３２（ｓ、２Ｈ）。

[0036]

[化10]



・・・(8)



（パーフルオロポリエーテル油）

パーフルオロポリエーテル油として、ダイキン工業（株）製　ＤＥＭＮＵＭ　Ｓ－２０（Ｆ（$CF_2CF_2CF_2O$）$_jCF_2CF_3$、平均分子量２７００）、およびＮＯＫ（株）製：ＢＲＡＡＩＥＲＴＡ　Ｊ－２５（C_3F_7O〔ＣＦ（CF_3）CF_2O〕$_kC_2F_5$、ｋは２～１００の整数である）を用いる。

（実施例１）

基油としてＢＲＡＡＩＥＲＴＡ　Ｊ－２５　１００ｇに、フラーレン誘導体Ａを０．００１ｇ添加し、室温でスターラーを用いて３６時間撹拌して溶

解し、潤滑油組成物を得た。得た潤滑油組成物のフラーレン誘導体の含有量は、基油１００質量部に対して、０．００１０質量部である。前記の測定方法で、潤滑油組成物の耐摩耗性評価、及びラメラ長と長径１μｍ以上の固体粒子数の測定を実施し、結果を表１に纏めた。なお、潤滑油組成物において、フラーレン誘導体の含有量は、基油１００質量部に対して、フラーレン誘導体の仕込み量より算出した。

（実施例２～９、比較例１～４）

基油と、フラーレン誘導体と、その含有量を除き、実施例１と同様に潤滑油組成物を調製し、各測定を実施した。なお、基油と、フラーレン誘導体と、その含有量は、表１に記載の組成を有する潤滑油組成物となるようにそれぞれ調整した。

[0037]

[表1]

	基油種類	フラーレン誘導体種類	フラーレン誘導体含有量（質量部）	摩耗痕径（mm）	ラメラ長（mm）	長径1μm以上の個体粒子数（個）
実施例1	BARRIERTA J-25	フラーレン誘導体A	0.0010	206	1.92	0
実施例2	BARRIERTA J-25	フラーレン誘導体A	0.0100	175	2.10	0
実施例3	BARRIERTA J-25	フラーレン誘導体A	0.1000	158	2.51	0
実施例4	BARRIERTA J-25	フラーレン誘導体A	0.2000	157	2.54	0
実施例5	DEMNUM S-20	フラーレン誘導体A	0.0010	201	3.36	0
実施例6	DEMNUM S-20	フラーレン誘導体A	0.0100	185	3.65	0
実施例7	DEMNUM S-20	フラーレン誘導体A	0.1000	166	3.85	0
実施例8	BARRIERTA J-25	フラーレン誘導体B	0.0100	171	1.96	0
実施例9	DEMNUM S-20	フラーレン誘導体B	0.0100	185	3.70	0
比較例1	BARRIERTA J-25	-	なし	219	1.81	0
比較例2	DEMNUM S-20	-	なし	219	3.21	0
比較例3	BARRIERTA J-25	フラーレン誘導体A	0.5000	222	2.70	0
比較例4	BARRIERTA J-25	フラーレン誘導体A	1.0000	焼付き	-	0

表１から、明らかなとおり、フラーレン誘導体を添加していない比較例１、２と比べて、実施例１～９の摩耗痕径はいずれも小さくなり、ラメラ長が長くなって、優れた耐摩耗性、及び成膜性を有することを示した。また、実施例１～３には、フラーレン誘導体の含有量の増加とともに、摩耗痕径の縮小とラメラ長の延長が観察された。しかしながら、実施例４のフラーレン誘導体の含有量は、実施例３のフラーレン誘導体の含有量の２倍であることにも拘わらず、摩耗痕径がほぼ同じであることにより、フラーレン誘導体の含有量が一定値を超えると、フラーレン誘導体の含有量が上がっても、さらなる耐摩耗性の改善効果が少ないことが分かった。さらに、比較例３，４から、フラーレン誘導体含有量が０．５０００質量部を超えると、摩耗痕径が大きくなったり、焼付きが発生して、測定ができなくなったりすることが分かった。その原因は、測定過程中において、圧力によるフラーレン誘導体の分解が起こり、フラーレンの凝集粒子が形成したと考えられる。したがって、フラーレン誘導体の含有量は、基油１００質量部に対して、０．０００１～０．２０００質量部、好ましくは０．００１０～０．１０００質量部のフッ素系潤滑油組成物が好適に用いることができることが分かった。

[0038] 本出願は２０１８年１２月２１日に出願した日本国特許出願第２０１８－２４００９８号に基づくものであり、その全内容は参照することによりここに組み込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 基油としてのパーフルオロポリエーテル油と、

パーフルオロポリエーテル鎖を含む基を有するフラーレン誘導体とを有し、

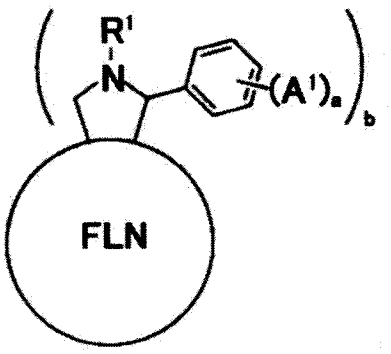
前記基油１００質量部に対して、前記フラーレン誘導体を０．０００１～０．２０００質量部を含有する潤滑油組成物。

[請求項2] １０ｍｌあたりの長径１μｍ以上の固体粒子が１個未満である、請求項１に記載の潤滑油組成物。

[請求項3] 前記フラーレン誘導体におけるパーフルオロポリエーテル鎖を含む基は、アリール基を有する接合構造を介して、フラーレン骨格に接合することを特徴とする請求項１又は２に記載の潤滑油組成物。

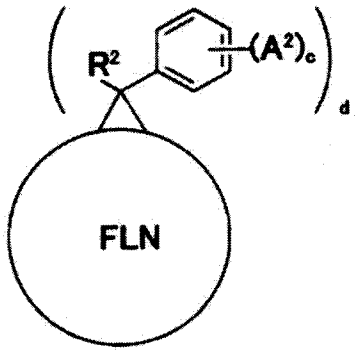
[請求項4] 前記フラーレン誘導体が、下記の式（１）または式（２）で表される構造を有する化合物から選択される少なくとも１種であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の潤滑油組成物。

[化11]



・・・ (1)

[化12]



・・・ (2)

（式中、ＦＬＮはフラーレン骨格を表し、Ａ[1]、Ａ[2]はそれぞれ独立にパーフルオロポリエーテル鎖を含む基を表し、Ｒ[1]、Ｒ[2]はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数２４以下の炭化水素基を表す。なおａ、ｃはそれぞれ独立に２～５の整数を表し、ｂ、ｄはそれぞれ独立に１～５の整数を表す。）

[請求項5] 前記Ｒ[1]及びＲ[2]は、お互い独立して、炭素数２４以下のアルキル基又はアリール基である請求項４に記載の潤滑油組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/045771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C10M169/04(2006.01)i, C10N20/06(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N30/08(2006.01)n, C10N40/00(2006.01)n, C10N40/02(2006.01)n, C10M107/38(2006.01)i, C10M125/02(2006.01)i
FI: C10M169/04, C10M125/02, C10M107/38, C10N20:06Z, C10N30:00Z, C10N30:06, C10N30:08, C10N40:00Z, C10N40:02
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C10M169/04, C10N20/06, C10N30/00, C10N30/06, C10N30/08, C10N40/00, C10N40/02, C10M107/38, C10M125/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-131874 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 25.05.2006 (2006-05-25), claims, examples	1-4
A	WO 2015/125940 A1 (SHOWA DENKO KK) 27.08.2015 (2015-08-27), claims, examples	1-4
A	WO 2017/006812 A1 (SHOWA DENKO KK) 12.01.2017 (2017-01-12), claims, examples	1-4
A	WO 2018/030412 A1 (SHOWA DENKO KK) 15.02.2018 (2018-02-15), claims, examples	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20.01.2020	10.02.2020

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/045771

JP 2006-131874 A	25.05.2006	(Family: none)
WO 2015/125940 A1	27.08.2015	US 2016/0347703 A1 claims, examples EP 3109228 A1 CN 105939990 A
WO 2017/006812 A1	12.01.2017	JP 2017-14192 A claims, examples US 2018/0086771 A1 EP 3318553 A1 CN 107709296 A
WO 2018/030412 A1	15.02.2018	US 2019/0203140 A1 claims, examples EP 3498755 A1 CN 109563262 A

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2019/045771

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C10M 169/04(2006.01)i; C10N 20/06(2006.01)n; C10N 30/00(2006.01)n; C10N 30/06(2006.01)n; C10N 30/08(2006.01)n; C10N 40/00(2006.01)n; C10N 40/02(2006.01)n; C10M 107/38(2006.01)i; C10M 125/02(2006.01)i
FI: C10M169/04; C10M125/02; C10M107/38; C10N20:06 Z; C10N30:00 Z; C10N30:06; C10N30:08; C10N40:00 Z; C10N40:02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C10M169/04; C10N20/06; C10N30/00; C10N30/06; C10N30/08; C10N40/00; C10N40/02; C10M107/38; C10M125/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2006-131874 A (松下電器産業株式会社) 25.05.2006 (2006-05-25) 特許請求の範囲、実施例	1-4
A	WO 2015/125940 A1 (昭和電工株式会社) 27.08.2015 (2015-08-27) 請求の範囲、実施例	1-4
A	WO 2017/006812 A1 (昭和電工株式会社) 12.01.2017 (2017-01-12) 請求の範囲、実施例	1-4
A	WO 2018/030412 A1 (昭和電工株式会社) 15.02.2018 (2018-02-15) 請求の範囲、実施例	1-4

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
20.01.2020	10.02.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
松原　宜史 4V 4162
電話番号 03-3581-1101 内線 3480

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2019/045771

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-131874 A	25.05.2006	（ファミリーなし）	
WO 2015/125940 A1	27.08.2015	US 2016/0347703 A1 請求の範囲、実施例 EP 3109228 A1 CN 105939990 A	
WO 2017/006812 A1	12.01.2017	JP 2017-14192 A 請求の範囲、実施例 US 2018/0086771 A1 EP 3318553 A1 CN 107709296 A	
WO 2018/030412 A1	15.02.2018	US 2019/0203140 A1 請求の範囲、実施例 EP 3498755 A1 CN 109563262 A	