

明 細 書

発明の名称： グリース組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ウレア系増ちょう剤を用いるグリース組成物に関する。

背景技術

[0002] グリースは、主にすべり軸受けやころがり軸受け（ベアリング）、あるいは接触面が動くために潤滑剤の膜を付着した状態に保つのが難しい摺動面に用いられ、この中でも、ウレア系増ちょう剤を用いた、いわゆるウレア系グリースは、優れた耐水性、機械的安定性、耐熱性を有するため、低速ではあるが、高荷重の金属製摺動部材同士、例えば、自動車の等速ジョイントなどに広く使用されている。

[0003] かかる等速ジョイント用グリース組成物として、基油、硫化ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンなどの有機モリブデン化合物、二硫化モリブデン、ジチオリン酸亜鉛化合物、及び脂肪族アミドを含むものが提案されている（特許文献１～３）。

しかし、上記グリース組成物は、潤滑性、特に耐摩耗性の点で不十分で、しかも、高温での長時間の使用において、耐摩耗性が低下するなどの問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２００１－１１４８１号公報

特許文献２：特開２００５－２２６０３８号公報

特許文献３：特開２００８－１９２８８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明が解決しようとする課題は、高い潤滑性を有する、特に耐摩耗性に優れ、しかも、高温での長時間の使用において、耐摩耗性の低下が少ない

グリース組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題を解決するために、鋭意、研究を進めた結果、グリース中にアミド化合物粉末が、単に分散、混合された状態と比較して、アミド化合物を潤滑油基油の存在下で加熱溶融すると、三次元網目構造を形成するアミド化合物中に潤滑油基油が保持された状態になり、著しく耐摩耗性が向上し、また、高温での長時間の使用においても、耐摩耗性の低下が少ないグリース組成物とすることができることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づきなされたもので、次のものからなる。

[0007] (1) 鉱油系および合成系の潤滑油基油から選ばれる少なくとも1種の基油、アミド化合物、固体潤滑剤及びウレア系増ちょう剤を含み、前記アミド化合物を前記基油と少なくとも一度は加熱溶融させたものであるグリース組成物。

(2) 鉱油系および合成系の潤滑油基油は、40℃の動粘度が1～1000 mm²/sである上記(1)に記載されたグリース組成物。

(3) アミド化合物が炭素数6～24のアルキル基を有するものである上記(1)又は(2)に記載されたグリース組成物。

(4) 固体潤滑剤がメラミンシアヌレート、ポリテトラフルオロエチレン、窒化ホウ素の少なくとも一つである上記(1)～(3)のいずれかに記載されたグリース組成物。

(5) ウレア系増ちょう剤が、脂肪族ジウレア化合物、脂環族ジウレア化合物、芳香族ジウレア化合物の少なくとも1つを含む上記(1)～(4)のいずれかに記載されたグリース組成物。

(6) 金属製摺動部材同士の潤滑に使用される上記(1)～(5)のいずれかに記載されたグリース組成物。

(7) 鉱油系および合成系の潤滑油基油から選ばれる少なくとも1種の基油、アミド化合物、固体潤滑剤及びウレア系増ちょう剤を含むグリース組成物の製造方法であって、前記基油に、少なくとも前記アミド化合物を含有させ

て、加熱、溶融することを特徴とするグリース組成物の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明のグリース組成物は、優れた耐水性、機械的安定性、耐熱性を有し、低速で、高荷重の金属同士の摺動部において、耐摩耗性に優れ、しかも、高温での長時間の使用において、耐摩耗性が低下しないという格別の効果を奏するものである。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明のグリース組成物は、潤滑油基油、アミド化合物、固体潤滑剤及びウレア系増ちょう剤を含むものである。

〔潤滑油基油〕

本発明の潤滑油基油としては、鉱油系または合成系のいずれも用いることができるが、 40°C における動粘度が $1\sim 1000\text{ mm}^2/\text{s}$ のものが好ましく、 $20\sim 300\text{ mm}^2/\text{s}$ がより好ましい。 40°C における動粘度が $1\sim 1000\text{ mm}^2/\text{s}$ から外れると、所望のちょう度を有するグリース組成物を簡単に調製でき難くなる。

また、この潤滑油基油は、 15°C における密度が $0.75\sim 0.95\text{ g/cm}^3$ のものが、固体潤滑剤の分散性が高いため好ましく、さらに、優れた潤滑性を有するグリースを調製するためには、粘度指数が90以上、特に95～250、流動点が -10°C 以下、特に $-15\sim -70^{\circ}\text{C}$ 、引火点が 150°C 以上の物性を有するものが好ましい。

[0010] 鉱油系潤滑油基油としては、原油を常圧蒸留し、あるいはさらに減圧蒸留して得られる留出油を各種の精製プロセスで精製した潤滑油留分が挙げられる。精製プロセスは、水素化精製、溶剤抽出、溶剤脱ろう、水素化脱ろう、硫酸洗浄、白土処理などであり、これらを適宜の順序で組み合わせて処理して本発明の基油を得ることができる。異なる原油あるいは留出油を、異なるプロセスの組合せ、順序により得られた、性状の異なる複数の精製油の混合物も有用である。いずれの方法によっても、得られる基油の性状が、前述した物性を満足するように調整することによって好ましく使用することができる。

る。

[0011] 合成系潤滑油基油としては、加水分解安定性に優れる基材を用いることが好ましく、例えばポリ- α -オレフィン、ポリブテンや2種以上の各種オレフィンの共重合体などのポリオレフィン、ポリエステル、ポリアルキレングリコール、アルキルベンゼン、アルキルナフタレンなどが挙げられる。なかでも、ポリ- α -オレフィンが、入手性、コスト面、粘度特性、酸化安定性、システム部材との適合性の面で好ましい。ポリ- α -オレフィンは、1-ドデセンや1-デセンなどの重合物がコスト面でさらに好ましい。

[0012] 潤滑油基油は、例示した合成系を単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。さらに、前記鉱油系と混合しても使用することもできる。

合成系潤滑油基油を含めて、複数の潤滑油基油の混合物を使用する場合、該基油混合物が上記物性を満足するものであれば、混合前の個々の基油がかかる物性の範囲を外れていても使用することができる。したがって、個々の合成油系基油は、上記物性を必ずしも満足する必要はないが、上記物性の範囲内であることが好ましい。

この潤滑油基油の含有量は、グリース組成物全量基準で、50～95質量%が好ましく、60～85質量%とすることが特に好ましい。潤滑油基油の含有量が50～95質量%の範囲を外れると所望のちょう度を有するグリース組成物を簡便に調製でき難くなる。

[0013] [アミド化合物]

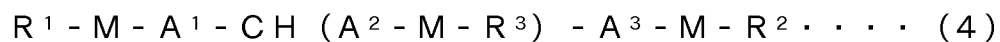
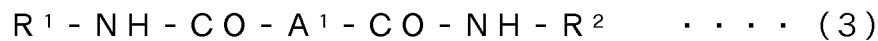
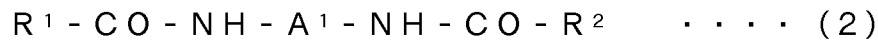
本発明に用いるアミド化合物とは、アミド基(-NH-CO-)を1個有するモノアミド、2個有するビスアミド、3個有するトリアミドなどであるが、ビスアミドやトリアミドが比較的少量でも摺動部の摩擦抵抗を軽減できる利点があり、好ましい。

なお、ビスアミドは、ジアミンの酸アミドでも、ジ酸の酸アミドのいずれでも良い。

好ましく用いられるアミド化合物は、融点が40～180℃、特に好まし

くは80～180℃、更に好ましくは100～170℃、分子量が242～932、特に好ましくは298～876のものである。

モノアミド、ビスアミド、及びトリアミドは、下記の一般式(1)、一般式(2)及び(3)、及び一般式(4)でそれぞれ表される。



[0015] 上記各式において、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して、炭素数5～25の炭化水素基で、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基または芳香族炭化水素基のいずれでもよい。一般式(1)の場合には R^2 が水素の場合も含む。 A^1 、 A^2 、 A^3 は、それぞれ独立して、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基または芳香族炭化水素基、若しくはこれらが組み合わされたかたちの炭素数1～10の2価の炭化水素基で、Mはアミド基である。

なお、モノアミドの場合、 R^2 が水素又は炭素数10～20の飽和又は不飽和の鎖状炭化水素基であることが好ましい。

また、ジアミンの酸アミドの場合は、 A^1 が炭素数1～4の2価の飽和鎖状炭化水素基のものが好ましい。

さらに、式(2)及び(3)において、 R^1 、 R^2 、または A^1 で表される炭化水素基は、一部の水素が水酸基(−OH)で置換されていてもよい。

[0016] 本明細書においては、 A^1 、 A^2 および A^3 が脂肪族炭化水素基であるアミド化合物を脂肪族アミドと、 A^1 、 A^2 または A^3 の少なくとも一つが芳香族炭化水素基であるアミド化合物を芳香族アミドと、また、 A^1 、 A^2 または A^3 の少なくとも一つが脂環族炭化水素基または芳香族炭化水素基であるアミド化合物を非脂肪族アミドという。

脂肪族アミドの場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素数10～20の飽和又は不飽和の鎖状炭化水素基であることが好ましい。

芳香族アミドの場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素数10～20の飽和又は不飽和

の鎖状炭化水素基と芳香族炭化水素基のものが好ましい。

アミド化合物としては、非脂肪族アミドを用いることができるが、脂肪族アミドが好ましい。ジアミンの酸アミド（一般式（３））の場合は、 A^1 が炭素数１～４の２価の飽和鎖状炭化水素基のものが好ましい。

[0017] モノアミドとしては、具体的には、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド、及びステアリルステアリン酸アミド、オレイルオレイン酸アミド、オレイルステアリン酸アミド、ステアリルオレイン酸アミド等の飽和又は不飽和の長鎖脂肪酸と長鎖アミンによる置換アミド類などが挙げられる。

[0018] 式（２）で表されるジアミンの酸アミドとしては、具体的には、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスイソステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、メチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド等が挙げられる。式（３）で表されるジ酸のビスアミドとしては、具体的には、 N, N' -ビスステアリルセバシン酸アミド等が挙げられる。

これらビスアミドの中でも、式（２）及び式（３）の R^1 と R^2 がそれぞれ独立して炭素数１２～２０の飽和鎖状炭化水素基又は不飽和鎖状炭化水素基のアミド化合物であることが好ましい。

[0019] 式（４）で表されるトリアミドは多数あるが、本発明に好適に用いることができる化合物として具体的には N -アシルアミノ酸ジアミド化合物が挙げられる。この化合物の N -アシル基は、炭素数１～３０の直鎖又は分枝の飽和又は不飽和の脂肪族アシル基又は芳香族アシル基、特にカプロイル基、カプリロイル基、ラウロイル基、ミリストイル基、ステアロイル基からなるものが好ましく、またアミノ酸としてはアスパラギン酸、グルタミン酸からなるものが好ましく、また、アミド基のアミンは炭素数１～３０の直鎖又は分枝の飽和又は不飽和の脂肪族アミン、特にブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、イソステアリルアミン、ステアリルアミン等が好まし

い。特には、具体的な化合物としてN - ラウロイル - L - グルタミン酸 - α , γ - ジ - n - ブチルアミドが好ましい。

上記アミド化合物はそれぞれ単独で用いても、2種以上の割合で組み合わせて用いてもよい。このアミドの含有量は、グリース組成物全量基準で、0.1～50質量%とすることが好ましく、3～35質量%が好ましい。

[0020] 〔固体潤滑剤〕

固体潤滑剤は、一般に潤滑剤に使用されているものであれば特に限定されないが、潤滑性が優れている層状化合物またはふっ素樹脂を用いることが好ましい。

層状化合物としては、メラミンシアヌレート、窒化ホウ素、黒鉛、雲母、フッ化黒鉛など、層状の結晶構造を有する化合物が好適である。なお、重金属や硫黄を含有する化合物は、環境汚染などの観点からあまり好ましくない。

ふっ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体（ETFE）、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）等などが好適である。

[0021] これらの固体潤滑剤は単独又は2種以上混合して用いることができ、また、使用用途により適切な粒径のものを適宜選定して使用できるが、粒子直径が0.2～50 μm 、特には1～10 μm のものが好ましい。

この固体潤滑剤の含有量は、グリース組成物の全量基準で、0.1～10質量%、特には0.2～5質量%とすることが好ましい。

[0022] 〔ウレア系増ちょう剤〕

ウレア系増ちょう剤としては、例えば、ジイソシアネートとモノアミンとの反応で得られるジウレア化合物やジイソシアネートとモノアミン、ジアミンとの反応で得られるポリウレア化合物等を用いることができる。

ジイソシアネートとしては、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、オクタデカンジイソシアネート、デカンジイソシアネート、ヘキサレンジイソシアネート等が好ましく、また、モノアミンとしては、オクチルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ステアシルアミン、オレイルアミン、アニリン、p-トルイジン、シクロヘキシルアミン等が、さらに、ジアミンとしては、エチレンジアミン、プロパレンジアミン、ブタレンジアミン、ヘキサレンジアミン、オクタレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等が好ましい。

このウレア系増ちょう剤は、一種類でも複数の種類を混合して用いてもよい。この増ちょう剤の含有量は、所望のちょう度を得られれば良く、例えば、グリース組成物の全量基準で、好ましくは2～30質量%、さらに好ましくは5～20質量%である。

[0023] [その他の添加剤]

本発明のグリース組成物には、上記成分以外に、必要に応じて、一般に潤滑油やグリースに用いられている、例えば、清浄剤、分散剤、摩耗防止剤、粘度指数向上剤、酸化防止剤、極圧剤、防錆剤、腐食防止剤などを適宜添加することができる。

[0024] [調製方法]

本発明のグリース組成物は、一般的なグリースの製造方法で作製できるが、アミド化合物を混合後に、その融点以上に一度加熱することが好ましい。

すなわち、アミド化合物と潤滑油基油をアミド化合物の融点以上に加熱して冷却後、固体潤滑剤と増ちょう剤と潤滑油基油からなる一般的なグリースと物理的に混合する方法でもよく、また、ウレア系増ちょう剤を含む全ての成分を混合した後に、アミド化合物の融点以上に加熱して冷却することでもよい。

[0025] このように、アミド化合物を少なくとも潤滑油基油の存在下に、一度アミド化合物の融点以上に加熱することにより、三次元網目構造を形成するアミ

ド化合物中に液状潤滑基油が保持されて半固体状のゲルとなっているが、微視的には液状潤滑基油は、網目構造内を自由に動き回っている。これは、例えば、多孔質の細い空隙にゲル状の潤滑性を有する組成物が接触する場合、毛細管現象によって、ゲル中の液状潤滑基油がゲルから細い空隙に移動できることを示し、又は逆に液状潤滑基油がシステムに余分に存在している場合、ゲルの三次元構造が毛細管現象となって、ゲル内にこれら余分の液状潤滑油基油を取り込むことを示している。このような状態に対してウレア系増ちょう剤によってちょう度が付与され、優れた耐水性、機械的安定性、耐熱性に加えて、さらに、耐摩耗性に著しく優れ、しかも、高温での長時間の使用において、耐摩耗性が低下しないという効果が達成される。

実施例

[0026] 1. 潤滑油基油

(1) 鉱油系

・常圧蒸留残渣を減圧蒸留した留出油を溶剤精製して得られた潤滑油基油

40℃における動粘度；68 mm²/s

15℃における密度；0.87 g/cm³

粘度指数；100

流動点；-10℃

引火点；250℃

(2) 合成系

ポリ α オレフィン（INEOS社製Durasyn 170）

40℃における動粘度；68 mm²/s

15℃における密度；0.83 g/cm³

粘度指数；133

流動点；-45℃

引火点；250℃

[0027] 2. アミド化合物

2-1. 脂肪族アミド

(1) エチレンビスステアリン酸アミド (特級試薬)

(2) エチレンビスオレイン酸アミド (特級試薬)

(3) ステアリン酸モノアミド (特級試薬)

2-2. 芳香族アミド

(1) m-キシリレンビスステアリン酸アミド (特級試薬)

[0028] 3. 固体潤滑剤

(1) メラミンシアヌレート (MCA、平均粒径; 4 μ m、BASF社製MELAPUR MC25)

(2) ポリテトラフルオロエチレン (PTFE、平均粒子径; 4 μ m、喜多村社製KTL-8N)

(3) 窒化ホウ素 (平均粒子径; 2 μ m、水島合金鉄社製HP-P1)

なお、平均粒子径はレーザー光回折法により測定したものである。

[0029] 4. ウレア系増ちょう剤

(1) オクタデシルアミンとメチレンジフェルニルジイソシアネートからなる脂肪族ジウレア

(2) シクロヘキシルアミンとメチレンジフェルニルジイソシアネートからなる脂環族ジウレア

(3) p-トルイジンとメチレンジフェルニルジイソシアネートからなる芳香族ジウレア

[0030] 5. 他の添加剤

酸化防止剤としてジフェニルアミンを全てに添加した。

[0031] [調製方法]

各成分を表1、表2に示す配合量 (重量%で示す) で容器に入れ、150℃ (アミド化合物の融点以上) に加熱して、マグネチックスターラーで攪拌したのち、室温に冷却した。これをローラ (3本ロール) で加圧分散処理を行い、グリース組成物を調製した。

なお、比較例7については、表2に示す配合量のものを、加熱、冷却することなく、直接、ローラ (3本ロール) で加圧分散処理を行い、グリース組

成物を調製した。

[0032] 〔評価試験〕

P i n - V e e b l o c k の F A L E X 試験機を用い、荷重は 3 5 0 l b f で、1 5 分間摩擦試験を実施し、試験片の摩耗量を評価した。新油だけでなくグリースが過酷な条件で使用された場合の性能も評価するため、グリースを、1 5 0 ° C の環境下で、1 0 0 時間と 5 0 0 時間、放置し、強制的に劣化させたものも同様に F A L E X 試験を実施した。

[0033] 〔評価結果〕

鉋油とウレア系増ちょう剤を配合した場合、新油の摩耗量は 7 m g 程度であったが劣化油の摩耗量は特に多かった（比較例 6）。

鉋油とウレア系増ちょう剤と固体潤滑剤を配合した場合、新油の摩耗量は僅かに低減したが、劣化油の摩耗量は多かった（比較例 1 ～ 5）。

脂肪族アミドを加熱、溶融させていないものは、新油、劣化油ともに摩耗量は多かった（比較例 7）。

鉋油とウレア系増ちょう剤と固体潤滑剤と脂肪族アミドを配合した場合、新油・劣化油ともに摩耗量は大幅に低減した（実施例 1 ～ 9）。

[0034]

[0035] [表2]

比較例		1	2	3	4	5	6	7
潤滑油基油	鉱油	85	77	75	77	77	79	75
アミド化合物	ステアリン酸ビスアミド							10
固体潤滑剤	MCA	4	4	4				4
	PTFE				4			
	窒化ホウ素					4		
増ちょう剤	脂肪族ジウレア	10						
	脂環族ジウレア		18	10	18	18	20	10
	芳香族ジウレア			10				
酸化防止剤	ジフェニルアミン	1	1	1	1	1	1	1
評価結果	新油 : FALEX 摩耗量	4.5	6.0	4.0	4.5	3.5	7.0	2.7
	100h 劣化 : FALEX 摩耗量	25	28	30	27	32	28	—
	500h 劣化 : FALEX 摩耗量	30	34	28	32	34	38	—

比較例 7 はステアリン酸ビスアミドを添加した後、加熱、冷却することなく調製した。

産業上の利用可能性

[0036] 本発明のグリース組成物は、優れた耐水性、機械的安定性、耐熱性を有し、低速で、高荷重の金属同士の摺動部において、耐摩耗性に優れ、しかも、高温での長時間の使用において、耐摩耗性が低下しないため、金属同士の摺動部を有する各種のジョイント、ギア、軸受などの潤滑に適用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 鉱油系および合成系の潤滑油基油から選ばれる少なくとも1種の基油、アミド化合物、固体潤滑剤及びウレア系増ちょう剤を含み、前記アミド化合物を前記基油と少なくとも一度は加熱溶融させたものであることを特徴とするグリース組成物。
- [請求項2] 鉱油系および合成系の潤滑油基油は、40℃の動粘度が1～1000 mm²/sである請求項1に記載されたグリース組成物。
- [請求項3] アミド化合物が炭素数6～24のアルキル基を有するものである請求項1又は2に記載されたグリース組成物。
- [請求項4] 固体潤滑剤がメラミンシアヌレート、ポリテトラフルオロエチレン、窒化ホウ素の少なくとも一つである請求項1～3のいずれか1項に記載されたグリース組成物。
- [請求項5] ウレア系増ちょう剤が、脂肪族ジウレア化合物、脂環族ジウレア化合物、芳香族ジウレア化合物の少なくとも1つを含む請求項1～4のいずれか1項に記載されたグリース組成物。
- [請求項6] 金属製摺動部材同士の潤滑に使用される請求項1～5のいずれか1項に記載されたグリース組成物。
- [請求項7] 鉱油系および合成系の潤滑油基油から選ばれる少なくとも1種の基油に、アミド化合物、固体潤滑剤及びウレア系増ちょう剤を含むグリースの製造方法であって、前記基油に、少なくとも前記アミド化合物を含有、加熱して、前記アミド化合物を溶融することを特徴とするグリース組成物の製造方法。