

明 細 書

発明の名称： グリース組成物

技術分野

[0001] 本発明は、金属石けん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、金属石けん系増ちょう剤を用いた、いわゆる金属せっけんグリースは、耐水性、耐熱性および機械的安定性に優れ、特に、リチウム石けん系グリースは万能型グリースとして最もよく使用され、鋼と樹脂との摺動部を有する各種軸受、歯車、ボールジョイント、ピニオンなどにも用いられている。

[0003] かかる鋼 - 樹脂摺動部で使用される樹脂用グリースとして、シリコーン油及びリチウム石けん増ちょう剤と、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粉末を3～25質量%、飽和脂肪酸アミドを1～15質量%含有する組成物が提案されている（特許文献1）。

しかし、このグリース組成物は、シリコーン油という密度の大きい基油を用いるため、固体潤滑剤の分散性が悪く、また摩擦係数を十分に下げることができず、スティックスリップも発生し易いという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-225781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、固体潤滑剤の分散性を向上させ、鋼と樹脂の摺動部における摩擦係数が十分に低く、スティックスリップの発生がないグリース組成物を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、かかる課題を解決するために、鋭意、研究を進めた結果、所定の密度を有する潤滑油基油を用いることにより、固体潤滑剤の分散性を高め、鋼と樹脂の摺動部における摩擦係数が十分に低く、スティックスリップの発生がないグリース組成物が得られることを見出した。

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) 15℃における密度が0.75～0.95 g/cm³である潤滑油基油、アミド化合物、固体潤滑剤、及び金属石けん系増ちょう剤を含有するグリース組成物。

(2) 固体潤滑剤が、層状化合物またはふっ素樹脂からなる上記(1)に記載されたグリース組成物。

(3) アミド化合物が、モノアミドまたはビスアミドである上記(1)又は(2)に記載されたグリース組成物。

発明の効果

[0008] 本発明のグリース組成物は、固体潤滑剤が十分に分散し、鋼と樹脂の摺動部における摩擦係数が低く、スティックスリップの発生がないという格別の効果を奏する。

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、15℃における密度が0.75～0.95 g/cm³である潤滑油基油、アミド化合物、固体潤滑剤、及び金属石けん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、潤滑油基油の15℃における密度が、0.75～0.95 g/cm³の範囲のものである。この範囲から外れる潤滑油基油では、固体潤滑剤の分散性が低下し、摩擦係数を十分に低くすることはできない。この密度は、特に0.8～0.9 g/cm³のものが好ましい。

また、40℃における動粘度が1～500 mm²/sのものが好ましく、5

～100 mm²/s がより好ましい。40℃における動粘度が1～500 mm²/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便に調製でき難くなる。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、特には95～250、流動点が－10℃以下、特には－15～－70℃、引火点が150℃以上の物性を有する潤滑油基油が好ましい。

[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、前述した密度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。

[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。

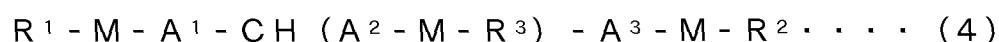
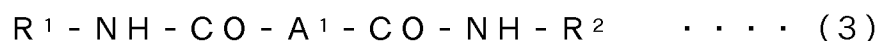
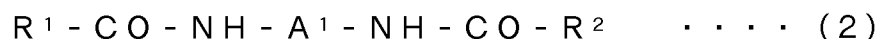
[0013] [アミド化合物]

本発明のアミド化合物は、アミド基（-NH-CO-）を少なくとも1つ有する化合物で、アミド化合物として、アミド基を1つ含む化合物（モノアミド）、アミド基を2つ含む化合物（ビスアミド）またはアミド基を3つ含む化合物（トリアミド）のいずれをも用いることができる。ビスアミド、トリアミドは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、最も好適である。

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。また、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、脂環族炭化水素基又は芳香族炭化水素基、また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] 一般式（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、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。

[0020] 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。このアミド化合物の含有量は、グリース組成物全量基準で、1～50質量%とすることが好ましく、5～30質量%が好ましい。

なお、このアミド化合物は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、ただ単にアミド化合物をグリース中に分散、混合した場合に比べて、鋼と樹脂の摺動部における摩擦係数がさらに低くなり、またスティックスリップの発生が全く生じない。

[0021] 〔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、層状の結晶構造を有するもので、例えば、メラミンシアヌレート、二硫化モリブデン、窒化ホウ素、黒鉛、雲母、フッ化黒鉛などが好適である。

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。

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、使用用途により適正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] [金属石けん系増ちょう剤]

金属石けん系増ちょう剤は、カルボン酸金属塩からなる増ちょう剤であり、カルボン酸はヒドロキシ基などを有するカルボン酸誘導体であってもよい。

カルボン酸は、ステアリン酸、アゼライン酸などの脂肪族カルボン酸でも、テレフタル酸などの芳香族カルボン酸でもよいが、1価または2価の脂肪族カルボン酸、特には炭素数6～20の脂肪族カルボン酸が用いられる。特には、炭素数12～20の1価脂肪族カルボン酸や炭素数6～14の2価脂肪族カルボン酸が好ましく用いられる。1個のヒドロキシル基を含む1価脂肪族カルボン酸が好ましい。

金属としては、リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属、カルシウムなどのアルカリ土類金属、アルミニウムのような両性金属でもよいが、アルカリ金属、特にはリチウムが好ましく用いられる。

[0023] なお、この増ちょう剤は、金属石けんの形で配合してもよいが、カルボン酸と金属源（金属塩、金属塩水酸化物等）を別々に配合して、グリース作製時に反応させて、金属石けん増ちょう剤としてもよい。

このようなカルボン酸金属塩は、一種類でも複数の種類を混合して用いてもよい。例えば、12-ヒドロキシステアリン酸リチウムとアゼライン酸リチウムの混合物は特に好ましい。

金属石けん系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5～15%である。

[0024] 〔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、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。

[0025] 〔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、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。

[0026] 〔潤滑対象〕

本発明のグリース組成物は、種々の樹脂製摺動部材と金属製摺動部材の潤滑に好適に用いられる。例えば、樹脂製摺動部材として、UL規格の長期耐熱温度が50～150℃を有する、ナイロン樹脂、ポリカーボネート（PC）樹脂、ポリブチレンテレフタレート（PBT）樹脂、ポリアセタール（POM）樹脂などであり、特にナイロンPA6樹脂が用いられている部材に好適で、また、金属製摺動部材として、軸受鋼、炭素鋼、ステンレス鋼（SU

S) などであり、特に、軸受鋼 S U J - 2 が用いられている部材に好適である。

実施例

[0027] 1. 潤滑油基油

(1) 鉱油系潤滑油基油

・ 常圧蒸留残渣を減圧蒸留して得られた留出油を溶剤精製した潤滑油基油

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℃

[0028] (2) 合成系潤滑油基油

(a) ポリ α オレフィン (INEOS 社製Durasyn170)

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℃

(b) ポリジメチルシロキサン (シリコーン油；信越化学社製KF-96 50cs, 100cs)

40℃における動粘度；68 mm²/s

15℃における密度；0.96 g/cm³

(c) 直鎖型パーフルオロポリエーテル (フッ化油；ソルベイソレクシス社製FOMBLIN M15)

40℃における動粘度；85 mm²/s

15℃における密度；1.83 g/cm³

[0029] 2. アミド化合物

(1) 脂肪族アミド

- (a) エチレンビスステアリン酸アミド (特級試薬)
- (b) エチレンビスオレイン酸アミド (特級試薬)
- (c) ステアリン酸モノアミド (特級試薬)
- (2) 芳香族アミド
- (a) m - キシリレンビスステアリン酸アミド (特級試薬)

[0030] 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) 二硫化モリブデン (平均粒径 ; 0.5 μ m、ダイソーニチモリ社製ニチモリM - 5パウダー)
- (3) 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)
- (4) 窒化ホウ素 (平均粒子径 ; 2 μ m、水島合金鉄社製HP - P1)
- (5) 酸化ケイ素 (平均粒子径 ; 35 μ m、特級試薬)

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。

[0031] 4. 金属石けん系増ちょう剤

- (1) 12 - ヒドロキシステアリン酸リチウム (表では「ステアリン酸リチウム」と表記)
- (2) 12 - ヒドロキシステアリン酸リチウムとアゼライン酸リチウムの複合体 (混合割合は2 : 1) (表では「複合リチウム石けん」と表記)

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。

[0032] [調製方法]

各成分を表1、表2に示す配合量 (質量%で示す) で容器に入れ、150℃ (アミドの融点以上) 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。

[0033] [評価方法]

ボールとディスクの往復動摩擦試験機で評価試験を行った。金属摺動部材として、S U J - 2 の直径 1 / 4 インチ球及び樹脂製摺動部材として 6 ナイロンのプレート状のもの〔東洋プラスチック精工社製 N 6 (N C) 〕を用いた。

試験荷重は 2 0 0 0 g f 、摺動速度は 1 0 m m / s 、振幅 2 0 m m とし、ディスクにグリースを塗布し、摺動させたときの摩擦係数と摩擦力の波形からスティックスリップの発生の有無を評価した（一方向に摺動中の摩擦力が一定でない場合にスティックスリップが発生しているとした）。

[0034] 〔評価結果〕

鉱油とリチウム石けん系増ちょう剤のみを配合した場合、摩擦係数が高く、スティックスリップの発生も確認された（比較例 7 ）。

鉱油とリチウム石けん系増ちょう剤と固体潤滑剤のみを配合した場合、摩擦係数が僅かに低減、スティックスリップも若干低減されたが十分ではなかった（比較例 1 - 6 ）。

鉱油とリチウム石けんと固体潤滑剤と脂肪族アミドを配合した場合、摩擦係数がさらに低減し、スティックスリップの発生も抑制された（実施例 1 - 1 2 ）。

基油にシリコン油やフッ化油を用いた場合、アミド化合物の融点以上に加熱しても、融解したアミド化合物と基油が 2 相に分離し、均一に溶解しなかった（比較例 8 、 9 ）。そのためシリコン油には酸化ケイ素を、フッ化油にはポリテトラフルオロエチレンを添加したが、不均一な仕上がりとなったため、摩擦試験は実施できなかった（比較例 1 0 、 1 1 ）。

[0035]

[0036] [表2]

比較例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
潤滑油基油	鉱油	88	83	88	88	88	86	89				
	シリコーン油								83		75	
	フッ化油									83		75
アミド化合物	ステアリン酸モノアミド											
	ステアリン酸ビスアミド								15	15	15	15
	オレイン酸ビスアミド											
固体潤滑剤	MCA			1								
	PTFE				1							8
	窒化ホウ素	1	1				3		1	1	1	1
	二硫化モリブデン					1						
	酸化ケイ素										8	
増ちょう剤	ステアリン酸リチウム	10		10	10	10	10	10				
	複合リチウム石けん		15									
酸化防止剤	ジフェニルアミン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
評価結果	樹脂-鋼 BOD 摩擦係数	0.070	0.075	0.070	0.072	0.075	0.070	0.080	不可	不可	不可	不可
	樹脂-鋼 スティックスリップ	△	△	×	△	△	△	×	不可	不可	不可	不可

産業上の利用可能性

[0037] 本発明のグリース組成物は、固体潤滑剤が十分に分散し、鋼と樹脂の摺動部における摩擦係数が低く、スティックスリップの発生がないので、樹脂製摺動部材と金属製摺動部材、例えば、各種軸受、歯車、ボールジョイント、ピニオンなどの潤滑に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 15℃における密度が0.75～0.95 g/cm³である潤滑油基油、アミド化合物、固体潤滑剤、及び金属石けん系増ちょう剤を含有するグリース組成物。
- [請求項2] 固体潤滑剤が、層状化合物またはふっ素樹脂からなる請求項1に記載のグリース組成物。
- [請求項3] アミド化合物が、モノアミドまたはビスアミドである請求項1に記載のグリース組成物。