

(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2017-19933

(P2017-19933A)

(43) 公開日 平成29年1月26日(2017.1.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 111/04 (2006.01)	C 1 O M 111/04	4 H 1 0 4
C 1 O M 107/38 (2006.01)	C 1 O M 107/38	
C 1 O M 129/50 (2006.01)	C 1 O M 129/50	
C 1 O M 119/22 (2006.01)	C 1 O M 119/22	
C 1 O M 113/02 (2006.01)	C 1 O M 113/02	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-138888 (P2015-138888)	(71) 出願人	390022275 株式会社ニッペコ 東京都中央区八丁堀 1-9-8 八重洲通 ハタビル4F
(22) 出願日	平成27年7月10日 (2015.7.10)	(74) 代理人	100080698 弁理士 小田 治親
		(74) 代理人	100110722 弁理士 齊藤 誠一
		(72) 発明者	天利 裕行 千葉県袖ヶ浦市椎の森385番14 株式 会社ニッペコ内
		Fターム(参考)	4H104 AA04B AA22B BB22C BE28B CD02B CD04A EA02A FA01 LA04 LA06 LA20 PA01 QA18

(54) 【発明の名称】 グリース組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、防錆性に優れ、環境負荷物質の発生しない、安全性の高いフッ素グリース組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 グリース組成物は、パーフルオロポリエーテルと芳香族モノカルボン酸金属塩を含有することを特徴とする。また、芳香族モノカルボン酸金属塩が安息香酸ナトリウムであり、グリース組成物の全質量に対して、0.1～40.0質量%添加されている。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

パーフルオロポリエーテルおよび芳香族モノカルボン酸金属塩を含有していることを特徴とするグリース組成物。

【請求項 2】

前記芳香族モノカルボン酸金属塩が安息香酸ナトリウムであり、グリース組成物の全質量に対して、0.1～40.0質量%添加されていることを特徴とする請求項1記載のグリース組成物。

【請求項 3】

増ちょう剤として、ポリテトラフルオロエチレン、カーボンブラック、シリカ、メラミンシアヌレートから選ばれる少なくとも一種を含有していることを特徴とする請求項1又は2に記載のグリース組成物。

10

【請求項 4】

パーフルオロポリエーテルの40℃での動粘度が10～1000mm²/秒である、請求項1～3のいずれか1項に記載のグリース組成物。

【請求項 5】

転がり軸受用である請求項1～4のいずれか1項に記載のグリース組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

20

本発明は、耐熱性、防錆性、安全性に優れ、高温環境下で使用するのに好適な、フッ素グリース組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

一般的なフッ素グリースは、パーフルオロポリエーテルを基油に用い、増ちょう剤としては、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂が使用され、必要に応じて防錆剤、酸化防止剤などの添加剤が処方されている。

【0003】

フッ素グリースは、優れた耐熱性を有していることから、自動車電装・補機、事務機器、コルゲートマシンなどの耐熱軸受用グリースとして主に使用されている。また、近年では食品機械用のグリースとしても使用されている。このような用途に使用されるフッ素グリースには、高温環境下における耐久性だけでなく、優れた防錆性、環境適合性、人体への安全性、コストパフォーマンスも要求される。

30

【0004】

フッ素グリースに添加する防錆剤としては、亜硝酸ナトリウムが幅広く使用されてきたが、亜硝酸ナトリウムは第二級アミンと反応し、環境負荷物質であるニトロソアミンを生成することが知られている。そのため、近年では亜硝酸ナトリウムの使用が制限され、亜硝酸ナトリウムに代わる防錆剤が求められている。また、亜硝酸ナトリウムに代わる防錆剤としては、これまでに各種の化合物が検討されている。

【0005】

40

例えば、分子末端に官能基を有するパーフルオロポリエーテル若しくはフルオロポリエーテル誘導体を使用することにより、高い腐食耐性を付与させたフッ素グリースが得られることが報告されている（特許文献1）。

【0006】

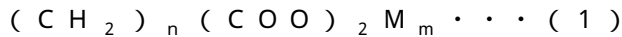
また、芳香族スルホン酸または飽和脂肪族ジカルボン酸のCa塩またはNa塩を添加することで、防錆性に優れ、熱履歴を受けた後の防錆性も良好な潤滑剤組成物も提案されている（特許文献2）。

【0007】

さらに、以下に示す一般式(1)の脂肪族二塩基酸塩を0.1質量%以上、1.0質量%未満で添加することで、優れた防錆性を有し、蒸発減量が少ないフッ素グリース組成物

50

も提案されている（特許文献 3）。



（式中、 n は 1 ~ 19 の整数、 M はアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示し、 m は M がアルカリ金属のときは 2、アルカリ土類金属のときは 1 を示す。）

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】特開平 1 - 272696 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 241386 号公報

10

【特許文献 3】特開 2008 - 13652 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献 1 の潤滑グリースは、耐熱性が不十分であり、厳しい条件下では、防錆性も不足する。また、全ての原料がフッ素系の化合物であるため、コストは高価である。

【0010】

また、特許文献 2 に示す実施例において芳香族スルホン酸塩として使用されているジノニルナフタレンスルホン酸 Ca と石油スルホン酸 Na に関しては、高温環境下における蒸発減量が多く、耐熱性が不十分である。また、これらの防錆剤はパーフルオロポリエーテルとは相溶性のない液体の防錆剤であるため、多量に添加すると長期間保管した場合、防錆剤が分離する懸念もある。さらに、飽和脂肪族ジカルボン酸塩として使用されているセバシン酸ナトリウムに関しては、食品機械用のグリースに使用する場合は添加量に制約が生じる。

20

【0011】

また、特許文献 3 に示すグリース組成物は、防錆剤の添加量が少ないため、評価条件によっては、十分な防錆性を発揮しないことがある。

【0012】

そこで、本発明者は、耐熱性、防錆性、安全性を両立させるために、鋭意検討した結果、パーフルオロポリエーテルおよび芳香族モノカルボン酸金属塩が耐熱性、防錆性、安全性を向上させることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、耐熱性、防錆性に優れ、環境負荷物質の発生しない、安全性の高いフッ素グリース組成物を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決するために請求項 1 に記載の本発明は、パーフルオロポリエーテルおよび芳香族モノカルボン酸金属塩を含有していることを特徴とするグリース組成物を提供する。

【0014】

上記課題を解決するために請求項 2 に記載の本発明は、請求項 1 に記載のグリース組成物において、芳香族モノカルボン酸金属塩が安息香酸ナトリウムであり、グリース組成物の全質量に対して、0.1 ~ 40.0 質量% 含有していることを特徴とする。

40

【0015】

上記課題を解決するために請求項 3 に記載の本発明は、請求項 1 又は 2 に記載のグリース組成物において、更に、増ちょう剤として、ポリテトラフルオロエチレン、カーボンブラック、シリカ、メラミンシアヌレートから選ばれる少なくとも一種を含有していることを特徴とする。

【0016】

上記課題を解決するために請求項 4 に記載の本発明は、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に

50

記載のグリース組成物において、パーフルオロポリエーテルの40 での動粘度が10 ~ 1000 mm² / 秒であることを特徴とする。

【0017】

上記課題を解決するために請求項5に記載の本発明は、請求項1~4のいずれか1項に記載のグリース組成物において、グリース組成物が転がり軸受用であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

本発明に係るグリース組成物によれば、防錆剤として亜硝酸ナトリウムやセバシン酸ナトリウムを使用した従来のグリース組成物よりも安全性が高く、しかも、耐熱性及び防錆性のいずれをも犠牲にすることなく両立することができ、さらに、塩水が混入する環境下でも錆の発生を抑制すると共に高温環境下でも優れた耐久性を示すという効果がある。

10

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明に係るグリース組成物について以下好ましい実施形態に基づいて詳細に説明する。

[基油]

本発明に係るグリース組成物に使用する基油は、潤滑油として使用されるパーフルオロポリエーテルであれば、全て使用可能である。そして、好ましくは40 における動粘度が10 ~ 1000 mm² / 秒であり、更に好ましくは40 における動粘度が100 ~ 600 mm² / 秒である。40 における動粘度が10 mm² / 秒未満のものは、分子量が短いため、高温環境下における蒸発量が多くなり、高温での使用に適さない。また、40 における動粘度が1000 mm² / 秒を超えるものは、流動点が高くなり低温環境下での使用に適さない。もちろん、そのような使用環境を考慮した上で40 における動粘度が10 ~ 1000 mm² / 秒でないものを用いることは可能である。また、グリース全体量に対する基油の割合は、50 ~ 90 質量%であることが好ましい。

20

【0020】

[芳香族モノカルボン酸金属塩]

本発明に係るグリース組成物に使用する芳香族モノカルボン酸金属塩は、芳香族モノカルボン酸が、例えば、安息香酸、ナフトエ酸、フェニル酢酸、トルイル酸、およびこれらの酸の誘導体であることが好ましい。また、金属塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属の金属塩が挙げられる。具体例としては、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸カルシウムなどが好ましい。また、グリース全体量に対する芳香族モノカルボン酸金属塩の割合は、通常は0.1 ~ 40.0 質量%であることが好ましい。更に好ましくは、2.0 ~ 25.0 質量%である。また、芳香族モノカルボン酸金属塩は防錆剤としての効果があるが、増ちょう剤として用いることもできる。

30

【0021】

[増ちょう剤]

本発明に係るグリース組成物に使用する増ちょう剤は、パーフルオロポリエーテルに分散し、半固体のグリース状にできるものであれば、全て使用できる。例えば、金属石けん、ウレア化合物、ナトリウムテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、カーボンブラック、メラミンシアヌレート、シリカなどが挙げられる。耐熱性を考慮した場合には、ポリテトラフルオロエチレン、カーボンブラック、シリカ、メラミンシアヌレートが好ましい。また、グリース全体量に対する増ちょう剤の割合は、50 質量%未満であることが好ましい。50 質量%を超えると硬くなりすぎてしまい、グリースとしては使用しにくい。尚、芳香族モノカルボン酸金属塩だけでも、パーフルオロポリエーテルをグリース状にすることができるため、増ちょう剤を使用しなくても良い場合もある。

40

【実施例】

【0022】

50

次に、本発明に係るグリース組成物について、具体的な実施例を示しながら説明する。
実施例 1 及び比較例 1 ~ 8 では、下記の各種防錆剤を用いて耐熱性を評価した。

【0023】

[防錆剤]

防錆剤として以下のものを使用した。

安息香酸ナトリウム：(株)伏見製薬所製 安息香酸ナトリウム

亜硝酸ナトリウム：純正化学(株) 試薬特級 亜硝酸ナトリウム

セバシン酸ナトリウム：BASF社製 IRGACOR DSS G

芳香族スルホン酸カルシウム：KING社製 NA-SUL 729

PFPE誘導体A：Solvay社製 FOMBLIN DA305

PFPE誘導体B：Solvay社製 FOMBLIN DA306 VAC

PFPE誘導体C：Solvay社製 FOMBLIN DA308

PFPE誘導体D：Dupont社製 クライトックス157FS-L

PFPE誘導体E：Dupont社製 クライトックス157FS-H

10

【0024】

上記の各種防錆剤について、蒸発損失試験を実施した。

(1) 蒸発損失試験

[試験条件]

10mLのビーカーに各種原料を0.30±0.01gを計量し、200の恒温槽で3時間の静置加熱し、取り出し後に重量減を測定した。試験結果は蒸発減量で、以下の5段階の評価とした。

20

評価A：蒸発減量2%未満

評価B：蒸発減量2%以上～5%未満

評価C：蒸発減量5%以上～10%未満

評価D：蒸発減量10%以上～20%未満

評価E：蒸発減量20%以上

【0025】

また、各種原料の安全性は、米国の食品添加物リスト(EAFUS)への収載状況とNSFが規定しているHX-1への収載状況で判断した。

【0026】

(2) 米国食品添加物リスト(EAFUS)

このリストに収載されている原料は、米国の食品添加物として認められた安全性の高い原料であり、食品機械用グリースにも適用できると判断した。この場合、使用する各種原料は食品添加物としての基準を満たすものを用いる。

30

【0027】

(3) NSF HX-1

上記の米国食品添加物リスト(EAFUS)に収載のない防錆剤については、NSFが規定しているHX-1への収載状況を確認した。HX-1に収載されている原料は、偶発的に食品に触れる可能性がある箇所で使用できる潤滑剤に使用できる原料・成分であり、収載のないものは、食品機械用グリースには使用できない、安全性の低い原料であると判断した。

40

【0028】

以上の結果を表1に示す。

【0029】

【表 1】

	防錆剤	蒸発損失試験		米国食品 添加物リスト (EAFUS) * 1	NSF HX-1 * 1
		蒸発減量 (%)	評価		
実施例 1	安息香酸ナトリウム	1.4	A	○	* 2
比較例 1	亜硝酸ナトリウム	0.8	A	○	* 2
比較例 2	セバシン酸ナトリウム	2.3	B	×	○ * 3
比較例 3	芳香族スルホン酸カルシウム	32.9	E	×	×
比較例 4	PFPE 誘導体 A	10.7	D	×	×
比較例 5	PFPE 誘導体 B	6.2	C	×	○
比較例 6	PFPE 誘導体 C	26.0	E	×	×
比較例 7	PFPE 誘導体 D	44.0	E	×	×
比較例 8	PFPE 誘導体 E	6.7	C	×	×

* 1 ○ : 収載 × : 非収載

* 2 米国の食品添加物リストに収載されているため免除

* 3 収載されているが、2質量%を越えて添加してはならない。

10

20

【0030】

表 1 に示すように、実施例 1 の安息香酸ナトリウムは蒸発減量が 1.4% と少なく、評価 A であり、耐熱性に優れていることが分かる。また、米国食品添加物リストにも収載されており、安全性の高い防錆剤である。比較例 1 の亜硝酸ナトリウムに関しては、蒸発減量が 0.8 と少なく、評価 A であり、米国食品添加物リストにも収載されているが、第二級アミンと反応し、環境負荷物質であるニトロソアミンを生成することから、近年では使用が制限されている。比較例 2 のセバシン酸ナトリウムに関しては、蒸発減量が 2.3 で評価 B であり、耐熱性と安全性ともに、わずかに劣る。その他のものは、蒸発減量が多く、耐熱性が大幅に劣る。

【0031】

次に、実施例 2 ~ 5、比較例 9 ~ 17 では、下記の各種原料を用いてグリースを調製し、防錆性の評価を行った。

30

【0032】

[基油]

パーフルオロポリエーテル (PFPE)

DuPont 社製 クライトックス GPL105

動粘度 (40) 160 mm² / 秒

【0033】

[増ちょう剤]

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)

DuPont 社製 ドライフィルム GT

平均粒径 4 ~ 12 μm 一次粒径 0.2 μm 以下

40

【0034】

[防錆剤]

安息香酸ナトリウム : (株) 伏見製薬所製 安息香酸ナトリウム

亜硝酸ナトリウム : 純正化学 (株) 試薬特級 亜硝酸ナトリウム

セバシン酸ナトリウム : BASF 社製 IRGACOR DSS G

芳香族スルホン酸カルシウム : KING 社製 NA-SUL 729

PFPE 誘導体 A : Solvay 社製 FOMBLIN DA305

PFPE 誘導体 B : Solvay 社製 FOMBLIN DA306 VAC

50

P F P E 誘導体 C : S o l v a y 社 製 F O M B L I N D A 3 0 8
 P F P E 誘導体 D : D u p o n t 社 製 ク ラ イ ト ッ ク ス 1 5 7 F S - L
 P F P E 誘導体 E : D u p o n t 社 製 ク ラ イ ト ッ ク ス 1 5 7 F S - H

【 0 0 3 5 】

グリースの調製方法は、基油、増ちょう剤、防錆剤の各種原料を十分に混合した後に、3本ロールミルを通して、グリース組成物を得た。

【 0 0 3 6 】

(4) 軸受防錆

グリースを塗布してなじみ運転させた円錐ころ軸受を、1質量%の塩水に10秒間浸漬させ、高湿環境下で静置させた。試験後に軸受を取り出し、外輪転走面を目視で観察した。評価は外輪転走面を32区画に分割し、そのうち何区画に錆が発生しているかで、錆発生率を算出した。

10

軸受 : 4 T - 3 0 2 0 4
 グリース封入量 : 4 . 0 g
 なじみ運転条件 : F a = 1 0 k g f 1 7 5 0 r p m 6 0 秒
 試験温度 : 4 0
 試験湿度 : 1 0 0 % R H
 試験時間 : 4 8 h

【 0 0 3 7 】

各グリースの配合と軸受防錆の試験結果を表2～4に示す。

20

【 0 0 3 8 】

【 表 2 】

		実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
基油	ハ ^o -フルオロホ ^o リエーテル	76.6	76.5	75.0	77.3
増ちょう剤	ホ ^o リテトラフルオロエチレン	20.9	18.5	5.0	—
防錆剤	安息香酸ナトリウム	2.5	5.0	20.0	22.7
合計		100.0	100.0	100.0	100.0
軸受防錆	発錆率 (%)	0	3	0	3

30

【 0 0 3 9 】

【表 3】

		比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
基油	ハ ^o -フルオロホ ^o リエーテル	78.5	74.6	74.6	74.6
増ちょう剤	ホ ^o リテトラフルオロエチレン	21.5	20.4	20.4	20.4
防錆剤	亜硝酸ナトリウム	—	5.0	—	—
	セバ ^o シン酸ナトリウム	—	—	5.0	—
	芳香族スルホン酸カルシウム	—	—	—	5.0
合計		100.0	100.0	100.0	100.0
軸受防錆 発錆率 (%)		100	19	16	31

10

【0040】

【表 4】

		比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16	比較例 17
基油	ハ ^o -フルオロホ ^o リエーテル	74.6	74.6	74.6	74.6	74.6
増ちょう剤	ホ ^o リテトラフルオロエチレン	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4
防錆剤	PFPE 誘導体 A	5.0	—	—	—	—
	PFPE 誘導体 B	—	5.0	—	—	—
	PFPE 誘導体 C	—	—	5.0	—	—
	PFPE 誘導体 D	—	—	—	5.0	—
	PFPE 誘導体 E	—	—	—	—	5.0
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
軸受防錆 発錆率 (%)		100	75	56	100	100

20

30

【0041】

防錆剤として、安息香酸ナトリウムを用いた実施例 2～5 は、軸受防錆における発錆率が 0～3% と低く、防錆性に優れていることが分かる。また、防錆剤が添加されていない比較例 9 は発錆率が 100% であり、PFPE 誘導体を添加した比較例 13～17 では、比較例 15 が、発錆率が 56%、それ以外は 75～100% と防錆性が大幅に劣っていた。更に、比較例 10～12 に関しては発錆率が 16～31% であり、実施例 2～5 に比べて防錆性が劣る結果となった。

【0042】

以上のように、本発明に係るグリース組成物によれば、防錆剤として亜硝酸ナトリウムやセバシン酸ナトリウムを使用した従来のグリース組成物よりも安全性が高く、しかも、耐熱性及び防錆性のいずれも両立することができ、さらに、錆の発生を抑制し、高温環境下でも優れた耐久性を示すことがわかる。

40

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 113/12	(2006.01)	C 1 0 M	113/12	
C 1 0 M 115/08	(2006.01)	C 1 0 M	115/08	
C 1 0 N 10/02	(2006.01)	C 1 0 N	10:02	
C 1 0 N 20/02	(2006.01)	C 1 0 N	20:02	
C 1 0 N 30/00	(2006.01)	C 1 0 N	30:00	Z
C 1 0 N 30/08	(2006.01)	C 1 0 N	30:08	
C 1 0 N 30/12	(2006.01)	C 1 0 N	30:12	
C 1 0 N 40/02	(2006.01)	C 1 0 N	40:02	
C 1 0 N 50/10	(2006.01)	C 1 0 N	50:10	