

(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2010-77320

(P2010-77320A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 169/06	(2006.01)	C 1 O M 169/06	3 J 7 0 1
C 1 O M 115/08	(2006.01)	C 1 O M 115/08	4 H 1 0 4
C 1 O M 159/24	(2006.01)	C 1 O M 159/24	
C 1 O M 105/18	(2006.01)	C 1 O M 105/18	
C 1 O M 107/02	(2006.01)	C 1 O M 107/02	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2008-249048 (P2008-249048)	(71) 出願人	000162423
(22) 出願日	平成20年9月26日 (2008.9.26)		協同油脂株式会社
			神奈川県藤沢市辻堂神台二丁目2番30号
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100114007
			弁理士 平山 孝二
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 グリース組成物及び軸受

(57) 【要約】

【課題】高温で潤滑される転がり軸受に封入するために適するグリース組成物及びこれを封入した軸受を提供すること。

【解決手段】基油、ウレア系増ちょう剤、及び添加剤を含むグリース組成物において、該添加剤が、過塩基性金属スルホネートを含有すること、該過塩基性金属スルホネートの含有量が、グリース組成物の全量に対して、0.05 - 1.00質量%であることを特徴とするグリース組成物及びこれを封入した軸受。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基油、ウレア系増ちょう剤、及び添加剤を含むグリース組成物において、
該添加剤が、過塩基性金属スルホネートを含有すること、
該過塩基性金属スルホネートの含有量が、グリース組成物の全量に対して、0.05 - 1.00 質量%であることを特徴とするグリース組成物。

【請求項 2】

過塩基性金属スルホネートの TBN が、50 ~ 500 mg KOH / g であ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】

請求項 1 又は 2 記載のグリース組成物を封入した軸受。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グリース組成物及びこれを封入した軸受に関する。特に、潤滑箇所が発熱体であるエンジンに直結あるいは近傍に位置している自動車電装部品や、クリーナモータなど高速・高温回転で使用される家庭電化製品や、連続鑄造設備等の、高温で潤滑される転がり軸受に封入するために適するグリース組成物に関する。

電装品の代表例としては、オルタネータ、カーエアコン用電磁クラッチ、アイドラプリー、中間プリー、電動ファンモータ、流体継手、水ポンプ、ディストリビュータ、スタータワンウェイクラッチなどがある。本発明は、これらの潤滑条件に応える長寿命を有するグリース組成物に関する。

【0002】

高温で長寿命のグリースを得る手段としては、グリースの酸化防止性を向上させる必要がある。このため、従来のグリースは、基油、増ちょう剤及び添加剤の耐酸化性を向上させたものが多い。

例えば、高温・高速軸受用グリース組成物として、増ちょう剤にジウレア化合物を、基油にアルキルジフェニルエーテル油を用いたグリースが、自動車電装部品、エンジン補機等用のグリースとして提案されている(特許文献 1 ~ 4 など)。

また、基油にエステル油を 10 質量%以上含有させることにより、高温高速における早期焼付きを抑えたグリースもあるが、必ずしも満足できる性能を有していなかった。

グリースの酸化防止性を向上する為の添加剤の中では、酸化防止剤以外の添加剤の使用例は無い。しかし、酸化防止剤の酸化防止効果には、必然的に油との相互作用が伴い、酸化安定性に対する要求は油自体の要求ともなる。従って、油の種類が一定である限り自ら限度があり、その酸化防止機構から考えて酸化防止剤を単独で使用するにより酸化防止効果を飛躍的に向上させることは期待できない(非特許文献 1)。

基油、増ちょう剤及び酸化防止剤として新規なものは少なく、これ以上の改善は難しいのが現状である。

【0003】

【特許文献 1】特開平 03 - 028299

【特許文献 2】特開平 05 - 098280

【特許文献 3】特開平 06 - 017079

【特許文献 4】特開平 04 - 253796

【非特許文献 1】桜井俊夫、「石油製品添加剤」、幸書房、1973 年 5 月 15 日発行、379 ~ 380 頁)。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、長寿命を有するグリース組成物、特に高温で潤滑される転がり軸受に封入するために適するグリース組成物及びこれを封入した軸受を提供することである。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0005】

上述のように、高温、高速等の厳しい条件における焼付寿命は、耐熱性に優れたジウレア化合物を増ちょう剤とし、合成潤滑油を含む基油を使用し、周知の酸化防止剤等の添加剤を添加して寿命を延長してきた。

本発明者は、ジウレア化合物を増ちょう剤とするグリースに極少量の特定の過塩基性金属スルホネートを添加することにより、長期間の高温、高速等の厳しい条件においても、生成した酸化劣化物を補足し、グリースの硬化を抑え、潤滑部へグリースを流入し続けることができ、グリースの寿命を顕著に延長することが出来ることを見出し本発明を完成するに至った。

10

本発明は下記のグリース組成物を提供するものである。

1. 基油、ウレア系増ちょう剤、及び添加剤を含むグリース組成物において、

該添加剤が、過塩基性金属スルホネートを含有すること、

該過塩基性金属スルホネートの含有量が、グリース組成物の全量に対して、0.05 - 1.00質量%であることを特徴とするグリース組成物。

2. 過塩基性金属スルホネートのTBNが、50 ~ 500 mg KOH / gであることを特徴とする上記1記載のグリース組成物。

3. 上記1又は2記載のグリース組成物を封入した軸受。

【発明の効果】

【0006】

20

本発明は、ジウレア化合物を増ちょう剤とするグリースに極少量の特定の過塩基性金属スルホネートを添加することにより、長期間の高温、高速等の厳しい条件においても、生成した酸化劣化物を補足し、グリースの硬化を抑え、潤滑部へグリースを流入し続けることができ、グリースの寿命を顕著に延長することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明に使用する過塩基性金属スルホネートの金属としては、Ca、Na、Ba、Li、Zn、Pb、Mg等が挙げられ、好ましいものはCa、Na、Mg等である。特に好ましいものは、CaCO₃やCa(OH)₂などの金属炭酸塩や金属水酸化物の微粒子等を基油中に分散させた過塩基性Caスルホネートである。

30

【0008】

本発明で使用する過塩基性金属スルホネートは、エンジン油等の清浄分散剤として一般的に使用されており、グリースにおいては、通常錆止め性、極圧性、耐剥離性向上を目的として使用されている。しかし、本発明のグリース組成物においては、過塩基性金属スルホネートの使用量は従来の上記目的で使用されているもの（例えば、特開2002-53884、特開2003-321694）と比較してはるかに少量である。

過去にCaCO₃やCa(OH)₂などの金属炭酸塩や金属水酸化物のほか金属炭酸塩や金属水酸化物の微粒子等を分散させた過塩基性金属スルホネートを極く少量使用した場合に、グリースの寿命を延長する旨の報告・開示は全く知られていない。

【0009】

40

本発明のグリース組成物中の過塩基性金属スルホネートの含有量は、0.05 ~ 1.00質量%、好ましくは0.08 ~ 0.70質量%、特に好ましくは0.10 ~ 0.40質量%である。

0.05質量%未満では効果が不十分であり、1.00質量%を越えて添加すると基油の酸化劣化が促進され、逆に焼付寿命が低下してしまう。

【0010】

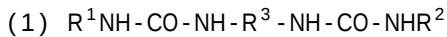
本発明のグリース組成物の基油としては、鉱油を始めとした全ての基油が使用可能である。その他、ジエステル、ポリオールエステルに代表されるエステル系合成油、ポリ α -オレフィン、ポリブテンに代表される合成炭化水素油、アルキルジフェニルエーテル、ポリプロピレングリコールに代表されるエーテル系合成油、シリコン油、フッ素化油など各

50

種合成油が使用可能であり、これらは単独でも2種以上を混合して使用してもよい。

【0011】

本発明に使用するウレア系増ちょう剤としてはジウレアに代表される全てのウレア系増ちょう剤が挙げられる。中でも特に好ましいジウレア系増ちょう剤は次式(1)で表されるものである。



式中、 R^1 及び R^2 は同一もしくは異なる、炭素原子数6～30のアルキル基、炭素原子数6又は7のアリール基もしくはシクロヘキシル基である。 R^3 は、2価の有機基、例えば、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-$ 等を示す。

このようなジウレア系増ちょう剤は、オクチルアミン、ステアシルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン等のアルキルモノアミン、アニリン、p-トルイジン等のアリールモノアミン、シクロヘキシルアミン等のモノアミンとジフェニルメタン-4、4'-ジイソシアネート、2,4-トリレン-ジイソシアネート、2,6-トリレン-ジイソシアネート等のジイソシアネートとの反応によって得られる。特に好ましい増ちょう剤は、 R^1 及び R^2 が同一もしくは異なる、炭素原子数6～30のアルキル基もしくはシクロヘキシル基であり、 R^3 が、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、又は $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-$ である式(1)のジウレア系化合物である。

本発明のグリース組成物中のウレア系増ちょう剤の含有量は、グリース組成物全体に対して好ましくは3～20質量%、さらに好ましくは4～15質量%である。

【0012】

本発明のグリース組成物には必要に応じて汎用の添加剤を添加しても良い。例えば、以下に示す添加剤が挙げられる。

・酸化防止剤

アミン類；フェニル α ナフチルアミン、アルキル化フェニル α ナフチルアミン、アルキル化ジフェニルアミンなど

フェノール類；2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル・テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどのヒンダードフェノール

キノリン系；2,2,4-トリメチル-1,2ジヒドロキノリン重合体など

【0013】

・錆止め剤

カルボン酸およびその誘導体；アルケニルコハク酸無水物、アルケニルコハク酸エステル、アルケニルコハク酸ハーフエステル

カルボン酸塩；脂肪酸、二塩基酸、ナフテン酸、ラノリン脂肪酸、アルケニルコハク酸などの金属(Ca、Ba、Mg、Al、Zn、Naなど)又はアミン塩

スルホン酸塩；スルホン酸のBa塩、Ca塩、Zn塩、Na塩など

不働態化剤；亜硝酸Na、モリブデン酸Naなど

エステル；ソルビタントリオレート、ソルビタンモノオレートなど

金属腐食防止剤；ベンゾトリアゾール又はその誘導体、酸化亜鉛など

【0014】

・極圧剤

リン系化合物；トリクレジルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェートなど

硫黄系化合物；ジベンジルジサルファイド、各種ポリサルファイドなど

硫黄-リン系化合物；トリフェニールホスホロチオネート

有機金属系極圧剤；ジアルキルジチオリン酸のZn、Mo、Sb、Biなどの塩、ジアルキルジチオカルバミン酸のZn、Mo、Sb、Ni、Cu、Biなどの塩など

その他、無灰ジチオカーバメート、無灰ジチオフォスフェートカーバメートなど

・固体潤滑剤；二硫化モリブデン、グラファイト、PTFE、MCAなど。

【0015】

10

20

30

40

50

寿命を延長させる為には、長期間潤滑部へ潤滑剤を流入し続けることが求められる。従来のウレアグリースの場合、長期間の高温、高速等の厳しい条件において基油が酸化劣化し、この酸化劣化物とウレア系増ちょう剤の相互作用でグリースが硬化し、潤滑部への流入性が不足し、焼付きを生じる。

本発明では、過塩基性の金属スルホネートを微量添加しているため、これが、ウレアグリースの酸化劣化物を補足し、グリースの硬化を抑え、潤滑部へグリースを流入し続けることができ、寿命を延長することができる。

【 0 0 1 6 】

実施例及び比較例

実施例、比較例に示すベースグリースに、添加剤を加えよく混ぜ、3本ロールミルで混練した。

・ベースグリース A

増ちょう剤：芳香族ジウレア（トリレンジイソシアネートとパラトルイジンとの反応物）

基油：アルキルジフェニルエーテル油（株式会社松村石油研究所製：モレスコハイループ L B - 1 0 0 ）

混和ちょう度：3 0 0

・ベースグリース B

増ちょう剤：脂肪族ジウレア（ジフェニルメタン - 4、4' - ジイソシアネートとオクチルアミンとの反応物）

基油：アルキルジフェニルエーテル油（株式会社松村石油研究所製：モレスコハイループ L B - 1 0 0 ）

混和ちょう度：3 0 0

・ベースグリース C

増ちょう剤：芳香族ジウレア（トリレンジイソシアネートとパラトルイジンとの反応物）

基油：ポリ α オレフィン油（エクソンモービル化学製：M O B I L S H F - 1 0 1 ）

混和ちょう度：3 0 0

・ベースグリース D

増ちょう剤：ステアリン酸リチウム

基油：ポリ α オレフィン油（エクソンモービル化学製：M O B I L S H F - 1 0 1 ）

混和ちょう度：3 0 0

【 0 0 1 7 】

上記ベースグリースに、酸化防止剤としてジアルキルジフェニルアミン(Ciba Specialty Chemicals製:Irganox L57)をグリース組成物全体に対して各3質量%添加し、添加剤として下記の化合物を添加した。

過塩基性 C a スルホネート (Crompton製:BRYTON C-400C(TBN405))

過塩基性 M g スルホネート (Crompton製:BRYTON M-400TG(TBN395))

過塩基性 N a スルホネート (Lubrizol製:Lubrizol5318(TBN448))

【 0 0 1 8 】

焼付寿命試験方法 (A S T M D 3 3 3 6 m o d .)

軸受 6 2 0 4 に試験グリースを 1 . 8 g 充填して、両側に鋼板のシールド板を加締め、その軸受の外輪温度を 1 8 0 に保ち、荷重 $F_a = F_r = 67\text{ N}$ の条件下、1 0 0 0 0 r p m で内輪を連続運転させる。軸受の回転トルクが過大になり、過電流 (4 アンペア) を生じるまで、または軸受温度が 1 5 以上上昇するまでの時間を焼付寿命とした。

【 0 0 1 9 】

試験結果

結果をその組成とともに表 1 及び表 2 に示す。

【 0 0 2 0 】

10

20

30

40

【表 1】

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
ベースグリース	A	A	A	A	B	C
過塩基性 C a スルホネート	0.10	0.20			0.20	0.20
過塩基性 M g スルホネート			0.40			
過塩基性 N a スルホネート				0.15		
焼付寿命試験結果 (h)	598	744	623	733	623	594

【0021】

10

【表 2】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
ベースグリース	A	A	A	B	C	D
過塩基性 C a スルホネート		0.02	5.00			0.20
焼付寿命試験結果 (h)	298	210	200	180	230	20

【0022】

20

本発明の実施例 1～6 のグリースは、増ちょう剤としてウレア系化合物を使用し、微量の過塩基性金属スルホネートを含有しているため、未添加グリース（比較例 1、4、5）と比較して著しく焼付寿命が長い。

過塩基性金属スルホネートの添加効果はウレア系グリースにおいて顕著である。すなわち、実施例 2 において増ちょう剤を L i 石けんに代えた比較例 6 では添加剤の添加効果が全く無い。

また、過塩基性金属スルホネートの添加量が 0.02 質量%の比較例 2、5.00 質量%の比較例 3 でも本発明の焼付寿命延長効果は奏されないことがわかる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
F 1 6 C 33/66 (2006.01)		F 1 6 C 33/66	Z	
C 1 0 N 20/00 (2006.01)		C 1 0 N 20:00	Z	
C 1 0 N 30/08 (2006.01)		C 1 0 N 30:08		
C 1 0 N 40/00 (2006.01)		C 1 0 N 40:00	Z	
C 1 0 N 40/02 (2006.01)		C 1 0 N 40:02		
C 1 0 N 40/04 (2006.01)		C 1 0 N 40:04		
C 1 0 N 50/10 (2006.01)		C 1 0 N 50:10		

(72)発明者 今井 裕
神奈川県藤沢市辻堂神台二丁目2番30号 協同油脂株式会社内

(72)発明者 大貫 裕次
神奈川県藤沢市辻堂神台二丁目2番30号 協同油脂株式会社内

Fターム(参考) 3J701 BA79 CA11 CA32 EA63 EA70 FA32 FA33 XB01 XB42 XE01
XE50
4H104 BA07A BB08A BB33A BB34A BE13B CD04A CJ02A DA02A DB07C EA22C
LA04 PA01 PA02 PA50 QA18