

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年10月19日 (19.10.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/109541 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 171/00 (2006.01) C10N 30/00 (2006.01)
C10M 105/18 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C10M 105/32 (2006.01) C10N 30/08 (2006.01)
C10M 107/34 (2006.01) C10N 40/04 (2006.01)
F16D 41/06 (2006.01) C10N 50/10 (2006.01)
C10N 20/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/306046
- (22) 国際出願日: 2006年3月20日 (20.03.2006)
- (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2005-100940 2005年3月31日 (31.03.2005) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目3番12号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 坂本 清美 (SAKAMOTO, Kiyomi) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 荒井 孝 (ARAI, Takashi) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 木下 広嗣 (KINOSHITA, Hirotsugu) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目3番12号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 森田 順之 (MORITA, Nobuyuki); 〒1050003 東京都港区西新橋三丁目5番8号 渡瀬ビル 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GREASE COMPOSITION FOR ONE-WAY CLUTCH

(54) 発明の名称: 一方向クラッチ用グリース組成物

(57) Abstract: A grease composition for one-way clutch that realizes at high level an appropriate balance of low-temperature meshing, abrasion resistance and high-temperature prolonged operating life. There is provided a grease composition for one-way clutch, characterized by containing a synthetic oil of ≤ 314 N maximum non-seizing load in high-velocity four-ball test according to ASTM D2596 and $\leq -35^\circ\text{C}$ fluid point and a thickener.

(57) 要約: 低温噛み合い性、耐摩耗性、高温長寿命を高水準でバランスよく達成することが可能な一方向クラッチ用グリース組成物として、ASTM D2596の高速四球試験の最大非焼付き荷重が314N以下で、かつ流動点が -35°C 以下である合成油と増ちょう剤を含有することを特徴とする一方向クラッチ用グリース組成物が提供される。

WO 2006/109541 A1

明 細 書

一方向クラッチ用グリース組成物

[技術分野]

本発明は一方向クラッチ用グリース組成物に関する。

[背景技術]

一方向クラッチは、駆動軸側構成部品、被駆動軸構成部品及びころや玉等の転動体から構成され、転動体は駆動軸側構成部品と被駆動軸構成部品に挟まれている。駆動軸側構成部品が一方向に回転した場合、転動体は駆動軸側構成部品及び被駆動軸側構成部品と噛み合うため、回転力は転動体を介して被駆動軸構成部品に伝わり被駆動軸構成部品を同じ方向に回転させる。しかし、駆動軸側構成部品の回転方向が反転、又は被駆動軸構成部品が駆動軸側構成部品より早く回転した場合、自動的に噛み合いがはずれるため回転力は被駆動軸構成部品に伝わらなくなる。

なお、転動体が駆動軸側構成部品及び被駆動軸側構成部品と噛み合うことを噛み合い性と呼ぶ。

一方向クラッチは、例えば、自動車のオルタネータ、スタータモータ、エアコンディショナ用コンプレッサ、ウォーターポンプ等のプーリ、エンジン用スタータ等に使用されている。これらの用途に使用される一方向クラッチには噛み合い性、耐摩耗性、高温長寿命等の性能が求められる。そこで、これらの性能を確保すべく、一方向クラッチ用グリースとしては、合成炭化水素油を基油としたグリースが主に使用されている。

近年、 -30°C 以下の低温での噛み合い性の向上が強く求められる傾向にある。しかし、上記合成炭化水素油を基油としたグリースの場合、低温噛み合い性の点で必ずしも十分とはいえず、低温で使用される自動車において十分な噛み合い性を得るためには改善の余地がある。

また、噛み合うためには転動体が駆動軸側構成部品及び被駆動軸側構成部品と金属接触を起こすため、一方向クラッチの寿命を向上させるため耐摩耗性の向上

が強く求められている。さらに、オルタネータやエンジン用スタータ等は、電気接点部を有しており、この用途に用いられるグリースには電気接点部に悪影響を及ぼさないものが求められている。

[発明の開示]

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、低温噛み合い性、耐摩耗性、高温長寿命を高水準でバランスよく達成することが可能な一方向クラッチ用グリース組成物を提供することを目的とする。

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の一方向クラッチ用グリース組成物は、ASTM D 2596の高速四球試験の最大非焼付き荷重が314N以下で、かつ流動点が-35℃以下である合成油と増ちょう剤を含有することを特徴とする。

このように、特定の合成油に増ちょう剤を含有せしめることで、低温噛み合い性、耐摩耗性、高温長寿命の全てを高水準でバランスよく達成することができるようになる。従って、本発明の一方向クラッチ用グリース組成物によれば、一方向クラッチの高性能化を有効に実現することが可能となる。

本発明の一方向クラッチ用グリース組成物は、硫黄系極圧剤、リン系極圧剤、有機亜鉛化合物、有機モリブデン化合物、金属清浄剤から選ばれる少なくとも1種を更に含有することが好ましい。これにより、耐摩耗性を更に向上させることができるようになる。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の一方向クラッチ用グリース組成物の潤滑油基油は、ASTM D 2596の高速四球試験の最大非焼付き荷重が314N以下で、かつ流動点が-35℃以下の合成油である。

このような合成油としては、具体的には、ポリブテン、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリ α -オレフィン又はこれらの水素化物；アルキルナフタレン、アルキルベンゼン等の炭化水素系油；エステル、ポリオキシアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、ケトン、ポリフェニルエーテル、シリコーン、ポリシロキサン、パーフルオロエーテル等の含酸素合成油、などが挙

げられる。

これら合成油の中でも、珪素を含有する合成油、例えばシリコーン油等は、電気接点部に悪影響を及ぼすことから、珪素を含有しない合成油であることが好ましく、また高温下における蒸発損失量が少なく長寿命化できることからエステルおよびポリオキシアルキレングリコールがより好ましく、ポリオキシアルキレングリコールが特に好ましい。

エステルとしては、例えば、芳香族エステル、二塩基酸エステル、ポリオールエステル、コンプレックスエステル、炭酸エステル及びこれらの混合物等が使用可能である。

かかる芳香族エステルとしては、1～6価、好ましくは1～4価、より好ましくは1～3価の芳香族カルボン酸と、炭素数1～18、好ましくは1～12の脂肪族アルコールとのエステル等が挙げられる。1～6価の芳香族カルボン酸としては、具体的には、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの混合物等が挙げられる。また、炭素数1～18の脂肪族アルコールとしては、直鎖状のものでも分枝状のものであってもよく、具体的には、メタノール、エタノール、直鎖状又は分枝状のプロパノール、直鎖状又は分枝状のブタノール、直鎖状又は分枝状のペンタノール、直鎖状又は分枝状のヘキサノール、直鎖状又は分枝状のヘプタノール、直鎖状又は分枝状のオクタノール、直鎖状又は分枝状のノナノール、直鎖状又は分枝状のデカノール、直鎖状又は分枝状のウンデカノール、直鎖状又は分枝状のドデカノール、直鎖状又は分枝状のトリデカノール、直鎖状又は分枝状のテトラデカノール、直鎖状又は分枝状のペンタデカノール、直鎖状又は分枝状のヘキサデカノール、直鎖状又は分枝状のヘプタデカノール、直鎖状又は分枝状のオクタデカノール及びこれらの混合物等が挙げられる。

上記の芳香族カルボン酸と脂肪族アルコールとを用いて得られる芳香族エステルとしては、具体的には、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジノニル、フタル酸ジデシル、フタル酸ジドデシル、フタル酸ジトリデシル、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリ(2-エチルヘキシル)、トリメリット酸トリノニル、トリメリット酸トリデシル、トリメリット酸トリド

デシル、トリメリット酸トリトリデシル等が挙げられる。なお、当然のことながら、2価以上の芳香族カルボン酸を用いた場合、1種の脂肪族アルコールからなる単純エステルであってもよいし、2種以上の脂肪族アルコールからなる複合エステルであってもよい。

二塩基酸エステルとしては、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸等の炭素数5~10の鎖状若しくは環状の脂肪族二塩基酸と、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペントノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール等の直鎖又は分枝の炭素数1~15の一価アルコールとのエステル及びこれらの混合物が好ましく用いられ、より具体的には、ジトリデシルグルタレート、ジ2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ2-エチルヘキシルセバケート、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸と炭素数4~9の一価アルコールとのジエステル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸と炭素数4~9の一価アルコールとのジエステル及びこれらの混合物等が挙げられる。

また、ポリオールエステルとしては、ジオールあるいは水酸基を3~20個有するポリオールと、脂肪酸とのエステルが好ましく用いられる。ここで、ジオールとしては、具体的には、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール等が挙げられる。ポリオールとしては、具体的には、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ- (トリメチロールプロパン)、トリ- (トリメチロールプロパン)、ペンタエリスリトール、ジ- (ペンタエリスリトール)、トリ- (ペ

ンタエリスリトール)、グリセリン、ポリグリセリン(グリセリンの2~20量体)、1, 3, 5-ペンタントリオール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の多価アルコール、キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレジトース等の糖類及びこれらの部分エーテル化物、並びにメチルグルコシド(配糖体)並びにが挙げられる。これらの中でもポリオールとしては、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ- (トリメチロールプロパン)、トリ- (トリメチロールプロパン)、ペンタエリスリトール、ジ- (ペンタエリスリトール)、トリ- (ペンタエリスリトール) 等のヒンダードアルコールが好ましい。なおポリオールは一種でも二種以上の混合でもよい。

ポリオールエステルに用いられる脂肪酸において、その炭素数は特に制限されないが、通常、炭素数1~24のものが用いられる。炭素数1~24の脂肪酸の中でも、潤滑性の点から炭素数3以上のものが好ましく、炭素数4以上のものがより好ましく、炭素数5以上のものがさらに好ましい。また、炭素数18以下のものが好ましく、炭素数12以下のものがより好ましく、炭素数9以下のものがさらに好ましい。

また、ポリオールエステルは、ポリオールと一種の脂肪酸とのエステルであっても、ポリオールと2種以上の混合脂肪酸とのエステルであってもよいが、潤滑性ならびに加水分解安定性および低温特性の両方を重視するのであれば、ポリオールと二種以上の混合脂肪酸とのエステルであることが好ましい。なおポリオールと二種以上の脂肪酸とからなるポリオールエステルの場合、ポリオールと脂肪酸混合物を反応させて得られるいわゆる化学的混合物であっても、ポリオールと個々の脂肪酸を反応させた後に、得られたエステルを混合したいわゆる物理的混合物のいずれであってもよい。

また、かかる脂肪酸は直鎖状脂肪酸、分枝状脂肪酸のいずれであってもよいが、潤滑性の点からは直鎖状脂肪酸が好ましく、加水分解安定性および低温特性の点からは分枝状脂肪酸が好ましい。加水分解安定性および低温特性を重視すれば一

種の分枝状脂肪酸または二種以上の分枝状脂肪酸混合物100%が好ましく、潤滑性ならびに加水分解安定性および低温特性の両方を重視するのであれば、一種または二種以上の直鎖状脂肪酸と、一種または二種以上の分枝状脂肪酸の混合物を用いることが好ましく、炭素数5～9の直鎖脂肪酸と炭素数5～9の分枝状脂肪酸の混合物を用いることが特に好ましい。直鎖状脂肪酸と分枝状脂肪酸の比率は、好ましくは20：80～80：20、より好ましくは30：70～70：30、更に好ましくは40：60～60：40の範囲である。

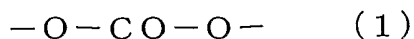
さらに、かかる脂肪酸は飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸のいずれであってもよい。

脂肪酸としては、具体的には、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、イコサン酸、オレイン酸等が挙げられ、これらの脂肪酸は直鎖状脂肪酸、分枝状脂肪酸のいずれであってもよく、さらには α 炭素原子が4級炭素原子である脂肪酸（ネオ酸）であってもよい。これらの中でも、吉草酸（*n*-ペンタン酸）、カプロン酸（*n*-ヘキサン酸）、エナント酸（*n*-ヘプタン酸）、カプリル酸（*n*-オクタン酸）、ペラルゴン酸（*n*-ノナン酸）、カプリン酸（*n*-デカン酸）、オレイン酸（*cis*-9-オクタデセン酸）、イソペンタン酸（3-メチルブタン酸）、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸が好ましく用いられる。

なお、本発明に係るポリオールエステルは、2個以上のエステル基を有する限りにおいて、ポリオールが有する水酸基のうちの一部がエステル化されずに残っている部分エステルであってもよく、全ての水酸基がエステル化された完全エステルであってもよく、さらには部分エステルと完全エステルの混合物であってもよいが、完全エステルであることが好ましい。

コンプレックスエステルとは、脂肪酸及び二塩基酸と、一価アルコール及びポリオールとのエステルのことであり、脂肪酸、二塩基酸、一価アルコール、ポリオールとしては、上記二塩基酸エステル及びポリオールエステルの説明において例示された脂肪酸、二塩基酸、一価アルコール及びポリオールが使用できる。

また、炭酸エステルとは、分子内に下記式（1）で表される炭酸エステル結合を有する化合物である。



なお、上記式(1)で表される炭酸エステル結合の個数は一分子当たり1個でもよく2個以上でもよい。

炭酸エステルを構成するアルコールとしては、上記二塩基酸エステル及びポリオールエステルの説明において例示された一価アルコール、ポリオール等、並びにポリグリコールやポリオールにポリグリコールを付加させたものを使用することができる。また、炭酸と脂肪酸及び/又は二塩基酸とから得られる化合物を使用してもよい。

また、当然のことながら、エステルを用いる場合は、単一の構造の化合物を単独で用いてもよく、構造の異なる化合物の2種以上を組み合わせて用いてもよい。

上記のエステルの中でも、二塩基酸エステル、ポリオールエステル及び炭酸エステルが好ましい。

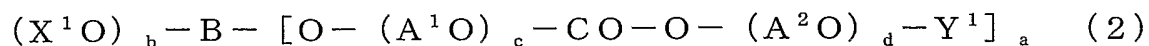
本発明において好ましく用いられる二塩基酸エステルの具体例としては、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール及びノナノールからなる群より選ばれる少なくとも1種の一価アルコールと、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の二塩基酸とから得られる二塩基酸エステル、並びにこれらの混合物が挙げられる。

また、ポリオールエステルの中でも、より加水分解安定性に優れることから、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ- (トリメチロールプロパン)、トリ- (トリメチロールプロパン)、ペンタエリスリトール、ジ- (ペンタエリスリトール)、トリ- (ペンタエリスリトール) 等のヒンダードアルコールのエステルがより好ましく、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン及びペンタエリスリトールのエステルがさらに好ましく、加水分解安定性に特に優れることからペンタエリスリトールのエステルが最も好ましい。

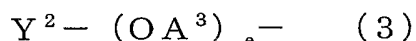
本発明において好ましく用いられるポリオールエステルの具体例としては、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2-メチルヘキサ酸、2-エチルペンタン酸、2-

エチルヘキサン酸及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の脂肪酸と、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン及びペンタエリスリトールからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコールとから得られるジエステル、トリエステル、テトラエステル及びこれらの混合物が挙げられる。

また、炭酸エステルの中でも、下記一般式(2)で表される構造を有するものが好ましい。



[式(2)中、 X^1 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又は下記一般式(3)で表される基を表し、 A^1 及び A^2 は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数2~4のアルキレン基を表し、 Y^1 は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、 B は水酸基3~20個を有する化合物の残基を表し、 a は1~20、 b は0~19で且つ $a+b$ が3~20となる整数を表し、 c は0~50の整数を表し、 d は1~50の整数を表す。



(式(3)中、 Y^2 は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、 A^3 は炭素数2~4のアルキレン基を示し、 e は1~50の整数を示す。)]

上記式(2)において、 X^1 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又は上記式(3)で表される基を表す。ここでいうアルキル基の炭素数は特に制限されないが、通常1~24、好ましくは1~18、より好ましくは1~12である。また、当該アルキル基は直鎖状、分枝状のいずれであってもよい。

炭素数1~24のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、直鎖又は分枝ペンチル基、直鎖又は分枝ヘキシル基、直鎖又は分枝ヘプチル基、直鎖又は分枝オクチル基、直鎖又は分枝ノニル基、直鎖又は分枝デシル基、直鎖又は分枝ウンデシル基、直鎖又は分枝ドデシル基、直鎖又は分枝トリデシル基、直鎖又は分枝テトラデシル基、直鎖又は分枝ペンタデシル基、直鎖又は分枝ヘキサデシル基、直鎖又は分枝ヘプタデシル基、直鎖又は分枝オクタデシル基、直鎖又は分枝ノナデシル基、直鎖又は分枝イコシル基、直鎖又は分枝ヘンイコシル基、直鎖又は分枝ドコシル基、直鎖又は分枝トリコシル

基、直鎖又は分枝テトラコシル基等が挙げられる。

また、シクロアルキル基としては、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などが挙げられる。

上記式(3)において、 A^3 で表される炭素数2~4のアルキレン基としては、具体的には、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、テトラメチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1,1-ジメチルエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基等が挙げられる。

上記式(3)における Y^2 は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。ここでいうアルキル基の炭素数は特に制限されないが、通常1~24、好ましくは1~18、より好ましくは1~12である。また、当該アルキル基は直鎖状、分枝状のいずれであってもよい。炭素数1~24のアルキル基としては、上記 X^1 の説明において例示されたアルキル基が挙げられる。

また、シクロアルキル基としては、具体的には例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などが挙げられる。

上記 Y^2 で表される基の中でも、水素原子又は炭素数1~12のアルキル基が好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、*neo*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*iso*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*iso*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*iso*-オクチル基、*n*-ノニル基、*iso*-ノニル基、*n*-デシル基、*iso*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*iso*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基又は*iso*-ドデシル基のうちのいずれかであることがより好ましい。また、*e*は1~50の整数を表す。

また、 X^1 で表される基としては、水素原子、炭素数1~12のアルキル基又は上記一般式(3)で表される基であることが好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、*neo*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*iso*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*iso*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*iso*-オクチル基、*n*-ノニル基、*iso*-ノニル基、*n*-デシル基、*iso*-デシル基、*n*-ウンデシル基、

i s o-ウンデシル基、n-ドデシル基、i s o-ドデシル基又は一般式 (3) で表される基のうちのいずれかであることがより好ましい。

Bを残基とし3~20個の水酸基を有する化合物としては、具体的には、前述のポリオールが挙げられる。

また、上記式 (2) において、A¹及びA²は同一でも異なっても良く、それぞれ炭素数2~4のアルキレン基を表す。当該アルキレン基としては、具体的には、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、テトラメチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、1, 2-ジメチルエチレン基等が挙げられる。

また、上記式 (2) におけるY¹は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。ここでいうアルキル基の炭素数は特に制限されないが、通常1~24、好ましくは1~18、より好ましくは1~12である。また、当該アルキル基は直鎖状、分枝状のいずれであってもよい。炭素数1~24のアルキル基としては、具体的には、X¹の説明において例示されたアルキル基が挙げられる。

また、シクロアルキル基としては、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。

これらの中でもY¹で表される基としては、水素原子又は炭素数1~12のアルキル基であることが好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、s e c-ブチル基、t e r t-ブチル基、n-ペンチル基、i s o-ペンチル基、n e o-ペンチル基、n-ヘキシル基、i s o-ヘキシル基、n-ヘプチル基、i s o-ヘプチル基、n-オクチル基、i s o-オクチル基、n-ノニル基、i s o-ノニル基、n-デシル基、i s o-デシル基、n-ウンデシル基、i s o-ウンデシル基、n-ドデシル基又はi s o-ドデシル基のうちのいずれかであることがより好ましい。

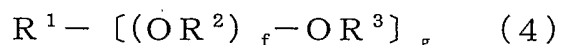
上記式 (2) 及び (3) において、c、d及びeはポリオキシアルキレン鎖の重合度を表すが、分子中のポリオキシアルキレン鎖は同一でも異なってもよい。また、上記式 (2) で表される炭酸エステルが複数の異なるポリオキシアルキレン鎖を有する場合、オキシアルキレン基の重合形式に特に制限はなく、ランダム共重合していてもブロック共重合していてもよい。

本発明に用いられる炭酸エステルの製造法は任意であるが、例えば、ポリオール化合物にアルキレンオキサイドを付加せしめてポリアルキレングリコールポリオールエーテルを製造し、これとクロロフォーマートとを、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、あるいは金属ナトリウム等のアルカリの存在下、0～30℃で反応せしめることにより得られる。あるいはポリアルキレングリコールポリオールエーテルに、炭酸ジエステル、ホスゲン等の炭酸の供給源を、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等のアルカリ金属アルコキシド又は金属ナトリウム等のアルカリの存在下、80～150℃で反応せしめることにより得られる。この後、必要に応じて遊離の水酸基をエーテル化せしめる。

上記の原料より得られた生成物を精製して副生成物や未反応物を除去してもよいが、少量の副生成物や未反応物は、本発明のグリース組成物の優れた性能を損なわない限り、存在していても支障はない。

本発明において炭酸エステルを用いる場合は、単一の構造の化合物を単独で用いてもよく、構造の異なる化合物の2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明に係る炭酸エステルの分子量は特に限定されるものではないが、圧縮機の密閉性をより向上させる点から、数平均分子量が200～4000であることが好ましく、300～3000であることがより好ましい。さらに、本発明に係る炭酸エステルの動粘度は、100℃において好ましくは2～150 mm²/s、より好ましくは4～100 mm²/sである。

本発明において使用されるポリオキシアルキレングリコールとしては、例えば下記一般式(4)で表される化合物が挙げられる。



[式(4)中、R¹は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアシル基又は水酸基を2～8個有する化合物の残基を表し、R²は炭素数2～4のアルキレン基を表し、R³は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～10のアシル基を表し、fは1～80の整数を表し、gは1～8の整数を表す。]

上記一般式(4)において、 R^1 、 R^3 で表されるアルキル基は直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、直鎖状又は分枝状のブチル基、直鎖状又は分枝状のペンチル基、直鎖状又は分枝状のヘキシル基、直鎖状又は分枝状のヘプチル基、直鎖状又は分枝状のオクチル基、直鎖状又は分枝状のノニル基、直鎖状又は分枝状のデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。好ましいアルキル基の炭素数は1~6である。

また、 R^1 、 R^3 で表されるアシル基のアルキル基部分は直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。アシル基のアルキル基部分の具体例としては、上記アルキル基の具体例として例示されたアルキル基のうち炭素数1~9のものが挙げられる。好ましいアシル基の炭素数は2~6である。

R^1 、 R^3 で表される基が、ともにアルキル基である場合、あるいはともにアシル基である場合、 R^1 、 R^3 で表される基は同一でも異なってもよい。さらに g が2以上の場合は、同一分子中の複数の R^1 、 R^3 で表される基は同一でも異なってもよい。

R^1 で表される基が水酸基を2~8個有する化合物の残基である場合、この化合物は鎖状のものであってもよいし、環状のものであってもよい。水酸基を2個有する化合物としては、具体的には、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール等が挙げられる。

また、水酸基を3~8個有する化合物としては、具体的には、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ- (トリメチロールプロパン)、トリ- (トリメチロールプロパン)、ペンタエリスリトール、ジ- (ペンタエリスリトール)、トリ- (ペンタエリスリトール)、グリセリン、ポリ

グリセリン (グリセリンの2~6量体)、1, 3, 5-ペンタントリオール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の多価アルコール、キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレジトース等の糖類、並びにこれらの部分エーテル化物、及びメチルグルコシド (配糖体) 等が挙げられる。

上記一般式 (4) で表されるポリオキシアルキレングリコールの中でも、 R^1 、 R^3 のうちの少なくとも1つがアルキル基 (より好ましくは炭素数1~4のアルキル基) であることが好ましく、特にメチル基であることが好ましい。さらには、熱・化学安定性の点から、 R^1 と R^3 との双方がアルキル基 (より好ましくは炭素数1~4のアルキル基) であることが好ましく、とりわけ双方がメチル基であることが好ましい。また、製造容易性及びコストの点から、 R^1 又は R^3 のいずれか一方がアルキル基 (より好ましくは炭素数1~4のアルキル基) であり、他方が水素原子であることが好ましく、とりわけ一方がメチル基であり、他方が水素原子であることが好ましい。

上記一般式 (4) 中の R^2 は炭素数2~4のアルキレン基を表し、このようなアルキレン基としては、具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。また、 OR^2 で表される繰り返し単位のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が挙げられる。同一分子中のオキシアルキレン基は同一であってもよく、また、2種以上のオキシアルキレン基が含まれていてもよい。

上記一般式 (4) で表されるポリオキシアルキレングリコールの中でも、粘度-温度特性の観点からは、オキシエチレン基 (EO) とオキシプロピレン基 (PO) とを含む共重合体が好ましく、このような場合、焼付荷重、粘度-温度特性の点から、オキシエチレン基とオキシプロピレン基との総和に占めるオキシエチレン基の割合 ($EO / (PO + EO)$) が0.1~0.8の範囲にあることが好ましく、0.3~0.6の範囲にあることがより好ましい。

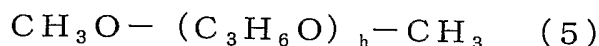
また、吸湿性や熱酸化安定性の点では $EO / (PO + EO)$ の値が0~0.5

の範囲にあることが好ましく、0～0.2の範囲にあることがより好ましく、0（すなわちプロピレンオキサイド単独重合体）であることが最も好ましい。

上記一般式（4）中の f は1～80の整数、 g は1～8の整数である。例えば R^3 がアルキル基又はアシル基である場合、 g は1である。また、 R^3 が水酸基を2～8個有する化合物の残基である場合、 g は当該化合物が有する水酸基の数となる。

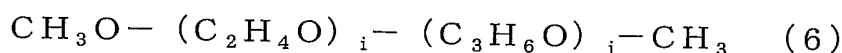
また、 f と g との積（ $f \times g$ ）については特に制限されないが、基油としての要求性能をバランスよく満たすためには、 $f \times g$ の平均値が6～80となるようにすることが好ましい。

上記の構成を有するポリオキシアルキレングリコールの中でも、下記一般式（5）：



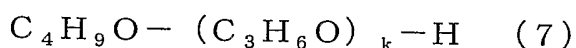
（式中、 h は6～80の数を表す。）

で表されるポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、並びに下記一般式（6）：



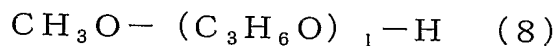
（式中、 i 及び j はそれぞれ1以上であり、且つ i と j との合計が6～80となる数を表す。）

で表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテルが経済性及び前述の効果の点で好適であり、また、下記一般式（7）：



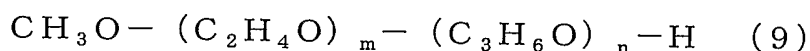
（式中、 k は6～80の数を示す。）

で表されるポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル、さらには下記一般式（8）：



（式中、 l は6～80の数を表す。）

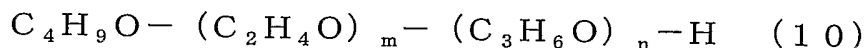
で表されるポリオキシプロピレングリコールモノメチルエーテル、下記一般式（9）：



（式中、 m 及び n はそれぞれ1以上であり、且つ m と n との合計が6～80とな

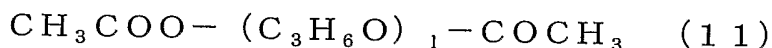
る数を表す。)

で表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールモノメチルエーテル、下記一般式 (10) :



(式中、m及びnはそれぞれ1以上であり、且つmとnとの合計が6~80となる数を表す。)

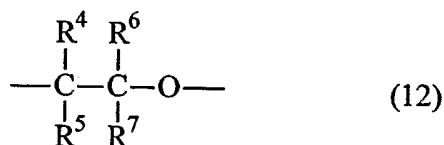
で表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル、下記一般式 (11) :



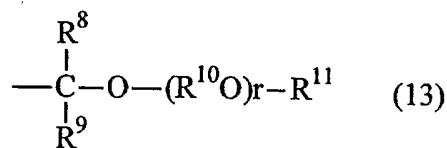
(式中、1は6~80の数を表す。)

で表されるポリオキシプロピレングリコールジアセテートなどが、経済性等の点で好適である。

また、本発明においては、上記ポリオキシアルキレングリコールとして、下記一般式 (12) :



[式 (12) 中、 $R^4 \sim R^7$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1~10の一価の炭化水素基又は下記一般式 (13) :



(式 (13) 中、 R^8 及び R^9 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1~10の一価の炭化水素基又は炭素数2~20のアルコキシアルキル基を表し、 R^{10} は炭素数2~5のアルキレン基、アルキル基を置換基として有する総炭素数2~5の置換アルキレン基又はアルコキシアルキル基を置換基として有する総炭素数4~10の置換アルキレン基を表し、rは0~20の整数を表し、 R^{11} は炭素数1~10の一価の炭化水素基を表す。)

で表される基を表し、 $R^4 \sim R^7$ の少なくとも1つが一般式 (13) で表される基

である。]

で表される構成単位を少なくとも1個有するポリオキシアルキレングリコール誘導体を使用することができる。

上記式(12)中、 $R^4 \sim R^7$ はそれぞれ水素原子、炭素数1~10の一価の炭化水素基又は上記一般式(13)で表される基を表すが、炭素数1~10の一価の炭化水素基としては、具体的には、炭素数1~10の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数2~10の直鎖状又は分枝状のアルケニル基、炭素数5~10のシクロアルキル基又はアルキルシクロアルキル基、炭素数6~10のアリール基又はアルキルアリール基、炭素数7~10のアリールアルキル基等が挙げられる。これらの一価の炭化水素基の中でも、炭素数6以下の一価の炭化水素基、特に炭素数3以下のアルキル基、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が好ましい。

また、上記一般式(13)において、 R^8 及び R^9 はそれぞれ水素原子、炭素数1~10の一価の炭化水素基又は炭素数2~20のアルコキシアルキル基を表すが、これらの中でも炭素数3以下のアルキル基又は炭素数6以下のアルコキシアルキル基が好ましい。炭素数3以下のアルキル基としては、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。また、炭素数2~6のアルコキシアルキル基としては、具体的には、メトキシメチル基、エトキシメチル基、*n*-プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、*n*-ブトキシメチル基、イソブトキシメチル基、*sec*-ブトキシメチル基、*tert*-ブトキシメチル基、ペントキシメチル基(すべての異性体を含む)、メトキシエチル基(すべての異性体を含む)、エトキシエチル基(すべての異性体を含む)、プロポキシエチル基(すべての異性体を含む)、ブトキシエチル基(すべての異性体を含む)、メトキシプロピル基(すべての異性体を含む)、エトキシプロピル基(すべての異性体を含む)、プロポキシプロピル基(すべての異性体を含む)、メトキシブチル基(すべての異性体を含む)、エトキシブチル基(すべての異性体を含む)、メトキシペンチル基(すべての異性体を含む)等が挙げられる。

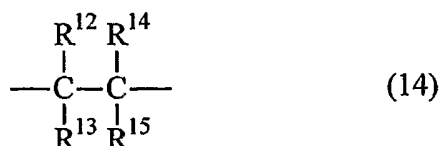
上記一般式(13)中、 R^{10} は炭素数2~5のアルキレン基、アルキル基を置換基として有する総炭素数2~5の置換アルキレン基又はアルコキシアルキル基を置換基として有する総炭素数4~10の置換アルキレン基、好ましくは炭素数

2～4のアルキレン基及び総炭素数6以下の置換エチレン基を表す。炭素数2～4のアルキレン基としては、具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。また、総炭素数6以下の置換エチレン基としては、具体的には1-(メトキシメチル)エチレン基、2-(メトキシメチル)エチレン基、1-(メトキシエチル)エチレン基、2-(メトキシエチル)エチレン基、1-(エトキシメチル)エチレン基、2-(エトキシメチル)エチレン基、1-メトキシメチル-2-メチルエチレン基、1,1-ビス(メトキシメチル)エチレン基、2,2-ビス(メトキシメチル)エチレン基、1,2-ビス(メトキシメチル)エチレン基、1-メチル-2-メトキシメチルエチレン基、1-メトキシメチル-2-メチルエチレン基、1-エチル-2-メトキシメチルエチレン基、1-メトキシメチル-2-エチルエチレン基、1-メチル-2-エトキシメチルエチレン基、1-エトキシメチル-2-メチルエチレン基、1-メチル-2-メトキシエチルエチレン基、1-メトキシエチル-2-メチルエチレン基等が挙げられる。

上記一般式(13)中、 R^{11} は炭素数1～10の一価の炭化水素基を表すが、当該炭化水素基としては、具体的には、炭素数1～10の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状又は分枝状のアルケニル基、炭素数5～10のシクロアルキル基又はアルキルシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基又はアルキルアリール基、炭素数7～10のアリールアルキル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数6以下の一価の炭化水素基が好ましく、特に炭素数3以下のアルキル基、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が好ましい。

上記一般式(12)中、 $R^4 \sim R^7$ のうち少なくとも1つは上記一般式(13)で表される基である。特に、 R^4 又は R^6 はのいずれか一つが上記一般式(13)で表される基であり、且つ R^4 又は R^6 の残りの一つ及び R^5 並びに R^7 がそれぞれ水素原子又は炭素数1～10の一価の炭化水素基であることが好ましい。

本発明において好ましく用いられる、上記一般式(12)で表される構成単位を有するポリオキシアルキレングリコールは、一般式(12)で表される構成単位のみからなる単独重合体；一般式(12)で表され且つ構造の異なる2種以上の構成単位からなる共重合体、並びに一般式(12)で表される構成単位と他の構成単位、例えば下記一般式(14)：



[式(14)中、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{15}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す。]

で表される構成単位からなる共重合体の三種類に大別することができる。

上記単独重合体の好適例は、一般式(12)で表される構成単位Aを1～200個有するとともに、末端基がそれぞれ水酸基、炭素数1～10のアシルオキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基あるいはアリーロキシ基からなるものを挙げることができる。一方、共重合体の好適例は、一般式(12)で表される二種類の構成単位A、Bをそれぞれ1～200個有するか、あるいは一般式(12)で表される構成単位Aを1～200個と一般式(12)で表される構成単位Cを1～200個有するとともに、末端基がそれぞれ水酸基、炭素数1～10のアシルオキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基あるいはアリーロキシ基からなるものを挙げることができる。これらの共重合体は、構成単位Aと構成単位B(あるいは構成単位C)との交互共重合、ランダム共重合、ブロック共重合体あるいは構成単位Aの主鎖に構成単位Bがグラフト結合したグラフト共重合体のいずれの重合形式であってもよい。

本発明において用いる合成油のASTM D2596の高速四球試験の最大非焼付き荷重は314N(32kgf)以下、好ましくは235N(24kgf)以下である。最大非焼付き荷重が314Nを越える場合は、十分な噛み合い性を得ることができない。

また、合成油の流動点は -35°C 以下、好ましくは -40°C 以下である。流動点が -35°C より高い場合は、低温下(-30°C 以下など)において動粘度が高くなりすぎ十分な噛み合い性を得ることができない。

合成油の 40°C の動粘度は特に限定されないが、 $1 \sim 2000 \text{ mm}^2/\text{s}$ であることが好ましく、 $2 \sim 500 \text{ mm}^2/\text{s}$ がより好ましく、 $3 \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$ が特に好ましい。

本発明において用いる増ちょう剤としては、金属石けん、複合金属石けん等の石けん系増ちょう剤、ベントン、シリカゲル、ウレア系増ちょう剤（ウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ウレタン化合物等）の非石けん系増ちょう剤などのあらゆる増ちょう剤が使用可能である。これらのうち耐熱性の点から、ウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ウレタン化合物又はこれらの混合物が好ましい。

石けん系増ちょう剤としては、例えば、ナトリウム石けん、カルシウム石けん、アルミニウム石けん、リチウム石けん等が挙げられる。

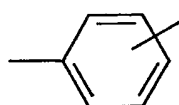
また、ウレア系増ちょう剤としては、例えば、ジウレア化合物、トリウレア化合物、テトラウレア化合物、ポリウレア化合物（ジウレア化合物、トリウレア化合物、テトラウレア化合物を除く）等のウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ジウレタン化合物等のウレタン化合物又はこれらの混合物等が挙げられ、中でも、ジウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ジウレタン化合物またはこれらの混合物が好ましい。

ウレア系増ちょう剤の好ましい例として、下記一般式（15）で表される化合物が挙げられる。なお、一般式（15）で表される化合物は、ジウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物及びジウレタン化合物を包含するものである。

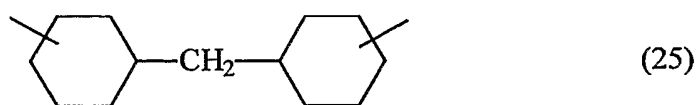
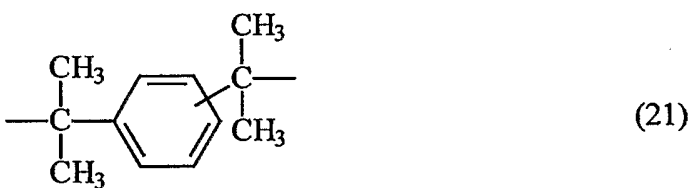
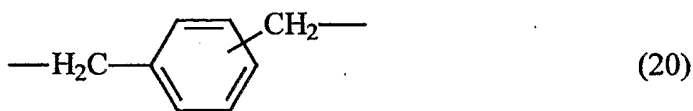
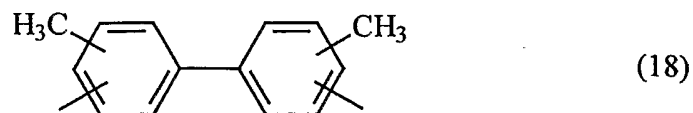
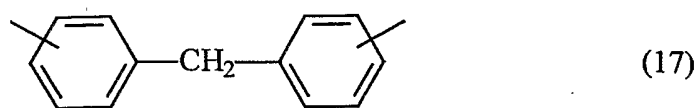


一般式（15）中、 R^{16} は2価の有機基を表し、好ましくは2価の炭化水素基を表す。かかる2価の炭化水素基としては、具体的には、直鎖又は分枝状のアルキレン基、直鎖又は分枝状のアルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基、アリールアルキレン基等が挙げられる。 R^{16} で表される2価の有機基の炭素数は、好ましくは6～20、より好ましくは6～15である。

R^{16} で表される2価の有機基の好ましい例としては、エチレン基、2,2-ジメチル-4-メチルヘキシレン基、並びに下記式（16）～（25）で表される基が挙げられ、中でも式（17）、（19）で表される基が好ましい。



(16)



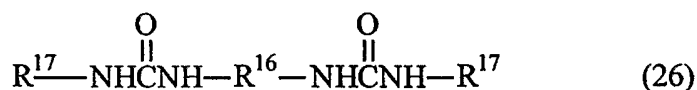
また、一般式(15)中、A及びBは同一でも異なってもよく、それぞれ-NHR¹⁷、-NR¹⁸R¹⁹又は-OR²⁰で表される基を表す。ここで、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹及びR²⁰は同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基であり、好ましくは炭素数6~20の1価の炭化水素基を表す。

R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹及びR²⁰で表される炭素数6~20の1価の炭化水素基としては、例えば、直鎖又は分枝状のアルキル基、直鎖又は分枝状のアルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。より具体的には、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基などの直鎖又は分枝状のアルキル基；ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、エイコセニル基等の直鎖又は分枝状のアルケニル基；シクロヘキシル基；メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、イソプロピルシクロヘキシル基、1-メチル-3-プロピルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アミルシクロヘキシル基、アミルメチルシクロヘキシル基、ヘキシルシクロヘキシル基、ヘプチルシクロヘキシル基、オクチルシクロヘキシル基、ノニルシクロヘキシル基、デシルシクロヘキシル基、ウンデシルシクロヘキシル基、ドデシルシクロヘキシル基、トリデシルシクロヘキシル基、テトラデシルシクロヘキシル基等のアルキルシクロヘキシル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；トルイル基、エチルフェニル基、キシリル基、プロピルフェニル基、クメニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基、ジメチルナフチル基、プロピルナフチル基等のアルキルアリール基；ベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基などのアリールアルキル基等が挙げられる、これらの中でも、耐熱性及び音響防止性の点から、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基及びアルキルアリール基が好ましい。

一般式(15)で表される化合物は、例えば、OCN-R¹⁶-NCOで表され

るジイソシアネートと、 $R^{17}NH_2$ 、 $R^{18}R^{19}NH$ 又は $R^{20}OH$ で表される化合物もしくはこれらの混合物とを、基油中、 $10\sim 200^\circ C$ で反応させることにより得られる。なお、原料化合物を表す式中の R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 及び R^{20} は、それぞれ一般式(15)で表される化合物に係る R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 及び R^{20} と同義である。

一般式(15)で表される化合物の中でも、耐熱性の点から、式中のA及びBが $-NH$ である化合物、すなわち下記一般式(26)で表される化合物が特に好ましい。ここで、一般式(26)中、 R^{16} は2価の有機基、 R^{17} は1価の有機基をそれぞれ表し、上述の R^{16} 及び R^{17} と等価である。

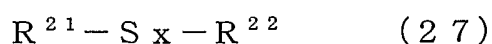


増ちょう剤の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは2質量%以上、より好ましくは5質量%以上である。増ちょう剤の含有量が2質量%未満であると、増ちょう剤の添加効果が不十分となり、グリース組成物を十分にグリース状にすることが困難となる。また、増ちょう剤の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。増ちょう剤の含有量が30質量%を超えると、グリース組成物が過剰に硬くなって十分な潤滑性能を得ることが困難となる。

本発明の一方向クラッチ用グリース組成物は、上記の合成油基油と増ちょう剤とに加えて、硫黄系極圧剤、リン系極圧剤、有機亜鉛化合物、有機モリブデン化合物及び金属清浄剤から選ばれる少なくとも1種をさらに含有することが好ましい。なお、環境を配慮した場合、塩素系化合物は使用しない方が好ましい。

硫黄系極圧剤としては、ジハイドロカルビルポリサルファイド、硫化エステル、硫化鉱油、チアゾール化合物及びチアジアゾール化合物を挙げることができる。

ジハイドロカルビルポリサルファイドは、一般にポリサルファイド又は硫化オレフィンと呼ばれる硫黄系化合物であり、具体的には下記一般式(27)で表される。



上記一般式(27)において、 R^{21} 及び R^{22} は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数3~20の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアルキルアリール基あるいは炭素数6~20のアリールアルキル基を表し、 x は2~6、好ましくは2~5の整数を表す。

上記 R^{21} 及び R^{22} で表されるアルキル基としては、具体的には、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、直鎖又は分枝ペンチル基、直鎖又は分枝ヘキシル基、直鎖又は分枝ヘプチル基、直鎖又は分枝オクチル基、直鎖又は分枝ノニル基、直鎖又は分枝デシル基、直鎖又は分枝ウンデシル基、直鎖又は分枝ドデシル基、直鎖又は分枝トリデシル基、直鎖又は分枝テトラデシル基、直鎖又は分枝ペンタデシル基、直鎖又は分枝ヘキサデシル基、直鎖又は分枝ヘプタデシル基、直鎖又は分枝オクタデシル基、直鎖又は分枝ノナデシル基、直鎖又は分枝イコシル基を挙げることができる。

R^{21} 及び R^{22} で表されるアリール基としては、具体的には、フェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。

R^{21} 及び R^{22} で表されるアルキルアリール基としては、具体的には、トリル基(全ての構造異性体を含む)、エチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝プロピルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ブチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ペンチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ヘキシルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ヘプチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝オクチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ノニルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝デシルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ウンデシルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ドデシルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、キシリル基(全ての構造異性体を含む)、エチルメチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、ジエチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖又は分枝)プロピルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖又は分枝)ブチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、メチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、エチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝プロピルナフチル基(全ての構

造異性体を含む)、直鎖又は分枝ブチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジメチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、エチルメチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジエチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖又は分枝)プロピルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖又は分枝)ブチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)などを挙げる事ができる。

R^{21} 及び R^{22} で表されるアリールアルキル基としては、具体的には、ベンジル基、フェニルエチル基(全ての異性体を含む)、フェニルプロピル基(全ての異性体を含む)などを挙げる事ができる。

R^{21} 及び R^{22} は、それぞれプロピレン、1-ブテン又はイソブチレンから誘導された炭素数3~18のアルキル基、炭素数6~8のアリール基、炭素数7~8のアルキルアリール基、あるいは炭素数7~8のアリールアルキル基であることが好ましい。

具体的には、好ましいアルキル基としては、イソプロピル基、プロピレン2量体から誘導される分枝状ヘキシル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン3量体から誘導される分枝状ノニル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン4量体から誘導される分枝状ドデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン5量体から誘導される分枝状ペンタデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン6量体から誘導される分枝状オクタデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、1-ブテン2量体から誘導される分枝状オクチル基(全ての分枝状異性体を含む)、イソブチレン2量体から誘導される分枝状オクチル基(全ての分枝状異性体を含む)、1-ブテン3量体から誘導される分枝状ドデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、イソブチレン3量体から誘導される分枝状ドデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、1-ブテン4量体から誘導される分枝状ヘキサデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、イソブチレン4量体から誘導される分枝状ヘキサデシル基(全ての分枝状異性体を含む)などを挙げる事ができる。また、好ましいアリール基としては、フェニル基を挙げる事ができる。また、好ましいアルキルアリール基としては、トリル基(全ての構造異性体を含む)、エチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、キシリル基(全ての構造異性体を含む)などを挙げる事ができる。また、好ましいアリールアルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基(全ての異性体を含む)などを挙

げることができる。

さらに、 R^{21} 及び R^{22} は、耐摩耗性により優れることから、それぞれ別個に、エチレン又はプロピレンから誘導された炭素数3～18の分枝状アルキル基であることがより好ましく、エチレン又はプロピレンから誘導された炭素数6～15の分枝状アルキル基であることが特に好ましい。

また、ジハイドロカルビルポリサルファイドとしては、任意の硫黄含有量のものを使用できるが、耐摩耗性の点から、通常、硫黄含有量が10～55質量%、好ましくは20～50質量%のものを用いることが好ましい。

硫化エステルとしては、例えば、牛脂、豚脂、魚脂、菜種油、大豆油などの動植物油脂；不飽和脂肪酸（オレイン酸、リノール酸又は上記の動植物油脂から抽出された脂肪酸類などを含む）と各種アルコールとを反応させて得られる不飽和脂肪酸エステル；及びこれらの混合物などを任意の方法で硫化することにより得られるものが挙げられる。

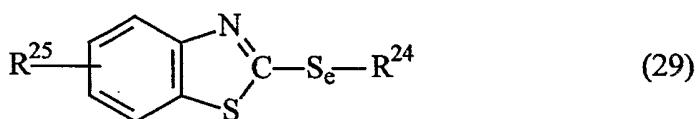
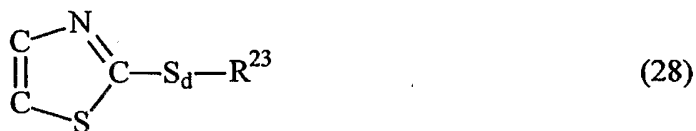
また、硫化エステルとしては、任意の硫黄含有量のものを使用できるが、耐摩耗性の点から、通常、硫黄含有量が2～40質量%、好ましくは5～35質量%のものを用いることが好ましい。

硫化鉱油とは、鉱油に単体硫黄を溶解させたものをいう。鉱油としては、具体的には、原油を常圧蒸留および減圧蒸留して得られた潤滑油留分に対して、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理などの1種もしくは2種以上の精製手段を適宜組み合わせ適用して得られるパラフィン系またはナフテン系などの鉱油を挙げることができる。

また、単体硫黄としては、塊状、粉末状、熔融液体状等いずれの形態のものを用いてもよいが、粉末状又は熔融液体状のものは、鉱油への溶解を効率よく行うことができるので好ましい。なお、熔融液体状の単体硫黄を用いるときは、液体同士を混合することになるので溶解作業を非常に短時間で行うことができるという利点を有しているが、単体硫黄の融点以上で取り扱わねばならず、加熱設備などの特別な装置を必要としたり、高温雰囲気下での取り扱いとなるため危険を伴うなど取り扱いが必ずしも容易ではない。これに対して、粉末状の単体硫黄は、安価で取り扱いが容易であり、しかも溶解時間が十分に短いので特に好ましい。また、硫化鉱油中の硫黄含有量に特に制限はないが、通常硫化鉱油全量基準で好

ましくは0.05～1.0質量%であり、より好ましくは0.1～0.5質量%である。

チアゾール化合物としては、下記一般式(28)、(29)で表される化合物が好ましく用いられる。



式(28)、(29)中、 R^{23} 及び R^{24} はそれぞれ水素原子、炭素数1～30の炭化水素基又はアミノ基を表し、 R^{25} は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、 d 及び e は0～3の整数を表す。

これらの中でも、上記一般式(29)で表されるベンゾチアゾール化合物が特に好ましい。ここで、上記一般式(29)中の R^{24} は前述の通り水素原子、炭素数1～30の炭化水素基又はアミノ基を表すものであるが、 R^{24} は水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基であることがより好ましい。また、上記一般式(29)中の R^{25} は前述の通り水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表すものであるが、 R^{25} は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1～2の炭化水素基であることがより好ましい。さらに、上記一般式(29)中の e は前述の通り0～3の整数を表すものであるが、 e は0～2であることが好ましい。このようなベンゾチアゾール化合物の具体例としては、ベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(ヘキシルジチオ)ベンゾチアゾール、2-(オクチルジチオ)ベンゾチアゾール、2-(デシルジチオ)ベンゾチアゾール、2-(ドデシルジチオ)ベンゾチアゾール、2-(N,N-ジエチルジチオカルバミル)ベンゾチアゾールなどが挙げられる。

チアジアゾール化合物としては、下記一般式(30)で表される1,3,4-チアジアゾール化合物、下記一般式(31)で表される1,2,4-チアジアゾール化合物、並びに下記一般式(32)で表される1,4,5-チアジアゾール

2, 4-チアジアゾール、4, 5-ビス (n-ヘキシルジチオ) -1, 2, 3-チアジアゾール、4, 5-ビス (n-オクチルジチオ) -1, 2, 3-チアジアゾール、4, 5-ビス (n-ノニルジチオ) -1, 2, 3-チアジアゾール、4, 5-ビス (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルジチオ) -1, 2, 3-チアジアゾールなどが挙げられる。

本発明で用いる硫黄系極圧剤としては、耐摩耗性の点から、上記中でもジハイドロカルビルポリサルファイド、硫化エステルであることがさらに好ましい。これらの硫黄系極圧剤を本発明の一方向クラッチ用グリース組成物に含有させる場合、その含有量は特に制限されないが、組成物全量基準で、好ましくは0.05~10質量%、より好ましくは0.1~7質量%、さらに好ましくは0.2~5質量%である。

また、リン系極圧剤としては、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、亜リン酸エステル及びホスフォロチオネートを挙げることができる。

上記リン系極圧剤のうち、リン酸エステル、酸性リン酸エステル及び亜リン酸エステルは、リン酸又は亜リン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体である。

リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリペンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート等が挙げられる。

酸性リン酸エステルとしては、モノブチルアシッドホスフェート、モノペンチルアシッドホスフェート、モノヘキシルアシッドホスフェート、モノヘプチルアシッドホスフェート、モノオクチルアシッドホスフェート、モノノニルアシッドホスフェート、モノデシルアシッドホスフェート、モノウンデシルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノトリデシルアシッドホスフ

エート、モノテトラデシルアシッドホスフェート、モノペンタデシルアシッドホスフェート、モノヘキサデシルアシッドホスフェート、モノヘプタデシルアシッドホスフェート、モノオクタデシルアシッドホスフェート、モノオレイルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジペンチルアシッドホスフェート、ジヘキシルアシッドホスフェート、ジヘプチルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジノニルアシッドホスフェート、ジデシルアシッドホスフェート、ジウンデシルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジトリデシルアシッドホスフェート、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジペンタデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジオレイルアシッドホスフェート等が挙げられる。

亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト等が挙げられる。

また、これらの混合物も使用できる。

ホスフォロチオネートは、下記一般式(33)で表される化合物である。



式中、 R^{32} 、 R^{33} 及び R^{34} は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1～24の炭化水素基を示す。

R^{32} 、 R^{33} 及び R^{34} で示される炭素数1～24の炭化水素基としては、具体的には、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキルシクロアルキ

ル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）が挙げられる。

シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5～7のシクロアルキル基を挙げることができる。また上記アルキルシクロアルキル基としては、例えば、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素数6～11のアルキルシクロアルキル基（アルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である）が挙げられる。

アルケニル基としては、例えば、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基等のアルケニル基（これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である）が挙げられる。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができる。また上記アルキルアリール基としては、例えば、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数7～18のアルキルアリール基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリール基への置換位置も任意である）が挙げられる。

アリールアルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基

等の炭素数7～12のアリールアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）が挙げられる。

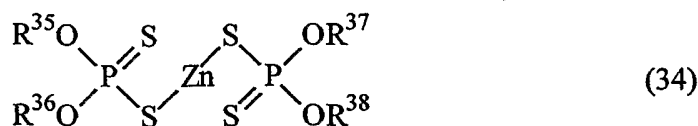
上記R³²、R³³及びR³⁴で示される炭素数1～24の炭化水素基は、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基であることが好ましく、炭素数4～18のアルキル基、炭素数7～24のアルキルアリール基、フェニル基がより好ましい。

一般式(33)で表されるホスフォロチオネートとしては、具体的には、トリブチルホスフォロチオネート、トリペンチルホスフォロチオネート、トリヘキシルホスフォロチオネート、トリヘプチルホスフォロチオネート、トリオクチルホスフォロチオネート、トリノニルホスフォロチオネート、トリデシルホスフォロチオネート、トリウンデシルホスフォロチオネート、トリドデシルホスフォロチオネート、トリトリデシルホスフォロチオネート、トリテトラデシルホスフォロチオネート、トリペンタデシルホスフォロチオネート、トリヘキサデシルホスフォロチオネート、トリヘプタデシルホスフォロチオネート、トリオクタデシルホスフォロチオネート、トリオレイルホスフォロチオネート、トリフェニルホスフォロチオネート、トリクレジルホスフォロチオネート、トリキシレニルホスフォロチオネート、クレジルジフェニルホスフォロチオネート、キシレニルジフェニルホスフォロチオネート、トリス(n-プロピルフェニル)ホスフォロチオネート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフォロチオネート、トリス(n-ブチルフェニル)ホスフォロチオネート、トリス(イソブチルフェニル)ホスフォロチオネート、トリス(s-ブチルフェニル)ホスフォロチオネート、トリス(t-ブチルフェニル)ホスフォロチオネート等、が挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。

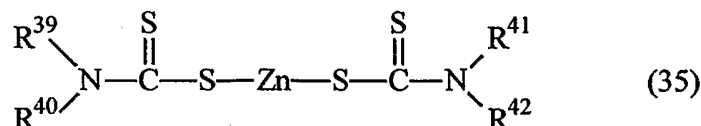
これらのリン系極圧剤を本発明の一方向クラッチ用グリース組成物に含有させる場合、その含有量は特に制限されないが、組成物全量基準で、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.05～7質量%、さらに好ましくは0.1～5質量%である。

また、有機亜鉛化合物としては、例えば下記一般式(34)で表されるジチオリン酸亜鉛化合物、下記一般式(35)で表されるジチオカルバミン酸亜鉛化合物、下記一般式(36)又は(37)で表されるリン化合物の亜鉛塩等を挙げる

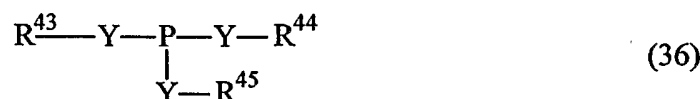
ことができる。



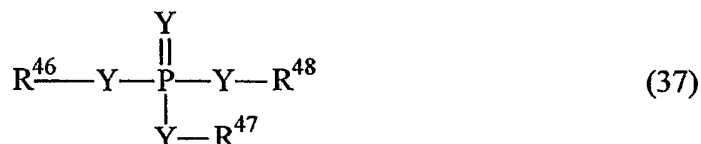
式(34)中、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 及び R^{38} は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1以上の炭化水素基を表す。



式(35)中、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 及び R^{42} は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1以上の炭化水素基を表す。



式(36)中、Yはそれぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、3つのYの少なくとも2つは酸素原子であり、 R^{43} 、 R^{44} 及び R^{45} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1~30の炭化水素基を表す。



式(37)中、Yはそれぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、4つのYの少なくとも3つは酸素原子であり、 R^{46} 、 R^{47} 及び R^{48} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1~30の炭化水素基を表す。

上記一般式(34)、(35)中の R^{35} ~ R^{42} で表される炭化水素基としては、例えば、炭素数1~24のアルキル基、炭素数5~7のシクロアルキル基、炭素数6~11のアルキルシクロアルキル基、炭素数6~18のアリール基、炭素数7~24のアルキルアリール基及び炭素数7~12のアリールアルキル基が挙げられる。

かかるアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基(全ての分枝異性体を含む)、ブチル基(全ての分枝異性体を含む)、ペンチル基(全

ての分枝異性体を含む)、ヘキシル基(全ての分枝異性体を含む)、ヘプチル基(全ての分枝異性体を含む)、オクチル基(全ての分枝異性体を含む)、ノニル基(全ての分枝異性体を含む)、デシル基(全ての分枝異性体を含む)、ウンデシル基(全ての分枝異性体を含む)、ドデシル基(全ての分枝異性体を含む)、トリデシル基(全ての分枝異性体を含む)、テトラデシル基(全ての分枝異性体を含む)、ペンタデシル基(全ての分枝異性体を含む)、ヘキサデシル基(全ての分枝異性体を含む)、ヘプタデシル基(全ての分枝異性体を含む)、オクタデシル基(全ての分枝異性体を含む)、ノナデシル基(全ての分枝異性体を含む)、イコシル基(全ての分枝異性体を含む)、ヘンイコシル基(全ての分枝異性体を含む)、ドコシル基(全ての分枝異性体を含む)、トリコシル基(全ての分枝異性体を含む)、テトラコシル基(全ての分枝異性体を含む)等が挙げられる。

また、シクロアルキル基としては、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等を挙げることができる。

また、アルキルシクロアルキル基としては、具体的には、メチルシクロペンチル基(全ての置換異性体を含む)、エチルシクロペンチル基(全ての置換異性体を含む)、ジメチルシクロペンチル基(全ての置換異性体を含む)、プロピルシクロペンチル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロペンチル基(全ての置換異性体を含む)、トリメチルシクロペンチル基(全ての置換異性体を含む)、ブチルシクロペンチル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロペンチル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロペンチル基(全ての置換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロペンチル基(全ての置換異性体を含む)、メチルシクロヘキシル基(全ての置換異性体を含む)、エチルシクロヘキシル基(全ての置換異性体を含む)、ジメチルシクロヘキシル基(全ての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘキシル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロヘキシル基(全ての置換異性体を含む)、トリメチルシクロヘキシル基(全ての置換異性体を含む)、ブチルシクロヘキシル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロヘキシル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロヘキシル基(全ての置換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロヘキシル基(全ての置換異性体を含む)、メチルシクロヘプチル基(全ての置換異性体を含む)、エチルシクロヘプ

チル基 (全ての置換異性体を含む)、ジメチルシクロヘプチル基 (全ての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘプチル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロヘプチル基 (全ての置換異性体を含む)、トリメチルシクロヘプチル基 (全ての置換異性体を含む)、ブチルシクロヘプチル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロヘプチル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロヘプチル基 (全ての置換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロヘプチル基 (全ての置換異性体を含む) 等が挙げられる。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。

アルキルアリール基としては、例えば、トリル基 (全ての置換異性体を含む)、キシリル基 (全ての置換異性体を含む)、エチルフェニル基 (全ての置換異性体を含む)、プロピルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルフェニル基 (全ての置換異性体を含む)、トリメチルフェニル基 (全ての置換異性体を含む)、ブチルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルフェニル基 (全ての置換異性体を含む)、ジメチルエチルフェニル基 (全ての置換異性体を含む)、ペンチルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘキシルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘプチルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、オクチルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ノニルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、デシルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ウンデシルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ドデシルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、トリデシルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、テトラデシルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ペンタデシルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘキサデシルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘプタデシルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、オクタデシルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む) 等が挙げられる。

アリールアルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基 (全ての分枝異性体を含む)、フェニルブチル基 (全ての分枝異性体を

含む)等が挙げられる。

また、上記一般式(36)又は(37)で表されるリン化合物の亜鉛塩に関し、式中の $R^{43} \sim R^{48}$ で表される炭素数1~30の炭化水素基としては、具体的には、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。

上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい)が挙げられる。

上記シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5~7のシクロアルキル基を挙げることができる。また上記アルキルシクロアルキル基としては、例えば、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素数6~11のアルキルシクロアルキル基(アルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である)が挙げられる。

上記アルケニル基としては、例えば、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基等のアルケニル基(これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である)が挙げられる。

上記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができる。また上記アルキルアリール基としては、例えば、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフ

エニル基等の炭素数7～18のアルキルアリアル基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリアル基への置換位置も任意である）が挙げられる。

上記アリアルアルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数7～12のアリアルアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）が挙げられる。

$R^{43} \sim R^{48}$ で表される炭素数1～30の炭化水素基は、炭素数1～30のアルキル基又は炭素数6～24のアリアル基であることが好ましく、更に好ましくは炭素数3～18のアルキル基、更に好ましくは炭素数4～12のアルキル基である。

R^{43} 、 R^{44} 及び R^{45} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は上記炭化水素基を表すが、 R^{43} 、 R^{44} 及び R^{45} のうち、1～3個が上記炭化水素基であることが好ましく、1～2個が上記炭化水素基であることがより好ましく、2個が上記炭化水素基であることがさらに好ましい。

また、 R^{46} 、 R^{47} 及び R^{48} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は上記炭化水素基を表すが、 R^{46} 、 R^{47} 及び R^{48} のうち、1～3個が上記炭化水素基であることが好ましく、1～2個が上記炭化水素基であることがより好ましく、2個が上記炭化水素基であることがさらに好ましい。

一般式(36)で表されるリン化合物において、3個のYのうちの少なくとも2つは酸素原子であることが必要であるが、全てのYが酸素原子であることが好ましい。

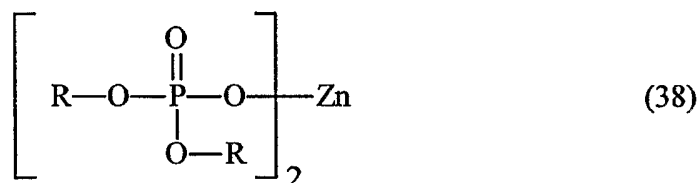
また、一般式(37)で表されるリン化合物において、4個のYのうちの少なくとも3つは酸素原子であることが必要であるが、全てのYが酸素原子であることが好ましい。

一般式(36)で表されるリン化合物としては、例えば、亜リン酸、モノチオ亜リン酸；上記炭素数1～30の炭化水素基を1つ有する亜リン酸モノエステル、モノチオ亜リン酸モノエステル；上記炭素数1～30の炭化水素基を2つ有する亜リン酸ジエステル、モノチオ亜リン酸ジエステル；上記炭素数1～30の炭化水素基を3つ有する亜リン酸トリエステル、モノチオ亜リン酸トリエステル；及びこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、亜リン酸モノエステル、亜リ

ン酸ジエステルが好ましく、亜リン酸ジエステルがより好ましい。

また、一般式(37)で表されるリン化合物としては、例えば、リン酸、モノチオリン酸;上記炭素数1~30の炭化水素基を1つ有するリン酸モノエステル、モノチオリン酸モノエステル;上記炭素数1~30の炭化水素基を2つ有するリン酸ジエステル、モノチオリン酸ジエステル;上記炭素数1~30の炭化水素基を3つ有するリン酸トリエステル、モノチオリン酸トリエステル;及びこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、リン酸モノエステル、リン酸ジエステルが好ましく、リン酸ジエステルがより好ましい。

一般式(36)又は(37)で表されるリン化合物の亜鉛塩は、リン化合物のOH基あるいはSH基の数に応じその構造が異なり、従ってその構造については何ら限定されない。例えば、酸化亜鉛1molとリン酸ジエステル(OH基が1つ)2molを反応させた場合、下記式(38)で表される構造の化合物が主成分として得られると考えられるが、ポリマー化した分子も存在していると考えられる(式中のRは炭素数1~30の炭化水素基を表す)。



また、例えば、酸化亜鉛1molとリン酸モノエステル(OH基が2つ)1molとを反応させた場合、下記式(39)で表される構造の化合物が主成分として得られると考えられるが、ポリマー化した分子も存在していると考えられる(式中のRは炭素数1~30の炭化水素基を表す)。

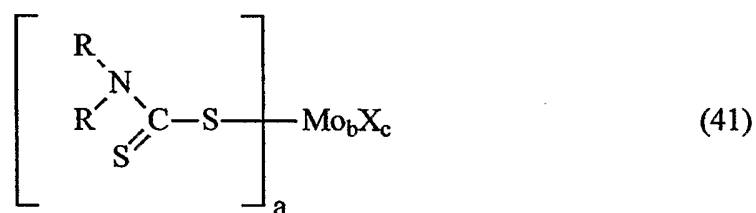
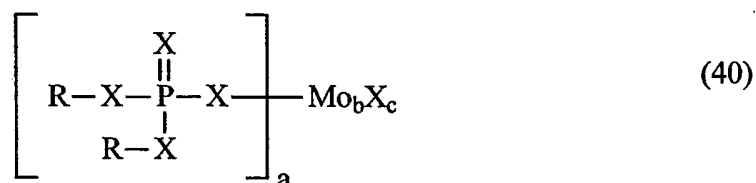


本発明で用いる有機亜鉛化合物としては、耐摩耗性の点から、上記中でもジチオリン酸亜鉛化合物、ジチオカルバミン酸亜鉛化合物であることがさらに好ましい。

これらの有機亜鉛化合物を本発明の一方向クラッチ用グリース組成物に含有させる場合、その含有量は特に制限されないが、組成物全量基準で、好ましくは0。

0.5～10質量%、より好ましくは0.1～7質量%、さらに好ましくは0.2～5質量%である。

また、有機モリブデン化合物としては、例えば下記一般式(40)で表されるリン酸又はチオリン酸エステルの誘導体、下記一般式(41)で表されるジチオカルバミン酸エステルの誘導体を挙げるることができる。



上記一般式(40)及び(41)において、Rは同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1以上の炭化水素基を表し、Xは同一でも異なってもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、a、b、cはそれぞれ1～6の整数を表す。

一般式(40)及び(41)中のRで表される炭化水素基としては、例えば、炭素数1～24のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、炭素数6～11のアルキルシクロアルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数7～24のアルキルアリール基及び炭素数7～12のアリールアルキル基が挙げられる。

上記アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基(全ての分枝異性体を含む)、ブチル基(全ての分枝異性体を含む)、ペンチル基(全ての分枝異性体を含む)、ヘキシル基(全ての分枝異性体を含む)、ヘプチル基(全ての分枝異性体を含む)、オクチル基(全ての分枝異性体を含む)、ノニル基(全ての分枝異性体を含む)、デシル基(全ての分枝異性体を含む)、ウンデシル基(全ての分枝異性体を含む)、ドデシル基(全ての分枝異性体を含む)、トリデシル基(全ての分枝異性体を含む)、テトラデシル基(全ての分枝異性体を含む)、ペンタデシル基(全ての分枝異性体を含む)、ヘキサデシル基(全ての分枝異性体を含む)、ヘプタデシル基(全ての分枝異性体を含む)、オクタデシル基(全ての分枝

異性体を含む)、ノナデシル基 (全ての分枝異性体を含む)、イコシル基 (全ての分枝異性体を含む)、ヘンイコシル基 (全ての分枝異性体を含む)、ドコシル基 (全ての分枝異性体を含む)、トリコシル基 (全ての分枝異性体を含む)、テトラコシル基 (全ての分枝異性体を含む) 等が挙げられる。

上記シクロアルキル基としては、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。

上記アルキルシクロアルキル基としては、具体的には、メチルシクロペンチル基 (全ての置換異性体を含む)、エチルシクロペンチル基 (全ての置換異性体を含む)、ジメチルシクロペンチル基 (全ての置換異性体を含む)、プロピルシクロペンチル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロペンチル基 (全ての置換異性体を含む)、トリメチルシクロペンチル基 (全ての置換異性体を含む)、ブチルシクロペンチル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロペンチル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロペンチル基 (全ての置換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロペンチル基 (全ての置換異性体を含む)、メチルシクロヘキシル基 (全ての置換異性体を含む)、エチルシクロヘキシル基 (全ての置換異性体を含む)、ジメチルシクロヘキシル基 (全ての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘキシル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロヘキシル基 (全ての置換異性体を含む)、トリメチルシクロヘキシル基 (全ての置換異性体を含む)、ブチルシクロヘキシル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロヘキシル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロヘキシル基 (全ての置換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロヘキシル基 (全ての置換異性体を含む)、メチルシクロヘプチル基 (全ての置換異性体を含む)、エチルシクロヘプチル基 (全ての置換異性体を含む)、ジメチルシクロヘプチル基 (全ての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘプチル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロヘプチル基 (全ての置換異性体を含む)、トリメチルシクロヘプチル基 (全ての置換異性体を含む)、ブチルシクロヘプチル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロヘプチル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロヘプチル基 (全ての置換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロヘプチル基 (全ての置換異性体を含む) 等が挙げられる。

上記アリアル基としては、具体的には、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

上記アルキルアリアル基としては、具体的には、トリル基（全ての置換異性体を含む）、キシリル基（全ての置換異性体を含む）、エチルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、プロピルフェニル基（全ての分枝異性体、置換異性体を含む）、メチルエチルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、トリメチルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、ブチルフェニル基（全ての分枝異性体、置換異性体を含む）、メチルプロピルフェニル基（全ての分枝異性体、置換異性体を含む）、ジエチルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、ジメチルエチルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、ペンチルフェニル基（全ての分枝異性体、置換異性体を含む）、ヘキシルフェニル基（全ての分枝異性体、置換異性体を含む）、ヘプチルフェニル基（全ての分枝異性体、置換異性体を含む）、オクチルフェニル基（全ての分枝異性体、置換異性体を含む）、ノニルフェニル基（全ての分枝異性体、置換異性体を含む）、デシルフェニル基（全ての分枝異性体、置換異性体を含む）、ウンデシルフェニル基（全ての分枝異性体、置換異性体を含む）、ドデシルフェニル基（全ての分枝異性体、置換異性体を含む）、トリデシルフェニル基（全ての分枝異性体、置換異性体を含む）、テトラデシルフェニル基（全ての分枝異性体、置換異性体を含む）、ペンタデシルフェニル基（全ての分枝異性体、置換異性体を含む）、ヘキサデシルフェニル基（全ての分枝異性体、置換異性体を含む）、ヘプタデシルフェニル基（全ての分枝異性体、置換異性体を含む）、オクタデシルフェニル基（全ての分枝異性体、置換異性体を含む）等が挙げられる。

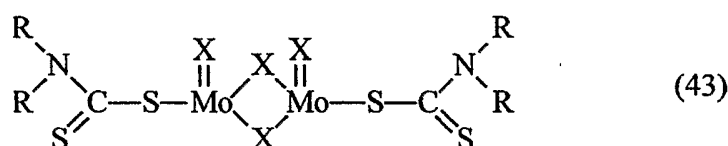
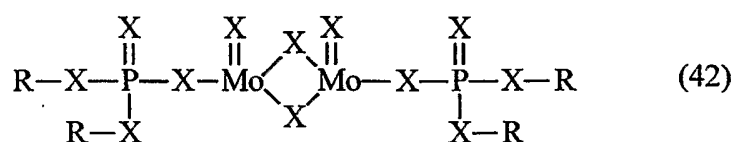
上記アリアルアルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基（全ての分枝異性体を含む）、フェニルブチル基（全ての分枝異性体を含む）などが挙げられる。

上記一般式（40）及び（41）で表される化合物としては、具体的には、モリブデンフォスフェート、モリブデンチオフォスフェート、モリブデンジチオフォスフェート、モリブデンジチオカーバメート等が挙げられる。

上記一般式（40）で表されるリン酸又はチオリン酸エステルの誘導体、及び上記一般式（41）で表されるジチオカルバミン酸エステルの誘導体は、通常リン酸エステル、チオリン酸エステル、ジチオカルバミン酸エステルと無機モリブ

デン化合物（三酸化モリブデン、モリブデン酸又はその塩など）を、必要に応じ硫黄源と共に、反応させて得られる化合物である。

なお、モリブデンは種々の価数を取り得るため、通常、上記反応により得られる化合物は混合物である。この中でも、最も典型的な化合物としては、下記式（42）及び（43）で表される化合物が挙げられる。



これらの有機モリブデン化合物を本発明の一方向クラッチ用グリース組成物に含有させる場合、その含有量は特に制限されないが、組成物全量基準で、好ましくは0.05～10質量%、より好ましくは0.1～7質量%、さらに好ましくは0.2～5質量%である。

また、金属清浄剤としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属等を陽性成分とするスルフォネート、フェネート、サリシレート、並びにこれらの混合物が好ましく用いられる。

本発明で用いられるスルフォネートとしては、その製造方法は特に制限されない。例えば、分子量100～1500（好ましくは200～700）のアルキル芳香族化合物をスルフォン化して得られるアルキル芳香族スルフォン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びこれらの混合物等が好ましく使用される。ここでいうアルキル芳香族スルフォン酸には、鉱油の潤滑油留分のアルキル芳香族化合物をスルフォン化したもの、ホワイトオイル製造時に副生するマホガニー酸などの石油スルフォン酸、直鎖状又は分枝状のアルキル基を有するアルキルベンゼン（洗剤の原料となるアルキルベンゼン製造プラントからの副生成物又はポリオレフィンによるベンゼンのアルキル化物）をスルフォン化したもの、あるいはジニルナフタレンなどのアルキルナフタレンをスルフォン化したもの等の合成スルフォン酸等が包含される。

また、本発明で用いられるフェネートとしては、具体的には、元素硫黄の存在下又は不存在下で、炭素数4～20のアルキル基を1～2個有するアルキルフェノールのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩及びこれらの混合物等が挙げられる。

また、本発明で用いられるサリシレートとしては、具体的には、元素硫黄の存在下又は不存在下で、炭素数4～20のアルキル基を1～2個有するアルキルサリチル酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩及びこれらの混合物等が挙げられる。

金属清浄剤の全塩基価は特に制限されないが、5 mg KOH/g 以上であることが好ましく、10 mg KOH/g 以上であることがより好ましく、50 mg KOH/g 以上であることがさらに好ましく、100 mg KOH/g 以上であることが特に好ましい。また、全塩基価の上限値は特に制限されないが、入手性の点から通常600 mg KOH/g 以下である。なお、ここでいう全塩基価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油—中和価試験方法」の6. に準拠した塩酸法により測定される全塩基価 [mg KOH/g] をいう。

全塩基価が上記範囲内である金属清浄剤は、上記の芳香族スルホン酸、アルキルフェノール又はアルキルサリチル酸と、アルカリ金属を含む塩基（アルカリ金属の酸化物や水酸化物等）又はアルカリ土類金属を含む塩基（アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物など）とを反応させていわゆる中性塩（正塩）を合成した後、さらに塩基化することで得ることができる。このような塩基化された塩としては、当該中性塩と過剰のアルカリ金属の塩基又はアルカリ土類金属の塩基を水の存在下で加熱することにより得られる塩基性塩；炭酸ガスの存在下で当該中性塩をアルカリ金属の塩基又はアルカリ土類金属の塩基と反応させることにより得られる炭酸塩過塩基性塩（超塩基性塩）；当該中性塩をアルカリ金属の塩基又はアルカリ土類金属の塩基並びにホウ酸又は無水ホウ酸等のホウ酸化合物と反応させたり、又は炭酸塩過塩基性塩（超塩基性塩）とホウ酸又は無水ホウ酸等のホウ酸化合物を反応させることにより製造されるいわゆるホウ酸塩過塩基性塩（超塩基性塩）；及びこれらの混合物等が挙げられる。

本発明にかかる金属清浄剤の含有量は特に制限されないが、組成物全量基準で、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.05～7質量%、さらに

好ましくは0.1～5質量%である。

上記した各種添加剤の中でも、耐摩耗性効果が高く、かつ噛み合い性が高いことから、有機亜鉛化合物と金属清浄剤を併用することが好ましく、ジチオリン酸亜鉛化合物と過塩基性マグネシウムスルホネートを併用することがより好ましい。

なお、本発明のグリース組成物では、その性質を損ねることがない限り、さらに性能を向上させるために、必要に応じて固体潤滑剤、酸化防止剤、油性剤、さび止め剤、粘度指数向上剤等を含むことができる。

固体潤滑剤としては、具体的には、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、カーボンブラック、ポリテトラフロロエチレン、メラミンシアヌレート、二硫化モリブデン、硫化アンチモン、アルカリ（土類）金属ほう酸塩等が挙げられる。

酸化防止剤としては、具体的には、2、6-ジ-tert-ブチルフェノール、2、6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等のフェノール系化合物；ジアルキルジフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、p-アルキルフェニル- α -ナフチルアミン等のアミン系化合物；硫黄系化合物；フェノチアジン系化合物等が挙げられる。

油性剤としては、具体的には、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、パルミチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン等のアミン類；ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコール類；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸類；ラウリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、パルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル、オレイン酸メチル等の脂肪酸エステル類；ラウリルアミド、ミリスチルアミド、パルミチルアミド、ステアリルアミド、オレイルアミド等のアミド類；油脂等が挙げられる。

さび止め剤としては、具体的には、金属石けん類；ソルビタン脂肪酸エステル等の多価アルコール部分エステル類；アミン類；リン酸；リン酸塩等が挙げられる。

粘度指数向上剤としては、具体的には、ポリメタクリレート、ポリイソブチレン、ポリスチレン等が挙げられる。

本発明の一方向クラッチ用グリース組成物を調製するには、例えば前記合成油基油に、増ちょう剤と、さらに必要に応じてその他の添加剤を混合攪拌し、ロー

ルミル等を通すことにより得ることができる。また、前記合成油基油に予め増ちょう剤の原料成分を添加して熔融し、攪拌混合することにより、基油中で調製した後に、必要に応じてその他の添加剤を混合攪拌し、ロールミル等を通すことにより製造することもできる。

[産業上の利用可能性]

上記構成を有する本発明の一方向クラッチ用グリース組成物は、低温噛み合い性及び耐摩耗性に優れるものであり、一方向クラッチの高性能化及び長寿命化を高水準で達成可能とするものである。本発明の一方向クラッチ用グリース組成物が適用される一方向クラッチは特に制限されないが、例えば、自動車のオルタネータ、スタータモータ、エアコンディショナ用コンプレッサ、ウォーターポンプ等のプーリ、エンジン用スタータ等が挙げられる。

[発明を実施するための最良の形態]

以下、実施例及び比較例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら制限されるものではない。

<実施例 1～11、比較例 1～3>

実施例 1～11 及び比較例 1～3 においては、表 1 に示す基油を用い、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートを当該基油に加熱溶解させ、これに表 1 に示す各種アミン及びアルコールを同基油に加熱溶解させたものを加えた。次いで、生成したゲル状物質に表 1 に示す各種添加剤を加え、攪拌した後にロールミルを通してグリース組成物を得た。

なお、表 1 中、ジヒドロカルビルポリサルファイドは硫化ポリイソブチレン（硫黄含有割合 45 質量%）を、酸化防止剤はアミン系酸化防止剤（フェニル- α -ナフチルアミン）を、それぞれ意味する。

(1) 高速四球試験

ASTM D2596 に従い、規定荷重で 1800 rpm、10 秒間回転させたときの焼付きを生じさせない最大荷重（最大非焼付き荷重、Last Non

—Seizure Load: LNSLと略す。)を求めた。得られた結果を表1に示す。

(2) SRV摩擦試験

荷重100Nで直径10mmのボール(上側試験片)を円筒プレート(下側試験片)に押し付け、試験片の温度を100℃とし、周波数30Hz、振幅2mmの往復運動を30分間行い、試験後のボールの摩耗面積を求めた。得られた結果を表1に示す。

(3) 噛み合い性

市販の一方向クラッチを用い、-30℃での噛み合い状態において、駆動軸側構成部品の回転に対する被駆動軸構成部品の追従性を評価した。得られた結果を表1に示す。

(4) 蒸発量

100mlのビーカーに基油50gを採取し、120℃の恒温槽に入れ、100時間後に取り出し、重量を測定して蒸発量を求めた。得られた結果を表1に示す。

表 1

	実施例											比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
ジエステル ¹⁾	89													
トリメチロールプロパンエステル ²⁾		89												
ペンタエリスリトールエステル ³⁾			90											
ペンタエリスリトールエステル ⁴⁾				82										
脂環式エステル ⁵⁾					82									
ポリ- α -オレフィン ⁶⁾						82						82		
ポリ- α -オレフィン ⁷⁾														
ポリアルキレングリコール ⁸⁾							82	81	80	80				
ジアルキルジフェニルエーテル ⁹⁾													82	
鉱油 ¹⁰⁾														82
基油動粘度 40°C [mm ² /s]	14	18	31	33	13	5.4	68	14	14	14	14	32	100	6.6
基油流動点 [°C]	<-60	<-50	<-55	<-55	-57.5	-55	-40	-40	-40	-40	-40	-55	-40	-25
増ちよう剤 [質量%]	10	10	9	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
増ちよう剤 (モル比)	5	5	5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ジヒドロカルビルポリサルファイド ¹¹⁾ [質量%]	7	7	8	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
トリクレジルフォスフェート ¹²⁾ [質量%]	3	3												
亜鉛ジチオフォスフェート ¹³⁾ [質量%]														
モリブデンジチオカバメート ¹⁴⁾ [質量%]														
モリブデンジチオフォスフェート ¹⁵⁾ [質量%]														
過塩基性マグネシウムスルフォネート ¹⁶⁾ [質量%]														
酸化防止剤 ¹⁷⁾ [質量%]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
基油の高速四球試験 LNSL [kgf]	235	235	235	235	235	196	196	196	196	196	196	392	490	392
SRV摩擦試験 摩擦面積 [mm ²]	0.188	0.186	0.180	0.178	0.176	0.210	0.170	0.120	0.100	0.125	0.109	0.175	0.170	0.173
噛み合い性評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
基油の蒸発量 [質量%]	0.5	0.2	0.1	0.1	14.5	31	0.5	-	-	-	-	0.2	0.1	14

- 1) ジオクチルセルバゲート
- 2) トリメチロールプロパンと炭素数7の直鎖脂肪酸と炭素数8の分岐脂肪酸との混合エステル(直鎖脂肪酸:分岐脂肪酸=40:60)
- 3) ペンタエリスリトールと炭素数7~12の飽和カルボン酸との混合エステル
- 4) ペンタエリスリトールと炭素数7の直鎖脂肪酸と炭素数8の分岐脂肪酸との混合エステル(直鎖脂肪酸:分岐脂肪酸=50:50)
- 5) 1, 2-ジエチルヘキサジカルボン酸2-エチルヘキシル
- 6) 1-デセンの2~5量体水素化物の混合物
- 7) 1-デセンの1~5量体水素化物の混合物
- 8) ポリオキシプロピレンモノブチルエーテル
- 9) ジフェニルエーテル1モルに1-トリデセン2モルを付加
- 10) 溶剤精製パラフィン系鉱油
- 11) 硫黄含有割合45質量%
- 12) ジヘキシルジチオリン(硫酸含有割合8質量%)
- 13) ジヘキシルジチオリン(モリブデン含有割合8質量%)
- 14) ジオクチルジチオカルバミン酸モリブデン(モリブデン含有割合28質量%)
- 15) sec-アルキルジチオリン(亜鉛含有割合8質量%)
- 16) 石油系スルフォネート(全塩基価300mgKOH/g, マグネシウム含有割合10質量%)
- 17) フェニル- α -ナフチルアルミン

請 求 の 範 囲

1. ASTM D2596の高速四球試験の最大非焼付き荷重が314 N以下で、かつ流動点が -35°C 以下である合成油と増ちょう剤を含有することを特徴とする一方向クラッチ用グリース組成物。

2. 合成油が、エステルまたはポリオキシアルキレングリコールであることを特徴とする第1項に記載の一方向クラッチ用グリース組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306046

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C10M171/00 (2006.01), **C10M105/18** (2006.01), **C10M105/32** (2006.01),
C10M107/34 (2006.01), **F16D41/06** (2006.01), **C10N20/00** (2006.01),
C10N30/00 (2006.01), **C10N30/06** (2006.01), **C10N30/08** (2006.01), **C10N40/04** (2006.01),
C10N50/10 (2006.01)

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C10M171/00, 105/18, 105/32-105/48, 107/34, C10N20/00, 30/00, 30/06-30/08,
 40/04, 50/10, F16D41/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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.
X	JP 2004-197802 A (NSK Ltd.), 15 July, 2004 (15.07.04), (Family: none)	1-2
X	JP 2005-3197 A (NSK Ltd.), 06 January, 2005 (06.01.05), (Family: none)	1-2
X	JP 2003-13973 A (NTN Corp.), 15 January, 2003 (15.01.03), & US 2003/0027731 A1	1-2
P, X	WO 2006/001309 A1 (NSK Ltd.), 05 January, 2006 (05.01.06), (Family: none)	1-2

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 20 June, 2006 (20.06.06)	Date of mailing of the international search report 27 June, 2006 (27.06.06)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306046

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2006-77967 A (NSK Ltd.), 23 March, 2006 (23.03.06), (Family: none)	1-2
E, X	JP 2006-132619 A (NSK Ltd.), 25 May, 2006 (25.05.06), (Family: none)	1-2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. C10M171/00 (2006.01), C10M105/18 (2006.01), C10M105/32 (2006.01), C10M107/34 (2006.01), F16D41/06 (2006.01), C10N20/00 (2006.01), C10N30/00 (2006.01), C10N30/06 (2006.01), C10N30/08 (2006.01), C10N40/04 (2006.01), C10N50/10 (2006.01)		
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))		
Int.Cl. C10M 171/00, 105/18, 105/32-105/48, 107/34, C10N 20/00, 30/00, 30/06-30/08, 40/04, 50/10, F16D 41/06		
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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号
X	JP 2004-197802 A (日本精工株式会社), 2004.07.15 (ファミリーなし)	1-2
X	JP 2005-3197 A (日本精工株式会社), 2005.01.06 (ファミリーなし)	1-2
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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矛盾するものではなく、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	20.06.2006	国際調査報告の発送日
		27.06.2006
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4V 9280
日本国特許庁 (ISA/JP)	山本 昌広	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3483
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
X	JP 2003-13973 A (エヌティエヌ株式会社), 2003.01.15 &US 2003/0027731 A1	1-2
P, X	WO 2006/001309 A1 (日本精工株式会社), 2006.01.05 (ファミリーなし)	1-2
E, X	JP 2006-77967 A (日本精工株式会社), 2006.03.23 (ファミリーなし)	1-2
E, X	JP 2006-132619 A (日本精工株式会社), 2006.05.25 (ファミリーなし)	1-2