

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4867103号
(P4867103)

(45) 発行日 平成24年2月1日(2012.2.1)

(24) 登録日 平成23年11月25日(2011.11.25)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O M 163/00	(2006.01)	C 1 O M 163/00
C 1 O M 159/20	(2006.01)	C 1 O M 159/20
C 1 O M 129/32	(2006.01)	C 1 O M 129/32
C 1 O M 129/40	(2006.01)	C 1 O M 129/40
C 1 O M 129/70	(2006.01)	C 1 O M 129/70

請求項の数 5 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-242049 (P2001-242049)
 (22) 出願日 平成13年8月9日(2001.8.9)
 (65) 公開番号 特開2003-49185 (P2003-49185A)
 (43) 公開日 平成15年2月21日(2003.2.21)
 審査請求日 平成20年8月6日(2008.8.6)

(73) 特許権者 000002886
 D I C株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 松永 茂樹
 茨城県鹿嶋市宮中4 1 5 4
 審査官 品川 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 極圧添加剤及び潤滑油

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分岐鎖を有する炭素原子数4～9の飽和脂肪族第一級モノカルボン酸のアルカリ土類金属の塩基性塩と脂肪酸エステルとを含有してなる極圧添加剤。

【請求項2】

前記塩基性塩のアルカリ土類金属が、カルシウムである請求項1記載の極圧添加剤。

【請求項3】

脂肪酸エステルを構成する脂肪酸が炭素原子数13～20のモノカルボン酸である請求項1または2記載の極圧添加剤。

【請求項4】

引火点が130以上である、請求項1、2または3のいずれか記載の極圧添加剤。

【請求項5】

基油と、請求項1、2、3または4のいずれか記載の極圧添加剤を含有してなる潤滑油。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は極圧添加剤に関するものであり、詳しくは非塩素系であり、外観、保存安定性の良い極圧添加剤及びそれを含んでなる潤滑油に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より切削油、研削油、塑性加工油等の金属加工油、ギア油、摺動面潤滑油、グリースなどに含ませる極圧添加剤としては、塩素化パラフィンのような塩素系化合物が使用されている。

【0003】

しかし近年、塩素系極圧添加剤を使用すると、焼却時のダイオキシン類発生や、焼却時に塩化水素ガスを発生し焼却炉が損傷する、更に加工熱により塩素化パラフィンが分解し塩化水素ガスを発生し、工作機械や加工物が錆びることなどが指摘され始めている。また一部の塩素化パラフィンでは発ガン性が報告されている。

【0004】

そこでこれらの欠点が解消された、 $(RCOO)_2Ca \cdot n(CaCO_3)$ 、 $(RCOO)CaOH \cdot n(CaCO_3)$ 等からなる過塩基性カルシウム金属石鹸（これは、カルボン酸のアルカリ土類金属の塩基性塩とも呼ばれる）等の非塩素系極圧添加剤の開発が進められている（特開平7-316575号公報、特表平7-502054公報）。

10

【0005】

特開平7-316575号公報には、 $(RCOO)CaOH \cdot n(CaCO_3)$ の様な過塩基性カルシウム金属石鹸を含有する金属塑性加工用潤滑油に用いる極圧添加剤が開示されており、その製造方法では流動パラフィンの様な炭化水素溶媒を用いることが記載されている。しかしながらこの極圧添加剤は一般に保存安定性が悪く、保存中に皮張りや分離が発生する欠点がある。

【0006】

特表平7-502054公報には、特定の組成を持ったカルボン酸のカルシウム塩に分散した炭酸カルシウムを含有する過塩基性カルシウム石鹸を耐摩耗性添加剤として使用する方法が開示されているが、これらのカルシウム塩は、希釈剤として例示されている鉱物油への溶解性が低く、やはり、保存中に皮張りや分離が発生する欠点がある。

20

【0007】

しかもベース油として例示されている、重合及び共重合されたオレフィン、炭素原子数3～8の脂肪酸とポリオキシアルキレンポリマーのエステル、ジカルボン酸のエステル、炭素原子数5～12のモノカルボン酸とポリオール等のエステルなどで希釈した場合、当該極圧添加剤の粘度が高くなり、作業性を阻害するなどの問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、濁りや、保存中の皮張り、分離等を起こさない、過塩基性カルシウム金属石鹸を含む極圧添加剤を提供することである。

30

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、分岐鎖を有する炭素原子数4～9の飽和脂肪族第一級モノカルボン酸のアルカリ土類金属の塩基性塩を必須成分とする過塩基性カルシウム金属石鹸に対して、親和性の優れた有機溶剤として脂肪酸エステルを用いる様になると、得られた極圧添加剤が、保存中に皮張り、濁り、分離を起こすことないことを見出し本発明を完成するに至った。

40

【0010】

即ち本発明は、上記課題を解決するために、分岐鎖を有する炭素原子数4～9の飽和脂肪族第一級モノカルボン酸のアルカリ土類金属の塩基性塩と脂肪酸エステルとを含有してなる極圧添加剤、及び前記極圧添加剤と基油とを含有してなる潤滑油を提供するものである。

【0011】

分岐鎖を有する炭素原子数4～9の飽和脂肪族第一級モノカルボン酸のアルカリ土類金属の塩基性塩（以下、塩基性塩と略記する）は、公知慣用のものが使用出来る。この塩基性塩の製造方法は何等制限されないが、分岐鎖を有する炭素原子数4～9の飽和脂肪族第一級モノカルボン酸と、アルカリ土類金属水酸化物または同酸化物と、二酸化炭素とを反応

50

させれば良い。

【0012】

尚、アルカリ土類金属水酸化物に代えて、アルカリ土類金属酸化物を用いた場合は、反応に伴って生成する水が半減する。

【0013】

分岐鎖を有する炭素原子数4～9の飽和脂肪族第一級モノカルボン酸（以下、モノカルボン酸と略記する）とアルカリ土類金属水酸化物または同酸化物（以下、アルカリ土類金属化合物と略記する）は、塩基性塩となる前段階のモノカルボン酸アルカリ土類金属塩となる理論化学量論量を各々用いて反応を行ってから、追加的に、アルカリ土類金属炭酸塩を生成させるに必要な理論化学量論量のアルカリ土類金属化合物をそこに加えて二酸化炭素とさらに反応させることが出来る（第一法）。

10

【0014】

また別法として、モノカルボン酸に対してアルカリ土類金属化合物が過剰となる理論化学量論量を用いて反応を行ってモノカルボン酸アルカリ土類金属塩を得てから、未反応物として残存するアルカリ土類金属化合物にその理論化学量論量に相当する二酸化炭素を反応させることも出来る（第二法）。

【0015】

本発明では、分岐鎖を有する炭素原子数4～9の飽和脂肪族第一級モノカルボン酸が使用されるが、このモノカルボン酸は、カルボキシル基が直接結合する炭素原子が第一級であるものを意味する。ここでの炭素原子数は、カルボキシル基の炭素原子を含める。よって2-エチルヘキサン酸の如き、カルボキシル基が結合する炭素原子が第二級であるモノカルボン酸とは明確に区別される。

20

【0016】

本発明者の知見によれば、分岐鎖を有する炭素原子数4～9の飽和脂肪族第二級モノカルボン酸を用いて得た、アルカリ土類金属の塩基性塩は、後述する脂肪酸エステルと組み合わせても濁りを発生するので、その使用は好ましくない。

【0017】

本発明で使用する、モノカルボン酸としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えばイソ吉草酸、4-メチル吉草酸、イソヘプタン酸、イソオクチル酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸等の単独又は組み合わせが挙げられる。このモノカルボン酸としては特にイソオクチル酸が好ましい。市販品としては、セカノイック酸C8（米国エクソン社商標）を用いることが出来る。

30

【0018】

アルカリ土類金属化合物のうち、アルカリ土類金属水酸化物としては、例えば水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム等が、アルカリ土類金属酸化物としては、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム等が挙げられる。アルカリ土類金属化合物としては、カルシウム化合物が、生成物が淡色となる点で好ましい。このアルカリ土類金属化合物は、通常、前記モノカルボン酸1モルに対して0.5～2.0モル使用する。

【0019】

また二酸化炭素は、例えば固体（ドライアイス）、気体（炭酸ガス）として用いることが出来るが、反応性の観点からは気体として用いるのが好ましい。二酸化炭素は、第一法においては追加的に加えたアルカリ土類金属化合物をアルカリ土類金属炭酸塩とするのに必要な量、第二法においては過剰のアルカリ土類金属化合物をアルカリ土類金属炭酸塩とするのに必要な量が、理論最低量として用いられる。反応率を考慮すると、前記塩基性塩の製造に用いるアルカリ土類金属化合物の1モル当たり二酸化炭素1～5モル用いるのが一般的である。

40

【0020】

本発明における塩基性塩の製造方法としては、具体的には、前記モノカルボン酸と、アルカリ土類金属化合物と、有機溶剤と、必要に応じて分散剤や反応促進剤を用い、これらを

50

攪拌混合し、この懸濁液に二酸化炭素を吹き込んで行う様にする。

【0021】

有機溶剤は、前記モノカルボン酸のアルカリ土類金属塩と前記アルカリ土類金属化合物との混合物に対する、前記二酸化炭素との接触頻度を高め、炭酸塩の生成を促進するために用いられる。この様な有機溶剤としては、例えば芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、アルコール、または後述する脂肪酸エステル等が使用できる。有機溶剤の使用量は、例えば質量換算で前記アルカリ土類金属化合物と前記モノカルボン酸との合計量100部当たり、50～300部となる様に調節することが出来る。

【0022】

分散剤としては、例えば酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化銀、酸化マグネシウム、カルボン酸亜鉛等が挙げられる。反応促進剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール等を用いることが出来る。メタノールが生成物の濁りを防止でき、濾過時間をより短くできるため好ましい。反応促進剤の使用量は、例えば質量換算で前記アルカリ土類金属化合物と前記モノカルボン酸との合計量100部当たり、20～200部となる様に調節することが出来る。

10

【0023】

二酸化炭素を吹き込みは、前記懸濁液が40～80の範囲にて行うのが好ましい。二酸化炭素を懸濁液に吹き込むと、反応に関与しない過剰のアルカリ土類金属化合物は、アルカリ土類金属炭酸塩に変換される。前記有機溶剤との親和性にもよるが、このアルカリ土類金属炭酸塩は、極圧添加剤の粘度を上昇させたり、保存安定性を悪化させる一因となるので、極力、この懸濁液から除去するのが好ましい。

20

【0024】

本発明における塩基性塩はアルカリ土類金属炭酸塩に比べて粒子径が著しく小さいため、副生したアルカリ土類金属炭酸塩は、後述する濾別により容易に分離できる。特に有機溶媒として、脂肪酸部分の炭素原子数が13～20のモノカルボン酸である脂肪酸エステルを用いる様になると、得られる塩基性塩をより小さな粒子径とすることができ、副生したアルカリ土類金属炭酸塩を更に容易に分離できる。

【0025】

二酸化炭素を吹き込み、反応を終了させた後、懸濁液を100～150に昇温し、次いで減圧または真空中で脱水及び必要に応じて反応促進剤の除去を行って、その後濾過し目的とする塩基性塩と前記有機溶剤との混合物を得ることが出来る。尚、有機溶剤よりも高沸点の反応促進剤を用いた場合には、塩基性塩と前記反応促進剤との混合物となる場合がある。

30

【0026】

尚、二酸化炭素の吹き込み後或いは上記還流下での反応後、必要に応じて窒素、空気等の不活性気体を懸濁液に吹き込んで、溶存する二酸化炭素を懸濁液から除去しても良い。

【0027】

次いで、塩基性塩と有機溶剤との混合物中の有機溶剤、または塩基性塩と反応促進剤との混合物中の反応促進剤を脂肪酸エステルに置換することにより、本発明の極圧添加剤を得ることが出来る。しかしながら、この置換は有機溶剤や反応促進剤の沸点等によっては困難な場合もあるので、上記塩基性塩の製造方法において有機溶剤として脂肪酸エステルを用いると、この置換工程を不要とすることができ、極圧添加剤の生産性の向上が望める点で好ましい。またこの脂肪酸エステルは、前記塩基性との親和性に優れるため、より低粘度で作業性に優れた極圧添加剤を調製できるという長所を有する。よって、後述する塩基性塩と脂肪酸エステルとの好適割合によれば、極圧性能を低下させずに容易に、40における動粘度を10～100mm²/sとすることが出来る。

40

【0028】

脂肪酸エステルとしては、例えばパルミチン酸メチル、パルミチン酸エチル、オレイン酸メチル、オレイン酸ブチル、オレイン酸オクチル、オレイン酸オレイル、リノール酸メチル、リノール酸エチル、リノレン酸メチル、リノレン酸エチル、ステアリン酸ブチル、ス

50

テアリン酸オクチル、アラキドン酸エチルなどの単独又は組み合わせが使用される。中でも、脂肪酸部分の炭素原子数が13～20のモノカルボン酸である脂肪酸エステルが好ましい。

【0029】

本発明における極圧添加剤を得るに当たっての前記塩基性塩と脂肪酸エステルとの割合は、両者合計を質量換算で100部とした際、脂肪酸エステル10～90部、好ましくは30～70部とすることが出来る。脂肪酸エステルが10部未満では、極圧添加剤自体の粘度が高くなり、基油との相溶性が低下する。同90部を超える場合は、基油中に対する極圧添加剤を多量に添加する必要があり、同一極圧添加剤添加量において、塩基性塩の含有量が少なくなる結果、潤滑油として本来の性能を発揮し難くなる。

10

【0030】

本発明における極圧添加剤は、引火点が130以上であることが好ましい。引火点は高いほど火種による発火の危険性が小さくなる。これは、金属加工中に加工面が高温になることが明らかな本発明の潤滑油の様な用途にあっては、極めて重要な性質である。この観点からすると、前記塩基性塩の製造時せよ、最終的に極圧添加剤に含ませるにせよ、脂肪酸エステルとしては引火点が130～250の範囲のものを使用するのが好適である。

【0031】

本発明における潤滑油は、上記極圧添加剤と基油とを必須成分として含有するものである。この潤滑油はこれらを混合することによって調製することが出来る。この際の基油としては、公知慣用の基油がいずれも使用できる。潤滑油が金属加工用途である場合には、基油としては、例えば鉱油、合成油等が使用できる。

20

【0032】

本発明における極圧添加剤の基油への添加量は、有効成分たる前記塩基性塩の質量換算で、潤滑油の0.1～50%相当量である。この範囲であれば、本来の極限圧力性能が得られ安定した性能が望め、経済的でもある。

【0033】

本発明における極圧添加剤は、その製造方法によらず、それ自体が極めて安定性に優れるため、どのような基油に前記所定量添加して潤滑油を調製しても、濁り、分離沈降、皮張り等が極めて起こり難いという長所を有している。

【0034】

本発明における極圧添加剤は、本発明の効果を損なわない範囲において、必要であれば、硫黄系極圧添加剤、アルカリ土類金属スルホネート等の公知慣用の極圧添加剤と組合せて使用しても良い。

30

【0035】

尚、本発明における潤滑油には、金属加工用潤滑油に用いられている粘度指数向上剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、清浄分散剤、防錆剤、消泡剤などの種々の添加剤を、必要に応じて適宜配合することが出来る。

【0036】

【実施例】

以下実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明する。なお、例中の部及び%は全て質量基準である。

40

【0037】

実施例1

オレイン酸メチル(脂肪酸エステル)250g、水酸化カルシウム(アルカリ土類金属化合物)100g、メタノール(反応促進剤)100gを1リットル丸底フラスコに仕込み、この混合物を25で攪拌を開始した。この攪拌中の懸濁液に、滴下ロートから、エクソンケミカル社製セカノイック酸C8(分岐鎖を有する炭素原子数8の飽和脂肪族第一級モノカルボン酸である、イソオクチル酸を主成分として含む。)150gを30分かけて滴下した。

滴下後40～80に昇温し、炭酸ガスを200ml/minの割合で5時間吹き込んだ。その後

50

120 に昇温しメタノール及び副生水を留去し、更に120 で減圧留去を行い副生水を抜き取った。

その後1.2ミクロンのマイクロフィルターで濾過を行い、濾液として、イソオクチル酸カルシウムの塩基性塩〔(RCOO)₂Ca・n(CaCO₃)、(RCOO)CaOH・n(CaCO₃)〕を含有する。Rは分岐鎖を有する炭素原子数7の飽和脂肪族第一級アルキル基である。〕と脂肪酸エステルとを含有してなる極圧添加剤(カルシウム濃度10%)を得た。

【0038】

比較例1

オレイン酸メチルの代わりにスピンドル油(60スピンドル油)の同量を使用した他は、実施例1と同様の方法で、カルシウム濃度10%の極圧添加剤を得た。

10

【0039】

比較例2

イソオクチル酸の代わりに2-エチルヘキサン酸の同量を使用した他は、実施例1と同様の方法で、カルシウム濃度10%の極圧添加剤を得た。

【0040】

実施例1と、比較例1及び2で得られた各極圧添加剤の外観を目視で観察すると共に、室温、開放系で7日間保存した時の表面の皮張り状態を調べた。更にクリーブランド開放式引火点測定装置で引火点を測定した。

【0041】

20

また、実施例1及び比較例1で得られた生成物の40における粘度をウペローデ粘度計を用いて測定した。結果を表1に示す。更に基油で各化合物の濃度が10%になるように希釈したものの外観を目視で観察すると共に、極圧効果及び油性効果を測定した。結果を表2に示す。

【0042】

「性能試験」

1 極圧効果試験

高速四球試験

基油に実施例1及び比較例1、2で得られた化合物をそれぞれ10%添加し、ASTM D-2783に準じて、融着荷重を測定した。

30

基油：60スピンドル油(40での粘度7mm²/s)

立軸回転数：1770rpm

試験剛球：玉軸受用剛球1/2インチ(JIS上級)

融着荷重の測定時間：10秒間

【0043】

2 油性効果試験

基油に実施例1及び比較例1及び2で得られた化合物をそれぞれ10%添加し、振り子摩擦試験機を用いて、その摩擦係数を測定した。

基油：60スピンドル油(40での粘度7mm²/s)

試験温度：室温

40

最大揺動角：0.5ラジアン

【0044】

【表1】

表1

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
脂肪酸	イソオクチル酸	イソオクチル酸	2-エチルヘキサン酸
溶 媒	オレイン酸メチル	スピントール油	オレイン酸メチル
外 観	透明	透明	濁り
保存安定性 (開放保存, 7日間)	良好	皮張り	良好
引火点(COC) °C	192	152	196
動粘度(40°C) mm ² /s	65	80	—

【 0 0 4 5 】

【 表 2 】

表 2

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
基油で希釈した時の 外観	透明	透明	濁り
融着荷重(kg)	145	140	—
摩擦係数(μ)	0.108	0.110	—

【 0 0 4 6 】

【 発明の効果 】

本発明の極圧添加剤は、分岐鎖を有する炭素原子数 4 ~ 9 の飽和脂肪族第一級モノカルボン酸のアルカリ土類金属の塩基性塩と脂肪酸エステルとを含有してなるので、脂肪酸エステル以外の有機溶剤を含む同様の極圧添加剤で頻発する濁りを発生せず、保存安定性も良好であるという格別顕著な効果を奏する。

そして極圧添加剤自体の安定性に優れているため、基油に添加して潤滑油とした場合でも、基油の種類によらずその安定性に優れ、この潤滑油は優れた極圧性能を発揮するという格別顕著な効果を奏する。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
C 1 0 N	10/04	(2006.01)	C 1 0 N	10:04	
C 1 0 N	20/00	(2006.01)	C 1 0 N	20:00	A
C 1 0 N	30/06	(2006.01)	C 1 0 N	30:06	

- (56) 参考文献 特開昭 6 0 - 2 5 5 8 9 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 7 9 9 7 7 (J P , A)
特開平 0 7 - 3 1 6 5 7 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 5 9 3 9 1 (J P , A)
特開昭 6 0 - 2 5 0 0 9 9 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 3 9 9 7 6 (J P , A)
特開昭 5 4 - 0 3 6 3 0 3 (J P , A)
特表平 0 7 - 5 0 2 0 5 4 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C10M 129/32
C10M 129/70
C10M 129/40
C10N 40/20