



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119013380 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 22

(21) 申请号 202380032694.4

(22) 申请日 2023.04.11

(30) 优先权数据

2022-065105 2022.04.11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/014691 2023.04.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/199911 JA 2023.10.19

(71) 申请人 协同油脂株式会社

地址 日本

(72) 发明人 今野忠明 桥本正树

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 钟晶 陈彦

(51) Int.Cl.

C10M 115/08 (2006.01)

C10N 20/00 (2006.01)

C10N 30/00 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 40/02 (2006.01)

C10N 40/04 (2006.01)

C10N 50/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

润滑脂组合物

(57) 摘要

一种润滑脂组合物,其含有(a)包含下述式(I)、(II)及(III)的混合物的增稠剂以及(b)基础油,通过JIS K 2220.7中记载的方法测定的60次工作锥入度为300~350,使用依据ASTM D 1831的试验机,在120℃下施加24小时剪切后测定的辊稳定度试验中的稠度为440以下,(I):R1-NHCONH-R2-NHCONH-R1 (II):R3-NHCONH-R2-NHCONH-R3 (III):R1-NHCONH-R2-NHCONH-R3式中,R1为环己基,R2为C6~15的2价芳香族烃基,R3为C8~20的直链或支链烷基或烯基,[R1/(R1+R3)]×100为80~0摩尔%。

1. 一种润滑脂组合物,其含有(a)增稠剂以及(b)基础油,
所述(a)增稠剂包含下述式(I)、(II)及(III)所示的二脲化合物的混合物,

(I): $R1-NHCONH-R2-NHCONH-R1$

(II): $R3-NHCONH-R2-NHCONH-R3$

(III): $R1-NHCONH-R2-NHCONH-R3$

式中,R1为环己基,R2为C6~15的2价芳香族烃基,R3为C8~20的直链或支链烷基或烯基,环己基的摩尔数相对于环己基和烷基或烯基的总摩尔数的比例,即 $[R1/(R1+R3)] \times 100$ 为80~0摩尔%,

所述润滑脂组合物通过JIS K 2220.7中记载的方法测定的60次工作锥入度为300~350,使用依据ASTM D 1831的试验机,在120°C施加24小时剪切后测定的辊稳定度试验中的稠度为440以下。

2. 根据权利要求1所述的润滑脂组合物,其含有二脲增稠剂,所述二脲增稠剂显示通过X射线衍射法测定的峰中相当于下述式(A)的峰,

$(\text{通过X射线衍射法测定的二脲增稠剂的分子单元尺寸}) \div (\text{通过几何学计算求出的所述二脲增稠剂的分子单元尺寸}) = 0.7 \sim 0.4 \cdots (A)。$

润滑脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种润滑脂组合物,其可适用于具有要求润滑脂的剪切稳定性的润滑部、进行滚动运动及滚动滑动运动的钢制被润滑部的机械部件的润滑部等。

背景技术

[0002] 润滑脂是通过使增稠剂分散于液态的润滑油(基础油)而成为半固体或半液体的状态。润滑脂的特征在于,不像润滑油那样会在重力程度的外力下流动,若施加超过屈服值的大的外力则开始流动,若开始流动则表现出与润滑油同样的润滑作用。根据该特征,由于通过润滑部周围的结构变得简单这样的优点来实现设备的小型化,因此润滑脂被用于汽车、电机、信息设备、铁路车辆、工业机械、宇宙设备等所有工业领域。

[0003] 润滑脂的定义中出现的半固体状或固体状这样的状态的程度(硬度)由“稠度”来表现,根据往复混合规定次数后的稠度即“工作锥入度”的范围进行分级。在利用润滑脂对机械部件进行润滑的情况下,从处理容易性、抑制泄漏的观点出发,选定适当稠度的润滑脂。例如对于滚动轴承用润滑脂,比较适宜使用工作锥入度为265~295的No.2等级,在通过集中供脂来供给润滑脂的情况下,适宜使用工作锥入度为355~385的No.0等级。

[0004] 润滑脂在润滑部分受到强剪切时,润滑脂中的增稠剂的三维网眼结构体被破坏,不能恢复到原来的硬度,通常会软化。软化的程度被称为机械稳定性或剪切稳定性,是实际应用时重要的特性之一。

[0005] 现有技术文献

[0006] 非专利文献

[0007] 非专利文献1:(社团法人)日本摩擦学学会润滑脂研究会编《润滑脂的基础和应用》,P.39(2007),养贤堂

[0008] 非专利文献2:《浅谈润滑脂(やさしいグリースの話)》,P.27(2010), (株式会社)润滑通信公司

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 若软化过度,则引起泄漏、飞溅等问题。另外,由此陷入润滑剂不足,有时对部件引起卡咬(seizure)、剥离这样的损伤。

[0011] 另外,若由于软化而轴承内部的润滑脂块的流动性变好,则保持器与滚动体之间的润滑脂的更换变得不均匀,产生被称为搅动(churning)的现象,即大量润滑脂持续存在于滚动体进行行驶的行驶部的状态,导致搅拌转矩上升、过热、进一步软化。

[0012] 本发明的目的在于提供一种剪切稳定性优异的润滑脂组合物。

[0013] 用于解决课题的方法

[0014] 1.一种润滑脂组合物,其含有(a)增稠剂以及(b)基础油,

[0015] 所述(a)增稠剂包含下述式(I)、(II)及(III)所示的二脲化合物的混合物,

[0016] (I) : R1-NHCONH-R2-NHCONH-R1

[0017] (II) : R3-NHCONH-R2-NHCONH-R3

[0018] (III) : R1-NHCONH-R2-NHCONH-R3

[0019] 式中, R1为环己基, R2为C6~15的2价芳香族烃基, R3为C8~20的直链或支链烷基或烯基, 环己基的摩尔数相对于环己基和烷基或烯基的总摩尔数的比例 $([R1/(R1+R3)] \times 100)$ 为80~0摩尔%,

[0020] 所述润滑脂组合物通过JIS K 2220.7中记载的方法测定的60次工作锥入度为300~350, 使用依据ASTM D 1831的试验机, 在120°C施加24小时剪切后测定的辊稳定度试验中的稠度为440以下。

[0021] 2. 根据技术方案1所述的润滑脂组合物, 其含有二脲增稠剂, 所述二脲增稠剂显示通过X射线衍射法测定的峰中相当于下述式(A)的峰,

[0022] $(\text{通过X射线衍射法测定的二脲增稠剂的分子单元尺寸}) \div (\text{通过几何学计算求出的所述二脲增稠剂的分子单元尺寸}) = 0.7 \sim 0.4 \cdots (A)$ 。

[0023] 发明效果

[0024] 本发明的润滑脂组合物的剪切稳定性优异。

附图说明

[0025] 图1表示X射线衍射图案。实线是实施例1中制造的润滑脂的衍射图案, 虚线是比较例2中制造的润滑脂的衍射图案。

具体实施方式

[0026] [(a) 增稠剂]

[0027] 本发明中可以使用的增稠剂包含下述式(I)、(II)及(III)所示的二脲化合物的混合物。

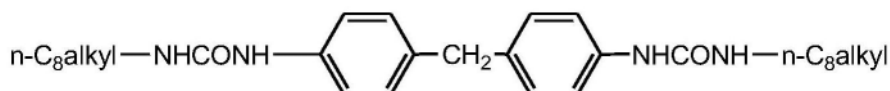
[0028] (I) : R1-NHCONH-R2-NHCONH-R1

[0029] (II) : R3-NHCONH-R2-NHCONH-R3

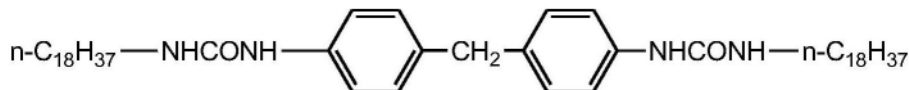
[0030] (III) : R1-NHCONH-R2-NHCONH-R3

[0031] 式中, R1为环己基, R2为C6~15的2价芳香族烃基, R3为C8~20的直链或支链烷基或烯基, 环己基的摩尔数相对于环己基和烷基或烯基的总摩尔数的比例 $([R1/(R1+R3)] \times 100)$ (以下, 有时也称为“环己基%”或“CH%”) 为90~0摩尔%, 优选为80~0摩尔%。

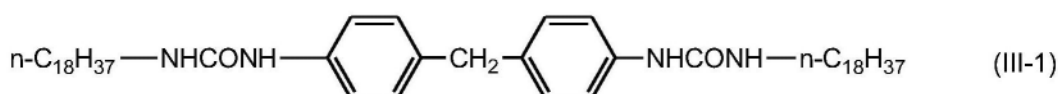
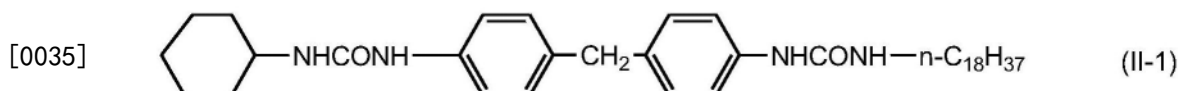
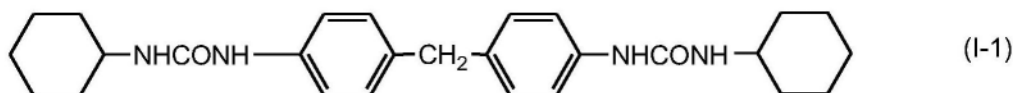
[0032] 环己基%为0摩尔%的增稠剂被称为脂肪族二脲增稠剂, 由二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯等二异氰酸酯和具有C8~20的直链或支链烷基或烯基的单胺合成。作为脂肪族二脲, 优选由二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯与辛胺、十八胺或它们的混合物合成的化合物。更优选的脂肪族二脲的结构式如下所示。



[0033]



[0034] 环己基%超过0摩尔%且为90摩尔%以下的增稠剂被称为脂环式脂肪族二脲,由二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯等二异氰酸酯和环己胺及具有C8~20的直链或支链烷基或烯基的单胺合成。脂环式脂肪族二脲由于使用2种不同的胺来合成,因此是式(I)所示的脂环式二脲、式(II)所示的脂肪族二脲和式(III)所示的脂环式脂肪族二脲的混合物。更优选的脂环式脂肪族二脲为以下的结构式(I-1)~(III-1)的混合物。



[0036] 作为本发明的增稠剂,优选脂肪族二脲。其中,优选由二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯和辛胺或十八胺合成的脂肪族二脲。从剪切稳定性和流动性的观点出发,优选由二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯和辛胺或十八胺合成的脂肪族二脲。

[0037] 本发明的润滑脂组合物中的增稠剂的含量没有特别限定,从流动性和耐久性的观点出发,以组合物的总质量为基准,优选为3~20质量%,更优选为6~18质量%,进一步优选为9~16质量%。

[0038] [(b) 基础油]

[0039] 本发明中可使用的基础油没有特别限定。可以使用矿物油、合成油或它们的混合物。作为矿物油,可列举石蜡系矿物油、环烷系矿物油等。作为合成油,可列举二酯、多元醇酯等酯系合成油、聚 α 烯烃、聚丁烯等合成烃油、烷基二苯基醚、聚丙二醇等醚系合成油、硅油、氟化油等。合成油可以是以由动植物等产生的生物资源为原料制造的所谓生物质油。例如,也可以使用由以植物油为原料的各种脂肪酸和醇合成的生物质酯油、使用了棕榈油、玉米油、大豆油等植物油的生物质烃油。基础油可以单独使用,也可以混合2种以上。

[0040] 作为本发明的基础油,优选矿物油、聚 α 烯烃、多元醇酯、烷基二苯基醚,进一步优选含有矿物油、聚 α 烯烃。矿物油优选为石蜡系矿物油,进一步优选为美国石油协会(American Petroleum Institute)分类中第II组的石蜡系矿物油(即,硫成分0.03质量%以下、饱和成分90vol%以上、粘度指数80以上且小于120)、第III组的石蜡系矿物油(即,硫成分0.03质量%以下、饱和成分90vol%以上、粘度指数120以上)。

[0041] 在基础油为矿物油和/或聚- α -烯烃且进一步包含基础油的情况下,以基础油的总质量为基准,优选含有50质量%以上的矿物油和/或聚- α -烯烃,更优选含有80质量%以上,进一步优选含有90质量%以上。

[0042] 本发明中使用的基础油的运动粘度没有特别限制,100°C时的运动粘度优选为5~30mm²/s,更优选为7~20mm²/s,进一步优选为10~16mm²/s。基础油的运动粘度在这样的范围时,从耐久性和发热性的观点出发是优选的。

[0043] 以组合物的总质量为基准,基础油的含量优选为50~95质量%,更优选为70~95质量%,进一步优选为80~90质量%。基础油的比例在这样的范围时,从流动性的观点出发

是优选的。

[0044] 从操作性的观点出发,稠度优选为280~360,更优选为300~350,特别优选为300~330。需要说明的是,本说明书中,术语“稠度”是指按照JIS K22207.测定的60次工作锥入度。另外,只要没有特别说明,是指未使用的润滑脂的稠度。

[0045] [基于辊稳定度试验的剪切稳定性]

[0046] 润滑脂的剪切稳定性可以将辊稳定度试验后的稠度作为判断基准进行评价。在辊稳定度试验中,使用未使用的润滑脂。

[0047] 从防止从润滑部泄漏、飞溅、搅动的观点出发,优选辊稳定度试验后的稠度为440以下。更优选为420以下,进一步优选为400以下。特别优选为380以下,最优选为360以下。

[0048] [基于X射线衍射法的剪切稳定性]

[0049] 润滑脂的剪切稳定性由增稠剂的结构稳定性决定,增稠剂的结构稳定性依赖于增稠剂的种类及晶体的状态。脲系增稠剂的晶体结构中存在稳定型或准稳定型(通过施加能量而容易向稳定型转移的型),具有稳定型的增稠剂结构时,润滑脂显示良好的剪切稳定性。

[0050] 脲增稠剂的晶体结构是稳定型还是准稳定型可以通过利用XRD测定分子的晶格间距(=分子的单元尺寸)来区分。准稳定型由于分子笔直地连接而构成晶体,因此在与理论上以几何学计算出的分子尺寸(最大值)接近的分子单元尺寸的位置检测到峰,而稳定型由于倾斜地连接而构成晶体,因此在离开理论上以几何学计算出的分子尺寸(最大值)的、更小分子单元尺寸的位置检测到峰。

[0051] 由此,在本发明中,如下述式(A)所规定的那样,在二脲增稠剂具有将通过X射线衍射法测定的二脲增稠剂的分子单元尺寸除以通过几何学计算求出的由相同化学式表示的二脲增稠剂的分子单元尺寸而得到的值处于0.7~0.4范围内的峰的情况下,判断是晶体结构呈稳定型、剪切稳定性更良好的润滑脂。计算通过分子力学法使用MMFF94(Merck Molecular Force Field94)作为分子力场来进行。具体而言,使用分子编辑软件“Avogadro”的能量最优化功能来决定单分子时的分子形状,计算分子尺寸。需要说明的是,通过X射线衍射法测定的增稠剂是使用前的润滑脂(即,在润滑部分受到剪切之前)中所含的二脲增稠剂。

[0052] (通过X射线衍射法测定的二脲增稠剂的分子单元尺寸)÷(通过几何学计算求出的所述二脲增稠剂的分子单元尺寸)=0.7~0.4... (A)

[0053] 本发明的润滑脂组合物所属的脲系润滑脂通常经过使异氰酸酯与胺反应的工序和接着通过加热和保持反应物而使脲的晶体结构生长的工序来制造。在前者的反应工序中,确定增稠剂的分子水平的结构,在后者的生长工序中,确定增稠剂的晶体水平的结构。生长工序后,经过使增稠剂分散的工序,得到目标润滑脂。在最后的分散工序中,控制比晶体水平更宏观的尺寸。

[0054] 通常,反应工序中的反应温度为80℃以下,生长工序中的加热温度为120~180℃,但在本发明中,通过使生长工序中的加热温度比通常高,并且使其后的保持时间与以往不同,能够得到包含具有稳定的晶体结构的增稠剂的润滑脂组合物。作为加热温度,优选高于190℃,更优选为195℃以上,优选为220℃以下,更优选为210℃以下。加热后的保持时间也取决于加热温度,优选为1小时以下,更优选为30分钟以下。保持时间也可以是0小时。

[0055] [添加剂]

[0056] 本发明的润滑脂组合物可以包含各种润滑油、润滑脂中通常使用的添加剂。作为通常使用的添加剂,可列举以下的添加剂。

[0057] • 固体添加物(例如二硫化钼、石墨或氰尿酸三聚氰胺(MCA)、聚四氟乙烯(PTFE)、氧化金属盐(例如CaO、ZnO、MgO)或碳酸金属盐(例如CaCO₃、ZnCO₃)、金属皂等)

[0058] • 极压剂(例如硫化烯烃、硫化酯或硫化油脂、硫-磷系化合物(三苯基硫代磷酸酯等))

[0059] • • 有机金属系极压剂(二烷基二硫代磷酸的Zn、Mo、Sb、Bi等的盐,二烷基二硫代氨基甲酸的Zn、Mo、Sb、Ni、Cu、Bi等的盐等及其它,二硫代氨基甲酸无灰、二硫代磷酸氨基甲酸无灰)等)

[0060] • 耐磨剂(例如磷酸酯、酸性磷酸酯、酸性磷酸酯胺盐等)

[0061] • 油性剂(例如三甘油酯、二甘油酯、单甘油酯、脂肪酸、醇类、胺类、酯类或动植物系油脂等)

[0062] • 摩擦调节剂(例如聚乙烯蜡、氧化聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、褐煤蜡及酰胺蜡等)

[0063] • 防锈剂(例如脂肪酸胺盐类、环烷酸锌类或金属磺酸盐类、金属皂、多元醇的羧酸偏酯、羧酸及其衍生物(烯基琥珀酸酐、烯基琥珀酸酯、烯基琥珀酸半酯等)、酯(山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐单油酸酯))

[0064] • 钝化剂(亚硝酸Na、钼酸Na等))

[0065] • 金属防腐蚀剂(例如苯并三唑类或噻二唑类、氧化锌等)

[0066] • 金属系清洁剂(例如碱土金属磺酸盐、碱土金属酚盐、碱土金属水杨酸盐)

[0067] • 无灰分散剂(例如聚丁烯基琥珀酰亚胺系、聚丁烯基琥珀酰胺系、苄基胺系、琥珀酸酯系)

[0068] • 抗氧化剂(胺系抗氧化剂、酚系抗氧化剂等)

[0069] • • 胺系抗氧化剂(N-苯基苯胺与2,4,4'-三甲基戊烯的反应产物、辛基化二苯胺等烷基二苯胺、N-正丁基对氨基苯酚、4,4'-四甲基二氨基二苯基甲烷、 α -萘胺、N-苯基- α -萘胺、吩噻嗪等)

[0070] • • 酚系抗氧化剂(2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6叔丁基苯酚)、2,6-二叔丁基苯酚、2,4-二甲基-6叔丁基苯酚、叔丁基羟基苯甲醚(BHA)、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(2,3-二叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6叔丁基苯酚)等)

[0071] • 粘度指数改进剂(例如聚甲基丙烯酸酯系、聚异丁烯系、乙烯-丙烯共聚物系、烯烃共聚物系、苯乙烯-丁二烯氢化共聚物系等)

[0072] • 降凝剂(乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯化石蜡与萘的缩合物、氯化石蜡与苯酚的缩合物、聚甲基丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯等)

[0073] [用途]

[0074] 本发明的润滑脂组合物例如可以用于具有进行滚动运动和滚动滑动运动的钢制被润滑部的机械部件,作为代表性的机械部件,可列举滚动轴承、齿轮、滚珠丝杠、直动引导轴承、接头及凸轮等。

[0075] 具体而言,可列举工业机械用各种发动机、办公设备用各种发动机、汽车用各种发

动机中使用的滚动轴承,汽车车轮用轴承、交流发电机、电磁离合器、惰轮、同步带用张紧器等汽车用电气部件、辅机部件中使用的滚动轴承,风车、机器人、汽车等的减速器、增速器等中使用的齿轮,电动动力转向、机床等中使用的滚珠丝杠,工业设备、电子设备等中使用的直动引导轴承,汽车的驱动轴、传动轴等中使用的等速万向节等。特别适合用于减速器、增速器、驱动轴、传动轴。

[0076] 实施例

[0077] [润滑脂制备]

[0078] 在容器中投入基础油和二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯1摩尔,将混合物加热至70~80℃。在另一容器中投入基础油和胺2摩尔,加热至70~80℃后,加入到先前的容器中,一边充分搅拌一边反应30分钟。然后,一边搅拌一边升温至表1和表2中记载的温度,保持30分钟左右后自然冷却,得到基础润滑脂。在该基础润滑脂中添加以最终得到的润滑脂的总质量为基准计成为1质量%的量的胺系抗氧化剂,适当加入基础油,将得到的混合物用三辊磨机调整为稠度300。

[0079] 需要说明的是,润滑脂的制备中使用的原料如下所述。

[0080] <基础油>

[0081] 矿物油:40℃时的运动粘度12mm²/s,按照JIS K2220 83测定

[0082] <胺>

[0083] “脂肪族二胺(C8)”的原料胺:辛胺

[0084] “脂肪族二胺(C18)”的原料胺:十八胺

[0085] “脂肪族二胺(C8/C18)”的原料胺:辛胺:十八胺=5:5(摩尔比)

[0086] 构成“脂环式脂肪族二胺”的胺:十八胺:环己胺=9:1(摩尔比)

[0087] <添加剂>

[0088] 胺系抗氧化剂:Irganox L-57

[0089] [基于辊稳定度试验的剪切稳定性的评价]

[0090] 通过辊稳定度试验评价上述得到的实施例及比较例的润滑脂组合物的剪切稳定性。辊稳定度通过ASTM D 1831记载的方法测定。其中,将温度和试验时间变更为120℃、24小时。将结果示于表1、表2。

[0091] ○:440以下

[0092] ×:大于440

[0093] 需要说明的是,作为判断基准的上述稠度是在辊稳定度试验后混合60次后的稠度。

[0094] [基于X射线衍射法的剪切稳定性的评价]

[0095] 通过X射线衍射法评价上述得到的实施例及比较例的润滑脂组合物的剪切稳定性。测定使用X射线衍射装置(XRD,Bruker公司制,D8DISCOVER)。测定条件为靶:Cu、管电压:40kV、管电流:40mA、采样宽度:2θ=0.015°、扫描速度2θ=1.5°/分钟。如上所述,通过分子力学法使用MMFF94作为分子力场进行计算。

[0096] 根据通过X射线衍射法测定的峰中有无相当于上述式(A)的峰来评价润滑脂组合物。将结果示于表1、表2。另外,将实施例1及比较例2的X射线衍射图案示于图1。

[0097] [表1]

[0098]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
增稠剂	脂肪族二脲 (C18)	脂肪族二脲 (C18)	脂肪族二脲 (C8)	脂环式脂肪族 二脲
基础油	矿物油	矿物油	矿物油	矿物油
基础润滑脂升 温条件	195°C	200°C	170°C	170°C
剪切稳定性	○ 328	○ 362	○ 349	○ 385
X 射线衍射	有, 大约 0.63	有, 大约 0.63	-	-

[0099]

[表2]

[0100]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3
增稠剂	脂肪族二脲 (C8/C18)	脂肪族二脲 (C18)	脂肪族二脲 (C18)
基础油	矿物油	矿物油	矿物油
基础润滑脂 升温条件	170°C	170°C	190°C
剪切稳定性	× 440 <	× 440 <	× 440 <
X 射线衍射	-	无, 大约 0.77	无, 大约 0.77

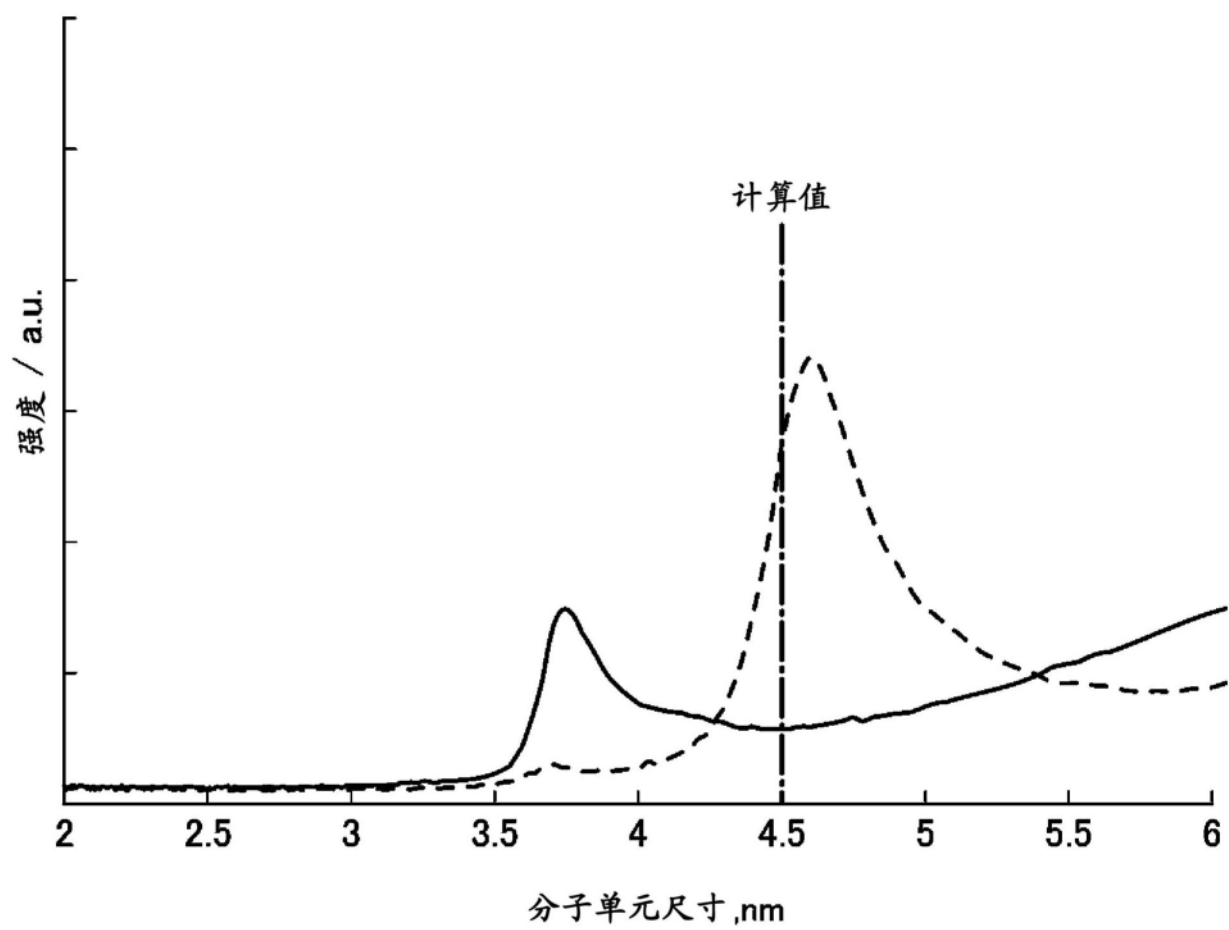


图1