

(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2013-129794

(P2013-129794A)

(43) 公開日 平成25年7月4日(2013.7.4)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 1 O M 169/02 (2006.01)	C 1 O M 169/02	4 H 1 O 4
C 1 O M 145/14 (2006.01)	C 1 O M 145/14	
C 1 O M 115/08 (2006.01)	C 1 O M 115/08	
C 1 O N 20/00 (2006.01)	C 1 O N 20:00 Z	
C 1 O N 30/06 (2006.01)	C 1 O N 30:06	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2011-281987 (P2011-281987)	(71) 出願人	000186913
(22) 出願日	平成23年12月22日 (2011.12.22)		昭和シェル石油株式会社
			東京都港区台場二丁目3番2号
		(74) 代理人	100105315
			弁理士 伊藤 温
		(72) 発明者	藤巻 好朝
			東京都港区台場二丁目3番2号 昭和シェ
			ル石油株式会社内
		(72) 発明者	田中 啓司
			東京都港区台場二丁目3番2号 昭和シェ
			ル石油株式会社内
		Fターム(参考)	4H104 BA02A BA07A BE13B CB08C DA02A
			EA22C LA03 PA01 PA02 PA38
			QA18

(54) 【発明の名称】 グリース組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐摩耗性の高いグリース組成物の提供。

【解決手段】 基油と、増ちょう剤と、水酸基を含有するポリ(メタ)アクリレートと、を含有するグリース組成物。基油としては脱ろう溶剤精製により得られたパラフィン系鉱油、ポリ- α -オレフィン(PAO)合成油、フィッシュアトロプシュ法により合成されたGTL(ガストゥリキッド)により得られた油などが好ましく、増ちょう剤としてはアルキルジウレアなどが好ましく、水酸基を含有するポリ(メタ)アクリレートとしては炭素数1~20のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートと水酸基含有ビニル単量体を必須の構成単量体とする共重合体であり、ヒドロキシル価が20~50であるものが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基油と、増ちょう剤と、水酸基を含有するポリ（メタ）アクリレートと、を含有することを特徴とするグリース組成物。

【請求項 2】

水酸基を含有するポリ（メタ）アクリレートのヒドロキシル価が 20～50 である、請求項 1 記載のグリース組成物。

【請求項 3】

ウレア系グリース組成物である、請求項 1 又は 2 記載のグリース組成物。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、グリース組成物、より詳細には、高い耐摩耗性を有するグリース組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

機械の摺動部並びに回転部には何らかの潤滑基材が必要であるが、そのほとんどに潤滑油やグリースが使われており、中でもシール構造を簡略化でき、装置を小型でコンパクトにできるグリース潤滑方式を採用している機械は非常に多い。例えば回転体を支える各種ころがり軸受けやすべり軸受を初め、ボールジョイントやリンク又はチェーン、歯車、ワイヤー及びクレーンのブームの摺動部等々使用範囲は極めて広く、またその要求品質も年々向上し、機械のロングライフ化やメンテナンスフリー化は全ての機々に共通した課題である。また、近年では、機械技術、材料技術や加工精度の進歩により材料の疲労破壊や損傷は極めて少なくなり、機械の寿命は潤滑油やグリースの性能に大きく影響されるようになっている。そこでグリースの潤滑性を向上し、これらの課題を解決することは機械の品質や信頼性の向上に大きく貢献でき極めて重要である。

20

【0003】

ここで具体的に機械の回転部分や摺動部においてグリースの潤滑性能が低下し、機械寿命が尽きるケースとしては、大きくわけて次の 2 つがあげられる。第 1 に、高温で使用した場合グリースは酸化を受け、油分の蒸発や熱重合によるグリースの固化又は有機酸やアルデヒドの生成によるグリース構造が破壊され潤滑不良を起こすケースと、第 2 に比較的低速高荷重での使用や、高速ですべり摩擦が多く発生する機械摺動面では、境界潤滑状態になりやすく、グリースの潤滑膜は非常に薄くなることから、金属接触が頻繁に起き、摩耗が増大し金属剥離や焼付等の損傷に至るケースがある。

30

【0004】

第 1 のケースを解決する手段は、適切な酸化防止剤をグリースに効果的に配合することにより機械寿命の延長を図る方法や（特許文献 1 参照）、熱的な構造変化や化学的变化の少ない増ちょう剤や基油をグリース原料に用いて、グリース全体の機能を向上させる事により、機械寿命の延長を図る技術がある。熱的に安定な増ちょう剤の一つとしては、ウレア系グリースがあり、近年、この増ちょう剤を用いた技術開発が頻繁に行われている。（特許文献 2 参照）ウレアグリースは、リチウム石けんを増ちょう剤とするグリースよりも滴点が高く、熱安定性に優れることや耐摩耗性や潤滑性に優れることから、広い分野で使用されるようになっている。例えば、自動車産業においては C V J（等速ジョイント）や電動パワーステアリング、オルタネーターベアリングやホイールベアリングなどの各種自動車部品では、耐熱性や耐摩耗性並びに摩擦特性の要求値が益々高く、ウレアグリースの優れた性能と添加剤の技術を応用するケースが多い。

40

【0005】

また、自動車は世界のいたるところで使用されるため、自動車部品に使用されるグリースは -40℃ 程度の極寒の状況や、100℃ 以上の高温（エンジンルームの放射熱＋路面からの輻射熱）での常時使用も考慮にいれて設計、製造されることから、低温から高温ま

50

での広い温度域に亘って低く安定したトルク特性が得られると共に、高温において粘度低下による油膜切れを起こさず、車両の寿命に対応した高寿命のグリースが求められている。

【0006】

低温特性を向上させる技術として、グリースの基油に低温流動性に優れる合成炭化水素油（ポリアルファオレフィン）やエステル系の基油又はグリコール系の基油にメタクリレート系重合物を配合してなる技術が開示されているが、更なる品質と性能の向上が求められている。（特許文献3参照）

【0007】

第2のケースを解決する手段としては、グリースの基油粘度を高めたり、ポリマーなどの増粘剤を配合し潤滑油膜を厚くすることで金属接触を抑える方法や（特許文献4参照）、耐摩耗剤や極圧剤或いは固体潤滑材などの耐荷重添加剤をグリースに配合し、添加剤の化学的或いは物理的な作用により、摺動面間で被膜や固体膜を形成し表面を保護する方法である。（特許文献5及び特許文献6参照）しかしながら、添加剤の種類によって、グリース構造を変化させたり、機械の構成部品に影響を与える添加剤も多い。例えば、酸価の高いチオリン酸塩類は、石けん系グリースの遊離アルカリと反応しやすい欠点があったり、硫化オレフィン系の添加剤はウレアグリースの経時硬化を引き起こす場合がある。更に、化学活性の強い添加剤は、金属に対する変色や腐食、又は、ニトリルやアクリル、またウレタンなどのゴムなどのシール材の強度も低下させたりする課題も多い。

【0008】

従って、グリースの潤滑にとって、グリース構造に悪影響を及ぼす事なく、潤滑摺動面にて適度な油膜の保持、並びに吸着膜を形成させる事は、自動車部品や工業部品の品質の安定並びに信頼性の確保と発展する機械寿命の延長に極めて有効である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特許第2085136号

【特許文献2】特許第4769456号

【特許文献3】特開2006-77119号

【特許文献4】特開2008-69282

【特許文献5】特許第3833756号

【特許文献6】特開平2-18497号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、耐摩耗性の高いグリース組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

かかる状況の下、発明者が鋭意検討した結果、水酸基を含有するポリ（メタ）アクリレート誘導体を用いることによって、グリースの耐摩耗性を高めることができ、当該課題を解決することができることを見出した。

【0012】

本発明は、基油と、増ちょう剤とを含有するグリース組成物において、添加剤として水酸基を含有するポリ（メタ）アクリレート誘導体を用いることを特徴とするグリース組成物である。

【発明の効果】

【0013】

本発明に係るグリース組成物は、従来のグリース組成物と対比し、より高い耐摩耗性を有するという効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の一態様を詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は当該一態様に何ら限定されるものではない。

【0015】

本態様のグリース組成物は、必須構成成分として「基油」、「増ちょう剤」及び「添加剤」を含有する。以下、グリース組成物に含まれる各成分、グリース組成物における各成分の量（配合量）、グリース組成物の製造方法、グリース組成物の性状、グリース組成物の用途を順に説明する。

【0016】

≪グリース組成物（成分）≫

10

〔基油〕

本形態のグリース組成物に用いられる基油は、特に限定されない。例えば、通常のグリース組成物に使用される鉱油、合成油、動植物油、これらの混合油を適宜使用することができる。具体例としては、API（American Petroleum Institute；米国石油協会）基油カテゴリーでグループI、グループII、グループIII、グループIV等に属する基油を、単独又は混合物として使用してもよい。

【0017】

グループI基油には、例えば、原油を常圧蒸留して得られる潤滑油留分に対して、溶剤精製、水素化精製、脱ろう等の精製手段を適宜組み合わせることで適用することにより得られるパラフィン系鉱油がある。グループII基油には、例えば、原油を常圧蒸留して得られる潤滑油留分に対して、水素化分解、脱ろう等の精製手段を適宜組み合わせることで適用することにより得られたパラフィン系鉱油がある。ガルフ社法等の水素化精製法により精製されたグループII基油は、全イオウ分が10ppm未満、アロマ分が5%以下であり、本発明において好適に用いることができる。グループIII基油及びグループIIプラス基油には、例えば、原油を常圧蒸留して得られる潤滑油留分に対して、高度水素化精製により製造されるパラフィン系鉱油や、脱ろうプロセスにて生成されるワックスをイソパラフィンに変換・脱ろうするISODEWAXプロセスにより精製された基油や、モービルWAX異性化プロセスにより精製された基油があり、これらも本形態において好適に用いることができる。

20

【0018】

合成油としては、例えば、ポリオレフィン、セバシン酸ジオクチルのような二塩基酸のジエステル、ポリオールエステル、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、エステル、ポリオキシアルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコールエステル、ポリオキシアルキレングリコールエーテル、ポリフェニルエーテル、ジアルキルジフェニルエーテル、含フッ素化合物（パーフルオロポリエーテル、フッ素化ポリオレフィン等）、シリコン等が挙げられる。上記ポリオレフィンには、各種オレフィンの重合物又はこれらの水素化物が含まれる。オレフィンとしては任意のものが用いられるが、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、炭素数5以上の α -オレフィン等が挙げられる。ポリオレフィンの製造にあたっては、上記オレフィンの1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせることで用いてもよい。特に低温流動性及び低温における潤滑性向上等の観点から、ポリ α -オレフィン（PAO）合成油と呼ばれているポリオレフィンが好適であり、これはグループIV基油である。ポリ α -オレフィン合成油は粘度指数が高いため、高温で粘度低下が少なく、油膜を保持する能力が高い事、及び、低温においては、粘度が高くなり過ぎず、適度な流動性を保つ事から、潤滑性の低下が少ない。この優れた低温性は、グリースの基油に使用した場合、極めて有効に働く作用である。例えば、低温で粘度が極めて高く、流動性を失う潤滑油をグリースの基油に使うと、グリースは完全に流動性を失い、機械部品の摺動面にてほとんど潤滑油を供給しなくなり、摩耗を促進する場合があるが、ポリ α -オレフィン合成油のような低温流動性に優れる基油を配合したグリースは流動性を失う事がないため、適度な潤滑油を摺動面に供給でき、潤滑機能が保たれ摩耗を抑制できる。

30

40

【0019】

50

天然ガスの液体燃料化技術のフィッシャートロブッシュ法により合成されたGTL（ガストゥリキッド）により得られた油は、原油から精製された鉱油基油と比較して、硫黄分や芳香族分が極めて低く、パラフィン構成比率が極めて高いため、酸化安定性に優れ、蒸発損失も非常に小さいため、本形態の基油として好適に用いることができる。

【0020】

〔増ちょう剤〕

本形態において必須成分として使用される増ちょう剤は、特に限定されず、通常のグリース組成物に使用されているものでよい。例えば、ウレア系増ちょう剤、金属石けん、複合石けん、有機化ベントナイト、シリカ等が挙げられる。ここで、ウレア系としては、脂肪族ジウレア、脂環族ジウレア、芳香族ジウレア、トリウレア、テトラウレア、ウレアウレタンが挙げられる。金属石けんとしては、12-ヒドロキシステアリン酸リチウム、ステアリン酸リチウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、リチウムコンプレックス、カルシウムコンプレックス、バリウムコンプレックス、アルミニウムコンプレックス、リチウムカルシウム混合石けん等が挙げられる。有機ベントナイトとしては、第4級アンモニウム塩で処理したモンモリロナイト、シリカとしては、気相反応にて製造された超微粒子のシリカ粉末又はそれらの表面を例えば、メタノールのような低級アルコールで処理したものが挙げられる。その他、スルホネートコンプレックスやポリテトラフルオロエチレン、第三リン酸カルシウム等が挙げられる。

10

【0021】

これらの内、好適な増ちょう剤は、イソシアネートと一級アミンにより反応生成されるウレア化合物である。例えば、ジウレアでもトリウレアでもテトラウレアもしくはペンタウレアやヘキサウレアでもよく、脂肪族ウレアでも脂環族ウレアでも芳香族ウレアでもよく、他の基（例えばウレタン基）を有するウレア（例えばウレアウレタン）でもよい。

20

【0022】

ここで、例えば、ジウレア増ちょう剤は、例えば、ジイソシアネート1モルと一級モノアミン2モルを反応させて得られる。また、テトラウレア増ちょう剤は、例えば、ジイソシアネート2モルと一級ジアミン1モル並びに一級モノアミン2モルを反応させて得られる。また、トリウレアモノウレタン増ちょう剤は、例えば、ジイソシアネート2モルと一級ジアミン1モル並びに一級モノアミン1モルとモノアルコール1モルとを反応させて得られる。以下、ウレア化合物を合成する際に使用する各種原料の一例を挙げる。

30

【0023】

ジイソシアネートとしては、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート等が挙げられる。より具体的な例としては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トランス-1,4-シクロヘキサンジイソシアネート(CHDI)、1,3-ビス-(イソシアナトメチル-ベンゼン)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H12MDI)、1,3-ビス-(イソシアナトメチル)-シクロヘキサン(H6XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、3-イソシアナトメチル-3,3,5'-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(IPDI)、フェニレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシレンジイソシアネート(m-TMXDI)、p-テトラメチルキシレンジイソシアネート(p-TMXDI)等があり、特に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、トランス-1,4-シクロヘキサンジイソシアネート(CHDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H12MDI)を挙げることができる。

40

【0024】

一級モノアミンとしては、脂肪族、脂環式又は芳香族のモノアミンが挙げられる。ここで、脂肪族アミンとしては、C8～C24の飽和又は不飽和の脂肪族アミンで、分岐状のもの、直鎖状のものが使用されるが、特に直鎖状のものが好ましい。具体的には、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、

50

オクタデシルアミン、オレイルアミン、アニリン、p-トルイジン、シクロヘキシルアミン等が挙げられる。

【0025】

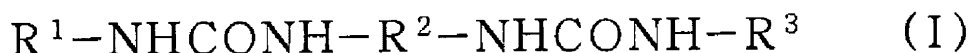
一級ジアミンとしては、脂肪族、脂環式又は芳香族ジアミンが挙げられる。例えば、C₂～C₁₂のジアミンである、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、ジアミノシクロヘキサン等の脂環式ジアミン、及びフェニレンジアミン、ベンジジン、ジアミノスチルベン、トリジン等の芳香族ジアミンが挙げられる。

【0026】

モノアルコールとしては、脂肪族、脂環式又は芳香族のアルコールが挙げられる。ここで、脂肪族アルコールとしては、C₈～C₂₄の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールで、分岐状のもの、直鎖状のものが使用されるが、特に直鎖状のものが好ましい。具体的には、オクチルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール等、脂環式アルコールとしては、シクロヘキシルアルコール等、芳香族のアルコールとしては、ベンジルアルコール、サリチルアルコール、フェネチルアルコール、シンナミルアルコール、ヒドロシンナミルアルコール等が挙げられる。

【0027】

この中で、好ましくはアルキルジウレアであり、よりこの好ましくは一般式（I）：
【化1】



（式中、R¹及びR³は炭素数8～12の脂肪族炭化水素基を示し、R²は炭素数6～15の2価の芳香族基を示す。）で表される化合物である。ここで、R¹及びR³は、相互に独立して、炭素数8のオクチル基又は炭素数12のラウリル基であることが好適である。また、R²はジフェニルメタン基であることが好適である。より好適な態様は、R²はジフェニルメタン基であって、且つ、（1）R¹及びR³が炭素数8のオクチル基である化合物、（2-1）R¹及びR³が炭素数8のオクチル基である化合物と、R¹及びR³が炭素数12のラウリル基である化合物と、の混合物、（2-2）R¹及びR³の一方が炭素数8のオクチル基であり、R¹及びR³の他方が炭素数12のラウリル基である化合物、（2-3）（2-1）の化合物の一方又は両方と、（2-2）の化合物と、の混合物、である。これらの内、（2-1）～（2-3）が特に好適である。

【0028】

（他の増ちょう剤）

本形態のグリース組成物には、主の増ちょう剤〔例えば、上記のウレア化合物（例えばアルキルジウレア）〕と共に他の増ちょう剤を併用することができる。例えば、主の増ちょう剤としてウレア化合物を用いた場合、こうした他の増ちょう剤としては、第三リン酸カルシウム、アルカリ金属石けん、アルカリ金属複合石けん、アルカリ土類金属石けん、アルカリ土類複合石けん、アルカリ金属スルホネート、アルカリ土類金属スルホネート、その他の金属石けん、テレフタラメート金属塩、クレイ、シリカエアロゲル等のシリカ（酸化ケイ素）、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を併せて使用することができる。また、これら以外にも粘ちょう効果を付与できるものはいずれも使用することができる。

【0029】

〔添加剤〕

本形態において必須成分として使用される添加剤は、水酸基を含有するポリ（メタ）アクリレートである。この水酸基を含有するポリ（メタ）アクリレートは、共重合体であって、炭素数1～20のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートと水酸基含有ビニル単量体を必須の構成単量体とする共重合体である。

【0030】

上記炭素数1～20のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（a）としては、具体的には、

（a1）炭素数1～4のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート：

例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-又は*i s o*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-、*i s o*-又は*s e c*-ブチル（メタ）アクリレート

（a2）炭素数8～20のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート：

例えば、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-デシル（メタ）アクリレート、*n*-イソデシル（メタ）アクリレート、*n*-ウンデシル（メタ）アクリレート、*n*-ドデシル（メタ）アクリレート、2-メチルウンデシル（メタ）アクリレート、*n*-トリデシル（メタ）アクリレート、2-メチルドデシル（メタ）アクリレート、*n*-テトラデシル（メタ）アクリレート、2-メチルトリデシル（メタ）アクリレート、*n*-ペンタデシル（メタ）アクリレート、2-メチルテトラデシル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキサデシル（メタ）アクリレート、及び*n*-オクタデシル（メタ）アクリレート、*n*-エイコシル（メタ）アクリレート、*n*-ドコシル（メタ）アクリレート、ドバノール23〔三菱化学（株）製の炭素数12／炭素数13のオキシアルコール混合物〕のメタクリレート、ドバノール45〔三菱化学株式会社製の炭素数13／炭素数14のオキシアルコール混合物〕のメタクリレート等、

（a3）炭素数5～7のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート：

例えば、*n*-ペンチル（メタ）アクリレート及び*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート等、が挙げられる。

【0031】

上記（a1）～（a3）のうちで、好ましいのは（a1）及び（a2）に属する物質であり、更に好ましくは（a2）の物質である。また、上記（a2）のうち好ましいのは、基油への溶解性の観点から、アルキル基の炭素数10～20、更に好ましくは炭素数12～14のものである。

【0032】

上記した炭素数1～20のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートと共重合体を構成する水酸基含有ビニル単量体（b）は、分子中に1個又はそれ以上（好ましくは1又は2個）の水酸基を含有するビニル単量体である。具体例としては、

（b1）ヒドロキシアルキル（炭素数2～6）（メタ）アクリレート：

例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2又は3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1-メチル-2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等、

（b2）モノ-又はジ-ヒドロキシアルキル（炭素数1～4）置換（メタ）アクリルアミド：

例えば、*N*，*N*-ジヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、*N*，*N*-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド、*N*，*N*-ジ-2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリルアミド等

（b3）ビニルアルコール（酢酸ビニル単位の加水分解により形成される）、

（b4）炭素数3～12のアルケノール：

例えば、（メタ）アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-オクテノール、1-ウンデセノール等、

（b5）炭素数4～12のアルケンジオール：

例えば、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1，4-ジオール等、

（b6）ヒドロキシアルキル（炭素数1～6）アルケニル（炭素数3～10）エーテル：例えば、2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル等、

（b7）水酸基含有芳香族単量体：例えば、*o*-、*m*-又は*p*-ヒドロキシスチレン

等

(b 8) 多価 (3～8 価) アルコール：

例えば、アルカンポリオール、その分子内もしくは分子間脱水物、糖類 (例えば、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン、ジグリセリン、蔗糖) のアルケニル (炭素数 3～10) エーテルもしくは (メタ) アクリレート (例えば、蔗糖 (メタ) アリルエーテル) 等、

(b 9) ポリオキシアルキレン鎖と水酸基を含有するビニル単量体：

例えば、ポリオキシアルキレングリコール (アルキレン基の炭素数 2～4、重合度 2～50) もしくはポリオキシアルキレンポリオール {上記 3～8 価のアルコールのポリオキシアルキレンエーテル (アルキル基の炭素数 2～4、重合度 2～100)} のモノ (メタ) アクリレート又はモノ (メタ) アリルエーテル {例えば、ポリエチレングリコール (重合度 2～9) モノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (重合度 2～12) モノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (重合度 2～30) モノ (メタ) アリルエーテル} 等が挙げられる。

【0033】

上記水酸基を含有するポリ (メタ) アクリレートの共重合体に上記 (a)、(b) と共に他の単量体を共重合させることができ、こうした単量体として、窒素原子含有単量体 (c) がある。具体的には、

(c 1) ニトロ基含有単量体：例えば、4-ニトロスチレン等、

(c 2) 1～3 級アミノ基含有ビニル単量体：例えば、

(c 2-1) 1 級アミノ基含有ビニル単量体； 例えば、炭素数 3～6 のアルケニルアミン [(メタ) アリルアミン、クロチルアミン等]、アミノアルキル (炭素数 2～6) (メタ) アクリレート [アミノエチル (メタ) アクリレート等]、

(c 2-2) 2 級アミノ基含有ビニル単量体； 例えば、アルキル (炭素数 1～6) アミノアルキル (炭素数 2～6) (メタ) アクリレート [t-ブチルアミノエチルメタクリレート、メチルアミノエチル (メタ) アクリレート等]、ジフェニルアミン (メタ) アクリルアミド [4-ジフェニルアミン (メタ) アクリルアミド、2-ジフェニルアミン (メタ) アクリルアミド等]、炭素数 6～12 のジアルケニルアミン [ジ (メタ) アリルアミン等]、

(c 2-3) 3 級アミノ基含有ビニル単量体、例えば、ジアルキル (炭素数 1～4) アミノアルキル (炭素数 2～6) (メタ) アクリレート [ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート等]、ジアルキル (炭素数 1～4) アミノアルキル (炭素数 2～6) (メタ) アクリルアミド [ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等]、3 級アミノ基含有芳香族ビニル系単量体 [N, N-ジメチルアミノスチレン、等]、

(c 2-4) 含窒素複素環含有ビニル系単量体 [モルホリノエチル (メタ) アクリレート、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルピロール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルチオピロリドン等] がある。

(c 3) 両性ビニル単量体：

例えば、N- (メタ) アクリロイルオキシ (もしくはアミノ) アルキル (炭素数 1～10) N, N-ジアルキル (炭素数 1～5) アンモニウム-N-アルキル (炭素数 1～5) カルボキシレート (もしくはサルフェート)、例えば、N- (メタ) アクリロイルオキシエチル N, N-ジメチルアンモニウム N-メチルカルボキシレート、N- (メタ) アクリロイルアミノプロピル N, N-ジメチルアンモニウム N-メチルカルボキシレート、及び N- (メタ) アクリロイルオキシエチル N, N-ジメチルアンモニウムプロピルサルフェート等、

(c 4) ニトリル基含有単量体：例えば、(メタ) アクリロニトリル等、がある。

【0034】

また、こうした単量体として、脂肪族炭化水素系ビニル単量体 (d) がある。例えば、

炭素数 2～20 のアルケン [エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン等]、及び炭素数 4～12 のアルカジエン [ブタジエン、イソプレン、1, 4-ペンタジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン等] がある。

【0035】

更に、脂環式炭化水素系ビニル単量体 (e) : 例えば、シクロヘキセン、(ジ)シクロペンタジエン、ピネン、リモネン、インデン、ビニルシクロヘキセン、及びエチリデンビシクロヘプテン等がある。

【0036】

また、芳香族炭化水素系ビニル単量体 (f) : 例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、2, 4-ジメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-イソプロピルスチレン、4-ブチルスチレン、4-フェニルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ベンジルスチレン、4-クロチルベンゼン、及び2-ビニルナフタレン等がある。

10

【0037】

そして、ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン類 (g) : 例えば、炭素数 2～12 の飽和脂肪酸のビニルエステル [酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、オクタン酸ビニル等]、炭素数 1～12 のアルキル、アリールもしくはアルコキシアルキルのビニルエーテル [メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ビニル 2-メトキシエチルエーテル、ビニル 2-ブトキシエチルエーテル等]、及び炭素数 1～8 のアルキルもしくはアリールのビニルケトン [メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、フェニルビニルケトン等] がある。

20

【0038】

更に、不飽和ポリカルボン酸のエステル (h) : 例えば、不飽和ポリカルボン酸のアルキル、シクロアルキルもしくはアラルキルエステルが挙げられ、このうち不飽和ジカルボン酸 [マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等] の炭素数 1～8 のアルキルジエステル [ジメチルマレエート、ジメチルフマレート、ジエチルマレエート、ジオクチルマレエート] 等がある。

【0039】

また、ポリオキシアルキレン鎖含有ビニル単量体 (水酸基を含まないもの) (i) : 例えば、ポリオキシアルキレングリコール (アルキレン基の炭素数 2～4、重合度 2～50) もしくはポリオキシアルキレンポリオール [上記 3～8 価のアルコールのポリオキシアルキレンエーテル (アルキル基の炭素数 2～4、重合度 2～100)] のモノアルキル (炭素数 1～18) エーテルのモノ (メタ) アクリレート [例えば、メトキシポリエチレングリコール (分子量 110～310) (メタ) アクリレート、ラウリルアルコールエチレンオキシド付加物 (2～30 モル) (メタ) アクリレート等] を用いることもできる。

30

【0040】

そして、カルボキシル基含有ビニル単量体 (j) : 例えば、モノカルボキシル基含有ビニル単量体、例えば、不飽和モノカルボン酸 [(メタ) アクリル酸、 α -メチル (メタ) アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸等]、不飽和ジカルボン酸のモノアルキル (炭素数 1～8) エステル [マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル等] ; 2 個以上のカルボキシル基を含有するビニル単量体、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等を共重合用の単量体として用いることができる。

40

【0041】

上記した追加的な単量体 (c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)、(i)、(j) のうち、好ましいのは (c) であり、(c) のうちの 2 種以上を併用することもできる。上記 (c) のうち、好ましいものは (c2)、更に好ましいものはジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、及びジエチルアミノエチル (メタ) アクリレートである。

【0042】

50

この添加剤として使用する、水酸基を含有するポリ（メタ）アクリレートのヒドロキシル価（水酸基価）は好ましくは10～100、より好ましくは20～50、更に好ましくは25～35である。ヒドロキシル価の測定はJIS K3342（1961）に準拠して測定をし得られる数値で、添加剤中の水酸基の量を示す値である。

【0043】

この水酸基を含有するポリ（メタ）アクリレートは、グリースに配合すると、グリース構造に悪影響を及ぼす事なく、潤滑摺動面にて適度な油膜を保持し、更に、水酸基を含有する化学構造が効果的に作用し、潤滑摺動面に吸着膜を形成させる。従って、この水酸基を含有するポリ（メタ）アクリレートを配合したグリースは、摺動面にて理想的な潤滑性を与え、自動車部品や工業部品の潤滑部位の摩耗を抑える事が出来、機械部品の品質の安定並びに信頼性の確保と寿命の延長に極めて有効である。ここで、潤滑油とグリースの大きな違いは、グリースの場合は、グリース構造の骨格を形成する増ちょう剤と添加剤が相互作用し、潤滑油では効果を発揮しても、グリースでは全く効果が認められないばかりか、逆に摩耗を促進したりする事がある。従って、本技術の様に、グリースに対して安定で効果的な潤滑性を与える添加剤は非常に好適である。

【0044】

[任意の成分]

本形態のグリース組成物は、更に任意の酸化防止剤、防錆剤、油性剤、極圧剤、耐摩耗剤、固体潤滑剤、金属不活性剤、ポリマー、金属系清浄剤、非金属系清浄剤、着色剤等の添加剤を含有していてもよい。例えば、酸化防止剤としては、2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2，6-ジ-tert-ブチルパラクレゾール、p，p'-ジオクチルジフェニルアミン、N-フェニル- α -ナフチルアミン、フェノチアジン等を挙げることができる。例えば、防錆剤としては、酸化パラフィン、カルボン酸金属塩、スルホン酸金属塩、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、サリチル酸エステル、コハク酸エステル、ソルビタンエステルや各種アミン塩等を挙げることができる。例えば、油性剤や極圧剤並びに耐摩耗剤としては、硫化ジアルキルジチオリン酸亜鉛、硫化ジアリルジチオリン酸亜鉛、硫化ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジアリルジチオカルバミン酸亜鉛、硫化ジアルキルジチオリン酸モリブテン、硫化ジアリルジチオリン酸モリブテン、硫化ジアルキルジチオカルバミン酸モリブテン、硫化ジアリルジチオカルバミン酸モリブテン、有機モリブテン錯体、硫化オレフィン、トリフェニルフォスフェート、トリフェニルフォスフロチオネート、トリクレジンフォスフェート、その他リン酸エステル類、硫化油脂類等を挙げることができる。例えば、固体潤滑剤としては、二硫化モリブテン、グラファイト、窒化ホウ素、メラミンシアヌレート、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、二硫化タングステン、フッ化黒鉛、カルシウムフォスフェート等がある。例えば、金属不活性剤としては、N，N'-ジサリチリデン-1，2-ジアミノプロパン、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、チアジアゾール等を挙げることができる。例えば、ポリマーとしては、ポリブテン、ポリイソブテン、ポリイソブチレン、ポリイソプレン、ポリメタクリレート等が挙げられる。例えば、金属系清浄剤として、金属スルホネート、金属サリチレート、金属フィネート等を挙げることができる。例えば、非金属系清浄剤として、コハク酸イミド等を挙げることができる。これらは発明を限定するものではない。

【0045】

《グリース組成物（各成分の配合量）》

次に、本形態に係るグリース組成物における配合量を説明する。尚、特記しない限り、％は質量％である。

【0046】

[基油]

基油の配合量は、グリース組成物全体を100質量％として、好ましくは60～95質量％であり、より好ましくは70～90質量％であり、更に好ましくは75～90質量％である。

10

20

30

40

50

【0047】

[増ちょう剤]

(増ちょう剤)

増ちょう剤 {例えばウレア化合物 (例えばアルキルジウレア系化合物)} の配合量は、グリース組成物全体を100質量%として、好ましくは1～20質量%、より好ましくは2～17質量%、更に好ましくは3～15質量%である。

【0048】

[添加剤]

(水酸基含有ポリ (メタ) アクリレート誘導体)

水酸基含有ポリ (メタ) アクリレート誘導体は、グリース組成物全体を100質量%として、好ましくは2～20重量%であり、より好ましくは4～10重量%である。

10

【0049】

(他の添加剤)

他の添加剤は、グリース組成物全体を100質量%として、例えば、任意の成分全体で0.03～20質量%である。

【0050】

(特に好ましい配合態様)

特に好ましい配合態様 (特に増ちょう剤及び水酸基含有PMA) は、増ちょう剤の種類 = 前記 (2-1) ~ (2-3)、増ちょう剤の含有量 = 7.5～15重量% (より好適には10～15)、水酸基含有PMAの種類 (ヒドロキシル価 = 20～50、重量平均分子量 = $1.0 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$)、水酸基含有PMAの含有量 = 7.5～15重量%、である。

20

【0051】

《グリース組成物の製造方法》

本形態のグリース組成物は、一般的に行われるグリースの製造方法で製造することができ、特に限定されないが、ウレア系グリース組成物の製造方法の一例としては、グリース製造釜内に、基油と、ウレア増ちょう剤の原料であるジイソシアネート1モルと一級モノアミン2モルを反応させて得られるジウレア増ちょう剤、又は、基油と、ウレア増ちょう剤の原料であるジイソシアネート2モルと一級ジアミン1モル並びに一級モノアミン2モルを反応させて得られるテトラウレアグリース、或いは、基油と、ウレア系増ちょう剤の原料であるジイソシアネート2モルと一級ジアミン1モル並びに一級モノアミン1モルとモノアルコール1モルを反応させて得られるトリウレアモノウレタン等の増ちょう剤を合成させて、得られるグリースを用いる事ができる。具体的な製造方法は例えば、これらの増ちょう剤を基油中で合成反応させた後、180℃程度の温度まで上昇させる、その後冷却し、100～80℃の温度で、添加剤 {水酸基含有ポリ (メタ) アクリレート誘導体} を混入し、十分に攪拌混合させた後、室温まで冷却させる。その後、混練機 (例えば、三本ロールミル等) を使用して、均質なグリース組成物を得る事が出来る。

30

【0052】

《グリース組成物の物性》

滴点

40

本形態のグリース組成物は、滴点が180℃以上となるものが好ましく、210℃以上となるものがより好ましく、250℃以上となるものが更に好ましく、260℃超又は以上となるものが特に好ましい。グリース組成物の滴点が180℃以上であれば、潤滑上の問題、例えば、高温での粘性喪失やそれに伴う漏洩、焼付け等が生じる可能性を抑えられると考えられる。尚、滴点は、粘性を有するグリースが、温度を上げてゆくと増ちょう剤構造を失う温度をいう。ここで、滴点の測定は、JIS K 2220 8に従って行うことができる。

【0053】

ちょう度

本形態のグリースは、ちょう度試験において、好ましくは000号～6号 (85～47

50

5) のちょう度であり、より好ましくは0号～4号(175～385)のちょう度であり、更に好ましくは1号～3号(220～340)のちょう度である。尚、ちょう度はグリースの物理的硬さを表す。ここで、ちょう度の測定方法は、JIS K 2220 7に従って混和ちょう度の測定を行うことができる。

【0054】

摩擦試験

高速四球耐摩耗試験：ASTM D2596に準拠し、玉軸受用鋼球を用い、回転数1200rpm、荷重40kgf、常温(温度なりゆき)、30分間の条件で実施し、固定球の摩耗痕径の大きさで評価を行った。

【0055】

《グリース組成物の用途》

本形態のグリース組成物は、一般に使用される機械、軸受、歯車等に使用可能であることはもちろん、より苛酷な条件下、例えば、高温条件下で優れた性能を発揮することができる。例えば、自動車では、スターター、オルターネーター及び各種アクチュエーター部のエンジン周辺、プロペラシャフト、等速ジョイント(CVJ)、ホイールベアリング及びクラッチ等のパワートレイン、電動パワーステアリング(EPS)、制動装置、ボールジョイント、ドアヒンジ、ハンドル部、冷却ファンモーター、ブレーキのエキスパンダー等の各種部品等の潤滑に好適に用いることができる。更に、パワーショベル、ブルドーザー、クレーン車等の建設機械、鉄鋼産業、製紙工業、林業機械、農業機械、化学プラント、風車設備、発電設備、乾燥炉、複写機、鉄道車両、シームレスパイプのネジジョイント、等の各種潤滑箇所で、特に、高温・高荷重部位に好適である。その他の用途としては、ハードディスク軸受用、プラスチック潤滑用、カートリッジグリース等が挙げられるが、これらの用途にも十分に適応できる。

【実施例】

【0056】

次に、本発明を実施例及び比較例により、更に詳細に説明するが、本発明は、これらの例によって何ら限定されるものではない。

【0057】

《本組成物に用いられた原料》

本実施例及び比較例で用いた原料は以下の通りである。

増ちょう剤原料

増ちょう剤A及びBはそれぞれ下記の化学構造のジウレア組成分を増ちょう剤としている。

- ・増ちょう剤A：ウレアタイプI
(a) $R_1NHCONHR_2NHCONHR_1$
- ・増ちょう剤B：ウレアタイプII
(a) $R_1NHCONHR_2NHCONHR_1$
(b) $R_3NHCONHR_2NHCONHR_3$
(c) $R_1NHCONHR_2NHCONHR_3$
- ・増ちょう剤C：ウレアタイプIII
(a) $R_4NHCONHR_2NHCONHR_4$

(但し、式中 R_2 はジフェニルメタン基、 R_1 は炭素数8のオクチル基を示し、 R_3 は炭素数12のラウリル基、 R_4 は炭素数6のフェニル基である。)

・増ちょう剤D：工業用市販のリチウム12ヒドロキシステアレートである。

【0058】

基油A～C

・基油A：脱ろう溶剤精製により得られたパラフィン系鉱油で、グループIに属するものであり、100℃動粘度が14.28mm²/s、40℃の動粘度が144.9mm²/s、粘度指数が96のものである。

・基油B：ポリ-α-オレフィン(PAO)合成油で、グループIVに属するものであり、

低粘度 P A O と高粘度 P A O を混合し、1 0 0 °C 動粘度を 1 5 . 4 m m ² / s 、に調製したものである。この混合 P A O の 4 0 °C の動粘度は 1 1 8 . 9 m m ² / s 、で粘度指数は 1 3 6 である。

・基油 C : フィッシャートロブシュ法により合成された G T L (ガストゥリキッド) により得られた油であり、グループ III に属するものであり、1 0 0 °C 動粘度が 8 . 2 m m ² / s 、4 0 °C 動粘度が 4 7 . 9 m m ² / s 、粘度指数が 1 4 4 のものである。

【0 0 5 9】

・添加剤 A : 水酸基含有 P M A (商品名: アクループ A - 1 0 7 0 、三洋化成工業株式会社製; M w : 1 . 7 × 1 0 ⁴、ヒドロキシ価 3 0)

・添加剤 B : 水酸基非含有 P M A (商品名: アクループ V - 8 1 5 、三洋化成工業株式会社製; M w : 2 . 1 × 1 0 ⁴)

・添加剤 C : 水酸基非含有 P M A (商品名: アクループ 8 1 2 、三洋化成工業株式会社製; M w : 3 . 3 × 1 0 ⁴)

・添加剤 D : 水酸基非含有 P M A (商品名: アクループ C 7 2 8 、三洋化成工業株式会社製; M w : 4 . 5 × 1 0 ⁴)

・添加剤 E : エチレン-α-オレフィン共重合体 (商品名: ルーカント H C 1 0 0 、三井化学株式会社製)

・添加剤 F : ポリブテン (商品名: 日石ポリブテン H V - 1 0 0 、J X 日鉱日石エネルギー株式会社製)

【0 0 6 0】

実施例 1

表 1 に示す成分及び配合量になるように原料及び基油並びに添加剤を計量準備し、一般的なウレアグリースの製造方法に従い実施例 1 のグリースを得た。ここで用いる、ジウレアグリースの増ちょう剤原料であるジイソシアネートと一級アミンのモル比は、それぞれ 1 モル対 2 モルである。具体的な製造方法は、密閉式グリース試作製造釜に、あらかじめ準備した基油 A にあたるグループ I 基油の全体量の内 6 0 重量%を張り込み、直後に、ウレア増ちょう剤の原料であるジフェニルメタン 4 , 4 ' -ジイソシアネートを張り込み、攪拌しながら 5 0 °C まで加熱する。次に、残り 4 0 重量%のグループ I 基油にオクチルアミン並びにラウリルアミンをそれぞれ溶解させ、試作製造釜に順次張り込み、ジウレアタイプ II の増ちょう剤を反応生成させる。更に加熱を続け 1 8 0 °C 程度の温度まで昇温させて、増ちょう剤構造を安定化させる。その後、冷却を開始し、冷却工程中の 8 0 °C の温度で、添加剤 A の水酸基含有ポリ (メタ) アクリレート誘導体を添加し、十分に攪拌混合させた後、室温まで冷却させる。その後、三本ロールミルを用いて、実施例 1 の均質なグリースを得た。

【0 0 6 1】

実施例 2

表 1 に示す成分及び配合量になるように原料及び基油並びに添加剤を計量準備し、一般的なウレアグリースの製造方法に従い実施例 2 のグリースを得た。ここで用いる、ジウレアグリースの増ちょう剤原料であるジイソシアネートと一級アミンのモル比は、それぞれ 1 モル対 2 モルである。具体的な製造方法は、密閉式グリース試作製造釜に、あらかじめ準備した基油 B にあたる合成油の全体量の内 6 0 重量%を張り込み、直後に、ウレア増ちょう剤の原料であるジフェニルメタン 4 , 4 ' -ジイソシアネートを張り込み、攪拌しながら 5 0 °C まで加熱する。次に、残り 4 0 重量%の合成油にオクチルアミンを溶解させ、試作製造釜に張り込み、ジウレアタイプ I の増ちょう剤を反応生成させる。更に加熱を続け 1 8 0 °C 程度の温度まで昇温させて、増ちょう剤構造を安定化させる。その後、冷却を開始し、冷却工程中の 8 0 °C の温度で、添加剤 A の水酸基含有ポリ (メタ) アクリレート誘導体を添加し、十分に攪拌混合させた後、室温まで冷却させる。その後、三本ロールミルを用いて、実施例 2 のグリース組成物を得た。

【0 0 6 2】

実施例 3

表 1 に示す成分及び配合量になるように原料及び基油並びに添加剤を計量準備し、一般的なウレアグリースの製造方法に従い実施例 3 のグリースを得た。ここで用いる、ジウレアグリースの増ちょう剤原料であるジイソシアネートと一級アミンのモル比は、それぞれ 1 モル対 2 モルである。具体的な製造方法は、密閉式グリース試作製造釜に、あらかじめ準備した基油 C にあたるグループ III 基油の全体量の内 60 重量%を張り込み、直後に、ウレア増ちょう剤の原料であるジフェニルメタン 4, 4'-ジイソシアネートを張り込み、攪拌しながら 50℃まで加熱する。次に、残り 40 重量%のグループ III 基油にオクチルアミンを溶解させ、試作製造釜に張り込み、ジウレアタイプ I の増ちょう剤を反応生成させる。更に加熱を続け 180℃程度の温度まで昇温させて、増ちょう剤構造を安定化させる。その後、冷却を開始し、冷却工程中の 80℃の温度で、添加剤 A の水酸基含有ポリ(メタ)アクリレート誘導体を添加し、十分に攪拌混合させた後、室温まで冷却させる。その後、三本ロールミルを用いて、実施例 3 の均質なグリースを得た。

10

【0063】

実施例 4～6

表 1 に示す成分及び配合量になるように原料及び基油並びに添加剤を計量準備し、一般的なウレアグリースの製造方法に従い実施例 4～6 のそれぞれのグリースを得た。ここで用いる、ジウレアグリースの増ちょう剤原料であるジイソシアネートと一級アミンのモル比は、それぞれ 1 モル対 2 モルである。具体的な製造方法は、密閉式グリース試作製造釜に、あらかじめ準備した基油 A にあたるグループ I 基油の全体量の内 60 重量%を張り込み、直後に、ウレア増ちょう剤の原料であるジフェニルメタン 4, 4'-ジイソシアネートを張り込み、攪拌しながら 50℃まで加熱する。次に、残り 40 重量%のグループ I 基油にオクチルアミン並びにラウリルアミンをそれぞれ溶解させ、試作製造釜に順次張り込み、ジウレアタイプ II の増ちょう剤を反応生成させる。更に加熱を続け 180℃程度の温度まで昇温させて、増ちょう剤構造を安定化させる。その後、冷却を開始し、冷却工程中の 80℃の温度で、添加剤 A の水酸基含有ポリ(メタ)アクリレート誘導体を添加し、十分に攪拌混合させた後、室温まで冷却させる。その後、三本ロールミルを用いて、実施例 4～6 のそれぞれの均質なグリースを得た。実施例 4～6 は添加剤の添加剤の量が異なることに伴い、基油の量がバランスされている、また増ちょう剤の量も若干調整している。

20

【0064】

実施例 7

表 1 に示す成分及び配合量になるように原料及び基油並びに添加剤を計量準備し、一般的なウレアグリースの製造方法に従い実施例 7 のグリースを得た。ここで用いる、ジウレアグリースの増ちょう剤原料であるジイソシアネートと一級アミンのモル比は、それぞれ 1 モル対 2 モルである。具体的な製造方法は、密閉式グリース試作製造釜に、あらかじめ準備した基油 A にあたるグループ I 基油の全体量の内 60 重量%を張り込み、直後に、ウレア増ちょう剤の原料であるジフェニルメタン 4, 4'-ジイソシアネートを張り込み、攪拌しながら 50℃まで加熱する。次に、残り 40 重量%のグループ I 基油にオクチルアミンを溶解させ、試作製造釜に張り込み、ジウレアタイプ I の増ちょう剤を反応生成させる。更に加熱を続け 180℃程度の温度まで昇温させて、増ちょう剤構造を安定化させる。その後、冷却を開始し、冷却工程中の 80℃の温度で、添加剤 A の水酸基含有ポリ(メタ)アクリレート誘導体を添加し、十分に攪拌混合させた後、室温まで冷却させる。その後、三本ロールミルを用いて、実施例 7 の均質なグリースを得た。

30

40

【0065】

実施例 8

表 1 に示す成分及び配合量になるように原料及び基油並びに添加剤を計量準備し、一般的なウレアグリースの製造方法に従い実施例 8 のグリースを得た。ここで用いる、ジウレアグリースの増ちょう剤原料であるジイソシアネートと一級アミンのモル比は、それぞれ 1 モル対 2 モルである。具体的な製造方法は、密閉式グリース試作製造釜に、あらかじめ準備した基油 A にあたるグループ I 基油全量を張り込み、直後に、ウレア増ちょう剤の原料であるジフェニルメタン 4, 4'-ジイソシアネートを張り込み、攪拌しながら 50℃

50

まで加熱する。次に、基油 B にあたる合成油にオクチルアミンを混合し、基油 C にあたるグループ III にラウリルアミンをそれぞれ混合溶解させ、試作製造釜に順次張り込み、ジウレアタイプ II の増ちょう剤を反応生成させる。更に加熱を続け 180℃ 程度の温度まで昇温させて、増ちょう剤構造を安定化させる。その後、冷却を開始し、冷却工程中の 80℃ の温度で、添加剤 A の水酸基含有ポリ（メタ）アクリレート誘導体を添加し、十分に攪拌混合させた後、室温まで冷却させる。その後、三本ロールミルを用いて、実施例 8 の均質なグリースを得た。

【0066】

実施例 9

表 1 に示す成分及び配合量になるように原料及び基油並びに添加剤を計量準備し、一般的なウレアグリースの製造方法に従い実施例 7 のグリースを得た。ここで用いる、ジウレアグリースの増ちょう剤原料であるジイソシアネートと一級アミンのモル比は、それぞれ 1 モル対 2 モルである。具体的な製造方法は、密閉式グリース試作製造釜に、あらかじめ準備した基油 A にあたるグループ I 基油の全体量の内 60 重量% を張り込み、直後に、ウレア増ちょう剤の原料であるジフェニルメタン 4, 4'-ジイソシアネートを張り込み、攪拌しながら 50℃ まで加熱する。次に、残り 40 重量% のグループ I 基油にアニリンを混合溶解させ、試作製造釜に張り込み、ジウレアタイプ III の増ちょう剤を反応生成させる。更に加熱を続け 180℃ 程度の温度まで昇温させて、増ちょう剤構造を安定化させる。その後、冷却を開始し、冷却工程中の 80℃ の温度で、添加剤 A の水酸基含有ポリ（メタ）アクリレート誘導体を添加し、十分に攪拌混合させた後、室温まで冷却させる。その後、三本ロールミルを用いて、実施例 9 の均質なグリースを得た。

【0067】

実施例 10

表 1 に示す成分及び配合量になるように工業用市販のリチウム 12 ヒドロキシステアレートと基油 A にあたるグループ I 基油を準備し、開放式グリース試作製造釜に、あらかじめ準備した基油全量とリチウム 12 ヒドロキシステアレートを張り込み、攪拌しながら 230℃ まで加熱する。リチウム 12 ヒドロキシステアレートが完全に溶解したのを確認後、徐々に温度を下げて 80℃ で冷却する。80℃ の温度で、添加剤 A の水酸基含有ポリ（メタ）アクリレート誘導体を添加し、十分に攪拌混合させた後、室温まで冷却させる。その後、三本ロールミルを用いて、実施例 10 の均質なグリースを得た。

【0068】

比較例 1～比較例 3

実施例 6 の製造方法に準拠し、ウレア増ちょう剤を生成反応させそれぞれの比較例のグリースを得たが、比較例 1 は何れの添加剤も配合していないベースグリースである。また、比較例 2 は添加剤 B を配合したものである。更に比較例 3 は添加剤 C を配合したものである。

【0069】

比較例 4～比較例 6

実施例 1 の製造方法に準拠し、ウレア増ちょう剤を生成反応させそれぞれの比較例のグリースを得たが、比較例 4 は添加剤 D を配合したものである。また、比較例 5 は添加剤 E を配合したものである。更に比較例 6 は添加剤 F を配合したものである。

【0070】

その結果を表 1 に示す。表 1 から分かるように、実施例 1～10 に係るグリースは、いずれも優良な耐摩耗性能が得られている（摩耗痕径が 0.39～0.52）。

【0071】

10

20

30

40

【表 1】

表 1		実施例										比較例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6
増ちよう剤A	ウレアタイプI (質量%)	-	12.5	12.5	-	-	-	6.5	-	-	-	13.5	12.5	12.5	-	-	-
増ちよう剤B	ウレアタイプII (質量%)	12.5	-	-	11.5	13	13.5	-	3.5	-	-	-	-	-	12.5	12.5	12.5
増ちよう剤C	ウレアタイプIII (質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	18.5	-	-	-	-	-	-	-
増ちよう剤D	リチウム石けん (質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.5	-	-	-	-	-	-
基油A	グループI 基油 (質量%)	77.5	-	-	68.5	82.0	83.5	83.5	28.5	71.5	80.5	86.5	77.5	77.5	77.5	77.5	77.5
基油B	合成油 (質量%)	-	77.5	-	-	-	-	-	29.0	-	-	-	-	-	-	-	-
基油C	グループIII 基油 (質量%)	-	-	77.5	-	-	-	-	29.0	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剤A	水酸基含有PMA (Mw:1.7×10 ⁴) (質量%)	10.0	10.0	10.0	20.0	5.0	3.0	10.0	10.0	10.0	10.0	-	-	-	-	-	-
添加剤B	水酸基非含有PMA (Mw:2.1×10 ⁴) (質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-	-	-	-
添加剤C	水酸基非含有PMA (Mw:3.3×10 ⁴) (質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-	-	-
添加剤D	水酸基非含有PMA (Mw:4.5×10 ⁴) (質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-	-
添加剤E	エチレン-α-オレフィン共重合体 (質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-
添加剤F	ポリブテン (質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
合 計	(質量%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
基油の動粘度	100℃ (mm ² /s)	14.28	118.9	47.9	14.28	14.28	14.28	14.28	91.0	14.28	14.28	14.28	14.28	14.28	14.28	14.28	14.28
	40℃ (mm ² /s)	144.9	15.4	8.2	144.9	144.9	144.9	144.9	12.0	144.9	144.9	144.9	144.9	144.9	144.9	144.9	144.9
混和ちよう度※1	(JIS K2220.7)	241	262	252	274	265	223	368	408	295	283	222	238	238	235	243	240
NLGIちよう度グレード		3	2.5	2.5	2	2	3	0	00	2	2	3	3	3	3	3	3
滴点 (JIS K2220.8)	(°C)	265	254	255	257	267	265	223	224	270	182	258	243	247	266	272	274
高速四球耐摩耗試験 摩耗直径※2	(mm)	0.39	0.42	0.43	0.45	0.44	0.46	0.43	0.46	0.50	0.52	0.59	0.63	0.66	0.65	0.67	0.57

※1混和ちよう度: 60W@25℃ (1/2ちよう度計にて測定)

※2高速四球耐摩耗試験: 1,200rpm, 40kgf, 常温(温度なりゆき), 30min

10

20

30

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 N	40/00	(2006.01)	C 1 0 N 40:00	G
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	