

(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2018-90690

(P2018-90690A)

(43) 公開日 平成30年6月14日(2018.6.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 1 O M 117/02</b> (2006.01)	C 1 O M 117/02	4 H 1 O 4
C 1 O N 10/04 (2006.01)	C 1 O N 10:04	
C 1 O N 30/00 (2006.01)	C 1 O N 30:00	Z
C 1 O N 30/02 (2006.01)	C 1 O N 30:02	
C 1 O N 30/08 (2006.01)	C 1 O N 30:08	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-234406 (P2016-234406)	(71) 出願人	517436615 シェルブルリカンツジャパン株式会社 東京都港区台場二丁目3番2号
(22) 出願日	平成28年12月1日 (2016.12.1)	(74) 代理人	100105315 弁理士 伊藤 温
		(72) 発明者	渡邊 和也 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 BA04A BA07A BB08A BB16B BB31A BB33A BB34A BB41A CB14A CD01A CD04A CJ02A DA02A FA02 LA01 LA04 LA20 PA01 PA02 QA18

(54) 【発明の名称】 グリース組成物

(57) 【要約】

【課題】 グリースの実用性能である軸受寿命並びに低温性を両立し、広い温度領域において安定した潤滑機能を有するグリース組成物を提供する。

【解決手段】 基油と、増ちょう剤としてカルシウム複合石けんと、を含有するグリース組成物において、前記カルシウム複合石けんを構成するカルボン酸として、置換又は非置換のC18~22の直鎖状高級脂肪酸と、置換又は非置換のベンゼン環を有する芳香族モノカルボン酸と、C2~4の直鎖状飽和低級脂肪酸と、を用いたグリース組成物において、前記置換又は非置換のC18~22の直鎖状高級脂肪酸は、ベヘニン酸を含み、且つ、ベヘニン酸の使用量は、前記置換又は非置換のC18~22の直鎖状高級脂肪酸の全使用量を基準として、質量比で25質量%以上70質量%以下であるグリース組成物。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基油と、増ちょう剤としてカルシウム複合石けんと、を含有するグリース組成物において、前記カルシウム複合石けんを構成するカルボン酸として、置換又は非置換の C 18 ~ 22 の直鎖状高級脂肪酸と、置換又は非置換のベンゼン環を有する芳香族モノカルボン酸と、C 2 ~ 4 の直鎖状飽和低級脂肪酸と、を用いたグリース組成物において、前記置換又は非置換の C 18 ~ 22 の直鎖状高級脂肪酸は、ベヘニン酸を含み、且つ、ベヘニン酸の使用量は、前記置換又は非置換の C 18 ~ 22 の直鎖状高級脂肪酸の全使用量を基準として、質量比で 25 質量% 以上 70 質量% 以下であることを特徴とするグリース組成物。

**【請求項 2】**

前記グリース組成物において、前記カルボン酸の使用量（質量）が、前記置換又は非置換の C 18 ~ 22 の直鎖状高級脂肪酸 > 前記 C 2 ~ 4 の直鎖状飽和低級脂肪酸 > 前記置換又は非置換のベンゼン環を有する芳香族モノカルボン酸、の関係にある、請求項 1 記載のグリース組成物。

**【請求項 3】**

ベヘニン酸以外の前記直鎖状高級脂肪酸がステアリン酸、オレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸から選択される一種以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のグリース組成物。

**【請求項 4】**

前記芳香族モノカルボン酸が安息香酸及びパラトルイル酸から選択される一種以上であり、前記直鎖状飽和低級脂肪酸が酢酸及び酪酸から選択される一種以上であり、前記高級脂肪酸はステアリン酸とベヘニン酸の混合物であり、ステアリン酸とベヘニン酸の質量比は 75 : 25 ~ 30 : 70 であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のグリース組成物。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、グリース組成物に関する。より詳細には、優れたせん断安定性、熱的に安定で長い軸受寿命、さらに良好な低温流動性を有するカルシウムコンプレックス系グリースに関する。

**【背景技術】****【0002】**

昨今、機械技術の進歩に伴い、潤滑環境は過酷化し、高温下における性能向上への要求が高まっており、これを満たすグリースが求められている。

**【0003】**

その中で、例えば、リチウム石けん系グリースについては、リチウムグリースより使用温度領域が広いリチウムコンプレックスグリースが提案されているが、その原料であるリチウムは、昨今の需要の高まりから、今後、供給不安定、また価格の高騰等が懸念されている。一方ウレアグリースは耐熱グリースとして広く使用されているが、原料として使用されている物質の中には毒性が強いものがあり、製造する上で取り扱いに十分注意する必要がある。そこで、供給安定性、環境適合性が高く、また耐熱性を備えたグリース組成物を成す材料が求められる。

**【0004】**

上記背景の中、特許文献 1 には、高級脂肪酸、低級脂肪酸並びに芳香族カルボン酸の三成分と水酸化カルシウムを反応させて得られるカルシウムコンプレックス増ちょう剤に関する技術であり、非常に優れた酸化安定性と耐熱性（滴点）を有するグリース組成物が提案されている。

**【先行技術文献】**

10

20

30

40

50

## 【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2013-136738

## 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1に係るグリース組成物によれば、例えば高級脂肪酸としてステアリン酸を使用すると高温下において軟化しやすく、軸受寿命という観点からは実用性能が十分とは言えない場合もあった。他方、グリース組成物の軸受寿命を延長しようとした場合、グリースの流動性（特に低温条件下）を望ましいものとするのが困難であることが判明した。

10

【0007】

そこで、本発明は、グリースの実用性能である軸受寿命並びに低温性を両立し、広い温度領域において安定した潤滑機能を有する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】

【0008】

特定のカルシウム複合石けんを含むグリース組成物において、カルシウム複合石けんを構成する高級脂肪酸の一つとして特定成分を選択し、且つ、高級脂肪酸に占める特定成分の質量比を特定範囲とすることで、軸受寿命が格段に向上し、且つ良好な低温性を有することから、広い温度領域においても安定した潤滑機能を有することを見出して本発明を完成させた。即ち、本発明は下記の通りである。

20

【0009】

本発明(1)は、基油と、増ちょう剤としてカルシウム複合石けんと、を含有するグリース組成物において、前記カルシウム複合石けんを構成するカルボン酸として、置換又は非置換のC18~22の直鎖状高級脂肪酸と、置換又は非置換のベンゼン環を有する芳香族モノカルボン酸と、C2~4の直鎖状飽和低級脂肪酸と、を用いたグリース組成物において、前記置換又は非置換のC18~22の直鎖状高級脂肪酸は、ベヘニン酸を含み、且つ、ベヘニン酸の使用量は、前記置換又は非置換のC18~22の直鎖状高級脂肪酸の全使用量を基準として、質量比で25質量%以上70質量%以下である、グリース組成物である。

30

本発明(2)は、前記グリース組成物において、前記カルボン酸の使用量(質量)が、前記置換又は非置換のC18~22の直鎖状高級脂肪酸>前記C2~4の直鎖状飽和低級脂肪酸>前記置換又は非置換のベンゼン環を有する芳香族モノカルボン酸、の関係にある、前記発明(1)のグリース組成物である。

本発明(3)は、ベヘニン酸以外の前記直鎖状高級脂肪酸がステアリン酸、オレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸から選択される一種以上である、前記発明(1)又は(2)のグリース組成物である。

本発明(4)は、前記芳香族モノカルボン酸が安息香酸及びパラトルイル酸から選択される一種以上であり、前記直鎖状飽和低級脂肪酸が酢酸及び酪酸から選択される一種以上であり、前記高級脂肪酸はステアリン酸とベヘニン酸の混合物であり、ステアリン酸とベヘニン酸の質量比は75:25~30:70である、前記発明(1)~(3)のいずれかのグリース組成物である。

40

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、グリースの実用性能である軸受寿命並びに低温性を両立し、広い温度領域において安定した潤滑機能を有するグリース組成物を提供することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

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。

50

## 【 0 0 1 2 】

本態様のグリース組成物は、必須構成成分として「基油」及び「増ちょう剤」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。

## 【 0 0 1 3 】

グリース組成物（成分）

## 〔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1～5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。

10

## 【 0 0 1 4 】

グループ1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2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2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3基油及びグループ2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

## 【 0 0 1 5 】

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 $\alpha$ -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用いてもよい。特にポリ $\alpha$ -オレフィン（PAO）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4基油である。

30

## 【 0 0 1 6 】

天然ガスの液体燃料化技術のフィッシャートロプ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。

40

## 【 0 0 1 7 】

## 〔増ちょう剤〕

本形態において使用される増ちょう剤は、複数のカルボン酸を特定の塩基（典型的には水酸化カルシウム）と反応させたカルシウム複合石けんである。ここで、本形態に係るカルシウム複合石けんにおける「複合」とは、複数のカルボン酸を用いているという意味である。本形態に係るカルシウム複合石けんのカルボン酸源としては、（1）高級脂肪酸、（2）芳香族モノカルボン酸及び（3）低級脂肪酸の3種が用いられる。以下、当該カルシウム複合石けんのカルボン酸部分（アニオン部分）について詳述する。

50

## 【0018】

(1) 本形態で用いられる高級脂肪酸は、C18～22の直鎖状高級脂肪酸であるが、ベヘニン酸(ドコサン酸、C22)と、ベヘニン酸以外的高级脂肪酸(C18～22の直鎖状高級脂肪酸)と、を必須的に含む。ここで、当該ベヘニン酸以外的高级脂肪酸(直鎖状高級脂肪酸)は、非置換でも一以上の置換基(例えば、ヒドロキシ基等)を有していてもよい。また、当該直鎖状高級脂肪酸は、飽和脂肪酸でも不飽和脂肪酸でもよいが、飽和脂肪酸であることが好適である。具体例として、飽和脂肪酸としては、ステアリン酸(オクタデカン酸、C18)、ツベルクロステアリン酸(ノナデカン酸、C19)、アラキジン酸(イコサン酸、C20)、ヘンイコサン酸(C21)、ヒドロキシステアリン酸(C18、ヒマシ硬化脂肪酸)、不飽和脂肪酸としては、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸(C18)、ガドレイン酸、エイコサジエン酸、ミード酸(C20)、エルカ酸、ドコサジエン酸(C22)等を挙げることができる。

10

## 【0019】

更に、ベヘニン酸以外的高级脂肪酸としては、一種でも複数種を組み合わせて用いてもよい{ベヘニン酸以外的高级脂肪酸を複数種とした場合、高級脂肪酸の種類は、ベヘニン酸を含む三種以上となる}。なお、ベヘニン酸以外的高级脂肪酸としては、上述したどのような高級脂肪酸(飽和脂肪酸及び/又は不飽和脂肪酸)でもよいが、ステアリン酸、オレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸から選択される一種以上であること{即ち、(1)高級脂肪酸が、ベヘニン酸と、ステアリン酸、オレイン酸及び12-ヒドロキシステアリン酸から選択される一種以上の飽和脂肪酸と、の混合物であること}が好適であり、ステアリン酸との混合物であること{即ち、(1)高級脂肪酸が、ベヘニン酸とステアリン酸との混合物であること}がより好適である。

20

## 【0020】

(2) 本形態で用いられる芳香族モノカルボン酸は、置換又は非置換のベンゼン環を有する芳香族モノカルボン酸である。ここで、当該芳香族モノカルボン酸は、非置換でも一以上の置換基(例えば、o-、m-又はp-アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基等)を有していてもよい。具体例として、安息香酸、メチル安息香酸{トルイル酸(p-、m-、o-)}、ジメチル安息香酸(キシリル酸、ヘメリト酸、メシチレン酸)、トリメチル安息香酸{プレーニチル酸、ジュリル酸、イソジュリル酸(-、-、-)}、4-イソプロピル安息香酸(クミン酸)、ヒドロキシ安息香酸(サリチル酸)、ジヒドロキシ安息香酸{ピロカテク酸、レソルシル酸(-、-、-)}、ゲンチジン酸、プロトカテク酸}、トリヒドロキシ安息香酸(没食子酸)、ヒドロキシ-メチル安息香酸{クレゾチン酸(p-、m-、o-)}、ジヒドロキシ-メチル安息香酸(オルセリン酸)、メトキシ安息香酸{アニス酸(p-、m-、o-)}、ジメトキシ安息香酸(ベラトルム酸)、トリメトキシ安息香酸(アサロン酸)、ヒドロキシ-メトキシ安息香酸(バニリン酸、イソバニリン酸)、ヒドロキシ-ジメトキシ安息香酸(シリング酸)等を挙げることができる。尚、これらは一種でも複数種を組み合わせて用いてもよい。芳香族モノカルボン酸は、これらの内でも、安息香酸及びパラトルイル酸から選択される一種以上であることが好適である。尚、本明細書における「置換基」のアルキル及びアルコキシのアルキル部分は、例えば、1～4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキルである。

30

40

## 【0021】

(3) 本形態で用いられる低級脂肪酸は、C2～4の直鎖状飽和低級脂肪酸である。具体例として、酢酸(C2)、プロピオン酸(C3)、酪酸(C4)を挙げることができる。これらの内、酢酸(C2)及び酪酸(C4)から選択される一種以上であることが好適であり、酢酸(C2)が特に好適である。尚、これらは一種でも複数種を組み合わせて用いてもよい。

## 【0022】

これらの内、本発明の効果をより高めること、更には、木目の良さ、粘弾性(コシ)、製造の容易性等の観点から、芳香族モノカルボン酸が安息香酸及びパラトルイル酸から選択される一種以上であり、直鎖状飽和低級脂肪酸が酢酸及び酪酸から選択される一種以上で

50

あり、且つ、高級脂肪酸はステアリン酸とベヘニン酸の混合物であることが最も好適である。

#### 【0023】

(他の増ちょう剤)

本形態のグリース組成物には、上記のカルシウム複合石けんと共に他の増ちょう剤を併用することができる。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、アルカリ土類金属複合石けん(カルシウム複合石けん以外のもの)、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る。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、これら以外にも液状物質に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。

10

#### 【0024】

[任意の成分]

本形態のグリース組成物には、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、消泡剤、着色剤、撥水剤等の添加剤を、グリース組成物全体を100質量部として、任意の成分全体で約0.1~20質量部加えることができる。例えば、酸化防止剤としては、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチルバラクレゾール、p,p'-ジオクチルジフェニルアミン、N-フェニル-N-ナフチルアミン、フェノチアジン等がある。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、ソルピタンエステルや各種アミン塩等がある。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、有機モリブデン錯体、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ォロチオネート、トリクレジンフォスフェート、その他リン酸エステル類、硫化油脂類等がある。例えば、固体潤滑剤としては、二硫化モリブデン、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)、二硫化タンゲステン、フッ化黒鉛等がある。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、チアジアゾール等がある。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。例えば、消泡剤として、メチルシリコーン、ジメチルシリコーン、フルオロシリコーン、ポリアクリレート等を挙げることができる。

20

30

#### 【0025】

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。

40

#### 【0026】

[基油]

基油の配合量としては、グリース組成物全体を100質量部として、好ましくは60~99質量部であり、より好ましくは70~97質量部であり、更に好ましくは80~95質量部である。

#### 【0027】

[増ちょう剤]

(カルシウム複合石けん)

50

増ちょう剤におけるカルシウム複合石けんは、グリース組成物全体を100質量部として、好ましくは1～40質量部、より好ましくは3～25質量部、更に好ましくは5～20質量部配合することができる。

【0028】

ここで、本形態に係るカルシウム複合石けんは、(1)高級脂肪酸としてベヘニン酸及びベヘニン酸以外的高级脂肪酸必須成分として含み、且つ、ベヘニン酸の使用量は、(1)高級脂肪酸の全使用量を基準として、質量比で25質量%以上70質量%以下であることを必須とする。

【0029】

軸受寿命には化学的要因(酸化劣化による潤滑不良)と物理的要因(軟化による軸受からの漏えい)が複合して影響しており、これらを両立することで、長寿命化を図ることができる。前述の特許文献1の実施例記載の技術はいずれも耐熱性、酸化安定性に優れたものの、高級脂肪酸にステアリン酸(C18)を使用すると、高温下においてグリースの軟化を招き、軸受寿命が十分ではない場合があることを本発明者らは見出した。次に、本発明者らは、グリース組成物中におけるカルシウム複合石けんに関して、多様な高級脂肪酸を用いた研究を行ったところ、高級脂肪酸にベヘニン酸(C22)を使用すると、ステアリン酸(C18)を使用した場合と比較し、グリースの高温下における構造安定性が高いことから、軸受寿命が長くなることを見出した。これは、ベヘニン酸(C22)はステアリン酸(C18)より炭素鎖長が長く、基油との相溶性が高いことから、増ちょう剤の繊維構造が強固になり、かつ基油の保持能力が高いことに起因するものと考えられる。しかしながら、高級脂肪酸にベヘニン酸を使用した場合、グリース構造が強固であるために、低温時のグリースの流動性が低下する場合があることを見出した。そこで、本発明者らは、更なる研究を重ねた結果、カルシウム複合石けんを構成するカルボン酸として、置換又は非置換のC18～22の直鎖状高級脂肪酸と、置換又は非置換のベンゼン環を有する芳香族モノカルボン酸と、C2～4の直鎖状飽和低級脂肪酸と、を用いたグリース組成物において、高級脂肪酸としてベヘニン酸を含む2種以上の高級脂肪酸を配合し、且つ、高級脂肪酸に占めるベヘニン酸の質量比を25質量%以上70質量%以下とした場合にはじめて、軸受寿命並びに低温性を両立し、広い温度領域において安定した潤滑機能を発揮することを見出した。

【0030】

なお、上記の観点から、高級脂肪酸に占めるベヘニン酸の質量比は、25～70質量%であるが、40～55質量%であることが好適である。

【0031】

本形態に係るカルシウム複合石けんは、前記高級脂肪酸がステアリン酸とベヘニン酸の混合物である場合、特に、芳香族モノカルボン酸が安息香酸及びパラトルイル酸から選択される一種以上であり、前記直鎖状飽和低級脂肪酸が酢酸及び酪酸から選択される一種以上である場合には、ステアリン酸とベヘニン酸の質量比が75:25～30:70であること好適である。

【0032】

また、本形態に係るカルシウム複合石けんは、前述のように、(1)高級脂肪酸(置換又は非置換のC18～22の直鎖状高級脂肪酸)、(2)芳香族モノカルボン酸(置換又は非置換のベンゼン環を有する芳香族モノカルボン酸)、及び(3)低級脂肪酸(C2～4の直鎖状飽和低級脂肪酸)の三種が用いられるが、カルボン酸の使用量(質量)が、(1)高級脂肪酸>(2)低級脂肪酸>(3)芳香族モノカルボン酸、の関係にあることが好適である。なお、本形態に係るカルシウム複合石けんにおける各成分の配合量は、より詳細には、例えば以下を例示できる。

【0033】

カルシウム複合石けん中における高級脂肪酸は、グリース組成物全体を100質量部として、0.5～22質量部、より好ましくは1～18質量部、更に好ましくは2～15質量部配合することができる。

10

20

30

40

50

## 【0034】

カルシウム複合石けん中における芳香族モノカルボン酸は、グリース組成物全体を100質量部として、0.05～5質量部、より好ましくは0.1～4質量部、更に好ましくは0.5～3質量部配合することができる。

## 【0035】

カルシウム複合石けん中における低級脂肪酸は、グリース組成物全体を100質量部として、0.15～7質量部、より好ましくは0.5～6質量部、更に好ましくは1～5質量部配合することができる。

## 【0036】

基油に対するカルシウム複合石けんの質量比は、好ましくは約99：1～60：40であり、より好ましくは約97：3～70：30であり、更に好ましくは約95：5～80：20である。

10

## 【0037】

全カルボン酸の量に対する高級脂肪酸の質量比は、好ましくは約70：30～62：38であり、より好ましくは約69：31～64：36であり、更に好ましくは約68：32～65：35である。

## 【0038】

全カルボン酸の量に対する芳香族モノカルボン酸の質量比は、好ましくは約98：2～83：17であり、より好ましくは約96：4～84：16であり、更に好ましくは約95：5～85：15である。

20

## 【0039】

全カルボン酸の量に対する低級脂肪酸の質量比は、好ましくは約90：10～76：24であり、より好ましくは約89：11～80：20であり、更に好ましくは約88：12～83：17である。

## 【0040】

高級脂肪酸に対する芳香族モノカルボン酸の質量比は、好ましくは約97：3～70：30であり、より好ましくは約95：5～75：25であり、更に好ましくは約92：8～78：22である。芳香族モノカルボン酸の比率が30%を超えるとグリース構造にならず、3%未満だと耐熱性が付与されないと考えられる。

## 【0041】

高級脂肪酸に対する低級脂肪酸の質量比は、好ましくは約85：15～65：35であり、より好ましくは約82：18～70：30であり、更に好ましくは約80：20～72：28である。低級脂肪酸の比率が35%を超えるとグリース構造にならず、15%未満だと耐熱性が付与されないと考えられる。

30

## 【0042】

芳香族モノカルボン酸に対する低級脂肪酸の質量比は、好ましくは約53：47～10：90であり、より好ましくは約51：49～15：85であり、更に好ましくは約50：50～20：80である。低級脂肪酸の比率が90質量%を超えると、増ちょう効果が弱くグリース構造にならないと考えられる。

## 【0043】

## 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る。その製造方法は特に限定されないが、例えば、グリース製造釜内に、基油と、高級脂肪酸（ベヘニン酸を含む混合物）、低級脂肪酸及び芳香族モノカルボン酸を混入し、60～120の温度で内容物を溶解させる。次に、あらかじめ適当量の蒸留水に溶解分散させた水酸化カルシウムを前記釜内に入れる。各種カルボン酸と塩基性カルシウム（典型的には水酸化カルシウム）がけん化反応し、徐々に石けんが基油中で生成され、更に加熱することによって、脱水を完了させ、グリース増ちょう剤を形成する。脱水完了後、180～220の温度まで加熱し、十分に攪拌混合させた後、室温まで冷却させる。その後、分散機（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。

40

50

## 【 0 0 4 4 】

グリース組成物の物性

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1号～4号（175～340）のちょう度であり、更に好ましくは2号～3号（220～295）のちょう度である。尚、ちょう度はグリースの外観的硬さを表す。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。

## 【 0 0 4 5 】

滴点

本形態のグリース組成物は、滴点が200 以上又は超となるものが好ましく、220 以上又は超となるものがより好ましく、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（通常のカルシウムグリースと比較して50 以上高い温度）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。

## 【 0 0 4 6 】

低温性

本形態のグリースは、温度 ちょう度試験（-20 ）において、ちょう度差（不混和ちょう度（25 ）-低温ちょう度（-20 ））が好ましくは130以下あり、より好ましくは120以下である。上記ちょう度差が130より大きいとグリースの流動性が悪く、低温環境下において潤滑機能が失われ、例えば軸受の起動トルクが増大し、機械の始動時のエネルギーロスや故障に繋がる。したがって、低温時においてもグリースのちょう度が軟らかく潤滑性が維持している状態が望まれる。ここで、ちょう度の測定方法は、JIS K 2220 7に従って不混和ちょう度の測定を行うことができる。

## 【 0 0 4 7 】

軸受寿命

本形態のグリース組成物は、グリース軸受寿命試験（150 ）において、寿命時間が350時間以上のもものが好ましく、400時間以上となるものがより好ましく、450時間以上となるものが更に好ましい。軸受寿命試験は、6306型深溝玉軸受に、供試グリースを6.0g封入し、150 の温度で20時間運転と4時間停止の、サイクル運転にて供試グリース封入軸受を稼働させる。その後グリースの潤滑機能が失われ、軸受の回転が不良となり、軸受を駆動しているモータの電流が一定以上になると停止する仕組みの装置である。グリース寿命はこの停止した時間を読み取り、グリースの寿命時間として記録する。グリースの潤滑寿命はグリース物理的挙動や化学的劣化に大きく関係し、どちらか一方でも、機能を失うと潤滑寿命に大きく影響する。例えば、グリースが高温において、液状になったり、軸受内のせん断により極度に軟化すると、軸受からグリースが流失し、潤滑油の補給が出来なくなり寿命時間が短くなる。また、グリース自体の自己発熱が過多であったり使用環境が高温の場合は、熱の影響をグリースが大きく受け、酸化劣化が進行し、基油分の粘度増加、スラッジの生成、又は増ちょう剤構造の変化によって、グリースは硬化又は軟化し、早期に潤滑寿命に至る。従って、グリース物理的挙動や化学的劣化が少なく安定した潤滑状態を維持する事が可能な潤滑寿命の長いグリースは、機械の信頼性の向上やメンテナンス期間の延長が期待でき、また、高温環境でも使用可能となる事から、市場においても広く望まれる。ここで、グリース潤滑寿命の測定は、ASTM D1741の軸受寿命試験に従って行う事ができる。

## 【 0 0 4 8 】

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

10

20

30

40

50

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、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高温・高荷重部位に用いることも好ましい。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、これらの用途にも好適である。

10

#### 【実施例】

##### 【0049】

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。

##### 【0050】

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。尚、実施例1～実施例3及び比較例1～4の分量は、特に記載がなければ以下の表1に記載の通りである。尚、表1で記載した原料の量{特に、水酸化カルシウム及び各種カルボン酸（高級脂肪酸、芳香族モノカルボン酸及び低級脂肪酸）}は、試薬の量である。よって、組成物における実際の分量は、表1での数値及び下記で述べる純度に基づき算出される。

20

##### 【0051】

#### 増ちょう剤原料

- ・水酸化カルシウム：純度96.0%の特級試薬である。
- ・ステアリン酸：C18の直鎖アルキル飽和脂肪酸で純度95.0%の特級試薬である。
- ・ベヘニン酸：C22の直鎖アルキル飽和脂肪酸で純度99.0%の試薬である。
- ・安息香酸：純度99.5%の特級試薬である。
- ・酢酸：炭素数2のアルキル脂肪酸で純度99.7%の特級試薬である。

##### 【0052】

#### 基油A

- ・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1に属するものであり、100動粘度が11.25mm<sup>2</sup>/s、粘度指数が97のものである。

30

##### 【0053】

#### 実施例1

グリース製造釜内に、原料として基油Aと、ステアリン酸、ベヘニン酸、安息香酸及び酢酸を混入し、90に加熱し、内容物を溶解させた。次に、あらかじめ適当量の蒸留水に溶解分散させた水酸化カルシウムを釜内に入れた。この時、各種カルボン酸と水酸化カルシウムがけん化反応し、徐々に石けんが基油中で生成され、更に加熱することによって、脱水を完了させ、グリース増ちょう剤を形成させた。脱水完了後、200を超える温度までグリースを加熱し、十分に攪拌混合させた後、室温まで冷却させた。その後、三本ロールミルを使用して、均質な3号ちょう度のグリースを得た。

40

##### 【0054】

#### 実施例2

グリース製造釜内に、原料として基油Aと、ステアリン酸、ベヘニン酸、安息香酸及び酢酸を混入し、実施例1と同様にして、均質な3号ちょう度のグリースを得た。

##### 【0055】

#### 実施例3

グリース製造釜内に、原料として基油Aと、ステアリン酸、ベヘニン酸、安息香酸及び酢酸を混入し、実施例1と同様にして、均質な3号ちょう度のグリースを得た。

##### 【0056】

50

比較例 1

グリース製造釜内に、原料として基油 A と、ステアリン酸、安息香酸及び酢酸を混入し、90 に加熱し、内容物を溶解させた。次に、あらかじめ適当量の蒸留水に溶解分散させた水酸化カルシウムを釜内に入れた。この時、各種カルボン酸と水酸化カルシウムとがけん化反応し、徐々に石けんが基油中で生成され、更に加熱することによって、脱水を完了させ、グリース増ちょう剤を形成させた。脱水完了後、200 を超える温度までグリースを加熱し、十分に攪拌混合させた後、室温まで冷却させた。その後、三本ロールミルを使用して、均質な 3 号ちょう度のグリースを得た。

【0057】

比較例 2

グリース製造釜内に、原料として基油 A と、ステアリン酸、ベヘニン酸、安息香酸及び酢酸を混入し、比較例 1 と同様にして、均質な 3 号ちょう度のグリースを得た。

【0058】

比較例 3

グリース製造釜内に、原料として基油 A と、ステアリン酸、ベヘニン酸、安息香酸及び酢酸を混入し、比較例 1 と同様にして、均質な 3 号ちょう度のグリースを得た。

【0059】

比較例 4

グリース製造釜内に、原料として基油 A と、ベヘニン酸、安息香酸及び酢酸を混入し、比較例 1 と同様にして、均質な 3 号ちょう度のグリースを得た。

【0060】

比較例 5

グリース製造釜内に、原料として基油 A と、ステアリン酸及び酢酸を混入し、比較例 1 と同様にして、均質な 2.5 号ちょう度のグリースを得た。

【0061】

比較例 6

市販リチウム系グリース（昭和シェル石油社製）で、増ちょう剤はリチウム 12 ヒドロキシステアレート石けんで、鉱物油系の潤滑油を基油に使用している、また、基油の粘度は 100 で  $6.2 \text{ mm}^2 / \text{s}$  である。

【0062】

以上の原料の構成及び製造方法により調製したグリース組成物について、ちょう度、滴点、及び軸受寿命を上記に記載された方法により測定し、表 1 にその結果を示した。この結果から、本実施例に係るグリース組成物は、高滴点や耐熱性等を担保しつつ、軸受寿命が著しく向上し、低温性を両立していることが分かる。これにより、グリースの機能そのものと機械の保守向上への信頼性を大きく高めることが可能となる。

【0063】

10

20

30

【表 1】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
アルカリ	Ca(OH) <sub>2</sub>	4.04	4.01	3.94	4.10	4.06	3.96	3.91	4.35	市販 リチウム グリース
長鎖脂肪酸	ステアリン酸	7.13	5.54	3.24	10.30	7.92	2.39		11.86	
	ベヘニン酸	3.20	4.80	7.20		2.40	8.05	10.47		
短鎖脂肪酸	酢酸	3.20	3.21	3.23	3.21	3.21	3.23	3.23	3.79	
芳香族カルボン酸	安息香酸	1.46	1.46	1.47	1.46	1.46	1.47	1.47		
増ちょう剤合計		19.03	19.02	19.08	19.07	19.05	19.10	19.08	20.00	
基油A		80.97	80.98	80.92	80.93	80.95	80.90	80.92	80.00	
合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
ベヘニン酸/長鎖脂肪酸 質量比%		31	46	69	0	23	77	100	-	
ちよう度 25℃	不混和	224	222	227	238	230	228	228	245	
	混和	229	226	228	245	235	230	228	258	251
	NLGIグレード	3号	2.5号	2.5号						
滴点	℃	>260	>260	>260	>260	>260	>260	>260	190	190
低温性	評価	○	○	○	○	○	×	×	△	○
低温ちよう度	-20℃ ちよう度の差※	109	117	123	126	125	144	158	135	118
軸受寿命	評価	○	○	○	△	△	○	○	×	×
ASTM D1741	h	460	480	480	360	380	510	540	270	190
総合評価		○	○	○	△	△	△	△	×	△

10

## 【0064】

表 1 より明らかなように、比較例 1 及び 2（長鎖脂肪酸に占めるベヘニン酸の質量割合が 25% 未満のもの）は、軸受寿命が十分ではなく、比較例 3 及び 4（長鎖脂肪酸に占めるベヘニン酸の質量割合が 70% 超のもの）は、低温においてグリースが硬くなる。また、比較例 5（従来のカルシウムコンプレックスグリース）及び比較例 6（市販リチウムグリース）は、軸受寿命が短く耐久性を有していない。他方、本発明にかかる各実施例は、いずれも軸受寿命と低温性を両立することから、広い温度領域においても安定した潤滑機能を有する。

20

## 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 40/02	(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	