

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5505923号  
(P5505923)

(45) 発行日 平成26年5月28日(2014.5.28)

(24) 登録日 平成26年3月28日(2014.3.28)

(51) Int.Cl.		F 1
<b>C 1 O M 169/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O M 169/04
C 1 O M 105/32	(2006.01)	C 1 O M 105/32
C 1 O M 105/36	(2006.01)	C 1 O M 105/36
C 1 O M 105/38	(2006.01)	C 1 O M 105/38
C 1 O M 133/12	(2006.01)	C 1 O M 133/12

請求項の数 5 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-21626 (P2009-21626)  
 (22) 出願日 平成21年2月2日(2009.2.2)  
 (65) 公開番号 特開2010-174221 (P2010-174221A)  
 (43) 公開日 平成22年8月12日(2010.8.12)  
 審査請求日 平成24年2月1日(2012.2.1)

(73) 特許権者 000162423  
 協同油脂株式会社  
 神奈川県藤沢市辻堂神台二丁目2番30号  
 (74) 代理人 100082005  
 弁理士 熊倉 禎男  
 (74) 代理人 100084009  
 弁理士 小川 信夫  
 (74) 代理人 100084663  
 弁理士 箱田 篤  
 (74) 代理人 100093300  
 弁理士 浅井 賢治  
 (74) 代理人 100119013  
 弁理士 山崎 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油組成物及びグリース

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

40 の動粘度が  $7.0 \sim 35.0 \text{ mm}^2/\text{s}$  のエステル系合成油に、オクタデシル 3 - ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネートであるフェノール系酸化防止剤 0.1 ~ 5.0 質量%と、アルキル化フェニル - ナフチルアミン系酸化防止剤 0.1 ~ 5.0 質量%とを添加したことを特徴とする潤滑油組成物。

【請求項 2】

前記アミン系酸化防止剤が、オクチル化フェニル - ナフチルアミンであることを特徴とする請求項 1 記載の潤滑油組成物。

【請求項 3】

前記エステル系合成油がジアルコールとカルボン酸のジエステル又はジカルボン酸とアルコールのジエステルであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の潤滑油組成物。

【請求項 4】

前記エステル系合成油が 2 , 4 - ジエチル - 1 , 5 - ペンタンジオールと n - オクチル酸のジエステル又はジ - 2 - エチルヘキシルセバケートであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の潤滑油組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の潤滑油組成物と増ちょう剤を含有するグリース。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、高温条件下で長期間にわたって優れた低揮発性を有する潤滑油組成物及びこれを使用したグリースに関する。

## 【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

潤滑油基油には、高粘度指数、良好な低温流動性、優れた熱安定性、低揮発性等の性質が求められている。従来、潤滑油基油として種々のものが提案されているが、上記性質のすべてを十分に満足するものは知られていない。例えば、1 - デセンの重合体を水素化処理して得られるポリ - オレフィン、高温安定性に優れるが、低温時の粘度上昇が大きく、また低温時の流動抵抗が大きく、低温流動性を満足しない。アジピン酸やセバシン酸の2 - エチルヘキシルエステルであるDOAやDOS等のエステルも潤滑油基油として使用されてきた。しかし、使用環境が高温などの厳しい用途では揮発量が多くなるなどの問題が明らかになってきた。ネオペンチルグリコールやペンタエリスリトール等のアルコールの、位に水素を持たないヒンダードエステルが熱安定性に優れることから、高温などの厳しい環境での使用にはほぼ耐えるものが提案されているが、DOA、DOSと比較して流動点が高く低温流動性を満足しない。

10

上記課題を解決する手段として、脂肪族2価アルコールとして2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペンタンジオールを、飽和脂肪族モノカルボン酸としてn - オクチル酸を使用した飽和脂肪族モノカルボン酸ジエステルにより、粘度指数が大きく高温での潤滑性に優れ、流動点が高く低温流動性に優れ、蒸発減量が少なく熱安定性が高い潤滑基油が報告されている(特許文献1参照)。しかし、150以上の高温条件下において長期間にわたり蒸発減量を抑制するには、エステル単体での達成は困難であった。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【 0 0 0 3 】

【特許文献1】特許第4160772号

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 4 】

したがって、本発明の目的は、高温条件下で長期間にわたって優れた低揮発性を有する潤滑油組成物を提供することである。

30

本発明の他の目的は、上記潤滑油組成物と増ちょう剤を含有するグリースを提供することである。

本発明の他の目的は、上記潤滑油組成物を使用した流体軸受油又は含浸軸受油を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 5 】

本発明者は、特定の粘度を有するエステル系合成油に特定のフェノール系酸化防止剤とアミン系酸化防止剤を併用する事により、高温条件下での潤滑油の揮発性を低減できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は以下に示す潤滑油組成物及びグリースを提供するものである。

40

1. 40の動粘度が7.0 ~ 35.0 mm<sup>2</sup>/sのエステル系合成油に、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル基を少なくとも1つ含むフェノール系酸化防止剤0.1 ~ 5.0質量%と、アルキル基が炭素数1 ~ 16の直鎖又は分岐鎖であるアルキル化フェニル - ナフチルアミン系酸化防止剤0.1 ~ 5.0質量%とを添加したことを特徴とする潤滑油組成物。

2. 前記フェノール系酸化防止剤が、オクタデシル3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネートであり、アミン系酸化防止剤が、オクチル化フェニル - ナフチルアミンであることを特徴とする上記1記載の潤滑油組成物。

3. 前記エステル系合成油がジアルコールとカルボン酸のジエステル又はジカルボン酸と

50

アルコールのジエステルであることを特徴とする上記 1 又は 2 記載の潤滑油組成物。

4. 前記エステル系合成油が 2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペンタジオールと n - オクチル酸のジエステル又はジ - 2 - エチルヘキシルセバケートであることを特徴とする上記 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の潤滑油組成物。

5. 上記 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の潤滑油組成物と増ちょう剤を含有するグリース。

6. 上記 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の潤滑油組成物を使用した流体軸受油又は含浸軸受油。

【発明の効果】

【0006】

エステル系合成油にフェノール系酸化防止剤とアミン系酸化防止剤を組合せて添加する事により、高温条件下で長期間にわたって優れた低揮発性を有する潤滑油組成物が得られる。本発明の潤滑油組成物は、厳しい温度条件下で長期使用されるグリースの基油、又は、高温から低温まで温度変化が激しい状況下で長期使用される含浸軸受又は流体軸受用の潤滑油組成物として好適である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明の潤滑油組成物において基油として使用する 40 の動粘度が 7.0 ~ 35.0 mm<sup>2</sup>/s のエステル系合成油としては、モノエステル、ジエステル、ポリオールエステル、コンプレックスエステルなど全てのエステル系合成油が挙げられる。これらのエステル系合成油は、1 種または 2 種以上を適宜配合して使用することも可能である。

40 の動粘度が 7.0 mm<sup>2</sup>/s 未満では、高温条件下における蒸発減量が大きく、一方、35.0 mm<sup>2</sup>/s を超えると低温時の粘度増加が大きく低温性に劣るという傾向がある。

高温条件下での蒸発減量を低減させ、耐熱安定性を向上させるため、本発明の潤滑油組成物には、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル基を少なくとも 1 つ含むフェノール系酸化防止剤と、アルキル基が炭素数 1 ~ 16 の直鎖又は分岐鎖であるアルキル化フェニル - ナフチルアミン系酸化防止剤とが添加されている。成分の配合割合は、潤滑油組成物（潤滑油と酸化防止剤の合計量）に対して、それぞれ 0.1 ~ 5.0 質量%である。また、この配合割合は、好ましくは 0.5 ~ 5.0 質量%、さらに好ましくは 0.5 ~ 3.0 質量%である。0.5 質量%未満では十分な蒸発減量の低減効果が得られないことがあり、5.0 質量%を超えても効果が飽和し、不経済である。

【0008】

本発明の潤滑油組成物の基油として使用するエステル系合成油の例としては以下のものが挙げられる。

モノエステル

炭素数 2 ~ 36 の脂肪族直鎖状又は分岐鎖状モノカルボン酸と炭素数 2 ~ 22 の脂肪族直鎖状又は分岐鎖状の飽和もしくは不飽和アルコールとのエステル。

具体例：n - エタン酸、n - プロパン酸、n - ブタン酸、n - ペンタン酸、2 - メチルペンタン酸、2 - エチルペンタン酸、n - ヘキサン酸、2 - メチルヘキサン酸、2 - エチルヘキサン酸、n - ヘプタン酸、n - オクタン酸、n - ノナン酸、n - デカン酸、n - ウンデカン酸、n - ドデカン酸、n - トリデカン酸、n - テトラデカン酸、n - ペンタデカン酸、n - ヘキサデカン酸、n - ヘプタデカン酸、n - オクタデカン酸等の炭素数 2 ~ 36 の脂肪族直鎖状又は分岐鎖状モノカルボン酸とエタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2 - エチルヘキサノール、3, 5, 5 - トリメチルヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール等の炭素数 2 ~ 22 の脂肪族直鎖状又は分岐鎖状の飽和もしくは不飽和アルコールとのエステル。

不飽和アルコールの例としては、以下のものが挙げられる。

ビニルアルコール、2 - プロペン - 1 - オール、2 - デセン - 1 - オール、2 - ウンデセン - 1 - オール、2 - テトラデセン - 1 - オール、2 - ペンタデセン - 1 - オール、2 - ヘキサデセン - 1 - オール、2 - ヘプタデセン - 1 - オール、2 - オクタデセン - 1 -

10

20

30

40

50

オール、10-ウンデセン-1-オール、11-ドデセン-1-オール、12-トリデセン-1-オール、15-ヘキサデセン-1-オール、ブテノール、オレイルアルコール、エライジルアルコール、リノレイルアルコール、リノレニルアルコール。

【0009】

#### ジエステル

炭素数2～20の脂肪族直鎖状又は分岐鎖状ジアルコールと炭素数2～36の脂肪族直鎖状又は分岐鎖状モノカルボン酸とのエステル。

具体例：エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,4-ブタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2-メチル-1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,6-ヘキサジオール、1,6-ヘプタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、2-メチル-1,7-ヘプタンジオール、3-メチル-1,7-ヘプタンジオール、4-メチル-1,7-ヘプタンジオール、1,7-オクタンジオール、1,8-オクタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、3-メチル-1,8-オクタンジオール、4-メチル-1,8-オクタンジオール、1,8-ノナンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,9-ノナンジオール、3-メチル-1,9-ノナンジオール、4-メチル-1,9-ノナンジオール、5-メチル-1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール等の炭素数2～20の脂肪族直鎖状又は分岐鎖状ジアルコールと、n-エタン酸、n-プロパン酸、n-ブタン酸、n-ペンタン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、n-ヘキサン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、n-ヘプタン酸、n-オクタン酸、n-ノナン酸、n-デカン酸、n-ウンデカン酸、n-ドデカン酸、n-トリデカン酸、n-テトラデカン酸、n-ペンタデカン酸、n-ヘキサデカン酸、n-ヘプタデカン酸、n-オクタデカン酸等の炭素数2～36の脂肪族直鎖状又は分岐鎖状モノカルボン酸とのエステル。

【0010】

脂肪族直鎖状ジカルボン酸と炭素数2～20の脂肪族直鎖状又は分岐鎖状の飽和もしくは不飽和アルコールとのエステル。

具体例：シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族直鎖状ジカルボン酸と、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、3,5,5-トリメチルヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール等の炭素数2～22の脂肪族直鎖状又は分岐鎖状の飽和もしくは不飽和アルコールとのエステル。

不飽和アルコールの例としては、以下のものが挙げられる。

ビニルアルコール、2-プロペン-1-オール、2-デセン-1-オール、2-ウンデセン-1-オール、2-テトラデセン-1-オール、2-ペンタデセン-1-オール、2-ヘキサデセン-1-オール、2-ヘプタデセン-1-オール、2-オクタデセン-1-オール、10-ウンデセン-1-オール、11-ドデセン-1-オール、12-トリデセン-1-オール、15-ヘキサデセン-1-オール、ブテノール、オレイルアルコール、エライジルアルコール、リノレイルアルコール、リノレニルアルコール。

【0011】

#### ポリオールエステル

ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のネオペンチル型ポリオールと、炭素数2～36の脂肪族直鎖状又は分岐鎖状の飽和もしくは不飽和モノカルボン酸とのエステル。

具体例：ネオペンチルグリコール、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等のネオペンチル型ポリオールと、n-エタン酸、n-プロパン酸、n-ブタン酸、n-ペンタン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、n

10

20

30

40

50

-ヘキサン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、n-ヘプタン酸、n-オクタン酸、n-ノナン酸、n-デカン酸、n-ウンデカン酸、n-ドデカン酸、n-トリデカン酸、n-テトラデカン酸、n-ペンタデカン酸、n-ヘキサデカン酸、n-ヘプタデカン酸、n-オクタデカン酸等の炭素数2～36の脂肪族直鎖状又は分岐鎖状モノカルボン酸とのエステル。

#### コンプレックスエステル

ポリアルキレングリコール又はネオペンチル型ポリオールを分子内に含有させたエステル。

#### 【0012】

本発明の潤滑油組成物には、必要に応じて種々の添加剤が使用できる。これらの添加剤は、1種又は2種以上を適宜組合せ、配合することもできる。例えば、摩耗防止剤、極圧剤、油性剤、防錆剤、金属不活性剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、加水分解防止剤、帯電防止剤、消泡剤等が挙げられる。

10

#### 【0013】

本発明の潤滑油組成物に増ちょう剤を添加すると本発明のグリースが得られる。本発明のグリースに使用される増ちょう剤は、特に限定されず、通常のグリースに使用されているものを適宜使用できる。例えば、金属石けん、複合石けん、ウレア、有機ベントナイト、シリカ等が挙げられる。

増ちょう剤の含有量は、目的のちょう度が得られれば良く、通常3.0～30質量%が適当である。

20

本発明のグリースには、グリースに一般に配合される、全ての添加剤が使用できる。これらは、1種又は2種以上を適宜配合することができる。例えば、酸化防止剤、極圧剤、防錆剤、金属腐食防止剤、油性剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、付着性向上剤等が挙げられる。

添加剤の含有量は、グリースの全体量に対して、好ましくは0.01～10質量%、さらに好ましくは0.1～5.0質量%が適当である。

#### 【0014】

#### 実施例

表1及び表2に示す処方潤滑油組成物を調製し、その蒸発減量を測定した。結果を表1及び表2に示す。

30

使用した成分は以下のとおりである。

・エステル系合成油A：2，4-ジエチル-1，5-ペンタンジオールとn-オクチル酸のジエステル（40の動粘度：9.80mm<sup>2</sup>/s）

・エステル系合成油B：ジ-2-エチルヘキシルセバケート（40の動粘度：11.6mm<sup>2</sup>/s）

・フェノール系酸化防止剤A：オクタデシル3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート

・フェノール系酸化防止剤B：ペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)

・アミン系酸化防止剤A：オクチル化フェニル-ナフチルアミン

40

・アミン系酸化防止剤B：ジオクチルジフェニルアミン

#### 【0015】

<耐熱性（蒸発減量）試験方法>

20mlのサンプルビンに潤滑油試料を5g量り採り、150の恒温槽内に規定時間（100～1000時間）静置する。規定時間静置後、加熱前後の試料の質量変化から蒸発減量を求める。

蒸発減量[質量%] = 100 × (加熱前の試料の質量[g] - 加熱後の試料の質量[g]) / (加熱前の試料の質量[g])

#### 【0016】

【表 1】

	実施例				比較例							
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	
エステル系合成油A	97.0	97.0	97.0	97.0	100	99.0	99.0	98.0	98.0	97.0	97.0	
フェノール系酸化防止剤A	1.00		1.00			1.00						
フェノール系酸化防止剤B		1.00		1.00			1.00					
アミン系酸化防止剤A	2.00	2.00						2.00		3.00		
アミン系酸化防止剤B			2.00	2.00					2.00		3.00	
蒸発減量(質量%)												
静置時間(h)	0 h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	100 h	0.45	0.48	0.39	0.48	5.77	1.58	1.70	1.40	1.32	1.30	1.35
	200 h	0.90	0.96	1.08	1.03	14.4	3.76	3.92	2.60	2.04	2.33	2.12
	500 h	1.82	2.56	2.12	2.14	30.0	5.48	5.50	4.40	4.60	4.11	4.53
	1000 h	3.67	4.83	5.26	5.43	42.4	11.5	12.0	8.08	9.04	7.26	8.17

10

20

【 0 0 1 7 】

【表 2】

	実施例				比較例							
	5	6	7	8	8	9	10	11	12	13	14	
エステル系合成油B	97.0	97.0	97.0	97.0	100	99.0	99.0	98.0	98.0	97.0	97.0	
フェノール系酸化防止剤A	1.00		1.00			1.00						
フェノール系酸化防止剤B		1.00		1.00			1.00					
アミン系酸化防止剤A	2.00	2.00						2.00		3.00		
アミン系酸化防止剤B									2.00		3.00	
蒸発減量(質量%)			2.00	2.00								
静置時間(h)	0 h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	100 h	0.22	0.36	0.23	0.24	7.24	1.24	1.38	0.44	0.48	0.50	0.53
	200 h	0.47	0.68	0.56	0.46	14.0	2.06	2.02	0.96	0.82	0.92	0.88
	500 h	0.92	1.57	1.28	1.22	25.4	3.60	3.56	2.20	2.06	1.95	1.93
	1000 h	1.82	3.02	3.67	3.83	30.4	6.08	6.48	4.58	4.88	4.29	4.30

30

40

【 0 0 1 8 】

< エステル系合成油 A (ジアルコールとカルボン酸のジエステル) に対する効果 >

エステル系合成油 A に、フェノール系酸化防止剤とアミン系酸化防止剤を併用した実施例 1 ~ 4 は、酸化防止剤を添加していない比較例 1 に比べ蒸発減量の著しい改善が認められる。

実施例 1 ~ 4 は、フェノール系酸化防止剤を単独で添加した比較例 2、3 に比べ、蒸発減量の改善効果に優れる。

実施例 1 ~ 4 は、アミン系酸化防止剤を単独で使用した比較例 4、5、6、7 に比べ、蒸発減量の改善効果に優れる。

50

上記結果は、フェノール系酸化防止剤とアミン系酸化防止剤を組合せて使用することによりこれらを単独で使用した場合と比較して蒸発減量の低減効果が相乗的に改善されることを示している。

【 0 0 1 9 】

< エステル系合成油 B (ジカルボン酸とアルコールのジエステル) に対する効果 >

エステル系合成油 B に、フェノール系酸化防止剤とアミン系酸化防止剤を併用した実施例 5 ~ 8 は、酸化防止剤を添加していない比較例 8 に比べ蒸発減量の著しい改善が認められる。

実施例 5 ~ 8 は、フェノール系酸化防止剤を単独で使用した比較例 9、10 に比べ、蒸発減量の改善効果に優れる。

実施例 5 ~ 8 は、アミン系酸化防止剤を単独で使用した比較例 11、12、13、14 に比べ、蒸発減量の改善効果に優れる。

上記結果は、フェノール系酸化防止剤とアミン系酸化防止剤を組合せて使用することによりこれらを単独で使用した場合と比較して蒸発減量の低減効果が相乗的に改善されることを示している。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 1 0 M	129/10	(2006.01)	C 1 0 M 129/10
C 1 0 N	20/02	(2006.01)	C 1 0 N 20:02
C 1 0 N	30/00	(2006.01)	C 1 0 N 30:00 Z
C 1 0 N	30/08	(2006.01)	C 1 0 N 30:08
C 1 0 N	40/02	(2006.01)	C 1 0 N 40:02
C 1 0 N	50/10	(2006.01)	C 1 0 N 50:10

(72)発明者 筒井 大介  
神奈川県藤沢市辻堂神台二丁目2番30号 協同油脂株式会社内

(72)発明者 柿崎 充弘  
神奈川県藤沢市辻堂神台二丁目2番30号 協同油脂株式会社内

審査官 内藤 康彰

(56)参考文献 特開2008-007741(JP,A)  
国際公開第2007/037322(WO,A1)  
特開2003-321691(JP,A)  
国際公開第2004/003117(WO,A1)  
特開2008-069234(JP,A)  
国際公開第2008/032540(WO,A1)  
特開2008-063385(JP,A)  
特開2004-250625(JP,A)  
特開平08-283767(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0  
C 1 0 N 1 0 / 0 0 - 8 0 / 0 0