(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2009 年7 月30 日 (30.07.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/093685 A1

(51) 国際特許分類:
C10M 141/08 (2006.01) *F16C 33/66* (2006.01)
C10M 107/02 (2006.01) *C10N 10/02* (2006.01)
C10M 129/26 (2006.01) *C10N 10/04* (2006.01)
C10M 129/48 (2006.01) *C10N 10/12* (2006.01)
C10M 135/10 (2006.01) *C10N 30/00* (2006.01)
C10M 135/18 (2006.01) *C10N 40/02* (2006.01)
C10M 137/04 (2006.01) *C10N 40/04* (2006.01)
C10M 137/10 (2006.01) *C10N 50/10* (2006.01)
C10M 159/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/051067

(22) 国際出願日: 2009 年1 月23 日 (23.01.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2008-012776 2008 年1 月23 日 (23.01.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 協同油脂株式会社 (KYODO YUSHI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2518588 神奈川県藤沢市辻堂神台二丁目２番３０号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 遠藤 敏明 (ENDO, Toshiaki) [JP/JP]; 〒2518588 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 Kanagawa (JP). 今井 淳一 (IMAI, Junichi) [JP/JP]; 〒2518588 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 Kanagawa (JP). 今井 裕 (IMAI, Yutaka) [JP/JP]; 〒2518588 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 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 熊倉 禎男, 外(KUMAKURA, Yoshio et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内３丁目３番１号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) **Title:** LUBRICATING AGENT COMPOSITION AND MECHANICAL MEMBER

(54) 発明の名称: 潤滑剤組成物及び機械部材

(57) **Abstract:** Provided is a lubricating agent composition suitable for reducing hydrogen embrittlement separation of a member used under conditions in which an oil film is thin (conditions of extensive metal contact). A lubricating agent composition used in lubrication of steel mechanical members engaged in rolling or rolling-sliding motion, including a base oil and an additive, the additive containing an organic sulfonate rust preventive and a load-resistant additive.

(57) 要約: 油膜が薄い条件（金属接触が多い条件）下で使用される部材の水素脆性剥離の抑制に好適な潤滑剤組成物を提供する。 転がり、転がり滑り運動を行う鋼製の機械部材の潤滑に使用される潤滑剤組成物であって、基油及び添加剤を含み、添加剤が、有機スルホン酸塩系錆止め剤及び耐荷重添加剤を含有することを特徴とする潤滑剤組成物。

WO 2009/093685 A1

明 細 書

潤滑剤組成物及び機械部材

技術分野

[0001] 本発明は、転がり、転がり滑り運動を行う鋼製の機械部材の潤滑に好適な潤滑剤組成物及びこれを含む機械部材に関する。詳しくは、燃料電池関連機器、石油精製関連機器、例えば重質油の水素化分解装置、水素化脱硫装置及び水素化改質装置、化学品等の水添装置関連機器、原子力発電関連機器、燃料電池車の水素スタンド、水素インフラストラクチャーなどの水素環境下において用いられる部材、例えば転がり軸受、歯車、ボールネジ、リニアガイド、直動案内軸受、各種ギア、カム又は各種継ぎ手などの水素脆性剥離の抑制に好適な潤滑剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 最近、燃料電池の普及など水素をエネルギー源とする技術の進展が著しい。この分野では水素を高圧で貯蔵する技術など、貯蔵容器や配管など材料そのものの水素対策は以前から検討がなされている。この水素が金属材料に及ぼす悪影響は、腐食の分野で古くから研究されている。例えば、腐食溶液中でのカソード反応によって生じた水素ガスが、応力集中源となる欠陥や、介在物・析出物などの先端に吸着したり，欠陥近傍の材料中に侵入・集積したりして，その部分を脆化させることにより部材に割れが進行し、破壊される。近年、特に水素が鋼等の金属材料中に侵入し、金属材料の延性を失わせること、すなわち、金属材料の水素脆化の問題が指摘されている。水素脆化が進行すると金属材料が割れる等の重大な結果をもたらす。この水素脆化による金属材料の割れは、遅れ破壊現象と言われている。この遅れ破壊は別名、静的疲労とも呼ばれており、静的な引張り応力状態下に置かれた高強度部材が、ある時間経過後に突然脆性的に破壊してしまうことである。これらの高強度部材の遅れ破壊は、製造過程あるいは使用環境から部材中に侵入した水素が原因と考えられている。これは、塑性変形で誘起された原子空孔密度の高い金属部材は水素が侵入し易い状態にあるため、ねじ部や腐食ピットなどの引張り応力集中部近傍に集合して、破壊、いわゆる水素脆化をひき起こす。金属、特に鋼中に吸蔵された水素は、通

常その降伏強さや引張り強さにはほとんど影響を与えないが、延性や靭性を劣化させる性質がある。したがって、金属部材を高強度化するほど材料の水素脆化感受性が増大するので、高強度鋼では特に水素に対する注意が必要である。

[0003] トライボロジー的視野から水素脆化について、研究あるいは検討した例はほとんどない。しかしながら、燃料電池などの水素をエネルギーとする技術では水素の移動が必要であり、移動に関わる機械部材なども当然に必要となる。例えば、コンプレッサはその代表であり、トライボロジー要素には転がり軸受や滑り軸受などが使用されている。従って、これら機械部材、金属材料への水素脆化対策は重要であるが、その対策はほとんどなされていないのが現状である。

[0004] 一方、自動車の電装・補機転がり軸受の分野でも、従来から水素脆化が問題となっており、使用するグリースの性質を改善することにより対処している。例えば、摩耗により生じる新生面の触媒作用を抑制するために、グリース中に不動態化酸化剤を添加し、金属表面を酸化して表面の触媒活性を抑制し、潤滑剤の分解による水素発生を抑制することが提案されている(例えば、特許文献1)。また、潤滑剤の分解による水素発生を抑制するために、グリースの基油としてフェニルエーテル系合成油を使用することが提案されている(例えば、特許文献2)。特定の基油に特定の増ちょう剤、不動態化酸化剤及び有機スルホン酸塩を添加することが提案されている(例えば、特許文献3)。トライボロジー金属材料や各種部材さらに水が侵入しやすい部位に使用される軸受に封入されるグリースとして、水素を吸収するアゾ化合物を添加することが提案されている(例えば、特許文献4)。水の浸入を受けても水素脆性による剥離を起こすことが無く、長寿命の転がり軸受用として、基油にフッ素化ポリマー油、増ちょう剤にポリテトラフルオロエチレン、及び導電性物質を添加したグリース組成物が提案されている(例えば、特許文献5)。

[0005] 一方、転がり運動の対抗には滑り運動があり、こちらの寿命は剥離ではなく、摩耗や焼付きとなる。機械部材の代表例としては、ジャーナル軸受(滑り軸受)、ピストン、ねじ、ロープ、チェーンなどが挙げられる。

剥離寿命は、金属の転がり疲労による寿命であり、この寿命を全うするためには、潤滑油膜を厚くすることが常套手段とされている。

しかし、水素雰囲気下での剥離は、水素が鋼中に侵入、材料の機械的強度を低下させることが原因とされており(非特許文献1)、単に油膜を厚くするだけでは対策できない。

この水素雰囲気下の剥離に対し、特許文献6には、錆止め剤である有機スルホン酸塩、カルボン酸塩、チオカルバミン酸塩等の添加が有効であることが記載されている。これは錆止め剤の被膜が水素の侵入を防ぐためであると考えられている。

[0006] 特許文献1:特開平3－210394

特許文献2:特開平3－250094

特許文献3:特開平5－263091

特許文献4:特開2002－130301

特許文献5:特開2002－250351

特許文献6:特開2007－262300

非特許文献1:遠藤、董、今井、山本:「水素雰囲気での転がり疲れに関する研究」、トライボロジスト、第49巻、第10号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、転がり、転がり滑り運動を行う鋼製の機械部材の潤滑に好適な潤滑剤組成物を提供することである。

本発明の他の目的は、水素雰囲気中で使用される、潤滑部が鋼製の転がり・転がり滑り運動を行う機械部材に使用される潤滑剤組成物を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、自動車電装・補機に使用される転がり軸受等の機械部材に使用される潤滑剤組成物を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、上記潤滑剤組成物を含む機械部材を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下に示す、潤滑剤組成物及び機械部材を提供するものである。

1. 転がり、転がり滑り運動を行う鋼製の機械部材の潤滑に使用される潤滑剤組成物であって、基油及び添加剤を含み、添加剤が、有機スルホン酸塩系錆止め剤及び耐

荷重添加剤を含有することを特徴とする潤滑剤組成物。

2. 耐荷重添加剤がチオカルバミン酸塩、チオリン酸塩、ナフテン酸塩、カルボン酸塩、及び有機リン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種である上記1記載の潤滑剤組成物。

3. 有機スルホン酸塩系錆止め剤が下記一般式で示される上記1又は2記載の潤滑剤組成物。

$[R^1-SO_3]n^1M^1$ ・・・ 式(1)

(式中、R^1はアルキル基、アルケニル基、アルキルナフチル基、ジアルキルナフチル基、アルキルフェニル基及び石油高沸点留分残基を表す。前記アルキル又はアルケニルは、直鎖又は分岐であり、炭素数は2～22である。M^1はアルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛、又はアンモニウムイオンを表す。n^1はM^1の価数を表す。)

4. さらに増ちょう剤を含む、上記1～3のいずれか1項記載の潤滑剤組成物。

5. 機械部材が、水素雰囲気中で使用される、転がり軸受、歯車、ボールネジ、リニアガイド、直動軸受、カム又は継ぎ手である上記1～4のいずれか1項記載の潤滑剤組成物。

6. 機械部材が、自動車電装・補機に使用される転がり軸受である上記1～4のいずれか1項記載の潤滑剤組成物。

7. 上記1～6のいずれか1項記載の潤滑剤組成物を含む機械部材。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、潤滑剤組成物の油膜を厚くしなくても金属疲労による剥離寿命及び水素脆性による剥離寿命を長くすることができる。

本発明の潤滑剤組成物は、鋼の金属疲労による剥離寿命を向上させることができるので、転がり、転がり滑り運動をしている機械部材、例えば、自動車電装・補機に使用される転がり軸受等の潤滑に好適に使用できる。

また、本発明の潤滑剤組成物は水素脆性による剥離寿命を長くすることができるので、水素雰囲気中で使用される、転がり軸受、歯車、ボールネジ、リニアガイド、直動軸受、カム、継ぎ手等の潤滑に好適に使用できる。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明者は先に、水素雰囲気中における鋼の剥離寿命を向上させる潤滑剤組成物に関し、転がり4球試験を用いて試験を実施したが、高粘度の基油を用いたため、油膜が厚い、すなわち潤滑部の両金属表面間中に油膜が存在し、被潤滑面が直接接触していない条件での検討であった。

一方、実用上の鋼製機械部材の運転条件を考慮すると、油膜は比較的薄く、被潤滑面が直接接触している条件で運転されていることが多い。

上記を踏まえ、油膜が薄く被潤滑面が直接接触している条件で転がり4球試験を水素雰囲気中で実施し、潤滑性を評価したところ、有機スルホン酸塩の添加だけでは鋼の金属疲労による剥離寿命の向上が充分ではないことがわかった。そこでさらに検討した結果、有機スルホン酸塩に加え、耐荷重添加剤を併用することにより、より厳しい潤滑条件下でも剥離寿命の延長が可能となることを見出し本発明を完成するに至ったものである。

[0011] 本発明の潤滑剤組成物に使用する有機スルホン酸塩系錆止め剤は、親油基である有機基を有したスルホン酸の塩である。スルホン酸としては潤滑油留分中の芳香族炭化水素成分、石油高沸点留分のスルホン化によって得られる石油スルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸や重質アルキルベンゼンスルホン酸のような合成スルホン酸等がある。塩としてはCa,Na,Ba,Li,Zn,Pb,Mg塩等の金属塩、アンモニア、エチレンジアミンなどのアミン塩が挙げられる。

また、有機スルホン酸塩の中には酸中和作用を持たせるため、炭酸カルシウムや水酸化カルシウム微粒子等を分散させた高塩基性スルホン酸塩なども市販されており、これらも本発明の有機スルホン酸塩系錆止め剤として使用できる。

これらの中で特に好ましいものは、式(1)で示されるものである。

本発明において有機スルホン酸塩系錆止め剤は、中性、塩基性、高塩基性有機スルホン酸塩のいずれでも良い。従って、有機スルホン酸塩の塩基価は特に限定されないが、好ましくは0～1000mgKOH/gである。

好ましい具体例としては、ジオクチルナフタレンスルホン酸塩、ジノニルナフタレンスルホン酸塩、ジデシルナフタレンスルホン酸塩、石油スルホン酸塩、高塩基性アルキルベンゼンスルホン酸塩等が挙げられる。

[0012] 有機スルホン酸塩は金属製品などの保管、輸送、保守における一時的な錆止めを目的とする、いわゆる錆止め油の主要添加剤として多く用いられている。潤滑油やグリースへの使用も錆止め性が強く求められる場合、他の錆止め剤と同様に一般的に使用される。また、有機スルホン酸塩そのものには極圧性や摩擦低減などの効果はなく、潤滑性向上の目的で使われる添加剤ではない。

本発明の潤滑剤組成物中の有機スルホン酸塩の量は、好ましくは0．1～10質量%、より好ましくは0．2～5質量%である。この添加剤量は対象物質の有効成分量を指す。

[0013] 耐荷重添加剤としては、チオカルバミン酸塩、チオリン酸塩、ナフテン酸塩、有機リン酸エステル、カルボン酸塩等が挙げられる。塩としては、Mo, Zn, Bi, Ni, Cu, Ag, Sb等の金属塩が挙げられる。特にチオカルバミン酸塩やチオリン酸塩は多くは極圧添加剤、または耐摩耗剤として潤滑油に広く使われている。また、有機リン酸エステルは、摩耗防止剤として古くから良く知られており、潤滑油へ広く使用されている。代表的なものとしてはトリクレジルホスフェート(TCP)、トリフェニルホスフィン(TPP)、トリオクチルホスフェート(TOP)、分子内に硫黄を含むトリフェニルホスフォロチオネート(TPPT)等が挙げられる。

本発明の潤滑剤組成物中の耐荷重添加剤の量は、好ましくは0．1～10質量%、より好ましくは0．2～5質量%である。この添加剤量は対象物質の有効成分量を指す。

[0014] 従来、有機スルホン酸塩は、剥離抑制に効果が無いばかりでなく、悪影響を与えるとする文献も存在する(例えば、特開2004-125165)。従って、有機スルホン酸塩と耐荷重添加剤を併用することにより、潤滑剤組成物の油膜を厚くしなくても、水素脆性剥離に対して有効であるという本発明の効果は全く予想されないことであった。

[0015] 本発明の潤滑剤組成物は増ちょう剤を添加し、グリース組成物としても良い。

本発明のグリース組成物に使用される増ちょう剤は、特に限定されない。好ましい例としては、Li石けんや複合Li石けんに代表される石けん系増ちょう剤、ジウレアに代表されるウレア系増ちょう剤、有機化クレイやシリカに代表される無機系増ちょう剤、PTFEに代表される有機系増ちょう剤等が挙げられる。特に好ましいものは、ウレア系増ちょう剤である。

最近、耐剥離性が要求される用途にはウレア系増ちょう剤を使用したグリース組成物を使用することが多い。これは、ウレア化合物の転動面保護によるものと推察されており、本発明においてウレア系増ちょう剤を使用すると、剥離寿命向上効果がさらに顕著である。また、ウレア系増ちょう剤は、他の増ちょう剤と比較して欠点が少なく、比較的安価であり、実用性も高い。

本発明のグリース組成物中の増ちょう剤の含有量は、増ちょう剤の種類により異なる。本発明のグリース組成物のちょう度は、200～400が好適であり、増ちょう剤の含有量はこのちょう度を得るのに必要な量となる。本発明のグリース組成物中、増ちょう剤の含有量は、通常3～30質量%、好ましくは5～25質量%である。

[0016] 本発明の潤滑剤組成物に使用される基油も、特に限定されない。例えば、鉱油をはじめとする全ての基油が使用できる。鉱油の他、ジエステル、ポリオールエステルに代表されるエステル系合成油、ポリαオレフィン、ポリブテンに代表される合成炭化水素油、アルキルジフェニルエーテル、ポリプロピレングリコールに代表されるエーテル系合成油、シリコーン油、フッ素化油など各種合成油が使用できる。

[0017] 本発明の潤滑剤組成物には必要に応じて種々の添加剤を添加することができる。このような添加剤としては、例えば、酸化防止剤、金属腐食防止剤、油性剤、他の耐摩耗剤、固体潤滑剤、及び有機スルホン酸塩以外の他の錆止め剤等が挙げられる。

[0018] 水素環境下の鋼の剥離を防止するには、鋼表面を緻密で硬い膜で保護することが求められる。これには錆止め剤である有機スルホン酸塩やカルボン酸塩の錆止め皮膜を形成させることが有効である(特許文献6)。但し、油膜が薄い場合(金属接触が多く起こる場合)は、この皮膜は接触により取り去られてしまう。その結果、水素が鋼内に簡単に侵入し、水素脆性剥離が発生する。

本発明において有機スルホン酸塩と極圧添加剤の併用による金属疲労寿命を向上させるメカニズムについては未だ不明な部分が多い。本発明者は次のように推論している。

錆止め剤の主要な働きは金属表面に緻密な吸着膜を作り、水や酸素と接触してさびるのを防ぐ役割をする。特に有機スルホン酸塩は錆止め性の強い極性基($-SO_3^-$)をもっており、他の錆止め剤、例えばエステル(アルコール)やアミン系と比較しても強

固な皮膜を形成するものと思われる。但し、表面粗さが大きい場合、接触面圧が大きい場合、低粘度の潤滑剤を使用した場合等の厳しい潤滑条件（油膜パラメータΛ＝3以下）では、一部錆止め剤の皮膜が破断し、金属接触が避けられない。このような潤滑領域では耐荷重添加剤が錆止め剤皮膜の上に強固な膜を形成し、この錆止め皮膜を保護するため、油膜が薄い場合においても、水素の鋼中への侵入を防ぎ、剥離発生を防止することができるものと考えられる。

[0019] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1～16、比較例1～9

表1～表3に記載したように、基油に、所定量の添加剤を添加し、潤滑剤組成物を製造した。

1．評価試験方法

（1）試験概略

直径15mmの軸受用鋼球3個を内径40mm、高さ14mmの容器に配置し、試験油約20mlを満たす。上から5／8in軸受用鋼球1個の回転球をあてがい、試験機にセットする。荷重を掛け4時間回転させて慣らし運転を行なった後、試験油に水素ガスを導入する。下の3個は自転しながら公転する。これをはく離が生じるまで連続回転させる。はく離は、最も面圧の高い球－球間に生じる。寿命は、はく離が生じた時点の上球の総接触回数とする。これを5回繰り返し、L50寿命（50％が寿命となる回数の平均値）を求める。

[0020] 試験条件

試験鋼球 ：直径15mm及び5/8in軸受用鋼球

水素ガス供給量：15-20ml/min

水素純度 ：99.99%

試験荷重（W）：100kgf

最大接触面圧 ：4．1GPa

回転速度（n）：1500rpm

試験繰り返し数：5（平均寿命：n＝5の平均）

結果を表1～表3に示す。

[0021] [表1]

実施例			1	2	3	4	5	6	7	8
基油			PAO6	PAO6	PAO6	PAO6	PAO6	PAO6	PAO6	PAO6
有機スルホン酸塩	A	Caスルホネート	2	2	2	2	2	0.5	5	2
（質量%）	B	Znスルホネート	−	−	−	−	−	−	−	−
耐荷重添加剤	C	MoDTC	1	−	−	−	−	5	−	−
（質量%）	D	ZnDTC	−	1	−	−	−	−	0.5	1
	E	ZnDTP	−	−	1	−	−	−	−	−
	F	TPPT	−	−	−	1	−	−	−	−
	G	ナフテン酸Zn	−	−	−	−	1	−	−	−
増ちょう剤										
（質量%）	H	芳香族ジウレア	−	−	−	−	−	−	−	17
転がり４球試験			20<	20<	20<	20<	20<	20<	20<	20<
L_{50}寿命（×10^6回）										

[0022] [表2]

実施例			9	10	11	12	13	14	15	16
基油			PAO6	PAO6	PAO6	PAO6	PAO6	PAO6	PAO6	PAO6
有機スルホン酸塩	A	Caスルホネート	−	−	−	−	−	−	−	−
（質量%）	B	Znスルホネート	2	2	2	2	2	0.5	5	2
耐荷重添加剤	C	MoDTC	1	−	−	−	−	−	−	−
（質量%）	D	ZnDTC	−	1	−	−	−	−	−	−
	E	ZnDTP	−	−	1	−	−	5	−	1
	F	TPPT	−	−	−	1	−	−	0.5	−
	G	ナフテン酸Zn	−	−	−	−	1	−	−	−
増ちょう剤										
（質量%）	H	芳香族ジウレア	−	−	−	−		−	−	17
転がり４球試験			20<	20<	20<	20<	20<	20<	20<	20<
L_{50}寿命（×10^6回）										

[0023] [表3]

比較例			1	2	3	4	5	6	7	8	9
基油			PAO6	PAO6	PAO6	PAO6	PAO6	PAO6	PAO6	PAO6	PAO6
有機スルホン酸塩	A	Caスルホネート	−	2	−	−	−	−	−	4	−
（質量%）	B	Znスルホネート	−	−	2	−	−	2	2	−	−
耐荷重添加剤	C	MoDTC	−	−	−	−	−	−	−	−	2
（質量%）	D	ZnDTC	−	−	−	1	−	−	−	−	−
	E	ZnDTP	−	−	−	−	1	−	−	−	−
	F	TPPT	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	G	ナフテン酸Zn	−	−	−	−	−	−	−	−	−
増ちょう剤											
（質量%）	H	芳香族ジウレア	−	−	−	−	−	17	17	−	−
転がり４球試験			3.3	10.4	11.2	10.2	9.6	12.7	12.7	12.6	9.4
L_{50}寿命（×10^6回）											

[0024] 基油

PAO6: ポリαオレフィン 40℃の動粘度30.5mm^2/s

添加剤

A: ジノニルナフタレンスルホン酸Ca塩

B: ジノニルナフタレンスルホン酸Zn塩

C: チオカルバミン酸塩 (MoDTC)

D: チオカルバミン酸塩 (ZnDTC)

E: チオリン酸塩(ZnDTP)

F: 硫黄-りん系極圧剤(TPPT)

G: ナフテン酸Zn

増ちょう剤

H: ジフェニルメタンイソシアネートとp-トルイジンから得られたジウレア化合物

これを含むものはグリースであり、ちょう度350±15に仕上げた。

[0025] 有機スルホン酸塩系錆止め剤と耐荷重添加剤を含有する本発明の実施例1～16の潤滑剤組成物の剥離寿命はいずれも20×10^{6}回以上であり極めて長いことがわかる。

これに対して、いずれか一方又は両者を含まない比較例1～9の潤滑剤組成物の剥離寿命は3．3～12．7×10^{6}回であり、実施例の剥離寿命よりはるかに短いことがわかる。

上記結果は有機スルホン酸塩と耐荷重添加剤の併用により、油膜の厚膜化によらず、水素環境下の剥離寿命を顕著に向上させることができることを明瞭に示している。

請求の範囲

[1] 転がり、転がり滑り運動を行う鋼製の機械部材の潤滑に使用される潤滑剤組成物であって、基油及び添加剤を含み、添加剤が、有機スルホン酸塩系錆止め剤及び耐荷重添加剤を含有することを特徴とする潤滑剤組成物。

[2] 耐荷重添加剤がチオカルバミン酸塩、チオリン酸塩、ナフテン酸塩、カルボン酸塩、及び有機リン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の潤滑剤組成物。

[3] 有機スルホン酸塩系錆止め剤が下記一般式で示される請求項1又は2記載の潤滑剤組成物。

$[R^1-SO_3]_{n^1}M^1$ ・・・ 式(1)

(式中、R^1はアルキル基、アルケニル基、アルキルナフチル基、ジアルキルナフチル基、アルキルフェニル基及び石油高沸点留分残基を表す。前記アルキル又はアルケニルは、直鎖又は分岐であり、炭素数は2～22である。M^1はアルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛、又はアンモニウムイオンを表す。n^1はM^1の価数を表す。)

[4] さらに増ちょう剤を含む、請求項1～3のいずれか1項記載の潤滑剤組成物。

[5] 機械部材が、水素雰囲気中で使用される、転がり軸受、歯車、ボールネジ、リニアガイド、直動軸受、カム又は継ぎ手である請求項1～4のいずれか1項記載の潤滑剤組成物。

[6] 機械部材が、自動車電装・補機に使用される転がり軸受である請求項1～4のいずれか1項記載の潤滑剤組成物。

[7] 請求項1～6のいずれか1項記載の潤滑剤組成物を含む機械部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/051067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
See extra sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10M141/08, C10M107/02, C10M129/26, C10M129/48, C10M135/10, C10M135/18, C10M137/04, C10M137/10, C10M159/24, F16C33/66, C10N10/02, C10N10/04, C10N10/12, C10N30/00, C10N40/02, C10N40/04, C10N50/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-125165 A (NSK Ltd.), 22 April, 2004 (22.04.04), Par. No. [0001]; comparative examples 3, 4 & US 2005/0261141 A1 & US 2006/0252654 A1 & US 2006/0252655 A1	1-5,7
X	JP 5-263091 A (NTN Corp.), 12 October, 1993 (12.10.93), Claims; Par. Nos. [0023], [0024]; example No.3; Par. No. [0052] & US 5301923 A & GB 2263482 A & DE 4301438 A & FR 2686348 A & IT 1263745 B & KR 10-1997-0002552 B & IT 1263745 A & IT 93500056 A0	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 February, 2009 (13.02.09)	24 February, 2009 (24.02.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/051067

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2006/078035 A1 (NSK Ltd.), 27 July, 2006 (27.07.06), Claims; Par. Nos. [0003], [0070]; example E; Par. No. [0151] & EP 1847586 A1 & CN 101107347 A	1-5,7 1-7
Y	JP 2007-262300 A (Kyodo Yushi Co., Ltd.), 11 October, 2007 (11.10.07), Claims; examples 1 to 17 (Family: none)	1-7
X	JP 2008-1864 A (NTN Corp.), 10 January, 2008 (10.01.08), Claims; examples 1 to 6; Par. No. [0040] & WO 2007/037308 A1	1-4,6-7
X	JP 2004-108403 A (Koyo Seiko Co., Ltd.), 08 April, 2004 (08.04.04), Claims; Par. Nos. [0022] to [0035]; examples 1 to 7; Par. No. [0068] (Family: none)	1-4,7
X	JP 2005-306965 A (THK Co., Ltd.), 04 November, 2005 (04.11.05), Claims; Par. No. [0024]; example 1; Par. No. [0048] (Family: none)	1-4,7
X	JP 10-279981 A (Showa Shell Sekiyu Kabushiki Kaisha), 20 October, 1998 (20.10.98), Claims; examples 1 to 6, 11 to 18, 23 to 29 (Family: none)	1-3,7
P,X	JP 2008-128270 A (NTN Corp.), 05 June, 2008 (05.06.08), Claims; table 1 (Family: none)	1-4,6-7
P,X	JP 2008-121704 A (NTN Corp.), 29 May, 2008 (29.05.08), Claims; table 1 (Family: none)	1-4,6-7
P,X	JP 2008-111513 A (NTN Corp.), 15 May, 2008 (15.05.08), Claims; table 1 (Family: none)	1-4,6-7
P,X	JP 2008-127404 A (NTN Corp.), 05 June, 2008 (05.06.08), Claims; table 2 (Family: none)	1-4,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/051067

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2008-120858 A (NTN Corp.), 29 May, 2008 (29.05.08), Claims; table 1 (Family: none)	1-4,7
P,X	JP 2008-111517 A (NTN Corp.), 15 May, 2008 (15.05.08), Claims; table 1 (Family: none)	1-4,7
P,X	JP 2008-111515 A (NTN Corp.), 15 May, 2008 (15.05.08), Claims; table 1 (Family: none)	1-4,7
P,X	JP 2008-111514 A (NTN Corp.), 15 May, 2008 (15.05.08), Claims; table 1 (Family: none)	1-4,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/051067

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C10M141/08(2006.01)i, *C10M107/02*(2006.01)i, *C10M129/26*(2006.01)i, *C10M129/48*(2006.01)i, *C10M135/10*(2006.01)i, *C10M135/18*(2006.01)i, *C10M137/04*(2006.01)i, *C10M137/10*(2006.01)i, *C10M159/24*(2006.01)i, *F16C33/66*(2006.01)i, *C10N10/02*(2006.01)n, *C10N10/04*(2006.01)n, *C10N10/12*(2006.01)n, *C10N30/00*(2006.01)n, *C10N40/02*(2006.01)n, *C10N40/04*(2006.01)n, *C10N50/10*(2006.01)n

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０５１０６７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　特別ページ参照

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C10M141/08, C10M107/02, C10M129/26, C10M129/48, C10M135/10, C10M135/18, C10M137/04, C10M137/10, C10M159/24, F16C33/66, C10N10/02, C10N10/04, C10N10/12, C10N30/00, C10N40/02, C10N40/04, C10N50/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	JP 2004-125165 A (日本精工株式会社) 2004.04.22, [0001]、比較例3、4等 & US 2005/0261141 A1 & US 2006/0252654 A1 & US 2006/0252655 A1	1-5, 7
X	JP 5-263091 A (エヌティエヌ株式会社) 1993.10.12, 特許請求の範囲、[0023]、[0024]、実施例番号3、[0052]等 & US 5301923 A & GB 2263482 A & DE 4301438 A & FR 2686348 A & IT 1263745 B & KR 10-1997-0002552 B & IT 1263745 A & IT 93500056 A0	1-7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １３．０２．２００９	国際調査報告の発送日 ２４．０２．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　４５１０ 安田　周史 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X Y	WO 2006/078035 A1（日本精工株式会社）2006.07.27，請求の範囲、[0003]、[0070]、実施例 E、[0151]等 & EP 1847586 A1 & CN 101107347 A	1-5，7 1-7
Y	JP 2007-262300 A（協同油脂株式会社）2007.10.11，特許請求の範囲、実施例 1-17 等（ファミリーなし）	1-7
X	JP 2008-1864 A（ＮＴＮ株式会社）2008.01.10，特許請求の範囲、実施例 1-6、[0040]等 & WO 2007/037308 A1	1-4，6-7
X	JP 2004-108403 A（光洋精工株式会社）2004.04.08，特許請求の範囲、[0022]-[0035]、実施例 1-7、[0068]等（ファミリーなし）	1-4，7
X	JP 2005-306965 A（ＴＨＫ株式会社）2005.11.04，特許請求の範囲、[0024]、実施例 1、[0048]等（ファミリーなし）	1-4，7
X	JP 10-279981 A（昭和シェル石油株式会社）1998.10.20，特許請求の範囲、実施例 1-6、11-18、23-29 等（ファミリーなし）	1-3，7
P，X	JP 2008-128270 A（ＮＴＮ株式会社）2008.06.05，特許請求の範囲、表１等（ファミリーなし）	1-4，6-7
P，X	JP 2008-121704 A（ＮＴＮ株式会社）2008.05.29，特許請求の範囲、表１等（ファミリーなし）	1-4，6-7
P，X	JP 2008-111513 A（ＮＴＮ株式会社）2008.05.15，特許請求の範囲、表１等（ファミリーなし）	1-4，6-7
P，X	JP 2008-127404 A（ＮＴＮ株式会社）2008.06.05，特許請求の範囲、表２等（ファミリーなし）	1-4，7
P，X	JP 2008-120858 A（ＮＴＮ株式会社）2008.05.29，特許請求の範囲、表１等（ファミリーなし）	1-4，7
P，X	JP 2008-111517 A（ＮＴＮ株式会社）2008.05.15，特許請求の範囲、表１等（ファミリーなし）	1-4，7
P，X	JP 2008-111515 A（ＮＴＮ株式会社）2008.05.15，特許請求の範囲、表１等（ファミリーなし）	1-4，7
P，X	JP 2008-111514 A（ＮＴＮ株式会社）2008.05.15，特許請求の範囲、	1-4，7

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
	表１等（ファミリーなし）	

発明の属する分野の分類
C10M141/08(2006.01)i, C10M107/02(2006.01)i, C10M129/26(2006.01)i,
C10M129/48(2006.01)i, C10M135/10(2006.01)i, C10M135/18(2006.01)i,
C10M137/04(2006.01)i, C10M137/10(2006.01)i, C10M159/24(2006.01)i,
F16C33/66(2006.01)i, C10N10/02(2006.01)n, C10N10/04(2006.01)n, C10N10/12(2006.01)n,
C10N30/00(2006.01)n, C10N40/02(2006.01)n, C10N40/04(2006.01)n, C10N50/10(2006.01)n