

(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
2014年5月1日(01.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/065399 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 169/00 (2006.01) *C10M 137/04* (2006.01)
C10M 105/18 (2006.01) *C10M 137/10* (2006.01)
C10M 115/08 (2006.01) *C10M 159/24* (2006.01)
C10M 129/10 (2006.01) *F16C 19/00* (2006.01)
C10M 129/28 (2006.01) *F16C 33/66* (2006.01)
C10M 129/58 (2006.01) *C10N 10/04* (2006.01)
C10M 133/12 (2006.01) *C10N 30/00* (2006.01)
C10M 135/10 (2006.01) *C10N 30/08* (2006.01)
C10M 135/18 (2006.01) *C10N 40/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/078950
- (22) 国際出願日: 2013年10月25日(25.10.2013)
- (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 2012-236434 2012年10月26日(26.10.2012) JP
- (71) 出願人: 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: 相田 亮(AIDA Ryo); 〒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). 吉成 照(YOSHINARI Terasu); 〒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); 〒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: 辻居 幸一, 外(TSUJII Koichi 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GREASE COMPOSITION

(54) 発明の名称: グリース組成物



(57) Abstract: A grease composition for a rolling bearing for electrical/auxiliary equipment of a vehicle, said composition being characterised by containing: a base oil having an alkyl diphenyl ether oil as an essential component; a diurea thickener represented by a formula (1); an organic sulfonate-based rust-inhibitor and a load-bearing additive as peel-resistant additives; and an anti-oxidant (in the formula (1), R² represents a divalent aromatic hydrocarbon group having a carbon number of 6-15. One of R¹ and R³ is a cyclohexyl, and the other is a cyclohexyl, an alkyl group having a carbon number of 8-22, or an aromatic hydrocarbon group having a carbon number of 6-12).

(57) 要約: 自動車電装・補機用転がり軸受用グリース組成物であって、アルキルジフェニルエーテル油を必須成分とする基油と、下記式(1)で示されるジウレア増ちょう剤と、耐はく離添剤として、有機スルホン酸塩系錆止め剤および耐荷重添加剤と、酸化防止剤を含有することを特徴とする、前記グリース組成物。(式(1)、R²は炭素数6~15の2価の芳香族炭化水素基を示す。R¹、R³の一方がシクロヘキシルであり、もう一方がシクロヘキシル、炭素数8~22のアルキル基又は炭素数6~12の芳香族炭化水素基である。)



WO 2014/065399 A1

明 細 書

発明の名称： グリース組成物

技術分野

[0001] 本発明は、自動車電装・補機用転がり軸受用グリース組成物に関する。

背景技術

[0002] 自動車の小型軽量化や居住空間拡大の要望により、エンジンルーム空間の減少が求められており、それに伴ってオルタネータやテンションプーリなどの電装・補機部品も小型軽量化が図られている。また静粛性のため、エンジンルームが密閉化され、使用環境が高温になることから、高温に耐え得るグリースが必要になっている。

加えて、プーリの小径化、伝達トルクの増大、ベルト耐久性向上のため、1980年代半ばころからポリVベルトが採用されるようになったが、その頃から転がり軸受の転走面に、白色組織変化を伴った特異な早期異常はく離が発生し問題となった。

このように電装・補機部品の転がり軸受には、長い潤滑寿命と、耐はく離性の両性能を有したグリースが求められるようになった。

転がり軸受用グリースとしては、安価な鉱油を基油としたリチウム石けんグリースやジウレアグリース、また合成炭化水素油やエーテル系合成油を基油としたリチウム石けんグリースやジウレアグリース等が使用されている。ジウレアグリースの中では、特に、芳香族ウレアを含むグリースが、高温耐久性を理由に使用されることが多い。

しかしながら、これらグリースは、基油や増ちょう剤の耐熱性が不足したり、グリースの潤滑部への流入性が不足したりして、高温下での軸受寿命は決して満足するものではない。

耐はく離添加剤としては、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、グリース中に亜硝酸塩等の不働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（特許文献1、2）。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（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（特許文献4）。水の浸入を受けても水素脆性によるはく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（特許文献5）。表面膜の形成により、高温、高速、高荷重等の過酷な条件下で転がり軸受に加わる接線方向の力を低減することを目的として、ポリ α オレフィン系合成油またはジフェニルエーテル系合成油と、ウレア系増ちょう剤と、極圧添加剤としての有機アンチモンおよび有機モリブデン化合物のうち少なくとも一方と、Znスルホネートを含有するグリース組成物が提案されている（特許文献6）。

しかし、いずれも水素が発生した後の作用、つまり、金属内部への水素侵入を防止する手段ではなく、水素脆性に対応できていない。また、亜硝酸塩、有機アンチモン化合物又は有機モリブデン化合物の添加は、高温での潤滑寿命を低下させる。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開平3-210394号公報
特許文献2：特開平5-263091号公報
特許文献3：特開平3-250094号公報
特許文献4：特開2002-130301号公報
特許文献5：特開2002-250351号公報
特許文献6：特開2004-108403号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

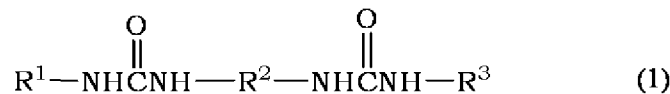
[0004] 本発明が解決しようとする課題は、高温環境下でも軸受潤滑寿命が長く、且つ金属内部への水素侵入を防止し、耐水素脆性はく離性に優れた、自動車電装・補機用転がり軸受用グリースを提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 我々は、高温環境下での軸受潤滑寿命およびはく離寿命の課題に対し、適切な基油、増ちょう剤、添加剤を選定することで、これを改善した。すなわち、本発明により、以下のグリース組成物及び該グリース組成物を封入した自動車電装又は補機用転がり軸受を提供する：

1. 自動車電装又は補機用転がり軸受用グリース組成物であって、
 - アルキルジフェニルエーテル油を必須成分とする基油と、
 - 下記一般式（1）で示されるジウレア化合物からなる増ちょう剤と、
 - 耐はく離添加剤として、有機スルホン酸塩系錆止め剤および耐荷重添加剤と、
 - 酸化防止剤を含有することを特徴とする、前記グリース組成物。

[0006] [化1]



[0007] （式（1）中、R²は炭素数6～15の2価の芳香族炭化水素基を示す。R₁、R₃の一方がシクロヘキシルであり、もう一方がシクロヘキシル、炭素数8～22のアルキル基又は炭素数6～12の芳香族炭化水素基である。）

2. 増ちょう剤が、式（1）中、R₁、R₃の一方がシクロヘキシルであり、もう一方が炭素数8～22のアルキル基であるジウレア化合物であって、シクロヘキシル基のモル数の割合[{(シクロヘキシル基の数) / (シクロヘキシル基の数+アルキル基の数)} × 100]が50モル%以上である、前記1項記載の転がり軸受用グリース組成物。

3. 増ちょう剤が、式（1）中、R₁、R₃の一方がシクロヘキシルであり、もう一方が炭素数6～12の芳香族炭化水素基であるジウレア化合物である、

前記 1 項記載の転がり軸受用グリース組成物。

4. 有機スルホン酸塩系錆止め剤が、下記一般式 (2) で示される前記 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の転がり軸受用グリース組成物。



(式中、 R^4 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および石油高沸点留分残基を表す。前記アルキルまたはアルケニルは、直鎖または分岐であり、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、またはアンモニウムイオンを表す。 n^1 は M^1 の価数を表す。)

5. 有機スルホン酸塩系錆止め剤が、スルホン酸亜鉛及びスルホン酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも一種である前記 4 項記載の転がり軸受用グリース組成物。

6. 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 種である前記 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の転がり軸受用グリース組成物。

7. 耐荷重添加剤が、ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛及びジアルキルジチオリン酸亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも一種である前記 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の転がり軸受用グリース組成物。

8. 酸化防止剤が、アミン系酸化防止剤および／又はフェノール系酸化防止剤である、前記 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の転がり軸受用グリース組成物

9. アミン系酸化防止剤が、アルキルジフェニルアミンであり、フェノール系酸化防止剤がヒンダードフェノールである前記 8 項記載の転がり軸受用グリース組成物。

10. 前記 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載のグリース組成物を封入した自動車電装用又は補機用転がり軸受。

発明の効果

[0008] 本発明の自動車電装・補機用転がり軸受用グリース組成物は、高温でも長い潤滑寿命を有し、且つ耐はく離性を有する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1] 図1は、転がり4球試験の概略を示す。図中、 n は1500rpmを示す。 W は100kg(4.1GPa)を示す。

発明を実施するための形態

[0010] [基油]

本発明で用いる基油は、高温下で十分な粘度を有し、エステル油やポリ α オレフィン油より高温下で蒸発が少なく、また、酸化安定性に優れ、スラッジの生成も少ないアルキルジフェニルエーテル油を必須成分とする。アルキル基は、分岐でも直鎖でもよいが、直鎖が好ましい。アルキル基の炭素数は10～20が好ましく、12～14が好ましい。アルキルジフェニルエーテル油は、一種単独を用いることもできるし、二種以上を併用することもできる。

基油中のアルキルジフェニルエーテル油の含有量は特に限定しないが、高温で長寿命を得るために、基油の全量を基準として、60重量%以上を含有させることが好ましく、100重量%であるのが最も好ましい。

併用できる基油としては、例えば、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 オレフィンに代表される合成炭化水素油、シリコン系合成油、フッ素系合成油があげられる。このうち、エステル系合成油、合成炭化水素油が好ましい。特に、ジペンタエリスリトールエステル油、ポリ α オレフィンが好ましい。

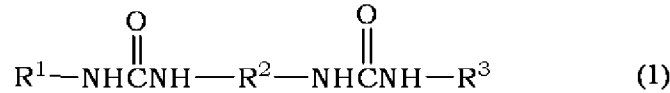
40℃における基油の動粘度は特に限定しないが、30～300mm²/sであるのが好ましい。より好ましくは50～200mm²/s、さらに好ましくは50～150mm²/sである。40℃における基油の動粘度が300mm²/sより高いと、低温流動性が満足できなくなる。40℃における基油の動粘度が30mm²/sより低いと、蒸発してしまい、耐熱性が好ましくない。

[0011] [増ちょう剤]

高温環境下における軸受中のグリースは、増ちょう剤の種類によって流動性の大小があり、それが軸受潤滑寿命に大きく関与する。グリースが長い潤

滑寿命を示すためには、グリースが軟化・漏洩せず、潤滑部で常に留まり続ける必要がある。本発明において用いる増ちょう剤は、下記式（１）で表されるジウレア化合物である。

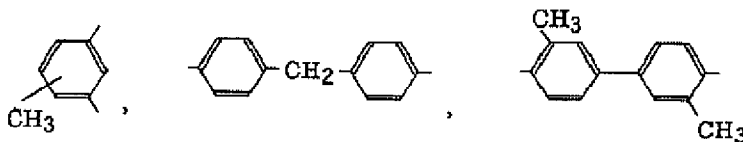
[0012] [化2]



[0013] （式（１）中、R²は炭素数６～１５の２価の芳香族炭化水素基を示す。R¹、R³の一方がシクロヘキシルであり、もう一方がシクロヘキシル、炭素数８～２２のアルキル基又は炭素数６～１２の芳香族炭化水素基である。）

R²の代表例としては、以下の構造式で表されるものがあげられる。このうち、メチレン基に２つのフェニル基が連結した中央の基が最も好ましい。

[0014] [化3]



[0015] 炭素数８～２２のアルキル基としては、炭素数８～１８の直鎖アルキル基が好ましい。炭素数１８の直鎖アルキル基が最も好ましい。炭素数６～１２の芳香族炭化水素基としては、炭素数７の芳香族炭化水素基が最も好ましい。

式（１）中、R¹、R³の一方がシクロヘキシルであり、もう一方が炭素数８～２２のアルキル基であるジウレアが好ましい。式（１）中、R¹、R³の一方がシクロヘキシルであり、もう一方が炭素数６～１２の芳香族炭化水素基であるジウレアもまた好ましい。

[0016] 式（１）中、R¹、R³の一方がシクロヘキシルであり、もう一方が炭素数８～２２のアルキル基であるとき、シクロヘキシル基のモル数の割合[{(シクロヘキシル基の数) / (シクロヘキシル基の数+アルキル基の数)} × 100]は、５０モル％以上であるのが好ましい。シクロヘキシル基のモル数が５０％未満では、グリースが軟化傾向にあり、流動性が増し、軸受から漏洩してし

まうので、短寿命となるため、シクロヘキシル基のモル数は50%以上であるのが好ましい。75モル%以上であるのがより好ましい。80モル%以上であるのがさらに好ましい。90モル%以下であるのが好ましい。

特に、式(1)において、R¹、R³の一方がシクロヘキシルであり、もう一方が炭素数8~22のアルキル基であるとき、R²が上記中央の基であり、R¹がシクロヘキシル基であり、R³が炭素数18の直鎖アルキル基であり、シクロヘキシル基のモル数の割合が75~90モル%である化合物が好ましい。

[0017] 式(1)中、R¹、R³の一方がシクロヘキシルであり、もう一方が炭素数6~12の芳香族炭化水素基であるとき、R²が上記中央の基であり、R¹がシクロヘキシル基であり、R³が炭素数7の芳香族炭化水素基である化合物が最も好ましい。

[0018] 増ちょう剤の含有量は、本発明のグリース組成物の質量に対して、好ましくは10~25質量%、より好ましくは13~20質量%である。10質量%を下回ると、グリースが軟らかく、漏洩することがあり、潤滑寿命を満足することができない場合がある。一方、25質量%より多いと流動性が劣るためグリースが潤滑部に入り込みにくくなり、潤滑寿命を満足することができない場合がある。

[0019] [添加剤]

耐はく離添加剤として、有機スルホン酸塩系錆止め剤および耐荷重添加剤の併用により、はく離寿命の向上を図る。

有機スルホン酸塩系錆止め剤としては、下記式(2)で示される化合物を好適に使用することができる：



式中、R⁴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又は石油高沸点留分残基を表す。前記アルキルまたはアルケニルは、直鎖または分岐であり、炭素数は2~22である。R⁴としては、アルキル基の炭素数が好ましくは6~18、より好ましくは8~12、特に好ましくは9であるジアルキルナフチル基が好ましい。

M¹は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛、またはアンモニウムイオンを表す。アルカリ土類金属及び亜鉛が好ましい。アルカリ土類金属としてはカルシウムが好ましい。

n¹は、M¹の価数を表す。

有機スルホン酸塩系錆止め剤としては、亜鉛塩及びカルシウム塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の塩であるのが好ましい。有機スルホン酸塩系錆止め剤としては、ジノニルナフタレンスルホン酸亜鉛及びジノニルナフタレンスルホン酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも一種であるのが特に好ましい。

有機スルホン酸塩系錆止め剤の含有量は、本発明のグリース組成物の全質量を基準にして、0.1~10質量%であるのが好ましく、0.2~5質量%であるのがより好ましい。

[0020] 本発明の耐荷重添加剤としては、ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛（Zn DTC）等のチオカルバミン酸塩；ジアルキルジチオリン酸亜鉛（Zn DTP）等のチオリン酸塩；ナフテン酸亜鉛やナフテン酸カルシウム等のナフテン酸塩；アルキルカルボン酸亜鉛等のカルボン酸塩；およびトリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフォロチオネート等の有機リン酸エステル等を使用することができる。

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、およ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種であるのが好ましく、チオカルバミン酸塩及びチオリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種であるのがより好ましい。

耐荷重添加剤は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、亜鉛塩、またはアンモニウム塩であるのが好ましい。特に亜鉛塩が好ましい。

耐荷重添加剤としては、チオカルバミン酸亜鉛、チオリン酸亜鉛が特に好ましく、ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛、ジアルキルジチオリン酸亜鉛が最も好ましい。

耐荷重添加剤は、本発明のグリース組成物の全質量を基準にして、0.1~10

質量%であるのが好ましく、0.2~5質量%であるのがより好ましい。

[0021] 特に、有機スルホン酸塩系錆止め剤がジニルナフタレンスルホン酸亜鉛又はジニルナフタレンスルホン酸カルシウムであり、耐荷重添加剤がZnDTC又はZnDTPであるのが好ましい。

有機スルホン酸塩系錆止め剤と耐荷重添加剤との合計量は、本発明のグリース組成物の全質量を基準にして、0.2~20質量%であるのが好ましく、0.5~10質量%であるのがより好ましい。

[0022] 本発明のグリース組成物は更に、酸化防止剤を含む。酸化防止剤としては、アミン系酸化防止剤及びフェノール系酸化防止剤等があげられる。特に高温環境では、グリースが酸化劣化してしまうため、アミン系とフェノール系とを併用するのが好ましい。アミン系酸化防止剤としては、アルキルジフェニルアミン、N-n-ブチル-p-アミノフェノール、 α -ナフチルアミン、N-フェニル- α -ナフチルアミン、フェノチアジン等があげられる。アルキルジフェニルアミンが特に好ましい。フェノール系酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール等があげられる。ヒンダードフェノールが特に好ましい。これら酸化防止剤の総量は、本発明のグリース組成物の質量に対して、0.5~6質量%であるのが好ましい。

[0023] [任意の添加剤]

本発明のグリース組成物は、その他の添加剤として、更に、アミン系、カルボン酸塩等の前記有機スルホン酸塩系錆止め剤以外の錆止め剤；ベンゾトリアゾールに代表される金属腐食防止剤；脂肪酸、脂肪酸エステル、リン酸エステルに代表される油性剤；前記耐荷重添加剤以外のリン系、硫黄系、有機金属系に代表される耐摩耗剤や極圧剤；酸化金属塩、二硫化モリブデンに代表される固体潤滑剤などが挙げられる。これら任意の添加剤の含有量は、本発明のグリース組成物の質量に対して、通常、0.5~5質量%である。

しかし、亜硝酸塩や、有機アンチモン化合物、有機モリブデン化合物は、高温での潤滑寿命を低下させるため、含まないのが好ましい。このような亜硝酸塩としては、例えば、亜硝酸ナトリウムがあげられる。有機アンチモン

化合物としては、アンチモンジチオカーバメート、アンチモンジチオホスフェートがあげられる。有機モリブデン化合物としては、モリブデンジチオカーバメート、モリブデンジチオホスフェートがあげられる。

[0024] 〔混和ちょう度〕

本発明のグリース組成物の混和ちょう度は、好ましくは200~300、より好ましくは220~280である。混和ちょう度が300を上回ると、高速回転による漏洩が多くなり、潤滑寿命を満足することができないことがある。一方、混和ちょう度が200を下回ると、グリースの流動性が悪くなり、潤滑寿命を満足することができないことがある。

[0025] 〔軸受〕

本発明のグリース組成物を封入する軸受は、自動車電装・補機用転がり軸受である。自動車電装・補機としては、詳しくはオルタネータ、カーエアコン用電磁クラッチ、中間プーリ、アイドルプーリ、テンションプーリ等が挙げられる。

実施例

[0026] 1. 試験グリースの調製

基油中で、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)に所定量のアミン(シクロヘキシルアミン(CH₂), オクチルアミン、p-トルイジン)を反応させ、混和ちょう度が280(JIS K2220)になるように基油で希釈して、ベースグリースを調製した。このベースグリースに添加剤を加え、実施例及び比較例のグリース組成物を調製した。

なお、グリース組成物の調製に用いた基油及び添加剤は以下のとおりである。

(1) 基油

○ADE : アルキルジフェニルエーテル油

・ C12~C14アルキルジフェニルエーテル油 : 40°Cの動粘度=97mm²/s

○POE : エステル油

・ ジペンタエリスリトールエステル油 : 40°Cの動粘度=76.9mm²/s

○PA0：合成炭化水素油

・ポリ α -オレフィン油：40℃の動粘度=68.0mm²/s

○M0：鉱油

・ナフテン系鉱油：40℃の動粘度=98mm²/s

なお、実施例7、17で用いた基油の40℃の動粘度は92.8mm²/sであり、実施例8、18で用いた基油の40℃の動粘度は90.4mm²/sである。

(2) 添加剤

<耐はく離添加剤>

(有機スルホン酸塩系錆止め剤)

○ Caスルホネート

ジニルナフタレンスルホン酸Ca塩

○ Znスルホネート

ジニルナフタレンスルホン酸Zn塩

(耐荷重添加剤)

○ZnDTC

ジアルキルジチオカルバミン酸Zn

○ZnDTP

ジアルキルジチオリン酸Zn

<酸化防止剤>

○アミン系酸化防止剤

アルキルジフェニルアミン

○フェノール系酸化防止剤

ヒンダードフェノール

[0027] 2. 試験方法

(1) 軸受潤滑寿命試験 (ASTM D3336準拠)

本試験は、高温下での軸受潤滑寿命を評価する内輪回転の試験である。下記の条件で転がり軸受を運転し、モータが過電流を生じるまで、または軸受温度が+15℃上昇するまでの時間を潤滑寿命とした。結果を表1～表4に示す

。

軸受形式：6204金属シール

試験温度：180℃

回転数：10000rpm

試験荷重：アキシャル荷重66.7N ラジアル荷重66.7N

[0028] (2) 転がり4球試験

○試験概略

φ15mmの軸受用鋼球を3個用意し、図1のように、内径40mm、高さ14mmの円筒状容器内に配置し、試験グリースを約20g満たす。この3個の鋼球に、上からφ5/8in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。図1のW方向に荷重を掛け4時間回転させて慣らし運転を行なった後、水素ガスを導入する。下の3個は自転しながら公転する。これをはく離ができるまで連続回転させる。

※はく離は、最も面圧の高い球-球間に出る。

※寿命は、剥離が出た時点の上球の総接触回数とする。これを最低5回繰り返し、L50寿命（50%が寿命となる回数）を求める。結果を表1～表4に示す。

[0029] ○試験条件

試験鋼球：15mm及び5/8in軸受用鋼球

試験荷重（W）：100kgf（4.1GPa）

回転速度（n）：1500rpm

水素導入量：15ml/分

試験部気圧：0.96気圧（減圧排気のため）

試験繰り返し数：最低 5

評価

軸受潤滑寿命試験 600時間以上・・・◎（合格）

500～599時間・・・○（合格）

500時間未満・・・×（不合格）

転がり4球試験試験 20×10^6 回以上 . . . ○ (合格)
 20×10^6 回未満 . . . × (不合格)

[0030] 総合評価

軸受潤滑寿命試験、転がり4球試験 いずれも合格 . . . ○ (合格)

軸受潤滑寿命試験、転がり4球試験 少なくとも1つが不合格 . . . × (不合格)

[0031]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11									
増ちょう剤 (イソシアネートとアミンの モル比)	MDI	ジイソシアネート	モアミン	CHA	オクテリルアミン	ADE	POE	PAO	Zn スルホネート	Ca スルホネート	ZnDTP	ZnDTC	アミン系	フェニル系	寿命時間 h	評価	接触回数 L50(×10 ⁶)	評価	総合評価	
基油 (基油を 100%と した時の質量比)	100	100	100	100	100	100	100	100	2.0	2.0	1.0	2.0	2.0	1.0	280	600<	20<	20<	0	
錆止め剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
耐荷重添加剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
混和ちよう度	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
焼付き寿命	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
転がり 4 球試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
総合評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

錆止め剤、耐荷重添加剤及び酸化防止剤の数値は、グリース組成物の全質量に対する質量%を示す。

[0034] [表4]

	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16
増ちょう剤 (イソシアネートとアミンの モル比)	1 0.6 1.4	1 0.6 1.4	1 0.6 1.4	1 0.6 1.4	1 0.6 1.4	1 0.6 1.4	1 0.6 1.4
基油	-	-	100	100	100	100	100
(基油を 100%と した時の質量比)	100	-	-	-	-	-	-
増ちょう剤	-	100	-	-	-	-	-
成分	2.0	2.0	2.0	-	-	-	2.0
成分	-	-	-	2.0	-	-	-
耐荷重添加剤	1.0	1.0	-	-	2.0	-	1.0
成分	-	-	-	-	-	2.0	-
酸化防止剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-
成分	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-
混和ちよう度	280	280	280	280	280	280	280
焼付き寿命	495	252	600<	600<	600<	600<	461
評価	x	x	◎	◎	◎	◎	x
転がり 4 球試験	20<	20<	7.2	8.4	7.9	8.1	20<
評価	○	○	x	x	x	x	○
総合評価	x	x	x	x	x	x	x

[0035] 実施例1~20のグリースは、高温環境下でも軸受潤滑寿命が長く、且つ耐水素脆性はく離性に優れる。

比較例1、2、9は、ADEに代えてPOE、PAO、又はM0を含むこと以外は実施例1と同じであるが、いずれも焼き付き寿命が劣る。

比較例3は、ジウレア増ちょう剤がシクロヘキシル基を含まず、焼き付き寿命が劣る。

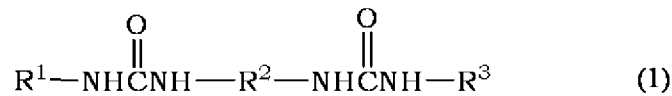
比較例4、5、12、13は耐荷重添加剤を、比較例6、7、14、15は有機スルホン酸塩系錆止め剤を含まず、いずれも耐水素脆性はく離に劣る。

比較例8、16は酸化防止剤を含まず、いずれも焼付き寿命が劣る。

請求の範囲

- [請求項1] 自動車電装又は補機用転がり軸受用グリース組成物であって、アルキルジフェニルエーテル油を必須成分とする基油と、下記一般式（1）で示されるジウレア化合物からなる増ちょう剤と、
- 耐はく離添加剤として、有機スルホン酸塩系錆止め剤および耐荷重添加剤と、
- 酸化防止剤を含有することを特徴とする、前記グリース組成物。

[化1]



（式（1）R²は炭素数6～15の2価の芳香族炭化水素基を示す。R¹、R³の一方がシクロヘキシルであり、もう一方がシクロヘキシル、炭素数8～22のアルキル基又は炭素数6～12の芳香族炭化水素基である。）

- [請求項2] 増ちょう剤が、式（1）中、R¹、R³の一方がシクロヘキシルであり、もう一方が炭素数8～22のアルキル基であるジウレア化合物であって、シクロヘキシル基のモル数の割合[{(シクロヘキシル基の数) / (シクロヘキシル基の数+アルキル基の数)} × 100]が50モル%以上である、請求項1記載の転がり軸受用グリース組成物。
- [請求項3] 増ちょう剤が、式（1）中、R¹、R³の一方がシクロヘキシルであり、もう一方が炭素数6～12の芳香族炭化水素基であるジウレア化合物である、請求項1記載の転がり軸受用グリース組成物。
- [請求項4] 有機スルホン酸塩系錆止め剤が、下記一般式（2）で示される請求項1～3のいずれか1項記載の転がり軸受用グリース組成物。



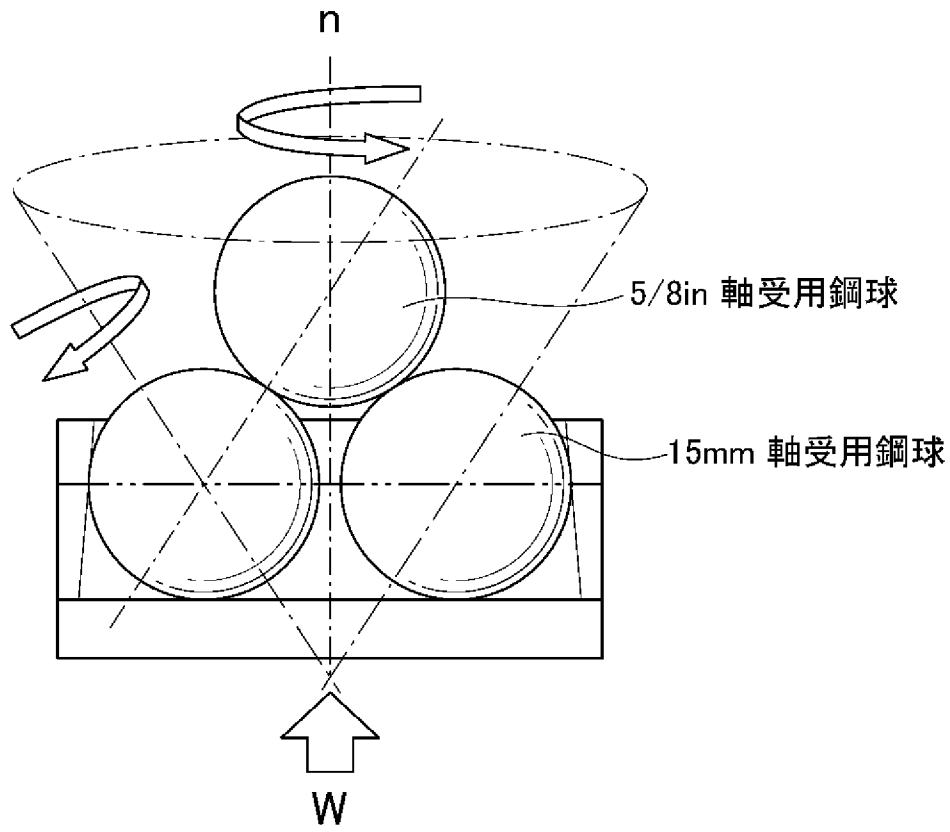
（式中、R⁴はアルキル基、アルケニル基、アルキルナフチル基、ジアルキルナフチル基、アルキルフェニル基および石油高沸点留分残基を

表す。前記アルキルまたはアルケニルは、直鎖または分岐であり、炭素数は2～22である。M¹はアルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛、またはアンモニウムイオンを表す。n¹はM¹の価数を表す。)

- [請求項5] 有機スルホン酸塩系錆止め剤が、スルホン酸亜鉛及びスルホン酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項4記載の転がり軸受用グリース組成物。
- [請求項6] 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1～5のいずれか1項記載の転がり軸受用グリース組成物。
- [請求項7] 耐荷重添加剤が、ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛及びジアルキルジチオリン酸亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項1～6のいずれか1項記載の転がり軸受用グリース組成物。
- [請求項8] 酸化防止剤が、アミン系酸化防止剤および／又はフェノール系酸化防止剤である請求項1～7のいずれか1項記載の転がり軸受用グリース組成物。
- [請求項9] アミン系酸化防止剤が、アルキルジフェニルアミンであり、フェノール系酸化防止剤がヒンダードフェノールである請求項8記載の転がり軸受用グリース組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項記載のグリース組成物を封入した自動車電装用又は補機用転がり軸受。

[圖1]

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/078950

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)
C10M169/00, C10M105/18, C10M115/08, C10M129/10, C10M129/28, C10M129/58,
C10M133/12, C10M135/10, C10M135/18, C10M137/04, C10M137/10, C10M159/24,
F16C19/00, F16C33/66, C10N10/04, C10N30/00, C10N30/08, C10N40/02

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
Y A	WO 2008/108489 A1 (Kyodo Yushi Co., Ltd.), 12 September 2008 (12.09.2008), paragraphs [0005] to [0020] & JP 2008-222739 A & US 2010/0029521 A1 & EP 2135924 A1 & CN 101652456 A	1,3-10 2
Y A	JP 2005-048044 A (NSK Ltd.), 24 February 2005 (24.02.2005), paragraphs [0007] to [0048] (Family: none)	1,3-10 2
Y A	JP 2004-339245 A (NSK Ltd.), 02 December 2004 (02.12.2004), paragraphs [0005] to [0101] (Family: none)	1,3-10 2

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 09 December, 2013 (09.12.13)	Date of mailing of the international search report 17 December, 2013 (17.12.13)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078950

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 9-003466 A (NSK Ltd.), 07 January 1997 (07.01.1997), paragraphs [0007] to [0046] & US 5728659 A1 & WO 1997/000927 A1 & DE 19680834 T	1, 3-10 2
Y	WO 2012/124815 A1 (Kyodo Yushi Co., Ltd.), 20 September 2012 (20.09.2012), paragraphs [0015] to [0030] & JP 2012-193298 A	1-10
Y A	JP 6-017079 A (NSK Ltd.), 25 January 1994 (25.01.1994), paragraphs [0010] to [0035] & US 5462684 A1 & EP 577374 A1 & DE 69313740 T	1, 2, 4-10 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078950

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

*C10M169/00(2006.01)i, C10M105/18(2006.01)i, C10M115/08(2006.01)i,
C10M129/10(2006.01)i, C10M129/28(2006.01)i, C10M129/58(2006.01)i,
C10M133/12(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,
F16C19/00(2006.01)i, F16C33/66(2006.01)i, C10N10/04(2006.01)n,
C10N30/00(2006.01)n, C10N30/08(2006.01)n, C10N40/02(2006.01)n*

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

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. C10M169/00, C10M105/18, C10M115/08, C10M129/10, C10M129/28, C10M129/58, C10M133/12, C10M135/10, C10M135/18, C10M137/04, C10M137/10, C10M159/24, F16C19/00, F16C33/66, C10N10/04, C10N30/00, C10N30/08, C10N40/02

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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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 請求項の番号
Y A	WO 2008/108489 A1 (協同油脂株式会社) 2008.09.12, 段落【0005】 - 【0020】 & JP 2008-222739 A & US 2010/0029521 A1 & EP 2135924 A1 & CN 101652456 A	1, 3-10 2
Y A	JP 2005-048044 A (日本精工株式会社) 2005.02.24, 段落【0007】 - 【0048】 (ファミリーなし)	1, 3-10 2
Y A	JP 2004-339245 A (日本精工株式会社) 2004.12.02, 段落【0005】 - 【0101】 (ファミリーなし)	1, 3-10 2

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、一般的な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

09.12.2013

国際調査報告の発送日

17.12.2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)

内藤 康彰

4V

4864

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 請求項の番号
Y A	JP 9-003466 A (日本精工株式会社) 1997. 01. 07, 段落【0007】 —【0046】 & US 5728659 A1 & WO 1997/000927 A1 & DE 19680834 T	1, 3-10 2
Y	WO 2012/124815 A1 (協同油脂株式会社) 2012. 09. 20, 段落【0015】 —【0030】 & JP 2012-193298 A	1-10
Y A	JP 6-017079 A (日本精工株式会社) 1994. 01. 25, 段落【0010】 —【0035】 & US 5462684 A1 & EP 577374 A1 & DE 69313740 T	1, 2, 4-10 3

発明の属する分野の分類

C10M169/00(2006.01)i, C10M105/18(2006.01)i, C10M115/08(2006.01)i,
C10M129/10(2006.01)i, C10M129/28(2006.01)i, C10M129/58(2006.01)i,
C10M133/12(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,
F16C19/00(2006.01)i, F16C33/66(2006.01)i, C10N10/04(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n,
C10N30/08(2006.01)n, C10N40/02(2006.01)n