

(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
2017年9月14日(14.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/154376 A1

(51) 国際特許分類:

C10M 169/00 (2006.01) F16D 7/02 (2006.01)
C10M 107/50 (2006.01) C10N 10/02 (2006.01)
C10M 117/00 (2006.01) C10N 10/04 (2006.01)
C10M 135/18 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C10M 137/10 (2006.01) C10N 40/04 (2006.01)
C10M 141/10 (2006.01) C10N 50/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/001927

(22) 国際出願日: 2017年1月20日(20.01.2017)

(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 2016-047996 2016年3月11日(11.03.2016) JP

(71) 出願人: 株式会社デンソー(DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 Aichi (JP). 東レ・ダウコーニング株式会社(DOW CORNING TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 福島 由倫(FUKUSHIMA Yoshinori); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 榎原 功次(SAKAKIBARA Koji); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 長谷川 洋一(HASEGAWA Youichi); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 森 誠(MORI Makoto); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP).

番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 正村 勇二(MASAMURA Yuji); 〒2580112 神奈川県足柄上郡山北町岸507番1号 東レ・ダウコーニング株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GREASE COMPOSITION, MACHINE COMPONENT, AND STARTER OVERRUNNING CLUTCH

(54) 発明の名称: グリース組成物、機械部材及びスタータオーバーランニングクラッチ

(57) Abstract: Provided is a silicone grease composition, in which a silicone oil (A) contains, as an extreme-pressure additive, a zinc salt (B) including, in a mass ratio of 1:99 to 99:1, a zinc dialkyldithiophosphate (B1) and a zinc dialkyldithiocarbamate (B2), such that the silicone grease composition has high friction characteristics and abrasion characteristics.

(57) 要約: シリコン油 (A) に、極圧添加剤として、ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (B1) 及びジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛 (B2) を1:99から99:1の質量比で含む亜鉛塩 (B) を含有させることによって、高い摩擦特性及び摩耗特性を有するシリコングリース組成物を提供する。



WO 2017/154376 A1

明 細 書

発明の名称：

グリース組成物、機械部材及びスタータオーバーランニングクラッチ 技術分野

[0001] 本発明は、シリコーン油を含有するグリース組成物に関する。具体的には、スタータオーバーランニングクラッチの潤滑部での使用に適し、極圧添加剤としてジアルキルジチオリン酸亜鉛及びジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛を含有し、シリコーン油を基油とする、摩擦係数が高く、耐摩耗性に優れたグリース組成物に関する。また、当該グリース組成物を封入した機械部材、特にオーバーランニングクラッチに関する。

背景技術

[0002] 一般に、機械部品は、設計する際に強度の安全係数をどの程度に設定するかによって、材料の肉厚の差、すなわち重量が決まってくる。特に自動車用の場合、排ガス規制や地球温暖化といった地球環境への影響を考慮すると、軽量材料の使用、薄肉化、シャフト径の減少等による軽量化は必須であり、強度上の余裕が少なくなると考えられる。そのため、物理的な衝撃を滑り機構で緩衝させるために、従来よりも多様な箇所にクラッチやトルクリミッタ機構が適用されている。また、地球温暖化の原因の一つである自動車の排ガス対策として、信号停止時にエンジンを停止するアイドリングSTOPが実用化されている。そのため、信号停止からの再発信の度にスタータにてエンジンを始動することになり、エンジン始動の頻度は飛躍的に増加している。

[0003] クラッチ又はトルクリミッタ機構の内、最もトルクが大きく、条件の厳しい箇所は、自動車のエンジンスタータのオーバーランニングクラッチである。自動車のスタータは -40°C の極低温から排気管の近くに設置されるため 120°C の高温に曝されるような厳しい環境で使用される。スタータオーバーランニングクラッチは、その潤滑には、グリース組成物が使用されている。現在では、シリコーン油を基油としたグリース組成物が主に使用されてい

る。これは、シリコン油の摩擦係数が高いことによるが、シリコン油の表面張力は20～25 dyn/cm²と他の油に比べ小さいため、潤滑膜を形成しにくく、そして境界潤滑状態に成り易いという特徴がある。現状、市販されているシリコングリースを使用したエンジンスタータのオーバーランニングクラッチの市場での耐久回数は、3～5万回程度とされているが、アイドリングSTOPを組み込んだ場合、その高い使用頻度から短期間（数年）でクラッチが摩耗してしまいトルクを伝達しなくなる。そのためモータが空回りし、エンジンが掛からない状態になってしまう。

[0004] このように、クラッチやトルクリミッタ機構の潤滑部に使用されるグリース組成物は、特性として摩擦係数が高く、耐摩耗性の向上に優れていることが必須条件である。

[0005] 上記の状況に鑑み、金属の二面の間の摩擦及び摩耗の減少、並びに、焼付の防止のための添加剤として極圧添加剤が用いられており、極圧添加剤を含有する多数のグリース組成物が知られている。例えば、特開2010-112235号公報には、スクリュ圧縮機内を循環させる潤滑油として、シリコン油にジアルキルジチオリン酸亜鉛及びジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛の少なくとも一方を添加した潤滑油が記載されている。特開2004-323586号公報には、自動車の電装部品において用いられるグリース組成物に亜鉛化合物を添加することや、当該亜鉛化合物として、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛及び酸化亜鉛の少なくとも1種を用いることが記載されている。特開平9-3473号公報には、自動車エンジンに使用される耐熱性潤滑油組成物に添加される耐摩耗剤として、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛、硫黄化合物が記載されている。特開平8-143883号公報には、自動車用ファンクラッチベアリングでの使用に適した、高い耐熱性を有する、フルオロシリコン油を基油とするグリース組成物が記載され、添加可能な極圧添加剤として、ジチオリン酸亜鉛、ジチオカルバミン酸亜鉛、フォスフェート、アルキルサルファイトが記載されてい

る。特開平５－２３０４８６号公報には、自動車スタータのオーバーランニングクラッチに用いられる、ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含むシリコーングリース組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献１：特開２０１０－１１２２３５号公報

特許文献２：特開２００４－３２３５８６号公報

特許文献３：特開平９－３４７３号公報

特許文献４：特開平８－１４３８８３号公報

特許文献５：特開平５－２３０４８６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 近年のクラッチやトルクリミット機構の小型・軽量化及び使用条件の過酷化に伴い、特に、自動車エンジン用スタータの使用回数の増加により、従来のグリース組成物よりも更に高い摩擦特性及び摩耗特性を有するグリース組成物が求められている。よって、本発明は、高い摩擦特性及び摩耗特性を備えた、シリコーン油を基油とするグリース組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意検討の結果、シリコーン油（Ａ）に、極圧添加剤として、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（Ｂ１）及びジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛（Ｂ２）を１：９９から９９：１の質量比で含む亜鉛塩（Ｂ）を含有させることによって得られるグリース組成物が、高い摩擦特性及び摩耗特性を有し、動力伝達装置、特にスタータオーバーランニングクラッチでの使用に適することを見出した。

[0009] したがって、本発明は、シリコーン油（Ａ）並びにジアルキルジチオリン酸亜鉛（Ｂ１）及びジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛（Ｂ２）を１：９９

から 99 : 1 の質量比で含む亜鉛塩 (B) を含有することを特徴とするグリース組成物に関する。

[0010] 前記亜鉛塩 (B) の含有量は、組成物全体に対して 5 質量%以上 30 質量%以下であることが好ましい。また、前記亜鉛塩 (B) は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (B1) 及びジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛 (B2) を 2 : 98 から 50 : 50 の質量比で含むことが好ましい。

[0011] 本発明のグリース組成物は、更に、リチウム石けん及びリチウム複合石けんから選ばれる 1 種類以上の増稠剤 (C) を含有することができる。

[0012] シリコン油 (A) の含有量が、組成物全体に対して 50 質量%以上 95 質量%以下の範囲であり、かつ、当該シリコン油 (A) が、分子中に芳香族炭化水素基を有することが好ましい。

[0013] また、本発明は、シリコン油 (A) 並びにジアルキルジチオリン酸亜鉛 (B1) 及びジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛 (B2) を 1 : 99 から 99 : 1 の質量比で含む亜鉛塩 (B) を含有することを特徴とする、動力伝達装置用グリース組成物に関する。更に、本発明のグリース組成物は、任意で、耐摩耗性の改善のために多価アルコールの部分エステル (D) を含有してもよい。

[0014] 更に、本発明は、本発明のグリース組成物を封入した機械部材、特にクラッチ又はトルクリミッタ機構に関する。

[0015] 加えて、本発明は、本発明のグリース組成物を、アウトクラッチとインナクラッチとで形成されるクラッチカム室内に封入したオーバーランニングクラッチに関する。

発明の効果

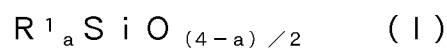
[0016] 本発明のグリース組成物は、摩擦係数が高く、耐摩耗性の向上に優れている。更には、低温から高温の幅広い温度領域で使用することができる。ジアルキルジチオリン酸亜鉛又はジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛を単独で使用した場合、或いは、他の硫黄系添加剤を使用した場合と比較して、本発明のグリース組成物は、高い摩擦特性及び摩耗特性が得られる。ジアルキルジ

チオリン酸亜鉛及びジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛という特定の組み合わせを用いることにより、従来品では不可能であったオーバーランニングクラッチに必要な高摩擦、低摩耗という相反する要求を満たすことが可能となった。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の第一の態様は、シリコーン油（A）並びにジアルキルジチオリン酸亜鉛（B 1）及びジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛（B 2）を 1 : 99 から 99 : 1 の質量比で含む亜鉛塩（B）を含有することを特徴とするグリース組成物である。

[0018] 本発明の（A）成分であるシリコーン油は、常温（25℃）で液状であればよく、直鎖状又は分岐状構造を有していてもよい。その化学構造に特に制限はないが、例えば、下記一般式（1）で表される常温で液状のポリオルガノシロキサン（シリコーン油）が挙げられる。



（式中、 R^1 は、一価炭化水素基から選ばれる基であり、互いに同一でも異なっていてもよい。 a は、液状シリコーンの合成のし易さから、好ましくは 1.8～2.2 であり、より好ましくは 1.9～2.1 である。）

[0019] 前記式（1）の R^1 は、それぞれ独立に、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基とすることができる。好ましくは、本発明のグリース組成物で用いるシリコーン油は、 R^1 の少なくとも一部として、芳香族炭化水素基を有する。

[0020] R^1 の炭化水素基の炭素数は、1～8であってよい。 R^1 としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等のシクロヘキシル基、ビニル基及びアリル基等のアルケニル基、フェニル基及びトリル基等のアリール基、2-フェニルエチル基及び2-メチル-2-フェニルエチル基等のアラルキル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2-（パーフルオロブチル）エチル基、2-（パーフルオロオクチル）エチル基及びp-クロロフェニル基等のハロゲン化炭化水素基が挙げられ、好ましくはメチル基、ビニル基及びフェニル基である。

。特に好ましくは、シリコーン油は、メチル基及びフェニル基を有する。

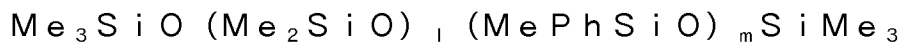
[0021] 具体的なシリコーン油としては、グリースとしての汎用性から、以下のシリコーン（１）～（３）が挙げられる。特に摩擦係数の高い（１）メチルフェニルシリコーン及び（２）ジメチルシリコーンの使用が好適である。

[0022] （１）メチルフェニルシリコーン：

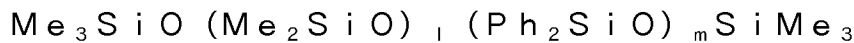


（式中、Meはメチル基であり； R^2 はメチル基又はフェニル基であり； R^3 はフェニル基であり； l は0又は正の整数であり； m は正の整数である）

[0023] その具体例としては、

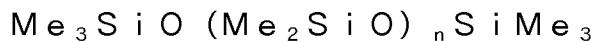


と



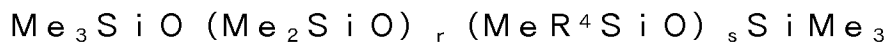
がある。

[0024] （２）ジメチルシリコーン：



（式中、Meはメチル基であり； n は正の整数である）

[0025] （３）フッ化アルキル変性シリコーン：



（式中、Meはメチル基であり； R^4 はフッ化アルキル基であり； r は0又は正の整数であり； s は正の整数である）

[0026] 具体的には、



がある。

[0027] なお、前記シリコーン（１）～（３）は、側鎖のメチル基が他のシロキサン基で置換されている分岐状のものであってもよく、また、末端基はヒドロキシル基又はビニル基等で置換されていてもよい。

[0028] 特に好ましいシリコーン油は、前記（１）で示したメチルフェニルシリコーンである。当該メチルフェニルシリコーンにおいては、フェニル基の含有

量は、全有機基に対して1モル%未満とすると耐熱性が低くなり、50モル%を超えると温度による粘度変化が大きく、流動点も上昇し、低温でのトルクが大きくなることから、1～50モル%が好ましく、3～25モル%がより好ましく、3～10モル%の範囲が特に好ましい。

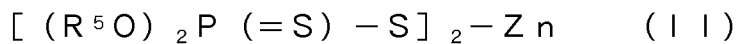
[0029] 本発明で用いられるシリコン油の動粘度は、20 cSt未満ではシリコン油がグリースから分離しやすくなり、また10000 cStを超えると粘性抵抗により低温時のトルクが大きくなり、かつ、高速回転時に発熱してグリースの劣化を引き起こすため、好ましくは25℃において20～1000 cSt、より好ましくは50～500 cStである。動粘度の測定は、「JIS Z 8803」に準拠して測定した値である。

[0030] 本発明のグリース組成物においては、シリコン油の含有量は、組成物全体に対して10重量%以上99重量%以下とすることができ、好ましくは30重量%以上97重量%以下、より好ましくは50重量%以上95重量%以下である。

[0031] 基油として、上記のようなシリコン油を用いることにより、高摩擦係数の油剤であり、かつ、耐熱性に優れ、粘度変化の温度依存性が小さいため、オーバーランニングクラッチに必要な高摩擦のグリースを実現することができる。

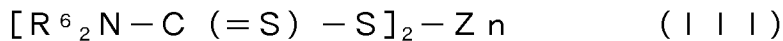
[0032] 本発明のグリース組成物は、極圧添加剤として、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（B1）及びジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛（B2）を1：99から99：1の質量比で含む亜鉛塩（B）を含有する。（B1）成分及び（B2）成分の組み合わせにより、シリコングリース組成物の摩擦特性及び摩擦特性を高めることができる。このような高い摩擦特性及び摩擦特性は、（B1）成分又は（B2）成分を単独で使用した場合はもたらされない。また、他の一般的な硫黄系添加剤を用いた場合も、このような効果はもたらされない。

[0033] 本発明に使用する（B1）成分のジアルキルジチオリン酸亜鉛は、下記一般式（I1）で表されるものが好ましい。



(式中、 R^5 は一級又は二級の炭素数1～24のアルキル基である。特に好ましくは炭素数3～12の一級又は二級のアルキル基である。)

[0034] 本発明に使用する(B2)成分のジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛は、下記一般式(111)で表されるものが好ましい。



(式中、 R^6 は一級又は二級の炭素数1～24のアルキル基である。特に好ましくは炭素数1～8の一級又は二級のアルキル基である。特に、メチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。)

[0035] 本発明のグリース組成物においては、亜鉛塩(B)の含有量は、組成物全体に対して1質量%以上50質量%以下とすることができ、好ましくは5質量%以上40質量%以下、より好ましくは5質量%以上30質量%以下である。

[0036] ジアルキルジチオリン酸亜鉛及びジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛の質量比は、好ましくは1:99～40:60であり、更に好ましくは、2:98～50:50である。ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛よりもジアルキルジチオリン酸亜鉛の配合が多い場合は、摩擦係数が低下するため、ジアルキルジチオリン酸亜鉛の配合は、ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛の配合よりも少なくした方が好ましい。

[0037] 本発明のグリース組成物は、更に、有機系又は無機系の増稠剤を含有する。好ましくは、(C)成分として、有機系の増稠剤であるリチウム石けん及び／又はリチウム複合体石けんを含有する。リチウム石けんを含有させることにより、グリース組成物に耐熱性、せん断安定性及び耐水性を付与することができる。また、リチウム複合石けんを含有させることにより、リチウム石けんより更に優れたせん断安定性及び耐熱性を付与することができる。

[0038] 本発明のグリース組成物は、更に、ウレア化合物等の有機系増稠剤、又は、シリカ及びベントナイト等の無機系増稠剤を含有する。

[0039] 本発明のグリース組成物においては、増稠剤の含有量は、組成物全体に対

して1質量%以上30質量%以下とすることができ、好ましくは2質量%以上25質量%以下、より好ましくは2.5質量%以上20質量%以下である。

[0040] 本発明のグリース組成物は、更に、任意で、成分(D)として、多価アルコールの部分エステルを含有することができる。当該エステルは、油性剤として用いられ、水酸基部分で一方の金属に吸着し、エステル結合から伸展する炭化水素基が他方の金属との接触を防止して、潤滑作用を向上させる場合がある。なお、所望により、成分(D)の含有量は30質量%以下、あるいはまったく含まないものであってもよい。

[0041] 上記多価アルコールの部分エステルは、多価アルコールと1価脂肪酸との縮合反応によって得ることができる。多価アルコールとして、具体的には、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、トリグリセリン、ソルビトール及びマンニトール等が挙げられる。特に、ペンタエリスリトールが例示される。また、多価アルコールとの部分エステルを形成する1価脂肪酸としては、炭素数5～20のものが好ましく、特に、カプロン酸(C6)、エナント酸(C7)及びカプリル酸(C8)が例示される。多価アルコールの部分エステルは流動点が-40℃未満であってよく、具体的には、ペンタエリスリトール脂肪酸(C6-C8)エステルであってよい。

[0042] 本発明のグリース組成物においては、多価アルコールの部分エステルの含有量は、組成物全体に対して0質量%以上30質量%以下とすることができ、好ましくは0質量%以上20質量%以下であってよい。所望により、成分(D)の含有量は0質量%であってよい。

[0043] 本発明のグリース組成物は、更に、酸化防止剤、防錆剤、金属不活性化剤、清浄分散剤、上述したもの以外の極圧添加剤、消泡剤、抗乳化剤、油性向上剤など、グリース組成物に通常使用される添加剤を含有することができる。これらは単独又は2種以上混合して用いることができる。その含有量は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、組成物全体に対して0重量%～5

重量%とすることができる。

[0044] 本発明のグリース組成物は、動力伝達装置の潤滑部に使用される。動力伝達装置とは、エンジンの出力を車輪に伝えるための一連の機構を指す。動力伝達装置は、クラッチ、変速機、推進軸、継手、終減速装置及び駆動輪車軸等からなる。本発明のグリース組成物は、好ましくはクラッチの潤滑部に、より好ましくはスタータオーバーランニングクラッチの潤滑部に使用される。

[0045] 本発明の第二の態様は、本発明のグリース組成物を封入した機械部材、好ましくはクラッチ又はトルクリミッタ機構である。特に好ましくは、本発明のグリース組成物を封入したスタータオーバーランニングクラッチを対象とする。スタータオーバーランニングクラッチは、筒状のクラッチアウトと、前記クラッチアウトの内周側に同心状に配置される筒状のクラッチインナとを備えており、これらクラッチアウトとクラッチインナとによって形成されるクラッチカム室内をクラッチローラが周方向に変位する。このクラッチカム室内に本発明のグリース組成物を封入することができる。

[0046] 本発明の他の態様としては、動力伝達装置に本発明のグリース組成物を封入することを特徴とする、動力伝達装置の潤滑部の摩擦を高める、及び／又は当該潤滑部の摩耗を低減する方法が挙げられる。加えて、オーバーランニングクラッチのアウトクラッチとインナクラッチとで形成されるクラッチカム室内に本発明のグリース組成物を封入することを特徴とする、オーバーランニングクラッチの潤滑部の摩擦を高める、及び／又は当該潤滑部の摩耗を低減する方法も挙げられる。

[0047] また、本発明の他の態様としては、動力伝達装置の潤滑部の摩擦を高める、及び／又は当該潤滑部の摩耗を低減するための本発明のグリース組成物の使用が挙げられる。加えて、オーバーランニングクラッチの潤滑部の摩擦を高める、及び／又は当該潤滑部の摩耗を低減するための本発明のグリース組成物の使用も挙げられる。

産業上の利用可能性

[0048] 本発明のグリース組成物は、高い摩擦係数を有することから高いトルク伝達性を有し、かつ、耐摩耗性も高いことから、使用頻度の高いクラッチやトルクリミッタ機構、特にスタターオーバーランニングクラッチの潤滑部の使用に適する。

実施例

[0049] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0050] [グリース組成物の調製]

表2に示す組成で、メチルフェニルシリコーン（A）、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（B1）及びジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛（B2）と、増稠剤（C）（「Li石けん」又は「Li複合石けん」）（稠度を300程度に調整する目的で添加）とを混合し、全体を攪拌した後、3本ロールミルを用いて、稠度No. 1～2グレードに調整することによって、実施例1～7及び比較例1～7のグリース組成物を調製した。

なお、各成分の詳細は以下の通りである。

メチルフェニルシリコーン（A）：ダウコーニングコーポレーション製、DC510-100mm²/s（25℃）、

ジアルキルジチオリン酸亜鉛（B1）：ビス（2-エチルヘキシル）ジンクジチオホスフェート

ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛（B2）：ジンクジメチルジチオカーバメート

増稠剤（C）：

Li石けん：リチウムステアレート

Li複合石けん：リチウム（12-ヒドロキシステアレート）及びアデライン酸ジリチウム塩の4：1混合物

[0051] [摩擦試験及び摩耗試験]

バーベルプレート試験による摩擦係数を測定し、更には、摩耗痕の大きさを測定した。具体的には、バーベル形状の相手材をプレート表面に接触させ

、この状態で荷重を加えながらプレートを回転させることにより、相手材の表面とプレート表面とを摺動させた。相手材は $\phi 13\text{ mm} \times$ 厚さ 2 mm の二つの円盤とこれら二つの円盤の中央部分を連結する軸とからなるFe-Cr合金鋼とした。このうちプレート表面と摺接するのは円盤の周縁部分であった。

(1) 試験片の材質

Barbell型試験片 : SCr415

Plate型試験片 : SUJ2

(2) 試験方法

円筒線接触形態をとることにより、比較的低面圧条件でも片当りの少ない安定した接触状態が得られた。摩擦試験及び摩耗試験の試験条件を表1に示す。摺動方向のトルクをロードセルにより計測することで摩擦係数を測定した。摩耗痕は、立体顕微鏡（オリンパス製、型式DP-21）の計測機能によって摩耗幅（ μm ）を測定した。

(3) 試験条件

[表1]

摩擦試験の試験条件

項目	条件
荷重 (N)	800
面圧 (MPa)	1015
摺速 (m/s)	0.388
試験時間 (s)	15
試験温度 (°C)	-30

摩耗試験の試験条件

項目	条件
荷重 (N)	40
面圧 (MPa)	300
摺速 (m/s)	3.50
試験時間 (s)	150
試験温度 (°C)	25

(4) 効果の判定

[摩擦試験]

当該バーベルプレート試験により-30°Cにおける摩擦係数を測定した結果、摩擦係数0.160以上であれば「○」、0.160未満であれば「×」と判定した。

[0052] [摩耗試験]

当該バーベルプレート試験により、摩耗痕が1000 μm 未満であれば「○」、1000 μm 以上であれば「×」と判定した。

[0053] 実施例1～7及び比較例1～7のグリース組成物を摩擦試験及び摩耗試験

に供した結果を表2に示す。

[0054] [表2]

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
基油：メチルフェニルシリコーン (A) (質量%)	73.7	73.7	73.3	72.8	72.4	71.4	73.3
ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (B1) (質量%)	2.0	4.0	2.5	3.0	3.5	1.0	2.5
ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛 (B2) (質量%)	11.3	9.3	11.3	11.3	11.3	15.0	11.3
Li石けん (C) (質量%)	13.0	13.0	12.9	12.9	12.8	12.6	0.0
Li複合石けん (C) (質量%)	0	0	0	0	0	0	12.9
摩擦係数	0.182	0.170	0.171	0.165	0.165	0.166	0.175
摩擦試験結果の判定	○	○	○	○	○	○	○
摩耗痕 (μm)	930	630	810	880	630	960	790
摩耗試験結果の判定	○	○	○	○	○	○	○

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
基油：メチルフェニルシリコーン (A) (質量%)	83.3	81.6	78.2	80.75	77.1375	72.25	68.0
ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (B1) (質量%)	2.0	4.0	8.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛 (B2) (質量%)	0.0	0.0	0.0	5.0	9.3	15.0	20.0
Li石けん (C) (質量%)	14.7	14.4	13.8	14.25	13.6125	12.75	12.0
摩擦係数	0.176	0.166	0.125	0.199	0.195	0.180	0.170
摩擦試験結果の判定	○	○	×	○	○	○	○
摩耗痕 (μm)	1680	1230	820	1570	1300	1230	1120
摩耗試験結果の判定	×	×	○	×	×	×	×

[0055] 以上のように、極圧添加剤として、ジアルキルジチオリン酸亜鉛及びジア

ルキルジチオカルバミン酸亜鉛の組合せを使用した場合にのみ、高い摩擦特性及び摩耗特性が得られた。一方、ジアルキルジチオリン酸亜鉛又はジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛を単独で使用した場合は、摩擦特性又は摩耗特性の何れかが劣っていた。

請求の範囲

- [請求項1] シリコン油（A）；
ジアルキルジチオリン酸亜鉛（B 1）及びジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛（B 2）を1：99から99：1の質量比で含む亜鉛塩（B）を含有するグリース組成物。
- [請求項2] 前記亜鉛塩（B）の含有量が、組成物全体に対して5質量%以上30質量%以下であることを特徴する、請求項1に記載のグリース組成物。
- [請求項3] 前記亜鉛塩（B）が、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（B 1）及びジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛（B 2）を2：98から50：50の質量比で含むことを特徴する、請求項1又は2に記載のグリース組成物。
- [請求項4] 更に、リチウム石けん及びリチウム複合石けんから選ばれる1種類以上の増稠剤（C）を含有することを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載のグリース組成物。
- [請求項5] 前記シリコン油（A）の含有量が、組成物全体に対して50質量%以上95質量%以下の範囲であり、当該シリコン油（A）が、分子中に芳香族炭化水素基を有することを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載のグリース組成物。
- [請求項6] 更に、多価アルコールの部分エステル（D）を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項にグリース組成物。
- [請求項7] 動力伝達装置用グリース組成物である、請求項1～6のいずれか一項に記載のグリース組成物。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載のグリース組成物を封入した機械部材。
- [請求項9] クラッチ又はトルクリミッタ機構である、請求項8に記載の機械部材。
- [請求項10] 請求項1～7のいずれか一項に記載のグリース組成物を、アウトク

ラッチとインナクラッチとで形成されるクラッチカム室内に封入したオーバーランニングクラッチ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/001927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M169/00(2006.01)i, C10M107/50(2006.01)i, C10M117/00(2006.01)i, C10M135/18(2006.01)i, C10M137/10(2006.01)i, C10M141/10(2006.01)i, F16D7/02(2006.01)i, C10N10/02(2006.01)n, C10N10/04(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, 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, C10M107/50, C10M117/00, C10M135/18, C10M137/10, C10M141/10, F16D7/02, C10N10/02, C10N10/04, C10N30/06, 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 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-061168 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 05 March 1999 (05.03.1999), claim 1; Effects of the Invention; paragraphs [0028], [0031], [0034], [0039]; example 21; table 3 (Family: none)	1-9 4
X Y	WO 2011/142411 A1 (Kyodo Yushi Co., Ltd.), 17 November 2011 (17.11.2011), claim 1; Effects of the Invention; paragraphs [0014], [0017], [0021]; example 1; table 1 & JP 2011-236354 A	1-3, 5-8 4

☒ 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
24 March 2017 (24.03.17)

Date of mailing of the international search report
04 April 2017 (04.04.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/001927

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-077967 A (NSK Ltd.), 23 March 2006 (23.03.2006), claim 1; Effects of the Invention; fig. 1; paragraphs [0002], [0020], [0037] to [0039]; example 1; table 1 (Family: none)	1-10
Y	JP 05-171171 A (Nippondenso Co., Ltd.), 09 July 1993 (09.07.1993), paragraph [0008] & US 5318160 A column 3, lines 45 to 57 & JP 303330 B1	1-10
Y	JP 05-230486 A (Kyodo Yushi Co., Ltd.), 07 September 1993 (07.09.1993), claim 1; paragraph [0001] (Family: none)	1-10
Y	JP 03-004036 A (Hitachi, Ltd.), 10 January 1991 (10.01.1991), claim 1; Action; page 3, lower right column, line 19 to page 4, upper left column, line 5 (Family: none)	1-10
A	JP 2006-182909 A (Showa Shell Sekiyu Kabushiki Kaisha), 13 July 2006 (13.07.2006), & WO 2006/069986 A1	1-10
A	WO 2006/132349 A1 (NTN Corp.), 14 December 2006 (14.12.2006), & US 2009/0124400 A1	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/001927

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

C10N40/04(2006.01)n, C10N50/10(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. C10M169/00(2006.01)i, C10M107/50(2006.01)i, C10M117/00(2006.01)i, C10M135/18(2006.01)i,
C10M137/10(2006.01)i, C10M141/10(2006.01)i, F16D7/02(2006.01)i, C10N10/02(2006.01)n,
C10N10/04(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N40/04(2006.01)n, C10N50/10(2006.01)n

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, C10M107/50, C10M117/00, C10M135/18, C10M137/10, C10M141/10, F16D7/02, C10N10/02,
C10N10/04, C10N30/06, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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
X Y	JP 11-061168 A (旭電化工業株式会社) 1999.03.05, 請求項1、発明の効果、段落28, 31, 34, 39、実施例21、 表3 (ファミリーなし)	1-9 4
X Y	WO 2011/142411 A1 (協同油脂株式会社) 2011.11.17, 請求項1、発明の効果、段落14, 17, 21、実施例1、表1 & JP 2011-236354 A	1-3, 5-8 4

☑ 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

24.03.2017

国際調査報告の発送日

04.04.2017

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)

大島 彰公

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V

4869

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	JP 2006-077967 A (日本精工株式会社) 2006.03.23, 請求項1、発明の効果、図1、段落02, 20, 37-39、実施 例1、表1 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 05-171171 A (日本電装株式会社) 1993.07.09, 段落08 & US 5318160 A 3欄45-57行 & JP 303330 B1	1-10
Y	JP 05-230486 A (協同油脂株式會社) 1993.09.07, 請求項1、段落01 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 03-004036 A (株式会社日立製作所) 1991.01.10, 請求項1、作用、3頁右下欄19行-4頁左上欄5行 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2006-182909 A (昭和シェル石油株式会社) 2006.07.13, & WO 2006/069986 A1	1-10
A	WO 2006/132349 A1 (NTN株式会社) 2006.12.14, & US 2009/0124400 A1	1-10