

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年10月20日 (20.10.2005)

PCT

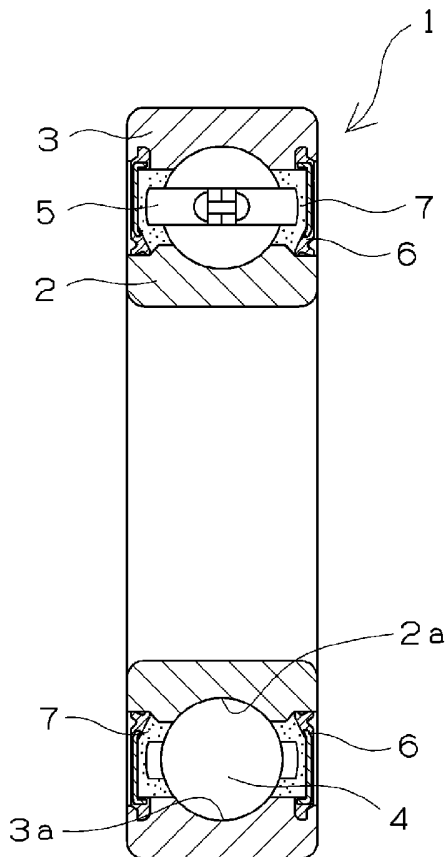
(10) 国際公開番号
WO 2005/097955 A1

- (51) 国際特許分類: C10M 169/02, F16C 33/66 // C10M 169/02, 105:18, 105:32, 107:02, 107:38, 115:08, 119:22), C10N 20:00, 20:02, 30:00, 30:06, 30:08, 40:02, 50:10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005478
- (22) 国際出願日: 2005年3月25日 (25.03.2005)
- (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2004-109558 2004年4月2日 (02.04.2004) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): NTN株式会社 (NTN CORPORATION) [JP/JP]; 〒5500003 大阪府大阪市西区京町堀1丁目3番17号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 川村隆之 (KAWAMURA, Takayuki). 麻生光成 (ASAO, Mitsunari). 江上正樹 (EGAMI, Masaki).
- (74) 代理人: 和気操 (WAKI, Misao); 〒5110811 三重県桑名市磯町625番地 Mie (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: GREASE COMPOSITION AND GREASE FILLED BEARING

(54) 発明の名称: グリース組成物およびグリース封入軸受



(57) Abstract: A grease composition and grease filled bearing that realize unfailling prevention of noises occurring in cold environment. There is provided a grease composition comprising a base oil and a thickening agent wherein the base oil exhibits a pour point of $\leq -50^{\circ}\text{C}$ and a kinetic viscosity at 40°C of $\geq 15 \text{ mm}^2/\text{s}$, wherein at least one oil selected from among PAO oil and perfluoroether oils is contained as the base oil, and wherein the thickening agent is at least one member selected from among urea compounds and fluororesins, the grease composition exhibiting a mixing viscosity of 250 to 300. Further, there is provided a grease filled bearing comprising an inner ring, an outer ring, rollers interposed between the inner ring and the outer ring and the above grease composition sealed around the rollers. This grease filled bearing is used in electric equipment accessories for automobiles.

(57) 要約: 寒冷時における冷時異音の発生を確実に防止することができるグリース組成物およびグリース封入軸受を提供する。基油と、増ちょう剤を含むグリース組成物であって、上記基油は、流動点が -50°C 以下であり、かつ 40°C での動粘度が $15 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であり、基油としてPAO油およびパーフルオロエーテル油から選ばれた少なくとも1つの油を含有し、上記増ちょう剤はウレア化合物およびフッ素樹脂から選ばれた少なくとも1つであり、上記グリース組成物の混和ちょう度は、250~300である。また、グリース封入軸受は、内輪および外輪と、この内輪および外輪間に介在する転動体と、この転動体の周囲に上記グリース組成物を封入してなり、自動車用電装補機に使用される。

WO 2005/097955 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が⁸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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

グリース組成物およびグリース封入軸受

技術分野

- [0001] 本発明は、各種産業機械や車両等に組み込まれる軸受に封入されるグリース組成物に関し、特に冷時異音の発生する超低温から高温までの広い温度範囲において、高速回転で使用される軸受に好適なグリース組成物に関する。

背景技術

- [0002] 各種産業機械や車両等に組み込まれる軸受には、潤滑性を付与するためにグリース組成物が封入される。このグリース組成物は基油と増ちょう剤とを混練して得られ、上記基油としては鉱油やエステル油、シリコーン油、エーテル油、フッ素油等の合成油が、また増ちょう剤としてはリチウム石けん等の金属石けんやウレア化合物、フッ素樹脂が一般に使用されている。

近年、転がり軸受は高速回転で使用される傾向にあり、それにともないグリース組成物にも高温耐性が要求されている。ところが、増ちょう剤として金属石けんを使用すると、高温で基油の酸化を促進して潤滑作用を低下させる。また、基油に関しては、鉱油を基油としたグリース組成物は、合成油を基油とするグリース組成物に比べて酸化されやすく、高温における潤滑寿命が短くなる傾向にある。そこで近年では、特に高温、高速回転で使用される転がり軸受には、合成油を基油とし、ウレア化合物やフッ素樹脂を増ちょう剤としたグリース組成物が主流になりつつある。

- [0003] 各種産業機械部材の小型化や高性能化にともなって使用条件がより厳しくなる傾向にあり、それにともなってグリース組成物にも更なる潤滑性能と潤滑寿命が要求されている。高温における長寿命化の要求は、高粘度の合成油を基油とし、ウレア化合物を増ちょう剤としたグリース組成物に酸化防止剤や防腐剤等の添加処方が検討されているが、それにともなって寒冷時における冷時異音が発生しやすくなる。

一方、自動車のエンジンによって駆動される機器のプーリ等を寒冷時に運転すると、プーリ仕様や運転条件によっては、寒冷時の特異音(笛吹き音)、いわゆる冷時異音が発生する場合がある。この冷時異音の発生原因については未だ明確には解明

されていないが、グリースの油膜ムラによる転動体の自励振動によるものと推測されている。すなわち、寒冷時には、グリースの基油粘度上昇によって軌道面の油膜ムラが生じやすくなるが、油膜ムラがあると、転動体と軌道面との間の摩擦係数が微小な周期的変化を起し、これによって転動体に自励振動が生じる。この自励振動によってプーリ系が共振し、外輪が軸方向に振動(並進運動)して冷時異音の発生に至ると考えられている。

[0004] 上記高温耐久性に優れ、冷時異音を抑えるグリースとして、合成炭化水素油と油の鎖状分子を構成する8個以上の炭素原子の一侧にエステル基を8個以上櫛歯状に配置したエステル系合成油との混合油からなる基油に、増ちょう剤としてウレア系化合物を配合し、極圧剤としてジチオリン酸塩を添加したグリースが知られている(特許文献1参照)。

また、ポリ- α -オレフィン(以下、PAOと略称する。)油とエステル油との混合油からなる基油に、増ちょう剤として脂環族ジウレア化合物を配合し、添加剤としてジnkジチオカーバメートを添加したグリース組成物を封入した軸受であって、軸受を構成する内輪と、外輪との間に介在させた複数のボールをボールと内輪または外輪のうちの少なくとも外輪とを2点で接触させることによって接触角を付与した自動車プーリ用軸受が知られている(特許文献2参照)。

[0005] これらの試みは、冷時異音対策として低温時における油膜の安定性と、高温における長寿命化とを狙ったものであるが、特に、冷時異音については十分な防止結果が得られていない。

特許文献1:特開平9-208982号公報

特許文献2:特開平11-270566号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、寒冷時における冷時異音の発生を確実に防止することができるグリース組成物およびグリース封入軸受の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明のグリース組成物は、基油と、増ちょう剤を含むグリース組成物であって、

上記基油は、流動点が -50°C 以下であり、かつ 40°C での動粘度が $15\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であり、上記増ちょう剤はウレア化合物およびフッ素樹脂から選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする。

上記グリース組成物の混和ちよう度は、250 ~ 350 であることを特徴とする。また、上記基油は、PAO油およびパーフルオロエーテル油から選ばれた少なくとも1つの油であることを特徴とする。

本発明において、流動点とは、JIS K2269にて規定される方法で測定した値であり、混和ちよう度とは、JIS K2220にて規定される方法で測定した60回混和ちよう度の値である。

- [0008] 本発明のグリース封入軸受は、内輪および外輪と、この内輪および外輪間に介在する転動体と、この転動体の周囲にグリース組成物を封入してなることを特徴とする。また、このグリース封入軸受は、自動車用電装補機に使用される軸受であることを特徴とする。

発明の効果

- [0009] 本発明のグリース組成物は、基油と、増ちょう剤を含むグリース組成物であって、上記基油は、流動点が -50°C 以下であり、かつ 40°C での動粘度が $15\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であり、上記増ちょう剤はウレア化合物およびフッ素樹脂から選ばれた少なくとも1つであるので、低温から高温まで広い温度範囲で良好な潤滑性を発揮して、低温での始動直後に冷時異音の発生を防止でき、しかも長時間に亘って高温耐久性に優れた性質を維持できるものとなり、軸受の寿命の可及的延長を可能とする軸受封入用のグリース組成物となる。

上記グリース組成物の混和ちよう度が、250 ~ 350 であるので低温から高温まで広い温度範囲で良好な潤滑性を発揮して、低温での始動直後に冷時異音の発生を防止できる。

上記基油は、PAO油およびパーフルオロエーテル油から選ばれた少なくとも1つの油であるので、高温時の潤滑性能を保ちつつ、寒冷時における冷時異音の発生を確実に防止することができる。

- [0010] 本発明のグリース封入軸受は、内輪および外輪と、この内輪および外輪間に介在

する転動体と、この転動体の周囲に上記グリース組成物を封入してなる軸受であるので、低温から高温まで広い温度範囲で良好な潤滑性を発揮して、低温での始動直後に冷時異音の発生を防止できる。また、長時間に亘って高温耐久性に優れた性質を維持できる軸受となり、軸受の寿命の可及的延長が可能となる。

上記グリース封入軸受が自動車用電装補機に使用される軸受であるので、高温時の潤滑性能を保ちつつ、自動車の寒冷時における冷時異音の発生を確実に防止することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]転がり軸受の断面図である。

符号の説明

- [0012]
- 1 深溝玉軸受
 - 2 内輪
 - 3 外輪
 - 4 転動体
 - 5 保持器
 - 6 シール部材
 - 7 グリース組成物

発明を実施するための最良の形態

[0013] 流動点が -50°C 以下であり、かつ 40°C での動粘度が $15\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である基油を配合したグリース組成物は、一定の高温耐久性を保有し、かつ冷時異音防止性能が向上することが分かった。上記基油の配合により、寒冷時におけるグリース組成物の粘度上昇を防止し、軸受軌道面の油膜ムラの発生を抑制することによって冷時異音防止効果が増大したものと考えられる。本発明はこのような知見に基づくものである。

[0014] 本発明に使用できる基油は、流動点が -50°C 以下であり、かつ 40°C における動粘度が $15\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であれば、通常グリースに使用される鉱油、合成油あるいはこれらの混合油を使用できる。

ポリメタクリートなどの流動点降下剤を添加して、基油の流動点を -50°C 以下にし

てもよい。また、高温、高速での潤滑性能並びに潤滑寿命を低下させないためには、基油の 40 °Cにおける動粘度は 15 mm²/s 以上が必要であり、40 °Cにおける動粘度が 30 mm²/s 以上の高粘度のものが好ましい。

[0015] 鉱油としては、パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油を挙げることができ、合成油としては合成炭化水素油、エーテル油、エステル油、フッ素油等を挙げることができる。

合成炭化水素油としてはPAO油等を、エーテル油としてはジアルキルジフェニルエーテル油、アルキルトリフェニルエーテル油、アルキルテトラフェニルエーテル油等を、エステル油としてはジエステル油、ポリオールエステル油またはこれらのコンプレックスエステル油、芳香族エステル等を挙げることができる。

また、フッ素油としてパーフルオロポリエーテル油を挙げることができる。

これらの中でも、高温、高速での潤滑性能並びに潤滑寿命を考慮すると、合成炭化水素油、アルキルジフェニルエーテル油、エステル油、フッ素油の合成油が含有されることが好ましく、合成炭化水素油のPAO油、およびフッ素油のパーフルオロエーテル油から選ばれた少なくとも1つの油が含有されることが特に好ましい。

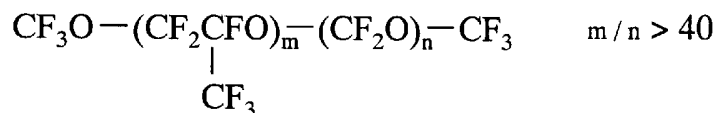
[0016] 上記のPAO油としては、通常、 α -オレフィンまたは異性化された α -オレフィンのオリゴマーまたはポリマーの混合物である。 α -オレフィンの具体例としては、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン等を挙げることができ、通常はこれらの混合物が使用される。

[0017] 上記のパーフルオロポリエーテル油は、脂肪族炭化水素ポリエーテルの水素原子をフッ素原子で置換した化合物であれば使用できる。そのようなパーフルオロポリエーテル油を例示すれば、以下の化1および化2で示される側鎖を有するパーフルオロポリエーテルと、化3から化5で示される直鎖状のパーフルオロポリエーテルとがある。これらは単独でもまた混合しても使用できる。m、nは整数である。

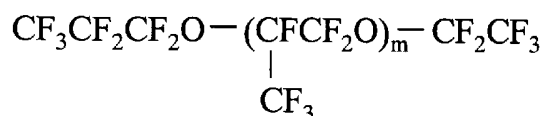
化1の市販品としてはフォンブリンY(モンテジソン社商品名)を、化2の市販品としてはクライトックス(デュポン社商品名)やバリエルタJオイル(クリーバー社商品名)を、化3の市販品としてはフォンブリンZ(モンテジソン社商品名)を、化4の市販品として

はフオンブリンM(モンテジソン社商品名)を、化5の市販品としてはデムナム(ダイキン社商品名)等をそれぞれ例示できる。

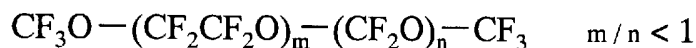
[0018] [化1]



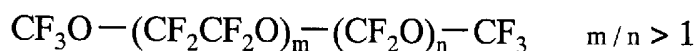
[化2]



[化3]



[化4]



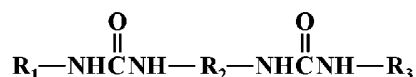
[化5]



[0019] 本発明に使用できる増ちょう剤は、ウレア化合物、フッ素樹脂粉末またはこれらの混合物である。ウレア化合物は上記合成油に、フッ素樹脂粉末は上記パーフルオロポリエーテル油に、それぞれ増ちょう剤として使用することが好ましい。

ウレア化合物は、尿素結合を分子内に2個有するジウレアが好ましく、以下の化6で示される。

[化6]



R_1 、 R_3 は、炭素数 6 ~ 12 の芳香族系炭化水素基、炭素数 6 ~ 20 の脂肪族系炭化水素基、炭素数 6 ~ 20 の脂環族系炭化水素基を表わし、 R_1 、 R_3 は同一であっても異なってもよい。 R_2 は、炭素数 6 ~ 12 の芳香族系炭化水素基を表わす。

なお、ウレア化合物の製造方法の一例としては、ジイソシアネート化合物にイソシアネート基当量のアミン化合物を反応させて得られる。また、ジウレア以外にポリウレア等も使用できる。

[0020] 上記パーフルオロポリエーテル油の増ちょうに使用できるフッ素樹脂には、パーフルオロポリエーテル油と親和性が高く、高温安定性を有する粉末が使用できる。フッ素樹脂を例示すると、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン—パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン—ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)などのパーフルオロ系フッ素樹脂が好ましく、特にポリテトラフルオロエチレンが高温安定性に優れているため好ましい。

[0021] 上記増ちょう剤の配合割合は、基油および増ちょう剤の合計量 100 重量部に対して 5—50 重量部であることが好ましい。5 重量部未満では、粘度の低い液状となって漏洩しやすく軸受に密封することが困難になる。また 50 重量部をこえると固化してちよう度が 100 以下となるので、軸受封入用のグリースとして実用性がなくなる。

[0022] 本発明に使用できるグリース組成物の混和ちよう度は 250 — 350 の範囲が好ましい。250 未満では低温時の潤滑性能が悪くなり、350 をこえるとグリース組成物が漏れやすくなって好ましくない。

[0023] 本発明のグリース組成物は、上記の基油および増ちょう剤を必須成分とするものであるが、さらに、極圧剤、酸化防止剤、防錆剤、金属不活性化剤、油性剤等の従来のグリース用添加剤をさらに配合できる。以下にこれらを示す。

[0024] 極圧剤

極圧剤を配合することにより、耐荷重性や極圧性を向上させることができる。例えば以下の化合物を使用できる。有機金属系のものとしては、ジチオカルバミン酸モリブデン、ジチオリン酸モリブデン等の有機モリブデン化合物、ジチオカルバミン酸亜鉛、ジチオリン酸亜鉛、亜鉛フェネート等の有機亜鉛化合物、ジチオカルバミン酸アンチモン、ジチオリン酸アンチモン等の有機アンチモン化合物、ジチオカルバミン酸セレン等の有機セレン化合物、ナフテン酸ビスマス、ジチオカルバミン酸ビスマス等の有機ビスマス化合物、ジチオカルバミン酸鉄、オクチル酸鉄等の有機鉄化合物、ジチオカルバミン酸銅、ナフテン酸銅等の有機銅化合物、ナフテン酸鉛、ジチオカルバミン

酸鉛等の有機鉛化合物、マレイン酸スズ、ジブチルスズスルファイド等の有機スズ化合物、あるいは、アルカリ金属、アルカリ土類金属の有機スルホネート、フェネート、ホスホネート、金、銀、チタン等の有機金属化合物も必要なら使用できる。硫黄系化合物としては、ジベンジルジスルフィド等のスルフィドあるいはポリスルフィド化合物、硫化油脂類、無灰系カルバミン酸化合物類、チオウレア系化合物、もしくはチオカーボネート類等を使用することができる。リン酸系極圧剤としては、トリオクチルホスフェート、トリクレジルホスフェート等のリン酸エステル、酸性リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸性亜リン酸エステル等のリン酸エステル系化合物を使用することができる。また、その他、塩素化パラフィン等のハロゲン系の極圧剤、あるいは、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、グラファイト、ポリテトラフルオロエチレン、硫化アンチモン、窒化硼素などの硼素化合物等の固体潤滑剤を使用することができる。これらの極圧剤の中で、ジチオカルバミン酸系化合物やジチオリン酸系化合物を好適に使用できる。

[0025] 酸化防止剤

酸化防止剤としては、ゴム、プラスチック、潤滑油等に添加する老化防止剤、オゾン劣化防止剤、酸化防止剤から適宜選択して使用できる。例えば、以下の化合物が使用できる。すなわち、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、ジフェニル-p-フェニレンジアミン、ジピリジルアミン、フェノチアジン、N-メチルフェノチアジン、N-エチルフェノチアジン、3, 7-ジオクチルフェノチアジン、p, p'-ジオクチルジフェニルアミン、N, N'-ジイソプロピル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン等のアミン系化合物等が使用できる。

[0026] またフェノール系酸化防止剤が使用できる。フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-tert-ジブチルフェノール、n-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、テトラキス-(メチレン-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)メタン、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などが挙げられる。

[0027] 防錆剤

防錆剤として、例えば以下の化合物を使用することができる。すなわち、有機スルホ

ン酸のアンモニウム塩、バリウム、亜鉛、カルシウム、マグネシウム等アルカリ金属、アルカリ土類金属の有機スルホン酸塩、有機カルボン酸塩、フェネート、ホスホネート、アルキルもしくはアルケニルこはく酸エステル等のアルキル、アルケニルこはく酸誘導体、ソルビタンモノオレエート等の多価アルコールの部分エステル、オレオイルザルコシン等のヒドロキシ脂肪酸類、1-メルカプトステアリン酸等のメルカプト脂肪酸類あるいはその金属塩、ステアリン酸等の高級脂肪酸類、イソステアリンアルコール等の高級アルコール類、高級アルコールと高級脂肪酸とのエステル、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2-メルカプトチアジアゾール等のチアゾール類、2-(デシルジチオ)-ベンズイミダゾール、ベンズイミダゾール等のイミダゾール系化合物、あるいは、2, 5-ビス(ドデシルジチオ)-ベンズイミダゾール等のジスルフィド系化合物、あるいは、トリスノニルフェニルフォスファイト等のリン酸エステル類、ジラウリルチオプロピオネート等のチオカルボン酸エステル系化合物等を使用することができる。また、金属表面を不動態化させる、亜硝酸塩、硝酸塩、クロム酸塩、リン酸塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩等の腐食抑制剤も使用することができる。

[0028] 金属不活性化剤

金属不活性化剤として、例えばベンゾトリアゾールやトリルトリアゾール等のトリアゾール系化合物を使用することができる。

[0029] 油性剤

油性剤として、例えば以下の化合物を使用することができる。すなわち、オレイン酸やステアリン酸等の脂肪酸、オレイルアルコール等の脂肪酸アルコール、ポリオキシエチレンステアリン酸エステルやポリグリセリルオレイン酸エステル等の脂肪酸エステル、リン酸、トリクレジルホスフェート、ラウリル酸エステルまたはポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸等のリン酸エステル等を使用することができる。

[0030] 本発明に係るグリース封入軸受の一例を図1に示す。図1は深溝玉軸受の断面図である。

グリース封入軸受1は、外周面に内輪転走面2aを有する内輪2と内周面に外輪転走面3aを有する外輪3とが同心に配置され、内輪転走面2aと外輪転走面3aとの間に複数個の転動体4が配置される。この複数個の転動体4を保持する保持器5およ

び外輪3等に固定されるシール部材6とにより構成される。少なくとも転動体4の周囲にグリース組成物7が封入される。

実施例

[0031] 実施例1～実施例13

各実施例について表1に示す割合で基油および増ちょう剤を配合して、グリース組成物を得た。なお、表中、MDIは4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである。得られたグリース組成物について、冷時異音測定および高温グリース寿命試験を行った。試験方法並びに試験条件は下記に示す。

[0032] 比較例1～比較例10

各比較例について表2に示す割合で基油および増ちょう剤を配合して、グリース組成物を得た。得られたグリース組成物について、実施例と同様にして冷時異音測定および高温グリース寿命試験を行なった。

[0033] 冷時異音測定：

各実施例および各比較例にて得られたグリース組成物 0.9 gを転がり軸受(6203)に封入し、-50℃の低温槽に一定時間入れた後、取り出し、室温に設置された軸受回転装置に取り付け、軸受温度が-20℃になった時点で、ラジアル荷重 127 Nの下で 2700 rpmの回転速度で回転させ、冷時異音の発生有無を聴覚にて確認した。全試験個数に対する冷時異音発生個数の割合で冷時異音を評価して、各実施例の評価結果を表1に、各比較例の評価結果を表2にそれぞれ示す。

[0034] 高温グリース寿命試験：

各実施例および各比較例にて得られたグリース組成物 1.8 gを転がり軸受(6204)に封入し、アキシャル荷重とラジアル荷重が 67 Nの下で、10000 rpmの回転速度で回転させ、焼付けに至るまでの時間を測定した。軸受温度は、フッ素グリースは 200℃、その他のグリースは 150℃で評価し、各実施例の評価結果を表1に、各比較例の評価結果を表2にそれぞれ示す。

[表1]

	実施例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
配合、重量部													
基油													
合成炭化水素油A	85	73	70	85	77	-	-	-	-	-	-	-	-
合成炭化水素油B	-	-	-	-	-	85	85	-	-	-	-	-	-
エステル油B	-	-	-	-	-	-	-	85	85	-	-	-	-
アルキルジフェニルエーテル油	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	85	-	-
パーフルオロポリエーテル油A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75	-
パーフルオロポリエーテル油B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75
増ちょう剤													
ウレア化合物													
オクチルアミン	7.6	13.7	15.2	-	-	7.6	-	7.6	-	7.6	-	-	-
シクロヘキシルアミン	-	-	-	6.6	-	-	6.6	-	6.6	-	6.6	-	-
p-トルイジン	-	-	-	-	10.7	-	-	-	-	-	-	-	-
MDI	7.4	13.3	14.8	8.4	12.3	7.4	8.4	7.4	8.4	7.4	8.4	-	-
フッ素樹脂 (PTFE)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	25
特性													
60回混和ちよう度 (JIS K2220)	284	240	219	278	318	276	291	251	255	293	286	285	275
冷温異音	0/10	2/10	3/10	0/10	0/10	0/10	0/10	3/10	2/10	2/10	2/10	0/10	0/10
高温寿命, h	3800	3100	2700	4200	3900	4100	3700	3500	3600	2300	2800	5100	6800

	流動点	動粘度 (40°C)	製造会社	商品名
合成炭化水素油A	-57 °C	47 mm ² /s	新日鐵化学	シンフィールド 801
合成炭化水素油B	-50 °C	63 mm ² /s	三井石油化学	ルーカント HC10
エステル油B	-52 °C	33 mm ² /s	花王	カオリーブ 268
アルキルジフェニルエーテル油	-50 °C	31.1 mm ² /s	松村石油研究所	モレスコハイラブ LB32
パーフルオロポリエーテル油A	-67 °C	65 mm ² /s	デュボン	L-65
パーフルオロポリエーテル油B	-67 °C	100 mm ² /s	デュボン	L-100

[表2]

	比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
配合、重量部										
基油										
合成炭化水素油	85	85	-	-	-	-	-	-	-	-
エステル油A	-	-	85	85	-	-	-	-	-	-
エステル油B	-	-	-	-	-	-	-	-	89	-
アルキルジフェニルエーテル油	-	-	-	-	85	85	77	-	-	-
鉱油	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-
パーフルオロポリエーテル油	-	-	-	-	-	-	-	-	-	76
増ちょう剤										
12-ヒドロキシステアリン酸リチウム	-	-	-	-	-	-	-	-	11	-
ウレア化合物										
オクチルアミン	7.6	-	7.6	-	7.6	-	-	7.6	-	-
シクロヘキシルアミン	-	6.6	-	6.6	-	6.6	-	-	-	-
p-トルイジン	-	-	-	-	-	-	10.7	-	-	-
MDI	7.4	8.4	7.4	8.4	7.4	8.4	12.3	7.4	-	-
フッ素樹脂(PTFE)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24
特性										
60回混和ちよう度 (JIS K2220)	273	271	260	264	287	277	302	257	251	287
冷温異音	7/10	6/10	6/10	7/10	7/10	8/10	8/10	2/10	0/10	7/10
高温寿命, h	3100	3700	1800	1400	4100	4300	4600	370	740	3800
	流動点	動粘度(40°C)	製造会社	商品名						
合成炭化水素油	-47.5°C	162 mm ² /s	三井石油化学	ルーカント HC20						
エステル油A	-42°C	27 mm ² /s	AKZONOBEL	KL305						
エステル油B	-52°C	33 mm ² /s	花王	カオループ 268						
アルキルジフェニルエーテル油	-40°C	97 mm ² /s	松村石油研究所	モレスコハイループ LB100						
鉱油	-50°C	8.5 mm ² /s	新日本石油	クリセフオイルF8						
パーフルオロポリエーテル油B	-36°C	160 mm ² /s	デュボン	GPL-105						

[0035] 表1および表2から、実施例の流動点が - 50 °C以下の基油を用いたグリース組成物を封入した軸受は、比較例の軸受に比べて、著しく冷時異音が発生しにくいことがわかる。これは上記基油の配合により、寒冷時におけるグリース組成物の粘度上昇が防止され、軸受軌道面の油膜ムラの発生が抑制されたことによって、冷時異音防止効果が増大したものと考えられる。したがってこのグリース組成物は、寒冷時に使用する軸受、特に電装補機用軸受において好適に使用することができる。

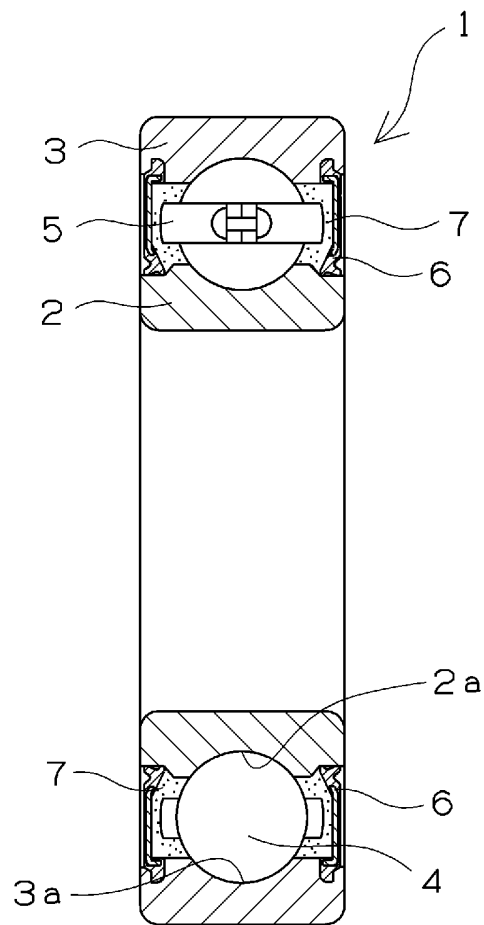
産業上の利用可能性

[0036] 本発明のグリース組成物は、低温から高温まで広い温度範囲で良好な潤滑性を発揮し、かつ低温での始動直後に冷時異音の発生を防止できるので、本発明のグリース組成物を封入した軸受は、寒冷時における自動車等の車両用軸受に好適に使用できる。

請求の範囲

- [1] 基油と、増ちょう剤とを含むグリース組成物であって、前記基油は、流動点が -50°C 以下であり、かつ 40°C での動粘度が $15\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であり、前記増ちょう剤はウレア化合物およびフッ素樹脂から選ばれた少なくとも1つであることを特徴とするグリース組成物。
- [2] 前記グリース組成物の混和ちょう度が、 $250 - 350$ であることを特徴とする請求項1記載のグリース組成物。
- [3] 前記増ちょう剤の配合量は、前記基油および増ちょう剤の合計量100重量部に対して $5 - 50$ 重量部であることを特徴とする請求項1記載のグリース組成物。
- [4] 前記基油は、合成炭化水素油およびフッ素油から選ばれた少なくとも1つの油であることを特徴とする請求項1記載のグリース組成物。
- [5] 前記合成炭化水素油は、ポリ α -オレフィン油であることを特徴とする請求項4記載のグリース組成物。
- [6] 前記フッ素油は、パーフルオロエーテル油であることを特徴とする請求項4記載のグリース組成物。
- [7] 内輪および外輪と、この内輪および外輪間に介在する転動体と、この転動体の周囲にグリース組成物を封入してなる軸受であって、前記グリース組成物が請求項1記載のグリース組成物であることを特徴とするグリース封入軸受。
- [8] 前記グリース封入軸受が自動車用電装補機に使用される軸受であることを特徴とする請求項7記載のグリース封入軸受。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl.⁷ C10M169/02, F16C33/66// (C10M169/02, 105:18, 105:32, 107:02, 107:38, 115:08, 119:22), C10N20:00, 20:02, 30:00, 30:06, 30:08, 40:02, 50:10

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)

Int.Cl.⁷ C10M169/02, 105/18, 105/32-105/48, 107/02-107/18, 107/38, 115/08, 119/22, C10N20:00-20:02, 30:00, 30:06-30:08, 40:02, 50:10, F16C33/66

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 1996-2005
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

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 2001-3070 A (Kyodo Yushi Co., Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01), (Family: none)	1-3, 7-8
X	JP 11-80766 A (Kao Corp.), 26 March, 1999 (26.03.99), (Family: none)	1-3, 7-8
X	JP 4-236298 A (Kyodo Yushi Co., Ltd.), 25 August, 1992 (25.08.92), (Family: none)	1-3, 7-8
X	JP 2002-221231 A (NTN Corp. et al.), 09 August, 2002 (09.08.02), & DE 10202817 A1 & US 2002/0137639 A1	1-5, 7-8

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
13 June, 2005 (13.06.05)

Date of mailing of the international search report
05 July, 2005 (05.07.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005478

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-327759 A (NTN Corp.), 15 November, 2002 (15.11.02), (Family: none)	1-4, 6-8
X	JP 2004-3596 A (NTN Corp.), 08 January, 2004 (08.01.04), (Family: none)	1-4, 6-8
X	JP 2004-26941 A (NTN Corp.), 29 January, 2004 (29.01.04), (Family: none)	1-4, 6-8
P,X	JP 2004-352786 A (NSK Ltd.), 16 December, 2004 (16.12.04), (Family: none)	1-3, 7-8
P,X	JP 2004-346298 A (NTN Corp.), 09 December, 2004 (09.12.04), (Family: none)	1-4, 6-8
E,X	JP 2005-105238 A (NSK Ltd.), 21 April, 2005 (21.04.05), (Family: none)	1-3, 7-8
E,X	JP 2005-132879 A (Showa Shell Sekiyu Kabushiki Kaisha et al.), 26 May, 2005 (26.05.05), (Family: none)	1-5, 7-8

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl.⁷ C10M 169/02, F16C 33/66 //(C10M 169/02, 105:18, 105:32, 107:02, 107:38, 115:08, 119:22) C10N 20:00, 20:02, 30:00, 30:06, 30:08, 40:02, 50:10</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl.⁷ C10M 169/02, 105/18, 105/32-105/48, 107/02-107/18, 107/38, 115/08, 119/22 C10N 20:00-20:02, 30:00, 30:06-30:08, 40:02, 50:10 F16C 33/66</p>											
<p>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</p> <p>日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年</p>											
<p>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)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>J P 2001-3070 A (協同油脂株式会社), 2001.01.09 (ファミリーなし)</td> <td>1-3, 7-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>J P 11-80766 A (花王株式会社), 1999.03.26 (ファミリーなし)</td> <td>1-3, 7-8</td> </tr> </tbody> </table>			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	J P 2001-3070 A (協同油脂株式会社), 2001.01.09 (ファミリーなし)	1-3, 7-8	X	J P 11-80766 A (花王株式会社), 1999.03.26 (ファミリーなし)	1-3, 7-8
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	J P 2001-3070 A (協同油脂株式会社), 2001.01.09 (ファミリーなし)	1-3, 7-8									
X	J P 11-80766 A (花王株式会社), 1999.03.26 (ファミリーなし)	1-3, 7-8									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p>											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>13.06.2005</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>05.7.2005</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>山本 昌広</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>	<p>4 V 9280</p>									

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	J P 4-236298 A (協同油脂株式会社), 1992.08.25 (ファミリーなし)	1-3, 7-8
X	J P 2002-221231 A (エヌティエヌ株式会社 外1名), 2002.08.09 &DE 10202817 A1 &US 2002/0137639 A1	1-5, 7-8
X	J P 2002-327759 A (エヌティエヌ株式会社), 2002.11.15 (ファミリーなし)	1-4, 6-8
X	J P 2004-3596 A (NTN株式会社), 2004.01.08 (ファミリーなし)	1-4, 6-8
X	J P 2004-26941 A (NTN株式会社), 2004.01.29 (ファミリーなし)	1-4, 6-8
P, X	J P 2004-352786 A (日本精工株式会社), 2004.12.16 (ファミリーなし)	1-3, 7-8
P, X	J P 2004-346298 A (NTN株式会社), 2004.12.09 (ファミリーなし)	1-4, 6-8

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
E, X	JP 2005-105238 A (日本精工株式会社), 2005.04.21 (ファミリーなし)	1-3, 7-8
E, X	JP 2005-132879 A (昭和シェル石油株式会社 外2名), 2005.05.26 (ファミリーなし)	1-5, 7-8