

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5288725号
(P5288725)

(45) 発行日 平成25年9月11日(2013.9.11)

(24) 登録日 平成25年6月14日(2013.6.14)

(51) Int.Cl.		F I	
C 1 O M 129/18	(2006.01)	C 1 O M 129/18	
C 1 O M 169/06	(2006.01)	C 1 O M 169/06	
C 1 O M 169/04	(2006.01)	C 1 O M 169/04	
C 1 O M 169/00	(2006.01)	C 1 O M 169/00	
F 1 6 C 33/66	(2006.01)	F 1 6 C 33/66	Z
請求項の数 4 (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2007-118458 (P2007-118458)	(73) 特許権者	000102692
(22) 出願日	平成19年4月27日(2007.4.27)		N T N株式会社
(65) 公開番号	特開2008-274076 (P2008-274076A)		大阪府大阪市西区京町堀1丁目3番17号
(43) 公開日	平成20年11月13日(2008.11.13)	(74) 代理人	100100251
審査請求日	平成22年3月29日(2010.3.29)		弁理士 和気 操
		(72) 発明者	三上 英信
			三重県桑名市大字東方字尾弓田3066
			N T N株式会社内
		審査官	馬籠 朋広
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 グリース組成物および該グリース封入軸受

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基油と、増ちょう剤とからなるベースグリースに添加剤を配合してなるグリース組成物であって、

前記添加剤は少なくともエポキシ化合物を含有し、該エポキシ化合物の配合割合はベースグリース 100 重量部に対して 0.05~10 重量部であり、

前記エポキシ化合物は、ビスフェノールAタイプおよびビスフェノールFタイプから選ばれた少なくとも一つのエポキシ化合物であることを特徴とするグリース組成物。

【請求項2】

前記増ちょう剤は、ウレア系増ちょう剤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。 10

【請求項3】

前記基油は、アルキルジフェニルエーテル油およびポリ- -オレフィン油から選ばれた少なくとも一つの油であることを特徴とする請求項1または請求項2記載のグリース組成物。

【請求項4】

グリース組成物が封入されてなるグリース封入軸受であって、前記グリース組成物が請求項1ないし請求項3のいずれか一項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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はグリース組成物および該グリース封入軸受に関し、特にオルタネータ、カーエアコン用電磁クラッチ、中間プーリ、電動ファンモータ等の自動車電装部品、補機等の転がり軸受用や、モータ用の転がり軸受用のグリース組成物およびこのグリース組成物が封入されたグリース封入軸受に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車における電装部品や補機、産業機械におけるモータ等は、年々小型化や高性能、高出力が求められており、使用条件が厳しくなっている。これらには、転がり軸受が使用されており、その潤滑には主としてグリースが用いられている。ところが、高温下での高速回転等使用条件が過酷になることで、転がり軸受の転走面に白色組織変化を伴った特異的な剥離が早期に生じ、問題になっている。

この特異的な剥離は、通常の金属疲労により生じる転走面内部からの剥離と異なり、転走面表面の比較的浅いところから生じる破壊現象で、水素が原因の水素脆性による剥離と考えられている。このような早期に発生する白色組織変化を伴った特異な剥離現象を防ぐ方法として、例えばグリース組成物に不動態化剤を添加する方法が知られている（特許文献1参照）。またグリース組成物にビスマスジチオカーバメートを添加する方法が知られている（特許文献2参照）。

しかしながら、近年、自動車における電装部品や補機、産業機械におけるモータ等では、高温下で、高速運転 - 急減速運転 - 急加速運転 - 急停止が頻繁に行なわれる等ますます転がり軸受の使用条件が過酷化され、不動態化剤やビスマスジチオカーバメートを添加する方法では剥離現象を防ぐ対策として不十分になってきている。

【特許文献1】特開平3 - 210394号公報

【特許文献2】特開2005 - 42102号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明はこのような問題に対処するためになされたものであり、グリース封入軸受において水素脆性による転走面での剥離を効果的に防止できるグリース組成物および該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】

【0004】

本発明のグリース組成物は、基油と、増ちょう剤とからなるベースグリースに添加剤を配合してなるグリース組成物であって、上記添加剤は少なくともエポキシ化合物を含有し、該エポキシ化合物の配合割合はベースグリース 100 重量部に対して 0.05 ~ 10 重量部であることを特徴とする。

【0005】

上記エポキシ化合物は、ビスフェノールAタイプおよびビスフェノールFタイプから選ばれた少なくとも一つのエポキシ化合物であることを特徴とする。

また、上記増ちょう剤は、ウレア系増ちょう剤であることを特徴とする。

また、上記基油は、アルキルジフェニルエーテル油およびポリ- -オレフィン油から選ばれた少なくとも一つの油であることを特徴とする。

【0006】

本発明のグリース封入軸受は、上述したグリース組成物が封入されてなる軸受であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明のグリース組成物は、基油と増ちょう剤とからなるベースグリースに少なくともエポキシ化合物を含有する添加剤を配合するので、自動車や産業機械に使用される軸受で

10

20

30

40

50

見られる水素脆性による特異な剥離の発生を抑制することができ、グリース封入軸受の長寿命化が図れる。

【0008】

本発明のグリース封入軸受は、転走面で生じる白色組織変化を伴った特異的な剥離を効果的に防止でき軸受寿命に優れるので、オルタネータ、カーエアコン用電磁クラッチ、中間プーリ、電動ファンモータ等の自動車電装部品、補機等の転がり軸受として好適に利用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

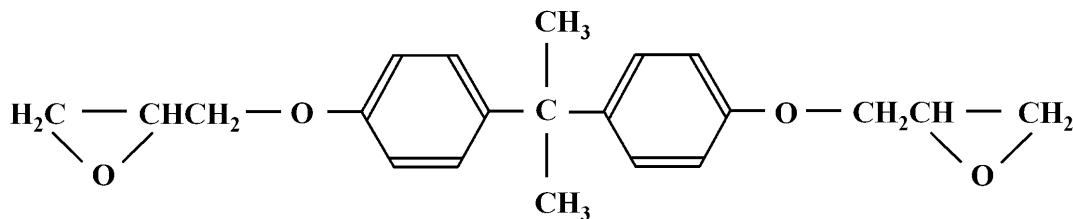
転がり軸受について、水素脆性による転走面での剥離を効果的に防止できる方法を鋭意検討の結果、添加剤としてエポキシ化合物を配合したグリース組成物を封入した転がり軸受を用いて、急加減速試験を行なったところ軸受寿命を延長できることがわかった。

エポキシ化合物を配合することにより、摩擦摩耗面または摩耗により露出した金属新生面における触媒作用によりエポキシ重合体の被膜が軸受転走面に生成するものと考えられる。この軸受転走面に生成したエポキシ重合体被膜が、グリース組成物の分解による水素の発生を抑制して、水素脆性による特異な剥離を防止できるため、転がり軸受の寿命が延長するものと考えられる。特にエポキシ化合物の化学構造および配合割合を所定のものとするにより、エポキシ化合物とウレア系増ちょう剤との硬化反応が進行することなく摩擦摩耗等により露出した金属新生面を覆うことができると考えられる。本発明はこれらの知見に基づくものである。

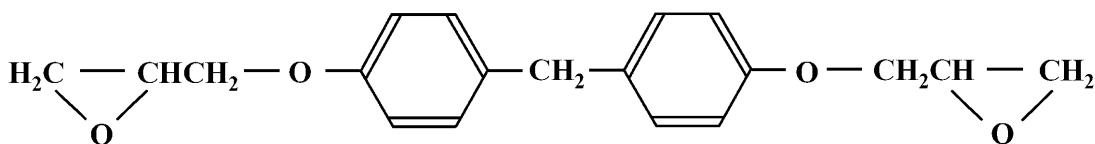
【0010】

本発明のグリース組成物に添加するエポキシ化合物は、液状封止用エポキシ樹脂組成物として一般に使用されているエポキシ樹脂成分として知られているエポキシ化合物が挙げられる。このエポキシ化合物は、固形、液状のどちらか一方を用いても両者を併用してもよい。たとえば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD等とエピクロロヒドリンの反応により得られるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をはじめとするフェノール類とアルデヒド類とを縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したノボラック型エポキシ樹脂、フタル酸、ダイマー酸等の多塩基酸とエピクロロヒドリンの反応により得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等のポリアミンとエピクロロヒドリンの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂などが挙げられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中で好ましくは、下記の化1～化7に表されるものが挙げられる。さらに好ましくは、溶解性がよいことから、下記の化1で表されるビスフェノールAタイプまたは化2で表されるビスフェノールFタイプのエポキシ化合物である。

【化1】



【化2】



10

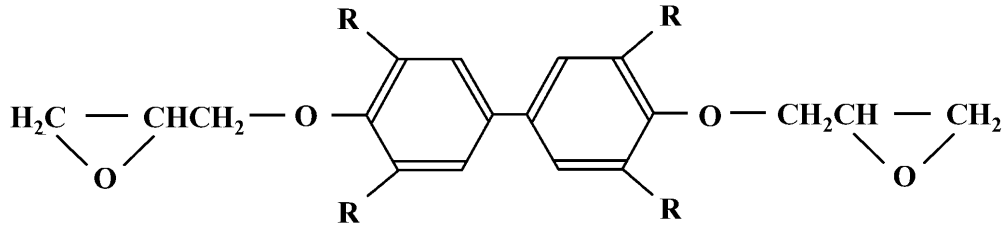
20

30

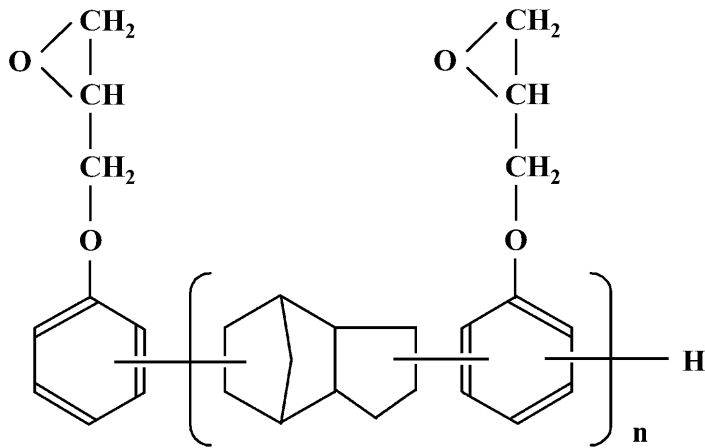
40

50

【化3】



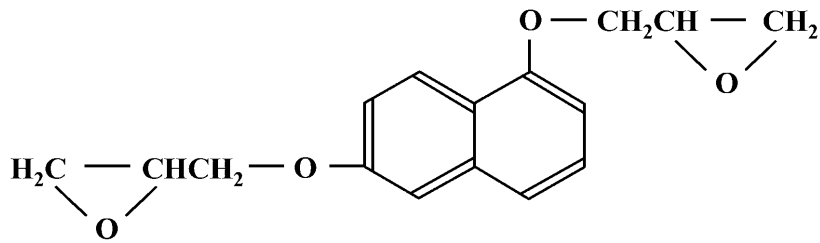
【化4】



10

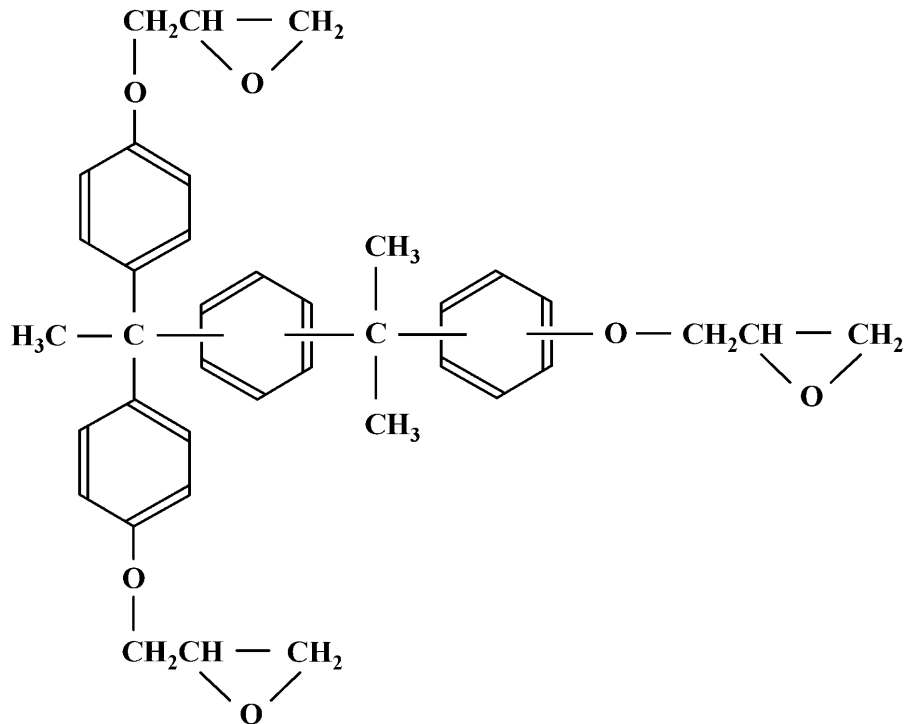
20

【化5】

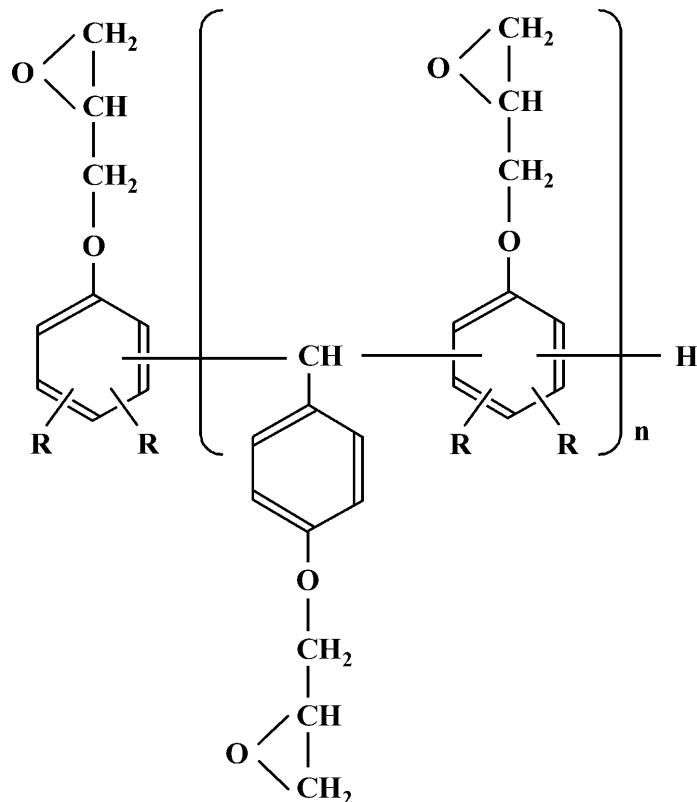


30

【化 6】



【化 7】



化 3 および化 7 における R は水素原子またはメチル基等のアルキル基を示す。また、化 4 および化 7 における n は 1 以上の整数であり、好ましくは 1~10、より好ましくは 1~5 である。

【 0 0 1 1 】

本発明のグリース組成物において、エポキシ化合物の配合割合は、後述する基油および増ちょう剤からなるベースグリース 100 重量部に対して 0.05~10 重量部である。より

好ましくは 0.1~5 重量部である。エポキシ化合物の配合割合が 0.05 重量部未満であると水素脆性による転走面での剥離を効果的に防止できない。また 10 重量部をこえるとエポキシ化合物とウレア系増ちょう剤との反応が生じやすくなり剥離防止効果が低下する。

【0012】

本発明に使用できる基油としては、スピンドル油、冷凍機油、タービン油、マシン油、ダイナモ油等の鉱油、高精製度鉱油、流動パラフィン、ポリブテン、フィッシャー・トロプシュ法により合成されたGTL油、ポリ- α -オレフィン油、アルキルナフタレン、脂環式化合物等の炭化水素系合成油、または、天然油脂、ポリオールエステル油、りん酸エステル油、ポリマーエステル油、芳香族エステル油、炭酸エステル油、ジエステル油、ポリグリコール油、シリコン油、ポリフェニルエーテル油、アルキルジフェニルエーテル油、アルキルベンゼン油、フッ素化油等の非炭化水素系合成油等が挙げられる。これら基油は単独で、または 2 種類以上組み合わせて用いることができる。

10

これらの中で、耐熱性と潤滑性に優れたアルキルジフェニルエーテル油、または、ポリ- α -オレフィン油を用いることが好ましい。

【0013】

本発明に使用できる増ちょう剤としては、ベントン、シリカゲル、フッ素化合物、リチウム石けん、リチウムコンプレックス石けん、カルシウム石けん、カルシウムコンプレックス石けん、アルミニウム石けん、アルミニウムコンプレックス石けん等の石けん類、ジウレア化合物、ポリウレア化合物等のウレア系化合物が挙げられる。

これらの中で、耐熱性、コスト等を考慮するとウレア系化合物が望ましい。

20

【0014】

ウレア系化合物は、イソシアネート化合物とアミン化合物とを反応させることにより得られる。反応性のある遊離基を残さないため、イソシアネート化合物のイソシアネート基とアミン化合物のアミノ基とは略当量となるように配合することが好ましい。特に本発明においては、遊離アミノ基を残存させなくするため、イソシアネート化合物は等量以上配合することが好ましい。

【0015】

ジウレア化合物は、例えば、ジイソシアネートとモノアミンとの反応で得られる。ジイソシアネートとしては、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、オクタデカンジイソシアネート、デカンジイソシアネート、ヘキサレンジイソシアネート等が挙げられ、モノアミンとしては、オクチルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、アニリン、p-トルイジン、シクロヘキシルアミン等が挙げられる。ポリウレア化合物は、例えば、ジイソシアネートとモノアミン、ジアミンとの反応で得られる。ジイソシアネート、モノアミンとしては、ジウレア化合物の生成に用いられるものと同様のものが挙げられ、ジアミンとしては、エチレンジアミン、プロパンジアミン、ブタンジアミン、ヘキサンジアミン、オクタンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。

30

【0016】

基油にウレア系化合物等の増ちょう剤を配合して、上記エポキシ化合物等を配合するためのベースグリースが得られる。ウレア系化合物を増ちょう剤とするベースグリースは、基油中でイソシアネート化合物とアミン化合物とを反応させて作製する。

40

ベースグリース 100 重量部中に占める増ちょう剤の配合割合は、1~40 重量部、好ましくは 3~25 重量部配合される。増ちょう剤の含有量が 1 重量部未満では、増ちょう効果が少なくなり、グリース化が困難となり、40 重量部をこえると得られたベースグリースが硬くなりすぎ、所期の効果が得られ難くなる。

【0017】

また、上記エポキシ化合物とともに、必要に応じて公知のグリース用添加剤を含有させることができる。この添加剤として、例えば、有機亜鉛化合物、フェノール系化合物等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾールなどの金属不活性剤、ポリメタクリレート、ポリスチレ

50

ン等の粘度指数向上剤、二硫化モリブデン、グラファイト等の固体潤滑剤、金属スルホネート、多価アルコールエステルなどの防錆剤、有機モリブデンなどの摩擦低減剤、エステル、アルコールなどの油性剤、りん系化合物などの摩耗防止剤等が挙げられる。これらを単独または 2 種類以上組み合わせて添加できる。

【 0 0 1 8 】

本発明のグリース組成物は、水素脆性による特異な剥離の発生を抑制することができるので、グリース封入軸受の寿命を向上させることができる。このため、玉軸受、円筒ころ軸受、円すいころ軸受、自動調心ころ軸受、針状ころ軸受、スラスト円筒ころ軸受、スラスト円すいころ軸受、スラスト針状ころ軸受、スラスト自動調心ころ軸受等の封入グリースとして使用できる。

10

【 0 0 1 9 】

本発明のグリース組成物が封入されている軸受について図 1 により説明する。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 2 a を有する内輪 2 と内周面に外輪転走面 3 a を有する外輪 3 とが同心に配置され、内輪転走面 2 a と外輪転走面 3 a 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 の周囲に本発明のグリース組成物 7 が封入される。

【実施例】

【 0 0 2 0 】

実施例 1 ~ 実施例 7

表 1 に示した基油の半量に、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアナート（日本ポリウレタン工業社製商品名のミリオネート MT、以下、MDI と記す）を表 1 に示す割合で溶解し、残りの半量の基油に MDI の 2 倍当量となるモノアミンを溶解した。それぞれの配合割合および種類は表 1 のとおりである。

MDI を溶解した溶液を攪拌しながらモノアミンを溶解した溶液を加えた後、100 ~ 120 で 30 分間攪拌を続けて反応させて、ジウレア化合物を基油中に生成させた。

これにエポキシ化合物および酸化防止剤を表 1 に示す配合割合で加えてさらに 100 ~ 120 で 10 分間攪拌した。その後冷却し、三本ロールで均質化し、グリース組成物を得た。

20

30

【 0 0 2 1 】

表 1 において、基油として用いた合成炭化水素油は 40 における動粘度 30 mm²/sec の新日鉄化学社製商品名のシンフルード 6 0 1 を、アルキルジフェニルエーテル油は 40 における動粘度 97 mm²/sec の松村石油研究所製商品名のモレスコハイループ L B 1 0 0 を、それぞれ用いた。また、酸化防止剤は住友化学社製ヒンダードフェノールを用いた。

【 0 0 2 2 】

得られたグリース組成物の急加減速試験を行なった。試験方法および試験条件を以下に示す。また、結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 3 】

< 急加減速試験 >

電装補機の一例であるオルタネータを模擬し、回転軸を支持する内輪回転の転がり軸受に上記グリース組成物を封入し、急加減速試験を行なった。急加減速試験条件は、回転軸先端に取り付けたプーリに対する負荷荷重を 1960 N、回転速度は 0 rpm ~ 18000 rpm で運転条件を設定し、さらに、試験軸受内に 0.1 A の電流が流れる状態で試験を実施した。そして、軸受内に異常剥離が発生し、振動検出器の振動が設定値以上になって発電機が停止する時間（剥離発生寿命時間、h）を計測した。なお、試験は、500 時間で打ち切った。

40

【 0 0 2 4 】

比較例 1 ~ 比較例 3

50

実施例 1 に準じる方法で、表 1 に示す配合割合で、増ちょう剤、基油を選択してベースグリースを調整し、さらに添加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を実施例 1 と同様の試験を行なって評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 5 】

【表 1】

	実施例							比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
グリース組成物配合(重量部)										
ベースグリース										
基油										
合成炭化水素油 ¹⁾	—	15	63	15	15	15	15	15	15	15
アルキルジフェニルエーテル油 ²⁾	80	63	15	63	63	63	63	63	63	63
増ちょう剤										
アミン:オクチルアミン	—	—	—	5.8	—	—	—	—	—	—
アミン:p-トルイジン	9.2	10.1	10.1	4.9	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
ジイソシアナート:MDI ³⁾	10.8	11.9	11.9	11.3	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9
(ベースグリース配合合計)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
添加剤										
酸化防止剤 ⁴⁾	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
エポキシ化合物 ⁵⁾	1	1	1	1	0.1	5	—	—	0.02	15
エポキシ化合物 ⁶⁾	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—
剥離発生寿命, h	>500	>500	>500	470	>500	>500	>500	200	200	80

1) 新日鉄化学社製、シンフルード601、40°Cにおける動粘度:30mm²/sec

2) 松村石油研究所製、モレスコハイループLB100、40°Cにおける動粘度:97mm²/sec

3) 日本ポリウレタン工業社製、ミリオネートMT

4) ヒンダードフェノール

5) ジャパンエポキシレジン社製、エピコート828

6) ジャパンエポキシレジン社製、エピコート807

【 0 0 2 6 】

表 1 に示すように、各実施例では、急加減速試験は全て 470 時間以上(剥離発生寿命時間)の優れた結果を示した。これは、エポキシ化合物を所定割合で添加したことにより転走面で生じる白色組織変化を伴った特異的な剥離を効果的に防止できたためであると考えられる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 2 7 】

本発明のグリース組成物は転走面で生じる白色組織変化を伴った特異的な剥離を効果的に防止でき軸受寿命に優れるのでオルタネータ、カーエアコン用電磁クラッチ、中間プーリ、電動ファンモータ等の自動車電装部品、補機等の転がり軸受、モータ用軸受に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 8 】

【図 1】深溝玉軸受の断面図である。

【符号の説明】

【 0 0 2 9 】

- 1 グリース封入軸受
- 2 内輪
- 3 外輪
- 4 転動体
- 5 保持器

10

20

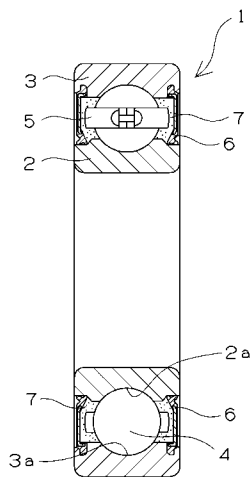
30

40

50

- 6 シール部材
- 7 グリース組成物

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 1 0 M 115/08	(2006.01)	C 1 0 M 115/08	
C 1 0 M 105/18	(2006.01)	C 1 0 M 105/18	
C 1 0 M 107/02	(2006.01)	C 1 0 M 107/02	
C 1 0 N 30/00	(2006.01)	C 1 0 N 30:00	Z
C 1 0 N 30/06	(2006.01)	C 1 0 N 30:06	
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	

- (56) 参考文献 特開平 0 5 - 2 3 0 4 8 6 (J P , A)
 特開平 0 6 - 0 5 7 2 8 4 (J P , A)
 特開平 0 5 - 1 5 6 2 7 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 0 8 9 5 3 3 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 1 0 M 1 2 9 / 1 8
 F 1 6 C 3 3 / 6 6
 C 1 0 M 1 0 5 / 1 8
 C 1 0 M 1 0 7 / 0 2
 C 1 0 M 1 1 5 / 0 8
 C 1 0 N 4 0 / 0 2
 C 1 0 N 5 0 / 1 0
 J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I)