

(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
2021年8月5日(05.08.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/153258 A1

(51) 国際特許分類:

C10M 141/10 (2006.01) *F16C 19/06* (2006.01)
C10M 169/06 (2006.01) *F16C 19/22* (2006.01)
C10N 10/02 (2006.01) *F16C 33/66* (2006.01)
C10N 10/12 (2006.01) *F16C 33/78* (2006.01)
C10N 30/00 (2006.01) *C10M 107/02* (2006.01)
C10N 40/02 (2006.01) *C10M 115/08* (2006.01)
C10N 50/10 (2006.01) *C10M 125/00* (2006.01)
F16C 19/02 (2006.01) *C10M 137/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/001151

(22) 国際出願日: 2021年1月15日(15.01.2021)

(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 2020-015327 2020年1月31日(31.01.2020) JP

(71) 出願人: 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: 川村 隆之 (KAWAMURA Takayuki);
〒5110867 三重県桑名市陽だまりの丘5丁目
105番NTN株式会社内 Mie (JP).

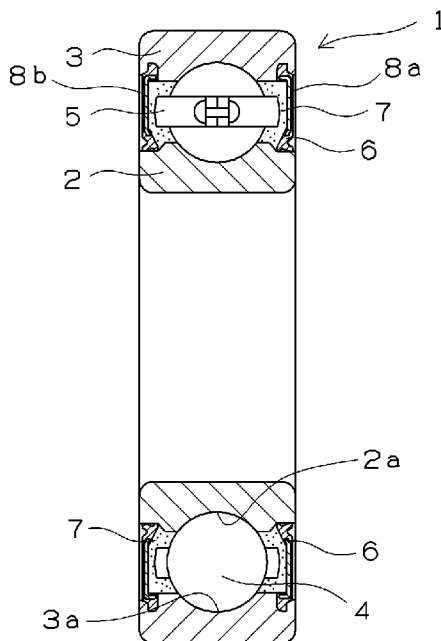
(74) 代理人: 和気 光, 外 (WAKI Hikaru et al.);
〒5110233 三重県員弁郡東員町城山一
丁目2番6 Mie (JP).

(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, 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, IT, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: GREASE COMPOSITION AND GREASE-SEALED 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: Provided are a grease composition which can effectively prevent premature stripping caused by hydrogen embrittlement and a grease-sealed bearing in which the grease composition is sealed. A grease composition 7 comprises a base oil, a thickener and additives, wherein the additives comprise sodium molybdate and a zinc alkyldithiophosphate containing a primary alkyl group having 1-30 carbon atoms, sodium molybdate is contained in an amount of 0.1-5 mass% relative to the total grease composition, and the zinc alkyldithiophosphate is contained in an amount of 0.1-5 mass% relative to the total grease composition.

(57) 要約: 水素脆性による早期剥離を効果的に防止できるグリース組成物、および該グリース組成物が封入されたグリース封入軸受を提供する。グリース組成物7は、基油と増ちょう剤と添加剤を含むグリース組成物であり、添加剤が、モリブデン酸ナトリウムと、炭素数1~30の第1級アルキル基を有するアルキルジチオリン酸亜鉛とを含み、モリブデン酸ナトリウムは、グリース組成物全量に対して0.1~5質量%含まれ、アルキルジチオリン酸亜鉛は、グリース組成物全量に対して0.1~5質量%含まれる。

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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)）

明 細 書

発明の名称： 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、グリース組成物、および該グリース組成物が封入されたグリース封入軸受に関し、特に、自動車電装・補機用転がり軸受に用いられるグリース組成物およびその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といった各部品の回転部には転がり軸受が使用されている。例えば、自動車電装・補機としては、オルタネータ、プーリ、カーエアコン用電磁クラッチ、ファンカップリング装置、電動ファンモータなどがある。自動車用アイドラプーリは、エンジンの回転を自動車の補機に伝える駆動ベルトのベルトテンショナーとして使用されるものである。これらに使用される転がり軸受には、潤滑性を付与するためにグリースが封入されている。

[0003] 転がり軸受において、使用条件が過酷になることで、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るおそれがある。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は異なり、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と考えられている。例えばグリースが分解して水素が発生し、それが転がり軸受の鋼中に侵入することで、水素脆性を起因とする早期剥離が起きると考えられる。水素は鋼の疲労強度を著しく低下させるため、接触要素間が油膜で分断される弾性流体潤滑と考えられる条件でも、交番せん断応力が最大になる転がり表層内部辺りに亀裂が発生、伝播して早期剥離に至る。

[0004] 従来、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が種々検討されている。例えば、グリースに添加剤としてモリブデン酸塩と有機酸塩を添加する方法が提案されている（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-112902号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、高温かつ高速条件に急加減速条件が加わるなど、転がり軸受の使用条件が益々過酷化している。過酷化された条件では、転動体と軌道輪との間における面圧が上昇し、急加減速によるすべりが増大しており、該部分における油膜切れ（潤滑不良）を起こしやすくなっている。このような環境下でも早期剥離を防ぐため、更なる方法が求められている。

[0007] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、水素脆性による早期剥離を効果的に防止できるグリース組成物、および該グリース組成物が封入されたグリース封入軸受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] 本発明のグリース組成物は、基油と増ちょう剤と添加剤とを含むグリース組成物であって、上記添加剤が、モリブデン酸ナトリウムと、炭素数1～30の第1級アルキル基を有するアルキルジチオリン酸亜鉛とを含むことを特徴とする。

[0009] 上記モリブデン酸ナトリウムは、上記グリース組成物全量に対して0.1～5質量%含まれ、上記アルキルジチオリン酸亜鉛は、上記グリース組成物全量に対して0.1～5質量%含まれることを特徴とする。

[0010] 上記増ちょう剤がジウレア化合物であることを特徴とする。また、上記基油がポリ- α -オレフィン油（以下、PAO油という）を含むことを特徴とする。

[0011] 上記グリース組成物は、第2級アルキル基を有するアルキルジチオリン酸亜鉛を含まないことを特徴とする。

[0012] 本発明のグリース封入軸受は、内輪と、外輪と、該内輪および外輪の間に介在する複数の転動体と、上記複数の転動体の周囲に封入されたグリース組

成物とを有するグリース封入軸受であって、上記グリース組成物が本発明のグリース組成物であることを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明のグリース組成物は、添加剤として、モリブデン酸ナトリウムと、炭素数 1 ～ 30 の第 1 級アルキル基を有するアルキルジチオリン酸亜鉛とを含むので、モリブデン酸ナトリウムの酸化膜形成、および第 1 級アルキル基を有するアルキルジチオリン酸亜鉛による被膜形成によって、グリースの分解が抑制されるとともに、水素の鋼中への侵入が抑制される。その結果、水素脆性による早期剥離を効果的に防止できる。

[0014] 本発明のグリース組成物は、第 2 級アルキル基を有するアルキルジチオリン酸亜鉛を含まないので、モリブデン酸ナトリウムの酸化膜の形成を阻害せず、該酸化膜による耐早期剥離性能を発揮させることができる。

[0015] 本発明のグリース封入軸受は、内輪と、外輪と、該内輪および外輪の間に介在する複数の転動体と、その転動体の周囲に、本発明のグリース組成物が封入されているので、過酷な使用条件下であっても、水素脆性を起因とする早期剥離を防止でき、より長時間の使用を実現できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明のグリース封入軸受の一例である深溝玉軸受の断面図である。

[図2]本発明のグリース封入軸受を用いたオルタネータを示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明者らは、水素脆性による転走面での早期剥離を防止すべく、潤滑に供するグリース組成物について鋭意検討を行なった。その結果、モリブデン酸ナトリウムと、第 1 級アルキル基を有するアルキルジチオリン酸亜鉛を併用することで、予想外に優れた耐早期剥離防止性能が得られることを見出した。本発明は、このような知見に基づくものである。

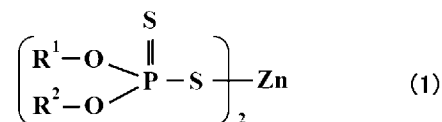
[0018] 本発明のグリース組成物は、基油と増ちょう剤と添加剤とを含み、その添加剤が、モリブデン酸ナトリウムと、炭素数 1 ～ 30 の第 1 級アルキル基を有するアルキルジチオリン酸亜鉛を含むことを特徴としている。

[0019] 本発明に用いるモリブデン酸ナトリウムは、無水物でも水和物でも使用できる。モリブデン酸ナトリウムの配合量は、グリース組成物全量に対して、0.1～5質量%が好ましい。より好ましくは0.1～2質量%であり、さらに好ましくは1～2質量%である。モリブデン酸ナトリウムの配合量が0.1質量%未満では十分な耐剥離性が得られにくい。

[0020] モリブデン酸ナトリウムは、軸受部における摩擦摩耗面または摩耗により露出した鉄系金属新生面に反応して、酸化鉄とともにモリブデン化合物を含有する膜を形成する。摩耗により生じる金属新生面が酸化鉄やモリブデン化合物被膜で覆われることで、金属新生面を触媒とするグリースの分解が抑制され、水素の生成が抑制される。

[0021] 本発明に用いるアルキルジチオリン酸亜鉛は、炭素数1～30の第1級アルキル基を有するアルキルジチオリン酸亜鉛（以下、*p r i - Z n D T P*という）である。本発明において、*p r i - Z n D T P*は下記式（1）で示される。

[0022] [化1]



[0023] 式（1）において、 R^1 および R^2 は、各々、炭素数1～30の第1級（プライマリー）アルキル基である。第1級アルキル基とは、置換基 R^1 および R^2 において、ジアルキルジチオリン酸亜鉛中の酸素原子に直接結合する炭素原子が1級炭素原子であることをいう。 R^1 および R^2 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基、テトラコシル基などが挙げられる。なお、 R^1 および R^2 は、互いに同一であっても異なってもよい。式（1）において、置換基 R^1 および R^2 は、炭素数6～2

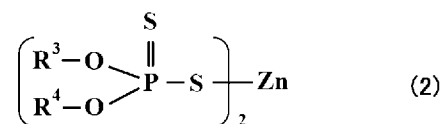
4 が好ましく、炭素数 8 ～ 16 がより好ましい。

[0024] 本発明では、アルキルジチオリン酸亜鉛として $pri-ZnDTP$ を用いることで、モリブデン酸ナトリウムとの相乗効果により転走面での早期剥離を効果的に防止できる。なお、上記式 (1) で表される $pri-ZnDTP$ として、1 種を用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。 $pri-ZnDTP$ の好ましい市販品としては、例えば、Lubrizol 社製：Lubrizol 1097 などが挙げられる。

[0025] $pri-ZnDTP$ の配合量は、グリース組成物全量に対して、0.1 ～ 5 質量%であることが好ましい。より好ましくは 0.1 ～ 2 質量%であり、さらに好ましくは 1 ～ 2 質量%である。 $pri-ZnDTP$ の配合量が 0.1 質量%未満では十分な相乗効果が得られにくい。

[0026] 本発明のグリース組成物は、下記式 (2) で示される、第 2 級（セカンダリー）アルキル基を有する $ZnDTP$ （以下、 $sec-ZnDTP$ という）を含まないことが好ましい。

[0027] [化2]



[0028] 式 (2) において、 R^3 および R^4 は、少なくとも一方が第 2 級（セカンダリー）アルキル基である。第 2 級アルキル基とは、置換基 R^3 および R^4 において、ジアルキルジチオリン酸亜鉛中の酸素原子に直接結合する炭素原子が 2 級炭素原子であることをいう。第 2 級アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、セカンダリーブチル基、1-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などが挙げられる。

[0029] この $sec-ZnDTP$ は分解しやすく、鋼材と反応しやすいため、モリブデン酸ナトリウムの酸化膜の形成を阻害する可能性がある。一方、 $pri-ZnDTP$ は、安定性に優れる。グリース組成物が $sec-ZnDTP$ を

含まない構成とすることで、モリブデン酸ナトリウムによる酸化膜を形成しやすくする。

[0030] 本発明のグリース組成物は、更に、上記式（１）以外の摩耗防止剤を含まないことが好ましい。その摩耗防止剤とは、上記 sec-ZnDTP の他、ジアルキルジチオリン酸亜鉛中の酸素原子にアリール基が直接結合したジアリールジチオリン酸亜鉛や、アルキルジチオカルバミン酸亜鉛（ ZnDTC ）、アルキルジチオリン酸モリブデン（ MoDTP ）、アルキルジチオカルバミン酸モリブデン（ MoDTC ）などである。

[0031] 本発明のグリース組成物に用いる基油は、通常、転がり軸受に用いられるものであれば、特に制限なく用いることができる。例えば、パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油などの鉱油、 PAO 油、アルキルベンゼン油などの合成炭化水素油、エステル油、エーテル油、シリコーン油、フッ素油などが挙げられる。これらの基油は、単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。これらの中でも、基油が少なくとも合成炭化水素油を含む油であることが好ましい。

[0032] 合成炭化水素油としては PAO 油がより好ましい。 PAO 油は、 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-テトラドコセンなどが挙げられ、通常はこれらの混合物が使用される。

[0033] 基油のさらに好ましい態様としては、基油が PAO 油のみからなる場合、基油が PAO 油とエーテル油との混合油の場合、基油が PAO 油とエステル油との混合油の場合がある。上記エーテル油の中でも、酸価安定性に優れ、高温耐久性にも優れることから、アルキルジフェニルエーテル油が好ましい。

[0034] 基油の動粘度（混合油の場合は、混合油の動粘度）としては、 40°C にお

いて $20 \sim 150 \text{ mm}^2/\text{s}$ が好ましい。より好ましくは $20 \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$ であり、さらに好ましくは $40 \sim 80 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。

[0035] 上記基油は、基油および増ちょう剤の合計量（ベースグリース）に対して 60 質量%～95 質量%含有することが好ましい。基油の含有量が 60 質量%未満では、寿命低下のおそれがあり、95 質量%をこえると、相対的に増ちょう剤量が少なくなり、グリース化が困難になるおそれがある。より好ましくは、基油および増ちょう剤の合計量に対して上記基油が 80 質量%～90 質量%含まれる。

[0036] 本発明のグリースに用いる増ちょう剤は、特に限定されず、通常グリースの分野で使用される一般的なものを使用できる。例えば、金属石けん、複合金属石けんなどの石けん系増ちょう剤、ベントン、シリカゲル、ジウレア化合物、トリウレア化合物、テトラウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物などの非石けん系増ちょう剤を使用できる。金属石けんとしては、ナトリウム石けん、カルシウム石けん、リチウム石けんなどが挙げられ、複合金属石けんとしては、複合リチウム石けんなどが挙げられる。これらの中でも、増ちょう剤として、ジウレア化合物を用いることが好ましい。

[0037] ジウレア化合物は、ジイソシアネート成分とモノアミン成分とを反応して得られる。ジイソシアネート成分としては、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）などが挙げられる。ジウレア化合物としては、脂肪族ジウレア化合物、脂環式ジウレア化合物、芳香族ジウレア化合物が用いられ、これらは使用するモノアミン成分の置換基の種類によって分けられる。脂肪族ジウレア化合物の場合、モノアミン成分として脂肪族モノアミン（オクチルアミンなど）が用いられる。脂環式ジウレア化合物の場合、モノアミン成分として脂環式モノアミン（シクロヘキシルアミンなど）が用いられる。芳香族ジウレア化合物の場合、モノアミン成分として芳香族モノアミン（p-トルイジンなど）が用いられる。

[0038] ジウレア化合物を増ちょう剤とするベースグリースは、基油中でジイソシアネート成分とモノアミン成分とを反応させて作製する。ベースグリースに

占める増ちょう剤の配合割合は、5質量%～30質量%が好ましく、より好ましくは10質量%～20質量%である。

[0039] 本発明のグリース組成物には、本発明の目的を損なわない範囲でさらに他の添加剤を配合してもよい。例えば、アミン系、フェノール系、イオウ系化合物などの酸化防止剤、スルホン酸塩や多価アルコールエステルなどの防錆剤、エステル、アルコールなどの油性剤などが挙げられる。

[0040] 本発明のグリース組成物の混和ちょう度（J I S K 2220）は、200～350の範囲にあることが好ましい。ちょう度が200未満である場合は、油分離が小さく潤滑不良となるおそれがある。一方、ちょう度が350をこえる場合は、グリース組成物が軟質で軸受外に流出しやすくなり好ましくない。混和ちょう度は、250～300の範囲にあることがより好ましい。

[0041] 本発明のグリース組成物を封入してなるグリース封入軸受について図1に基づいて説明する。図1は深溝玉軸受の断面図である。転がり軸受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。この転動体4は、保持器5により保持される。また、内・外輪の軸方向両端開口部8a、8bがシール部材6によりシールされ、少なくとも転動体4の周囲に上述のグリース組成物7が封入される。内輪2、外輪3および転動体4は鉄系金属材料からなり、グリース組成物7が転動体4との転走面に介在して潤滑される。

[0042] 転がり軸受1において、内輪2、外輪3、転動体4、保持器5などの軸受部材を構成する鉄系金属材料は、軸受材料として一般的に用いられる任意の材料であり、例えば、高炭素クロム軸受鋼（S U J 1、S U J 2、S U J 3、S U J 4、S U J 5など；J I S G 4805）、浸炭鋼（S C r 420、S C M 420など；J I S G 4053）、ステンレス鋼（S U S 440 Cなど；J I S G 4303）、高速度鋼（M 50など）、冷間圧延鋼などが挙げられる。また、シール部材6は、金属製またはゴム成形体単独でよく

、あるいはゴム成形体と金属板、プラスチック板、またはセラミック板との複合体であってもよい。耐久性、固着の容易さからゴム成形体と金属板との複合体が好ましい。

[0043] 図1では軸受として玉軸受について例示したが、本発明のグリース封入軸受は、上記以外の円筒ころ軸受、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などとしても使用できる。

[0044] 本発明のグリース封入軸受を、自動車電装・補機に適用した構成を図2により説明する。図2はオルタネータの構造の断面図である。オルタネータは、静止部材であるハウジングを形成する一对のフレーム11a、11bに、ロータ12を装着されたロータ回転軸13が、上述のグリース組成物が封入された一对の転がり軸受1、1で回転自在に支持されている。ロータ12にはロータコイル14が取り付けられ、ロータ12の外周に配置されたステータ15には、120°の位相で3巻のステータコイル16が取り付けられている。ロータ回転軸13は、その先端に取り付けられたプーリ17にベルト（図示省略）で伝達される回転トルクで回転駆動されている。プーリ17は片持ち状態でロータ回転軸13に取り付けられており、ロータ回転軸13の高速回転に伴って振動も発生するため、特にプーリ17側を支持する転がり軸受1は、苛酷な負荷を受ける。

実施例

[0045] 本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、これらの例によって何ら限定されるものではない。

[0046] 表1に示す組成のグリース組成物をそれぞれ調整した。表1中、基油と増ちょう剤の含有量は、ベースグリース（基油＋増ちょう剤）に対する含有率（質量％）を示し、添加剤の含有量は、グリース組成物全量に対する含有率（質量％）を示している。なお、実施例1～4のグリース組成物は、添加剤として、モリブデン酸ナトリウムおよびp r i - Z n D T Pのみが配合されている。

[0047] 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（内輪・外輪・鋼球は軸受鋼S U J 2）に調整した各グリース組成物を封入し、急加減速試験を行なった。回転軸先端に取り付けたプーリに対する負荷荷重を2334 N、回転速度は0 r p m ~ 18000 r p m で運転条件を設定し、さらに、試験軸受（6203）内に1.0 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停止する時間（剥離発生寿命時間、h）を計測した。表1には、n = 6の平均寿命を記載した。

[0048] [表1]

	実施例				比較例						
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7
基油 + 増ちょう剤構成（質量％）											
基油											
アルキルジフェニルエーテル油 ¹⁾	—	—	—	20	—	—	20	—	—	—	—
合成炭化水素油 ²⁾	25	85	25	60	25	85	60	25	25	25	25
エステル油 ³⁾	60	—	60	—	60	—	—	60	60	60	60
増ちょう剤											
アミン：p-トルイジン	—	—	—	9.3	—	—	9.3	—	—	—	—
アミン：シクロヘキシルアミン	3.1	3.1	3.1	—	3.1	3.1	—	3.1	3.1	3.1	3.1
アミン：オクチルアミン	4.1	4.1	4.1	—	4.1	4.1	—	4.1	4.1	4.1	4.1
ジソシアナート：MDI	7.8	7.8	7.8	10.7	7.8	7.8	10.7	7.8	7.8	7.8	7.8
添加剤（質量％）											
pri-ZnDTP ⁴⁾	2	1	2	2	—	—	—	—	—	2	—
sec-ZnDTP ⁵⁾	—	—	—	—	2	1	2	—	2	—	2
モリブデン酸Na（無水物） ⁶⁾	2	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—
モリブデン酸Na（水和物） ⁷⁾	—	2	2	2	—	2	2	2	—	—	2
急加減速試験											
剥離発生寿命、h	44	46	47	52	25	24	26	33	23	21	23

1) モレスコ社製、モレスコハイルーLB100、40℃における動粘度97mm²/s

2) 日鉄ケミカル&マテリアル社製、PA0801、40℃における動粘度47mm²/s

3) 日油社製、ユニスターH-381R、40℃における動粘度49mm²/s

4) Lubrizol社製、Lubrizol1097

5) Lubrizol社製、Lubrizol677A

6) 富士フイルム和光純薬社製

7) 富士フイルム和光純薬社製

[0049] 表1の比較例4は、添加剤としてモリブデン酸ナトリウムのみを添加した場合を示している。これに対して、pri-ZnDTPを併用した実施例1～4では、剥離寿命が1.3倍以上延長した。特に、増ちょう剤に芳香族ジウレア化合物を用いた実施例4は、剥離寿命が比較例4に比べて1.5倍以上延長した。一方、モリブデン酸ナトリウムとsec-ZnDTPを併用した比較例1～3および比較例7では、剥離寿命が比較例4に比べて大幅に低下する結果となった。

[0050] 以上より、モリブデン酸ナトリウムとの併用において、pri-ZnDTP

Pとsec-ZnDTPとでは耐早期剥離性能に顕著な差が見られた。つまり、pri-ZnDTPとの併用は相乗効果を示すのに対して、sec-ZnDTPとの併用はモリブデン酸ナトリウムの耐早期剥離性能を減弱させる。なお、添加剤としてsec-ZnDTPのみを用いた比較例5は、pri-ZnDTPのみを用いた比較例6に比べて、剥離寿命が長い結果となった。

産業上の利用可能性

[0051] 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早期剥離を効果的に防止できるので、転がり軸受の軸受寿命に優れる。転がり軸受としては、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、モータ用軸受に好適である。

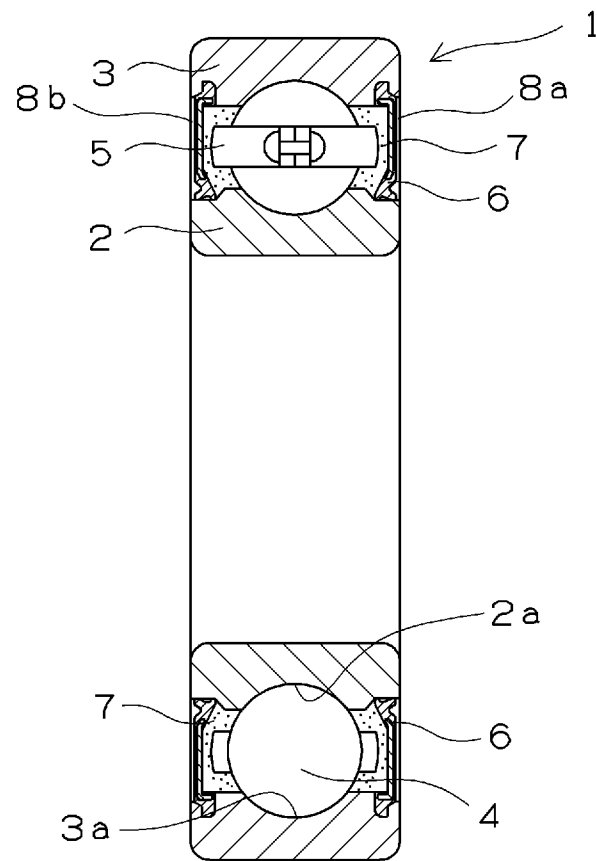
符号の説明

- [0052]
- 1 転がり軸受
 - 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
 - 8 a、8 b 開口部
 - 11 a、11 b フレーム
 - 12 ロータ
 - 13 ロータ回転軸
 - 14 ロータコイル
 - 15 ステータ
 - 16 ステータコイル
 - 17 プーリ

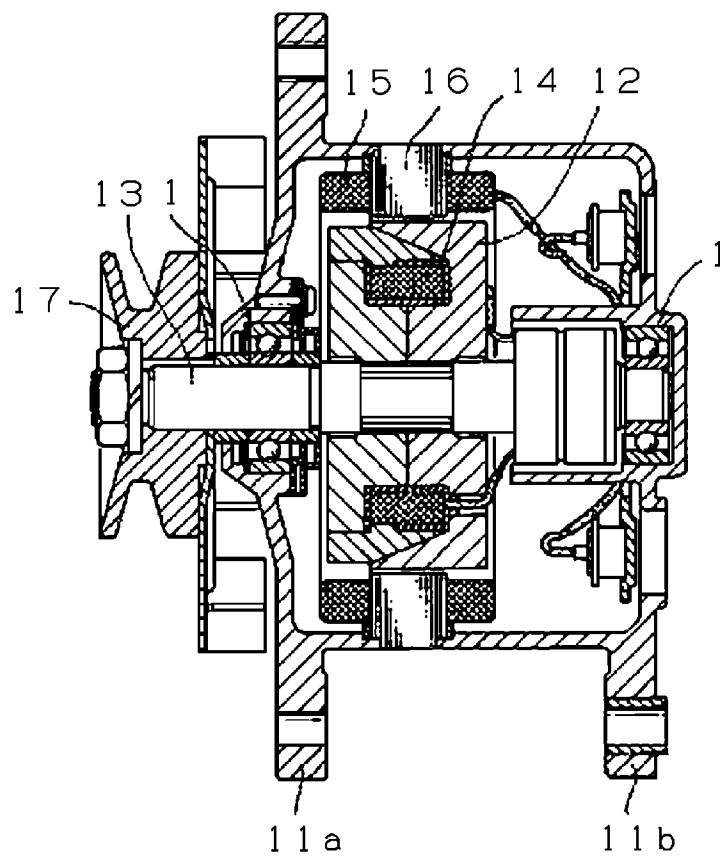
請求の範囲

- [請求項1] 基油と増ちょう剤と添加剤とを含むグリース組成物であって、
前記添加剤が、モリブデン酸ナトリウムと、炭素数1～30の第1級アルキル基を有するアルキルジチオリン酸亜鉛とを含むことを特徴とするグリース組成物。
- [請求項2] 前記モリブデン酸ナトリウムは、前記グリース組成物全量に対して0.1～5質量%含まれ、前記アルキルジチオリン酸亜鉛は、前記グリース組成物全量に対して0.1～5質量%含まれることを特徴とする請求項1記載のグリース組成物。
- [請求項3] 前記増ちょう剤がジウレア化合物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。
- [請求項4] 前記基油がポリ- α -オレフィン油を含むことを特徴とする請求項1記載のグリース組成物。
- [請求項5] 前記グリース組成物は、第2級アルキル基を有するアルキルジチオリン酸亜鉛を含まないことを特徴とする請求項1記載のグリース組成物。
- [請求項6] 内輪と、外輪と、該内輪および外輪の間に介在する複数の転動体と、前記複数の転動体の周囲に封入されたグリース組成物とを有す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。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/001151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C10M141/10 (2006.01)i, C10M169/06 (2006.01)i, C10N10/02 (2006.01)n, C10N10/12 (2006.01)n, C10N30/00 (2006.01)n, C10N40/02 (2006.01)n, C10N50/10 (2006.01)n, F16C19/02 (2006.01)i, F16C19/06 (2006.01)i, F16C19/22 (2006.01)i, F16C33/66 (2006.01)i, F16C33/78 (2006.01)i, C10M107/02 (2006.01)n, C10M115/08 (2006.01)n, C10M125/00 (2006.01)n, C10M137/10 (2006.01)n

FI: C10M141/10, F16C33/66Z, F16C19/06, F16C33/78Z, F16C19/02, F16C19/22, C10M169/06, C10M125/00, C10M137/10A, C10M115/08, C10M107/02, C10N10:12, C10N10:02, C10N50:10, C10N40:02, C10N30:00Z

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. C10M141/10, C10M169/06, C10N10/02, C10N10/12, C10N30/00, C10N40/02, C10N50/10, F16C19/02, F16C19/06, F16C19/22, F16C33/66, F16C33/78, C10M107/02, C10M115/08, C10M125/00, C10M137/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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	JP 2006-342939 A (NTN CORPORATION) 21 December 2006 (2006-12-21), claims, paragraphs [0003], [0007], [0028], examples	1-6
Y	JP 2016-133143 A (NTN CORPORATION) 25 July 2016 (2016-07-25), claims, paragraph [0018], examples, comparative examples	1-6
A	JP 2006-242331 A (NTN CORPORATION) 14 September 2006 (2006-09-14)	1-6



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

"I" 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

05 March 2021

Date of mailing of the international search report

16 March 2021

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/JP2021/001151

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-36385 A (NTN CORPORATION) 16 February 2017 (2017-02-16)	1-6
A	JP 2004-323586 A (NSK LTD.) 18 November 2004 (2004-11-18)	1-6
A	JP 2008-286223 A (NTN CORPORATION) 27 November 2008 (2008-11-27)	1-6
P, A	JP 2020-204015 A (JTEKT CORPORATION) 24 December 2020 (2020-12-24)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/001151

JP 2006-342939 A	21 December 2006	US 2009/0124400 A1 claims, paragraphs [0003], [0011], [0044], examples EP 1911994 A1
JP 2016-133143 A	25 July 2016	(Family: none)
JP 2006-242331 A	14 September 2006	(Family: none)
JP 2017-36385 A	16 February 2017	US 2018/0230396 A1 EP 3336161 A1 CN 107922868 A
JP 2004-323586 A	18 November 2004	(Family: none)
JP 2008-286223 A	27 November 2008	(Family: none)
JP 2020-204015 A	24 December 2020	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C10M 141/10(2006.01)i; C10M 169/06(2006.01)i; C10N 10/02(2006.01)n; C10N 10/12(2006.01)n; C10N 30/00(2006.01)n; C10N 40/02(2006.01)n; C10N 50/10(2006.01)n; F16C 19/02(2006.01)i; F16C 19/06(2006.01)i; F16C 19/22(2006.01)i; F16C 33/66(2006.01)i; F16C 33/78(2006.01)i; C10M 107/02(2006.01)n; C10M 115/08(2006.01)n; C10M 125/00(2006.01)n; C10M 137/10(2006.01)n FI: C10M141/10; F16C33/66 Z; F16C19/06; F16C33/78 Z; F16C19/02; F16C19/22; C10M169/06; C10M125/00; C10M137/10 A; C10M115/08; C10M107/02; C10N10/12; C10N10/02; C10N50/10; C10N40/02; C10N30/00 Z																																						
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）） C10M141/10; C10M169/06; C10N10/02; C10N10/12; C10N30/00; C10N40/02; C10N50/10; F16C19/02; F16C19/06; F16C19/22; F16C33/66; F16C33/78; C10M107/02; C10M115/08; C10M125/00; C10M137/10 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年																												
日本国実用新案公報	1922-1996年																																					
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																																					
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																																					
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																																					
C. 関連すると認められる文献 <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 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2006-342939 A (NTN株式会社) 21.12.2006 (2006-12-21) [特許請求の範囲]、[0003]、[0007]、[0028]、実施例</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2016-133143 A (NTN株式会社) 25.07.2016 (2016-07-25) [特許請求の範囲]、[0018]、実施例、比較例</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2006-242331 A (NTN株式会社) 14.09.2006 (2006-09-14)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-36385 A (NTN株式会社) 16.02.2017 (2017-02-16)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2004-323586 A (日本精工株式会社) 18.11.2004 (2004-11-18)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008-286223 A (NTN株式会社) 27.11.2008 (2008-11-27)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>JP 2020-204015 A (株式会社ジェイテクト) 24.12.2020 (2020-12-24)</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table> ☐ 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。 <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </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 請求項の番号	Y	JP 2006-342939 A (NTN株式会社) 21.12.2006 (2006-12-21) [特許請求の範囲]、[0003]、[0007]、[0028]、実施例	1-6	Y	JP 2016-133143 A (NTN株式会社) 25.07.2016 (2016-07-25) [特許請求の範囲]、[0018]、実施例、比較例	1-6	A	JP 2006-242331 A (NTN株式会社) 14.09.2006 (2006-09-14)	1-6	A	JP 2017-36385 A (NTN株式会社) 16.02.2017 (2017-02-16)	1-6	A	JP 2004-323586 A (日本精工株式会社) 18.11.2004 (2004-11-18)	1-6	A	JP 2008-286223 A (NTN株式会社) 27.11.2008 (2008-11-27)	1-6	P, A	JP 2020-204015 A (株式会社ジェイテクト) 24.12.2020 (2020-12-24)	1-6	* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"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	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
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 2006-342939 A (NTN株式会社) 21.12.2006 (2006-12-21) [特許請求の範囲]、[0003]、[0007]、[0028]、実施例	1-6																																				
Y	JP 2016-133143 A (NTN株式会社) 25.07.2016 (2016-07-25) [特許請求の範囲]、[0018]、実施例、比較例	1-6																																				
A	JP 2006-242331 A (NTN株式会社) 14.09.2006 (2006-09-14)	1-6																																				
A	JP 2017-36385 A (NTN株式会社) 16.02.2017 (2017-02-16)	1-6																																				
A	JP 2004-323586 A (日本精工株式会社) 18.11.2004 (2004-11-18)	1-6																																				
A	JP 2008-286223 A (NTN株式会社) 27.11.2008 (2008-11-27)	1-6																																				
P, A	JP 2020-204015 A (株式会社ジェイテクト) 24.12.2020 (2020-12-24)	1-6																																				
* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																																					
"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	"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																																					
"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	"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																																					
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																																					
"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																																						
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日																																					
05.03.2021	16.03.2021																																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 宮地 慧 4V 1152 電話番号 03-3581-1101 内線 3480																																					

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/001151

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2006-342939	A	21.12.2006	US 2009/0124400 A1 Claims, [0003],[0011], [0044], Examples EP 1911994 A1	
JP	2016-133143	A	25.07.2016	(ファミリーなし)	
JP	2006-242331	A	14.09.2006	(ファミリーなし)	
JP	2017-36385	A	16.02.2017	US 2018/0230396 A1 EP 3336161 A1 CN 107922868 A	
JP	2004-323586	A	18.11.2004	(ファミリーなし)	
JP	2008-286223	A	27.11.2008	(ファミリーなし)	
JP	2020-204015	A	24.12.2020	(ファミリーなし)	