

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年4月5日 (05.04.2007)

PCT

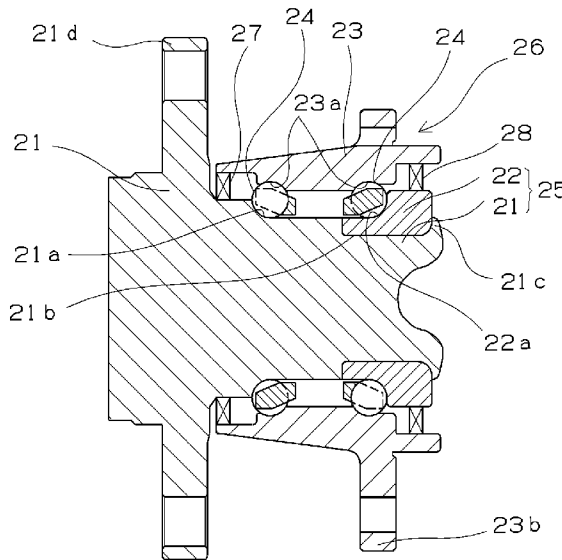
(10) 国際公開番号
WO 2007/037308 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 169/00 (2006.01) *C10M 133/06* (2006.01)
F16C 19/18 (2006.01) *C10M 137/10* (2006.01)
F16C 33/62 (2006.01) *C10M 145/26* (2006.01)
F16C 33/66 (2006.01) *C10M 159/24* (2006.01)
C10M 101/02 (2006.01) *C10N 10/04* (2006.01)
C10M 105/04 (2006.01) *C10N 30/00* (2006.01)
C10M 107/02 (2006.01) *C10N 30/06* (2006.01)
C10M 115/08 (2006.01) *C10N 40/02* (2006.01)
C10M 129/76 (2006.01) *C10N 50/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/319266
(22) 国際出願日: 2006年9月28日 (28.09.2006)
(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2005-282315 2005年9月28日 (28.09.2005) JP
- 特願2006-075470 2006年3月17日 (17.03.2006) JP
特願2006-075471 2006年3月17日 (17.03.2006) JP
特願2006-175284 2006年6月26日 (26.06.2006) 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): 佐藤 洋司 (SATO, Youji). 江上 正樹 (EGAMI, Masaki).
(74) 代理人: 和気 操 (WAKI, Misao); 〒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, 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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,

[続葉有]

(54) Title: WATERPROOF GREASE AND HERMETICALLY FILLED WITH THE GREASE, ROLLING BEARING AND HUB BEARING

(54) 発明の名称: 耐水グリース、該グリース封入転がり軸受およびハブベアリング



(57) Abstract: A waterproof grease that even under harsh lubrication conditions such as those causing water mixing in grease at the time of bearing operation, improves the resistance to surface starting peeling of bearing of, for example, carbon steel for mechanical structure; and making use of the grease and exhibiting prolonged life, a rolling bearing and hub bearing. There is provided a waterproof grease comprising a nonaqueous base oil, a thickening agent and, as an additive, a water dispersant, wherein the saturated water content dispersible in the waterproof grease is in the range of 30 to 60 wt.%, and wherein the water dispersant capable of dispersing water in the waterproof grease is a surfactant, and wherein the nonaqueous base oil is a mineral oil and the thickening agent is a urea compound. Further, there are provided, hermetically filled with the grease, a rolling bearing and hub bearing.

(57) 要約: 軸受運転時にグリース中に水が混入するような過酷な潤滑条件下でも、機械構造用炭素鋼などを用いた軸受の耐表面起点型剥離性を向上させる耐水グリース、および該グリースを用いた長寿命を示す転がり軸受およびハブベアリングを提供する。非水系基油と、増ちょう剤と、添加剤として水分

[続葉有]

WO 2007/037308 A1



LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, 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, LV, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

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。

散剤とが配合されてなり、該耐水グリース中に分散できる飽和水分量が30~60重量%であり、また、耐水グリース中に水を分散させることができる水分散剤が界面活性剤であり、非水系基油が鉱油であり、増ちょう剤がウレア系化合物である耐水グリース、およびこのグリースを封入した転がり軸受およびハブベアリングである。

明 細 書

耐水グリース、該グリース封入転がり軸受およびハブベアリング

技術分野

[0001] 本発明は、水が混入する危険のある環境下で使用される軸受に封入する耐水グリース、該グリースを封入した転がり軸受およびハブベアリングに関する。

背景技術

[0002] 水が浸入する環境下で使用される軸受の代表例として挙げることのできる自動車の車両用軸受(ハブベアリング)は、1980年代になり、組込み性の向上を目的にした、背面合わせ軸受の外輪を一体化した複列アンギュラ玉軸受または複列円すいころ軸受が、自動車メーカーで採用されるようになった。これは第一世代ハブベアリングと呼ばれる。外輪を一体化することで、軸受組立て時に初期アキシヤルすきまが適正值に設定されているため、自動車への組付け時に予圧調整が不要となった。次に、第一世代の外輪にフランジ部を設けた第二世代ハブベアリングと呼ばれる複列軸受が開発された。これは標準軸受のみでは軽量化やサイズダウンに限界があり、軸受の周辺部品である軸(ハブ輪)やハウジング(ナックル)とユニット化することで、部品点数の削減と軽量化を図ったものである。ナックルへの固定を圧入からボルト締結に変えることで、車体への組付けも容易となった。さらに、第三世代ハブベアリングでは、軸(ハブ輪)と軸受内輪を一体化し、余肉を削減するとともに、ラインの組立て性をさらに向上させている。最近では、ハブベアリングと等速ジョイントを一体化した第四世代ハブジョイントも開発されている。

[0003] 近年の自動車用ハブベアリングは車体への組付け作業性、軽量化、小型化を考慮して、最近では第二世代、第三世代のハブベアリングの採用が増加している。

軸受材質に着目すると、第一世代では内外輪ともに軸受鋼(例えばS_{UJ}2)が用いられていたが、外輪にフランジが設けられる第二世代、第三世代のハブベアリングでは、鍛造性が良く安価なS53Cなどの機械構造用炭素鋼が用いられるようになった。機械構造用炭素鋼は軌道部に高周波熱処理を施すことで、軸受部の転がり疲労強度を確保している。しかし、合金成分が少ないため表面強度が弱く、軸受鋼に比べ

表面起点剥離への耐性が劣る。そのため、第一世代と同じ潤滑仕様では使用条件が厳しい場合に耐久性が劣ることがあった。

[0004] ハブベアリングはその用途から晴天での走行のみならず雨天、悪路、海岸での走行など使用環境が非常に悪い条件で使用される。軸受内への水や異物の侵入はシールにより抑えられてはいるものの完全なものではない。そのため、軸受内に水や異物が侵入することは免れない。さらに、省エネの観点からもハブベアリングの低トルク化が求められ、その方法の一つとしてシールの軽接触化が考えられる。したがって水が浸入する可能性がより高まり、軸受内の潤滑状態は悪くなる。この問題は各世代に共通のものであり、さらに軸受材料に構造用鋼を使用している第二世代、第三世代および第四世代のハブベアリングでは潤滑状態が悪いと表面起点型剥離が発生する危険性が大きくなる。

耐水グリースの改良については、低粘度基油の採用による回転トルクの低減(特許文献1参照)や、静電気除去のための導電性の付与(特許文献2参照)が知られているが、水がグリースに混入した時に軸受性能を維持するための配慮はなされていなかった。

軸受中に水が混入すると以下のことが問題となる。水滴が負荷域に浸入した場合、油膜が途切れ潤滑性の面で不利である、油膜が途切れることにより金属接触が起こり、摩耗、表面起点型の剥離(ピーリングやスミアリングなど)、早期剥離が発生する危険がある。早期剥離とは表面近傍に白色組織変化を伴った剥離や転動体の転動方向とそれとは逆方向に表面近傍で亀裂が進展する剥離を指す。また、軸受内での水の存在状態によっては軸受内部に錆が発生する。

特許文献1:特開2003-239999号公報

特許文献2:特開2004-169862号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、このような問題に対処すべくなされたものであり、軸受運転時にグリース中に水が混入するような過酷な潤滑条件下でも、機械構造用炭素鋼を用いた軸受の耐表面起点型剥離性を向上させる耐水グリース、および該グリースを用いた長寿命

を示す転がり軸受およびハブベアリングの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の耐水グリースは、非水系基油および増ちょう剤からなるベースグリースと、添加剤とが配合されてなる耐水グリースであって、上記添加剤は少なくとも水を該耐水グリース中に均一に分散させることができる水分散剤を含んでなり、該水分散剤の配合量は、該耐水グリース中に分散できる飽和水分量を 30～60 重量%とできる量であることを特徴とする。

本発明において、飽和水分量とは微小粒子としての水をグリース中に分散させることができる最大の水分量をいう。

[0007] 耐水グリース中に水を分散させることができる水分散剤が界面活性剤であることを特徴とする。

上記界面活性剤がCaスルフォネートおよびソルビタンモノオレエートから選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする。

上記ベースグリース 100 重量部に対し、上記Caスルフォネートを 0.5～2 重量部、ソルビタンモノオレエートを 0.2～1 重量部、それぞれ配合することを特徴とする。単独で使用する場合はCaスルフォネートを 1.5～4 重量部、ソルビタンモノオレエートを 0.4～2 重量部配合することを特徴とする。

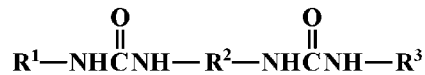
上記添加剤は亜鉛ジチオホスフェートおよびアミン系酸化防止剤を含むことを特徴とする。

上記ベースグリース 100 重量部に対し、上記亜鉛ジチオホスフェートを 2 重量部、上記アミン系酸化防止剤を 1 重量部、それぞれ配合したことを特徴とする。

上記Caスルフォネートの塩基価が 50～500 であることを特徴とする。本発明において、塩基価とは1分子中に含まれる塩基性物質の量を示し、JIS K 2501 に規定される方法に基づき測定された数値である。

[0008] 本発明の耐水グリースを構成する非水系基油が鉱油であり、増ちょう剤は、下記式(1)で表されるウレア系化合物であり、かつ上記ベースグリース 100 重量部に対して 1～40 重量部配合されることを特徴とする。

[化2]



(1)

(式中、R² は、炭素原子数 6～15 の芳香族炭化水素基を、R¹ および R³ は、脂環族炭化水素基および芳香族炭化水素基から選ばれた少なくとも一つの炭化水素基をそれぞれ示す。)

[0009] 上記水分散剤は、上記ベースグリース、水分散剤および水の合計量に対して、含水率 20 重量%のときに測定した上記水分散剤により分散している水の粒子径が 50 μm 以下であることを特徴とする。

本発明において、水の粒子径は荷重 600 N 下でガラスプレート上に押し広げた含水率 20 重量%のベースグリース中に分散している水滴の直径を顕微鏡にて測定した数値である。

[0010] 本発明の転がり軸受は、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を備え、この転動体の周囲に上記耐水グリースを封入してなることを特徴とする。

[0011] 本発明のハブベアリングは、上記耐水グリースが封入され、機械構造用炭素鋼からなる摺接部位を有する自動車用または鉄道車両用のハブベアリングであることを特徴とする。ここで、摺接部位とは、例えば後述の図2に示すようなハブベアリングにおいてハブ輪21および内輪22を有する内方部材25と、外輪である外方部材23と、両部材間に介在する複列の転動体24、24との転がり接触部をいう。また、本発明の耐水グリースはハブベアリング26において、内方部材25と、外方部材23と、両部材間を密封し複列の転動体24を軸方向に挟む形で取付けられた2個のシール部材27、28とに囲まれた環状空間に封入される。

発明の効果

[0012] 本発明の耐水グリースは、軸受に封入する耐水グリースであって、該グリースは、非水系基油と、増ちょう剤とからなるベースグリースに、微小粒子としての水をグリース中に分散させることができる分散剤を配合して、耐水グリース中に分散できる飽和水分

量を 30～60 重量%に制御するので、軸受に浸入してきた水を微粒子として分散させることができる。そのため、グリース中に水が混入したとしても油膜形成の阻害を起こす水分の働きを抑制することができる。

錆止め作用についても、軸受を構成する鋼と、塊状の水成分との接触を少なくできるため錆の発生を抑制することができる。

[0013] また、本発明の耐水グリースは、分散剤の配合により、軸受に浸入してきた水を一定以下の粒子径の微粒子として分散させることができる。そのため、グリース中に水が混入したとしても油膜形成の阻害を起こす水分の働きを抑制することができる。

このため、表面起点型剥離を抑えることができ、潤滑条件が過酷になっても封入された軸受を長寿命とすることができる。

[0014] 本発明のハブベアリングは機械構造用炭素鋼からなる摺接部位を有するハブベアリングであって、該ハブベアリングに上記耐水グリースを封入しているので、ハブベアリングに水が混入しても油膜形成の阻害を起こす水分の働きを抑制することができる。このため、表面起点型剥離を抑えることができ、潤滑条件が過酷になっても長寿命を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 機械構造用炭素鋼であり、かつ高周波熱処理を施された材料で一部が構成され、該材料を転動体との摺接部位に有し、水が浸入する危険のある箇所で使用される軸受の耐久性について検討した。この結果、水に対するグリースの親和性を添加剤により制御し最適化させた軸受は、軸受内に水が浸入しても軸受摺動面の潤滑性能が低下することなく長寿命になることを見出した。軸受内に浸入した水はグリース内に微小水滴として分散させることにより取り込むことができることを見出した。

グリース中に水を微粒子として分散させることができる分散剤を配合することで飽和水分量が制御されたグリースを封入した軸受は、水が浸入しても転がり接触部の潤滑性能が低下することなく持続することを見出した。これは飽和水分量を制御したグリースは、浸入した水が微小な水粒子となってグリース中に分散させられ、連続相であるグリースに閉じ込められるので、グリースによる油膜形成を阻害することができないことにより軸受の耐久性が向上するものと考えられる。本発明はこのような知見に基づ

くものである。

- [0016] 本発明の耐水グリースは非水系基油および増ちょう剤からなるベースグリース中に、水を分散させることができる分散剤を含む添加剤とを配合して得られる耐水グリースであって、軸受に浸入してくる水に対し所定の親和性を有する。この親和性を示す数値を「飽和水分量」と呼び、下記式のように定義した。

$$\text{飽和水分量(重量\%)} = \text{グリース中に分散可能な最大水分量} \times 100 / (\text{グリース重量} + \text{グリース中に分散可能な最大水分量})$$

本発明の耐水グリースでは、水分散剤の配合量が上記式で表される該グリースの飽和水分量を 30～60 重量%とできる量であり、好ましくは 40～50 重量%の範囲である。この範囲であれば水分による油膜形成の阻害を抑制することができる。

飽和水分量が 30 重量%未満となる水分散剤の配合量では、水分を取り込みにくくなり、浸入した水は軸受内部で大きな水滴として存在し油膜形成を阻害する。また、60 重量%より大きい配合量であると軸受内部に多量の水分を保持しすぎてしまい、錆が発生する。

- [0017] また、水分散剤は、上記ベースグリース、水分散剤および水の合計量に対して、含水率 20 重量%のときに測定した水分散剤により分散している水の粒子径が 50 μm 以下である。50 μm 以下の水滴であれば、耐水グリースによる油膜形成を水分が阻害することはない。好ましくは 30 μm 以下、さらに好ましくは 5～25 μm の範囲である。50 μm 以上では油膜形成を阻害し軸受寿命を極端に短くする。

- [0018] 本発明において水をグリース中に均一に分散させることができ、また飽和水分量を制御することができる分散剤としては、界面活性剤が使用できる。界面活性剤は、水がハブベアリング中に浸入しても、油膜切れや発錆を起こさないようにグリース中に水分を分散し水分を無害化させるために用いられる。グリースに浸入した水は界面活性剤により微小な水粒子となってグリース中に分散させられる。グリースは連続相として存在できるので、油膜切れが生じないと考えられる。

また、同様に連続相であるグリースに閉じ込められた不連続相である水粒子はハブ

ベアリング本体を構成する構造鋼と接触する確率も極めて低く、低い確率で構造鋼に付着した水粒子もハブベアリング本体の回転に連動する転動体の回転によりすぐに連続相であるグリースに置換されるので構造鋼を発錆させることができないと考えられる。

本発明に使用できる界面活性剤は、連続相であるグリース中に水粒子を不連続相として捕捉し易いW/O(油相(グリース)中に水相が分散している状態)型の界面活性剤であり、界面活性剤の水と油とへの親和性の程度を表わすHLB(Hydrophilic-Lipophilic Balance)値が5~18の範囲であることが好ましい。

[0019] 本発明に用いる界面活性剤としては、具体的には、ポリアルキレングリコール系、カルボン酸アルキレングリコール系、カルボン酸ポリアルキレングリコール系等のグリコール系界面活性剤、カルボン酸グリセリン系、カルボン酸ポリオキシアルキルグリセリン系、カルボン酸グリセリル系等のグリセリン系界面活性剤、カルボン酸ポリグリセリル系、カルボン酸ポリオキシアルキレングリセリル系等のグリセリル系界面活性剤、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系、カルボン酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系等のエーテル系界面活性剤、カルボン酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルジエステル系、ソルビタンエステル系等のエステル系界面活性剤、ポリオキシアルキレン硬化ひまし油系、カルボン酸ポリオキシアルキレン硬化ひまし油系等のひまし油系界面活性剤、カルボン酸ポリオキシアルキレントリメチロールプロパン系界面活性剤、金属スルフォネート系界面活性剤、ソルビタンエステル系界面活性剤等が挙げられる。

これらのなかで金属スルフォネート系界面活性剤、カルボン酸ポリアルキレングリコール系界面活性剤またはソルビタンエステル系界面活性剤が好ましい。特に好ましくは、Caスルフォネートと、ソルビタンモノオレエートである。

金属スルフォネート系界面活性剤、カルボン酸ポリアルキレングリコール系界面活性剤またはソルビタンエステル系界面活性剤は、下記配合割合の範囲内で、飽和水分量を30~60重量%の範囲内とすることができる。

[0020] 本発明に使用できる界面活性剤の配合割合は、非水系基油と増ちょう剤とからなるベースグリース100重量部に対して0.4~4重量部であることが好ましい。0.4重量

部未満の場合には飽和水分量を 30 重量%以上とすることができないため、所期の効果を十分に得ることが困難になり、また、界面活性剤が不足して水の粒子径が 50 μm をこえ、グリースの潤滑油膜の形成が不十分となることから所期の効果を十分に得ることが困難になる。一方、4 重量部をこえる場合には飽和水分量が 60 重量%をこえる場合が生じ、油膜形成率などの所期の効果が頭打ちになり、また水の粒子径が 50 μm より微小化するもの水を分散させる効果についても頭打ちになり、軸受寿命などのグリース特性を低下させる。

[0021] 本発明においてベースグリースに添加する添加剤のうち、グリース中に水を分散させることができる水分散剤である界面活性剤としてCaスルフォネートおよびソルビタンモノオレエートを用いることが好ましい。

本発明に使用できるCaスルフォネートは、その塩基価が 50~500 の範囲であることが好ましい。塩基価は、1分子中に含まれる塩基性物質の量を示し、添加剤が含有するCaの量が多い場合に高い数値となる。塩基性のCaスルフォネートは防錆性能を付与するだけでなく、極圧性能を付与することもできる。

すなわち、本発明においてベースグリース 100 重量部に対し、Caスルフォネートを 0.5~2 重量部配合する場合には、塩基価が 50 未満のときには極圧性能が不十分となり、塩基価が 500 をこえても、それ以上の効果は望めない。

[0022] 本発明に使用できるソルビタンモノオレエートは、非イオン性の界面活性剤であり、界面活性剤の水と油とへの親和性の程度を表わすHLB値が 9 前後を有し、親油性の性質を有し、上記Caスルフォネートとともに、耐水グリース中の基油の分散性を確保するために使用する。

[0023] 本発明において界面活性剤であるCaスルフォネートとソルビタンモノオレエートとの配合量は、ベースグリース 100 重量部に対し、Caスルフォネートを 0.5~2 重量部、ソルビタンモノオレエートを 0.2~1 重量部とすることが好ましい。

また、単独で使用する場合は、Caスルフォネートを 1.5~4 重量部、ソルビタンモノオレエートを 0.4~2 重量部配合することが好ましい。

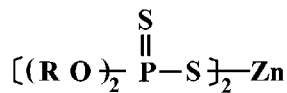
両者を上記範囲内で併用することにより、耐水グリースの飽和水分量を 30~60 重量%に制御することができる。また、油膜形成率などの所期の効果が頭打ちになり、

軸受寿命などのグリース特性を低下させる等のおそれがない。

[0024] 本発明の耐水グリースには、その他の添加剤を配合できる。特に、極圧剤および酸化防止剤を配合することが好ましく、極圧性能を付与する極圧剤としては亜鉛ジチオフォスフェートを、酸化防止剤としてはアミン系酸化防止剤を用いることが好ましい。

[0025] 本発明に使用できる亜鉛ジチオフォスフェートとしては、例えば下記式(1)で表わされる亜鉛ジアルキルジチオフォスフェートが挙げられ、グリースの極圧性能を付与するために配合するものである。

[化3]



(2)

(式中においてR は、アルキル基を示す。)

アルキル基としては、一級アルキル基、二級アルキル基およびアリール基が挙げられるが、水に対する安定性や摩耗防止性等のバランスのよい二級アルキル基を用いることが好ましい。

[0026] 亜鉛ジチオフォスフェートの配合量は、ベースグリース 100 重量部に対して 0.5～2.0 重量部を配合することが好ましい。最も好ましくは、ベースグリース 100 重量部に対して 2.0 重量部である。

0.5 重量部未満のときは極圧性能が不十分となり、所期の効果を十分に得ることが困難になり、また、2.0 重量部をこえて添加しても、それ以上の効果を得ることはできない。

[0027] 本発明に使用するアミン系酸化防止剤は、グリースの酸化劣化を抑制するために配合するものである。アミン系酸化防止剤としては、例えば、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等が挙げられる。

アミン系酸化防止剤の配合量は、ベースグリース 100 重量部に対して 0.5～2.0 重

量部を配合することが好ましい。0.5 重量部未満のときは酸化防止性能が不十分となり、所期の効果を十分に得ることが困難になり、また、2.0 重量部をこえて添加してもそれ以上の効果は望めない。最も好ましくは、ベースグリース 100 重量部に対して 1 重量部である。

[0028] 本発明の耐水グリースに使用できる非水系基油としては、例えば、鉱油、ポリ- α -オレフィン(以下、PAOと記す)油、エステル油、フェニルエーテル油、フッ素油、さらに、フィッシャートロプシュ反応で合成される合成炭化水素油(GTL基油)などが挙げられる。また、これらの混合物を使用できる。

鉱油としては、例えば、ナフテン系鉱油、パラフィン系鉱油、流動パラフィン、水素化脱ろう油などの通常潤滑油やグリースの分野で使用されているものをいずれも使用することができる。

PAO油としては、 α -オレフィンの重合体、 α -オレフィンとオレフィンとの共重合体、またはポリブテンなどが挙げられる。これらは、 α -オレフィンの低重合体であるオリゴマーとし、その末端二重結合に水素を添加した構造である。また、 α -オレフィンの一種であるポリブテンも使用でき、これはイソブチレンを主体とする出発原料から塩化アルミニウムなどの触媒を用いて重合して製造できる。ポリブテンは、そのまま用いても、水素添加して用いてもよい。

α -オレフィンのその他の具体例としては、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。

また、潤滑性能や価格を考慮すると、これらの非水系基油の中でも鉱油を使用することが好ましい。

[0029] 本発明に使用できる非水系基油は、室温で液状を示し、40°Cにおける動粘度が 30 ~ 200 mm²/sec である。好ましくは、40 ~ 120 mm²/sec である。30 mm²/sec 未満の場合は、短時間で非水系基油が劣化し、生成した劣化物が非水系基油全体の劣化を促進するため、軸受の耐久性を低下させ短寿命となる。また、200 mm²/sec をこえると回転トルクの増加による軸受の温度上昇が大きくなるので好ましくない。

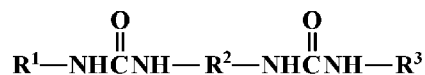
[0030] 本発明においてベースグリース 100 重量部中に占める非水系基油の配合割合は、好ましくは 60~99 重量部、さらに好ましくは 70~95 重量部である。

非水系基油の配合割合が、60 重量部未満では、グリースが硬く低温時の潤滑性が悪い。また 99 重量部をこえると軟質で洩れ易くなる。

[0031] 本発明の耐水グリース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。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。

[0032] ウレア系化合物は、例えば下記式(1)で表わされる。

[化4]



(1)

(R² は、炭素原子数 6~15 の芳香族炭化水素基を、R¹ および R³ は、互いに同一であっても異なってもよく、それぞれ炭素数 6~12 の芳香族基、脂環族基および脂肪族基から選ばれた少なくとも一つの基を、それぞれ示す。)

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。

[0033] 式(1)で表されるジウレア化合物は、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、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、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、3, 3-ジメチル-4, 4-ビフェニレ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、ステアシルアミン、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。

本発明においては、芳香族ジイソシアネートと、脂環族モノアミンおよび芳香族モノアミン、または芳香族モノアミン単体との反応で得られる脂環族－芳香族ウレア系化合物または芳香族ウレア系化合物が好ましい。特に好ましくは、脂環族モノアミンとしてシクロヘキシルアミンを、芳香族モノアミンとしてアニリンを併用する。

[0034] 反応は、例えばモノアミン酸とジイソシアネート類を、70～120℃程度の非水系基油中で十分に反応させた後、温度を上昇させ120～180℃で1～2時間程度保持し、その後冷却し、ホモジナイザー、3本ロールミル等を使用して均一化处理することによりなされ、各添加剤を配合するためのベースグリースが得られる。

本発明においてベースグリース100重量部中に占める増ちょう剤の配合割合は、好ましくは1～40重量部、さらに好ましくは3～25重量部である。増ちょう剤の配合割合が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重量部をこえるとグリースが硬くなりすぎ、所期の効果が得られにくくなる。

[0035] 本発明の耐水グリースには、機能を損なわない範囲で、必要に応じて上記以外の公知の添加剤を添加できる。添加剤としては、例えば、フェノール系、イオウ系化合物などの酸化防止剤、イオウ系、リン系化合物などの摩耗抑制剤、金属スルフォネート、多価アルコールエステルなどの防錆剤、金属スルフォネート、金属フォスフェートなどの清浄分散剤などが挙げられる。これらは単独または2種類以上組み合わせて添加することができる。

[0036] 本発明の転がり軸受の一例を図1に示す。図1はグリースが封入されている転がり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。この複数個の転動体4を保持する保持器5および外輪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の周囲に上記耐水グリースが封入される。

[0037] 本発明のハブベアリングの一例(従動輪用第三世代ハブベアリング)を図2に示す。図2は、ハブベアリングの断面図である。ハブベアリング26は、ハブ輪21および内輪22を有する内方部材25と、外輪である外方部材23と、複列の転動体24、24とを

備えている。ハブ輪21はその一端部に車輪(図示せず)を取付けるための車輪取付けフランジ21dを一体に有し、外周に内側転走面21aと、この内側転送面21aから軸方向に延びる小径段部21bとが形成されている。

本明細書においては、軸方向に関して「外」とは、車両への組付け状態で幅方向外側をいい、「内」とは、幅方向中央側をいう。

ハブ輪21の小径段部21bには、外周に内側転走面22aが形成された内輪22が圧入されている。そして、ハブ輪21の小径段部21bの端部を径方向外方に塑性変形させて形成した加締部21cにより、ハブ輪21に対して内輪22が軸方向へ抜けるのを防止している。

外方部材23は、外周に車体取付けフランジ23bを一体に有し、内周に外側転走面23a、23aと、これら複列の外側転走面23a、23aに対向する内側転走面21a、22aとの間には複列の転動体24、24が転動自在に收容されている。

本発明の耐水グリースはシール部材27と、外方部材23と、シール部材28と、内方部材25と、ハブ輪21とに囲まれた空間に封入され、外方部材23と、内方部材25とに挟まれた複列の転動体24、24の周囲を被覆し、転動体24、24の転動面と、内側転走面21a、22aおよび外側転走面23a、23aとの転がり接触部の潤滑に供される。

本発明の耐水グリースは、ハブベアリング以外の高負荷がかかる軸受にも使用することができる。

[0038] 本発明のハブベアリングに使用できる材質は、軸受鋼、浸炭鋼、または機械構造用炭素鋼を挙げることができる。これらの中で鍛造性が良く安価なS53Cなどの機械構造用炭素鋼を用いることが好ましい。該炭素鋼は一般に高周波熱処理を施すことで、軸受部の転がり疲労強度を確保した上で用いられる。しかし、機械構造用炭素鋼は高周波熱処理を施しても、合金成分が少ないため表面強度が弱く、軸受鋼に比べ摺接部位での表面起点型剥離への耐性が劣る。この表面起点型剥離の問題に対し、本発明の耐水グリースは摺接部位における潤滑性能を向上させることによって、ハブベアリングに用いられる機械構造用炭素鋼の表面起点型剥離を防止することができる。

実施例

[0039] 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。

実施例1および実施例2

非水系基油である鉱油に、増ちょう剤としてウレア化合物を均一に分散させた鉱油／ウレア系ベースグリース(JISちょう度No. 2グレード、ちょう度:265~295)を準備した。

鉱油(新日本石油社製タービン100、40°Cでの動粘度:100 mm²/sec)2000 g 中で、ジフェニルメタン-4、4'-ジイソシアネート 231.7 g と、アニリン 86.2 g と、シクロヘキシルアミン 91.7 g とを反応させ、生成したウレア化合物を均一に分散させてベースグリースを得た。このベースグリースに、表1に示す配合で添加剤を配合して試験用グリースを得た。

[0040] 得られた試験用グリースにつき、以下に記す油膜形成率試験1および水分散確認試験に供し、油膜形成率、水との混ざり方、および水粒子径を測定した。結果を表1に併記する。

[0041] <油膜形成率試験1>

使用軸受:アンギュラ玉軸受7006ADLLBをハブベアリングに模擬して使用した。
試験条件:得られたハブベアリング用グリースをアンギュラ玉軸受7006ADLLBに1.0 g 封入し、ラジアル荷重 650 N、アキシヤル荷重 200 N、軸受回転数 1000 rpm にて回転させた状態で、注水量 0.35 ml/時間で 10 時間、注水したときのグリースの油膜形成率を測定した。油膜形成率は電気抵抗法で測定した。

[0042] <水分散確認試験>

水がグリース中に分散している程度を確認するため、次のように実施した。

水とグリースとの合計量 100 重量部に対して含水量が 20 重量部になるように水とグリースとを混合して攪拌した混合物をガラスプレートに採取し、厚さ 0.025 mm のスパーサーシムをガラスプレートの両端に置き、その上から別のガラスプレートで挟み、ガラスプレート全体に均一に荷重を負荷して、グリースを広げ、顕微鏡にてグリース内に存在する水滴の粒子径を測定した。

[0043] 実施例3および比較例1~比較例2

基油である鉱油に、増ちょう剤としてウレア化合物を均一に分散させた鉱油／ウレア系ベースグリース(JISちょう度No. 2グレード、ちょう度:265~295)を準備した。

鉱油(新日本石油社製スーパーオイルC、40℃での動粘度:100 mm²/sec)2000 g 中で、ジフェニルメタン-4、4'-ジイソシアネート 234.8 g と、アニリン 174.8 g とを反応させ、生成したウレア化合物を均一に分散させてベースグリースを得た。このベースグリースに、表1に示す配合で添加剤を配合してハブベアリング用グリースを得た。

得られたハブベアリング用グリースにつき、実施例1と同様に評価した。結果を表1に併記する。

[0044] [表1]

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
ベースグリース(重量部)					
基油:鉱油 ¹⁾	83	83	83	83	83
増ちょう剤:ジウレア[末端基割合:芳香族基 ²⁾ /脂環族基 ³⁾]	17 [1/1]	17 [1/1]	17 [1/1]	17 [1/0]	17 [1/0]
(ベースグリース合計)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
添加剤(重量部)					
Caスルフォネート ⁴⁾	2	—	1	—	—
ソルビタンモノオレート ⁵⁾	—	2	0.5	—	—
脂肪族アミン ⁶⁾	—	—	—	2	—
Zn系摩耗調整剤 ⁷⁾	—	—	—	—	2
特性					
潤滑剤中の水の分散	均一	均一	均一	不均一	不均一
水粒子径(μm)	15	20	15	100	100
油膜形成率(%)	90	85	90	50	0

1) 新日本石油社製タービン100、40℃における動粘度:100mm²/sec

2) アニリン

3) シクロヘキシルアミン

4) 松村石油社製スルホールCA-45

5) 和光純薬工業社製試薬

6) バンダービルト社製バンルーブSL

7) ルブリゾール社製ルブリゾール1395

[0045] 表1において水をグリース中に均一に分散させることができたグリース中の水粒子径は微小であった。また油膜形成率では水の分散が均一になるグリースでは油膜の形成を維持しているが、水の分散が不均一になるグリースでは油膜が形成されなかった。

以上のことから、グリース中に水が混入した場合、水を均一に分散させることのできないグリースは油膜を形成できず表面起点型剥離を起こす恐れがあるが、水を均一

に分散させることのできるグリースは油膜を形成することができるため表面損傷の発生を防止できる。

[0046] 実施例4～実施例14および比較例3～比較例8

非水系基油である鉱油に、増ちょう剤としてウレア化合物を均一に分散させた鉱油／ウレア系ベースグリース(JISちょう度No. 2グレード、ちょう度:265～295)を準備した。

鉱油(新日本石油社製タービン100、40°Cでの動粘度:100 mm²/sec)2000 g 中で、ジフェニルメタン-4、4'-ジイソシアネート 231.7 g と、アニリン 86.2 g と、シクロヘキシルアミン 91.7 g とを反応させ、生成したウレア化合物を均一に分散させてベースグリースを得た。このベースグリースに、表2および表3に示す配合で添加剤を配合して試験用グリースを得た。

[0047] 得られた試験用グリースにつき、以下に示す油膜形成率試験2、軸受寿命試験および飽和水分量測定に供し、油膜形成率、軸受寿命時間、飽和水分量および錆の発生有無を測定した。結果を表2および表3に併記する。

[0048] <油膜形成率試験2>

使用軸受:アンギュラ玉軸受7006ADLLBをハブベアリングに模擬して使用した。
試験条件:得られた試験用グリースをアンギュラ玉軸受7006ADLLBに1.0 g 封入し、ラジアル荷重 8000 N、アキシャル荷重 3000 N、軸受回転数 1000 rpm にて回転させた状態で、注水量 1.0 ml/時間で10時間、注水したときの試験用グリースの油膜形成率を測定した。油膜形成率は電気抵抗法で測定した。

[0049] <軸受寿命試験>

使用軸受:アンギュラ玉軸受7006ADLLBをハブベアリングに模擬して使用した。
試験条件:得られた試験用グリースをアンギュラ玉軸受7006ADLLBに1.0 g 封入し、ラジアル荷重 8000 N、アキシャル荷重 3000 N、軸受回転数 1000 rpm にて回転させた状態で、注水量 1.0 ml/時間で注水したときの軸受寿命を測定した。軸受寿命は外輪転動面、内輪転動面、鋼球のいずれか1つが損傷し振動が大きくなるまでの時間を軸受寿命とした。

[0050] <飽和水分量測定>

一定量を量り採った試験用グリースに水の混入割合を 5 重量%ずつ変化させて加え、ミクロスパーテルを用いて手動で攪拌し、加えた水を分散できた最大の水分量を求め、以下の式を用いて飽和水分量を算出した。分散できたかどうかは、試験用グリースをガラスプレートに採取し、厚さ 0.025 mm のスペーサシムをガラスプレートの両端に置き、その上から別のガラスプレートで挟み、ガラスプレート全体に 600 N の荷重を均一に負荷して、試験用グリースを広げ顕微鏡で観察したとき、グリース内に存在する最も大きい水滴の粒子径が 50 μm 以下であるときを、分散できているとした。

$$\text{飽和水分量(重量\%)} = \text{グリース中へ分散可能な最大水分量} \times 100 / (\text{試験用グリース重量} + \text{グリース中へ分散可能な最大水分量})$$

[0051] [表2]

	実施例					比較例		
	4	5	6	7	8	3	4	5
ベースグリース(重量部)								
基油:鉱油 ¹⁾	83	83	83	83	83	83	83	83
増ちょう剤:ジウレア[末端基割合:芳香族基 ²⁾ /脂環族基 ³⁾] (ベースグリース合計)	17 [1/1]	17 [1/1]	17 [1/1]	17 [1/1]	17 [1/1]	17 [1/1]	17 [1/1]	17 [1/1]
添加剤(重量部)								
Caスルフォネート ⁴⁾	2	—	—	—	4	—	—	0.5
ステアリン酸ポリエチレングリコール(HLB値:18) ⁵⁾	—	1	2	—	—	—	—	—
ステアリン酸ポリエチレングリコール(HLB値:5) ⁶⁾	—	—	—	2	—	—	—	—
ソルビタンモノオレート ⁷⁾	—	—	—	—	—	4	—	—
特性								
飽和水分量(重量%)	35	40	45	50	60	80	0	20
油膜形成率(%)	90	94.2	96.2	94.4	66	40	13.4	22
錆の発生有無 ⁸⁾	○	○	○	○	○	×	×	○
軸受寿命(h)	116	—	97	99	—	10	44	—

- 1) 新日本石油社製タービン100、40°Cにおける動粘度:100 mm²/sec
- 2) アニリン
- 3) シクロヘキシルアミン
- 4) キング社製、NA-SUL CA50
- 5) 日本エマルジョン社製
- 6) 日本エマルジョン社製
- 7) 試薬
- 8) ○:発生なし、×:発生あり

[表3]

	実施例						比較例		
	9	10	11	12	13	14	6	7	8
ベースグリース(重量部)									
基油: 鉱油 ¹⁾	80	80	80	80	80	80	80	80	80
増ちょう剤: ジウレア[末端基割合: 芳香族基 ²⁾ /脂環族基 ³⁾] (ベースグリース合計)	20 [1/1] (100)	20 [1/1] (100)	20 [1/1] (100)	20 [1/1] (100)	20 [1/1] (100)	20 [1/1] (100)	20 [1/1] (100)	20 [1/1] (100)	20 [1/1] (100)
添加剤(重量部)									
アミン系酸化防止剤 ⁴⁾	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Caスルフォネート(塩基価: 52) ⁵⁾	1	—	1	1	0.5	2	—	1	—
Caスルフォネート(塩基価: 500) ⁶⁾	—	1	—	—	—	—	—	—	—
ソルビタンモノオレエート ⁷⁾	0.5	0.5	1	0.2	0.5	0.5	—	—	4
sec-ZnDTP ⁸⁾	2	2	2	2	2	2	—	2	—
特性									
飽和水分量(重量%)	45	45	60	30	40	50	<10	25	80
油膜形成率(%)	97	95	80	85	92	90	55	60	63
軸受寿命(h)	>130	110	90	90	120	115	50	60	10

1) 新日本石油社製タービン100、40°Cにおける動粘度: 100 mm²/sec

2) アニリン

3) シクロヘキシルアミン

4) 大内新興化学社製、ノクラックAD-F

5) キング社製、NA-SUL CA50

6) WITCO社製、Bryton C500

7) 試薬

8) Lubrizol社製、Lubrizol 677A

[0052] 表2および表3に示すとおり、飽和水分量が 30～60 重量%の領域(特に 40～50 重量%)で、高い油膜形成率となる。

水が混入した場合、飽和水分量が 30 重量%未満のグリースや 60 重量%をこえるグリースでは油膜の形成が損なわれるため金属接触を起こすことや、錆が発生する。30～60 重量%では油膜を形成できるため金属接触を起こす危険性は少ないため軸受寿命も長く、さらに錆の発生を抑制できる。

また、表3に示すとおり、水が浸入したときの軸受寿命は実施例9の添加剤組成で長寿命である。したがって、水が浸入しやすい環境下で使用される軸受、自動車足回り、鉄道車両、鉄鋼圧延機などの用途において効果的である。

[0053] 実施例15～実施例18および比較例9～比較例10

非水系基油である鉱油に、増ちょう剤としてウレア化合物を均一に分散させた鉱油/ウレア系ベースグリース(JISちょう度No. 2グレード、ちょう度: 265～295)を準備した。

鉱油(新日本石油社製タービン100、40°Cでの動粘度: 100 mm²/sec) 2000 g 中で、ジフェニルメタン-4、4'-ジイソシアネート 231.7 g と、アニリン 86.2 g と、シクロヘキシルアミン 91.7 g とを反応させ、生成したウレア化合物を均一に分散させてベー

スグリースを得た。このベースグリースに、表4に示す配合で添加剤を配合して試験用グリースを得た。

得られた試験用グリースにつき、以下に記す水粒子径測定、および上記の油膜形成率試験2および軸受寿命試験に供し、水粒子径、油膜形成率および軸受寿命時間無を測定した。結果を表4に併記する。

[0054] [表4]

	実施例				比較例	
	15	16	17	18	9	10
ベースグリース(重量部)						
基油: 鉱油 ¹⁾	83	83	83	83	83	83
増ちょう剤: ジウレア[末端基割合: 芳香族基 ²⁾ /脂環族基 ³⁾] (ベースグリース合計)	17 [1/1]	17 [1/1]	17 [1/1]	17 [1/1]	17 [1/1]	17 [1/1]
	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
添加剤(重量部)						
Caスルフォネート ⁴⁾	2	—	—	—	—	0.5
ステアリン酸ポリエチレングリコール(HLB値: 18) ⁵⁾	—	2	—	—	—	—
ステアリン酸ポリエチレングリコール(HLB値: 5) ⁶⁾	—	—	2	—	—	—
ソルビタンモノオレート ⁷⁾	—	—	—	2	—	—
特性						
水粒子径D(20) (μm)	15	19.5	19	<1 ⁸⁾	100	60
油膜形成率 (%)	90	96.2	94.4	64	13.4	22
軸受寿命 (h)	116	97	99	—	44	35

- 1) 新日本石油社製タービン100、40°Cにおける動粘度: 100 mm²/sec
- 2) アニリン
- 3) シクロヘキシルアミン
- 4) キング社製、NA-SUL CA50
- 5) 日本エマルジョン社製
- 6) 日本エマルジョン社製
- 7) 試薬
- 8) 微細に分散しているため粒子径の測定不可

[0055] 表4に示すとおり水粒子径D(20)が 50 μm 以下の領域(特に 15~25 μm)で、高い油膜形成率となる。

水が混入した場合、D(20)が 50 μm より大きくなるグリースでは油膜の形成が損なわれるため金属接触を起こす恐れがあるが、D(20)が 50 μm 以下になるグリースでは油膜を形成できるため金属接触を起こす危険性は少なくなり、軸受寿命が長く、さらに錆の発生も抑制できる。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明の耐水グリースは、非水系基油と、増ちょう剤とからなるベースグリースに、水をグリース中に均一に分散させることができる分散剤を添加剤として配合している

ため、該グリースを封入した軸受運転時にグリース中に水が混入したとしてもグリースの油膜形成の阻害を起こす水分の働きを抑制することができるので、軸受の表面起点型剥離を抑えることができ、軌道輪に構造用鋼を用いた軸受においても、潤滑条件が過酷になっても長寿命を得ることができる。そのため、常に水の浸入の可能性がある環境下で、耐摩耗性ととも、長期間耐久性の要求される鉄道車両、建設機械、自動車電装補機などに用いる軸受の耐水グリースとして好適に利用することができる。

図面の簡単な説明

[0057] [図1] 転がり軸受の断面図である。

[図2] ハブベアリングの断面図である。

符号の説明

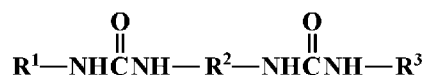
- [0058]
- 1 転がり軸受
 - 2 内輪
 - 3 外輪
 - 4 転動体
 - 5 保持器
 - 6 シール部材
 - 7 潤滑グリース
 - 21 ハブ輪
 - 21a 内側転走面
 - 21b 小径段部
 - 21c 加締部
 - 21d 車輪取付けフランジ
 - 22 内輪
 - 22a 内側転走面
 - 23 外方部材
 - 23a 外側転走面
 - 23b 車体取付けフランジ

- 24 転動体
- 25 内方部材
- 26 ハブベアリング
- 27 シール部材
- 28 シール部材

請求の範囲

- [1] 非水系基油および増ちょう剤からなるベースグリースと、添加剤とが配合されてなる耐水グリースであって、
前記添加剤は少なくとも水を該耐水グリース中に均一に分散させることができる水分散剤を含んでなり、
該水分散剤の配合量は、前記耐水グリース中に分散できる飽和水分量を 30～60 重量%とできる量であることを特徴とする耐水グリース。
- [2] 前記水分散剤が界面活性剤であることを特徴とする請求項1記載の耐水グリース。
- [3] 前記界面活性剤がCaスルフォネートおよびソルビタンモノオレエートから選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする請求項2記載の耐水グリース。
- [4] 前記ベースグリース 100 重量部に対し、前記Caスルフォネートを 0.5～2 重量部、ソルビタンモノオレエートを 0.2～1 重量部、それぞれ配合することを特徴とする請求項3記載の耐水グリース。
- [5] 前記添加剤は亜鉛ジチオフォスフェートおよびアミン系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1記載の耐水グリース。
- [6] 前記ベースグリース 100 重量部に対し、前記亜鉛ジチオフォスフェートを 2 重量部、前記アミン系酸化防止剤を 1 重量部、それぞれ配合したことを特徴とする請求項5記載の耐水グリース。
- [7] 前記Caスルフォネートの塩基価が 50～500 であることを特徴とする請求項3記載の耐水グリース。
- [8] 前記非水系基油が鉱油であることを特徴とする請求項1記載の耐水グリース。
- [9] 前記増ちょう剤は、下記式(1)で表されるウレア系化合物であり、かつ前記ベースグリース 100 重量部に対して 1～40 重量部配合されることを特徴とする請求項1記載の耐水グリース。

[化1]

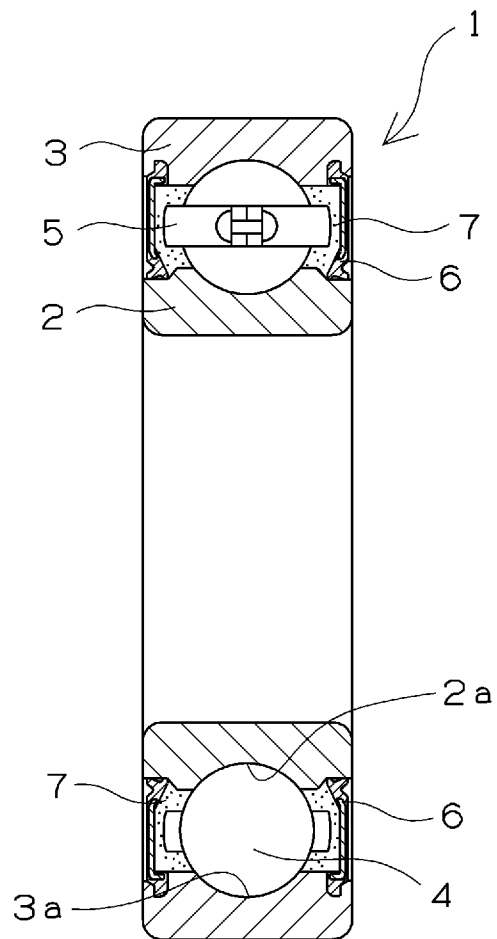


(1)

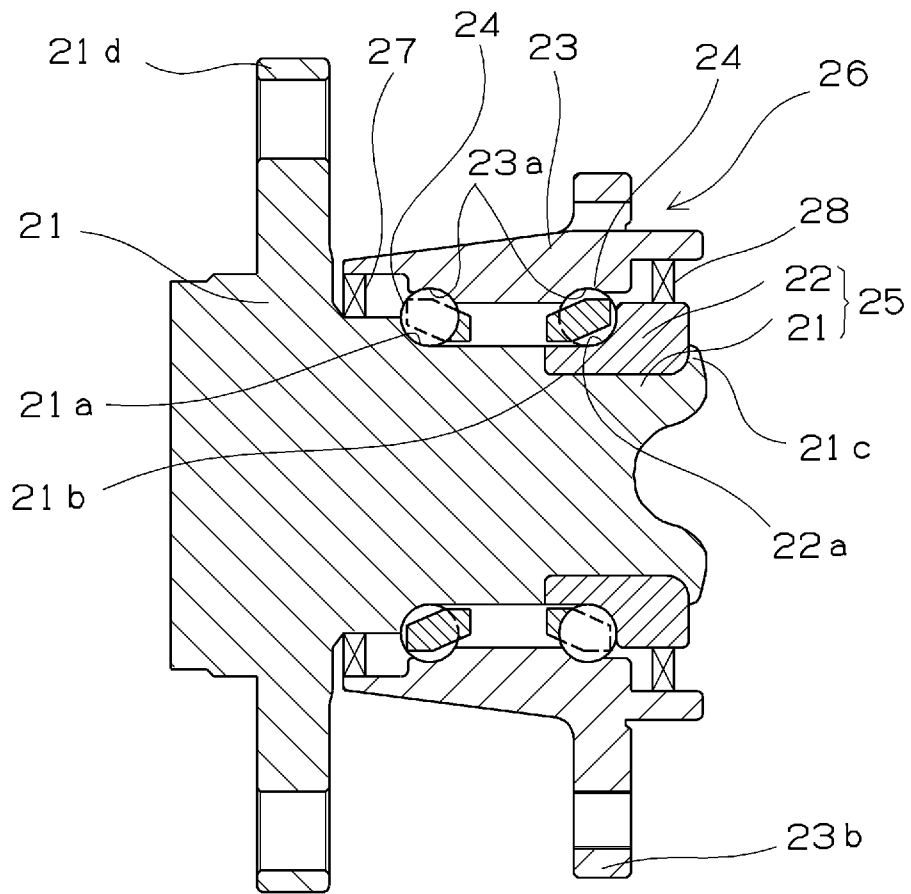
(式中、 R^2 は、炭素原子数 6~15 の芳香族炭化水素基を、 R^1 および R^3 は、脂環族炭化水素基および芳香族炭化水素基から選ばれた少なくとも一つの炭化水素基をそれぞれ示す。)

- [10] 前記水分散剤は、前記ベースグリース、水分散剤および水の合計量に対して、含水率 20 重量%のときに測定した前記水分散剤により分散している水の粒子径が 50 μm 以下であることを特徴とする請求項1記載の耐水グリース。
- [11] 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を備え、この転動体の周囲に耐水グリースを封入してなる転がり軸受であって、前記耐水グリースが請求項1記載の耐水グリースであることを特徴とする転がり軸受。
- [12] 機械構造用炭素鋼からなる摺接部位に耐水グリースが封入されてなるハブベアリングであって、
該耐水グリースが請求項1記載の耐水グリースであることを特徴とするハブベアリング。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/319266

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, F16C19/18, F16C33/62, F16C33/66, C10M101/02, C10M105/04, C10M107/02, C10M115/08, C10M129/76, C10M133/06, C10M137/10, C10M145/26, C10M159/24, C10N10/04, C10N30/00, C10N30/06, C10N40/02, 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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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 Y	JP 9-87652 A (Kyodo Yushi Co., Ltd.), 31 March, 1997 (31.03.97), Full text (Family: none)	1, 2, 8-11 3-7, 12
X Y	JP 2003-13083 A (Cosmo Oil Lubricants Co., Ltd.), 15 January, 2003 (15.01.03), Full text; (particularly, Claims; Par. Nos. [0001], [0010], [0016]; examples) (Family: none)	1-3, 5, 7, 9-11 4, 12
X Y	JP 2004-269789 A (NSK Ltd.), 30 September, 2004 (30.09.04), Full text; (particularly, Claims; Par. Nos. [0001], [0061]; examples) (Family: none)	1-3, 5, 7-11 6, 12

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
21 December, 2006 (21.12.06)

Date of mailing of the international search report
09 January, 2007 (09.01.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/319266

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 3-31394 A (Nippon Sekiyu Kako Kabushiki Kaisha), 12 February, 1991 (12.02.91), Full text (Family: none)	1-3, 7, 8, 10, 11 6, 12
X Y	JP 2004-51912 A (NTN Corp.), 19 February, 2004 (19.02.04), Full text; (particularly, Claims; Par. Nos. [0002], [0020], [0023]; examples) (Family: none)	1-3, 9-11 4, 6, 12
X Y	JP 5-171172 A (Nippon Oil Co., Ltd.), 09 July, 1993 (09.07.93), Full text; (particularly, Claims; Par. No. [0009]; examples) (Family: none)	1-3, 8, 10 4, 12
Y	JP 2005-195165 A (NSK Ltd.), 21 July, 2005 (21.07.05), Full text (Family: none)	12
P, X	WO 2006/43566 A1 (NSK Ltd.), 27 April, 2006 (27.04.06), Full text (Family: none)	1-3, 8, 10, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/319266

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

*C10M169/00(2006.01)i, F16C19/18(2006.01)i, F16C33/62(2006.01)i,
F16C33/66(2006.01)i, C10M101/02(2006.01)n, C10M105/04(2006.01)n,
C10M107/02(2006.01)n, C10M115/08(2006.01)n, C10M129/76(2006.01)n,
C10M133/06(2006.01)n, C10M137/10(2006.01)n, C10M145/26(2006.01)n,
C10M159/24(2006.01)n, C10N10/04(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n,
C10N30/06(2006.01)n, C10N40/02(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. 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, F16C19/18, F16C33/62, F16C33/66, C10M101/02, C10M105/04, C10M107/02, C10M115/08, C10M129/76, C10M133/06, C10M137/10, C10M145/26, C10M159/24, C10N10/04, C10N30/00, C10N30/06, C10N40/02, 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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号	
X Y	JP 9-87652 A (協同油脂株式会社) 1997. 03. 31 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 8-11 3-7, 12	
X Y	JP 2003-13083 A (コスモ石油ルブリカンツ株式会社) 2003. 01. 15 全文 (特に、特許請求の範囲、【0001】、【0010】、【0016】、実施例) (ファミリーなし)	1-3, 5, 7, 9-11 4, 12	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 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 21. 12. 2006		国際調査報告の発送日 09. 01. 2007	
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) 中野 孝一	4H 3445
		電話番号 03-3581-1101	内線 3443

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 Y	JP 2004-269789 A (日本精工株式会社) 2004. 09. 30 全文 (特に、特許請求の範囲、【0001】、【0061】、実施例) (ファミリーなし)	1-3, 5, 7-11 6, 12
X Y	JP 3-31394 A (日本石油加工株式会社) 1991. 02. 12 全文 (ファミリーなし)	1-3, 7, 8, 10, 11 6, 12
X Y	JP 2004-51912 A (NTN株式会社) 2004. 02. 19 全文 (特に、特許請求の範囲、【0002】、【0020】、【0023】、実施例) (ファミリーなし)	1-3, 9-11 4, 6, 12
X Y	JP 5-171172 A (日本石油株式会社) 1993. 07. 09 全文 (特に、特許請求の範囲、【0009】、実施例) (ファミリーなし)	1-3, 8, 10 4, 12
Y	JP 2005-195165 A (日本精工株式会社) 2005. 07. 21 全文 (ファミリーなし)	12
P, X	WO 2006/43566 A1 (日本精工株式会社) 2006. 04. 27 全文 (ファミリーなし)	1-3, 8, 10, 11

発明の属する分野の分類

C10M169/00(2006.01)i, F16C19/18(2006.01)i, F16C33/62(2006.01)i, F16C33/66(2006.01)i,
C10M101/02(2006.01)n, C10M105/04(2006.01)n, C10M107/02(2006.01)n,
C10M115/08(2006.01)n, C10M129/76(2006.01)n, C10M133/06(2006.01)n,
C10M137/10(2006.01)n, C10M145/26(2006.01)n, C10M159/24(2006.01)n,
C10N10/04(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N40/02(2006.01)n,
C10N50/10(2006.01)n