(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
2016 年 12 月 15 日(15.12.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/199718 A1

(51) 国際特許分類:
C10M 105/42 (2006.01) *C10N 30/08* (2006.01)
C10N 20/00 (2006.01) *C10N 40/30* (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066756

(22) 国際出願日: 2016 年 6 月 6 日(06.06.2016)

(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 2015-115892 2015 年 6 月 8 日(08.06.2015) JP

(71) 出願人: 日油株式会社 (NOF CORPORATION) [JP/JP]; 〒1506019 東京都渋谷区恵比寿四丁目２０番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉川　文隆 (YOSHIKAWA fumitaka); 〒6600095 兵庫県尼崎市大浜町１丁目５６番地 日油株式会社内 Hyogo (JP). 加治木　武 (KAJIKI Takeshi); 〒6600095 兵庫県尼崎市大浜町１丁目５６番地　日油株式会社内 Hyogo (JP). 山田　宗宏 (YAMADA Munehiro); 〒6600095 兵庫県尼崎市大浜町１丁目５６番地　日油株式会社内 Hyogo (JP). 上田　成大 (UEDA Seita); 〒6600095 兵庫県尼崎市大浜町１丁目５６番地　日油株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 細田　益稔, 外 (HOSODA Masutoshi et al.); 〒1080074 東京都港区高輪一丁目５番４号常和高輪ビル７階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2016/199718 A1

(54) **Title**: ESTER FOR REFRIGERATION OIL AND WORKING FLUID COMPOSITION FOR REFRIGERATION OIL

(54) 発明の名称 : 冷凍機油用エステルおよび冷凍機油用作動流体組成物

(57) **Abstract**: [Problem] To provide an ester lubricating oil for refrigeration oils, the ester lubricating oil having excellent lubricating properties and heat resistance. [Solution] An ester for refrigeration oils is obtained from neopentylglycol (component (A)), a linear dihydric alcohol having 2 to 6 carbon atoms with a hydroxyl group at its terminal carbons (component (B)), a linear dicarboxylic acid having 4 to 10 carbon atoms with a carboxyl group at its terminal carbons (component (C)), and a monohydric alcohol having 6 to 12 carbon atoms (component (D)). Relative to 1.0 mol of a constituent derived from the component (A), the ratio of a constituent derived from the component (B) is 0.1 to 0.4 mol, the ratio of a constituent derived from the component (C) is 0.8 to 2.8 mol, and the ratio of a constituent derived from the component (D) is 0.3 to 2.3 mol. The ester has a hydroxyl value of 5 to 40 mgKOH/g and satisfies formula (1) and formula (2). (1) $0.08 \leq B_{OH}/(A_{OH}+B_{OH}) \leq 0.15$ (2) $[B_{OH}/(A_{OH}+B_{OH})]/[B_{mol}/(A_{mol}+B_{mol})] \leq 0.9$ A_{OH} is the mol number of a terminal hydroxyl group derived from the component (A) in the ester. B_{OH} is the mol number of a terminal hydroxyl group derived from the component (B) in the ester. A_{mol} is the mol number of the constituent derived from the component (A) in the ester. B_{mol} is the mol number of the constituent derived from the component (B) in the ester.

(57) 要約: 【課題】優れた潤滑性および耐熱性を有する冷凍機油用エステル潤滑油を提供する。 【解決手段】冷凍機油用エステルは、下記の成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）および成分（Ｄ）から得られ、成分（Ａ）由来の構成成分１．０モルに対して、成分（Ｂ）由来の構成成分０．１～０．４モル、成分（Ｃ）由来の構成成分０．８～２．８モルおよび成分（Ｄ）由来の構成成分０．３～２．３モルの比率である。エステルのヒドロキシル価が５～４０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、式（１）および式（２）を満たす。（Ａ）ネオペンチルグリコール；（Ｂ）炭素数２～６で両末端の炭素にヒドロキシル基を有する直鎖状の２価アルコール；（Ｃ）炭素数４～１０で両末端の炭素にカルボキシル基を有する直鎖状の２価カルボン酸；（Ｄ）炭素数６～１２の１価アルコール ０．０８ ≦ B_{OH}／（A_{OH}＋B_{OH}）≦ ０．１５ ・・・（１） ［B_{OH}／（A_{OH}＋B_{OH}）］／［B_{mol}／（A_{mol}＋B_{mol}）］ ≦ ０．９ ・・・（２） A_{OH}は、エステル中の成分（Ａ）由来の末端ヒドロキシル基のモル数 B_{OH}は、エステル中の成分（Ｂ）由来の末端ヒドロキシル基のモル数 A_{mol}は、エステル中の成分（Ａ）由来の構成成分のモル数 B_{mol}は、エステル中の成分（Ｂ）由来の構成成分のモル数

明　細　書

発明の名称 ：

冷凍機油用エステルおよび冷凍機油用作動流体組成物

技術分野

[0001] 本発明は、優れた潤滑性および耐熱性を有する冷凍機油用エステルに関する。また、非塩素系フロン冷媒または自然冷媒を含有する冷凍機油用作動流体組成物に使用されることを特徴とする冷凍機油用エステルに関する。

背景技術

[0002] ルームエアコン、パッケージエアコンなどの空調機器、家庭用冷凍冷蔵庫などの低温機器、産業用冷凍機、およびハイブリッドカー、電気自動車などのカーエアコンには、オゾン層の破壊などの原因となる、塩素を含むフロン冷媒に代えて、１，１，１，２－テトラフルオロエタン（Ｒ－１３４ａ）、ペンタフルオロエタン（Ｒ－１２５）、ジフルオロメタン（Ｒ－３２）とＲ－１２５の混合冷媒であるＲ－４１０Ａなどハイドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）が冷媒として使用されている

[0003] しかし、上述したＨＦＣ冷媒はオゾン層破壊係数がゼロであるものの、地球温暖化係数（ＧＷＰ）が１０００以上と高い。そのため、温室効果の低減を目的とした規制の対象となっており、使用が制限されてくることからＧＷＰの低い冷媒の使用が検討されている。例えばＧＷＰが４である２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ）や、ＧＷＰが６７５であるＲ－３２の単独使用などへの転換が進められている。

[0004] 低ＧＷＰのＨＦＣ冷媒への転換が進むに従い、これら低ＧＷＰ冷媒との相溶性が高いポリオールエステルを基油とする冷凍機油用エステルが種々提案されている。また、代替冷媒候補のうちＲ－３２、またはＲ－３２を含む混合冷媒など圧力が高くなる冷媒使用時は、コンプレッサーでの吐出温度が高くなり、コンプレッサー内の潤滑条件がより厳しくなることから、潤滑性および安定性を向上した冷凍機油用エステルが提案されている。

[0005] 例えば、特許文献１には、Ｒ－３２を含む混合冷媒の使用に伴い、熱的に厳しい環境で運転されるコンプレッサーにおいても高い安定性を有するエステルとして、ペンタエリスリトールと２－エチルヘキサン酸および３，５，５－トリメチルヘキサン酸とからなるエステルを主成分とした冷凍機油用潤滑油が開示されている。

また、ハイドロカーボン（ＨＣ）冷媒の場合は、ＨＣ分子内に潤滑性を高めるフッ素がない事から、ＨＦＣ冷媒等のように冷媒による潤滑性向上効果が期待できず、さらにＨＣ冷媒への冷凍機油への溶解度が高く、油の粘度を下げることから、潤滑条件がさらに厳しくなる。特許文献２には、このような厳しい潤滑条件においても優れた潤滑性および優れた耐熱性を有するコンプレックスエステルが提案されており、１，４－ブタンジオールを原料に用いることで潤滑性が向上すること、１価のアルコールを原料に用いることで耐熱性が向上することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平１０－８０８４号公報

特許文献2：ＷＯ２０１４／０１７５９６

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、冷凍機油を使用した機器のコンパクト化（１台あたりの冷凍機油使用量の減少）や省エネルギー化（インバーター制御による圧縮機の稼働時間の伸張）が進むことで、冷凍機油の使用条件はさらに過酷になっている。そのため、圧縮機の摺動部における摩擦熱によって、局部的に高温条件下に晒された冷凍機油が熱分解し、生成した分解物が金属部材を腐食したり、樹脂材料に悪影響を与える可能性があることから、より過酷な条件下においても優れた潤滑性および熱安定性を示す冷凍機油用エステルの開発が求められている。

[0008] 本発明の課題は、優れた潤滑性および耐熱性を有する冷凍機油用エステル潤滑油を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行なった結果、特定の２価アルコール、２価カルボン酸、１価アルコールを構成成分とするエステルが、優れた潤滑性および耐熱性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は、以下のものである。

（１） 下記成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）および成分（Ｄ）から得られる冷凍機油用エステルであって、

前記エステル中の前記成分（Ａ）由来の構成成分１．０モルに対して、前記成分（Ｂ）由来の構成成分０．１～０．４モル、前記成分（Ｃ）由来の構成成分０．８～２．８モルおよび前記成分（Ｄ）由来の構成成分０．３～２．３モルの比率であり、

前記エステルのヒドロキシル価が５～４０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、式（１）および式（２）を満たすことを特徴とする。

（Ａ） ネオペンチルグリコール

（Ｂ） 炭素数２～６で両末端の炭素にヒドロキシル基を有する直鎖状の２価アルコール

（Ｃ） 炭素数４～１０で両末端の炭素にカルボキシル基を有する直鎖状の２価カルボン酸

（Ｄ） 炭素数６～１２の１価アルコール

$$0.08 \leqq B_{OH} / (A_{OH} + B_{OH}) \leqq 0.15 \quad \cdots (1)$$

$$[B_{OH} / (A_{OH} + B_{OH})] / [B_{mol} / (A_{mol} + B_{mol})] \leqq 0.9 \quad \cdots (2)$$

（前記式（１）および前記式（２）において、

A_{OH}は、前記エステル中の前記成分（Ａ）由来の末端ヒドロキシル基のモル数であり、

B_{OH}は、前記エステル中の前記成分（Ｂ）由来の末端ヒドロキシル基のモル数であり、

A_{mol}は、前記エステル中の前記成分（Ａ）由来の構成成分のモル数であり、

B_{mol}は、前記エステル中の前記成分（Ｂ）由来の構成成分のモル数である）

（２）　非塩素系フロン冷媒または自然冷媒と、（１）の冷凍機油用エステルとを含有することを特徴とする、冷凍機油用作動流体組成物。

[0011]　また、前記冷凍機油用エステルを得るには、好ましくは、成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）および成分（Ｄ）を１００～１５０℃の温度で１次エステル化反応に供し、次いで１５０℃～２５０℃の温度で２次エステル化反応に供する。

発明の効果

[0012]　本発明の冷凍機油用エステルは、高い耐熱性を有するため、熱安定性が特に要求される冷凍空調機器のコンプレッサーに好適に用いることができる。また、本発明の冷凍機油用エステルは、非塩素系フロン冷媒や自然冷媒との相溶性が高いため、これら冷媒を含有する冷凍機用作動流体組成物に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0013]　以下、本発明の冷凍機油用エステルについて説明する。

なお、本明細書において記号「～」を用いて規定された数値範囲は「～」の両端（上限および下限）の数値を含むものとする。例えば「２～５」は「２以上、５以下」を表す。

[0014]　本発明の冷凍機油用エステルは、ネオペンチルグリコール（成分（Ａ））と、炭素数２～６で両末端の炭素にヒドロキシル基を有する直鎖状の２価ア

ルコール（成分（Ｂ））と、炭素数４～１０で両末端の炭素にカルボキシル基を有する直鎖状の２価カルボン酸（成分（Ｃ））と、炭素数６～１２の１価アルコール（成分（Ｄ））とを混合し、エステル化反応させることで得られる。

[0015] なお、成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）および成分（Ｄ）の用語は便宜的な総称であり、各成分に属する化合物が一種類であってもよく、または各成分に属する化合物が二種類以上であってもよい。各成分に二種類以上の化合物が含まれる場合には、各成分の量は、その成分に属する二種類以上の化合物の合計量とする。

[0016] 本発明で使用される成分（Ａ）のネオペンチルグリコールとしては、工業的に入手可能なネオペンチルグリコールを使用することができ、ネオペンチルグリコールの形状として、固体状もしくは水で希釈された液状のものを使用する事ができる。

[0017] 成分（Ｂ）は、炭素数２～６で両末端の炭素にヒドロキシル基を有する直鎖状の２価アルコールであり、具体的にはエチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオールなどが挙げられる。好ましくは直鎖状の２価飽和アルコールであり、１，４－ブタンジオールを用いることがとくに好ましい。成分（Ｂ）によって、粘度指数、低温安定性、潤滑性において優れたエステルを得ることができる。

[0018] 成分（Ｃ）は、炭素数４～１０で両末端の炭素にカルボキシル基を有する直鎖状の２価カルボン酸であり、具体的にはコハク酸（炭素数４）、グルタル酸（炭素数５）、アジピン酸（炭素数６）、ピメリン酸（炭素数７）、スベリン酸（炭素数８）、アゼライン酸（炭素数９）、セバシン酸（炭素数１０）などが挙げられる。直鎖状の炭素数６～８の２価飽和カルボン酸を用いることが好ましい。成分（Ｃ）によって、粘度指数と低温安定性において優れたエステルを得ることができる。

[0019] 成分（Ｄ）は、炭素数６～１２の１価アルコールであり、これらは直鎖ア

ルコール、分岐アルコールのいずれであっても良い。具体的には１－ヘキサノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、１－ノナノール、１－デカノール、１－ウンデカノール、１－ドデカノール、２－エチルヘキサノール、３，５，５－トリメチルヘキサノールなどが挙げられる。好ましくは炭素数６～１０の飽和分岐アルコールであり、低温安定性に優れたエステルを得ることができる。特に２－エチルヘキサノール、３，５，５－トリメチルヘキサノールを用いることが好ましい。

[0020] 本発明の冷凍機油用エステルは、成分（Ａ）由来の構成成分１．０モルに対して、成分（Ｂ）由来の構成成分０．１～０．４モル、成分（Ｃ）由来の構成成分０．８～２．８モル、成分（Ｄ）由来の構成成分０．３～２．３モルの比率で構成された冷凍機油用エステルである。

[0021] 成分（Ａ）由来の構成成分１．０モルに対して、成分（Ｂ）由来の構成成分の量が０．１モルを下回ると、所望粘度指数および潤滑性が得られ難く、０．４モルを超えると、エステルの低温安定性が悪化する。好ましくは、成分（Ａ）由来の構成成分１．０モルに対して、成分（Ｂ）由来の構成成分の量を０．１～０．３モルとすることができる。

[0022] 成分（Ａ）由来の構成成分１．０モルに対して成分（Ｃ）由来の構成成分の量が０．８モルを下回ると、高い粘度指数が得られ難く、２．８を超えると、潤滑性が得られ難くなる。成分（Ａ）由来の構成成分１．０モルに対して成分（Ｃ）由来の構成成分の量を０．９モル以上とすることが好ましく、また、２．３モル以下とすることが好ましい。

[0023] 成分（Ａ）由来の構成成分１．０モルに対して成分（Ｄ）由来の構成成分の量を０．３～２．３モルとすると、冷凍機油用として好適な粘度のエステルが得られやすくなる。成分（Ａ）由来の構成成分１．０モルに対して成分（Ｄ）由来の構成成分の量を０．５モル以上とすることが好ましく、また２．１モル以下とすることが好ましい。

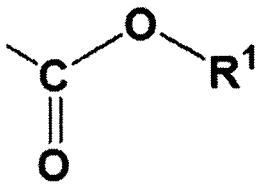
[0024] 上述した各構成成分のモル比率は、ガスクロマトグラフィーにより分析して算出する。エステル０．１ｇをトルエン／メタノール（８０ｗｔ％／２０ｗ

ｔ％）混合溶媒５ｇで希釈し、次いで２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液（和光純薬工業（株））を０．３ｇ加え、６０℃にて３０分静置することにより、エステルを加メタノール分解する。得られたエステル分解溶液をガスクロマトグラフィーで分析し、得られた成分（Ａ）、成分（Ｂ）成分（Ｃ）、成分（Ｄ）のピーク面積比をモル比へ換算することによって、算出することができる。なお、各成分単独のガスクロマトグラフィーを分析することで、エステル分解物の成分を同定することができる。

[0025] 本発明のエステルは、各成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）由来の構成成分のモル比率を調整することによって、成分（Ｃ）のカルボキシル基が成分（Ａ）、（Ｂ）または（Ｄ）によって封鎖されるように合成したエステルであり、末端構造が成分（Ｄ）由来のアルキル基であるエステルの他、マイナー成分としてエステルの末端構造が成分（Ａ）由来のヒドロキシル基、成分（Ｂ）由来のヒドロキシル基であるエステルが含まれる。

[0026] 本発明のエステルの具体的な末端構造の一例として、式（３）、（４）、（５）を用いて説明する。式（３）は、エステルの末端に成分（Ｄ）由来のアルキル基を有する構造であり、式（４）はエステルの末端に成分（Ａ）由来のヒドロキシル基を有する構造であり、式（５）はエステルの末端に成分（Ｂ）由来のヒドロキシル基を有する構造である。

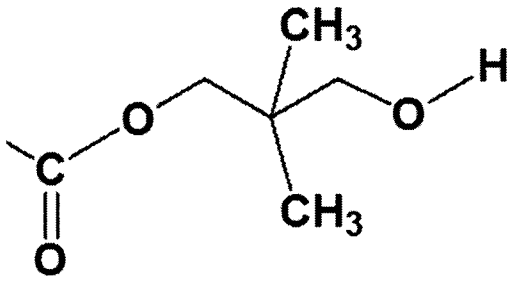
[0027] [化1]



（３）

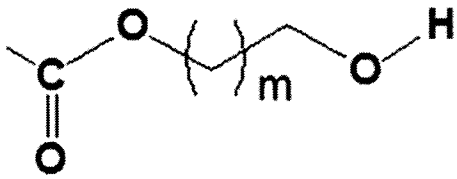
[0028]

[化2]



（４）

[0029] [化3]



（５）

[0030] mは１～５の整数であり、R^1は成分（Ｄ）由来のアルキル基を示している。

[0031] このような構造設計とすることによって、冷凍機油として使用した際に、加水分解や熱分解を起こしにくく、安定性に優れたエステルとすることができる。

[0032] 本発明の冷凍機油用エステルは、式（１）および式（２）を満たす。

$$０．０８ \leqq B_{OH} / (A_{OH} + B_{OH}) \leqq ０．１５ \quad \cdots （１）$$

（A_{OH}は、エステル中の成分（Ａ）由来の末端ヒドロキシル基のモル数であり、
B_{OH}は、エステル中の成分（Ｂ）由来の末端ヒドロキシル基のモル数である。）

式（１）は、エステル中の成分（Ａ）由来の末端ヒドロキシル基と成分（Ｂ）由来の末端ヒドロキシル基の合計に対する成分（Ｂ）由来の末端ヒドロキシル基のモル比率を表している。

[0033] $〔B_{OH}／（A_{OH}＋B_{OH}）〕／〔B_{mol}／（A_{mol}＋B_{mol}）〕 \leqq 0.9$ ・・・（２）

（A_{OH}は、エステル中の成分（Ａ）由来の末端ヒドロキシル基のモル数であり、
B_{OH}は、エステル中の成分（Ｂ）由来の末端ヒドロキシル基のモル数であり、
A_{mol}は、エステル中の成分（Ａ）由来の構成成分のモル数であり、
B_{mol}は、エステル中の成分（Ｂ）由来の構成成分のモル数である。）

[0034] 式（２）の分子は、［$B_{OH}／（A_{OH}＋B_{OH}）$］であるが、これは式（１）に示したものであり、エステル中における成分（Ａ）由来の末端ヒドロキシル基と成分（Ｂ）由来の末端ヒドロキシル基の合計に対する成分（Ｂ）由来の末端ヒドロキシル基のモル比率を表している。

一方、式（２）の分母は、［$B_{mol}／（A_{mol}＋B_{mol}）$］であるが、これはエステル中の成分（Ａ）由来の構成成分と成分（Ｂ）由来の構成成分との合計に対する成分（Ｂ）由来の構成成分のモル比率を表している。

[0035] ゆえに、式（２）は、エステル中の成分（Ｂ）由来の構成成分のモル比率に対して、成分（Ｂ）由来の末端ヒドロキシル基のモル比率がどの程度小さ

くなっているかを表しており、言い換えると、エステル全体構造に対する末端構造における（Ｂ）成分の偏在度合いを表している。

[0036] なお、式（１）（２）の各数値は以下のようにして測定する。

（式（１）の数値および式（２）の分子の数値：B_{OH}／（A_{OH}＋B_{OH}））

^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルの内、成分（Ａ）由来のヒドロキシル基に対するα水素のピーク（３．２～３．４ｐｐｍ）の積分値と、成分（Ｂ）由来のヒドロキシル基に対するα水素のピーク（３．６～３．８ｐｐｍ）の積分値を求め、各積分値の和によって、成分（Ｂ）由来のヒドロキシル基に対するα水素の積分値を除することで算出した。

[0037] （式（２）の分母の数値：B_{mol}／（A_{mol}＋B_{mol}））

前記のガスクロマトグラフィー分析により成分（Ａ）および成分（Ｂ）由来の各構成成分のモル数を求め、モル比率を算出した。

[0038] 成分（Ａ）は、β炭素に水素が結合していない（β水素が存在しない）ため、エステル構造末端で生ずる末端ヒドロキシル基については、成分（Ａ）由来の末端構造は成分（Ｂ）由来の末端構造と比較して耐熱性に優れている。すなわち、成分（Ａ）由来のエステル構造末端がより多く存在するエステルは、そうでないエステルと比較して耐熱性に優れている。この結果、全ヒドロキシル基に占める成分（Ｂ）由来のヒドロキシル基のモル比率を０．１５以下とすることによって、より優れた耐熱性を有するエステルとすることができる。成分（Ａ）由来の末端ヒドロキシル基と成分（Ｂ）由来の末端ヒドロキシル基の合計に対する成分（Ｂ）由来の末端ヒドロキシル基のモル比率が０．０８～０．１５において潤滑性と耐熱性に優れたエステルが得られやすい。この観点からは、前記モル比率は、０．０９以上が更に好ましく、また、０．１４以下が更に好ましい。

[0039] さらに、エステル中の成分（Ｂ）由来の構成成分のモル比率に対して、成分（Ｂ）由来の末端ヒドロキシル基のモル比率が小さくなるように偏在させたエステルは、耐熱性により優れたものとなる。末端構造における（Ｂ）成分の偏在度合いは、エステル中の成分（Ｂ）由来の構成成分のモル比率に対

する成分（Ｂ）由来の末端ヒドロキシル基のモル比率により表すことができ、その値を０．９以下とすることで、より耐熱性に優れたエステルを得ることができる。この値は、０．９以下とするが、０．８以下とすることが更に好ましい。また、この値の下限は特にないが、０．２以上とすることが好ましく、０．３以上とすることがより好ましく、０．５以上とすることが更に好ましい。

[0040] 本発明のエステルは、エステル中の成分（Ａ）由来の構成成分と成分（Ｂ）由来の構成成分の和に対する成分（Ｂ）由来の構成成分のモル比に対して、エステル中の全ヒドロキシル基に占める成分（Ｂ）由来のヒドロキシル基のモル比率を低減したエステルであり、上述した理由により、式（１）および式（２）を満足するエステルは、さらに耐熱性に優れたエステルとなる。

[0041] エステルの製造に際しては、まず上記成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）および成分（Ｄ）を適切な反応器に全て仕込み、常圧、窒素雰囲気にてエステル化反応を行なう。エステル化反応は、効率よく反応生成水を除去するために通常１５０～２５０℃で行なうことができる。しかし、より優れた耐熱性を有するエステルを得るという観点から、まず１００～１５０℃にて１次エステル化反応を行なう。その後、１５０℃～２５０℃にて２次エステル化反応を行なう。

[0042] この１次エステル化反応は、好ましくは１００～１４０℃、さらに好ましくは１００～１３０℃で行なうことによって、耐熱性に優れたエステルが得られやすくなる。また、１次エステル化反応は、好ましくは１～１０時間、さらに好ましくは２～８時間とすることで耐熱性に優れたエステルが得られやすくなる。

[0043] ２次エステル化反応は、好ましくは１６０～２６０℃、さらに好ましくは１８０～２５０℃で行なうことが好ましい。この時、酸価が１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、好ましくは５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、さらに好ましくは２ｍｇＫＯＨ／ｇとなるまで２次エステル化反応を行なう。

また、エステル化反応はブレンステッド酸触媒やルイス酸触媒を使用して

もよいが、無触媒で行なうことが好ましい。

[0044] エステル化反応後、過剰な成分（Ｄ）を減圧下で留去し、粗エステルを得る。さらに粗エステルを吸着剤にて精製処理することにより、目的の冷凍機油用エステルを得ることができる。

[0045] 本発明の冷凍機油用エステルの４０℃における動粘度は、好ましくは、２０～５００ｍｍ^2／ｓである。より好ましくは２０～３００ｍｍ^2／ｓであり、さらに好ましくは２０～２５０ｍｍ^2／ｓ、最も好ましくは２０～１８０ｍｍ^2／ｓである。またヒドロキシル価は、好ましくは５～４０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、さらに好ましくは１５～３５ｍｇＫＯＨ／ｇである。

[0046] 本発明の冷凍機油用エステルは、単独で基油として使用することもできるし、その他の基油と混合して使用することもできる。また、公知の添加剤、例えばフェノール系の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール、チアジアゾールまたはジチオカーバメートなどの金属不活性化剤、エポキシ化合物またはカルボジイミドなどの酸捕捉剤、リン系の極圧剤などの添加剤を目的に応じて適宜配合することができる。

[0047] 本発明の冷凍機油用エステルは、非塩素系フロン冷媒や自然冷媒との相溶性が高いため、これら冷媒を含有する冷凍機用作動流体組成物に好適に用いることができる。非塩素系フロン冷媒としては、ハイドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）、ハイドロフルオロオレフィン（ＨＦＯ）、ハイドロカーボン（ＨＣ）や自然冷媒の単体、またはそれらの混合物が挙げられる。

[0048] ハイドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）冷媒の具体的な例としては、１，１，１，２－テトラフルオロエタン（Ｒ－１３４ａ）、ペンタフルオロエタン（Ｒ－１２５）、ジフルオロエタン（Ｒ－３２）、トリフルオロメタン（Ｒ－２３）、１，１，２，２－テトラロフルオロエタン（Ｒ－１３４）、１，１，１－トリフルオロエタン（Ｒ－１４３ａ）、１，１－ジフルオロエタン（Ｒ－１５２ａ）等のいずれかの１種または２種以上の混合物であることが好ましい。上記混合冷媒としては、例えばＲ－４０７Ｃ（Ｒ－１３４ａ／Ｒ－１２５／Ｒ－３２＝５２／２５／２３質量％）、Ｒ－４１０Ｒ（Ｒ－１２

５／Ｒ－３２＝５０／５０質量％）、Ｒ－４０４Ａ（Ｒ－１２５／Ｒ－１４３／Ｒ－１３４ａ＝４４／５２／４質量％）、Ｒ－４０７Ｅ（Ｒ－１３４ａ／Ｒ－１２５／Ｒ－３２＝６０／１５／２５質量％）、Ｒ－４１０Ｂ（Ｒ－３２／Ｒ－１２５＝４５／５５質量％）などが挙げられる。これらの中でも、特にＲ－１３４ａ及びＲ－３２の少なくとも一種を含む冷媒が好ましく、単一のＲ－３２冷媒がさらに好ましく挙げられる。

[0049] ハイドロフルオロオレフィン（ＨＦＯ）冷媒の具体的な例としては、１，２，３，３，３－ペンタフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２２５ｙｅ）、１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｚｅ）、２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ）、１，２，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｙｅ）、および３，３，３－トリフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２４３ｚｆ）等のいずれかの１種または２種以上の混合物であることが好ましい。冷媒物性の観点からは、ＨＦＯ－１２２５ｙｅ、ＨＦＯ－１２３４ｚｅおよびＨＦＯ－１２３４ｙｆから選ばれる１種又は２種以上であることが好ましい。

[0050] また、ハイドロカーボン（ＨＣ）冷媒としてはプロパン（Ｒ２９０）やイソブタン（Ｒ６００ａ）等やそれらの混合物が挙げられ、自然冷媒としては、アンモニアや二酸化炭素等が挙げられる。とくに、Ｒ２９０、Ｒ６００および二酸化炭素が好ましく挙げられる。

[0051] 冷凍機油用作動流体組成物は、通常、本発明による冷凍機油用エステルと非塩素系フロン冷媒もしくは自然冷媒との質量比が、１０：９０から９０：１０である。冷媒の質量比がこの範囲にあれば、作動流体組成物が適度な粘性を有するので、潤滑性に優れ、かつ冷凍効率も高いものとなり好ましい。

実施例

[0052] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

[0053] なお実施例および比較例で得られた冷凍機油用エステルの各種分析は、以下の方法に従って分析した。

酸価：　ＪＩＳ　Ｋ２５０１に準拠して測定した。

水酸基価：　ＪＩＳ　Ｋ００７０に準拠して測定した。

動粘度：　ＪＩＳ　Ｋ２２８３に準拠して測定した。

[0054] 実施例１の製造

ネオペンチルグリコール１２４ｇ（１．１９ｍｏｌ）、１，４－ブタンジオール３０ｇ（０．３４ｍｏｌ）、アジピン酸３５５ｇ（２．４３ｍｏｌ）、３，５，５－トリメチルヘキサノール３３９ｇ（２．３５ｍｏｌ）を４つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、１２０℃で反応水を留去しつつ常圧で３時間反応を行なった。その後、２００℃で酸価が２以下となるまで反応を７時間継続した。ついで、２００℃、１～５ｋＰａの減圧下にて過剰な３，５，５－トリメチルヘキサノールを留去し、粗エステルを得た。粗エステルを冷却し、これに酸性白土およびシリカ－アルミナ系の吸着剤を、それぞれ理論上得られるエステル量の１．０質量％となるように添加して吸着処理した。吸着処理温度、圧力、および吸着処理時間は１００℃、１～５ｋＰａ、２時間とした。最後に１ミクロンのフィルターを用いて濾過を行い、目的のエステルを得た。

[0055] 実施例２の製造

ネオペンチルグリコール１８０ｇ（１．７３ｍｏｌ）、１，４－ブタンジオール２５ｇ（０．２８ｍｏｌ）、アジピン酸３６０ｇ（２．４７ｍｏｌ）、３，５，５－トリメチルヘキサノール２５６ｇ（１．７８ｍｏｌ）を４つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、１１５℃で反応水を留去しつつ常圧で４時間反応を行なった。以降の工程は実施例１と同様にして行い目的のエステルを得た。

[0056] 実施例３の製造

ネオペンチルグリコール２０５ｇ（１．９７ｍｏｌ）、１，４－ブタンジオール２６ｇ（０．２８ｍｏｌ）、アジピン酸３７３ｇ（２．５５ｍｏｌ）

、３，５，５－トリメチルヘキサノール２１７ｇ（１．５０ｍｏｌ）を４つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、１２５℃で反応水を留去しつつ常圧で３時間反応を行なった。以降の工程は実施例１と同様にして行い目的のエステルを得た。

[0057] 実施例４の製造

ネオペンチルグリコール１７４ｇ（１．６６ｍｏｌ）、１，４－ブタンジオール４６ｇ（０．５１ｍｏｌ）、アジピン酸３７３ｇ（２．５５ｍｏｌ）、３，５，５－トリメチルヘキサノール２３８ｇ（１．６５ｍｏｌ）を４つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、１２０℃で反応水を留去しつつ常圧で４時間反応を行なった。以降の工程は実施例１と同様にして行い目的のエステルを得た。

[0058] 実施例５の製造

ネオペンチルグリコール１２９ｇ（１．２３ｍｏｌ）、１，５－ペンタンジオール２８ｇ（０．２６ｍｏｌ）、スベリン酸３９３ｇ（２．２５ｍｏｌ）、ｎ－オクタノール３００ｇ（２．３０ｍｏｌ）を４つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、１２０℃で反応水を留去しつつ常圧で５時間反応を行なった。以降の工程は実施例１と同様にして行い目的のエステルを得た。

[0059] 実施例６の製造

ネオペンチルグリコール２１５ｇ（２．０７ｍｏｌ）、１，３－プロパンジオール２２ｇ（０．２９ｍｏｌ）、アジピン酸３８５ｇ（２．６４ｍｏｌ）、３，５，５－トリメチルヘキサノール２１４ｇ（１．４９ｍｏｌ）を４つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、１２０℃で反応水を留去しつつ常圧で４時間反応を行なった。以降の工程は実施例１と同様にして行い目的のエステルを得た。

[0060] 実施例７の製造

ネオペンチルグリコール２１１ｇ（２．０３ｍｏｌ）、１，６－ヘキサンジオール４２ｇ（０．３６ｍｏｌ）、アジピン酸３８５ｇ（２．６４ｍｏｌ）、３，５，５－トリメチルヘキサノール２０６ｇ（１．４３ｍｏｌ）を４

つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、１１５℃で反応水を留去しつつ常圧で５時間反応を行なった。以降の工程は実施例１と同様にして行い目的のエステルを得た。

[0061] 比較例１の製造

ネオペンチルグリコール１７４ｇ（１．６６ｍｏｌ）、１，４－ブタンジオール４６ｇ（０．５１ｍｏｌ）、アジピン酸３７３ｇ（２．５５ｍｏｌ）、３，５，５－トリメチルヘキサノール２３８ｇ（１．６５ｍｏｌ）を４つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、２００℃で反応水を留去しつつ酸価が２以下となるまで常圧で反応を７時間継続した。ついで、２００℃、１～５ｋＰａの減圧下にて過剰な３，５，５－トリメチルヘキサノールを留去し、粗エステルを得た。粗エステルを冷却し、これに酸性白土およびシリカ－アルミナ系の吸着剤を、それぞれ理論上得られるエステル量の１．０質量％となるように添加して吸着処理した。吸着処理温度、圧力、および吸着処理時間は１００℃、１～５ｋＰａ、２時間とした。最後に１ミクロンのフィルターを用いて濾過を行い、目的のエステルを得た。

[0062] 比較例２の製造

ネオペンチルグリコール１０４ｇ（１．００ｍｏｌ）、１，４－ブタンジオール２７ｇ（０．３０ｍｏｌ）、アジピン酸３５１ｇ（２．４０ｍｏｌ）を４つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、２００℃で反応水を留去しつつ常圧で、酸価が２７０以下となるまで３時間反応を行い、エステル中間体を得た。このエステル中間体に、さらに３，５，５－トリメチルヘキサノール３６１ｇ（２．５０ｍｏｌ）を添加し酸価が２以下となるまで反応を７時間継続した。ついで、２００℃、１～５ｋＰａの減圧下にて過剰な３，５，５－トリメチルヘキサノールを留去し、粗エステルを得た。粗エステルを冷却し、これに酸性白土およびシリカ－アルミナ系の吸着剤を、それぞれ理論上得られるエステル量の１．０質量％となるように添加して吸着処理した。吸着処理温度、圧力、および吸着処理時間は１００℃、１～５ｋＰａ、２時間とした。最後に１ミクロンのフィルターを用いて濾過を行い、目的のエステ

ルを得た。

[0063] 耐熱性（加熱試験）

上記の冷凍機油用エステルについて加熱試験を実施することで、冷凍機油用エステルの耐熱性を評価した。耐熱性試験は空気雰囲気下、１３０℃の恒温槽内で７２時間加熱し、加熱後の冷凍機油用エステルの酸価を測定した。

[0064] 潤滑性（ＳＲＶ試験）

上記の冷凍機油用エステルについてＳＲＶ試験機にて潤滑性を評価した。ＳＲＶ試験はボール／ディスクで行い、試験片はそれぞれＳＵＪ－２製を用いた。試験条件は試験温度６０℃、荷重１００Ｎ、振幅１ｍｍ、振動数５０Ｈｚで行い、試験時間２５ｍｉｎ経過後の摩耗痕径を測定した。

[0065] 実施例１～７および比較例１～２の製造条件を表１、表２にまとめ、物性値、耐熱性、潤滑性について表３、表４にまとめた。なお、表１、表２には、各成分の仕込み比率を記載しており、表３、表４には、生成したエステルにおける各成分に由来の構成成分のモル比率の測定値を記載した。

[0066]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
仕込み（モル）※括弧内はA1モルに対するモル比率	成分A	1.19 (1.00)	1.73 (1.00)	1.97 (1.00)	1.66 (1.00)	1.23 (1.00)
	成分B	0.34 (0.29)	0.28 (0.16)	0.28 (0.14)	0.51 (0.31)	0.26 (0.21)
	成分C	2.43 (2.04)	2.47 (1.43)	2.55 (1.29)	2.55 (1.54)	2.25 (1.83)
	成分D	2.35 (1.97)	1.78 (1.03)	1.50 (0.76)	1.65 (0.99)	2.30 (1.87)
1次反応	反応温度（℃）	120	115	125	120	120
	反応時間（時間）	3	4	3	4	5
仕込み（モル）	成分D	—	—	—	—	—
2次反応	反応温度（℃）	200	200	200	200	200
	反応時間（時間）	7	7	8	7	8

[0067]

[表2]

		実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
仕込み（モル） ※括弧内はA1モルに対するモル比率	成分A	2.07 (1.00)	2.03 (1.00)	1.66 (1.00)	1.00 (1.00)
	成分B	0.29 (0.14)	0.36 (0.18)	0.51 (0.31)	0.30 (0.30)
	成分C	2.64 (1.28)	2.64 (1.30)	2.55 (1.54)	2.40 (2.40)
	成分D	1.49 (0.72)	1.43 (0.70)	1.62 (0.99)	—
1次反応	反応温度（℃）	120	125	—	200
	反応時間（時間）	4	5	—	3
仕込み（モル）	成分D	—	—	—	2.50 (2.50)
2次反応	反応温度（℃）	200	200	200	200
	反応時間（時間）	8	9	7	7

[0068]

[表3]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
構成成分（成分A 1モルに対するモル比率）	成分A	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	成分B	0.28	0.16	0.15	0.30	0.21
	成分C	2.04	1.42	1.30	1.54	1.83
	成分D	1.90	0.77	0.53	0.74	1.51
式(1)より算出される値 $B_{OH}/(A_{OH}+B_{OH})$		0.12	0.10	0.10	0.13	0.12
エステル中の（B）成分由来構成成分のモル比率		0.22	0.14	0.13	0.23	0.17
式(2)より算出される値		0.55	0.71	0.77	0.57	0.71
ヒドロキシル価（mgKOH／g）		23	32	35	37	26
40℃動粘度（mm^2／s）		65	147	223	154	75
酸価（mgKOH／g）		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
加熱試験（mgKOH/g）		0.1	0.2	0.2	0.3	0.2
SRV試験（μm）		410	420	410	405	415

[0069] [表4]

		実施例６	実施例７	比較例１	比較例２
構成成分（成分Ａ１モルに対するモル比率）	成分Ａ	１．００	１．００	１．００	１．００
	成分Ｂ	０．１４	０．１８	０．３０	０．３０
	成分Ｃ	１．２８	１．３０	１．５４	２．４０
	成分Ｄ	０．４９	０．４５	０．７６	２．３０
式(1)より算出される値 $B_{OH}/(A_{OH}+B_{OH})$		０．０９	０．１０	０．２３	０．２９
エステル中の（Ｂ）成分由来構成成分のモル比率		０．１２	０．１５	０．２３	０．２３
式(2)より算出される値		０．７５	０．６７	１．００	１．２６
ヒドロキシル価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）		３４	３１	３９	１３
４０℃動粘度（mm^2／ｓ）		３０４	３８５	１５６	６９
酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）		０．０１	０．０１	０．０１	０．０１
加熱試験（mgKOH/g）		０．３	０．１	１．７	２．０
ＳＲＶ試験（μｍ）		４２０	４１０	４１５	５５０

[0070] 表１～表４に示すように、実施例１～７のエステルは、潤滑性が優れてお

り、かつ耐熱性にも優れていることから、コンプレッサー内の厳しい潤滑条件下においても劣化し難く長期で使用する事ができるものである。また、加熱試験での酸価上昇を抑えられていることから、コンプレッサー内の金属等の腐食原因となる分解物の発生も抑えられるものである。

[0071] 一方、比較例１～２では、実施例のエステルと異なり酸価の上昇幅が大きいことから、実施例と比較して加熱試験によるエステルの分解が進んでいることが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 下記成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）および成分（Ｄ）から得られる冷凍機油用エステルであって、

前記エステル中の前記成分（Ａ）由来の構成成分１．０モルに対して、前記成分（Ｂ）由来の構成成分０．１～０．４モル、前記成分（Ｃ）由来の構成成分０．８～２．８モルおよび前記成分（Ｄ）由来の構成成分０．３～２．３モルの比率であり、

前記エステルのヒドロキシル価が５～４０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、式（１）および式（２）を満たすことを特徴とする、冷凍機油用エステル。

（Ａ） ネオペンチルグリコール

（Ｂ） 炭素数２～６で両末端の炭素にヒドロキシル基を有する直鎖状の２価アルコール

（Ｃ） 炭素数４～１０で両末端の炭素にカルボキシル基を有する直鎖状の２価カルボン酸

（Ｄ） 炭素数６～１２の１価アルコール

$$0.08 \leqq B_{OH} / (A_{OH} + B_{OH}) \leqq 0.15 \quad \cdots (1)$$

$$[B_{OH} / (A_{OH} + B_{OH})] / [B_{mol} / (A_{mol} + B_{mol})] \leqq 0.9 \quad \cdots (2)$$

（前記式（１）および前記式（２）において、

A_{OH}は、前記エステル中の前記成分（Ａ）由来の末端ヒドロキシル基のモル数であり、

B_{OH}は、前記エステル中の前記成分（Ｂ）由来の末端ヒドロキシル基のモル数であり、

A_{mol}は、前記エステル中の前記成分（Ａ）由来の構成成分のモル数であり、

B_{mol}は、前記エステル中の前記成分（Ｂ）由来の構成成分のモル数である）

[請求項2] 非塩素系フロン冷媒または自然冷媒と、請求項１記載の冷凍機油用エステルとを含有することを特徴とする、冷凍機油用作動流体組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/066756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C10M105/42(2006.01)i, *C10N20/00*(2006.01)n, *C10N30/06*(2006.01)n, *C10N30/08*(2006.01)n, *C10N40/30*(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)
C10M105/42, C10N20/00, C10N30/06, C10N30/08, C10N40/30

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	WO 2014/017596 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 30 January 2014 (30.01.2014), & US 2015/0184103 A1 & EP 2878652 A1 & CN 104508094 A & KR 10-2015-0036234 A	1-2
A	WO 2014/156738 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 02 October 2014 (02.10.2014), & EP 2980192 A1 & CN 104995288 A & KR 10-2015-0133190 A	1-2
A	JP 2001-501991 A (Exxon Chemical Patents Inc.), 13 February 2001 (13.02.2001), & US 5698502 A & EP 938536 A1 & KR 10-2000-0036032 A & CN 1233273 A	1-2

☒ 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	Date of mailing of the international search report
20 June 2016 (20.06.16)	28 June 2016 (28.06.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/066756

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 2013-181133 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 12 September 2013 (12.09.2013), & US 2015/0014575 A1 & EP 2821464 A1 & CN 104145006 A & KR 10-2014-0133828 A	1-2

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６６７５６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C10M105/42(2006.01)i, C10N20/00(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N30/08(2006.01)n, C10N40/30(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.　C10M105/42, C10N20/00, C10N30/06, C10N30/08, C10N40/30

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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	関連する請求項の番号
A	WO 2014/017596 A1 (ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社) 2014.01.30, & US 2015/0184103 A1 & EP 2878652 A1 & CN 104508094 A & KR 10-2015-0036234 A	1-2
A	WO 2014/156738 A1 (ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社) 2014.10.02, & EP 2980192 A1 & CN 104995288 A & KR 10-2015-0133190 A	1-2

☑　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	国際調査報告の発送日
２０．０６．２０１６	２８．０６．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｖ　５２８１
▲来▼田　優来
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

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
A	JP 2001-501991 A （エクソン・ケミカル・パテンツ・インク）2001.02.13, & US 5698502 A & EP 938536 A1 & KR 10-2000-0036032 A & CN 1233273 A	1-2
A	JP 2013-181133 A（ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社）2013.09.12, & US 2015/0014575 A1 & EP 2821464 A1 & CN 104145006 A & KR 10-2014-0133828 A	1-2