

(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 1 月 7 日(07.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/002523 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 155/02 (2006.01) *C10M 105/42* (2006.01)
C10M 169/04 (2006.01) *C10N 30/06* (2006.01)
C10M 105/38 (2006.01) *C10N 40/30* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/067497
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 17 日(17.06.2015)
- (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 2014-138364 2014 年 7 月 4 日(04.07.2014) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP];
〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高橋 仁(TAKAHASHI Hitoshi); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 澤田 健(SAWADA Ken); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 大城戸 武(OKIDO Takeshi); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 新保 紘子(SHIMPO Hiroko); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 今野 聡一郎(KONNO Souichirou); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 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))

(54) Title: WEAR-RESISTANCE ADDITIVE, REFRIGERATOR OIL, AND WORKING FLUID COMPOSITION FOR REFRIGERATOR

(54) 発明の名称: 耐摩耗添加剤、冷凍機油及び冷凍機用動作流体組成物

(57) Abstract: Provided is a wear-resistance additive comprising at least one substance selected from the group consisting of silicone oils, modified silicone oils in which an end of a silicone oil main chain is modified with a polyalkylene glycol, and fluorinated silicone oils.

(57) 要約: 本発明は、シリコン油、シリコン油の主鎖の末端をポリアルキレングリコールで変性した変性シリコン油、及びフッ素化シリコン油からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含有する耐摩耗添加剤を提供する。



WO 2016/002523 A1

明 細 書

発明の名称：

耐摩耗添加剤、冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物

技術分野

[0001] 本発明は、耐摩耗添加剤、冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物に関する。

背景技術

[0002] 冷蔵庫、カーエアコン、ルームエアコン、自動販売機などの冷凍機は、冷媒を冷凍サイクル内に循環させるためのコンプレッサを備える。そして、コンプレッサには、摺動部材を潤滑するための冷凍機油が充填される。一般的に、冷凍機油は、所望の特性に応じて配合される基油及び添加剤を含有する。添加剤としては、例えば冷凍機における摺動部材の耐摩耗性を向上させるために添加される、硫黄系摩耗防止剤、リン系摩耗防止剤、アルコール系摩耗防止剤、多価アルコール部分エステル系摩耗防止剤、多価アルコール部分エーテル系摩耗防止剤などが知られている（特許文献１～３参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開平３－２４３６９７号公報

特許文献２：特開２００１－２００２８５号公報

特許文献３：特開２０１１－１７８９９０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、摺動部材の耐摩耗性を向上させることが可能な耐摩耗添加剤、並びにそれを含有する冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物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

- [0005] 本発明は、シリコーン油、シリコーン油の主鎖の末端をポリアルキレングリコールで変性した変性シリコーン油、及びフッ素化シリコーン油からなる群より選ばれる少なくとも１種を含有する耐摩耗添加剤を提供する。
- [0006] また、本発明は、基油と、上記の耐摩耗添加剤と、を含有する冷凍機油を提供する。
- [0007] 耐摩耗添加剤の含有量は、冷凍機油全量基準で０．１質量ｐｐｍ以上５００質量ｐｐｍ以下であることが好ましい。
- [0008] 基油は、脂肪酸と多価アルコールを含むアルコールとのエステルを含有することが好ましい。
- [0009] エステルは、２～４個のヒドロキシル基を有する多価アルコールから選ばれる少なくとも１種と、炭素数６～１２の多塩基酸から選ばれる少なくとも１種と、炭素数４～１８の一価アルコール及び炭素数２～１２の一価脂肪酸から選ばれる少なくとも１種とから合成されるエステルを含有することが好ましい。
- [0010] また、本発明は、上記の冷凍機油と、冷媒と、を含有する冷凍機用作動流体組成物を提供する。

発明の効果

- [0011] 本発明によれば、摺動部材の耐摩耗性を向上させることが可能な耐摩耗添加剤、並びにそれを含有する冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0012] 本実施形態に係る耐摩耗添加剤は、シリコーン油、シリコーン油の主鎖の末端をポリアルキレングリコールで変性した変性シリコーン油、及びフッ素化シリコーン油からなる群より選ばれる少なくとも１種（以下、「所定のシリコーン油」ともいう。）を含有する。
- [0013] すなわち、シリコーン油、シリコーン油の主鎖の末端をポリアルキレングリコールで変性した変性シリコーン油、及びフッ素化シリコーン油からなる群より選ばれる少なくとも１種を含有する組成物は、耐摩耗添加剤として好

適に用いられる。また、シリコーン油、シリコーン油の主鎖の末端をポリアルキレングリコールで変性した変性シリコーン油、及びフッ素化シリコーン油からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する組成物は、耐摩耗添加剤の製造のために好適に用いられる。

[0014] シリコーン油としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサンが例示され、これらの中では、汎用性が高く入手しやすいことから、ジメチルポリシロキサンが特に好ましい。

[0015] シリコーン油の主鎖の末端をポリアルキレングリコールで変性した変性シリコーン油としては、ジメチルポリシロキサンの主鎖の末端をポリプロピレングリコールで変性した変性シリコーン油、ジメチルポリシロキサンの主鎖の末端をポリエチレングリコールで変性した変性シリコーン油が例示される。

[0016] フッ素化シリコーン油としては、ジメチルポリシロキサンの側鎖をフルオロアルキル基に変性したフッ素化シリコーン油、ジメチルポリシロキサンの側鎖をフルオロポリエーテル基に変性したフッ素化シリコーン油が例示される。

[0017] 所定のシリコーン油の動粘度は、特に制限されない。所定のシリコーン油の25℃における動粘度は、一態様として、耐摩耗性により優れる観点から、好ましくは50 mm²/s以上、より好ましくは100 mm²/s以上、更に好ましくは300 mm²/s以上であり、また、好ましくは100000 mm²/s以下、より好ましくは40000 mm²/s以下、更に好ましくは10000 mm²/s以下である。

[0018] 所定のシリコーン油の25℃における動粘度は、他の態様として、添加量あたりの耐摩耗効果が高く、長期間にわたる潤滑油中への分散性や貯蔵安定性に優れることから、好ましくは100 mm²/s以上、より好ましくは500 mm²/s以上、更に好ましくは5000 mm²/s以上、特に好ましくは20000 mm²/s以上であり、また、好ましくは100000 mm²/s以下、より好ましくは80000 mm²/s以下、更に好ましくは60000

mm^2/s 以下である。

- [0019] 耐摩耗添加剤は、所定のシリコン油からなってもよく、所定のシリコン油に加えて他の成分を更に含有していてもよい。
- [0020] 本実施形態に係る耐摩耗添加剤は、耐摩耗性の向上を必要とする潤滑油に好適に用いられ、特に冷凍機油に好適に用いられる。
- [0021] 本実施形態に係る冷凍機油は、基油と、シリコン油、シリコン油の主鎖の末端をポリアルキレングリコールで変性した変性シリコン油、及びフッ素化シリコン油からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する耐摩耗添加剤とを含有する。本実施形態に係る冷凍機油には、基油と、本実施形態に係る耐摩耗添加剤とを含有する態様が包含される。
- [0022] 基油としては、炭化水素油、含酸素油などを用いることができる。炭化水素油としては、鉱油系炭化水素油、合成系炭化水素油が例示される。含酸素油としては、エステル、ポリビニルエーテル、ポリアルキレングリコール、カーボネート、ケトン、ポリフェニルエーテル、シリコン、ポリシロキサン、パーフルオロエーテルが例示される。基油は、含酸素油を含有することが好ましく、エステルを含有することがより好ましい。
- [0023] 鉱油系炭化水素油は、パラフィン系、ナフテン系などの原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤精製、水素化精製、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化脱ろう、白土処理、硫酸洗浄などの方法で精製することによって得ることができる。これらの精製方法は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0024] 合成系炭化水素油としては、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ポリ α -オレフィン（PAO）、ポリブテン、エチレン- α -オレフィン共重合体などが挙げられる。
- [0025] エステルとしては、芳香族エステル、二塩基酸エステル、ポリオールエステル、コンプレックスエステル、炭酸エステル及びこれらの混合物などが例示される。エステルとしては、本実施形態に係る耐摩耗剤の耐摩耗性をより効果的に発揮させられる観点から、脂肪酸と多価アルコールを含むアルコー

ルとのエステル（ポリオールエステル、コンプレックスエステル）が好ましく、コンプレックスエステルがより好ましい。

[0026] 基油の含有量は、冷凍機油基油全量基準で、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上である。脂肪酸と多価アルコールを含むアルコールとのエステルの含有量は、冷凍機油全量基準で、好ましくは10質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは50質量%以上である。コンプレックスエステルの含有量は、冷凍機油全量基準で、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20質量%以上である。

[0027] ポリオールエステルは、多価アルコールと脂肪酸とから合成されるエステルである。脂肪酸としては、飽和脂肪酸が好ましく用いられる。脂肪酸の炭素数は、4～20であることが好ましく、4～18であることがより好ましく、4～9であることが更に好ましく、5～9であることが特に好ましい。ポリオールエステルは、多価アルコールの水酸基の一部がエステル化されずに水酸基のまま残っている部分エステルであってもよく、全ての水酸基がエステル化された完全エステルであってもよく、また部分エステルと完全エステルとの混合物であってもよい。ポリオールエステルの水酸基価は、好ましくは10mg KOH/g以下、より好ましくは5mg KOH/g以下、更に好ましくは3mg KOH/g以下である。

[0028] ポリオールエステルを構成する脂肪酸のうち、炭素数4～20の脂肪酸の割合が20～100モル%であることが好ましく、50～100モル%であることがより好ましく、70～100モル%であることが更に好ましく、90～100モル%であることが特に好ましい。

[0029] 炭素数4～20の脂肪酸としては、具体的には、直鎖状又は分岐状のブタン酸、直鎖状又は分岐状のペンタン酸、直鎖状又は分岐状のヘキサン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタン酸、直鎖状又は分岐状のオクタン酸、直鎖状又は分岐状のノナン酸、直鎖状又は分岐状のデカン酸、直鎖状又は分岐状のウンデカン酸、直鎖状又は分岐状のドデカン酸、直鎖状又は分岐状のトリデカン

酸、直鎖状又は分岐状のテトラデカン酸、直鎖状又は分岐状のペンタデカン酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデカン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデカン酸、直鎖状又は分岐状のオクタデカン酸、直鎖状又は分岐状のノナデカン酸、直鎖状又は分岐状のイコサン酸が挙げられる。さらに具体的には、 α 位及び β 位又は β 位に分岐を有する脂肪酸が好ましく、2-メチルプロパン酸、2-メチルブタン酸、2-メチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、2-エチルヘキサデカン酸などがより好ましく、中でも2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸が更に好ましい。

[0030] 脂肪酸は、炭素数4～20の脂肪酸以外の脂肪酸を含んでいてもよい。炭素数4～20の脂肪酸以外の脂肪酸としては、例えば炭素数21～24の脂肪酸を含んでいてもよい。具体的には、直鎖状又は分岐状のヘンイコ酸、直鎖状又は分岐状のドコサン酸、直鎖状又は分岐状のトリコサン酸、直鎖状又は分岐状のテトラコサン酸等が挙げられる。

[0031] ポリオールエステルを構成する多価アルコールとしては、水酸基を2～6個有する多価アルコールが好ましく用いられる。多価アルコールの炭素数としては、4～12が好ましく、5～10がより好ましい。具体的には、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ-（トリメチロールプロパン）、トリ-（トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどのヒンダードアルコールが好ましい。冷媒との相溶性及び加水分解安定性に特に優れることから、ペンタエリスリトール、又はペンタエリスリトールとジペンタエリスリトール）との混合エステルがより好ましい。

[0032] コンプレックスエステルとは、例えば以下の（a）又は（b）の方法で合成されるエステルである。

（a）多価アルコールと多塩基酸とのモル比を調整して、多塩基酸のカルボキシル基の一部がエステル化されずに残存するエステル中間体を合成し、次

いでその残存するカルボキシル基を一価アルコールでエステル化する方法

(b) 多価アルコールと多塩基酸とのモル比を調整して、多価アルコールの水酸基の一部がエステル化されずに残存するエステル中間体を合成し、次いでその残存する水酸基を一価脂肪酸でエステル化する方法

[0033] 上記(b)の方法により得られるコンプレックスエステルは、冷凍機油としての使用時に加水分解すると比較的強い酸が生成するため、上記(a)の方法により得られるコンプレックスエステルに比べて安定性が若干劣る傾向にある。本実施形態におけるコンプレックスエステルとしては、安定性のより高い、上記(a)の方法により得られるコンプレックスエステルが好ましい。

[0034] コンプレックスエステルとしては、2～4個のヒドロキシル基を有する多価アルコールから選ばれる少なくとも1種と、炭素数6～12の多塩基酸から選ばれる少なくとも1種と、炭素数4～18の一価アルコール及び炭素数2～12の一価脂肪酸から選ばれる少なくとも1種とから合成されるエステルであることが好ましい。

[0035] 2～4個のヒドロキシル基を有する多価アルコールとしては、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。2～4個のヒドロキシル基を有する多価アルコールとしては、コンプレックスエステルを基油として用いたときに好適な粘度を確保し、良好な低温特性を得られる観点から、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパンが好ましく、幅広く粘度調整のできる観点から、ネオペンチルグリコールがより好ましい。

[0036] 更なる潤滑性の向上を図ることができる観点から、コンプレックスエステルを構成する多価アルコールが、2～4個のヒドロキシル基を有する多価アルコールに加えて、ネオペンチルグリコール以外の炭素数2～10の二価アルコールを更に含有することが好ましい。ネオペンチルグリコール以外の炭素数2～10の二価アルコールとしては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、2-メチ

ルー 1, 3-プロパンジオール、3-メチルー 1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチルー 1, 3-ペンタンジオールなどが挙げられ、合成された基油の特性のバランスの良いブタンジオールが好ましい。ブタンジオールとしては、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオールなどがあるが、良好な特性が得られる点から、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオールがより好ましい。ネオペンチルグリコール以外の炭素数 2~10 の二価アルコールは、2~4 個のヒドロキシル基を有する多価アルコール 1 モルに対して、1.2 モル以下であることが好ましく、0.8 モル以下であることがより好ましく、0.4 モル以下であることが更に好ましい。

[0037] 炭素数 6~12 の多塩基酸としては、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、トリメリット酸などが挙げられる。これらの中でも、合成されたエステルの特性のバランスに優れ、入手が容易である観点から、アジピン酸、セバシン酸が好ましく、アジピン酸がより好ましい。炭素数 6~12 の多塩基酸は、2~4 個のヒドロキシル基を有する多価アルコール 1 モルに対して、0.4 モル~4 モルであることが好ましく、0.5 モル~3 モルであることがより好ましく、0.6 モル~2.5 モルであることが更に好ましい。

[0038] 炭素数 4~18 の一価アルコールとしては、直鎖又は分岐のブタノール、直鎖又は分岐のペンタノール、直鎖又は分岐のヘキサノール、直鎖又は分岐のヘプタノール、直鎖又は分岐のオクタノール、直鎖又は分岐のノナノール、直鎖又は分岐のデカノール、直鎖又は分岐のドデカノール、オレイルアルコールなどの脂肪族アルコールが挙げられる。炭素数 4~18 の一価アルコールは、特性のバランスの点から、好ましくは炭素数 6~10 の一価アルコールであり、より好ましくは炭素数 8~10 の一価アルコールである。これらの中でも、合成されたコンプレックスエステルの低温特性が良好になる観点から、2-エチルヘキサノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノールが更に好ましい。

[0039] 炭素数 2 ～ 12 の一価脂肪酸としては、直鎖又は分岐のエタン酸、直鎖又は分岐のプロパン酸、直鎖又は分岐のブタン酸、直鎖又は分岐のペンタン酸、直鎖又は分岐のヘキサン酸、直鎖又は分岐のヘプタン酸、直鎖又は分岐のオクタン酸、直鎖又は分岐のノナン酸、直鎖又は分岐のデカン酸、直鎖又は分岐のドデカン酸などが挙げられる。炭素数 2 ～ 12 の一価脂肪酸は、好ましくは炭素数 8 ～ 10 の一価脂肪酸であり、これらの中でも低温特性の観点から、より好ましくは 2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸である。

[0040] 耐摩耗添加剤の含有量は、冷媒雰囲気下での潤滑性の向上の観点から、冷凍機油全量基準で、好ましくは 0.1 質量 ppm 以上、より好ましくは 1 質量 ppm 以上、更に好ましくは 3 質量 ppm 以上、特に好ましくは 5 質量 ppm 以上である。耐摩耗添加剤の含有量は、冷媒雰囲気下での析出性の観点から、冷凍機油全量基準で、好ましくは 500 質量 ppm 以下、より好ましくは 100 質量 ppm 以下、更に好ましくは 50 質量 ppm 以下である。所定のシリコン油を含有する耐摩耗添加剤は、従来の耐摩耗添加剤（例えば特許文献 1 ～ 3 に記載の摩耗防止剤）に比べて、少ない含有量で優れた耐摩耗性を発揮する。

[0041] 冷凍機油は、本実施形態に係る耐摩耗添加剤に加えて、他の添加剤を更に含有していてもよい。他の添加剤としては、酸化防止剤、摩擦調整剤、本実施形態に係る耐摩耗添加剤以外の摩耗防止剤、極圧剤、防錆剤、金属不活性化剤などが例示される。

[0042] 冷凍機油の 40℃における動粘度は、好ましくは $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $4 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、更に好ましくは $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であり、また、好ましくは $1000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $500 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、更に好ましくは $400 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下とすることができる。冷凍機油の 100℃における動粘度は、好ましくは $1 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であり、また、好ましくは $100 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $50 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下とすることができる。

- [0043] 冷凍機油の流動点は、好ましくは -10°C 以下、より好ましくは -20°C 以下とすることができる。
- [0044] 冷凍機油の体積抵抗率は、好ましくは $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ 以上、より好ましくは $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ 以上、更に好ましくは $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{m}$ 以上とすることができる。特に、密閉型の冷凍機用に用いる場合には高い電気絶縁性であると好ましい。本発明における体積抵抗率は、JIS C 2101 : 1999「電気絶縁油試験方法」に準拠して測定した 25°C での値を意味する。
- [0045] 冷凍機油の水分含有量は、冷凍機油全量基準で、好ましくは 200 ppm 以下、より好ましくは 100 ppm 以下、更に好ましくは 50 ppm 以下とすることができる。特に密閉型の冷凍機用に用いる場合には、冷凍機油の熱・化学的安定性や電気絶縁性への影響の観点から、水分含有量が少ないことが好ましい。
- [0046] 冷凍機油の酸価は、冷凍機又は配管に用いられている金属への腐食を防止する観点から、好ましくは 1.0 mg KOH/g 以下、より好ましくは 0.1 mg KOH/g 以下とすることができる。本発明における酸価は、JIS K 2501 : 2003「石油製品及び潤滑油—中和価試験方法」に準拠して測定した酸価を意味する。
- [0047] 冷凍機油の灰分は、冷凍機油の熱・化学的安定性を高めスラッジ等の発生を抑制する観点から、好ましくは 100 ppm 以下、より好ましくは 50 ppm 以下とすることができる。本発明における灰分は、JIS K 2272 : 1998「原油及び石油製品—灰分及び硫酸灰分試験方法」に準拠して測定した灰分の値を意味する。
- [0048] 本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物は、基油と、シリコーン油、シリコーン油の主鎖の末端をポリアルキレングリコールで変性した変性シリコーン油、及びフッ素化シリコーン油からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する摩耗添加剤とを含有する冷凍機油と、冷媒とを含有する。本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物には、本実施形態に係る冷凍機油と、冷

媒とを含有する態様が包含される。

[0049] 冷媒としては、飽和フッ化炭化水素冷媒、不飽和フッ化炭化水素冷媒、炭化水素冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒、ビス（トリフルオロメチル）サルファイド冷媒、3フッ化ヨウ化メタン冷媒、及び、アンモニア、二酸化炭素等の自然系冷媒が例示される。

[0050] 飽和フッ化炭化水素冷媒としては、好ましくは炭素数1～3、より好ましくは1～2の飽和フッ化炭化水素が挙げられる。具体的には、ジフルオロメタン（R 3 2）、トリフルオロメタン（R 2 3）、ペンタフルオロエタン（R 1 2 5）、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン（R 1 3 4）、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（R 1 3 4 a）、1, 1, 1-トリフルオロエタン（R 1 4 3 a）、1, 1-ジフルオロエタン（R 1 5 2 a）、フルオロエタン（R 1 6 1）、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン（R 2 2 7 e a）、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン（R 2 3 6 e a）、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン（R 2 3 6 f a）、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（R 2 4 5 f a）、および1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン（R 3 6 5 m f c）、又はこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0051] 飽和フッ化炭化水素冷媒としては、上記の中から用途や要求性能に応じて適宜選択されるが、例えばR 3 2単独；R 2 3単独；R 1 3 4 a単独；R 1 2 5単独；R 1 3 4 a／R 3 2＝60～80質量％／40～20質量％の混合物；R 3 2／R 1 2 5＝40～70質量％／60～30質量％の混合物；R 1 2 5／R 1 4 3 a＝40～60質量％／60～40質量％の混合物；R 1 3 4 a／R 3 2／R 1 2 5＝60質量％／30質量％／10質量％の混合物；R 1 3 4 a／R 3 2／R 1 2 5＝40～70質量％／15～35質量％／5～40質量％の混合物；R 1 2 5／R 1 3 4 a／R 1 4 3 a＝35～55質量％／1～15質量％／40～60質量％の混合物などが好ましい例として挙げられる。さらに具体的には、R 1 3 4 a／R 3 2＝70／30質量％の混合物；R 3 2／R 1 2 5＝60／40質量％の混合物；R 3 2／R 1

25 = 50 / 50 質量%の混合物 (R 4 1 0 A) ; R 3 2 / R 1 2 5 = 4 5 / 5 5 質量%の混合物 (R 4 1 0 B) ; R 1 2 5 / R 1 4 3 a = 5 0 / 5 0 質量%の混合物 (R 5 0 7 C) ; R 3 2 / R 1 2 5 / R 1 3 4 a = 3 0 / 1 0 / 6 0 質量%の混合物 ; R 3 2 / R 1 2 5 / R 1 3 4 a = 2 3 / 2 5 / 5 2 質量%の混合物 (R 4 0 7 C) ; R 3 2 / R 1 2 5 / R 1 3 4 a = 2 5 / 1 5 / 6 0 質量%の混合物 (R 4 0 7 E) ; R 1 2 5 / R 1 3 4 a / R 1 4 3 a = 4 4 / 4 / 5 2 質量%の混合物 (R 4 0 4 A) などを用いることができる。

[0052] 不飽和フッ化炭化水素 (H F O) 冷媒としては、フッ素数が3～5のフルオロプロペンが好ましく、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (H F O-1 2 2 5 y e)、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (H F O-1 2 3 4 z e)、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (H F O-1 2 3 4 y f)、1, 2, 3, 3-テトラフルオロプロペン (H F O-1 2 3 4 y e)、及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン (H F O-1 2 4 3 z f) のいずれかの1種又は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、H F O-1 2 2 5 y e、H F O-1 2 3 4 z e 及びH F O-1 2 3 4 y f から選ばれる1種又は2種以上であることが好ましい。

[0053] 炭化水素冷媒としては、炭素数1～5の炭化水素が好ましく、具体的には例えば、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン (R 2 9 0)、シクロプロパン、ノルマルブタン、イソブタン、シクロブタン、メチルシクロプロパン、2-メチルブタン、ノルマルペンタンまたはこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらの中でも、25℃、1気圧で気体のものが好ましく用いられ、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、2-メチルブタン又はこれらの混合物が好ましい。

[0054] 本実施形態に係る冷凍機油は、通常、冷凍機において、冷媒と混合された冷凍機用作動流体組成物の形で存在している。本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物における冷凍機油の含有量は、特に制限されないが、冷媒100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上

であり、また、好ましくは500質量部以下、より好ましくは400質量部以下である。

[0055] 本実施形態に係る冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物は、往復動式や回転式の密閉型圧縮機を有するエアコン、冷蔵庫、開放型又は密閉型のカーエアコン、除湿機、給湯器、冷凍庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等の冷却装置、遠心式の圧縮機を有するもの等に好適に用いられる。

実施例

[0056] 以下、実施例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0057] 基油として、以下に示す手順で製造したエステル(A-1)～(A-5)を用いた。

[エステル(A-1)の製造]

ネオペンチルグリコールと1,4-ブタンジオールとアジピン酸とを、ネオペンチルグリコール/1,4-ブタンジオール/アジピン酸=1/0.3/2.4(モル比)で反応させて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を、ネオペンチルグリコール/3,5,5-トリメチルヘキサノール=1/2.5(モル比)で、触媒、溶媒を使用せずに反応させ、残存した未反応物を蒸留で除去した。そして、最終工程で吸着処理(白土処理)を行って微量の不純物を除去し、エステル(40℃における動粘度67.8mm²/s、粘度指数145、流動点-50℃)を得た。

[0058] [エステル(A-2)の製造]

トリメチロールプロパンとアジピン酸とを、トリメチロールプロパン/アジピン酸=1/2.4(モル比)で反応させて、エステル中間体を得た。このエステル中間体に、さらに2-エチルヘキサノールを、トリメチロールプロパン/2-エチルヘキサノール=1/1.9(モル比)となるように反応させ、残存した未反応物を蒸留で除去した。そして、最終工程で吸着処理(

白土処理)を行って微量の不純物を除去し、エステル(40℃における動粘度68.8 mm²/s、粘度指数120、流動点-55℃)を得た。

[0059] [実施例3:エステル(A-3)の製造]

ネオペンチルグリコールとアジピン酸とを、ネオペンチルグリコール/アジピン酸=1/0.8(モル比)で反応させて、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-トリメチルヘキサン酸を、ネオペンチルグリコール/3,5,5-トリメチルヘキサン酸=1/0.5(モル比)となるように反応させ、残存した未反応物を蒸留で除去した。そして、最終工程で吸着処理(白土処理)を行って微量の不純物を除去し、エステル(動粘度71.5 mm²/s、粘度指数114、流動点-55℃)を得た。

[0060] [実施例4:エステル(A-4)の製造]

ネオペンチルグリコールと1,4-ブタンジオールとアジピン酸とを、ネオペンチルグリコール/1,4-ブタンジオール/アジピン酸=1/0.1/1.2(モル比)で反応させて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を、ネオペンチルグリコール/3,5,5-トリメチルヘキサノール=1/0.3(モル比)で、触媒、溶媒を使用せずに反応させ、残存した未反応物を蒸留で除去した。そして、最終工程で吸着処理(白土処理)を行って微量の不純物を除去し、エステル(40℃における動粘度275.9 mm²/s、粘度指数117、流動点-35℃)を得た。

[0061] [実施例5:エステル(A-5)の製造]

ネオペンチルグリコールとアジピン酸とを、ネオペンチルグリコール/アジピン酸=1/0.8(モル比)で反応させて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-トリメチルヘキサン酸を、ネオペンチルグリコール/3,5,5-トリメチルヘキサン酸=1/0.3(モル比)で、触媒、溶媒を使用せずに反応させ、残存した未反応物を蒸留で除去した。そして、最終工程で吸着処理(白土処理)を行って微量の不純物を除去し、エステル(40℃における動粘度300 mm²/s、粘度指数114、流

動点 -35°C)を得た。

[0062] また、基油として以下のエステル (b-1) ~ (b-5) を用いた。

(b-1) ペンタエリスリトールと、2-メチルプロパン酸及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の混合酸 (2-メチルプロパン酸 : 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 = 1 : 1 (質量比)) の混合酸とのエステル (40°C における動粘度 $69.4\text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数 95、流動点 -45°C)

(b-2) ジペンタエリスリトールと、ノルマルブタン酸及び3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の混合酸 (ノルマルブタン酸 : 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 = 7 : 3 (質量比)) の混合酸とのエステル (40°C における動粘度 $68.1\text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数 90、流動点 -45°C)

(b-3) トリメチロールプロパンとオレイン酸とのエステル (40°C における動粘度 $50.3\text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数 176)

(b-4) ペンタエリスリトールとペンタン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とのエステル (40°C における動粘度 $31.4\text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数 118、流動点 -55°C 未満)

(b-5) ペンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とのエステル (40°C における動粘度 $68.3\text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数 87、流動点 -45°C)

[0063] エステル (A-1) ~ (A-5)、(b-1) ~ (b-5) の動粘度及び粘度指数は、JIS K2283 : 2000 に準拠して測定した。流動点は、JIS K2269 : 1987 に準拠して測定した。また、エステル (b-1) ~ (b-5) についても、製造の最終工程で吸着処理 (白土処理) を行い、微量の不純物を除去した。

[0064] 耐摩耗添加剤として、以下の添加剤 1 ~ 4 を用いた。なお、添加剤 1 ~ 4 の 25°C における動粘度は、それぞれ $100\text{ mm}^2/\text{s}$ ~ $50000\text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲内であった。

添加剤 1 : ジメチルポリシロキサン (25°C における動粘度 : $30000\text{ mm}^2/\text{s}$)

添加剤 2 : ジメチルポリシロキサンの主鎖の末端をポリアルキレングリコールで変性した変性シリコン油

添加剤 3 : ジメチルポリシロキサンの主鎖の末端をエステルで変性した変性シリコン油

添加剤 4 : ジメチルポリシロキサンの側鎖をフルオロポリエーテル基に変性したフッ素化シリコン油

[0065] 上記の基油及び添加剤を表 1 ～ 6 に示す配合比で配合して供試油を調製した。各供試油について、以下の耐摩耗性試験を行った。結果を表 1 ～ 6 に示す。なお、25℃における動粘度が100mm²/s、1000mm²/s、50000mm²/sのジメチルポリシロキサンについても、それぞれ含有量1～50質量ppm（供試油全量基準）の範囲において、添加剤1を使用した場合と同様の結果を得ることができる。

[0066] （耐摩耗性試験）

実コンプレッサと類似の冷媒雰囲気にてできる、神鋼造機（株）製の高圧雰囲気摩擦試験機（回転ベーン材と固定ディスク材との回転しゅう動方式）を用いて、冷媒圧力変動耐摩耗性試験を行った。試験条件は、評価冷媒の種類ごとに下記の耐摩耗性試験－（1）～（6）の条件のいずれかとした。

耐摩耗性試験－（1）：冷媒にR134aを使用し、試験容器内圧力は1.6MPa。

耐摩耗性試験－（2）：冷媒にR410Aを使用し、試験容器内圧力は1.6MPa。

耐摩耗性試験－（3）：冷媒にR32を使用し、試験容器内圧力は1.6MPa。

耐摩耗性試験－（4）：冷媒にHFO-1234yfを使用し、試験容器内圧力は1.6MPa。

耐摩耗性試験－（5）：n-ヘキサン（冷凍機油に対して容積で20%配合。R290等の炭化水素冷媒は安全面での不安があるため代替として使用。））、試験容器内圧力は常圧より若干高い圧力。

耐摩耗性試験－（６）：冷媒に CO_2 を使用し、試験容器内圧力は 1.6MPa 。

[0067] 耐摩耗性試験－（１）～（６）のいずれについても、油量 600ml 、試験温度 100°C 、回転数 650rpm 、負荷荷重 70kgf とし、試験容器内圧力を、試験開始 30 分後に $100\text{L}/\text{min}$ で大気圧まで下げ、その状態で更に 30 分間試験を続行することとした。また、ベーン材としては SKH-51 、ディスク材としては FC250 を用いた点も共通である。なお、耐摩耗性の評価は、ディスク材の摩耗量が極めて少ないことから、ベーン材の摩耗深さによって行った。結果を表 $1\sim6$ に示す。

[0068] [表1]

		供試油 1	供試油 2	供試油 3	供試油 4	供試油 5
基油組成	種類	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
	混合比率（質量比）	100	100	100	100	100
供試油 組成	基油（質量％）	100	100	100	100	100
	添加剤 1（質量 ppm）	－	－	－	－	－
	添加剤 2（質量 ppm）	－	－	－	－	－
	添加剤 3（質量 ppm）	－	－	－	－	－
	添加剤 4（質量 ppm）	－	－	－	－	－
耐摩耗性 試験	冷媒	R134a				
	摩耗深さ（ μm ）	10.2	10.1	9.4	7.2	7.1
	冷媒	R410A				
	摩耗深さ（ μm ）	10.3	9.9	8.9	6.2	6.6
	冷媒	R32				
	摩耗深さ（ μm ）	11.1	14.8	13.3	8.1	9.1
	冷媒	HFO-1234yf				
	摩耗深さ（ μm ）	10.5	12.8	11.5	7.9	8.8
	冷媒	ヘキサン				
	摩耗深さ（ μm ）	11.4	14.1	12.6	10.2	8.9
	冷媒	CO_2				
	摩耗深さ（ μm ）	18.2	17.7	16.4	13.1	11.1

[0069]

[表2]

		供試油 6	供試油 7	供試油 8	供試油 9	供試油 10
基油組成	種類	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
	混合比率(質量比)	100	100	100	100	100
供試油 組成	基油(質量%)	残部	残部	残部	残部	残部
	添加剤 1(質量 ppm)	5	-	-	-	-
	添加剤 2(質量 ppm)	-	100	-	-	-
	添加剤 3(質量 ppm)	-	-	400	-	5
	添加剤 4(質量 ppm)	-	-	-	0.5	-
耐摩耗性 試験	冷媒	R134a				
	摩耗深さ(μm)	9.1	9.3	9.9	6.5	7.3
	冷媒	R410A				
	摩耗深さ(μm)	9.3	8.6	9.9	5.7	8.8
	冷媒	R32				
	摩耗深さ(μm)	10.4	12.3	14.5	7.7	11.5
	冷媒	HFO-1234yf				
	摩耗深さ(μm)	9.1	11.7	11.7	7.3	10.0
	冷媒	ヘキサン				
	摩耗深さ(μm)	8.8	10.4	13.6	8.8	9.8
	冷媒	CO ₂				
	摩耗深さ(μm)	12.3	13.7	16.9	10.6	11.7

[0070] [表3]

		供試油 11	供試油 12	供試油 13	供試油 14	供試油 15
基油組成	種類	b-1	b-2	b-3	b-4	b-5
	混合比率(質量比)	100	100	100	100	100
供試油 組成	基油(質量%)	100	100	100	100	100
	添加剤 1(質量 ppm)	-	-	-	-	-
	添加剤 2(質量 ppm)	-	-	-	-	-
	添加剤 3(質量 ppm)	-	-	-	-	-
	添加剤 4(質量 ppm)	-	-	-	-	-
耐摩耗性 試験	冷媒	R134a				
	摩耗深さ(μm)	17.7	16.1	15.4	23.8	17.3
	冷媒	R410A				
	摩耗深さ(μm)	18.9	13.8	16.3	27.5	15.5
	冷媒	R32				
	摩耗深さ(μm)	15.5	18.8	19.4	23.6	16.8
	冷媒	HFO-1234yf				
	摩耗深さ(μm)	14.9	-	13.5	22.4	14.4
	冷媒	ヘキサン				
	摩耗深さ(μm)	18.8	-	16.9	27.8	17.9
	冷媒	CO ₂				
	摩耗深さ(μm)	22.3	-	19.9	25.9	20.2

[0071]

[表4]

		供試油 16	供試油 17	供試油 18	供試油 19	供試油 20
基油組成	種類	b-1	b-2	b-3	b-4	b-5
	混合比率(質量比)	100	100	100	100	100
供試油 組成	基油(質量%)	残部	残部	残部	残部	残部
	添加剤 1(質量 ppm)	5	-	-	-	-
	添加剤 2(質量 ppm)	-	100	-	-	-
	添加剤 3(質量 ppm)	-	-	400	-	5
	添加剤 4(質量 ppm)	-	-	-	0.5	-
耐摩耗性 試験	冷媒	R134a				
	摩耗深さ(μm)	17.1	15.9	15.3	23.1	17.9
	冷媒	R410A				
	摩耗深さ(μm)	18.2	13.3	15.3	27.2	16.5
	冷媒	R32				
	摩耗深さ(μm)	15.1	18.6	19.9	23.1	17.9
	冷媒	HFO-1234yf				
	摩耗深さ(μm)	14.0	-	13.3	21.4	15.9
	冷媒	ヘキサン				
	摩耗深さ(μm)	17.8	-	17.9	27.3	16.3
	冷媒	CO ₂				
	摩耗深さ(μm)	20.3	-	20.5	24.9	26.2

[0072] [表5]

		供試油 21	供試油 22	供試油 23	供試油 24	供試油 25
基油組成	種類	A-1/b-5	A-2/b-4	A-3/b-3	A-4/b-2	A-5/b-1
	混合比率(質量比)	50/50	10/90	20/80	80/20	60/40
供試油 組成	基油(質量%)	100	100	100	100	100
	添加剤 1(質量 ppm)	-	-	-	-	-
	添加剤 2(質量 ppm)	-	-	-	-	-
	添加剤 3(質量 ppm)	-	-	-	-	-
	添加剤 4(質量 ppm)	-	-	-	-	-
耐摩耗性 試験	冷媒	R134a				
	摩耗深さ(μm)	12.7	12.9	12.3	9.1	9.3
	冷媒	R410A				
	摩耗深さ(μm)	13.1	12.1	10.3	7.9	8.3
	冷媒	R32				
	摩耗深さ(μm)	13.3	17.1	15.2	10.0	10.9
	冷媒	HFO-1234yf				
	摩耗深さ(μm)	12.1	14.3	13.3	9.9	10.8
	冷媒	ヘキサン				
	摩耗深さ(μm)	13.1	15.1	13.9	12.2	11.1
	冷媒	CO ₂				
	摩耗深さ(μm)	20.0	19.9	-	14.9	13.3

[0073]

[表6]

		供試油 26	供試油 27	供試油 28	供試油 29	供試油 30
基油組成	種類	A-1/b-5	A-2/b-4	A-3/b-3	A-4/b-2	A-5/b-1
	混合比率(質量比)	50/50	10/90	20/80	80/20	60/40
供試油 組成	基油(質量%)	残部	残部	残部	残部	残部
	添加剤 1(質量 ppm)	—	—	—	—	0.5
	添加剤 2(質量 ppm)	10	—	—	—	—
	添加剤 3(質量 ppm)	—	20	—	50	—
	添加剤 4(質量 ppm)	—	—	100	—	—
耐摩耗性 試験	冷媒	R134a				
	摩耗深さ(μm)	9.6	13.3	10.3	9.8	7.7
	冷媒	R410A				
	摩耗深さ(μm)	11.4	14.4	8.8	9.9	8.1
	冷媒	R32				
	摩耗深さ(μm)	10.0	17.1	13.3	12.8	7.8
	冷媒	HFO-1234yf				
	摩耗深さ(μm)	9.9	14.1	11.1	8.9	8.3
	冷媒	ヘキサン				
	摩耗深さ(μm)	10.9	15.0	13.1	13.3	9.2
	冷媒	CO ₂				
	摩耗深さ(μm)	17.2	17.7	—	16.3	10.8

請求の範囲

- [請求項1] シリコーン油、シリコーン油の主鎖の末端をポリアルキレングリコールで変性した変性シリコーン油、及びフッ素化シリコーン油からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する耐摩耗添加剤。
- [請求項2] 基油と、請求項1に記載の耐摩耗添加剤と、を含有する冷凍機油。
- [請求項3] 前記耐摩耗添加剤の含有量が冷凍機油全量基準で0.1質量ppm以上500質量ppm以下である、請求項2に記載の冷凍機油。
- [請求項4] 前記基油が脂肪酸と多価アルコールを含むアルコールとのエステルを含有する、請求項2又は3に記載の冷凍機油。
- [請求項5] 前記エステルが、2～4個のヒドロキシル基を有する多価アルコールから選ばれる少なくとも1種と、炭素数6～12の多塩基酸から選ばれる少なくとも1種と、炭素数4～18の一価アルコール及び炭素数2～12の一価脂肪酸から選ばれる少なくとも1種とから合成されるエステルを含有する、請求項4に記載の冷凍機油。
- [請求項6] 請求項2～5のいずれか一項に記載の冷凍機油と、冷媒と、を含有する冷凍機用作動流体組成物。
- [請求項7] シリコーン油、シリコーン油の主鎖の末端をポリアルキレングリコールで変性した変性シリコーン油、及びフッ素化シリコーン油からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する組成物の耐摩耗添加剤としての応用。
- [請求項8] シリコーン油、シリコーン油の主鎖の末端をポリアルキレングリコールで変性した変性シリコーン油、及びフッ素化シリコーン油からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する組成物の耐摩耗添加剤の製造のための応用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067497

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M155/02(2006.01)i, C10M169/04(2006.01)i, C10M105/38(2006.01)n,
C10M105/42(2006.01)n, C10N30/06(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)

C10M155/02, C10M169/04, C10M105/38, C10M105/42, C10N30/06, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN),
DWPI(Thomson Innovation)

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 2543919 B2 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 16 October 1996 (16.10.1996), claim 1; full specification & US 4946611 A & KR 10-1993-0010532 B	1-4, 6-8 5
X Y	JP 7-102276 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 18 April 1995 (18.04.1995), claim 1; paragraphs [0001], [0010] to [0014] (Family: none)	1-2, 7-8 4-6
X	JP 2005-008737 A (NSK Ltd.), 13 January 2005 (13.01.2005), claims 1 to 2; paragraphs [0013], [0016] to [0020], [0040] to [0045] (Family: none)	1, 7-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 August 2015 (25.08.15)

Date of mailing of the international search report
01 September 2015 (01.09.15)

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/JP2015/067497

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-339324 A (NSK Ltd.), 02 December 2004 (02.12.2004), claim 1; paragraphs [0006] to [0008], [0018], [0028] (Family: none)	1, 7-8
X	CN 101368127 A (Dongjiang LU), 18 February 2009 (18.02.2009), full specification (Family: none)	1, 7-8
Y	JP 2801703 B2 (Kao Corp.), 21 September 1998 (21.09.1998), claim 1; table 1 & US 5096606 A & EP 415778 A1	4-6
Y	JP 2849155 B2 (Japan Energy Corp.), 20 January 1999 (20.01.1999), claims 1 to 3; table 1 & EP 406479 A1 & KR 10-1995-0005694 B	4-6
Y	JP 3-217494 A (Kao Corp.), 25 September 1991 (25.09.1991), claim 1; table 1 & EP 440069 A1	4-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C10M155/02(2006.01)i, C10M169/04(2006.01)i, C10M105/38(2006.01)n, C10M105/42(2006.01)n, C10N30/06(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（I P C））

Int.Cl. C10M155/02, C10M169/04, C10M105/38, C10M105/42, C10N30/06, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII), CAplus/REGISTRY (STN), DWPI (Thomson Innovation)

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
X Y	JP 2543919 B2（出光興産株式会社）1996. 10. 16, 請求項 1, 明細書全文 & US 4946611 A & KR 10-1993-0010532 B	1-4, 6-8 5
X Y	JP 7-102276 A（工業技術院長）1995. 04. 18, 請求項 1, [0001], [0010]-[0014] （ファミリーなし）	1-2, 7-8 4-6

☒ 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

2 5 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

▲来▼田 優来

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

5 2 8 1

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
X	JP 2005-008737 A (日本精工株式会社) 2005. 01. 13, 請求項 1-2, [0013], [0016]-[0020], [0040]-[0045] (ファミリーなし)	1, 7-8
X	JP 2004-339324 A (日本精工株式会社) 2004. 12. 02, 請求項 1, [0006]-[0008], [0018], [0028] (ファミリーなし)	1, 7-8
X	CN 101368127 A (呂東江) 2009. 02. 18, 明細書全文 (ファミリーなし)	1, 7-8
Y	JP 2801703 B2 (花王株式会社) 1998. 09. 21, 請求項 1, 表-1 & US 5096606 A & EP 415778 A1	4-6
Y	JP 2849155 B2 (株式会社ジャパンエナジー) 1999. 01. 20, 請求項 1-3, 第 1 表 & EP 406479 A1 & KR 10-1995-0005694 B	4-6
Y	JP 3-217494 A (花王株式会社) 1991. 09. 25, 請求項 1, 表-1 & EP 440069 A1	4-6