

(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
2020年7月30日(30.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/153381 A1

- (51) 国際特許分類:
C10N 30/06 (2006.01) *C10N 70/00* (2006.01)
C10N 40/30 (2006.01) *C10M 137/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/002004
- (22) 国際出願日: 2020年1月21日(21.01.2020)
- (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 2019-009183 2019年1月23日(23.01.2019) JP
- (71) 出願人: J X T G エ ネ ル ギ ー 株 式 会 社 (JXTG NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 庄野 洋平 (SHONO Yohei); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X T G エ ネ ル ギ ー 株 式 会 社 内 Tokyo (JP). 中島 達貴 (NAKAJIMA Tatsuki); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X T G エ ネ ル ギ ー 株 式 会 社 内 Tokyo (JP). 橋本 章吾 (HASHIMOTO Shogo); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X T G エ ネ ル ギ ー 株 式 会 社 内 Tokyo (JP). 水谷 祐也 (MIZUTANI Yuya); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X T G エ ネ ル ギ ー 株 式 会 社 内 Tokyo (JP). 尾形 英俊 (OGATA Hidetoshi); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X T G 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 M Y P L A Z A (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, 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, 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))

(54) Title: REFRIGERANT OIL AND METHOD FOR PRODUCING REFRIGERANT OIL

(54) 発明の名称: 冷凍機油及び冷凍機油の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides: a refrigerant oil that contains a lubricant base oil and at least one selected from the group consisting of an amine salt of phosphonic acid and an amine salt of phosphonic acid monoester, and method for producing said refrigerant oil.

(57) 要約: 本発明は、潤滑油基油と、ホスホン酸のアミン塩及びホスホン酸モノエステルのアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも1種と、を含有する冷凍機油、及びその製造方法を提供する。



WO 2020/153381 A1

明 細 書

発明の名称： 冷凍機油及び冷凍機油の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、冷凍機油及び冷凍機油の製造方法に関する。

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。

[0003] 例えば、冷凍機油の耐摩耗性を向上させるための添加剤として、リン系摩耗防止剤、硫黄系摩耗防止剤などの摩耗防止剤が知られている。特許文献1には、リン酸トリエステル及び／又は亜リン酸トリエステルからなるリン系添加剤を含有する冷凍機油が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-266423号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、本発明者らの検討によれば、上述したようなリン系添加剤を用いた冷凍機油の場合、初期に優れた耐摩耗性を示すものであっても、長期保管後に耐摩耗性が低下し得ることが判明した。

[0006] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、優れた耐摩耗性を長期間維持することが可能な冷凍機油及びその製造方法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

[0007] 上記課題を解決するために、本発明者らは、まず、ホスホン酸ジエステル

の冷凍機油への添加による耐摩耗性向上効果について検討した。その結果、ホスホン酸ジエステルの一部がホスホン酸又はホスホン酸モノエステルに変化すること、並びに、生成したホスホン酸及びホスホン酸モノエステルが耐摩耗性の向上に寄与していることを見出した。しかし、ホスホン酸及びホスホン酸モノエステルは化学的に不安定な化合物であり、これらの化合物をそのまま用いても耐摩耗性を長期間維持できないことが判明した。

[0008] そこで本発明者らは、上記の知見に基づき更に検討を重ねた結果、ホスホン酸又はホスホン酸モノエステルをアミン塩の形態で冷凍機油中に存在させることによって、冷凍機油に優れた耐摩耗性を付与することができ、かつ、その耐摩耗性を長期間維持することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、潤滑油基油と、ホスホン酸のアミン塩及びホスホン酸モノエステルのアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも1種と、を含有する冷凍機油を提供する。

[0010] 本発明はまた、潤滑油基油又は潤滑油基油を含む油類組成物に、ホスホン酸のアミン塩及びホスホン酸モノエステルのアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を添加する工程を備える、冷凍機油の製造方法を提供する。

[0011] 本発明はさらに、潤滑油基油又は潤滑油基油を含む油類組成物に、ホスホン酸ジエステルとアミン化合物とを添加する工程を備える、冷凍機油の製造方法を提供する。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、優れた耐摩耗性を長期間維持することが可能な冷凍機油及びそのような冷凍機油の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]アミン塩化する前の、ホスホン酸及びホスホン酸モノエステルを示す³¹P-NMRチャートである。

[図2]アミン化合物の添加により、ホスホン酸及びホスホン酸モノエステルの

アミン塩が生成していることを示す³¹P-NMRチャートである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

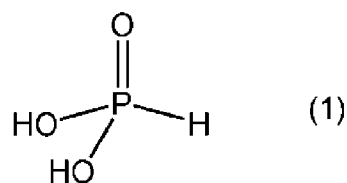
[0015] 本実施形態に係る冷凍機油は、潤滑油基油と、ホスホン酸のアミン塩及びホスホン酸モノエステルのアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも1種（以下、「本実施形態におけるアミン塩」と称する場合がある）と、を含有する。

[0016] このような冷凍機油によれば、耐摩耗性を長期間維持することができる。このような効果が奏される理由について、本発明者らは以下のように推察する。

すなわち、まず、冷凍機油の貯蔵時には、ホスホン酸又はホスホン酸モノエステルがアミン塩の形態で存在するため、これらの成分を冷凍機油中に安定的に保持できるものと考えられる。そして、冷凍機油の使用時には、アミン塩から一部又は全部のアミン化合物が脱離してホスホン酸又はホスホン酸モノエステルの形態となり、これらの成分による耐摩耗性向上効果が有効に発現し得るものと考えられる。

[0017] ホスホン酸は、下記式（1）で表される化合物である。ホスホン酸のアミン塩は、下記式（1）で表される化合物におけるヒドロキシル基の少なくとも1つとアミン化合物とがアミン塩を形成したものであってよい。なおホスホン酸は、その互変異性体であるトリヒドロキシ型の亜リン酸として存在していてもよい。

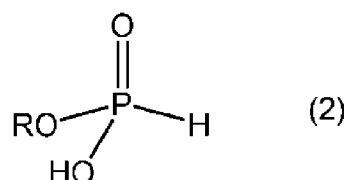
[0018] [化1]



[0019] ホスホン酸モノエステルは、例えば下記式（2）で表される化合物の少なくとも1種であってよい。ホスホン酸モノエステルのアミン塩とは、下記式

(2) で表される化合物におけるヒドロキシル基の少なくとも1つとアミン化合物とがアミン塩を形成したものであってよい。なおホスホン酸モノエステルは、モノヒドロカルビルヒドロジェンホスファイトともいい、その互変異性体であるジヒドロキシ型の亜リン酸モノエステルとして存在していてもよい。

[0020] [化2]



[式(2)中、Rは炭化水素基(ヒドロカルビル基)を表す。]

[0021] Rで表される炭化水素基は、炭素数1~20の炭化水素基であることが好ましい。この炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、(アルキル)シクロアルキル基、(アルキル)アリール基などが挙げられる。これらの中でも、Rは炭素数2~18のアルキル基、アルケニル基又は炭素数6~10の(アルキル)アリール基が好ましく、炭素数2~18のアルキル基又はアルケニル基がより好ましい。また、アルキル基、アルケニル基としては、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

[0022] このようなホスホン酸モノエステルとしては、例えば、モノオクチルヒドロジェンホスファイト、モノ(2-エチルヘキシル)ヒドロジェンホスファイト、モノラウリルヒドロジェンホスファイト、モノオレイルヒドロジェンホスファイト、モノエチルヒドロジェンホスファイト、モノフェニルヒドロジェンホスファイトなどが挙げられる。中でも、耐摩耗性の観点から、モノオクチルヒドロジェンホスファイト、モノ(2-エチルヘキシル)ヒドロジェンホスファイト、モノラウリルヒドロジェンホスファイト及びモノオレイルヒドロジェンホスファイトからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0023] アミン化合物としては、分子内にアミノ基を有する化合物であれば特に制限されないが、例えば、炭素数1~20のアルキル基若しくはアルケニル基

を1又は2個有するアルキル又はアルケニルアミン、エタノールやプロパノール等のアルカノール基を有するアルカノールアミン又はその誘導体、炭素数2～4のアルキレン基を有するポリアミン又はその誘導体などが挙げられる。アルキル又はアルケニルアミンとしては、例えば、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、オレイルアミン、2-エチルヘキシルアミンなどが挙げられ、ジ(2-エチルヘキシル)アミンが特に好ましい。また、アルカノールアミンとしては、例えば、モノ、ジ又はトリジエタノールアミン、モノ、ジ又はトリ(イソ)プロパノールアミン、モノ、ジ又はトリ(イソ)ブタノールアミン等が挙げられる。これらのうち、モノ又はジアルカノールアミンは、例えば、2-エチルヘキシルジエタノールアミン、ドデシルジ(イソ)プロパノールアミン、ラウリルジエタノールアミン、オレイルジエタノールアミンのような、炭素数1～20のアルキル基若しくはアルケニル基を有しているものであってよい。また、ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンヘキサミンやその誘導体などが挙げられる。これらのうち、ポリアミン誘導体は、前記ポリアミンと、オレイン酸、ステアリン酸等の炭素数1～40の脂肪酸やシュウ酸、マレイン酸、コハク酸、アルキル又はアルケニルコハク酸等の二塩基酸との反応物であってよい。

[0024] 本実施形態におけるアミン塩の含有量は、冷凍機油全量基準で、好ましくは0.0001～1質量%、より好ましくは0.001～0.5質量%、更に好ましくは0.001～0.1質量%である。

[0025] 本実施形態に係る冷凍機油の製造方法は、例えば、潤滑油基油又は潤滑油基油を含む油類組成物に、ホスホン酸のアミン塩及びホスホン酸モノエステルのアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を添加する工程を備える。この製造方法において、本実施形態におけるアミン塩は、ホスホン酸又はホスホン酸モノエステルとアミン化合物とを反応させてアミン塩化したものでも、ホスホン酸ジエステルの一部がホスホン酸又はホスホン酸モノエステルに変化したもの、或いは、精製度の関係でホスホン酸ジエステルに不純

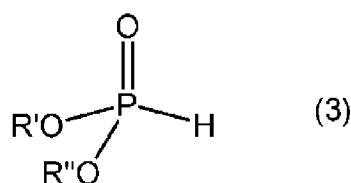
物として混在するホスホン酸又はホスホン酸モノエステルを、アミン化合物と反応させてアミン塩化したものであってもよい。ホスホン酸ジエステルの一部をホスホン酸又はホスホン酸モノエステルに変化させる際には、灯油、鉱油、ノルマルヘキサン、トルエン、軽質な溶剤、ベンゼン、キシレン、アルコール類、エーテル類、エステル類などの溶媒を用いてもよい。さらに、この場合、本実施形態におけるアミン塩を単独で添加してもよく、また、本実施形態におけるアミン塩をホスホン酸ジエステルとともに添加してもよい。

[0026] また、本実施形態に係る冷凍機油の他の製造方法は、潤滑油基油又は潤滑油基油を含む油類組成物にホスホン酸ジエステルとアミン化合物とを添加する工程を備える。かかる製造方法においては、潤滑油基油又は潤滑油基油を含む油類組成物中で、ホスホン酸ジエステルの一部が変化したホスホン酸又はホスホン酸モノエステル、或いは、精製度の関係でホスホン酸ジエステルに不純物として混在したホスホン酸又はホスホン酸モノエステルがアミン化合物と反応することによって、本実施形態におけるアミン塩が生成し得る。

[0027] なお、本明細書において、潤滑油基油を含む油類組成物とは、潤滑油基油に、後述するその他の添加剤を含むものである。この場合、油類組成物における潤滑油基油の含有量は、油類組成物全量を基準として、50質量%以上であってよく、70質量%以上であってよく、90質量%以上であってよい。

[0028] ホスホン酸ジエステルは、例えば下記式(3)で表される化合物であってよい。なおホスホン酸ジエステルは、ジヒドロカルビルヒドロジェンホスファイトともいい、その互変異性体であるモノヒドロキシ型の亜リン酸ジエステルとして存在していてもよい。

[0029] [化3]



[式(3)中、R'及びR''は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭化水素基(ヒドロカルビル基)を表す。]

[0030] R'及びR''で表される炭化水素基は、炭素数1~20の炭化水素基であることが好ましい。この炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、(アルキル)シクロアルキル基、フェニル基、クレジル基等の(アルキル)アリアル基などが挙げられる。これらの中でも、Rは炭素数2~18のアルキル基、アルケニル基又は炭素数6~10の(アルキル)アリアル基が好ましく、炭素数2~18のアルキル基又はアルケニル基がより好ましい。また、アルキル基、アルケニル基としては、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

[0031] このようなホスホン酸ジエステルとしては、例えば、ジオクチルヒドロジェンホスファイト、ジ(2-エチルヘキシル)ヒドロジェンホスファイト、ジラウリルヒドロジェンホスファイト、ジオレイルヒドロジェンホスファイト、ジエチルヒドロジェンホスファイト、ジフェニルヒドロジェンホスファイトなどが挙げられる。中でも、耐摩耗性の観点から、ジオクチルヒドロジェンホスファイト、ジ(2-エチルヘキシル)ヒドロジェンホスファイト、ジラウリルヒドロジェンホスファイト及びジオレイルヒドロジェンホスファイトからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0032] ホスホン酸ジエステルとアミン化合物との混合割合は、例えば、ホスホン酸ジエステルの酸価とアミン化合物の塩基価とのバランスを考慮して適宜設定されてよい。ホスホン酸ジエステルとアミン化合物との混合割合(ホスホン酸ジエステル/アミン化合物)は、モル比で、例えば1/5~10/1であってよく、2/3~5/1であってよく、1/1~4/1であってよい。また、ホスホン酸ジエステルが、その一部が加水分解等によってホスホン酸又はホスホン酸モノエステルに変化したものを含む混合物である場合、アミン化合物は、この混合物とアミン化合物との総和に対し、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、特に好ましくは20質量%以上で

あり、好ましくは80質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは50質量%以下である。

[0033] 本実施形態に係る冷凍機油及びその製造方法において、潤滑油基油としては、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、エーテル、カーボネート、ケトン、シリコーン、ポリシロキサンが例示される。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] アルキルベンゼンとしては、下記アルキルベンゼン（A）及び／又はアルキルベンゼン（B）を用いることができる。

アルキルベンゼン（A）：炭素数1～19のアルキル基を1～4個有し、かつそのアルキル基の合計炭素数が9～19であるアルキルベンゼン（好ましくは、炭素数1～15のアルキル基を1～4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が9～15であるアルキルベンゼン）

アルキルベンゼン（B）：炭素数1～40のアルキル基を1～4個有し、かつそのアルキル基の合計炭素数が20～40であるアルキルベンゼン（好ましくは、炭素数1～30のアルキル基を1～4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が20～30であるアルキルベンゼン）

[0037] アルキルベンゼン（A）が有する炭素数1～19のアルキル基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基（すべての異性体を含む、以下同様）、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチ

ル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エキコシル基が挙げられる。これらのアルキル基は、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、安定性、粘度特性等の点から分岐状であることが好ましい。特に入手可能性の点から、プロピレン、ブテン、イソブチレン等のオレフィンのオリゴマーから誘導される分岐状アルキル基がより好ましい。

[0038] アルキルベンゼン（A）中のアルキル基の個数は、1～4個であり、安定性、入手可能性の点から、好ましくは1個又は2個（すなわちモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、又はこれらの混合物）である。

[0039] アルキルベンゼン（A）は、単一構造のアルキルベンゼンのみを含有していてもよく、炭素数1～19のアルキル基を1～4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が9～19であるという条件を満たすアルキルベンゼンであれば、異なる構造を有するアルキルベンゼンの混合物を含有していてもよい。

[0040] アルキルベンゼン（B）が有する炭素数1～40のアルキル基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基（すべての異性体を含む、以下同様）、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基、ヘントリアコンチル基、ドトリアコンチル基、トリトリアコンチル基、テトラトリアコンチル基、ペンタトリアコンチル基、ヘキサトリアコンチル基、ヘプタトリアコンチル基、オクタトリアコンチル基、ノナトリアコンチル基、テトラコンチル基が挙げられる。これらのアルキル基は、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、安定性、粘度特性等の点から分岐状であることが好ましい。特に入手可能性の点から、プロピレン、ブテン、イソブチレン等のオレフィン

のオリゴマーから誘導される分岐状アルキル基がより好ましい。

[0041] アルキルベンゼン（B）中のアルキル基の個数は、1～4個であり、安定性、入手可能性の点から、好ましくは1個又は2個（すなわちモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、又はこれらの混合物）である。

[0042] アルキルベンゼン（B）は、単一構造のアルキルベンゼンのみを含有していてもよく、炭素数1～40のアルキル基を1～4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が20～40であるという条件を満たすアルキルベンゼンであれば、異なる構造を有するアルキルベンゼンの混合物を含有していてもよい。

[0043] ポリ α -オレフィン（PAO）は、例えば末端の一方にのみ二重結合を有する炭素数6～18の直鎖オレフィンの分子を重合させ、次に水素添加して得られる化合物である。ポリ α -オレフィンには、例えば炭素数10の α -デセン又は炭素数12の α -ドデセンの3量体あるいは4量体を中心とする分子量分布を有するイソパラフィンであってよい。

[0044] 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、ポリオールエステル又はコンプレックスエステルが好ましい。

[0045] ポリオールエステルは、多価アルコールと脂肪酸とのエステルである。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10 mg KOH/g以下、より好ましくは5 mg KOH/g以下、更に好ましくは3 mg KOH/g以下である。

[0046] 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。

[0047] 炭素数4～20の脂肪酸としては、具体的には、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、イコサン酸が挙げられる。これらの脂肪酸は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。さらに具体的には、 α 位及び/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。

[0048] 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の脂肪酸であってよい。具体的には、ヘンイコ酸、ドコサン酸、トリコサン酸、テトラコサン酸などが挙げられる。これらの脂肪酸は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

[0049] 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、2～6個の水酸基を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。

[0050] コンプレックスエステルは、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。

[0051] 上記（a）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しても比較的強い酸が生成しない（する可能性が低い）ため、上記（b）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に優れる傾向にある。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。

[0052] コンプレックスエステルは、好ましくは、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。

[0053] 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。

[0054] 潤滑性に優れる観点から、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-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-ペンタンジオールなどが挙げられる。これらの中では、潤滑油基油の特性に優れる観点から、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挙げられる。これらの中では、良好な特性が得られる観点から、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の二価アルコールの量は、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。

[0055] 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の多塩基酸の量は、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。

[0056] 炭素数4～18の一価アルコールとしては、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、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。これらの一価アルコールは、直鎖状であっても分岐状であってもよい。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

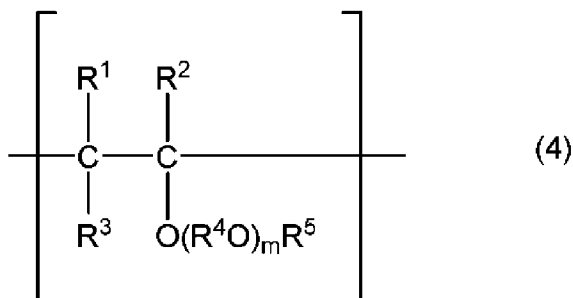
ルコールである。これらの中でも、合成されたコンプレックスエステル低温特性が良好になる観点から、2-エチルヘキサノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノールが更に好ましい。

[0057] 炭素数2～12の一価脂肪酸としては、エタン酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸などが挙げられる。これらの一価脂肪酸は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。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。

[0058] エーテルとしては、ポリビニルエーテル、ポリアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル、パーフルオロエーテル及びこれらの混合物などが例示される。エーテルとしては、ポリビニルエーテル又はポリアルキレングリコールが好ましく、ポリビニルエーテルがより好ましい。

[0059] ポリビニルエーテルは、下記式(4)で表される構造単位を有する。

[0060] [化4]



[式(4)中、R¹、R²及びR³は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭化水素基を表し、R⁴は二価の炭化水素基又は二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を表し、R⁵は炭化水素基を表し、mは0以上の整数を表す。mが2以上である場合には、複数のR⁴は互いに同一でも異なっていてもよい。]

[0061] R¹、R²及びR³で表される炭化水素基の炭素数は、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上であり、また、好ましくは8以

下、より好ましくは7以下、更に好ましくは6以下である。R¹、R²及びR³の少なくとも1つが水素原子であることが好ましく、R¹、R²及びR³の全てが水素原子であることがより好ましい。

[0062] R⁴で表される二価の炭化水素基及びエーテル結合酸素含有炭化水素基の炭素数は、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上であり、また、好ましくは10以下、より好ましくは8以下、更に好ましくは6以下である。R⁴で表される二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基は、例えばエーテル結合を形成する酸素を側鎖に有する炭化水素基であってもよい。

[0063] R⁵は、炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。この炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、アリール基、アリールアルキル基などが挙げられる。これらの中でも、アルキル基が好ましく、炭素数1～5のアルキル基がより好ましい。

[0064] mは、好ましくは0以上、より好ましくは1以上、更に好ましくは2以上であり、また、好ましくは20以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは16以下である。ポリビニルエーテルを構成する全構造単位におけるmの平均値は、0～10であることが好ましい。

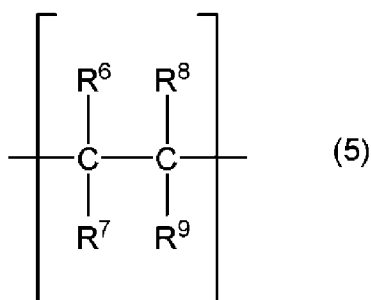
[0065] ポリビニルエーテルは、式(4)で表される構造単位から選ばれる1種で構成される単独重合体であってもよく、式(4)で表される構造単位から選ばれる2種以上で構成される共重合体であってもよく、式(4)で表される構造単位と他の構造単位とで構成される共重合体であってもよい。ポリビニルエーテルが共重合体であることにより、冷凍機油の冷媒との相溶性を満足しつつ、潤滑性、絶縁性、吸湿性等を一層向上させることができる。この際、原料となるモノマーの種類、開始剤の種類、共重合体における構造単位の比率等を適宜選択することにより、上記の冷凍機油の諸特性を所望のものとするのが可能となる。共重合体は、ブロック共重合体又はランダム共重合体のいずれであってもよい。

[0066] ポリビニルエーテルが共重合体である場合、当該共重合体は、上記式(4)

) で表され且つ R⁵ が炭素数 1～3 のアルキル基である構造単位 (4-1) と、上記式 (4) で表され且つ R⁵ が炭素数 3～20、好ましくは 3～10、更に好ましくは 3～8 のアルキル基である構造単位 (4-2) と、を有することが好ましい。構造単位 (4-1) における R⁵ としてはエチル基が特に好ましく、構造単位 (4-2) における R⁵ としてはイソブチル基が特に好ましい。ポリビニルエーテルが上記の構造単位 (4-1) 及び (4-2) を有する共重合体である場合、構造単位 (4-1) と構造単位 (4-2) とのモル比は、5 : 95～95 : 5 であることが好ましく、20 : 80～90 : 10 であることがより好ましく、70 : 30～90 : 10 であることが更に好ましい。当該モル比が上記範囲内であると、冷媒との相溶性をより向上させることができ、吸湿性を低くすることができる傾向にある。

[0067] ポリビニルエーテルは、上記式 (4) で表される構造単位のみで構成されるものであってもよいが、下記式 (5) で表される構造単位を更に有する共重合体であってもよい。この場合、共重合体はブロック共重合体又はランダム共重合体のいずれであってもよい。

[0068] [化5]

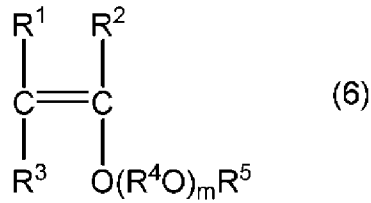


[式 (5) 中、R⁶～R⁹ は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1～20 の炭化水素基を表す。]

[0069] ポリビニルエーテルは、式 (4) で表される構造単位に対応するビニルエーテル系モノマーの場合、又は、式 (4) で表される構造単位に対応するビニルエーテル系モノマーと式 (5) で表される構造単位に対応するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとの共重合により製造することができる。式 (4) で表される構造単位に対応するビニルエーテル系モノマーと

しては、下記式（6）で表されるモノマーが好適である。

[0070] [化6]

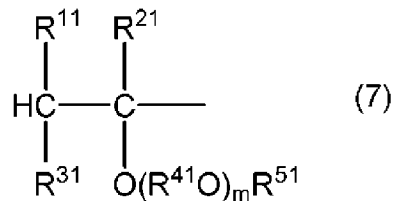


[式（6）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び m は、それぞれ式（4）中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び m と同一の定義内容を示す。]

[0071] ポリビニルエーテルは、以下の末端構造（A）又は（B）を有することが好ましい。

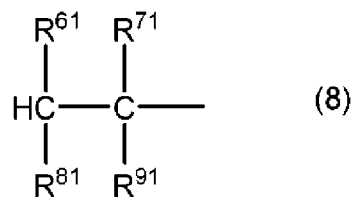
[0072] （A）一方の末端が、式（7）又は（8）で表され、かつ他方の末端が式（9）又は（10）で表される構造。

[0073] [化7]



[式（7）中、 R^{11} 、 R^{21} 及び R^{31} は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^{41} は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示し、 R^{51} は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 m は式（4）中の m と同一の定義内容を示す。 m が2以上の場合には、複数の R^{41} は互いに同一でも異なっていてもよい。]

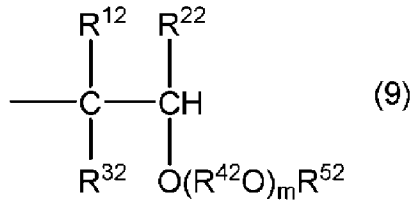
[0074] [化8]



[式（8）中、 R^{61} 、 R^{71} 、 R^{81} 及び R^{91} は互いに同一でも異なっていても

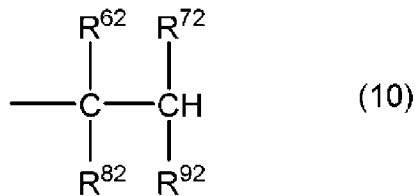
よく、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を示す。]

[0075] [化9]



[式 (9) 中、 R^{12} 、 R^{22} 及び R^{32} は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基を示し、 R^{42} は炭素数 1 ～ 10 の二価の炭化水素基又は二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示し、 R^{52} は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を示し、 m は式 (4) 中の m と同一の定義内容を示す。 m が 2 以上の場合には、複数の R^{41} は同一でも異なってもよい。]

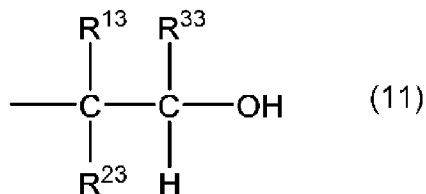
[0076] [化10]



[式 (10) 中、 R^{62} 、 R^{72} 、 R^{82} 及び R^{92} は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を示す。]

[0077] (B) 一方の末端が上記式 (7) 又は (8) で表され、かつ他方の末端が下記式 (11) で表される構造。

[0078] [化11]



[式 (11) 中、 R^{13} 、 R^{23} 及び R^{33} は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基を示す。]

[0079] このようなポリビニルエーテルの中でも、以下に挙げる (a)、(b)、

(c), (d) 及び (e) のポリビニルエーテルが基油として特に好適である。

(a) 一方の末端が式 (7) 又は (8) で表され、かつ他方の末端が式 (9) 又は (10) で表される構造を有し、式 (4) における R^1 、 R^2 及び R^3 がいずれも水素原子、 m が 0~4 の整数、 R^4 が炭素数 2~4 の二価の炭化水素基、 R^5 が炭素数 1~20 の炭化水素基であるポリビニルエーテル。

(b) 式 (4) で表される構造単位のみを有するものであって、一方の末端が式 (7) で表され、かつ他方の末端が式 (9) で表される構造を有し、式 (4) における R^1 、 R^2 及び R^3 がいずれも水素原子、 m が 0~4 の整数、 R^4 が炭素数 2~4 の二価の炭化水素基、 R^5 が炭素数 1~20 の炭化水素基であるポリビニルエーテル。

(c) 一方の末端が式 (7) 又は (8) で表され、かつ他方の末端が式 (11) で表される構造を有し、式 (4) における R^1 、 R^2 及び R^3 がいずれも水素原子、 m が 0~4 の整数、 R^4 が炭素数 2~4 の二価の炭化水素基、 R^5 が炭素数 1~20 の炭化水素基であるポリビニルエーテル。

(d) 式 (4) で表される構造単位のみを有するものであって、一方の末端が式 (8) で表され、かつ他方の末端が式 (11) で表される構造を有し、式 (4) における R^1 、 R^2 及び R^3 がいずれも水素原子、 m が 0~4 の整数、 R^4 が炭素数 2~4 の二価の炭化水素基、 R^5 が炭素数 1~20 の炭化水素基であるポリビニルエーテル。

(e) 上記 (a), (b), (c) 及び (d) のいずれかであって、式 (4) における R^5 が炭素数 1~3 の炭化水素基である構造単位と該 R^5 が炭素数 3~20 の炭化水素基である構造単位とを有するポリビニルエーテル。

[0080] ポリビニルエーテルの不飽和度は、 0.04 meq/g 以下であることが好ましく、 0.03 meq/g 以下であることがより好ましく、 0.02 meq/g 以下であることが更に好ましい。ポリビニルエーテルの過酸化物価は、 10.0 meq/kg 以下であることが好ましく、 5.0 meq/kg 以下であることがより好ましく、 1.0 meq/kg であることが更に好ま

しい。ポリビニルエーテルのカルボニル価は、100重量ppm以下であることが好ましく、50重量ppm以下であることがより好ましく、20重量ppm以下であることが更に好ましい。ポリビニルエーテルの水酸基価は、10mg KOH/g以下であることが好ましく、5mg KOH/g以下であることがより好ましく、3mg KOH/g以下であることが更に好ましい。

[0081] 本発明における不飽和度、過酸化物価及びカルボニル価は、それぞれ日本油化学会制定の基準油脂分析試験法により測定した値をいう。すなわち、本発明における不飽和度は、試料にウィス液（ICI-酢酸溶液）を反応させ、暗所に放置し、その後、過剰のICIをヨウ素に還元し、ヨウ素分をチオ硫酸ナトリウムで滴定してヨウ素価を算出し、このヨウ素価をビニル当量に換算した値（meq/g）をいう。本発明における過酸化物価は、試料にヨウ化カリウムを加え、生じた遊離のヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定し、この遊離のヨウ素を試料1kgに対するミリ当量数に換算した値（meq/kg）をいう。本発明におけるカルボニル価は、試料に2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを作用させ、発色性あるキノイドイオンを生ぜしめ、この試料の480nmにおける吸光度を測定し、予めシナムアルデヒドを標準物質として求めた検量線を基に、カルボニル量に換算した値（重量ppm）をいう。本発明における水酸基価は、JIS K0070:1992に準拠して測定された水酸基価を意味する。

[0082] ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどが例示される。ポリアルキレングリコールは、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン等を構造単位として有する。これらの構造単位を有するポリアルキレングリコールは、それぞれモノマーであるエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドを原料として、開環重合により得ることができる。

[0083] ポリアルキレングリコールとしては、例えば下記式（12）で表される化合物が挙げられる。

[0084] $R^{\alpha} - [(OR^{\beta})_f - OR^{\gamma}]_g$ (12)

[式(12)中、 R^α は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアシル基又は2~8個の水酸基を有する化合物の残基を表し、 R^β は炭素数2~4のアルキレン基を表し、 R^γ は水素原子、炭素数1~10のアルキル基又は炭素数2~10のアシル基を表し、 f は1~80の整数を表し、 g は1~8の整数を表す。]

- [0085] R^α 、 R^γ で表されるアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。当該アルキル基の炭素数は、好ましくは1~10であり、より好ましくは1~6である。アルキル基の炭素数が10以下であれば、冷媒との相溶性が良好に保たれる傾向にある。
- [0086] R^α 、 R^γ で表されるアシル基のアルキル基部分は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。アシル基の炭素数は、好ましくは2~10であり、より好ましくは2~6である。当該アシル基の炭素数が10以下であれば冷媒との相溶性が保たれ、相分離を生じるおそれが低い。
- [0087] R^α 、 R^γ で表される基が、ともにアルキル基である場合、あるいはともにアシル基である場合、 R^α 、 R^γ で表される基は同一でも異なってもよい。 g が2以上の場合、同一分子中の複数の R^α 、 R^γ で表される基は同一でも異なってもよい。
- [0088] R^α で表される基が2~8個の水酸基を有する化合物の残基である場合、この化合物は鎖状であっても環状であってもよい。
- [0089] R^α 、 R^γ のうちの少なくとも1つは、相溶性に優れる観点から、好ましくはアルキル基、より好ましくは炭素数1~4のアルキル基、更に好ましくはメチル基である。熱・化学安定性に優れる観点からは、 R^α と R^γ との両方が、好ましくはアルキル基、より好ましくは炭素数1~4のアルキル基、更に好ましくはメチル基である。製造容易性及びコストの観点からは、 R^α 及び R^γ のいずれか一方がアルキル基（より好ましくは炭素数1~4のアルキル基）であり、他方が水素原子であることが好ましく、一方がメチル基であり、他方が水素原子であることがより好ましい。潤滑性及びスラッジ溶解性に優れる観点からは、 R^α 及び R^γ の双方が水素原子であることが好ましい。

- [0090] R^β は炭素数2～4のアルキレン基を表し、このようなアルキレン基としては、具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。また、 OR^β で表される繰り返し単位のおキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が挙げられる。 $(OR^\beta)_f$ で表されるおキシアルキレン基は、1種のおキシアルキレン基で構成されていてもよく、2種以上のおキシアルキレン基で構成されていてもよい。
- [0091] 式(12)で表されるポリアルキレングリコールの中でも、冷媒との相溶性及び粘度－温度特性に優れる観点からは、オキシエチレン基(EO)とオキシプロピレン基(PO)とを含む共重合体が好ましい。この場合、焼付荷重、粘度－温度特性に優れる観点から、オキシエチレン基とオキシプロピレン基との総和に占めるオキシエチレン基の割合($EO/(PO+EO)$)が0.1～0.8であることが好ましく、0.3～0.6であることがより好ましい。吸湿性や熱・酸化安定性に優れる観点からは、 $EO/(PO+EO)$ は、0～0.5であることが好ましく、0～0.2であることがより好ましく、0(すなわちプロピレンオキサイド単独重合体)であることが最も好ましい。
- [0092] f は、おキシアルキレン基 OR^β の繰り返し数(重合度)を表し、1～80の整数である。 g は1～8の整数である。例えば R^α がアルキル基またはアシル基である場合、 g は1である。 R^α が2～8個の水酸基を有する化合物の残基である場合、 g は当該化合物が有する水酸基の数となる。
- [0093] 式(12)で表されるポリアルキレングリコールにおいて、 f と g との積($f \times g$)の平均値は、冷凍機油としての要求性能をバランスよく満たす観点から、6～80であることが好ましい。
- [0094] 式(12)で表されるポリアルキレングリコールの数平均分子量は、好ましくは500以上、より好ましくは600以上であり、また、好ましくは3000以下、より好ましくは2000以下、更に好ましくは1500以下である。 f 及び g は、当該ポリアルキレングリコールの数平均分子量が上記の条件を満たすような数であることが好ましい。ポリアルキレングリコールの

数平均分子量が500以上であれば、冷媒共存下での潤滑性が十分となる。数平均分子量が3000以下であれば、低温条件下でも冷媒に対する相溶性を示す組成範囲が広く、冷媒圧縮機の潤滑不良や蒸発器における熱交換の阻害が起こりにくくなる。

[0095] ポリアルキレングリコールの水酸基価は、好ましくは100 mg KOH/g以下、より好ましくは50 mg KOH/g以下、更に好ましくは30 mg KOH/g以下、最も好ましくは10 mg KOH/g以下である。

[0096] ポリアルキレングリコールは、公知の方法を用いて合成することができる（「アルキレンオキシド重合体」、柴田満太他、海文堂、平成2年11月20日発行）。例えば、アルコール（ $R^\alpha OH$ ； R^α は式（12）中の R^α と同一の定義内容を表す）に所定のアルキレンオキサイドの1種以上を付加重合させ、さらに末端水酸基をエーテル化もしくはエステル化することによって、式（12）で表されるポリアルキレングリコールが得られる。上記の製造工程において2種以上のアルキレンオキサイドを使用する場合、得られるポリアルキレングリコールは、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよいが、酸化安定性及び潤滑性により優れる傾向にある点からは、ブロック共重合体であることが好ましく、より低温流動性に優れる傾向にある点からはランダム共重合体であることが好ましい。

[0097] ポリアルキレングリコールの不飽和度は、0.04 meq/g以下であることが好ましく、0.03 meq/g以下であることがより好ましく、0.02 meq/g以下であることが最も好ましい。過酸化物価は、10.0 meq/kg以下であることが好ましく、5.0 meq/kg以下であることがより好ましく、1.0 meq/kgであることが最も好ましい。カルボニル価は、100重量ppm以下であることが好ましく、50重量ppm以下であることがより好ましく、20重量ppm以下であることが最も好ましい。

[0098] 潤滑油基油の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 $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であってよい。

。潤滑油基油の40℃における動粘度は、好ましくは1000 mm²/s以下、より好ましくは500 mm²/s以下、更に好ましくは400 mm²/s以下であってよい。潤滑油基油の100℃における動粘度は、好ましくは1 mm²/s以上、より好ましくは2 mm²/s以上であってよい。潤滑油基油の100℃における動粘度は、好ましくは100 mm²/s以下、より好ましくは50 mm²/s以下であってよい。本発明における動粘度は、JIS K 2283 : 2000に準拠して測定された動粘度を意味する。

[0099] 潤滑油基油の含有量は、冷凍機油全量基準で、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、又は90質量%以上であってよい。

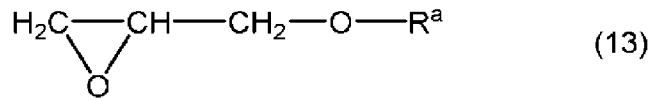
[0100] 冷凍機油は、上述した本実施形態におけるアミン塩に加えて、その他の添加剤を更に含有していてもよい。その他の添加剤としては、例えば、酸捕捉剤、酸化防止剤、極圧剤、油性剤、消泡剤、金属不活性化剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤、ホスホン酸及びホスホン酸モノエステル以外の摩耗防止剤などが挙げられる。これらの添加剤の含有量は、それぞれ冷凍機油全量基準で、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下であってよい。なお、本実施形態における冷凍機油の製造方法において、これらの添加剤は、潤滑油基油に上記本実施形態におけるアミン塩、又は本実施形態におけるホスホン酸ジエステル及びアミン化合物を配合する前に添加しても、配合した後で添加してもよく、同時に配合してもよい。

[0101] 酸捕捉剤としては、例えば、エポキシ化合物（エポキシ系酸捕捉剤）が挙げられる。エポキシ化合物としては、グリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、オキシラン化合物、アルキルオキシラン化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステル、エポキシ化植物油などが挙げられる。これらのエポキシ化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0102] グリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、例えば下記式（13）で表されるアリールグリシジルエーテル型エポキシ化合物又はアルキルグリシ

ジルエーテル型エポキシ化合物を用いることができる。

[0103] [化12]



[式(13)中、R^aはアリール基又は炭素数5～18のアルキル基を表す。

]

[0104] 式(13)で表されるグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、*n*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*i*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*sec*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテルが好ましい。

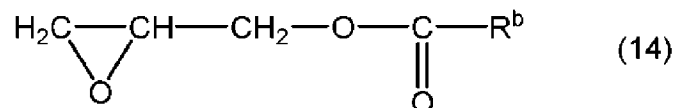
[0105] R^aで表されるアルキル基の炭素数が5以上であると、エポキシ化合物の安定性が確保され、水分、脂肪酸、酸化劣化物と反応する前に分解したり、エポキシ化合物同士が重合する自己重合を起こしたりするのを抑制でき、目的の機能が得られやすくなる。一方、R^aで表されるアルキル基の炭素数が18以下であると、冷媒との溶解性が良好に保たれ、冷凍装置内で析出して冷却不良などの不具合を生じにくくすることができる。

[0106] グリシジルエーテル型エポキシ化合物として、式(13)で表されるエポキシ化合物以外に、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロルプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルなどを用いるこ

ともできる。

[0107] グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、例えば下記式(14)で表されるものを用いることができる。

[0108] [化13]



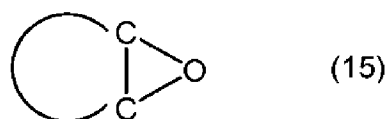
[式(14)中、R^bはアール基、炭素数5~18のアルキル基、又はアルケニル基を示す。]

[0109] 式(14)で表されるグリシジルエステル型エポキシ化合物としては、グリシジルベンゾエート、グリシジルネオデカノエート、グリシジル-2,2-ジメチルオクタノエート、グリシジルアクリレート、グリシジルのメタクリレートが好ましい。

[0110] R^bで表されるアルキル基の炭素数が5以上であると、エポキシ化合物の安定性が確保され、水分、脂肪酸、酸化劣化物と反応する前に分解したり、エポキシ化合物同士が重合する自己重合を起こしたりするのを抑制でき、目的の機能が得られやすくなる。一方、R^bで表されるアルキル基又はアルケニル基の炭素数が18以下であると、冷媒との溶解性が良好に保たれ、冷凍機内で析出して冷却不良などの不具合を生じにくくすることができる。

[0111] 脂環式エポキシ化合物とは、下記一般式(15)で表される、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成している部分構造を有する化合物である。

[0112] [化14]



[0113] 脂環式エポキシ化合物としては、例えば、1,2-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシシクロペンタン、3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,

4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート、エキソ-2, 3-エポキシノルボルナン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル) アジペート、2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)-スピロ(1, 3-ジオキサン-5, 3'-[7]オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、4-(1'-メチルエポキシエチル)-1, 2-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン、4-エポキシエチル-1, 2-エポキシシクロヘキサンが好ましい。

[0114] アリルオキシラン化合物としては、1, 2-エポキシスチレン、アルキル-1, 2-エポキシスチレンなどが例示できる。

[0115] アルキルオキシラン化合物としては、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシウンデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシペンタデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシヘプタデカン、1, 1, 2-エポキシオクタデカン、2-エポキシノナデカン、1, 2-エポキシイコサンなどが例示できる。

[0116] エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、エポキシ化された炭素数12~20の脂肪酸と、炭素数1~8のアルコール又はフェノールもしくはアルキルフェノールとのエステルなどが例示できる。エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、エポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニルおよびブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

[0117] エポキシ化植物油としては、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物などが例示できる。

[0118] エポキシ化合物は、好ましくはグリシジルエステル型エポキシ化合物及びグリシジルーエーテル型エポキシ化合物から選ばれる少なくとも1種であり、冷凍機内の部材に使用されている樹脂材料(例えばナイロン)との適合性に

優れる観点からは、好ましくはグリシジルエステル型エポキシ化合物から選ばれる少なくとも1種である。

[0119] 酸化防止剤としては、例えば、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等のフェノール系酸化防止剤であってよい。

[0120] 摩耗防止剤としては、リン系摩耗防止剤が挙げられる。かかるリン系摩耗防止剤は、例えば、アルキルヒドロジェンホスファイト；トリフェニルホスフェート（TPP）、トリクレジルホスフェート（TCP）等のリン酸エステル；トリフェニルホスホロチオネート（TPPT）等のチオリン酸エステルなどであってよい。

[0121] 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 $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であってよい。冷凍機油の40℃における動粘度は、好ましくは $500\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $400\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、更に好ましくは $300\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってよい。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 $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であってよい。冷凍機油の100℃における動粘度は、好ましくは $100\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってよい。

[0122] 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 以下であってよい。本発明における流動点は、JIS K2269:1987に準拠して測定される流動点を意味する。

[0123] 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 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{m}$ 以上であってよい。本発明における体積抵抗率は、JIS C2101:1999に準拠して測定した25℃での体積抵抗率を意味する。

[0124] 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200ppm以下、より好ましくは100ppm以下、更に好ましくは50ppm以下であってよい。本発明における水分含有量は、JIS K2275に準拠して測定された水分含有量を意味する。

- [0125] 冷凍機油の酸価は、好ましくは 1.0 mg KOH/g 以下、より好ましくは 0.1 mg KOH/g 以下であってよい。本発明における酸価は、JIS K 2501 : 2003に準拠して測定された酸価を意味する。
- [0126] 冷凍機油の灰分は、好ましくは 100 ppm 以下、より好ましくは 50 ppm 以下であってよい。本発明における灰分は、JIS K 2272 : 1998に準拠して測定された灰分を意味する。
- [0127] 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として存在している。すなわち、本実施形態に係る冷凍機油は冷媒と共に用いられ、本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物は、本実施形態に係る冷凍機油と冷媒とを含有する。
- [0128] かかる冷媒としては、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、並びにこれらの冷媒から選ばれる2種以上の混合冷媒が例示される。
- [0129] 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（R32）、トリフルオロメタン（R23）、ペンタフルオロエタン（R125）、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン（R134）、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（R134a）、1, 1, 1-トリフルオロエタン（R143a）、1, 1-ジフルオロエタン（R152a）、フルオロエタン（R161）、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン（R227ea）、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン（R236ea）、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン（R236fa）、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（R245fa）、および1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン（R365mfc）、又はこれらの2種以上の混合物が挙げられる。
- [0130] 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 = 6 0 ~ 8 0 質量% / 4 0 ~ 2 0 質量%の混合物；R 3 2 / R 1 2 5 = 4 0 ~ 7 0 質量% / 6 0 ~ 3 0 質量%の混合物；R 1 2 5 / R 1 4 3 a = 4 0 ~ 6 0 質量% / 6 0 ~ 4 0 質量%の混合物；R 1 3 4 a / R 3 2 / R 1 2 5 = 6 0 質量% / 3 0 質量% / 1 0 質量%の混合物；R 1 3 4 a / R 3 2 / R 1 2 5 = 4 0 ~ 7 0 質量% / 1 5 ~ 3 5 質量% / 5 ~ 4 0 質量%の混合物；R 1 2 5 / R 1 3 4 a / R 1 4 3 a = 3 5 ~ 5 5 質量% / 1 ~ 1 5 質量% / 4 0 ~ 6 0 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 = 7 0 / 3 0 質量%の混合物；R 3 2 / R 1 2 5 = 6 0 / 4 0 質量%の混合物；R 3 2 / R 1 2 5 = 5 0 / 5 0 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。

[0131] 不飽和フッ化炭化水素（HFO）冷媒は、好ましくはフルオロプロペン、より好ましくはフッ素数が3～5のフルオロプロペンである。不飽和フッ化炭化水素冷媒としては、具体的には、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）、及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン（HFO-1243zf）のいずれか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、HFO-1225ye、HFO-1234ze及び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。

[0132] 炭化水素冷媒は、好ましくは炭素数1～5の炭化水素、より好ましくは炭素数2～4の炭化水素である。炭化水素としては、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（R290）、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、ノルマルペンタン又はこれらの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。

[0133] 冷凍機用作動流体組成物における冷凍機油の含有量は、冷媒100質量部に対して、好ましくは1～500質量部、より好ましくは2～400質量部であってよい。

[0134] 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凍機、遠心式の圧縮機を有する冷凍機等に好適に用いられる。

実施例

[0135] 以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0136] 以下に示す基油と、表1に示す組成（冷凍機油全量基準での質量%）となるように下記各種添加剤を配合し、冷凍機油を調製した。なお、冷凍機油は、上記各種添加剤を混合して得られた添加剤の混合物に基油を添加して調製した。

[0137] （基油）

A1：下記（a1）及び（a2）の混合基油（混合比（質量比）：（a1）／（a2）＝70／30）

（a1）ペンタエリスリトールと、2-メチルプロパン酸／3，5，5-ト

リメチルヘキサノ酸との混合脂肪酸（混合比（質量比）：60/40）とのポリオールエステル（40℃動粘度：46 mm²/s、100℃動粘度：6.3 mm²/s）

（a2）ネオペンチルグリコール（1モル）及び1,4-ブタンジオール（0.2モル）にアジピン酸（1.5モル）を反応させたエステル中間体に、3,5,5-トリメチルヘキサノール（1.1モル）を更に反応させ、残存した未反応物を蒸留で除去して得たコンプレックスエステル（40℃動粘度：146 mm²/s、粘度指数：140）

[0138] （ホスホン酸ジエステル）

B1：ジラウリルヒドロジェンホスファイト

B2：ジ（2-エチルヘキシル）ヒドロジェンホスファイト

B3：ジオレイルヒドロジェンホスファイト

[0139] （アミン化合物）

C1：ジ（2-エチルヘキシル）アミン

C2：オレイルアミン

[0140] （その他の添加剤）

フェノール系酸化防止剤、リン系摩耗防止剤、エポキシ系酸捕捉剤を含むパッケージ添加剤

[0141] なお、実施例1においては、基油A1にホスホン酸ジエステルB1及びアミン化合物C1並びにその他の添加剤を添加し、60℃で60分混合して冷凍機油を得た。また、当該冷凍機油中にホスホン酸のアミン塩及び／又はホスホン酸モノエステルのアミン塩が生成していることを、NMR分析により確認した。冷凍機油中にホスホン酸のアミン塩及び／又はホスホン酸モノエステルのアミン塩が生成していることを示す³¹P-NMRチャートを図1及び図2に示す。

[0142] 図1は、ホスホン酸ジエステルB1を溶媒（重ベンゼン）中に添加して測定された³¹P-NMRチャートであり、ホスホン酸ジエステル、ホスホン酸モノエステル及びホスホン酸が存在することが分かる。また、図2に示すよ

うに、アミン化合物C 1により、上記ホスホン酸モノエステル及びホスホン酸のアミン塩が生成していることが推察された。同様に、実施例1の冷凍機油についても、 ^{31}P -NMRチャート上にこれらのアミン塩のピークが確認された。

[0143] 実施例1～5及び比較例1～3の各冷凍機油について、冷凍機油の調製日当日及び調製日から60℃の恒温槽で7日経過後における耐摩耗性を、以下に示す手順で評価した。結果を表1に示す。なお、比較例2の冷凍機油については、調整日当日の時点で耐摩耗効果が得られなかったため、7日経過後の耐摩耗性は評価しなかった。

[0144] (耐摩耗性の評価)

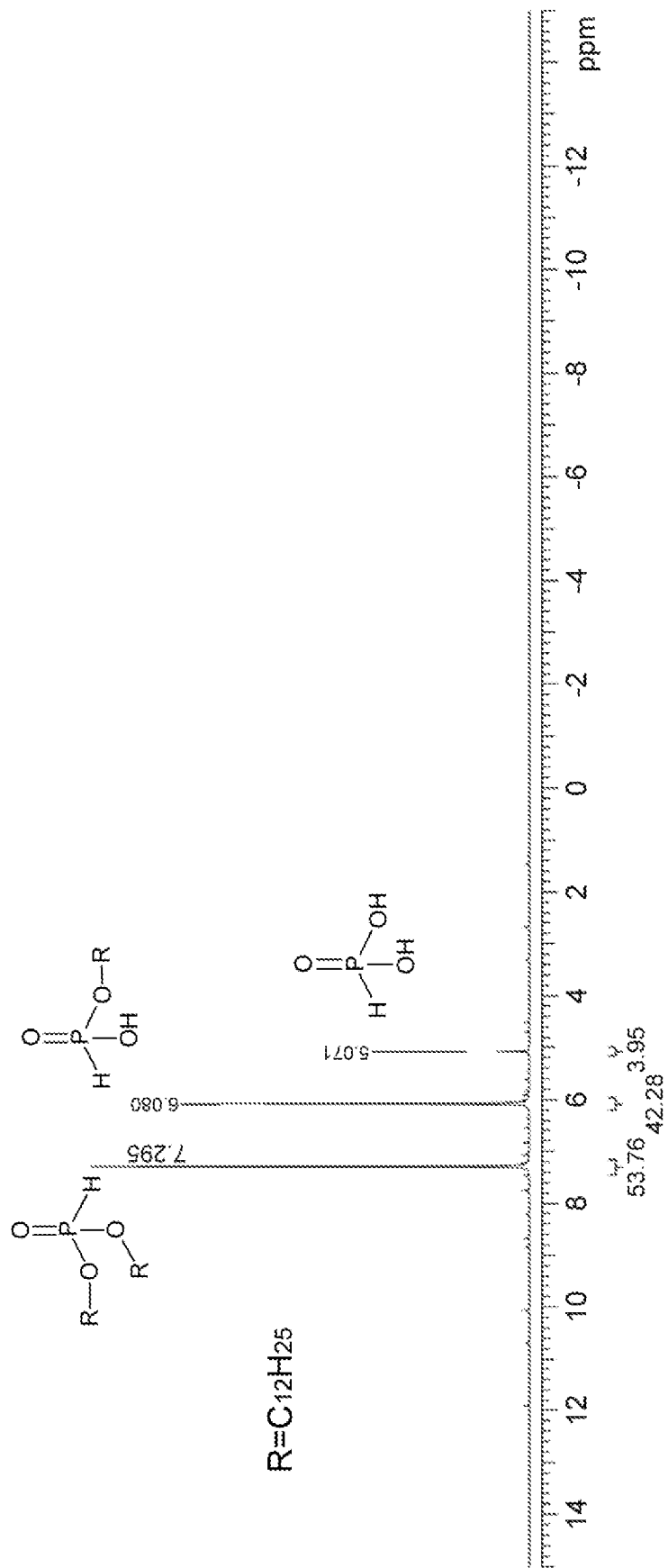
密閉容器の内部に上側試験片にベーン(SKH-51)、下側試験片にディスク(SNCM220 HRC50)を用いた摩擦試験装置を装着した。摩擦試験部位に各冷凍機油を600g導入し、系内を真空脱気した後、R32冷媒を100g導入して加熱した。密閉容器内の温度を110℃とした後、負荷荷重1000N、回転数750rpmにおいて、摩耗試験を行い、60分間の試験後のベーン摩耗量及びディスク摩耗量を計測した。摩耗量の値が小さいほど、耐摩耗性に優れていることを意味する。

[0145]

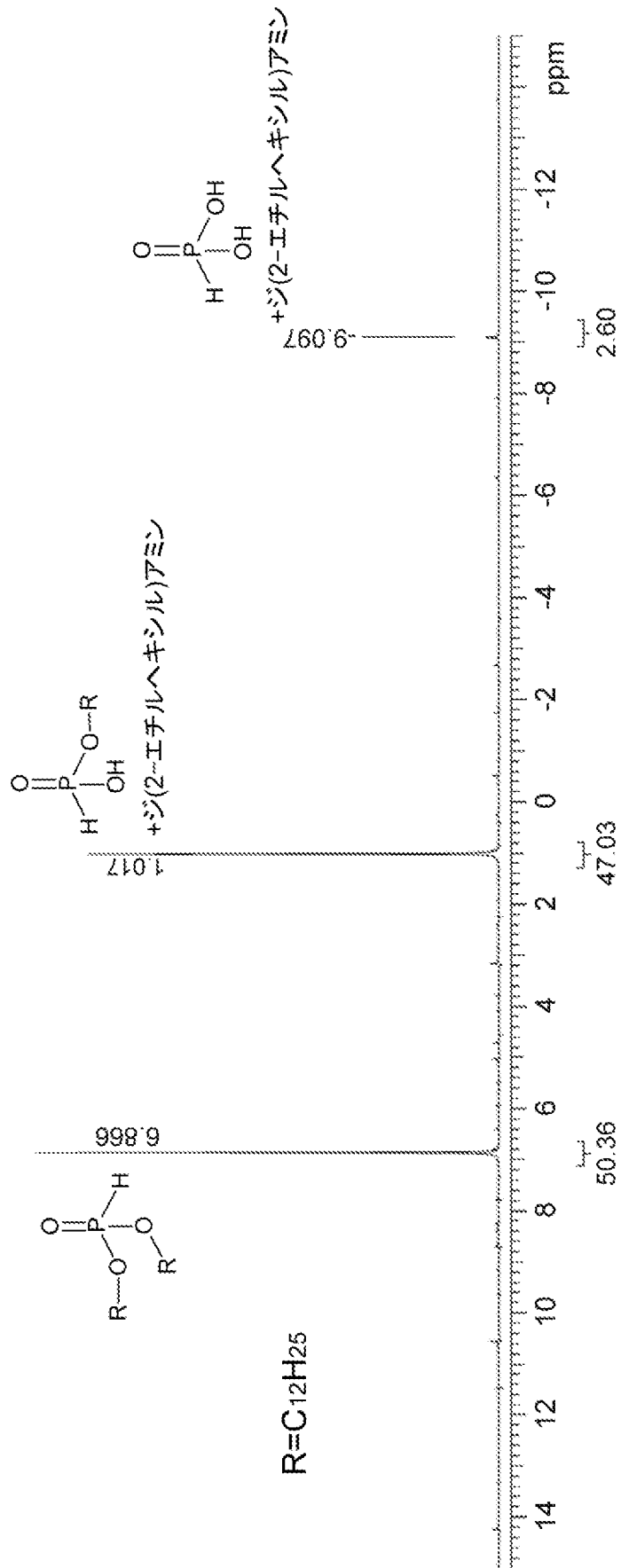
請求の範囲

- [請求項1] 潤滑油基油と、
ホスホン酸のアミン塩及びホスホン酸モノエステルのアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも1種と、
を含有する冷凍機油。
- [請求項2] 潤滑油基油又は潤滑油基油を含む油類組成物に、ホスホン酸のアミン塩及びホスホン酸モノエステルのアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を添加する工程を備える、冷凍機油の製造方法。
- [請求項3] 潤滑油基油又は潤滑油基油を含む油類組成物に、ホスホン酸ジエステルとアミン化合物とを添加する工程を備える、冷凍機油の製造方法。
- 。

[1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/002004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C10N 30/06(2006.01)n; C10N 40/30(2006.01)n; C10N 70/00(2006.01)n; C10M 137/02(2006.01)i FI: C10M137/02; C10N30:06; C10N40:30; C10N70:00 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) C10N30/06; C10N40/30; C10N70/00; C10M137/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:80%;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td>Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1971-2020</td> </tr> <tr> <td>Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1996-2020</td> </tr> <tr> <td>Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1994-2020</td> </tr> </table> Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020	Registered utility model specifications of Japan	1996-2020	Published registered utility model applications of Japan	1994-2020
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996									
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020									
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020									
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020									
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
X	JP 05-017794 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)	1, 3								
A	26.01.1993 (1993-01-26) claims, examples claims, examples	2								
X	JP 09-025492 A (KAO CORP.) 28.01.1997 (1997-01-28)	1-2								
A	claims, paragraph [0095], examples claims, examples	3								
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 01 April 2020 (01.04.2020)		Date of mailing of the international search report 14 April 2020 (14.04.2020)								
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/002004

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 05-017794 A	26 Jan. 1993	EP 523561 A1 claims, examples	
JP 09-025492 A	28 Jan. 1997	KR 10-1993-0002490 A (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C10N 30/06(2006.01)n; C10N 40/30(2006.01)n; C10N 70/00(2006.01)n; C10M 137/02(2006.01)i FI: C10M137/02; C10N30:06; C10N40:30; C10N70:00		
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）） C10N30/06; C10N40/30; C10N70/00; C10M137/02 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査でを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
X	JP 05-017794 A（出光興産株式会社）26.01.1993（1993-01-26） 特許請求の範囲、実施例	1,3
A	特許請求の範囲、実施例	2
X	JP 09-025492 A（花王株式会社）28.01.1997（1997-01-28） 特許請求の範囲、段落 [0095]、実施例	1-2
A	特許請求の範囲、実施例	3
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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	“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 “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 “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 “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） “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 “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “&” 同一パテントファミリー文献 “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	01.04.2020	国際調査報告の発送日 14.04.2020
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） 松原 宜史 4V 4162 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/JP2020/002004

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 05-017794 A	26.01.1993	EP 523561 A1 特許請求の範囲、実施例 KR 10-1993-0002490 A	
JP 09-025492 A	28.01.1997	(ファミリーなし)	