(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
2018年6月14日(14.06.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/105575 A1

(51) 国際特許分類:
C10M 169/04 (2006.01) *C10N 20/00* (2006.01)
C10M 105/34 (2006.01) *C10N 20/02* (2006.01)
C10M 105/36 (2006.01) *C10N 30/06* (2006.01)
C10M 129/76 (2006.01) *C10N 40/30* (2006.01)
C10M 137/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/043550

(22) 国際出願日： 2017年12月5日(05.12.2017)

(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 2016-236185 2016年12月5日(05.12.2016) 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: 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). 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). 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). 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).

(74) 代理人: 高島 一, 外 (TAKASHIMA, Hajime et al.); 〒5410044 大阪府大阪市中央区伏見町四丁目１番１号 明治安田生命大阪御堂筋ビル Osaka (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,

(54) **Title:** REFRIGERATING MACHINE OIL COMPOSITION, AND WORKING FLUID COMPOSITION FOR REFRIGERATING MACHINES CONTAINING SAME

(54) 発明の名称： 冷凍機油組成物およびこれを含有する冷凍機用作動流体組成物

(57) **Abstract:** The present invention can provide: a refrigerating machine oil composition which is intended to be added for a lubricity imparting purpose and has excellent additive solubility; and a working fluid composition for refrigerating machines, which contains the refrigerating machine oil composition. The refrigerating machine oil composition according to the present invention comprises an ester mixture of an ester (A) and an ester (B) and an additive all of which are mentioned below, wherein the ratio of the content of the ester (A) to the content of the ester (B) [ester (A)/ester (B)] is 1/99 to 30/70 by mass, the additive is contained in an amount of 0.01% to 10% by mass relative to the amount, i.e., 100% by mass, of the ester mixture of the ester (A) and the ester (B), and the ester mixture of the ester (A) and the ester (B) has a kinematic viscosity of 1 to 20 mm^2/s at 40°C. The ester (A): a citric acid triester; the ester (B): an aliphatic monoester formed from an aliphatic monohydric alcohol having 3 to 14 carbon atoms and an aliphatic monovalent carboxylic acid having 4 to 12 carbon atoms; and the additive: an additive that can have a cloud point of -20ºC or higher when dissolved in a hexane solvent at a concentration of 1% by mass.

(57) 要約：本発明によれば、潤滑性を付与するために添加される添加剤の溶解性に優れた冷凍機油組成物、およびそれを含有する冷凍機用作動流体組成物を提供することができる。 本発明の冷凍機油組成物は、下記エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）との混合エステル、および下記添加剤からなり、エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）の含有量比［エステル（Ａ）／エステル（Ｂ）］が質量比にて１／９９～３０／７０であり、下記添加剤を、エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）との混合エステル１００質量％に対して、０．０１質量％～１０質量％含有し、エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）との混合エステルの４０℃における動粘度が１mm^2／ｓ～２０mm^2／ｓである。 エステル（Ａ）：クエン酸トリエステル エステル（Ｂ）：炭素数３～１４の脂肪族１価アルコールと、炭素数４～１２の脂肪族１価カルボン酸とからなる脂肪族モノエステル 添加剤：ヘキサン溶媒中に１質量％の濃度で溶解させたときの曇り点が－２０℃以上である、添加剤

WO 2018/105575 A1

［続葉有］

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, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

冷凍機油組成物およびこれを含有する冷凍機用作動流体組成物

技術分野

[0001] 本発明は、冷凍機油組成物およびこれを含有する冷凍機用作動流体組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、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、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等の冷媒には、塩素を含むクロロフルオロカーボン（ＣＦＣ）冷媒が用いられていた。近年では、オゾン層の破壊などの原因となるこれらＣＦＣ冷媒に代わり、冷媒Ｒ１３４ａ（１，１，１，２－テトラフルオロエタン）、冷媒Ｒ１２５（ペンタフルオロエタン）、冷媒Ｒ４１０Ａ（冷媒Ｒ３２（ジフルオロメタン）および冷媒Ｒ１２５（ペンタフルオロエタン）の混合冷媒）などのハイドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）冷媒が使用されている。

しかし、これらのＨＦＣ冷媒は、地球温暖化係数（ＧＷＰ）が１，０００以上と高いことから、いわゆるＦ－ガス規制により使用が制限されつつある。ＨＦＣ冷媒の代替候補としては低ＧＷＰであることが必須であり、その一つとして既に冷蔵庫用として実用化されているイソブタン（冷媒Ｒ６００ａ）のような炭化水素冷媒等が挙げられる。炭化水素冷媒は、ＧＷＰが２０以下と極めて低く、物性値が好適であることから、幅広い利用が検討されている。

[0003] 一方で、家庭用冷凍冷蔵庫には更なる省エネルギー化が求められ、冷凍機油についても、低粘度化を図った省エネルギータイプの冷凍機油が求められてきている。しかし、冷凍機油の低粘度化に伴い、冷凍圧縮機の圧縮部での潤滑性不足などの問題が懸念されている。炭化水素冷媒共存下では、冷媒の溶解により冷凍機油の粘度が著しく低下することから、従来以上に冷凍機油

の潤滑性の向上が求められている。そのため、潤滑性を改善する目的で、これまで種々の添加剤の使用が検討されてきた。例えば特許文献１には、モノエステルと、リン酸エステル等のリンを含む極圧添加剤を含有する炭化水素冷媒用冷凍機油が開示されている。

しかしながら、上記のような添加剤を用いた冷凍機油組成物は、条件によっては潤滑性が十分ではなく、添加剤の添加量を増やす必要がある。ところが、潤滑性向上効果に優れる添加剤には、結晶性が高く、冷凍機油への溶解性が乏しいものがあり、添加量が制限される場合もある。さらに、炭化水素冷媒共存下の条件によっては、加えた添加剤が析出・分離する可能性がある。

以上のことから、添加剤の溶解性が高い冷凍機油組成物の開発が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００９－２３５１７９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、その目的は、潤滑性を付与するために添加される添加剤の溶解性に優れる冷凍機油組成物、およびそれを含有する冷凍機用作動流体組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行なった結果、クエン酸トリエステルと、炭素数３～１４の脂肪族１価アルコールと炭素数４～１２の脂肪族１価カルボン酸とからなる脂肪族モノエステルとの混合エステルであって、両者を特定の質量比で含有する混合エステルが、冷凍機油として、潤滑性を付与するために添加される添加剤に対し、優れた溶解性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。この知見に基づく本発明は、以

下の通りである。

[0007] ［１］下記エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）との混合エステル、および下記添加剤を含有する冷凍機油組成物であって、エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）の含有量比［エステル（Ａ）／エステル（Ｂ）］が質量比にて１／９９～３０／７０であり、下記添加剤を、エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）との混合エステル１００質量％に対して、０．０１質量％～１０質量％含有し、エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）との混合エステルの４０℃における動粘度が１ｍｍ^2／ｓ～２０ｍｍ^2／ｓである、冷凍機油組成物。

エステル（Ａ）：クエン酸トリエステル

エステル（Ｂ）：炭素数３～１４の脂肪族１価アルコールと、炭素数４～１２の脂肪族１価カルボン酸とからなる脂肪族モノエステル

添加剤：ヘキサン溶媒中に１質量％の濃度で溶解させたときの曇り点が－２０℃以上である、添加剤

［２］クエン酸トリエステルが、クエン酸と炭素数２～１０の脂肪族１価アルコールとからなるクエン酸トリエステルである、上記［１］記載の冷凍機油組成物。

［３］前記添加剤が、トリフェニルホスフェートおよびグリセリンモノオレエートからなる群より選択される１種以上である、上記[１]又は[２]に記載の冷凍機油組成物。

［４］上記［１］～［３］のいずれか１つに記載の冷凍機油組成物および炭化水素冷媒を含有する、冷凍機用作動流体組成物。

発明の効果

[0008] 本発明の冷凍機油組成物は、潤滑性を付与するために添加される添加剤の溶解性に優れるため、潤滑性が特に要求される冷凍空調機器や、家庭用冷凍冷蔵庫等のコンプレッサーに好適に用いることができる。また、本発明の冷凍機油組成物は、炭化水素の存在下でも、添加剤の溶解性に優れるため、炭化水素冷媒を含有する冷凍機用作動流体組成物において、好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の冷凍機油組成物および冷凍機用作動流体組成物について説明する。

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「２～１０」は２以上１０以下を表す。

[0010] ［冷凍機油組成物］

本発明の冷凍機油組成物は、（ｉ）エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）との混合エステル、および、（ｉｉ）ヘキサン溶媒中に１質量％の濃度で溶解させたときの曇り点が－２０℃以上である添加剤を含有する。

なお、本明細書において、「冷凍機油組成物」とは、一般に、冷凍空調機器におけるコンプレッサーのための潤滑油を意味し、冷凍空調機器としては、例えば、家庭用冷凍冷蔵庫等が挙げられる。

[0011] （ｉ）エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）との混合エステル

本明細書において、「エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）との混合エステル」とは、エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）の混合物を意味する。

[0012] 本発明において用いるエステル（Ａ）は、クエン酸トリエステルである。該クエン酸トリエステルを製造するためのクエン酸としては、工業的に入手可能なクエン酸を使用することができる。また、クエン酸トリエステルの製造には、クエン酸無水物を使用してもよい。

[0013] 本発明の目的には、クエン酸トリエステルとしては、クエン酸と脂肪族１価アルコールとからなるクエン酸トリエステルが好ましい。クエン酸とトリエステルを形成する脂肪族１価アルコールとしては、炭素数２～１０の脂肪族１価アルコールが好ましく、より好ましくは炭素数２～９の脂肪族１価アルコールである。

クエン酸とトリエステルを形成する炭素数２～１０の脂肪族１価アルコールは、１種または２種類以上を使用することができる。炭素数２～１０の脂肪族１価アルコールの具体例としては、エタノール、１－プロパノール、２

－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、２－メチル－１－プロパノール、２－メチル－２－プロパノール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、３－メチル－１－ブタノール、１－ヘキサノール、２－ヘキサノール、３－ヘキサノール、２－メチル－１－ペンタノール、２－エチル－１－ブタノール、１－ヘプタノール、２－ヘプタノール、３－ヘプタノール、２－メチル－１－ヘキサノール、２－エチル－１－ペンタノール、１－オクタノール、２－オクタノール、３－オクタノール、２－メチル－１－ヘプタノール、２－エチル－１－ヘキサノール、１－ノナノール、２－ノナノール、３－ノナノール、２－メチル－１－オクタノール、２－エチル－１－ヘプタノール、１－デカノール、２－デカノール、３－デカノール、２－メチル－１－ノナノール、２－エチル－１－オクタノールなどが挙げられる。

[0014] クエン酸とトリエステルを形成する炭素数２～１０の脂肪族１価アルコールとしては、炭素数２～５の脂肪族１価アルコール（成分（ａ１））と、炭素数６～１０の脂肪族１価アルコール（成分（ａ２））とを併用することが好ましい。これら成分（ａ１）および成分（ａ２）としては、それぞれ、１種類を使用してもよく、また２種類以上を使用してもよい。

[0015] 成分（ａ１）としては、例えば、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、２－メチル－１－プロパノール、２－メチル－２－プロパノール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、３－メチル－１－ブタノールなどが挙げられる。

成分（ａ１）としては、炭素数２～５の直鎖状の飽和脂肪族１価アルコールが好ましい。

なお、１－ブタノールを使用すると、低温安定性に優れるクエン酸トリエステルを得ることができるので、成分（ａ１）としては、１－ブタノールを含む態様が特に好ましい。

[0016] 成分（ａ２）としては、例えば、１－ヘキサノール、２－ヘキサノール、３－ヘキサノール、２－メチル－１－ペンタノール、２－エチル－１－ブタ

ノール、１－ヘプタノール、２－ヘプタノール、３－ヘプタノール、２－メチル－１－ヘキサノール、２－エチル－１－ペンタノール、１－オクタノール、２－オクタノール、３－オクタノール、２－メチル－１－ヘプタノール、２－エチル－１－ヘキサノール、１－ノナノール、２－ノナノール、３－ノナノール、２－メチル－１－オクタノール、２－エチル－１－ヘプタノール、１－デカノール、２－デカノール、３－デカノール、２－メチル－１－ノナノール、２－エチル－１－オクタノールなどが挙げられる。

クエン酸トリエステル中のアルコールに由来するアルキル基が分岐鎖状である場合、クエン酸トリエステルの低温安定性が優れる傾向が見られるので、成分（ａ２）としては、炭素数６～１０の分岐鎖飽和脂肪族１価アルコールが好ましく、炭素数７～９の分岐鎖飽和脂肪族１価アルコールがより好ましい。

なお、脂肪族１価アルコールとして、２－エチル－１－ヘキサノールを使用することによって、低温安定性に優れるクエン酸トリエステルを得ることができるので、成分（ａ２）としては、２－エチル－１－ヘキサノールを含む態様が特に好ましい。

[0017] クエン酸トリエステルを構成する成分（ａ１）と成分（ａ２）のモル比［（成分（ａ１）／成分（ａ２）］は、２０／８０～９５／５であることが好ましく、６０／４０～９５／５であることがより好ましい。成分（ａ１）と成分（ａ２）のモル比を前記範囲に調整することによって、析出した添加剤を再溶解させる性能（添加剤再溶解性）に優れるクエン酸トリエステルを得ることができる。

添加剤再溶解性の観点からは、成分（ａ１）と成分（ａ２）のモル比［成分（ａ１）／成分（ａ２）］は、さらに好ましくは６５／３５～９０／１０であり、さらにより好ましくは６５／３５～８５／１５である。

[0018] クエン酸トリエステルを構成する上記成分（ａ１）と成分（ａ２）のモル比［（成分（ａ１）／成分（ａ２）］を調整する方法は特に限定されない。例えば、クエン酸またはクエン酸無水物と、成分（ａ１）および成分（ａ２

）の混合物とを反応させてもよいし、クエン酸またはクエン酸無水物と、成分（ａ１）および成分（ａ２）のそれぞれとを反応させた生成物を混合してもよい。

[0019] クエン酸トリエステルを構成する成分（ａ１）と成分（ａ２）のモル比［（成分（ａ１）／成分（ａ２）］は、ガスクロマトグラフィーによって分析することができる。例えば、クエン酸トリエステル（０．１ｇ）を、質量比が８０／２０であるトルエン／メタノールの混合溶媒（５ｇ）で希釈し、次いで２８質量％ナトリウムメトキシドメタノール溶液（和光純薬工業株式会社製）（０．３ｇ）を加え、常温にて３０分静置することにより、クエン酸トリエステルを加メタノール分解する。得られた前記エステル分解物溶液をガスクロマトグラフィーで分析し、得られた成分（ａ１）および成分（ａ２）のピーク面積比から、クエン酸トリエステルを構成する成分（ａ１）と成分（ａ２）のモル比［成分（ａ１）／成分（ａ２）］を算出することができる。なお、各アルコールをそれぞれ単独でガスクロマトグラフィーにより分析することで、クエン酸トリエステルを構成するアルコールの種類を同定することができる。

[0020] クエン酸トリエステルは、例えば、クエン酸またはクエン酸無水物および脂肪族１価アルコールを反応器に仕込み、常圧での窒素雰囲気下または減圧下にて、例えば１５０℃～２５０℃で、反応水を留去しつつエステル化反応を行なうことによって、製造することができる。得られるクエン酸トリエステルの酸価は、好ましくは１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であり、より好ましくは５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であり、さらに好ましくは２ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。前記エステル化反応は無触媒で行なってもよく、ブレンステッド酸触媒やルイス酸触媒を使用して行ってもよい。

なお、上記エステルの「酸価」は、例えば、日本工業規格（ＪＩＳ） Ｃ２１０１：１９９９に準拠して測定される。

[0021] クエン酸トリエステルを製造するためのエステル化反応は、クエン酸またはクエン酸無水物に対して過剰量の脂肪族１価アルコールを用いて行うこと

が好ましい。この場合、エステル化反応後、過剰なアルコールを減圧下で留去する。得られたクエン酸トリエステルは、例えば吸着剤（酸性白土、活性白土、シリカ－アルミナ系吸着剤等）を用いて精製処理することが好ましい。

[0022] 本発明において、上記したエステル（Ａ）（クエン酸トリエステル）は、１種または２種以上を使用することができる。

[0023] 本発明において用いるエステル（Ｂ）は、脂肪族モノエステルである。該脂肪族モノエステルとしては、下記の成分（ｂ１）と成分（ｂ２）からなる脂肪族モノエステル（すなわち、下記の成分（ｂ１）と成分（ｂ２）から形成される脂肪族モノエステル）であることが好ましい。

（ｂ１）炭素数３～１４の脂肪族１価アルコール

（ｂ２）炭素数４～１２の脂肪族１価カルボン酸

[0024] 成分（ｂ１）の炭素数３～１４の脂肪族１価アルコールとしては、炭素数３～１４の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族１価アルコールが好ましい。具体的には、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、２－メチル－１－プロパノール、２－メチル－２－プロパノール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、３－メチル－１－ブタノール、１－ヘキサノール、２－ヘキサノール、３－ヘキサノール、２－メチル－１－ペンタノール、２－エチル－１－ブタノール、１－ヘプタノール、２－ヘプタノール、３－ヘプタノール、２－メチル－１－ヘキサノール、２－エチル－１－ペンタノール、１－オクタノール、２－オクタノール、３－オクタノール、２－メチル－１－ヘプタノール、２－エチル－１－ヘキサノール、１－ノナノール、２－ノナノール、３－ノナノール、２－メチル－１－オクタノール、２－エチル－１－ヘプタノール、１－デカノール、２－デカノール、３－デカノール、２－メチル－１－ノナノール、２－エチル－１－オクタノール、８－メチル－１－ノナノール、１－ウンデカノール、３－エチル－２－ノナノール、１－ドデカノール、１－トリデカノール、１１－メチル－１－ドデカノール、１－テトラデカノールなどが挙げられる

。

成分（ｂ１）の炭素数３～１４の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族１価アルコールとしては、炭素数３～１４の分岐鎖の飽和脂肪族１価アルコールがより好ましく、炭素数が４～９の分岐鎖の飽和脂肪族１価アルコールがさらに好ましく、２-メチル－１－プロパノールおよび２－エチル－１－ヘキサノールが特に好ましい。

[0025] 成分（ｂ２）の炭素数４～１２の脂肪族１価カルボン酸としては、炭素数４～１２の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族１価カルボン酸が好ましく、特に低温安定性に優れるエステルが得られる点から、炭素数が４～１０の分岐鎖の飽和脂肪族１価カルボン酸がより好ましい。かかる脂肪族１価カルボン酸の具体例としては、例えば、２－メチルプロパン酸、２－メチルブタン酸、２－エチルヘキサン酸、３，５，５－トリメチルヘキサン酸、ネオデカン酸などが挙げられる。特に好ましくは、２－エチルヘキサン酸である。

[0026] エステル（Ｂ）は、例えば、成分（ｂ１）の炭素数３～１４の脂肪族１価アルコールと、成分（ｂ２）の炭素数４～１２の脂肪族１価カルボン酸とを反応器に仕込み、常圧での窒素雰囲気下または減圧下にて、例えば１５０℃～２５０℃で、反応水を留去しつつエステル化を行うことによって、製造することができる。エステル化反応は無触媒で行ってもよく、ブレンステッド酸触媒やルイス酸触媒を使用して行ってもよい。また、上記エステル化反応を行う際、カルボキシ基またはヒドロキシ基の過剰率を適宜調整することができる。エステル化反応後、過剰の脂肪族１価カルボン酸または脂肪族１価アルコールを減圧下で留去することにより得られた粗エステルを、例えば吸着剤（酸性白土、活性白土、シリカ－アルミナ系吸着剤等）を用いて精製処理することが好ましい。

[0027] 本発明において、エステル（Ｂ）は、低粘度であるという観点から、４０℃における動粘度が１ｍｍ^2／ｓ～１０．０ｍｍ^2／ｓであることが好ましく、１ｍｍ^2／ｓ～８ｍｍ^2／ｓであることがより好ましく、１ｍｍ^2／ｓ～５ｍｍ^2／ｓであることがさらに好ましい。なお、ここでいう「動粘度」は、例え

ば、ＪＩＳ　Ｋ２２８３：２０００に記載の方法により測定される。

[0028] 本発明において、エステル（Ｂ）は、冷凍機油としての熱安定性の観点から、酸価が１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましく、５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることがより好ましく、２ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることがさらに好ましい。なお、ここでいう酸価は、例えば、ＪＩＳ　Ｃ２１０１：１９９９に記載の方法により測定される。

[0029] エステル（Ｂ）を構成する成分（ｂ１）および成分（ｂ２）のそれぞれの組成は、ガスクロマトグラフィーによって分析することができる。例えば、エステル（Ｂ）（０．１ｇ）を、質量比が８０／２０であるトルエン／メタノールの混合溶媒（５ｇ）で希釈し、次いで２８質量％ナトリウムメトキシドメタノール溶液（和光純薬工業株式会社製）（０．３ｇ）を加え、常温にて３０分静置することにより、エステル（Ｂ）を加メタノール分解する。得られた前記エステル分解物溶液をガスクロマトグラフィーで分析し、得られた成分（ｂ１）および成分（ｂ２）のピーク面積比から、エステル（Ｂ）を構成する成分（ｂ１）と成分（ｂ２）のモル比を算出することができる。なお、各成分を単独でガスクロマトグラフィーにより分析することで、エステル（Ｂ）を構成する成分（ｂ１）と成分（ｂ２）の種類を同定することができる。

[0030] 本発明の冷凍機油組成物は、上述のエステル（Ａ）とエステル（Ｂ）の混合エステルを含有する。混合エステルにおけるエステル（Ａ）とエステル（Ｂ）の含有量比［エステル（Ａ）／エステル（Ｂ）］は質量比にて１／９９～３０／７０であり、該含有量比がこの範囲内にあれば、後述する添加剤に対し、優れた溶解性を得ることができる。

エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）の含有量比［エステル（Ａ）／エステル（Ｂ）］が１／９９より小さい場合、添加剤溶解性が低下する傾向があり、エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）の含有量比［エステル（Ａ）／エステル（Ｂ）］が３０／７０より大きくなると、添加剤溶解性の向上効果が頭打ちとなり、エステル（Ａ）の含有量に見合った添加剤溶解性が得られ難くなる場

合がある。

エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）を混合する方法は、特に限定されないが、例えば、エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）の任意の量をビーカー等の容器に測り採り、撹拌羽を用いて撹拌混合する方法が挙げられる。

本発明の目的には、エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）の含有量比［エステル（Ａ）／エステル（Ｂ）］は、質量比にて１／９９～２５／７５であることが好ましく、３／９７～２０／８０であることがより好ましい。

[0031] 本発明の冷凍機油組成物に含有されるエステル（Ａ）とエステル（Ｂ）との混合エステルの４０℃における動粘度は、好ましくは１ｍｍ^2／ｓ～２０ｍｍ^2／ｓであり、より好ましくは１ｍｍ^2／ｓ～１７ｍｍ^2／ｓであり、さらに好ましくは１ｍｍ^2／ｓ～１５ｍｍ^2／ｓである。また、その酸価は、好ましくは１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であり、より好ましくは５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であり、さらに好ましくは２ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であり、特に好ましくは１ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。

なお、ここでいう「動粘度」は、ＪＩＳ　Ｋ２２８３：２０００に準拠して測定することができる。また、「酸価」は、ＪＩＳ　Ｃ２１０１：１９９９に準拠して測定することができる。

[0032] （ｉｉ）ヘキサン溶媒中に１質量％の濃度で溶解させたときの曇り点が－２０℃以上である添加剤

本発明の冷凍機油組成物は、上述の混合エステルに加えて、ヘキサン溶媒中に１質量％の濃度で溶解させたときの曇り点が－２０℃以上である添加剤を含有する。

[0033] ここで、添加剤の上記「曇り点」とは、１質量％の添加剤のヘキサン溶液を冷却していったとき、添加剤が析出または分離して溶液が曇り始めたときの温度をいい、ＪＩＳ　Ｋ２２６９：１９８７に従い、測定することができる。

[0034] 本発明において、上記添加剤としては、冷凍機油組成物に潤滑性を付与するために添加される添加剤であって、上述の条件で測定した曇り点が－２０

℃以上であるものであれば、任意のものを使用することができる。本発明において、冷凍機油として含有される上記混合エステルは、上記添加剤の溶解性に優れており、本発明の冷凍機油組成物では、曇り点が高く、通常の冷凍機油には溶解し難い添加剤を用いることができる。上記条件で測定される上記添加剤の曇り点は、好ましくは－１５℃以上である。

[0035] また、上記添加剤としては、本発明の効果がより顕著に得られる点で、融点が０℃以上であるものが好ましい。

添加剤の融点は、示差走査熱量分析計により測定される。示差走査熱量分析計としては、たとえば、セイコーインスツル株式会社製の「ＤＳＣ－６２００」等を使用することができる。測定は、たとえば、約１０ｍｇの添加剤を試料ホルダーに入れ、リファレンス材料としてアルミナ１０ｍｇを用い、－２０℃から１５０℃まで、昇温速度を毎分１０℃として行なう。そして、前記測定の結果、得られた吸熱ピークのピークトップの温度を融点とする。

[0036] 上記添加剤としては、例えば耐荷重添加剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、酸捕捉剤等が挙げられる。冷凍機油の低粘度化に伴い、潤滑条件が厳しくなることから、上記添加剤としては、耐荷重添加剤が好ましい。ここで「耐荷重添加剤」とは、金属摩擦面を油膜で隔てることができずに、金属摩擦面が互いに接触する際に機能する添加剤を意味し、例えば、油性向上剤、摩耗防止剤、極圧剤等が挙げられる。

[0037] 耐荷重添加剤としては、例えば、脂肪酸エステル系添加剤、エーテル系添加剤、リン酸エステル系添加剤、およびチオリン酸エステル系添加剤等が挙げられる。これらの中で、脂肪酸エステル系添加剤、リン酸エステル系添加剤、およびチオリン酸エステル系添加剤が、潤滑性向上効果の面で好ましく、脂肪酸エステル系添加剤、およびリン酸エステル系添加剤がより好ましい。リン酸エステル系添加剤としては、例えばトリフェニルホスフェートが挙げられる。脂肪酸エステル系添加剤としては、グリセリンモノオレエートが挙げられる。上記添加剤としては、トリフェニルホスフェートおよびグリセリンモノオレエートが特に好ましい。

上記した添加剤は、１種のみを単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。本発明の目的には、ヘキサン溶媒中に１質量％の濃度で溶解させたときの曇り点が－２０℃以上である添加剤として、トリフェニルホスフェートおよびグリセリンモノオレエートからなる群より選択される１種以上を用いることが特に好ましい。

[0038] 本発明の冷凍機油組成物において、上記添加剤の含有量は、エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）の混合エステル１００質量％に対して、０．０１質量％～１０質量％であり、好ましくは０．１質量％～７質量％である。上記添加剤の含有量が前記範囲内である場合、本発明の冷凍機油組成物において添加剤の析出が抑制され、添加量に見合った各種添加剤の効果を得ることができる。

[0039] [冷凍機用作動流体組成物]

本発明はまた、冷凍機用作動流体組成物を提供することができる。

ここで、「冷凍機用作動流体組成物」とは、冷凍機油組成物と冷媒を混合したものをいう。

本発明の冷凍機用作動流体組成物は、上記冷凍機油組成物と、炭化水素冷媒とを含有する。冷凍機油組成物と炭化水素冷媒との含有量比（冷凍機油組成物：炭化水素冷媒）に特に制限はないが、好ましくは、質量比にて１０：９０～９０：１０である。炭化水素冷媒の含有率が前記範囲より高いと、得られる冷凍機用作動流体組成物の粘度が低下し、潤滑不良を起こすおそれがある。炭化水素冷媒の含有率が前記範囲より低い場合には、得られる冷凍機用作動流体組成物を冷凍機器に用いた場合に、冷凍効率が低下するおそれがある。

[0040] 上記炭化水素冷媒としては、例えば、エタン、プロパン、プロピレン、ノルマルブタン、イソブタンなどが挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、２種以上の混合冷媒として用いてもよい。なかでもイソブタン（冷媒Ｒ６００ａ）は冷蔵庫用の炭化水素冷媒として使用されており、本発明の冷凍機油組成物は、特にイソブタン冷媒用として好適に用いることができる。

実施例

[0041] 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。

[0042] ［エステル（Ａ）の合成］

製造例１

クエン酸無水物（２８２ｇ、１．４７ｍｏｌ）、１－ブタノール（２９４ｇ、３．９７ｍｏｌ）、および２－エチル－１－ヘキサノール（１１４ｇ、０．８７ｍｏｌ）を四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５時間反応を行なった。その後、２００℃で酸価が２ｍｇＫＯＨ／ｇ以下となるまで反応を継続した。次いで、１ｋＰａ～５ｋＰａの減圧下にて２００℃で過剰なアルコールを留去し、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：１００℃、圧力：１ｋＰａ～５ｋＰａ、吸着処理時間：２時間）。最後に孔径１μｍのフィルターを用いて濾過を行い、目的のクエン酸トリエステル（酸価＝０．１ｍｇＫＯＨ／ｇ以下）（以下「エステルＡ１」と記載する。）を得た。

[0043] 製造例２

クエン酸無水物（２８２ｇ、１．４７ｍｏｌ）、エタノール（４０ｇ、０．８７ｍｏｌ）、および１－ヘキサノール（４０６ｇ、３．９７ｍｏｌ）を四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５時間反応を行なった。以降の工程は製造例１と同様にして行い、目的のクエン酸トリエステル（酸価＝０．１ｍｇＫＯＨ／ｇ以下）（以下「エステルＡ２」と記載する。）を得た。

[0044] ［エステル（Ｂ）の合成］

製造例３

２－メチル－１－プロパノール（４９０ｇ、６．６０ｍｏｌ）、２－エチルヘキサン酸（１０００ｇ、６．９３ｍｏｌ）を四つ口フラスコに仕込み、

窒素雰囲気下、１５０℃で反応水を留去しつつ常圧で水酸基価が５．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下になるまで反応を行った。ついで、２００℃、１ｋＰａ～５ｋＰａの減圧下にて過剰な２－エチルヘキサン酸を留去し、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、それぞれ１００℃、１ｋＰａ～５ｋＰａおよび２時間とした。最後に孔径１μｍのフィルターを用いて濾過を行い、目的のモノエステル（以下「エステルＢ１」と記載する。）を得た。

[0045] 製造例４

２－エチル－１－ヘキサノール（３２８ｇ、２．５２ｍｏｌ）、２－エチルヘキサン酸（３６９ｇ、２．５６ｍｏｌ）を四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水酸基価が５．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下になるまで反応を行った。ついで、２００℃、１ｋＰａ～５ｋＰａの減圧下にて過剰な２－エチルヘキサン酸を留去し、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、それぞれ１００℃、１ｋＰａ～５ｋＰａおよび２時間とした。最後に孔径１μｍのフィルターを用いて濾過を行い、目的のモノエステル（以下「エステルＢ２」と記載する。）を得た。

[0046] 上述の製造例１、２のエステルＡ１、Ａ２の製造に使用したクエン酸および脂肪族１価アルコール（成分（ａ１）および成分（ａ２））を下記表１に示す。また、上述の製造例３、４のエステルＢ１、Ｂ２の製造に使用した脂肪族１価カルボン酸（成分（ｂ２））および脂肪族１価アルコール（成分（ｂ１））を下記表２に示す。

[0047] エステルＡ１、Ａ２およびエステルＢ１、Ｂ２の酸価および流動点を、下記の通り測定した。その結果を表１、２に併せて示した。

[0048] ［エステルＡ１、Ａ２を構成する脂肪族１価アルコール成分のモル比［成分（ａ１）／成分（ａ２）］］

エステルＡ１、Ａ２について、各エステル（０．１ｇ）を、質量比が８０／２０であるトルエン／メタノールの混合溶媒（５ｇ）で希釈し、次いで２８質量％ナトリウムメトキシドメタノール溶液（和光純薬工業株式会社製）（０．３ｇ）を加え、常温にて３０分静置することにより、エステルを加メタノール分解した。得られたエステル分解物溶液をガスクロマトグラフィーで分析し、得られた脂肪族１価アルコールのピーク面積比から、エステルＡ１、Ａ２を構成する脂肪族１価アルコール成分のモル比［成分（ａ１）／成分（ａ２）］を算出し、表１に併せて示した。

なお、実施したガスクロマトグラフィーの分析条件は、次の通りである。

測定機器：ガスクロマトグラフ「ＧＣ－２０１４」（株式会社島津製作所製）

カラム　：ジーエルサイエンス株式会社製「ＯＶ－１」を充填した長さ１．１ｍ、内径３．２ｍｍのパックドカラム

測定温度：導入口温度３２０℃、検出器温度３３０℃の条件において、測定開始からカラム温度を１００℃から３２０℃まで１０℃／分の速度で昇温し、３２０℃で２０分保持した。

検出器　：水素イオン化検出器（ＦＩＤ）

[0049] ［酸価］

ＪＩＳ　Ｃ２１０１：１９９９に準拠して、エステルＡ１、Ａ２およびエステルＢ１、Ｂ２の酸価を測定した。

[0050] ［流動点］

ＪＩＳ　Ｋ２２６９－１９８７に準拠して、エステルＡ１、Ａ２およびエステルＢ１、Ｂ２の流動点を測定した。

ここで、エステルの「流動点」は、エステルの低温流動性を示す数値であり、エステルが流動する最低温度となる。

[0051]

[表1]

エステル	エステルA1	エステルA2
クエン酸成分 （モル比）	クエン酸 無水物 （100）	クエン酸 無水物 （100）
脂肪族1価 アルコール成分 （モル比）[(a1)/(a2)]	1-ブタノール/ 2-エチル-1- ヘキサノール （80/20）	エタノール/ 1-ヘキサノール （20/80）
酸価（mg KOH/g）	0.1以下	0.1以下
流動点（℃）	-50以下	-50以下

[0052] [表2]

エステル	エステルB1	エステルB2
脂肪族1価 カルボン酸成分(b2)	2-エチルヘキサン酸	2-エチルヘキサン酸
脂肪族1価 アルコール成分(b1)	2-メチル-1-プロパノール	2-エチル-1-ヘキサノール
酸価（mg KOH/g）	0.1以下	0.1以下
流動点（℃）	-50以下	-50以下

[0053] ［実施例１～１０］

上述のエステルＡ１、Ａ２とエステルＢ１、Ｂ２、および添加剤を下記表３、４に示す組成比で混合し、実施例１～１０の冷凍機油組成物を調製した。

実施例１～１０の各冷凍機油組成物において用いた各冷凍機油（すなわちエステルＡ１またはエステルＡ２とエステルＢ１またはエステルＢ２との混合エステル）について、ＪＩＳ　Ｋ２２８３：２０００に準拠して４０℃における動粘度を測定した。測定結果は、表３、４中に示した。

[0054] 本発明の実施例１～１０の各冷凍機油組成物について、下記の通り溶解性試験を実施した。

[0055] ［溶解性試験1］

ＪＩＳ　Ｋ２２６９：１９８７に準拠して、実施例１～５の各冷凍機油組成物について、曇り点を測定した。その際、エステルＢ１（１００質量%）に対し、グリセリンモノオレエートを７質量%添加した冷凍機油組成物（「

エステルＢ１・グリセリンモノオレエート混合冷凍機油組成物」という）、およびエステルＢ２（１００質量％）に対し、グリセリンモノオレエートを７質量％添加した冷凍機油組成物（「エステルＢ２・グリセリンモノオレエート混合冷凍機油組成物」という）を調製し、それぞれについて、同様に曇り点を測定した。

実施例１、４の冷凍機油組成物については、エステルＢ１・グリセリンモノオレエート混合冷凍機油組成物の曇り点からの下がり幅の絶対値を記録した。また、実施例２、３、５の各冷凍機油組成物については、エステルＢ２・グリセリンモノオレエート混合冷凍機油組成物の曇り点からの下がり幅の絶対値を記録した。

結果は、表３に併せて示した。

[0056] ［溶解性試験２］

実施例１～５の各冷凍機油組成物とヘキサンを質量比にて２：５の割合で混合し、ＪＩＳ　Ｋ２２６９：１９８７に準拠して、各混合物の曇り点を測定した。上記溶解性試験１の場合と同様に、実施例１、４の冷凍機油組成物とヘキサンとの混合物については、エステルＢ１・グリセリンモノオレエート混合冷凍機油組成物とヘキサンとの混合物の曇り点からの下がり幅の絶対値を記録した。また、実施例２、３、５の各冷凍機油組成物とヘキサンとの混合物については、エステルＢ２・グリセリンモノオレエート混合冷凍機油組成物とヘキサンとの混合物の曇り点からの下がり幅の絶対値を記録した。

結果は、表３に併せて示した。

[0057] ［溶解性試験３］

ＪＩＳ　Ｋ２２６９：１９８７に準拠して、実施例６～１０の各冷凍機油組成物の曇り点を測定した。その際、エステルＢ１（１００質量％）に対し、トリフェニルホスフェートを７質量％添加した冷凍機油組成物（「エステルＢ１・トリフェニルホスフェート混合冷凍機油組成物」という）、およびエステルＢ２（１００質量％）に対し、トリフェニルホスフェートを７質量％添加した冷凍機油組成物（「エステルＢ２・トリフェニルホスフェート混

合冷凍機油組成物」という）を調製し、それぞれについて、同様に曇り点を測定した。実施例６、９の冷凍機油組成物については、エステルＢ１・トリフェニルホスフェート混合冷凍機油組成物の曇り点からの下がり幅の絶対値を記録した。また、実施例７、８、１０の各冷凍機油組成物については、エステルＢ２・トリフェニルホスフェート混合冷凍機油組成物の曇り点からの下がり幅の絶対値を記録した。

結果は、表４に併せて示した。

[0058] ［溶解性試験４］

実施例６～１０の各冷凍機油組成物とヘキサンを質量比にて２：５の割合で混合し、ＪＩＳ　Ｋ２２６９：１９８７に準拠して、各混合物の曇り点を測定した。上記溶解性試験３の場合と同様に、実施例６、９の冷凍機油組成物とヘキサンとの混合物については、エステルＢ１・トリフェニルホスフェート混合冷凍機油組成物とヘキサンとの混合物の曇り点からの下がり幅の絶対値を記録した。また、実施例７、８、１０の各冷凍機油組成物とヘキサンとの混合物については、エステルＢ２・トリフェニルホスフェート混合冷凍機油組成物とヘキサンとの混合物の曇り点からの下がり幅の絶対値を記録した。

結果は、表４に併せて示した。

[0059] 上記実施例１～１０の冷凍機油組成物に含有される添加剤（グリセリンモノオレエートおよびトリフェニルホスフェート）について、ヘキサン溶媒中に１質量％の濃度で溶解させたときの曇り点を、ＪＩＳ　２２６９：１９８７に従って測定した。この条件で測定したグリセリンモノオレエートの曇り点は－５℃であり、トリフェニルホスフェートの曇り点は－１０℃であった。

[0060]

[表3]

組　成		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
冷凍機油（質量%）	エステルA1	30	5	25		
	エステルA2				20	10
	エステルB1	70			80	
	エステルB2		95	75		90
40℃における動粘度(mm^2/s)		2.5	2.9	3.7	2.1	3.2
添加剤[冷凍機油100質量%に対する添加量（質量%)]	グリセリンモノオレエート	7	7	7	7	7
溶解性試験1		4	6	9	2	6
溶解性試験2		3	1	4	1	1

[0061] [表4]

組　成		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
冷凍機油（質量%）	エステルA1	30	5	25		
	エステルA2				20	10
	エステルB1	70			80	
	エステルB2		95	75		90
40℃における動粘度(mm^2/s)		2.5	2.9	3.7	2.1	3.2
添加剤[冷凍機油100質量%に対する添加量（質量%)]	トリフェニルホスフェート	7	7	7	7	7
溶解性試験3		32	4	21	23	7
溶解性試験4		8	1	12	5	3

[0062] 上記表３、４から明らかなように、エステル（Ａ）およびエステル（Ｂ）の混合エステルと添加剤を含有する本発明の冷凍機油組成物では、エステル（Ｂ）と添加剤を含有する冷凍機油組成物に比べて曇り点の低下が認められ、添加剤の溶解性が優れていることが示された。

また、炭化水素であるヘキサンと混合した場合においても、本発明の冷凍機油組成物は優れた添加剤溶解性を示すことが認められた。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明の冷凍機油組成物は、潤滑性を付与するために添加される添加剤に対し優れた溶解性を示し、炭化水素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。

本発明の冷凍機油組成物および冷凍機用作動流体組成物は、潤滑性が特に要求される冷凍空調機器や家庭用冷凍冷蔵庫におけるコンプレッサー等に好

適に使用することができる。

[0064] 本願は、日本国で出願された特願２０１６－２３６１８５を基礎としており、それらの内容は本明細書にすべて包含されるものである。

請求の範囲

[請求項1] 下記エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）との混合エステル、および下記添加剤を含有する冷凍機油組成物であって、エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）の含有量比［エステル（Ａ）／エステル（Ｂ）］が質量比にて１／９９～３０／７０であり、下記添加剤を、エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）との混合エステル１００質量％に対して、０．０１質量％～１０質量％含有し、エステル（Ａ）とエステル（Ｂ）との混合エステルの４０℃における動粘度が１ｍｍ^2／ｓ～２０ｍｍ^2／ｓである、冷凍機油組成物。

エステル（Ａ）：クエン酸トリエステル

エステル（Ｂ）：炭素数３～１４の脂肪族１価アルコールと、炭素数４～１２の脂肪族１価カルボン酸とからなる脂肪族モノエステル

添加剤：ヘキサン溶媒中に１質量％の濃度で溶解させたときの曇り点が－２０℃以上である、添加剤

[請求項2] クエン酸トリエステルが、クエン酸と炭素数２～１０の脂肪族１価アルコールとからなるクエン酸トリエステルである、請求項１記載の冷凍機油組成物。

[請求項3] 前記添加剤が、トリフェニルホスフェートおよびグリセリンモノオレエートからなる群より選択される１種以上である、請求項１又は２に記載の冷凍機油組成物。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項に記載の冷凍機油組成物および炭化水素冷媒を含有する、冷凍機用作動流体組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/043550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C10M169/04(2006.01)i, C10M105/34(2006.01)n, C10M105/36(2006.01)n, C10M129/76(2006.01)n, C10M137/04(2006.01)n, C10N20/00(2006.01)n, C10N20/02(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)
Int.Cl. C10M169/04, C10M105/34, C10M105/36, C10M129/76, C10M137/04, C10N20/00, C10N20/02, C10N30/06, C10N40/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2009-235179 A (JAPAN ENERGY CORP.) 15 October 2009, claims, paragraphs [0008], [0016], [0018]-[0022] examples & CN 101544925 A & KR 10-2009-0102701 A	1-2 3-4
Y A	EP 0562405 A1 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 29 September 1993, claims, p. 2, lines 22-29, p. 3, lines 14-19, 43-54, examples & DE 4209502 A	1-2 3-4
P, X P, A	WO 2017/126578 A1 (NOF CORPORATION) 27 July 2017, claims, paragraphs [0025], [0037]-[0045], [0060]-[0061], [0064]-[0069], tables 8-9, examples (Family: none)	1-3 4

☐ 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
16 January 2018 (16.01.2018)	30 January 2018 (30.01.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４３５５０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C10M169/04(2006.01)i, C10M105/34(2006.01)n, C10M105/36(2006.01)n, C10M129/76(2006.01)n, C10M137/04(2006.01)n, C10N20/00(2006.01)n, C10N20/02(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C10M169/04, C10M105/34, C10M105/36, C10M129/76, C10M137/04, C10N20/00, C10N20/02, 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　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１８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
Y A	JP 2009-235179 A (株式会社ジャパンエナジー) 2009.10.15, 特許請求の範囲, [0008],[0016],[0018]-[0022], 実施例 & CN 101544925 A & KR 10-2009-0102701 A	1-2 3-4
Y A	EP 0562405 A1 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 1993.09.29, 特許請求の範囲, 2頁22～29行目, 3頁14～19行目, 43～54行目, 実施例 & DE 4209502 A	1-2 3-4

☑　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
１６．０１．２０１８	３０．０１．２０１８

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　１１５２
牟田　博一
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
P,X	WO 2017/126578 A1（日油株式会社）2017.07.27,	1-3
P,A	特許請求の範囲, [0025],[0037]-[0045],[0060]-[0061], [0064]-[0069], 表 8-9, 実施例 （ファミリーなし）	4