

(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
2015年2月26日(26.02.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/025910 A1

(51) 国際特許分類:

C10M 173/02 (2006.01) C10N 20/04 (2006.01)
C10M 105/14 (2006.01) C10N 30/00 (2006.01)
C10M 105/18 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C10M 105/40 (2006.01) C10N 30/12 (2006.01)
C10M 105/62 (2006.01) C10N 40/02 (2006.01)
C10M 107/34 (2006.01) C10N 40/04 (2006.01)
C10M 133/08 (2006.01) C10N 40/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/071850

(22) 国際出願日: 2014年8月21日(21.08.2014)

(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 2013-171664 2013年8月21日(21.08.2013) JP
特願 2014-022848 2014年2月7日(07.02.2014) JP

(71) 出願人: 三洋化成工業株式会社(SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1-1番地の1 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 岡本 毅(OKAMOTO Tsuyoshi); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1-1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 勝川 吉隆(KATSUKAWA Yoshitaka); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1-1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 山崎 祐亮(YAMAZAKI Yusuke); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1-1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 児島 俊貴(KOJIMA Toshiki); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1-1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 福島 剛(FUKUSHIMA Tsuyoshi); 〒6050995 京都府京都市

東山区一橋野本町1-1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 嘉村 光真(KAMURA Mitsumasa); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1-1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 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, 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, LT, 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: WATER-SOLUBLE LUBRICANT OIL

(54) 発明の名称: 水溶性潤滑油

(57) Abstract: The present invention is a water-soluble lubricant oil which comprises a water-soluble base material (A) composed of at least one polyether (A1) and an anti-corrosive agent (B) and has such a property that a 0.1 wt% aqueous solution of the water-soluble lubricant oil has a surface tension of 31 mN/m or more.

(57) 要約: 本発明は、少なくとも1種のポリエーテル(A1)からなる水溶性基剤(A)と防錆剤(B)とを含み、水溶性潤滑油の0.1重量%水溶液の表面張力が31mN/m以上である水溶性潤滑油である。



WO 2015/025910 A1

明 細 書

発明の名称： 水溶性潤滑油

技術分野

[0001] 本発明は、水溶性潤滑油に関する。

背景技術

[0002] 従来から作動油、ギア油、軸受け油等の潤滑油基油としては、鉱物油、ポリオレフィン、又はアルコールのアルキレンオキサイド付加物等のポリエーテル類が使用されてきた。近年、環境問題の高まりの中、潤滑油に対しても生分解性が要求されるようになってきた。しかし、これらの炭化水素系基油やポリエーテル系基油は生分解性がいまだ不十分であり、生分解性基油としては植物油等の天然油脂やその誘導体、合成エステル系潤滑油基油等が基油として使用されてきている（特許文献1～2参照）。

しかしながら、これらの天然油脂や合成エステル系潤滑油基油は、水が混入した場合に加水分解しやすく潤滑油の使用中の安定性に問題がある。また、これらの基油は水への溶解性が低いため、潤滑油が漏洩した場合に水面での油滴により周辺汚染が大きくなり、洗浄除去も困難であるため、水への溶解性及び生分解性の高いポリエーテル系基油が使用されてきている（特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平05－331481号公報

特許文献2：特開平11－323373号公報

特許文献3：特開2006－083378号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来の潤滑油と同等の潤滑性を得るために、これらの潤滑油には毒性の高い脂肪酸等が多く用いられており、近年の環境問題の高まりの

中において、その有毒性が問題となってきている。

本発明は、従来の鉱物油系の潤滑油と同等の防錆性、潤滑性を示し、水への溶解性が大きく、かつ、生分解性及び低毒性に優れた潤滑油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] 本発明者らは、上記の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、少なくとも１種のポリエーテル（Ａ１）からなる水溶性基剤（Ａ）と防錆剤（Ｂ）とを含み、水溶性潤滑油の０．１重量％水溶液の表面張力が３１ｍＮ／ｍ以上である水溶性潤滑油である。

発明の効果

[0006] 本発明の水溶性潤滑油は以下の効果を奏する。

- （１）水溶性なので洗浄除去が容易である。
- （２）加水分解しにくいので安定である。
- （３）生分解性に優れている。
- （４）低毒性である。
- （５）従来の鉱物油系の潤滑油と同等又はそれ以上の潤滑性及び防錆性を有する。
- （６）環境への影響が少ない。
- （７）低蓄積性である。

発明を実施するための形態

[0007] 本発明における水溶性潤滑油は、少なくとも１種のポリエーテル（Ａ１）からなる水溶性基剤（Ａ）と防錆剤（Ｂ）とを含有してなる。本発明において、水溶性とは、２５℃での水への溶解度が水１００ｇに対して２０ｇ以上のものをいう。

[0008] 本発明の水溶性潤滑油は、生分解度が６０％以上であることが好ましい。より好ましくは６５％以上、さらに好ましくは７０％以上である。

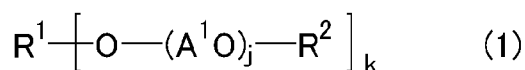
生分解度は、ＯＥＣＤ試験法３０１Ｃに準じて、試験期間を２８日間として測定した値である。生分解度が６０％以上である場合、潤滑油が漏洩した場

合の土壌、河川、海洋等における環境汚染を防止することができる。

[0009] 本発明の水溶性潤滑油において、ポリエーテル（A 1）は、特に限定されるものではないが、活性水素化合物、又は、そのアルキレンオキサイド付加物であることが好ましく、活性水素化合物のアルキレンオキサイド付加物であることがより好ましい。活性水素化合物としては、例えば、水酸基含有化合物、数平均分子量が 10,000 以上のアミノ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、チオール基含有化合物、及び、リン酸化合物等が挙げられる。

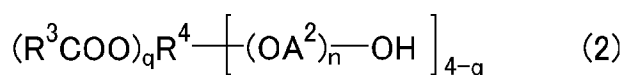
[0010] 活性水素化合物、又は、そのアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、下記一般式（1）で表される（A 1-1）、下記一般式（2）で表される（A 1-2）、下記一般式（3）で表される（A 1-3）、及び、水溶性のポリエーテル系増粘剤（A 1-4）からなる群から選ばれる 1 種以上であることが望ましい。

[0011] [化1]



[0012] 式（1）中、 R^1 は水素又は炭素数 1～12 である k 価の炭化水素基、 A^1 は炭素数 2～4 のアルキレン基、 R^2 は水素又は炭素数 1～8 の炭化水素基、 k は 1～6 の整数、 j は（A 1-1）の数平均分子量が 62～10,000 を満たす 1 以上の整数である。

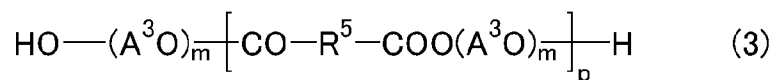
[0013] [化2]



[0014] 式（2）中、 R^3 は炭素数 1～24 の炭化水素基であって、1 つ以上の二重結合を有していても良く、 A^2 は炭素数 2～4 のアルキレン基、 R^4 はソルビタンから水酸基を除いた残基、 q は 1～3 の整数、 n は（A 1-2）の数平均分子量が 500～10,000 を満たす 1 以上の整数である。

[0015]

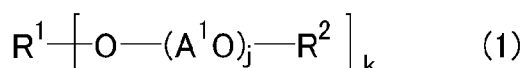
[化3]



[0016] 式(3)中、 R^5 は炭素数2～36の炭化水素基であって、1つ以上の二重結合を有していても良く、1つ以上のベンゼン環を有していても良い。 A^3 は炭素数2～4のアルキレン基、 m は1～100の整数、 p は1～10の整数である。

[0017] (A1-1)は、下記一般式(1)で表される。

[0018] [化4]



[0019] 式(1)中、 R^1 は水素又は炭素数1～12である k 価の炭化水素基、 A^1 は炭素数2～4のアルキレン基、 R^2 は水素又は炭素数1～8の炭化水素基、 k は1～6の整数、 j は(A1-1)の数平均分子量が62～10,000を満たす1以上の整数である。

[0020] A^1 は、炭素数2～4のアルキレン基である。炭素数2～4のアルキレン基としては、エチレン基、1,2-又は1,3-プロピレン基、及び、1,2-、1,3-又は1,4-ブチレン基等が挙げられる。

[0021] j は、(A1-1)の数平均分子量が62～10,000を満たす1以上の整数である。 j が2以上の場合、 A^1 は同じでも異なってもよく、 A^1 が2種以上の場合、 $(\text{A}^1\text{O})_j$ は、ブロック付加であっても、ランダム付加であっても良い。

[0022] (A1-1)は、数平均分子量が62～10,000であり、好ましくは62～8,000である。数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー等の公知の方法により測定できる。

[0023] (A1-1)としては、例えば、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、エチレングリコール、ジ-1,2-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジ

メチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのブロック共重合体又はランダム共重合体（重合度 2～20）、及び、1～6 価の水酸基を有する化合物（例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、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、ウンデカノール、ドデカノール、エチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，3-プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及びソルビトール等）の炭素数が 2～4 のアルキレンオキサイド（以下、AO と略記する）付加物（例えば、エチレンオキサイド（以下、EO と略記する）、1，2-プロピレンオキサイド（以下、PO と略記する）、1，2-ブチレンオキサイド（以下、BO と略記する）、テトラヒドロフラン（以下、THF と略記する））等が挙げられる。これらのうち好ましいものはエチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、メタノールの EO 付加物、エタノールの EO 付加物、プロパノールの EO 付加物、ブタノールの EO 付加物、グリセリンの EO 付加物、トリメチロールプロパンの EO 付加物、ペンタエリスリトールの EO 付加物、ソルビトールの EO 付加物、メタノールの EO/PO 付加物、エタノールの EO/PO 付加物、プロパノールの EO/PO 付加物、ブタノールの EO/PO 付加物、1，6-ヘキシレングリコールの EO/PO 付加物、グリセリンの EO/PO 付加物、トリメチロールプロパンの EO/PO 付加物、ペンタエリスリトールの EO/PO 付加物、ソルビトールの EO/PO 付加物、エチレングリコールの EO/THF 付加物、及び、ソルビトールの EO/THF 付加物である。

上記（A1-1）は、単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いても良い。

[0024] 本発明において、数平均分子量（以下、 M_n と略記する。）及び重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって、ポリエチレン

オキサイドを基準物質として、40℃で測定される。測定条件の一例を示す。

装置本体：HLC-8120（東ソー株式会社製）

カラム：東ソー株式会社製TSKgel α6000、G3000 PWXL

検出器：装置本体内蔵の示差屈折計検出器

溶離液：0.5%酢酸ソーダ・水／メタノール（体積比70／30）

溶離液流量：1.0ml／分

カラム温度：40℃

試料：0.25%の溶離液溶液

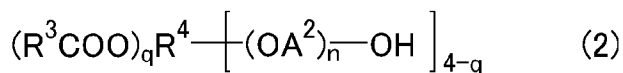
注入量：200μl

標準物質：東ソー株式会社製TSK TANDARD POLYETHYLENE OXIDE

データ処理ソフト：GPC-8020model111（東ソー株式会社製）

[0025] (A1-2) は、一般式(2)で表される。

[0026] [化5]



[0027] 式(2)中、R³は炭素数1～24の炭化水素基であって、1つ以上の二重結合を有していても良く、A²は炭素数2～4のアルキレン基、R⁴はソルビタンから水酸基を除いた残基、qは1～3の整数、nは(A1-2)の数平均分子量が500～10,000を満たす1以上の整数である。

[0028] A²は、炭素数2～4のアルキレン基である。炭素数2～4のアルキレン基としては、エチレン基、1,2-又は1,3-プロピレン基、及び1,2-, 1,3-又は1,4-ブチレン基等が挙げられる。

[0029] nは、(A1-2)の数平均分子量が500～10,000を満たす1以上の整数である。nが2以上の場合、A²は同じでも異なってもよく、A²が2種以上の場合、(OA²)_nは、ブロック付加であっても、ランダム付加

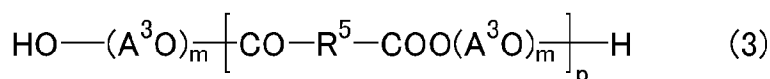
であっても良い。

[0030] (A 1-2) としては、ソルビタンモノ又はジ脂肪酸エステル（ソルビタンと飽和脂肪酸（例えば、カプリル酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸）及び／又は不飽和脂肪酸（例えば、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸）とのエステル）、及び、そのアルキレンオキサイド（例えばEO、PO、BO、THF）付加物等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、ソルビタンモノエステルのEO付加物、及び、ソルビタンモノエステルのEO／PO付加物である。(A 1-2) の数平均分子量は、500～10,000である。より好ましくは750～5,000、さらに好ましくは1,000～4,000である。

上記(A 1-2) は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0031] (A 1-3) は、一般式(3)で表される。

[0032] [化6]



[0033] 式(3)中、R⁵は炭素数2～36の炭化水素基であって、1つ以上の二重結合を有していても良く、1つ以上のベンゼン環を有していても良い。A³は炭素数2～4のアルキレン基、mは1～100の整数、pは1～10の整数である。

[0034] A³は、炭素数2～4のアルキレン基である。炭素数2～4のアルキレン基としては、エチレン基、1,2-又は1,3-プロピレン基、及び1,2-、1,3-又は1,4-ブチレン基等が挙げられる。

[0035] mは、1～100の整数である。mが2以上の場合、A³は同じでも異なってもよく、A³が2種以上の場合、(A³O)_mは、ブロック付加であっても、ランダム付加であっても良い。

[0036] (A 1-3) としては、グリコール類と二塩基酸とのエステル化物等が挙げられる。

グリコール類としては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコールのEOブロック共重合体、エチレングリコールのPOブロック共重合体、1, 4-ブタンジオールのEO付加物、1, 4-ブタンジオールのEO/PO付加物、1, 4-ブタンジオールのEO/BO付加物、1, 4-ブタンジオールのEO/THF付加物、1, 6-ヘキシレングリコールのEO付加物、1, 6-ヘキシレングリコールのEO/PO付加物、1, 6-ヘキシレングリコールのEO/BO付加物、及び、1, 6-ヘキシレングリコールのEO/THF付加物等が挙げられる。これらのうち好ましくは、1, 2-プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコールのEOブロック共重合体、及び、エチレングリコールのPOブロック共重合体である。上記グリコール類は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0037] 二塩基酸としては、例えば、炭素数4～36のアルカンジカルボン酸、炭素数4～36のアルケンジカルボン酸、炭素数8～36の芳香族ジカルボン酸、及び、炭素数6～40の脂環式ジカルボン酸等が挙げられる。これらのうち好ましくは、炭素数4～20のアルカンジカルボン酸、炭素数4～20のアルケンジカルボン酸及び炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸であり、より好ましくは、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸である。上記二塩基酸は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0038] グリコール類と二塩基酸とのエステル化物としては、例えば、ポリエチレングリコールとアジピン酸とのエステル化物、プロピレングリコールのEOブロック共重合体とフマル酸とのエステル化物、ポリエチレングリコール及び1, 2-プロピレングリコールとコハク酸とのエステル化物、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールとセバシン酸及びイソフタル酸とのエステル化物、エチレングリコールのPOブロック共重合体とアジピン酸及びテレフタル酸とのエステル化物等が挙げられる。

- [0039] 水溶性のポリエーテル系増粘剤（A 1－4）は、上記（A 1－1）を除く、水溶性のポリエーテル系増粘剤であり、多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物、ポリアミンのAO付加物、及び、ポリカルボン酸（塩）等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、多価アルコールのAO付加物、及び、ポリアミンのAO付加物である。上記（A 1－4）は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いても良い。
- [0040] （A 1－4）のM_nは、好ましくは10,000以上であり、より好ましくは10,000～500,000であり、さらに好ましくは15,000～200,000である。M_nが10,000以上であると、潤滑性がさらに優れる。
- [0041] 多価アルコールのAO付加物を構成する多価アルコールとしては、2価以上のポリオールであり、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、及び、ソルビトール等が挙げられる。
- [0042] ポリアミンのAO付加物を構成するポリアミンとしては、（ポリ）アルキレンポリアミン（例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等）、及び、ポリアミドポリアミン（例えば、オレイン酸若しくはリノール酸等が重合したダイマー酸、又は、セバシン酸若しくはアジピン酸等の二塩基酸と上記（ポリ）アルキレンポリアミンとの縮合反応で得られる重量平均分子量600～6,000のポリアミドポリアミン等）が挙げられる。
- [0043] AOとしては、炭素数2～4のアルキレンオキサイド、例えば、EO、PO、BO、THF等が挙げられる。2種以上のAOを併用する場合の付加様式は、ブロック、ランダム及びそれらの組み合わせが挙げられる。
- [0044] （A 1－4）としては、1,6-ヘキシレングリコールのEO／PO付加物、リノール酸のダイマー酸とペンタエチレンヘキサミンとからなるポリアミドポリアミンのEO／PO付加物、及び、グリセリンのEO／PO付加物で

あることが好ましい。

上記（A 1－4）は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0045] 本発明の水溶性潤滑油において、水溶性基剤（A）は、セルロース誘導体（A 2）、デンプン（A 3）、及び、ポリビニルアルコール（A 4）からなる群から選ばれる1種以上を含んでも良い。

[0046] 上記セルロース誘導体（A 2）としては、カルボキシメチルセルロース、アセチルセルロース、リン酸セルロース、エチルセルロース及びオキシエチルセルロース等が挙げられる。

上記デンプン（A 3）としては、特に限定されるものではなく、馬鈴薯由来、小麦由来、及び、とうもろこし由来のデンプン等が挙げられる。

上記ポリビニルアルコール（A 4）としては、重合度300～3,000のポリビニルアルコール等が挙げられる。

[0047] 本発明の水溶性潤滑油において、防錆剤（B）としては、アルカノールアミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン及びトリイソプロパノールアミン等）、炭素数1～24のアルキル基を有するアルキルアミン、炭素数1～24のアルキル基を有するアルキルアミンのEO（1～20モル）付加物、6～24の炭素原子から構成される環状アミンのEO（1～20モル）付加物、窒素原子が2個以上のアミン（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及びテトラエチレンペンタミン等）及びそのEO（1～60モル）付加物、並びに、アルケニルコハク酸等が挙げられる。これらのうち、低毒性の観点から、アルカノールアミンであることが好ましく、より好ましくはジエタノールアミン及びトリエタノールアミン等である。

[0048] 本発明の水溶性潤滑油における表面張力は、0.1重量%の水溶性潤滑油水溶液をペンダントドロップ法によって測定される値である。測定条件を以下に示す。

装置本体：全自動接触角計DM700（協和界面科学社製）

測定液：室温下で、200 mLのビーカーに水溶性潤滑油を0.10 g秤量し、ここに希釈水を99.90 g投入し、スターラーピースを用いて15分間攪拌し、0.1重量%の水溶性潤滑油水溶液の測定液を調整した。

測定温度：27℃

希釈水：電気伝導率0.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水

針先素材：テフロン（登録商標）コート針18G（協和界面科学社製）

懸滴液量：8 μL

測定値：懸滴直後から10秒間毎の表面張力を経時的に測定し、10秒間の表面張力の変化が0.1 mN/m未満になった時の測定値を表面張力とした。

[0049] 本発明の水溶性潤滑油における0.1重量%の水溶性潤滑油水溶液表面張力は、31 mN/m以上であり、好ましくは35 mN/m以上、より好ましくは40 mN/m以上である。表面張力が31 mN/m未満であると、毒性が悪くなる。

本発明の水溶性潤滑油における0.1重量%の水溶性潤滑油水溶液表面張力が31 mN/m以上を満足するには、水溶性基剤（A）としてはポリエーテル（A1）が好ましく、防錆剤（B）としては上記で挙げた防錆剤が好ましい。

[0050] 本発明において、さらに酸化防止剤（C）を含有することが、環境への影響（長寿命）の観点から好ましい。

酸化防止剤（C）としては、フェノール系酸化防止剤、例えば、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、及び、4,4'-ブチリデンビス（6-tert-ブチルメタクレゾール）；アミン系酸化防止剤、例えば、N-フェニル-4-オクチルフェニルアミン、及び、ビス（4-オクチルフェニル）アミン；炭素数1～36のカルビル基を有するジハイドロカルビルジチオリン酸亜鉛及びジアリルジチオリン酸亜鉛等が挙げられる。

[0051] 本発明において、（A）の含有量は、潤滑性及び生分解の観点から、（A）

、(B)、及び(C)の合計重量に基づいて、好ましくは88.0～98.9重量%、より好ましくは90.0～97.8重量%、さらに好ましくは91.3～95.7重量%である。

(B)の含有量は、防錆性及び低毒性の観点から、(A)、(B)、及び(C)の合計重量に基づいて、好ましくは1.0～10.0重量%、より好ましくは2.0～9.0重量%、さらに好ましくは4.0～8.0重量%である。

(C)の含有量は、潤滑性及び環境への影響の観点から、(A)、(B)、及び(C)の合計重量に基づいて、好ましくは0.1～2.0重量%、より好ましくは0.2～1.0重量%、さらに好ましくは0.3～0.7重量%である。

[0052] 本発明の水溶性潤滑油は、40℃での動粘度が、潤滑性の観点から、好ましくは30～200 mm²/s、より好ましくは40～150 mm²/sである。

なお、水溶性潤滑油の動粘度は、JIS K2283：2000（原油及び石油製品—動粘度試験方法及び粘度指数算出方法）に基づき、ウベローデ粘度計により測定する。

[0053] 本発明の水溶性潤滑油は、必要により、非水溶性のポリエーテル(D)、消泡剤、及び、pH調整剤からなる群から選ばれる1種以上を適宜加えて使用しても良い。本発明において、非水溶性とは、25℃での水への溶解度が水100gに対して20g未満のものをいう。

[0054] 非水溶性のポリエーテル(D)としては、例えば、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、1,4-ブタンジオールのEO/THF（モル比80/20、数平均分子量2,000）付加物等が挙げられる。

[0055] 消泡剤としては、シリコン系消泡剤等が挙げられる。

[0056] pH調整剤としては、有機酸（蟻酸、酢酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸等）、無機酸（塩酸、リン酸、硫酸等）、アルカリ金属の水酸化物（水

酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）等が挙げられる。

[0057] 本発明の水溶性潤滑油において、pH調整剤、及び、消泡剤の含量は、水溶性潤滑油の合計重量に基づき、それぞれ、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。

[0058] 本発明の水溶性潤滑油において、水の含有量は、防錆性及び潤滑性の観点より、水溶性潤滑油の合計重量に基づき、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。

[0059] 本発明の水溶性潤滑油における魚毒性は、好ましくは500mg/L以上、より好ましくは1,000mg/L以上、さらに好ましくは2,000mg/L以上である。

水溶性潤滑油の魚毒性の測定方法は、OECD試験法203に準じて、試験期間を96時間として、LC50により算出したものである。

[0060] 本発明の水溶性潤滑油は、通常、(A)、(B)及びその他の原料を、40℃～60℃で1～4時間攪拌混合し、必要によりpH調整剤（苛性ソーダ（NaOH）及び苛性カリ（KOH）等）にてpH〔水溶性潤滑油をイオン交換水で2倍に希釈した水溶液を、pHメーター「M-12」（堀場製作所製）を使用して測定できる〕を調整して得ることができる。pHの範囲は、防錆性の観点から、好ましくは6～12であり、より好ましくは7～11である。

[0061] 本発明の水溶性潤滑油は、好ましくは船舶用の軸受け油、作動油、又は、ギア油等の用途に使用することができる。

実施例

[0062] 以下の実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下において、部は重量部を表す。

<実施例1～30、比較例1～10>

表1～3に記載の部数の配合原料を50～60℃のうち各実施例及び比較例に適した温度で攪拌して混合し、本発明の水溶性潤滑油（S1）～（S30）及び比較の水溶性潤滑油（H1）～（H10）を、それぞれ1,000部

得た。

これらの40℃での動粘度 (mm^2/s)、及び、0.1重量%水溶液での表面張力 (mN/m)、を表1～3に示す。なお、動粘度は以下の条件で測定した。

[0063] <動粘度の測定方法>

装置：自動粘度測定装置 (VMC-252型)；株式会社離合社製

粘度計：ウベローデ粘度計 (粘度計番号2番)

測定温度：40℃

[0064] 表1～3中の略号は、以下の組成を表す。

(A1-1-1) PEG-200 (三洋化成工業株式会社製)；ポリエチレングリコール (数平均分子量=200)

(A1-1-2) PEG-300 (三洋化成工業株式会社製)；ポリエチレングリコール (数平均分子量=300)

(A1-1-3) PEG-1000 (三洋化成工業株式会社製)；ポリエチレングリコール (数平均分子量=1,000)

(A1-1-4) メタノールのEO付加物 (数平均分子量=500)

(A1-1-5) プロパノールのEO/PO付加物 (数平均分子量=1,000、モル比EO/PO=79/21)

(A1-1-6) ブタノールのEO/PO付加物 (数平均分子量=1,500、モル比EO/PO=79/21)

(A1-1-7) ブタノールのEO/PO付加物 (数平均分子量=4,000、モル比EO/PO=56/44)

(A1-1-8) グリセリンのEO付加物 (数平均分子量=500)

(A1-1-9) グリセリンのEO/PO付加物 (数平均分子量=2,000、モル比EO/PO=79/21)

(A1-1-10) トリメチロールプロパンのEO/PO付加物 (数平均分子量=1,000、モル比EO/PO=56/44)

(A1-1-11) ペンタエリスリトールのEO/PO付加物 (数平均分子

量 = 5,000、モル比 EO/PO = 79/21)

(A1-1-12) ソルビトールの EO/PO 付加物 (数平均分子量 = 1,500、モル比 EO/PO = 79/21)

(A1-1-13) ソルビトールの EO/PO 付加物 (数平均分子量 = 6,000、モル比 EO/PO = 56/44)

(A1-1-14) PG; 1,2-プロピレングリコール

(A1-1-15) EG-M; エチレングリコールモノメチルエーテル

(A1-1-16) EG-EO/THF; エチレングリコールの EO/THF 付加物 (数平均分子量 = 5,000、モル比 EO/THF = 80/20)

(A1-1-17) ソルビトールの EO/THF 付加物 (数平均分子量 = 9,000、モル比 EO/THF = 80/20)

(A1-1-18) ソルビトールの EO 付加物 (数平均分子量 = 2,000)

(A1-1-19) ポリエチレングリコールジメチルエーテル; PEG-300 (三洋化成工業株式会社製) の両末端メチルエーテル化物 (数平均分子量 = 500)

(A1-1-20) 1,6-ヘキシレングリコールの EO/PO 付加物 (数平均分子量 = 18,000、モル比 EO/PO = 75/25)

(A1-2-1) ソルビタンモノ脂肪酸エステル of EO 付加物; イオネット S20 (三洋化成工業株式会社製; ソルビタンモノ脂肪酸エステル) の EO 付加物 (数平均分子量 = 1,300、脂肪酸の炭素数 = 6~18)

(A1-2-2) ソルビタンモノ脂肪酸エステル of EO/PO 付加物; イオネット S80 (三洋化成工業株式会社製; ソルビタンモノ脂肪酸エステル) の EO/PO 付加物 (数平均分子量 = 4,000、モル比 EO/PO = 65/35、脂肪酸の炭素数 = 14~22)

(A1-3-1) ポリエーテルポリエステル; PEG-300 (三洋化成工業株式会社製) とアジピン酸とのエステル化物 (数平均分子量 = 1,000、モル比 PEG/アジピン酸 = 61/39)

(A1-3-2) ポリエーテルポリエステル; PEG-300 (三洋化成工業株式会社製) 及びPGとコハク酸とのエステル化物 (数平均分子量=8,000、モル比PEG/PG/アジピン酸=2/49/49)

(A1-3-3) ポリエーテルポリエステル; PE-68 (三洋化成工業株式会社製; プロピレングリコールのEOブロック共重合体) とアジピン酸及びテレフタル酸とのエステル化物 (数平均分子量=24,300、モル比PE-68/アジピン酸/テレフタル酸=60/20/20)

(A1-4-1) ポリアミドポリアミンのEO/PO付加物; リノール酸のダイマー酸 (ハリダイマー216、ハリマ化成株式会社製) とペンタエチレンヘキサミンとからなるポリアミドポリアミン (重量平均分子量1,900) のEO/PO付加物 (数平均分子量=190,000、モル比EO/PO=80/20)

(A-2) カルボキシメチルセルロース (数平均分子量=90,000)

(A-3) デンプン (とうもろこし由来)

(A-4) ポリビニルアルコール (重合度=約500)

(B-1) トリエタノールアミン

(B-2) ジエタノールアミン

(B-3) シクロヘキシルアミンのEO付加物 (EO付加モル数=2)

(B-4) DSA; ドデセニルコハク酸

(C-1) フェノール系酸化防止剤; 4,4'-ブチリデンビス (6-tert-ブチルメタクレゾール)

(C-2) アミン系酸化防止剤; N-フェニル-4-オクチルフェニルアミン

(D-1) 1,4-ブタンジオールのEO/THF付加物 (数平均分子量=2,000、モル比EO/THF=40/60)

(D-2) PPG-1000; サンニックスPP-1000 (三洋化成工業株式会社製; ポリオキシプロピレングリコール) (数平均分子量=1,000)

[0065] (A 1-1-4) ~ (A 1-1-13)、(A 1-1-16) ~ (A 1-1-18)、(A 1-1-20)、(A 1-2-1)、(A 1-2-2)、(B-3)、及び、(D-1)は、水酸化カリウムを触媒とし、加圧反応装置を用いて、100~150℃のうち適した温度で、4~20時間のうち適した時間をかけてアルキレンオキサイド付加反応を行い、製造した。(A 1-1-19)は、メタノールのEO付加物に水酸化カリウムを触媒とし、加圧反応装置を用いて、50℃で、8時間かけてメチルクロライドを反応させ、水洗処理を施して製造した。(A 1-3-1) ~ (A 1-3-3)は、グリコール類及び二塩基酸を、チタン含有触媒(特開2006-243715号公報に記載)を使用し、減圧可能な反応装置を用いて、180~230℃のうち適した温度で、1~8時間のうち適した時間をかけて脱水縮合反応を行い、製造した。(A 1-4-1)は、ハリダイマー216(ハリマ化成株式会社製)とペンタエチレンヘキサミンを減圧下、150℃で、7時間かけて脱水縮合反応させたポリアミドポリアミンに、水酸化カリウムを触媒とし、加圧反応装置を用いて、120℃で、10時間かけてエチレンオキサイドとプロピレンオキサイド混合物で付加反応を行い、製造した。なお、その他の化合物は、市販品を用いた。

[0066]

[表1]

			実施例																	
分子量			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
			S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16		
配合原料	水溶性基剤(A)	ポリエーテル(A1)	PEG-200(A1-1-1)	—	860	—	—	600	—	960	760	—	—	—	—	—	—	—		
			PEG-300(A1-1-2)	800	—	—	970	—	850	—	—	—	808	808	800	800	—	—	940	
			PEG-1000(A1-1-3)	1000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	770	—	—	
			メタノールのEO付加物(A1-1-4)	500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	950	—	—	
			プロパノールのEO/PO付加物(A1-1-5)	1000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
			ブタノールのEO/PO付加物(A1-1-6)	1500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
			ブタノールのEO/PO付加物(A1-1-7)	4000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
			グリセリンのEO付加物(A1-1-8)	500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
			グリセリンのEO/PO付加物(A1-1-9)	2000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
			トリメチロールプロパンのEO/PO付加物(A1-1-10)	1000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
			ペンタエリスリトールのEO/PO付加物(A1-1-11)	9000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
			ソルビトールのEO/PO付加物(A1-1-12)	1500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
			ソルビトールのEO/PO付加物(A1-1-13)	6000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
			PG(A1-1-14)	76	—	760	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			EG-M(A1-1-15)	76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	800	—
			配合原料	水溶性基剤(A)	ポリエーテル(A1)	EG-EO/THF(A1-1-16)	9000	—	120	—	100	30	—	120	—	—	—	—	—	200
ソルビトールのEO/THF付加物(A1-1-17)	9000	—				40	10	—	20	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	
ソルビトールのEO付加物(A1-1-18)	2000	—				—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
ポリエチレングリコールジメチルエーテル(A1-1-19)	500	—				—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
ソルビタモノ脂脂肪酸エステルのEO付加物(A1-2-1)	1300	45				—	—	100	—	—	—	—	43	43	45	45	—	—	30	
ソルビタモノ脂脂肪酸エステルのEO/PO付加物(A1-2-2)	4000	—				50	80	—	20	—	80	—	—	—	—	80	—	150	—	
ポリエーテルポリエステル(A1-3-1)	1000	—				—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
ポリエーテルポリエステル(A1-3-2)	8000	—				—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
ポリエーテルポリエステル(A1-3-3)	24300	—				—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
ポリアミドポリアミンのEO/PO付加物(A1-4-1)	190000	55				30	20	9	100	20	—	56	56	50	50	—	—	—	—	
カルボキシメチルセルロース(A-2)	90000	—				—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
デンプン(A3)	—	—				—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	
ポリビニルアルコール(A4)	—	—				—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
防錆剤(B)	トリエタノールアミン(B-1)	—				50	—	—	—	100	—	—	—	45	45	50	50	45	50	30
	ジエタノールアミン(B-2)	—				20	—	—	—	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	シクロヘキシルアミンのEO付加物(B-3)	—				—	20	10	—	—	—	10	40	—	—	—	—	—	—	—
	フェノール系酸化防止剤(G-1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	5	—	—			
酸化防止剤(G)	アミン系酸化防止剤(G-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	非水溶性のポリエーテル(D)	2000	50	—	—	—	—	—	—	—	—	45	50	50	—	—	—			
物性	1,4-ブタンジオールのEO/THF付加物(D-1)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000		
	合計	41	500	47	54	51	52	52	50	41	41	43	43	50	55	43	54	48		
	表面張力(mN/m)	86	81	77	43	120	76	45	40	86	86	82	86	140	54	43	48	48		
性能評価	物性	動粘度(mm ² /s)																		
		生分解性	0.05	0.09	0.07	0.11	0.09	0.11	0.08	0.12	0.10	0.10	0.10	0.10	0.13	0.11	0.12	0.12		
		潤滑性(摩擦係数)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
性能評価	物性	防錆性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
		生分解性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
		潤滑性(摩擦係数)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		

[0068] [表3]

			分子量	比較例										
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
配合原料	水溶性基剤(A)	ポリエーテル(A1)	PEG-200(A1-1-1)	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	
			PEG-300(A1-1-2)	200	—	—	—	—	850	—	—	—	—	846
			EG-EO/THF(A1-1-16)	300	—	—	1000	—	—	—	860	940	870	—
			ソルビトールのEO/THF付加物(A1-1-17)	5000	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—
			ソルビタンモノエステルのEO付加物(A1-2-1)	9000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	防錆剤(B)	ポリビニルアルコール(A4)	ソルビタンモノエステルのEO/PO付加物(A1-2-2)	1300	—	—	400	—	—	—	—	—	—	
			ポリアミドポリアミンのEO/PO付加物(A1-4-1)	4000	—	—	—	—	—	60	30	55	54	—
			1,6-ヘキシレングリコールのEO/PO付加物(A1-1-20)	190000	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—
			ポリビニルアルコール(A-4)	18000	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—
			トリエタノールアミン(B-1)	—	395	395	—	—	30	—	—	—	—	—
	酸化防止剤(C)	非水溶性のポリエーテル(D)	ジエタノールアミン(B-2)	—	—	—	—	—	—	25	—	—	6	
			シクロヘキシルアミンEO(B-3)	—	—	—	—	—	—	20	10	—	20	
			DSA(B-4)	—	—	—	—	—	—	—	20	5	19	
			オレイン酸アミド(B-5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			ラウリルサルコシネートナトリウム(B-6)	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—
pH調整剤	水性	オレイルサルコシネートナトリウム塩(B-7)	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—		
		フェノール系酸化防止剤(C-1)	—	5	5	—	—	—	—	—	—	5	—	
		アミン系酸化防止剤(C-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		1,4-ブタンジオールのEO/THF付加物(D-1)	2000	600	500	—	600	—	—	—	—	—	—	
		PPG-1000(D-2)	1000	—	—	—	800	—	—	—	—	—	—	
物性	性能評価	KOH	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	
		水	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	
		合計	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	945	1000	—	
		表面張力(mN/m)	42	42	55	41	40	30	30	30	30	30	—	
		動粘度(mm ² /s)	200	980	30	35	39	25	91	50	86	72	—	
性能評価	性能評価	生分解性	x	x	○	○	x	○	○	○	○	○	○	
		潤滑性(摩擦係数)	0.10	0.11	0.47	0.12	0.14	0.11	0.11	0.12	0.11	0.14	—	
		防錆性	○	○	x	△	△	○	○	○	○	○	x	
		毒性	x	x	○	○	○	○	x	x	x	x	x	
		配合原料	配合原料	配合原料	配合原料	配合原料	配合原料	配合原料	配合原料	配合原料	配合原料	配合原料	配合原料	

[0069] <評価例>

得られた水溶性潤滑油の生分解性、潤滑性、防錆性及び毒性を試験した。

試験方法は、以下のとおりである。結果を表 1 ～ 3 に示す。

(1) 生分解性

OECD 試験法 301C に準じて、28 日間培養前後の TOC を測定することで、生分解度を測定した。活性汚泥は (財) 化学物質評価機構の購入汚泥を使用した。

○ : 生分解度 60 % 以上、× : 生分解度 60 % 未満

[0070] (2) 潤滑性

振動摩擦摩耗試験機 (オプチモール社製 SRV 試験機) を用い、鋼球と平面の鋼ディスクとの点接触 (荷重 100 N) における摩擦係数及び鋼球上の摩耗直径を観察することにより評価した。試験条件を下記に示す。

振幅 : 2 mm、 振動数 : 50 Hz、 温度 : 30 °C

時間 : 10 分間

摩擦係数 : 時間 10 分間の平均

[0071] (3) 防錆性

潤滑油錆止め性能試験方法 (JIS K2510) に準じて、測定を行った。

水溶性潤滑油の重量に基づいて 10 重量%の海水を添加した混合液に、研磨洗浄した棒鋼 (S20C) を 60 °C、3 日間浸漬した後、錆の発生状態を観察し、以下の評価基準に従って、防錆性を評価した。なお浸漬中、混合液は攪拌し続けた。

◎ : 錆なし (錆が認められない場合、又は、試験片表面の 5 % 以下の範囲に錆が認められ、上記錆の直径は 1 mm 以下であり、かつ、上記錆のはん点が 6 個以下の場合)

○ : 若干の錆あり (試験片表面の 5 % 以下の範囲に錆が認められ、かつ、上記「◎」に該当しない場合)

× : 錆あり (試験片表面の 5 % を超える範囲に錆が認められる場合)

[0072] (4) 毒性

OECD試験法203「魚類急性毒性試験」に準じて、測定を行った。

試験魚としてメダカを用い、暴露時間を96時間として、LC50を算出した。そして、以下の評価基準に従って、毒性を評価した。

○ : LC50が500mg/L以上

× : LC50が500mg/L未満

[0073] 表1～3からわかるように、実施例の水溶性潤滑油は、生分解性、潤滑性、防錆性及び低毒性のいずれにも優れている。一方、比較例の潤滑油は、生分解性、潤滑性、防錆性及び毒性のうちのいずれか1項目以上において実施例の水溶性潤滑油と比べて劣っている。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明の水溶性潤滑油は、水に可溶、かつ、潤滑性及び防錆性に優れており、上記のようにして得られた配合液をそのまま自動車、建設機械、船舶及び金属加工機械等の水溶性作動油、水溶性軸受け油、又は水溶性ギア油等として好適に用いることができる。

また、本発明の水溶性潤滑油は、海水に漏れたとしても生分解性及び水溶性が良く、低毒性という特徴を有するので、特に船舶用の水溶性潤滑油として好適である。

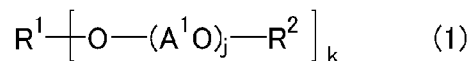
請求の範囲

[請求項1] 少なくとも1種のポリエーテル(A1)からなる水溶性基剤(A)と防錆剤(B)とを含み、水溶性潤滑油の0.1重量%水溶液の表面張力が31mN/m以上である水溶性潤滑油。

[請求項2] 前記(A1)が活性水素化合物のアルキレンオキサイド付加物である請求項1記載の水溶性潤滑油。

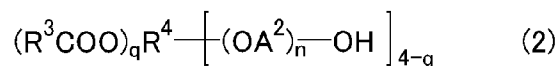
[請求項3] 前記(A1)が下記一般式(1)で表される(A1-1)、下記一般式(2)で表される(A1-2)、下記一般式(3)で表される(A1-3)、及び、水溶性のポリエーテル系増粘剤(A1-4)からなる群から選ばれる1種以上である請求項1又は2記載の水溶性潤滑油。

[化1]



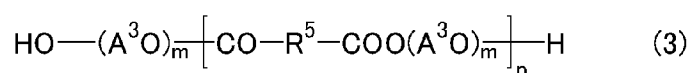
[式(1)中、R¹は水素又は炭素数1～12であるk価の炭化水素基、A¹は炭素数2～4のアルキレン基、R²は水素又は炭素数1～8の炭化水素基、kは1～6の整数、jは(A1-1)の数平均分子量が62～10,000を満たす1以上の整数である。]

[化2]



[式(2)中、R³は炭素数1～24の炭化水素基であって、1つ以上の二重結合を有していても良く、A²は炭素数2～4のアルキレン基、R⁴はソルビタンから水酸基を除いた残基、qは1～3の整数、nは(A1-2)の数平均分子量が500～10,000を満たす1以上の整数である。]

[化3]



[式(3)中、 R^5 は炭素数2～36の炭化水素基であって、1つ以上の二重結合を有していても良く、1つ以上のベンゼン環を有していても良い。 A^3 は炭素数2～4のアルキレン基、 m は1～100の整数、 p は1～10の整数である。]

- [請求項4] 前記(A1-1)が、1～6価の水酸基を有する化合物の炭素数2～4のアルキレンオキサイド付加物である請求項3記載の水溶性潤滑油。
- [請求項5] 前記(A1-2)が、ソルビタンモノ又はジ脂肪酸エステルのアルキレンオキサイド付加物である請求項3又は4記載の水溶性潤滑油。
- [請求項6] 前記(A1-3)が、グリコール類と二塩基酸とのエステル化物である請求項3～5のいずれか記載の水溶性潤滑油。
- [請求項7] 前記(A1-4)が、多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物、及び／又は、ポリアミンのアルキレンオキサイド付加物である請求項3～6のいずれか記載の水溶性潤滑油。
- [請求項8] 前記(B)が、アルカノールアミンである請求項1～7のいずれか記載の水溶性潤滑油。
- [請求項9] さらに酸化防止剤(C)を含有する請求項1～8のいずれか記載の水溶性潤滑油。
- [請求項10] 前記(A)、前記(B)、及び、前記(C)の合計重量に基づいて、前記(A)を88.0～98.9重量%、前記(B)を1.0～10.0重量%、及び、前記(C)を0.1～2.0重量%含有してなる請求項1～9のいずれか記載の水溶性潤滑油。
- [請求項11] 船舶用の軸受け油、作動油、又はギア油である請求項1～10のいずれか記載の水溶性潤滑油。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/071850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10M173/02, C10M105/14, C10M105/18, C10M105/40, C10M105/62, C10M107/34, C10M133/08, C10N20/04, C10N30/00, C10N30/06, C10N30/12, C10N40/02, C10N40/04, C10N40/08

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 59-038295 A (Toyota Motor Corp.), 02 March 1984 (02.03.1984), claims; page 2, upper right column, line 16 to page 3, upper left column, line 5; page 3, upper right column, lines 4 to 17; page 3, lower left column, line 14 to lower right column, line 4; tables 1, 2; inventions A to B (Family: none)	1-4, 8-11 7-8 5-6
X Y A	JP 2012-087297 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 10 May 2012 (10.05.2012), claims 1, 4; paragraphs [0025], [0029], [0034]; example 2 (Family: none)	1-4 8 5-7, 9-11

☒ 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
06 November, 2014 (06.11.14)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2014 (18.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/071850

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-246684 A (Cosmo Oil Lubricants Co., Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), paragraph [0018] (Family: none)	7
Y	JP 63-017994 A (Cosmo Oil Co., Ltd.), 25 January 1988 (25.01.1988), page 4, lower left column, line 15 to page 5, upper right column, line 15 (Family: none)	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/071850

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*C10M173/02(2006.01)i, C10M105/14(2006.01)n, C10M105/18(2006.01)n,
C10M105/40(2006.01)n, C10M105/62(2006.01)n, C10M107/34(2006.01)n,
C10M133/08(2006.01)n, C10N20/04(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n,
C10N30/06(2006.01)n, C10N30/12(2006.01)n, C10N40/02(2006.01)n,
C10N40/04(2006.01)n, C10N40/08(2006.01)n*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. 特別ページ参照

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C10M173/02, C10M105/14, C10M105/18, C10M105/40, C10M105/62, C10M107/34, C10M133/08, C10N20/04, C10N30/00, C10N30/06, C10N30/12, C10N40/02, C10N40/04, C10N40/08

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 A	JP 59-038295 A（トヨタ自動車株式会社）1984. 03. 02, 特許請求の範囲, 2 頁右上欄 16 行-3 頁左上欄 5 行, 3 頁右上欄 4 行-17 行, 3 頁左下欄 14 行-右下欄 4 行, 第 1 表, 第 2 表, 発明品 A-B (ファミリーなし)	1-4, 8-11 7-8 5-6
X Y A	JP 2012-087297 A（三洋化成工業株式会社）2012. 05. 10, 請求項 1, 請求項 4, [0025], [0029], [0034], 実施例 2 (ファミリーなし)	1-4 8 5-7, 9-11

☒ 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

0 6 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 1 . 2 0 1 4

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）

岩田 行剛

4 V

5 2 8 1

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

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
Y	JP 2007-246684 A (コスモ石油ルブリカンツ株式会社) 2007. 09. 27, [0018] (ファミリーなし)	7
Y	JP 63-017994 A (コスモ石油株式会社) 1988. 01. 25, 4 頁左下欄 15 行-5 頁右上欄 15 行 (ファミリーなし)	7

発明の属する分野の分類

C10M173/02(2006.01)i, C10M105/14(2006.01)n, C10M105/18(2006.01)n,
C10M105/40(2006.01)n, C10M105/62(2006.01)n, C10M107/34(2006.01)n,
C10M133/08(2006.01)n, C10N20/04(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n,
C10N30/12(2006.01)n, C10N40/02(2006.01)n, C10N40/04(2006.01)n, C10N40/08(2006.01)n