

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 11 月 1 日 (01.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/122969 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 169/04 (2006.01) *C10M 149/18* (2006.01)
C10M 105/54 (2006.01) *C10N 20/06* (2006.01)
C10M 107/38 (2006.01) *C10N 30/06* (2006.01)
C10M 119/22 (2006.01) *C10N 40/02* (2006.01)
C10M 133/16 (2006.01) *C10N 50/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/056543
- (22) 国際出願日: 2007 年 3 月 28 日 (28.03.2007)
- (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2006-116261 2006 年 4 月 20 日 (20.04.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): NOK
 クリューバー株式会社 (NOK KLUBER CO., LTD.)
 [JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門一丁目 12-15 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋田 幸
 (HASHIDA, Miyuki) [JP/JP]; 〒3191541 茨城県北茨城市磯原町磯原字大石 955-4 NOKクリューバー株式会社内 Ibaraki (JP). 新田 敏夫 (NITTA, Toshio)
 [JP/JP]; 〒3191541 茨城県北茨城市磯原町磯原字大石 955-4 NOKクリューバー株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 吉田 俊夫, 外 (YOSHIDA, Toshio et al.); 〒1500022 東京都渋谷区恵比寿南一丁目 21-11 ヒルサイド恵比寿 202 吉田特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書
 — 補正書・説明書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LUBRICANT COMPOSITION FOR OIL RETAINING BEARING

(54) 発明の名称: 含油軸受用潤滑剤組成物

(57) Abstract: Disclosed is a lubricant composition for oil retaining bearings which is obtained by adding and mixing a fluorine-containing di- or mono-amide compound into a base oil which is composed of at least one oil selected from perfluoropolyether oils represented by the following general formula: $\text{RfO}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{Rf}$ (wherein Rf represents a perfluoroalkyl group having 1-5 carbon atoms, $m+n=3-200$, and $m:n=10-90:90-10$), perfluoropolyether oils represented by the following general formula: $\text{RfO}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q(\text{CF}_2\text{O})_r\text{Rf}$ (wherein Rf represents a perfluoroalkyl group having 1-5 carbon atoms, $p+q+r=3-200$ and q and r may respectively represent 0, and $(q+r)/p=0-2$), and polyfluoropolyether oils represented by the following general formula: $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_s\text{C}_2\text{F}_5$ (wherein $s=2-100$). This lubricant composition for oil retaining bearings is further improved in lubricating characteristics of perfluoropolyether oils, particularly in wear resistance and friction coefficient characteristics.

(57) 要約: 一般式 $\text{RfO}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{Rf}$ (Rf は炭素数 1~5 のパーフルオロアルキル基、 $m+n=3\sim 200$ 、 $m:n=10\sim 90:90\sim 10$) で表わされるパーフルオロポリエーテル油、 $\text{RfO}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q(\text{CF}_2\text{O})_r\text{Rf}$ (Rf は炭素数 1~5 のパーフルオロアルキル基、 $p+q+r=3\sim 200$ で q および r は 0 であり得、 $(q+r)/p=0\sim 2$) で表わされるパーフルオロポリエーテル油および $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_s\text{C}_2\text{F}_5$ ($s=2\sim 100$ である) で表わされるポリフルオロポリエーテル油の少なくとも一種よりなる基油に、含フッ素ジ-またはモノ-アミド系化合物を添加混合し、パーフルオロポリエーテル油の潤滑特性、特に耐摩耗性および摩擦係数特性をさらに改善した含油軸受用潤滑剤組成物。

WO 2007/122969 A1

明 細 書

含油軸受用潤滑剤組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、含油軸受用潤滑剤組成物に関する。さらに詳しくは、耐摩耗性および低摩擦係数特性にすぐれた含油軸受用潤滑剤組成物に関する。

背景技術

- [0002] 焼結含油軸受は、銅、鉄、錫、亜鉛などによって代表される金属粉を押し固め、さらに加熱することにより得られる多孔質体に、潤滑油を含浸させて自己給油の状態で使用する滑り軸受の一種である。これは、低コストでありながら、比較的低摩擦で、高精度、自己潤滑方式であることから、自動車電装部品、音響映像機器、事務機器、家電電装機器、コンピューター用補助記憶装置駆動部に至る各部位において、モータ軸受として広く利用されている。
- [0003] 近年、これら機器の高性能化に伴い、焼結含油軸受に要求される性能も、小型化、高速化、低電流・低消費電力化と、非常に厳しいものとなってきた。これに対応するには、軸受メーカーによる軸受材質等の検討はもちろんであるが、軸受中に含浸される数mgの潤滑油の性能が、モータの特性や寿命を大きく左右するため、重要となってきた。
- [0004] 焼結含油軸受油に要求される特性としては、軸受材質との相性が良いこと(腐食、スラッジ等を発生させない)、例えば自動車用途においては $-40\sim+180^{\circ}\text{C}$ という広い温度範囲で使用可能であること(高温においては蒸発損失が少ないこと、酸化安定性が良いこと、低温においては流動性を損なわないこと)、防錆性が良いこと、さらに近年の小型化、低電流化、長寿命化に対応すべく、耐樹脂性が良いこと、摩擦係数が低いこと、耐摩耗性が良いことなどが挙げられる。
- [0005] パーフルオロポリエーテル油は、その優れた熱安定性、低揮発性、耐薬品性、耐樹脂性および温度粘度特性のため、焼結含油軸受油として好適である。下記特許文献1には、パーフルオロポリエーテル油の低揮発性を利用し潤滑特性の安定化および軸受寿命の長期化を目的とした、パーフルオロポリエーテル油を含浸した焼結含油

軸受が提案されている。

特許文献1:特開平5-240251号公報

[0006] しかしながら、パーフルオロポリエーテル油は、表面張力が低いために濡れ易く、また拡散し易いという欠点を有する。そのため、その漏れ・飛散性がたびたび問題となる。含油軸受は、その空孔に潤滑剤を含浸保持し、徐々に摺動面に潤滑剤を供給することで軸受の長寿命化を可能にしているが、パーフルオロポリエーテル油の漏れ易く、飛散し易いという性質は、軸受から必要以上に油を供給してより早く消失し、軸受寿命を短縮させてしまうことになる。また、軸受から滲み出した油が、使用部位以外の周辺環境を汚染することにもなる。

[0007] これに対し、下記特許文献2では、増稠剤を0.1%以上含有するグリースが充填された多孔質軸受が提案されている。しかし、増稠剤の繊維幅や粒子径が含油軸受の空孔よりも大きい場合には、含油軸受の空孔に増稠剤自体が入っていくことができず、その増稠剤がかえって軸受環境の汚染を助長する。

特許文献2:特開昭63-195416号公報

[0008] また、パーフルオロポリエーテル油は、エステル油や、合成炭化水素油のような一般合成油と比較して金属とのなじみが悪く、過酷な条件下では潤滑に十分な油膜を得ることができず、摩耗や摩擦の面では一般的な合成油よりも劣っている。さらに、これによってパーフルオロポリエーテル油の防錆性を一般的な合成油よりも悪化させている。これを改善しようとして添加剤を配合すると、大部分の一般的な合成油に配合可能な非フッ素系添加剤とは相溶性が悪く、またフッ素系の添加剤も種々提案されているものの、これをもってしても、一般的な合成油のような十分な耐摩耗性、低摩擦係数性および防錆性を実現することが困難である。

[0009] 本出願人は先に、特定の2種類のポリフルオロポリエーテル油よりなる基油に一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であるフッ素樹脂粉末を添加混合した含油軸受用潤滑剤組成物を提案しており、この潤滑剤組成物は含油軸受用として用いられたとき、耐摩耗性、摩擦係数、耐飛散・漏洩性および防錆性を改善させるが、最近ではこれらの性能を維持しつつ、さらに低トルク化の要求が求められており、このため耐摩耗性および低摩擦係数特性のさらなる改善が必要とされている。

特許文献3:特開2003-147380号公報

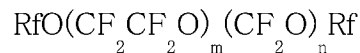
発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明の目的は、パーフルオロポリエーテル油の潤滑特性、特に耐摩耗性および低摩擦係数特性をさらに改善した含油軸受用潤滑剤を提供することにある。

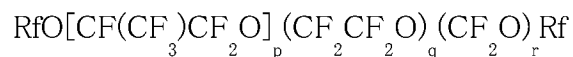
課題を解決するための手段

- [0011] かかる本発明の目的は、(A)一般式

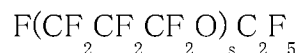


(ここで、Rfは炭素数1～5のパーフルオロ低級アルキル基であり、 $m+n=3\sim 200$ 、 $m:n=10\sim 90:90\sim 10$ であり、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ 基および CF_2O 基は主鎖中にランダムに結合されている)で表わされるパーフルオロポリエーテル油、

(B)一般式



(ここで、Rfは炭素数1～5のパーフルオロ低級アルキル基であり、 $p+q+r=3\sim 200$ で q および r は0であり得、 $(q+r)/p=0\sim 2$ であり、 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$ 基、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ 基および CF_2O 基は主鎖中にランダムに結合されている)で表わされるパーフルオロポリエーテル油および(C)一般式



(ここで、 $s=2\sim 100$ である)で表わされるポリフルオロポリエーテル油の少なくとも一種よりなる基油に、含フッ素ジ-またはモノ-アミド系化合物を添加混合した含油軸受用潤滑剤組成物によって達成される。

発明の効果

- [0012] 本発明に係る含油軸受用潤滑剤組成物は、潤滑特性、特に耐摩耗性および低摩擦係数特性においてすぐれているので、特に好ましい用途としてギヤ、チェーンブッシュ等が挙げられる。

発明を実施するための最良の形態

- [0013] パーフルオロポリエーテル油(A)、(B)および(C)は、次のようにして得られる。ここで、

炭素数1～5のパーフルオロ低級アルキル基Rfとしては、一般にパーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基等が用いられる。

[0014] パーフルオロポリエーテル油(A):

テトラフルオロエチレンの光酸化重合で生成した先駆体を完全にフッ素化することによって得られる。これは、40℃における動粘度が $2 \sim 500 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の範囲にあるものを使用することができ、このようなものはパーフルオロポリエーテル油(A)の一般式で $m+n=3 \sim 200$ 、 $m:n=10 \sim 90:90 \sim 10$ という条件を満足させる。

パーフルオロポリエーテル油(B):

ヘキサフルオロプロピレンまたはこれとテトラフルオロエチレンとの光酸化重合で生成した先駆体を、完全にフッ素化することにより、あるいはフッ化セシウム触媒存在下にヘキサフルオロプロピレンオキサイドまたはこれとテトラフルオロエチレンオキサイドとをアニオン重合させ、得られた末端 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ 基を有する酸フロライド化合物をフッ素ガスで処理することによって得られる。これは、40℃における動粘度が $2 \sim 1300 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の範囲にあるものを使用することができ、このようなものはパーフルオロポリエーテル油(B)の一般式で $p+q+r=3 \sim 200$ 、 $(q+r)/p=0 \sim 2$ という条件を満足させる。

パーフルオロポリエーテル油(C):

フッ化セシウム触媒存在下に2,2,3,3-テトラフルオロオキシタンをアニオン重合させ、得られた含フッ素ポリエーテル $(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n$ を紫外線照射下で $160 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度条件下でフッ素ガス処理することにより得られる。これは、40℃における動粘度が $2 \sim 500 \text{ mm}^2/\text{秒}$ の範囲にあるものを使用することができ、このようなものはパーフルオロポリエーテル油(C)の一般式で $s=2 \sim 100$ という条件を満足させる。

[0015] 含油軸受用潤滑剤組成物は、以上のパーフルオロポリエーテル油から選ばれる少なくとも1種に、添加剤としての含フッ素アミド系化合物が添加される。含フッ素アミド系化合物は、これら各成分の合計量中0.01～50重量%を占める割合で添加される。すなわち、パーフルオロポリエーテル油(A)～(C)の少なくとも一種50～99.99重量%、好ましくは60～99.9重量%に対して、含フッ素アミド系化合物添加剤の少なくとも一種が0.01～50重量%、好ましくは0.1～40重量%添加されて用いられる。含フッ素アミド系化合物の添加割合がこれよりも少ないと、潤滑特性を改善させるという本発明の

目的を達成することができず、一方これ以上の割合で用いられると、潤滑剤本来の性能が損なわれるようになる。

[0016] パーフルオロポリエーテル油の添加剤として用いられる含フッ素アミド系化合物としては、一般にパーフルオロポリエーテル基を有する含フッ素ジアミド系化合物およびパーフルオロポリエーテル基を有する含フッ素モノアミド系化合物の少なくとも一種が用いられ、例えば次のような一般式[I]、[II]、[III]、[IV]で示される脂肪族アミド系化合物が挙げられる。



R_1 : 炭素数1～30のアルキレン基であり、アルキレン基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換されていてもよい

R_2 : 炭素数1～31のアルキル基であり、アルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換されていてもよい

R_3 、 R_4 : 水素原子または炭素数1～3のアルキル基

R : $\text{RfO}[\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{O}]_a\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{RfO}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{CF}_2$ 、 $\text{RfO}[(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_b\text{CF}_2\text{CF}_2]$ または $\text{RfO}[(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_b\text{CF}(\text{CF}_3)_2]$ であり、 Rf は炭素数1～5、好ましくは1～3のパーフルオロ低級アルキル基であり、 a 、 b は1～30の整数である

R' : $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{O}]_a\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{CF}_2$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_b\text{CF}_2\text{CF}_2$ または $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_b\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ であり、 a 、 b は1～30の整数である

[0017] これら含フッ素アミド系化合物が添加されるパーフルオロポリエーテル油基油は、40℃における動粘度が、2～2000 $\text{mm}^2/\text{秒}$ 、好ましくは5～1500 $\text{mm}^2/\text{秒}$ の範囲にあるものを使用することができる。動粘度がこれ以下のものを用いると、蒸発損失の増加あるいは油膜強度の低下など、寿命の低下や摩耗、焼き付きの原因となる可能性があり、一方動粘度がこれ以上のものを用いると、粘性抵抗の増加など消費動力やトルク

が大きくなる不具合が生じる可能性がある。

[0018] このような基油には、含フッ素アミド系化合物と共に増稠剤を添加することができる。増稠剤としては、従来から潤滑剤として用いられているポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体、パーフルオロアルキレン樹脂等が好んで用いられる。ポリテトラフルオロエチレンは、テトラフルオロエチレンの乳化重合、けん濁重合、溶液重合などの方法によってポリテトラフルオロエチレンを製造し、それを熱分解、電子線照射分解、物理的粉碎などの方法によって処理して数平均分子量Mnを約1000～1000000程度としたものが用いられる。また、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロペンとの共重合反応および低分子量化処理も、ポリテトラフルオロエチレンの場合と同様にして行われ、数平均分子量Mnを約1000～600000程度としたものが用いられる。なお、分子量の制御は、共重合反応時に連鎖移動剤を用いても行うことができる。得られた粉末状のフッ素樹脂は、一般に約500 μm以下、好ましくは約0.1～30 μmの平均一次粒径を有する。

[0019] また、これらのフッ素樹脂以外の増稠剤として、Li石けん、Li複合石けん等の金属石けん、ウレア化合物、ベントナイト等の鉱物、有機顔料、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド等の熱可塑性樹脂も使用できるが、耐熱性、潤滑性の面から考えると、好ましくは脂肪族ジカルボン酸金属塩、モノアミドモノカルボン酸金属塩、モノエステルカルボン酸金属塩、ジウレア、トリウレア、テトラウレア、ポリウレアなどが用いられる。ここで、ウレア化合物としては、一般式



R: 2価の芳香族炭化水素基

R', R'': 1価の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{24}$ 脂肪族飽和または不飽和炭化水素基、脂環状

炭化水素基または芳香族炭化水素基

で表わされる化合物が用いられる。ここで、n=1はジウレア化合物であり、n=2はトリウレア化合物であり、n=3はテトラウレア化合物であり、n=4以上はポリウレア化合物である。

[0020] これらのフッ素樹脂粉末、金属石けん、ウレア化合物、その他の増稠剤は、基油、含フッ素アミド系化合物添加剤との合計量中50重量%以下、一般には0.1～50重量

％、好ましくは1～40重量％の割合で添加されて用いられる。これらの増稠剤がこれ以上の割合で用いられると、組成物が硬くなりすぎるようになり、一方これ以下の割合で用いられると、フッ素樹脂等の増稠能力が発揮されず、離油の悪化を招き、耐飛散・漏洩性が期待できなくなる。

- [0021] 組成物中には、さらに従来潤滑剤に添加されている酸化防止剤、防錆剤、腐食防止剤、極圧剤、油性剤、フッ素樹脂以外の他の固体潤滑剤等のその他の添加剤を必要に応じて添加することができる。酸化防止剤としては、例えば2,6-ジ第3ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ第3ブチルフェノール)等のフェノール系の酸化防止剤、アルキルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、フェノチアジン、アルキル化フェニル- α -ナフチルアミン、フェニチアジン、アルキル化フェニチアジン等のアミン系の酸化防止剤などが挙げられる。
- [0022] 防錆剤としては、例えば脂肪酸、脂肪酸アミン、アルキルスルホン酸金属塩、アルキルスルホン酸アミン塩、酸化パラフィン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等が挙げられ、また腐食防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、チアジアゾール等が挙げられる。
- [0023] 極圧剤としては、例えばリン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸エステルアミン塩等のリン系化合物、スルフィド類、ジスルフィド類等のイオウ系化合物、ジアルキルジチオリン酸金属塩、ジアルキルジチオカルバミン酸金属塩等のイオウ系化合物金属塩などが挙げられる。
- [0024] 油性剤としては、例えば脂肪酸またはそのエステル、高級アルコール、多価アルコールまたはそのエステル、脂肪族アミン、脂肪酸モノグリセライド等が挙げられる。
- [0025] さらに、二硫化モリブデン、グラファイト、窒化ホウ素、窒化シラン等のフッ素樹脂以外の他の固体潤滑剤を添加して用いることもできる。
- [0026] 組成物の調製は、パーフルオロポリエーテル基油に予め合成された含フッ素有機アミド系化合物、増稠剤および他の必要な添加剤を所定量添加し、一般に使用されている分散方法、例えば3本ロールまたは高圧ホモジナイザで十分に混練する方法等によって行われる。

実施例

[0027] 次に、実施例について本発明を説明する。

[0028] 実施例1～16

[パーフルオロポリエーテル油(基油)]

A-1: $\text{RfO}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{Rf}$	動粘度(40°C) $94\text{mm}^2/\text{秒}$
A-2: $\text{RfO}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{Rf}$	// $159\text{mm}^2/\text{秒}$
A-3: $\text{RfO}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p(\text{CF}_2\text{O})_r\text{Rf}$	// $204\text{mm}^2/\text{秒}$
A-4: $\text{RfO}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{Rf}$	// $169\text{mm}^2/\text{秒}$
A-5: $\text{RfO}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{Rf}$	// $390\text{mm}^2/\text{秒}$
A-6: $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_s\text{CF}_5$	// $93\text{mm}^2/\text{秒}$
A-7: $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_s\text{CF}_5$	// $196\text{mm}^2/\text{秒}$

[添加剤]

B-1: $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_{12}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONHC}_6\text{H}_{12}\text{NH}_2$ (前記化合物[IV])
B-2: $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_a\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONHC}_6\text{H}_{12}\text{NHCOCF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_{14}\text{OCF}_3$ (前記化合物[I])
B-3: $\text{CF}_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_{12}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONHCH}_2\text{CH}_3$ (前記化合物[II])
B-4: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_3$ (前記化合物[III])

[増稠剤]

C-1: 乳化重合法ポリテトラフルオロエチレン(数平均分子量Mn約10～20万、平均一次粒径 $0.2\mu\text{m}$)
C-2: けん濁重合法ポリテトラフルオロエチレン(数平均分子量Mn約1～10万、平均一次粒径 $5\mu\text{m}$)
C-3: 溶液重合法テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体(数平均分子量Mn約5～15万、平均一次粒径 $0.2\mu\text{m}$)

[0029] 上記基油、添加剤および増稠剤を組合せ、前記の如き方法によってパーフルオロポリエーテル油組成物を調製し、この組成物の性能を以下の各種試験方法によって評価した。

[相手材に対する耐摩耗性評価試験]

SUJ2(1/2インチ)、20等級を試験片として、シェル四球試験機を用い、回転数:20回

/秒、荷重:392.3N(40Kgf)、温度:室温、時間:60分間の条件下で摩耗試験を行ない、試験後の摩耗痕径(単位:mm)を測定

[摩擦係数評価試験]

曾田振り子式摩擦試験機を使用し、温度:室温、荷重:左右80g、中央40gの条件下で摩耗係数を測定

[0030] 以上の各試験結果は、用いられた基油の組成(重量%)および使用量、添加剤の種類および使用量、増稠剤の種類および使用量の組合せと共に、次の表1(実施例)および表2(比較例)に示される。

表 1

実施例	基油		添加剤		増稠剤		摩耗痕径	摩擦係数
	組成	重量部	種類	重量部	種類	重量部		
1	A-2 (100)	97	B-1	3	—	—	0.9	0.10
2	A-5 (100)	97	B-3	3	—	—	1.1	0.12
3	A-1 (80)	97	B-1	3	—	—	0.9	0.11
	A-4 (20)							
4	A-1 (40)	95	B-1	5	—	—	0.9	0.11
	A-5 (60)							
5	A-1 (30)	97	B-3	3	—	—	0.8	0.12
	A-6 (70)							
6	A-2 (60)	99	B-2	1	—	—	1.1	0.11
	A-7 (40)							
7	A-4 (40)	93	B-1	7	—	—	0.6	0.12
	A-6 (60)							
8	A-5 (20)	97	B-1	3	—	—	0.7	0.11
	A-7 (80)							
9	A-3 (100)	96	B-2	1	C-1	3	0.8	0.12
10	A-4 (100)	90	B-1	5	C-2	5	0.6	0.12
11	A-5 (100)	94	B-1	3	C-1	3	0.9	0.11
12	A-6 (100)	96	B-2	3	C-3	1	0.9	0.11
13	A-2 (80)	94	B-1	3	C-1	3	0.9	0.11
	A-4 (20)							
14	A-2 (70)	94	B-2	3	C-1	3	0.9	0.11
	A-5 (30)							
15	A-2 (50)	94	B-1	3	C-1	3	1.1	0.11
	A-5 (50)							
16	A-2 (20)	94	B-1	3	C-1	3	1.1	0.12
	A-5 (80)							
17	A-2 (40)	93	B-2	5	C-3	2	1.2	0.11
	A-3 (60)							
18	A-2 (80)	99	B-4	1	—	—	0.8	0.11
	A-4 (20)							
19	A-2 (80)	96	B-4	1	C-1	3	0.9	0.11
	A-4 (20)							

表 2

比較例	基油		増稠剤		摩耗径	摩擦係数
	組成	重量部	種類	重量部		
1	A-2(100)	100	—	—	1.6	0.11
2	A-5(100)	100	—	—	1.5	0.13
3	A-1 (80)	100	—	—	1.4	0.12
	A-4 (20)					
4	A-1 (40)	100	—	—	1.5	0.13
	A-5 (60)					
5	A-1 (30)	100	—	—	1.2	0.13
	A-6 (70)					
6	A-2 (60)	100	—	—	1.6	0.12
	A-7 (40)					
7	A-4 (40)	100	—	—	0.9	0.13
	A-6 (60)					
8	A-5 (20)	100	—	—	1.5	0.13
	A-7 (80)					
9	A-3(100)	97	C-1	3	1.0	0.15
10	A-4(100)	95	C-2	5	0.8	0.15
11	A-6(100)	99	C-3	1	1.1	0.13
12	A-2 (80)	97	C-1	3	1.4	0.12
	A-4 (20)					
13	A-2 (70)	97	C-1	3	1.5	0.12
	A-5 (30)					
14	A-2 (50)	99	C-1	1	1.6	0.12
	A-5 (50)					
15	A-2 (20)	97	C-1	3	1.5	0.13
	A-5 (80)					
16	A-2 (40)	98	C-3	2	1.7	0.12
	A-3 (60)					

産業上の利用可能性

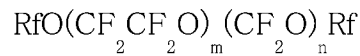
[0031] 本発明に係る含油軸受用潤滑剤組成物は、減速機・増速機、ギヤ、チェーンブッシ

ユ、モータ等の動力伝達装置、相対運動する機械部品、内燃機関、真空ポンプ、バルブ、シール空圧機、油圧作動部品、電動工具等の工作機械、LBPスキャナモータ等の事務機器用部品、ファンモータ、スピンドルモータ等のPC・HDD関連部品、VTRキャプスタンモータ、携帯電話振動モータ等の家電精密機器部品、金属加工装置、搬送設備、鉄道、船舶、航空機用の各種部品、自動車補機(燃料ポンプ等のエンジン系部品、電子制御スロットル等の吸気・燃料系部品、排ガス循環装置等の排気系部品、ウォーターポンプ等の冷却系部品、エアコンディショナ等の空調系部品、走行系部品、ABS等の制動系部品、操舵系部品、変速機等の駆動系部品、パワーウィンドウ、ヘッドライトの光軸調整モータ、ドアミラーモータ等の内外装系部品等)、食品・薬品工業、鉄鋼、建設、ガラス工業、セメント工業、フィルムテンター等化学・ゴム・樹脂工業、環境・動力設備、製紙、印刷工業、木材工業、繊維・アパレル工業における各種部品などに使用できる。

[0032] この他、転がり軸受、スラスト軸受、動圧軸受、樹脂軸受、直動装置等の含油軸受用としても用いられる。

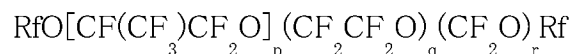
請求の範囲

[1] (A)一般式



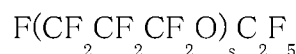
(ここで、Rfは炭素数1～5のパーフルオロ低級アルキル基であり、 $m+n=3\sim 200$ 、 $m:n=10\sim 90:90\sim 10$ であり、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ 基および CF_2O 基は主鎖中にランダムに結合されている)で表わされるパーフルオロポリエーテル油、

(B)一般式



(ここで、Rfは炭素数1～5のパーフルオロ低級アルキル基であり、 $p+q+r=3\sim 200$ で q および r は0であり得、 $(q+r)/p=0\sim 2$ であり、 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$ 基、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ 基および CF_2O 基は主鎖中にランダムに結合されている)で表わされるパーフルオロポリエーテル油

および(C)一般式



(ここで、 $s=2\sim 100$ である)で表わされるパーフルオロポリエーテル油

の少なくとも一種よりなる基油に、含フッ素ジ-またはモノ-アミド系化合物を添加混合してなる含油軸受用潤滑剤組成物。

[2] 含フッ素ジ-またはモノ-アミド系化合物を、パーフルオロポリエーテル基油との合計量中0.01～50重量%の割合で添加してなる請求項1記載の含油軸受用潤滑剤組成物。

[3] 含フッ素ジ-またはモノ-アミド系化合物がパーフルオロポリエーテル基を有するアミド系化合物である請求項1記載の含油軸受用潤滑剤組成物。

[4] パーフルオロポリエーテル基を有するアミド系化合物が、脂肪族アミド系化合物である請求項3記載の含油軸受用潤滑剤組成物。

[5] パーフルオロポリエーテル基を有するアミド系化合物が、一般式



ここで、R: $\text{RfO}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_a\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $\text{RfO}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{RfO}[(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a(\text{CF}_2\text{O})_b]\text{CF}_2-$ または $\text{RfO}[(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a(\text{CF}_2\text{O})_b]\text{CF}(\text{CF}_3)-$ であり、Rfは炭素数1～5のパーフルオロ低級アルキル基であり、 a 、 b は1～30の整数で

ある

R_1 : 炭素数1～30のアルキレン基であり、該アルキレン基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換されていてもよい

で表わされる化合物である請求項3記載の含油軸受用潤滑剤組成物。

[6] パーフルオロポリエーテル基を有するアミド系化合物が、一般式



ここで、 R : $\text{RfO}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_a\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $\text{RfO}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{RfO}[(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a(\text{CF}_2\text{O})_b]\text{CF}_2-$ または $\text{RfO}[(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a(\text{CF}_2\text{O})_b]\text{CF}(\text{CF}_3)-$ であり、 Rf は炭素数1～5のパーフルオロ低級アルキル基であり、 a 、 b は1～30の整数である

R_2 : 炭素数1～31のアルキル基であり、該アルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換されていてもよい

で表わされる化合物である請求項3記載の含油軸受用潤滑剤組成物。

[7] パーフルオロポリエーテル基を有するアミド系化合物が、一般式



ここで、 R' : $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_a\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a(\text{CF}_2\text{O})_b]\text{CF}_2-$ または $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a(\text{CF}_2\text{O})_b]\text{CF}(\text{CF}_3)-$ であり、 a 、 b は1～30の整数である

R_2 : 炭素数1～31のアルキル基であり、該アルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換されていてもよい

で表わされる化合物である請求項3記載の含油軸受用潤滑剤組成物。

[8] パーフルオロポリエーテル基を有するアミド系化合物が、一般式



ここで、 R : $\text{RfO}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_a\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $\text{RfO}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{RfO}[(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a(\text{CF}_2\text{O})_b]\text{CF}_2-$ または $\text{RfO}[(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a(\text{CF}_2\text{O})_b]\text{CF}(\text{CF}_3)-$ であり、 Rf は炭素数1～5のパーフルオロ低級アルキル基であり、 a 、 b は1～30の整数である

R_1 : 炭素数1～30のアルキレン基であり、該アルキレン基の水素原子の一部ま

たは全部がハロゲン原子で置換されていてもよい

R_3 、 R_4 : 水素原子または炭素数1～3のアルキル基

で表わされる化合物である請求項3記載の含油軸受用潤滑剤組成物。

[9] さらに増稠剤が添加された請求項1記載の含油軸受用潤滑剤組成物。

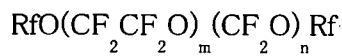
[10] 増稠剤が一次粒子径が500 μ m以下のフッ素樹脂粉末である請求項9記載の含油軸受用潤滑剤組成物。

補正書の請求の範囲

[2007年08月14日 (14.08.2007) 国際事務局受理]

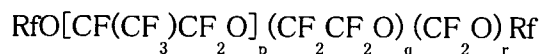
[1] (補正後)

(A)一般式



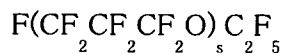
(ここで、Rfは炭素数1～5のパーフルオロ低級アルキル基であり、 $m+n=3\sim 200$ 、 $m:n=10\sim 90:90\sim 10$ であり、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ 基および CF_2O 基は主鎖中にランダムに結合されている)で表わされるパーフルオロポリエーテル油、

(B)一般式



(ここで、Rfは炭素数1～5のパーフルオロ低級アルキル基であり、 $p+q+r=3\sim 200$ で q および r は0であり得、 $(q+r)/p=0\sim 2$ であり、 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$ 基、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ 基および CF_2O 基は主鎖中にランダムに結合されている)で表わされるパーフルオロポリエーテル油

および(C)一般式



(ここで、 $s=2\sim 100$ である)で表わされるパーフルオロポリエーテル油の少なくとも一種よりなる基油に、

一般式



ここで、 $\text{R}:\text{RfO}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_a\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $\text{RfO}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{RfO}[(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a(\text{CF}_2\text{O})_b]\text{CF}_2-$ または $\text{RfO}[(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a(\text{CF}_2\text{O})_b]\text{CF}(\text{CF}_3)-$ であり、Rfは炭素数1～5のパーフルオロ低級アルキル基であり、 a 、 b は1～30の整数である

R_1 :炭素数1～30のアルキレン基であり、該アルキレン基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換されていてもよい

R_3 、 R_4 :水素原子または炭素数1～3のアルキル基

で表わされるパーフルオロポリエーテル基を有するアミド系化合物を添加混合してなる含油軸受用潤滑剤組成物。

[2] (補正後)

パーフルオロポリエーテル基を有するアミド系化合物を、パーフルオロポリエーテル基油との合計量中0.01～50重量%の割合で添加してなる請求項1記載の含油軸受用潤滑剤組成物。

[3] (削除)

[4] (削除)

[5] (削除)

[6] (削除)

[7] (削除)

[8] (削除)

[9] さらに増稠剤が添加された請求項1記載の含油軸受用潤滑剤組成物。

[10] 増稠剤が一次粒子径が500 μ m以下のフッ素樹脂粉末である請求項9記載の含油軸受用潤滑剤組成物。

条約第 19 条（1）に基づく説明書

請求項 1 を、特許性の認められた請求項 8 記載の発明に限定しました。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M169/04(2006.01)i, C10M105/54(2006.01)n, C10M107/38(2006.01)n,
C10M119/22(2006.01)n, C10M133/16(2006.01)n, C10M149/18(2006.01)n,
C10N20/06(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N40/02(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)

C10M169/04, C10M105/54, C10M107/38, C10M119/22, C10M133/16, C10M149/18,
C10N20/06, C10N30/06, C10N40/02, C10N50/10

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
X	WO 2006/30632 A1 (NOK Klueber Co., Ltd.),	1-7, 9, 10
Y	23 March, 2006 (23.03.06), Full text (Family: none)	1-7, 9, 10
Y	JP 2003-147380 A (NOK Klueber Co., Ltd.), 21 May, 2003 (21.05.03), Full text (Family: none)	1-7, 9, 10
Y	JP 2003-176831 A (NSK Ltd.), 27 June, 2003 (27.06.03), Full text (Family: none)	1-4, 9, 10

☒ 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
14 June, 2007 (14.06.07)

Date of mailing of the international search report
03 July, 2007 (03.07.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056543

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 2004-108442 A (NSK Ltd.), 08 April, 2004 (08.04.04), Full text (Family: none)	1-4, 9, 10
Y	JP 2001-207186 A (NOK Klueber Co., Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), Full text & US 6420321 B1	1-4, 9, 10
Y	JP 2001-200280 A (Minebea Co., Ltd.), 24 July, 2001 (24.07.01), Full text & US 2001/12822 A1	1-4, 9, 10
Y	JP 1-265048 A (Nippon Mektron, Ltd.), 23 October, 1989 (23.10.89), Full text (Family: none)	1-3, 9, 10
Y	JP 47-1895 A (Montecantini Edison S.p.A.), 29 January, 1972 (29.01.72), Full text & US 4174461 A	1-3, 9, 10
A	JP 9-260128 A (NOK Corp.), 03 October, 1997 (03.10.97), & US 5718833 A	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056543

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C10N50/10(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. C10M169/04(2006.01)i, C10M105/54(2006.01)n, C10M107/38(2006.01)n, C10M119/22(2006.01)n,
C10M133/16(2006.01)n, C10M149/18(2006.01)n, C10N20/06(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n,
C10N40/02(2006.01)n, C10N50/10(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C10M169/04, C10M105/54, C10M107/38, C10M119/22, C10M133/16, C10M149/18, C10N20/06, C10N30/06,
C10N40/02, C10N50/10

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 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号
X Y	WO 2006/30632 A1 (N O K クリューバー株式会社) 2006. 03. 23 全文 (ファミリーなし)	1-7, 9, 10 1-7, 9, 10
Y	JP 2003-147380 A (エヌ・オー・ケー・クリューバー株式会社) 2003. 05. 21 全文 (ファミリーなし)	1-7, 9, 10

☒ 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

1 4 . 0 6 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 7 . 2 0 0 7

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)

吉住 和之

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

4 H

3 4 4 5

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-176831 A (日本精工株式会社) 2003. 06. 27 全文 (ファミリーなし)	1-4, 9, 10
Y	JP 2004-108442 A (日本精工株式会社) 2004. 04. 08 全文 (ファミリーなし)	1-4, 9, 10
Y	JP 2001-207186 A (エヌ・オー・ケー・クリューバー株式会社) 2001. 07. 31 全文 & US 6420321 B1	1-4, 9, 10
Y	JP 2001-200280 A (ミネベア株式会社) 2001. 07. 24 全文 & US 2001/12822 A1	1-4, 9, 10
Y	JP 1-265048 A (日本メクトロン株式会社) 1989. 10. 23 全文 (ファミリーなし)	1-3, 9, 10
Y	JP 47-1895 A (モンテカチニ エディソン ソシエタ ペル アチオニ) 1972. 01. 29 全文 & US 4174461 A	1-3, 9, 10
A	JP 9-260128 A (エヌオーケー株式会社) 1997. 10. 03 & US 5718833 A	1-10