

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7653756号
(P7653756)

(45)発行日 令和7年3月31日(2025.3.31)

(24)登録日 令和7年3月21日(2025.3.21)

(51)国際特許分類	F I
C 1 0 M 171/02 (2006.01)	C 1 0 M 171/02
C 1 0 N 20/02 (2006.01)	C 1 0 N 20:02
C 1 0 N 30/06 (2006.01)	C 1 0 N 30:06
C 1 0 N 40/30 (2006.01)	C 1 0 N 40:30

請求項の数 3 (全17頁)

(21)出願番号	特願2017-236190(P2017-236190)	(73)特許権者	000004444
(22)出願日	平成29年12月8日(2017.12.8)		E N E O S株式会社
(65)公開番号	特開2019-104778(P2019-104778 A)		東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(43)公開日	令和1年6月27日(2019.6.27)	(74)代理人	100088155
審査請求日	令和2年8月12日(2020.8.12)		弁理士 長谷川 芳樹
審判番号	不服2022-10332(P2022-10332/J 1)	(74)代理人	100113435
審判請求日	令和4年7月4日(2022.7.4)		弁理士 黒木 義樹
		(74)代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74)代理人	100169454
			弁理士 平野 裕之
		(74)代理人	100185591
			弁理士 中塚 岳
		(74)代理人	100189452
			弁理士 吉住 和之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

潤滑油基油と、構成元素として硫黄及びリンを含む第一の極圧剤と、構成元素として硫黄を含まずリンを含む第二の極圧剤と、を含有し、40℃における動粘度が4.5mm²/s以下であり、100℃における動粘度が0.5mm²/s以上2.5mm²/s以下であり、%C_Aが4.3以下であり、%C_Pに対する%C_Nの比が1.2以下であり、ガスクロマトグラフィー蒸留による初留点が200℃以上260℃以下、70%留出温度が250℃以上340℃以下である、冷凍機油であって、

前記潤滑油基油が鉱油を含み、

前記第一の極圧剤がトリフェニルホスフォロチオネートを含み、

前記第二の極圧剤がリン酸エステルを含み、

前記第一の極圧剤と前記第二の極圧剤との合計量が、冷凍機油全量を基準として1質量%以上5質量%以下であり、

前記第一の極圧剤の含有量が、前記第一の極圧剤と前記第二の極圧剤との合計量を基準として5質量%以上15質量%以下である、冷凍機油。

【請求項2】

前記第一の極圧剤の含有量が、冷凍機油全量を基準として0.05質量%以上2質量%以下である、請求項1に記載の冷凍機油。

【請求項3】

潤滑油基油と、構成元素として硫黄及びリンを含む第一の極圧剤と、構成元素として硫

黄を含まずリンを含む第二の極圧剤と、を含有し、 40°C における動粘度が $4.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、 100°C における動粘度が $0.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $2.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、 $\%C_A$ が4.3以下であり、 $\%C_P$ に対する $\%C_N$ の比が1.2以下であり、ガスクロマトグラフィー蒸留による初留点が 200°C 以上 260°C 以下、70%留出温度が 250°C 以上 340°C 以下である、冷凍機油と、

冷媒と、を含有する冷凍機用作動流体組成物であって、

前記潤滑油基油が鉱油を含み、

前記第一の極圧剤がトリフェニルホスフォロチオネートを含み、

前記第二の極圧剤がリン酸エステルを含み、

前記第一の極圧剤と前記第二の極圧剤との合計量が、冷凍機油全量を基準として1質量%以上5質量%以下であり、

前記第一の極圧剤の含有量が、前記第一の極圧剤と前記第二の極圧剤との合計量を基準として5質量%以上15質量%以下である、冷凍機用作動流体組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

冷蔵庫、空調等の冷凍機には、冷媒を冷媒循環システム内に循環させるための圧縮機を備えている。圧縮機には、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、冷凍機油の粘度が低いほど攪拌抵抗及び摺動部の摩擦を低減できるため、冷凍機油の低粘度化は、冷凍機の省エネルギー化につながる。特許文献1には、例えば、VG3以上でVG8以下の所定の冷凍機油が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】国際公開第2006/062245号

【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、冷凍機油の粘度が低くなると、摺動部における油膜の保持が難しくなるため、耐摩耗性を維持できなくなるおそれがある。そのうえ、冷凍機油は冷凍機内で冷媒と相溶するため、使用時の粘度は冷凍機油自体と比べて大きく低下し、潤滑条件は流体潤滑領域から混合潤滑ないし境界潤滑領域へと変化し、摺動材同士の接触頻度が高くなる。したがって、特に 100°C における動粘度が $2.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下又は $2.0\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下のような超低粘度の冷凍機油の使用については、これまで十分に検討がなされていない。とりわけ、このような超低粘度の冷凍機油を用いつつ、混合潤滑ないし境界潤滑条件のような厳しい潤滑条件下においても耐摩耗性が高い冷凍機油を得ることは極めて困難である。

【0005】

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、低粘度でありながら混合潤滑ないし境界潤滑条件のような厳しい潤滑条件下においても耐摩耗性能が高い冷凍機油及び当該冷凍機油を含む冷凍機用作動流体組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、潤滑油基油と、構成元素として硫黄及びリンを含む第一の極圧剤と、構成元素として硫黄を含まずリンを含む第二の極圧剤と、を含有し、 100°C における動粘度が $0.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $2.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である、冷凍機油を提供する。

【0007】

10

20

30

40

50

第一の極圧剤と第二の極圧剤との合計量は、冷凍機油全量を基準として、好ましくは0.1質量%以上5質量%以下である。

【0008】

第一の極圧剤の含有量は、第一の極圧剤と第二の極圧剤との合計量を基準として、好ましくは5質量%以上20質量%以下である。

【0009】

第一の極圧剤の含有量は、冷凍機油全量を基準として、好ましくは0.01質量%以上2質量%以下である。

【0010】

また、本発明は、上述した本発明に係る冷凍機油と、冷媒と、を含有する冷凍機用作動流体組成物を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、低粘度でありながら混合潤滑ないし境界潤滑条件のような厳しい潤滑条件下においても耐摩耗性能が高い冷凍機油及び当該冷凍機油を含む冷凍機用作動流体組成物を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】冷凍機の構成の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0014】

冷凍機油の100℃における動粘度は、0.5mm²/s以上2.5mm²/s以下である。冷凍機油の100℃における動粘度は、耐摩耗性と冷凍機の省エネルギー化とのバランスに更に優れる観点から、好ましくは0.6mm²/s以上2.0mm²/s以下、より好ましくは0.8mm²/s以上1.5mm²/s以下、更に好ましくは1.0mm²/s以上1.4mm²/s以下である。本発明における動粘度は、JIS K2283:2000に準拠して測定された動粘度を意味する。

【0015】

冷凍機油の40℃における動粘度は、例えば、2.0mm²/s以上、2.5mm²/s以上、3.0mm²/s以上、又は3.2mm²/sであってよく、例えば、4.5mm²/s以下、4.0mm²/s以下、又は3.5mm²/s以下であってよい。

【0016】

冷凍機油のアニン点は、例えば、耐摩耗性に更に優れる観点から、60℃以上、70℃以上、73℃以上、76℃以上、又は80℃以上であってよい。また、冷凍機油のアニン点は、例えば、冷凍装置（冷凍機）内に使用されるPET（ポリエチレンテレフタレート）材、シール材等の有機材料との適合性の観点から、100℃以下、95℃以下、又は90℃以下であってよい。本発明におけるアニン点は、JIS K2256:2013に準拠して測定された値を意味する。

【0017】

冷凍機油のガスクロマトグラフィー蒸留（以下、GC蒸留ともいう。）による蒸留性状（特に記載がない場合もGC蒸留による蒸留性状を意味する）は、冷凍機油の低粘度化と潤滑性とのバランスに更に優れ、さらには引火点を高く維持する観点から、好ましくは、低沸点側の留出温度を高くしつつ、高沸点側の留出温度を適正な範囲に維持する。このような冷凍機油は、以下で説明する蒸留性状を有することが望ましい。

【0018】

冷凍機油の初留点IBPは、例えば、200℃以上、210℃以上、220℃以上、又は230℃以上であってよく、例えば、260℃以下、250℃以下、又は240℃以下であってよい。

【0019】

冷凍機油の5%留出温度 T_5 は、例えば、205℃以上、215℃以上、225℃以上、又は235℃以上であってよく、例えば、265℃以下、255℃以下、又は245℃以下であってよい。

【0020】

冷凍機油の10%留出温度 T_{10} は、例えば、210℃以上、220℃以上、230℃以上、又は240℃以上であってよく、例えば、270℃以下、260℃以下、又は250℃以下であってよい。

【0021】

冷凍機油の50%留出温度 T_{50} は、例えば、230℃以上、240℃以上、250℃以上、又は260℃以上であってよく、例えば、310℃以下、300℃以下、又は280℃以下であってよい。

10

【0022】

冷凍機油の70%留出温度 T_{70} は、例えば、潤滑性と高引火点の観点から、250℃以上、260℃以上、270℃以上、又は280℃以上であってよい。また、冷凍機油の70%留出温度 T_{70} は、例えば、低粘度化の観点から、340℃以下、330℃以下、300℃以下であってよい。

【0023】

冷凍機油の90%留出温度 T_{90} は、例えば、270℃以上、280℃以上、290℃以上、又は300℃以上であってよく、耐摩耗性に更に優れる観点から、特に好ましくは、320℃以上、330℃以上、又は340℃以上である。また、冷凍機油の90%留出温度 T_{90} は、例えば、上記と同様の観点から、400℃以下、370℃以下、360℃以下、又は355℃以下であってよい。

20

【0024】

冷凍機油の95%留出温度 T_{95} は、例えば、例えば、280℃以上、290℃以上、300℃以上、310℃以上、又は330℃以上であってよく、耐摩耗性に更に優れる観点から、特に好ましくは、340℃以上、350℃以上、又は360℃以上である。冷凍機油の95%留出温度 T_{95} は、例えば、410℃以下、400℃以下、390℃以下、又は380℃以下であってよい。

【0025】

冷凍機油の蒸留終点EPは、例えば、潤滑性の観点から、390℃以上、395℃以上、400℃以上であってよい。また、冷凍機油の蒸留終点EPは、例えば、低粘度化の観点から、440℃以下、430℃以下、又は425℃以下であってよい。

30

【0026】

冷凍機油の低粘度化と潤滑性のバランスに更に優れ、さらには引火点を高く維持する観点から、上記のとおり、好ましくは、低沸点側の留出温度を高くしつつ、高沸点側の留出温度を適正な範囲に維持する。上記に加え、蒸留範囲を広くするよりも以下のように適度に狭い範囲で、かつ狭すぎない範囲に維持することが望ましい。

【0027】

冷凍機油の5%留出温度 T_5 と90%留出温度 T_{90} との差($T_{90} - T_5$)は、例えば、40℃以上、50℃以上、又は60℃以上であってよく、特に好ましくは、80℃以上、又は100℃以上であってよく、例えば、200℃以下、160℃以下、150℃以下、140℃以下、又は130℃以下であってよい。

40

【0028】

冷凍機油の初留点IBPと90%留出温度 T_{90} との差($T_{90} - \text{IBP}$)は、例えば、40℃以上、50℃以上、60℃以上、又は70℃以上であってよく、特に好ましくは、80℃以上、又は100℃以上であってよく、例えば、170℃以下、160℃以下、150℃以下、又は140℃以下であってよい。

【0029】

冷凍機油の初留点IBPと95%留出温度 T_{95} との差($T_{95} - \text{IBP}$)は、例えば、

50

50℃以上、60℃以上、70℃以上、又は80℃以上であってよく、特に好ましくは、100℃以上、又は120℃以上であってよく、例えば、180℃以下、170℃以下、160℃以下、又は150℃以下であってよい。

【0030】

冷凍機油の90%留出温度 T_{90} と95%留出温度 T_{95} との差($T_{95} - T_{90}$)は、潤滑性の観点から、例えば、1℃以上、3℃以上、5℃以上、10℃以上、又は20℃以上であってよく、例えば、100℃以下、80℃以下、50℃以下、又は40℃以下であってよい。

【0031】

冷凍機油の90%留出温度 T_{90} と蒸留終点 EP との差($EP - T_{90}$)は、潤滑性の観点から、例えば、30℃以上、50℃以上、60℃以上、又は70℃以上であってよく、例えば、150℃以下、140℃以下、130℃以下、又は120℃以下、特に好ましくは、100℃以下、90℃以下、又は80℃以下であってよい。

【0032】

本発明における初留点、5%留出温度、10%留出温度、50%留出温度、70%留出温度、90%留出温度及び蒸留終点は、それぞれASTM D7213-05に規定されるガスクロマトグラフィーによる蒸留試験方法に準拠して測定された初留点、5(容量)%留出温度、10(容量)%留出温度、50(容量)%留出温度、70(容量)%留出温度、90(容量)%留出温度、95(容量)%留出温度及び蒸留終点を意味する。

【0033】

冷凍機油の硫黄分は、例えば、0.001質量%以上、又は0.005質量%以上であってよく、例えば、0.3質量%以下、0.1質量%以下、又は0.05質量%以下であってよい。本発明における硫黄分は、JIS K2541-6:2013で規定される紫外蛍光法によって測定された硫黄分を意味する。なお、冷凍機油の硫黄分の由来成分については、特に制限されるものではないが、耐摩耗性に更に優れる観点から、上記冷凍機油の硫黄分は、後述する潤滑油基油由来の硫黄分も含むことが好ましい。冷凍機油の硫黄分のうち、潤滑油基油由来の硫黄分の割合は、例えば、5質量%以上、10質量%以上、又は20質量%以上であってよく、例えば、50質量%以下、40質量%以下、又は30質量%以下であってよい。

【0034】

冷凍機油の環分析による組成割合は、冷凍機油の低粘度化と潤滑性のバランスに更に優れ、さらには引火点を高く維持する観点から、好ましくは、以下に示す範囲に維持する。

【0035】

冷凍機油の $\%C_P$ は、例えば、15以上、40以上、又は50以上であってよく、例えば、70以下、60以下、又は55以下であってよい。

【0036】

冷凍機油の $\%C_N$ は、例えば、30以上、35以上、又は40以上であってよく、例えば、85以下、70以下、60以下、50以下、又は49以下であってよい。

【0037】

冷凍機油の $\%C_P$ に対する $\%C_N$ の比($\%C_N / \%C_P$)は、例えば、0.5以上、0.6以上、又は0.7以上であってよく、例えば、4.5以下、2.0以下、1.4以下、1.3以下、又は1.2以下であってよい。

【0038】

冷凍機油の $\%C_A$ は、例えば、潤滑性や安定性の観点から、8以下、5以下、又は3以下であってよく、0であってよいが、0.5以上、又は1以上であってよい。

【0039】

本発明における $\%C_P$ 、 $\%C_N$ 及び $\%C_A$ は、それぞれASTM D3238-95(2010)に準拠した方法(n-d-M環分析)により測定された値を意味する。

【0040】

冷凍機油の引火点は、例えば、安全性の観点から、100℃以上、110℃以上、又は

10

20

30

40

50

120℃以上であってよく、例えば、低粘度油とする観点から、155℃以下、又は145℃以下であってよい。本発明における引火点は、JIS K2265-4:2007（クリーブランド解放（COC）法）に準拠して測定された引火点を意味する。

【0041】

冷凍機油の流動点は、例えば、-10℃以下、又は-20℃以下であってよく、-50℃以下であってよいが、精製コストの観点からは、-40℃以上であってよい。本発明における流動点は、JIS K2269:1987に準拠して測定された流動点を意味する。

【0042】

冷凍機油の酸価は、例えば、1.0mg KOH/g以下、又は0.1mg KOH/g以下であってよい。本発明における酸価は、JIS K2501:2003に準拠して測定された酸価を意味する。

10

【0043】

冷凍機油の体積抵抗率は、例えば、 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot m$ 以上、 $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot m$ 以上、又は $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot m$ 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。

【0044】

冷凍機油の水分含有量は、冷凍機油全量基準で、例えば、200ppm以下、100ppm以下、又は50ppm以下であってよい。

【0045】

冷凍機油の灰分は、例えば、100ppm以下、又は50ppm以下であってよい。本発明における灰分は、JIS K2272:1998に準拠して測定された灰分を意味する。

20

【0046】

上記のような性状を有する本実施形態に係る冷凍機油は、潤滑油基油と、硫黄及びリンを含む第一の極圧剤と、硫黄を含まずリンを含む第二の極圧剤と、を含有する。

【0047】

潤滑油基油としては、例えば鉱油が挙げられる。鉱油は、パラフィン系、ナフテン系等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種単独で用いられてもよく、2種以上を組み合わせ用いられてもよい。潤滑油基油としては、入手性の観点から、好ましくは、一般に溶剤、希釈剤、金属加工油等の用途に使用される低粘度の潤滑油基油を適宜選択したものが使用される。

30

【0048】

上記のような性状を有する冷凍機油を製造するためには、主成分（例えば90質量%以上）となる潤滑油基油の性状についても、本明細書で特に規定しない限り、上記と同等であることが望ましい。そのため、上記では冷凍機油の各項目の性状についての範囲を示したが、本明細書中で特に規定しない限り、冷凍機油に含まれる潤滑油基油の各項目についての範囲と読み替えてもよい。例えば、潤滑油基油のGC蒸留による蒸留性状は、冷凍機油の蒸留性状が上記した範囲となるならば、特に制限はない。潤滑油基油の初留点IBPから90%留出温度T₉₀までの規定及びそれに関連する規定については、添加剤配合の影響を受けにくい、例えば上記した冷凍機油の蒸留性状と略同一又は±5℃以内と読み替えてもよい。潤滑油基油の蒸留終点EPは、例えば450℃以下であってよく、95%留出温度T₉₅は、例えば410℃以下であってよい。

40

【0049】

潤滑油基油は、上記鉱油からなってもよいが、通常、潤滑油基油全量基準で鉱油の割合は50質量%以上、70質量%以上、又は90質量%であってよい。本発明の効果を著しく阻害しない限りにおいて、上記鉱油に加えて、アルキルベンゼン等の炭化水素油、又はエステル等の含酸素油を更に含有してよい。

50

【0050】

アルキルベンゼンは、下記アルキルベンゼン（a1）及びアルキルベンゼン（a2）からなる群より選ばれる少なくとも1種であってよい。

アルキルベンゼン（a1）：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、かつその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（a2）：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、かつその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）

10

【0051】

エステルは、例えば、1価アルコール又は2価アルコールと脂肪酸とのエステルであってよい。1価アルコール又は2価アルコールは、例えば、炭素数4～12の脂肪族アルコールであってよい。脂肪酸は、例えば、炭素数4～19の脂肪酸であってよい。

【0052】

潤滑油基油の40℃における動粘度は、例えば、 $2.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、 $2.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、又は $2.7 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であってよく、例えば、 $4.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、 $4.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、又は $3.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってよい。潤滑油基油の100℃における動粘度は、例えば、 $0.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、 $0.6 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、 $0.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、又は $1.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であってよく、例えば、 $2.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、 $2.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、 $1.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、又は $1.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってよい。

20

【0053】

潤滑油基油の硫黄分は、例えば、0.05質量%以下、0.02質量%以下、又は0.01質量%以下であってよく、さらには、0.02質量%未満であってよい。潤滑油基油の硫黄分は、0.0001質量%未満であってもよいが、第一及び第二の極圧剤との併用効果をより高める観点から、例えば、0.0001質量%以上、0.0005質量%以上、又は0.001質量%以上であってよい。

【0054】

潤滑油基油の含有量は、冷凍機油全量基準で、例えば、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、又は95質量%以上であってよく、例えば、99.5質量%以下、99質量%以下、又は98.5質量%以下であってよい。

30

【0055】

本実施形態に係る冷凍機油は、第一の極圧剤及び第二の極圧剤を含有する。

【0056】

第一の極圧剤は、同一分子内に構成元素として硫黄及びリンを含む極圧剤であり、このような極圧剤として好適には、チオリン酸エステル等が挙げられる。

【0057】

チオリン酸エステルとしては、トリブチルホスフォロチオネート、トリペンチルホスフォロチオネート、トリヘキシルホスフォロチオネート、トリヘプチルホスフォロチオネート、トリオクチルホスフォロチオネート、トリノニルホスフォロチオネート、トリデシルホスフォロチオネート、トリウンデシルホスフォロチオネート、トリドデシルホスフォロチオネート、トリトリデシルホスフォロチオネート、トリテトラデシルホスフォロチオネート、トリペンタデシルホスフォロチオネート、トリヘキサデシルホスフォロチオネート、トリヘプタデシルホスフォロチオネート、トリオクタデシルホスフォロチオネート、トリオレイルホスフォロチオネート、トリフェニルホスフォロチオネート、トリクレジルホスフォロチオネート、トリキシレニルホスフォロチオネート、クレジルジフェニルホスフォロチオネート、キシレニルジフェニルホスフォロチオネートなどが挙げられる。これらの中でも、トリフェニルホスフォロチオネートが好ましい。

40

50

【0058】

第二の極圧剤は、同一分子内に構成元素として硫黄を含まずリンを含む極圧剤であり、このような極圧剤として好適には、硫黄を含まない、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル、亜リン酸エステル等が挙げられる。

【0059】

リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリペンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェートなどが挙げられる。これらの中でも、トリフェニルホスフェートやトリクレジルホスフェートが好ましい。トリフェニルホスフェートとしては、例えば、トリ（ブチルフェニル）ホスフェート等が挙げられる。

【0060】

酸性リン酸エステルとしては、モノブチルアシッドホスフェート、モノペンチルアシッドホスフェート、モノヘキシルアシッドホスフェート、モノヘプチルアシッドホスフェート、モノオクチルアシッドホスフェート、モノノニルアシッドホスフェート、モノデシルアシッドホスフェート、モノウンデシルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノトリデシルアシッドホスフェート、モノテトラデシルアシッドホスフェート、モノペンタデシルアシッドホスフェート、モノヘキサデシルアシッドホスフェート、モノヘプタデシルアシッドホスフェート、モノオクタデシルアシッドホスフェート、モノオレイルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジペンチルアシッドホスフェート、ジヘキシルアシッドホスフェート、ジヘプチルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジノニルアシッドホスフェート、ジデシルアシッドホスフェート、ジウンデシルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジトリデシルアシッドホスフェート、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジペンタデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジオレイルアシッドホスフェートなどが挙げられる。

【0061】

酸性リン酸エステルのアミン塩としては、上記の酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミンなどのアミンとの塩が挙げられる。

【0062】

塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス〔ジ（クロロアルキル）〕ホスフェートなどが挙げられる。亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシル

ホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイトなどが挙げられる。

【0063】

第一の極圧剤と第二の極圧剤との合計量は、耐摩耗性に更に優れる観点から、冷凍機油全量を基準として、例えば、0.1質量%以上、1質量%以上、1.5質量%以上、又は1.6質量%以上であってよく、例えば、5質量%以下、3質量%以下、2.5質量%以下、又は2質量%以下であってよい。

【0064】

また、第一の極圧剤と第二の極圧剤との合計量を基準とした第一の極圧剤の含有量の割合は、耐摩耗性に更に優れる観点から、例えば、5質量%以上、8質量%以上、又は10質量%以上であってよく、例えば、20質量%以下、18質量%以下、15質量%以下、又は14質量%以下であってよい。

【0065】

第一の極圧剤の含有量は、耐摩耗性に更に優れる観点から、冷凍機油全量を基準として、例えば、0.01質量%以上、0.05質量%以上、又は0.1質量%以上であってよく、例えば、2質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、又は0.4質量%以下であってよい。第二の極圧剤の含有量は、耐摩耗性に更に優れる観点から、冷凍機油全量を基準として、例えば、0.5質量%以上、1質量%以上、又は1.2質量%以上であってよく、例えば、5質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、又は1.8質量%以下であってよい。

【0066】

冷凍機油は、上述した潤滑油基油、第一の極圧剤及び第二の極圧剤のほか、例えば以下に示す潤滑油添加剤を含有することができる。潤滑油添加剤としては、例えば、酸捕捉剤、酸化防止剤、上記第一の極圧剤及び第二の極圧剤以外の極圧剤、油性剤、消泡剤、金属不活性化剤、耐摩耗剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤等が挙げられる。これらの潤滑油添加剤の含有量は、冷凍機油全量基準で、10質量%以下又は5質量%以下であってよい。

【0067】

本実施形態に係る冷凍機油は、通常、冷凍機において、冷媒と混合された冷凍機用作動流体組成物の状態で存在している。すなわち、本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物は、上記の冷凍機油と冷媒とを含有する。冷凍機用作動流体組成物における冷凍機油の含有量は、冷媒100質量部に対して、1～500質量部、又は2～400質量部であってよい。

【0068】

冷媒としては、炭化水素冷媒、飽和フッ化炭化水素冷媒、不飽和フッ化炭化水素冷媒、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、2フッ化ヨウ化メタン冷媒、及び、アンモニア、二酸化炭素等の自然系冷媒が例示される。

【0069】

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（R600a）、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。炭化水素冷媒は、これらの中でも好ましくは、25℃、1気圧で気体の炭化水素冷媒であり、より好ましくは、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である。

【0070】

飽和フッ化炭化水素冷媒は、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である。飽和フッ化炭化水素冷媒としては、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、

10

20

30

40

50

1, 2, 2-テトラフルオロエタン (R 1 3 4)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (R 1 3 4 a)、1, 1, 1-トリフルオロエタン (R 1 4 3 a)、1, 1-ジフルオロエタン (R 1 5 2 a)、フルオロエタン (R 1 6 1)、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン (R 2 2 7 e a)、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン (R 2 3 6 e a)、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン (R 2 3 6 f a)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (R 2 4 5 f a)、及び1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (R 3 6 5 m f c)、又はこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0071】

飽和フッ化炭化水素冷媒は、上記の中から用途や要求性能に応じて適宜選択される。飽和フッ化炭化水素冷媒は、例えばR 3 2単独；R 2 3単独；R 1 3 4 a単独；R 1 2 5単独；R 1 3 4 a／R 3 2＝60～80質量％／40～20質量％の混合物；R 3 2／R 1 2 5＝40～70質量％／60～30質量％の混合物；R 1 2 5／R 1 4 3 a＝40～60質量％／60～40質量％の混合物；R 1 3 4 a／R 3 2／R 1 2 5＝60質量％／30質量％／10質量％の混合物；R 1 3 4 a／R 3 2／R 1 2 5＝40～70質量％／15～35質量％／5～40質量％の混合物；R 1 2 5／R 1 3 4 a／R 1 4 3 a＝35～55質量％／1～15質量％／40～60質量％の混合物などである。飽和フッ化炭化水素冷媒は、さらに具体的には、R 1 3 4 a／R 3 2＝70／30質量％の混合物；R 3 2／R 1 2 5＝60／40質量％の混合物；R 3 2／R 1 2 5＝50／50質量％の混合物 (R 4 1 0 A)；R 3 2／R 1 2 5＝45／55質量％の混合物 (R 4 1 0 B)；R 1 2 5／R 1 4 3 a＝50／50質量％の混合物 (R 5 0 7 C)；R 3 2／R 1 2 5／R 1 3 4 a＝30／10／60質量％の混合物；R 3 2／R 1 2 5／R 1 3 4 a＝23／25／52質量％の混合物 (R 4 0 7 C)；R 3 2／R 1 2 5／R 1 3 4 a＝25／15／60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＝44／4／52質量％の混合物 (R 4 0 4 A) などであってよい。

【0072】

不飽和フッ化炭化水素 (H F O) 冷媒は、好ましくは炭素数2～3の不飽和フッ化炭化水素、より好ましくはフルオロプロペン、更に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は、好ましくは、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (H F O-1 2 2 5 y e)、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (H F O-1 2 3 4 z e)、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (H F O-1 2 3 4 y f)、1, 2, 3, 3-テトラフルオロプロペン (H F O-1 2 3 4 y e)、及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン (H F O-1 2 4 3 z f) のいずれか1種又は2種以上の混合物である。不飽和フッ化炭化水素冷媒は、冷媒物性の観点からは、好ましくは、H F O-1 2 2 5 y e、H F O-1 2 3 4 z e及びH F O-1 2 3 4 y fから選ばれる1種又は2種以上である。不飽和フッ化炭化水素冷媒は、フルオロエチレンであってもよく、好ましくは1, 1, 2, 3-トリフルオロエチレンである。

【0073】

これら冷媒の中では、地球環境への影響を低減するため、地球温暖化係数 (GWP) の低い冷媒が好ましい。このような冷媒としては、例えば、不飽和フッ化炭化水素冷媒、R 2 9 0、R 6 0 0 a等の自然冷媒から選ばれる少なくとも1種を含む、GWPが1000以下の混合冷媒などが挙げられる。これら冷媒のGWPは、500以下、100以下、50以下又は10以下であってよい。

【0074】

これら冷媒の沸点は、冷却能力の点で、例えば0℃以下、-60℃以上であることが好ましい。中でも、圧縮比が低く体積能力が高い点では、-30℃以下であることがより好ましく、圧力が低く圧縮機の摺動損失が小さい点では、-30℃以上であることがより好ましい。圧縮比が低く体積能力が高い冷媒としては、例えばR 2 9 0 (沸点：-42.1℃) が挙げられ、圧力が低く圧縮機の摺動損失が小さい冷媒としては、例えばR 6 0 0 a (沸点：-11.6℃) が挙げられる。冷凍機油の低粘度化と相まって、圧縮機の摺動損

10

20

30

40

50

失低減による冷凍機の効率向上効果が期待される観点から、R600aを用いることが特に好ましい。

【0075】

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。

【0076】

図1は、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が適用される冷凍機の構成の一例を示す概略図である。図1に示すように、冷凍機10は、例えば、冷媒圧縮機1と、ガスクーラー2と、膨張機構3（キャピラリ、膨張弁など）と、蒸発器4とが流路5で順次接続された冷媒循環システムを少なくとも備えている。かかる冷媒循環システムにおいては、まず、冷媒圧縮機1から流路5内に吐出された高温（通常70～120℃）の冷媒が、ガスクーラー2にて高密度の流体（超臨界流体等）となる。続いて、冷媒は膨張機構3が有する狭い流路を通ることによって液化し、さらに蒸発器4にて気化して低温（通常-40～0℃）となる。

10

【0077】

図1中の冷媒圧縮機1内においては、高温（通常70～120℃）条件下、少量の冷媒と多量の冷凍機油とが共存する。冷媒圧縮機1から流路5に吐出される冷媒は、気体状であり、少量（通常1～10%）の冷凍機油をミストとして含んでいるが、このミスト状の冷凍機油中には少量の冷媒が溶解している（図1中の点a）。次に、ガスクーラー2内においては、気体状の冷媒が圧縮されて高密度の流体となり、比較的高温（50～70℃前後）条件下で多量の冷媒と少量の冷凍機油とが共存する（図1中の点b）。さらに、多量の冷媒と少量の冷凍機油との混合物は膨張機構3、蒸発器4に順次送られて急激に低温（通常-40～0℃）となり（図1中の点c、d）、再び冷媒圧縮機1に戻される。

20

【0078】

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、上述の冷媒とともに使用することができるが、冷媒混合時の冷温特性及び相溶性の点で、特に炭化水素冷媒とともに好適に用いられる。

【実施例】

30

【0079】

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。

【0080】

潤滑油基油として、表1に示す性状を有する市販の基油1～4を用意した。

【0081】

40

50

【表 1】

		基油 1	基油 2	基油 3	基油 4
100℃における動粘度	mm ² /s	1.0	1.3	2.2	2.2
40℃における動粘度	mm ² /s	2.3	3.3	7.5	8.1
酸価	mgKOH/g	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
流動点	℃	-25	-37.5	<-40	-32.5
硫黄分	質量%	<0.001	<0.001	<0.001	0.025
引火点 COC	℃	108	130	160	166
n-d-M 環分析	%C _A	4.2	1.8	0	8.6
	%C _p	59.1	44.9	60.5	54.2
	%C _N	36.7	53.3	39.5	37.2
	%C _N /%C _p	0.6	1.2	0.7	0.7

10

【0082】

基油 1～4 と以下に示す第一の極圧剤及び第二の極圧剤とを用いて、表 2～4 に示す組成及び性状の冷凍機油（実施例 1～11 及び比較例 1～2）を調製した。なお、表中、複数の基油番号が記載されているもの（例えば、実施例 5 における「基油 1, 2, 4」）は、各基油を混合して調製した混合基油を用いたことを意味する。また、表 2～4 において、「A / (A + B) × 100」は、第一の極圧剤（A 成分）と第二の極圧剤（B 成分）との合計量を基準とした第一の極圧剤（A 成分）の含有量の割合を意味する。

20

【0083】

（第一の極圧剤）

A：トリフェニルホスフォロチオネート

【0084】

（第二の極圧剤）

B 1：トリクレジルホスフェート

B 2：トリ（ブチルフェニル）ホスフェート

【0085】

（耐摩耗性試験）

実施例及び比較例の各冷凍機油を試験油として、以下に示す手順で耐摩耗性を評価した。結果を表 2～4 に示す。

耐摩耗性試験は、ASTM D4172-94 に準拠する高速四球試験により行った。剛球として SUJ2 を用い、試験油量 20 ml、試験温度 80℃、回転数 1200 rpm、負荷荷重 196 N、試験時間 15 分間の条件で試験を行った。耐摩耗性の評価は、固定球の摩耗痕径（mm）の平均値を用いた。なお、このときの面圧は、約 2.3 GPa であり、周速は、約 36 cm/s と算出された。この条件における摩耗痕径の平均値が 0.7 mm 以下であると、混合潤滑ないし境界潤滑条件のような厳しい潤滑条件下においても耐摩耗性能が高い冷凍機油ということが出来る。摩耗痕径の平均値は、好ましくは 0.5 mm 以下であり、より好ましくは 0.45 mm 以下であり、更に好ましくは 0.4 mm 以下である。

30

40

【0086】

50

【表 2】

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
基油			基油 2	基油 2	基油 2	基油 2	基油 1,2,4	基油 1,2,4
冷凍機油 の組成	基油	質量%	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	A		0.1	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
	B1		1.5	1.5	1.5	－	1.5	－
	B2		－	－	－	1.5	－	1.5
A/(A+B)×100		質量%	6.3	11.8	16.7	11.8	11.8	11.8
100℃における動粘度		mm ² /s	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
40℃における動粘度			3.3	3.3	3.3	3.3	3.4	3.4
引火点 COC			131	131	131	131	131	131
流動点			－40	－40	－40	－40	－35	－35
アニリン点			78	78	78	78	80	80
ガスクロマト グラフィー による 蒸留性状	IBP	℃	229	229	229	229	230	230
	T ₅		246	246	246	246	240	240
	T ₁₀		252	252	252	252	246	246
	T ₅₀		275	275	275	275	274	274
	T ₇₀		285	285	285	285	292	292
	T ₉₀		295	295	295	295	350	350
	T ₉₅		300	300	300	300	378	378
	EP		410	410	410	410	424	424
	T ₉₀ －T ₅		49	49	49	49	110	110
	T ₉₀ －IBP		67	67	67	67	120	120
	T ₉₅ －IBP		71	71	71	71	148	148
	T ₉₅ －T ₉₀		4	4	4	4	27	27
	EP－T ₉₀		115	115	115	115	74	74
硫黄分	計	質量%	0.009	0.019	0.028	0.019	0.025	0.025
	基油		<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.006	0.006
n-d-M 環分析	%C _A		1.8	1.8	1.8	1.8	4.3	4.3
	%C _p		44.9	44.9	44.9	44.9	52.6	52.6
	%C _N		53.3	53.3	53.3	53.3	43.1	43.1
	%C _N /％C _p		1.2	1.2	1.2	1.2	0.8	0.8
耐摩耗性(摩耗痕径)		WSD,mm	0.510	0.485	0.552	0.590	0.398	0.468

【 0 0 8 7 】

【表 3】

			実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 1 1
基油			基油 1,2,4	基油 1,2,4	基油 1,2,4	基油 1,2,4	基油 1,2,4
冷凍機油 の組成	基油	質量%	残部	残部	残部	残部	残部
	A		0.2	0.4	0.2	0.4	0.2
	B1		1.5	1.7	2.0	2.5	2.5
	B2		－	－	－	－	－
A/(A+B) × 100		質量%	11.8	19.1	9.1	13.8	7.4
100℃における動粘度		mm²/s	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
40℃における動粘度			3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
引火点 COC		℃	131	131	131	131	131
流動点			－35	－35	－35	－35	－35
アニリン点			80	80	80	80	80
ガスクロマト グラフィー による 蒸留性状	IBP		230	230	233	229	229
	T ₅		240	240	240	240	240
	T ₁₀		246	246	246	246	246
	T ₅₀		274	274	274	274	274
	T ₇₀		292	292	292	292	292
	T ₉₀		350	350	350	350	350
	T ₉₅		378	378	378	378	378
	EP		424	424	424	424	424
	T ₉₀ －T ₅		110	110	110	110	110
	T ₉₀ －IBP		120	120	120	120	120
	T ₉₅ －IBP		148	148	148	148	148
	T ₉₅ －T ₉₀		27	27	27	27	27
	EP－T ₉₀		74	74	74	74	74
硫黄分	計	質量%	0.025	0.044	0.025	0.044	0.025
	基油		0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
n－d－M 環分析	%C _A		4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
	%C _p		52.6	52.6	52.6	52.6	52.6
	%C _N		43.1	43.1	43.1	43.1	43.1
	%C _N /％C _p		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
耐摩耗性(摩耗痕径)		WSD,mm	0.398	0.537	0.481	0.365	0.529

【 0 0 8 8 】

10

20

30

40

50

【表 4】

			比較例 1	比較例 2
基油			基油 2	基油 1,2,3
冷凍機油 の組成	基油	質量%	残部	残部
	A		－	－
	B1		1.7	1.7
	B2		－	－
A/(A+B)×100		質量%	0	0
100℃における動粘度		mm ² /s	1.3	1.2
40℃における動粘度			3.4	3.0
引火点 COC		℃	130	126
流動点			－40	－30
アニリン点			78.3	83.2
ガスクロマト グラフィー による 蒸留性状	IBP		229	233
	T ₅		246	240
	T ₁₀		252	243
	T ₅₀		275	264
	T ₇₀		285	276
	T ₉₀		295	314
	T ₉₅		300	347
	EP		410	406
	T ₉₀ －T ₅		49	74
	T ₉₀ －IBP		67	81
	T ₉₅ －IBP		71	114
	T ₉₅ －T ₉₀		4	33
	EP－T ₉₀		115	92
硫黄分	計	質量%	<0.0001	<0.0001
	基油		<0.0001	<0.0001
n－d－M 環分析	%C _A		1.8	1.9
	%C _p		44.9	50.2
	%C _N		53.3	47.9
	%C _N /％C _p		1.2	1.0
耐摩耗性(摩耗痕径)		WSD,mm	1.012	1.053

【0089】

(炭化水素冷媒混合時の二層分離温度)

また、これらの実施例で用いた冷凍機油について、JIS K2211:2009 付属書 D「冷媒との相溶試験方法」に準拠し、冷媒としてイソブタン(R600a)を用い、試験油濃度を10質量%としたときの二層分離温度を測定した。このときの二層分離温度は−50℃以下であり、これらの実施例で用いた冷凍機油が炭化水素冷媒用冷凍機油として使用可能であることを確認した。

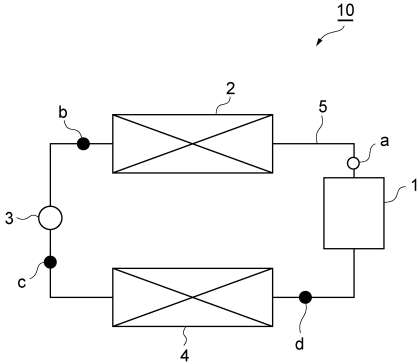
【符号の説明】

【0090】

1 …冷媒圧縮機、2 …ガスクーラー、3 …膨張機構、4 …蒸発器、5 …流路、10 …冷凍機。

【図面】

【図1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 奈良 文之
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
- (72)発明者 庄野 洋平
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
- (72)発明者 大城戸 武
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
- (72)発明者 尾形 英俊
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

合議体

- 審判長 門前 浩一
審判官 弘實 由美子
審判官 村守 宏文

- (56)参考文献 国際公開第2011/114848 (WO, A1)
特開2002-97486 (JP, A)
国際公開第2005/012467 (WO, A1)
国際公開第2005/012469 (WO, A1)
特開2007-262208 (JP, A)
国際公開第2015/163071 (WO, A1)
国際公開第2007/058082 (WO, A1)
国際公開第2007/026646 (WO, A1)
国際公開第2007/026647 (WO, A1)
国際公開第2007/105452 (WO, A1)
特開2005-325151 (JP, A)
特開2005-248040 (JP, A)

- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C10M 101/00-177/00
C10N 10/00-80/00
JDreamIII