

(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
2016年5月12日(12.05.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/072284 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 105/38 (2006.01) *C10N 30/00* (2006.01)
C09K 5/04 (2006.01) *C10N 30/02* (2006.01)
C10N 20/04 (2006.01) *C10N 40/30* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/079857
- (22) 国際出願日: 2015年10月22日(22.10.2015)
- (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 2014-224306 2014年11月4日(04.11.2014) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高橋 仁(TAKAHASHI Hitoshi); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 新保 紘子(SHIMPO Hiroko); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 今野 聡一郎(KONNO Souichirou); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 澤田 健(SAWADA Ken); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 山口 健太郎(YAMAGUCHI Kentaro); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, 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))



WO 2016/072284 A1

(54) Title: REFRIGERATOR OIL AND WORKING FLUID COMPOSITION FOR REFRIGERATOR

(54) 発明の名称: 冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物

(57) Abstract: The present invention provides a refrigerator oil containing an ester-based base oil obtained from a pentaerythritol and a mixed fatty acid comprising a C8 fatty acid and a C9 fatty acid, wherein the ratio Mw/Mn of the weight-average molecular weight Mw of the ester-based base oil to the number-average molecular weight Mn thereof is 1.06-1.20. In addition, the refrigerator oil is to be used with a slightly flammable hydrofluorocarbon coolant.

(57) 要約: 本発明は、炭素数8の脂肪酸及び炭素数9の脂肪酸の混合脂肪酸と、ペンタエリスリトールとから得られるエステル系基油を含有し、エステル系基油の重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比Mw/Mnが1.06~1.20であり、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒と共に用いられる、冷凍機油を提供する。

明 細 書

発明の名称： 冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物

技術分野

[0001] 本発明は、冷凍機油、冷凍機用作動流体組成物、エステル系基油の冷凍機油又は冷凍機用作動流体組成物への応用、エステル系基油の冷凍機油又は冷凍機用作動流体組成物の製造のための応用、及び冷凍機の難燃化方法に関する。

背景技術

[0002] 一般的に、冷蔵庫、冷凍空調装置等の冷凍機には、冷媒圧縮機の潤滑油として冷凍機油が用いられている。冷凍機油は、冷凍機の冷媒循環サイクル内において、高温から低温まで幅広い温度領域で使用される。そのため、冷凍機油においては、低温特性が要求特性の一つとなっている。このような要求特性を満足する冷凍機油として、特許文献1には、所定の条件を満たすカルボン酸とアルコールとのエステルを含有する冷凍機油が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開00／68345号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、近時使用されている冷媒の中には微燃性を有する冷媒がある。かかる微燃性冷媒が用いられる冷凍機においては、難燃性を確保することが重要となる。

[0005] 本発明は、低温特性と難燃性とを両立することが可能な冷凍機油及び該冷凍機油を含有する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] 脂肪酸と多価アルコールとから得られるエステル系基油は、構造（すなわち多価アルコールの複数の水酸基に結合する脂肪酸の種類及び割合）が異な

る複数のエステル、更には未反応の脂肪酸や多価アルコールを含有し得るが、冷凍機油の諸特性を制御するためには、エステル系基油は可能な限り単一構造のエステルのみを含有する（すなわちエステル系基油の分子量分布が狭い）ことが望ましい。本発明者らがこのようなエステル系基油について検討したところ、当該エステル系基油の分子量分布が、原料として用いる脂肪酸及び多価アルコールの種類及び割合が同じであっても、製造方法又は製造条件によって変化し得るものであり、また、分子量分布の相違によってエステル系基油の特性も変化し得るとの知見を得た。そして、本発明者らは、かかる知見に基づき更に検討を重ねた結果、特定の脂肪酸と多価アルコールとから得られるエステル系基油においては、単一の分子量を有するエステルのみを含有させることは、低温特性と難燃性との両立の観点からは必ずしも好適ではなく、むしろエステル系基油が所定の分子量分布を有する場合に、低温特性と難燃性とを両立できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち本発明は、炭素数8の脂肪酸及び炭素数9の脂肪酸の混合脂肪酸と、ペンタエリスリトールとから得られるエステル系基油を含有し、エステル系基油の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n が1.06～1.20であり、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒と共に用いられる、冷凍機油を提供する。

[0008] また本発明は、上記の冷凍機油と、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒と、を含有する冷凍機用作動流体組成物を提供する。

[0009] また本発明は、炭素数8の脂肪酸及び炭素数9の脂肪酸の混合脂肪酸と、ペンタエリスリトールとから得られるエステル系基油の冷凍機油又は冷凍機用作動流体組成物への応用であって、エステル系基油の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n が1.06～1.20であり、冷凍機油は、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒と共に用いられ、冷凍機用作動流体組成物は、冷凍機油と、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒とを含有する、応用を提供する。

[0010] また本発明は、炭素数8の脂肪酸及び炭素数9の脂肪酸の混合脂肪酸と、

ペンタエリスリトールとから得られるエステル系基油の冷凍機油又は冷凍機用作動流体組成物の製造のための応用であって、エステル系基油の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n が1.06~1.20であり、冷凍機油は、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒と共に用いられ、冷凍機用作動流体組成物は、冷凍機油と、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒とを含有する、応用を提供する。

[0011] また本発明は、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒が用いられる冷凍機の難燃化方法であって、冷凍機油として、炭素数8の脂肪酸及び炭素数9の脂肪酸の混合脂肪酸と、ペンタエリスリトールとから得られるエステル系基油を含有し、エステル系基油の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n が1.06~1.20である組成物を用いることにより、冷凍機を難燃化する方法を提供する。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、低温特性と難燃性とを両立することが可能な冷凍機油及び該冷凍機油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。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]冷凍機の構成の一例を示す概略図である。

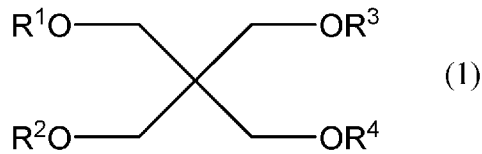
発明を実施するための形態

[0014] 本実施形態に係る冷凍機油は、炭素数8の脂肪酸及び炭素数9の脂肪酸の混合脂肪酸と、ペンタエリスリトールとから得られるエステル系基油を含有し、エステル系基油の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n が1.06~1.20であり、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒と共に用いられる。

[0015] エステル系基油は、炭素数8の脂肪酸及び炭素数9の脂肪酸の混合脂肪酸と、ペンタエリスリトールとから得られ、少なくとも下記一般式(1)で表されるエステルを含有する。

[0016]

[化1]



[0017] 式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に炭素数8又は9のアルキル基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の少なくとも一つは炭素数8のアルキル基を表し、かつ R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の少なくとも一つは炭素数9のアルキル基を表す。

[0018] エステル系基油は、式(1)で表されるエステルに加えて、炭素数8の脂肪酸とペンタエリスリトールとのテトラエステル、炭素数9の脂肪酸とペンタエリスリトールとのテトラエステル、炭素数8の脂肪酸及び／又は炭素数9の脂肪酸とペンタエリスリトールとの部分エステル、あるいは、未反応の炭素数8の脂肪酸、炭素数9の脂肪酸又はペンタエリスリトールを含有していてもよい。

[0019] 炭素数8の脂肪酸としては、直鎖状及び分岐状のいずれを用いてもよく、例えばn-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、3-エチルヘキサン酸、3,5-ジメチルヘキサン酸、2,4-ジメチルヘキサン酸、3,4-ジメチルヘキサン酸、4,5-ジメチルヘキサン酸、2,2-ジメチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、3-メチルヘプタン酸、4-メチルヘプタン酸、5-メチルヘプタン酸、6-メチルヘプタン酸、2-プロピルペンタン酸が好ましく用いられる。

[0020] 炭素数9の脂肪酸としては、直鎖状及び分岐状のいずれを用いてもよく、例えばn-ノナン酸、2,2-ジメチルヘプタン酸、2-メチルオクタン酸、2-エチルヘプタン酸、3-メチルオクタン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、2-エチル-2,3,3-トリメチルブタン酸、2,2,4,4-テトラメチルペンタン酸、2,2,3,3-テトラメチルペンタン酸、2,2,3,4-テトラメチルペンタン酸、2,2-ジイソプロピルプロパン酸が好ましく用いられる。

[0021] エステル系基油の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n は、低温特性、特に低温での析出を抑制する観点から、好ましくは1.06以上、より好ましくは1.07以上、更に好ましくは1.08以上、特に好ましくは1.09以上である。エステル系基油の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n は、低温特性、特に低温での析出を抑制する観点、及び難燃性の向上の観点から、好ましくは1.20以下、より好ましくは1.18以下、更に好ましくは1.15以下、特に好ましくは1.13以下である。エステル系基油の M_w/M_n は、低温特性、特に低温での析出を抑制する観点、及び難燃性の向上の観点から、好ましくは、1.06～1.20、1.06～1.18、1.06～1.15、1.06～1.13、1.07～1.20、1.07～1.18、1.07～1.15、1.07～1.13、1.08～1.20、1.08～1.18、1.08～1.15、又は1.08～1.13である。

[0022] エステル系基油が、式(1)で表されるエステルに加えて、炭素数8の脂肪酸とペンタエリスリトールとのテトラエステル、炭素数9の脂肪酸とペンタエリスリトールとのテトラエステル、炭素数8の脂肪酸及び／又は炭素数9の脂肪酸とペンタエリスリトールとの部分エステル、あるいは、未反応の炭素数8の脂肪酸、炭素数9の脂肪酸又はペンタエリスリトールを含有する場合には、これらの成分を含有するエステル系基油について測定された M_w/M_n を、本発明におけるエステル系基油の M_w/M_n とする。

[0023] エステル系基油の M_w/M_n は、例えば以下の方法により測定される。溶剤としてクロロホルムを使用し、各基油を希釈して試料濃度を1質量%とした溶液を調製する。その溶液を、GPC装置(Waters Alliance 2695)を用いて分析を行う。溶剤の流速は1ml/min、分析可能分子量100から10,000のカラムを使用し、屈折率検出器を用いて分析を実施する。なお、分子量が明確なポリプロピレングリコール標準を用いてカラム保持時間と分子量との関係を求め、検量線を別途作成した上で、得られた保持時間から分子量を決定する。

- [0024] エステル系基油の製造方法としては、特に制限されず、公知の製造方法が用いられる。エステル系基油は、例えば以下の方法により得られる。まず、炭素数8の脂肪酸及び炭素数9の脂肪酸の混合脂肪酸と、ペンタエリスリトールとを反応させて、式(1)で表されるエステルを得る。この場合、通常、得られたエステルの M_w/M_n は1.06未満であるため、当該エステルに、炭素数8の脂肪酸とペンタエリスリトールとのテトラエステル、炭素数9の脂肪酸とペンタエリスリトールとのテトラエステル等を加えることにより、1.06~1.20の M_w/M_n を有するエステル系基油が得られる。
- [0025] エステル系基油の引火点は、難燃性を向上させる観点から、200℃以上であることが好ましく、210℃以上であることがより好ましく、220℃以上であることが更に好ましい。本発明における引火点は、JIS K 2265-4:2007に準拠して測定された引火点を意味する。
- [0026] エステル系基油の自然発火点は、難燃性を向上させる観点から、350℃以上であることが好ましく、360℃以上であることがより好ましく、370℃以上であることが更に好ましい。本発明における自然発火点は、ASTM E 659-1978に準拠した方法で測定された自然発火点を意味する。
- [0027] 冷凍機油は、上述のエステル系基油に加えて、他の基油を更に含有していてもよい。他の基油としては、鉱油、オレフィン重合体、ナフタレン化合物、アルキルベンゼン等の炭化水素油や、炭素数8~9の脂肪酸とペンタエリスリトールとのエステル以外のエステル、ポリアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、ケトン、ポリフェニルエーテル、シリコーン、ポリシロキサン、パーフルオロエーテルなどの酸素原子を含有する合成油が例示される。これらの中でも、他の基油としては、炭素数8~9の脂肪酸とペンタエリスリトールとのエステル以外のエステルが好ましく用いられ、特に炭素数4~7の脂肪酸とペンタエリスリトールとのエステル、炭素数4~9の脂肪酸とジペンタエリスリトールとのエステルなどが好ましく用いられる。
- [0028] エステル系基油の含有量は、冷凍機油全量基準で、例えば30質量%以上

、40質量%以上、又は50質量%以上とすることができる。

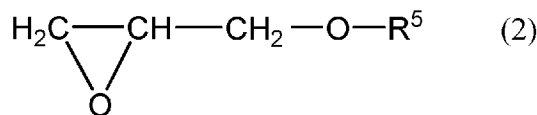
[0029] 冷凍機油は、必要に応じて各種添加剤を更に含有していてもよい。添加剤としては、酸捕捉剤、酸化防止剤、極圧剤、油性剤、消泡剤、金属不活性化剤、摩耗防止剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤、摩擦調整剤、防錆剤などが例示される。添加剤の含有量は、冷凍機油全量基準で、例えば5質量%以下、又は2質量%以下とすることができる。

[0030] 冷凍機油は、上記の添加剤の中でも、熱・化学的安定性を向上させる観点から、酸捕捉剤を更に含有することが好ましい。酸捕捉剤としては、エポキシ化合物、カルボジイミド化合物が例示される。

[0031] エポキシ化合物としては、例えばグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、オキシラン化合物、アルキルオキシラン化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステル、エポキシ化植物油が挙げられる。これらのエポキシ化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0032] グリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、例えば下記一般式(2)で表されるアリールグリシジルエーテル型エポキシ化合物又はアルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物を用いることができる。

[0033] [化2]



[式(2)中、R⁵はアリール基又は炭素数5~18のアルキル基を示す。]

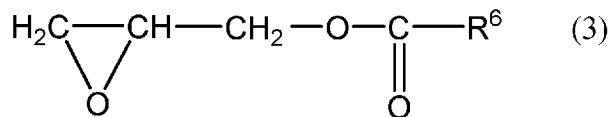
[0034] 式(2)で表されるグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、*n*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*i*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*sec*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグ

リシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテルが好ましい。

[0035] グリシジルエーテル型エポキシ化合物として、式(2)で表されるエポキシ化合物以外に、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロルプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルなどを用いることもできる。

[0036] グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、例えば下記一般式(3)で表される化合物を用いることができる。

[0037] [化3]

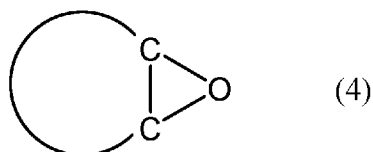


[式(3)中、R⁶はアリール基、炭素数5~18のアルキル基、又はアルケニル基を示す。]

[0038] 式(3)で表されるグリシジルエステル型エポキシ化合物としては、グリシジルベンゾエート、グリシジルネオデカノエート、グリシジル-2,2-ジメチルオクタノエート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートが好ましい。

[0039] 脂環式エポキシ化合物とは、下記一般式(4)で表される、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成している部分構造を有する化合物である。

[0040] [化4]



- [0041] 脂環式エポキシ化合物としては、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロペンタン、3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、エキソ-2, 3-エポキシノルボルナン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)スピロ(1, 3-ジオキサン-5, 3'-[7]オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、4-(1'-メチルエポキシエチル)-1, 2-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン、4-エポキシエチル-1, 2-エポキシシクロヘキサンを挙げることができる。
- [0042] アリルオキシラン化合物としては、1, 2-エポキシスチレン、アルキル-1, 2-エポキシスチレンを挙げることができる。
- [0043] アルキルオキシラン化合物としては、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシウンデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシペンタデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシヘプタデカン、1, 2-エポキシオクタデカン、1, 2-エポキシノナデカン、1, 2-エポキシイコサンを挙げることができる。
- [0044] エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、エポキシ化された炭素数12~20の脂肪酸と、炭素数1~8のアルコール又はフェノールもしくはアルキルフェノールとのエステルを挙げることができる。エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、エポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニル及びブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。
- [0045] エポキシ化植物油としては、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物を挙げることができる。

[0046] カルボジイミド化合物としては、特に制限されないが、例えばジアルキルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ビス（アルキルフェニル）カルボジイミドを用いることができる。ジアルキルカルボジイミドとしては、ジイソプロピルカルボジイミド、ジシクロヘキシルカルボジイミド等を挙げることができる。ビス（アルキルフェニル）カルボジイミドとしては、ジトリルカルボジイミド、ビス（イソプロピルフェニル）カルボジイミド、ビス（ジイソプロピルフェニル）カルボジイミド、ビス（トリイソプロピルフェニル）カルボジイミド、ビス（ブチルフェニル）カルボジイミド、ビス（ジブチルフェニル）カルボジイミド、ビス（ノニルフェニル）カルボジイミド等を挙げることができる。

[0047] 冷凍機油は、上記の添加剤の中でも、摩耗防止剤を更に含有することが好ましい。好適な摩耗防止剤としては、例えばリン酸エステル、チオリン酸エステル、スルフィド化合物、ジアルキルジチオリン酸亜鉛が挙げられる。リン酸エステルの中でも、トリフェニルフォスフェート（TPP）、トリクレジルフォスフェート（TCP）が好ましい。チオリン酸エステルの中でも、トリフェニルホスフォロチオネート（TPPT）が好ましい。スルフィド化合物としては、冷凍機油の安定性を確保し、冷凍機器内部に多く使用されている銅の変質を抑制できる点から、モノスルフィド化合物が好ましい。

[0048] 冷凍機油は、上記の添加剤の中でも、酸化防止剤を更に含有することが好ましい。酸化防止剤としては、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等のフェノール系化合物、アルキルジフェニルアミン等のアミン系化合物などが挙げられる。冷凍機油は、酸化防止剤としてフェノール系化合物を、冷凍機油全量基準で0.02～0.5質量%含有することができる。

[0049] 冷凍機油は、上記の添加剤の中でも、摩擦調整剤、極圧剤、防錆剤、金属不活性化剤、消泡剤を更に含有することが好ましい。摩擦調整剤としては、脂肪族アミン、脂肪族アミド、脂肪族イミド、アルコール、エステル、リン酸エステルアミン塩、亜リン酸エステルアミン塩などが挙げられる。極圧剤としては、硫化オレフィン、硫化油脂などが挙げられる。防錆剤としては、

アルケニルコハク酸のエステル又は部分エステルなどが挙げられる。金属不活性化剤としては、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体などが挙げられる。消泡剤としては、シリコン化合物、ポリエステル化合物などが挙げられる。

[0050] 冷凍機油の40℃における動粘度は、潤滑性向上の観点から、好ましくは $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $4\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、更に好ましくは $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である。冷凍機油の40℃における動粘度は、油戻り性向上の観点から、好ましくは $1000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $500\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、更に好ましくは $400\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。冷凍機油の100℃における動粘度は、安定性向上の観点から、好ましくは $1\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である。冷凍機油の100℃における動粘度は、油戻り性向上の観点から、好ましくは $100\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。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。

[0051] 冷凍機油の流動点は、好ましくは -10°C 以下、より好ましくは -20°C 以下であってよい。本発明における流動点は、JIS K2269-1987に準拠して測定された流動点を意味する。

[0052] 冷凍機油の体積抵抗率は、好ましくは $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ 以上、より好ましくは $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ 以上、更に好ましくは $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{m}$ 以上であってよい。特に密閉型の冷凍機用に用いる場合には、電気絶縁性が高いことが好ましい。本発明における体積抵抗率は、JIS C2101:1999に準拠して測定された25℃での体積抵抗率を意味する。

[0053] 冷凍機油の水分含有量は、冷凍機油全量基準で、好ましくは200ppm以下、より好ましくは100ppm以下、更に好ましくは50ppm以下であってよい。特に密閉型の冷凍機用に用いる場合には、冷凍機油の熱・化学的安定性や電気絶縁性への影響の観点から、水分含有量が少ないことが好ましい。

[0054] 冷凍機油の酸価は、冷凍機又は配管に用いられている金属への腐食を防止

する観点、及び冷凍機油に含有されるエステル分解を防止する観点から、好ましくは10.0 mg KOH/g以下、より好ましくは1.0 mg KOH/g以下、更に好ましくは0.1 mg KOH/g以下である。同様の観点から、冷凍機油の水酸基価は、好ましくは50.0 mg KOH/g以下、より好ましくは30.0 mg KOH/g以下、更に好ましくは10.0 mg KOH/g以下である。本発明における酸価は、JIS K 2501:2003に準拠して測定された酸価を意味する。本発明における水酸基価は、JIS K 0070:1992に準拠して測定された水酸基価を意味する。

[0055] 冷凍機油の灰分は、冷凍機油の熱・化学的安定性を高めスラッジ等の発生を抑制する観点から、好ましくは100 ppm以下、より好ましくは50 ppm以下であってよい。本発明における灰分は、JIS K 2272:1998に準拠して測定された灰分を意味する。

[0056] 本実施形態に係るエステル系基油は、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒と共に用いられる冷凍機油の構成成分として、又は冷凍機油と微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒とを含有する冷凍機用作動流体組成物の構成成分として好適に用いられる。

[0057] 本実施形態に係るエステル系基油は、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒と共に用いられる冷凍機油、又は冷凍機油と微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒とを含有する冷凍機用作動流体組成物の製造に好適に用いられる。

[0058] 本実施形態に係る冷凍機油は、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒と共に用いられるものであり、本実施形態に係る冷凍機用作動流体組成物は、本実施形態に係る冷凍機油と、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒とを含有するものである。ハイドロフルオロカーボン冷媒には、飽和フッ化炭化水素冷媒（ハイドロフルオロアルカン冷媒ともいう）及び不飽和フッ化炭化水素冷媒（ハイドロフルオロアルケン冷媒、ハイドロフルオロオレフィン冷媒、又はHFO冷媒ともいう。）が包含される。本発明における微燃性冷媒とは、ASHRAE (The American Society of Heating, Refrigerating and Air-condi

t ioning Engineers) 34の燃焼性区分におけるA2L区分に含まれる冷媒を意味する。

[0059] 微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒としては、ジフルオロメタン (HFC-32)、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234ze)、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf) が例示される。微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒としては、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234ze) 又は2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf) が好ましい。

[0060] 本実施形態の冷凍機油と共に用いられる冷媒は、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒のみからなる冷媒であってもよく、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒と他の冷媒との混合冷媒であってもよい。他の冷媒としては、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒以外のハイドロフルオロカーボン冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒、ビス(トリフルオロメチル)サルファイド冷媒、3フッ化ヨウ化メタン冷媒、ジメチルエーテル、二酸化炭素、アンモニア及び炭化水素等の自然系冷媒が挙げられる。他の冷媒としては、酸素原子を有さない化合物からなる冷媒が好ましく用いられる。

[0061] 微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒以外のハイドロフルオロカーボン冷媒としては、トリフルオロメタン (HFC-23)、ペンタフルオロエタン (HFC-125)、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、1, 1, 1-トリフルオロエタン (HFC-143a)、1, 1-ジフルオロエタン (HFC-152a)、フルオロエタン (HFC-161)、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン (HFC-227ea)、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン (HFC-236ea)、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン (HFC-236fa)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC-245fa)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc)、

1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (HFO-1225ye) などが例示される。

[0062] 炭化水素冷媒としては、炭素数3～5の炭化水素が好ましく、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、シクロプロパン、ノルマルブタン、イソブタン、シクロブタン、メチルシクロプロパン、2-メチルブタン、ノルマルペンタン又はこれらの2種以上の混合物が例示される。これらの中でも、25℃、1気圧で気体のものが好ましく用いられ、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、2-メチルブタン又はこれらの混合物が好ましい。

[0063] 含フッ素エーテル系冷媒としては、HFE-134p、HFE-245mc、HFE-236mf、HFE-236me、HFE-338mcf、HFE-365mcf、HFE-245mf、HFE-347mmy、HFE-347mcc、HFE-125、HFE-143m、HFE-134m、HFE-227meなどが例示される。

[0064] 冷媒が混合冷媒である場合、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒とその他の冷媒との混合比（質量比、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒：その他の冷媒）は、1：99～99：1であってよく、5：95～95：5であってよい。

[0065] 冷凍機油は、通常、冷凍空調機器において、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒単独あるいは混合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。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質量部であってもよく、2～400質量部であってもよい。

[0066] 本実施形態の冷凍機は、冷媒圧縮機と、ガスクーラーと、膨張機構と、蒸発器とを有する冷媒循環システムを少なくとも備えている。かかる冷凍機には、自動車用エアコン、除湿器、冷蔵庫、冷凍冷蔵庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等における冷却装置、住宅用エアコンディショナー、パッケージエアコンディショナー、給湯用ヒートポンプなどが包含される。

[0067] 図1は、本実施形態に係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℃）の微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒（以下、単に「冷媒」ともいう。）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。

[0068] 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（通常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。

[0069] 本実施形態に係るエステル系基油を含有する組成物を冷凍機油として用いることにより、上述のような微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒が用いられる冷凍機の難燃化が可能となる。

[0070] 本実施形態の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、あるいは開放型又は密閉型のカーエアコンに好ましく用いられる。本実施形態の冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物は、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却装置等に好ましく用いられる。本実施形態の冷凍機油及び冷凍機用作動流体組成物は、遠心式の圧縮機を有する冷凍機

にも好ましく用いられる。

実施例

[0071] 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。

[0072] まず、以下の合成手順A又はBに従って、エステルaを合成した。

[0073] (エステルaの合成手順A)

温度計、窒素導入管、攪拌機及びジムロート冷却管と容量30 mLの油水分離管とを取り付けた2 Lの4つ口フラスコ（反応器）に、表1, 2に示す割合で混合した2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸との混合脂肪酸、及びペンタエリスリトールを、混合脂肪酸：ペンタエリスリトール=5：1の割合（モル比）で仕込んだ。必要に応じて触媒を更に仕込んだ後、窒素気流下、反応器をマントルヒーターで加熱し、反応器が200°Cに達した後、エステルの水酸基が3 mg KOH/g以下となるまで、混合脂肪酸とペンタエリスリトールとを反応させた。その後、反応器内を50 Torrまで減圧し、酸価が5 mg KOH/g以下となるまで過剰の脂肪酸を留去した。85°Cまで反応器を冷却した後、上記の酸価から算出される水酸化カリウム量の1.5当量をイオン交換水で希釈して10%の水溶液を製し、それを反応液に加えて1時間攪拌した。攪拌を止めた後、30分静置して下層に分離した水層を除去した。次に、反応液全量に対して20質量%のイオン交換水を加えて85°Cで10分攪拌して、15分静置した後、分離した水層を除去する操作を5回繰り返した。その後、100°C、30 Torrで1時間攪拌することで脱水した。最後に、反応液全量に対して2質量%の活性白土を加え、80°C、30 Torrの条件で1時間攪拌し、ろ過して吸着剤を除去することで所望のエステルを得た。

[0074] (エステルaの合成手順B)

温度計、窒素導入管、攪拌機及びジムロート冷却管と容量30 mLの油水分離管とを取り付けた2 Lの4つ口フラスコ（反応器）に、表1, 2に示す割合で混合した2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸

との混合脂肪酸、及びペンタエリスリトールを、混合脂肪酸：ペンタエリスリトール＝5：1の割合（モル比）で仕込んだ。必要に応じて触媒を更に仕込んだ後、窒素気流下、反応器をマントルヒーターで加熱し、反応器が200℃に達した後、エステルの水酸基が3 mg KOH/g以下となるまで、混合脂肪酸とペンタエリスリトールとを反応させた。85℃まで反応器を冷却した後、反応物の酸価から算出される水酸化カリウム量の1.5当量をイオン交換水で希釈して10%の水溶液を作製し、それを反応液に加えて1時間攪拌した。攪拌を止めた後、30分静置して下層に分離した水層を除去した。次に、反応液全量に対して20質量%のイオン交換水を加えて85℃で10分攪拌して、15分静置した後、分離した水層を除去する操作を5回繰り返した。その後、100℃、30 Torrで1時間攪拌することで脱水し、所望のエステルを得た。

[0075] 次に、合成手順A又はBにより得られたエステルa、並びに下記エステルb及びエステルcを用いて、表1、2に示す組成を有する基油を調製した。
エステルb：2-エチルヘキサン酸とペンタエリスリトールとのテトラエステル
エステルc：3,5,5-トリメチルヘキサン酸とペンタエリスリトールとのテトラエステル
得られた基油について、以下に示す試験方法に従って、Mw/Mn、引火点及び自然発火点の測定、並びに低温析出性試験を行った。結果を表1、2に示す。

[0076] (Mw/Mnの測定)

溶剤としてクロロホルムを使用し、各基油を希釈して試料濃度を1質量%とした溶液を調製した。その溶液を、GPC装置(Waters Alliance 2695)を用いて分析を行った。溶剤の流速は1 ml/min、分析可能分子量100から10,000のカラムを使用し、屈折率検出器を用いて分析を実施した。なお、分子量が明確なポリプロピレングリコール標準を用いてカラム保持時間と分子量との関係を求め、検量線を別途作成した

上で、得られた保持時間から分子量を決定した。

[0077] (引火点、自然発火点の測定)

引火点：J I S K 2 2 6 5 - 4 : 2 0 0 7

自然発火点：A S T M E 6 5 9 - 1 9 7 8

[0078] (低温析出性試験)

各基油を試験管に入れ、ドライアイスを入れたエタノール浴 (-70℃) に24時間浸漬した後の基油における白濁の有無を観察した。

[0079] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
混合脂肪酸の割合 (mol%)	2-エチル ヘキサン酸	30	50	30	50
	3,5,5-トリメチル ヘキサン酸	70	50	70	50
エステル a の合成手順		A	A	A	A
基油の組成 (質量%)	エステル a	残部	残部	残部	残部
	エステル b	3	1	10	12
	エステル c	3	5	4	20
基油の特性	Mw/Mn	1.06	1.09	1.15	1.18
	引火点(℃)	250	247	249	245
	自然発火点(℃)	398	403	387	394
	低温析出性試験	無	無	無	無

[0080] [表2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
混合脂肪酸の割合 (mol%)	2-エチル ヘキサン酸	90	30	30	50
	3,5,5-トリメチル ヘキサン酸	10	70	70	50
エステル a の合成手順		A	A	B	B
基油の組成 (質量%)	エステル a	残部	残部	残部	残部
	エステル b	0	0	0	5
	エステル c	0	40	0	5
基油の特性	Mw/Mn	1.04	1.05	1.21	1.25
	引火点(℃)	188	249	212	197
	自然発火点(℃)	336	402	355	365
	低温析出性試験	有	有	有	有

[0081] 冷凍機において、実施例1～4の冷凍機油を微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒と共に用いた場合に、難燃化が可能となる。

符号の説明

[0082] 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。

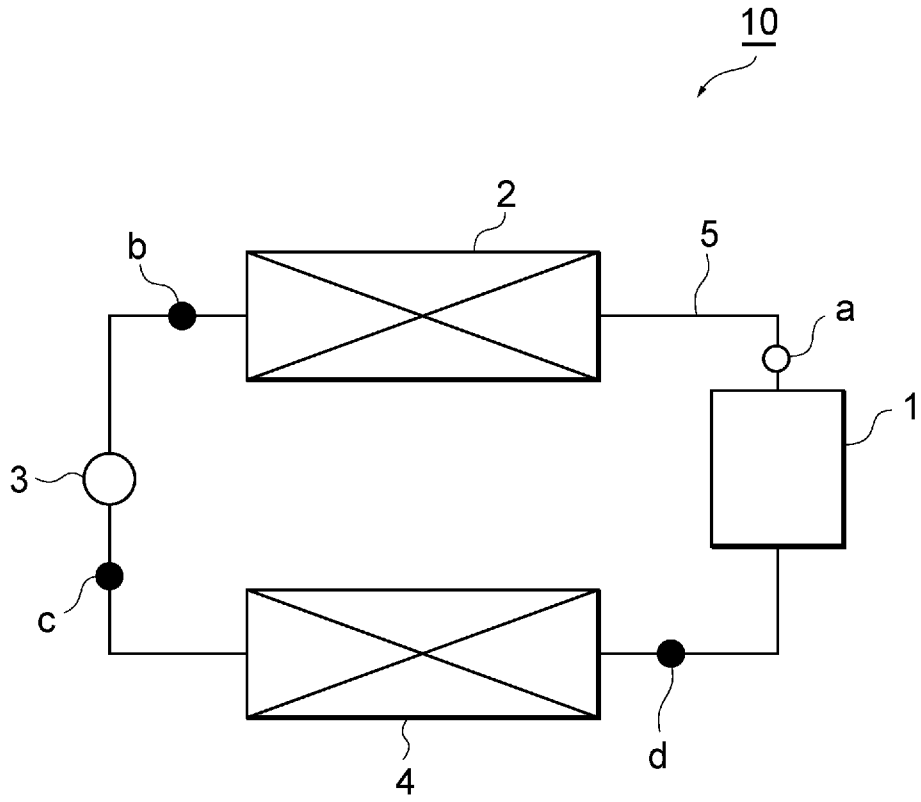
請求の範囲

- [請求項1] 炭素数8の脂肪酸及び炭素数9の脂肪酸の混合脂肪酸と、ペンタエリスリトールとから得られるエステル系基油を含有し、
前記エステル系基油の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n が1.06~1.20であり、
微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒と共に用いられる、冷凍機油。
- [請求項2] 請求項1に記載の冷凍機油と、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒と、を含有する冷凍機用作動流体組成物。
- [請求項3] 炭素数8の脂肪酸及び炭素数9の脂肪酸の混合脂肪酸と、ペンタエリスリトールとから得られるエステル系基油の冷凍機油又は冷凍機用作動流体組成物への応用であって、
前記エステル系基油の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n が1.06~1.20であり、
前記冷凍機油は、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒と共に用いられ、
前記冷凍機用作動流体組成物は、前記冷凍機油と、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒とを含有する、応用。
- [請求項4] 炭素数8の脂肪酸及び炭素数9の脂肪酸の混合脂肪酸と、ペンタエリスリトールとから得られるエステル系基油の冷凍機油又は冷凍機用作動流体組成物の製造のための応用であって、
前記エステル系基油の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n が1.06~1.20であり、
前記冷凍機油は、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒と共に用いられ、
前記冷凍機用作動流体組成物は、前記冷凍機油と、微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒とを含有する、応用。
- [請求項5] 微燃性ハイドロフルオロカーボン冷媒が用いられる冷凍機の難燃化

方法であって、

冷凍機油として、炭素数8の脂肪酸及び炭素数9の脂肪酸の混合脂肪酸と、ペンタエリスリトールとから得られるエステル系基油を含有し、前記エステル系基油の重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nとの比M_w/M_nが1.06～1.20である組成物を用いることにより、前記冷凍機を難燃化する方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/079857

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M105/38(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)i, C10N20/04(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N30/02(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)

C10M105/38, C09K5/04, C10N20/04, C10N30/00, C10N30/02, C10N40/30

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-251170 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 20 December 2012 (20.12.2012), (Family: none)	1-5
A	JP 2012-201833 A (Lion Corp.), 22 October 2012 (22.10.2012), (Family: none)	1-5
A	JP 2012-072273 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), & US 2013/0274163 A1 & EP 2623583 A1 & CN 103108944 A & KR 10-2013-0124300 A	1-5
A	JP 2011-089106 A (Fujifilm Corp.), 06 May 2011 (06.05.2011), & US 2012/0184474 A1	1-5

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
04 November 2015 (04.11.15)

Date of mailing of the international search report
17 November 2015 (17.11.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C10M105/38(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)i, C10N20/04(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N30/02(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. C10M105/38, C09K5/04, C10N20/04, C10N30/00, C10N30/02, 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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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) JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)		
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
A	JP 2012-251170 A (出光興産株式会社) 2012. 12. 20, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2012-201833 A (ライオン株式会社) 2012. 10. 22, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2012-072273 A (出光興産株式会社) 2012. 04. 12, & US 2013/0274163 A1 & EP 2623583 A1 & CN 103108944 A & KR 10-2013-0124300 A	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「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 04. 11. 2015	国際調査報告の発送日 17. 11. 2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) ▲来▼田 優来 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 5281

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
A	JP 2011-089106 A (富士フイルム株式会社) 2011.05.06, & US 2012/0184474 A1	1-5