

(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
2017 年 9 月 28 日(28.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/164124 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 105/18 (2006.01) *C10N 30/00* (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) *C10N 40/30* (2006.01)
C07C 41/28 (2006.01) *C10N 70/00* (2006.01)
C07C 43/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/010939
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 17 日(17.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-060569 2016 年 3 月 24 日(24.03.2016) JP
- (71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡本 真(OKAMOTO, Makoto); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 中野 妙子(NAKANO, Taeko); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 氣仙 忠(KISEN, Tadashi); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 吉田 幸生(YOSHIDA, Yukio); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号

虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ETHER BASE OIL HAVING BRANCHED STRUCTURE AT 2-POSITION, METHOD FOR PRODUCING REFRIGERATOR OIL COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING LUBRICATING OIL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 2 位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法、冷凍機油組成物の製造方法及び潤滑油組成物の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing at a high yield an ether base oil having a branched structure at the 2-position. The method for producing an ether base oil having a branched structure at the 2-position, comprises: step 1 for obtaining an acetal-containing composition by performing an acetalization reaction for condensation between an aldehyde (A) having a branched structure at the 2-position and an alcohol (B) having a branched structure at the 2-position; and step 2 for obtaining an ether compound having a branched structure at the 2-position by reducing the acetal contained in the acetal-containing composition.

(57) 要約: 2 位に分岐構造を有するエーテル系基油を高い収率で得ることができる製造方法を提供する。下記工程 1 及び工程 2 を有する、2 位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法。工程 1: 2 位に分岐構造を有するアルデヒド (A) に、2 位に分岐構造を有するアルコール (B) を縮合させるアセタール化反応を行い、含アセタール組成物を得る工程。工程 2: 含アセタール組成物に含まれるアセタールを還元して 2 位に分岐構造を有するエーテル系化合物を得る工程。



WO 2017/164124 A1

明 細 書

発明の名称：

2 位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法、冷凍機油組成物の製造方法及び潤滑油組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、2 位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法、冷凍機油組成物の製造方法及び潤滑油組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 冷凍機油は、空調、冷蔵庫、カーエアコン等の圧縮型冷凍機に使用され、潤滑性と冷媒との相溶性が要求されている。さらに圧縮機にはモーターを内蔵しているため、漏電防止の観点から高い体積抵抗率が求められている。

このような冷凍機油として、エーテル結合を有するエーテル系基油を用いる場合がある。

[0003] 通常、エーテルの合成には、脱水縮合反応（例えば特許文献 1）、又はウィリアムソン反応が用いられる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平 7－1 1 8 6 7 5 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述したように、冷凍機油は高い体積抵抗率が求められている。エーテル系基油の体積抵抗率を高めるためには、2 位に分岐構造を持たせることが有効であると考えられる。

[0006] しかし、脱水縮合反応の場合、2 位に分岐構造を有するアルコールは反応点である 1 位の炭素の立体障害が大きいため、分子間反応によるエーテル化が進行しにくい上、生成するカチオンがより安定な 2 位へ転位し、分子内脱

水が進行するため、オレフィンができやすい。このため、脱水縮合反応では、2位に分岐構造を有するエーテル系化合物を高い収率で得ることができない。

[0007] また、ウィリアムソン反応の場合、2位に分岐構造を有するハロゲン化合物に対し、同じく2位に分岐構造を有するアルコキシドが求核置換反応を起こすことで目的のエーテルが得られるが、立体障害が大きいため、求核置換反応が進行しにくく、副反応として脱離反応が起きてオレフィン生成が優先してしまう。このため、ウィリアムソン反応では、2位に分岐構造を有するエーテル系化合物を高い収率で得ることができない。

[0008] 本発明は、上記問題を鑑みてなされたものであって、2位に分岐構造を有するエーテル系基油を高い収率で得ることができる、2位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法、冷凍機油組成物の製造方法及び潤滑油組成物の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、以下の[1]～[3]を提供する。

[1] 下記工程1及び工程2を有する、2位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法。

工程1：2位に分岐構造を有するアルデヒド（A）に、2位に分岐構造を有するアルコール（B）を縮合させるアセタール化反応を行い、含アセタール組成物を得る工程。

工程2：含アセタール組成物を還元して2位に分岐構造を有するエーテル系化合物を得る工程。

[2] 上記[1]に記載のエーテル系基油の製造方法で得られたエーテル系基油に、冷媒を添加する工程を有する、冷凍機油組成物の製造方法。

[3] 上記[1]に記載のエーテル系基油の製造方法で得られたエーテル系基油に、潤滑油添加剤を添加する工程を有する、潤滑油組成物の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明の2位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法は、2位に分

岐構造を有するエーテル系基油を高い収率で得ることができる。

発明を実施するための形態

[0011] [2位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法]

本発明の２位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法の実施形態は、下記工程１及び工程２を有するものである。

工程 1 : 2 位に分岐構造を有するアルデヒド (A) に、2 位に分岐構造を有するアルコール (B) を縮合させるアセタール化反応を行い、含アセタール組成物を得る工程。

工程 2：含アセタール組成物を還元して 2 位に分岐構造を有するエーテル系化合物を得る工程。

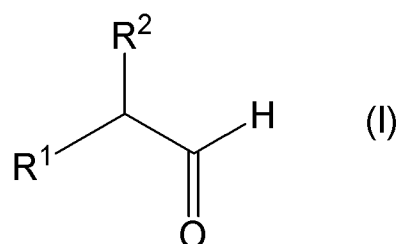
[0012] <工程 1>

工程 1 は、2 位に分岐構造を有するアルデヒド（A）に、2 位に分岐構造を有するアルコール（B）を縮合させるアセタール化反応を行い、含アセタール組成物を得る工程である。

アルデヒド（Ａ）及びアルコール（Ｂ）の何れか一方が２位に分岐構造を有さない場合、体積抵抗率が高いエーテル系基油を高い収率で得ることができない。例えば、分岐構造が３位以降の場合、多分岐構造でなければ、酸素原子周りの立体障害が小さくなるため、体積抵抗率が低くなる。分岐構造が１位の場合、立体障害により反応が進みにくく収率が低下しやすい。また、分岐構造を全く有さない場合、体積抵抗率を十分に高くできない。

[0013] 2位に分岐構造を有するアルデヒド(A)は特に限定されないが、下記一般式(1)で表される化合物が挙げられる。

[化1]



[式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数1以上12以下の

アルキル基を示す。]

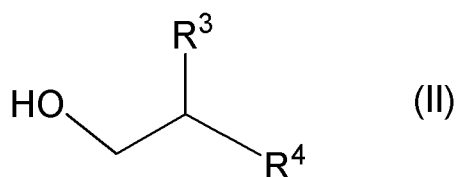
[0014] 上記一般式 (I) において、反応性が良好になることから、 R^1 及び R^2 のアルキル基の炭素数は、1 以上 8 以下であることが好ましく、2 以上 6 以下であることがより好ましく、2 以上 4 以下であることがさらに好ましい。

また、上記一般式 (I) において、反応性が良好になることから、 R^1 及び R^2 のアルキル基の炭素数の合計は、2 以上 16 以下であることが好ましく、3 以上 12 以下であることがより好ましく、4 以上 8 以下であることがさらに好ましい。

[0015] 上記一般式 (I) で表される 2 位に分岐構造を有するアルデヒドの具体例としては、2-メチルプロパナール、2-エチルプロパナール、2-メチルブタナール、2-エチルブタナール、2-プロピルブタナール、2-メチルペンタナール、2-エチルペンタナール、2-プロピルペンタナール、2-ブチルペンタナール、2-メチルヘキサナール、2-エチルヘキサナール、2-プロピルヘキサナール、2-ブチルヘキサナール、2-メチルヘプタナール、2-エチルヘプタナール、2-プロピルヘプタナール、2-ブチルヘプタナール、2-メチルオクタナール、2-エチルオクタナール、2-プロピルオクタナール、2-ブチルオクタナール、2-ペンチルノナナール、2-ヘキシルデカナール、2-ヘプチルウンデカナール、2-オクチルドデカナール等が挙げられる。

[0016] 2 位に分岐構造を有するアルコール (B) は特に限定されないが、下記一般式 (II) で表される化合物が挙げられる。

[化2]



[式 (II) 中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基を示す。]

[0017] 上記一般式 (II) において、反応性が良好になることから、 R^3 及び R^4 の

アルキル基の炭素数は、1以上8以下であることが好ましく、2以上6以下であることがより好ましく、2以上4以下であることがさらに好ましい。

また、上記一般式(II)において、反応性が良好になることから、 R^3 及び R^4 のアルキル基の炭素数の合計は、2以上16以下であることが好ましく、3以上12以下であることがより好ましく、4以上8以下であることがさらに好ましい。

[0018] 上記一般式(II)で表される2位に分岐構造を有するアルコールの具体例としては、2-メチル-1-プロパノール、2-エチル-1-プロパノール、2-メチル-1-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、2-プロピル-1-ブタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ペンタノール、2-プロピル-1-ペンタノール、2-ブチル-1-ペンタノール、2-メチル-1-ヘキサノール、2-エチル-1-ヘキサノール、2-プロピル-1-ヘキサノール、2-ブチル-1-ヘキサノール、2-メチル-1-ヘプタノール、2-エチル-1-ヘプタノール、2-プロピル-1-ヘプタノール、2-ブチル-1-ヘプタノール、2-メチル-1-オクタノール、2-エチル-1-オクタノール、2-プロピル-1-オクタノール、2-ブチル-1-オクタノール、2-ペンチル-1-ノナノール、2-ヘキシル-1-デカノール、2-ヘプチル-1-ウンデカノール、2-オクチル-1-ドデカノール等が挙げられる。

[0019] 上述したアルデヒド(A)及びアルコール(B)は、1種のを単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0020] 上述したアルデヒド(A)及びアルコール(B)の組み合わせにより、後述する一般式(III)のエーテル化合物を左右対称構造、又は左右非対称構造とすることができる。

なお、アルデヒド(A)として上記一般式(I)のものをを用い、アルコール(B)として上記一般式(II)のものをを用いた場合において、後述する一般式(III)のエーテル化合物を左右対称構造とするためには、式(I)の R^1 及び R^2 と、式(II)の R^3 及び R^4 とを同一のものにすればよい。

- [0021] 工程1におけるアルデヒド(A)と、アルコール(B)との配合比は、アルデヒド(A)が有するホルミル基1当量に対する、アルコール(B)の水酸基換算での配合量が、1.5～5.0当量であることが好ましく、1.7～4.0当量であることがより好ましく、2.0～3.0当量であることがさらに好ましい。
- [0022] 工程1のアセタール化反応の反応温度としては、アセタール化反応が進行する程度に適宜設定されるが、好ましくは50～200℃、より好ましくは70～180℃、さらに好ましくは100～150℃である。また、低い反応温度で反応させるために、系内に窒素等の不活性ガスを導入して反応を進行させてもよい。なお、工程1のアセタール化反応は常圧下で行うことが好ましい。
- [0023] 工程1のアセタール化反応は、酸触媒の存在下で行うことが好ましい。
- 酸触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸などの鉱酸、リンタングステン酸などのヘテロポリ酸、スルホン酸系化合物等が挙げられる。これらの中でもスルホン酸系化合物が好ましい。
- [0024] スルホン酸系化合物としては、スルホ基($-SO_3H$)を有する化合物であればよく、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、10-カンファースルホン酸等の非芳香族スルホン酸系化合物、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸系化合物、該芳香族スルホン酸系化合物の水和物等が挙げられ、これらの1種以上を用いることができる。これらの中でも、芳香族スルホン酸系化合物及びその水和物から選ばれる1種以上が好ましく、副反応抑制の観点から、p-トルエンスルホン酸がより好ましい。
- [0025] 本発明の一態様において、酸触媒中のスルホン酸系化合物の配合量は、酸触媒の全量(100モル%)に対して、好ましくは70～100モル%、より好ましくは80～100モル%、さらに好ましくは90～100モル%である。
- [0026] アルデヒド(A)100モル%に対する酸触媒の配合量は、好ましくは4

、 0 モル%以下、より好ましくは 2、 0 モル%以下、さらに好ましくは 0、 5 モル%以下、よりさらに好ましくは 0、 1 モル%以下である。

アルデヒド (A) 100 モル%に対する酸触媒の配合量の下限値は、特に制限は無いが、生産性の観点、並びに得られるエーテル系基油の性状を良好に維持する観点から、好ましくは 0、 0001 モル%以上、より好ましくは 0、 001 モル%以上、さらに好ましくは 0、 005 モル%以上である。

[0027] 工程 1 のアセタール化反応は、さらに、有機溶媒の存在下で行うことが好ましい。

有機溶媒は特に限定されないが、沸点 100℃以上のものが好ましく、沸点 105℃以上 150℃以下のものがより好ましい。なお、本明細書において、有機溶媒の沸点とは、1 気圧における沸点（標準沸点）を意味する。

[0028] アルデヒド (A) とアルコール (B) とのアセタール化反応では、水が生成されるが、反応系内に水が残存すると、逆反応との平衡により、反応の進行が妨げられ、生産性が低下する場合がある。また、反応系内に水が残存すると、副生成物の増加を引き起こし、得られるエーテル系基油の性状に悪影響を及ぼす可能性がある。有機溶媒の沸点が 100℃以上の場合、工程 1 の温度を 100℃以上にして、アセタール化反応で生成した水を除去することができる。

[0029] 有機溶媒としては、芳香族炭化水素系溶媒、飽和炭化水素系溶媒等の炭化水素系溶媒が挙げられる。

沸点が 100℃以上の有機溶媒としては、トルエン (110、 6℃)、*o*-キシレン (144、 4℃)、*m*-キシレン (139℃)、*p*-キシレン (128℃) 等の芳香族炭化水素系溶媒、*n*-オクタン (125、 6℃) 等の飽和炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらの中でもトルエンが好ましい。なお、上記例示中の () 内の温度は、各有機溶媒の沸点を示す。

[0030] 有機溶媒は、2 種以上の有機溶媒からなる混合溶媒を用いてもよい。混合溶媒を用いる場合、それぞれの溶媒の沸点が 100℃以上であることが好ましい。また、混合溶媒が共沸混合物を形成する場合には、共沸混合物の沸点

が100℃以上であることが好ましい。

[0031] 工程1では、アセタール化反応が終了した後に、反応に用いた酸触媒を失活させる処理を行うことが好ましい。また、酸触媒を失活させた後は、反応液を油水分離して、アセタールを含む有機相を洗浄し、さらに無水硫酸マグネシウム等で有機相中の水分を除去して、含アセタール組成物を得ることが好ましい。

[0032] <工程2>

工程2は、含アセタール組成物に含まれるアセタールを還元して2位に分岐構造を有するエーテル系化合物を得る工程である。

工程2で用いる含アセタール組成物は、工程1で得られた含アセタール組成物をそのまま用いることができる。なお、後述するように、体積抵抗率をより高める観点からは、工程2で用いる含アセタール組成物は、下記の工程1'で得られた含アセタール組成物×とすることが好ましい。

また、工程2で用いる含アセタール組成物は、工程1で得られた含アセタール組成物に含まれる溶媒、下記の工程1'で得られた含アセタール組成物×に含まれる溶媒を、ロータリーエバポレーター等を用いて留去したものとすることが好ましい。

[0033] アセタールの還元方法としては、特に制限は無く、例えば、還元剤を用いる方法や、触媒を用いる接触水素還元方法等が挙げられる。

[0034] 還元剤を用いる方法で使用する還元剤としては、例えば、水素化リチウムアルミニウム (LiAlH_4) 及び水素化ジイソブチルアルミニウム (DiIBAL-H) 等のアルミニウムの水素化物；水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4)、ジボラン (B_2H_6)、ボラン・アンモニア錯体 ($\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$)、ボラン・*t*-ブチルアミン錯体 ($\text{BH}_3 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$)、及びボラン・テトラヒドロフラン錯体 ($\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$) 等のホウ素の水素化物；等が挙げられる。

[0035] 接触水素還元方法で用いる触媒としては、通常担体に金属成分を担持したものの用いることができる。具体的にはケイソウ土、アルミナ、シリカアルミ

ナ、活性炭等の無機物担体に、ニッケル、ルテニウム、パラジウム、白金、ロジウム及びイリジウム等の周期表の第8～10族の金属を担持した水素化触媒が挙げられる。これらの中でも、生成物の選択性の点から、ニッケル／ケイソウ土、ニッケル／シリカアルミナ等のニッケル系触媒が好ましい。また、必要により水素化反応の助触媒としてゼオライト、シリカアルミナ及び活性白土等の固体酸を使用してもよい。

[0036] 接触水素還元方法における系内の水素圧としては、好ましくは1.2～5.0 MPa、より好ましくは2.0～4.5 MPa、さらに好ましくは3.0～4.0 MPaである。

なお、接触水素還元方法においては、アセタールの還元反応前に、触媒の予備活性化の処理や、系内の水分を取り除く脱水処理を行ってもよい。

[0037] 本工程の還元工程での反応温度は、好ましくは－50～200℃、より好ましくは0～180℃、さらに好ましくは20℃～150℃である。還元工程の時間は、好ましくは0.5～10時間、より好ましくは1～8時間、さらに好ましくは2～6時間である。

[0038] 工程2は有機溶媒の存在下で行うことが好ましい。工程2の有機溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に限定されず、メタノールやエタノール等のアルコール類；n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、シクロペンタン及びシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン及びキシレン等芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサン等のエーテル類；等が挙げられる。

当該有機溶媒は、単独溶媒であってもよく、2種以上を混合してなる混合溶媒であってもよい。

[0039] 工程2の還元反応終了後は、反応液をろ過して、ろ液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー、蒸留及び再結晶等の通常の精製方法により、2位に分岐構造を有するエーテル系化合物を得ることができる。

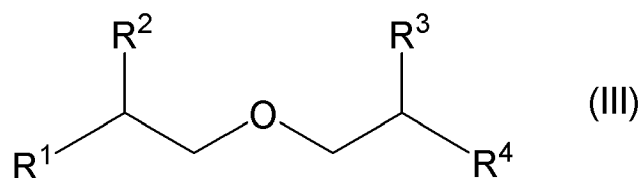
[0040] 工程1及び工程2を経て得られた2位に分岐構造を有するエーテル系化合

物は、体積抵抗率が高く、冷凍機油組成物の基油、潤滑油組成物の基油として有用であり、特に、圧縮機にモーターを内蔵した冷凍機に用いられる冷凍機油組成物の基油、電動パワーステアリングや車両駆動用モーター等の電動機構を搭載した自動車用潤滑油組成物の基油として有用である。

[0041] なお、アルデヒド (A) として上記一般式 (I) のものを用い、アルコール (B) として上記一般式 (II) のものを用いた場合、2 位に分岐構造を有するエーテル系化合物としては、下記一般式 (III) のものが含まれる。

下記一般式 (III) の R^1 及び R^2 は、上記一般式 (I) の R^1 及び R^2 に相当し、下記一般式 (III) の R^3 及び R^4 は、上記一般式 (II) の R^3 及び R^4 に相当する。

[化3]



[式 (III) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基を示す。]

[0042] 上記一般式 (III) において、 $R^1 \sim R^4$ のアルキル基の炭素数は、1 以上 8 以下であることが好ましく、2 以上 6 以下であることがより好ましく、2 以上 4 以下であることがさらに好ましい。

また、上記一般式 (III) において、 R^1 及び R^2 のアルキル基の炭素数の合計、並びに、 R^3 及び R^4 のアルキル基の炭素数の合計は、それぞれ、2 以上 16 以下であることが好ましく、3 以上 12 以下であることがより好ましく、4 以上 8 以下であることがさらに好ましい。

[0043] 工程 1 及び工程 2 を経て得られたエーテル系化合物の中で、上記一般式 (I) (II) に示すエーテル系化合物の割合は、90 質量%以上であることが好ましく、94 質量%以上であることがより好ましく、96 質量%以上であることがさらに好ましい。

[0044] <工程 1'>

本発明の一態様では、工程 1 と工程 2 との間に下記の工程 1' を行い、工程 2 の含アセタール組成物として、工程 1' で得られた含アセタール組成物 x を用いることが好ましい。

工程 1' : 前記工程 1 で得られた含アセタール組成物をアルカリ処理した後、アセタールを含む有機相と、水相とを分離し、有機相から含アセタール組成物 x を得る工程。

[0045] 工程 1 で得られた含アセタール組成物の中には、副生成物であるエステルを含む場合がある。エステルが含まれると工程 2 で得られたエーテル系基油の体積抵抗率は低くなってしまう。

一方、工程 1' を行うことにより、工程 1' で得られた含アセタール組成物 x に含まれるエステルを低減することができ、ひいてはエーテル系基油に含まれるエステルを低減し、エーテル系基油の体積抵抗率を高くすることができる。

[0046] 工程 1' では、工程 1 で得られた含アセタール組成物をアルカリ処理している。これにより、含アセタール組成物に含まれるエステルがアルカリにより加水分解される。

エステルは加水分解によって、カルボン酸イオン及びアルコールとなる。カルボン酸イオンはナトリウム等のアルカリ金属と結合し、カルボン酸ナトリウム等を形成し、アルコールとともに水相に移動する。一方、アセタールは有機相に残存する。

このため、工程 1' で得られた含アセタール組成物 x は、エステルの含有量を低減することができる。

[0047] アルカリは、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物が挙げられ、アルカリ金属の水酸化物が好適である。

アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウム等が挙げられる。アルカリ土類金属の水酸化物としては、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム及び水酸化バリウム等が挙げられる。

アルカリの使用量は系内がアルカリ性となる程度であればよいが、工程 1' の系内に存在する水 100 質量部に対して、1~250 質量部であることが好ましく、10~200 質量部であることがより好ましく、20~150 質量部であることがさらに好ましい。

[0048] 工程 1 で得られた含アセタール組成物は、アルカリと混合することにより、アルカリ処理できる。この際、アルカリをアルカリ水溶液の形態として、工程 1 で得られた含アセタール組成物とを混合することが好ましい。

また、工程 1 で得られた含アセタール組成物と、アルカリとを混合した後は、加水分解を促進させるため、攪拌することが好ましい。

[0049] 工程 1' の系内の水の量は特に限定されないが、工程 1 で得られた含アセタール組成物 100 質量部に対して、1~200 質量部であることが好ましく、10~150 質量部であることがより好ましく、20~120 質量部であることがさらに好ましい。

[0050] 工程 1' の加水分解の温度は、20~100℃が好ましく、40~90℃がより好ましく、60~85℃がさらに好ましい。加水分解の時間は、0.5~12 時間とすることが好ましく、1~8 時間とすることがより好ましい。

[0051] 工程 1' の系内には、工程 1 で用いる有機溶媒と、水との中間的性質を有する溶媒を添加することが好ましい。該溶媒を添加することにより、攪拌時に有機相と水相とが混ざりやすくなり、加水分解を促進することができる。

該溶媒としては、メタノール、エタノール、トリエチレングリコール及びジプロピレングリコール等が挙げられる。

該溶媒の量は、工程 1' の系内の水 100 質量部に対して、1~500 質量部であることが好ましく、10~300 質量部であることがより好ましく、20~250 質量部であることがさらに好ましい。

[0052] <エーテル系基油の性状>

上記工程で得られた 2 位に分岐構造を有するエーテル系基油は、体積抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot m$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot$

m以上であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot m$ 以上であることがさらに好ましく、 $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ 以上であることがよりさらに好ましい。

なお、体積抵抗率は、例えば、室温（25℃）の試料油を体積固有抵抗測定用の液体セルに封入し、ADCMT社製のデジタル超高抵抗／微少電流計（型番：5451）を用い、印加電圧250Vで測定することができる。

[0053] また、上記工程で得られた2位に分岐構造を有するエーテル系基油は、40℃動粘度、100℃動粘度、粘度指数、及び流動点が以下の範囲であることがより好ましい。

40℃動粘度は、 $250 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $100 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることがより好ましい。

100℃動粘度は、 $50 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $25 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることがより好ましい。

粘度指数は、20以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましい。

流動点は、0℃以下であることが好ましく、-30℃以下であることがより好ましい。

なお、上記の動粘度及び粘度指数は、JIS K2283：1983に記載の方法に準拠して測定した値であり、流動点は、JIS K2269：1987に記載の方法に準拠して測定した値である。

[0054] エーテル系基油中に副生成物であるエステル系化合物が存在すると、エーテル系基油の体積抵抗率が低下する。このため、エステル系化合物の含有量は、2位に分岐構造を有するエーテル系基油の全量基準で2.0質量%以下が好ましく、より好ましくは1.5質量%以下であり、さらに好ましくは1.0質量%以下である。

[0055] [冷凍機油組成物の製造方法]

本発明の冷凍機油組成物の製造方法の実施形態は、上述した本発明の2位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法の実施の形態で得られたエー

テル系基油に、冷媒を添加する工程を有するものである。

[0056] 冷媒としては、フッ化炭化水素冷媒、フッ化エーテル化合物冷媒、フッ化アルコール化合物冷媒、フッ化ケトン化合物冷媒、自然冷媒等が挙げられる。冷媒は一種でもよいが、二種以上を混合して用いてもよい。これら冷媒は汎用のものを用いることができる。

[0057] エーテル系基油と冷媒との含有量比（エーテル系基油／冷媒）は、質量比で好ましくは $1/99 \sim 99/1$ 、より好ましくは $5/95 \sim 60/40$ である。

[0058] 本発明の冷凍機油組成物の製造方法の実施形態では、さらに、添加剤を添加する工程を有していてもよい。

添加剤としては、酸化防止剤、極圧剤、酸捕捉剤、酸素捕捉剤及び銅不活性化剤等が挙げられ、これらの添加剤から選ばれる 1 種以上を用いることができる。各添加剤の含有量は、エーテル系基油の全量基準で、通常 0.01 ～ 5 質量%、好ましくは 0.05 ～ 3 質量%である。

[0059] 上記実施形態により得られた冷凍機油組成物は、各種冷凍機に用いることができるが、特に、漏電防止の観点から高い体積抵抗率が求められる、圧縮機にモーターを内蔵した冷凍機用の冷凍機油組成物として好適に用いることができる。

[0060] [潤滑油組成物の製造方法]

本発明の潤滑油組成物の製造方法の実施形態は、上述した本発明の 2 位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法の実施の形態で得られたエーテル系基油に、潤滑油添加剤を添加する工程を有するものである。

[0061] 潤滑油添加剤としては、粘度指数向上剤、酸化防止剤、極圧剤、摩耗防止剤、分散剤、金属系清浄剤、防錆剤、摩擦調整剤、摩擦緩和剤、流動点降下剤、消泡剤及び増粘剤等が挙げられる。これら潤滑油添加剤から選ばれる 1 種以上をエーテル系基油に添加することができる。

[0062] 各潤滑油添加剤の含有量は、エーテル系基油の全量基準で、通常 0.01 ～ 5 質量%、好ましくは 0.05 ～ 3 質量%である。

[0063] 上記実施形態により得られた潤滑油組成物は、例えば、内燃機油、駆動系油等の自動車用潤滑油組成物等として用いることができ、特に、漏電防止の観点から高い体積抵抗率が求められる、電動パワーステアリングや車両駆動用モーター等の電動機構を搭載した自動車用潤滑油組成物として好適に用いることができる。

実施例

[0064] 次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

[0065] 1. エーテルの合成

[実施例 1]

(工程 1 : アセタール化反応)

2 L の四口フラスコに、滴下ロート、ディーンスターク、ジムロート、及びメカニカルスターラーを取り付け、系内を窒素で置換した。次に、窒素で置換した系内に、2 位に分岐構造を有するアルコール (B) として、2-エチル-1-ヘキサノール 415 g (1.4 mol, 500 mL, 2.2 当量/対アルデヒド 1 当量) を、酸触媒として、p-トルエンスルホン酸-水和物 5.2 g (30 mmol, 0.02 当量/対アルデヒド 1 当量) を、並びに、有機溶媒として、トルエン 173 g (200 mL, 6.0 質量部/対アルデヒド 1 質量部) を仕込み、原料混合物を調整した。次いで、原料混合物を攪拌しながら、系内の温度が 110℃ に達するまで加熱した。

系内の温度が 110℃ に到達後、2 位に分岐構造を有するアルデヒド (A) として、2-エチルヘキサナール 186 g (1.4 mol, 227 mL) を滴下ロートを用いて 1 時間かけて、系内の原料混合物に滴下した。滴下終了後、常圧下で 120℃ まで昇温した後、同温度で 5 時間攪拌し、アセタール反応を進行させた。

その後、ガスクロマトグラフィーにてアセタール化の反応転化率、選択率を確認した後、室温 (25℃) まで冷却し、炭酸水素ナトリウム飽和水溶液 0.2 L を加えて、酸触媒を失活させた。そして、反応液を分液ロートに移

送して、油水分離し、有機相を水 0.5 L で 3 回洗浄後、無水硫酸マグネシウムを加えて、有機相の水分を除去した。その上で、有機相の液体をろ過し、含アセタール組成物を得た。

[0066] (工程 1' : アルカリ処理)

2 L の 4 口フラスコに、ジムロート及びメカニカルスターラーを取り付け、系内を窒素で置換した。次に、工程 1 で得られた含アセタール組成物を 480 g、50 質量% NaOH 水溶液を 480 g、メタノール 480 g を仕込み、80℃で 5 時間攪拌した。

その後、反応液を分液ロートに移送して油水分離し、有機相を水 0.5 L で 5 回洗浄後、無水硫酸マグネシウムを加えて、有機相の水分を除去した。その上で、有機相の液体をろ過し、ろ液をロータリーエバポレータにて濃縮して溶媒を留去して、含アセタール組成物 x を得た。

[0067] (工程 2 : 還元)

1 L のオートクレーブに、触媒として、ニッケル珪藻土（日揮触媒化成社製、商品名：N-113）を 10.0 g、及び、溶媒として、イソオクタン 300 g を加え、系内を水素で置換した後、内部温度 200℃、水素圧 3.5 MPa で 0.5 時間予備活性化を行った。

室温（25℃）に降温し、系内を窒素で置換した後、アセトアルデヒドジエチルアセタール 10.0 g を加えて、水素で置換した後、内部温度 140℃、水素圧 3.5 MPa で 0.5 時間脱水した。

室温（25℃）に降温し、系内を窒素で置換した後、系内の上澄みを取り除き、工程 1' で得られた含アセタール組成物 x を仕込んで水素で置換し、内部温度 120℃、水素圧 3.5 MPa で、5 時間水素化反応を進行させた。

水素化反応終了後、室温（25℃）に降温し、系内の反応液を取り出した。ガスクロマトグラフィーによりエーテル系基油の反応転化率及び選択率を確認した後、ガラスフィルターにて触媒を分離し、ろ液をロータリーエバポレータにて濃縮し、濃縮物を得た。そして、濃縮物を、ビグリュ一分留管及

びリービッヒ冷却器を取り付けた蒸留装置を用いて、 128°C 、 0.34 torr で減圧蒸留し、2位に分岐構造を有するエーテル系化合物を得た。

[0068] [実施例2]

実施例1と同様の方法で工程1のアセタール化反応を行った後、工程1'のアルカリ処理を行わずにアセタール反応溶液をロータリーエバポレータにて濃縮して溶媒を留去し、溶媒を留去した含アセタール組成物を得た。その後、実施例1と同様の方法で工程2の還元を行った。

[0069] [比較例1]

(脱水縮合反応)

1 Lの四口フラスコに、ディーンスターク、ジムロート、及びメカニカルスターラーを取り付け、系内を窒素で置換した。次に系内にアルコールとして、2-エチル-1-ヘキサノールを 311 g (2.38 mol)、酸触媒として、硫酸を 24 g (0.24 mol 、 0.1 当量/対アルコール1当量)、有機溶媒として、トルエンを 26 g 仕込み、原料混合物を調整した。次いで、原料混合物を攪拌しながら、常圧下で系内の温度が 140°C に達するまで加熱した。その後、ガスクロマトグラフィーにてエーテル化の反応転化率、選択率を確認した後、室温 (25°C) まで冷却し、炭酸水素ナトリウム飽和水溶液 0.2 L を加えて、酸触媒を失活させた。そして、反応液を分液ロートに移送して、油水分離し、有機相を水 0.5 L で3回洗浄後、無水硫酸マグネシウムを加えて、有機相の液体を乾燥させた。

[0070] [比較例2]

(ウィリアムソン反応)

2 Lのセパラブルフラスコに、滴下ロート、ジムロート、及びメカニカルスターラーを取り付け、系内を窒素で置換した。次に系内にアルコールとして、2-エチル-1-ヘキサノールを 195 g (1.5 mol)、ハロゲン化アルキルとして、1-ブロモ-2-エチルヘキサンを 290 g (1.5 mol)、相間移動触媒として、テトラブチルアンモニウムブロミドを 48 g (0.15 mol 、 0.1 当量/対アルコール1当量)、反応溶媒として、

50%水酸化ナトリウム水溶液を300g (3.75mol、2.5当量／対アルコール1当量)を仕込み、原料混合物を調整した。次いで、原料混合物を攪拌しながら、常圧下で系内の温度が70℃に達するまで加熱した。その後、ガスクロマトグラフィーにてエーテル化の反応転化率、選択率を確認した後、室温(25℃)まで冷却した。そして、反応液を分液ロートに移送して、油水分離し、有機相を水0.5Lで3回洗浄、飽和食塩水0.5Lで1回洗浄後、無水硫酸マグネシウムを加えて、有機相の液体を乾燥させた。その上で、有機相の液体をろ過し、ろ液をロータリーエバポレータにて濃縮して溶媒を留去した。

[0071] 2. 物性の測定及び収率の計算

2-1. 体積抵抗率

室温(25℃)の試料油を体積固有抵抗測定用の液体セルに封入し、ADCMT社製のデジタル超高抵抗／微少電流計(型番:5451)を用い、印加電圧250Vで体積抵抗率を測定した。

[0072] 2-2. エーテル系基油の収率

実施例1及び2のエーテル系基油の収率は、下記式(1)から算出できる。

エーテル系基油の収率(%) = アセタールの収率(%) × アセタールの転化率(%) × エーテル系基油の選択率(%) / 100 (1)

なお、上記式(1)のアセタールの収率は、工程1のガスクロマトグラフィーで得られたアルデヒドの転化率及びアセタールの選択率により、下記式(2)から算出できる。また、上記式(1)のエーテル系基油の選択率は、工程2のガスクロマトグラフィーで得られる。

アセタールの収率(%) = アルデヒドの転化率(%) × アセタールの選択率(%) / 100 (2)

[0073] 比較例1及び2のエーテル系基油の収率は、下記式(3)から算出できる。

エーテル系基油の収率(%) = アルコールの転化率(%) × エーテル系基

油の選択率 (%) / 100 (3)

[0074] 2-3. エーテル系基油中のエステル系化合物の含有量の測定

ガスクロマトグラフィーにより、実施例1及び2のエーテル系基油中のエステル系化合物の含有量(質量%)を測定した。

[0075] [表1]

表1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
体積抵抗率 ($\Omega \cdot m$)	1.3×10^{13}	2.0×10^{10}	1.6×10^{12}	1.3×10^{11}
収率 (%)	78	85	14	29
エステル系化合物 の含有量 (質量%)	0.02	1.15	—	—

[0076] 表1に示す評価結果から明らかなように、実施例1、2で得られたエーテル系基油は、比較例1、2に比べ、収率が極めて高く、優れた製法であることが確認できる。また、実施例1に関しては、体積抵抗率が極めて高く、圧縮機にモーターを内蔵した冷凍機の冷凍機油組成物の基油、および電動機構を搭載した自動車用の潤滑油組成物の基油として有用であることが確認できる。

なお、実施例1、2で得られた2位に分岐構造を有するエーテル系基油の分子構造をNMRで確認したところ、上記一般式(III)の R^1 及び R^4 がブチル基、 R^2 及び R^4 がエチル基である、ジ(2-エチルヘキシル)エーテルであることが確認された。また、実施例1、2で得られた全エーテルに占めるジ(2-エチルヘキシル)エーテルの割合は、それぞれ95質量%以上であった。

請求の範囲

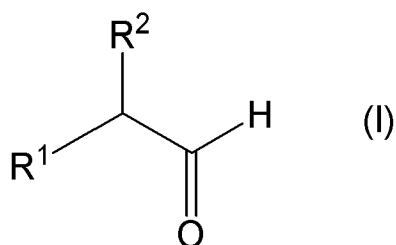
〔請求項1〕 下記工程 1 及び工程 2 を有する、2 位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法。

工程 1 : 2 位に分岐構造を有するアルデヒド (A) に、2 位に分岐構造を有するアルコール (B) を縮合させるアセタール化反応を行い、含アセタール組成物を得る工程。

工程 2 : 含アセタール組成物に含まれるアセタールを還元して 2 位に分岐構造を有するエーテル系化合物を得る工程。

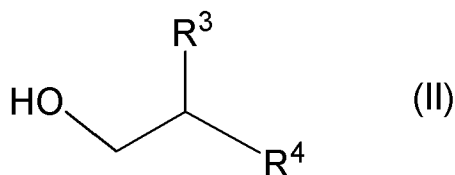
〔請求項2〕 前記アルデヒド (A) が下記一般式 (I) で表される化合物であり、前記アルコール (B) が下記一般式 (II) で表される化合物である、請求項 1 に記載の 2 位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法。

〔化1〕



〔式 (I) 中、R¹ 及び R² は、それぞれ独立して、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基を示す。〕

〔化2〕

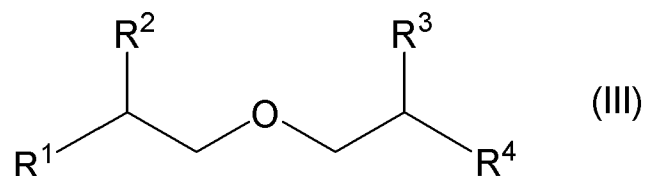


〔式 (II) 中、R³ 及び R⁴ は、それぞれ独立して、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基を示す。〕

〔請求項3〕 前記エーテル系化合物が下記一般式 (III) で表される化合物を含む請求項 2 に記載の 2 位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方

法。

[化3]



[式 (III) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基を示す。]

[請求項4] 前記工程 1 を酸触媒の存在下で行い、前記酸触媒としてスルホン酸系化合物を含む、請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載の 2 位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法。

[請求項5] 前記スルホン酸系化合物が、芳香族スルホン酸系化合物及びその水和物から選ばれる 1 種以上である請求項 4 に記載の 2 位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法。

[請求項6] 前記工程 2 の還元が、触媒を用いる接触水素還元方法である、請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載の 2 位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法。

[請求項7] 前記工程 1 と前記工程 2 との間に下記の工程 1' を行い、前記工程 2 の含アセタール組成物として、下記工程 1' で得られた含アセタール組成物 x を用いる請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載の 2 位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法。

工程 1' : 前記工程 1 で得られた含アセタール組成物をアルカリ処理した後、アセタールを含む有機相と、水相とを分離し、有機相から含アセタール組成物 x を得る工程。

[請求項8] 前記アルカリがアルカリ金属の水酸化物である、請求項 7 に記載の 2 位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法。

[請求項9] エステル系化合物の含有量が、前記 2 位に分岐構造を有するエーテル系基油の全量基準で 2.0 質量%以下である、請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項に記載の 2 位に分岐構造を有するエーテル系基油の製造方法。

[請求項10] 請求項1～9の何れか1項に記載のエーテル系基油の製造方法で得られたエーテル系基油に、冷媒を添加する工程を有する、冷凍機油組成物の製造方法。

[請求項11] 請求項1～9の何れか1項に記載のエーテル系基油の製造方法で得られたエーテル系基油に、潤滑油添加剤を添加する工程を有する、潤滑油組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/010939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M105/18(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n, C07C41/28(2006.01)n, C07C43/04(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N40/30(2006.01)n, C10N70/00(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)

C10M105/18, C07B61/00, C07C41/28, C07C43/04, C10N30/00, C10N40/30, C10N70/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	WO 2005/080305 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 01 September 2005 (01.09.2005), claims 1 to 17 & US 2008/0234152 A1 claims 1 to 19 & JP 4926698 B1 & CN 1922125 A & KR 10-2006-0132915 A & TW 200540143 A	1-11
A	WO 94/11469 A1 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 26 May 1994 (26.05.1994), claims 1 to 26; example 4 & EP 667891 A1 & DE 4237501 A1	1-11

☒ 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
07 June 2017 (07.06.17)

Date of mailing of the international search report
20 June 2017 (20.06.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/010939

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-166186 A (Clariant GmbH), 22 June 1999 (22.06.1999), claims 1 to 8; examples & US 6010989 A claims 1 to 9; examples & EP 900836 A1 & DE 19739271 A & NO 984119 A & CA 2246580 A & SK 123098 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C10M105/18(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n, C07C41/28(2006.01)n, C07C43/04(2006.01)n,
C10N30/00(2006.01)n, C10N40/30(2006.01)n, C10N70/00(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. C10M105/18, C07B61/00, C07C41/28, C07C43/04, C10N30/00, C10N40/30, C10N70/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CPlus/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
A	WO 2005/080305 A1 (出光興産株式会社) 2005.09.01, 請求項 1-17 & US 2008/0234152 A1, 請求項 1-19 & JP 4926698 B1 & CN 1922125 A & KR 10-2006-0132915 A & TW 200540143 A	1-11

☑ 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 | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

07.06.2017

国際調査報告の発送日

20.06.2017

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)

中野 孝一

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V

9153

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	WO 94/11469 A1 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 1994. 05. 26, 請求項 1-26、実施例 4 & EP 667891 A1 & DE 4237501 A1	1-11
A	JP 11-166186 A (クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベシユレ ンクテル・ハフツング) 1999. 06. 22, 請求項 1-8、実施例 & US 6010989 A, 請求項 1-9、実施例 & EP 900836 A1 & DE 19739271 A & NO 984119 A & CA 2246580 A & SK 123098 A	1-11