

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5972640号
(P5972640)

(45) 発行日 平成28年8月17日 (2016. 8. 17)

(24) 登録日 平成28年7月22日 (2016. 7. 22)

(51) Int. Cl.		F I
C 1 O M 169/04	(2006. 01)	C 1 O M 169/04
C 1 O M 129/12	(2006. 01)	C 1 O M 129/12
C 1 O M 105/38	(2006. 01)	C 1 O M 105/38
C 1 O M 107/34	(2006. 01)	C 1 O M 107/34
C 1 O M 107/24	(2006. 01)	C 1 O M 107/24

請求項の数 14 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-82202 (P2012-82202)	(73) 特許権者	000183646
(22) 出願日	平成24年3月30日 (2012. 3. 30)		出光興産株式会社
(65) 公開番号	特開2013-209592 (P2013-209592A)		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(43) 公開日	平成25年10月10日 (2013. 10. 10)	(74) 代理人	110000637
審査請求日	平成26年10月8日 (2014. 10. 8)		特許業務法人樹之下知的財産事務所
		(72) 発明者	松本 知也
			千葉県市原市姉崎海岸2-4番地4
		(72) 発明者	氣仙 忠
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		審査官	松原 宜史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷凍機用潤滑油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

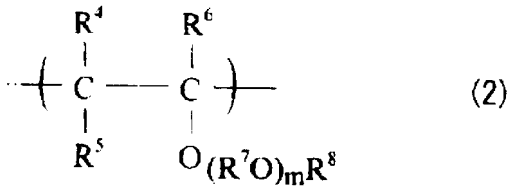
基油に添加剤を配合してなる冷凍機用潤滑油組成物であって、
 前記添加剤がクマリン化合物であり、
 前記基油が、ポリビニルエーテル、ポリアルキレングリコール、ポリオールエステル、
 および、下記式(1)で示されるエーテル系化合物からなる群から選択される少なくとも
 1種であり、
 前記クマリン化合物が、10-オキソ-2,3,5,6-テトラヒドロ-4H,10H-11-オ
 キサ-3a-アザ-1H-ベンゾ[de]アントラセン-9-カルボン酸エチル、7-(エチルアミ
 ノ)-4,6-ジメチル-2H-1-ベンゾピラン-2-オン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマ
 リン、および下記式(6)~(10)に示す化合物からなる群から選択される少なくとも
 1種であり、
 前記クマリン化合物の配合量が、当該組成物基準で0.001質量%以上10質量%以
 下であり、
 当該組成物を用いる冷凍機の冷媒が、下記分子式(A)で表される不飽和フッ化炭化水
 素化合物を含む
 ことを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。



(式中、Ra、Rdはそれぞれ水素原子、炭素数1から10までのアルキル基、炭素数2か
 ら10までのアシル基または結合部2個から6個までを有する炭素数1から10までの炭

化水素基、R_b、R_cはそれぞれ炭素数2から4までのアルキレン基、n、kは0から20までの整数であり、xは1から6までの整数である。(B)は、下記式(2)で示されるモノマー単位を3以上含んだ重合部である。)

【化1】

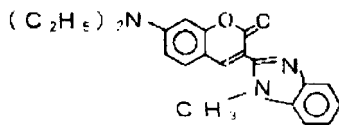


10

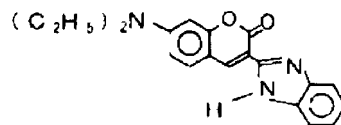
(式中、R⁴、R⁵およびR⁶はそれぞれ水素原子または炭素数1から8までの炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、R⁷は炭素数1から10までの二価の炭化水素基または炭素数2から20までの二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、R⁸は水素原子、炭素数1から20までの炭化水素基、mはその平均値が0から10までの数を示し、mが複数ある場合には構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよく、R⁴からR⁸までは構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよく、またR⁷Oが複数ある場合には、複数のR⁷Oは同一でも異なってもよい。また、式(1)におけるk、nが共に0のとき、式(2)において、mは1以上の整数である。)

20

【化2】

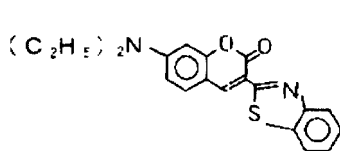


(6)

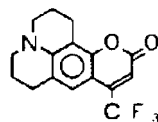


(7)

30

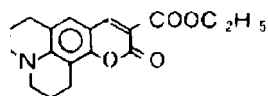


(8)



(9)

40



(10)



(式中、Rは、水素を示し、pは2から6まで、qは0、rは1から12まで、sは0から11までの整数である。ただし、分子中に炭素-炭素不飽和結合を1以上有する。)

50

【請求項 2】

請求項 1 に記載の冷凍機用潤滑油組成物において、

前記クマリン化合物が、10-オキソ-2,3,5,6-テトラヒドロ-4H,10H-11-オキサ-3a-アザ-1H-ベンゾ[de]アントラセン-9-カルボン酸エチル、7-(エチルアミノ)-4,6-ジメチル-2H-1-ベンゾピラン-2-オン、および7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリンからなる群から選択される少なくとも1種である

ことを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の冷凍機用潤滑油組成物において、

前記クマリン化合物が、10-オキソ-2,3,5,6-テトラヒドロ-4H,10H-11-オキサ-3a-アザ-1H-ベンゾ[de]アントラセン-9-カルボン酸エチルである

ことを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項 4】

請求項 1 から請求項 3 までのいずれか1項に記載の冷凍機用潤滑油組成物において、

前記クマリン化合物の配合量が、当該組成物基準で0.001質量%以上1質量%以下である

ことを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項 5】

請求項 1 から請求項 4 までのいずれか1項に記載の冷凍機用潤滑油組成物において、

前記分子式(A)で表される不飽和フッ化炭化水素化合物が、1,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO1234ze)および2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO1234yf)からなる群から選択される少なくとも1種である

ことを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項 6】

請求項 1 から請求項 4 までのいずれか1項に記載の冷凍機用潤滑油組成物において、

前記冷媒が、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO1234yf)のみである

ことを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項 7】

請求項 1 から請求項 4 までのいずれか1項に記載の冷凍機用潤滑油組成物において、

前記冷媒が、炭素数1か2の飽和フッ化炭化水素化合物と前記分子式(A)で表される炭素数3の不飽和フッ化炭化水素化合物との組み合わせである

ことを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項 8】

請求項 1 から請求項 7 までのいずれか1項に記載の冷凍機用潤滑油組成物において、

前記基油が、ポリビニルエーテルである

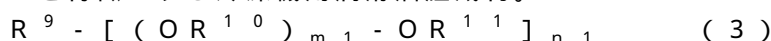
ことを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項 9】

請求項 1 から請求項 7 までのいずれか1項に記載の冷凍機用潤滑油組成物において、

前記基油が、下記式(3)で示されるポリアルキレングリコールである

ことを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。



(式中、 R^9 は水素原子、炭素数1から10までのアルキル基、炭素数2から10までのアシル基または結合部2個から6個までを有する炭素数1から10までの脂肪族炭化水素基、 R^{10} は炭素数2~4のアルキレン基、 R^{11} は水素原子、炭素数1~10までのアルキル基または炭素数2から10までのアシル基、 $n1$ は1から6までの整数、 $m1$ は $m1 \times n1$ の平均値が6から80までとなる数を示す。)

【請求項 10】

請求項 1 から請求項 7 までのいずれか1項に記載の冷凍機用潤滑油組成物において、

前記基油が、ポリオールエステルであり、

10

20

30

40

50

前記ポリオールエステルが、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタンおよびペンタエリスリトールからなる群から選択される少なくとも1種のポリオールと、炭素数3以上18以下の脂肪酸とのエステルである

ことを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項11】

請求項1から請求項7までのいずれか1項に記載の冷凍機用潤滑油組成物において、前記基油が、前記式(1)で示されるエーテル系化合物である

ことを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項12】

請求項1から請求項11までのいずれか1項に記載の冷凍機用潤滑油組成物において、前記基油の100動粘度が1から50mm²/sまでの範囲である

ことを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項13】

請求項1から請求項12までのいずれか1項に記載の冷凍機用潤滑油組成物において、前記基油に、極圧剤、油性剤、酸化防止剤、酸捕捉剤、金属不活性化剤および消泡剤の中から選ばれる少なくとも1種の添加剤をさらに配合する

ことを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

【請求項14】

請求項1から請求項13までのいずれか1項に記載の冷凍機用潤滑油組成物において、開放型カーエアコン、電動カーエアコン、ガスヒートポンプ、空調、冷蔵庫、自動販売機、ショーケース、給湯システム、および冷凍・暖房システムのいずれかの冷凍機器に用いられることを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、冷凍機用潤滑油組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

空調機システムや冷却システムには各種の冷媒が用いられているが、使用中に冷媒が外部に漏れ出す可能性がある。そこで、冷媒の漏洩箇所を特定する必要があり、今でも、石鹼水をシステム内の配管や継手に吹きかけて気泡の有無で冷媒の漏れを検知する方法が簡易的に用いられている。近年では、蛍光剤を用いた漏洩検知方法が開発され、カーエアコンでは冷凍サイクルのレシーバドライヤ内に、冷媒漏れ検出用蛍光剤が配置されているものもある。

特許文献1、2では、キサンテンやペリレン等の多環芳香族化合物からなる蛍光染料を冷却系に導入することで冷媒漏れを検出している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開昭61-211391号公報

【特許文献2】特開2006-52938号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

一方、空調機システムや冷却システムに使用される冷媒は、地球温暖化に影響を与える化合物であるため、地球温暖化係数(GWP)が低い新規冷媒が検討されている。たとえば、R1234yf冷媒など分子中に炭素-炭素間で不飽和結合を有する冷媒(不飽和フロン冷媒)や、地球温暖化係数が小さくシステム容量を小型化できる冷媒(R32)などが使用されつつある。

10

20

30

40

50

しかしながら、特許文献 1、2 に記載されたような従来の蛍光剤では、地球温暖化係数の低い冷媒を用いたシステムに適用すると、冷凍機油の熱的安定性や化学的安定性が低下することがわかってきた。

【0005】

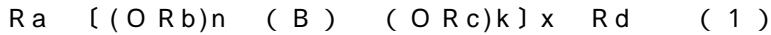
本発明は、冷媒漏れ検出用蛍光剤を含んでも現行の冷凍機油と同等以上の熱的安定性および化学的安定性を有する冷凍機用潤滑油組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

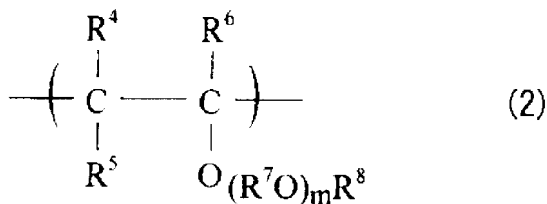
前記課題を解決すべく、本発明は、以下のような冷凍機用潤滑油組成物を提供するものである。

〔1〕基油に添加剤を配合してなる冷凍機用潤滑油組成物であって、前記添加剤がクマリン化合物であり、前記基油が、ポリビニルエーテル、ポリアルキレングリコール、ポリオールエステル、および、下記式(1)で示されるエーテル系化合物からなる群から選択される少なくとも1種であり、前記クマリン化合物が、10-オキソ-2,3,5,6-テトラヒドロ-4H,10H-11-オキサ-3a-アザ-1H-ベンゾ[de]アントラセン-9-カルボン酸エチル、7-(エチルアミノ)-4,6-ジメチル-2H-1-ベンゾピラン-2-オン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、および下記式(6)~(10)に示す化合物からなる群から選択される少なくとも1種であり、前記クマリン化合物の配合量が、当該組成物基準で0.001質量%以上10質量%以下であり、当該組成物を用いる冷凍機の冷媒が、下記分子式(A)で表される不飽和フッ化炭化水素化合物を含むことを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。



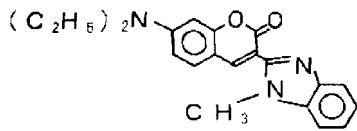
(式中、 R_a 、 R_d はそれぞれ水素原子、炭素数1から10までのアルキル基、炭素数2から10までのアシル基または結合部2個から6個までを有する炭素数1から10までの炭化水素基、 R_b 、 R_c はそれぞれ炭素数2から4までのアルキレン基、 n 、 k は0から20までの整数であり、 x は1から6までの整数である。(B)は、下記式(2)で示されるモノマー単位を3以上含んだ重合部である。)

【化1-1】

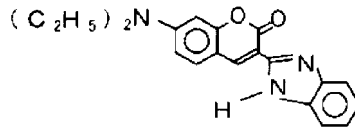


(式中、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ水素原子または炭素数1から8までの炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、 R^7 は炭素数1から10までの二価の炭化水素基または炭素数2から20までの二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、 R^8 は水素原子、炭素数1から20までの炭化水素基、 m はその平均値が0から10までの数を示し、 m が複数ある場合には構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよく、 R^4 から R^8 までは構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよく、また R^7O が複数ある場合には、複数の R^7O は同一でも異なってもよい。また、式(1)における k 、 n が共に0のとき、式(2)において、 m は1以上の整数である。)

【化 1 - 2】

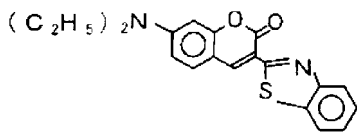


(6)

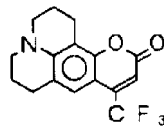


(7)

10

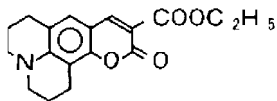


(8)

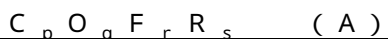


(9)

20



(10)



(式中、Rは、水素を示し、pは2から6まで、qは0、rは1から12まで、sは0から11までの整数である。ただし、分子中に炭素-炭素不飽和結合を1以上有する。)

【0007】

〔2〕上述の〔1〕に記載の冷凍機用潤滑油組成物において、前記クマリン化合物が、10-オキソ-2,3,5,6-テトラヒドロ-4H,10H-11-オキサ-3a-アザ-1H-ベンゾ[d,e]アントラセン-9-カルボン酸エチル、7-(エチルアミノ)-4,6-ジメチル-2H-1-ベンゾピラン-2-オン、および7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリンからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

〔3〕上述の〔1〕に記載の冷凍機用潤滑油組成物において、前記クマリン化合物が、10-オキソ-2,3,5,6-テトラヒドロ-4H,10H-11-オキサ-3a-アザ-1H-ベンゾ[d,e]アントラセン-9-カルボン酸エチルであることを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

〔4〕上述の〔1〕から〔3〕までのいずれか1つに記載の冷凍機用潤滑油組成物において、前記クマリン化合物の配合量が、当該組成物基準で0.001質量%以上1質量%以下であることを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

〔5〕上述の〔1〕から〔4〕までのいずれか1つに記載の冷凍機用潤滑油組成物において、前記分子式(A)で表される不飽和フッ化炭化水素化合物が、1,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO1234ze)および2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO1234yf)からなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

30

40

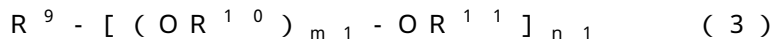
50

〔 6 〕 上述の〔 1 〕から〔 4 〕までのいずれか 1 つに記載の冷凍機用潤滑油組成物において、前記冷媒が、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (H F O 1 2 3 4 y f) のみであることを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

〔 7 〕 上述の〔 1 〕から〔 4 〕までのいずれか 1 つに記載の冷凍機用潤滑油組成物において、前記冷媒が、炭素数 1 か 2 の飽和フッ化炭化水素化合物と前記分子式 (A) で表される炭素数 3 の不飽和フッ化炭化水素化合物との組み合わせであることを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

〔 8 〕 上述の〔 1 〕から〔 7 〕までのいずれか 1 つに記載の冷凍機用潤滑油組成物において、前記基油が、ポリビニルエーテルであることを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

〔 9 〕 上述の〔 1 〕から〔 7 〕までのいずれか 1 つに記載の冷凍機用潤滑油組成物において、前記基油が、下記式 (3) で示されるポリアルキレングリコールであることを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。



(式中、 R^9 は水素原子、炭素数 1 から 10 までのアルキル基、炭素数 2 から 10 までのアシル基または結合部 2 個から 6 個までを有する炭素数 1 から 10 までの脂肪族炭化水素基、 R^{10} は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基、 R^{11} は水素原子、炭素数 1 ~ 10 までのアルキル基または炭素数 2 から 10 までのアシル基、 $n1$ は 1 から 6 までの整数、 $m1$ は $m1 \times n1$ の平均値が 6 から 80 までとなる数を示す。)

〔 10 〕 上述の〔 1 〕から〔 7 〕までのいずれか 1 つに記載の冷凍機用潤滑油組成物において、前記基油が、ポリオールエステルであり、前記ポリオールエステルが、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタンおよびペンタエリスリトールからなる群から選択される少なくとも 1 種のポリオールと、炭素数 3 以上 18 以下の脂肪酸とのエステルであることを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

〔 11 〕 上述の〔 1 〕から〔 7 〕までのいずれか 1 つに記載の冷凍機用潤滑油組成物において、前記基油が、前記式 (1) で示されるエーテル系化合物であることを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

〔 12 〕 上述の〔 1 〕から〔 11 〕までのいずれか 1 つに記載の冷凍機用潤滑油組成物において、前記基油の 100 動粘度が 1 から 50 mm² / s までの範囲であることを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

〔 13 〕 上述の〔 1 〕から〔 12 〕までのいずれか 1 つに記載の冷凍機用潤滑油組成物において、前記基油に、極圧剤、油性剤、酸化防止剤、酸捕捉剤、金属不活性化剤および消泡剤の中から選ばれる少なくとも 1 種の添加剤をさらに配合することを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

〔 14 〕 上述の〔 1 〕から〔 13 〕までのいずれか 1 つに記載の冷凍機用潤滑油組成物において、開放型カーエアコン、電動カーエアコン、ガスヒートポンプ、空調、冷蔵庫、自動販売機、ショーケース、給湯システム、および冷凍・暖房システムのいずれかの冷凍機器に用いられることを特徴とする冷凍機用潤滑油組成物。

【発明の効果】

【0008】

本発明の冷凍機用潤滑油組成物は、各種冷媒雰囲気下で熱的および化学的に安定であり、長期間に渡って漏洩検出能を発揮する。それ故、不飽和結合を有する不安定な冷媒を使用する冷凍機に対して本発明の潤滑油組成物を適用することが好ましい。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の冷凍機用潤滑油組成物 (以下、単に「本組成物」ともいう。) は、基油に添加剤を配合してなる冷凍機用潤滑油組成物であって、前記添加剤がクマリン化合物である。以下、詳細に説明する。

【0010】

基油としては、鉱油あるいは合成系基油のいずれでもよい。合成系基油としては、例え

10

20

30

40

50

ば、アルキルベンゼン（ＡＢ）、アルキルナフタレン（ＡＮ）、ポリ - - オレフィン（ＰＡＯ）、ポリビニルエーテル（ＰＶＥ）、ポリアルキレングリコール（ＰＡＧ）、ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリオールエステル（ＰＯＥ）、および、前記した式（１）で示されるエーテル化合物（ＥＣＰ）から選ばれる少なくとも１種が好適である。

以下に、まずこれらの基油について説明する。

【 0 0 1 1 】

（１）鉱油

鉱油としては、いわゆる高度精製鉱油が好ましく、例えば、パラフィン基系原油、中間基系原油あるいはナフテン基系原油を常圧蒸留するか、常圧蒸留の残渣油を減圧蒸留して得られる留出油を常法に従って精製することによって得られる精製油、あるいは精製後更に深脱口ウ処理することによって得られる深脱ろう油、更には水素化処理によって得られる水素化処理油などを挙げることができる。その際の精製法には特に制限はなく様々な方法が使用される。

10

【 0 0 1 2 】

（２）アルキルベンゼン（ＡＢ）

冷凍機油に用いられるアルキルベンゼンがいずれも使用可能であるが、アルキル基の総炭素数（アルキル基が複数の場合は、それぞれのアルキル基の総和）が２０以上のアルキルベンゼン（モノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、トリアルキルベンゼン）が好ましく、総炭素数が２０以上でしかもアルキル基を２個以上有するもの（ジアルキルベンゼンなど）が熱安定性の点からより好ましい。

20

【 0 0 1 3 】

（３）アルキルナフタレン（ＡＮ）

アルキルナフタレンとしては、ナフタレン環にアルキル基が２つまたは３つ結合したものが好適に使用される。特に、このようなアルキルナフタレンとしては、熱安定性の点から総炭素数が２０以上であるものが更に好ましい。本発明においては、これらのアルキルナフタレンは単独で用いてもよいし、また混合して用いてもよい。

【 0 0 1 4 】

（４）ポリ - - オレフィン（ＰＡＯ）

ポリ - - オレフィンとしては、種々のものが使用可能であるが、通常は炭素数８から１８までの - - オレフィンの重合体である。そのうち、好ましいものとしては、粘度指数、低温流動性、および蒸発減量の観点より、１ - ドデセン、１ - デセンあるいは１ - オクテンの重合体などを挙げることができる。なお、本発明においては、ポリ - - オレフィンとして、特にその水素化処理物が熱安定性の点から好ましく用いられる。これらのポリ - - オレフィンは単独で用いてもよいし、また混合して用いてもよい。

30

【 0 0 1 5 】

（５）ポリビニルエーテル（ＰＶＥ）

基油として用いられるポリビニルエーテルには、ビニルエーテルモノマーを重合して得られたもの（以下、ポリビニルエーテルⅠと称する。）、およびビニルエーテルモノマーとオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとを共重合して得られたもの（以下ポリビニルエーテル共重合体Ⅱと称する。）がある。

40

【 0 0 1 6 】

ポリビニルエーテルⅠの原料として用いるビニルエーテルモノマーとしては、例えばビニルメチルエーテル；ビニルエチルエーテル；ビニル - n - プロピルエーテル；ビニル - イソプロピルエーテル等が挙げられる。これらのビニルエーテル系モノマーは公知の方法により製造することができる。

ポリビニルエーテル共重合体Ⅱの原料として用いられるビニルエーテルモノマーとしては、前記例示のビニルエーテルモノマーと同じものを挙げることができ、これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。また、もう一つの原料であるオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、各種ブテン、各種ペンテン、各種ヘキセン、各種ヘプテン、各種オクテン、ジイソブ

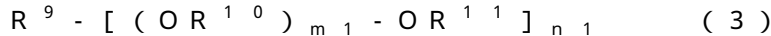
50

チレン、トリイソブチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、各種アルキル置換スチレンなどを挙げることができる。

【0017】

(6) ポリアルキレングリコール(PAG)

本組成物において、基油として用いられるポリアルキレングリコールとしては、例えば下記式(3)で示される化合物が挙げられる。



式中、 R^9 は水素原子、炭素数1から10までのアルキル基、炭素数2から10までのアシル基または結合部2個から6個までを有する炭素数1から10までの脂肪族炭化水素基、 R^{10} は炭素数2~4のアルキレン基、 R^{11} は水素原子、炭素数1~10までのアルキル基または炭素数2から10までのアシル基、 $n1$ は1から6までの整数、 $m1$ は $m1 \times n1$ の平均値が6から80までとなる数を示す。

10

【0018】

このようなポリアルキレングリコール類としては、例えばポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリ(オキシエチレン)(オキシプロピレン)グリコールジメチルエーテル、ポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル、ポリオキシプロピレングリコールジアセテートなどが、経済性および効果の点で好適である。

【0019】

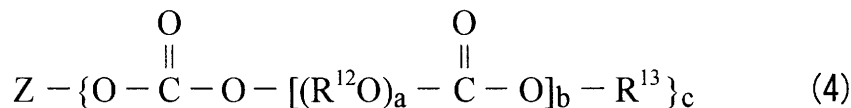
(7) ポリカーボネート(PC)

本組成物において、基油として用いられるポリカーボネート系化合物としては、1分子中にカーボネート結合を2個以上有するポリカーボネート、すなわち(イ)下記式(4)で示される化合物、および(ロ)下記式(5)で示される化合物の中から選ばれる少なくとも一種を好ましく挙げることができる。

20

【0020】

【化2】



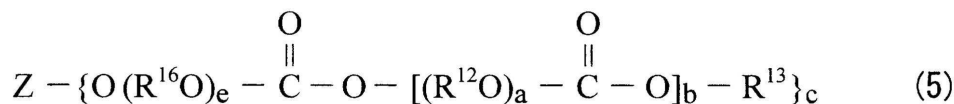
【0021】

式中、Zは炭素数1から12までのc個のアルコールから水酸基を除いた残基、 R^{12} は炭素数2から10までの直鎖状若しくは分岐状アルキレン基、 R^{13} は炭素数1から12までの一価の炭化水素基または R^{15} ($O - R^{14}$) d - (ただし、 R^{15} は水素原子または炭素数1から12までの一価の炭化水素基、 R^{14} は炭素数2から10までの直鎖状若しくは分岐状アルキレン基、 d は1から20までの整数を示す。)で示すエーテル結合を含む基、 a は1から30までの整数、 b は1から50までの整数、 c は1から6までの整数を示す。

30

【0022】

【化3】



40

【0023】

式中、 R^{16} は炭素数2から10までの直鎖状若しくは分岐状アルキレン基、 e は1から20までの整数を示し、Z、 R^{12} 、 R^{13} 、 a 、 b および c は前記と同じである。

前記式(4)および式(5)において、Zは炭素数1から12までの、一価から六価までのアルコールから、水酸基を除いた残基であるが、特に炭素数1から12までの一価のアルコールから、水酸基を除いた残基が好ましい。

【0024】

50

(8) ポリオールエステル (POE)

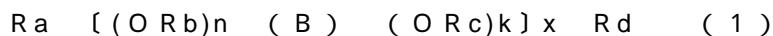
本組成物において、基油として用いられるポリオールエステル系化合物としては、ジオールあるいは水酸基を3個から20個程度まで有するポリオールと、炭素数1から24まで程度の脂肪酸とのエステルが好ましく用いられる。加水分解安定性の観点より特にポリオールが好ましく、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタンおよびペンタエリスリトールのエステルがより好ましく、冷媒との相溶性および加水分解安定性に特に優れることからペンタエリスリトールのエステルが最も好ましい。

脂肪酸としては、潤滑性の点からは、炭素数3以上のものが好ましく、炭素数4以上のものがより好ましく、炭素数5以上のものがさらにより好ましく、炭素数10以上のものが最も好ましい。また、冷媒との相溶性の点からは、炭素数18以下のものが好ましく、炭素数12以下のものがより好ましく、炭素数9以下のものがさらにより好ましい。また、直鎖状脂肪酸、分岐状脂肪酸の何れであってもよく、潤滑性の点からは直鎖状脂肪酸が好ましく、加水分解安定性の点からは分岐状脂肪酸が好ましい。さらに、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸の何れであってもよい。

【0025】

(9) エーテル系化合物

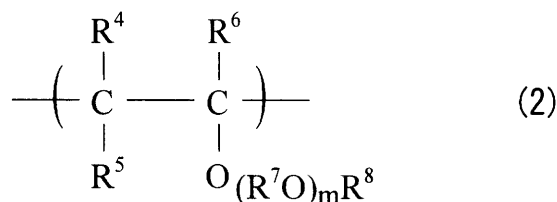
本組成物において、下記式(1)で示される構造を有するエーテル系化合物が基油として好ましく挙げられる。



ここで、式中、 R_a 、 R_d はそれぞれ水素原子、炭素数1から10までのアルキル基、炭素数2から10までのアシル基または結合部2個から6個までを有する炭素数1から10までの炭化水素基、 R_b 、 R_c はそれぞれ炭素数2から4までのアルキレン基、 n 、 k は0から20までの整数であり、 x は1から6までの整数である。(B)は、下記式(2)で示されるモノマー単位を3以上含んだ重合部である。

【0026】

【化4】



【0027】

式(2)において、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ水素原子または炭素数1から8までの炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なってもよい。 R^7 は炭素数1から10までの二価の炭化水素基または炭素数2から20までの二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示す。 R^8 は水素原子、炭素数1から20までの炭化水素基を示す。 m はその平均値が0から10までの数を示し、 m が複数ある場合には構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよく、 R^4 から R^8 までは構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよく、また R^7O が複数ある場合には、複数の R^7O は同一でも異なってもよい。また、式(1)における k 、 n が共に0のとき、式(2)において、 m は1以上の整数である。

【0028】

前記したようなエーテル系化合物は、アルキレングリコール若しくはポリアルキレングリコール、またはそれらのモノエーテルを開始剤とし、ビニルエーテルモノマーを重合させることにより、製造することができる。

エーテル系化合物としては、次の末端構造を有するもの、すなわち末端が、式(1)において R_a が水素原子、 $n=0$ であり、かつ残りの末端が、 R_d が水素原子、 $k=0$ で表される構造を有するものが合成反応の安定性の点で好ましい。

10

20

30

40

50

【0029】

また、上述した各合成系基油（化合物）の分子量は、蒸発の抑制、引火点、冷凍機油としての性能などの観点から150から5,000までの範囲が好ましく、300から3000までの範囲がより好ましい。また、粘度指数は60以上であることが好ましい。

本発明においては、上述した各基油（鉱油、合成系基油）は単独でも混合して用いてもよいが、いずれの場合でも、好ましい100動粘度は $1\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、より好ましくは $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、さらに好ましくは $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $30\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、特に好ましくは $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $20\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。

本組成物における基油の粘度指数は、好ましくは60以上であり、より好ましくは80以上であり、さらに好ましくは100以上である。

10

【0030】

本組成物では、基油に対して、クマリン化合物が添加剤として配合される。以下、この添加剤を本添加剤ともいう。

本添加剤は、冷媒および本組成物が冷凍機（冷凍システム）から漏れた場合に漏洩検出剤として機能する。すなわち、クマリン化合物のような共役系を有する化合物は、紫外線を当てることにより蛍光を発するので、漏れ箇所を容易に見つけることができる。しかも、本添加剤を配合してなる潤滑油組成物および冷媒からなる系は熱的にも化学的にも安定である。

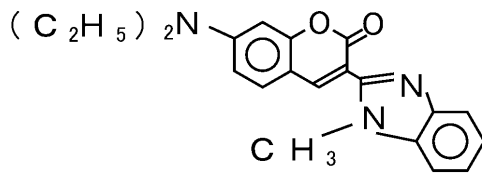
20

【0031】

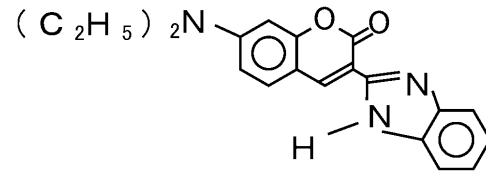
ここで、クマリン化合物とは、クマリン(coumarin化学式 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$)を基本骨格とする誘導体である。たとえば、10-オキソ-2,3,5,6-テトラヒドロ-4H,10H-11-オキサ-3a-アザ-1H-ベンゾ[de]アントラセン-9-カルボン酸エチル、7-(エチルアミノ)-4,6-ジメチル-2H-1-ベンゾピラン-2-オン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、および下記式(6)~(10)に示す化合物などが挙げられる。

【0032】

【化5】

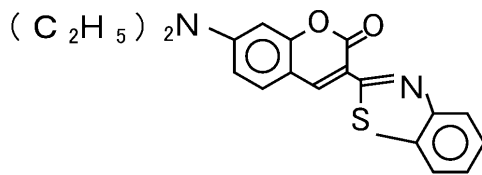


(6)

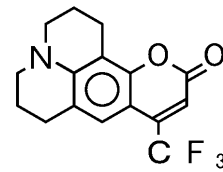


(7)

10

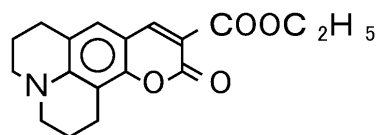


(8)



(9)

20



(10)

30

40

【0033】

上述したクマリン化合物の好ましい配合量（添加量）は、潤滑油組成物基準で、0.001質量%以上10質量%以下が好ましく、より好ましくは0.001質量%以上1質量%以下、さらに好ましくは0.001質量%以上0.1質量%以下である。配合量がこの下限値よりも少ないと、冷凍機から本組成物が漏出しても蛍光量が少なく、漏洩箇所がわかりにくくなるおそれがある。一方、上限値よりも多く配合しても漏洩検出剤としての効果の向上は特になくむしろ本組成物の安定性を阻害するおそれがある。

【0034】

50

本組成物が適用される冷媒としては、飽和フッ化炭化水素化合物（飽和HFC）、二酸化炭素（CO₂）、炭素数5以下の炭化水素（HC）、あるいはアンモニアなども挙げられるが、下記分子式（A）で示される化合物から選ばれる少なくとも1種の含フッ素有機化合物、またはこの含フッ素有機化合物と飽和フッ化炭化水素化合物との組み合わせを含む冷媒であれば地球温暖化係数が低い点で好ましい。



（式中、Rは、Cl、Br、Iまたは水素を示し、pは1から6まで、qは0から2まで、rは1から14まで、sは0から13までの整数である。ただし、qが0の場合は、pは2から6までであり、分子中に炭素-炭素不飽和結合を1以上有する。）

【0035】

上述の飽和フッ化炭化水素化合物（飽和HFC）は、冷媒として単独でも用いてもよいが、前記の一般式（A）で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の含フッ素有機化合物に、必要に応じて混合してもよい冷媒である。

この飽和HFCとしては、炭素数1から4までのアルカンのフッ化物が好ましく、特に炭素数1か2のメタンやエタンのフッ化物であるトリフルオロメタン、ジフルオロメタン、1,1-ジフルオロエタン、1,1,1-トリフルオロエタン、1,1,2-トリフルオロエタン、1,1,1,2-テトラフルオロエタン、1,1,2,2-テトラフルオロエタン、1,1,1,2,2-ペンタフルオロエタンが好適である。

【0036】

次に、前記分子式（A）で示される冷媒について詳細に説明する。

分子式（A）は、分子中の元素の種類と数を示すものであり、式（A）は、炭素原子Cの数pが1から6までである含フッ素有機化合物を表している。炭素数が1から6までの含フッ素有機化合物であれば、冷媒として要求される沸点、凝固点、蒸発潜熱などの物理的、化学的性質を有することができる。

分子式（A）において、C_pで表されるp個の炭素原子の結合形態は、炭素-炭素単結合、炭素-炭素二重結合等の不飽和結合、炭素-酸素二重結合などが含まれる。炭素-炭素の不飽和結合は、安定性の点から、炭素-炭素二重結合であることが好ましく、その数は1以上であるが、1であるものが好ましい。

【0037】

分子式（A）において、O_qで表されるq個の酸素原子の結合形態は、エーテル基、水酸基またはカルボニル基に由来する酸素であることが好ましい。この酸素原子の数qは、2であってもよく、2個のエーテル基や水酸基等を有する場合も含まれる。O_qにおけるqが0であり分子中に酸素原子を含まない場合は、pは2から6までであって、分子中に炭素-炭素二重結合等の不飽和結合を1以上有する。すなわち、C_pで表されるp個の炭素原子の結合形態の少なくとも1つは、炭素-炭素不飽和結合であることが必要である。

分子式（A）において、Rは、Cl、Br、Iまたは水素を表し、これらのいずれであってもよいが、オゾン層を破壊する恐れが小さいことから、Rは、水素であることが好ましい。

上記のとおり、分子式（A）で表される含フッ素有機化合物としては、不飽和フッ化炭化水素化合物、フッ化エーテル化合物、フッ化アルコール化合物およびフッ化ケトン化合物などが好適なものとして挙げられる。

以下、これらの化合物のうち不飽和フッ化炭化水素化合物について詳細に説明する。

【0038】

本発明において、冷凍機の冷媒として用いられる不飽和フッ化炭化水素化合物としては、例えば、分子式（A）において、Rが水素であり、pが2から6まで、qが0、rが1から12まで、sは0から11までである不飽和フッ化炭化水素化合物が挙げられる。

このような不飽和フッ化炭化水素化合物として好ましくは、例えば、炭素数2から6までの直鎖状または分岐状の鎖状オレフィンや炭素数4から6までの環状オレフィンのフッ素化物を挙げることができる。

具体的には、1個から3個までのフッ素原子が導入されたエチレン、1個から5個まで

10

20

30

40

50

のフッ素原子が導入されたプロペン、1個から7個までのフッ素原子が導入されたブテン類、1個から9個までのフッ素原子が導入されたペンテン類、1個から11個までのフッ素原子が導入されたヘキセン類、1個から5個までのフッ素原子が導入されたシクロブテン、1個から7個までのフッ素原子が導入されたシクロペンテン、1個から9個までのフッ素原子が導入されたシクロヘキセンなどが挙げられる。

【0039】

これらの不飽和フッ化炭化水素化合物の中では、炭素数2か3の不飽和フッ化炭化水素化合物が好ましく、特にプロペンのフッ化物がより好ましい。具体的には、分子式(A)で示される化合物が、 $C_3H_2F_4$ 、 $C_3H_3F_3$ および $C_3H_4F_2$ のいずれかの分子式で示される化合物であることが地球温暖化係数が低い点で好ましい。これらのプロペンのフッ化物としては、例えばペンタフルオロプロペンの各種異性体、3,3,3-トリフルオロプロペン、1,3,3,3-テトラフルオロプロペンおよび2,3,3,3-テトラフルオロプロペンなどを挙げることができるが、特に、1,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO1234ze)および2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO1234yf)が地球温暖化係数が低い点で好ましい。

10

また、炭素数1か2の飽和フッ化炭化水素冷媒と炭素数3の不飽和フッ化炭化水素冷媒との組み合わせも好適に用いられる。このような組み合わせとしては、例えば前記のHFO1234yfと CH_2F_2 (HFC32)との組み合わせ、HFO1234zeとHFC32との組み合わせ、HFO1234yfと CHF_2CH_3 (HFC152a)との組み合わせ、およびHFO1234zeとHFC152aとの組み合わせなどを挙げることができる。

20

【0040】

本組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、極圧剤、油性剤、酸化防止剤、酸捕捉剤、金属不活性化剤および消泡剤の中から選ばれる少なくとも1種の添加剤を含有させることができる。

極圧剤としては、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸性亜リン酸エステルおよびこれらのアミン塩などのリン系極圧剤、カルボン酸の金属塩、硫化油脂、硫化脂肪酸、硫化エステル、硫化オレフィン、ジヒドロカルビルポリサルファイド、チオカーバメート類、チオテルペン類、およびジアルキルチオジプロピオネート類などの硫黄系極圧剤を挙げることができる。

30

上記極圧剤の配合量は、潤滑性および安定性の点から、組成物全量に基づき、0.001質量%以上10質量%以下が好ましい。

【0041】

油性剤の例としては、ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪族飽和および不飽和モノカルボン酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸などの重合脂肪酸、リシノレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸などのヒドロキシ脂肪酸、ラウリルアルコール、オレイルアルコールなどの脂肪族飽和および不飽和モノアルコール、ステアリルアミン、オレイルアミンなどの脂肪族飽和および不飽和モノアミン、ラウリン酸アミド、オレイン酸アミドなどの脂肪族飽和および不飽和モノカルボン酸アミド、グリセリン、ソルビトールなどの多価アルコールと脂肪族飽和または不飽和モノカルボン酸との部分エステル等が挙げられる。

40

上記油性剤の配合量は、組成物全量に基づき、0.01質量%以上10質量%以下が好ましい。

【0042】

酸化防止剤としては、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等のフェノール系、フェニル-ナフチルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等のアミン系が好ましい。酸化防止剤の好ましい配合量は、効果および経済性などの点から、組成物全量に基づき、0.01質量%以上5質量%以下である。

【0043】

50

酸捕捉剤としては、例えばフェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル（例えば、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル）、フェニルグリシジルエステル、アルキルグリシジルエステル、シクロヘキセンオキシド、 α -オレフィンオキシド、エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物を挙げることができる。中でも相溶性の点でフェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、 α -オレフィンオキシドが好ましい。

また、その好ましい配合量は、効果およびスラッジ発生の抑制の点から、組成物全量に基づき、0.005質量%以上5質量%以下である。

【0044】

本発明においては、この酸捕捉剤を配合することにより、本組成物の安定性をより向上させることができる。また、前記した極圧剤および酸化防止剤を併用することにより、さらに安定性を向上させる効果が発揮される。

金属不活性化剤としては、例えばN-[N', N'-ジアルキル（炭素数3から12までのアルキル基）アミノメチル]トルトリアゾールなどを挙げることができ、前記消泡剤としては、例えばシリコン油やフッ素化シリコン油などを挙げることができる。

【0045】

本組成物においては、好ましい40動粘度は、 $1\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $400\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、より好ましくは $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $300\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、さらに好ましくは $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $200\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。

本組成物を使用する冷凍機では、前記各種冷媒と本組成物の使用量について、冷媒/本組成物の質量比で99/1~10/90、更に95/5~30/70の範囲にあることが好ましい。冷媒の量が上記範囲よりも少ない場合は冷凍能力の低下が見られ、また上記範囲よりも多い場合は潤滑性能が低下し好ましくない。

【0046】

本組成物が好適に使用される冷凍機（冷凍システム）としては、圧縮機、凝縮器、膨張機構（キャピラリチューブ、膨張弁）、蒸発器を必須構成要素とする冷凍システム、あるいはエJECTAサイクルを有する冷凍システムや乾燥装置（乾燥剤：天然・合成ゼオライト）を有する冷凍システムを挙げることができる。前記圧縮機は、開放型、半密閉型、密閉型のいずれでもよく、密閉型のモーターはACモーターまたはDCモーターである。また、圧縮方式としてはロータリ式、スクロール式、スイング式あるいはピストン式いずれでもよい。圧縮機としては0.2kW程度の小型圧縮機でもよく、30kW程度の大型圧縮機でもよい。

また、この冷凍システムにおいては、システム内の水分含有量は500質量ppm以下が好ましく、300質量ppm以下がより好ましい。また、残存空気分圧は、13kPa以下が好ましく、10kPa以下さらには5kPa以下がより好ましい。

【0047】

本組成物は、基油に添加剤としてクマリン化合物が配合されているので、潤滑油組成物の熱的および化学的安定性を損なわない。それ故、本発明の冷凍機用潤滑油組成物を使用するカーエアコン、電動カーエアコン、ガスヒートポンプ、空調、冷蔵庫、自動販売機またはショーケースの各種給湯システム、および冷凍・暖房システム冷凍機などでは、長期間安定して冷媒の漏洩検出が可能となる。本組成物は、これらの各種機器に対して安定性の低い不飽和フロン冷媒を用いた場合に極めて有効である。

【実施例】

【0048】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

〔実施例1~10および比較例1~5〕

表1、2に示す配合組成の潤滑油組成物を調製し、以下に示す熱安定性試験により組成物の熱的・化学的安定性を評価した。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

< 熱安定性試験 >

内容積 200 mL のオートクレーブに、組成物 / 冷媒 (30 g / 30 g の比率、組成物中の水分 500 質量 ppm) と、鉄、銅およびアルミニウムからなる金属触媒を充填して封管し (空気 25 mL)、温度 175 の条件にて 168 時間保持後、酸価を測定した。なお、酸価は、JIS K 2501 に規定される「潤滑油中和試験方法」に準拠し、電位差法により測定した。

冷媒としては、HFO 1234yf (2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペン) を用いた。

【 0 0 5 0 】

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
基油	PAG	94.2	93.8	94.2	94.2	-	-	-	-	-
	PVE	-	-	-	-	94.2	-	-	-	-
	ECP	-	-	-	-	-	94.2	93.8	-	-
	POE	-	-	-	-	-	-	-	94.2	93.8
配合組成 (質量%)	漏洩検出剤1	0.1	0.5	-	-	0.1	0.1	0.5	0.1	0.5
	漏洩検出剤2	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
	漏洩検出剤3	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-
	その他添加剤 (合計)	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
熱安定性 試験	酸価 mgKOH/g	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
		0.01	0.02	0.06	0.02	0.01	0.02	0.05	0.02	0.05

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
配合組成 (質量%)	PAG	93.8	-	-	-
	PVE	-	94.2	-	-
	ECP	-	-	94.2	-
	POE	-	-	-	94.2
	漏洩検出剤4	0.1	0.5	0.1	0.1
その他添加剤 (合計)	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
熱安定性 試験	酸価 mgKOH/g 0.31	0.65	0.39	0.36	0.37

10

20

30

40

【0052】

用いた基油は以下の通りである。

PAG：ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、100 動粘度：9.25 mm²/s

PVE：ポリビニルエーテル、100 動粘度：15.97 mm²/s

ECP：ポリビニルエーテル - ポリアルキレングリコール共重合体（モル比1：1）、100 動粘度：9.56 mm²/s

50

POE：ポリオールエステル)、40 動粘度：68.5 mm²/s

【0053】

表中の漏洩検出剤等は、以下の通りである。

漏洩検出剤1：10-オキソ-2,3,5,6-テトラヒドロ-4H,10H-11-オキサ-3
a-アザ-1H-ベンゾ[d,e]アントラセン-9-カルボン酸エチル

漏洩検出剤2：7-(エチルアミノ)-4,6-ジメチル-2H-1-ベンゾピラン-2-オン

漏洩検出剤3：7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン

漏洩検出剤4：2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ピフェニル)-1,3,4-オキサ
ジアゾール

その他添加剤：酸化防止剤、酸捕捉剤、酸素捕捉剤、極圧剤

10

【0054】

〔評価結果〕

表1の結果より、添加剤としてクマリン化合物を配合した潤滑油組成物と冷媒とを混合した系である実施例1～10では、いずれも酸価はほとんど高くなっておらず、熱的・化学的安定性が高いことがわかる。

一方、表2の結果より、実施例で用いた添加剤とは異なる構造を有する添加剤を配合した比較例1～5では、いずれも酸価が高くなっており熱的・化学的安定性が十分でないことがわかる。

以上の結果より、所定の添加剤を配合した本発明の冷凍機用潤滑油組成物は、不安定な構造を有する冷媒を用いた冷凍機に適用しても長期間安定して冷媒の漏れ検出が可能であることが理解される。

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
C 0 9 K	5/04	(2006.01)	C 0 9 K	5/04	F
C 1 0 N	20/02	(2006.01)	C 1 0 N	20:02	
C 1 0 N	30/08	(2006.01)	C 1 0 N	30:08	
C 1 0 N	30/10	(2006.01)	C 1 0 N	30:10	
C 1 0 N	40/30	(2006.01)	C 1 0 N	40:30	

(56) 参考文献 特開 2 0 0 7 - 0 2 3 2 2 7 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 0 / 0 5 9 6 7 7 (W O , A 1)
特開 2 0 1 1 - 2 0 2 0 3 2 (J P , A)
特表 2 0 0 7 - 5 1 1 6 4 5 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 3 2 0 2 2 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0
C 1 0 N 1 0 / 0 0 - 8 0 / 0 0
C 0 9 K 5 / 0 4