

## (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

2022年8月18日(18.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/172935 A1

(51) 国際特許分類:

**C07C 43/275** (2006.01) *C10N 40/12* (2006.01)  
**C10N 30/00** (2006.01) *C10N 40/13* (2006.01)  
**C10N 30/08** (2006.01) *C10N 40/25* (2006.01)  
**C10N 40/02** (2006.01) *C10N 40/30* (2006.01)  
**C10N 40/04** (2006.01) *C10N 50/10* (2006.01)  
**C10N 40/08** (2006.01) **C10M 105/18** (2006.01)

(21) 国際出願番号 : PCT/JP2022/005004

(22) 国際出願日 : 2022年2月9日(09.02.2022)

(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 2021-020368 2021年2月12日(12.02.2021) JP

(71) 出願人: 株式会社 M O R E S C O (**MORESCO CORPORATION**) [JP/JP]; 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5番3号 Hyogo (JP).(72) 発明者: 前田 達也 (**MAEDA, Tatsuya**); 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5番3号 株式会社 M O R E S C O 内 Hyogo (JP). 林 麻由美 (**HAYASHI, Mayumi**); 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5番3号 株式会社 M O R E S C O 内 Hyogo (JP). 山下 孝平 (**YAMASHITA, Kohei**); 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5番3号 株式会社 M O R E S C O 内 Hyogo (JP). 畑 雅幸 (**HATA, Masayuki**); 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5番3号 株式会社 M O R E S C O 内 Hyogo (JP).(74) 代理人: 小谷 昌崇, 外 (**KOTANI, Masataka et al.**); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島2丁目2番2号大阪中之島ビル2階 Osaka (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, IT, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

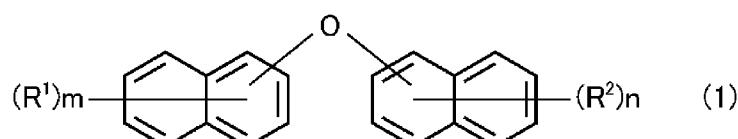
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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: DINAPHTHYL ETHER COMPOUND AND LUBRICANT COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称 : ジナフチルエーテル化合物およびそれを含む潤滑油組成物



(57) Abstract: One aspect of the present invention relates to a dinaphthyl ether compound which is expressed by formula (1). (Chemical formula 1) (In formula (1),  $R^1$  and  $R^2$  may be the same as or different from each other, and each represents a linear or branched hydrocarbon group having 6 to 32 carbon atoms; and each of m and n represents a real number of 0 or more, while satisfying  $1.0 \leq m + n \leq 3.0$ .)

(57) 要約: 本発明の一局面は、式 (1) で示される、ジナフチルエーテル化合物に関する。【化1】 (式 (1) 中、 $R^1$  および  $R^2$  は、同一または異なって、炭素数 6 ~ 32 の直鎖もしくは分岐鎖の炭化水素基であり ; m および n はそれぞれ 0 以上の実数であり、かつ、 $1.0 \leq m + n \leq 3.0$  を満たす)

## 明 細 書

### 発明の名称 :

ジナフチルエーテル化合物およびそれを含む潤滑油組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、ジナフチルエーテル化合物およびそれを含む潤滑油組成物等に関する。

### 背景技術

[0002] 潤滑油や潤滑油組成物は、様々な機械装置などの可動部や可動面間の摩擦や摩耗を低減するために用いられる。

[0003] 特に、潤滑油、潤滑グリース等は、高温、高速、高荷重、放射線下といったより過酷な条件下で使用されるようになっており、いっそう優れた耐熱性を有する潤滑油剤が求められている。

[0004] 使用条件が高温、高速になった場合には、潤滑に用いられる潤滑油およびグリース等は油膜切れによる温度上昇や、熱劣化、酸化劣化を引き起こし、それによる潤滑油基油の蒸発の促進により、スラッジの生成、機械装置の破損や寿命低下につながる。

[0005] このため、高温条件下で使用可能な潤滑油、グリースは種々検討されており、一般的には、高温条件での改良は、潤滑油およびグリースの組成中、最も多く含有する基油によるところが大きい。

[0006] これまでに、耐熱性を備える潤滑油として、フェニル基の数が3～5であり、かつ炭素数10～20のアルキル置換基を少なくとも1個有するポリフェニルエーテルを有効成分として含有するフェニルエーテル系合成潤滑油（特許文献1）が知られている。また、耐放射線性を有する潤滑油として、o-(m-フェノキシフェノキシ)ジフェニル0～70重量%および、m-(m-フェノキシフェノキシ)ジフェニル25～75%および、アルキル炭素数が10～20個であるモノアルキルジフェニルエーテルあるいはジアルキルジフェニルエーテル75～25%から成る耐放射線性潤滑油（特許文献2

) が知られている。

[0007] 特許文献1および2に記載の潤滑油剤は、優れた耐熱性や耐放射線性を備えているが、現在、潤滑油、潤滑グリースなどの潤滑油剤は、より過酷な条件の下で使用されるようになっており、より優れた耐熱性を備える潤滑油剤が求められている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特公昭62-44797号公報

特許文献2：特公昭62-59760号公報

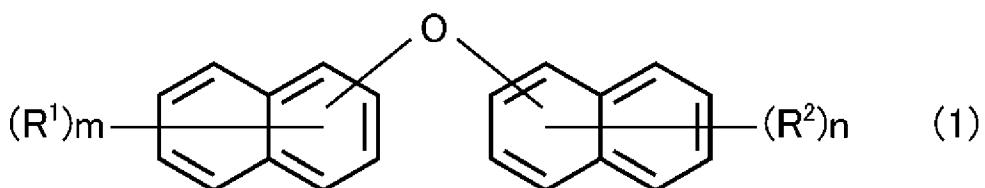
### 発明の概要

[0009] 本発明の課題は、前記問題点を解決することにある。すなわち、より優れた耐熱性を備え、より過酷な条件下で使用できる潤滑油として用いられる化合物を提供することを目的とする。

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決すべく銳意研究した結果、下記構成のジナフチルエーテル化合物によって、上記目的を達することを見出し、この知見に基づいて更に検討を重ねることによって本発明を完成した。

[0011] すなわち、本発明の一局面に係るジナフチルエーテル化合物は、下記式(1)で示される化合物である。

[0012] [化1]



[0013] (式(1)中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同一または異なって、炭素数6～32の直鎖もしくは分岐鎖の炭化水素基であり；mおよびnはそれぞれ0以上の実数であり、かつ、1. 0 ≤ m + n ≤ 3. 0を満たす)

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、実施例1で合成したジナフチルエーテルのガスクロマトグラフ

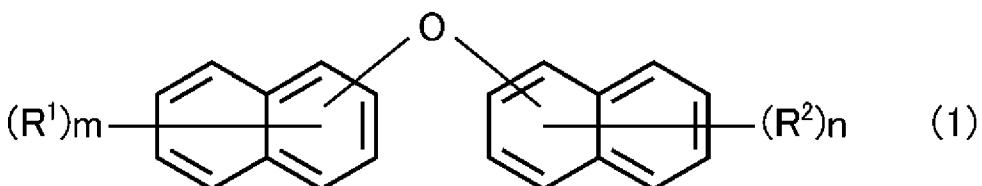
イー（G C）チャートを示す。

[図2]図2は、炭化水素基置換数を求めるためのモデル化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す。

### 発明を実施するための形態

[0015] 本発明のジナフチルエーテル化合物は、上述したように、下記式(1)で示される化合物である。

[0016] [化2]



[0017] 式(1)中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同一または異なって、炭素数6～32の直鎖もしくは分岐鎖の炭化水素基である。また、mおよびnはそれぞれ0以上の実数であり、かつ、1. 0 ≤ m + n ≤ 3. 0を満たす。

[0018] このような構成のジナフチルエーテル化合物は、上記先行文献に記載されているような従来の化合物と同等程度の潤滑性を維持しつつ、非常に優れた耐熱を有するため、潤滑油として非常に有用である。より具体的には、前記ジナフチルエーテル化合物は高温での蒸発損失が少なく、高温下における寿命も長いため、より高温で使用される高温用潤滑油または耐熱グリースの基油として好適に使用することができる。

[0019] したがって、本発明によれば、より優れた耐熱性を備え、より過酷な条件下で使用できる潤滑油として用いられるジナフチルエーテル化合物を提供することができる。

[0020] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0021] 本実施形態のジナフチルエーテル化合物は、上記式(1)で示される化合物である。

[0022] 式(1)中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同一または異なって、炭素数6～32の炭

化水素基であるが、例えば、前記式（1）中のmまたはnのうちいずれかが0である場合、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>のうちいずれか一方は水素原子であってもよい。すなわち、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、いずれか一方が水素原子であってもよいが、少なくとも一方は前記炭化水素基である。

[0023] 前記炭化水素基の炭素数が6未満であると、炭化水素基を有さないジナフチルエーテルの物性が大きく作用し、流動性が悪くなると考えられる。また、分子量が小さいため蒸発量が多くなってしまう。一方で、炭素数が32を超えると分子同士の相互作用が大きくなり、粘度が高くなりすぎて一般的に使用される粘度範囲を超えると考えられる。炭化水素基の炭素数が6～32であるとき、耐熱性と低温特性のバランスがよく好適である。炭化水素基の炭素数の下限値は16以上、上限値は28以下がより好ましい。

[0024] 本実施形態において、前記炭素数6～32の炭化水素基の構造は、直鎖もしくは分枝鎖である。具体的には、直鎖の炭化水素基としては、例えば、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、イコシル基、ドコシル基、テトラコシル基、ヘキサコシル基、オクタコシル基などのアルキル基；オクテン基、デセン基、ヘキサデセン基、ドデセン基、オクタデセン基、イコセン基、ドコセン基、テコラコセン基、ヘキサコセン基、オクタコセン基等のアルキレン基；シクロヘキシル基等が挙げられる。分岐鎖の炭化水素基としては、例えば、1-メチルウンデシル基、1-エチルデシル基、1-メチルトリデシル基、1-エチルドデシル基、1-メチルペンタデシル基、1-エチルテトラドデシル基、1-メチルヘプタデシル基、1-エチルオクタデシル基、1-メチルノナデシル基、1-エチルオクタデシル基、2-エチルヘキシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、1-ブチル-1-メチルペンチル基、1-ブチル-1-メチルヘプチル基、1-メチル-1-ペンチルオクチル基、1-ヘキシル-1-メチルノニル基、1-ヘプチル-1-メチルデシル基、1-メチル-1-オクチルウンデシル基、1-デシル-1-メチルトリデシル基、1-ドデシル-1-メチルペ

ンタデシル基、2-オクチルドデセン基、2-デシルテトラデセン基、シクロヘキシリ基等が挙げられる。熱安定性に優れることから、炭化水素基は飽和炭化水素基であることが好ましい。前記炭化水素基は複数の種類を同時に用いてもよい。この場合、炭化水素基の炭素数はその平均で表す。

- [0025] これらの炭化水素基中でも、より優れた耐熱性が得られるという観点から、炭素数12～32の炭化水素基であることが好ましく、好適には、1-メチルウンデシル基、1-メチルトリデシル基、1-メチルペントデシル基、1-メチル-1-オクチルウンデシル基、1-デシル-1-メチルトリデシル基、1-ドデシル-1-メチルペントデシル基、ヘキサデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基等が例示される。
- [0026] 上述したような炭化水素基は、前記式(1)において、mおよびnが、1. 0≤m+n≤3. 0を満たすのであれば、2つのナフチル基のいずれに結合してもよく、またナフチル基のいずれの位置に結合してもよい。また、例えば、m+nが1である場合、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>のうちいずれかが水素原子であってもよい。
- [0027] 上記式(1)の化合物において、mおよびnはそれぞれ0以上の実数であり、かつ、1. 0≤m+n≤3. 0を満たす。m+nが1. 0未満となると、炭化水素基を有さないジナフチルエーテルの物性が出現し、流動性が悪くなると考えられる。また、分子量が小さいため蒸発量を十分に抑制することができない。一方でm+nが3. 0を超えると、分子同士の相互作用が大きくなり粘度が高くなりすぎる。本実施形態において、m+nは、直鎖または分岐鎖の炭化水素基置換数（以下、単に、アルキル置換数とも称す）を示している。
- [0028] 本実施形態の化合物は、例えば、0≤m+n≤2. 0の化合物と、2. 0≤m+n≤3. 0の化合物との混合物等であってもよい。このように複数の異なるm+n値を有する化合物の混合物である場合、m+nの値は、本実施形態の化合物に含まれるジナフチルエーテル化合物におけるm+nの平均値

を意味する。

- [0029] 好ましい実施形態において、前記 $m+n$ は1以上、2.5以下であることより望ましい。
- [0030] 本実施形態において、炭化水素基置換数は、後述の実施例に示す方法によって測定することができる。
- [0031] 本実施形態のジナフチルエーテル化合物の質量平均分子量は、450～800程度であることが好ましい。ジナフチルエーテル化合物の質量平均分子量が大きければ耐熱性に優れるという利点がある。よって、質量平均分子量が前記範囲であれば、動粘度や流動点が高すぎず、耐熱性が優れる。一方で、質量平均分子量が前記範囲より小さいと、耐熱性が劣る傾向にある。
- [0032] なお、本実施形態におけるジナフチルエーテル化合物の質量平均分子量とは、後述の実施例に示すように、<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定した値である。なお、以下では質量平均分子量を単に「平均分子量」とも称す。
- [0033] 上述したようなジナフチルエーテル化合物の製造方法は、特に限定はされないが、例えば、以下のような合成方法で得ることができる。
- [0034] まず、2-ナフトールとN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと記す）を、炭酸カリウムとヨウ化銅と混合して窒素置換を行い、そこへ1-ブロモナフタレンを滴下することによって、ジナフチルエーテルを得る。
- [0035] 次に、例えば、触媒として塩化アルミニウム等を用いて、前記ナフチルエーテルと、直鎖もしくは分岐鎖オレフィン等とを反応させることによって、本実施形態のジナフチルエーテル化合物を得ることができる。
- [0036] 本発明には、上述したようなジナフチルエーテル化合物を含む潤滑油組成物も包含される。
- [0037] 本実施形態の潤滑油組成物には、前記ジナフチルエーテル化合物以外に、その性能をさらに向上させる目的で、または、必要に応じてさらなる性能を付与するために、本発明の効果を損なわない範囲で、鉱物油の他、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、ポリオールエステル、ジエステル、ポリアルキレングリコール、シリコーン油、変性シリコーン油、アルキルジフェニルエーテル油

、マルチプルアルキレートシクロペンタン油、シラハイドロカーボン油などの合成油を混合することができる。さらに、必要に応じて酸化防止剤、極圧剤、摩擦調整剤、金属不活性化剤、消泡剤、増粘剤、着色剤等の各種添加剤を単独でまたは複数を組み合わせて配合しても良い。

- [0038] 添加剤としては、一般的に潤滑油に使用される酸化防止剤を特に限定なく使用することができるが、酸化防止剤としては、例えば、フェノール系化合物やアミン系化合物、リン系化合物、硫黄系化合物等が挙げられる。
- [0039] 極圧剤としては、例えば、リン系化合物、硫黄系化合物等が挙げられる。
- [0040] 摩擦調整剤としては、例えば、モリブデンジチオカーバメートのようなモリブデン系化合物、グリセリンモノステアレートのような脂肪酸誘導体類等が挙げられる。
- [0041] 金属不活性化剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、トリルトリアゾール系、チアジアゾール系、およびイミダゾール系化合物等が挙げられる。
- [0042] 消泡剤としては、例えば、ポリアクリレート、およびスチレンエステルポリマー等が挙げられる。
- [0043] 増粘剤としては、例えば、金属石鹼（例えば、リチウム石鹼）、シリカ、膨張黒鉛、ポリ尿素、粘土（例えば、ヘクトライトまたはベントナイト）等が挙げられる。
- [0044] 本実施形態の潤滑油組成物において、前記ジナフチルエーテル化合物を基油として含む場合、その含有量は、耐熱性確保の観点から潤滑油組成物全体（総質量）に対して50～100質量%程度であることが好ましい。また、その場合、前記潤滑油組成物における添加剤等の含有量は、50～0質量%程度であることが好ましい。
- [0045] さらに、前記ジナフチルエーテル化合物を潤滑油組成物の添加剤として使用することも可能であり、その場合、前記ジナフチルエーテル化合物の含有量は潤滑油組成物全体（総質量）に対して1～49質量%程度であることが好ましい。

[0046] また、本発明には、上述したようなジナフチルエーテル化合物を含む、高温用潤滑油および耐熱グリースも包含される。

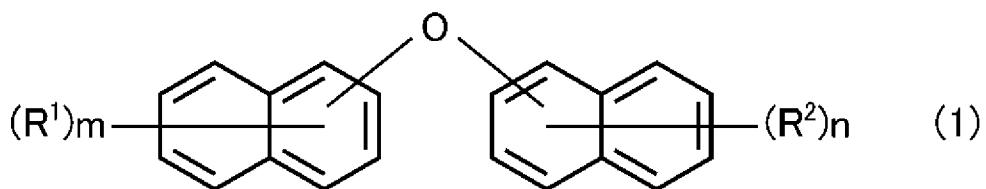
[0047] 上述したような潤滑油組成物、高温用潤滑油および耐熱グリースは、軸受用潤滑剤、含浸軸受用の潤滑剤、グリース基油、冷凍機油、可塑剤等として好適に使用される。特に、高温条件下で使用される各種潤滑油、例えば、軸受油、流体軸受油、含油軸受油、グリース基油、含油プラスチックス油、ギヤ油、ジェットエンジン油、断熱エンジン油、ガスタービン油、自動変速機油、真空ポンプ油、油圧作動液等として好適に使用できる。

[0048] また、上述したようなジナフチルエーテル化合物は耐放射線性にも優れているため、耐放射線性潤滑油や耐放射線性グリースとしても好適に使用できると考えられる。

[0049] 本明細書は、上述したように様々な態様の技術を開示しているが、そのうち主な技術を以下に纏める。

[0050] 本発明の一局面に係るジナフチルエーテル化合物は、下記式（1）で示される化合物である。

[0051] [化3]



[0052] (式（1）中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同一または異なって、炭素数6～32の直鎖もしくは分岐鎖の炭化水素基であり；mおよびnはそれぞれ0以上の実数であり、かつ、1. 0≤m+n≤3. 0を満たす)

[0053] このような構成により、従来の潤滑油より優れた耐熱性を有する化合物を提供することができる。

[0054] 本発明の他の局面に関する潤滑油組成物は、上述のジナフチルエーテル化合物を含むことを特徴とする。

[0055] 本発明のさらに他の局面に関する高温用潤滑油および耐放射線性潤滑油は、上述のジナフチルエーテル化合物を含むことを特徴とする。

[0056] 本発明のさらに他の局面に関する耐熱グリースおよび耐放射線性グリースは、上述のジナフチルエーテル化合物を含むことを特徴とする。

[0057] 本発明に係る潤滑油組成物、高温用潤滑油、耐熱グリースは、非常に優れた耐熱性を備えているため、過酷な条件（特に高温下）での使用に適している。

## 実施例

[0058] 以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0059] [化合物の合成]

(実施例1：化合物1)

攪拌機、温度計、滴下ロートおよび冷却管を取り付けた容積5 L四つ口フラスコに2-ナフトール450 g (3.12モル)と炭酸カリウム862 g (6.24モル)、ヨウ化銅119 g (0.62モル)およびNMP1000 gを入れ、窒素置換を行ったのち反応系の温度を175°Cまで加熱した。120°Cになった時点で1-ブロモナフタレン1292 g (6.24モル)の滴下を開始した。滴下終了後、175°Cで6時間攪拌を行った。反応終了後90°Cになるまで自然冷却しキョーワード1000 s (アルカリ吸着剤；協和化学工業株式会社製) 60 gを投入し、30分間攪拌した。続けて、活性白土40 gを投入し、90°Cで30分攪拌した後、減圧ろ過により、固体分を除去した。ろ滓をNMPに攪拌し、減圧ろ過を3回繰り返した。得られたろ液を80 Paにおいて215°Cから240°Cで減圧蒸留して、留分として常温で固体の1, 2-ジナフチルエーテル (ジナフチルオキサイド: 1, 2-DNO) を取得した。ここで得られた化合物に5重量%の活性白土を加え90°Cで30分攪拌し、減圧ろ過により混入したグリース等を除去した。ジナフチルエーテルのGCチャートを図1に示した（測定条件は、後述する）。純度は94.0%であった。ここで合成したジナフチルエーテルは実施例2から6までの反応材料としても使用した。

[0060] 次に、攪拌機、滴下ロート、温度計を取り付けた500 mLの四つ口フラ

スコにジナフチルエーテル 200 g (0.74 モル) と無水塩化アルミニウム 2.33 g (0.017 モル) を入れ、90°C に加熱して無水塩化アルミニウムを溶解した後、反応系の温度を 110°C に保ちながら、1-ヘキサデセン 83 g (0.37 モル) を 2 時間かけて滴下し、置換反応を行った。滴下終了後、110°C で 5 時間攪拌を続けた後、90°C になるまで自然冷却し、キヨーワード 1000 s を無水塩化アルミニウムの 5.5 倍量投入し、30 分間攪拌した。続けて、活性白土を無水塩化アルミニウムの 3.65 倍量投入し、90°C で 30 分攪拌した後、減圧ろ過により、無水塩化アルミニウムおよびその他副生する酸性物質を除去した。ここで得られたろ液を 80 Pa において 320°C で減圧蒸留して、未反応の原料等を除去し、モノアルキル置換体を主成分とするアルキル置換ジナフチルエーテル（化合物 1：アルキル (C16)-1-(2-ナフチルオキシ) ナフタレン (C16-1, 2-DNO)）を得た。ここで得られた化合物に 5 重量% の活性白土を加え 90°C で 30 分攪拌し、減圧ろ過により混入したグリース等を除去した。なお、評価はグリース等を除去した化合物 1 について行った。以下、実施例 1～7、比較例 1～4 も同様にグリース等を除去して評価を行った。

[0061] (実施例 2：化合物 2)

反応に容積 500 mL の四つ口フラスコを用い、実施例 1 で得たジナフチルエーテル 120 g (0.44 モル) と無水塩化アルミニウム 1.05 g (0.0078 モル)、1-ドデセン 37 g (0.22 モル) を用い、80 Pa において 260°C から 300°C で減圧蒸留して留分としてモノアルキル置換体を得た以外は、実施例 1 と同様の条件で、モノアルキル置換体を主成分とするアルキル置換ジナフチルエーテル（化合物 2：アルキル (C12)-1-(2-ナフチルオキシ) ナフタレン (C12-1, 2-DNO)）を得た。

[0062] (実施例 3：化合物 3)

反応に容積 500 mL の四つ口フラスコを用い、実施例 1 で得たジナフチルエーテル 100 g (0.37 モル) と無水塩化アルミニウム 1.57 g (0.017 モル) を用い、80 Pa において 260°C から 300°C で減圧蒸留して留分としてモノアルキル置換体を得た以外は、実施例 1 と同様の条件で、モノアルキル置換体を主成分とするアルキル置換ジナフチルエーテル（化合物 3：アルキル (C10)-1-(2-ナフチルオキシ) ナフタレン (C10-1, 2-DNO)）を得た。

0.012モル)、1-ドデセン56g(0.33モル)を用い、80Paにおいて300°Cで減圧蒸留して、未反応の原料およびモノアルキル置換体等を除去した以外は、実施例1と同様の条件で、ジアルキル置換体を主成分とするアルキル置換ジナフチルエーテル(化合物3：ジアルキル(C12)-1-(2-ナフチルオキシ)ナフタレン(d i C12-1, 2-DNO))を得た。

[0063] (実施例4：化合物4)

反応に容積500mLの四つ口フラスコを用い、実施例1で得たジナフチルエーテル135g(0.50モル)と無水塩化アルミニウム2.46g(0.019モル)、2-オクチル-1-ドデセン70g(0.25モル)を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、モノアルキル置換体を主成分とするアルキル置換ジナフチルエーテル(化合物4：分岐型アルキル(C20)-1-(2-ナフチルオキシ)ナフタレン(b C20-1, 2-DNO))を得た。

[0064] (実施例5：化合物5)

反応に容積500mLの四つ口フラスコを用い、実施例1で得たジナフチルエーテル30g(0.11モル)と無水塩化アルミニウム0.53g(0.0040モル)、2-デシル-1-テトラデセン19g(0.060モル)を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、モノアルキル置換体を主成分とするアルキル置換ジナフチルエーテル(化合物5：分岐型アルキル(C24)-1-(2-ナフチルオキシ)ナフタレン(b C24-1, 2-DNO))を得た。

[0065] (実施例6：化合物6)

反応に容積500mLの四つ口フラスコを用い、実施例1で得たジナフチルエーテル30g(0.11モル)と無水塩化アルミニウム0.61g(0.0046モル)、2-ドデシル-1-ヘキサデセン22g(0.060モル)を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、モノアルキル置換体を主成分とするアルキル置換ジナフチルエーテル(化合物6：分岐型アルキル(C2

8) - 1 - (2-ナフチルオキシ) ナフタレン (b C 28-1, 2-D N O ) ) を得た。

[0066] (実施例 7 : 化合物 11)

攪拌機、温度計、滴下ロートおよび冷却管を取り付けた容積 2 L 四つ口フラスコに 1-ナフトール 120 g (0.83 モル) と炭酸カリウム 230 g (1.66 モル)、ヨウ化銅 32 g (0.17 モル) および NMP 300 g を入れ、窒素置換を行ったのち反応系の温度を 175 °C まで加熱した。120 °C になった時点で 1-ブロモナフタレン 345 g (1.66 モル) の滴下を開始した。滴下終了後、175 °C で 6 時間攪拌を行った。反応終了後 90 °C になるまで自然冷却しキヨーワード 1000 s を 20 g 投入し、30 分間攪拌した。続けて、活性白土 15 g を投入し、90 °C で 30 分攪拌した後、減圧ろ過により、固体分を除去した。ろ滓を NMP に攪拌し、減圧ろ過を 3 回繰り返した。得られたろ液を 80 Pa において 215 °C から 240 °C で減圧蒸留して、留分として常温で固体の 1, 1-ジナフチルエーテル (1, 1-ジナフチルオキサイド : 1, 1-DNO) を取得した。ここで得られた化合物に 5 重量% の活性白土を加え 90 °C で 30 分攪拌し、減圧ろ過により混入したグリース等を除去した。純度は 99.6 % であった。

[0067] 次に、攪拌機、滴下ロート、温度計を取り付けた 500 mL の四つ口フラスコにジナフチルエーテル 77.7 g (0.29 モル) と無水塩化アルミニウム 1.13 g (0.0085 モル) を入れ、100 °C に加熱して無水塩化アルミニウムを溶解した後、反応系の温度を 110 °C に保ちながら、1-ヘキサデセン 32.3 g (0.14 モル) を 2 時間かけて滴下し、置換反応を行った。滴下終了後、110 °C で 5 時間攪拌を続けた後、90 °C になるまで自然冷却し、キヨーワード 1000 s を無水塩化アルミニウムの 5.5 倍量投入し、30 分間攪拌した。続けて、活性白土を無水塩化アルミニウムの 3.65 倍量投入し、90 °C で 30 分攪拌した後、減圧ろ過により、無水塩化アルミニウムおよびその他副生する酸性物質を除去した。ここで得られたろ液を 80 Pa において 320 °C で減圧蒸留して、未反応の原料等を除去し、モ

ノアルキル置換体を主成分とするアルキル置換ジナフチルエーテル（化合物11：アルキル（C16）-1-(1-ナフチルオキシ)ナフトレン（C16-1, 1-DNO））を得た。ここで得られた化合物に5重量%の活性白土を加え90°Cで30分攪拌し、減圧ろ過により混入したグリース等を除去した。

[0068] (比較例1：化合物7)

攪拌機、滴下ロート、温度計を取り付けた500mLの四つ口フラスコにジフェニルエーテル200g(1.18モル)と無水塩化アルミニウム1.00g(0.0075モル)を入れ、90°Cに加熱して無水塩化アルミニウムを溶解したのち、反応系の温度を100°Cに保ちながら、1-ヘキサデセン186g(0.83モル)を2時間かけて滴下し、置換反応を行った。滴下終了後、100°Cで1時間攪拌を続けたのち、90°Cになるまで自然冷却し、キヨーワード1000sを無水塩化アルミニウムの5.5倍量投入し、30分間攪拌した。続けて、活性白土を無水塩化アルミニウムの3.65倍量投入し、90°Cで30分攪拌した後、減圧ろ過により、無水塩化アルミニウムおよびその他副生する酸性物質を除去した。ここで得られたろ液（反応ろ液A）を80Paにおいて250°Cから260°Cで減圧蒸留して、留分としてモノアルキル置換アルキルジフェニルエーテル（化合物7：アルキル（C16）ジフェニルエーテル（C16-DPO））を得た。ここで得られた化合物に5重量%の活性白土を加え90°Cで30分攪拌し、減圧ろ過により混入したグリース等を除去した。

[0069] (比較例2：化合物8)

比較例1で得られた反応ろ液Aを80Paにおいて290°Cで減圧蒸留して、未反応の原料およびモノアルキル置換体等を除去し、ジアルキル置換体を主成分とするアルキル置換ジフェニルエーテル（化合物8：ジアルキル（C16）ジフェニルエーテル（diC16-DPO））を得た。

[0070] (比較例3：化合物9)

攪拌機、滴下ロート、温度計を取り付けた500mLの四つ口フラスコに

○-(m-フェノキシフェノキシ)ジフェニル200g(0.59モル)と無水塩化アルミニウム0.72g(0.0054モル)を入れ、90℃に加熱して無水塩化アルミニウムを溶解したのち、反応系の温度を100℃に保ちながら、1-ヘキサデセン66g(0.29モル)を2時間かけて滴下し、置換反応を行った。滴下終了後、100℃で1時間攪拌を続けたのち、90℃になるまで自然冷却し、キーワード1000sを無水塩化アルミニウムの5.5倍量投入し、30分間攪拌した。続けて、活性白土を無水塩化アルミニウムの3.65倍量投入し、90℃で30分攪拌した後、減圧ろ過により、無水塩化アルミニウムおよびその他副生する酸性物質を除去した。ここで得られたろ液を80Paにおいて320℃で減圧蒸留して反応の原料等を除去し、モノアルキル置換○-(m-フェノキシフェノキシ)ジフェニル主成分とした化合物9(アルキル(C16)-2-(3-フェノキシフェノキシ)ジフェニル(C16-4P2E))を得た。ここで得られた化合物に5重量%の活性白土を加え90℃で30分攪拌し、減圧ろ過により混入したグリース等を除去した。

[0071] (比較例4：化合物10)

反応に容積500mLの四つ口フラスコを用い、○-(m-フェノキシフェノキシ)ジフェニル150g(0.44モル)と無水塩化アルミニウム1.85g(0.014モル)、1-ヘキサデセン168g(1.85モル)を用いた以外は、比較例3と同様の条件で、ジアルキル置換○-(m-フェノキシフェノキシ)ジフェニルを主成分とした化合物10(ジアルキル(C16)-2-(3-フェノキシフェノキシ)ジフェニル(d i C16-4P2E))を得た。

[0072] [<sup>1</sup>H-NMR測定条件と炭化水素基置換数算出条件]

<sup>1</sup>H-NMRは日本電子株式会社製の核磁気共鳴装置JNM-ECX400を使用して測定した。測定条件は、温度は80℃、溶媒および標準物質は不使用で行った。

[0073] 化学シフトは同一の化合物を溶媒に重クロロホルム、標準物質にTMSを

用いた測定を行い、比較することにより求めた。重クロロホルムとベンゼン環のピークが重複し、正確な積分値を求めることができないためである。

[0074] 上記条件において<sup>1</sup>H-NMRを使用して、得られた化合物1～11を解析し、各化合物の質量平均分子量を求めた。

[0075] また、化合物1～11の炭化水素基置換数は、各化合物について<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを解析して求めた。具体的には、図2に示すモデル化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを用いて、算出方法について説明する。

[0076] 図2において、a（ケミカルシフト6.5～7.3）は芳香環の水素のピークを示す。b<sub>1</sub>（ケミカルシフト2.8～3.3）およびb<sub>2</sub>（ケミカルシフト2.2～2.7）はベンジル位の水素のピークを示す。c（ケミカルシフト0.5～1.9）は炭化水素基の水素のピークを示す。

[0077] これらa、b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub>およびcのピークの積分値（比）を基に、次の式より炭化水素基置換数を算出する：

$$\text{炭化水素基置換数 } (m+n) = (\text{芳香環の水素数}) \times (b_1 + b_2 + c) / [(\text{炭化水素基の平均水素数}) \times a + b_1 + b_2 + c]$$

[0078] <純度測定>

[ガスクロマトグラフィー（GC）測定条件]

ガスクロマトグラフィーは島津製作所製のGC-2010 Plusを使用して測定した。カラムはUHPLC ALCLOY+-17、キャリアーガスは窒素ガスを使用した。測定温度条件は、50°Cで2分間保持した後、毎分25°Cずつ100°Cまで昇温、100°Cからは毎分15°Cで350°Cまで昇温し、350°Cで15分保持した。

[0079] <評価試験>

[TG法による蒸発量の測定]

TG法による蒸発量は日立ハイテクノロジーズ社製ST7200RVを使用して測定した。キャリアーガスは空気（200ml/min）、試料容器はアルミニウム深皿パンを使用し、試料量は5mg、温度は250°Cで、30分、および60分保持した時の各化合物の蒸発量（%）を測定した。

[0080] 本試験では、評価基準を、30分後の蒸発量10%以下、および、60分後の蒸発量15%以下を満たす化合物を、合格とする。

[0081] [薄膜加熱試験]

上記化合物1～11をそれぞれ0.5g、材質S45Cの50φ凹面皿に秤量した。これを、200℃の恒温槽に静置し、2時間毎に恒温槽から取り出して重量測定を実施し、室温に戻した際の流動性を確認した。そして、室温での流動性を失った時間を薄膜寿命とした。本試験では、薄膜寿命25時間以上を合格として判定する。

[0082] [潤滑性試験（SRV）]

OPTIMOL社のSRV-5を使用して、潤滑性を測定した。上部試験片は1/2インチSUJ2ボール、下部試験片はSK-5プレートを使用した。温度40℃、荷重50N、速度40mm/sで50秒の慣らし運転をした後に、温度40℃、荷重100N、速度40mm/sで600秒の本試験を実施して、摩擦係数（COF）を測定し、100Nでの平均COFを求めた。本試験では、平均COF 0.150以下を合格として判定する。

[0083] [粘度特性]

40℃動粘度（mm<sup>2</sup>/s）を、JIS K 2283（2000年）に従って測定、算出した。

[0084] 以上の結果を、表1および表2にまとめる。

[0085]

[表1]

	実施例1 化合物1	実施例2 化合物2	実施例3 化合物3	実施例4 化合物4	実施例5 化合物5	実施例6 化合物6	実施例7 化合物11
平均炭化水素基置換数(n+m)	1.23	1.17	2.21	1.22	1.40	1.28	1.32
炭化水素基の炭素数	16	12	12	20	24	28	16
平均分子量	546	467	642	613	744	776	791
[TG]250°C30分の蒸発量 (%)	2.75	7.48	2.15	1.52	1.31	1.92	3.72
[TG]250°C60分の蒸発量 (%)	5.83	14.81	4.48	3.41	3.13	3.67	7.57
薄膜寿命(時間)	62	52	40	80	64	68	52
100Nでの平均COF	0.103	0.111	0.106	0.109	0.104	0.094	0.103
40°C動粘度 (mm <sup>2</sup> /s)	623.9	780.4	1648.5	1047.0	695.5	609.8	775.2

[0086]

[表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
	化合物7	化合物8	化合物9	化合物10
平均炭化水素基置換数(n+m)	1.05	2.22	1.32	1.77
炭化水素基の炭素数	16	16	16	16
平均分子量	406	668	635	736
【TG】250°C30分の蒸発量 (%)	81.56	27.40	13.49	11.50
【TG】250°C60分の蒸発量 (%)	83.94	40.48	21.49	17.54
薄膜寿命 (時間)	4	14	20	18
100Nでの平均COF	0.162	0.187	0.114	0.110
40°C動粘度 (mm <sup>2</sup> /s)	21.3	87.7	243.0	410.0

[0087] (考察)

表1の結果から、本発明に関する実施例のジナフチルエーテル化合物1～6および化合物11が、上述した蒸発量および薄膜寿命の両方の合格基準をすべて満たすことが示された。通常は、炭化水素基の炭素数が大きくなるほど動粘度が高くなることが知られているが、本発明の化合物は炭化水素基の炭素数が大きくなるほど動粘度が低くなった。また、本発明の化合物では、実施例2、3および比較例2、3を比較すると、同等の分子量であっても、蒸発量は抑えられていた。六員環構造が同数である実施例1～7と比較例3、4を比較すると、蒸発量が抑えられていた。さらに、より厳しい耐熱性評価である薄膜寿命は、六員環構造が同数である実施例1～7と比較例3、4を比較すると、耐熱時間が2倍以上となっており、耐熱性の向上が認められた。これは、ナフタレン構造が熱酸化による重合反応を防いでいるためと考えられる。

[0088] 一方、表2に示す結果によれば、従来から使用されている比較例1および2のジフェニルエーテル化合物や、比較例3および4のポリフェニルエーテル化合物では、蒸発量が多く、また薄膜寿命も短く、本発明の化合物ほどの耐熱性を得ることができなかった。

[0089] この出願は、2021年2月12日に出願された日本国特許出願特願2021-020368を基礎とするものであり、その内容は本願に含まれるもの

のである。

[0090] 本発明を表現するために、前述において具体例等を参照しながら実施形態を通して本発明を適切かつ十分に説明したが、当業者であれば前述の実施形態を変更及び／又は改良することは容易になし得ることであると認識すべきである。したがって、当業者が実施する変更形態又は改良形態が、請求の範囲に記載された請求項の権利範囲を離脱するレベルのものでない限り、当該変更形態又は当該改良形態は、当該請求項の権利範囲に包括されると解釈される。

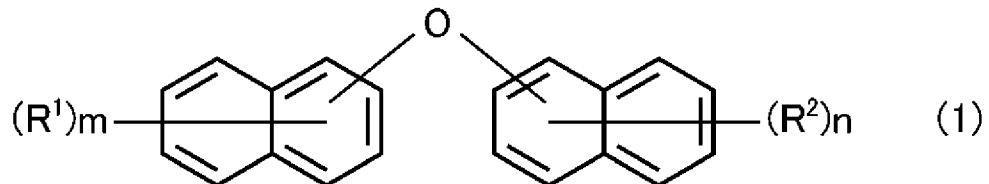
### 産業上の利用可能性

[0091] 本発明のジナフチルエーテル化合物は、耐熱性に非常に優れているため、高温用潤滑油および耐熱グリース等として好適に用いることができ、広範な産業上の利用可能性を有する。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記式(1)で示される、ジナフチルエーテル化合物。

[化1]



(式(1)中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同一または異なって、炭素数6～32の直鎖もしくは分岐鎖の炭化水素基であり；mおよびnはそれぞれ0以上の実数であり、かつ、1. 0 ≤ m + n ≤ 3. 0を満たす)

[請求項2] 請求項1記載の化合物を含む、潤滑油組成物。

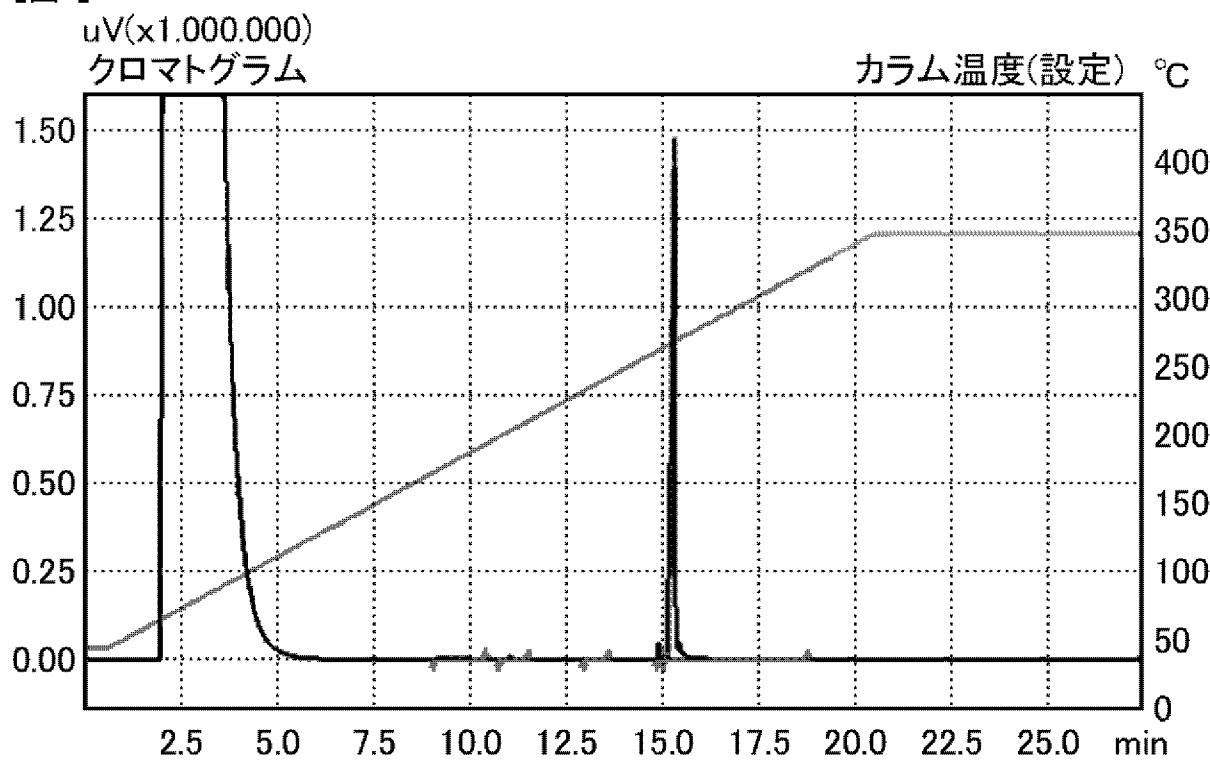
[請求項3] 請求項1記載の化合物を含む、高温用潤滑油。

[請求項4] 請求項1記載の化合物を含む、耐熱グリース。

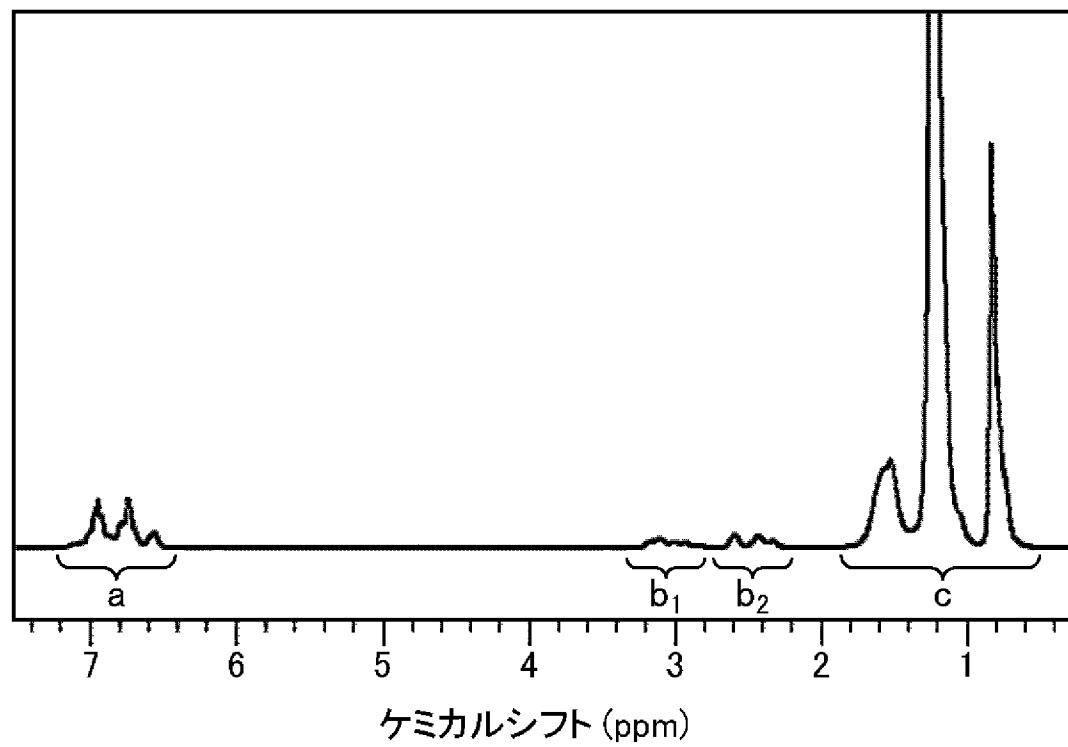
[請求項5] 請求項1記載の化合物を含む、耐放射線性潤滑油。

[請求項6] 請求項1記載の化合物を含む、耐放射線性グリース。

[図1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/005004

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C07C 43/275**(2006.01)i; **C10N 30/00**(2006.01)n; **C10N 30/08**(2006.01)n; **C10N 40/02**(2006.01)n; **C10N 40/04**(2006.01)n; **C10N 40/08**(2006.01)n; **C10N 40/12**(2006.01)n; **C10N 40/13**(2006.01)n; **C10N 40/25**(2006.01)n; **C10N 40/30**(2006.01)n; **C10N 50/10**(2006.01)n; **C10M 105/18**(2006.01)i  
FI: C07C43/275; C10M105/18; C10N40:02; C10N40:04; C10N40:12; C10N40:13; C10N40:25; C10N40:30; C10N40:08; C10N30:08; C10N30:00 F; C10N50:10

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)

C07C43/275; C10N30/00; C10N30/08; C10N40/02; C10N40/04; C10N40/08; C10N40/12; C10N40/13; C10N40/25; C10N40/30; C10N50/10; C10M105/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

CPlus/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	JP 1-261487 A (NIPPON OIL CO., LTD.) 18 October 1989 (1989-10-18) entire text	1-6
A	JP 1-316340 A (NIPPON OIL CO., LTD.) 21 December 1989 (1989-12-21) entire text	1-6
A	JP 2000-44976 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 15 February 2000 (2000-02-15) entire text	1-6
A	JP 2013-18861 A (NSK LTD.) 31 January 2013 (2013-01-31) entire text	1-6
A	JP 61-179296 A (COPPERS CO., INC.) 11 August 1986 (1986-08-11) entire text	1-6

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  <b>29 March 2022</b>	Date of mailing of the international search report  <b>19 April 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP  <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>	Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/005004

Patent document cited in search report				Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
JP	1-261487	A	18 October 1989	(Family: none)					
JP	1-316340	A	21 December 1989	US entire text	4892680	A	JP 7-165658	A	
JP	2000-44976	A	15 February 2000	(Family: none)					
JP	2013-18861	A	31 January 2013	(Family: none)					
JP	61-179296	A	11 August 1986	US entire text	4604491	A	GB 2167433	A	
				DE FR CA IT IT	3541604 2573768 1239140 1181738 8548829	A A A B D0			

## 国際調査報告

国際出願番号

PCT/JP2022/005004

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C07C 43/275(2006.01)i; C10N 30/00(2006.01)n; C10N 30/08(2006.01)n; C10N 40/02(2006.01)n; C10N 40/04(2006.01)n; C10N 40/08(2006.01)n; C10N 40/12(2006.01)n; C10N 40/13(2006.01)n; C10N 40/25(2006.01)n; C10N 40/30(2006.01)n; C10N 50/10(2006.01)n; C10M 105/18(2006.01)i  
FI: C07C43/275; C10M105/18; C10N40:02; C10N40:04; C10N40:12; C10N40:13; C10N40:25; C10N40:30; C10N40:08; C10N30:08; C10N30:00 F; C10N50:10

## 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））

C07C43/275; C10N30/00; C10N30/08; C10N40/02; C10N40/04; C10N40/08; C10N40/12; C10N40/13; C10N40/25; C10N40/30; C10N50/10; C10M105/18

## 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 - 2022年
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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）

CAplus/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	JP 1-261487 A (日本石油株式会社) 18.10.1989 (1989-10-18) 全文	1-6
A	JP 1-316340 A (日本石油株式会社) 21.12.1989 (1989-12-21) 全文	1-6
A	JP 2000-44976 A (新日鐵化学株式会社) 15.02.2000 (2000-02-15) 全文	1-6
A	JP 2013-18861 A (日本精工株式会社) 31.01.2013 (2013-01-31) 全文	1-6
A	JP 61-179296 A (コツパース コムパニー インコーポレーテッド) 11.08.1986 (1986-08-11) 全文	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“0” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、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  29.03.2022	国際調査報告の発送日  19.04.2022
名称及びあて先  日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  黒川 美陶 4V 3342  電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
PCT/JP2022/005004

引用文献	公表日	パテントファミリー文献		公表日
JP 1-261487 A	18.10.1989	(ファミリーなし)		
JP 1-316340 A	21.12.1989	US 全文	4892680 A	
		JP	7-165658 A	
JP 2000-44976 A	15.02.2000	(ファミリーなし)		
JP 2013-18861 A	31.01.2013	(ファミリーなし)		
JP 61-179296 A	11.08.1986	US 全文	4604491 A	
		GB	2167433 A	
		DE	3541604 A	
		FR	2573768 A	
		CA	1239140 A	
		IT	1181738 B	
		IT	8548829 D0	