

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年7月2日 (02.07.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/082033 A1

(51) 国際特許分類:

C10M 135/30 (2006.01) C10N 30/02 (2006.01)
C10M 159/22 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C10M 139/00 (2006.01) C10N 30/08 (2006.01)
C10M 159/20 (2006.01) C10N 40/25 (2006.01)
C10M 159/24 (2006.01)

市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 有本 直純 (ARIMOTO, Naozumi) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2008/073949

(22) 国際出願日:

2008年12月25日 (25.12.2008)

(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 2007-331852

2007年12月25日 (25.12.2007) JP

特願 2007-331855

2007年12月25日 (25.12.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目3番12号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白濱 真一 (SHI-RAHAMA, Shinichi) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜

(74) 代理人: 酒井 一, 外 (SAKAI, Hajime et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: CYLINDER LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR CROSSHEAD TYPE DIESEL ENGINE

(54) 発明の名称: クロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物

(57) Abstract: A cylinder lubricating oil composition for diesel engines of the crosshead type is provided which is excellent in heat resistance and anti-seizing properties. The composition comprises a lube base oil and a phenate type metallic detergent (A) having an alkylphenol sulfide metal salt having five or more alkylphenol structures in the same molecule. This composition is useful especially in a two-stroke cycle diesel engine operated under such conditions that any or all of the following are satisfied: the bore size is 70 cm or larger; the engine is an ultra-long-stroke engine with a mean piston speed of 8 m/s or higher; the combustion pressure is 1.8 MPa or higher in terms of brake mean effective pressure (BMEP); and the cylinder wall temperature reaches 250°C or higher.

(57) 要約: 耐熱性に優れ、優れた耐焼付き性を有するクロスヘッド機関用シリンダー潤滑油組成物を提供する。該組成物は、潤滑油基油と、アルキルフェノール構造を同一分子内に5個以上含むアルキルフェノールサルファイド金属塩を有するフェネート系金属清浄剤 (A) を含み、特に、ボアサイズが70 cm以上、平均ピストン速度で8 m/s以上となる超ロングストローク、燃焼圧力が正味有効圧力 (BMEP) で1.8 MPa以上、シリンダー壁温250°C以上となるような条件のいずれかあるいは全てを満たす条件で運転される2ストロークサイクルディーゼル機関用として有用である。

WO 2009/082033 A1

明細書

【発明の名称】クロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、クロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物及び該組成物を用いた、クロスヘッド型ディーゼル機関のシリンダーの潤滑方法に関する。

【背景技術】

【0002】

船用ディーゼルエンジンに使用されるクロスヘッド型ディーゼル機関には、シリンダーとピストン間を潤滑するシリンダー油と、その他の部位の潤滑と冷却とを司るシステム油が使用されている。シリンダー油は、シリンダー及びピストン(ピストンリング)間の潤滑に必要な適正な粘度と、ピストン及びピストンリングの運動が適正に行われるために必要な清浄性を保つ機能が求められる。

この機関は、通常、経済性の点から硫黄含有量が多い高硫黄燃料が使用されるため、燃焼により生成する硫酸等の酸性成分によるシリンダー腐食の問題を抱えている。この問題を防ぐため、シリンダー油には、生成する酸性成分を中和し、腐食を防止する機能も要求される。

【0003】

近年のクロスヘッド型ディーゼル機関は、更なる性能向上、例えば、ボアサイズ70 cm以上というシリンダー径の大型化、平均ピストン速度で8 m/s以上となるような超ロングストローク化を実現するためのピストンストロークの増大、更には、正味有効圧力(BMEP)1.8 MPa以上という燃焼圧力の増大が進められる傾向にある。これら性能向上のための改良は、ピストンやシリンダーの壁温を上昇させる要因となっている。また、燃焼圧力の増大は、硫酸の滴点上昇を招くため、シリンダーの硫酸腐食が発生しやすい状況になる。この硫酸腐食防止のためには、例えば、250℃以上にシリンダーの壁温を上昇させる方法が採られている。また、近年、経済性の点から、シリンダーに注油される潤滑油量も削減傾向にある。

以上の点から、シリンダーの潤滑環境は一段と厳しさを増しており、シリンダー油には、特に、従来より高い耐熱性が求められている。

【0004】

従来、船用ディーゼルエンジン油としては、基油に通常の過塩基性金属系清浄剤を主成分として含有させ、摩耗防止性を維持する低コストのものが多かった。しかし、最近になって、サリチレート系、スルホネート系、フェネート系あるいは複合系清浄剤等の様々なタイプの金属系清浄剤を主成分とし、極圧剤や分散剤を含有するディーゼルエンジン油が開発されている(特許文献1～5)。しかし、近年のクロスヘッド型

ディーゼル機関に用いられるシリンダー油には、より低コストで、摩耗防止性及び耐焼付き性の更なる向上が求められている。

【特許文献1】特開2002-275491号公報

【特許文献2】特表2002-515933号公報

【特許文献3】特表2002-501974号公報

【特許文献4】特表2002-500262号公報

【特許文献5】特開2002-241780号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、特に耐熱性に優れ、優れた耐焼付き性を有するクロスヘッド機関用シリンダー潤滑油組成物、該組成物を用いたクロスヘッド機関のシリンダーの潤滑方法を提供することにある。

本発明の別の課題は、特に耐熱性に優れ、シリンダー表面において短時間に広がることのできる流動性を備え、優れた摩耗防止性及び耐焼付き性を有するクロスヘッド機関用シリンダー潤滑油組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によれば、鉱油及び合成油の少なくとも1種からなる潤滑油基油と、アルキルフェノール構造を同一分子内に5個以上含むアルキルフェノールサルファイド金属塩を有するフェネート系金属清浄剤(A)を含むクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物が提供される。

また本発明によれば、上記潤滑油組成物をクロスヘッド型ディーゼル機関のシリンダーに供給することを含む、クロスヘッド型ディーゼル機関のシリンダーの潤滑方法が提供される。

更に本発明によれば、クロスヘッド型ディーゼル機関のシリンダーの耐熱性を改善する、耐熱性改善剤を製造するための上記潤滑油組成物の使用が提供される。

【発明の効果】

【0007】

本発明の潤滑油組成物は、上記フェネート系金属清浄剤(A)を含むので、耐熱性に優れ、また、上記フェネート系金属清浄剤(A)と、該(A)成分以外のフェネート系金属清浄剤を含むことにより、耐熱性に加えて、流動性にも優れ、高温における摺動面への広がり性に優れる。従って、クロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物として好適である。特に、ボアサイズが70cm以上に大型化され、平均ピストン速度で8m/s以上、さらには8.5m/s以上となるような超ロングストローク、

燃焼圧力が正味有効圧力(BMEP)で1.8MPa以上、さらには1.9MPa以上、シリンダー壁温250℃以上、さらには260℃以上、特に270℃以上となるような条件のいずれかあるいは全てを満たす条件で運転される2ストロークサイクルディーゼル機関のシリンダーを潤滑するシリンダー潤滑油組成物として特に優れた効果を発揮する。

また本発明の潤滑油組成物は、クロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー油以外の各種船用ディーゼルエンジン油、コジェネレーション用ディーゼルエンジン油としても使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物(以下、単に本発明の組成物という)における潤滑油基油については特に制限はなく、通常の潤滑油に使用される鉱油及び/又は合成油が使用できる。

鉱油としては、原油を常圧蒸留して得られる常圧残油を減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化精製等の処理を1つ以上行って精製したもの、あるいはワックス異性化鉱油、フィッシャートロプシュプロセス等により製造される GTL WAX(ガストウリキッドワックス)を異性化する手法で製造される潤滑油基油が例示できる。

【0009】

鉱油の全芳香族分は特に制限はないが、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。全芳香族分は0質量%でも良いが、添加剤の溶解性の点で1質量%以上が好ましく、5質量%以上がさらに好ましく、10質量%以上がより好ましく、20質量%以上が特に好ましい。基油の全芳香族分が40質量%を越える場合は、酸化安定性が劣る恐れがある。

なお、上記全芳香族分とは、ASTM D2549 に準拠して測定した芳香族留分(aromatic fraction)含有量を意味する。通常この芳香族留分には、アルキルベンゼン、アルキルナフタレンの他、アントラセン、フェナントレン、これらのアルキル化物、ベンゼン環が四環以上縮合した化合物、及びピリジン類、キノリン類、フェノール類、ナフトール類等のヘテロ芳香族を有する化合物が含まれる。

【0010】

鉱油中の硫黄分は特に制限はないが、1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がさらに好ましい。硫黄分は0質量%でも良いが、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上である。鉱油が硫黄分をある程度含むことにより、添加剤の溶解性を十分に高めることができる。

【0011】

合成油としては、例えば、ポリブテン又はその水素化物；1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリ α -オレフィン又はその水素化物；ジトリデシルグルタレート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート等のジエステル；トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネート等のポリオールエステル；マレイン酸ジブチル等のジカルボン酸類と炭素数2~30の α -オレフィンとの共重合体；アルキルナフタレン、アルキルベンゼン、芳香族エステル等の芳香族系合成油又はこれらの混合物が挙げられる。

【0012】

本発明では潤滑油基油として、鉱油及び／又は合成油が使用できる。例えば、1種以上の鉱油、1種以上の合成油、1種以上の鉱油と1種以上の合成油との混合油が挙げられる。

潤滑油基油の動粘度は特に制限はないが、その100℃での動粘度は4~50 mm²/s が好ましく、より好ましくは6~40 mm²/s、特に好ましくは8~35 mm²/s である。潤滑油基油の100℃での動粘度が50 mm²/s を越える場合は、低温粘度特性が悪化する恐れがある。一方、その動粘度が4 mm²/s 未満の場合は、潤滑箇所での油膜形成が不十分であるため潤滑性に劣り、また基油の蒸発損失が大きくなる恐れがある。

【0013】

本発明において潤滑油基油としては、100℃での動粘度が4~17 mm²/s 未満及び／又は100℃での動粘度が17~50 mm²/s の潤滑油基油を含有することが好ましい。

100℃における動粘度が4~17 mm²/s 未満の潤滑油基油としては、例えば、SAE 10~40等の鉱油系基油や合成系基油が挙げられる。その好ましい動粘度は5.6 mm²/s 以上、より好ましくは9.3 mm²/s 以上であり、好ましくは14 mm²/s 以下、より好ましくは12.5 mm²/s 以下である。

100℃における動粘度が17~50 mm²/s の潤滑油基油としては、例えば、SAE 50、ブライストック等の鉱油系基油や合成系基油が挙げられ、その好ましい動粘度は20 mm²/s 以上、より好ましくは25 mm²/s 以上であり、好ましくは40 mm²/s 以下、より好ましくは35 mm²/s 以下である。

本発明においては、100℃での動粘度が4~17 mm²/s 未満の潤滑油基油を、例えば、潤滑油基油全量基準で40質量%以上又は50質量%以上含有させ、必要に応じて100℃での動粘度が17~50 mm²/s の潤滑油基油を配合することができ

る。

【0014】

潤滑油基油の蒸発損失量は、NOACK 蒸発量で20質量%以下が好ましく、16質量%以下がさらに好ましく、10質量%以下が特に好ましい。潤滑油基油のNOACK 蒸発量が20質量%を超える場合、潤滑油組成物における蒸発損失が大きく、粘度増加の原因となる恐れがある。

なお、本明細書においてNOACK 蒸発量とは、ASTM D 5800 に準拠して測定される潤滑油の蒸発量を測定したものである。

【0015】

潤滑油基油の粘度指数は特に制限はないが、低温から高温まで優れた粘度特性が得られるようにその値は好ましくは80以上、より好ましくは90以上、更に好ましくは100以上である。粘度指数の上限は特に制限はなく、ノルマルパラフィン、スラックワックス、GTL ワックス、あるいはこれらを異性化したイソパラフィン系鉱油のような135～180程度のものや、コンプレックスエステル系基油、HVI-PAO 系基油のような150～250程度のものも使用できる。添加剤の溶解性や貯蔵安定性の点からは、粘度指数の上限は120以下が好ましく、110以下がより望ましい。

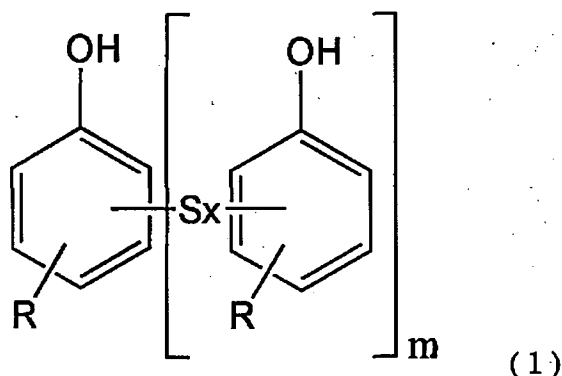
【0016】

本発明に用いるフェネート系金属清浄剤(A)(以下、(A)成分ということがある)は、アルキルフェノール構造を同一分子内に5個以上含むアルキルフェノールサルファイド金属塩を有し、例えば、式(1)で示される構造のアルキルフェノールサルファイドのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はその(過)塩基性塩であって、式(1)中の重合度mが4以上のものを必須に含む金属清浄剤が挙げられる。

上記アルカリ金属又はアルカリ土類金属としては、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、バリウム、カルシウムが挙げられ、マグネシウム又はカルシウムが好ましく、カルシウムが特に好ましい。

【0017】

【化1】



【0018】

式(1)中、Rはそれぞれ独立に、炭素数6～21の直鎖または分枝、飽和または不飽和のアルキル基を示す。該アルキル基の炭素数は、好ましくは9～18、より好ましくは9～15である。炭素数が6より短いと潤滑油基油に対する溶解性に劣るおそれがあり、炭素数が21より長いと製造が難しく、また耐熱性に劣るおそれがある。式(1)中の重合度mは1～10であり、xは1～3である。

【0019】

成分(A)において、式(1)に示される重合度mが4以上のアルキルフェノールサルファイド金属塩の含有割合は5～50モル%が好ましい。成分(A)は、必須成分である式(1)で示される重合度mが4以上の成分の中でも、mが4～5の成分を含有することが好ましい。さらにmが4～5の成分を5モル%以上含有することが好ましい。

成分(A)の塩基価は、50～400mg KOH/gの範囲が好ましく、100～350mg KOH/gの範囲がより好ましく、120～300mg KOH/gの範囲が更に好ましい。該塩基価が50mg KOH/g以下の場合は、腐食摩耗が増大するおそれがあり、400mg KOH/gを超える場合は溶解性に問題が生ずるおそれがある。

なお、ここで塩基価とは、JIS K2501「石油製品及び潤滑油—中和価試験法」の7.に準拠して測定される過塩素酸法による塩基価を意味する。

【0020】

成分(A)の金属比は特に制限はなく、通常、下限は1以上、好ましくは2以上、特に好ましくは2.5以上、上限は好ましくは20以下、より好ましくは15以下、特に好ましくは10以下である。

なお、本明細書において金属比とは、フェネート系金属清浄剤における金属元素の価数×金属元素含有量(モル%)/せっけん基含有量(モル%)を意味する。ここで、金属元素とは、カルシウム、マグネシウム等、せっけん基とはフェノール基を意味する。

【0021】

本発明の組成物において、上記(A)成分の含有割合は、組成物全量基準で、好ましくは3～20質量%、より好ましくは6～12質量%、特に好ましくは8～12質量%である。含有割合が3質量%未満の場合は必要とする耐熱性が得られないおそれがあり、20質量%を超える場合は流動性に問題を生ずるおそれがある。

【0022】

本発明の組成物は、上記(A)成分以外の金属系清浄剤(B)(以下、(B)成分ということが出来る)を更に含むことができる。

(B)成分としては、例えば、(A)成分以外のフェネート系金属清浄剤、スルホネート系清浄剤、サリチレート系清浄剤、カルボキシレート系清浄剤及びホスホネート系清浄剤からなる群より選ばれる1種以上を挙げることができ、特に、(A)成分以外のフェ

ネート系金属清浄剤(以下、(B1)成分ということがある)を含有させることにより、組成物のシリンドー摺動面における流動性をより改善することができる。

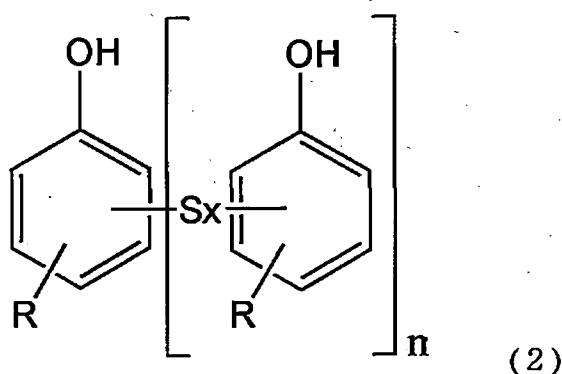
【0023】

(B1)成分としては、例えば、式(2)で示される構造のアルキルフェノールサルファイドのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はその(過)塩基性塩が挙げられる。

上記アルカリ金属又はアルカリ土類金属としては、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、バリウム、カルシウムが挙げられ、マグネシウム又はカルシウムが好ましく、カルシウムが特に好ましい。

【0024】

【化2】



【0025】

式(2)中、Rはそれぞれ独立に、炭素数6～21の直鎖または分枝、飽和または不飽和のアルキル基を示す。該アルキル基の炭素数は、好ましくは9～18、より好ましくは9～15である。炭素数が6より短いと潤滑油基油に対する溶解性に劣るおそれがあり、炭素数が21より長いと製造が難しく、また耐熱性に劣るおそれがある。式(2)中の重合度nは1～3であり、xは1～3である。

【0026】

(B1)成分の塩基価は、50～400mg KOH/gの範囲が好ましく、100～350mg KOH/gの範囲がより好ましく、120～300mg KOH/gの範囲が更に好ましい。該塩基価が50mg KOH/g以下の場合は、腐食摩耗が増大するおそれがあり、400mg KOH/gを超える場合は溶解性に問題が生ずるおそれがある。

なお、ここで塩基価とは、JIS K2501「石油製品及び潤滑油—中和価試験法」の7.に準拠して測定される過塩素酸法による塩基価を意味する。

(B1)成分の金属比は特に制限はなく、通常、下限は1以上、好ましくは2以上、特に好ましくは2.5以上、上限は好ましくは20以下、より好ましくは15以下、特に好ましくは10以下である。

【0027】

本発明の組成物において、(B1)成分を必須に含む場合の上記(A)成分の含有割合は、組成物全量基準で、好ましくは3～20質量%、より好ましくは4～15質量%、更に好ましくは6～12質量%、特に好ましくは8～12質量%である。含有割合が3質量%未満の場合は必要とする耐熱性が得られないおそれがあり、20質量%を超える場合は流動性に問題を生ずるおそれがある。

【0028】

本発明の組成物において上記(B1)成分を含有させる場合の割合は、組成物全量基準で、通常1～10質量%、好ましくは2～9質量%、より好ましくは3～8質量%である。含有割合が1質量%未満の場合は流動性の改善が充分でないおそれがあり、10質量%を超える場合は必要とする耐熱性が得られないおそれがある。

本発明の組成物中において上記(B1)成分を含有させる場合の、(B1)成分/(A)成分の比は、0.1～1.5が好ましく、0.2～1.2がより好ましく、0.3～1.0が更に好ましい。この比が0.1未満の場合は流動性の改善が充分でないおそれがあり、1.5を超える場合は必要とする耐熱性が得られないおそれがある。

【0029】

(B)成分としてのスルホネート系清浄剤としては、例えば、重量平均分子量1300～1500、好ましくは400～700のアルキル芳香族化合物をスルホン化することによって得られるアルキル芳香族スルホン酸の、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はその(過)塩基性塩を用いることができる。アルカリ金属又はアルカリ土類金属としては、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、バリウム、カルシウムが挙げられ、マグネシウム又はカルシウムが好ましく、カルシウムが特に好ましい。

アルキル芳香族スルホン酸としては、例えば、いわゆる石油スルホン酸や合成スルホン酸が挙げられる。

【0030】

石油スルホン酸としては、一般に鉱油の潤滑油留分のアルキル芳香族化合物をスルホン化したものやホワイトオイル製造時に副生する、いわゆるマホガニー酸が挙げられる。また合成スルホン酸としては、例えば、洗剤の原料となるアルキルベンゼン製造プラントからの副生物として得られる、もしくはポリオレフィンをベンゼンにアルキル化することにより得られる、直鎖状や分枝状のアルキル基を有するアルキルベンゼンをスルホン化したもの、あるいはジノニルナフタレン等のアルキルナフタレンをスルホン化したものが挙げられる。また、これらアルキル芳香族化合物をスルホン化する際のスルホン化剤としては特に制限はないが、通常、発煙硫酸や無水硫酸が用いられる。

【0031】

(B)成分としてのサリチレート系清浄剤としては、例えば、炭素数1～19の炭化水素基を1つ有するアルカリ金属、アルカリ土類金属サリチレート又はその(過)塩基性塩、炭素数20～40の炭化水素基を1つ有するアルカリ金属、アルカリ土類金属サリチレート又はその(過)塩基性塩、炭素数1～40の炭化水素基を2つ又はそれ以上有するアルカリ金属、アルカリ土類金属サリチレート又はその(過)塩基性塩が挙げられる。これら炭化水素基は同一でも異なっても良い。これらの中では、低温流動性に優れる点で、炭素数8～19の炭化水素基を1つ有するアルカリ金属、アルカリ土類金属サリチレート又はその(過)塩基性塩を用いることが望ましい。

アルカリ金属又はアルカリ土類金属としては、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、バリウム、カルシウムが挙げられ、マグネシウム及び／又はカルシウムが好ましく、カルシウムが特に好ましく用いられる。

【0032】

(B)成分において、上記(B1)成分以外の(B)成分の塩基価は、100～500mg KOH/gの範囲が好ましく、120～450mg KOH/gの範囲がより好ましく、150～400mg KOH/gの範囲が更に好ましい。この塩基価が100mg KOH/g未満の場合には、腐食摩耗が増大するおそれがあり、500mg KOH/gを超える場合には溶解性に問題が生ずるおそれがある。

なお、ここで塩基価とは、JIS K2501「石油製品及び潤滑油－中和価試験法」の7.に準拠して測定される過塩素酸法による塩基価を意味する。

(B)成分において、上記(B1)成分以外の(B)成分の金属比に特に制限はないが、下限は1以上、好ましくは2以上、特に好ましくは2.5以上、上限は好ましくは20以下、より好ましくは15以下、特に好ましくは10以下のものを使用することが望ましい。

本発明の組成物において、上記(B1)成分以外の(B)成分を含有させる場合の割合は、組成物全量基準で、通常5～30質量%、好ましくは6～20質量%、特に好ましくは7～15質量%である。

【0033】

本発明の組成物は、無灰分散剤(C)(以下、(C)成分ということがある)及び／又は極圧剤・摩耗防止剤(D)(以下、(D)成分ということがある)を含有することが好ましい。

(C)成分としては、潤滑油に用いられる任意の無灰分散剤が使用でき、例えば、炭素数40～400、好ましくは60～350の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有する含窒素化合物又はその誘導体、マンニツヒ系分散剤、あるいはアルケニルコハク酸イミドの変性品が挙げられる。使用に際してはこれらの中から任意に選ばれる1種あるいは2種以上を配合することができる。

前記含窒素化合物又はその誘導体のアルキル基又はアルケニル基の炭素数が40未満の場合は、潤滑油基油に対する溶解性が低下し、一方、アルキル基又はアルケニル基の炭素数が400を超える場合は、潤滑油組成物の低温流動性が悪化するおそれがある。このアルキル基又はアルケニル基は、直鎖状でも分枝状でもよいが、好ましくは、例えば、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等のオレフィンのオリゴマーや、エチレンとプロピレンとのコオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基や分枝状アルケニル基が挙げられる。

【0034】

(C)成分としては、例えば、以下の(C1)成分～(C3)成分から選択される1種又は2種以上の化合物が挙げられる。

(C1)炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するコハク酸イミド、あるいはその誘導体、

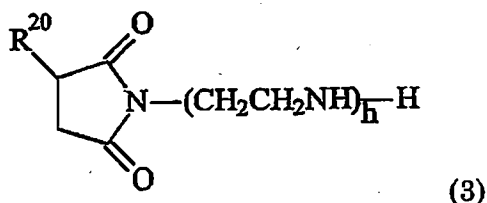
(C2)炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するベンジルアミン、あるいはその誘導体、

(C3)炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するポリアミン、あるいはその誘導体。

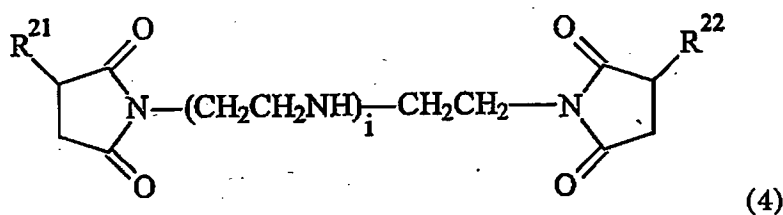
【0035】

(C1)成分としては、式(3)又は(4)で示される化合物が例示できる。

【化3】



(3)



(4)

【0036】

式(3)中、 R^{20} は炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基又はアルケニル基を示し、 h は1～5、好ましくは2～4の整数を示す。一方、式(4)中、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ個別に炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基又はアルケニル基を示し、特に好ましくはポリブテニル基である。また i は0～4、好ましくは1～3の整数を示す。

【0037】

(C1)成分には、ポリアミンの一端に無水コハク酸が付加した式(3)で表される、いわゆるモノタイプのコハク酸イミドと、ポリアミンの両端に無水コハク酸が付加した式(4)で表される、いわゆるビスタイプのコハク酸イミドとが含まれるが、本発明の組成物には、それらのいずれも、あるいはこれらの混合物が含まれていても良い。

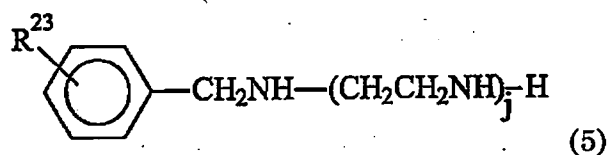
(C1)成分であるコハク酸イミドの製法は特に制限はなく、例えば、炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を有する化合物を、無水マレイン酸と100～200℃で反応させて得たアルキルコハク酸又はアルケニルコハク酸をポリアミンと反応させることにより得られる。

ポリアミンとしては、具体的には、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンが例示できる。

【0038】

(C2)成分としては、式(5)で表される化合物が例示できる。

【化4】



【0039】

式(5)中、 R^{23} は炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基又はアルケニル基を示し、 j は1～5、好ましくは2～4の整数を示す。

(C2)成分であるベンジルアミンの製法は特に制限はなく、例えば、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、又はエチレン- α -オレフィン共重合体等のポリオレフィンを、フェノールと反応させてアルキルフェノールとした後、これにホルムアルデヒドと、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、又はペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンとをマンニッヒ反応により反応させることにより得られる。

【0040】

(C3)成分としては、式(6)で表される化合物が例示できる。



式(6)中、 R^{24} は炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基又はアルケニル基を示し、 k は1～5、好ましくは2～4の整数を示す。

(C3)成分であるポリアミンの製法は特に制限はなく、例えば、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、又はエチレン- α -オレフィン共重合体等のポリオレフィンを塩素化した後、これにアンモニアやエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチ

レントラミン、テトラエチレンペンタミン、又はペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンを反応させることにより得られる。

【0041】

前記(C)成分の1例として挙げた含窒素化合物の誘導体としては、例えば、前述の含窒素化合物に炭素数1～30の、脂肪酸等のモノカルボン酸やシュウ酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の炭素数2～30のポリカルボン酸若しくはこれらの無水物、又はエステル化合物、炭素数2～6のアルキレンオキサイド、ヒドロキシ(ポリ)オキシアルキレンカーボネート等を作用させて、残存するアミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和、もしくはアミド化した、いわゆる含酸素有機化合物による変性化合物；前述の含窒素化合物にホウ酸を作用させて、残存するアミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和、もしくはアミド化した、いわゆるホウ素変性化合物；前述の含窒素化合物にリン酸を作用させて、残存するアミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和、もしくはアミド化した、いわゆるリン酸変性化合物；前述の含窒素化合物に硫黄化合物を作用させた硫黄変性化合物；及び前述の含窒素化合物に含酸素有機化合物による変性、ホウ素変性、リン酸変性、硫黄変性から選ばれた2種以上の変性を組み合わせた変性化合物が挙げられる。これらの誘導体の中でもアルケニルコハク酸イミドのホウ酸変性化合物、特にビスタイプのアルケニルコハク酸イミドのホウ酸変性化合物は、上述の(A)～(C)成分を併用することで耐熱性を更に向上させることができる。

【0042】

本発明の組成物において、(C)成分を含有させる場合の割合は、組成物全量基準で、窒素量として、通常0.005～0.4質量%、好ましくは0.01～0.2質量%、さらに好ましくは0.01～0.1質量%、特に好ましくは0.02～0.05質量%である。また、(C)成分として、ホウ素含有無灰分散剤を使用する場合、そのホウ素含有量と窒素含有量との質量比(B/N比)は特に制限はないが、好ましくは0.5～1、より好ましくは0.7～0.9である。B/N比が高いほど摩耗防止性、耐焼付き性を向上させ易く、1を超える場合は、安定性に懸念がある。また、ホウ素含有無灰分散剤を使用する場合、その含有割合は特に制限はないが、組成物全量基準で、ホウ素量として、好ましくは0.001～0.1質量%、より好ましくは0.005～0.05質量%、特に好ましくは0.01～0.04質量%である。

本発明においては、(C)成分として、ホウ素含有量が0.5質量%以上、より好ましくは1.0質量%以上、さらに好ましくは1.5質量%以上、特に好ましくは1.8質量%のホウ素含有無灰分散剤、特に、ビスタイプのホウ素含有コハク酸イミド系無灰分散剤を含有させることが最も望ましい。

なお、ここでいうホウ素含有量が0.5質量%以上のホウ素含有無灰分散剤は、1

0～90質量%、好ましくは30～70質量%の、例えば、鉱油、合成油等の希釈油を含んでいても良く、そのホウ素含有量は、通常、希釈油を含んだ状態でのホウ素含有量を意味する。

【0043】

(D)成分としては、潤滑油に用いられる任意の極圧剤・摩耗防止剤が使用できる。例えば、硫黄系、リン系、硫黄－リン系の極圧剤等が使用でき、具体的には、例えば、亜リン酸エステル類、チオ亜リン酸エステル類、ジチオ亜リン酸エステル類、トリチオ亜リン酸エステル類、リン酸エステル類、チオリン酸エステル類、ジチオリン酸エステル類、トリチオリン酸エステル類、これらのアミン塩、これらの金属塩、これらの誘導体、ジチオカーバメート、亜鉛ジチオカーバメート、モリブデンジチオカーバメート、ジサルファイド類、ポリサルファイド類、硫化オレフィン類、硫化油脂類が挙げられる。

本発明において(D)成分としては、ジチオリン酸亜鉛及び／又はポリサルファイド類の使用が好ましい。

【0044】

本発明の組成物において(D)成分を使用する場合、その含有割合は特に制限はないが、組成物全量基準で、通常0.05～5質量%、好ましくは0.1～2質量%、特に好ましくは0.2～1質量%である。(D)成分の含有割合が0.05質量%未満の場合は、摩耗防止性、耐焼付き性をさらに向上させる効果が少なく、一方、5質量%を越える場合は、組成物の高温清浄性が大幅に悪化するおそれがある。

【0045】

本発明の組成物は、上記構成に加え、その性能を更に向上させるため又は他に要求される性能を付加するために、その目的に応じて潤滑油に一般的に使用されている任意の添加剤をさらに含有させることができる。このような添加剤としては、例えば、酸化防止剤、摩擦調整剤、粘度指数向上剤、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、消泡剤、又は着色剤が挙げられる。

【0046】

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系、アミン系等の無灰酸化防止剤；銅系、モリブデン系等の金属系酸化防止剤が挙げられる。これらを含有させる場合の割合は、組成物全量基準で、通常0.1～5質量%である。

摩擦調整剤としては、例えば、脂肪酸エステル系、脂肪族アミン系、脂肪酸アミド系等の無灰摩擦調整剤；モリブデンジチオカーバメート、モリブデンジチオホスフェート等の金属系摩擦調整剤が挙げられる。これらを含有させる場合の割合は、組成物全量基準で、通常0.1～5質量%である。

【0047】

粘度指数向上剤としては、例えば、ポリメタクリレート系粘度指数向上剤、オレフィン共重合体系粘度指数向上剤、スチレンージエン共重合体系粘度指数向上剤、スチレンー無水マレイン酸エステル共重合体系粘度指数向上剤又はポリアルキルスチレン系粘度指数向上剤が挙げられる。これら粘度指数向上剤の重量平均分子量は、通常800～1000000、好ましくは100000～900000である。また、粘度指数向上剤を含有させる場合の割合は、組成物全量基準で、通常0.1～20質量%である。

【0048】

腐食防止剤としては、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、又はイミダゾール系化合物が挙げられる。

防錆剤としては、例えば、石油スルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、ジノニルナフタレンスルホネート、アルケニルコハク酸エステル、又は多価アルコールエステルが挙げられる。

抗乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、又はポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル等のポリアルキレングリコール系非イオン系界面活性剤が挙げられる。

【0049】

金属不活性化剤としては、例えば、イミダゾリン、ピリミジン誘導体、アルキルチアジアゾール、メルカプトベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール又はその誘導体、1,3,4-チアジアゾールポリスルフィド、1,3,4-チアジアゾリル-2,5-ビスジアルキルジチオカーバメート、2-(アルキルジチオ)ベンゾイミダゾール、又は β -(α -カルボキシベンジルチオ)プロピオンニトリルが挙げられる。

消泡剤としては、例えば、25℃における動粘度が0.1～100mm²/s未満のシリコーンオイル、アルケニルコハク酸誘導体、ポリヒドロキシ脂肪族アルコールと長鎖脂肪酸のエステル、メチルサリチレートと α -ヒドロキシベンジルアルコール、アルミニウムステアレート、オレイン酸カリウム、N-ジアルキル-アリルアミンニトロアミノアルカノール、イソアミルオクチルホスフェートの芳香族アミン塩、アルキルアルキレンジホスフェート、チオエーテルの金属誘導体、ジスルフィドの金属誘導体、脂肪族炭化水素のフッ素化合物、トリエチルシラン、ジクロロシラン、アルキルフェニルポリエチレングリコールエーテルスルフィド、フルオロアルキルエーテルが挙げられる。

【0050】

これらの添加剤を本発明の組成物に含有させる場合には、その含有量は組成物全量基準で、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤ではそれぞれ通常0.005～5質量%、金属不活性化剤では通常0.005～1質量%、消泡剤では通常0.0005～1質量%

の範囲から選ばれる。

【0051】

本発明の組成物の100℃における動粘度は、特に制限はないが、好ましくは6～50 mm²/s、より好ましくは9.3～30 mm²/s、特に好ましくは12.5～21.9 mm²/sである。ここでいう100℃における動粘度は、ASTM D-445に規定される100℃での動粘度をいう。

【0052】

本発明の組成物の塩基価は特に制限はないが、アスファルテンを含有する高硫黄燃料を使用する場合に対しても優れた高温清浄性と酸中和性能を付加するために、好ましくは5～100 mg KOH/gであり、下限はより好ましくは10 mg KOH/g以上、さらに好ましくは20 mg KOH/g以上であり、上限はより好ましくは90 mg KOH/g以下、さらに好ましくは80 mg KOH/g以下である。ここで塩基価は、ASTM D-2896により測定される塩基価をいう。

【0053】

本発明の組成物において金属量は、下限は好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.4質量%以上、さらに好ましくは0.7質量%以上であり、上限は好ましくは3.6質量%以下、より好ましくは3.2質量%以下、さらに好ましくは2.9質量%以下である。金属含有量が0.2質量%未満の場合は、燃焼で生じる酸性物質の中和力が十分でなく、高温清浄性も十分発揮されないおそれがある。一方、3.6質量%を越える場合は、ピストンに付着し燃焼した後の灰分がピストンに付着し、シリンダーの摩耗を増加させるおそれがある。

本発明の組成物において硫酸灰分量は特に制限はないが、下限は好ましくは1.2質量%以上、より好ましくは2質量%以上、特に好ましくは3質量%以上であり、上限は好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。なお、ここでいう硫酸灰分とは、JIS K2272の5.「硫酸灰分の試験方法」に規定される方法により測定される値を示し、主として金属含有添加剤に起因するものである。

【0054】

本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関のシリンダーの潤滑方法は、上述の本発明の潤滑油組成物をクロスヘッド型ディーゼル機関のシリンダーに供給することを含む。クロスヘッド型ディーゼル機関としては、特に、ボアサイズが70 cm以上に大型化され、平均ピストン速度で8 m/s以上、さらには8.5 m/s以上となるような超ロングストローク、燃焼圧力が正味有効圧力(BMEP)で1.8 MPa以上、さらには1.9 MPa以上、シリンダー壁温250℃以上、さらには260℃以上、特に270℃以上となるような条件のいずれかあるいは全てを満たす条件で運転される2ストロークサイクルディーゼル機関が好ましく挙げられる。

【実施例】

【0055】

以下、本発明を実施例及び比較例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1-1～1-4及び比較例1及び2

表1に示す組成の本発明における潤滑油組成物(実施例1-1～1-4)、比較用の潤滑油組成物(比較例1及び2)をそれぞれ調製した。得られた組成物について、ホットチューブ試験により高温清浄性を評価した。結果を表1に示す。

なお、ここで使用した基油は、SAE30のグループI基油(硫黄分0.03質量%以上、飽和分90質量%未満、粘度指数80～120)とブライトストックを組み合わせたものであり、添加剤を加えた状態での組成物の100℃における動粘度が20mm²/sとなるよう調整し、また組成物の塩基価が70mg KOH/gになるよう金属系清浄剤を添加した。

【0056】

(耐熱性試験方法)

エンジン油の高温堆積物防止性評価のための、JPI-5S-55-99(ホットチューブ試験)に準拠して、耐熱性の評価を行なった。ホットチューブ試験において、試験温度を300℃から5℃きざみで上昇させて、コーキング発生温度を求め、「コーキング発生温度-5℃」をもってHTT耐熱温度と定義し、併せてその温度での試験片の清浄性評点を算出した。HTT耐熱温度320℃以上を合格と判定した。

【0057】

【表1】

	実施例				比較例	
	1-1	1-2	1-3	1-4	1	2
基油1(100℃動粘度10.7mm ² /s) 質量%	60	60	60	60	60	60
基油2(100℃動粘度33.3mm ² /s) 質量%	40	40	40	40	40	40
(A)成分:145TBN Ca ₇ エネト ¹⁾ 質量%	3	5	9.7	13	9.7	5.65
(B1)成分:145TBN Ca ₇ エネト ²⁾ 質量%						
(B1)成分:255TBN Ca ₇ エネト ³⁾ 質量%						
(B)成分:400TBN Ca ₇ エネト 質量%	16.2	15.4	13.9	12.7	13.9	15.7
(C)成分ポリブテニル基酸 ⁴⁾ 質量%	2	2	2	2	2	2
ホットチューブ試験: 耐熱温度 ℃	320	320	330	335	315	310
評 点	7	8	8	8	8	8

1)重合度m=1～5; m=1成分29モル%、m=2成分31モル%、m=3成分19モル%およびm=4以上成分21モル%

2)重合度n=1～3; n=1成分51モル%、n=2成分39モル%およびn=3成分10モル%

3)重合度n=1～3; n=1成分80モル%、n=2成分16モル%およびn=3成分4モル%

4)ポリブテニル基数平均分子量:1000、窒素含有量:1.1質量%

TBN:全塩基価

【0058】

表1の結果から明らかなように、本発明における(A)成分を含有する組成物は、ホットチューブ試験において優れた耐熱性を示す。これに反し、(A)成分以外のフェネート系清浄剤を用いた場合はHTT耐熱温度及び評点ともに劣っていた。

【0059】

実施例2-1～2-7及び比較例3

表2に示す組成の、本発明における潤滑油組成物(実施例2-1～2-7)、比較用の潤滑油組成物(比較例3)をそれぞれ調製した。得られた組成物について、高温流動性試験により広がり性を、ホットチューブ試験により高温清浄性を評価した。結果を表2に示す。

なお、ここで使用した基油は、SAE30のグループI基油(硫黄分0.03質量%以上、飽和分90質量%未満、粘度指数80～120)とブライトストックを組み合わせたものである。添加剤を加えた状態での組成物の100℃における動粘度が20mm²/sとなるよう調整し、また組成物の塩基価が70mgKOH/gになるよう金属系清浄剤を添加した。実施例1～7は、(A)成分と(B1)成分を併用した場合であり、比較例3は(B)成分を単独で用いた場合である。いずれの場合も(B)成分として、カルシウムスルホネートを添加した。

【0060】

(高温流動性試験方法)

研磨紙#400で磨いたスチールプレートを10度に傾け固定する。プレートの下は板状のヒーターが設置してあり、スチールプレート全体を320℃に加熱できるようにしてある。このスチールの上部に、試料油を1滴たらし、このオイルが傾斜に沿って流れ落ちる速度を計測する。

この試験はエンジンのシリンダー壁面へ供給されるシリンダー油の広がり性をシミュレートしており、速く広がるほどシリンダー壁を潤滑する範囲が広がることを意味し、また、できるだけ少ない注油量で十分な潤滑が可能となることを意味する。

(耐熱性試験方法)

エンジン油の高温堆積物防止性評価のための、JPI-5S-55-99(ホットチューブ試験)に準拠して、耐熱性の評価を行なった。ホットチューブ試験において、320℃以上の試験温度で、試験時間16時間後の評点7.0以上を合格と判定した。

【0061】

【表2】

		実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	実施例 2-5	実施例 2-6	実施例 2-7	比較例 3
基油 組成	基油 3(100℃動粘度 33.3mm ² /s) 質量%	60	60	60	60	60	60	60	60
	基油 4(100℃動粘度 10.7mm ² /s) 質量%	40	40	40	40	40	40	40	40
添加剤	(A)成分：150TBN Ca 7iネート ¹⁾ 質量%	9.7	9.7	9	9	8.5	8	6.5	5.4
	(B1)成分：250TBN Ca 7iネート ²⁾ 質量%	3	5	5	5	6	7	6.5	
	(B1)成分：250TBN Ca 7iネート ³⁾ 質量%								
	(B1)/(A)質量比								
	(B)成分：400TBN Ca 7iネート 質量%	0.31	0.52	0.56	0.56	0.71	0.88	1.00	1.6
	(C)成分：ホウ素含有リチウム酸イミド 質量%	12	10.7	11	11	10.5	10.05	10.92	14
流動性 試験	(C)成分：コハク酸イミド 質量%	1.5	1.5	1	1	1	1	1	
	(D)成分：ZnDTP 質量%			0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	流動距離mm	1.07	1.2	0.86	1	0.94	0.87	1	0.93
		2.34	2.6	1.86	2.07	1.79	1.86	2	1.64
		6.34	8.33	4	5	3.66	4.07	6.83	2.7
		13.34	23.6	10.26	14.67	13.67	15.94	15.46	6.77
ネットチェ- ア試験		23.8	56.47	19.53	33.93	27.87	32.41	32.2	15.24
	コーキング評点	8	8	8	8	8	8	8	0
									0
									0

1)重合度m=1~5; m=1成分29モル%、m=2成分31モル%、m=3成分19モル%およびm=4以上成分21モル%

2)重合度n=1~3; n=1成分51モル%、n=2成分39モル%およびn=3成分10モル%

3)重合度n=1~3; n=1成分80モル%、n=2成分16モル%およびn=3成分4モル%

TBN：全塩基価

【0062】

表2の結果から明らかなように、本発明における(A)成分及び(B1)成分を含有する組成物は、流動性試験及びホットチューブ試験ともに優れた成績であった。これに反し、(B1)成分のみの場合、流動性は良好であるが、ホットチューブ試験の成績が悪かった。

請求の範囲

【請求項 1】

鉱油及び合成油の少なくとも 1 種からなる潤滑油基油と、アルキルフェノール構造を同一分子内に 5 個以上含むアルキルフェノールサルファイド金属塩を有するフェネート系金属清浄剤(A)を含むクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物。

【請求項 2】

前記金属清浄剤(A)を、組成物全量基準で 3 ～ 20 質量%含有する請求項 1 の組成物。

【請求項 3】

前記金属清浄剤(A)を含むフェネート系金属清浄剤以外の金属系清浄剤(B)を更に含む請求項 1 の組成物。

【請求項 4】

金属系清浄剤(B)が、金属清浄剤(A)以外のフェネート系金属清浄剤、スルホネート系清浄剤、サリチレート系清浄剤、カルボキシレート系清浄剤及びホスホネート系清浄剤からなる群より選ばれる 1 種以上の金属系清浄剤である請求項 1 の組成物。

【請求項 5】

金属系清浄剤(B)が、金属清浄剤(A)以外のフェネート系金属清浄剤を含む請求項 4 記載の組成物。

【請求項 6】

無灰分散剤(C)及び極圧剤・摩耗防止剤(D)の少なくとも 1 種を更に含む請求項 1 の組成物。

【請求項 7】

無灰分散剤(C)として、ホウ素含有無灰分散剤を含有する請求項 6 の組成物。

【請求項 8】

請求項 1 の組成物をクロスヘッド型ディーゼル機関のシリンダーに供給することを含む、クロスヘッド型ディーゼル機関のシリンダーの潤滑方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/073949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M135/30(2006.01)i, C10M159/22(2006.01)i, C10M139/00(2006.01)n,
C10M159/20(2006.01)n, C10M159/24(2006.01)n, C10N30/02(2006.01)n,
C10N30/06(2006.01)n, C10N30/08(2006.01)n, C10N40/25(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)

C10M135/30, C10M159/22, C10M139/00, C10M159/20, C10M159/24, C10N30/02,
C10N30/06, C10N30/08, C10N40/25

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-510049 A (The Lubrizol Corp.), 19 April, 2007 (19.04.07), Claims; Par. Nos. [0001], [0030] to [0039], [0053] to [0058]; example 3 & WO 2005/042678 A1	1-8
X	JP 2007-537334 A (The Lubrizol Corp.), 20 December, 2007 (20.12.07), Claims; Par. Nos. [0001], [0032] to [0041], [0051], [0054] to [0062]; example 3 & WO 2005/112575 A2 & US 2005/0209110 A1	1-8
P, X	JP 2008-75085 A (Infinum International Ltd.), 03 April, 2008 (03.04.08), Claims; Par. Nos. [0001], [0008] to [0010], [0045], [0065] to [0074] & EP 1903093 A1 & US 2008/0070818 A1	1-8

☒ 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
06 February, 2009 (06.02.09)

Date of mailing of the international search report
17 February, 2009 (17.02.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/073949

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 11-264342 A (The Hanshin Diesel Works, Ltd.), 28 September, 1999 (28.09.99), Par. No. [0002] & EP 0529935 A1 & JP 11-148369 A	1-8
A	JP 2003-119484 A (Infinum International Ltd.), 23 April, 2003 (23.04.03), Par. No. [0010] & EP 1298189 A1 & US 2003/0073590 A1 & US 2006/0116298 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C10M135/30(2006.01)i, C10M159/22(2006.01)i, C10M139/00(2006.01)n, C10M159/20(2006.01)n,
C10M159/24(2006.01)n, C10N30/02(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N30/08(2006.01)n,
C10N40/25(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（I P C））

Int.Cl. C10M135/30, C10M159/22, C10M139/00, C10M159/20, C10M159/24, C10N30/02, C10N30/06, C10N30/08,
C10N40/25

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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）

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 請求の範囲の番号
X	JP 2007-510049 A（ザ ルブリゾル コーポレイション） 2007.04.19, 請求の範囲、段落[0001]、[0030]-[0039]、[0053]-[0058]、実施例 3 & WO 2005/042678 A1	1-8

☒ 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）
「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

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

0 6 . 0 2 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 2 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

太田 千香子

4 V

4 0 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

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 請求の範囲の番号
X	JP 2007-537334 A (ザ ルブリゾル コーポレイション) 2007. 12. 20, 請求の範囲、段落[0001]、[0032]-[0041]、[0051]、[0054]-[0062]、 実施例 3 & WO 2005/112575 A2 & US 2005/0209110 A1	1-8
P, X	JP 2008-75085 A (インフィニウム インターナショナル リミテ ッド) 2008. 04. 03, 請求の範囲、段落[0001]、[0008]-[0010]、[0045]、[0065]-[0074] & EP 1903093 A1 & US 2008/0070818 A1	1-8
A	JP 11-264342 A (阪神内燃機工業株式会社) 1999. 09. 28, 段落[0002] & EP 0529935 A1 & JP 11-148369 A	1-8
A	JP 2003-119484 A (インフィニウム インターナショナル リミ テッド) 2003. 04. 23, 段落[0010] & EP 1298189 A1 & US 2003/0073590 A1 & US 2006/0116298 A1	1-8