

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-37441

(P2010-37441A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 169/04 (2006.01)	C 1 O M 169/04	4 H 1 O 4
C 1 O M 101/02 (2006.01)	C 1 O M 101/02	
C 1 O M 107/02 (2006.01)	C 1 O M 107/02	
C 1 O M 105/36 (2006.01)	C 1 O M 105/36	
C 1 O M 105/38 (2006.01)	C 1 O M 105/38	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-202254 (P2008-202254)	(71) 出願人	000004444
(22) 出願日	平成20年8月5日 (2008.8.5)		新日本石油株式会社
			東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号
		(74) 代理人	100108800
			弁理士 星野 哲郎
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(72) 発明者	富永 英二
			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
		F ターム (参考)	4H104 BA04A BA07A BB05C BB24C BB33A
			BB34A BH02C BH03C BH06C DA02A
			DB06C EA02Z EA20Z LA03 LA06
			LA20 PA41

(54) 【発明の名称】 ガスエンジン用潤滑油組成物

(57) 【要約】

【課題】耐摩耗性、耐焼付き性、腐食防止性、耐蒸発性に優れ、潤滑油の交換期間を大幅に延長し、経済的に有利なガスエンジン用潤滑油組成物を提供する。

【解決手段】ガスエンジン用潤滑油組成物において、鉱油および/または合成系基油に、(A) 第1級炭化水素基を有する特定のリン含有化合物の金属塩を 0.005 ~ 0.2 質量% (リン濃度換算)、(B) アルカリ土類金属サリシレートおよびアルカリ土類金属フェネートから選ばれる金属系清浄剤を 0.01 ~ 0.5 質量% (金属濃度換算) 含有させ、組成物の 100 での動粘度を 13 ~ 27 mm²/s とし、NOACK 蒸発量を 5 質量% 以下とする。

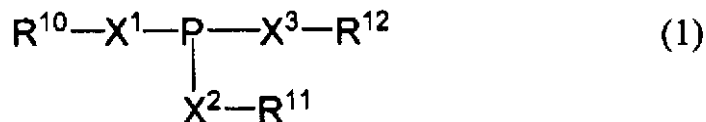
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉱油および／または合成系基油、(A)一般式(1)または(2)で表されるリン含有化合物の金属塩、および、(B)アルカリ土類金属サリシレートおよびアルカリ土類金属フェネートから選ばれる１種以上の金属系清浄剤を含有してなる潤滑油組成物であって、

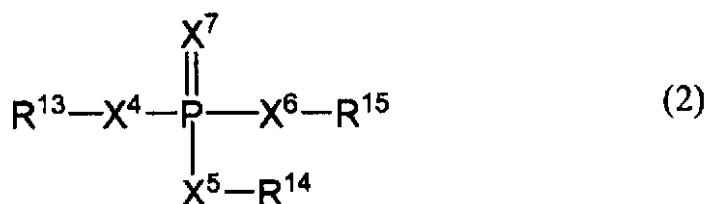
【化 1】



10

(式(1)において、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ個別に酸素原子又は硫黄原子を示す。また、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ個別に水素原子又は炭素数１～３０の第１級炭化水素基を示す。)

【化 2】



20

(式(2)において、 X^4 、 X^5 、 X^6 及び X^7 は、それぞれ個別に酸素原子又は硫黄原子を示す。また、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ個別に水素原子又は炭素数１～３０の第１級炭化水素基を示す。)

該潤滑油組成物全量を１００質量％として、前記(A)成分をリン濃度換算で０．００５質量％以上０．２質量％以下含有し、前記(B)成分を金属濃度換算で０．０１質量％以上０．５質量％以下含有し、

該潤滑油組成物の１００での動粘度が１３mm²/s以上２７mm²/s以下であり、かつ、NOACK蒸発量が５質量％以下である、ガスエンジン用潤滑油組成物。

【請求項 2】

前記(B)成分の金属系清浄剤が、アルカリ土類金属サリシレートである、請求項１に記載のガスエンジン用潤滑油組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、ガスエンジン用潤滑油組成物に関し、詳細には、コージェネレーションシステムで使用するガスエンジン等の運転条件が高負荷で連続となる用途においても好適に使用可能なガスエンジン用潤滑油組成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

ガスエンジンは燃焼性が良いため、燃焼残渣の生成が少なく、燃焼室の汚れが少ない。しかし、ガスエンジン、とくにコージェネレーションシステム用途のガスエンジンでは、運転条件が高負荷で連続となることから油温が高くなり、潤滑油は、非常に過酷な条件下で使用される。このような過酷な使用環境下では、摩耗の増大、各部の焼付き、鉛や銅等の材料の腐食、基油の蒸発等、種々の不具合が誘発される。

40

【０００３】

その一方で、ガスエンジンでは如何に潤滑油の寿命を延ばし、潤滑油交換期間を延長し、経済的有益さを確保できるかが、大きな技術的な課題の一つになっている。特に、最近のコージェネレーションシステムで用いるガスエンジンが大型化し、発電効率の向上に伴いエンジン負荷が増大したことより、ガスエンジン用潤滑油には、より一層の、寿命延長、耐摩耗性等の向上が求められている。従来知られているガスエンジン油(特許文献１、

50

2 参照) では、熱・酸化安定性や摩耗防止性が不十分であり、高負荷エンジンでの長期間使用には耐えられないため、より高性能のガスエンジン油が市場から求められている。

【特許文献 1】特開 2 0 0 0 - 0 0 1 6 8 2 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 0 7 1 7 9 5 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

そこで、本発明は、耐摩耗性、耐焼付き性、腐食防止性、耐蒸発性に優れ、潤滑油の交換期間を大幅に延長し、経済的に有利なガスエンジン用潤滑油組成物を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 5】

本発明者等は上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構成を有する潤滑油組成物が優れた耐摩耗性、耐焼付き性、腐食防止性、耐蒸発性を有し、かつその性能を長期間持続可能であることを見出し、以下の本発明を完成するに至った。

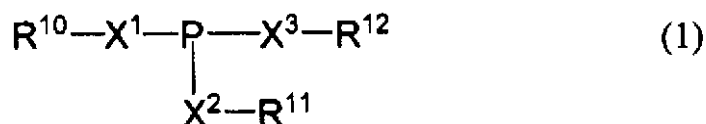
【0 0 0 6】

第 1 の本発明は、鉱油および / または合成系基油、(A) 一般式 (1) または (2) で表されるリン含有化合物の金属塩、および、(B) アルカリ土類金属サリシレートおよびアルカリ土類金属フェネートから選ばれる 1 種以上の金属系清浄剤を含有してなる潤滑油組成物であって、

20

【0 0 0 7】

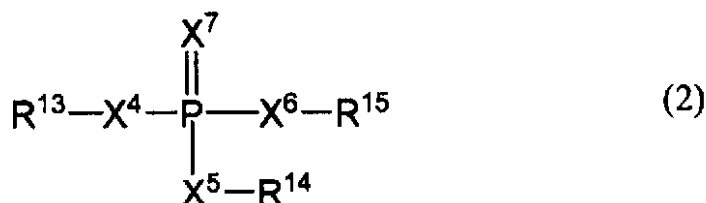
【化 1】



(式 (1) において、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ個別に酸素原子又は硫黄原子を示す。また、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ個別に水素原子又は炭素数 1 ~ 3 0 の第 1 級炭化水素基を示す。)

【0 0 0 8】

【化 2】



(式 (2) において、 X^4 、 X^5 、 X^6 及び X^7 は、それぞれ個別に酸素原子又は硫黄原子を示す。また、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ個別に水素原子又は炭素数 1 ~ 3 0 の第 1 級炭化水素基を示す。)

40

該潤滑油組成物全量を 1 0 0 質量% として、前記 (A) 成分をリン濃度換算で 0 . 0 0 5 質量% 以上 0 . 2 質量% 以下含有し、前記 (B) 成分を金属濃度換算で 0 . 0 1 質量% 以上 0 . 5 質量% 以下含有し、

該潤滑油組成物の 1 0 0 での動粘度が $13 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上 $27 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下であり、かつ、NOACK 蒸発量が 5 質量% 以下である、ガスエンジン用潤滑油組成物である。

【0 0 0 9】

第 1 の本発明において、(B) 成分の金属系清浄剤は、アルカリ土類金属サリシレートであることが好ましい。アルカリ土類金属サリシレートは熱および酸化安定性に優れており、これによりエンジン油の長寿命化が図れる。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 0 】

本発明の潤滑油組成物は、所定量の（Ａ）成分および（Ｂ）成分を備え、動粘度（１００）およびＮＯＡＣＫ蒸発量を所定の範囲とすることにより、耐摩耗性、耐焼付き性、腐食防止性、耐蒸発性に優れ、潤滑油の交換期間を大幅に延長し、経済的に有利なガスエンジン用潤滑油組成物とすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

以下、本発明に関して詳細に説明する。

< 基油 >

本発明のガスエンジン用潤滑油組成物の基油は、鉱油系基油および／または合成系基油である。

10

【 0 0 1 2 】

鉱油系基油としては、具体的には、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、水素異性化、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、GTL WAX（ガストゥリキッドワックス）を異性化する手法で製造される基油等が例示できる。

【 0 0 1 3 】

合成系基油としては、具体的には、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、及びジ－２－エチルヘキシルセバケート等のジエステル；ネオペンチルグリコールエステル、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、及び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；アルキルナフタレン、アルキルベンゼン、及び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等が例示できる。

20

【 0 0 1 4 】

本発明における潤滑油基油としては、上記の鉱油系基油および合成系基油の中から選ばれる２種以上の任意の混合物等を使用することもできる。例えば、１種以上の鉱油系基油、１種以上の合成系基油、１種以上の鉱油系基油と１種以上の合成系基油との混合油等が挙げられる。

30

【 0 0 1 5 】

本発明において用いる潤滑油基油の１００での動粘度に特に制限はないが、好ましくは $13\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $27\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $14\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $22\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、更に好ましくは $14\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $17\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。潤滑油基油の１００での動粘度が高すぎる場合は、低温流動性が悪化する虞がある。一方、動粘度が低すぎる場合は、潤滑油基油の蒸発損失量が過大となる虞がある。

【 0 0 1 6 】

また、本発明において用いる潤滑油基油の粘度指数に特に制限はないが、好ましくは９０以上、より好ましくは１００以上である。

40

【 0 0 1 7 】

また、本発明において用いる潤滑油基油の硫黄含有量に特に制限はないが、好ましくは１．０質量％以下、より好ましくは０．５質量％以下、さらに好ましくは０．１質量％以下である。

【 0 0 1 8 】

潤滑油基油の蒸発損失量は、特に制限はないが、ＮＯＡＣＫ蒸発量で、好ましくは５質量％以下、より好ましくは４．５質量％以下、特に好ましくは４質量％以下である。なお、ここでいうＮＯＡＣＫ蒸発量とは、CEC L-40-T-87に準拠して測定される蒸発量を意味する。

【 0 0 1 9 】

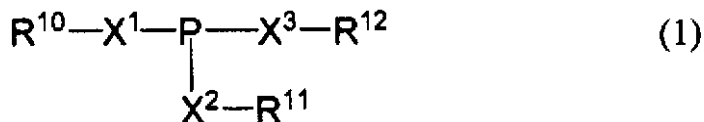
50

< (A) リン含有化合物の金属塩 >

本発明のガスエンジン用潤滑油組成物は、(A)成分として、所定量のリン含有化合物の金属塩を含有している。リン含有化合物の金属塩は、下記一般式(1)または(2)で表される化合物の金属塩である。

【0020】

【化3】

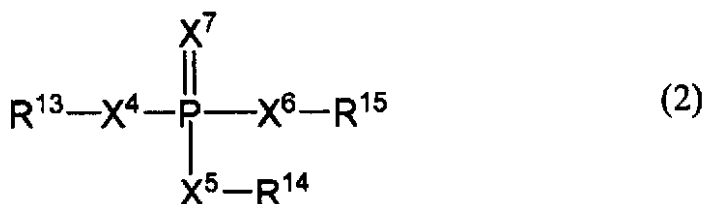


10

(式(1)において、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ個別に酸素原子又は硫黄原子を示す。また、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ個別に水素原子又は炭素数1～30の第1級炭化水素基を示す。)

【0021】

【化4】



20

(式(2)において、 X^4 、 X^5 、 X^6 及び X^7 は、それぞれ個別に酸素原子又は硫黄原子(X^4 、 X^5 及び X^6 の1つ又は2つが単結合又は(ポリ)オキシアルキレン基でもよい。)を示す。また、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ個別に水素原子又は炭素数1～30の第1級炭化水素基を示す。)

【0022】

上記 R^{10} ～ R^{15} で表される炭素数1～30の第1級炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、及びアリーラルキル基を挙げることができる。また、これらの炭化水素基は、炭素数1～30の第1級アルキル基であることが好ましく、より好ましくは炭素数3～18の第1級アルキル基、さらに好ましくは炭素数4～12の第1級アルキル基である。これら炭化水素基は酸素原子、窒素原子、硫黄原子のいずれかを分子中に含んでもよいが、炭素と水素のみからなる炭化水素基であることが好ましい。また、 R^{10} ～ R^{15} の炭化水素基は、すべてが第1級炭化水素基であることが好ましいが、その一部に第2級炭化水素基、アリーラル炭化水素基を含むものであってもよい。その場合は、(A)成分中のすべての第1級炭化水素基を基準(100モル%)として、第2級炭化水素基、アリーラル炭化水素基の割合は、好ましくは10モル%以下である。

30

【0023】

第1級アルキル基の具体例としては、エチル基、プロピル基、直鎖状または分枝状のブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。

40

【0024】

一般式(1)で表されるリン含有化合物としては、例えば、上記炭素数1～30の第1級炭化水素基を1つ有する亜リン酸モノエステル、モノチオ亜リン酸モノエステル、ジチオ亜リン酸モノエステル、トリチオ亜リン酸モノエステル；上記炭素数1～30の第1級炭化水素基を2つ有する亜リン酸ジエステル、モノチオ亜リン酸ジエステル、ジチオ亜リン酸ジエステル、トリチオ亜リン酸ジエステル；上記炭素数1～30の第1級炭化水素基を3つ有する亜リン酸トリエステル、モノチオ亜リン酸トリエステル、ジチオ亜リン酸トリエステル、トリチオ亜リン酸トリエステル；及びこれらの混合物を挙げることができる。

【0025】

50

一般式(2)で表されるリン含有化合物としては、例えば、上記炭素数1～30の第1級炭化水素基を1つ有するリン酸モノエステル、モノチオリン酸モノエステル、ジチオリン酸モノエステル、トリチオリン酸モノエステル、テトラチオリン酸モノエステル；上記炭素数1～30の第1級炭化水素基を2つ有するリン酸ジエステル、モノチオリン酸ジエステル、ジチオリン酸ジエステル、トリチオリン酸ジエステル、テトラチオリン酸ジエステル；上記炭素数1～30の第1級炭化水素基を3つ有するリン酸トリエステル、モノチオリン酸トリエステル、ジチオリン酸トリエステル、トリチオリン酸トリエステル、テトラチオリン酸トリエステル；上記炭素数1～30の第1級炭化水素基を1～3つ有するホスホン酸、ホスホン酸モノエステル、ホスホン酸ジエステル；及びこれらの混合物を挙げることができる。

10

【0026】

一般式(1)又は(2)で表されるリン含有化合物の金属塩としては、リン含有化合物に金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属塩化物等の金属塩基を作用させて、残存する酸性水素の一部又は全部を中和した塩を挙げることができる。

【0027】

上記金属塩基における金属としては、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属、亜鉛、銅、鉄、鉛、ニッケル、銀、マンガン、モリブデン等の重金属等が挙げられる。これらの中では亜鉛が好ましい。

20

【0028】

本発明の(A)成分としては、上記のリン含有化合物の金属塩として、以下の(A1)成分および(A2)成分から選ばれる少なくとも1種を主成分として本発明の潤滑油組成物に含有させることが特に好ましい。

(A1)成分：ジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP)

(A2)成分：硫黄含有量が(A1)成分より少ない又は硫黄原子を含有しないリン含有酸と金属塩基との塩

なお、上記「主成分」とは、(A1)成分および(A2)成分から選ばれる少なくとも1種以外に、他の(A)成分を含んでいてもよいことを意味し、その場合、(A)成分全体を基準(100質量%)として、(A1)成分および(A2)成分から選ばれる少なくとも1種は、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは100質量%である。

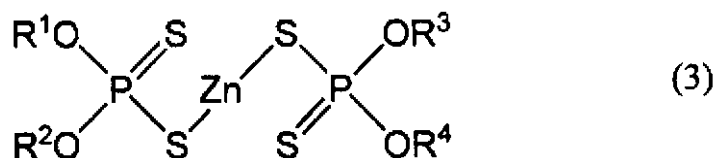
30

【0029】

上記(A1)成分としては、下記の一般式(3)で表されるもの等が例示できる。

【0030】

【化5】



40

【0031】

式(3)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同一でも、異なってもよく、それぞれ個別に、炭素数1～30の第1級アルキル基であり、摩耗防止性により優れる点で、好ましくは炭素数3～12の第1級アルキル基、より好ましくは炭素数3～10の第1級アルキル基である。また、同一分子中に異なる炭素数のアルキル基を有していてもよい。

【0032】

なお、ジチオリン酸亜鉛の製造方法としては任意の従来方法が採用可能であって、特に制限されない。具体的には例えば、前記 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 に対応するアルキル基を持つ第1級アルコールを五硫化二りんと反応させてジチオリン酸をつくり、これを酸化亜鉛で中和させることにより合成することができる。

50

【 0 0 3 3 】

上記 (A 2) 成分としては、前記一般式 (1) における $X^1 \sim X^3$ の全てが酸素原子 (X^1 、 X^2 及び X^3 の 1 つ又は 2 つが単結合でもよい。) であるリン含有化合物の金属塩、前記一般式 (2) における $X^4 \sim X^7$ の全てが酸素原子 (X^4 、 X^5 及び X^6 の 1 つ又は 2 つが単結合でもよい。) であるリン含有化合物の金属塩が代表的な例として挙げられる。

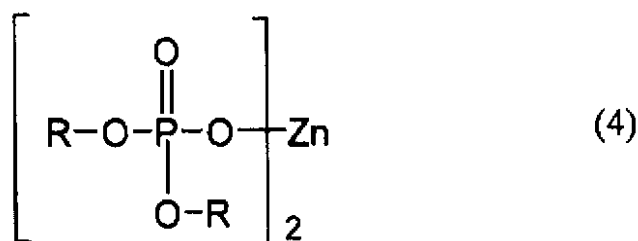
【 0 0 3 4 】

上記 (A 2) 成分は、金属の価数やリン化合物の OH 基の数に応じその構造が異なり、従ってその構造については何ら限定されない。例えば、酸化亜鉛 1 モルとリン酸ジエステル (OH 基が 1 つ) 2 モルを反応させた場合、下記一般式 (4) で表される構造の化合物が主成分として得られると考えられるが、ポリマー化した分子も存在していると考えられる。

10

【 0 0 3 5 】

【 化 6 】



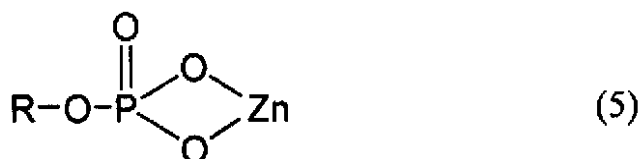
20

【 0 0 3 6 】

また、例えば、酸化亜鉛 1 モルとリン酸モノエステル (OH 基が 2 つ) 1 モルとを反応させた場合、下記一般式 (5) で表される構造の化合物が主成分として得られると考えられるが、ポリマー化した分子も存在していると考えられる。

【 0 0 3 7 】

【 化 7 】



30

【 0 0 3 8 】

これらの (A 2) 成分の中では、炭素数 3 ~ 18 の第 1 級アルキル基を 2 個有する亜リン酸ジエステルと亜鉛との塩、炭素数 3 ~ 18 の第 1 級アルキル基を 1 個有するリン酸モノエステルと亜鉛との塩、炭素数 3 ~ 18 の第 1 級アルキル基を 2 個有するリン酸ジエステルと亜鉛との塩、炭素数 1 ~ 18 の第 1 級アルキル基を 2 つ有するホスホン酸モノエステルと亜鉛との塩であることが好ましい。中でも、炭素数 4 ~ 12、好ましくは炭素数 6 ~ 10 の第 1 級アルキル基を有するリン酸モノエステル及び / 又はリン酸ジエステルの亜鉛塩を用いることが油性、摩耗防止性及び経済性にバランスよく優れる点で特に望ましい。これらの成分は、1 種類あるいは 2 種類以上を任意に配合することができる。

40

【 0 0 3 9 】

本発明のガスエンジン用潤滑油組成物における (A) リン含有化合物の金属塩の含有量は、潤滑油組成物全量を基準 (100 質量 %) として、リン濃度換算で下限が 0.005 質量 % 以上、好ましくは 0.01 質量 % 以上、より好ましくは 0.05 質量 % 以上であり、上限が 0.2 質量 % 以下、好ましくは 0.18 質量 % 以下、より好ましくは 0.15 質量 % 以下である。 (A) 成分の含有量が少なすぎる場合は、ガスエンジン用潤滑油に不可欠な耐摩耗性や酸化安定性等の性能が十分でなく、また、 (A) 成分の含有量が多すぎる場合は、その配合量に見合った十分な性能が得られないため好ましくない。

【 0 0 4 0 】

50

< (B) 金属系清浄剤 >

本発明のガスエンジン用潤滑油組成物は、(B)成分として、所定量の金属系清浄剤を含有している。本発明において用いられる金属系清浄剤は、アルカリ土類金属サリシレートおよびアルカリ土類金属フェネートから選ばれる1種以上の金属系清浄剤である。また、(B)成分は、中性塩、塩基性塩または過塩基性塩のいずれであってもよい。

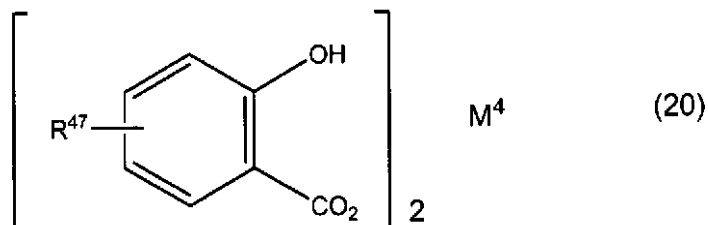
【0041】

アルカリ土類金属サリシレート(サリシレート系清浄剤)としては、アルキルサリチル酸のアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩又はカルシウム塩が挙げられ、例えば、下記の一般式(20)で表されるものが挙げられる。

【0042】

10

【化8】



【0043】

上記一般式(20)中、 R^{47} は、炭素数4~30、好ましくは6~18の直鎖又は分枝のアルキル基を示し、 M^4 はアルカリ土類金属、好ましくはカルシウム又はマグネシウムを示す。 R^{47} としては、具体的には、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基等が挙げられ、これらは直鎖でも分枝でもよい。これらはまた1級アルキル基、2級アルキル基又は3級アルキル基でもよい。式(20)はベンゼン環上において炭化水素基 R^{47} 1個で置換されたサリチレートを示すが、ベンゼン環上において2個以上の R^{47} で置換されたものであってもよい。一般式(20)であらわされるアルカリ土類金属サリシレートは、二種以上の化合物の混合物であってもよい。

20

30

【0044】

また、過塩基性アルカリ土類金属サリシレートは、炭酸カルシウムおよび/または炭酸マグネシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩や、ホウ酸カルシウムおよび/またはホウ酸マグネシウム等のアルカリ土類金属ホウ酸塩によって、中性アルカリ土類金属サリシレートを過塩基化することによって得られる。

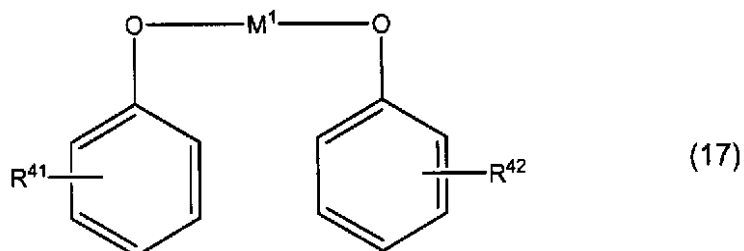
【0045】

アルカリ土類金属フェネートとしては、アルキルフェノールのアルカリ土類金属塩、アルキルフェノールサルファイドのアルカリ土類金属塩、アルキルフェノールのマンニヒ反応物のアルカリ土類金属塩が挙げられ、中でも、好ましくはマグネシウム塩又はカルシウム塩が挙げられる。このアルカリ土類金属フェネートとしては、例えば、下記の一般式(17)~(19)で表される化合物が挙げられる。

40

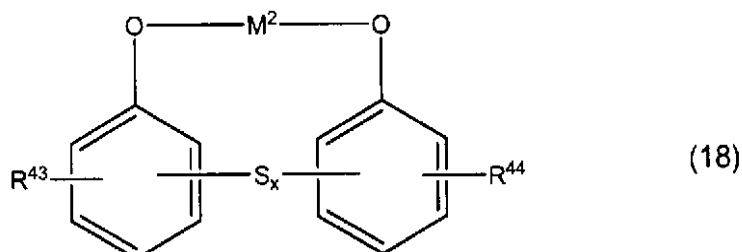
【0046】

【化 9】



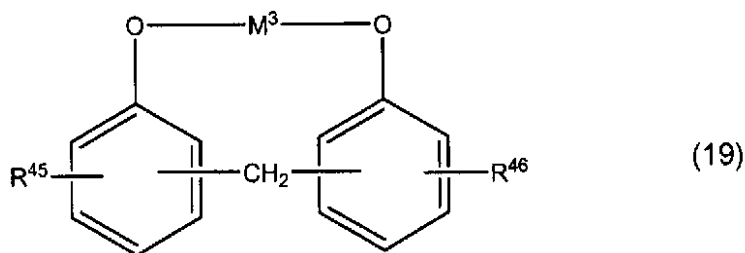
【 0 0 4 7 】

【化 1 0】



【 0 0 4 8 】

【化 1 1】



【 0 0 4 9 】

上記一般式(17)～(19)中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 及び R^{46} は、同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数4～30、好ましくは6～18の直鎖又は分枝のアルキル基を示し、 M^1 、 M^2 及び M^3 はそれぞれアルカリ土類金属、好ましくはカルシウム又はマグネシウムを示し、 x は1又は2を示す。式中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 及び R^{46} としては、具体的には、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基等が挙げられ、これらは直鎖でも分枝でもよい。これらはまた1級アルキル基、2級アルキル基又は3級アルキル基でもよい。一般式(17)～(19)で表されるアルカリ土類金属フェネートは、二種以上の化合物の混合物であってもよい。

【 0 0 5 0 】

(B)成分の過塩素酸法による塩基価は、好ましくは0～600mg KOH/g、より好ましくは0～500mg KOH/g、さらに好ましくは0～400mg KOH/gである。金属系清浄剤(B)の塩基価が100mg KOH/g未満の場合には、腐食摩耗が増大する虞があり、600mg KOH/gを超える場合には溶解性に問題を生ずる虞がある。

【 0 0 5 1 】

なお、本発明でいう過塩素酸法による全塩基価とは、JIS K 2501(2003)の「石油製品及び潤滑油 - 中和価試験方法」に規定する方法に準拠して測定される値を意味する。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

(B) 成分の金属比に特に制限はないが、下限は好ましくは 1 以上、より好ましくは 2 以上、さらに好ましくは 2 . 5 以上、上限は好ましくは 2 0 以下、より好ましくは 1 5 以下、さらに好ましくは 1 0 以下である。

【 0 0 5 3 】

本発明のガスエンジン用潤滑油組成物において、(B) 成分である金属系清浄剤を含有させる場合の配合割合は、組成物全量を基準 (1 0 0 質量 %) として、金属濃度換算で、0 . 0 1 質量 % 以上 0 . 5 質量 % 以下、好ましくは 0 . 0 3 質量 % 以上 0 . 4 質量 % 以下、より好ましくは 0 . 0 5 質量 % 以上 0 . 3 質量 % 以下である。(B) 成分の含有量が少なすぎる場合には、十分な清浄性、耐摩耗性、腐食防止性が得られない虞があり、一方、含有量が多すぎる場合は、その含有量に見合うだけの効果が得られないため好ましくない。

10

【 0 0 5 4 】

本発明のガスエンジン用潤滑油組成物における (B) 成分に基づく硫酸灰分は、潤滑油組成物全量を基準 (1 0 0 質量 %) として、下限が好ましくは 0 . 0 5 質量 % 以上、より好ましくは 0 . 1 質量 % 以上であり、上限が好ましくは 2 質量 % 以下、より好ましくは 1 . 5 質量 % 以下である。(B) 成分に基づく硫酸灰分が少なすぎる場合は、燃焼で生じる酸性成分に対する中和能力が不足し、酸腐食摩耗を誘発し、一方では、清浄性が十分でなく、シリンダーやピストンへのカーボンの付着により、エンジンの円滑な運転が阻害される虞がある。一方、(B) 成分に基づく硫酸灰分が多すぎる場合は、潤滑油に含まれる金属成分が燃焼により酸化物や硫酸塩となりシリンダヘッドやピストンヘッド等に堆積し、スタンピングやバルブの噛み込み等、エンジンに対して重大な障害を生じる可能性が高くなる。

20

【 0 0 5 5 】

なお、本発明でいう硫酸灰分とは、J I S K 2 2 7 2 (1 9 9 8) 「原油及び石油製品の灰分並びに硫酸灰分試験方法」に規定する方法に準拠して測定される値を意味する。

【 0 0 5 6 】

< 各種添加剤 >

また、本発明のガスエンジン用潤滑油組成物は、必要に応じて各種添加剤を含有することができる。かかる添加剤としては、特に制限されず、潤滑油の分野で従来使用される任意の添加剤が配合できる。具体的な添加剤としては、無灰分散剤、酸化防止剤、極圧剤、摩耗防止剤、摩擦調整剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、消泡剤等が挙げられる。これらの添加剤は、1 種を単独で用いてもよく、また、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【 0 0 5 7 】

無灰分散剤としては、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 4 0 ~ 4 0 0 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 個有するモノまたはビスコハク酸イミド、炭素数 4 0 ~ 4 0 0 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、あるいは炭素数 4 0 ~ 4 0 0 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、あるいはこれらのホウ素化合物、カルボン酸、リン酸等による変成品等が挙げられる。使用に際してはこれらの中から任意に選ばれる 1 種類あるいは 2 種類以上を配合することができる。

40

【 0 0 5 8 】

酸化防止剤としては、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。

【 0 0 5 9 】

摩擦調整剤としては、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等が挙げられる。

50

【 0 0 6 0 】

極圧剤、摩耗防止剤としては、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、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、硫化油脂類等が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

粘度指数向上剤としては、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 - ジエン共重合体系粘度指数向上剤、スチレン - 無水マレイン酸エステル共重合体系粘度指数向上剤またはポリアルキルスチレン系粘度指数向上剤等が挙げられる。これら粘度指数向上剤の重量平均分子量は、通常 800 ~ 1,000, 000、好ましくは 100,000 ~ 900,000 である。また、分散型の粘度指数向上剤であっても良いし、非分散型の粘度指数向上剤であっても良い。

10

【 0 0 6 2 】

流動点降下剤としては、例えば、使用する潤滑油基油に適合するポリメタクリレート系のポリマー等が使用できる。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等が挙げられる。

20

【 0 0 6 3 】

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等が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

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等が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

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 - (o - カルボキシベンジルチオ)プロピオンニトリル等が挙げられる。

30

【 0 0 6 6 】

消泡剤としては、例えば、25 における動粘度が 0.1 ~ 100 mm² / s 未満のシリコンオイル、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 o - ヒドロキシベンジルアルコール等が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

これらの添加剤を本発明の潤滑油組成物に含有させる場合には、その含有量は組成物全量を基準 (100 質量%) として、0.01 質量% 以上 20 質量% 以下である。

40

【 0 0 6 8 】

< 潤滑油組成物の動粘度 >

本発明のガスエンジン用潤滑油組成物の 100 での動粘度は、13 mm² / s 以上 27 mm² / s 以下、好ましくは 14 mm² / s 以上 22 mm² / s 以下、より好ましくは 14 mm² / s 以上 17 mm² / s 以下である。組成物の 100 での動粘度が高すぎる場合は、低温流動性が悪化し、一方、動粘度が低すぎる場合は、組成物の蒸発損失量が過大となる虞がある。

【 0 0 6 9 】

< 潤滑油組成物の NOACK 蒸発量 >

50

本発明のガスエンジン用潤滑油組成物の蒸発損失量は、NOACK蒸発量で、5質量%以下、好ましくは4.5質量%以下、より好ましくは4質量%以下である。NOACK蒸発量が多すぎる場合には、シリンダーやピストンへのカーボンの付着により、エンジンの円滑な運転が阻害される虞がある。

【0070】

本発明のガスエンジン用潤滑油組成物の引火点は、好ましくは250以上、より好ましくは260以上、更に好ましくは270以上である。引火点が250未満の場合には、消防法上の「危険物」扱いとなり、貯蔵数量の上限の規制がない「指定可燃物」として取り扱うことができない。なおここで言う引火点とは、JIS K 2265 (COC法)により測定される値である。

10

【0071】

本発明のガスエンジン用潤滑油組成物は、ガスヒートポンプ用の小型ガスエンジンからコージェネレーションシステムに用いられる中大型ガスエンジン等の潤滑油として好ましく使用できる。また、本発明のガスエンジン用潤滑油組成物は、燃料として都市ガス、LPG、消化ガス等の通常的气体を用いるエンジンは勿論、これらガスと軽油、重油（特にA重油）等の石油系の液体燃料とを用いる混合燃焼エンジンにおいても、好ましく使用できる。

【実施例】

【0072】

以下、本発明の内容を実施例および比較例によって、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。

20

【0073】

実施例1～3および比較例1～7に用いたガスエンジン用潤滑油組成物の組成を表1に示した。

（基油）

基油1：パラフィン系溶剤精製油 動粘度（100）：13.5 mm²/s
 基油2：パラフィン系溶剤精製油 動粘度（100）：10.0 mm²/s
 基油3：パラフィン系溶剤精製油 動粘度（100）：6.0 mm²/s

【0074】

（添加剤）

30

（A）成分

- （1）Znジ-n-ブチルホスフェート
- （2）ZnDTP（第1級アルキル基、炭素数8）
- （3）ZnDTP（アリアル基、炭素数12）
- （4）ZnDTP（第2級アルキル基、炭素数6）
- （5）トリクレジルホスフェート
- （6）硫化ラード

【0075】

（B）成分

- （1）Caサリチレート（塩基価：170 mg KOH/g、Ca含量：6.2質量%）
- （2）Caフェネート（塩基価：260 mg KOH/g、Ca含量：9.3質量%）
- （3）Caスルホネート（塩基価：320 mg KOH/g、Ca含量：12.5質量%）

40

【0076】

その他成分

C1：無灰分散剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、抗乳化剤および消泡剤

【0077】

これらのガスエンジン用潤滑油組成物の性能を以下に示す性能評価試験により評価した。結果を表1に示す。

【0078】

（耐摩耗性）

50

シェル 4 球試験により評価した。下皿カップに、1 / 2 インチの鋼球 3 個と試料油を入れ強く蓋をした。その上に 1 / 2 インチの鋼球を押し付け、下皿カップを回転させた。そして徐々に上部鋼球に荷重を掛け、所定時間後の下部鋼球の摩耗痕の径を測定した。試験条件は、1 2 0 0 r p m、1 9 6 N、3 0 分、室温で行った。摩耗痕径 0 . 3 2 m m 以下を合格基準とした。

【 0 0 7 9 】

(耐焼付き性)

J I S K 2 5 1 9 4 . 曾田式 4 球摩擦試験機により評価した。下皿カップに、3 / 4 インチの鋼球 3 個と試料油を入れ強く蓋をした。その上に 3 / 4 インチの鋼球を押し付け、下皿カップを回転させた。そして徐々に上部鋼球に荷重を掛けた。荷重は 5 M P a 毎に徐々に上げ、焼付いた際の荷重を記録するとともに焼付いた荷重の 1 段低い荷重を合格荷重とした。なお、試験条件は 7 5 0 r p m、室温で行った。合格荷重 2 5 M P a 以上を合格基準とした。

10

【 0 0 8 0 】

(鉛腐食性)

腐食酸化試験法 (J I S K 2 5 0 3) の金属試験片を銅、鉄、鉛板に変更した試験により評価した。試料 1 0 0 m l の中に銅、鉄、鉛板を浸し、空気を吹込みながら加熱後の油中への鉛溶出量を測定した。試験条件は、1 4 0 、9 6 時間で行った。油中鉛量 2 1 p p m 以下を合格基準とした。

【 0 0 8 1 】

(銅腐食性)

J I S K 2 5 1 3 に準拠し、1 2 5 、2 4 時間経過後の銅板の変色度合いを評価した。変色度 1 a 以下を合格とし、1 b 以上を不合格とした。

20

【 0 0 8 2 】

【表 1】

(表1)		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
基油	質量%	90.8	91.5	90.7	91.9			89.8	90.8	90.9	88.4
	質量%					90.8					
	質量%						90.8				
添加剤	(1) 質量%	0.6	0.6		0.6	0.6	0.6				
	(2) 質量%			0.7							
	(3) 質量%						1.6				
	(4) 質量%								0.6		
	(5) 質量%									0.5	
	(6) 質量%										3.0
(A)成分起因リン含量	質量%	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.00
	(1) 質量%	2.1		2.1		2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
	(2) 質量%		1.4								
(B)成分	質量%				1.0						
	(1) 質量%	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
	(2) 質量%	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.41	0.41
C1	質量%	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	組合物粘度 100℃	14.80	14.74	14.71	14.67	11.30	6.97	14.96	14.79	14.63	15.28
	耐摩耗性 摩耗痕径	0.32	0.31	0.31	0.36	0.33	0.33	0.35	0.32	0.33	0.38
耐焼付性 合格荷重	Mpa	25	25	25	25	20	20	20	25	15	35
	鉛腐食性 油中Pb量	17	18	21	6	16	18	19	28	10	2
	銅腐食性 変色度	1a	1a	1a	1b	1a	1a	2c	2b	1b	4a
蒸発性 NOACK 蒸発量	%	2.9	3.1	2.7	2.7	5.6	10.4	3.4	3.0	2.8	2.9
	引火点(COC)	270	272	276	278	256	228	272	268	280	274

【0083】

評価結果を表1に示すが、実施例1～3の組成物はすべての項目において良好な結果を示した。これに対し、カルシウムスルホネートを用いた場合（比較例1）、100 動粘

10

20

30

40

50

度が規定範囲外の場合（比較例 2 ～ 3 ）、第 1 級炭化水素基以外の Z n D T P を用いた場合（比較例 4 ～ 5 ）および本願範囲外の摩耗防止剤を用いた場合（比較例 6 ～ 7 ）には、いずれかの評価が合格基準に満たなかった。

【 0 0 8 4 】

以上、現時点において、もっとも、実践的であり、かつ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読み取れる発明の要旨或いは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴うガスエンジン用潤滑油組成物もまた本発明の技術的範囲に包含されるものとして理解されなければならない。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C 1 0 M 129/54	(2006.01)	C 1 0 M 129/54	
C 1 0 M 129/10	(2006.01)	C 1 0 M 129/10	
C 1 0 M 159/22	(2006.01)	C 1 0 M 159/22	
C 1 0 M 137/02	(2006.01)	C 1 0 M 137/02	
C 1 0 M 137/04	(2006.01)	C 1 0 M 137/04	
C 1 0 M 137/10	(2006.01)	C 1 0 M 137/10	
C 1 0 N 20/00	(2006.01)	C 1 0 N 20:00	A
C 1 0 N 20/02	(2006.01)	C 1 0 N 20:02	
C 1 0 N 30/00	(2006.01)	C 1 0 N 30:00	Z
C 1 0 N 30/06	(2006.01)	C 1 0 N 30:06	
C 1 0 N 30/12	(2006.01)	C 1 0 N 30:12	
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N 40:25	