

(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
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/147270 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 159/22 (2006.01) C10N 30/00 (2006.01)
C10N 10/04 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C10N 20/00 (2006.01) C10N 40/25 (2006.01)
C10N 20/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059653
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 27 日(27.03.2015)
- (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 2014-070295 2014 年 3 月 28 日(28.03.2014) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP];
〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 守田 洋子(MORITA, Yoko); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 山本 典輝, 外(YAMAMOTO, Noriaki et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 号 オークビル京橋 3 階 東京セントラル特許事務所内 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LUBRICANT COMPOSITION FOR TRUNK PISTON DIESEL ENGINE

(54) 発明の名称: トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物

(57) Abstract: A lubricant composition for medium-speed trunk piston diesel engines which comprises: as a base oil for the lubricant, one or more members selected from the group consisting of a mineral oil and a synthetic oil having a dynamic viscosity at 100°C of 3 mm²/s or more but less than 6 mm²/s, a mineral oil and a synthetic oil having a dynamic viscosity at 100°C of 6 mm²/s or more but less than 9 mm²/s and a mineral oil and a synthetic oil having a dynamic viscosity at 100°C of 9 mm²/s or more but less than 13 mm²/s; and, as a metal-based detergent, one or more kinds of calcium salicylate detergents optionally combined with a calcium phenate detergent, has a dynamic viscosity at 100°C of 7.0-11.0 mm²/s or lower and a high shear viscosity at 70°C of 7.0-20.0 mPa·s, and has a base number determined by the perchloric acid method of 7-55 mgKOH/g.

(57) 要約: 潤滑油基油として、100°Cにおける動粘度が3 mm²/s以上6 mm²/s未満である鉱油および合成油、100°Cにおける動粘度が6 mm²/s以上9 mm²/s未満である鉱油および合成油、ならびに100°Cにおける動粘度が9 mm²/s以上13 mm²/s以下である鉱油および合成油からなる群から選ばれる1種以上; 及び、金属系清浄剤として、カルシウムサリシレート清浄剤、又は、カルシウムサリシレート清浄剤とカルシウムフェネート清浄剤との組み合わせを含み、100°Cにおける動粘度が7.0~11.0 mm²/s以下であり、70°Cにおける高せん断粘度が7.0~20.0 mPa・sであり、過塩素酸法による塩基価が7~55 mg KOH/gである、中速トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物。

WO 2015/147270 A1

明 細 書

発明の名称： トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物 技術分野

[0001] 本発明は、中速トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物に関し、特に船舶用４ストローク中速トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物に関する。

背景技術

[0002] 船舶、発電等に使されるディーゼル機関においては、経済性の観点からアスファルテン成分を含む重質燃料（Ｃ重油等）が使用される。このようなディーゼル機関用の潤滑油組成物には、重質燃料のアスファルテン成分による機関の汚損を防ぐための清浄作用、重質燃料の硫黄分に由来する酸性成分を中和する酸中和性、及び、潤滑油浄化装置における水洗処理のための水分離性が要求される。また船舶用の中速４ストロークトランクピストン型ディーゼル機関は、より低回転数の２００rpm～１２００rpm程度で、概ね定速で運転され、かつより高温、高負荷の条件で運転されることから、その潤滑油としては、シリンダライナ、軸受、カム等の潤滑面において適切な油膜厚さを確保するために、高い粘度を有する潤滑油を用いることが常識とされている。

[0003] 近年の省エネルギー化の潮流を受け、船舶用ディーゼル機関においても燃料消費量の低減が要求されつつある。例えば特許文献１は、トランクピストン型ディーゼル機関において、ピストンのトップリングの摩耗が燃料消費量を増大させること、すなわち、ピストンリングの摩耗が激しい場合には摩耗したピストンリングとシリンダライナとの間の間隙から燃料ガスが漏れることによって燃料消費量が増大することを指摘し、特許文献１に記載の潤滑油組成物はピストンのトップリングの摩耗低減に有効であると主張している。

[0004] しかしながら、船舶用の中速４ストロークトランクピストン型ディーゼル機関において、燃料消費量が経時的に増大することを抑制するのではなく、

潤滑油によって積極的に燃料消費量の低減そのものに取り組む試みについては、未だ検討がなされていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-169228号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、燃料消費量を低減できる中速トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の第1の態様は、

潤滑油基油として、 100°C における動粘度が $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $6\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満である鉱油および合成油、 100°C における動粘度が $6\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $9\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満である鉱油および合成油、並びに、 100°C における動粘度が $9\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $13\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である鉱油および合成油からなる群から選ばれる1種以上を含み、

金属系清浄剤として、カルシウムサリシレート清浄剤、又は、カルシウムサリシレート清浄剤とカルシウムフェネート清浄剤との組み合わせを含み、

100°C における動粘度が $7.0\sim 11.0\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、

70°C における高せん断粘度が $7.0\sim 20.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、

過塩素酸法による塩基価が $7\sim 55\text{ mg KOH/g}$ であることを特徴とする、中速トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物である。

[0008] 本発明において、「中速トランクピストン型ディーゼル機関」とは、トランクピストン型ディーゼル機関であって、定格回転数（連続最大出力時の回転数。連続最大回転数または連続定格回転数ともいう）が $200\text{ 回転/分}\sim 1250\text{ 回転/分}$ であるものを意味する。該回転速度は典型的には $300\text{ 回転/分}\sim 1000\text{ 回転/分}$ である。

[0009] 本発明の第1の態様に係る中速トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物における一の好ましい形態としては、摩擦調整剤を組成物全量基準で0.2～5質量%含有する形態を例示できる。該形態においては、PSSIが30以下である粘度指数向上剤を組成物全量基準で1～10質量%含み、100℃における動粘度が8.0～11.0 mm²/sであり、粘度指数が150以上であり、70℃における高せん断粘度が7.0～19.0 mPa・sであり、150℃における高せん断粘度が2.3～3.0 mPa・sであることがより好ましく、上記に加えてさらに、上記カルシウムサリシレートとして炭素数20～30の炭化水素基を有するカルシウムサリシレートを少なくとも含むことが特に好ましい。

[0010] 本発明において、「70℃における高せん断粘度」及び「150℃における高せん断粘度」とは、ASTM D 4683に規定される高温高せん断粘度（HTHS粘度）であって、それぞれ70℃及び150℃において測定されるものを意味する。

また「PSSI」とは、ASTM D 6022-01 (Standard Practice for Calculation of Permanent Shear Stability Index) に準拠し、ASTM D 6278-02 (Test Method for Shear Stability of Polymer Containing Fluids Using a European Diesel Injector Apparatus) により測定されたデータに基づき計算された、ポリマーの永久せん断安定性指数 (Permanent Shear Stability Index) を意味する。

[0011] 本発明の第1の態様に係る中速トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物における他の好ましい形態としては、PSSIが30以下である粘度指数向上剤を、組成物全量基準で1～10質量%含み、100℃における動粘度が8.0～11.0 mm²/sであり、粘度指数が150以上であり、70℃における高せん断粘度が7.0～19.0 mPa・sであり、150℃における高せん断粘度が2.3～3.0 mPa・sである形態を例示できる。該形態においては、摩擦調整剤を組成物全量基準で0.2～5質量%含むことがより好ましく、上記に加えてさらに、上記カルシウムサリシレート

として炭素数20～30の炭化水素基を有するカルシウムサリシレートを少なくとも含むことが特に好ましい。

[0012] 本発明の第2の態様は、中速トランクピストン型ディーゼル機関を本発明の第1の態様に係る潤滑油組成物を用いて潤滑することを特徴とする、中速トランクピストン型ディーゼル機関の潤滑方法である。

本発明の第2の態様に係る中速トランクピストン型ディーゼル機関の潤滑方法は、通常、本発明の第1の態様に係る潤滑油組成物を中速トランクピストン型ディーゼル機関に供給する工程を含む。

[0013] 本発明の第2の態様に係る潤滑方法は、正味平均有効圧が1.8MPa以上である中速トランクピストン型ディーゼル機関において好ましく採用できる。

発明の効果

[0014] 本発明の第1の態様に係る中速トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物、および本発明の第2の態様に係る中速トランクピストン型ディーゼル機関の潤滑方法によれば、中速トランクピストン型ディーゼル機関の燃料消費量を低減することが可能である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明について詳述する。なお、特に断らない限り、数値A及びBについて「A～B」という表記は「A以上B以下」を意味するものとする。かかる表記において数値Bのみに単位を付した場合には、当該単位が数値Aにも適用されるものとする。また「又は」及び「若しくは」の語は、特に断りのない限り論理和を意味するものとする。

[0016] <(A) 潤滑油基油>

本発明の中速トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物における潤滑油基油は、100℃における動粘度が $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $6\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満である鉱油および合成油、100℃における動粘度が $6\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $9\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満である鉱油および合成油、ならびに100℃における動粘度が $9\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $12\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である鉱油および合成油からなる群から選ば

れる1種または2種以上の組み合わせである。

[0017] 鉱油としては、特に制限はなく、通常の潤滑油に使用される鉱油系基油を用いることができる。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、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・トゥ・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等を例示できる。

[0018] 鉱油系基油の全芳香族分は、特に制限されるものではないが、好ましくは40質量%以下であり、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%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがさらに好ましく、10質量%以上であることがさらに好ましく、20質量%以上であることが特に好ましい。基油の全芳香族分が40質量%を越える場合は、酸化安定性が劣るため好ましくない。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等が含まれる。

[0019] 鉱油系基油中の硫黄分は、特に制限されるものではないが、1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましく、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。硫黄分をある程度含む鉱油系基油を用いることにより、添加剤の溶解性を高めることができる。

[0020] 合成油としては、特に制限はなく、通常の潤滑油に使用される合成系基油を用いることができる。具体的には、ポリブテン及びその水素化物；1-オクテン、1-デセン、ドデセン等のオリゴマー、またはその混合物のオリゴ

マー等である、ポリ α -オレフィン及びその水素化物；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；並びにこれらの混合物等を例示できる。

[0021] 100℃における動粘度が $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $6\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満である鉱油系基油および合成系基油としては、SAE10等の鉱油系基油および合成系基油を例示できる。100℃における動粘度が $6\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $9\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満である鉱油および合成油としては、SAE20等の鉱油系基油および合成系基油を例示できる。また100℃における動粘度が $9\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $12\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である鉱油および合成油としては、SAE30等の鉱油系基油および合成系基油を例示できる。

[0022] 本発明における潤滑油基油の好ましい態様としては、下記の(A-1)乃至(A-3)から選ばれる1種、または2種以上の混合物を例示できる。

(A-1) 飽和分が90質量%以上であり、硫黄分が元素量として0.03質量%以下であり、かつ粘度指数が80以上である鉱油系基油

(A-2) 飽和分が90質量%未満であり、硫黄分が元素量で0.03質量%を超え、かつ粘度指数が80以上である鉱油系基油

(A-3) 合成系基油

なお本発明でいう飽和分とは、ASTM D 2007-93に規定の方法により測定される飽和分である。

[0023] 潤滑油基油の粘度指数は特に制限されない。ただし、低温から高温まで優れた粘度特性を得る観点からは、粘度指数の値は好ましくは80以上であり、より好ましくは85以上であり、さらに好ましくは90以上である。粘度

指数の上限値に特に制限はないが、添加剤の溶解性や貯蔵安定性の点で 170 以下であることが好ましく、160 以下であることがより好ましい。

[0024] 潤滑油基油の蒸発損失量は特に制限されるものではないが、オイル消費量の観点から NOACK 蒸発量 (ASTM D 5800 に準拠して測定される潤滑油の蒸発量) として 20 質量%以下であることが好ましく、16 質量%以下であることがさらに好ましく、10 質量%以下であることが特に好ましい。

[0025] <(B) 金属系清浄剤>

本発明の潤滑油組成物は、金属系清浄剤として少なくともカルシウムサリシレート清浄剤を含有する。本発明の潤滑油組成物は金属系清浄剤としてカルシウムサリシレート清浄剤のみを含んでいてもよく、カルシウムサリシレート清浄剤に加えてカルシウムフェネート清浄剤を組み合わせ含んでいてもよい。

[0026] カルシウムサリシレート系清浄剤を構成するアルキルサリチル酸金属塩におけるアルキル基としては、炭素数 10~40、好ましくは炭素数 10~19 又は炭素数 20~30、さらに好ましくは炭素数 14~18 又は炭素数 20~26 のアルキル基であり、低温粘度特性に優れる点で、炭素数 14~18 のアルキル基が望ましく、省燃費性に優れる点で炭素数 20~30 のアルキル基が望ましい。

[0027] 炭素数 10~40 のアルキル基としては、例えば、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、及びトリアコンチル基が挙げられる。これらアルキル基は直鎖状であっても分枝状であってもよく、1 級アルキル基、2 級アルキル基、3 級アルキル基であってもよいが、2 級アルキル基であることが好ましい。

[0028] 本発明の潤滑油組成物におけるカルシウムサリシレート清浄剤の含有量は

、希釈剤を含む形で、通常0.1～30質量%であり、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、より好ましくは8質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上であり、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下である。また、省燃費性を高める観点から、石けん量として組成物全量基準で通常2～15質量%であり、好ましくは3質量%以上、より好ましくは4質量%以上であり、また好ましくは15質量%以下、より好ましくは13質量%以下である。なお本発明において、金属系清浄剤の石けん量の質量は、他の添加剤とのカチオン交換を経ていない中性塩としての質量を意味するものとする。

[0029] 本発明の潤滑油組成物におけるカルシウムサリシレート清浄剤としては、例えば、炭素数14～18等の短鎖アルキル基を有するカルシウムサリシレート清浄剤を用いることができる。また例えば、炭素数20～30の長鎖アルキル基を有するカルシウムサリシレート清浄剤を用いることができる。これらは片方のみを用いてもよく、両者を組み合わせて用いてもよい。ただし、本発明の潤滑油組成物の省燃費性をさらに高める観点からは、炭素数20～30の長鎖アルキル基を有するカルシウムサリシレート清浄剤を含有することが好ましい。本発明の潤滑油組成物において金属清浄剤として炭素数20～30の長鎖アルキル基を有するカルシウムサリシレート清浄剤を含有する場合、省燃費性を高める観点から、その含有量は石けん量として組成物全量基準で2.0質量%以上であることが好ましく、3.0質量%以上であることがより好ましい。上限は特に制限されるものではないが、低温流動性を考慮すると炭素数20～30の長鎖アルキル基を有するカルシウムサリシレート清浄剤の石けん量の、全カルシウムサリシレートの石けん量に対する質量比が、0.8以下であることが好ましい。

[0030] カルシウムサリシレート系清浄剤を製造する方法は特に制限されるものではなく、公知の方法で製造することができる。例えば、フェノール1molに対し1mol又はそれ以上の、エチレン、プロピレン、ブテン等の重合体又は共重合体等の炭素数10～40のオレフィン、好ましくはエチレン重合

体等の直鎖 α -オレフィンを用いてアルキレーションした後、炭酸ガス等でカルボキシレーションする方法、或いは、サリチル酸1molに対し1mol又はそれ以上の上記オレフィン、好ましくは上記直鎖 α -オレフィンを用いてアルキレーションする方法等により、アルキルサリチル酸を製造し；該アルキルサリチル酸に、酸化カルシウムや水酸化カルシウム等のカルシウム塩基と反応させること、又は一旦ナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩とした後に、さらにアルカリ金属イオンをカルシウムイオンで置換すること等により、製造することができる。なお、これらの反応は、通常、ヘキサン等の脂肪族炭化水素溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤、軽質潤滑油基油等の溶媒中で行われる。

[0031] カルシウムサリシレート系清浄剤には、上記のようにして得られたカルシウムサリシレート（中性塩）に、さらに過剰のカルシウム塩やカルシウム塩基（酸化カルシウムや水酸化カルシウム）を水の存在下で加熱することにより得られる塩基性塩や、炭酸ガス又はホウ酸若しくはホウ酸塩等の存在下で上記中性塩を水酸化カルシウム等の塩基と反応させることにより得られる過塩基性塩も包含される。

[0032] 本発明の潤滑油組成物において、金属系清浄剤としてカルシウムサリシレート清浄剤のみを含有する形態によれば、省燃費性能をさらに高めることが可能になり最も好ましい。ただし他方、他の金属系清浄剤を併用することも可能である。この場合、ミセル安定性の観点から、カルシウムサリシレート清浄剤以外の金属系清浄剤としてフェネート系清浄剤を用いることが好ましく、カルシウムフェネート清浄剤を用いることが特に好ましい。

[0033] カルシウムフェネート清浄剤としては、例えば、炭素数4～30、好ましくは炭素数10～18の直鎖又は分岐鎖アルキル基を少なくとも1個有するアルキルフェノールと硫黄とを反応させて得られるアルキルフェノールサルファイドのカルシウム塩、又はアルキルフェノールとホルムアルデヒドとを反応させて得られるアルキルフェノールのマンニッヒ反応生成物のカルシウム塩が好ましく用いられる。

カルシウムフェネート系清浄剤を使用する場合の含有量は特に制限されるものではないが、組成物全量基準で、通常0.1～30質量%、好ましくは0.5～10質量%、特に好ましくは1.0～3質量%である。

[0034] 本発明の潤滑油組成物において、金属系清浄剤としてカルシウムサリシレート清浄剤と他の金属系清浄剤（例えばカルシウムフェネート清浄剤。）とを併用する場合、金属系清浄剤の総石けん量に対する、カルシウムサリシレート清浄剤の石けん量の質量比（カルシウムサリシレート石けん量／金属系清浄剤の総石けん量）は、好ましくは0.6以上であり、より好ましくは0.7以上である。上限について特に制限はなく、上記の通り金属系清浄剤としてカルシウムサリシレート清浄剤のみを含有する形態とすることも可能である。

[0035] 本発明の潤滑油組成物における金属系清浄剤の塩基価は、潤滑油組成物の塩基価を後述する所望の範囲内にできる限りにおいて、特に制限されるものではない。ただし通常0～500mg KOH/gであり、好ましくは20～450mg KOH/gである。

[0036] 本発明の潤滑油組成物における金属系清浄剤の総含有量は、希釈剤を含む形で、0.1～30質量%であり、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは8質量%以上であり、特に好ましくは10質量%以上であり、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下である。

[0037] <（C）摩擦調整剤>

本発明の潤滑油組成物は、摩擦調整剤を含有することが好ましい。本発明の潤滑油組成物における摩擦調整剤としては、公知の無灰摩擦調整剤やモリブデン系摩擦調整剤を特に制限なく使用可能である。

[0038] 無灰摩擦調整剤としては、例えば、炭素数6～30の炭化水素基を分子中に少なくとも1個有する、脂肪族アミン化合物、脂肪族イミド化合物、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸、脂肪族アルコール、脂肪族エーテル、脂肪族ウレア、脂肪族ヒドラジド等の無灰摩擦調整剤を挙げることができる。

。上記炭化水素基は好ましくはアルキル基又はアルケニル基であり、特に好ましくは直鎖アルキル基又は直鎖アルケニル基である。また上記炭化水素基の炭素数は好ましくは10以上であり、より好ましくは12以上であり、また好ましくは24以下である。

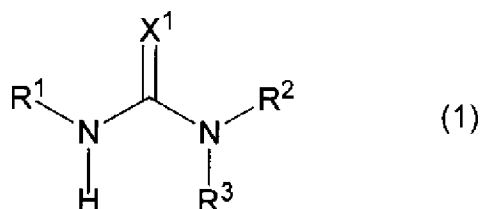
[0039] 脂肪族アミン化合物としては、炭素数6～30の直鎖もしくは分岐鎖、好ましくは直鎖のアルキル基若しくはアルケニル基を有する脂肪族モノアミン；炭素数6～30の直鎖もしくは分岐鎖、好ましくは直鎖のアルキル基若しくはアルケニル基を有する脂肪族ポリアミン；又はこれら脂肪族アミンのアルキレンオキシド付加物等を例示できる。

脂肪酸エステルとしては、炭素数7～31の直鎖又は分岐鎖、好ましくは直鎖の脂肪酸と、脂肪族1価アルコール又は脂肪族多価アルコールとのエステル等を例示でき、より具体的な例としてはグリセリンやソルビタン等の多価アルコールとオレイン酸等の脂肪酸とのエステル（典型的な例としてはグリセロールモノオレエート等。）を例示できる。

脂肪酸アミドとしては、炭素数7～31、好ましくは炭素数12～24、より好ましくは16～20の直鎖又は分岐鎖、好ましくは直鎖の脂肪酸と、脂肪族モノアミン又は脂肪族ポリアミンとのアミド等を例示できる。

他の好ましい一群の無灰系摩擦調整剤として、下記一般式（1）で表される脂肪族（チオ）ウレア化合物およびその酸変性物を例示できる。

[0040] [化1]



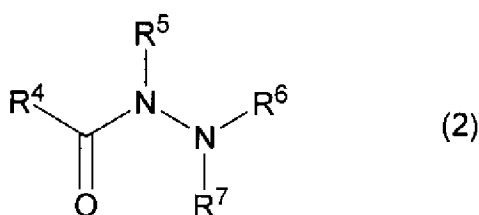
[0041] 一般式（1）において、R¹は炭素数1～30の脂肪族炭化水素基であり、好ましくは炭素数10～30の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくは炭素数12～24のアルキル基又はアルケニル基である。R²及びR³は、それ

ぞれ独立に、炭素数 1 ～ 30 の脂肪族炭化水素基又は水素であり、好ましくは炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基又は水素であり、さらに好ましくは炭素数 1 ～ 4 の脂肪族炭化水素基又は水素であり、特に好ましくは水素である。
X¹は酸素又は硫黄であり、好ましくは酸素である。

[0042] 一般式 (1) で表される窒素含有化合物の特に好ましい例としては、X¹が酸素であり、R¹が炭素数 12 ～ 24 のアルキル基又はアルケニル基であり、R²及びR³が水素であるウレア化合物及びその酸変性物を挙げることができる、具体的には、ドデシルウレア、トリデシルウレア、テトラデシルウレア、ペンタデシルウレア、ヘキサデシルウレア、ヘプタデシルウレア、オクタデシルウレア、オレイルウレア、及びこれらの酸変性物を挙げることができる。これらの中でもオレイルウレア (C₁₈H₃₅—NH—C(=O)—NH₂) 及びその酸変性物 (例えばホウ酸変性物等。) を特に好ましく用いることができる。

[0043] 他の好ましい一群の無灰系摩擦調整剤として、下記一般式 (2) で表されるヒドラジド化合物およびその酸変性物を例示できる。

[0044] [化2]



[0045] 一般式 (2) において、R⁴は炭素数 1 ～ 30 の脂肪族炭化水素基であり、好ましくは炭素数 10 ～ 30 の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくは炭素数 12 ～ 24 のアルキル基又はアルケニル基である。R⁵～R⁷は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 30 の脂肪族炭化水素基又は水素であり、好ましくは炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基又は水素であり、より好ましくは炭素数 1 ～ 4 の脂肪族炭化水素基又は水素であり、さらに好ましくは水素である。

[0046] 一般式 (2) で表されるヒドラジド化合物の特に好ましい例としては、R⁴

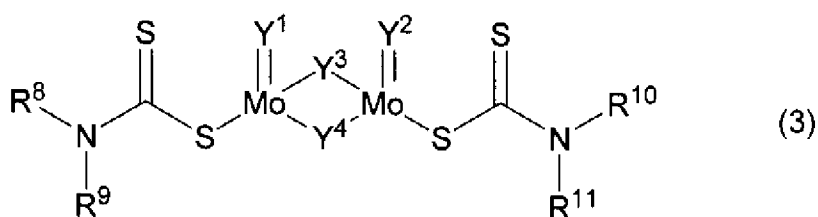
が炭素数 12～24 のアルキル基又はアルケニル基、 R^5 、 R^6 及び R^7 が水素であるヒドラジド化合物及びその酸変性物を挙げることができ、具体的には、ドデカン酸ヒドラジド、トリデカン酸ヒドラジド、テトラデカン酸ヒドラジド、ペンタデカン酸ヒドラジド、ヘキサデカン酸ヒドラジド、ヘプタデカン酸ヒドラジド、オクタデカン酸ヒドラジド、オレイン酸ヒドラジド、エルカ酸ヒドラジド及びその酸変性物（例えばハウ酸変性物等。）を例示できる。これらの中でもオレイン酸ヒドラジド ($C_{17}H_{33}-C(=O)-NH-NH_2$) 及びその酸変性物や、エルカ酸ヒドラジド ($C_{21}H_{41}-C(=O)-NH-NH_2$) 及びその酸変性物を特に好ましく用いることができる。

[0047] 本発明においては、上記の無灰系摩擦調整剤の中でも、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪族ウレア及びその酸変性物、ならびに脂肪族ヒドラジド及びその酸変性物から選ばれる１種以上の無灰系摩擦調整剤を好ましく用いることができる。好ましい組み合わせの例としては例えば、脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤と脂肪酸アミド系無灰摩擦調整剤との組み合わせ（例えば、グリセロールモノオレエートとオレイルウレアの組み合わせ等。）を挙げることができる。

[0048] モリブデン系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、モリブデンジチオホスフェート、モリブデン-アミン錯体等の有機モリブデン化合物を挙げることができる。

モリブデンジチオカーバメートとしては、例えば下記一般式（３）で表される化合物を用いることができる。

[0049] [化3]

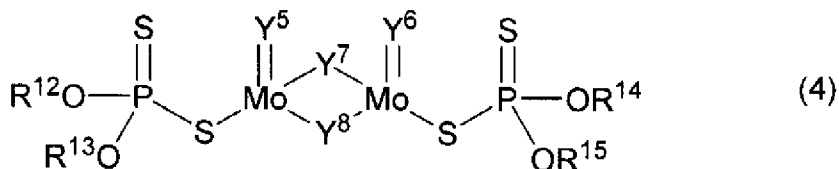


[0050] 上記一般式(3)中、 $R^8 \sim R^{11}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく

、炭素数 2 ～ 24 のアルキル基又は炭素数 6 ～ 24 の（アルキル）アリール基、好ましくは炭素数 4 ～ 13 のアルキル基又は炭素数 10 ～ 15 の（アルキル）アリール基である。アルキル基は第 1 級アルキル基、第 2 級アルキル基、第 3 級アルキル基のいずれでもよく、また直鎖でも分枝状でもよい。なお「（アルキル）アリール基」は「アリール基若しくはアルキルアリール基」を意味する。アルキルアリール基において、芳香環におけるアルキル基の置換位置は任意である。Y¹～Y⁴は、それぞれ独立に硫黄原子又は酸素原子である。

[0051] モリブデンジチオホスフェートとしては、例えば下記一般式（4）で表される化合物を用いることができる。

[0052] [化4]



[0053] 上記一般式（4）中、R¹²～R¹⁵は、それぞれ同一でも異なってもよく、炭素数 2 ～ 30 のアルキル基又は炭素数 6 ～ 18 の（アルキル）アリール基である。アルキル基の炭素数は好ましくは炭素数 5 ～ 18、より好ましくは炭素数 5 ～ 12 である。（アルキル）アリール基の炭素数は好ましくは炭素数 10 ～ 15 である。Y⁵～Y⁸は、それぞれ独立に硫黄原子又は酸素原子である。アルキル基は第 1 級アルキル基、第 2 級アルキル基、第 3 級アルキル基のいずれでもよく、また直鎖でも分枝状でもよい。またアルキルアリール基において、芳香環におけるアルキル基の置換位置は任意である。

[0054] モリブデン系摩擦調整剤としては、潤滑油組成物の粘度が低い場合においても耐摩耗性を高めることができる点で、モリブデンジチオカーバメートを特に好ましく用いることができる。

[0055] 本発明の潤滑油組成物にこれらの摩擦調整剤を含有させる場合、その合計

の含有量は、組成物全量基準で好ましくは0.2～5質量%であり、下限はより好ましくは0.5質量%以上であり、また上限はより好ましくは2.0質量%以下、さらに好ましくは1.0質量%以下である。

なお本発明の潤滑油組成物においては、モリブデン系摩擦調整剤を含有することが好ましく、その含有量はモリブデン量として組成物全量基準で好ましくは100～1500質量ppmであり、特に好ましくは200～1000質量ppmである。なおモリブデン系摩擦調整剤と無灰系摩擦調整剤とを組み合わせ含有してもよい。

[0056] <(D) 粘度指数調整剤>

本発明の潤滑油組成物は、粘度指数向上剤を含有することが好ましい。本発明の潤滑油組成物における粘度指数向上剤は特に制限されるものではなく、非分散型または分散型のエステル基含有粘度指数向上剤、非分散型または分散型ポリ(メタ)アクリレート系粘度指数向上剤、スチレンージエン水素化共重合体、非分散型または分散型エチレンー α -オレフィン共重合体またはその水素化物、ポリイソブチレンまたはその水素化物、スチレンー無水マレイン酸エステル共重合体、ポリアルキルスチレン、(メタ)アクリレートーオレフィン共重合体等の公知の粘度指数向上剤を用いることができる。

なかでも、本発明の潤滑油組成物では、粘度指数向上剤としてエチレンー α -オレフィン共重合体またはその水素化物等のオレフィン共重合体を用いることが好ましい。

[0057] 本発明の潤滑油組成物における粘度指数向上剤としては、PSSIが30以下の粘度指数向上剤を用いることが好ましく、例えば上記例示した粘度指数向上剤のうちPSSIが30以下のものを用いることができる。ここでPSSIとは、ASTM D 6022-01 (Standard Practice for Calculation of Permanent Shear Stability Index) に準拠し、ASTM D 6278-02 (Test Method for Shear Stability of Polymer Containing Fluids Using a European Diesel Injector Apparatus) により測定されたデータに基づき計算された、ポリマーの永久せん断安定性指数 (Permanent Shear

Stability Index) を意味する。粘度指数向上剤の P S S I はより好ましくは 25 以下である。P S S I が上記上限値以下である粘度指数向上剤は剪断安定性が高いので、潤滑油組成物の初期の動粘度を低減することによって省燃費性をさらに高めることが可能になる。P S S I が 30 を超える場合には、動力取り出し用ギヤにおいてせん断され粘度が低下し油膜形成能低下により焼付きが発生する恐れがある。なお粘度指数向上効果の点からは、粘度指数向上剤の P S S I は 5 以上であることが好ましい。

[0058] 本発明の潤滑油組成物における粘度指数向上剤の重量平均分子量は、通常 10,000～400,000 であり、剪断安定性や溶解性等の観点から好ましくは 380,000 以下であり、より好ましくは 360,000 以下であり、また粘度指数向上効果の観点から好ましくは 50,000 以上であり、より好ましくは 100,000 以上である。

[0059] 本発明の潤滑油組成物に粘度指数向上剤を含有させる場合、その含有量は組成物全量基準で、通常 1.0～15.0 質量%であり、好ましくは 1.5～10.0 質量%であり、より好ましくは 2.0～9.0 質量%である。粘度指数向上剤の含有量が 1.0 質量%より少ない場合には、粘度の向上効果が十分ではなく、また、含有量が 15.0 質量%を超える場合には、組成物のせん断安定性が悪化および清浄性が悪化するおそれがある。

[0060] <その他の添加剤>

本発明の潤滑油組成物は、上記説明した潤滑油基油及び金属系清浄剤のほかに、無灰分散剤、摩耗防止剤または極圧剤、酸化防止剤、流動点降下剤、金属不活性化剤、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤、および消泡剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種をさらに含有し得る。

[0061] 無灰分散剤としては、潤滑油に用いられる公知の無灰分散剤を特に制限なく使用可能である。例えば、炭素数 40～400 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を挙げることができる。

含窒素化合物としては、例えば、コハク酸イミド、ベンジルアミン、ポリ

アミン、マンニヒ塩基が挙げられ、その誘導体としては、これら含窒素化合物にホウ酸、ホウ酸塩等のホウ素化合物、(チオ)リン酸、(チオ)リン酸塩等のリン化合物、有機酸、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た誘導体が挙げられる。本発明においては、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。

無灰分散剤としては、高温清浄性の点からモノタイプ及び／又はビスタイプのコハク酸イミド系無灰分散剤、特にビスタイプのコハク酸イミド系無灰分散剤が好ましく、また、コハク酸イミド系無灰分散剤としては、ホウ素を含有していても、含有していなくても良いが、耐焼付き性の点でホウ素を含有するコハク酸イミド系無灰分散剤が特に好ましい。

本発明の潤滑油組成物が無灰分散剤を含有する場合、その含有量は特に制限されるものではなく、例えば組成物全量基準で0.1～5質量%等とすることができるが、ディーゼル機関の浄油装置における水洗処理のための水分離性を確保する観点から、組成物全量基準で好ましくは3質量%未満、より好ましくは2質量%未満であり、窒素量換算では好ましくは0.05質量%未満、より好ましくは0.04質量%未満である。また無灰分散剤を含有しない形態の潤滑油組成物とすることも可能である。

[0062] 摩耗防止剤または極圧剤としては、公知の摩耗防止剤または極圧剤を特に制限なく使用可能である。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、ジチオリン酸亜鉛や、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、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、硫化油脂類等を挙げることができる。本発明の潤滑油組成物にこれらの摩耗防止剤または極圧剤を含有させる場合には、その含有量は、組成物全量基準で、通常0.01～5質量%である。

[0063] 酸化防止剤としては、公知の酸化防止剤を特に制限なく使用可能である。

例えば、2, 6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール (DBPC)、4, 4'-メチレンビス (2, 6-ジtert-ブチルフェノール) 等のフェノール系酸化防止剤；アルキルジフェニルアミン、(アルキル) フェニル- α -ナフチルアミン等のアミン系酸化防止剤；及び金属系酸化防止剤を挙げることができる。本発明の潤滑油組成物に酸化防止剤を含有させる場合、その含有量は、組成物全量基準で、通常0.1～5質量%である。

[0064] 流動点降下剤としては、使用する潤滑油基油の性状に応じて、例えばポリメタクリレート系ポリマー等の公知の流動点降下剤を特に制限なく使用可能である。本発明の潤滑油組成物に流動点降下剤を含有させる場合、その含有量は、組成物全量基準で、通常0.01～1質量%である。

[0065] 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、及びイミダゾール系化合物等の公知の腐食防止剤を特に制限なく使用可能である。本発明の潤滑油組成物にこれらの腐食防止剤を含有させる場合、その含有量は、組成物全量基準で、通常0.005～5質量%である。

[0066] 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、及び多価アルコールエステル等の公知の防錆剤を特に制限なく使用可能である。本発明の潤滑油組成物にこれらの防錆剤を含有させる場合、その含有量は、組成物全量基準で、通常0.005～5質量%である。

[0067] 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、及び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の公知の抗乳化剤を特に制限なく使用可能である。本発明の内燃機関用潤滑油組成物にこれらの抗乳化剤を含有させる場合、その含有量は、組成物全量基準で、通常0.005～5質量%である。

[0068] 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

及びその誘導体、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、並びに β -(α -カルボキシベンジルチオ)プロピオンニトリル等の公知の金属不活性化剤を特に制限なく使用可能である。本発明の潤滑油組成物にこれらの金属不活性化剤を含有させる場合、その含有量は、組成物全量基準で、通常0.005～1質量%である。

[0069] 消泡剤としては、例えば、シリコーン、フルオロシリコール、及びフルオロアルキルエーテル等の公知の消泡剤を特に制限なく使用可能である。本発明の潤滑油組成物にこれらの消泡剤を含有させる場合、その含有量は、組成物全量基準で、通常0.0005～1質量%である。

[0070] <潤滑油組成物>

本発明の潤滑油組成物の100℃における動粘度は、7.0～11.0 mm²/sであり、好ましくは8.0～11.0 mm²/sであり、より好ましくは8.0 mm²/s以上10.0 mm²/s未満である。組成物の動粘度が7.0 mm²/sを下回ると、中速ディーゼル機関の信頼性に必要な油膜厚さや油圧を確保することが難しくなる。また組成物の動粘度が11.0 mm²/sを上回ると、燃料消費の低減効果を発揮することが難しくなる。なお、ここでいう100℃における動粘度とは、ASTM D 445に規定の100℃での動粘度を意味する。

[0071] 本発明の潤滑油組成物の70℃における高せん断粘度は、7.0～20.0 mPa・sであり、好ましくは19 mPa・s以下であり、より好ましくは17 mPa・s以下である。また好ましくは8 mPa・s以上であり、より好ましくは9 mPa・s以上である。本発明において70℃における高せん断粘度とは、ASTM D 4683に規定される方法に基づき、温度を変更して測定される70℃での高温高せん断粘度（HTHS粘度）を意味する。70℃における高せん断粘度が7.0 mPa・s未満の場合には潤滑性が不足するおそれがあり、20.0 mPa・sを超える場合には省燃費性を十分に高めることが困難である。

[0072] 本発明の潤滑油組成物の150℃における高せん断粘度は、70℃における高せん断粘度が上記範囲内である限りにおいて特に制限されるものではないが、好ましくは2.3～3.3 mPa・sであり、より好ましくは3.0 mPa・s以下である。また好ましくは2.6以上である。本発明において150℃における高せん断粘度とは、ASTM D 4683に規定される150℃での高温高せん断粘度（HTHS粘度）を意味する。150℃における高せん断粘度が上記範囲内であることにより、潤滑性を維持しながら省燃費性をさらに高めることが可能になる。

[0073] 本発明の潤滑油組成物の塩基価は、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良好な高温清浄性および酸中和性能を発揮するために、7 mg KOH/g以上であることが必要であり、好ましくは9 mg KOH/g以上であり、より好ましくは10 mg KOH/g以上である。また、ピストントップランドに過剰の灰分が堆積することによるライナのボアポリッシュやスカuffingを避けるために、55 mg KOH/g以下であることが必要であり、好ましくは50 mg KOH/g以下である。ここで塩基価とは、ASTM D 2896により測定される過塩素酸法による塩基価を示す。

[0074] 本発明の潤滑油組成物の硫酸灰分量は特に制限されるものではないが、好ましくは0.9質量%以上、より好ましくは1.2質量%以上であり、好ましくは7.0質量%以下、より好ましくは6.5質量%以下である。ここでいう硫酸灰分とは、JIS K 2272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。

実施例

[0075] 以下、実施例及び比較例に基づき、本発明についてさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0076] <実施例1～9及び比較例1～2>

表1に示されるように、本発明の潤滑油組成物（実施例1～9）、及び比

較用の潤滑油組成物（比較例 1 ～ 2）をそれぞれ調製した。表中、「i n m a s s %」は基油全量基準での質量%を意味し、「m a s s %」は組成物全量基準での質量%を意味する。

[0077]

[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	比較例1	比較例2
基油										
基油1 (*1)	inmass%									
基油2 (*2)	inmass%	40	50	50	100	100	100	100		
基油3 (*3)	inmass%	60	50	50					81	25
基油4 (*4)	inmass%								19	75
添加剤										
金属清淨剤A: Caフェネート (*5)	mass%	2.54	2.54						2.54	2.54
金属清淨剤B: Caサリシレート(C14-18) (*6)	mass%	8.1	8.1	5				5	8.1	8.1
金属清淨剤C: Caサリシレート(C14-18) (*7)	mass%									
金属清淨剤D: Caサリシレート(C20-30) (*8)	mass%			5	9	7	9	5		
金属清淨剤E: Caサリシレート(C20-30) (*9)	mass%					6.5				
金属清淨剤F: Caサリシレート(C20-30) (*10)	mass%			0.7	0.7	0.7				
摩擦調整剤A (*11)	mass%	0.2	0.7							
摩擦調整剤B (*12)	mass%	0.25								
摩擦調整剤C (*13)	mass%	0.25								
粘度指数向上剤 (*14)	mass%	1	1	1	8.5	8	8.5	8	1	1
酸化防止剤 (*15)	mass%	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56
摩擦防止剤 (*16)	mass%	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
無灰分散剤 (*17)	mgKOH/g	1.2	20	20	20	20	20	20	20	20
塩基価	mm/s	84.6	84.0	84.5	83	66.1	55	54.5	142.0	99
動粘度	mm/s	102	102	10.2	10.1	10.2	9.71	9.6	14.5	11.3
粘度指数		101	102	101	102	164	165	162	100	100
高せん断粘度 (*18)	mPa·s	19.8	19.8	19.7	19.7	16.3	12.3	12.4	32.1	23.2
	mPa·s	3.20	3.32	3.23	3.22	2.83	2.82	2.79	4.517	3.65
WD300エンジン燃費試験	燃料消費率 燃費改善率	226.7 %	224.6 1.45	224.2 1.59	223.6 1.87	223.4 1.91	223.2 1.76	222.7 1.96	227.87 0.00	227 0.38
3DK-20エンジン燃費試験	85%負荷 燃料消費率 燃費改善率	- %	227.0 1.40	- 1.85	- -	- -	- -	222.3 3.44	230.2 0.0	- -
	85%負荷 燃費改善率	-	1.40	-	-	-	-	242.2	255.5	-
	50%負荷 燃料消費率	-	249.8	-	-	-	-	51.9	0.0	-
	50%負荷 燃費改善率	-	2.21	-	2.73	-	-	-	-	-
フレックス試験	A法 (*19) 積付荷重 B法 (*20) 積付荷重	900 lbf	900 lbf	1320 lbf	1320 lbf	-	-	1180 lbf	-	900 lbf
シエール四球摩耗試験 (*21)	摩耗直径	-	1000	-	0.28	-	-	1250	-	1000
TE77往復試験 (*22)	摩耗径	-	0.48	-	0.46	-	-	0.39	-	0.65

*15) アミン系酸化防止剤

*16) ジチオリン酸亜鉛

*17) ポリブチレンコハク酸イミド, N分1.75質量%

*18) TBS粘度計, 10⁶/s

*19) 290rpm, 52°C

*20) 290rpm, 室温

*21) 294N, 1800rpm, 30min

*22) Ball-Plate, 20Hz, 15mm, 200N, 150°C

*15) アミン系酸化防止剤

*16) ジチオリン酸亜鉛

*17) ポリブチレンコハク酸イミド, N分1.75質量%

*18) TBS粘度計, 10⁶/s

*19) 290rpm, 52°C

*20) 290rpm, 室温

*21) 294N, 1800rpm, 30min

*22) Ball-Plate, 20Hz, 15mm, 200N, 150°C

*10) Caサリシレート, 炭素数20-30のオレフィンから誘導されるC20-30アルキル基, 塩基価60mgKOH/g, 石けん量43mass%, 炭酸カルシウム量0.8mass%

*11) モリブデンジチオカーバメート, Mo含有量100,000ppm

*12) グリセリンモノオレート

*13) オレイルクレア

*14) エチレンプロピレン共重合体, PSSI: 24, 重量平均分子量 120,000

*10) Caサリシレート, 炭素数20-30のオレフィンから誘導されるC20-30アルキル基, 塩基価60mgKOH/g, 石けん量43mass%, 炭酸カルシウム量0.8mass%

*11) モリブデンジチオカーバメート, Mo含有量100,000ppm

*12) グリセリンモノオレート

*13) オレイルクレア

*14) エチレンプロピレン共重合体, PSSI: 24, 重量平均分子量 120,000

[0078] (燃料消費量低減性能の評価(1):WD300エンジン燃費試験)

実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 2 の潤滑油組成物のそれぞれについて、中速 4 サイクルランクピストン型ディーゼル機関のエンジン油として用いた場合の燃料消費量を測定した。船舶用中速 4 サイクルランクピストン型ディーゼル機関としてリカルド社製 WD 3 0 0（ボア 1 3 5 mm × ストローク 1 5 2 mm、単気筒、平均有効圧 2. 5 MP a、定格回転数 1 2 0 0 r p m）を用い、燃料として J I S K 2 2 0 4 に規定の 1 号軽油（硫黄分 0. 0 0 1 0 質量%未満）を用い、エンジン回転数 1 2 0 0 r p m、負荷 5 4 k W の条件で 1 時間定速運転して、その間の燃料消費量を単位出力あたりの値（g / k W h）に換算した。結果を表 1 中に示している。

[0079] （燃料消費量低減性能の評価（2）：3 D K - 2 0 エンジン燃費試験）

実施例 2、4、9 及び比較例 1 の潤滑油組成物のそれぞれについて、船舶用中速 4 サイクルランクピストン型ディーゼル機関のエンジン油として用いた場合の燃料消費量を測定した。船舶用中速 4 サイクルランクピストン型ディーゼル機関としてダイハツ製 3 D K - 2 0（ボア 2 0 0 mm × ストローク 3 0 0 mm、3 気筒、平均有効圧 2. 1 MP a、連続最大出力 4 5 5 k W、定格回転数 9 0 0 r p m）を用い、燃料として J I S K 2 2 0 5 に規定の 1 種 1 号重油（硫黄分 0. 5 質量%以下）を用いた。8 5 % 負荷時の測定にあたっては、エンジン回転数 8 9 0 r p m、負荷 2 8 0 k W の条件で 1 時間定速運転した。5 0 % 負荷時の測定にあたっては、エンジン回転数 8 9 0 r p m、負荷 1 6 3 k W の条件で 1 時間定速運転した。それぞれの燃料消費量を単位仕事あたりの値（g / k W h）に換算した。結果を表 1 中に示している。

[0080] （耐荷重能の評価：ファレックス試験）

実施例 2、4、9 及び比較例 2 の潤滑油組成物のそれぞれについて、A S T M D 3 2 3 3 に準拠し、ファレックス試験機を用いて、焼付きが発生するまで荷重を連続的に上昇させる A 法と、荷重を段階的に上昇させる B 法の両方により耐荷重能を評価した。ピンの回転数は A 法、B 法のいずれにおいても 2 9 0 r p m とした。また A 法の試験は 5 2 ° C で、B 法の試験は室温

で行った。焼付きが生じたときの荷重 (l b f) を表 1 中に示している。

[0081] (耐摩耗性の評価 (1) : シェル高速四球試験)

実施例 2、4、9 及び比較例 2 の潤滑油組成物のそれぞれについて、J P I - 5 S - 3 2 - 9 0 に準拠し、シェル四球摩擦試験機を用いて耐摩耗性を評価した。荷重 2 9 4 N (3 0 k g f) 、油温 7 5 ° C 、回転速度 1 8 0 0 r p m で 1 時間運転した後、球の接触点に生じた摩耗痕径を測定した。結果を表 1 中に示している。

[0082] (耐摩耗性の評価 (2) : T E 7 7 往復動摩擦試験機 (Phoenix Tribology Ltd. 製))

実施例 2、4、9 及び比較例 2 の潤滑油組成物のそれぞれについて、T E 7 7 往復動摩擦試験機を用いて耐摩耗性を評価した。接触形態は直径 6 m m の試験球を用いるボールオンプレート方式とした。なお試験球、試験板いずれも材質は S U J - 2 相当である。潤滑油の温度を 1 5 0 ° C として、荷重 2 0 0 N 、両振幅 1 5 m m 、振動数 2 0 H z の条件で 1 時間運転した後、球の接触点に生じた摩耗痕径を測定した。結果を表 1 中に示している。

[0083] (評価結果)

表 1 から判るように、実施例 1 ~ 9 の潤滑油組成物はいずれも、W D 3 0 0 エンジン燃費試験において、1 0 0 ° C における動粘度および 7 0 ° C における高せん断粘度が本発明の範囲外である比較例 1 ~ 2 の組成物に対して燃料消費を低減できた。

摩擦調整剤を含有する実施例 2 ~ 5、7 ~ 9 の組成物は、摩擦調整剤を含有しない実施例 1 の組成物よりもさらに優れた省燃費性を示した。

P S S I が 3 0 以下である粘度指数向上剤を含み、1 0 0 ° C での動粘度が 8 . 0 ~ 1 1 . 0 m m ² / s 、粘度指数が 1 5 0 以上、7 0 ° C における高せん断粘度が 7 . 0 ~ 1 9 . 0 m P a · s 、1 5 0 ° C における高せん断粘度が 2 . 3 ~ 3 . 0 m P a · s である実施例 6 ~ 9 の組成物は、摩擦調整剤を含有しなくても W D 3 0 0 エンジン燃費試験において優れた省燃費性を示し (実施例 6) 、摩擦調整剤を含有する場合にはさらに優れた省燃費性を示した (

実施例 7 ～ 9)。

実施例 2、4、9 の組成物について行った 3 D K - 2 0 エンジン燃費試験においては、5 0 % 負荷時における燃費低減効果が 8 5 % 負荷時における燃費低減効果を上回った。この結果から、本発明の潤滑油組成物の中～低負荷運転時の燃費低減に特に有効であることが判る。

また実施例 2、4、9 の組成物はいずれも、比較例 2 の組成物に比較していずれも遜色のない耐荷重能および耐摩耗性を有していた。

[0084] 以上の結果から、本発明の潤滑油組成物によれば、中速トランクピストン型ディーゼル機関の燃料消費を低減できることが示された。

産業上の利用可能性

[0085] 本発明の中速トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物、および該組成物を用いた中速トランクピストン型ディーゼル機関の潤滑方法は、船舶用または発電用の中速トランクピストン型ディーゼル機関の潤滑に好ましく用いることができ、船舶用中速トランクピストン型ディーゼル機関の潤滑に特に好ましく用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 潤滑油基油として、 100°C における動粘度が $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $6\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満である鉱油および合成油、 100°C における動粘度が $6\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $9\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満である鉱油および合成油、並びに 100°C における動粘度が $9\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $13\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である鉱油および合成油からなる群から選ばれる1種以上を含み、
- 金属系清浄剤として、カルシウムサリシレート清浄剤、又は、カルシウムサリシレート清浄剤とカルシウムフェネート清浄剤との組み合わせを含み、
- 100°C における動粘度が $7.0\sim 11.0\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、
- 、
- 70°C における高せん断粘度が $7.0\sim 20.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、
- 、
- 過塩素酸法による塩基価が $7\sim 55\text{ mg KOH/g}$ であることを特徴とする、中速トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物。
- [請求項2] 摩擦調整剤を、組成物全量基準で $0.2\sim 5$ 質量%含む、
- 請求項1に記載の中速トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物。
- [請求項3] PSSI が30以下である粘度指数向上剤を、組成物全量基準で $1\sim 10$ 質量%含む、
- 100°C における動粘度が $8.0\sim 11.0\text{ mm}^2/\text{s}$ であり、
- 粘度指数が150以上であり、
- 70°C における高せん断粘度が $7.0\sim 19.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、
- 、
- 150°C における高せん断粘度が $2.3\sim 3.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である、
- 、
- 請求項2に記載の中速トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物。

- [請求項4] 前記カルシウムサリシレートとして、炭素数20～30の炭化水素基を有するカルシウムサリシレートを少なくとも含む、
請求項3に記載の中速トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物。
- [請求項5] PSSIが30以下である粘度指数向上剤を、組成物全量基準で1～10質量%含む、
100℃における動粘度が8.0～11.0 mm²/sであり、
粘度指数が150以上であり、
70℃における高せん断粘度が7.0～19.0 mPa・sであり、
、
150℃における高せん断粘度が2.3～3.0 mPa・sである、
、
請求項1に記載の中速トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物。
- [請求項6] 摩擦調整剤を、組成物全量基準で0.2～5質量%含む、
請求項5に記載の中速トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物。
- [請求項7] 前記カルシウムサリシレートとして、炭素数20～30の炭化水素基を有するカルシウムサリシレートを少なくとも含む、
請求項6に記載の中速トランクピストン型ディーゼル機関用潤滑油組成物。
- [請求項8] 中速トランクピストン型ディーゼル機関を請求項1～7のいずれかに記載の潤滑油組成物を用いて潤滑することを特徴とする、
中速トランクピストン型ディーゼル機関の潤滑方法。
- [請求項9] 前記中速トランクピストン型ディーゼル機関の正味平均有効圧が1.8 MPa以上である、
請求項8に記載の中速トランクピストン型ディーゼル機関の潤滑方法。
- 。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M159/22(2006.01)i, C10N10/04(2006.01)n, C10N20/00(2006.01)n, C10N20/02(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N30/06(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)

C10M159/22, C10N10/04, C10N20/00, C10N20/02, C10N30/00, C10N30/06, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	WO 2013/046484 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), paragraphs [0003] to [0007], [0015], [0045], [0063]; example 6 & US 2014/0373434 A & WO 2013/046484 A1 & EP 2762551 A1 & CN 103987821 A & KR 10-2014-0093220 A	1-9
Y	JP 2011-132340 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 07 July 2011 (07.07.2011), paragraph [0053] & US 2012/0258898 A1 & WO 2011/077811 A1 & EP 2518135 A1 & CN 102686712 A & KR 10-2012-0123374 A	1-9

☒ 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
18 May 2015 (18.05.15)

Date of mailing of the international search report
26 May 2015 (26.05.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059653

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-090252 A (Nippon Oil Corp.), 22 April 2010 (22.04.2010), paragraphs [0107], [0111] & US 2011/0237477 A1 & WO 2010/041689 A1 & EP 2341122 A1 & CN 102239241 A	3, 5-7
Y	JP 2010-280818 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 16 December 2010 (16.12.2010), paragraphs [0123], [0127] & US 2012/0135900 A1 & WO 2010/140391 A1 & EP 2439257 A1 & CN 102459543 A	3, 5-7
Y	JP 2005-263860 A (Nippon Oil Corp.), 29 September 2005 (29.09.2005), paragraphs [0052], [0070] (Family: none)	4, 7
Y	JP 2011-001493 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), paragraphs [0070], [0072] (Family: none)	9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C10M159/22(2006.01)i, C10N10/04(2006.01)n, C10N20/00(2006.01)n, C10N20/02(2006.01)n,
C10N30/00(2006.01)n, C10N30/06(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. C10M159/22, C10N10/04, C10N20/00, C10N20/02, C10N30/00, C10N30/06, 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 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 請求項の番号
Y	WO 2013/046484 A1 (JX 日鉱日石エネルギー株式会社) 2013.04.04, [0003]-[0007], [0015], [0045], [0063], 実施例 6 & US 2014/0373434 A & WO 2013/046484 A1 & EP 2762551 A1 & CN 103987821 A & KR 10-2014-0093220 A	1-9
Y	JP 2011-132340 A (JX 日鉱日石エネルギー株式会社) 2011.07.07, [0053] & US 2012/0258898 A1 & WO 2011/077811 A1 & EP 2518135 A1 & CN 102686712 A & KR 10-2012-0123374 A	1-9

☒ 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

1 8 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 5 . 2 0 1 5

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）

▲来▼田 優来

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

4 V

5 2 8 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-090252 A (新日本石油株式会社) 2010. 04. 22, [0107], [0111] & US 2011/0237477 A1 & WO 2010/041689 A1 & EP 2341122 A1 & CN 102239241 A	3, 5-7
Y	JP 2010-280818 A (JX 日鉱日石エネルギー株式会社) 2010. 12. 16, [0123], [0127] & US 2012/0135900 A1 & WO 2010/140391 A1 & EP 2439257 A1 & CN 102459543 A	3, 5-7
Y	JP 2005-263860 A (新日本石油株式会社) 2005. 09. 29, [0052], [0070] (ファミリーなし)	4, 7
Y	JP 2011-001493 A (JX 日鉱日石エネルギー株式会社) 2011. 01. 06, [0070], [0072] (ファミリーなし)	9