(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
2014 年 4 月 17 日(17.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/057641 A1

(51) 国際特許分類:
C10M 169/04 (2006.01) *C10N 20/00* (2006.01)
C10M 101/02 (2006.01) *C10N 20/02* (2006.01)
C10M 137/10 (2006.01) *C10N 30/00* (2006.01)
C10M 159/22 (2006.01) *C10N 30/08* (2006.01)
C10N 10/04 (2006.01) *C10N 40/25* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/005936

(22) 国際出願日: 2013 年 10 月 4 日(04.10.2013)

(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 2012-225433 2012 年 10 月 10 日(10.10.2012) JP

(71) 出願人: ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目６番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 竹島　茂樹(TAKESHIMA, Shigeki); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目６番３号 ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村　憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目２番１号　霞が関コモンゲート西館３６階 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, JP, KE, KG, 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, 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, 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)）

WO 2014/057641 A1

(54) **Title**: SYSTEM LUBRICATION OIL COMPOSITION FOR CROSSHEAD DIESEL ENGINE

(54) 発明の名称 : クロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物

(57) **Abstract**: The present invention provides a system lubrication oil composition for a crosshead diesel engine, the composition having minimal formation of deposits even when a group II or III base oil is used, and having excellent high-temperature cleanness and coking resistance (heat resistance), the system lubrication oil composition for a crosshead diesel engine being characterized in being obtained by blending a metal cleaning agent (B) and zinc dithiophosphate(C) into a base oil (A) having a kinetic viscosity of 8.5-12.6 mm^2/s at 100°C and containing tricyclic or higher aromatics in an amount of at least 1.05 mass%, the base oil (A) comprising a base oil (A-1) having a kinetic viscosity of 4.0-12.6 mm^2/s at 100°C, and a base oil (A-2) having a kinetic viscosity of 16.3-60 mm^2/s at 100°C and containing saturated hydrocarbons in an amount of less than 90 mass%, to achieve a base value of 4-20 mg KOH/g and a phosphorus content of 200-1000 mass ppm.

(57) 要約: 本発明は、グループＩＩやグループＩＩＩの基油を使用してもデポジットの生成が少なく、高温清浄性及び耐コーキング性（耐熱性）に優れたクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油として、１００℃での動粘度が４．０～１２．６mm^2／ｓである基油（Ａ－１）と、１００℃での動粘度が１６．３～６０mm^2／ｓであり、飽和炭化水素分が９０質量%未満である基油（Ａ－２）とを含み、１００℃での動粘度が８．５～１２．６mm^2／ｓであり、３環以上の芳香族分が１．０５質量%以上である基油（Ａ）に、金属系清浄剤（Ｂ）と、ジチオリン酸亜鉛（Ｃ）とを配合してなり、塩基価が４～２０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、リン分が２００～１０００質量ｐｐｍであることを特徴とするクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物を提供する。

明　細　書

発明の名称 ：

クロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物

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ステム潤滑油組成物に関する。

背景技術

[0002] 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を司るシステム油が使用されている（下記特許文献１～６参照）。そして、舶用のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム油は、ピストンアンダークラウンに供給されピストンを冷却しているが、ピストンアンダークラウンは高温となっており、スラッジ等が堆積すると熱交換の効率が低下し、熱によるピストンの損傷（ピストン割れ）が発生する。また、シリンダー油のドリップ油が混入してシステム油が汚染されると、耐熱性が低下して、コーキングし易くなり、ピストン冷却面にスラッジが堆積する恐れがある。そのため、クロスヘッド型ディーゼル機関のシステム油にとっては、高温清浄性と、耐コーキング性が重要な性能である。

[0003] ところで、従来の潤滑油に使用される基油は、主として、原油からガソリンや軽油分を蒸留分離した後の常圧蒸留残渣油を、さらに減圧蒸留し、必要とする粘度留分を取り出し、それを精製して製造されている。これらの基油はＡＰＩの基油分類でグループＩに分類されるものである。

[0004] 近年では、基油に含まれる硫黄分並びに芳香族分が、基油の酸化安定性に悪影響を与えるため、上記残渣油を水素化分解し、硫黄分や芳香族分が極めて少ない基油が製造されるようになってきている。また、フィッシャー・トロプシュ法で製造されるワックスや基油を製造する際に副生する石油系ワックス等を水素化分解して、極めて粘度指数の高い基油が製造されている。こ

れらの水素化分解して製造された基油は、ＡＰＩの基油分類でグループＩＩあるいはＩＩＩに分類されるものである。

[0005] 前者の基油（グループＩ）の精製過程では、フルフラール、フェノール、メチルピロリドン等の溶剤を使用して、芳香族分を中心とする、不安定な化合物を選択的に抽出除去するプロセスが多く採用されている。これに対し、後者の基油の製造方法では、基油中の芳香族分は極めて少なく、前述した溶剤精製工程を経る必要はほとんどない。このため、相対的に溶剤精製プロセスを経た基油（即ち、グループＩ基油）の製造量が減少しつつある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００７－２３１１１５号公報

特許文献2：特開２０１０－５２３７３３号公報

特許文献3：特開２００２－２７５４９１号公報

特許文献4：特表２００９－１８５２９３号公報

特許文献5：特表２０１０－５１９３７６号公報

特許文献6：特開２０１１－７４３８７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] このような状況下、本発明者が、クロスヘッド型ディーゼル機関用システム油の基油として、グループＩの基油の代わりに、グループＩＩやグループＩＩＩの基油を用いたところ、システム油にシリンダー油のドリップ油が混入すると、システム油の耐コーキング性（耐熱性）が低下することが分かった。

[0008] そこで、本発明は、グループＩＩやグループＩＩＩの基油を使用してもデポジットの生成が少なく、高温清浄性及び耐コーキング性（耐熱性）に優れたクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究した結果、グループＩＩやグループＩＩＩの基油を使用しつつ、３環以上の芳香族分が１．０５質量％以上である基油に、金属系清浄剤とジチオリン酸亜鉛を添加することにより、上記課題を改善できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

[0010] 即ち、本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物は、

１００℃での動粘度が４．０～１２．６ｍｍ^2／ｓである基油（Ａ－１）と、

１００℃での動粘度が１６．３～６０ｍｍ^2／ｓであり、飽和炭化水素分が９０質量％未満である基油（Ａ－２）と

を含み、１００℃での動粘度が８．５～１２．６ｍｍ^2／ｓであり、３環以上の芳香族分が１．０５質量％以上である基油（Ａ）に、

金属系清浄剤（Ｂ）と、

ジチオリン酸亜鉛（Ｃ）と

を配合してなり、

塩基価が４～２０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、

リン分が２００～１０００質量ｐｐｍである

ことを特徴とする。

[0011] 本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物においては、前記基油（Ａ－１）は、飽和炭化水素分が９０質量％以上であることが好ましい。

[0012] また、本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物においては、前記基油（Ａ－１）は、グループＩＩ基油及び／又はグループＩＩＩ基油であることも好ましい。

[0013] また、本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物においては、前記基油（Ａ－２）は、鉱油系潤滑油基油製造過程において、溶

剤精製する際に副生するエキストラクトであることが好ましい。

[0014] また、本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物においては、前記金属系清浄剤（Ｂ）がＣａサリシレートであることが好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、グループＩＩやグループＩＩＩの基油を使用してもデポジットの生成が少なく、高温清浄性及び耐コーキング性（耐熱性）に優れたクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物（以下、単に潤滑油組成物ともいう）における基油（Ａ）は、１００℃での動粘度が４．０～１２．６ｍｍ^2／ｓである基油（Ａ－１）と、１００℃での動粘度が１６．３～６０ｍｍ^2／ｓであり、飽和炭化水素分が９０質量％未満である基油（Ａ－２）とを含み、１００℃での動粘度が８．５～１２．６ｍｍ^2／ｓであり、３環以上の芳香族分が１．０５質量％以上である。

[0017] 上記基油（Ａ－１）の１００℃での動粘度は、４．０～１２．６ｍｍ^2／ｓであり、好ましくは４．５～１２．０ｍｍ^2／ｓ、特に好ましくは５．０～１１．５ｍｍ^2／ｓである。基油（Ａ－１）の１００℃での動粘度が１２．６ｍｍ^2／ｓを超える場合は、低温粘度特性が悪化し、一方、その動粘度が４．０ｍｍ^2／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、また潤滑油基油の蒸発損失が大きくなる。なお、本発明において、１００℃での動粘度とは、ＡＳＴＭ　Ｄ－４４５に規定される１００℃での動粘度を指す。

[0018] 上記基油（Ａ－１）は、飽和炭化水素分が９０質量％以上であることが好ましく、また、ＡＰＩ（米国石油学会）による基油分類に基づく分類でグループＩＩ及びグループＩＩＩに分類されるものであることが好ましい。なお、本発明において、飽和炭化水素分は、ＡＳＴＭ　Ｄ－２００７で測定され

た値を意味する。

[0019] 上記基油（Ａ－１）の製造方法については、特に制限はないが、一般的には、原油を常圧蒸留して得られる常圧残油を、脱硫、水素化分解し、設定された粘度グレードに分留、あるいはその残油を溶剤脱ろう、あるいは接触脱ろうし、必要であればさらに、溶剤抽出、水素化し基油としたものである。

[0020] 上記基油（Ａ－１）には、また、近年は、常圧蒸留残油をさらに減圧蒸留し、必要な粘度グレードに分留した後、溶剤精製、水素化精製等のプロセスを経て、溶剤脱ろうして製造する基油製造過程において、脱ろう過程において副性する、石油系ワックスを、水素化異性化した石油系ワックス異性化潤滑油基油や、フィッシャー・トロプシュプロセス等により製造されるＧＴＬＷＡＸ（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ＧＴＬ系ワックス異性化潤滑油基油等も含まれる。この場合のワックス異性化潤滑油基油の製造方法は、基本的な製造過程は水素化分解基油の製造方法と同じである。

[0021] 上記基油（Ａ－１）の全芳香族分は、特に制限はないが、一実施態様では３質量％以下であり、他の実施態様では１質量％以下であり、更に他の実施態様では０．５質量％以下である。ここで、基油（Ａ－１）の全芳香族分が少ないほど、即ち、芳香族性が低いほど、スラッジの溶解性の問題が発生し易いことになる。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含有量を意味する。

[0022] また、上記基油（Ａ－１）の硫黄分は、特に制限はないが、一実施態様では０．０３質量％以下であり、他の実施態様では０．０１質量％以下であり、また、更に他の実施態様では、該基油（Ａ－１）は、実質的に硫黄を含有しない。ここで、硫黄分が少ないほど精製度が高いことを意味し、スラッジの溶解性の問題が発生し易いことになる。

[0023] 上述の基油（Ａ－１）の配合量は、基油全量基準で４５質量％以上が好ましく、より好ましくは５０質量％以上であり、より一層好ましくは７５質量％以上であり、また、好ましくは９５質量％以下であり、より好ましくは９

３質量％以下である。

[0024] 一方、上記基油（Ａ－２）の１００℃での動粘度は、１６．３～６０ｍｍ^2／ｓであり、好ましくは２０～４０ｍｍ^2／ｓ、特に好ましくは２５～３５ｍｍ^2／ｓである。基油（Ａ－２）の１００℃での動粘度が６０ｍｍ^2／ｓを超えると、作業性が低下し、一方、１００℃での動粘度が１６．３ｍｍ^2／ｓ未満では、本願発明の効果を発揮できなくなるおそれがある。

[0025] 上記基油（Ａ－２）は、飽和炭化水素分が９０質量％未満であり、好ましくは１～６０質量％、特に好ましくは５～１５質量％である。基油（Ａ－２）の飽和炭化水素分が９０質量％以上では、デポジットの生成を抑制することが難しくなり、高温清浄性が低下する。

[0026] 上記基油（Ａ－２）としては、鉱油系潤滑油基油製造過程において、溶剤精製する際に副生するエキストラクトや、ＡＰＩ（米国石油学会）による基油分類に基づく分類でグループＩに分類される基油が挙げられるが、鉱油系潤滑油基油製造過程において、溶剤精製する際に副生するエキストラクトが好ましい。

[0027] 上記溶剤精製する際に副生するエキストラクトは、カラムクロマトグラフィによれば７０～９９％の芳香族化合物を含有し、ＡＳＴＭ　Ｄ２１４０に規定される組成分析法による芳香族炭化水素化合物（％C_A）を１５％以上含み、イギリス石油協会の規定によるＩＰ３４６法に従ってＤＭＳＯ（ジメチルスルホキシド）により抽出されるＰＣＡ（多環芳香族化合物）を５～２５質量％含有するものである。

[0028] 上記溶剤精製する際に副生するエキストラクトの製法は特に限定されないが、一つの例として、原油の減圧蒸留によって得られる潤滑油留分、減圧蒸留残油を脱れきした後、必要に応じて脱ろう処理や水素化精製処理し、芳香族炭化水素に親和性を有する溶剤で油を溶剤抽出処理することによって得られる油が用いられる。

[0029] 上記溶剤抽出処理とは、溶剤を用いて芳香族含有量の少ないラフィネートと芳香族含有量の多いエキストラクトに分離する操作をいい、溶剤としては

、フルフラール、フェノール、クレゾール、スルフォラン、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、フォルミルモルフォリン、グリコール系溶剤等が用いられる。

[0030] しかしながら、近年、ＰＣＡ（多環芳香族化合物）による発ガン性が重要視され、ヨーロッパでは、３質量％以上のＰＣＡを含有する油などには有毒表示が義務づけられ、使用を規制する動きがある。従って、上記エキストラクトは、ＰＣＡの含有量が３質量％未満、即ち、イギリス石油協会の規定によるＩＰ３４６法に従ってＤＭＳＯ（ジメチルスルホキシド）により抽出されるＰＣＡ（多環芳香族化合物）の含有量が３質量％未満であることが好ましい。

[0031] エキストラクト中のＰＣＡの含有量は、溶剤抽出処理における分離能、用いた溶剤、原料油／溶剤比、反応温度などにより変化する。従って、これらの条件を適宜変えることによってＰＣＡ含有量を３質量％以下に制御することが可能である。また、エキストラクトのＰＣＡ含有量を３質量％以下に制御するために、水素化分解処理も好ましく用いられる。

[0032] ＰＣＡ含量が３質量％未満のエキストラクトについて、その製造方法に制限はないが、以下のような製造方法を例示できる。

[0033] 特表平６－５０５５２４号公報は、減圧蒸留残留分を脱れき処理し、得られた油を脱ろう処理してＰＣＡ含量を３質量％未満に減少させたプロセス油を製造するプロセスを開示している。また、特表平７－５０１３４６号公報は、非発ガン性ブライトストック抽出物及びＰＣＡ含量の低い脱れき油並びにその生成プロセスを開示し、該公報には、真空蒸留カラム中の残渣の脱れきによって得られる油又は脱れき油の抽出処理によって芳香族化合物が減少した油あるいはその脱ろう処理によって得られる油が開示されている。

[0034] また、特開平１１－８０７５１号公報には、溶剤抽出で、向流接触型の抽出塔を用い、特定の条件で抽出処理を行うことにより、石油系炭化水素混合物から、ＩＰ３４６試験法による多環芳香族化合物含有量１．６質量％未満の抽出残油を得、更に第２段階の溶剤抽出でＩＰ３４６試験法による多環芳

香族化合物含有量３質量％未満の石油系芳香族炭化水素油を抽出油として得る製造方法が開示されている。

[0035] 更に、特開２０００－８０２０８号公報には、原油の減圧蒸留による潤滑油留分と原油の減圧蒸留残渣の脱れきによる脱れき油とからなる群より選択される原料油を調製する原料調製工程と、該原料油を芳香族炭化水素に選択的親和性を有する溶剤で溶剤抽出する溶剤抽出工程とを有し、該溶剤抽出工程においてＩＰ３４６法によって決定されるエキストラクトの多環芳香族化合物含量が３質量％未満でアニリン点が８０℃以下となるように抽出条件を定めることを特徴とするゴムプロセス油の製造方法が開示されている。

[0036] また、上記エキストラクトは、前述したようにＰＣＡによる発ガン性が低いことが好ましいが、または、変異原性指数ＭＩが１．０未満であることも好ましい。もちろんＰＣＡが３質量％未満であり且つ変異原性指数ＭＩが１．０未満であることがより好ましい。また、ＰＣＡが３質量％未満であり且つ変異原性指数ＭＩが０．４未満であることが更に好ましい。

[0037] 上記変異原性指数ＭＩは、ＡＳＴＭ－Ｅ－１６８７－１０に規定する“Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｔｅｓｔ Ｍｅｔｈｏｄ ｆｏｒ Ｄｅｔｅｒｍｉｎｉｎｇ Ｃａｒｃｉｎｏｇｅｎｉｃ Ｐｏｔｅｎｔｉａｌ ｏｆ Ｖｉｒｇｉｎ Ｂａｓｅ Ｏｉｌｓ ｉｎ Ｍｅｔａｌｗｏｒｋｉｎｇ Ｆｌｕｉｄｓ”に準拠して規定される変異原性指数ＭＩである。

[0038] 変異原性指数ＭＩが１．０未満であるエキストラクトの製造法は特に限定されないが、例として、プロセス油が、特許第３６２４６４６号公報に開示されている。

[0039] また、上記エキストラクトは、ベンゾ［ａ］ピレン（ＢａＰ）の含有量が１ｍｇ／ｋｇ以下であり、特定芳香族化合物（ＰＡＨ）が１０ｍｇ／ｋｇ以下であると発ガン性の懸念がなく、好ましい。ここで、該特定芳香族化合物（ＰＡＨ）とは、下記１）～８）の芳香族化合物（ＰＡＨ）を意味する。

１）ベンゾ［ａ］ピレン（ＢａＰ）

２）ベンゾ［ｅ］ピレン（ＢｅＰ）

３）ベンゾ［ａ］アントラセン（ＢａＡ）

４）クリセン（ＣＨＲ）

５）ベンゾ［ｂ］フルオランテン（ＢｂＦＡ）

６）ベンゾ［ｊ］フルオランテン（ＢｊＦＡ）

７）ベンゾ［ｋ］フルオランテン（ＢｋＦＡ）

８）ジベンゾ［ａ，ｈ］アントラセン（ＤＢＡｈＡ）

なお、これらの特定芳香族化合物は、対象成分を分離・濃縮した後、内部標準物質を添加した試料を調製して、ＧＣ－ＭＳ分析により定量分析することができる。

[0040] ベンゾ［ａ］ピレン（ＢａＰ）の含有量が１ｍｇ／ｋｇ以下であり、特定芳香族化合物（ＰＡＨ）が１０ｍｇ／ｋｇ以下のエキストラクトの製造方法について、その製造方法に制限はないが、例えば、特開２０１０－２２９３１４号公報には、ＡＳＴＭＤ３２３８による$\%C_A$が２５～４５であって、ベンゾ［ａ］ピレン（ＢａＰ）の含有量が１ｍｇ／ｋｇ以下であり、特定芳香族化合物（ＰＡＨ）が１０ｍｇ／ｋｇ以下のエキストラクトの製造方法が開示されている。

[0041] また、上記エキストラクトは、そのベイプロトン濃度（$\%H_{Bay}$）が０．３５％未満であることが好ましい。ここで、ベイプロトンとは縮合ベンゼン環に囲まれた「Ｂａｙ　ｒｅｇｉｏｎ」と呼ばれる部分の水素原子の割合を^{1}Ｈ－ＮＭＲにて測定し、芳香族化合物の構造に伴う発がん性を判断するものである。測定方法はＩＳＯ　２１４６１「Ｒｕｂｂｅｒ－Ｄｅｔｅｒｍｉｎａｔｉｏｎ　ｏｆ　ｔｈｅ　ａｒｏｍａｔｉｃｉｔｙ　ｏｆ　ｏｉｌ　ｉｎ　ｖｕｌｃａｎｉｚｅｄ　ｒｕｂｂｅｒ　ｃｏｍｐｏｕｎｄ」である。該ベイプロトン濃度が高いほど発がん性が高くなるといわれており、０．３５％未満であることが好ましい。

[0042] 上記エキストラクトは、ベンゾ（ａ）ピレン（ＢａＰ）の含有量が１ｍｇ／ｋｇ以下で、特定芳香族化合物（ＰＡＨ）が１０ｍｇ／ｋｇ以下で、ベイプロトン濃度（$\%H_{Bay}$）が０．３５％未満で、且つ変異原性指数ＭＩが１．０

未満であることが特に好ましい。

[0043] また、上記エキストラクトは、$\%C_A$（ＡＳＴＭ　Ｄ２１４０）が１５％未満の場合、溶解性が十分でない可能性がある。他方、エキストラクトの$\%C_A$（ＡＳＴＭ　Ｄ２１４０）が５０％を超える場合、ＤＭＳＯ抽出分を３％未満にすることが著しく困難になり、精製工程の経済性が悪くなるため好ましくない。

[0044] 上記エキストラクトは、アニリン点が９０℃以下であることが好ましい。エキストラクトのアニリン点が９０℃を超えると、溶解性が低下するため好ましくない。

[0045] また、上記エキストラクトのカラムクロマトグラフィによる芳香族分が６０％未満の場合、溶解性が低下する恐れがある。他方、エキストラクトのカラムクロマトグラフィによる芳香族分が９５％を超える場合、ＤＭＳＯ抽出分を３％未満にすることが著しく困難になり、精製工程の経済性が悪くなるため好ましくない。

[0046] 一方、ＡＰＩ（米国石油学会）による基油分類に基づく分類でグループＩに分類される基油の製造方法については、特に制限はないが、一般的には、原油を常圧蒸留して得られる常圧蒸留残渣油を、さらに減圧蒸留し、必要とする粘度留分を取り出し、それを精製して製造される。

[0047] 上述の基油（Ａ－２）の配合量は、基油全量基準で４質量％以上が好ましく、より好ましくは５質量％以上であり、より一層好ましくは５．５質量％以上であり、また、好ましくは５５質量％以下であり、より好ましくは５０質量％以下であり、より一層好ましくは３０質量％以下である。

[0048] 本発明の潤滑油組成物において、基油（Ａ－１）と基油（Ａ－２）を含む基油（Ａ）の１００℃での動粘度は、８．５～１２．６mm^2／ｓの範囲であり、好ましくは１０．０～１２．３mm^2／ｓの範囲であり、より一層好ましくは１１．０～１２．０mm^2／ｓの範囲である。基油の１００℃での動粘度が８．５mm^2／ｓ未満では、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。また、基油の１０

０℃での動粘度の１２．６ｍｍ^2／ｓを超えると、低温時の流動性に問題が発生することが懸念される。

[0049] 本発明の潤滑油組成物において、基油（Ａ－１）と基油（Ａ－２）を含む基油（Ａ）の３環以上の芳香族分は１．０５質量％以上であり、好ましくは１．１０質量％以上、より好ましくは１．１５質量％以上であり、また、特に限定されれるものではないが、１０質量％以下であることが好ましい。基油（Ａ）の３環以上の芳香族分が１．０５質量％未満では、潤滑油組成物の高温清浄性及び耐コーキング性（耐熱性）を十分に向上させることができない。なお、本発明において、基油（Ａ）の３環以上の芳香族分、更には、全芳香族分、１環芳香族分、２環芳香族分は、高速液体クロマト法で測定された値を意味する。

[0050] 本発明の潤滑油組成物の基油（Ａ）は、粘度指数が８０以上であることが好ましく、８５以上であることが更に好ましく、９０以上であることが特に好ましい。基油の粘度指数が８０未満であると、低温での粘度が高くなり始動性が悪化する恐れがある。なお、本発明において、粘度指数は、ＪＩＳＫ２２８３－１９９３に準拠して測定された粘度指数を意味する。

[0051] 本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物は、必須成分として、金属系清浄剤（Ｂ）を含有する。

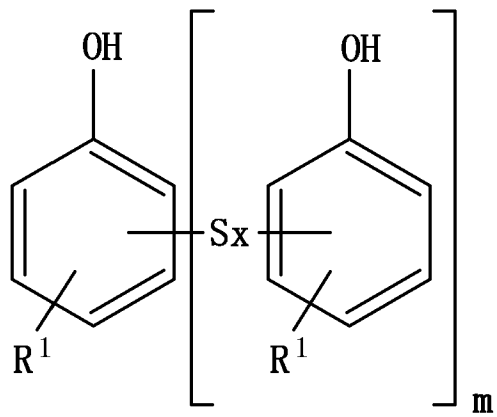
[0052] 上記金属系清浄剤（Ｂ）としては、潤滑油用に通常用いられる任意の化合物が使用可能であり、例えば、スルホネート系清浄剤、フェネート系清浄剤、サリシレート系清浄剤が挙げられ、これらの中でも、サリシレート系清浄剤が好ましく、Ｃａ塩のサリシレート系清浄剤（即ち、Ｃａサリシレート）が特に好ましい。また、使用に際しては、これら金属系清浄剤を単独あるいは２種以上組み合わせて用いることができる。

[0053] 上記スルホネート系清浄剤としては、例えば、重量平均分子量４００～１５００、好ましくは７００～１３００のアルキル芳香族化合物をスルフォン化することによって得られるアルキル芳香族スルフォン酸の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。アルカリ土類金属とし

ては、例えば、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フォン酸としては、例えば、いわゆる石油スルフォン酸や合成スルフォン酸が挙げられる。ここでいう石油スルフォン酸としては、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フォ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等が挙げられる。また、合成スルフォン酸としては、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副生したり、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フォン化したもの、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フォン化したものが用いられる。また、これらアルキル芳香族化合物をスルフォン化する際のスルフォ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。

[0054] 上記フェネート系清浄剤としては、下記式（１）に示される構造を有する、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又はその（過）塩基性塩を用いることができる。アルカリ土類金属としては、例えば、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。

[化1]



・・・(1)

[0055] 式（１）中、R^1は炭素数６～２１の直鎖または分枝、飽和または不飽和のアルキル基又はアルケニル基を示し、ｍは重合度であって１～１０の整数、

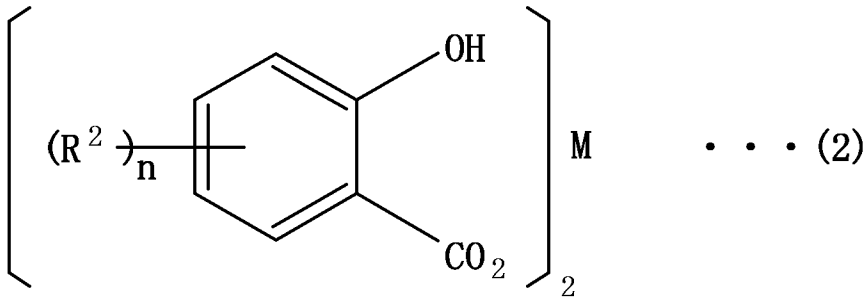
Ｓは硫黄元素、ｘは１～３の整数を示す。

[0056] 式（１）におけるアルキル基及びアルケニル基の炭素数は、好ましくは９～１８、より好ましくは９～１５である。炭素数が６未満では基油に対する溶解性に劣るおそれがあり、一方、炭素数が２１を超える場合は製造が困難で、また耐熱性に劣るおそれがある。

[0057] フェネート系金属清浄剤の中では、式（１）に示される重合度ｍが４以上、特にはｍが４～５のアルキルフェノールサルファイド金属塩を含有するものが、耐熱性が優れるため好ましい。

[0058] 上記サリシレート系清浄剤としては、下記式（２）で表される金属サリシレート、及び／又はその（過）塩基性塩が好ましい。

[化2]



・・・(2)

[0059] 上記式（２）中、R^2はそれぞれ独立してアルキル基又はアルケニル基であり、Ｍはアルカリ土類金属を示し、好ましくはカルシウム又はマグネシウムであり、カルシウムが特に好ましく、ｎは１又は２である。

[0060] また、上記サリシレート系清浄剤としては、好ましくはアルキル基又はアルケニル基を分子中に１つ有するアルカリ土類金属のサリシレート、及び／又はその（過）塩基性塩が好ましい。

[0061] 上記アルカリ土類金属サリシレートの製造方法としては、特に制限はなく、公知のモノアルキルサリシレートの製造方法等を用いることができ、例えば、フェノールを出発原料として、オレフィンを用いてアルキレーションし、次いで炭酸ガス等でカルボキシレーションして得たモノアルキルサリチル酸、あるいはサリチル酸を出発原料として、当量の上記オレフィンを用いて

アルキレーションして得られたモノアルキルサリチル酸等に、アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物等の金属塩基を反応させたり、又は一度ナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩としてからアルカリ土類金属塩と置換させること等により上記アルカリ土類金属サリシレートが得られる。

[0062] 上記サリシレート系清浄剤としては、上記のようにして得られた中性塩だけでなく、さらにこれら中性塩と過剰のアルカリ土類金属塩やアルカリ土類金属塩基（アルカリ土類金属の水酸化物や酸化物）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の存在下で中性塩をアルカリ土類金属の水酸化物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含まれる。

[0063] 上記金属系清浄剤（Ｂ）の塩基価は、５０～５００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲が好ましく、１００～４５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲がより好ましく、１２０～４００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲が更に好ましい。塩基価が５０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満の場合は、腐食摩耗が増大するおそれがあり、一方、５００ｍｇＫＯＨ／ｇを超える場合は、溶解性に問題を生ずるおそれがある。

[0064] 上記金属系清浄剤（Ｂ）の金属比は特に制限はないが、下限が好ましくは１以上、より好ましくは１．３以上、特に好ましくは２．０以上、上限が好ましくは５．０以下、より好ましくは４．０以下、特に好ましくは３．０以下のものを使用することが望ましい。なお、ここでいう金属比とは、金属系清浄剤（Ｂ）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％）で表される。また、金属元素とは、カルシウム、マグネシウム等、せっけん基とはスルホン酸基、フェノール基、サリチル酸基等を意味する。金属元素としてはカルシウムが好ましい。

[0065] 本発明の潤滑油組成物において、上記金属系清浄剤（Ｂ）は単独で用いることもできるが、２種以上を併用することもできる。併用する場合、特に、（１）過塩基性Ｃａフェネート／中性Ｃａスルホネート、（２）過塩基性Ｃａフェネート／過塩基性Ｃａサリシレート、（３）過塩基性Ｃａフェネート／中性Ｃａスルホネート／過塩基性Ｃａサリシレート、のいずれかの組み合

わせが好ましい。

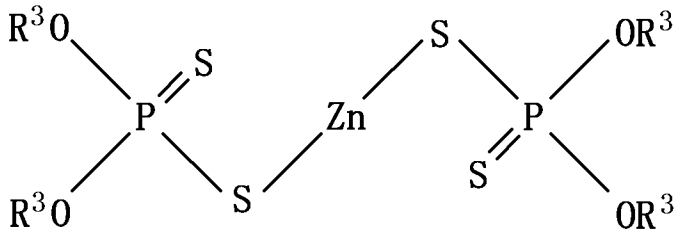
[0066] 本発明の潤滑油組成物において、上記金属系清浄剤（Ｂ）の含有割合は、組成物全量基準で、好ましくは１．５～３１質量％、より好ましくは２．０～２５質量％、特に好ましくは３．０～８．０質量％である。金属系清浄剤（Ｂ）の含有割合が１．５質量％未満の場合は、必要とする清浄性および酸中和性が得られないおそれがあり、一方、３０質量％を超える場合は、遠心清浄機において乳化するおそれがある。

[0067] 本発明の潤滑油組成物において、上記金属系清浄剤（Ｂ）成分に基づく金属分の含有割合は、組成物全量基準で、好ましくは０．１４～０．７２質量％、より好ましくは０．１７～０．５４質量％、特に好ましくは０．２１～０．３６質量％である。金属系清浄剤（Ｂ）に基づく金属分の含有割合が０．１４質量％未満の場合は、必要とする清浄性および酸中和性が得られないおそれがあり、一方、０．７２質量％を超える場合は、過剰な金属分が粗粒化し遠心分離機においてスラッジ化するおそれがある。

[0068] また、本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物は、必須成分としてジチオリン酸亜鉛（Ｃ）（ＺｎＤＴＰ）を含有する。

[0069] 上記ジチオリン酸亜鉛（Ｃ）としては、下記式（３）で表される化合物が好ましい。

[化3]



・・・(3)

[0070] 上記式（３）中、R^3は、それぞれ個別に、炭素数１～２４の炭化水素基を示すが、これら炭素数１～２４の炭化水素基としては、炭素数１～２４の直鎖状又は分枝状のアルキル基であることが好ましい。また、炭化水素基は、好ましく炭素数３以上であり、また好ましくは炭素数１２以下であり、さら

に好ましくは８以下である。また、アルキル基としては第１級でも、第２級でも、第３級であってもよいが、第１級もしくは第２級もしくはその混合物が好ましく、第２級であることが最も好ましい。

[0071] 上記ジチオリン酸亜鉛（ＺｎＤＴＰ）としては、例えば、ジプロピルジチオリン酸亜鉛、ジブチルジチオリン酸亜鉛、ジペンチルジチオリン酸亜鉛、ジヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジヘプチルジチオリン酸亜鉛、又はジオクチルジチオリン酸亜鉛等の炭素数３～１８、好ましくは炭素数３～１０の直鎖状若しくは分枝状（第１級、第２級又は第３級、好ましくは第１級又は第２級）アルキル基を有するジアルキルジチオリン酸亜鉛；ジフェニルジチオリン酸亜鉛、又はジトリルジチオリン酸亜鉛等の炭素数６～１８、好ましくは炭素数６～１０のアリール基若しくはアルキルアリール基を有するジ（（アルキル）アリール）ジチオリン酸亜鉛、又はこれら２種以上の混合物が挙げられる。

[0072] 上記ジチオリン酸亜鉛の製造方法は、特に限定されず、例えば、前記R^3に対応するアルキル基を持つアルコールを五硫化二リンと反応させてジチオリン酸を合成し、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。

[0073] 本発明の潤滑油組成物において、上記ジチオリン酸亜鉛（Ｃ）の含有割合は、組成物全量基準で、好ましくは０．２５～１．４質量％、より好ましくは０．４～１．０質量％、特に好ましくは０．５～０．７質量％である。また、上記ジチオリン酸亜鉛（Ｃ）は、組成物のリン分が２００～１０００質量ｐｐｍとなるように添加することが好ましい。

[0074] 本発明の潤滑油組成物は、上記構成成分に加え、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、消泡剤、無灰分散剤、流動点降下剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、極圧剤等が挙げられる。

[0075] 上記消泡剤としては、例えば、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、メチルサリシレートとｏ－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等が挙げられる。本発明の潤滑油組成物に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％の範囲から選ばれ、また、該消泡剤がケイ素を含む場合、組成物のＳｉ分が５～５０質量ｐｐｍとなるように添加することが好ましい。

[0076] 上記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を用いることができるが、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が挙げられる。ここでいう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、マンニッヒ塩基等が挙げられ、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等が挙げられる。本発明においては、これらの中から任意に選ばれる１種類あるいは２種類以上を配合することができる。本発明において、無灰分散剤を配合する場合の含有量は、特に制限はないが、通常組成物全量基準で０～５質量％、好ましくは０．２～３質量％、さらに好ましくは０．５～２質量％である。無灰分散剤の含有量が上記未満の場合、硫酸中和速度が十分でない傾向にあり、清浄性の効果も十分ではない。また、上記範囲を超える場合、含有量に見合う効果が得られないばかりか、耐水性が大幅に低下する。

[0077] 上記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。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０．００５～５質量％の範囲から選ばれる。

[0078] 上記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等あるいは金属系酸化防止剤が挙げられる。これらの中では高温清浄性能の維持性の点で、アミン系酸化防止剤が好ましい。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％、好ましくは０．５～２質量％である。

[0079] 上記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が挙げられる。本発明の潤滑油組成物に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％の範囲から選ばれる。

[0080] 上記極圧剤としては、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。本発明の潤滑油組成物において、極圧剤を使用する場合、その含有量は、特に制限はないが、組成物全量基準で、通常０．０１～５質量％である。

[0081] 本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物は、クロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物として必要な動粘度を有する必要があり、１００℃での動粘度が８．２ｍｍ^2／ｓ以上であることが好

ましく、９．８ｍｍ^2／ｓ以上であることが更に好ましく、１０．５ｍｍ^2／ｓ以上であることが最も好ましく、また、１２．６ｍｍ^2／ｓ未満であることが好ましく、１２．０ｍｍ^2／ｓ未満であることが更に好ましい。潤滑油組成物の１００℃での動粘度が８．２ｍｍ^2／ｓ未満では、油膜形成能が不足して、軸受が焼きつく恐れがあり、一方、１００℃での動粘度が１２．６ｍｍ^2／ｓ以上では、ピストン冷却面の冷却が不足して、ピストンの焼損が発生するおそれ及び高粘度により始動性を悪化させるおそれがある。

[0082] 本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物は、クロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物として必要な塩基価を有する必要があり、具体的には、塩基価が４～２０ｍｇＫＯＨ／ｇ（過塩素酸法）であり、５～１５ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、６～１０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが更に好ましい。潤滑油組成物の塩基価が４ｍｇＫＯＨ／ｇ未満では、ピストン清浄性が不足する。また、潤滑油組成物の塩基価が２０ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、混入した夾雑物を清浄機にて除去し難くなる。なお、本発明において、塩基価は、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。

[0083] 本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物は、リン分が２００～１０００質量ｐｐｍであり、好ましくは３００～７００質量ｐｐｍであり、さらに好ましくは４００～５００質量ｐｐｍである。潤滑油組成物のリン分が２００質量ｐｐｍ未満では、ＰＴＯ（Ｐｏｗｅｒ　Ｔａｋｅ－ｏｆｆ）におけるギヤ性能が不足し、一方、１０００質量ｐｐｍを超えると、ＺｎＤＴＰの加水分解生成物と清浄剤が反応し清浄剤を消耗させることにより塩基価維持性が低下するおそれがある。

実施例

[0084] 以下、本発明の内容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、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

[0085]（実施例１～１０、比較例１～９）

表１～２に示す配合処方の潤滑油組成物を調製し、ＪＰＩ－５Ｓ－５５－９９に準拠して、ホットチューブ試験を実施した。結果を表１～２に示す。なお、表１～２中、基油の量は、基油全量基準での含有量であり、一方、添加剤の量は、組成物全量基準での含有量である。また、各潤滑油組成物には、別途、流動点降下剤（ポリメタクリレート）を組成物全量基準で０．１質量％添加し、更に、消泡剤（シリコーン油）をＳｉ分が１０質量ｐｐｍになるように添加した。

[0086] ＜ホットチューブ試験（Ｉ）＞

各試験油をＪＰＩ－５Ｓ－５５－９９に準拠して、２９０℃でホットチューブ試験を実施し、試験後のテストチューブ変色部の色相の濃さの評点［０点（黒色）から１０点（透明＝最良）の間］で評価した。評点が高いほど、高温清浄性に優れることを示す。また、表２中、「閉塞」は、ガラス管が閉塞し、耐コーキング性が悪いことを示す。

[0087] ＜ホットチューブ試験（ＩＩ）＞

各試験油９０質量％とシリンダー油のドリップ油１０質量％との混合油を用いて、ＪＰＩ－５Ｓ－５５－９９に準拠して、２７０℃、２８０℃及び２９０℃でホットチューブ試験を実施した。なお、使用したシリンダー油のドリップ油は、ＶＬＣＣ（中東～日本）に搭載されたクロスヘッド型ディーゼル機関より採取したものであり、その性状は、１００℃での動粘度が２８．１ｍｍ^2／ｓ、酸価が７．５ｍｇＫＯＨ／ｇ、塩基価（過塩素酸法）が２４．１ｍｇＫＯＨ／ｇ、ペンタン不溶分（Ａ法）が６．０質量％である。

[0088]

[表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
基油	鉱油系基油1 (A-1)	質量%	46				1.9	14.1	25.25	50.5		
	鉱油系基油2 (A-1)	質量%	12	90.8	91.56	91.5	88.1	65.9	45.75		90.8	90.8
	鉱油系基油3 (A-2)	質量%	42									
	鉱油系基油4	質量%		3.5	1.00						3.5	3.5
	エキストラクト1 (A-2)	質量%		5.7	7.44	8.5	10	20	29	49.5	5.7	5.7
	エキストラクト2	質量%										
	エキストラクト3	質量%										
	フタル酸エステル	質量%										
	アルキルナフタレン	質量%										
基油の100℃での動粘度		mm^2/s	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7
基油中飽和分		質量%	76.76	93.79	92.22	91.27	89.92	80.93	72.83	54.40	93.79	93.79
基油中芳香族分	全芳香族分	質量%	22.86	5.77	7.26	8.17	9.45	17.99	25.67	43.17	5.77	5.77
	1環芳香族分	質量%	17.22	2.74	3.36	3.75	4.28	7.87	11.10	18.44	2.74	2.74
	2環芳香族分	質量%	4.54	1.93	2.47	2.80	3.27	6.39	9.19	15.58	1.93	1.93
	3環以上の芳香族分	質量%	1.10	1.10	1.42	1.62	1.89	3.73	5.38	9.15	1.10	1.10
添加剤	(B)Caサリシレート	質量%	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.3
	(C)ZnDTP	質量%	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.33	0.57
組成物の塩基価(過塩素酸法)		mgKOH/g	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	5.7
組成物のCa分		質量%	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.20
組成物のリン分		質量%	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.025	0.042
組成物の100℃での動粘度		mm^2/s	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5
ホットチューブ試験(I)	評点(290℃)		8.0	8.5	8.0	8.0	8.0	8.0	7.5	7.5	8.5	8.5
ホットチューブ試験(II)	評点(270℃)		5.0	8.5	8.5	8.5	8.5	9.0	9.0	9.5	8.5	8.5
	評点(280℃)		2.0	2.0	1.0	1.5	1.5	2.5	3.0	7.0	2.0	2.0
	評点(290℃)		0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	1.0	0.0

[0089] [表2]

			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	比較例8	比較例9
基油	鉱油系基油1 (A-1)	質量%			29.5						
	鉱油系基油2 (A-1)	質量%	92	92	40.5	75	62	91.9	91.7	94.5	72.5
	鉱油系基油3 (A-2)	質量%		8	30	15	8				
	鉱油系基油4	質量%	8					6	3		
	エキストラクト1 (A-2)	質量%						2.1	5.3		
	エキストラクト2	質量%									27.5
	エキストラクト3	質量%								5.5	
	フタル酸エステル	質量%				10					
	アルキルナフタレン	質量%					30				
基油の100℃での動粘度		mm^2/s	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7
基油中飽和分		質量%	98.92	94.69	83.09	81.12	65.02	97.00	94.14	93.83	76.35
基油中芳香族分	全芳香族分	質量%	0.88	5.09	16.59	18.67	34.82	2.70	5.44	5.69	22.41
	1環芳香族分	質量%	0.69	3.85	12.50	16.53	3.64	1.45	2.60	2.20	12.62
	2環芳香族分	質量%	0.15	0.99	3.29	1.71	30.95	0.82	1.81	2.10	7.16
	3環以上の芳香族分	質量%	0.05	0.25	0.80	0.43	0.24	0.44	1.03	1.39	2.62
添加剤	(B)Caサリシレート	質量%	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
	(C)ZnDTP	質量%	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
組成物の塩基価(過塩素酸法)		mgKOH/g	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
組成物のCa分		質量%	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
組成物のリン分		質量%	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042
組成物の100℃での動粘度		mm^2/s	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5
ホットチューブ試験(I)	評点(290℃)		9.0	9.0	8.5	7.5	7.5	9.0	9.0	8.5	8.0
ホットチューブ試験(II)	評点(270℃)		8.5	4.0	4.5	0.0	1.5	9.0	8.5	8.0	9.0
	評点(280℃)		0.0	閉塞	1.0	閉塞	0.0	1.0	1.0	0.0	2.0
	評点(290℃)		閉塞	閉塞	閉塞	閉塞	閉塞	閉塞	閉塞	閉塞	閉塞

[0090] 鉱油系基油１：グループＩＩ基油、１５０Ｎ、４０℃での動粘度＝３０．

９８ｍｍ^2／ｓ、１００℃での動粘度＝５．５６８ｍｍ^2／ｓ、硫黄分＝０．０１質量％、飽和炭化水素分＝９８．８質量％、全芳香族分＝０．８質量％、１環芳香族分＝０．７質量％、２環芳香族分＝０．１質量％、３環以上の芳香族分＝０質量％

鉱油系基油２：グループＩＩ基油、５００Ｎ、４０℃での動粘度＝９３．８６ｍｍ^2／ｓ、１００℃での動粘度＝１０．７４ｍｍ^2／ｓ、硫黄分＝０．０１質量％、飽和炭化水素分＝９８．９質量％、全芳香族分＝０．９質量％、１環芳香族分＝０．７質量％、２環芳香族分＝０．１５質量％、３環以上の芳香族分＝０．０５質量％

鉱油系基油３：グループＩ基油、２６００（ブライトストック）、４０℃での動粘度＝４８１ｍｍ^2／ｓ、１００℃での動粘度＝３１．７ｍｍ^2／ｓ、硫黄分＝０．５２質量％、飽和炭化水素分＝４６．３０質量％、全芳香族分＝５３．３０質量％、１環芳香族分＝４０．０３質量％、２環芳香族分＝１０．６６質量％、３環以上の芳香族分＝２．６１質量％

鉱油系基油４：グループＩＩ基油、２０５０、４０℃での動粘度＝３８７．３ｍｍ^2／ｓ、１００℃での動粘度＝２９．４ｍｍ^2／ｓ、硫黄分＝０．００質量％、飽和炭化水素分＝９９．１質量％、全芳香族分＝０．７質量％、１環芳香族分＝０．５３質量％、２環芳香族分＝０．１８質量％、３環以上の芳香族分＝０．０４質量％

[0091] エキストラクト１：高粘度芳香族抽出物、４０℃での動粘度＝１１８５ｍｍ^2／ｓ、１００℃での動粘度＝３４．０９ｍｍ^2／ｓ、硫黄分＝３．７８質量％、飽和炭化水素分＝９．１０質量％、全芳香族分＝８６．４０質量％、１環芳香族分＝３６．５５質量％、２環芳香族分＝３１．３６質量％、３環以上の芳香族分＝１８．４９質量％

エキストラクト２：低粘度芳香族抽出物、４０℃での動粘度＝２７４．８ｍｍ^2／ｓ、１００℃での動粘度＝１４．８１ｍｍ^2／ｓ、硫黄分＝３．３２質量％、飽和炭化水素分＝１６．９０質量％、全芳香族分＝７９．１０質量％、１環芳香族分＝４４．０６質量％、２環芳香族分＝２５．６３質量％、３

環以上の芳香族分＝９．４１質量％

エキストラクト３：残渣芳香族抽出物、４０℃での動粘度＝３６５０ｍｍ^2／ｓ、１００℃での動粘度＝７０ｍｍ^2／ｓ、硫黄分＝３．８６質量％、飽和炭化水素分＝６．７０質量％、全芳香族分＝８７．９０質量％、１環芳香族分＝２７．９５質量％、２環芳香族分＝３５．６０質量％、３環以上の芳香族分＝２４．３５質量％

[0092] フタル酸エステル：１環芳香族化合物、炭素数１３

アルキルナフタレン：２環芳香族化合物

[0093] Ｃａサリシレート：１７０ｍｇＫＯＨ／ｇ、Ｃａ含有量＝６．０質量％、金属比＝２．３

ＺｎＤＴＰ：１級、上記式（３）で表され、R^{3}が２－エチルヘキシル基である化合物、Ｐ含有量＝７．４質量％

[0094] 実施例１～１０と比較例１～９の結果から、基油（Ａ－１）と基油（Ａ－２）を含み、３環以上の芳香族分が１．０５質量％以上である基油を使用することで、シリンダー油のドリップ油が混入した場合の潤滑油組成物の高温清浄性及び耐コーキング性（耐熱性）を向上させられることが分かる。

[0095] また、比較例２～７の結果から、基油（Ａ－１）と基油（Ａ－２）を含んでも、基油の３環以上の芳香族分が１．０５質量％未満では、潤滑油組成物の耐コーキング性（耐熱性）を向上させられないことが分かる。

[0096] また、比較例４及び５の結果から、１環の芳香族分や２環の芳香族分が高くても、３環以上の芳香族分が１．０５質量％未満では、潤滑油組成物の高温清浄性及び耐コーキング性（耐熱性）を向上させられないことが分かる。

[0097] また、比較例８及び９の結果から、１００℃での動粘度が４．０～１２．６ｍｍ^2／ｓの基油（Ａ－１）を含み、基油の３環以上の芳香族分が１．０５質量％以上であっても、１００℃での動粘度が１６．３～６０ｍｍ^2／ｓの基油（Ａ－２）を含まないと、潤滑油組成物の耐コーキング性（耐熱性）を向上させられないことが分かる。

[0098] 以上の結果から、１００℃での動粘度が４．０～１２．６ｍｍ^2／ｓである

基油（Ａ－１）と、１００℃での動粘度が１６．３～６０ｍｍ^2／ｓであり、飽和炭化水素分が９０質量％未満である基油（Ａ－２）とを含み、１００℃での動粘度が８．５～１２．６ｍｍ^2／ｓであり、３環以上の芳香族分が１．０５質量％以上である基油（Ａ）を使用することにより、優れた高温清浄性及び耐コーキング性（耐熱性）を有するシステム油を提供できることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] １００℃での動粘度が４．０～１２．６ｍｍ^2／ｓである基油（Ａ－１）と、

１００℃での動粘度が１６．３～６０ｍｍ^2／ｓであり、飽和炭化水素分が９０質量％未満である基油（Ａ－２）と

を含み、１００℃での動粘度が８．５～１２．６ｍｍ^2／ｓであり、３環以上の芳香族分が１．０５質量％以上である基油（Ａ）に、

金属系清浄剤（Ｂ）と、

ジチオリン酸亜鉛（Ｃ）と

を配合してなり、

塩基価が４～２０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、リン分が２００～１０００質量ｐｐｍである

ことを特徴とするクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物。

[請求項2] 前記基油（Ａ－１）は、飽和炭化水素分が９０質量％以上であることを特徴とする請求項１に記載のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物。

[請求項3] 前記基油（Ａ－１）は、グループＩＩ基油及び／又はグループＩＩＩ基油であることを特徴とする請求項１又は２に記載のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物。

[請求項4] 前記基油（Ａ－２）は、鉱油系潤滑油基油製造過程において、溶剤精製する際に副生するエキストラクトであることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物。

[請求項5] 前記金属系清浄剤（Ｂ）がＣａサリシレートであることを特徴とする請求項１～４のいずれか一項に記載のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム潤滑油組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/005936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C10M169/04(2006.01)i, *C10M101/02*(2006.01)n, *C10M137/10*(2006.01)n, *C10M159/22*(2006.01)n, *C10N10/04*(2006.01)n, *C10N20/00*(2006.01)n, *C10N20/02*(2006.01)n, *C10N30/00*(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)
C10M101/00-177/00, C10N40/25-40/28

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2010-519376 A (BP PLC), 03 June 2010 (03.06.2010), claims; examples & US 2010/0323936 A1 & EP 1967571 A1 & WO 2008/102114 A1 & CN 101617032 A & KR 10-2009-0113856 A	1-5
A	JP 2011-132341 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 07 July 2011 (07.07.2011), claims; examples & US 2012/0258898 A1 & EP 2518135 A1 & WO 2011/077811 A1 & CN 102686712 A & KR 10-2012-0123374 A	1-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
13 December, 2013 (13.12.13)	24 December, 2013 (24.12.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/005936

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 10-287893 A (Nippon Oil Co., Ltd.), 27 October 1998 (27.10.1998), claims; examples (Family: none)	1-5
A	JP 2007-197700 A (Chevron Japan Ltd.), 09 August 2007 (09.08.2007), claims; examples & US 2007/0149421 A1 & EP 1803795 A1	1-5
A	JP 2002-47498 A (Nippon Mitsubishi Oil Corp.), 12 February 2002 (12.02.2002), claims; examples (Family: none)	1-5
A	WO 2006/043606 A1 (Nippon Oil Corp.), 27 April 2006 (27.04.2006), claims; examples & JP 2006-117727 A & JP 2006-117728 A & JP 2006-117729 A & JP 2006-117732 A & JP 2006-117733 A & JP 2006-117730 A & US 2008/0274922 A1 & US 2011/0077181 A1 & EP 1803799 A1 & CN 101027380 A	1-5
A	WO 2007/102429 A1 (Nippon Oil Corp.), 13 September 2007 (13.09.2007), claims; examples & JP 2007-238721 A & JP 2007-238720 A & JP 2007-238722 A & JP 2007-238723 A	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／００５９３６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C10M169/04(2006.01)i, C10M101/02(2006.01)n, C10M137/10(2006.01)n, C10M159/22(2006.01)n, C10N10/04(2006.01)n, C10N20/00(2006.01)n, C10N20/02(2006.01)n, C10N30/00(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C10M101/00-177/00, C10N40/25-40/28

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
A	JP 2010-519376 A (ビーピー　ピー・エル・シー・) 2010.06.03, 特許請求の範囲,実施例 & US 2010/0323936 A1 & EP 1967571 A1 & WO 2008/102114 A1 & CN 101617032 A & KR 10-2009-0113856 A	1-5
A	JP 2011-132341 A (ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社) 2011.07.07, 特許請求の範囲,実施例 & US 2012/0258898 A1 & EP 2518135 A1 & WO 2011/077811 A1 & CN 102686712 A & KR 10-2012-0123374 A	1-5

☑　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 １３．１２．２０１３	国際調査報告の発送日 ２４．１２．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　４Ｖ　３５５３ 坂井　哲也 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

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
A	JP 10-287893 A（日本石油株式会社）1998.10.27, 特許請求の範囲,実施例（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2007-197700 A（シェブロンジャパン株式会社）2007.08.09, 特許請求の範囲,実施例 & US 2007/0149421 A1 & EP 1803795 A1	1-5
A	JP 2002-47498 A（日石三菱株式会社）2002.02.12, 特許請求の範囲,実施例（ファミリーなし）	1-5
A	WO 2006/043606 A1（新日本石油株式会社）2006.04.27, 特許請求の範囲,実施例 & JP 2006-117727 A & JP 2006-117728 A & JP 2006-117729 A & JP 2006-117732 A & JP 2006-117733 A & JP 2006-117730 A & US 2008/0274922 A1 & US 2011/0077181 A1 & EP 1803799 A1 & CN 101027380 A	1-5
A	WO 2007/102429 A1（新日本石油株式会社）2007.09.13, 特許請求の範囲,実施例 & JP 2007-238721 A & JP 2007-238720 A & JP 2007-238722 A & JP 2007-238723 A	1-5