(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2014-169459
(P2014-169459A)
(43)公開日　平成26年9月18日(2014.9.18)

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード（参考）
C10M 169/04	(2006.01)	C10M 169/04	4H104
C10M 111/02	(2006.01)	C10M 111/02	
C10M 159/20	(2006.01)	C10M 159/20	
C10M 159/22	(2006.01)	C10M 159/22	
C10M 159/24	(2006.01)	C10M 159/24	

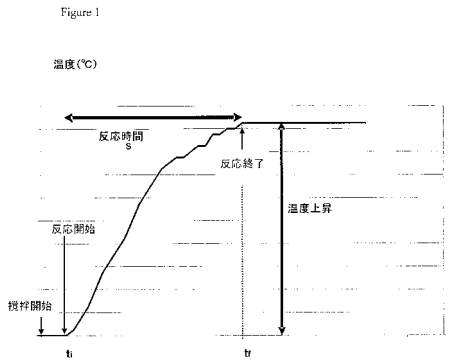
審査請求 有　請求項の数 25　ＯＬ　（全 24 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2014-129836 (P2014-129836)
(22)出願日　平成26年6月25日 (2014.6.25)
(62)分割の表示　特願2009-531867 (P2009-531867)の分割
原出願日　平成19年10月5日 (2007.10.5)
(31)優先権主張番号　06291590.5
(32)優先日　平成18年10月11日 (2006.10.11)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　505036674
トータル・マーケティング・サービシーズ
フランス国，エフ－９２８００　プテオ，クール　ミッシュレ，２４
(74)代理人　100087941
弁理士　杉本　修司
(74)代理人　100086793
弁理士　野田　雅士
(74)代理人　100112829
弁理士　堤　健郎
(74)代理人　100142608
弁理士　小林　由佳
(72)発明者　ドエン・バレーリ
フランス国，エフ－３８０８０　フル，リュー　デュ　モラール，１０
最終頁に続く

(54)【発明の名称】高硫黄分及び低硫黄分の燃料油に適した船舶用潤滑剤

(57)【要約】
【課題】２ストローク船舶用エンジンのシリンダにおいて、高硫黄分の燃料油と低硫黄分の燃料油との双方に利用できる潤滑剤を提供する。
【解決手段】本発明の船舶用潤滑剤は、船舶用エンジンの潤滑剤基油と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属で構成された少なくとも１種の過塩基性清浄剤とを含み、ＡＳＴＭ
Ｄ－２８９６規格に従い測定される塩基価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、さらに、炭素数が少なくとも１２の飽和性または不飽和性の、直鎖または分岐鎖アルキル鎖またはアルキレン鎖を有する第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物を、当該潤滑剤の総重量に対して０．０１～１０重量％含有している。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
船舶用エンジンの潤滑剤基油と、
アルカリ金属またはアルカリ土類金属で構成された少なくとも１種の過塩基性清浄剤と、を含むシリンダ潤滑剤であって、
ＡＳＴＭ　Ｄ－２８９６規格に従い測定される塩基価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、
さらに、
炭素数が少なくとも１２の飽和性または不飽和性の、直鎖または分岐鎖アルキル鎖またはアルキレン鎖を有する第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物（Ａ）を、当該シリンダ潤滑剤の総重量に対して０．０１～１０重量％含有している、シリンダ潤滑剤。
【請求項２】
請求項１において、シリンダ潤滑剤の総重量に対して、化合物（Ａ）が０．１～２重量％含まれるシリンダ潤滑剤。
【請求項３】
請求項１または２において、４０～７０ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは、５０～６０ｍｇＫＯＨ／ｇ、さらに好ましくは５５ｍｇＫＯＨ／ｇの塩基価を有するシリンダ潤滑剤。
【請求項４】
請求項１～３のいずれか一項において、化合物（Ａ）が、炭素数１２～２４のアルキル直鎖を主鎖として含む重質モノアルコールから選択され、
前記アルキル直鎖が、炭素数１～２３の１つ以上のアルキル基によって任意で置換されていてもよいシリンダ潤滑剤。
【請求項５】
請求項１～４のいずれか一項において、化合物（Ａ）が、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、エイコセノイルアルコールおよびベヘニルアルコールから選択される少なくとも１種であるシリンダ潤滑剤。
【請求項６】
請求項１～５のいずれか一項において、化合物（Ａ）が、イソトリデカノールであるシリンダ潤滑剤。
【請求項７】
請求項１～６のいずれか一項において、さらに、
分散剤、耐摩耗剤、消泡剤、耐酸化剤および防食剤から選択される少なくとも１種の機能性添加剤を含むシリンダ潤滑剤。
【請求項８】
請求項１～７のいずれか一項において、過塩基性清浄剤が、カルボネート、スルホネート、サリチレート、ナフテネートおよびフェネートから選択された少なくとも１種の清浄剤であるシリンダ潤滑剤。
【請求項９】
請求項１～８のいずれか一項において、過塩基性清浄剤が、少なくとも１０重量％含まれるシリンダ潤滑剤。
【請求項１０】
請求項１～９のいずれか一項において、過塩基性清浄剤が、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムまたはバリウムで構成されるグループから選択される金属系化合物であり、好ましくは、カルシウムまたはマグネシウムから選択される金属系化合物であるシリンダ潤滑剤。
【請求項１１】
請求項１～１０のいずれか一項において、過塩基性清浄剤が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩、水酸化物塩、シュウ酸塩、酢酸塩およびグルタミン酸塩で構成されるグループから選択される不溶性の金属塩により過塩基化されているシリンダ潤滑剤。

【請求項１２】
請求項１～１１のいずれか一項において、過塩基性清浄剤がアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩であるシリンダ潤滑剤。
【請求項１３】
請求項１～１２のいずれか一項において、過塩基性清浄剤の少なくとも１種が、炭酸カルシウムにより過塩基化されているシリンダ潤滑剤。
【請求項１４】
請求項１～１３のいずれか一項において、ポリイソブチレンコハク酸イミド類から選択される分散剤を、少なくとも０．１重量％含むシリンダ潤滑剤。
【請求項１５】
硫黄分が４．５％ｍ／ｍ未満、好ましくは、０．５～４％ｍ／ｍである燃料油に単独で適用可能なシリンダ潤滑剤としての、請求項１～１４のいずれか一項に記載のシリンダ潤滑剤の使用。
【請求項１６】
硫黄分が１．５％ｍ／ｍ未満の燃料油と硫黄分が３％ｍ／ｍ超の燃料油との双方に単独で用いることができるシリンダ潤滑剤としての、請求項１～１４のいずれか一項に記載のシリンダ潤滑剤の使用。
【請求項１７】
２ストローク船舶用エンジンにおいて、硫黄分が４．５％ｍ／ｍ未満の燃料油の燃焼時に腐食を防止するため、および／または不溶性の金属塩のデポジットを減少させるための、請求項１～１４のいずれか一項に記載のシリンダ潤滑剤の使用。
【請求項１８】
２ストローク船舶用エンジンにおいて、硫黄分が４．５％ｍ／ｍ未満の燃料油の燃焼時に生成される硫酸をシリンダ潤滑剤で中和する速度の効率性を向上させるために、シリンダ潤滑剤中に界面活性剤として用いられる化合物の使用であって、
前記シリンダ潤滑剤は、ＡＳＴＭ　Ｄ－２８９６規格によって測定される塩基価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、
前記化合物は、炭素数が少なくとも１２の飽和性または不飽和性の、直鎖または分岐鎖アルキル鎖またはアルキレン鎖を有する第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物である、使用。
【請求項１９】
請求項１８において、界面活性剤が、シリンダ潤滑剤の総重量に対して、０．０１～１０重量％、好ましくは、０．１～２重量％含まれる、使用。
【請求項２０】
請求項１８または１９において、シリンダ潤滑剤が、請求項１～１４のいずれか一項に記載のシリンダ潤滑剤の特徴を有している、使用。
【請求項２１】
請求項１～１４のいずれか一項に記載のシリンダ潤滑剤の製造方法であって、
前記シリンダ潤滑剤は、ＡＳＴＭ　Ｄ－２８９６規格に従い測定される塩基価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、且つ任意で、１種以上の機能性添加剤を含んでおり、
化合物（Ａ）が、別個の添加剤として前記シリンダ潤滑剤に投入される、
シリンダ潤滑剤の製造方法。
【請求項２２】
船舶用潤滑剤のための添加剤濃縮物に対して化合物（Ａ）を投入し、さらにその混合物を希釈する、請求項１～１４のいずれか一項に記載のシリンダ潤滑剤の製造方法。
【請求項２３】
ＡＳＴＭ　Ｄ－２８９６規格に従い測定される塩基価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であるシリンダ潤滑剤のための添加剤濃縮物であって、
前記添加剤濃縮物は、炭素数が少なくとも１２の飽和性または不飽和性の、直鎖または分岐鎖アルキル鎖またはアルキレン鎖を有する第一級モノアルコール、第二級モノアルコ

ールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物（Ａ）を、当該添加剤濃縮物の総重量に対して０．０５～２０重量％、好ましくは、０．５～１５重量％含む、シリンダ潤滑剤の添加剤濃縮物。

【請求項２４】

ＡＳＴＭ　Ｄ－２８９６規格に従い測定される塩基価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であるシリンダ潤滑剤のための添加剤濃縮物であって、

前記添加剤濃縮物は、炭素数が少なくとも１２の飽和性または不飽和性の、直鎖または分岐鎖アルキル鎖またはアルキレン鎖を有する第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物（Ａ）を、当該添加剤濃縮物の総重量に対して１５～８０重量％含む、シリンダ潤滑剤の添加剤濃縮物。

【請求項２５】

請求項２３または２４において、化合物（Ａ）が重質モノアルコールであり、このモノアルコールは、炭素数１２～２４のアルキル直鎖を主鎖として有し、

前記アルキル直鎖は、炭素数１～２３の１つ以上のアルキル基によって任意で置換されていてもよい、シリンダ潤滑剤の添加剤濃縮物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、高硫黄分の燃料油と低硫黄分の燃料油との双方に用いることができる、２ストローク船舶用エンジンのシリンダ潤滑剤に関する。より詳細には、本発明は、高硫黄分の燃料油の燃焼時に生成される硫酸に対して十分な中和力を有し、かつ、低硫黄分の燃料油の使用時にはデポジットの形成を制限する潤滑剤に関する。

【背景技術】

【０００２】

低速クロスヘッド型２ストロークエンジンに用いられる船舶用オイルには２つの種類がある。シリンダーピストンアセンブリの潤滑を確実にするためのシリンダオイル、及びシリンダーピストンアセンブリの外部にある可動部を確実に潤滑するためのシステムオイルである。シリンダーピストンアセンブリ内では、酸性ガスを含む燃焼残渣物が潤滑オイル（または潤滑油）と接触する。

【０００３】

上記酸性ガスは、燃料油の燃焼によって生成される。特に、この酸性ガスとして、硫黄酸化物（SO_2，SO_3）が挙げられ、燃焼ガスおよび／または燃料油が含む水分と接触して、亜硫酸（HSO_3）または硫酸（H_2SO_4）が生成される。

【０００４】

シリンダ表面を保護し、過度の腐食摩耗が生じないようにするためには、この酸性ガスを中和する必要がある。この中和は、一般的に、潤滑剤に含まれる塩基性部位を反応させることで行われる。

【０００５】

オイルの有する中和能力は、塩基度を示すＢＮすなわち塩基価（Ｂａｓｅ　Ｎｕｍｂｅｒ）で測定される。この塩基価は、ＡＳＴＭ　Ｄ－２８９６規格に従い測定され、オイル１グラムあたりのカリウム化合物当量、すなわちｍｇＫＯＨ／ｇで表される。塩基価は、シリンダオイルの塩基度を、使用される燃料油の硫黄分に応じて調整するための標準的な基準であり、燃料油に含まれ、燃焼及び水との反応によって硫酸に変化し得る硫黄を、全て中和させる場合の基準である。

【０００６】

つまり、燃料油の硫黄分が大きいほど、船舶用オイルの塩基価を高くする必要がある。これが、船舶用オイル市場に５～１００ｍｇＫＯＨ／ｇの塩基価のものが上市されている理由である。

【０００７】

環境に対する懸念により、ある海域、特に沿岸海域において、船舶に使用される燃料油の硫黄レベルを制限する義務が設けられた。

【０００８】

すなわち、ＩＭＯ（国際海事機関）のＭＡＰＯＬ条約付属書６（船舶からの大気汚染防止に関する規制）が２００５年５月に発効された。この規制は、重油の最大硫黄分を４．５％ｍ／ｍとし、また、ＳＥＣＡｓ（ＳＯｘ排出規制海域）と称する硫黄酸化物の排出規制海域を設定した。この海域に進入する船舶は、定められた数値を順守するために、硫黄分が最大で１．５％ｍ／ｍである燃料油、またはＳＯｘ排出を抑えるための代替処置が施された燃料油を使用する必要がある。「％ｍ／ｍ」という表記は、化合物の、燃料油または当該化合物を含む潤滑剤の総重量に対する重量パーセントを示している。

【０００９】

つまり、大陸間を運航する船舶は、地域的な環境規制に応じて幾つかの種類の重油を使い分けて、運転コストを最適化することになる。

【００１０】

したがって、現在建設中のコンテナ船の多くが複数の燃料油タンクを利用しており、高硫黄分を有する「公海」用の燃料油と共に、１．５％ｍ／ｍ以下の硫黄分を有する「ＳＥＣＡ」用の燃料油も用いられる。

【００１１】

これら２種類の燃料油を切り替えることになるので、エンジンには、複数の動作条件に適合すること、特に、それぞれに適したシリンダ潤滑剤の使用が求められる。

【００１２】

現在、高硫黄分（３．５％ｍ／ｍ以上）の燃料油には、塩基価が約７０の船舶用潤滑剤が使用されている。

【００１３】

低硫黄分（１．５％ｍ／ｍ以下）の燃料油には、塩基価が約４０の船舶用潤滑剤が使用されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１４】

上記２つのいずれの場合も、船舶用潤滑剤の過塩基性清浄剤が形成する塩基性部位が必要とされる濃度に達することにより、十分な中和能力を得る。しかし、燃料油の種類を切り替える毎に、潤滑剤も切り替える必要がある。

【００１５】

さらに、これら潤滑剤の各々には、次のような理由により使用制限がある。塩基価７０のシリンダ潤滑剤を、潤滑レベルを一定に維持したまま、低硫黄分（１．５％ｍ／ｍ以下）の燃料油に使用すると、塩基性部位が著しく過剰となり（高塩基価）、未反応の過塩基性清浄剤のミセルが不安定になる恐れがある。このような清浄剤には不溶性の金属塩が含まれており、この不安定化により、不溶性の金属塩（例えば、炭酸カルシウム）のデポジットが主にピストンカバー上に形成されてしまい、最終的には、シリンダライナー研磨型のシリンダに過度の摩耗が生じる恐れがある。

【００１６】

したがって、低速２ストロークエンジンのシリンダ潤滑を最適にするには、燃料油、およびエンジンの動作条件に適合する塩基価を持つ潤滑剤を選択する必要がある。しかし、この最適化はエンジン操作の利便性を低下させるだけでなく、また、潤滑剤の種類の切替えが必要となる状態を見極めるために、乗組員側に相当の専門知識が必要となる。

【００１７】

したがって、この作業を簡略化するために、２ストローク船舶用エンジン用の、高硫黄分の燃料油と低硫黄分の燃料油との双方に用いることができる単一のシリンダ潤滑剤があれば望ましい。

【課題を解決するための手段】

【００１８】
本発明の目的は、船舶用エンジンのシリンダを良好に潤滑でき、かつ、高硫黄分の燃料油と低硫黄分の燃料油の双方からのの制約に対処できる潤滑オイルを提供することである。
【００１９】
この目的のため、本発明は、船舶用エンジンの潤滑剤基油と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属で構成された少なくとも１種の過塩基性清浄剤とを含むシリンダ潤滑剤であって、ＡＳＴＭ　Ｄ－２８９６規格に従い測定される塩基価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、さらに、炭素数が少なくとも１２の飽和性または不飽和性の、直鎖または分岐鎖アルキル鎖またはアルキレン鎖を有する第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物（Ａ）を、当該シリンダ潤滑剤の総重量に対して０．０１～１０重量％、好ましくは０．１～２重量％含有しているシリンダ潤滑剤を提供する。
【００２０】
驚くべきことに出願人は、所定の塩基価を有する従来のシリンダ潤滑剤に、ある種類の界面活性化合物を添加することにより、２ストローク船舶用エンジンにおいて、硫黄分が４．５重量％未満の任意の種類の燃料油の燃焼時に生成される硫酸に対する、前記従来の潤滑剤の中和効率が大幅に向上することを見出した。この性能の向上は、特に、大量に生成される硫酸との中和速度または反応速度と関連している。
【００２１】
基準とする従来の潤滑剤と、この潤滑剤に特定の界面活性化合物（または界面活性剤）を添加した潤滑剤との性能の差異は、後述の実施例で説明するエンタルピー試験を用いて測定される中和効率の指標によって示される。
【００２２】
さらに、上記界面活性化合物を添加しても、ＡＳＴＭ　Ｄ－２８９６規格によって測定される上記潤滑剤の塩基価の初期値には全く影響がないか、または無視できる程度の影響しかないことを出願人は見出した。
【００２３】
実際に出願人は、塩基価のみが、使用される燃料油の硫黄分に対する、潤滑剤の適格性を決める要因ではないと考えられることに気付いた。塩基価は、中和ポテンシャルの指標としては使用できるが、塩基価を構成する塩基性部位の、中和すべき酸分子に対する反応可能性(availability)および接触性(accessibility)を必ずしも表してはいない。
【００２４】
このように、いかなる理論を根拠とせずとも、上記界面活性化合物が、当該化合物の溶媒となる潤滑剤に対していかなる塩基度も追加していないことは明らかである。一方、所定の塩基価を有する潤滑剤に上記界面活性化合物を混和すると、その親水性／親油性バランス（ＨＬＢ）により、潤滑剤中の過塩基性清浄剤に含まれる塩基性部位の接触性が増加し、これにより、燃料油の燃焼時に生成される硫酸の中和反応の効率性が向上する。
【００２５】
これにより、高硫黄分を有する燃料油と低硫黄分を有する燃料油との双方に適した、２ストローク船舶用エンジンのシリンダ潤滑剤を処方することができる。
【００２６】
好ましくは、本発明は、４０～７０ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは、５０～６０ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは５０～５８ｍｇＫＯＨ／ｇ、さらに好ましくは５５ｍｇＫＯＨ／ｇの塩基価を有するシリンダ潤滑剤を提供する。
【００２７】
一実施形態によると、上記化合物（Ａ）は、炭素数１２～２４のアルキル直鎖を主鎖として含む重質モノアルコールから選択され、前記アルキル直鎖は、炭素数１～２３の１つ以上のアルキル基によって任意で置換されていてもよい。
【００２８】

好ましくは、上記化合物（Ａ）は、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、エイコセノイルアルコールおよびベヘニルアルコールから選択される。より好ましくは、上記化合物（Ａ）は、イソトリデカノールである。

【００２９】

一実施形態によると、シリンダ潤滑剤は、さらに、分散剤、耐摩耗剤、消泡剤、耐酸化剤および防食剤から選択される１種以上の機能性添加剤を含む。

【００３０】

一実施形態によると、シリンダ潤滑剤は、カルボキシレート、スルホネート、サリチレート、ナフテネートおよびフェネートからなる群から選択された少なくとも１種の過塩基性清浄剤を含み、特に、シリンダ潤滑剤は、上記少なくとも１種の過塩基性清浄剤を、少なくとも１０重量％含んでいる。

【００３１】

一実施形態によると、上記過塩基性清浄剤は、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムまたはバリウムで構成されるグループから選択される金属を有する化合物であり、好ましくは、カルシウムまたはマグネシウムから選択される金属を有する化合物である。

【００３２】

一実施形態によると、上記過塩基性清浄剤は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩、水酸化物塩、シュウ酸塩、酢酸塩およびグルタミン酸塩で構成されるグループから選択される不溶性の金属塩により過塩基化されている。好ましくは、上記過塩基性清浄剤はアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩であるか、または上記清浄剤の少なくとも１種が、炭酸カルシウムにより過塩基化されている。

【００３３】

他の実施形態によると、シリンダ潤滑剤は、ポリイソブチレンコハク酸イミド類から選択される分散剤を、少なくとも０．１重量％含む。

【００３４】

本発明の他の主題は、上述のシリンダ潤滑剤の使用に関するものであり、このシリンダ潤滑剤は、硫黄分が４．５％ｍ／ｍ未満、好ましくは、０．５～４％ｍ／ｍである任意の種類の燃料油に単独で適用可能なシリンダ潤滑剤である。

【００３５】

好ましくは、上記シリンダ潤滑剤は、硫黄分１．５％ｍ／ｍ未満の燃料油と、硫黄分３％ｍ／ｍ超の燃料油との双方に単独で用いることができる。

【００３６】

本発明のさらに他の主題は、２ストローク船舶用エンジンにおいて、硫黄分が４．５％ｍ／ｍ未満である任意の種類の燃料油の燃焼時に腐食を防止するため、および／または不溶性の金属塩のデポジットを減少させるための、上述のシリンダ潤滑剤の使用に関するものである。

【００３７】

本発明の別の主題は、２ストローク船舶用エンジンにおいて、硫黄分が４．５％ｍ／ｍ未満の燃料油の燃焼時に生成される硫酸を、シリンダ潤滑剤で中和する速度の効率性を向上させるための、シリンダ潤滑剤中に界面活性剤として用いられる化合物の使用に関するものであり、前記シリンダ潤滑剤は、ＡＳＴＭ　Ｄ－２８９６規格によって測定される塩基価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、前記化合物は、炭素数が少なくとも１２の飽和性または不飽和性の、直鎖または分岐鎖アルキル鎖またはアルキレン鎖を有する第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物である。

【００３８】

好ましくは、上記界面活性剤は、シリンダ潤滑剤の総重量に対して、０．０１～１０重量％、好ましくは、０．１～２重量％含まれる。

【００３９】

本発明の他の主題は、上述のシリンダ潤滑剤の製造方法に関するものであり、前記シリンダ潤滑剤は、ＡＳＴＭ　Ｄ－２８９６規格に従い測定される塩基価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、且つ任意で、１種以上の機能性添加剤を含んでおり、化合物（Ａ）が、別個の添加剤として前記シリンダ潤滑剤に投入される。

【００４０】

一実施形態によると、上記シリンダ潤滑剤は、船舶用潤滑剤のための添加剤濃縮物に対して化合物（Ａ）を投入し、さらにその混合物を希釈することによって生成される。

【００４１】

本発明の他の主題は、ＡＳＴＭ　Ｄ－２８９６規格に従い測定される塩基価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であるシリンダ潤滑剤のための添加剤濃縮物に関するものであり、前記添加剤濃縮物は、炭素数が少なくとも１２の飽和性または不飽和性の、直鎖または分岐鎖アルキル鎖またはアルキレン鎖を有する第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物（Ａ）を、当該添加剤濃縮物の総重量に対して０．０５～２０重量％、好ましくは、０．５～１５重量％含む。

【００４２】

他の実施形態によると、上記添加剤濃縮物は、炭素数が少なくとも１２の飽和性または不飽和性の、直鎖もしくは分岐鎖アルキル鎖またはアルキレン鎖を有する第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物（Ａ）を、当該添加剤濃縮物の総重量に対して１５～８０重量％含む。

【００４３】

好ましくは、本発明の添加剤濃縮物において、化合物（Ａ）が重質モノアルコールであり、このモノアルコールは、炭素数１２～２４のアルキル直鎖を主鎖として有し、前記アルキル直鎖は、炭素数１～２３の１つ以上のアルキル基によって任意で置換されていてもよい。

【図面の簡単な説明】

【００４４】

【図１】中和反応時の温度上昇を時間の関数として示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００４５】

［界面活性剤としての重質モノアルコール］

界面活性剤は、一端に親油性（または疎水性）の鎖と、他端に親水性基（または極性基）とを含んだ分子である。

【００４６】

本発明で用いられる化合物（Ａ）、例えば、重質アルコールは、親水性の極性頭部がヒドロキシル基ＯＨで表され、親油性の部分が炭素鎖で表される非イオン性界面活性剤であり、前記炭素鎖は、分子に十分な親油性を付与することが可能な数の炭素原子を有している。

【００４７】

本発明において、上記重質アルコールは、単独で、または組み合わせて使用され、第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択されるものであり、これらのアルコールのアルキル鎖またはアルキレン鎖は、飽和性もしくは不飽和性であってもよく、直鎖もしくは分岐鎖であってもよく、前記アルキル鎖またはアルキレン鎖の炭素数は少なくとも１２である。

【００４８】

さらに、前記アルキル鎖の炭素数は最大で６０であるのが好ましい。

【００４９】

好ましくは、前記アルキル鎖の炭素数は１２～５０である。前記アルキル鎖は、飽和性であってもよいが、エチレン二重結合型の不飽和基を最大で２つ含んでいてもよい。好ましくは、上述の化合物（Ａ）の構造には、芳香族基が含まれていない。

【００５０】

好ましい一実施形態によると、上記重質モノアルコールは、炭素数１２～２４のアルキル直鎖からなる主鎖を含み、前記アルキル直鎖は、炭素数１～２３の１以上のアルキル基を任意で側鎖としていてもよい。

【００５１】

本発明で用いられる上記モノアルコールは、通常、公知の変換法を用いることにより、対応する脂肪酸から生成される。好ましくは、コストおよび入手性の観点から、植物由来の脂肪酸が使用される。

【００５２】

したがって、好ましい直鎖モノアルコールとしては、例えば、対応する脂肪酸から生成された、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、エイコセノイルアルコールまたはベヘニルアルコールが挙げられる。

【００５３】

好ましい分岐鎖モノアルコールとしては、例えば、イソトリデカノールが挙げられる。

【００５４】

本発明の好ましい一実施形態では、炭素数が１２～２４の偶数であるアルキル直鎖を含むモノアルコールが使用される。

【００５５】

これらの化合物は、その弱い界面活性性能または強い親油性により、油を基剤とする溶液中で安定し、且つ、過塩基性清浄剤の化学平衡をシフトさせる傾向がある。これにより、過塩基性清浄剤によって形成される塩基性部位の接触性が良好になり、前記塩基性部位による硫酸の中和反応の効率性が向上する。

【００５６】

なお、これらの界面活性剤は、界面活性剤を溶液中に含む潤滑剤に対していかなる塩基性を追加するわけではない。

【００５７】

本発明で用いられる界面活性剤の量は、潤滑剤の総重量に対して０．０１～１０重量％である。

【００５８】

上述のモノアルコールから選択される１種の化合物、または複数の化合物の混合物を用いてもよい。

【００５９】

最終的な潤滑剤の粘度またはゲル化レベルは、重質モノアルコールの性質に従い変化し得るが、モノアルコールは、潤滑剤の総重量に対して０．１～２重量％で用いるのが好ましい。このようにして、本発明の船舶用潤滑剤は、最終的に使用規格に準拠した粘度等級を維持することができる。

【００６０】

［本発明の潤滑剤の塩基価］

本発明の潤滑剤の塩基価は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を有する過塩基性清浄剤によりもたらされる。ＡＳＴＭ　Ｄ－２８９６規格に従い測定される前記潤滑剤の塩基価の数値は、５～１００ｍｇＫＯＨ／ｇとなり得る。

【００６１】

潤滑剤の使用条件に応じて、且つ、特に当該シリンダ潤滑剤と組み合わせて使用される燃料油の硫黄分に応じて、一定の塩基価を有する潤滑剤が選択される。

【００６２】

本発明の潤滑剤は、エンジン燃料油の硫黄分の値に関わりなく使用することが可能なシリンダ潤滑剤等の用途に適している。

【００６３】

つまり、２ストローク船舶用エンジンに用いられる本発明のシリンダ潤滑剤の塩基価は、４０以上、好ましくは４０～７０、より好ましくは５０～６０、さらに好ましくは５０～５８、特に好ましくは５５である。

【００６４】
本発明の好ましい一実施形態によると、ＡＳＴＭ　Ｄ－２８９６規格に従い測定される潤滑剤の塩基価レベルは、一般的に使用される低硫黄分の燃料油に対して必要なレベルの中程度に該当し、例えば、５０～６０、好ましくは５０～５８、より好ましくは５５に等しい。このような塩基価を、重質モノアルコール系の界面活性剤を含有する潤滑剤に対して適用することにより、過塩基性清浄剤により形成される塩基性部位の接触性を向上させ、高塩基価の従来の潤滑剤と同程度の効率で酸を中和することができる。
【００６５】
例えば、本発明の潤滑剤で塩基価が５５のものは、塩基価が７０の従来の潤滑剤と同程度またはそれ以上に硫酸を効率的に中和することができる。
【００６６】
従来の潤滑剤で塩基価が５５のものは、本発明に従った処方とすることにより、高硫黄分（約３％ｍ／ｍ）の燃料油の使用時に腐食の問題が生じることを的確に防止できるようになる。
【００６７】
本発明の潤滑剤を用いることにより、さらに、低硫黄分（１．５％ｍ／ｍ以下）の燃料油の使用時における、過塩基性によってもたらされる不溶性の金属塩（例えば$CaCO_3$）のデポジット形成を減少することができる。そして、このようなデポジット形成の減少が可能であるため、本発明の潤滑剤においては塩基化を低下することが可能となる。
【００６８】
さらに、本発明の潤滑剤の塩基価（つまり過塩基性清浄剤の量）を、低硫黄分および高硫黄分の２種類の燃料油に対して必要とされるそれぞれの塩基価の中間レベルに固定することができるので、当該潤滑剤は、低硫黄分の燃料油および高硫黄分の燃料油のいずれの用途に配合形成されても、十分な清浄能力を維持することができる。
【００６９】
好ましくは、本発明の潤滑剤は、エマルションの形態でもマイクロエマルションの形態でもない。
【００７０】
［過塩基性清浄剤］
本発明の潤滑剤に用いられる過塩基性清浄剤は、当業者に周知のものである。
【００７１】
潤滑剤に一般的に配合される清浄剤は、典型的に、親油性を有する長い炭素含有鎖と親水性の頭部とを含むアニオン系化合物である。これに組み合わされるカチオンは、典型的に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の金属カチオンである。
【００７２】
好ましくは、上記清浄剤は、カルボン酸、スルホネート、サリチレート、ナフテネートおよびフェネートのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩から選択される。
【００７３】
好ましくは、上記アルカリ金属またはアルカリ土類金属は、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムもしくはバリウムである。
【００７４】
これらの金属塩は、おおよそ化学量論量または余剰量（化学量論量よりも多い量）の金属を含有し得る。後者の場合は、いわゆる過塩基性清浄剤として扱われる。
【００７５】
過塩基性を清浄剤に付与する上記余剰の金属は、油に対して不溶性を示す金属塩、例えば、炭酸塩、水酸化物塩、シュウ酸塩、酢酸塩およびグルタミン酸塩の形態であり、好ましくは、炭酸塩である。
【００７６】
過塩基性清浄剤において、これら不溶性の金属塩の金属は、油溶性の清浄剤の金属と同一であってもよいし、異なるものであってもよい。好ましくは、上記不溶性の金属塩の金

属は、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムまたはバリウムから選択される。
【００７７】
つまり、過塩基性清浄剤は、清浄剤の油溶性の部位により潤滑剤中に懸濁状態で維持された不溶性の金属塩で構成されるミセルの形態で存在する。
【００７８】
上記ミセルは、１種以上の清浄剤によって安定化された、１種以上の不溶性の金属塩を含んでいてもよい。
【００７９】
単一の種類の清浄剤に対して可溶性の金属塩を含む過塩基性清浄剤は、一般的に、この清浄剤可溶性金属塩を含む清浄剤の疎水性の鎖の性質に従って名付けられる。
【００８０】
つまり、上記過塩基性清浄剤は、フェネート、サリチレート、スルホネートおよびナフテネートのいずれであるかに応じて、フェネート系、サリチレート系、スルホネート系またはナフテネート系と称される。
【００８１】
疎水性鎖の性質が互いに異なる複数の種類の清浄剤がミセルに含まれる場合、上記過塩基性清浄剤は混合型と称される。
【００８２】
本発明の潤滑剤に用いるには、上記油溶性の金属塩は、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムまたはバリウムの、フェネート、スルホネート、サリチレート、フェネート－スルホネートの混合物、フェネート－サリチレート混合物、スルホネート－サリチレート混合物、ならびにフェネート－スルホネート－サリチレートの混合物であるのが好ましい。
【００８３】
本発明の好ましい一実施形態によると、過塩基性を付与する上記不溶性の金属塩は炭酸カルシウムである。
【００８４】
好ましくは、本発明の潤滑剤に用いられる過塩基性清浄剤は、炭酸カルシウムによって過塩基化された、フェネート、スルホネート、サリチレート、およびフェネート－スルホネート－サリチレートである。
【００８５】
本発明の一実施形態によると、燃焼時に生成される酸を中和するのに十分な塩基度を潤滑剤に付与するため、１種以上の過塩基性清浄剤化合物が、少なくとも１０重量％用いられる。
【００８６】
過塩基性清浄剤の量は、目的とする塩基価に到達するように標準的な方法で決定される。
【００８７】
［基油］
本発明の潤滑剤に用いられる基油は、通常、鉱物油、合成油または植物油、もしくはこれらの混合物であってもよい。
【００８８】
本発明に一般的に利用される鉱物油または合成油は、以下にまとめたＡＰＩ分類に規定される種類の１つに属する。
【００８９】

【表１】

	飽和分（％）	硫黄分（％）	粘度指数（ＶＩ）
グループ１　鉱物油	＜９０％	＞０．０３％	８０≦ＶＩ＜１２０
グループ２ 水素化分解油	≧９０％	≦０．０３％	８０≦ＶＩ＜１２０
グループ３ 水素異性化油	≧９０％	≦０．０３％	≧１２０
グループ４	ＰＡＯ		
グループ５	グループ１～４以外の基油		

【００９０】
グループ１の鉱物油は、選択されたナフテン系原油またはパラフィン系原油を蒸留し、この留分を、溶剤抽出、溶剤脱ろう（もしくは接触脱ろう）、水素化処理または水素添加などの工程で精製することにより得られる。
【００９１】
グループ２およびグループ３の油は、より厳密な精製工程、例えば、水素化処理、水素化分解、水素添加および接触脱ろうの組合せによって得られる。
【００９２】
グループ４およびグループ５の合成油の例として、ポリ－α－オレフィン、ポリブテン、ポリイソブテンおよびアルキルベンゼンが含まれる。
【００９３】
これらの基油は、単独で使用されてもよいし、組み合わせて使用されてもよい。鉱物油は、合成油と組み合わされてもよい。
【００９４】
２ストローク船舶用ディーゼルエンジンに用いられるシリンダオイルは、ＳＡＥ－４０～ＳＡＥ－６０、一般的にＳＡＥ－５０の粘度等級（１００℃での１６．３～２１．９mm^2／ｓの動粘度に相当する）を有する。このような粘度は、基油、例えば、グループ１の鉱物油（ニュートラル基油（例えば５００ＮＳまたは６００ＮＳ）やブライトストックなど）を含む基油と、添加剤とを混合させることで得られる。鉱物由来の基油、合成由来の基油および植物由来の基油の他の組合せや、これらの基油と添加剤との混合された物であっても、ＳＡＥ－５０等級に相当する粘度になるものであれば使用してもよい。
【００９５】
典型的には、低速２ストローク船舶用ディーゼルエンジンに用いられる標準的なシリンダ潤滑剤は、ＳＡＥ－４０～ＳＡＥ－６０等級、好ましくはＳＡＥ－５０等級（ＳＡＥＪ３００分類に従って）に属しており、潤滑剤基油を少なくとも５０重量％含んでいる。前記基油は、船舶用エンジンの用途に適した、鉱物由来および／または合成由来の潤滑剤基油であり、例えば、ＡＰＩのグループ１の潤滑剤基油、すなわち選択された原油を蒸留し、この留分を溶剤抽出、溶剤脱ろう（もしくは接触脱ろう）、水素化処理または水素添加などの工程により精製することで得られる基油である。この潤滑剤の粘度指数（ＶＩ）は８０～１２０であり、その硫黄分は０．０３％超、およびその飽和度は９０％未満である。
【００９６】
［機能性添加剤］
本発明の潤滑剤は、さらに、その用途に適した機能性添加剤、例えば、分散剤、耐摩耗剤、消泡剤、耐酸化剤および／または防食剤などを含んでいてもよい。これら機能性添加剤は当業者に周知のものである。これらの添加剤は、一般的に、０．１～５重量％で潤滑

剤中に存在している。
【００９７】
［分散剤］
分散剤は、潤滑剤、特に、船舶分野で使用される潤滑剤に配合される周知の添加剤である。分散剤の主な役割は、エンジンでの使用時に、潤滑剤中に元々存在する粒子、または潤滑中に出現する粒子を懸濁状態で維持することである。分散剤は、立体障害を利用することによって前記粒子の凝集を妨げる。分散剤は、さらに、中和において協働作用を発揮してもよい。
【００９８】
潤滑剤の添加剤として用いられる分散剤は、典型的に、比較的長い炭素含有鎖（一般に炭素数は５０～４００である）を伴う極性基を含んでいる。この極性基は、典型的に、少なくとも１つの窒素原子、酸素原子またはリン原子を含んでいる。
【００９９】
コハク酸由来の化合物が、分散剤、特に、潤滑剤の添加剤として用いられる分散剤である。詳細には、無水コハク酸とアミンとの縮合で得られるコハク酸イミドや、無水コハク酸とアルコールまたはポリオールとの縮合で得られるコハク酸エステルが用いられる。
【０１００】
これらの化合物は、さらに、様々な化合物（特に、硫黄、酸素、ホルムアルデヒド、カルボン酸、およびホウ素もしくは亜鉛を含む化合物）により処理され、例えば、ホウ素化コハク酸イミドや亜鉛で封鎖したコハク酸イミドが生成される。
【０１０１】
アルキル基、ホルムアルデヒド基および第一級もしくは第二級アミン基で置換されたフェノールの縮合重合によって得られるマンニッヒ塩基も、潤滑剤の分散剤として利用される化合物である。
【０１０２】
本発明の一実施形態によると、分散剤は少なくとも０．１重量％使用される。ポリイソブチレンコハク酸イミド類に属する分散剤、例えば、ホウ素化または亜鉛で封鎖されて用いられてもよい。
【０１０３】
［他の機能性添加剤］
本発明の潤滑剤は、さらに、任意で他の添加剤を含んでいてもよい。
【０１０４】
例えば、耐摩耗剤（例えばジチオリン酸亜鉛類から選択される）、耐酸化剤／防食剤（例えば有機金属系清浄剤やチアジアゾール系清浄剤など）、清浄剤の作用を抑制する消泡剤（例えば、ポリメチルシロキサンやポリアクリレートなどの極性ポリマー）などが挙げられる。
【０１０５】
本発明では、上述の潤滑剤の構成成分は、混合する前の個々の化合物を指すものであり、前記化合物には、混合される前後で同一の化学形態を維持できるものと、維持できないものとの両方が含まれる。好ましくは、別個の化合物を混合することで得られる本発明の潤滑剤は、エマルションの形態でも、マイクロエマルションの形態でもない。
【０１０６】
本発明の潤滑剤に含まれる界面活性化合物は、詳細には、添加剤として別個に潤滑剤に混和するものであってもよく、例えば、既知の標準的な潤滑剤の中和効率を向上させる。
【０１０７】
この場合、本発明で用いられる界面活性剤は、ＳＡＥ－４０等級～ＳＡＥ－６０等級、好ましくはＳＡＥ－５０等級（ＳＡＥ　Ｊ３００分類に従って）を有する、低速２ストローク船舶用ディーゼルエンジンの標準的なシリンダ潤滑剤に含まれるのが好ましい。
【０１０８】
この標準的な潤滑剤は、潤滑剤基油を少なくとも５０重量％含んでいる。前記基油は、

船舶用エンジンの用途に適した、鉱物由来および／または合成由来の潤滑剤基油、例えば、ＡＰＩのグループ１の潤滑剤基油、すなわち選択された原油を蒸留し、この留分を溶剤抽出、溶剤脱ろう（もしくは接触脱ろう）、水素化処理または水素添加などの工程により精製することで得られる基油である、前記潤滑剤の粘度指数（ＶＩ）は８０～１２０であり、その硫黄分は０．０３％超、およびその飽和度は９０％未満である。

さらに、前記潤滑剤は、燃焼時に生成される酸を中和するのに十分な塩基度を潤滑剤に付与する、１種以上の過塩基性清浄剤化合物（例えば、スルホネート系、フェネート系およびサリチレート系の清浄剤から選択されてもよい）を、少なくとも１０重量％含んでいる。さらに、前記潤滑剤は、分散剤（例えば、ポリイソブチレンコハク酸イミド類から選択される）を少なくとも０．１重量％含んでおり、その主な役割は、エンジンでの使用時に、潤滑剤中に元々存在する粒子、または潤滑剤中に出現する粒子を懸濁状態で維持することであって、また、中和において協働作用を発揮する。さらに、前記潤滑剤は、任意で、消泡剤、耐酸化剤、防食剤および耐摩耗剤（例えば、ジチオリン酸亜鉛類など）のうち少なくとも１種を含んでいる。

【０１０９】

示されている全ての重量パーセントは、潤滑剤の全重量に対する百分率である。

【０１１０】

［船舶用潤滑剤のための添加剤の濃縮物］

本発明の潤滑剤に含まれる界面活性化合物は、船舶用潤滑剤のための添加剤の濃縮物中に含まれるものであってもよい。

【０１１１】

船舶用シリンダ潤滑剤のための添加剤濃縮物は、一般的に、上述の化合物、例えば、清浄剤、分散剤、他の機能性添加剤、および希釈前の基油が所定の比率で組み合わされた混合物によって構成されており、この添加剤濃縮物を基油に希釈後、ＡＳＴＭ　Ｄ－２８９６規格に従い測定される塩基価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であるシリンダ潤滑剤が得られる。一般的に、この混合物は、濃縮物の総重量に対して、清浄剤を８０重量％超、好ましくは９０重量％超、分散剤を２～１５重量％、好ましくは５～１０重量％、他の機能性添加剤を０～５重量％、好ましくは０．１～１重量％含んでいる。

【０１１２】

本発明の一実施形態によると、船舶用潤滑剤のための添加剤濃縮物は、１種以上の界面活性剤を一定の比率で含んでおり、この比率により、本発明のシリンダ潤滑剤の界面活性剤の量が０．０１～１０重量％、好ましくは０．１～２重量％となる。

【０１１３】

例えば、船舶用潤滑剤のための添加剤濃縮物は、炭素数が少なくとも１２の飽和性または不飽和性の、直鎖または分岐鎖アルキル鎖またはアルキレン鎖を有する第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物（Ａ）を、添加剤濃縮物の総重量に対して、好ましくは０．０５～２０重量％、より好ましくは０．５～１５重量％含有する。

【０１１４】

別の一実施形態によると、シリンダ潤滑剤のための添加剤濃縮物は、炭素数が少なくとも１２の飽和性または不飽和性の、直鎖または分岐鎖アルキル鎖またはアルキレン鎖を有する第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物（Ａ）を、添加剤濃縮物の総重量に対して０．０５～８０重量％、好ましくは０．５～５０重量％、より好ましくは２～４０重量％、さらに好ましくは６～３０重量％、特に好ましくは１０～２０重量％含有する。

【０１１５】

特定の一実施形態によると、添加剤濃縮物は、上述した１種以上の化合物（Ａ）を、添加剤濃縮物の総重量に対して１５重量％から８０重量％含有している。

【０１１６】

示された上記「重量％」は全て、少量ではあるが希釈を容易にするには十分な量の基油

も含む添加剤濃縮物の総重量に対する百分率である。
【０１１７】
［従来の潤滑剤と本発明の潤滑剤との性能の差異］
従来の潤滑剤と本発明の潤滑剤との性能の差異の測定は、後述の実施例で詳細に説明されるエンタルピー試験方法に従い測定される中和効率を示す指標によって判定される。この試験方法では、塩基性部位を含む潤滑剤が硫酸の存在下に置かれたときに確認される温度上昇により、発熱中和反応の進行が監視される。
【０１１８】
当然ではあるが、本発明は、後述の実施例および上述の実施形態に制限されるものではなく、当業者の技術理解の範囲内でなされる数々の変更例も含み得る。
【実施例】
【０１１９】
（実施例１）
この実施例は、硫酸に対する潤滑剤の中和効率を測定することを可能にするエンタルピー試験を示すものである。
【０１２０】
潤滑剤、特に、２ストローク船舶用エンジンに用いられるシリンダ潤滑剤に含まれる塩基性部位の、酸分子に対する反応性および接触性は、中和速度または反応速度の動的モニタリング試験によって定量化できる。
【０１２１】
（原理）
酸－塩基中和反応は一般的に発熱反応である。よって、試験対象である潤滑剤と硫酸との反応により発生した熱生成を測定することができる。この熱生成は、デュワー（ＤＥＷＡＲ）型の断熱反応器内の温度変化を経時的に監視して測定される。
【０１２２】
この測定から、本発明の潤滑剤の中和効率を定量化した指標を、参考とする潤滑剤の中和効率の指標と比較して算出することができる。
【０１２３】
この指標は、上記参考オイルの指標を基準値１００として算出される。この指標は、参考オイルの中和反応時間（S_{ref}）と測定サンプルの中和反応時間（S_{mes}）との比率である。
【０１２４】
中和有効性指標＝S_{ref}／S_{mes}×１００
【０１２５】
これら中和反応時間の数値（およそ数秒間）は、中和反応時の温度上昇を時間を横軸とした関数で求めることができる。（図１の曲線を参照。）
【０１２６】
時間Ｓは、反応終了時（t_f）と反応開始時（t_i）との差$t_f - t_i$に等しい。
【０１２７】
反応開始時t_iの温度は、撹拌後の最初の温度上昇に相当する。
【０１２８】
反応終了時t_fの温度は、この時間を開始点として、中和反応時間の半分以上に相当する時間のあいだ温度が一定状態となる時間のことをいう。
【０１２９】
本発明の潤滑剤は、短い中和時間、すなわち高い指標を達成できるので、中和効率が高い。
【０１３０】
（使用する器具）
反応器および撹拌器の形状、ならびにこれらの動作条件は、油相中における拡散物を制限することによって生じる影響を無視できるような化学的手法が選択される。

【０１３１】
よって、使用する器具の形状については、流体の高さが反応器の内径に等しくなるようにする必要があり、撹拌スクリューは流体の高さの約１／３のところに位置決めする必要がある。
【０１３２】
使用する装置は、内径４８ｍｍおよび内部高さ１５０ｍｍの円筒型断熱反応器（２５０ｍｌ）で構成されており、この断熱反応器は、傾斜刃を有するスクリューが設けられた直径２２ｍｍの撹拌用ロッドを具備しており、前記傾斜刃の直径は、デュワー型容器の直径の０．３～０．５倍、または９．６～２４ｍｍである。
【０１３３】
スクリューの位置は、反応器の底部から１５ｍｍの位置に固定される。撹拌装置は、可変速度１０～５０００ｒｐｍのモータを備え、時間を横軸とした関数として温度を取得するシステムとによって駆動される。
【０１３４】
上記システムは、約５～２０秒の反応時間を測定するのに適しており、且つ、約２０℃から３５℃、好ましくは約３０℃を開始点として数十℃の温度上昇を測定するのに適している。デュワー型容器における上記温度取得システムの位置は固定される。
【０１３５】
撹拌装置は、上述の化学的手法で反応が生じるように設定される。本実験の形態では、回転速度は２０００ｒｐｍに設定され、温度取得システムの位置は固定される。
【０１３６】
さらに、反応の化学的手法は、デュワー型容器に投入されるオイルの高さにも左右され、前記高さはデュワーの直径に等しくしなければならず、本実験の設定では試験対象の潤滑剤を質量７０ｇ使用する。
【０１３７】
９５％濃硫酸３．５ｇおよび試験対象の潤滑剤７０．０ｇを反応器に投入すべく準備する。
【０１３８】
酸と潤滑剤とが良好に混合されるように撹拌装置を反応器内部に配置し、この装置を繰り返し使用することができるようにした後、反応を監視するために、撹拌後、温度取得システムが開始される。
【０１３９】
まず酸３．５ｇを反応器に投入する。
【０１４０】
次に、潤滑剤７０．０ｇを投入し、約３０℃の温度になるまで加熱する。
【０１４１】
温度取得システムを開始し、次いで化学的手法を達成できるように撹拌装置を調整する。
【０１４２】
（エンタルピー試験の実施－キャリブレーション：較正）
本発明の潤滑油の中和効率を示す有効性指標を上述の方法によって算出するために、ＡＳＴＭ　Ｄ－２８９６規格による塩基価が７０であって、本発明で使用する界面活性剤を含まない２ストローク船舶用エンジンのシリンダオイルを用いて測定し、その中和反応時間を基準値とした。
【０１４３】
このオイルは、１５℃での密度が８８０～９００Ｋｇ／ｍ^{3}である留分と、密度が８９５～９１５Ｋｇ／ｍ^{3}の蒸留残滓（ブライトストック）とを、留分／残滓の比率が３になるように混合した鉱物系基油から得られる。
【０１４４】
塩基価４００ｍｇＫＯＨ／ｇのスルホン酸カルシウムと、分散剤と、塩基価２５０ｍｇ

ＫＯＨ／ｇのフェノール酸カルシウムとを含む濃縮物を、上記鉱物系基油に添加して塩基価７０ｍｇＫＯＨ／ｇの潤滑剤を得る。

【０１４５】

このようにして得られる潤滑剤は、１００℃での粘度が１９～２０．５ｍｍ^2／ｓである。

【０１４６】

このオイルの中和反応時間（以下、Ｈ$_{ref}$と称する）は１０．３秒であり、その中和効率の指標を１００とする。

【０１４７】

この他に、塩基価５５の潤滑剤と塩基価４０の潤滑剤との２つの参考サンプルを、それぞれ所望の塩基価に応じて同一の添加剤濃縮物の１．２５倍および１．７倍の希釈物と、１００℃での粘度が１９～２０．５ｍｍ^2／ｓとなるように留分および残滓の混合物が調整された潤滑剤基油とを用いて調製する。

【０１４８】

これら２つのサンプル（以下Ｈ５５およびＨ４０と称する）にも、本発明で用いる界面活性剤は含まれていない。

【０１４９】

以下の表１には、塩基価７０の参考オイルに含まれる添加剤の希釈物を含む塩基価４０および塩基価５５のサンプルの中和効率を示す指標が記載されている。

【０１５０】

【表２】

表１

	塩基価	中和効率性指標
Ｈ$_{ref}$	７０	１００
Ｈ５５	５５	８８
Ｈ４０	４０	７７

【０１５１】

（実施例２）

この実施例は、一定の塩基価５５を有する潤滑剤に対する本発明で用いられた添加剤の影響を示すものである。

【０１５２】

基準値として、本発明の添加剤を含まない、塩基価７０の２ストローク船舶用エンジンのシリンダオイルのＨ$_{ref}$を用いる。

【０１５３】

添加剤を含む塩基価５５の実施サンプルは、前述の参考例に示す、添加剤を含まないＨ５５の潤滑剤を用いて調製される。

【０１５４】

このサンプルは、６０℃のビーカーにおいて、Ｈ５５の潤滑剤の混合物（添加剤および所定の界面活性剤）を十分に撹拌して均質化させることで得られる。界面活性剤の含有量が「ｘ」％ｍ／ｍの混合物には、ｘグラムの界面活性剤が投入され、１００グラムとなるまでＨ５５の潤滑剤（添加剤を含む）が投入される。

【０１５５】

以下の表２は、このようにして用意される様々な実施サンプルの有効性指標の数値を示している。

【０１５６】

本発明で用いる界面活性剤を投入する前後の潤滑剤の塩基価を、ＡＳＴＭ　Ｄ－２８９

６規格に従い測定した。

【０１５７】

【表３】

表２

潤滑剤	添加剤（炭素組成）	(%m/m)	中和効率性指標	塩基価 (mgKOH/g)
H_{ref}			１００	６８．６
Ｈ５５			８８	５５．４
	Lorol C12 (C10:0-2%; C12:<98%; C16:0-2%)	０．５%	９３	５６．７
	Lorol C14 (C12:0-5%; C14:95-100%; C16:0-3%)	０．５%	１１０	５６．５
	Lorol C16 (C14:0-3%; C16:<95%; C18:0-5%)	０．５%	１０７	５６．１
	Lorol Technish (<C12:0-3%;C12:48-58; C14:18-24%; C16:8-12%; C18:11-15%; >C18:0-1%)	０．１%	９１	５４．７
	Lorol Technish	１%	９８	５４．７
	セチルアルコール(C16H34O) 純度 95%	０．５%	１１７	５４．５
	セチルアルコール(C16H34O)	１%	１２７	５４．３
	ステアリルアルコール(C18H38O) 純度 96%	０．１%	１０９	５５．０
	ステアリルアルコール(C18H38O)	０．５%	１１５	５６．６
	ステアリルアルコール(C18H38O)	１%	１１７	５４．０
	エイコサノール(C20H42O) 純度 96%	０．１%	９９	５４．６
	エイコサノール(C20H42O)	０．５%	１２２	５６．８
	エイコサノール(C20H42O)	１%	１１７	５４．３
	ステノール (C16:0-0.3%;C18:0-3%; C20:12-17%; C22:80-85%;C24:0-3%;)	０．１%	１０９	５４．６
	ステノール	０．５%	１１３	５４．６

【０１５８】

本発明の添加剤を含む塩基価５５の潤滑剤は、添加剤を含んでいない塩基価５５の同一の潤滑オイルよりも中和効率指標が大きい。

【０１５９】

本発明の添加剤を含む塩基価５５の油のほとんどが、添加剤を含んでいない塩基価７０

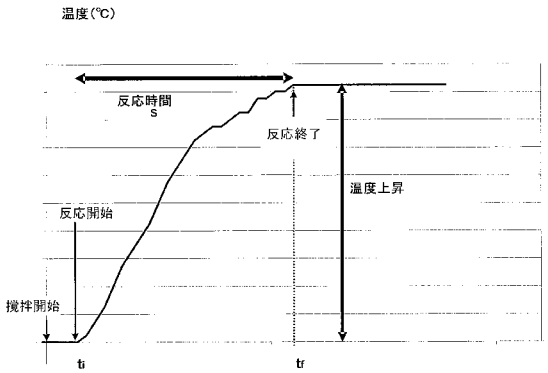
の油（参考サンプル）よりも高い中和効率性指標を有している。

【０１６０】

本発明に従って用意した塩基価５５のオイルは、本発明の添加剤の導入による塩基価数値の変化がないにもかかわらず、参考サンプルよりも指標が全体的に９～２７％高い。

【図１】

Figure 1



【手続補正書】
【提出日】平成26年7月8日(2014.7.8)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
２ストローク船舶用エンジン用潤滑剤基油と、
アルカリ金属またはアルカリ土類金属で構成された少なくとも１種の過塩基性清浄剤と、を含むシリンダ潤滑剤であって、
ＡＳＴＭ Ｄ－２８９６規格に従い測定される塩基価が５０～６０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、
さらに、
第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物（Ａ）を、当該シリンダ潤滑剤の総重量に対して０．１～２重量％含有し、
前記第一級モノアルコール、前記第二級モノアルコールおよび前記第三級モノアルコールは、飽和性アルキル鎖または、アルキル鎖の一重結合の最大二個をエチレン二重結合に置き換えた炭素鎖を有し、
前記アルキル鎖または前記炭素鎖は、それぞれ、少なくとも１２の炭素数を有する、直鎖または分岐鎖である、
２ストローク船舶用エンジンのシリンダ潤滑剤。
【請求項２】
請求項１において、５５ｍｇＫＯＨ／ｇの塩基価を有するシリンダ潤滑剤。
【請求項３】
請求項１または２において、化合物（Ａ）が、炭素数１２～２４のアルキル直鎖を含むモノアルコールから選択され、
前記アルキル直鎖が、炭素数１～２３の１つ以上のアルキル基によって任意で置換されていてもよいシリンダ潤滑剤。
【請求項４】
請求項１～３のいずれか一項において、化合物（Ａ）が、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、エイコセノイルアルコールおよびベヘニルアルコールから選択される少なくとも１種であるシリンダ潤滑剤。
【請求項５】
請求項１～３のいずれか一項において、化合物（Ａ）が、イソトリデカノールであるシリンダ潤滑剤。
【請求項６】
請求項１～５のいずれか一項において、さらに、分散剤、耐摩耗剤、消泡剤、耐酸化剤および防食剤から選択される少なくとも１種の機能性添加剤を含むシリンダ潤滑剤。
【請求項７】
請求項１～６のいずれか一項において、過塩基性清浄剤が、カルボネート、スルホネート、サリチレート、ナフテネートおよびフェネートから選択された少なくとも１種の清浄剤であるシリンダ潤滑剤。
【請求項８】
請求項１～７のいずれか一項において、過塩基性清浄剤が、少なくとも１０重量％含まれるシリンダ潤滑剤。
【請求項９】
請求項１～８のいずれか一項において、過塩基性清浄剤が、カルシウム、マグネシウ

ム、ナトリウムまたはバリウムで構成されるグループから選択される金属系化合物であるシリンダ潤滑剤。
【請求項１０】
請求項１～９のいずれか一項において、過塩基性清浄剤が、カルシウムまたはマグネシウムから選択される金属系化合物であるシリンダ潤滑剤。
【請求項１１】
請求項１～１０のいずれか一項において、過塩基性清浄剤が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩、水酸化物塩、シュウ酸塩、酢酸塩およびグルタミン酸塩で構成されるグループから選択される不溶性の金属塩により過塩基化されているシリンダ潤滑剤。
【請求項１２】
請求項１～１１のいずれか一項において、過塩基性清浄剤がアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩により過塩基化されたシリンダ潤滑剤。
【請求項１３】
請求項１～１２のいずれか一項において、過塩基性清浄剤の少なくとも１種が、炭酸カルシウムにより過塩基化されているシリンダ潤滑剤。
【請求項１４】
請求項１～１３のいずれか一項において、ポリイソブチレンコハク酸イミド類から選択される分散剤を、少なくとも０．１重量％含むシリンダ潤滑剤。
【請求項１５】
燃料油の総重量に対して硫黄が４．５重量％未満の燃料油を使用する際に、単独のシリンダ潤滑剤として用いられる、請求項１～１４のいずれか一項に記載のシリンダ潤滑剤。
【請求項１６】
燃料油の総重量に対して硫黄が０．５～４重量％の燃料油を使用する際に、単独のシリンダ潤滑剤として用いられる、請求項１～１４のいずれか一項に記載のシリンダ潤滑剤。
【請求項１７】
燃料油の総重量に対して硫黄が１．５重量％未満の燃料油と、燃料油の総重量に対して硫黄が３重量％超の燃料油のいずれを用いる際にも、単独のシリンダ潤滑剤として用いられる、請求項１～１４のいずれか一項に記載のシリンダ潤滑剤。
【請求項１８】
２ストローク船舶用エンジンにおいて、燃料油の総重量に対して硫黄が４．５重量％未満の燃料油の燃焼時に腐食を防止するため、および／または不溶性の金属塩のデポジットを減少させるために用いられる、請求項１～１４のいずれか一項に記載のシリンダ潤滑剤。
【請求項１９】
２ストローク船舶用エンジンにおいて、燃料油の総重量に対して硫黄が４．５重量％未満の燃料油の燃焼時に生成される硫酸をシリンダ潤滑剤で中和する速度の効率性を向上させるために、シリンダ潤滑剤中に界面活性剤として用いられる化合物の使用であって、
前記シリンダ潤滑剤は、
２ストローク船舶用エンジン用潤滑剤基油と、
アルカリ金属またはアルカリ土類金属で構成された少なくとも１種の過塩基性清浄剤と、を含むシリンダ潤滑剤であって、
ＡＳＴＭ　Ｄ－２８９６規格によって測定される塩基価が５０～６０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、
前記化合物は、第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物であり、
前記第一級モノアルコール、前記第二級モノアルコールおよび前記第三級モノアルコールは、飽和性アルキル鎖を有する、または、アルキル鎖の一重結合の最大二個をエチレン二重結合に置き換えた炭素鎖を有し、
前記アルキル鎖または前記炭素鎖は、それぞれ、少なくとも１２の炭素数を有する、直鎖または分岐鎖であり、

前記第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物を、前記シリンダ潤滑剤の総重量に対して０．１～２重量％含有させる、前記使用。

【請求項２０】

請求項１～１４のいずれか一項に記載の２ストローク船舶用エンジンのシリンダ潤滑剤の製造方法であって、

前記シリンダ潤滑剤は、ＡＳＴＭ　Ｄ－２８９６規格に従い測定される塩基価が５０～６０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、且つ任意で、１種以上の機能性添加剤を含んでおり、

飽和性アルキル鎖、または、アルキル鎖の一重結合の最大二個をエチレン二重結合に置き換えた炭素鎖を有し、前記アルキル鎖または前記炭素鎖は、それぞれ、少なくとも１２の炭素数を有する、直鎖または分岐鎖である、第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物（Ａ）が、別個の添加剤として、前記化合物（Ａ）を含まないシリンダ潤滑剤に投入される、２ストローク船舶用エンジンのシリンダ潤滑剤の製造方法。

【請求項２１】

２ストローク船舶用エンジンのシリンダ潤滑剤のための添加剤濃縮物に対して、飽和性アルキル鎖、または、アルキル鎖の一重結合の最大二個をエチレン二重結合に置き換えた炭素鎖を有し、前記アルキル鎖または前記炭素鎖は、それぞれ、少なくとも１２の炭素数を有する、直鎖または分岐鎖である、第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物（Ａ）を投入し、さらにその混合物を希釈する、請求項１～１４のいずれか一項に記載の２ストローク船舶用エンジンのシリンダ潤滑剤の製造方法。

【請求項２２】

請求項１に記載の２ストローク船舶用エンジンのシリンダ潤滑剤のための添加剤濃縮物であって、

前記添加剤濃縮物は、前記第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物（Ａ）を、当該添加剤濃縮物の総重量に対して０．０５～２０重量％含み、

前記第一級モノアルコール、前記第二級モノアルコールおよび前記第三級モノアルコールは、飽和性アルキル鎖または、アルキル鎖の一重結合の最大二個をエチレン二重結合に置き換えた炭素鎖を有し、

前記アルキル鎖または前記炭素鎖は、それぞれ、少なくとも１２の炭素数を有する、直鎖または分岐鎖である、シリンダ潤滑剤の添加剤濃縮物。

【請求項２３】

請求項１に記載の２ストローク船舶用エンジンのシリンダ潤滑剤のための添加剤濃縮物であって、

前記添加剤濃縮物は、第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物（Ａ）を、当該添加剤濃縮物の総重量に対して０．５～１５重量％含み、

前記第一級モノアルコール、前記第二級モノアルコールおよび前記第三級モノアルコールは、飽和性アルキル鎖または、アルキル鎖の一重結合の最大二個をエチレン二重結合に置き換えた炭素鎖を有し、

前記アルキル鎖または前記炭素鎖は、それぞれ、少なくとも１２の炭素数を有する、直鎖または分岐鎖である、シリンダ潤滑剤の添加剤濃縮物。

【請求項２４】

請求項１に記載の２ストローク船舶用エンジンのシリンダ潤滑剤のための添加剤濃縮物であって、

前記添加剤濃縮物は、第一級モノアルコール、第二級モノアルコールまたは第三級モノアルコールから選択される１種以上の化合物（Ａ）を、当該添加剤濃縮物の総重量に対して１５～８０重量％含み、

前記第一級モノアルコール、前記第二級モノアルコールおよび前記第三級モノアルコールは、飽和性アルキル鎖または、アルキル鎖の一重結合の最大二個をエチレン二重結合に置き換えた炭素鎖を有し、

前記アルキル鎖または前記炭素鎖は、それぞれ、少なくとも１２の炭素数を有する、直鎖または分岐鎖である、シリンダ潤滑剤の添加剤濃縮物。

【請求項２５】

請求項２２から２４のいずれか一項において、前記モノアルコールは、炭素数１２～２４のアルキル直鎖を有し、

前記アルキル直鎖は、炭素数１～２３の１つ以上のアルキル基によって任意で置換されていてもよい、シリンダ潤滑剤の添加剤濃縮物。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C10M 129/04	***(2006.01)***	C10M 129/04		
C10M 129/06	***(2006.01)***	C10M 129/06		
C10M 133/56	***(2006.01)***	C10M 133/56		
C10M 101/02	***(2006.01)***	C10M 101/02		
C10N 10/02	*(2006.01)*	C10N 10:02		
C10N 10/04	*(2006.01)*	C10N 10:04		
C10N 20/00	*(2006.01)*	C10N 20:00	Z	
C10N 30/00	*(2006.01)*	C10N 30:00	Z	
C10N 40/25	*(2006.01)*	C10N 40:25		

(72)発明者　ランコン・ドニ
フランス国，エフ－６９６８０　シャソー　，リュー　デュ　シャトー，３８
(72)発明者　ブルモー・ジャン－マリ
フランス国，エフ－３８２００　リュジナ，リョー－ディ　ル　ロゾン
(72)発明者　ブレドン・フローランス
フランス国，エフ－６９６００　ウリン，ブールバール　デュ　ジェネラル　ド　ゴール，４５

Ｆターム(参考) 4H104 BA04A BA07A BB01C BB03C BF03C CA04A DA02A DB05C DB06C DB07C
EA22Z FA01 FA02 LA20 PA41 PA42