(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
2011 年 6 月 30 日(30.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/077810 A1

(51) 国際特許分類:
C10M 169/04 (2006.01) *C10N 10/12* (2006.01)
C10M 133/12 (2006.01) *C10N 20/00* (2006.01)
C10M 133/16 (2006.01) *C10N 20/02* (2006.01)
C10M 135/18 (2006.01) *C10N 30/00* (2006.01)
C10M 137/10 (2006.01) *C10N 30/08* (2006.01)
C10M 139/00 (2006.01) *C10N 30/10* (2006.01)
C10M 159/22 (2006.01) *C10N 40/25* (2006.01)
C10N 10/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/067770

(22) 国際出願日: 2010 年 10 月 8 日(08.10.2010)

(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 2009-292327 2009 年 12 月 24 日(24.12.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹島　茂樹 (**TAKESHIMA, Shigeki**) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町８番地　ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社内 Kanagawa (JP). 有本　直純 (**ARIMOTO, Naozumi**) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町８番地　ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 森田　順之 (**MORITA, Nobuyuki**); 〒1050003 東京都港区西新橋三丁目５番８号渡瀬ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, 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**: CYLINDER LUBRICANT OIL COMPOSITION FOR CROSSHEAD-TYPE DIESEL ENGINE

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

(57) **Abstract**: Disclosed is a cylinder lubricant oil composition for a crosshead-type diesel engine, which has improved stability to oxidation and improved scuffing resistance besides the properties of the conventional cylinder lubricant oil compositions. The cylinder lubricant oil composition is characterized by comprising (A) an alkali earth metal finate in an amount of 0.005 mol/kg or more in terms of finate soap content, (B) an amine-type antioxidant agent in an amount of 0.1 to 5% by mass, and (C) an oil-soluble molybdenum compound in an amount of 30 to 500 ppm by mass in terms of molybdenum element content in a base oil having an aromatic component content of 8.5 % by mass or more (wherein all of the amounts are expressed relative to the total amount of the composition), wherein the composition has a base value of 20 to 100 mgKOH/g and a kinematic viscosity of 12.6 mm^2/s or more at 100°C.

(57) 要約:　従来の性能に加え、酸化安定性および耐スカッフィング性を向上させた、クロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物として、芳香族分含有量が８．５質量%以上である基油に、組成物全量基準で、（Ａ）アルカリ土類金属フェネートを、フェネート石鹸分として０．００５モル／ｋｇ以上、（Ｂ）アミン系酸化防止剤を０．１～５質量%、および（Ｃ）油溶性モリブデン化合物をモリブデン元素換算で３０～５００質量ｐｐｍ含有し、組成物の塩基価が２０～１００ｍｇＫＯＨ/ｇ、１００℃の動粘度が１２．６mm^2／ｓ以上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リンダー潤滑油組成物が提供される。

WO 2011/077810 A1

明　細　書

発明の名称 ：

クロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物

技術分野

[0001] 本発明はクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物に関する。

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。シリンダー油はシリンダーとピストン（ピストンリング）間の潤滑のために必要な適正な粘度と、ピストン、ピストンリングの運動が適正に行われるために必要な清浄性を保つ機能が求められる。さらにこの機関は、その経済性から高硫黄燃料が通常使用されるため、燃焼により生成した硫酸等の酸性成分によるシリンダー腐食の問題を抱えている。この問題を防ぐため、シリンダー油には生成する硫酸等の酸性成分を中和し、腐食を防止する機能も必要である。

[0003] 一方、近年のクロスヘッド型ディーゼル機関は更なる性能の向上のため、シリンダー径の大型化（例えばボアサイズ７０ｃｍ以上）、ピストンストロークの増大（例えば、平均ピストン速度で８ｍ／ｓ以上となるような超ロングストローク化）、燃焼圧力の増大（例えば、正味有効圧力（ＢＭＥＰ）１．８ＭＰａ以上）が進められる傾向にあり、ピストンやシリンダー壁温の上昇につながっている。燃焼圧力の増大は硫酸の滴点上昇を招くため、シリンダーの硫酸腐食が発生しやすい状況になってきた。さらに、この硫酸腐食防止のための方策として、シリンダー壁温を上昇させる傾向（例えば、シリンダー壁温２５０℃以上）にあり、しかも経済性から、シリンダーに注油される潤滑油量をも削減されつつあるため、シリンダーの潤滑環境は一段と厳しさを増してきた。このような環境変化に伴い、耐スカッフィング性を向上さ

せることが急務となってきた（特許文献１、特許文献２）。

[0004] シリンダー油は、全損式の潤滑油であるためこれまで酸化安定性については省みられることはなかった（特許文献１、特許文献２）。本発明者らは、特定の酸化防止剤を添加することにより、酸化防止性のみならず耐スカッフィング性が著しく向上することを見出した。一方、潤滑油において酸化安定性を向上するためには、芳香族成分の少ない基油を用いること、あるいは、酸化防止剤を添加することが知られている。また、モリブデン化合物が酸化防止剤として作用することは知られている（特許文献３、特許文献４）。特許文献３では、硫黄を除去した油溶性モリブデン化合物、油溶性ジアリールアミンおよびアルカリ土類金属のフェネートを水素化分解基油に添加したクランクケース油は、酸化安定性が良好で、タペット摩耗を減少させかつリングおよびバルブの付着物を減少させることを開示している。特許文献４は、芳香族成分が３．０重量%以下の基油にアルキルジフェニルアミン類および／またはフェニルーαーナフチルアミン類および硫化オキシモリブデンジチオカルバメートおよび／または硫化オキシモリブデンオルガノホスホロジエートを含有させた潤滑油が高耐熱性、高酸化安定性および低摩擦性を有することを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００８－２３９７７４号公報

特許文献2：特開２００７－１９７７００号公報

特許文献3：特許第３５０７９１５号公報

特許文献4：特許第３６０８８０５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、従来の性能に加え、酸化安定性および耐スカッフィング性を向上させた、クロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物を提供

することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、芳香族分含有量が８．５質量%以上の基油に、アルカリ土類金属フェネート、アミン系酸化防止剤および油溶性モリブデン化合物を特定割合で配合した潤滑油組成物が、クロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物として有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、芳香族分含有量が８．５質量%以上である基油に、組成物全量基準で、（Ａ）アルカリ土類金属フェネートを、フェネート石鹸分として０．００５モル／ｋｇ以上、（Ｂ）アミン系酸化防止剤を０．１～５質量%、および（Ｃ）油溶性モリブデン化合物をモリブデン元素換算で３０～５００質量ｐｐｍ含有し、組成物の塩基価が２０～１００ｍｇＫＯＨ/ｇ、１００℃の動粘度が１２．６ｍｍ^2／ｓ以上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リンダー潤滑油組成物に関する。

[0009] また本発明は、（Ｂ）アミン系酸化防止剤が、アルキルジフェニルアミンおよび／またはＮ－フェニル－α－ナフチルアミンであることを特徴とする前記記載のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物に関する。

[0010] また本発明は、（Ｃ）油溶性モリブデン化合物がモリブデンジチオカーバメートおよび／またはモリブデンジチオホスフェートであることを特徴とする前記記載のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物に関する。

[0011] また本発明は、さらに（Ｄ）無灰分散剤を組成物全量基準で１～８質量%含有することを特徴とする前記記載のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物に関する。

発明の効果

[0012] 本発明の潤滑油組成物は、耐スカッフィング性、耐熱性、酸化安定性に優れ、クロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物として好適で

あり、特に、平均ピストン速度で８ｍ／ｓ以上、さらには８．５ｍ／ｓ以上となるような超ロングストローク、燃焼圧力が正味有効圧力（ＢＭＥＰ）で１．８ＭＰａ以上、さらには１．９ＭＰａ以上、シリンダー壁温の最高温度２３０℃以上、さらには２５０℃以上、特に２７０℃以上となるような条件のいずれかあるいは全てを満たす条件で運転される電子制御２ストロークサイクルディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物として特に優れた効果を発揮する。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明について詳述する。

本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物（以下、単に本発明の潤滑油組成物という。）において用いる潤滑油基油の種類には特に制限はなく、鉱油、合成油またはこれらの混合物を使用することができる。

[0014] 鉱油系基油としては、具体的には、原油を常圧蒸留して得られる常圧残油を減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、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することができる。

[0015] 合成油系基油としては、具体的には、ポリブテン又はその水素化物；１－オクテンオリゴマー、１－デセンオリゴマー等のポリα－オレフィン又はその水素化物；エチレンと炭素数２～３０のα－オレフィンとの共重合体；ジトリデシルグルタレート、ジ－２－エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ－２－エチルヘキシルセバケート等のジエステル；トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール－２－エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネート等のポリオールエステル；マレイン酸ジブチル等のジカルボン酸類と炭素数２～３０のα－オレフィンとの共

重合体；アルキルナフタレン、アルキルベンゼン、芳香族エステル等の芳香族系合成油又はこれらの混合物等を例示することができる。

[0016] 本発明の潤滑油組成物において用いる潤滑油基油としては、鉱油系基油または合成油系基油をそれぞれ１種単独で又は２種以上を混合して使用してもよいし、また鉱油系基油の１種又は２種以上と合成油系基油の１種又は２種以上を混合して使用することもできる。

[0017] 本発明の潤滑油組成物における潤滑油基油の芳香族分の下限は、潤滑油基油全量を基準として、８．５質量%以上であることが必要であり、好ましくは１２．５質量%以上、より好ましくは１５質量%以上である。また、潤滑油基油の芳香族分の上限は、潤滑油基油全量を基準として、好ましくは４９質量%以下、より好ましくは４５質量%以下、更に好ましくは４０質量%以下である。潤滑油基油の芳香族分が８．５質量%未満の場合には、添加剤およびデポジット前駆体の溶解性の低下のおそれがある。４９質量%を超えると潤滑油の劣化により堆積物の増大やリング膠着が発生するおそれがある。

なお、本発明でいう芳香族分とは、ＡＳＴＭ　Ｄ　２００７－９３に準拠して測定された値を意味する。芳香族分には、通常、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、フェナントレンおよびこれらのアルキル化物、更にはベンゼン環が四環以上縮合した化合物、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原子を有する芳香族化合物などが含まれる。

[0018] 本発明に係る潤滑油基油の１００℃における動粘度は特に制限されないが、好ましくは４０mm^2／ｓ以下、より好ましくは３５mm^2／ｓ以下、さらに好ましくは３０mm^2／ｓ以下、特に好ましくは２０mm^2／ｓ以下である。一方、当該１００℃における動粘度は、好ましくは４mm^2／ｓ以上、より好ましくは６mm^2／ｓ以上、さらに好ましくは８mm^2／ｓ以上である。ここでいう１００℃における動粘度とは、ＡＳＴＭ　Ｄ－４４５に規定される１００℃での動粘度を示す。潤滑油基油の１００℃における動粘度が４０mm^2／ｓを超える場合には、低温粘度特性が悪化するおそれがあり、４mm^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、また潤滑油組成物の蒸発損失が大きくなるおそれがある。

[0019] また、本発明に係る潤滑油基油の４０℃における動粘度は特に制限されないが、好ましくは７００mm^2／ｓ以下、より好ましくは５７０mm^2／ｓ以下、さらに好ましくは４５０mm^2／ｓ以下、特に好ましくは２４０mm^2／ｓ以下である。一方、当該４０℃における動粘度は、好ましくは２０mm^2／ｓ以上、より好ましくは３０mm^2／ｓ以上、さらに好ましくは８０mm^2／ｓ以上である。潤滑油基油の４０℃における動粘度が７００mm^2／ｓを超える場合には、低温粘度特性が悪化するおそれがあり、２０mm^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、また潤滑油組成物の蒸発損失が大きくなるおそれがある。

[0020] 本発明に係る潤滑油基油の粘度指数は８５以上であることが好ましく、より好ましくは９０以上、更に好ましくは９５以上である。粘度指数の上限については特に制限はなく、ノルマルパラフィン、スラックワックスやＧＴＬワックス等、あるいはこれらを異性化したイソパラフィン系鉱油も使用することができる。

なお、本発明でいう粘度指数とは、ＪＩＳ　Ｋ　２２８３－１９９３に準拠して測定された粘度指数を意味する。

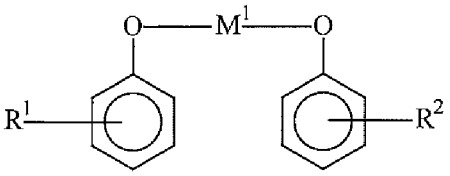
[0021] また、本発明の潤滑油基油の$\%C_A$は１．９以上であることが好ましく、より好ましくは２．７以上、更に好ましくは３．７以上である。潤滑油基油の$\%C_A$が１．９未満の場合には、酸化防止効果が十分得られないおそれがある。なお、本発明でいう$\%C_A$とは、ＡＳＴＭ　Ｄ　３２３８－８５に準拠した方法（ｎ－ｄ－Ｍ環分析）により求められる、芳香族炭素数の全炭素数に対する百分率を意味する。

[0022] 本発明の潤滑油組成物においては、（Ａ）成分としてアルカリ土類金属フェネート（以後フェネート系金属清浄剤（Ａ）と呼ぶ）を必須成分として含有する。フェネート系金属清浄剤（Ａ）は、例えば、下記式（１）～（３）で示される構造のアルキルフェノール、アルキルフェノールサルファイド、

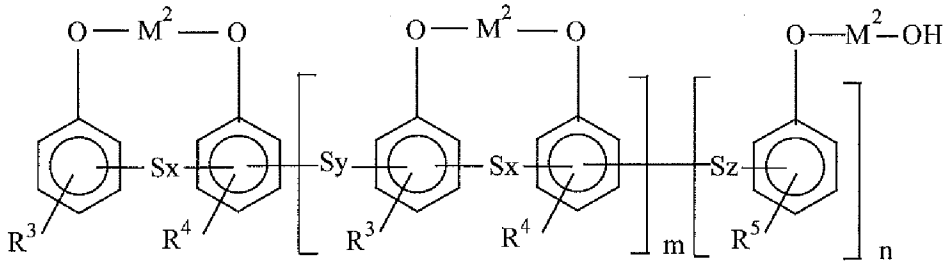
アルキルフェノールのマンニッヒ反応物のアルカリ土類金属塩、又はその（過）塩基性塩を含有するフェネート系金属清浄剤である。

上記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。

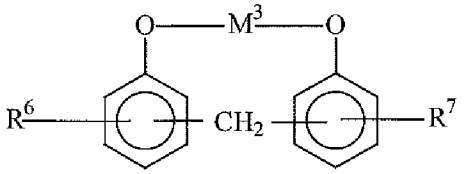
[0023] [化1]



（1）



（2）



（3）

[0024] 上記一般式（１）～（３）中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6及びR^7は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、炭素数４～３０、好ましくは６～１８の直鎖又は分枝のアルキル基を示す。炭素数が４より短いと潤滑油基油に対する溶解性に劣るおそれがあり、炭素数が３０より長いと製造が難しく、また耐熱性に劣るおそれがある。R^1～R^7の具体例としては、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イ

コシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基等が挙げられ、これらは直鎖でも分枝でもよい。これらはまた１級アルキル基、２級アルキル基又は３級アルキル基でもよい。

M^1、M^2及びM^3は、それぞれアルカリ土類金属、好ましくはカルシウム及び／又はマグネシウムを示し、ｘ、ｙ、ｚはそれぞれ独立に１～３の整数を示し、ｍは０、１又は２、ｎは０又は１を示す。

[0025] フェネート系金属清浄剤（Ａ）の塩基価は５０～４００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲が好ましく、１００～３５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲がより好ましく、１２０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲が更に好ましい。該塩基価が５０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満の場合は、腐食摩耗が増大するおそれがあり、４００ｍｇＫＯＨ／ｇを超える場合は溶解性に問題を生ずるおそれがある。

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

[0026] フェネート系金属清浄剤（Ａ）の金属比は特に制限はないが、下限は１以上、好ましくは２以上、特に好ましくは２．５以上、上限は好ましくは２０以下、より好ましくは１５以下、特に好ましくは１０以下のものを使用することが望ましい。なお、ここでいう金属比とは、フェネート系金属清浄剤（Ａ）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、金属元素とは、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属、せっけん基とはフェノール基を意味する。

[0027] 本発明の潤滑油組成物において、上記（Ａ）成分の含有割合は、組成物全量基準で、石鹸分として０．００５モル／ｋｇ以上であることが必要であり、好ましくは０．０１モル／ｋｇ以上、より好ましくは０．０１５モル／ｋｇ以上である。含有割合が０．００５モル／ｋｇ未満の場合は、必要とする耐熱性およびスカッフィング防止性が得られないおそれがある。

[0028] 本発明の潤滑油組成物においては、潤滑油組成物の塩基価を調整するために、前記フェネート系金属清浄剤（Ａ）以外の金属系清浄剤を含有することができる。具体的には、スルホネート系清浄剤、サリチレート系清浄剤、カルボキシレート系清浄剤およびホスホネート系清浄剤から選ばれる１種以上の金属系清浄剤を使用することができる。

[0029] スルホネート系清浄剤としては、分子量３００以上、好ましくは４００～７００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金属塩又はアルカリ土類金属塩、及び／又はその（過）塩基性塩を用いることができる。また、アルカリ金属又はアルカリ土類金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、バリウム、カルシウム等が挙げられ、マグネシウム及び／又はカルシウムが好ましく、カルシウムが特に好ましく用いられる。

[0030] 上記アルキル芳香族スルフォン酸としては、具体的にはいわゆる石油スルフォン酸や合成スルフォン酸等が挙げられる。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用いられる。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等が用いられる。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。

[0031] サリチレート系清浄剤としては、炭素数１～１９の炭化水素基を１つ有するアルカリ金属サリチレート、アルカリ土類金属サリチレート及び／又はその（過）塩基性塩、炭素数２０～４０の炭化水素基を１つ有するアルカリ金属サリチレート、アルカリ土類金属サリチレート及び／又はその（過）塩基性塩、炭素数１～４０の炭化水素基を２つ又はそれ以上有するアルカリ金属

サリチレート、アルカリ土類金属サリチレート及び／又はその（過）塩基性塩（これら炭化水素基は同一でも異なっていても良い）等が挙げられる。また、アルカリ金属又はアルカリ土類金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、バリウム、カルシウム等が挙げられ、マグネシウム及び／又はカルシウムが好ましく、カルシウムが特に好ましく用いられる。

[0032] 本発明において用いる前記フェネート系金属清浄剤（Ａ）以外の金属系清浄剤の塩基価は、１００～５００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲であることが好ましく、１２０～４５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲であることがより好ましく、１５０～４００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲であることが更に好ましい。かかる金属系清浄剤の塩基価が１００ｍｇＫＯＨ／ｇ未満の場合には、腐食摩耗が増大するおそれがあり、５００ｍｇＫＯＨ／ｇを超える場合には溶解性に問題を生ずるおそれがある。金属比に特に制限はないが、下限は１以上、好ましくは２以上、特に好ましくは２．５以上、上限は好ましくは２０以下、より好ましくは１５以下、特に好ましくは１０以下のものを使用することが望ましい。

[0033] 本発明の潤滑油組成物において、フェネート系金属清浄剤（Ａ）以外の金属系清浄剤の含有量は、組成物全量基準で、潤滑油基油等の希釈剤を含む形で、０～３０質量%、好ましくは０～２０質量%、特に好ましくは０～１５質量%である。

[0034] 本発明の潤滑油組成物は、（Ｂ）成分としてアミン系酸化防止剤を必須成分として含有する。本発明におけるアミン系酸化防止剤としては、具体的には、炭素数が４～２０のアルキル基を１個または２個以上含有するジフェニルアミン（以後、単にジフェニルアミンと呼ぶ。）およびＮ－フェニル－α－ナフチルアミンを挙げることができるが、ジフェニルアミンが好ましい。

[0035] ジフェニルアミンの置換基の位置はベンゼン環上のいずれの位置でもよく、またアルキル基を２個以上有する場合、それらのアルキル基はいずれのベンゼン環にあってもよい。アルキル基の炭素数は４～２０であることが好ましく、より好ましくは４～１５、更に好ましくは４～１２である。炭素数が

４未満の場合、酸化防止性が不十分となるおそれがあり、炭素数が２０を超える場合は製造が困難となるおそれがあり好ましくない。

[0036] ジフェニルアミンとして、具体的には、直鎖または分枝ジブチルジフェニルアミン、直鎖または分枝ジオクチルジフェニルアミン、直鎖または分枝ジノニルジフェニルアミン、直鎖または分枝ジデシルジフェニルアミン、あるいはこれらの混合物が挙げられる。これらの中では、ジブチルジフェニルアミンまたはジオクチルジフェニルアミンが好ましい。

[0037] 本発明における（Ｂ）成分の含有量は特に制限されないが、組成物全量基準で、好ましくは０．１質量%以上、より好ましくは０．１５質量%以上、更に好ましくは０．２質量%以上、特に好ましくは０．３質量%以上であり、また、好ましくは５質量%以下、より好ましくは３質量%以下、特に好ましくは２質量%以下である。その含有量が０．１質量%未満の場合、潤滑油組成物の熱・酸化安定性が不十分となる傾向にある。一方、（Ｂ）成分の含有量が５質量%を超える場合、潤滑油組成物の貯蔵安定性が低下する傾向にある。

[0038] 本発明の潤滑油組成物は、（Ｃ）成分として油溶性モリブデン化合物を必須成分として含有する。本発明における油溶性モリブデン化合物としては、モリブデンジチオホスフェート(ＭｏＤＴＰ)、モリブデンジチオカーバメート（ＭｏＤＴＣ）等の硫黄を含有する有機モリブデン化合物、モリブデン化合物（例えば、二酸化モリブデン、三酸化モリブデン等の酸化モリブデン、オルトモリブデン酸、パラモリブデン酸、（ポリ）硫化モリブデン酸等のモリブデン酸、これらモリブデン酸の金属塩、アンモニウム塩等のモリブデン酸塩、二硫化モリブデン、三硫化モリブデン、五硫化モリブデン、ポリ硫化モリブデン等の硫化モリブデン、硫化モリブデン酸、硫化モリブデン酸の金属塩またはアミン塩、塩化モリブデン等のハロゲン化モリブデン等）と、硫黄含有有機化合物（例えば、アルキル（チオ）キサンテート、チアジアゾール、メルカプトチアジアゾール、チオカーボネート、テトラハイドロカルビルチウラムジスルフィド、ビス（ジ（チオ）ハイドロカルビルジチオホスホ

ネート）ジスルフィド、有機（ポリ）サルファイド、硫化エステル等）あるいはその他の有機化合物との錯体等、あるいは、上記硫化モリブデン、硫化モリブデン酸等の硫黄含有モリブデン化合物とアルケニルコハク酸イミドとの錯体等を挙げることができる。

[0039] また、油溶性モリブデン化合物としては、構成元素として硫黄を含まない油溶性モリブデン化合物を用いることができる。構成元素として硫黄を含まない有機モリブデン化合物としては、具体的には、モリブデンーアミン錯体、モリブデンーコハク酸イミド錯体、有機酸のモリブデン塩、アルコールのモリブデン塩などが挙げられ、中でも、モリブデンーアミン錯体、有機酸のモリブデン塩およびアルコールのモリブデン塩が好ましい。

[0040] これらの油溶性モリブデン化合物の中では、ＭｏＤＴＣおよび／またはＭｏＤＴＰが好ましく、ＭｏＤＴＣが最も好ましい。

[0041] 本発明の潤滑油組成物に上記（Ｃ）成分を含有させる場合の含有割合は、組成物全量基準で、モリブデン元素換算量として３０～５００質量ｐｐｍであることが必要である。モリブデン元素換算量での含有量の下限値は、好ましくは５０質量ｐｐｍ以上、より好ましくは８０質量ｐｐｍ以上であり、含有量の上限値は好ましくは４００質量ｐｐｍ以下、より好ましくは３００質量ｐｐｍ以下である。モリブデン元素換算量としての含有量が３０質量ｐｐｍ未満では、十分な耐スカッフィング性が得られないおそれがあり、含有量が５００質量ｐｐｍを超える場合には清浄性に悪影響を及ぼすおそれがある。

[0042] 本発明の潤滑油組成物は、上記構成に加え、その性能を更に向上させるため又は他に要求される性能を付加するために、その目的に応じて潤滑油に一般的に使用されている任意の添加剤をさらに添加することができる。このような添加剤としては、例えば、無灰分散剤、酸化防止剤、摩擦調整剤、粘度指数向上剤、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、流動点降下剤、消泡剤、及び着色剤等の添加剤を挙げることができる。

[0043] 本発明の潤滑油組成物は、（Ｄ）成分として無灰分散剤を含有することが

できる。

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

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

[0044] 無灰分散剤としては、例えば、以下の（Ｄ－１）成分～（Ｄ－３）成分から選択される１種又は２種以上の化合物を用いることができる。

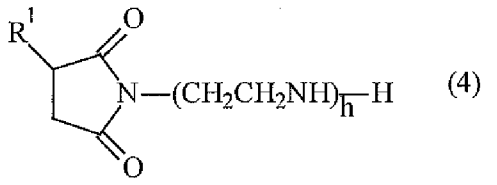
（Ｄ－１）炭素数４０～４００のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも１個有するコハク酸イミド、あるいはその誘導体、

（Ｄ－２）炭素数４０～４００のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも１個有するベンジルアミン、あるいはその誘導体、

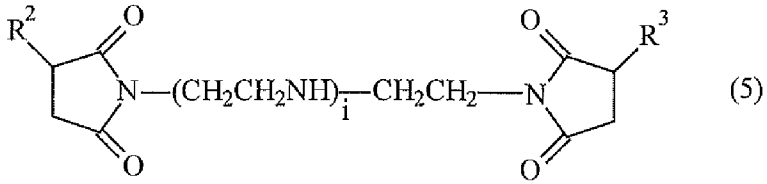
（Ｄ－３）炭素数４０～４００のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも１個有するポリアミン、あるいはその誘導体。

[0045] 上記（Ｄ－１）成分としては、下記式（４）又は（５）で示される化合物等が例示できる。

[化2]



(4)



(5)

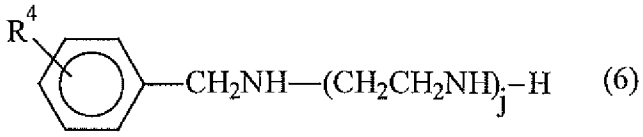
[0046] 式（４）中、Ｒ[1]は炭素数４０～４００、好ましくは６０～３５０のアルキル基又はアルケニル基を示し、ｈは１～５、好ましくは２～４の整数を示す。一方、式（５）中、Ｒ[2]及びＲ[3]は、それぞれ個別に炭素数４０～４００、好ましくは６０～３５０のアルキル基又はアルケニル基を示し、特に好ましくはポリブテニル基である。また、ｉは０～４、好ましくは１～３の整数を示す。

[0047] （Ｄ－１）成分には、ポリアミンの一端に無水コハク酸が付加した式（４）で表される、いわゆるモノタイプのコハク酸イミドと、ポリアミンの両端に無水コハク酸が付加した式（５）で表される、いわゆるビスタイプのコハク酸イミドとが含まれるが、本発明の潤滑油組成物には、それらのいずれも、あるいはこれらの混合物が含まれていてもよいが、ビスタイプであることがより好ましい。

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

[0048] 上記（Ｄ－２）成分としては、具体的には下記式（６）で表される化合物等が例示できる。

[化3]



[0049] 式（６）中、Ｒ[4]は炭素数４０～４００、好ましくは６０～３５０のアルキル基又はアルケニル基を示し、ｊは１～５、好ましくは２～４の整数を示す。

この（Ｄ－２）成分であるベンジルアミンの製法は特に制限はなく、例えば、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、又はエチレン－α－オレフィン共重合体等のポリオレフィンを、フェノールと反応させてアルキルフェノールとした後、これにホルムアルデヒドと、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、又はペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンとをマンニッヒ反応により反応させることにより得られる。

[0050] （Ｄ－３）成分としては、具体的には下記式（７）で表される化合物等が例示できる。

$$R^5-NH-(CH_2CH_2NH)_k-H \qquad (7)$$

式（７）中、Ｒ[5]は炭素数４０～４００、好ましくは６０～３５０のアルキル基又はアルケニル基を示し、ｋは１～５、好ましくは２～４の整数を示す。

この（Ｄ－３）成分であるポリアミンの製法は特に制限はなく、例えば、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、及びエチレン－α－オレフィン共重合体等のポリオレフィンを塩素化した後、これにアンモニアやエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、又はペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンを反応させることにより得られる。

[0051] 前記無灰分散剤の１例として挙げた含窒素化合物の誘導体としては、例えば、前述の含窒素化合物にホウ酸を作用させて、残存するアミノ基及び／又

はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化した、いわゆるホウ素変性化合物；前述の含窒素化合物に炭素数１～３０のモノカルボン酸（脂肪酸等）やシュウ酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の炭素数２～３０のポリカルボン酸若しくはこれらの無水物、又はエステル化合物、炭素数２～６のアルキレンオキサイド、ヒドロキシ（ポリ）オキシアルキレンカーボネート等を作用させて、残存するアミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化した、いわゆる含酸素有機化合物による変性化合物；前述の含窒素化合物にリン酸を作用させて、残存するアミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化した、いわゆるリン酸変性化合物；前述の含窒素化合物に硫黄化合物を作用させた硫黄変性化合物；及び前述の含窒素化合物にホウ素変性、含酸素有機化合物による変性、リン酸変性、硫黄変性から選ばれた２種以上の変性を組み合わせた変性化合物等が挙げられる。

[0052] 本発明の潤滑油組成物に無灰分散剤を含有させる場合、その含有量は、組成物全量基準で１～８質量%が好ましい。

[0053] 本発明の潤滑油組成物は極圧剤を含有することができる。用いることができる極圧剤としては、潤滑油に用いられる任意の極圧剤・摩耗防止剤が使用できる。例えば、硫黄系、リン系、硫黄－リン系の極圧剤等が使用でき、具体的には、亜リン酸エステル類、チオ亜リン酸エステル類、ジチオ亜リン酸エステル類、トリチオ亜リン酸エステル類、リン酸エステル類、チオリン酸エステル類、ジチオリン酸エステル類、トリチオリン酸エステル類、これらのアミン塩、これらの金属塩、これらの誘導体、ジチオカーバメート、亜鉛ジチオカーバメート、モリブデンジチオカーバメート、ジサルファイド類、ポリサルファイド類、硫化オレフィン類、硫化油脂類等が挙げられる。

本発明において、極圧剤・摩耗防止剤としては、ジチオリン酸亜鉛及び／又はポリサルファイド類を使用することが好ましい。

[0054] 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、０．０５～５質量%が好ましく、よ

り好ましくは０．１～２質量%、特に好ましくは０．２～１質量%である。本発明において、極圧剤を含有させる場合、０．０５質量%未満の場合は、摩耗防止性、耐焼付き性をさらに向上させる効果が少なく、一方、５質量%を超える場合は、組成物の高温清浄性が大幅に悪化するためそれぞれ好ましくない。

[0055] 酸化防止剤としては、前記（Ｂ）成分のアミン系酸化防止剤のほかに、フェノール系酸化防止剤、銅系、モリブデン系等の金属系酸化防止剤を含有させることができる。これらの酸化防止剤を使用する場合の含有量は、組成物全量基準で、通常０．１～５質量%である。

摩擦調整剤としては、脂肪酸エステル系、脂肪族アミン系、脂肪酸アミド系等の無灰摩擦調整剤、モリブデンジチオカーバメート、モリブデンジチオホスフェート等の金属系摩擦調整剤等が挙げられる。摩擦調整剤を使用する場合の含有量は、組成物全量基準で、通常０．１～５質量%である。

[0056] 粘度指数向上剤としては、ポリメタクリレート系粘度指数向上剤、オレフィン共重合体系粘度指数向上剤、スチレンージエン共重合体系粘度指数向上剤、スチレン－無水マレイン酸エステル共重合体系粘度指数向上剤又はポリアルキルスチレン系粘度指数向上剤等が挙げられる。これら粘度指数向上剤の質量平均分子量は、通常１０，０００～１，０００，０００、好ましくは５０，０００～５００，０００である。粘度指数向上剤を使用する場合の含有量は、組成物全量基準で通常０．１～２０質量%である。

[0057] 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、イミダゾール系化合物等が挙げられる。

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

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

挙げられる。

[0058] 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、β－（ｏ－カルボキシベンジルチオ）プロピオンニトリル等が挙げられる。

消泡剤としては、例えば、２５℃における動粘度が１００～１００，０００ｍｍ^2／ｓのシリコーンオイル、アルケニルコハク酸誘導体、ポリヒドロキシ脂肪族アルコールと長鎖脂肪酸のエステル、メチルサリチレートと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。

[0059] これらの添加剤を本発明の潤滑油組成物に含有させる場合には、その含有量は組成物全量基準で、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤ではそれぞれ通常０．００５～５質量%、金属不活性化剤では通常０．００５～１質量%、消泡剤では通常０．０００５～１質量%の範囲から選ばれる。

[0060] なお、本発明の潤滑油組成物の１００℃における動粘度は１２．６ｍｍ^2／ｓ以上であることが必要であり、好ましくは１３ｍｍ^2／ｓ以上、より好ましくは１４ｍｍ^2／ｓ以上である。１００℃における動粘度が１２．６ｍｍ^2／ｓ未満の場合には、油膜形成能が不足し、スカッフィングや過大摩耗が発生するおそれがある。

[0061] また、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優れた高温清浄性と酸中和性能を付加する

ためには、２０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが必要であり、下限はより好ましくは２５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、さらに好ましくは３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、上限はより好ましくは９０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、さらに好ましくは８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。２０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満の場合は、燃料の燃焼で生じる硫酸等の酸性物質の中和力が十分でなく腐食摩耗が増大するおそれがある。１００ｍｇＫＯＨ／ｇを超える場合は、燃料の燃焼で生じる硫酸等の酸性物質の中和に対し過剰であるだけでなく、過剰な塩基分が灰分としてピストンに堆積しスカッフィング等過大摩耗を発生させるおそれがある。

[0062] 本発明の潤滑油組成物の金属量については特に制限はないが、下限は好ましくは０．２質量%以上、より好ましくは０．４質量%以上、さらに好ましくは０．７質量%以上であり、上限は好ましくは３．６質量%以下、より好ましくは３．２質量%以下、さらに好ましくは２．９質量%以下である。金属含有量が０．２質量%未満の場合は、燃焼で生じる酸性物質の中和力が十分でなく、高温清浄性も十分発揮されない。一方、３．６質量%を超える場合は、ピストンに付着し燃焼した後の灰分がピストンに付着し、シリンダーの摩耗を増加させるので好ましくない。

[0063] また、本発明の潤滑油組成物の硫酸灰分量については特に制限はないが、下限は好ましくは１．２質量%以上、より好ましくは２質量%以上、特に好ましくは３質量%以上であり、上限は好ましくは２０質量%以下、より好ましくは１０質量%以下である。なお、ここでいう硫酸灰分とは、ＪＩＳ　Ｋ２２７２の５．「硫酸灰分の試験方法」に規定される方法により測定される値を示し、主として金属含有添加剤に起因するものである。

実施例

[0064] 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。

[0065] （実施例１～１６、比較例１～１３）

表１および表２に示す本発明の潤滑油組成物（実施例１～１６）、比較用

の潤滑油組成物（比較例１～１３）をそれぞれ調製した。得られた組成物について、ＰＤＳＣ酸化安定性試験および高温極圧性試験により、それぞれ酸化安定性および耐スカッフィング性を評価し、その結果を同じく表１および表２に示した。なお、実施例１～１５および比較例１～１２については、添加剤を加えた状態での組成物の１００℃における動粘度が２０．５mm^2／ｓとなるよう２種の基油の配合割合を調整した。また組成物の塩基価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇになるよう金属系清浄剤を配合した。

[0066] （基油）

基油Ａ：５００ニュートラル（動粘度@１００℃：１０．８mm^2／ｓ、粘度指数：９７、芳香族分：３２．２質量%、%C_A：７．４%）

基油Ｂ：１５０ブライトストック（動粘度@１００℃：３１．５mm^2／ｓ、粘度指数：９６、芳香族分：３５．７質量%、%C_A：７．４%）

基油Ｃ：２５０ニュートラル（動粘度@１００℃：７．１mm^2／ｓ、粘度指数：９６、芳香族分：３４．９質量%、%C_A：９．３%）

基油Ｄ：ポリ－α－オレフィン（ＰＡＯ）１０（動粘度@１００℃：１０mm^2／ｓ）

基油Ｅ：ポリ－α－オレフィン（ＰＡＯ）４０（動粘度@１００℃：３９mm^2／ｓ）

（添加剤）

１）金属系清浄剤

（Ａ）カルシウムフェネート（カルシウム含量：９．２質量%、塩基価：２５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、金属比：３．６）

カルシウムスルホネート（カルシウム含量：１５．５質量%、塩基価４００ｍｇＫＯＨ／ｇ）

カルシウムサリシレート（カルシウム含量：８．２質量%、塩基価２３０ｍｇＫＯＨ／ｇ）

２）酸化防止剤

（Ｂ－１）ジフェニルアミン（オクチル／ｔ－ブチル混合物）

（Ｂ－２）Ｎ－フェニル－α－ナフチルアミン

フェノール系酸化防止剤（ヒンダードフェノール）

３）油溶性モリブデン化合物

（Ｃ－１）ＭｏＤＴＣ（モリブデン含量１０質量%）

（Ｃ－２）ＭｏＤＴＰ（モリブデン含量８質量%）

（Ｃ－３）有機モリブデン錯体（モリブデン含量１．１質量%）

（Ｃ－４）モリブデン－アミン錯体（モリブデン含量１０質量%）

４）無灰分散剤（アルケニルコハク酸イミド、ビスタイプ、窒素含量：1質量%）

５）ジアルキルジチオリン酸亜鉛（ＺｎＤＴＰ）（２-エチルヘキシル、亜鉛含量９．０質量%、リン含量７．４質量%）

６）ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛（ＺｎＤＴＣ）（アミル、亜鉛含量６．５質量%、硫黄含量１２．０質量%）

[0067] （ＰＤＳＣ酸化安定性試験）

試料油５ｍｇを採取し、圧力２ＭＰａの酸素雰囲気下、温度２００℃で酸化し、酸化により急激な発熱が生ずるまでの時間をＰＤＳＣ誘導時間とする。

（高温極圧性試験）

往復動摩擦摩耗試験機（Ｐｌｉｎｔ社製ＴＥ７７）により評価した。負荷２００Ｎ、振幅１５ｍｍ、振動数５０Ｈｚにおいて、試験片温度を室温より３５０℃まで昇温速度５℃／ｍｉｎで上昇させ、この間の摩擦係数を測定する。摩擦係数が急激に上昇する温度をＴＥ７７耐スカッフィング温度とする。

[0068]

[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	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
基油組成																	
基油A（500ニュートラル）	mass%	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	43.5	29	65	94
基油B（150ブライトストック）	mass%	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	31.5	21	35	6
基油C（250ニュートラル）	mass%																
基油D（PAO-10）	mass%													15	30		
基油E（PAO-40）	mass%													10	20		
（基油中の芳香族分）	mass%	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	25.3	16.8	33.4	32.4
（基油の%CA）		7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	5.6	3.7	7.4	7.4
金属系清浄剤																	
(A)Caフェネート	inmass%	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	1.6	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	5.6	3.2
Caスルホネート	inmass%	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	9.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	14.0	8.0
Caサリシレート	inmass%																
（フェネート分含有量）	mol/kg	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.07	0.04
酸化防止剤																	
(B-1)ジフェニルアミン	inmass%	0.3	0.5	0.3	0.5	0.3	0.15	0.3		0.3	0.3	0.30	0.30	0.3	0.3	0.3	0.3
(B-2)N-フェニル-α-ナフチルアミン	inmass%								0.3								
フェノール系	inmass%	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0				0.3
油溶性モリブデン化合物																	
(C-1)MoDTC	inmass%	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.10	0.05	0.10	0.10				0.1	0.1	0.1	0.1
(C-2)MoDTP	inmass%										0.13						
(C-3)有機Mo錯体	inmass%											0.91					
(C-4)Moとアミンの錯体	inmass%												0.10				
Mo含有量	masspm	100	200	100	100	200	100	50	100	100	100	100	100	100	100	100	100
無灰分散剤	inmass%	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ZnDTP	inmass%																
ZnDTC	inmass%																
Zn含有量	masspm																
組成物の性状																	
動粘度（100℃）	mm^2/s	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	14.5
塩基価（過塩素酸法）	mgKOH/g	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	70.0	40.0
PDSC誘導時間	min	88.7	>120	79.2	116.3	116.4	55.3	44.0	54.2	69.2	51.5	40.4	47.6	76.1	72.9	115.2	85.6
TE77耐ホットフィンガー温度	℃	253	263	251	260	262	259	230	233	245	236	234	230	253	248	253	242

[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	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
基油組成														
基油A（500ニュートラル）	mass%	58	58	58	58	58	58	58	58	58	14.5	0	65	35
基油B（150ブライトストック）	mass%	42	42	42	42	42	42	42	42	42	10.5	0	35	
基油C（250ニュートラル）	mass%													65
基油D（PAO-10）	mass%										45	60		
基油E（PAO-40）	mass%										30	40		
（基油中の芳香族分）	mass%	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	8.4	0	33.4	34.0
（基油の%CA）		7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	1.9	0	7.4	8.6
金属系清浄剤														
(A)Caフェネート	inmass%	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2			3.2	3.2	3.2	3.2	5.6	3.2
Caスルホネート	inmass%	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	10.0	9.0	8.0	8.0	8.0	8.0	14.0	8.0
Caサリシレート	inmass%							1.7						
（フェネート分含有量）	mol/kg	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.00	0.00	0.04	0.04	0.04	0.04	0.07	0.04
酸化防止剤														
(B-1)ジフェニルアミン	inmass%		0.5				0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		0.3
(B-2)N-フェニル-α-ナフチルアミン	inmass%													
フェノール系	inmass%	0.0	0.5	1.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.3	0.3				0.3
油溶性モリブデン化合物														
(C-1)ＭｏＤＴＣ	inmass%				1.0	0.2	0.1	0.1			0.1	0.1		0.1
(C-2)ＭｏＤＴＰ	inmass%													
(C-3)有機Mo錯体	inmass%													
(C-4)Moとアミンの錯体	inmass%													
Mo含有量	masspm	0	0	0	1000	200	100	100	0	0	100	100	0	100
無灰分散剤	inmass%	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ＺｎＤＴＰ	inmass%								0.11					
ＺｎＤＴＣ	inmass%									0.15				
Ｚｎ含有量	masspm								100	100				
組成物の性状														
動粘度(100℃)	mm^2/s	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	10.5
塩基価（過塩素酸法）	mgKOH/g	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	70.0	40.0
PDSC誘導時間	min	14.1	36.3	22.1	38.0	27.7	22.0	37.0	34.6	36.8	60.3	47.7	30.3	84.1
TE77耐スカッフィング温度	℃	214	224	194	218	220	208	228	225	223	238	214	218	222

[0069] 表１および表２の結果から明らかなように、本発明の潤滑油組成物はいずれもＰＤＳＣ酸化安定性試験および高温極圧性試験のいずれにおいても良好

な成績を示す。これに対し、フェネート系金属清浄剤を含有しない場合（比較例６、７）、アミン系酸化防止剤を含有しない場合（比較例１、３～５、１２）、油溶性モリブデン化合物を含有しない場合（比較例１～３、８～９、１２）および芳香族分の少ない基油を用いた場合（比較例１０、１１）には、酸化安定性または耐スカッフィング性のいずれかまたは両方の成績が劣る。１００℃の動粘度が１２．６未満の場合（比較例１３）は、耐スカッフィング性が劣る。

産業上の利用可能性

[0070] 本発明の潤滑油組成物は、耐熱性に優れ、クロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物として好適であり、特に、最新型の平均ピストン速度で８ｍ／ｓ以上、さらには８．５ｍ／ｓ以上となるような超ロングストローク、燃焼圧力が正味有効圧力（ＢＭＥＰ）で１．８ＭＰａ以上、さらには１．９ＭＰａ以上、シリンダー壁の最高温度２３０℃以上、さらには２５０℃以上、特に２７０℃以上となるような条件のいずれかあるいは全てを満たす条件で運転される電子制御２ストロークサイクルディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物として特に優れた効果を発揮する。また本発明の潤滑油組成物は、クロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー油以外の各種舶用ディーゼルエンジン油、コジェネレーション用ディーゼルエンジン油としても使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 芳香族分含有量が８．５質量%以上である基油に、組成物全量基準で、（Ａ）アルカリ土類金属フェネートを、フェネート石鹸分として０．００５モル／ｋｇ以上、（Ｂ）アミン系酸化防止剤を０．１～５質量%、および（Ｃ）油溶性モリブデン化合物をモリブデン元素換算で３０～５００質量ｐｐｍ含有し、組成物の塩基価が２０～１００ｍｇＫＯＨ/ｇ、１００℃の動粘度が１２．６mm^2／ｓ以上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リンダー潤滑油組成物。

[請求項2] （Ｂ）アミン系酸化防止剤が、アルキルジフェニルアミンおよび／またはＮ－フェニル－α－ナフチルアミン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リンダー潤滑油組成物。

[請求項3] （Ｃ）油溶性モリブデン化合物がモリブデンジチオカーバメートおよび／またはモリブデンジチオホスフェートであることを特徴とする請求項１または２に記載のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物。

[請求項4] さらに（Ｄ）無灰分散剤を組成物全量基準で１～８質量%含有することを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/067770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
See extra sheet.

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)
C10M169/04, C10M133/12, C10M133/16, C10M135/18, C10M137/10, C10M139/00, C10M159/22, C10N10/04, C10N10/12, C10N20/00, C10N20/02, C10N30/00, C10N30/08, C10N30/10, 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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	JP 2008-239774 A (Nippon Oil Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), claims; paragraphs [0007], [0028], [0034]; examples (Family: none)	1-4
Y	JP 2003-119484 A (Infinum International Ltd.), 23 April 2003 (23.04.2003), claims; paragraph [0029]; examples & US 2003/0073590 A1 & US 2006/0116298 A1 & EP 1298189 A1 & EP 1298190 A1 & DE 60212026 D & DE 60212026 T & CA 2405648 A & AT 306527 T & ES 2246374 T & SG 118159 A & CA 2405648 A1	1-4

☒ 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
21 October, 2010 (21.10.10)	16 November, 2010 (16.11.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/067770

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 2000-290675 A (Ethyl Corp.), 17 October 2000 (17.10.2000), claims; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-4
Y	JP 6-313183 A (Tonen Corp.), 08 November 1994 (08.11.1994), claims; paragraph [0001]; examples & US 5605880 A & EP 696636 A1 & WO 1994/025549 A1 & DE 69420030 C & DE 69420030 T & AU 6688994 A & CA 2161644 A & AU 679066 B	1-4
Y	JP 9-506118 A (Exxon Chemical Patents Inc.), 17 June 1997 (17.06.1997), claims; examples & EP 719313 A1 & WO 1995/007963 A1 & DE 69404849 D & DE 69404849 T & AU 7781894 A & ES 2105758 T & CA 2171537 A & AU 680553 B	1-4
Y	WO 2009/082033 A1 (Nippon Oil Corp.), 02 July 2009 (02.07.2009), paragraph [0009] (Family: none)	1-4
Y	WO 2005/095559 A1 (Nippon Oil Corp.), 13 October 2005 (13.10.2005), page 4, lines 1 to 6 & JP 2005-281614 A & JP 2005-281613 A	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/067770

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C10M169/04(2006.01)i, *C10M133/12*(2006.01)n, *C10M133/16*(2006.01)n, *C10M135/18*(2006.01)n, *C10M137/10*(2006.01)n, *C10M139/00*(2006.01)n, *C10M159/22*(2006.01)n, *C10N10/04*(2006.01)n, *C10N10/12*(2006.01)n, *C10N20/00*(2006.01)n, *C10N20/02*(2006.01)n, *C10N30/00*(2006.01)n, *C10N30/08*(2006.01)n, *C10N30/10*(2006.01)n, *C10N40/25*(2006.01)n

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６７７７０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　特別ページ参照

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.　C10M169/04, C10M133/12, C10M133/16, C10M135/18, C10M137/10, C10M139/00, C10M159/22, C10N10/04, C10N10/12, C10N20/00, C10N20/02, C10N30/00, C10N30/08, C10N30/10, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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	JP 2008-239774 A (新日本石油株式会社) 2008.10.09, 特許請求の範囲、【0007】、【0028】、【0034】、実施例 (ファミリーなし)	１－４
Y	JP 2003-119484 A (ｲﾝﾌｨﾆｭｰﾑ ｲﾝﾀｰﾅｼｮﾅﾙ ﾘﾐﾃｯﾄﾞ) 2003.04.23, 特許請求の範囲、【0029】、実施例 & US 2003/0073590 A1 & US 2006/0116298 A1 & EP 1298189 A1 & EP 1298190 A1 & DE 60212026 D & DE 60212026 T & CA 2405648 A & AT 306527 T & ES 2246374 T & SG 118159 A & CA 2405648 A1	１－４

☑　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 ２１．１０．２０１０	国際調査報告の発送日 １６．１１．２０１０
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　３４４５ 安田　周史 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
Y	JP 2000-290675 A（エチル・コーポレーション）2000.10.17, 特許請求の範囲、【0001】、実施例 （ファミリーなし）	１－４
Y	JP 6-313183 A（東燃株式会社）1994.11.08, 特許請求の範囲、【0001】、実施例 & US 5605880 A & EP 696636 A1 & WO 1994/025549 A1 & DE 69420030 C & DE 69420030 T & AU 6688994 A & CA 2161644 A & AU 679066 B	１－４
Y	JP 9-506118 A（ｴｸｿﾝ ｹﾐｶﾙ ﾊﾟﾃﾝﾂ ｲﾝｺｰﾎﾟﾚｲﾃｯﾄﾞ）1997.06.17, 特許請求の範囲、実施例 & EP 719313 A1 & WO 1995/007963 A1 & DE 69404849 D & DE 69404849 T & AU 7781894 A & ES 2105758 T & CA 2171537 A & AU 680553 B	１－４
Y	WO 2009/082033 A1（新日本石油株式会社）2009.07.02, 【0009】 （ファミリーなし）	１－４
Y	WO 2005/095559 A1（新日本石油株式会社）2005.10.13, 第４頁第１行～第６行 & JP 2005-281614 A & JP 2005-281613 A	１－４

発明の属する分野の分類
C10M169/04(2006.01)i, C10M133/12(2006.01)n, C10M133/16(2006.01)n,
C10M135/18(2006.01)n, C10M137/10(2006.01)n, C10M139/00(2006.01)n,
C10M159/22(2006.01)n, C10N10/04(2006.01)n, C10N10/12(2006.01)n, C10N20/00(2006.01)n,
C10N20/02(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N30/08(2006.01)n, C10N30/10(2006.01)n,
C10N40/25(2006.01)n