

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6846295号
(P6846295)

(45) 発行日 令和3年3月24日(2021.3.24)

(24) 登録日 令和3年3月3日(2021.3.3)

(51) Int.Cl.		F I	
C 1 O M 141/12	(2006.01)	C 1 O M 141/12	
C 1 O M 139/00	(2006.01)	C 1 O M 139/00	Z
C 1 O M 137/00	(2006.01)	C 1 O M 137/00	
C 1 O M 129/54	(2006.01)	C 1 O M 129/54	
C 1 O N 10/04	(2006.01)	C 1 O N 10:04	

請求項の数 4 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-113738 (P2017-113738)	(73) 特許権者	000004444
(22) 出願日	平成29年6月8日(2017.6.8)		E N E O S 株式会社
(65) 公開番号	特開2018-203952 (P2018-203952A)		東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(43) 公開日	平成30年12月27日(2018.12.27)	(74) 代理人	100088155
審査請求日	令和1年11月13日(2019.11.13)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100113435
			弁理士 黒木 義樹
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100169454
			弁理士 平野 裕之
		(72) 発明者	小山 成
			東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J
			X T G エネルギー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスエンジン用潤滑油組成物、及び燃料消費量の改善方法又は異常燃焼の低減方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

潤滑油基油と、
 構成元素としてリンを含み、かつ硫黄を含まない摩耗防止剤と、
 有機モリブデン系摩擦調整剤と、
 カルシウムサリシレート系清浄剤と、
 マグネシウムサリシレート系清浄剤と、
 を含有し、
 組成物中のマグネシウム元素含有量に対する組成物中のカルシウム元素含有量の比が 1 . 5 0 ~ 1 . 8 0 であり、
組成物中の前記マグネシウムサリシレート系清浄剤のマグネシウム換算の含有量を C (M g)、組成物中の前記カルシウムサリシレート系清浄剤のカルシウム元素換算の含有量を C (C a) としたとき、C (M g) に対する C (C a) の比が 1 . 5 0 ~ 1 . 8 0 であり、C (M g) と C (C a) との総量が 8 0 0 ~ 1 5 0 0 質量 p p m であり、
 J I S K 2 2 7 2 に準拠して測定される硫酸灰分量が 0 . 6 質量% 以下である、
 ガスエンジン用潤滑油組成物。

【請求項2】

1 0 0 における動粘度が 1 0 ~ 1 2 m m ² / s である、
 請求項1に記載のガスエンジン用潤滑油組成物。

【請求項3】

酸化防止剤及び無灰分散剤からなる群より選ばれる少なくとも1種をさらに含有する、請求項1又は2に記載のガスエンジン用潤滑油組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか一項に記載のガスエンジン用潤滑油組成物を用いて潤滑を行う

、燃料消費量の改善方法又は異常燃焼の低減方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスエンジン用潤滑油組成物、及び燃料消費量の改善方法又は異常燃焼の低減方法に関する。 10

【背景技術】

【0002】

ガスエンジンコージェネレーションシステムは、ガスエンジンによって発電し、排熱をエネルギーとして利用するシステムである。このようなシステムで用いられるガスエンジンは、運転条件が高負荷の連続となるため、ガスエンジン用潤滑油は徐々に酸化劣化し、定期的な交換が必要となる。その交換回数を少なくするために、ガスエンジン用潤滑油には、長寿命化が求められている。

【0003】

近年、ガスエンジンコージェネレーションシステムの高効率化が急務となっており、エンジンのコンパクト化及びエンジンフリクションの低減による省燃費化が検討されている。しかし、エンジンの高出力化に伴うエンジン内での異常燃焼（過早着火：プレイグニッション）の発生が問題視されている。そのため、ガスエンジン用潤滑油には、長寿命化に加えて、異常燃焼を抑制することが求められている。 20

【0004】

ガスエンジン用潤滑油は、一般的に、潤滑油基油と、上記のような要求特性に応じて選択される添加剤とを含有する。例えば、特許文献1～5には、摩耗防止性、塩基価維持性及び高温清浄性の観点から、リン系添加剤、金属清浄剤等を含有する潤滑油組成物が開示されている。

【先行技術文献】 30

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2002-294271号公報

【特許文献2】特開2003-277781号公報

【特許文献3】特開2003-277782号公報

【特許文献4】特開2003-277783号公報

【特許文献5】特開2006-124537号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】 40

しかしながら、従来の潤滑油組成物においても、特に異常燃焼の抑制についてはさらなる改善の余地がある。そこで、本発明は、寿命特性及び省燃費性に優れ、さらに異常燃焼を抑制することが可能なガスエンジン用潤滑油組成物を提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために、本発明は、下記[1]～[4]に示す潤滑油組成物、下記[5]に示す燃料消費量の改善方法又は異常燃焼の低減方法、下記[6]に示す組成物の使用（応用）、及び下記[7]に示す組成物の製造のための使用（応用）を提供する。

【0008】

[1]潤滑油基油と、構成元素としてリンを含み、かつ硫黄を含まない摩耗防止剤と、有 50

機モリブデン系摩擦調整剤と、カルシウムサリシレート系清浄剤と、マグネシウムサリシレート系清浄剤と、を含有し、組成物中のマグネシウム元素含有量に対する組成物中のカルシウム元素含有量の比が1.50～1.80であり、JIS K2272に準拠して測定される硫酸灰分量が0.6質量%以下である、ガスエンジン用潤滑油組成物。

[2] 組成物中のマグネシウムサリシレート系清浄剤のマグネシウム元素換算の含有量に対する、組成物中のカルシウムサリシレート系清浄剤のカルシウム元素換算の含有量の比が1.50～1.80である、[1]に記載のガスエンジン用潤滑油組成物。

[3] 100における動粘度が10～12 mm²/sである、[1]又は[2]に記載のガスエンジン用潤滑油組成物。

[4] 酸化防止剤及び無灰分散剤からなる群より選ばれる少なくとも1種をさらに含有する、[1]～[3]のいずれかに記載のガスエンジン用潤滑油組成物。

[5] [1]～[4]のいずれかに記載のガスエンジン用潤滑油組成物を用いて潤滑を行う、燃料消費量の改善方法又は異常燃焼の低減方法。

[6] 組成物のガスエンジン用潤滑油としての使用であって、組成物が、潤滑油基油と、構成元素としてリンを含み、かつ硫黄を含まない摩耗防止剤と、有機モリブデン系摩擦調整剤と、カルシウムサリシレート系清浄剤と、マグネシウムサリシレート系清浄剤と、を含有し、組成物中のマグネシウム元素含有量に対する組成物中のカルシウム元素含有量の比が1.50～1.80であり、JIS K2272に準拠して測定される硫酸灰分量が0.6質量%以下である、使用。

[7] 組成物のガスエンジン用潤滑油の製造のための使用であって、組成物が、潤滑油基油と、構成元素としてリンを含み、かつ硫黄を含まない摩耗防止剤と、有機モリブデン系摩擦調整剤と、カルシウムサリシレート系清浄剤と、マグネシウムサリシレート系清浄剤と、を含有し、組成物中のマグネシウム元素含有量に対する組成物中のカルシウム元素含有量の比が1.50～1.80であり、JIS K2272に準拠して測定される硫酸灰分量が0.6質量%以下である、使用。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、寿命特性及び省燃費性に優れ、さらに異常燃焼を抑制することが可能なガスエンジン用潤滑油組成物が提供される。また、本発明によれば、ガスエンジン用潤滑油組成物を用いて潤滑を行う、燃料消費量の改善方法又は異常燃焼の低減方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0011】

一実施形態のガスエンジン用潤滑油組成物は、潤滑油基油と、構成元素としてリンを含み、かつ硫黄を含まない摩耗防止剤と、有機モリブデン系摩擦調整剤と、カルシウムサリシレート系清浄剤と、マグネシウムサリシレート系清浄剤と、を含有する。

【0012】

[潤滑油基油]

潤滑油基油は、通常の潤滑油分野で使用される潤滑油基油を用いることができる。ここで、潤滑油基油としては、具体的には、鉱油系基油、合成系基油、又は両者の混合物が挙げられる。

【0013】

鉱油系基油としては、例えば、パラフィン系、ナフテン系、又は芳香族系の原油の蒸留により得られる灯油留分；灯油留分からの抽出操作等により得られるノルマルパラフィン；及びパラフィン系、ナフテン系、又は芳香族系の原油の蒸留により得られる潤滑油留分、あるいは潤滑油脱ろう工程により得られる、スラックワックス等のワックス及び/又はガストウリキッド(GTL)プロセス等により得られる、フィッシャートロプシュワック

10

20

30

40

50

ス、GTLワックス等の合成ワックスを原料とし、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、水素化異性化、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の精製処理を1つ又は2つ以上適宜組み合わせる精製したパラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油、ノルマルパラフィン系基油、イソパラフィン系基油、芳香族系基油等が挙げられる。これらの鉱油系基油は単独で使用してもよく、2種以上を任意の割合で組み合わせる使用してもよい。

【0014】

合成系基油としては、例えば、ポリ - オレフィン又はその水素化物；プロピレンオリゴマー、イソブチレンオリゴマー、ポリブテン、1 - オクテンオリゴマー、1 - デセンオリゴマー、エチレン - プロピレンオリゴマー等のオレフィンオリゴマー又はその水素化物；アルキルベンゼン；アルキルナフタレン；ジエステル（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 - 2 - エチルヘキシルアゼレート、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）；ポリオールエステル（トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、トリメチロールプロパンオレート、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）；ポリオキシアルキレングリコール、ジアルキルジフェニルエーテル、ポリフェニルエーテル等が挙げられる。これらの合成系基油は単独で使用してもよく、2種以上を任意の割合で組み合わせる使用してもよい。

10

【0015】

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 $6.0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上、より好ましくは $6.2 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上、さらに好ましくは $6.3 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上である。100における動粘度が $6.0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上であると、油膜形成及び製品の蒸発性能により優れる傾向にあり、さらに耐摩耗性能を向上させ、燃料消費を抑えることが可能となり得る。また、潤滑油基油の100における動粘度は、好ましくは $7.0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下、より好ましくは $6.8 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下、さらに好ましくは $6.7 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下である。100における動粘度が $7.0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下であると、粘度指数向上剤の添加による十分な高効率（省燃費）効果がより一層得られる傾向にある。

20

【0016】

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 $30 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上、より好ましくは $32 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上、さらに好ましくは $35 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上である。40における動粘度が $30 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上であると、油膜形成及び製品の蒸発性能により優れる傾向にあり、さらに耐摩耗性能を向上させ、燃料消費を抑えることが可能となり得る。また、潤滑油基油の40における動粘度は、好ましくは $45 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下、より好ましくは $40 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下、さらに好ましくは $38 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下である。40における動粘度が $45 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下であると、粘度指数向上剤の添加による十分な高効率（省燃費）効果がより一層得られる傾向にある。

30

【0017】

潤滑油基油の粘度指数は、特に制限されないが、好ましくは100以上、より好ましくは110以上、さらに好ましくは120以上である。粘度指数が上記の範囲内であると、外部の温度に対して粘度の安定性が確保されるため、使用時における外部の温度変化に対しても安定的に油膜を形成できる傾向にある。

40

【0018】

本明細書における40及び100における動粘度並びに粘度指数は、それぞれJIS K 2283「原油及び石油製品 - 動粘度試験方法及び粘度指数算出方法」に準拠して測定される値を意味する。

【0019】

[摩耗防止剤]

潤滑油組成物は、構成元素としてリンを含み、かつ硫黄を含まない摩耗防止剤を含有する。このような摩耗防止剤を用いることによって、寿命特性を改善することができる。

【0020】

50

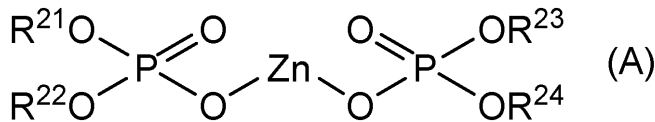
摩耗防止剤としては、上記条件を満たすものであれば、特に制限されないが、例えば、亜リン酸エステル類（ホスファイト）、リン酸エステル類（ホスフェート）、これらのアミン塩、これらの金属塩、これらの誘導体等が挙げられる。これらの摩耗防止剤は単独で使用してもよく、2種以上を任意の割合で組み合わせて使用してもよい。

【0021】

これらの中で、摩耗防止剤は、ジアルキルリン酸亜鉛（ZP）、すなわち、下記一般式（A）で表される化合物であることが好ましい。

【0022】

【化1】



10

【0023】

式（D）中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～24の直鎖状又は分枝状のアルキル基を示す。

【0024】

摩耗防止剤の含有量（C（P））は、組成物全量を基準として、リン元素換算で、100～1000質量ppmであってもよい。C（P）は、好ましくは100質量ppm以上、より好ましくは200質量ppm以上、さらに好ましくは300質量ppm以上である。C（P）が100質量ppm以上であると、潤滑油組成物において、より十分な摩耗防止性能が得られる傾向にある。C（P）は、好ましくは1000質量ppm以下、より好ましくは800質量ppm以下、さらに好ましくは600質量ppm以下である。C（P）が1000質量ppm以下であると、潤滑油組成物において、灰分量の増加に伴う堆積物の増加及び排ガス後処理触媒の被毒をより抑制できる傾向にある。

20

【0025】

上記C（P）は、摩耗防止剤のリン元素含有量を予めICP元素分析等によって分析し、その分析値と仕込み量との積から求めることができる。

【0026】

〔摩擦調整剤〕

潤滑油組成物は、有機モリブデン系摩擦調整剤を含有する。

30

【0027】

有機モリブデン系摩擦調整剤としては、例えば、構成元素として硫黄を含む有機モリブデン化合物、構成元素として硫黄を含まない有機モリブデン化合物等が挙げられる。

【0028】

構成元素として硫黄を含む有機モリブデン化合物としては、例えば、モリブデンジチオカーバメート（MoDTC）、モリブデンジチオホスフェート等の硫黄含有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、テトラヒドロカルビルチウラムジスルフィド、ビス（ジ（チオ）ヒ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）又はその他の有機化合物との錯体などが挙げられる。これらの有機モリブデン化合物は単独で使用してもよく、2種以上を任意の割合で組み合わせて使用してもよい。

40

【0029】

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、例えば、モリブデン-アミン錯体、モリブデン-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る。これらの有機モリブデン化合物は単独で使用してもよく、

50

2種以上を任意の割合で組み合わせて使用してもよい。モリブデン - アミン錯体を構成するモリブデン化合物としては、三酸化モリブデン又はその水和物 ($\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、モリブデン酸 (H_2MoO_4)、モリブデン酸アルカリ金属塩 (M_2MoO_4 ; Mはアルカリ金属を示す)、モリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 又は $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、 MoCl_5 、 MoOCl_4 、 MoO_2Cl_2 、 MoO_2Br_2 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ 等の硫黄を含まないモリブデン化合物が挙げられる。

【0030】

摩擦調整剤の含有量 ($\text{C}(\text{Mo})$) は、組成物全量を基準として、モリブデン元素換算で、100～1000質量ppmであってもよい。 $\text{C}(\text{Mo})$ は、好ましくは100質量ppm以上、より好ましくは120質量ppm以上、さらに好ましくは150質量ppm以上である。 $\text{C}(\text{Mo})$ が100質量ppm以上であると、潤滑油組成物において、より充分なフリクション低減性能が得られる傾向にある。 $\text{C}(\text{Mo})$ は、好ましくは1000質量ppm以下、より好ましくは500質量ppm以下、さらに好ましくは300質量ppm以下である。 $\text{C}(\text{Mo})$ が1000質量ppm以下であると、潤滑油組成物において、製品貯蔵時の沈殿生成及びエンジン内での体積物の増加をより抑制できる傾向にある。

10

【0031】

上記 $\text{C}(\text{Mo})$ は、摩擦調整剤のモリブデン元素含有量を予めICP元素分析等によって分析し、その分析値と仕込み量との積から求めることができる。

【0032】

[金属系清浄剤]

20

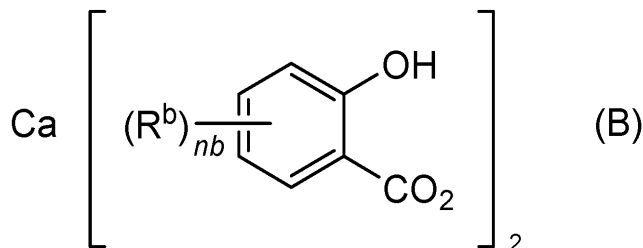
潤滑油組成物は、カルシウムサリシレート系清浄剤と、マグネシウムサリシレート系清浄剤と、を含有する。

【0033】

カルシウムサリシレート系清浄剤は、下記一般式 (B) で表される化合物 (カルシウムサリシレート) である。

【0034】

【化2】



30

【0035】

式 (B) 中、 R^b は炭素数14～28の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。 R^b の炭素数は、好ましくは14～20である。 nb は R^b の置換数を示し、1又は2である。 nb が2のとき、 R^b は互いに同一であっても異なっていてもよい。

【0036】

カルシウムサリシレートの製造方法としては、特に制限されないが、例えば、アルキルサリシレートに、カルシウム酸化物、カルシウム水酸化物等の金属塩基を反応させる方法、一度ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩としてからカルシウム塩と置換させる方法が挙げられる。

40

【0037】

カルシウムサリシレートは、上述の方法によって得られた中性塩だけではなく、これら中性塩と過剰のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩、アルカリ金属又はアルカリ土類金属塩基 (アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物等) などを水の存在下で加熱することによって得られる塩基性塩、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金属又は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であってもよい。

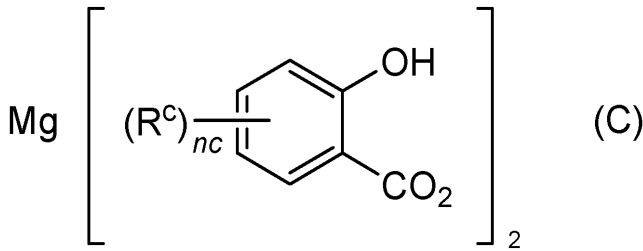
50

【0038】

マグネシウムサリシレート系清浄剤は、下記一般式(C)で表される化合物(マグネシウムサリシレート)である。

【0039】

【化3】



10

【0040】

式(C)中、 R^c は炭素数14~28の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。 R^c の炭素数は、好ましくは14~25である。 nc は R^c の置換数を示し、1又は2である。 nc が2のとき、 R^c は互いに同一であっても異なってもよい。

【0041】

マグネシウムサリシレートは、上述のカルシウムサリシレートの製造方法と同様の製造方法で得ることができる。

【0042】

マグネシウムサリシレートは、上述のカルシウムサリシレートと同様に、中性塩、塩基性塩又は過塩基性塩であってもよい。

20

【0043】

組成物中のマグネシウムサリシレート系清浄剤のマグネシウム換算の含有量を $C(\text{Mg})$ 、組成物中のカルシウムサリシレート系清浄剤のカルシウム元素換算の含有量を $C(\text{Ca})$ としたとき、 $C(\text{Mg})$ に対する $C(\text{Ca})$ の比($C(\text{Ca})/C(\text{Mg})$)は、1.50~1.80であってもよい。 $C(\text{Ca})/C(\text{Mg})$ は、好ましくは1.50以上、より好ましくは1.53以上、さらに好ましくは1.55以上である。 $C(\text{Ca})/C(\text{Mg})$ が1.50以上であると、潤滑油組成物の寿命がより長くなる傾向にある。 $C(\text{Ca})/C(\text{Mg})$ は、好ましくは1.80以下、より好ましくは1.70以下、さらに好ましくは1.60以下である。 $C(\text{Ca})/C(\text{Mg})$ が1.80以下であると、潤滑油組成物の異常燃焼がより抑制される傾向にある。

30

【0044】

上記 $C(\text{Ca})$ は、カルシウムサリシレート系清浄剤のカルシウム元素含有量を予めICP元素分析等によって分析し、その分析値と仕込み量との積から求めることができる。同様に、上記 $C(\text{Mg})$ は、マグネシウムサリシレート系清浄剤のマグネシウム元素含有量を予めICP元素分析等によって分析し、その分析値と仕込み量との積から求めることができる。

【0045】

マグネシウムサリシレート系清浄剤のマグネシウム元素換算の含有量($C(\text{Mg})$)とカルシウムサリシレート系清浄剤のカルシウム元素換算の含有量($C(\text{Ca})$)との総量($C(\text{Ca}) + C(\text{Mg})$)は、800~1500質量ppmであってもよい。 $C(\text{Ca}) + C(\text{Mg})$ は、好ましくは800質量ppm以上、より好ましくは900質量ppm以上、さらに好ましくは1000質量ppm以上である。 $C(\text{Ca}) + C(\text{Mg})$ が800質量ppm以上であると、より十分な清浄性能及び寿命性能が得られる傾向にある。また、 $C(\text{Ca}) + C(\text{Mg})$ は、好ましくは1500質量ppm以下、より好ましくは1400質量ppm以下、さらに好ましくは1300質量ppm以下である。 $C(\text{Ca}) + C(\text{Mg})$ が1500質量ppm以下であると、異常燃焼をより抑制できる傾向にある。

40

【0046】

潤滑油組成物は、酸化防止剤及び無灰分散剤からなる群より選ばれる少なくとも1種を

50

さらに含有していてもよい。

【0047】

酸化防止剤は、特に制限されず、通常の潤滑油分野に使用される酸化防止剤を使用することができる。酸化防止剤としては、例えば、フェノール系、アミン系等の無灰酸化防止剤、銅系、モリブデン系等の金属系酸化防止剤などが挙げられる。具体的には、例えば、フェノール系無灰酸化防止剤としては、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)等が、アミン系無灰酸化防止剤としては、フェニル-ナフチルアミン、アルキルフェニル-ナフチルアミン、ジアルキルジフェニルアミン、ジフェニルアミン等が挙げられる。

10

【0048】

酸化防止剤の含有量は、組成物全量を基準として、0.1~2.0質量%であってもよい。

【0049】

無灰分散剤は、特に制限されず、通常の潤滑油分野に使用される無灰分散剤を使用することができる。無灰分散剤としては、例えば、炭素数40以上400以下の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するモノ又はビスコハク酸イミド、炭素数40以上400以下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、炭素数40以上400以下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、これらのホウ素化合物、カルボン酸、リン酸等による変成品などが挙げられる。

20

【0050】

無灰分散剤の含有量は、組成物全量を基準として、0.1~10質量%であってもよい。

【0051】

潤滑油組成物は、その目的に応じて、一般的に使用されている任意の潤滑油用添加剤をさらに含有することができる。このような添加剤としては、例えば、流動点降下剤、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、消泡剤等が挙げられる。

【0052】

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ポリマー等が挙げられる。

30

【0053】

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。

【0054】

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。

【0055】

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などが挙げられる。

40

【0056】

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、アゾール誘導体等が挙げられる。

【0057】

消泡剤としては、例えば、25における動粘度が100~1000000mm²/sのハロゲン化アルキル基を有していてもよいシリコンオイル、アルケニルコハク酸誘導体、ポリヒドロキシ脂肪族アルコールと長鎖脂肪酸とのエステル、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とのエステル等が挙げられる。

50

【 0 0 5 8 】

その他の潤滑油用添加剤を用いる場合、それぞれの含有量は、組成物全量を基準として、0.01～20質量%であってもよい。

【 0 0 5 9 】

潤滑油組成物中のリン元素含有量は、組成物全量を基準として、100～1000質量ppmであってもよい。潤滑油組成物中のリン元素含有量は、主に上述の構成元素としてリンを含み、かつ硫黄を含まない摩耗防止剤のリン元素に由来する。潤滑油組成物中のリン元素含有量は、好ましくは100質量ppm以上、より好ましくは200質量ppm以上、さらに好ましくは300質量ppm以上である。潤滑油組成物中のリン元素含有量が100質量ppm以上であると、より十分な摩耗防止性能が得られる傾向にある。潤滑油組成物中のリン元素含有量は、好ましくは1000質量ppm以下、より好ましくは800質量ppm以下、さらに好ましくは600質量ppm以下である。潤滑油組成物中のリン元素含有量が1000質量ppm以下であると、灰分量の増加に伴う堆積物の増加及び排ガス後処理触媒の被毒をより抑制できる傾向にある。

10

【 0 0 6 0 】

潤滑油組成物中のリン元素含有量は、潤滑油組成物について、ICP元素分析等を行うことによって直接的に求めることができる。また、リン元素を含む添加剤のリン元素含有量を予めICP元素分析等によって分析し、その分析値と仕込み量との積からも求めることができる。

【 0 0 6 1 】

潤滑油組成物中のモリブデン元素含有量は、組成物全量を基準として、100～1000質量ppmであってもよい。潤滑油組成物中のモリブデン元素含有量は、主に上述の有機モリブデン系摩擦調整剤のモリブデン元素に由来する。潤滑油組成物中のモリブデン元素含有量は、好ましくは100質量ppm以上、より好ましくは120質量ppm以上、さらに好ましくは150質量ppm以上である。潤滑油組成物中のモリブデン元素含有量が100質量ppm以上であると、より十分なフリクション低減性能が得られる傾向にある。潤滑油組成物中のモリブデン元素含有量は、好ましくは1000質量ppm以下、より好ましくは500質量ppm以下、さらに好ましくは300質量ppm以下である。潤滑油組成物中のモリブデン元素含有量が1000質量ppm以下であると、製品貯蔵時の沈殿生成及びエンジン内での体積物の増加をより抑制できる傾向にある。

20

30

【 0 0 6 2 】

潤滑油組成物中のモリブデン元素含有量は、潤滑油組成物について、ICP元素分析等を行うことによって直接的に求めることができる。また、モリブデン元素を含む添加剤のモリブデン元素含有量を予めICP元素分析等によって分析し、その分析値と仕込み量との積からも求めることができる。

【 0 0 6 3 】

潤滑油組成物中のマグネシウム元素含有量に対するカルシウム元素含有量の比（カルシウム元素含有量/マグネシウム元素含有量）は、1.50～1.80である。ここで、潤滑油組成物中のカルシウム元素及びマグネシウム元素は、主に上述のカルシウムサリシレート系清浄剤のカルシウム元素及びマグネシウムサリシレート系清浄剤のマグネシウム元素にそれぞれ由来する。マグネシウム元素含有量に対するカルシウム元素含有量の比は、1.50以上、好ましくは1.53以上、より好ましくは1.55以上である。マグネシウム元素含有量に対するカルシウム元素含有量の比が1.50以上であると、潤滑油組成物寿命が長くなる傾向にある。マグネシウム元素含有量に対するカルシウム元素含有量の比は、1.80以下、好ましくは1.70以下、より好ましくは1.60以下である。マグネシウム元素含有量に対するカルシウム元素含有量の比が1.80以下であると、潤滑油組成物の異常燃焼が抑制される傾向にある。

40

【 0 0 6 4 】

潤滑油組成物中のカルシウム元素含有量及びマグネシウム元素含有量は、潤滑油組成物について、ICP元素分析等を行うことによって直接的に求めることができる。各元素を

50

含む添加剤の各元素含有量を予めICP元素分析等によって分析し、その分析値と仕込み量との積からも求めることができる。

【0065】

潤滑油組成物中のマグネシウム元素含有量とカルシウム元素含有量との総量は、800～1500質量ppmであってもよい。マグネシウム元素含有量とカルシウム元素含有量との総量は、好ましくは800質量ppm以上、より好ましくは900質量ppm以上、さらに好ましくは1000質量ppm以上である。マグネシウム元素含有量とカルシウム元素含有量との総量が800質量ppm以上であると、より十分な清浄性能及び寿命性能が得られる傾向にある。マグネシウム元素含有量とカルシウム元素含有量との総量は、好ましくは1500質量ppm以下、より好ましくは1400質量ppm以下、さらに好ましくは1300質量ppm以下である。マグネシウム元素含有量とカルシウム元素含有量との総量が1500質量ppm以下であると、異常燃焼をより抑制できる傾向にある。

10

【0066】

潤滑油組成物の100における動粘度は、好ましくは10～12mm²/sである。100における動粘度は、より好ましくは10～11.5mm²/s、さらに好ましくは10～11mm²/sである。100における動粘度が10mm²/s以上あると、実使用温度域においてより良好な油膜が得られる傾向にある。100における動粘度が12mm²/s以下であると、より十分な高効率(省燃費)効果が得られる傾向にある。

【0067】

潤滑油組成物の40における動粘度は、特に制限されないが、好ましくは50mm²/s以上、より好ましくは55mm²/s以上、さらに好ましくは60mm²/s以上である。潤滑油組成物の40における動粘度が50mm²/s以上であると、実使用温度域においてより良好な油膜が得られる傾向にある。また、潤滑油組成物の40における動粘度は、好ましくは70mm²/s以下、より好ましくは65mm²/s以下、さらに好ましくは63mm²/s以下である。潤滑油組成物の40における動粘度が70mm²/s以下であると、より十分な省燃費効果が得られる傾向にある。

20

【0068】

潤滑油組成物の粘度指数は、特に制限されないが、好ましくは100以上、より好ましくは110以上、さらに好ましくは120以上である。粘度指数が上記の範囲内であると、外部の温度に対して粘度の安定性が確保されるため、使用時における外部の温度変化に対しても安定的に油膜を形成できる傾向にある。

30

【0069】

潤滑油組成物の塩酸法による塩基価は、特に制限されないが、3.0～5.0mg KOH/gであってもよい。塩基価は、好ましくは3.5～5.0mg KOH/g、より好ましくは4.0～5.0mg KOH/gである。塩基価が3.0mg KOH/g以上であると、より十分な寿命性能が得られる傾向にある。塩基価が5.0mg KOH/g以下であると、潤滑油組成物中の金属成分が適切な範囲となり、異常燃焼をより抑制できる傾向にある。なお、塩酸法による塩基価は、JIS K2501に準拠して測定される値を意味する。

【0070】

潤滑油組成物の硫酸灰分量は、0.6質量%以下である。硫酸灰分量が0.6質量%以下であると、ピストンへの灰分堆積による異常摩耗及び異常燃焼を抑制できる傾向にある。硫酸灰分量は、JIS K2272に準拠して測定される値を意味する。

40

【0071】

本実施形態のガスエンジン用潤滑油組成物によれば、寿命特性及び省燃費性に優れ、さらに異常燃焼を抑制することが可能となる。そのため、このような潤滑油組成物を用いて潤滑を行う、燃料消費量の改善方法又は異常燃焼の低減方法を提供することができる。

【実施例】

【0072】

以下、本発明について実施例を挙げてより具体的に説明する。ただし、本発明はこれら

50

実施例に限定されるものではない。

【 0 0 7 3 】

[潤滑油組成物の調製]

(実施例 1、2 及び比較例 1 ~ 4)

表 1 に示すように、実施例 1、2 及び比較例 1 ~ 4 の潤滑油組成物をそれぞれ調製した。なお、潤滑油組成物の調製の際には、その 100 における動粘度が、 $10.2 \sim 10.4 \text{ mm}^2 / \text{s}$ の範囲内になるように主に粘度指数向上剤の含有量を調整した。得られた潤滑油組成物について、各種試験を行った。

【 0 0 7 4 】

表 1 に示した各成分の詳細は以下のとおりである。

10

【 0 0 7 5 】

< 潤滑油基油 >

基油 A - 1 : 水素化精製鉱油 (G p I I I +) (Y U B A S E - 6、40 動粘度 : $36.1 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、100 動粘度 : $6.42 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、粘度指数 : 131)

【 0 0 7 6 】

< 潤滑油用添加剤 >

摩耗防止剤 B - 1 : ジアルキルリン酸亜鉛 (Z P) (城北化学工業株式会社製、商品名 : D B P - Z n - 5 0 L、アルキル基 : プチル基、リン元素含有量 : 6.9 質量%)

摩耗防止剤 b - 1 : ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (Z D T P) (シェブロンオロナイト社製、O L O A 2 6 9 R J、アルキル基 : n - オクチル基、リン元素含有量 : 7.1 質量%)

20

摩擦調整剤 C - 1 : モリブデン酸ジアルキルアミン塩 (株式会社 A D E K A 製、サクラール 7 1 0、アルキル基 : トリデカニル基、モリブデン元素含有量 : 10 質量%)

金属系清浄剤 D - 1 : 過塩基性カルシウムサリシレート (オスカ化学株式会社製、商品名 : O S C A 4 6 3、カルシウム元素含有量 : 6.5 質量%)

金属系清浄剤 D - 2 : 中性カルシウムサリシレート (オスカ化学株式会社製、商品名 : L B 6 2 2、カルシウム元素含有量 : 1.8 質量%)

金族系清浄剤 D - 3 : マグネシウムサリシレート (オスカ化学株式会社製、マグネシウム元素含有量 : 2.1 質量%)

無灰分散剤 E - 1 : ポリアルケニルコハク酸イミド (シェブロンオロナイト社製、O L O A 5 0 9 6、重量平均分子量 : 4000 ~ 6000、窒素元素含有量 : 1.5 質量%、ホウ素元素含有量 : 0.5 質量%)

30

酸化防止剤 F - 1 : アミン系酸化防止剤 (B A S F 社製、商品名 : I R G A N O X L 5 7、モノプチルフェニルモノオクチルフェニルアミン、窒素元素含有量 : 4.5 質量%) 0.3 質量% (組成物全量基準) 及びフェノール系酸化防止剤 (B A S F 社製、商品名 : I R G A N O X L 1 3 5、ヒンダードフェノール、窒素元素含有量 : 4.5 質量%) 0.3 質量% (組成物全量基準)

粘度指数向上剤 G - 1 : ポリメタクリレートとオレフィンコポリマーとの混合ポリマー (エポニックデグサ社製、商品名 : V I S C O P L E X 2 - 6 0 2)

【 0 0 7 7 】

各潤滑油用添加剤の各元素含有量は、I C P 元素分析法によって求めた。また、表 1 において、各潤滑油用添加剤の組成物基準としたときの各元素換算の含有量 (元素換算値) 及び組成物における各元素含有量は、各潤滑油用添加剤の各元素含有量と仕込み量との積から求めた。

40

【 0 0 7 8 】

(1) 粘度特性

J I S K 2 2 8 3 「原油及び石油製品 - 動粘度試験方法及び粘度指数算出方法」に準拠して、各潤滑油組成物の 40 及び 100 動粘度並びに粘度指数を測定した。

【 0 0 7 9 】

(2) 酸価及び塩基価

50

J I S K 2 5 0 1 に準拠して、各潤滑油組成物の酸価及び塩酸法による塩基価を測定した。

【 0 0 8 0 】

(3) 硫酸灰分量

J I S K 2 2 7 2 に準拠して、各潤滑油組成物の硫酸灰分量を測定した。

【 0 0 8 1 】

(4) N O x 吹き込み試験 (寿命特性)

各潤滑油組成物について、N O x 吹き込み試験を行った。試験条件を以下に示す。試験後、J I S K 2 5 0 1 に準拠して、各潤滑油組成物の塩酸法による塩基価を測定し、試験前の塩基価に対する試験後の塩基価 ([試験後の塩基価] / [試験前の塩基価]) を「N O x 試験後塩基価残存率」として算出した。本試験においては、数値が大きい (例えば、1 0 % 以上) ほど、潤滑油組成物の塩基価が維持される、すなわち、長寿命であることを意味する。

10

【 0 0 8 2 】

< 試験条件 >

混合ガス：酸素 (8 5 %)、N O 2 (1 0 0 0 p p m) 及び窒素 (残部) の混合ガス

試験温度：1 4 0

試験時間：9 6 時間

【 0 0 8 3 】

(5) S R V 試験 (省燃費性)

各潤滑油組成物について、シリンダオンディスク式往復動摩擦試験機を用いて、S R V 試験を行い、金属間摩擦係数を測定した。試験条件を以下に示す。本試験においては、数値が小さい (例えば、0 . 1 5 以下) ほど、摩擦特性に優れる、すなわち、省燃費性に優れることを意味する。

20

【 0 0 8 4 】

< 試験条件 >

荷重：1 7 0 N

振動数：5 0 H z

試験温度：8 0

試験時間：3 0 分間

30

【 0 0 8 5 】

(6) 高圧 D S C (示差熱分析) 試験 (酸化特性)

各潤滑油組成物について、高圧示差走査熱量計 (高圧 D S C) を用いて、熱量変化を測定し、D S C チャートの立ち上がり温度 (o n s e t) を酸化開始温度として評価した。試験条件を以下に示す。本試験においては、数値が大きい (例えば、2 7 0 以上) ほど、酸化 (すなわち、自己着火 (燃焼) 現象) が起こりにくいことを意味する。

【 0 0 8 6 】

< 試験条件 >

測定雰囲気：空気雰囲気下

圧力：1 . 0 M P a (1 0 a t m)

昇温条件：5 0 で 5 分間保持した後、1 0 / 分で 5 0 0 まで昇温

40

【 0 0 8 7 】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
基油(組成物全量基準)							
基油 A-1		残部	残部	残部	残部	残部	残部
添加剤(組成物全量基準)							
摩耗防止剤 B-1	質量%	0.7	0.7	0	0.7	0.7	0.7
摩耗防止剤 b-1	質量%	0	0	0.7	0	0	0
P 元素換算値 (C(P))	質量 ppm	470	470	500	470	470	470
摩擦調整剤 C-1	質量%	0.15	0.15	0	0	0.15	0.15
Mo 元素換算値 (C(Mo))	質量 ppm	150	150	0	0	150	150
金属系清浄剤 D-1	質量%	1.1	1.1	1.7	1.1	1.0	1.1
金属系清浄剤 D-2	質量%	0	0.3	0	3.3	0	0.6
金属系清浄剤 D-3	質量%	2.1	2.0	0	0	2.4	1.9
Ca 元素換算値 (C(Ca))	質量 ppm	710	770	1100	1300	700	820
Mg 元素換算値 (C(Mg))	質量 ppm	450	430	0	0	500	410
C(Ca) + C(Mg)	質量 ppm	1160	1200	1100	1300	1200	1230
C(Ca) / C(Mg)		1.58	1.79	-	-	1.40	2.00
無灰分散剤 E-1	質量%	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
酸化防止剤 F-1	質量%	0.6	0.6	1.0	0.6	0.6	0.6
粘度指数向上剤 G-1	質量%	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
潤滑油組成物性状							
(組成物全量基準)							
P 含有量	質量 ppm	470	470	500	470	470	470
Mo 含有量	質量 ppm	150	150	0	0	150	150
Ca 含有量	質量 ppm	710	770	1100	1300	700	820
Mg 含有量	質量 ppm	450	430	0	0	500	410
Ca 含有量 + Mg 含有量	質量 ppm	1160	1200	1100	1300	1200	1230
Ca 含有量 / Mg 含有量		1.58	1.79	-	-	1.40	2.00
動粘度 40°C	mm ² /s	61.0	61.3	60.8	61.7	61.2	62.0
100°C	mm ² /s	10.3	10.3	10.2	10.3	10.3	10.4
粘度指数		158	157	156	155	157	154
酸価	mgKOH/g	2.4	2.3	1.8	1.7	2.2	2.5
塩基価	mgKOH/g	4.5	4.5	3.9	4.3	4.5	4.6
硫酸灰分量	質量%	0.58	0.58	0.50	0.54	0.58	0.58
NOx 試験後塩基価残存率	%	15.5	16.2	0.5	23.8	5.5	18.0
SRV 試験金属間摩擦係数		0.14	0.13	0.20	0.22	0.16	0.15
高圧 DSC 酸化開始温度	°C	285	276	254	257	291	265

【 0 0 8 8 】

実施例 1、2 の潤滑油組成物は、高水準で寿命特性、省燃費性及び酸化特性が両立されていた。これに対して、構成元素として硫黄を含む摩耗防止剤を用い、有機モリブデン系摩擦調整剤及びマグネシウムサリシレート系清浄剤を含有しない比較例 1 の潤滑油組成物は、実施例 1、2 の潤滑油組成物に比べて、寿命特性、省燃費性及び酸化特性のいずれにおいても充分ではなかった。また、有機モリブデン系摩擦調整剤及びマグネシウムサリシレート系清浄剤を含有しない比較例 2 の潤滑油組成物は、実施例 1、2 の潤滑油組成物に比べて、寿命特性に優れているものの、省燃費性及び酸化特性は充分でなかった。一方、組成物におけるマグネシウム元素含有量に対するカルシウム元素含有量の比が特定の範囲にない比較例 3 及び 4 の潤滑油組成物においては、寿命特性及び酸化特性が相反関係にあり、これら特性を高い水準で両立できないことが判明した。これらの結果から、本発明のガスエンジン用潤滑油組成物が、寿命特性及び省燃費性に優れ、さらに異常燃焼を抑制することが可能であることが確認された。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
C 1 0 N	10/12	(2006.01)	C 1 0 N	10:12	
C 1 0 N	20/00	(2006.01)	C 1 0 N	20:00	Z
C 1 0 N	20/02	(2006.01)	C 1 0 N	20:02	
C 1 0 N	30/00	(2006.01)	C 1 0 N	30:00	Z
C 1 0 N	40/25	(2006.01)	C 1 0 N	40:25	

審査官 宮地 慧

(56)参考文献 中国特許出願公開第1523088(CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 1 0 M

C 1 0 N