

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4217401号
(P4217401)

(45) 発行日 平成21年2月4日 (2009.2.4)

(24) 登録日 平成20年11月14日 (2008.11.14)

(51) Int.Cl.

F 1

C 1 O M 169/04 (2006.01)

C 1 O M 169/04

C 1 O M 133/56 (2006.01)

C 1 O M 133/56

C 1 O M 159/20 (2006.01)

C 1 O M 159/20

C 1 O M 159/22 (2006.01)

C 1 O M 159/22

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-360701 (P2001-360701)
 (22) 出願日 平成13年11月27日 (2001.11.27)
 (65) 公開番号 特開2002-167593 (P2002-167593A)
 (43) 公開日 平成14年6月11日 (2002.6.11)
 審査請求日 平成16年6月16日 (2004.6.16)
 (31) 優先権主張番号 00204222.4
 (32) 優先日 平成12年11月27日 (2000.11.27)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 500010875
 インフィニウム インターナショナル
 リミテッド
 イギリス オックスフォードシャー オー
 エックス 1 3 6 ビービー アービングド
 ン ミルトン ヒル ビーオーボックス
 1
 (74) 代理人 100059959
 弁理士 中村 稔
 (74) 代理人 100067013
 弁理士 大塚 文昭
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中速 4 ストロークトランクピストン圧縮点火船舶エンジン用潤滑油組成物であって、
 (A) 多量の、潤滑粘度を有するオイルと、(B) 少量の、塩基性物質が少なくとも 1
 種はサリチレートである 1 種より多くの界面活性剤により安定化されている複合体の形態
 にある油溶性過塩基化金属清浄剤添加剤との混合物を含み；

分散剤を含まず；かつ

3 . 5 ~ 1 0 0 の範囲の T B N を有する組成物。

【請求項 2】

(B) において、別の界面活性剤がフェナートである請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 3】

(B) において、金属清浄剤がカルシウム清浄剤である請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

更に、少量の、残留燃料分を含む燃料油を含む請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

分散剤を含まない潤滑油組成物を中速 4 ストロークトランクピストン圧縮点火船舶エン
 ジンにおいて使用する際にピストンアンダークラウン堆積物を制御するための、請求項 1
 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の添加剤 (B) の、該組成物中における使用。

【請求項 6】

20

中速４ストロークトランクピストン圧縮点火船舶エンジンを潤滑化する方法であって、該エンジンに、請求項１～４のいずれか１項に記載の潤滑油組成物を供給することを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、中速４ストロークトランクピストン圧縮点火（ディーゼル）船舶エンジンに適する潤滑油組成物に関するものである。

用語“船舶”は、エンジンを水上船(water-borne vessel)において使用されるものに制限するものではなく；当該技術分野において理解されるように、それは、また、補助発電用のもの及び発電用の上記タイプの主推進固定陸地ベースエンジン(main propulsion stationary land-based engine)用のものを含む。

【０００２】

【従来の技術】

トランクピストンエンジン用潤滑油組成物（又は潤滑剤）が知られており、トランクピストンエンジンオイル又はＴＰＥＯとして称することができる。それらは、それらの性能を改善するための添加剤として、無灰分散剤及び過塩基化清浄剤を含むことが知られている。

EP-A-0 662 508には、３００より高いＴＢＮを有するヒドロカルビル置換フェナート濃縮物、及び少なくとも１種のヒドロカルビル置換サリチレート及びヒドロカルビル置換スルホネートを含む組成物の使用が記載されている。その組成物は、また、エンジンの種々の部分において堆積物の形成を最小化するための分散剤を含む。

EP-A-0 662 508は、数種の添加剤の必要性を教示し、従って、費用感度環境(a cost-sensitive environment)における費用の上昇を教示する。驚くべきことに、分散剤を含まないあるいは分散剤含量の低いＴＰＥＯ（その中において、金属清浄剤は複合体清浄剤である）により、ピストン清浄の分野における優秀な性能が提供されることを見出した。

【０００３】

【発明の内容】

従って、本発明の第１の態様は、中速４ストロークトランクピストン圧縮点火（ディーゼル）船舶エンジン用潤滑油組成物であって、

（Ａ）多量の、潤滑粘度を有するオイルと、（Ｂ）少量の、油溶性過塩基化金属清浄剤の塩基性物質が１種より多くの界面活性剤により安定化されている複合体の形態にある油溶性過塩基化金属清浄剤添加剤との混合物を含み；

実質的に分散剤を含まないかあるいは組成物の質量をベースとして１質量％又は１質量％未満、好ましくは０．５質量％未満の分散剤を含み；かつ

３．５～１００、好ましくは８～１００の範囲のＴＢＮを有する組成物である。

本発明の第２の態様は、分散剤を含まないかあるいは１質量％又は１質量％未満、好ましくは０．５質量％未満の分散剤を含む潤滑油組成物を、中速４ストロークトランクピストン圧縮点火船舶エンジンにおいて使用する際にピストンアンダークラウン堆積物(piston undercrown deposit)を制御するための、第１の態様に記載の添加剤（Ｂ）の、該組成物中における使用である。

本発明の第３の態様は、中速４ストロークトランクピストン圧縮点火船舶エンジンを潤滑化する方法であって、該エンジンに、第１の態様に記載の潤滑油組成物を供給することを含む方法である。

【０００４】

“多量”は、組成物の５０質量％を越えることを意味する。

“少量”は、組成物の５０質量％未満であることを意味し、記載の添加剤の点及び組成物中に存在する全添加剤の全質量％の点の両方につき、添加剤の活性成分として計算した。

“含む”又は同族語は、記載の特徴、工程、整数又は成分の存在を特定するために使用されるが、１つ又はそれより多くの他の特徴、工程、整数、成分又はそれらの群の存在又は

10

20

30

40

50

追加を排除するものではない。

“ T B N (全塩基価) ” は、ASTM D2896により測定されたものであり、かつ、粘度指数は、ASTM D2270により測定されたものである。

本発明の特徴を、以下により詳細に記載する。

本発明の潤滑油組成物は、エンジン回転速度が 200 ~ 2000 rpm、例えば 400 ~ 1000 rpm であり、かつ、シリンダーあたりのブレーキ馬力 (BHP) が 50 ~ 5000、例えば 3000 まで、好ましくは 100 ~ 2000 又は 3000 までの 4 ストローク トランクピストンエンジンにおける使用に適切なものであり得る。

【 0005 】

潤滑油組成物

潤滑油組成物の T B N は、上述したように、3.5 ~ 100、好ましくは 8 ~ 100、及びより好ましくは 10 ~ 60 の範囲にある。好ましくは、潤滑油組成物の粘度指数は、少なくとも 90、より好ましくは少なくとも 95 で、最大 140、例えば 120、好ましくは 110 である。好ましい粘度指数範囲は、95 ~ 115 である。

潤滑油組成物は、例えば、100 での動粘度 (ASTM D445により測定) が少なくとも 9、好ましくは少なくとも 13、より好ましくは 14 ~ 24、例えば 14 ~ 22 mm² s⁻¹ の範囲であってもよい。

組成物の使用において、それは、少量の燃料、例えば残留燃料等で汚染されたものとなることが多く、燃料中におけるアスファルテン成分の存在により生じる清浄問題がもたらされる。本発明により、その問題が軽減され得る。

【 0006 】

(A) 潤滑粘度を有するオイル

潤滑粘度を有するオイル (潤滑油と称されることがある) は、トランクピストンエンジンの潤滑化に適するオイルであってもよい。潤滑油は、適切には、動物油、植物油又は鉱油であってもよい。適切には、潤滑油は、石油誘導潤滑油、例えばナフテン系ベースオイル、パラフィン系ベースオイル又は混合ベースオイルである。あるいはまた、潤滑油は、合成潤滑油であってもよい。適切な合成潤滑油としては、合成エステル潤滑油が挙げられ、その油としては、ジエステル、例えばジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート及びトリデシルアジペート、又はポリマー性炭化水素潤滑油、例えば液体ポリイソブテン及びポリオレフィンが挙げられる。通常、鉱油を使用する。潤滑油は、一般には、60 質量 % より多く、典型的には 70 質量 % より多くの組成物を含んでいてもよく、典型的には、2 ~ 40、例えば 3 ~ 15 mm² s⁻¹ の 100 での動粘度及び 80 ~ 100、例えば 90 ~ 95 の粘度指数を有していてもよい。

他のクラスの潤滑油は、水素分解油 (hydrocracked oil) であり、ここで、精製処理では、水素の存在下で高温及び中圧で、中間及び重質留出フラクションが更に分解される。水素分解油は、典型的には、2 ~ 40、例えば 3 ~ 15 mm² s⁻¹ の 100 での動粘度及び 100 ~ 110、例えば 105 ~ 108 の範囲の粘度指数を有する。

【 0007 】

本件明細書において使用する用語 “ ブライトストック ” は、一般には、28 ~ 36 mm² s⁻¹ の 100 での動粘度を有する減圧残油からの溶剤抽出された脱アスファルト化生成物であり、かつ、典型的には、組成物の質量をベースとして 30 質量 % 未満、好ましくは 20 質量 % 未満、より好ましくは 15 質量 % 未満、最も好ましくは 10 質量 % 未満、例えば 5 質量 % 未満の割合で使用されるベースオイルを意味する。

組成物は、分散剤を全く含まないか、分散剤を実質的に含まないか、あるいは分散剤を 1 質量 % 又は 1 質量 % 未満、好ましくは 0.5 質量 % 未満含むかのいずれかである。より好ましくは、組成物は、0.4 質量 % 未満、より好ましくは 0.3 質量 % 未満、より好ましくは 0.2 質量 % 未満、更により好ましくは 0.1 質量 % 未満、及び最も好ましくは 0.01 質量 % 未満の分散剤を含む。分散剤は、固体及び液体汚染物質をサスペンション中に保持し、それにより、それらをパシベート (passivate) し、スラッジ堆積物を低減すると同時にエンジン堆積物を低減することが主な機能である潤滑油組成物用添加剤である。従

10

20

30

40

50

って、例えば、分散剤は、潤滑油の使用の間の酸化が原因である油不溶性物質をサスペンションに保持し、従って、エンジンの金属部分上におけるスラッジのフロキュレーション及び沈澱又は堆積を防止する。

【 0 0 0 8 】

組成物は、好ましくは、0.015質量%未満、好ましくは0.011質量%未満、より好ましくは0.007質量%未満、更により好ましくは0.004質量%未満、及び最も好ましくは0.0004質量%未満の窒素を含む。

注目すべきクラスの分散剤は、“無灰”であり、これは、金属含有の、従って、灰形成の物質と対照的に、燃焼で実質的に灰を形成しない非金属有機材料を意味する。無灰分散剤は、極性ヘッドを有する長鎖炭化水素を含み、その極性は、例えばO、P又はN原子の包含物から誘導される。炭化水素は、例えば40～500個の炭素原子を有する、油溶性を付与する親油基である。従って、無灰分散剤は、分散される粒子と結合可能な官能基を有する油溶性ポリマー性炭化水素主鎖を含んでいてもよい。

【 0 0 0 9 】

(B) 過塩基化金属清浄剤複合体

清浄剤は、エンジンにおけるピストン堆積物、例えば高温ワニス及びラッカー堆積物の形成を低減する添加剤であり；それは、酸中和特性を有し、サスペンション中に微細固体を維持することが可能である。それは、金属“石鹸”、即ち、酸性有機化合物の金属塩をベースとし、界面活性剤と称されることがある。

清浄剤は、長疎水性尾を有する極性ヘッドを含み、極性ヘッドは、化合物中に酸の金属塩を含む。多量の金属塩基は、過剰の金属化合物、例えば酸化物又は水酸化物を、酸性ガス、例えば二酸化炭素と反応させて、金属塩(metal base)(例えばカーボネート)のミセルの外層として中和清浄剤を含む過塩基化清浄剤を得ることにより包含される。本発明の過塩基化清浄剤は、200～500、好ましくは250～400の範囲のTBNを有していてもよい。

【 0 0 1 0 】

記載したように、清浄剤は、塩基性材料が1種より多くの界面活性剤により安定化されている複合体の形態にある。従って、複合体は、2種又はそれより多くの別の過塩基化清浄剤の混合物とは区別され、そのような混合物の例は、過塩基化フェナート清浄剤と過塩基化サリチレート清浄剤のものである。

当該技術分野においては、過塩基化複合体清浄剤の例が知られている。例えば、国際特許出願公報Nos 97/6643/4/5/6及び7には、1種より多くの酸性有機化合物と塩基性金属化合物との混合物を中和し、その後、過塩基化することにより製造したハイブリッド複合体が記載されている。清浄剤の塩基性ミセルの各々は、従って、複数の界面活性剤により安定化される。

EP-A-0 750 659には、カルシウムフェナートをカルボキシ化し、その後、カルシウムサリチレートとカルシウムフェナートとの混合物を硫化及び過塩基化することにより製造したカルシウムサリチレートフェナート複合体が記載されている。そのような複合体は、“フェナレート(phenalate)”と称することができる。

【 0 0 1 1 】

金属は、アルカリ又はアルカリ土類金属、例えばナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム及びマグネシウムであってもよい。カルシウムが好ましい。

使用することができる界面活性剤としては、有機カルボキシレート、例えば非硫化又は硫化サリチレート；スルホネート；非硫化又は硫化フェナート；チオホスホネート；及びナフテネートを含む。例えば、界面活性剤は、サリチレート及びフェナートであってもよい。

過塩基化金属清浄剤の界面活性剤系のための界面活性剤は、少なくとも1種のヒドロカルビル基を、例えば芳香環上の置換基として含んでいてもよい。本件明細書において使用する用語“ヒドロカルビル”は、その対象の基が、主に、水素及び炭素原子からなり、及び炭素原子を介して分子の残部に結合していることを意味するが、その基の実質的な炭化水

10

20

30

40

50

素特性に悪影響するのに不十分な割合での他の原子又は基の存在を排除するものではない。有利には、本発明における使用のための界面活性剤中におけるヒドロカルビル基は、脂肪族基、このアルキル又はアルキレン基、特にアルキル基であり、それは、線状であっても分枝であってもよい。界面活性剤中の炭素原子の総数は、所望の油溶性を付与するのに少なくとも十分なものであるべきである。

【0012】

複合体清浄剤は、潤滑油組成物の質量をベースとして、0.1～30質量%、好ましくは2～15質量%又は20質量%までの範囲の割合で使用することができる。

他の添加剤、例えば当該技術分野において知られているものを、本発明の潤滑油組成物中に導入してもよい。それらは、例えば、複合体清浄剤でない他の過塩基化金属清浄剤、例えば、アルカリ土類金属（例えばCa又はMg）のフェナート又はサリチレート；耐摩耗剤；酸化防止剤；流動点降下剤；消泡剤；及び/又は解乳化剤を含んでいてもよい。これらのうち、耐摩耗剤については、以下において更に詳細に記載する。

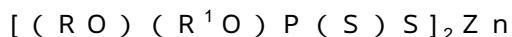
【0013】

耐摩耗剤

ジヒドロカルビルジチオホスフェート金属塩は、知られているクラスの耐摩耗剤の構成要素となる。ジヒドロカルビルジチオホスフェート金属中における金属は、アルカリ又はアルカリ土類金属、又はアルミニウム、鉛、錫、モリブデン、マンガン、ニッケル又は銅であってもよい。錫塩が好ましく、好ましくは潤滑油組成物の全質量をベースとして0.1～1.5質量%、好ましくは0.5～1.3質量%の範囲にある。それらは、知られている技術に従って、最初に、ジヒドロカルビルジチオリン酸（DDPA）を、通常は、1種又はそれより多くのアルコール又はフェノールと P_2S_5 との反応により形成し、その後、形成されたDDPAを亜鉛化合物で中和することにより製造することができる。例えば、ジチオリン酸は、第1級及び第2級アルコールの混合物を反応させることにより製造することができる。あるいはまた、全体的に第2の特性のヒドロカルビル基及び全体的に第1の特性のヒドロカルビル基の両方を含む複数のジチオリン酸を製造することができる。亜鉛塩を製造するために、塩基性又は中性亜鉛化合物を使用してもよいが、酸化物、水酸化物及びカーボネートが最も一般的に使用される。商業的な添加剤は、過剰な亜鉛を含むことが多く、これは、中和反応における過剰の塩基性亜鉛化合物の使用によるものである。

【0014】

好ましいジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛は、ジヒドロカルビルジチオリン酸の油溶性塩であり、また、以下の式により表すことができる：



（式中、R及び R^1 は、1～18個、好ましくは2～12個の炭素原子を含む同一又は異なるヒドロカルビル基であってもよく、アルキル、アルケニル、アリール、アリールアルキル、アルカリール及びシクロ脂肪族基等の基を含む）。R及び R^1 として特に好ましいものは、2～8個の炭素原子を有するアルキル基である。従って、その基は、例えば、エチル、n-プロピル、1-プロピル、n-ブチル、1-ブチル、sec-ブチル、アミル、n-ヘキシル、1-ヘキシル、n-オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル、2-エチルヘキシル、フェニル、ブチルフェニル、シクロヘキシル、メチルシクロペンチル、プロベニル、ブテニルであってもよい。油溶性を得るために、ジチオリン酸中における（即ち、R及び R^1 中における）炭素原子の総数は、一般には、5又はそれより高いであろう。ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛は、従って、ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含んでいてもよい。

【0015】

添加剤を含む1種又はそれより多くの添加剤パッケージ又は濃縮物を製造し、それにより、添加剤（B）及び他の添加剤を、提供されるべきである場合には、潤滑粘度を有するオイル（ベースオイル）に同時に添加して、潤滑油組成物を形成可能であることが望ましいが、必須ではない。潤滑油中への添加剤パッケージの溶解は、溶剤により、及びマイルドな加熱を伴う混合により促進することができるが、必須ではない。添加剤パッケージは、

典型的には、それが所定量のベース潤滑剤と組み合わせられた時の最終配合物において所望濃度を提供し、及び／又は所定の機能を発揮するのに適切な量で添加剤を含むように配合される。従って、添加剤（Ｂ）及び他の添加剤は、提供されるべきである場合には、少量のベースオイル又は他の適合性溶剤及び他の所望の添加剤と混合して、添加剤パッケージをベースとして、例えば２．５～９０質量％、好ましくは５～７５質量％、最も好ましくは８～６０質量％の添加剤の適切な割合の量において活性成分含有添加剤パッケージを形成することができ、残部はベースオイルである。

【００１６】

最終配合物は、典型的には、約５～４０質量％の添加剤パッケージを含んでいてもよく、残部はベースオイルである。

10

本件明細書において使用する用語“活性成分”（a . i . ）は、希釈剤でない添加剤材料を意味する。

本件明細書において使用する用語“油溶性”又は“油分散性”は、必ずしも、化合物又は添加剤が、全ての割合でベースオイル中において、溶性、溶解性、混和性、又は懸濁可能であることを示す訳ではない。これらは、しかしながら、それらが、例えば、オイルが使用される環境においてそれらの所定の作用が発揮されるのに十分な程度でオイル中に溶解又は安定分散性であることを意味する。更に、所望なら、他の添加剤の更なる導入により、また、特定の添加剤の高レベルでの導入が可能となる。

本発明の潤滑油組成物は、混合前及び後に化学的同一性が保たれ得る又は得ない、所定の個々の（即ち、別々の）成分を含む。

20

【００１７】

【実施例】

実施例

以下の実施例により、本発明を説明するが、これらに限定されることを意味する訳ではない。

成分

実施例において使用した成分は次のとおりである：

過塩基化金属清浄剤

- B 1 - １６８のＴＢＮを有するカルシウムサリチレート
- B 2 - ２８０のＴＢＮを有するカルシウムサリチレート
- B 3 - ３００のＴＢＮを有するカルシウムサリチレート
- B 4 - ２５０のＴＢＮを有するカルシウムフェナート
- B 5 - 例えばEP-A-0 750 659に記載されたように、カルシウムサリチレートとカルシウムフェナートとの混合物を硫化し、その後過塩基化することにより製造した、２７０のＴＢＮを有するカルシウムサリチレート／フェナート複合体
- B 6 - 例えば国際特許出願公報Nos 97/6643/4/5/6及び7に記載されたように、サリチル酸、フェノール及び塩基性カルシウム化合物の混合物を過塩基化することにより製造した、３２５のＴＢＮを有するカルシウムサリチレート／フェナートハイブリッド複合体。

30

分散剤

- D - ポリイソブテンスクシンイミド

40

【００１８】

潤滑油組成物及び試験

トランクピストン船舶ディーゼル潤滑油としての潤滑油組成物を、ベースストック、１種又はそれより多くの成分Ｂ１～Ｂ６及び場合により分散剤（Ｄ）を混合することにより製造した。混合は、高温で行った。４つの組成物を調製したが、２つ（オイル１及び２）は、本発明のオイルであり、２つ（参照オイル１及び２）は比較用のものである。参照オイル３、商業的に入手可能なトランクピストン船舶ディーゼル潤滑油を、また、比較の目的で試験した。５つのオイルの全ては３０のＴＢＮを有し；それらは、以下の添加剤を含んでおり、ここで、マル印は、添加剤の存在を示す：

【００１９】

50

オイル	B1	B2	B3	B4	B5*	B6*	D
オイル 1			○			○	
オイル 2						○	
参照オイル 1	○			○			
参照オイル 2	○	○		○			○
参照オイル 3					○		○

10

D は、存在するのなら、オイルの 1 質量 % を越え、* は複合体清浄剤を示す。

各オイルは、本件明細書において記載したような他の添加剤成分を含む。

【 0 0 2 0 】

各オイルは、それを用いて、実験室単気筒カタピラ / A V L 1 Y 5 4 0 試験エンジンを潤滑化し、重質燃料について操作し、一定の速度及び荷重条件 (1 4 0 0 r p m、B M E P 1 8 . 2 b a r) で 9 6 時間のランにより試験した。試験終了時、エンジンのピストンを分解し、CRC Manual No. 18 (1991), Chapter V, "Modified CRC Diesel Piston Rating Method" に記載された C R C 評価手段に従って視覚的に評価した。

20

各オイルは、ピストンアンダークラウンの清浄性について評価した。この領域には、特に、堆積物が蓄積する傾向があり、従って、潤滑剤性能の評価につき特に重要な関心をもたられる。

各試験後、ピストンを清浄化し、再び組み立ててエンジンとし、エンジンを溶剤でフラッシュした。

【 0 0 2 1 】

結果

以下の表に結果を、加重デメリットとして記載した。より低い値が、優秀な性能を示す。

オイル	アンダークラウン
オイル 1	1 0 8 . 4
オイル 2	1 1 4 . 1
参照オイル 1	1 9 2
参照オイル 2	1 9 3 . 5 * (s t d : 9 . 1 9)
参照オイル 3	2 3 5 . 9

30

40

* 3 試験の平均。他の全ては単回試験結果である。

結果から、ピストンアンダークラウン領域における本発明のオイルの両方の優秀性が説明される。

フロントページの続き

(74)代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(72)発明者 ローレント チャンバード

イギリス オックスフォードシャー エスエヌ7 8エヌキュー スタンフォード イン ザ ヴ
ェイル ハンターズフィールド 27ビー

(72)発明者 アドリアン ダン

イギリス オックスフォードシャー エスエヌ7 7アールエヌ ファリングドン アッフینگ
トン クレイヴン コモン 22

(72)発明者 テレンス ガーナー

イギリス オックスフォード オックスフォードシャー オーエックス11 7エスユー デイド
コット アーンデイル ベック 8

審査官 木村 敏康

(56)参考文献 特開2000-319683(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M 169/04