

明 細 書

発明の名称：クロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物
技術分野

[0001] 本発明は、クロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物に関する。

背景技術

[0002] 主に大型船舶に使用される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。本発明はこのクロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物（以下、単にシステム油組成物ともいう）に関する。

[0003] システム油組成物は、クロスヘッド型ディーゼル機関のシリンダーとピストン（ピストンリング）間の潤滑以外の部位を潤滑するために使用されるものである。具体的な潤滑部位にはクランク軸やピストン軸受部位のほか、カムや動力取り出し用ギヤがあるため、十分な粘度と耐摩耗性や耐焼付性が要求される。また、ピストンの燃焼部裏側（アンダークラウンと称される）を冷却するためにも使用されるため、非常に高い酸化安定性や清浄性が求められる。

[0004] また、システム油組成物は、通常、潤滑油劣化によるスラッジ、摩耗粉あるいは水分等の不純物の除去を目的として遠心清浄機や各種フィルタ、ストレーナー等の浄油装置を通して浄化される。遠心清浄機においては、水を媒体として使用するため、潤滑油中の添加剤及び水が高温で接触することになるため、加水分解が起こりやすく、あるいは添加剤同士の相互作用により沈殿が生成し易いため耐水性が必要である。そのため、これらの問題を解決するため、様々な努力がなされている（下記特許文献1～4を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-231115号公報

特許文献2：特開2010-523733号公報

特許文献3：特開2002-275491号公報

特許文献4：特表2009-185293号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] システム油組成物は前述のような環境での使用のため、前述の性能の他、高い潤滑性を保持する必要がある、SAE 30程度の比較的高い粘度グレードが使用されている。このため、自動車用ディーゼルエンジン油として使用されている、粘度指数向上剤を使用したいいわゆるマルチグレード油は、システム油組成物としては使用されていない。しかしながら、近年原油の高騰から燃料油の価格が上昇しており、船用機関も更なる高効率化、燃費改善が必要となってきている。

[0007] 本発明の課題は、以上のような事情に鑑み、耐熱性に優れ、さらに燃費改善に有効なクロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物を提供すること、また当該システム油組成物を使用することによりクロスヘッド型ディーゼル機関の効率を改善する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の基油組成ならびに添加剤を含有するクロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物が上記課題を改善できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、(A) 鉱油および／または合成油を基油とし、50℃における動粘度が $35 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上で、50℃における高せん断粘度が $45 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、かつ、70℃における高せん断粘度が $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 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ステム油組成物にある。

[0010] また、前述のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物は、第1の形態として、(A) 基油が、100℃における動粘度が $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $9 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である基油と、100℃における動粘度が $9 \text{ mm}^2/\text{s}$ を超え $15 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である基油の混合物であることを特徴とする前記クロスヘ

ッド型ディーゼル機関用システム油組成物であることが好ましい。

[0011] また、前述のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物は、第2の形態として、(A) 基油が100℃における動粘度が15 mm²/sを超え30 mm²/s以下である基油と100℃における動粘度が3 mm²/sを超え12 mm²/s以下である基油の混合物であって、100℃における動粘度が15 mm²/sを超え30 mm²/s以下である基油の基油合計量に占める割合が7質量%以上であり、(B) PSSIが30以下である粘度指数向上剤を含有するクロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物であることが好ましい。

[0012] また、さらに本発明クロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物は、第2の形態として、前記(B) 粘度指数向上剤がオレフィン重合体、分子内にビニル芳香族炭化水素構造を有する星型重合体およびメチルメタクリレート重合体より選ばれる少なくとも1種であるクロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物であることが好ましい。

[0013] また、本発明クロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物は、さらに(C) 金属系清浄剤および(D) リン系化合物を含有するクロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物であることが好ましい。

[0014] また、本発明は、前記クロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物を使用してクロスヘッド型ディーゼル機関の効率を向上させる方法である。

発明の効果

[0015] 本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物は、船舶用2ストローククロスヘッド型機関のシステム油（クランクケース油）だけでなく、船舶用およびコ・ジェネレーション発電用4サイクル中速トランクピストン機関用エンジン油（クランクケース油）としても好適に用いられるものである。

発明を実施するための形態

[0016] 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ステム油組成物における基油については特に制限はなく、通常の潤滑油

に使用される鉱油系基油及び／又は合成油系基油が使用できる。

[0017] 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GTLWAX（ガストゥリキッドワックス）を異性化する手法で製造される潤滑油基油等が例示できる。

[0018] 鉱油系基油の全芳香族分は、特に制限はないが、好ましくは40質量%以下であり、より好ましくは30質量%以下である。鉱油系基油の全芳香族分は0質量%でも良いが、添加剤の溶解性の点で、1質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることがさらに好ましく、20質量%以上であることが特に好ましい。基油の全芳香族分が40質量%を超える場合は、酸化安定性が劣るため好ましくない。

[0019] なお、上記全芳香族分とは、ASTM D2549に準拠して測定した芳香族留分（aromatic fraction）含有量を意味する。通常この芳香族留分には、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、これらのアルキル化物、ベンゼン環が四環以上縮合した化合物、及びピリジン類、キノリン類、フェノール類、ナフトール類等のヘテロ芳香族を有する化合物等が含まれる。

[0020] また、鉱油系基油中の硫黄分は、特に制限はないが、1質量%以下であることが好ましく、0.7質量%以下であることがさらに好ましい。鉱油系基油中の硫黄分は0質量%でも良いが、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上である。鉱油系基油が硫黄分をある程度含むことにより、添加剤の溶解性を十分に高めることができる。

[0021] 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；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が例示できる。

[0022] 本発明では、基油として、鉱油系基油、合成油系基油又はこれらの中から選ばれる2種以上の基油の任意の混合物等が使用できる。例えば、1種以上の鉱油系基油、1種以上の合成油系基油、1種以上の鉱油系基油と1種以上の合成油系基油との混合油等を挙げることができる。

[0023] 使用する基油の動粘度は、特に制限はないが、100℃での動粘度は、3～40 mm²/sであることが好ましく、より好ましくは6～20 mm²/s、特に好ましくは7～12 mm²/sである。基油の100℃での動粘度が40 mm²/sを超える場合は、低温粘度特性が悪化し、一方、その動粘度が3 mm²/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、また基油の蒸発損失が大きくなるため、それぞれ好ましくない。なお、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。

[0024] 使用する基油の粘度指数は、特に制限はないが、低温から高温まで優れた粘度特性が得られるように、その値は好ましくは80以上であり、より好ましくは90以上であり、更に好ましくは95以上である。一方、基油の粘度指数の上限についても特に制限はなく、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のような135～180程度のものや、コンプレックスエステル系基油やHVI-PAO系基油のような150～250程度のものも使用することができるが、添加剤の溶解性や貯蔵安定性の点で120以下であることが好ましく、110以下であることが更に好ましい。

- [0025] 本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物は、 50°C における動粘度が $35\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上で、 50°C における高せん断粘度が $45\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、かつ、 70°C における高せん断粘度が $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であることを特徴とする。
- [0026] ここで、 50°C における動粘度は、好ましくは $40\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $42\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であり、また、好ましくは $150\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $80\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、さらに好ましくは $60\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。また、 50°C における高せん断粘度は、好ましくは $43\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、より好ましくは $40\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、また、好ましくは $25\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上である。また、 70°C における高せん断粘度は、好ましくは $15.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、より好ましくは $16.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であり、また、好ましくは $35\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、より好ましくは $25\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、さらに好ましくは $20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。
- [0027] なお、システム油組成物の 50°C における動粘度が $35\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満では、システム油供給系の油圧が所定圧に達せずシステム油の供給不足となり焼付きが発生する恐れがある。一方、システム油組成物の 50°C における動粘度が $150\text{ mm}^2/\text{s}$ を超える場合はオイルポンプの効率が悪化する。
- [0028] また、システム油組成物の 50°C における高せん断粘度が $45\text{ mPa}\cdot\text{s}$ を超える場合は、クロスヘッド型ディーゼル機関の効率向上効果を得ることができない。一方、システム油組成物の 50°C における高せん断粘度が $25\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より低い場合は、軸受部での油膜形成性が不足し焼付きが発生する恐れがある。
- [0029] また、システム油組成物の 70°C における高せん断粘度が $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満の場合には、過給機における油膜形成性が不足し焼付きが発生する恐れがある。一方、システム油組成物の 70°C における高せん断粘度が $25\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であれば、クロスヘッド型ディーゼル機関の効率向上効果が大きくなる。また、 70°C における高せん断粘度が $35\text{ mPa}\cdot\text{s}$ を超える場合には過給機の効率が悪化する。

- [0030] なお、本発明において、高せん断粘度は、せん断速度が 10^6 s^{-1} であり、ASTM D4683に規定される測定法に準拠して、規定する温度で測定されるものである。
- [0031] 本発明の第1の形態では、システム油組成物が(A)鉱油および/または合成油を基油とし、 50°C における動粘度が $35 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上で、 50°C における高せん断粘度が $45 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、かつ、 70°C における高せん断粘度が $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であり、さらに、基油が(A) 100°C における動粘度が $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $9 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である基油と、 100°C における動粘度が $9 \text{ mm}^2/\text{s}$ を超え $15 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である基油の混合物であることが好ましい。
- [0032] 100°C における動粘度が $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $9 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である基油は、 100°C における動粘度が $4 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $8 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましい。また、 100°C における動粘度が $9 \text{ mm}^2/\text{s}$ を超え $15 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である基油は、 100°C における動粘度が $9.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $12 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $11 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが更に好ましい。
- [0033] 100°C における動粘度が $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満では、蒸発性が高く、潤滑性および冷却性が不足する。また、 100°C における動粘度が $15 \text{ mm}^2/\text{s}$ を超えると、 50°C における高せん断粘度を $45 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下とすることが難しくなり、クロスヘッド型ディーゼル機関の効率向上効果が十分得られない。
- [0034] (A) 100°C における動粘度が $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $9 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である基油（低動粘度基油）と、 100°C における動粘度が $9 \text{ mm}^2/\text{s}$ を超え $15 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である基油（高動粘度基油）の混合物とすることで、基油の分子量分布が大きくなり、狭い分子量分布の基油より粘度指数が大きくなり、 70°C における高せん断粘度を $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上としながら、より低い 50°C における高せん断粘度を得ることができる。これにより、より高いクロスヘッド型ディーゼル機関の効率向上効果を得ることができる。なお、低動

粘度基油と高動粘度基油との質量比（低動粘度基油／高動粘度基油）は、蒸発性を抑制する観点から、5／95～40／60の範囲が好ましい。

[0035] 本発明の第2の形態では、（A）鉱油および／または合成油を基油とし、50℃における動粘度が35 mm²/s以上で、50℃における高せん断粘度が45 mPa・s以下、かつ、70℃における高せん断粘度が15 mPa・s以上であり、さらに、（A）基油が100℃における動粘度が15 mm²/sを超え30 mm²/s以下である基油と100℃における動粘度が3 mm²/sを超え12 mm²/s以下である基油の混合物であって、100℃における動粘度が15 mm²/sを超え30 mm²/s以下である基油の基油合計量に占める割合が7質量%以上であり、（B）PSSIが30以下である粘度指数向上剤を含有することが好ましい。

[0036] 100℃における動粘度が3 mm²/sを超え12 mm²/s以下である基油は、100℃における動粘度が3 mm²/sを超え9 mm²/s以下であることが好ましく、4 mm²/s～8 mm²/sであることが更に好ましく、6 mm²/s～8 mm²/sであることがより一層好ましい。100℃における動粘度が3 mm²/s以下では、蒸発性が高く、潤滑性および冷却性が不足する。また、100℃における動粘度が12 mm²/sを超えると、クロスヘッド型ディーゼル機関の効率向上効果が十分得られない。

[0037] 100℃における動粘度が15 mm²/sを超え30 mm²/s以下である基油の割合が混合基油合計の7質量%以上、好ましくは10質量%以上である。7質量%より少ない場合は清浄性が悪化し、40質量%を超える場合は酸化安定性が悪化する。

[0038] 粘度指数向上剤としては、具体的には、各種メタクリル酸エステルから選ばれる1種又は2種以上のモノマーの重合体又は共重合体若しくはその水添物などのいわゆる非分散型粘度指数向上剤、又はさらに窒素化合物を含む各種メタクリル酸エステルを共重合させたいわゆる分散型粘度指数向上剤、非分散型又は分散型エチレン- α -オレフィン共重合体（ α -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等が例示できる）若しくはその

水素化物、ポリイソブチレン若しくはその水添物、スチレンージエン共重合体の水素化物、スチレンー無水マレイン酸エステル共重合体及びポリアルキルスチレン等が挙げられる。

[0039] これら粘度指数向上剤の分子量は、せん断安定性を考慮して選定することが必要である。具体的には、粘度指数向上剤の重量平均分子量は、例えば分散型及び非分散型ポリメタクリレートの場合では通常10,000~300,000、好ましくは50,000~200,000であり、分散型及び非分散型オレフィン共重合体の場合は通常10,000~300,000、好ましくは50,000~200,000、星形ポリマーの場合は通常100,000~700,000、好ましくは250,000~500,000である。

[0040] 本発明に係る粘度指数向上剤のPSSI（パーマネントシアスタビリティインデックス）は30以下であることが好ましく、より好ましくは20以下、さらに好ましくは10以下、特に好ましくは8以下、最も好ましくは6以下である。PSSIが30を超える場合には、動力取り出し用ギヤにおいてせん断され粘度が低下し油膜形成能低下により焼付きが発生する恐れがある。

[0041] なお、ここでいう「PSSI」とは、ASTM D 6022-01 (Standard Practice for Calculation of Permanent Shear Stability Index) に準拠し、ASTM D 6278-02 (Test Method for Shear Stability of Polymer Containing Fluids Using a European Diesel Injector Apparatus) により測定されたデータに基づき計算された、ポリマーの永久せん断安定性指数 (Permanent Shear Stability Index) を意味する。

[0042] 本願発明においては、粘度指数向上剤の中でも、オレフィン系モノマーの重合体である非分散型又は分散型エチレンー α -オレフィン共重合体（ α -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等が例示できる）若しくはその水素化物、ポリイソブチレン若しくはその水添物、スチレンージエン共重合体の水素化物、及びポリアルキルスチレン等が好ましい。ま

た、これらの中でも、スチレンージエン共重合体およびその水素化物からなるスターポリマーやエチレンー α -オレフィン共重合体又はその水素化物がさらに好ましい。特に、スターポリマーが好ましい。これを用いた場合には、特にせん断安定性に優れたシステム油組成物を得ることができる。上記粘度指数向上剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を任意の量で含有させることができる。

[0043] 粘度指数向上剤の含有量は、通常システム油組成物基準で1.0～15.0質量%であり、好ましくは1.5～10.0質量%、より好ましくは2.0～8.0質量%である。粘度指数向上剤の含有量が1.0質量%より少ない場合には、粘度の向上効果が十分ではなく、また、含有量が15.0質量%を超える場合には、システム油組成物のせん断安定性が悪化および清浄性が悪化するおそれがある。

[0044] 本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物は、更に（C）金属系清浄剤および（D）リン化合物を含有することが好ましい。

[0045] 金属系清浄剤としては、特に制限はなく、公知のアルカリ金属又はアルカリ土類金属スルホネート系清浄剤、アルカリ金属又はアルカリ土類金属フェネート系清浄剤、アルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレート系清浄剤、アルカリ金属又はアルカリ土類金属ナフテネート系清浄剤、アルカリ金属又はアルカリ土類金属ホスホネート系清浄剤及びこれらの2種以上の混合物（コンプレックスタイプも含む）等が挙げられる。

[0046] ここでいうアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム、バリウム等が挙げられ、アルカリ土類金属であることが好ましく、カルシウム又はマグネシウムであることが特に好ましい。なお、これら金属系清浄剤の全塩基価及び添加量は要求されるシステム油の性能に応じて任意に選択することができる。

[0047] なお、上記金属系清浄剤には、中性の金属系清浄剤だけでなく、（過）塩基性金属系清浄剤も含まれるが、本発明においては、炭酸カルシウム及び／又はホウ酸カルシウムを有する（過）塩基性金属系清浄剤であることが好ま

しい。

[0048] 本発明においては、金属系清浄剤としては清浄性や水分離性の面から、フェネートあるいはサリシレートあるいはその混合物が好ましい。特にサリシレートは摩擦を低減できることから最も好ましい。

[0049] 金属系清浄剤の塩基価は、特に制限はないが、通常20mg KOH/g以上であることが好ましく、より好ましくは100mg KOH/g以上、特に好ましくは150mg KOH/g以上、である。また通常500mg KOH/g以下であることが好ましく、より好ましくは350mg KOH/g以下、特に好ましくは300mg KOH/g以下である。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（以下同じ）。

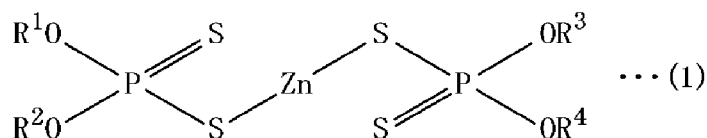
[0050] 本発明において、金属系清浄剤の含有量は、特に制限はないが、組成物全量基準で、通常1～30質量%であり、好ましくは2～20質量%、より好ましくは2.5～10質量%である。金属換算量としての含有量は、好ましくは0.12～1.0質量%、より好ましくは0.15～0.7質量%、さらに好ましくは0.17～0.5質量%である。金属系清浄剤の金属換算量としての含有量が0.1質量%未満の場合は、疲労寿命や極圧性の向上が不十分であり、一方、4.0質量%を超えると、耐水性が低下するため、それぞれ好ましくない。

[0051] 本発明のシステム油組成物には、摩耗防止性を向上させるため（D）リン系化合物が添加されることが好ましい。

[0052] リン化合物としては、具体的には、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、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、これらの誘導体等が挙げられる。

[0053] 本発明におけるリン系化合物としてはジアルキルジチオリン酸亜鉛が好ましい。アルキルジチオリン酸亜鉛としては、下記の一般式（1）：

[化1]



で表されるもの等が例示できる。

[0054] 上記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ個別に、炭素数1～24の炭化水素基を示すが、これら炭素数1～24の炭化水素基としては、炭素数1～24の直鎖状又は分枝状のアルキル基であることが好ましい。また、炭化水素基は、好ましく炭素数3以上であり、また好ましくは炭素数12以下であり、さらに好ましくは8以下である。また、アルキル基としては第1級でも、第2級でも、第3級であってもよいが、第1級もしくは第2級もしくはその混合物が好ましく、第2級であることが最も好ましい。

[0055] 本発明においては硫黄を含まないリン化合物も使用してもよい。この例としては、例えば、亜リン酸；上記炭素数1～30の炭化水素基を1つ有する亜リン酸モノエステル、；上記炭素数1～30の炭化水素基を2つ有する亜リン酸ジエステル；上記炭素数1～30の炭化水素基を3つ有する亜リン酸トリエステル；及びこれらの混合物あるいはこれらの金属塩を挙げることができる。なお、亜リン酸モノエステルならびに亜リン酸ジエステルの互変異性体であるホスホン酸エステルもこの化合物に含まれる。

[0056] これらのリン系化合物を混合して用いることも問題はない。

[0057] 本発明のシステム油組成物において、リン化合物の含有量は、組成物全量を基準として、リン元素換算で、通常0.001～0.3質量%であるが、好ましくは0.01～0.2質量%、より好ましくは0.03～0.1質量%である。上記(D)成分のリン元素換算での含有量が0.001質量%未満の場合は、摩耗防止性が不十分となる傾向にあり、0.3質量%を超えても添加量に見合うだけの効果が得られず、また、劣化してデポジットの原因となることがある。

[0058] 本発明のシステム油組成物には、更にその性能を向上させるために、又は、その他の目的に応じて、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、前述したリン系化合物以外の摩耗防止剤又は極圧剤、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、消泡剤、及び着色剤等の添加剤等を挙げることができる。

[0059] 無灰分散剤としては、潤滑油に用いられる任意の無灰分散剤を用いることができるが、例えば、炭素数40～400の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有する含窒素化合物又はその誘導体が挙げられる。ここでいう含窒素化合物としては、例えば、コハク酸イミド、ベンジルアミン、ポリアミン、マンニヒ塩基等が挙げられ、その誘導体としては、これら含窒素化合物にホウ酸、ホウ酸塩等のホウ素化合物、(チオ)リン酸、(チオ)リン酸塩等のリン化合物、有機酸、ヒドロキシ(ポリ)オキシアルキレンカーボネート等を作用させた誘導体等が挙げられる。本発明においては、これらの中から任意に選ばれる1種類あるいは2種類以上を配合することができる。

[0060] 本発明において、無灰分散剤を配合する場合の含有量は、特に制限はないが、通常組成物全量基準で0～5質量%、好ましくは0.2～3質量%、さらに好ましくは0.5～2質量%である。無灰分散剤の含有量が上記未満の場合、硫酸中和速度が十分でない傾向にあり、清浄性の効果も十分ではない。また、上記範囲を超える場合、含有量に見合う効果が得られないばかりか、耐水性が大幅に低下する。

[0061] 酸化防止剤としては、フェノール系、アミン系等の無灰酸化防止剤等あるいは金属系酸化防止剤が挙げられる。これらの中では高温清浄性能の維持性の点で、アミン系酸化防止剤が好ましい。これらの含有量は、組成物全量基準で、通常0.1～5質量%、好ましくは0.5～2質量%である。

[0062] リン系化合物以外の摩耗防止剤（又は極圧剤）としては、潤滑油に用いられる任意の摩耗防止剤が使用できる。例えば、硫黄系、リン系、硫黄ーリン

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、ジサルファイド類、ポリサルファイド類、硫化オレフィン類、硫化油脂類等が挙げられる。本発明の潤滑油組成物において、これらの摩耗防止剤（又は極圧剤）を使用する場合、その含有量は、特に制限はないが、組成物全量基準で、通常0.01～5質量%である。

[0063] 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。これらの含有量は、組成物全量基準で、通常0.01～5質量%である。

[0064] 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、又はイミダゾール系化合物等が挙げられる。

[0065] 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、又は多価アルコールエステル等が挙げられる。

[0066] 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、又は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。

[0067] 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ジアゾール、ベンゾトリアゾール又はその誘導体、1,3,4-チアジアゾールポリスルフィド、1,3,4-チアジアゾリル-2,5-ビスジアルキルジチオカーバメート、2-(アルキルジチオ)ベンゾイミダゾール、又は β -(α -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。

[0068] 消泡剤としては、例えば、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のエステル、メチルサリシレートと α -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。

[0069] これらの添加剤を本発明のシステム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。

実施例

[0070] 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。

[0071] (実施例1～5、比較例1～5)

3気筒過給機付2ストローククロスヘッド型機関(3UEC37LA機関)により燃費試験を実施した。仕様を以下に、結果を表1に示す。

[0072] シリンダー内径：370mm

ピストン行程：880mm

出力：1105kW

回転数：188rpm

燃料：A重油(硫黄分0.08～0.09質量%)

シリンダー油：塩基価40mgKOH/g、SAE50

[0073] 表1中、燃費向上率は、市販システム油(塩基価5.3mgKOH/g、SAE30)に対する向上率により示している。プラスは市販システム油よりも燃費が向上(低減)したことを示し、マイナスは市販システム油よりも燃費が悪化(増大)したことを示す。なお、燃費に対する摩擦損失の割合は6

． 5 %である。

[0074] [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
基油									
基油 1	質量% *1	55	51	55	57	55	55	23	—
基油 2	質量% *1	—	—	—	—	—	—	—	—
基油 3	質量% *1	30	39	30	28	30	30	77	—
基油 4	質量% *1	15	10	15	15	15	15	—	—
基油 5	質量% *1	—	—	—	—	—	—	—	25
基油 6	質量% *1	—	—	—	—	—	—	—	75
基油 7	質量% *1	—	—	—	—	—	—	—	—
添加剤									
金属系清浄剤 1 (組成物中のCa分)	質量% *2	2.75 (0.254)	2.75 (0.254)	2.00 (0.182)	3.92 (0.357)	2.75 (0.254)	2.75 (0.254)	2.75 (0.254)	2.75 (0.254)
金属系清浄剤 2 (組成物中のCa分)	質量% *2	—	—	—	—	—	—	—	—
ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (組成物中のP分)	質量% *2	0.55 (0.04)	0.55 (0.04)	0.55 (0.04)	0.55 (0.04)	0.55 (0.04)	0.55 (0.04)	0.55 (0.04)	0.55 (0.04)
粘度指数向上剤 1	質量% *2	4.7	4.7	4.7	4.7	—	4.7	—	—
粘度指数向上剤 2	質量% *2	—	—	—	—	—	—	—	—
粘度指数向上剤 3	質量% *2	—	—	—	—	—	—	—	—
流動点降下剤	質量% *2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
消泡剤	質量% *3	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
基油の動粘度 (100°C)	mm ² /s	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	8.6	8.9
組成物の塩基価 (過塩素酸法)	mgKOH/g	7.0	7.0	5.1	10.0	7.0	7.0	7.0	7.0
組成物の動粘度 (40°C)	mm ² /s	82.16	81.33	81.55	82.60	76.53	82.16	71.40	69.70
組成物の動粘度 (100°C)	mm ² /s	11.54	11.56	11.51	11.58	10.67	11.52	9.03	9.30
組成物の高せん断粘度 (50°C)	mPa・s	31.1	31.0	30.9	31.1	30.1	30.7	37.0	39.2
組成物の高せん断粘度 (70°C)	mPa・s	16.7	16.8	16.5	16.7	16.0	16.7	18.5	18.0
動粘度 (50°C)	mm ² /s	53.3	53.0	53.3	53.6	49.5	52.6	44.9	44.5
燃費向上率 (対市販システム油)		0.84	0.87	0.84	0.81	0.88	0.85	0.65	0.63
せん断安定性									
せん断後の動粘度 (100°C)	mm ² /s	11.46	11.45	11.41	11.48	9.94	11.43	9.02	9.29
パネルコーキング試験 付着物重量	mg	52	57	58	52	49	46	39	41

[0075]

[表2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	参考例
基油							
基油 1	質量% *1	—	—	85	—	100	市販 システム油
基油 2	質量% *1	—	—	15	—	—	
基油 3	質量% *1	67	—	—	50	—	
基油 4	質量% *1	33	15	—	20	—	
基油 5	質量% *1	—	—	—	30	—	
基油 6	質量% *1	—	—	—	—	—	
基油 7	質量% *1	—	85	—	—	—	
添加剤							
金属系清浄剤 1 (組成物中のCa分)	質量% *2	2.75 (0.254)	2.75 (0.254)	2.75 (0.254)	2.75 (0.254)	2.75 (0.254)	
金属系清浄剤 2 (組成物中のCa分)	質量% *2	—	—	—	—	—	
ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (組成物中のP分)	質量% *2	0.55 (0.04)	0.55 (0.04)	0.55 (0.04)	0.55 (0.04)	0.55 (0.04)	
粘度指数向上剤 1	質量% *2	—	—	—	—	9	
粘度指数向上剤 2	質量% *2	—	—	—	—	—	
粘度指数向上剤 3	質量% *2	—	—	—	—	—	
流動点降下剤	質量% *2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	
消泡剤	質量% *3	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	
基油の動粘度(100℃)	mm ² /s	14.8	11.5	4.7	10.9	4.4	
組成物の塩基価(過塩素酸法)	mgKOH/g	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	5.3
組成物の動粘度 (40℃)	mm ² /s	149.7	85.00	54.40	88.50	65.19	103.3
(100℃)	mm ² /s	14.91	11.50	7.55	11.00	11.18	11.63
組成物の粘度指数		99	125	100	110	165	100
組成物の高せん断粘度 (50℃)	mPa・s	79.2	46.5	32.7	49.3	18.9	57.6
(70℃)	mPa・s	32.5	21.5	14.9	22.1	11.8	24.7
動粘度 (50℃)	mm ² /s	89.4	54.7	34.9	55.6	44.5	64.0
燃費向上率(対市販システム油)		-0.57	0.19	油圧制御不能	0.13	—	0.00(基準)
せん断安定性 せん断後の動粘度(100℃)	mm ² /s	14.89	11.49	7.53	10.8	9.65	11.62
パネルコーキング試験 付着物重量	mg	33	47	50	30	178	44

[0076] * 1 : 基油中の含有割合

* 2 : 組成物全量基準での含有量 (i n m a s s %)

* 3 : 組成物全量を 1 0 0 質量%とし加える質量%として表す (o u t m a s s %)

[0077] 基油 1 : 溶剤精製基油、1 0 0 °Cにおける動粘度= 4 . 4 2 m m ² / s、粘度指数= 1 0 2基油 2 : 溶剤精製基油、1 0 0 °Cにおける動粘度= 7 . 1 2 m m ² / s、粘度指数= 9 6基油 3 : 溶剤精製基油、1 0 0 °Cにおける動粘度= 1 0 . 8 m m ² / s、粘度指数= 9 7基油 4 : 溶剤精製基油、1 0 0 °Cにおける動粘度= 3 1 . 7 m m ² / s、粘

度指数 = 96

基油5：水素化精製基油、100℃における動粘度 = $6.40 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、
粘度指数 = 130

基油6：溶剤精製基油、100℃における動粘度 = $10.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘
度指数 = 106

基油7：ポリ α オレフィン、100℃における動粘度 = $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘
度指数 = 137

[0078] 金属系清浄剤1：過塩基性カルシウムフェネート、塩基価 = 255 mg KOH/g 、Ca分 = 9.25質量%、金属比 = 3.7

金属系清浄剤2：過塩基性カルシウムサリシレート、塩基価 = 170 mg KOH/g 、Ca分 = 6.2質量%、金属比 = 2.3

ジアルキルジチオリン酸亜鉛：第1級ジアルキルジチオリン酸亜鉛（アル
キル = 2-エチルヘキシル）、P分 = 7.4質量%

粘度指数向上剤1：ポリイソプレン星型ポリマー、PSSI = 2、 $M_w = 400,000$

粘度指数向上剤2：オレフィンコポリマー、PSSI = 24、 $M_w = 100,000$

粘度指数向上剤3：分散型PMA、PSSI = 5、 $M_w = 102,000$

流動点降下剤：PMA、n-C12-C22

消泡剤：ジメチルポリシロキサン、100℃における動粘度 = $3,000 \text{ mm}^2/\text{s}$

高せん断粘度：せん断速度 = 10^6 s^{-1}

[0079] 実施例のシステム油組成物は0.63～0.88%の燃費向上（低減）し
ており、摩擦を9.7%～13.5%低減したこととなる。

[0080] 一方、市販システム油より粘度が高い比較例1のシステム油組成物は、市
販システム油より燃費が悪化した。

[0081] 50℃における高せん断粘度が $45 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を超える比較例2及び4の
システム油組成物は著しい燃費向上は認められなかった。

- [0082] 50℃における動粘度が35 mm²/s未満である比較例3のシステム油組成物は、油圧が所定の圧力に達せず制御不能のため燃費試験はできなかった。
- [0083] 70℃における高せん断粘度が15.0 mPa・s未満である比較例5のシステム油組成物は、過給機の損傷が予想されるため燃費試験を実施しなかった。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 鉱油および／または合成油を基油とし、 50°C における動粘度が $35\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上で、 50°C における高せん断粘度が $45\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、かつ、 70°C における高せん断粘度が $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 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ステム油組成物。
- [請求項2] (A) 基油が、 100°C における動粘度が $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $9\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である基油と、 100°C における動粘度が $9\text{ mm}^2/\text{s}$ を超え $15\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である基油との混合物であることを特徴とする請求項1に記載のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物。
- [請求項3] (A) 基油が 100°C における動粘度が $15\text{ mm}^2/\text{s}$ を超え $30\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である基油と 100°C における動粘度が $3\text{ mm}^2/\text{s}$ を超え $12\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である基油の混合物であって、 100°C における動粘度が $15\text{ mm}^2/\text{s}$ を超え $30\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である基油の基油合計量に占める割合が7質量%以上であり、(B) PSSIが30以下である粘度指数向上剤を含有することを特徴とする請求項1に記載のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物。
- [請求項4] (B) 粘度指数向上剤が、オレフィン重合体、分子内にビニル芳香族炭化水素構造を有する星型重合体およびメチルメタクリレート重合体の少なくとも1種であることを特徴とする請求項3に記載のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物。
- [請求項5] 更に、(C) 金属系清浄剤および(D) リン系化合物を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載のクロスヘッド型ディーゼル機関用システム油組成物を使用して、クロスヘッド型ディーゼル機関の効率を向上させる方法。