

明 細 書

発明の名称： 内燃機関の潤滑方法

技術分野

[0001] 本発明は、内燃機関の潤滑方法に関し、特に、過早着火を抑制することが可能な内燃機関の潤滑方法に関する。

背景技術

[0002] 内燃機関は現代における輸送の多くを支えている。自動車用エンジンについては、近年、特に自動車用ガソリンエンジンの燃費低減を目的として、従来の自然吸気エンジンを、過給機を備えたより排気量の小さいエンジン（過給ダウンサイジングエンジン）で置き換えることが提案されている。過給ダウンサイジングエンジンによれば、過給機を備えることにより、出力を維持しながら排気量を低減し、省燃費化を図ることが可能である。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開2015／114920号パンフレット

特許文献2：特開平7－316577号公報

特許文献3：特開2014－152301号公報

特許文献4：特開2015－143304号公報

特許文献5：特開2015－140354号公報

特許文献6：特許第5727701号公報

特許文献7：国際公開2015／111746号パンフレット

特許文献8：国際公開2015／042337号パンフレット

特許文献9：国際公開2015／042340号パンフレット

特許文献10：国際公開2015／042341号パンフレット

特許文献11：国際公開2015／023559号パンフレット

特許文献12：国際公開2016／043333号パンフレット

特許文献13：国際公開2017／099052号パンフレット

特許文献14：国際公開2017/057361号パンフレット

特許文献15：特開2014-196517号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：竹内一雄 他，「過給直噴ガソリンエンジンでの異常燃焼に対するエンジンオイル着火性の影響調査（第1報）－エンジン油添加剤による低温プレイグニッション抑制／促進効果－」，公益社団法人 自動車技術会 学術講演会前刷集 No. 70-12 p. 1-4 （2012年5月25日 自動車技術会春季学術講演会）。

非特許文献2：藤本公介 他，「過給直噴ガソリンエンジンでの異常燃焼に対するエンジンオイル着火性の影響調査（第2報）－オイルの自己着火温度と低温プレイグニッション頻度－」，公益社団法人 自動車技術会 学術講演会前刷集 No. 70-12 p. 5-8 （2012年5月25日 自動車技術会春季学術講演会）。

非特許文献3：岡田吉弘 他，「デポジットによるLSP発生メカニズムに関する研究」，公益社団法人 自動車技術会 学術講演会前刷集 No. 94-14 p. 11-16 （2014年10月22日 自動車技術会秋季学術講演会）。

非特許文献4：関悠一 他，「過給直噴火花点火エンジンで生じるプレイグニッションのメカニズムの解析」，公益社団法人 自動車技術会 学術講演前刷集 No. 94-14 p. 23-28 （2014年10月22日 自動車技術会秋季学術講演会）。

非特許文献5：Fujimoto, K.; Yamashita M.; Hirano, S.; Kato, K., et al., "Engine Oil Development for Preventing Pre-Ignition in Turbocharged Gasoline Engine", SAE Int. J. Fuels Lubr. 2014, 7(3), 869-874. doi:10.4271/2014-01-2785.

非特許文献6：Yasueda, S.; Tozzi, L.; Sotiropoulou, E., "Predicting Autoignition caused by Lubricating Oil in Gas Engines", 27th CIMAC Congress Paper No. 37, May 2013, Shanghai

非特許文献7: Yasueda, S.; Kuboyama, T.; Matsumura, M., et al., “The Examination on the Main Contributing Factors of Lube Oil Pre-Ignition”, 28th CIMAC Congress paper No. 147, June 2016, Helsinki

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] その一方で、過給ダウンサイジングエンジンにおいては、低回転域でトルクを高めていくと、予定されたタイミング（火花点火のタイミング）よりも早くシリンダ内で着火が起きる現象（L S P I : Low Speed Pre-Ignition）が起きる場合がある。L S P I が起きるとエネルギー損失が増え、燃費改善および低速トルク向上の制約となる。L S P I の発生にはエンジン油の影響が疑われている。
- [0006] 船舶用エンジンについては、環境保全の観点から、船舶からの排出ガス規制の強化が、I M O（国際海事機構: International Maritime Organization）において決定されている。例えば、2015年からはE C A（Emission Control Area）と呼ばれる規制海域においては硫黄分が0.1質量%以下の燃料（U L S F O）を使用することが義務付けられており、2020年（あるいは2025年）からは一般海域においても排出ガス脱硫装置を備えない船舶には硫黄分が0.5質量%以下の燃料の使用を義務付ける規制が検討されている。
- [0007] こうした規制に対応するため、留出油や水素化分解ボトムを原材料とする低硫黄燃料（硫黄分0.1質量%以下）が市販されている。また、液化天然ガス（L N G）、圧縮天然ガス（C N G）、液化石油ガス（L P G）、エチレン、メタノール、エタノール、及びジメチルエーテル等の、実質的に硫黄分を含まない低沸点燃料（以下において「特定燃料」ということがある。）を用いることができる船舶用機関も開発されている。これら特定燃料は、炭素数1～4の炭化水素を含み低沸点、低引火点である。また、これら特定燃料は、サルファーフリー（硫黄分が10質量ppm以下）であるため、排出ガス後処理装置における硫黄による触媒被毒が起きない点でも有利である。

特に天然ガスは、留出油や重油等の石油燃料に比較して同一熱量あたりのCO₂排出量が低いことから省燃費化の点でも有利であり、また、シェールガス田の開発により将来的には石油燃料よりも安価で安定的に供給されることが期待されている。

[0008] 特定燃料を用いる船舶用機関としては、ディーゼルサイクル機関（ガスインジェクション機関）と予混合燃焼型機関（低圧予混合燃焼式機関。オートーサイクル機関ともいう。）とが提案されている。ディーゼルサイクル機関は、燃焼室内にパイロット燃料（一般的には石油燃料。）を予め噴射しておき、燃焼のタイミングで主燃料（特定燃料）を噴射することにより着火燃焼する機関である。予混合燃焼型機関は、燃焼室内で主燃料（特定燃料）と空気とを予め混合して混合気を生成しておき、燃焼のタイミングでパイロット燃料（一般的には石油燃料。例えば重油等。）を噴射することにより着火燃焼する機関（デュアルフューエル機関）である。予混合燃焼型機関は、燃焼室内に主燃料を導入するポンプ圧力が低く済む点において、ディーゼルサイクル機関に対して有利である。この利点は天然ガス等のガス燃料を主燃料として用いる場合に顕著である。

[0009] しかしながら、予混合燃焼型機関においては、パイロット燃料が噴射される前に混合気に着火し燃焼する現象（過早着火：Pre-ignition）が発生することが報告されている。予混合燃焼型機関における過早着火にも、エンジン油の関与が疑われている。

[0010] LSPⅠや過早着火（本明細書において「過早着火」にはLSPⅠも包含されるものとする。）を低減するために、エンジン油中のカルシウム系清浄剤の含有量を減らすことや、エンジン油中のカルシウム系清浄剤の一部を、炭酸マグネシウムで過塩基化されたマグネシウム系清浄剤に置き換えることが提案されている。しかしながら、エンジン油中の金属系清浄剤の含有量を減らすと、清浄性や酸中和性が低下する。またエンジン油中のカルシウム系清浄剤の一部をマグネシウム系清浄剤で置き換えた場合、清浄性および酸中和性の低下は避けることが可能であるが、その一方で、ピストン表面にMg

CO_3 や MgO といった硬いマグネシウム系の灰分が蓄積する可能性や、燃焼によって生じる水分との反応により針状結晶が生成し、オイルフィルタの閉塞の原因になる可能性がある。

- [0011] 本発明は、潤滑油組成物中にマグネシウム系清浄剤を多量に配合しなくても、清浄性や酸中和性を損ねることなく過早着火を抑制することが可能な、内燃機関の潤滑方法を提供することを課題とする。また、該方法に好適に用いることのできる内燃機関用潤滑油組成物を提供する。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明は、以下の[1]～[15]の態様を包含する。

[1] 平均有効圧力が1.3MPa以上である内燃機関のシリンダに潤滑油組成物を供給する工程を含み、上記潤滑油組成物を空气中、950℃で灰化することにより得られる灰分のX線回折スペクトル中のCaOのピークの積分強度比が16.5%以下であることを特徴とする、内燃機関の潤滑方法。

- [0013] 本明細書において、「X線回折スペクトル中のCaOのピークの積分強度比」とは、X線回折スペクトルの全ピークの総積分強度に対する、CaO由来の全ピークの総積分強度の比を意味する。「潤滑油組成物を空气中、950℃で灰化することにより得られる灰分のX線回折スペクトル中のCaOのピークの積分強度比が16.5%以下である」ことは、内燃機関の潤滑方法が潤滑油組成物を灰化する工程を含むことを要求しない。また、内燃機関の潤滑方法が「内燃機関のシリンダに潤滑油組成物を供給する工程を含む」とは、少なくとも内燃機関のシリンダに上記潤滑油組成物が供給される限りにおいて、シリンダ以外の部分にも上記潤滑油組成物が供給される態様を排除しない。

- [0014] [2] 上記潤滑油組成物が、潤滑油基油として鉱油系基油もしくは合成系基油またはこれらの混合物と、(A)金属系清浄剤とを含み、潤滑油組成物中の(A)成分に由来するホウ素分B(単位:mol)とカルシウム分Ca(単位:mol)とのモル比 B/Ca が0.52以上である、[1]に記載

の内燃機関の潤滑方法。

[3] 上記(A)成分が、(A1)ホウ酸カルシウムを含有する、カルボキシレート清浄剤及び／又はスルホネート清浄剤を含有する、[2]に記載の内燃機関の潤滑方法。

[4] 上記(A)成分が、(A2)炭酸カルシウムを含有する金属系清浄剤をさらに含有する、[3]に記載の内燃機関の潤滑方法。

[5] 上記潤滑油組成物が、(B)無灰分散剤、(C)リン含有摩耗防止剤、(D)アミン系酸化防止剤、及び(E)油溶性有機モリブデン化合物から選ばれる1種以上をさらに含有する、[2]～[4]のいずれかに記載の内燃機関の潤滑方法。

[6] 上記内燃機関が過給ガソリンエンジンである、[1]～[5]のいずれかに記載の内燃機関の潤滑方法。

[7] 上記内燃機関が、引火点15℃以下の燃料を主燃料として用いる予混合燃焼型中速トランクピストンディーゼル機関、又は、引火点15℃以下の燃料を主燃料として用いる予混合燃焼型クロスヘッド型ディーゼル機関である、[1]～[5]のいずれかに記載の内燃機関の潤滑方法。

[8] 引火点15℃以下の燃料を主燃料として用いて、上記内燃機関を運転する工程を含む、[7]に記載の内燃機関の潤滑方法。

[9] 上記燃料が、炭素数1～4の炭化水素を含む、[8]に記載の内燃機関の潤滑方法。

[10] 上記燃料が、メタン、エタン、エチレン、プロパン、ブタン、メタノール、エタノール、及びジメチルエーテルからなる群から選ばれる1種以上を含む、[8]又は[9]に記載の内燃機関の潤滑方法。

[0015] [11] 潤滑油基油として鉱油系基油もしくは合成系基油またはこれらの混合物と、(A)金属系清浄剤とを含む潤滑油組成物であって、該潤滑油組成物を空气中、950℃で灰化することにより得られる灰分のX線回折スペクトル中のCaOのピークの積分強度比が16.5%以下であり、潤滑油組成物中の(A)成分に由来するホウ素分B(単位：mol)とカルシウム分

C a（単位：mol）とのモル比 B/Ca が0.52以上であることを特徴とする、内燃機関用潤滑油組成物。

[12] 上記（A）成分が、（A1）ホウ酸カルシウムを含有する、カルボキシレート清浄剤及び／又はスルホネート清浄剤を含有する、[11]に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[13] 上記（A）成分が、（A2）炭酸カルシウムを含有する金属系清浄剤をさらに含有する、[12]に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[14] （B）無灰分散剤、（C）リン含有摩耗防止剤、（D）アミン系酸化防止剤、及び（E）油溶性有機モリブデン化合物から選ばれる1種以上をさらに含有する、[11]～[13]のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

[15] 過給ガソリンエンジン、引火点15℃以下の燃料を主燃料として用いる予混合燃焼型中速トランクピストンディーゼル機関、又は、引火点15℃以下の燃料を主燃料として用いる予混合燃焼型クロスヘッド型ディーゼル機関において、少なくともシリンダの潤滑に用いられる、[11]～[14]のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。

発明の効果

[0016] 本発明の内燃機関の潤滑方法によれば、潤滑油組成物中にマグネシウム系清浄剤を多量に配合しなくても、清浄性や酸中和性を損ねることなく過早着火を抑制することが可能である。

[0017] 本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、本発明の内燃機関の潤滑方法において好ましく用いることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]参考例における灰分のX線回折スペクトル中のCaO由来ピークの積分強度比と、灰分の炭酸化試験での発熱量との関係を表すグラフである。

[図2]参考例における金属系清浄剤由来のホウ素分Bとカルシウム分Caとのモル比（ B/Ca ）と、灰分のX線回折スペクトル中のCaO由来ピークの積分強度比との関係を表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明について詳述する。なお、特に断らない限り、数値A及びBについて「A～B」という表記は「A以上B以下」を意味するものとする。かかる表記において数値Bのみに単位を付した場合には、当該単位が数値Aにも適用されるものとする。また「又は」及び「若しくは」の語は、特に断りのない限り論理和を意味するものとする。また要素 X_1 、 X_2 について「 X_1 及び／又は X_2 」という表記は「 X_1 、若しくは X_2 、又はそれらの組み合わせ」を意味するものとし、要素 X_1 、 $\dots$ 、 X_N ($N \geq 3$) について「 X_1 、 $\dots$ 、 X_{N-1} 、及び／又は X_N 」という表記は「 X_1 、 $\dots$ 、 X_{N-1} 、若しくは X_N 、又はそれらの組み合わせ」を意味するものとする。

[0020] <内燃機関の潤滑方法>

本発明の内燃機関の潤滑方法は、平均有効圧力が1.3MPa以上である内燃機関のシリンダに潤滑油組成物を供給する工程を含み、該潤滑油組成物を空气中、950℃で灰化することにより得られる灰分のX線回折スペクトル中のCaOのピークの積分強度比が16.5%以下であることを特徴とする。

[0021] 潤滑油組成物を空气中、950℃で灰化することにより得られる灰分のX線回折スペクトル中のCaOのピークの積分強度比は、16.5%以下である必要があり、例えば15.0%以下であり得る。該灰分のX線回折スペクトル中のCaOのピークの積分強度比が上記上限値以下であることにより、シリンダ内で飛散した灰分の粒子がシリンダ内雰囲気中の二酸化炭素と反応して発熱することを抑制することが可能になるので、シリンダ内で飛散した灰分粒子が着火源として作用する過早着火現象を抑制することが可能になる。灰分のX線回折スペクトル中のCaOのピークの積分強度比は0%であってもよい。

本明細書において、「X線回折スペクトル中のCaOのピークの積分強度比」とは、横軸に回折角度 2θ （単位：deg）を取り、縦軸に回折X線強度（単位：cps）を取ってプロットしたX線回折スペクトル中の全ピーク

の総積分強度に対する、CaO由来のピークの総積分強度を意味する。

本明細書において、灰分のX線回折スペクトルは、X線源としてCuK α 線を用いて、回折角度 2θ が $5\sim 90^\circ$ の範囲で測定されるものとする。該X線回折スペクトルにおいて、CaO由来のピークは、 $2\theta = 32.24^\circ$ 、 37.40° 、 53.93° 、 64.24° 、 67.47° 、 79.77° 、 88.66° （PDFカード番号：01-078-0649）に表れる。

[0022] 過早着火は平均有効圧力が1.3MPa以上の内燃機関において生じるので、内燃機関の平均有効圧力が1.3MPa以上であることにより、本発明による過早着火抑制の恩恵を受けることができる。

[0023] 第1の実施形態において、内燃機関は過給器を備えたガソリンエンジン（以下において「過給ガソリンエンジン」ということがある。）である。

第2の実施形態において、内燃機関は引火点 15°C 以下の燃料を主燃料として用いる予混合燃焼型中速トランクピストンディーゼル機関である。

第3の実施形態において、内燃機関は引火点 15°C 以下の燃料を主燃料として用いる予混合燃焼型クロスヘッド型ディーゼル機関である。

[0024] 本明細書において、予混合燃焼型ディーゼル機関（中速トランクピストンディーゼル機関であってもよく、クロスヘッド型ディーゼル機関であってもよい。）が引火点 15°C 以下の燃料を「主燃料として用いる」とは、該ディーゼル機関が、引火点 15°C 以下の燃料と空気との混合気をシリンダ内で圧縮した後、シリンダ内にパイロット燃料を噴射することにより該混合気に着火して燃焼させることを意味する。

[0025] 第2及び第3の実施形態において、本発明の内燃機関の潤滑方法は、引火点 15°C 以下の燃料を主燃料として用いて、上記内燃機関を運転する工程を含み得る。パイロット燃料としては、シリンダ内で圧縮された混合気に着火できる限りにおいて、公知のディーゼル燃料（例えば重油、軽油、灯油等。）を特に制限なく用いることができる。

[0026] 上記引火点 15°C 以下の燃料は、好ましくは炭素数1～4の炭化水素を含

む燃料であり、中でもより好ましくはメタン、エタン、エチレン、プロパン、ブタン、メタノール、エタノール、及びジメチルエーテルからなる群から選ばれる１種以上を含む燃料である。なおメタン、エタン、プロパン、及び／又はブタンを含む燃料の例としては、液化天然ガス（LNG）、圧縮天然ガス（CNG）、及び液化石油ガス（LPG）を挙げることができる。

[0027] <潤滑油基油>

潤滑油組成物における基油としては、鉱油および合成油から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

[0028] 鉱油としては特に制限はないが、一般的には、原油を常圧蒸留して得られる常圧残油を、脱硫、水素化分解し、所望の粘度グレードになるよう分留したもの、及び、上記常圧残油を溶剤脱ろう若しくは接触脱ろうし、必要に応じてさらに、溶剤抽出および水素化したものを好ましく例示できる。

[0029] さらに鉱油としては、常圧蒸留残油をさらに減圧蒸留し、所望の粘度グレードになるよう分留した後、溶剤精製、水素化精製等のプロセスを経て、溶剤脱ろうして製造する基油製造過程の、脱ろう過程において副生する石油系ワックスを水素化異性化した、石油系ワックス異性化潤滑油基油や、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（ガストウリキッドワックス）を異性化する手法で製造されるGTL系ワックス異性化潤滑油基油等も用いることができる。これらのワックス異性化潤滑油基油を製造する際の基本的な製造過程は、水素化分解基油の製造方法と同様である。

[0030] また合成油としては特に制限はなく、通常の潤滑油基油として使用される合成油を用いることができる。具体的には、ポリブテン及びその水素化物；１－オクテン、１－デセン、ドデセン等のオリゴマー、またはその混合物のオリゴマー等である、ポリ α -オレフィン及びその水素化物；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ー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エステル類と炭素数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；並びにこれらの混合物等を例示できる。

[0031] 第１の実施形態において、潤滑油基油は例えば、ＡＰＩ分類グループⅠ基油であってもよく、グループⅡ基油であってもよく、グループⅢ基油であってもよく、グループⅣ～Ⅵから選ばれる２種以上の基油の混合物であってもよく、グループⅣ～Ⅵから選ばれる１種以上の基油と、グループⅦ～Ⅸから選ばれる１種以上の基油との混合物であってもよい。

第２及び第３の実施形態において、潤滑油基油は例えば、ＡＰＩ分類グループⅠ基油であってもよく、グループⅡ基油であってもよく、グループⅢ基油とグループⅣ基油との混合物であってもよい。

[0032] 第１の実施形態において、基油の１００℃における動粘度は、好ましくは２．５～７．５ mm^2/s であり、より好ましくは３．５ mm^2/s 以上、またより好ましくは５．０ mm^2/s 以下である。

第２の実施形態において、基油の１００℃における動粘度は、好ましくは１０～１５ mm^2/s であり、より好ましくは１２．０ mm^2/s 以上、またより好ましくは１４．０ mm^2/s 以下である。

第３の実施形態において、基油の１００℃における動粘度は、好ましくは１０～２０ mm^2/s であり、より好ましくは１２．５ mm^2/s 以上、またより好ましくは１７．５ mm^2/s 以下である。

基油の動粘度が上記下限値以上であることにより、潤滑箇所での油膜形成を十分にして潤滑性を高めることが可能になる。また基油の動粘度が上記上限値以下であることにより、潤滑油組成物の低温流動性を高め、また省燃費性を高めることが可能になる。なお本明細書において、１００℃における動粘度とは、ＡＳＴＭ Ｄ－４４５に規定される１００℃における動粘度を意味する。

[0033] 第1の実施形態において、基油の粘度指数は、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。第1の実施形態において粘度指数が上記下限値以上であることにより、潤滑油組成物の粘度－温度特性、熱・酸化安定性、揮発防止性を高めるだけでなく、摩擦係数を低減し、摩耗防止性を高めることが可能になる。

第2及び第3の実施形態において、基油の粘度指数は、好ましくは85以上、より好ましくは90以上、さらに好ましくは95以上である。第2及び第3の実施形態において粘度指数が上記下限値以上であることにより、低温での粘度を低く抑えることができ、良好な始動性を得ることが可能になる。

なお、本明細書において粘度指数とは、JIS K2283－1993に準拠して測定された粘度指数を意味する。

[0034] 第1の実施形態において、潤滑油基油としては、下記(1)～(3)のいずれかの基油を単独で用いてもよく、下記(1)～(3)から選ばれる2種以上の基油の混合基油を用いてもよい。

(1) 100℃における動粘度が $2.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $3.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満である基油；

(2) 100℃における動粘度が $3.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $5.0\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満である基油；

(3) 100℃における動粘度が $5.0\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $12.0\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である基油。

[0035] 第2及び第3の実施形態において、潤滑油基油としては、100℃における動粘度が $10\sim14\text{ mm}^2/\text{s}$ である基油と、100℃における動粘度が $20\sim40\text{ mm}^2/\text{s}$ である基油との混合基油を用いてもよい。

[0036] <(A) 金属系清浄剤>

潤滑油組成物は、金属系清浄剤（以下において「(A)成分」ということがある。）を含有する。潤滑油組成物中の(A)成分に由来するホウ素分B（単位： mol ）と、潤滑油組成物中の(A)成分に由来するカルシウム分Ca（単位： mol ）とのモル比 B/Ca は、好ましくは0.52以上であ

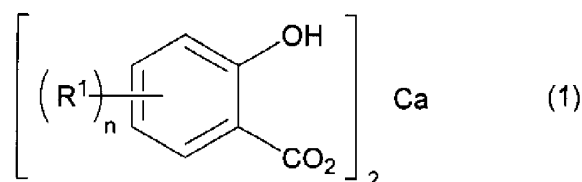
り、例えば0.55以上であり得る。B/Caモル比が0.52以上であることにより、上記灰分中のCaOを十分に低減できるので、過早着火を効果的に抑制することが可能になる。B/Caモル比は好ましくは2.0以下であり、例えば1.7以下であり得る。B/Caモル比が2.0を超えると、(A)成分の安定性が悪化する。

[0037] ((A1)ホウ酸カルシウムを含有するカルボキシレート／スルホネート清浄剤)

(A)成分は、ホウ酸カルシウムを含有する、カルボキシレート清浄剤及び／又はスルホネート清浄剤（以下において「(A1)成分」ということがある。）を含むことが好ましい。潤滑油組成物中の(A)成分に由来するホウ素分B（単位：mol）と、潤滑油組成物中の(A)成分に由来するカルシウム分Ca（単位：mol）とのモル比B/Caが上記下限値以上となるように(A)成分がホウ酸カルシウムを含有することにより、潤滑油組成物が灰化される際にカルシウム分をホウ酸カルシウムが吸収するので、灰分中のCaOを効果的に低減でき、したがって過早着火を効果的に抑制することが可能になる。(A1)成分としては、ホウ酸カルシウムで過塩基化されたCaサリシレート清浄剤、及び／又は、ホウ酸カルシウムで過塩基化されたCaスルホネート清浄剤を好ましく用いることができる。(A1)成分は、Caサリシレート清浄剤を含むことが好ましい。

[0038] Caサリシレートの例としては、下記一般式(1)で表される化合物を挙げることができる。Caサリシレートは1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] [化1]



[0040] 上記式(1)中、R¹はそれぞれ独立にアルキル基またはアルケニル基を表

し、 n は1又は2を表す。 n としては1が好ましい。なお $n=2$ であるとき、2つの R^1 は異なる基の組み合わせであってもよい。

[0041] Caサリシレート¹の製造方法は特に制限されるものではなく、公知のモノアルキルサリシレートの製造方法等を用いることができる。例えば、フェノールを出発原料として、オレフィンを用いてアルキレーションし、次いで炭酸ガス等でカルボキシレーションして得たモノアルキルサリチル酸、あるいは、サリチル酸を出発原料として、当量の上記オレフィンを用いてアルキレーションして得られたモノアルキルサリチル酸等に、カルシウムの酸化物や水酸化物等のカルシウム塩基を反応させること、又は、これらのモノアルキルサリチル酸等を一旦ナトリウム塩や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金属交換させること等により、Caサリシレートを得ることができる。

[0042] Caスルホネート²清浄剤としては、アルキル芳香族化合物をスルホン化することによって得られるアルキル芳香族スルホン酸のカルシウム塩またはその塩基性塩もしくは過塩基性塩を例示できる。アルキル芳香族化合物の重量平均分子量は好ましくは400～1500であり、より好ましくは700～1300である。Caスルホネートは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

アルキル芳香族スルホン酸としては、例えば、いわゆる石油スルホン酸や合成スルホン酸が挙げられる。ここでいう石油スルホン酸としては、鉱油の潤滑油留分のアルキル芳香族化合物をスルホン化したものや、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挙げられる。また、合成スルホン酸の一例としては、洗剤の原料となるアルキルベンゼン製造プラントにおける副生成物を回収すること、もしくは、ベンゼンをポリオレフィンでアルキル化することにより得られる、直鎖状または分枝状のアルキル基を有するアルキルベンゼンをスルホン化したものを挙げることができる。合成スルホン酸の他の一例としては、ジニルナフタレン等のアルキルナフタレンをスルホン化したものを挙げることができる。また、これらアルキル芳香族

化合物をスルホン化する際のスルホン化剤としては、特に制限はなく、例えば発煙硫酸や無水硫酸を用いることができる。

[0043] ホウ酸カルシウムで過塩基化されたCaサリシレート及び／又はCaスルホネートを得る方法は特に限定されるものではないが、例えば、ホウ酸および任意的にホウ酸塩の存在下でCaサリシレート及び／又はCaスルホネートをカルシウム塩基（例えば酸化カルシウムや水酸化カルシウム等。）と反応させることにより得ることができる。ホウ酸はオルトホウ酸であってもよく、縮合ホウ酸（例えば二ホウ酸、三ホウ酸、四ホウ酸、メタホウ酸等。）であってもよい。ホウ酸塩としては、これらのホウ酸のカルシウム塩を好ましく用いることができる。ホウ酸塩は中性塩であってもよく、酸性塩であってもよい。ホウ酸および／またはホウ酸塩は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0044] (A1) 成分の金属比は以下の式に従って計算される値であり、好ましくは1.3以上、より好ましくは1.5以上、さらに好ましくは1.7以上、特に好ましくは2.5以上であり、好ましくは7.0以下、より好ましくは5.5以下、さらに好ましくは4.0以下である。

$$(A1) \text{ 成分の金属比} = 2 \times (A1) \text{ 成分のCa含有量 (mol)} / (A1) \text{ 成分のCaせっけん基含有量 (mol)}$$

なお(A1)成分が2種以上のCaせっけん基を含む場合には、「(A1)成分のCaせっけん基含有量(mol)」は(A1)成分に含まれる各Caせっけん基のmol量の合計である。

(A1)成分の金属比が上記下限値以上であることにより、潤滑油組成物中の添加剤の安定性を高めることが可能になる。また(A1)成分の金属比が上記上限値以下であることにより、清浄性を高めることが可能になる。

[0045] 第1の実施形態において、潤滑油組成物中の(A1)成分の含有量は、潤滑油組成物全量基準で、カルシウム分として好ましくは0.10～0.28質量％である。

第2の実施形態において、潤滑油組成物中の(A1)成分の含有量は、潤

滑油組成物全量基準で、カルシウム分として好ましくは0.25～1.20質量％である。

第3の実施形態において、潤滑油組成物中の(A1)成分の含有量は、潤滑油組成物全量基準で、カルシウム分として好ましくは0.35～1.70質量％である。

(A1)成分の含有量が上記下限値以上であることにより、過早着火の抑制作用を高めることが容易になるほか、各実施形態において必要な清浄性を付与することが可能になる。また(A1)成分の含有量が上記上限値以下であることにより、過早着火の抑制効果を得ながらも、組成物中の灰分の増加を抑制することが可能になる。

[0046] ((A2)炭酸カルシウムを含有する金属系清浄剤)

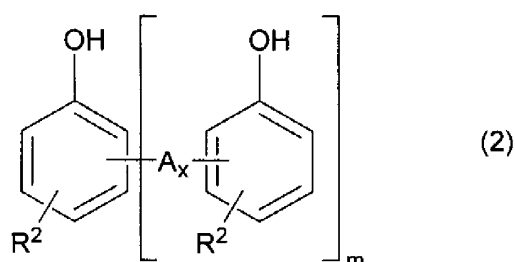
(A)成分は、炭酸カルシウムを含有する金属系清浄剤(以下において「(A2)成分」ということがある。)を含むことが好ましい。(A2)成分としては、炭酸カルシウムで過塩基化されたCaサリシレート清浄剤、炭酸カルシウムで過塩基化されたCaスルホネート清浄剤、及び／又は、炭酸カルシウムで過塩基化されたCaフェネート清浄剤を好ましく用いることができる。(A2)成分は、Caサリシレート清浄剤を含むことが好ましい。

[0047] Caサリシレート及びCaスルホネートとしては、ホウ酸カルシウムに代えて炭酸カルシウムを含有する以外は、(A1)成分に関連して上記説明したものと同様のCaサリシレート及びCaスルホネートを用いることができる。

[0048] Caフェネートとしては、下記一般式(2)で示される構造を有する化合物のカルシウム塩またはその塩基性塩もしくは過塩基性塩を挙げることができる。(A2)成分においてCaフェネートは1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0049]

[化2]



[0050] 式(2)中、 R^2 は炭素数6～21の直鎖もしくは分岐鎖、飽和もしくは不飽和のアルキル基又はアルケニル基を表し、 m は重合度であって1～10の整数を表し、 A はスルフィド(—S—)基またはメチレン(—CH₂—)基を表し、 x は1～3の整数を表す。なお R^2 は2種以上の異なる基の組み合わせであってもよい。

[0051] 式(2)における R^2 の炭素数は、好ましくは9～18、より好ましくは9～15である。 R^2 の炭素数が上記下限値以上であることにより、Caフェネートの基油に対する溶解性を高めることができる。 R^2 の炭素数が上記上限値以下であることにより、Caフェネートの製造が容易になるほか、Caフェネートの耐熱性を高めることができる。

[0052] 式(2)における重合度 m は、好ましくは1～4である。重合度 m がこの範囲内であることにより、Caフェネートの耐熱性を高めることができる。

[0053] 炭酸カルシウムで過塩基化されたCaサリシレート、Caスルホネート、及び／又はCaフェネートを得る方法は特に限定されるものではないが、例えば、炭酸ガスの存在下でCaサリシレートをカルシウム塩基(例えば酸化カルシウムや水酸化カルシウム等。)と反応させることにより得ることができる。

[0054] 炭酸カルシウムで過塩基化されたCaサリシレート清浄剤の塩基価は、好ましくは50～350mg KOH/gである。

炭酸カルシウムで過塩基化されたCaスルホネート清浄剤の塩基価は、好ましくは10～450mg KOH/gである。

炭酸カルシウムで過塩基化されたCaフェネート清浄剤の塩基価は、好ま

しくは50～350mg KOH/gである。

(A2)成分の塩基価が上記下限値以上であることにより、潤滑油組成物中の添加剤の安定性を高めることが可能になる。また(A2)成分の塩基価が上記上限値以下であることにより、過早着火の抑制効果を高めることが容易になる。

[0055] 第1の実施形態において、潤滑油組成物中の(A2)成分の含有量は、潤滑油組成物全量基準で、カルシウム分として0.10～0.18質量%である。

第2の実施形態において、潤滑油組成物中の(A2)成分の含有量は、潤滑油組成物全量基準で、カルシウム分として0.25～0.90質量%である。

第3の実施形態において、潤滑油組成物中の(A2)成分の含有量は、潤滑油組成物全量基準で、カルシウム分として0.35～1.30質量%である。

(A2)成分の含有量が上記下限値以上であることにより、清浄性を高めることが容易になる。また(A2)成分の含有量が上記上限値以下であることにより、過早着火の抑制効果を高めることが容易になる。

[0056] カルシウム系清浄剤の石けん分は灰化によってCaOを生成する。また炭酸カルシウムは高温下で二酸化炭素を失ってCaOを生成する。しかし(A)成分が(A1)成分を含むことにより、(A1)成分のホウ酸カルシウムがCaOを捕獲してCaB₂O₄、Ca₂B₂O₅、Ca₃(BO₃)₂等の化学量論関係の異なるホウ酸カルシウムを生成するので、灰分中のCaO生成を低減ないし抑制することが可能になる。

[0057] (A)成分は、アルカリ金属ホウ酸塩を含んでもよい。アルカリ金属ホウ酸塩はオルトホウ酸のアルカリ金属塩であってもよく、縮合ホウ酸(例えば二ホウ酸、三ホウ酸、四ホウ酸、メタホウ酸等。)のアルカリ金属塩であってもよい。アルカリ金属塩の例としては、ナトリウム塩やカリウム塩を挙げることができる。しかしながら、アルカリ金属ホウ酸塩は灰分として過給機

(ターボチャージャー)の排気タービンに堆積しやすく、排気タービンの異常振動(サージング)やタービンシャフトの歪みをもたらすおそれがある。したがって潤滑油組成物中のアルカリ金属ホウ酸塩の含有量は、潤滑油組成物全量基準で、アルカリ金属分として0.05質量%未満であることが好ましく、0.01質量%未満であることがより好ましく、0.005質量%未満であることが特に好ましく、0質量%(すなわち潤滑油組成物がアルカリ金属ホウ酸塩を含まない)であってもよい。

[0058] (A)成分は、マグネシウム系清浄剤および/またはホウ酸マグネシウムを含んでもよい。しかしながら、マグネシウム分は、ピストン表面に $MgCO_3$ や MgO といった硬いマグネシウム系の灰分が蓄積する原因や、燃焼によって生じる水分との反応により針状結晶を生成し、オイルフィルタの閉塞の原因になる可能性がある。したがって潤滑油組成物中のマグネシウム分は、潤滑油組成物全量基準で0.05質量%未満であることが好ましく、0質量%(すなわち潤滑油組成物がマグネシウム分を含まない)であってもよい。

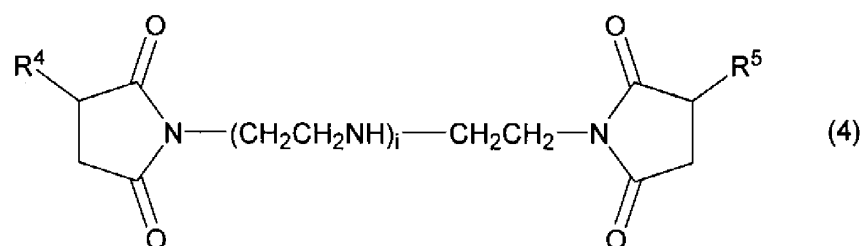
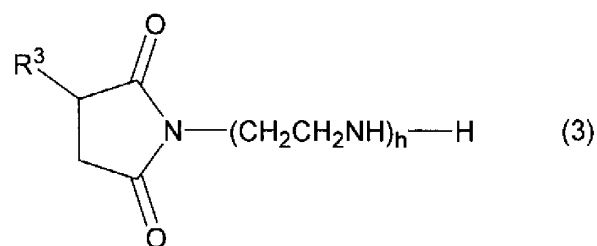
[0059] <(B)無灰分散剤>

潤滑油組成物は、無灰分散剤(以下において「(B)成分」ということがある。)を含有することが好ましい。無灰分散剤としては、アルキル基もしく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又はそのホウ素化誘導体を好ましく用いることができる。

[0060] アルキル基もしく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としては、下記一般式(3)または式(4)で表される化合物を例示できる。

[0061]

[化3]



[0062] 式(3)中、 R^3 は炭素数40～400のアルキル基またはアルケニル基を表し、 n は1～5、好ましくは2～4の整数を表す。 R^3 の炭素数は好ましくは60以上であり、また好ましくは350以下である。

[0063] 式(4)中、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を表し、異なる基の組み合わせであってもよい。 R^4 及び R^5 は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の整数を表す。 R^8 の炭素数は好ましくは60以上であり、また好ましくは350以下である。

[0064] アルキル基また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には、ポリアミン鎖の一方の末端のみに無水コハク酸が付加した、式(3)で表される、いわゆるモノタイプのコハク酸イミドと、ポリアミン鎖の両末端に無水コハク酸が付加した、式(4)で表される、いわゆるビスタイプのコハク酸イミドとが包含される。本発明の潤滑油組成物には、モノタイプのコハク酸イミド及びビスタイプのコハク酸イミドのいずれが含まれていてもよく、それらの両方が混合物として含まれていてもよい。ただし(B)成分中においてビスタイプのコハク酸イミドが主成分であることが好ましい。すなわち、(B)成分の全量を基準(100質量%)として、ビスタイ

プ（式（４））のコハク酸イミドが５０質量％超であることが好ましく、７０質量％以上であることがより好ましく、８０質量％以上であることがさらに好ましく、１００質量％であってもよい。

- [0065] アルキル基また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の製法は、特に制限されるものではなく、例えば、炭素数４０～４００のアルキル基又はアルケニル基を有する化合物を無水マレイン酸と１００～２００℃で反応させて得たアルキルコハク酸又はアルケニルコハク酸を、ポリアミンと反応させることにより得ることができる。ここで、ポリアミンの例としては、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、及びペンタエチレンヘキサミンを挙げることができる。
- [0066] アルキル基また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のホウ素化誘導体としては、例えば、上記説明した、アルキル基また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にホウ酸を作用させたことにより、残存するアミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部が中和又はアミド化されている、いわゆるホウ素変性化合物を挙げることができる。
- [0067] （Ｂ）成分がホウ素を含む場合、（Ｂ）成分中のホウ素含有量と窒素含有量との質量比（Ｂ／Ｎ比）は、好ましくは０．２～１、より好ましくは０．２５～０．５である。Ｂ／Ｎ比が高いほど摩耗防止性、耐焼付き性を向上させ易く、１以下であることにより安定性を高めることができる。
- [0068] （Ｂ）成分の重量平均分子量（ M_w ）は特に制限されるものではないが、好ましくは１０００～２００００であり、より好ましくは２５００以上、さらに好ましくは４０００以上、特に好ましくは５０００以上である。無灰分散剤の重量平均分子量が上記下限値以上であることにより、デポジットの堆積を抑制することが容易になり、また摩耗抑制の点でも有利になる。また無灰分散剤の重量平均分子量が上記上限値以下であることにより、潤滑油組成物の流動性を十分に確保することが可能になるほか、デポジットの増加を抑制することが容易になる。

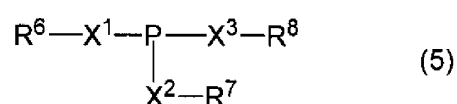
[0069] 潤滑油組成物中の（Ｂ）成分の含有量は、組成物全量基準で、窒素分として好ましくは０．０１～０．１５質量％であり、より好ましくは０．０３質量％以上であり、またより好ましくは０．１質量％以下、さらに好ましくは０．０７質量％以下である。（Ｂ）成分の含有量が上記下限値以上であることにより、劣化物やすす等を微細に分散させることにより潤滑油組成物の耐コーキング性（耐熱性）を高めることが容易になる。また（Ｂ）成分の含有量が上記上限値を超えると（Ｂ）成分の熱劣化物がコーキングし高温清浄性を悪化させる懸念がある。

[0070] （Ｂ）成分がホウ素を含む場合、潤滑油組成物中の（Ｂ）成分のホウ素分としての含有量は、組成物全量基準で、ホウ素分として、好ましくは０．００１～０．１質量％、より好ましくは０．００５～０．０５質量％、特に好ましくは０．０１～０．０４質量％である。（Ｂ）成分に由来するホウ素量が上記範囲内であることにより、省燃費性を高めることが容易になる。

[0071] ＜（Ｃ）リン含有摩耗防止剤＞

潤滑油組成物は、リン含有摩耗防止剤（以下において「（Ｃ）成分」ということがある。）を含有することが好ましい。（Ｃ）成分の例としては、下記一般式（５）で表されるリン化合物、下記一般式（６）で表されるリン化合物、それらの金属塩、それらのアミン塩を挙げることができる。

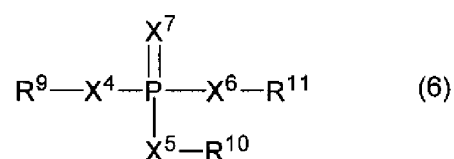
[0072] [化4]



（式（５）中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立に酸素原子または硫黄原子を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 のうち１つ又は２つがオキシアルキレン基もしくはポリオキシアルキレン基又は単結合であってもよく、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に水素原子または炭素数１～３０の炭化水素基を表す。）

[0073]

[化5]



(式(6)中、 X^4 、 X^5 、 X^6 及び X^7 は、それぞれ独立に酸素原子または硫黄原子を表し、 X^4 、 X^5 及び X^6 のうち1つ又は2つがオキシアルキレン基もしくはポリオキシアルキレン基又は単結合であってもよく、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～30の炭化水素基を表す。)

[0074] 炭素数1～30の炭化水素基の例としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキル置換シクロアルキル基、アリール基、アルキル置換アリール基、及びアリールアルキル基を挙げることができる。 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{11}$ は好ましくは炭素数1～30のアルキル基又は炭素数6～24のアリール基であり、より好ましくは炭素数3～18のアルキル基、さらに好ましくは炭素数4～12のアルキル基である。

[0075] 上記一般式(5)又は(6)で表されるリン化合物の金属塩における金属の例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属、亜鉛、銅、鉄、鉛、ニッケル、銀、マンガン等の重金属等が挙げられる。これらの中ではカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属及び亜鉛が好ましく、亜鉛が特に好ましい。

[0076] 上記一般式(5)又は(6)で表されるリン化合物のアミン塩におけるアミンの例としては、アンモニア、モノアミン、ジアミン、ポリアミン、及びアルカノールアミンを挙げることができる。より具体的には、炭素数1～30、好ましくは1～18の直鎖または分岐鎖アルキル又はアルケニル基を有するモノアミン；炭素数1～30、好ましくは1～4の直鎖または分岐鎖ヒドロキシアルキル基を有するアルカノールアミン；炭素数1～30、好まし

くは1～4のアルキレン基を有するアルキレンジアミン；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、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミン；を挙げることができる。さらに、モノアミン、ジアミン、ポリアミン、又はアルカノールアミンの窒素原子上にさらに炭素数8～20のアルキル又はアルケニル基が導入された化合物；イミダゾリン等の複素環化合物；これらの化合物のアルキレンオキシド付加物；及びこれらの混合物等も用いることができる。これらのアミン化合物の中でも、第1級または第2級モノアミン、及び第1級または第2級アルカノールアミンが好ましい。

[0077] これらのアミン化合物の中でも、デシルアミン、ドデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、トリデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン及びステアリルアミン等の、炭素数10～20の直鎖または分岐鎖アルキル又はアルケニル基を有する脂肪族アミンが特に好ましい。

[0078] (C) 成分としては、下記の(C1)～(C3)から選ばれる1種以上を特に好ましく用いることができる。

(C1) 炭素数3～8の第1級アルキル基を有するジアルキルジチオリン酸亜鉛（以下において「(C1)成分」ということがある。）；

(C2) 炭素数3～8の第2級アルキル基を有するジアルキルジチオリン酸亜鉛（以下において「(C2)成分」ということがある。）；

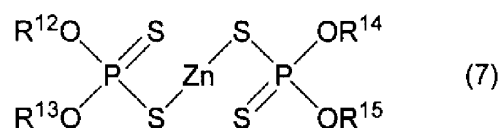
(C3) 硫黄を含有しないリン含有酸の金属塩、好ましくは亜鉛塩（以下において「(C3)成分」ということがある。）。

これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0079] 上記(C1)及び(C2)成分の例としては、下記の一般式(7)で表される化合物を挙げることができる。

[0080]

[化6]



(式(7)中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、及び R^{15} は、それぞれ独立に炭素数3～8の第1級または第2級アルキル基を表し、異なる基の組み合わせであってもよい。)

[0081] 上記(C3)成分の例としては、上記一般式(5)における $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ の全てが酸素原子(X^1 、 X^2 及び X^3 のうち1つ又は2つがオキシアルキレン基もしくはポリオキシアルキレン基又は単結合であってもよい。)であるリン化合物の金属塩、及び、上記一般式(6)における $\text{X}^4 \sim \text{X}^7$ の全てが酸素原子(X^4 、 X^5 及び X^6 のうち1つ又は2つがオキシアルキレン基もしくはポリオキシアルキレン基又は単結合であってもよい。)であるリン化合物の金属塩を挙げることができる。

[0082] (C3)成分の好ましい例としては、炭素数3～18のアルキル基又はアリール基を2つ有する亜リン酸ジエステルの亜鉛塩、炭素数3～18のアルキル基又はアリール基を1つ又は2つ有するリン酸のモノエステル又はジエステルの亜鉛塩、及び、炭素数1～18のアルキル基又はアリール基を2つ有するホスホン酸モノエステルの亜鉛塩を挙げることができる。これらの中でも、炭素数4～12のアルキル基を1つ又は2つ有するリン酸エステルの亜鉛塩が特に好ましい。

[0083] 第1の実施形態において、(C)成分としては、(C1)成分および／または(C2)成分を好ましく用いることができ、(C2)成分を特に好ましく用いることができる。

第2及び第3の実施形態において、(C)成分としては、(C1)成分および／または(C2)成分を好ましく用いることができ、(C1)成分を特に好ましく用いることができる。

[0084] 第1の実施形態において、潤滑油組成物中の(C)成分の含有量は、潤滑

油組成物全量基準で、リン分として400～850質量ppmである。

第2の実施形態において、潤滑油組成物中の(C)成分の含有量は、潤滑油組成物全量基準で、リン分として400～1200質量ppmである。

第3の実施形態において、潤滑油組成物中の(C)成分の含有量は、潤滑油組成物全量基準で、リン分として100～700質量ppmである。

(C)成分の含有量が上記下限値以上であることにより、耐摩耗性を高めることが可能になる。また(C)成分の含有量が上記上限値以下であることにより、高温清浄性および塩基価維持性を高めることが可能になる。

[0085] <(D) アミン系酸化防止剤>

潤滑油組成物は、アミン系酸化防止剤（以下において単に「(D)成分」ということがある。）を含有することが好ましい。

[0086] (D)成分の好ましい例としては、アルキル化ジフェニルアミン、アルキル化フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、及びフェニル- β -ナフチルアミン等を挙げることができる。(D)成分は1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0087] 潤滑油組成物中の(D)成分の含有量は、潤滑油組成物全量基準で、窒素分として好ましくは0.01～0.1質量%である。(D)成分の含有量が上記下限値以上であることにより、過早着火の抑制効果を高めることが可能になる。また(D)成分の含有量が上記上限値以下であることにより、過早着火の抑制効果を得ながらも、潤滑油組成物中の添加剤の溶解安定性を高めることが可能になる。

[0088] <(E) 油溶性有機モリブデン化合物>

潤滑油組成物は、油溶性有機モリブデン化合物（以下において単に「(E)成分」ということがある。）を含むことが好ましい。油溶性有機モリブデン化合物としては、硫黄を含む油溶性有機モリブデン化合物を用いてもよく、硫黄を含まない油溶性有機モリブデン化合物を用いてもよい。硫黄を含む油溶性有機モリブデン化合物の例としては、ジチオリン酸モリブデン(MoDTP)、ジチオカルバミン酸モリブデン(MoDTC)、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。）との錯体等、および、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。

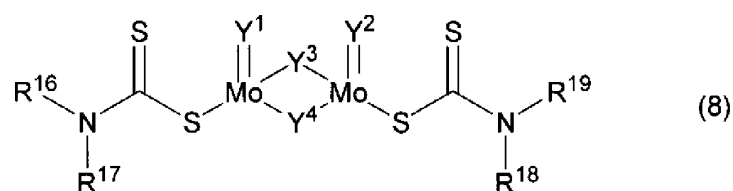
[0089] 硫黄を含まない油溶性有機モリブデン化合物の例としては、モリブデンーアミン錯体、モリブデンーコハク酸イミド錯体、有機酸のモリブデン塩、アルコールのモリブデン塩等を挙げることができる。

[0090] （E）成分の好ましい例としては、ジチオカルバミン酸モリブデン（M o D T C）、ジチオリン酸モリブデン（M o D T P）、モリブデンーポリイソブテニルコハク酸イミド錯体、およびモリブデン酸ジアルキルアミン塩を挙げることができ、これらの中から選ばれる1種または2種以上を好ましく用いることができる。これらの中でもM o D T Cおよび／またはM o D T Pが好ましく、M o D T Cが特に好ましい。

[0091] ジチオカルバミン酸モリブデン（M o D T C）としては、例えば下記一般式（8）で表される化合物を用いることができる。

[0092]

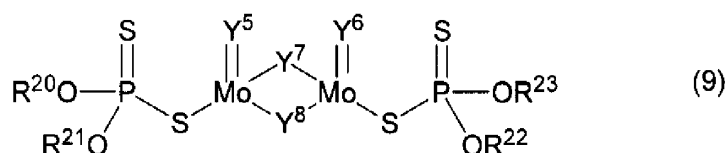
[化7]



[0093] 式(8)中、 $\text{R}^{16} \sim \text{R}^{19}$ は、それぞれ独立に、炭素数2～24のアルキル基又は炭素数6～24の(アルキル)アリール基、好ましくは炭素数4～13のアルキル基又は炭素数10～15の(アルキル)アリール基であり、異なる基の組み合わせであってもよい。アルキル基は第1級アルキル基、第2級アルキル基、第3級アルキル基のいずれでもよく、また直鎖でも分枝状でもよい。なお「(アルキル)アリール基」は「アリール基またはアルキルアリール基」を意味する。アルキルアリール基において、芳香環におけるアルキル基の置換位置は任意である。 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^4$ は、それぞれ独立に硫黄原子または酸素原子である。

[0094] ジチオリン酸モリブデンとしては、例えば下記一般式(9)で表される化合物を用いることができる。

[0095] [化8]



[0096] 式(9)中、 $\text{R}^{20} \sim \text{R}^{23}$ は、それぞれ独立に、炭素数2～30のアルキル基又は炭素数6～18の(アルキル)アリール基であり、異なる基の組み合わせであってもよい。アルキル基の炭素数は好ましくは5～18、より好ましくは5～12である。(アルキル)アリール基の炭素数は好ましくは10～15である。 $\text{Y}^5 \sim \text{Y}^8$ は、それぞれ独立に硫黄原子又は酸素原子である。アルキル基は第1級アルキル基、第2級アルキル基、第3級アルキル基のいずれでもよく、また直鎖でも分枝状でもよい。またアルキルアリール基にお

いて、芳香環におけるアルキル基の置換位置は任意である。

[0097] 潤滑油組成物中の（Ｅ）成分の含有量は、組成物全量基準で、モリブデン分として好ましくは４００～１０００質量ｐｐｍであり、より好ましくは６００質量ｐｐｍ以上であり、またより好ましくは９００質量ｐｐｍ以下、さらに好ましくは８５０質量ｐｐｍ以下、特に好ましくは８００質量ｐｐｍ以下である。（Ｅ）成分の含有量が上記下限値以上であることにより、摩擦低減効果を高めることが可能になる。また（Ｅ）成分の含有量が上記上限値以下であることにより、潤滑油組成物中の灰分量を抑制し、また潤滑油組成物の貯蔵安定性を高めることが可能になる。

[0098] 上記（Ｃ）成分や（Ｅ）成分は、潤滑油組成物が灰化される際にカルシウム塩を生成することにより、灰分中のＣａＯ生成のさらなる低減に貢献する。したがって潤滑油組成物は（Ｃ）成分および／または（Ｅ）成分を含有することが好ましく、（Ｃ）成分および（Ｅ）成分を組み合わせる含有することが特に好ましい。

例えば（Ｃ）成分としてジチオリン酸亜鉛および／またはリン酸亜鉛（例えば上記（Ｃ１）～（Ｃ３）成分等。）を含む形態の潤滑油組成物によれば、潤滑油組成物が灰化される際に（Ｃ）成分がカルシウム分と反応して $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ や $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 等のカルシウム塩を生成できるので、灰分中のＣａＯ生成をさらに低減することが可能になる。

また例えば（Ｅ）成分としてＭｏＤＴＣを含む形態の潤滑油組成物によれば、潤滑油組成物が灰化される際に（Ｅ）成分がカルシウム分と反応して CaMoO_4 等のカルシウム塩を生成できるので、灰分中のＣａＯ生成をさらに低減することが可能になる。

また例えば（Ｃ）成分としてジチオリン酸亜鉛を含み、（Ｅ）成分としてＭｏＤＴＣを含む形態の潤滑油組成物によれば、潤滑油組成物が灰化される際に（Ｃ）成分および（Ｅ）成分がカルシウム分と反応して $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}$ 、 $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 、 CaMO_4 等のカルシウム塩を生成できるので、灰分中のＣａＯ生成をさらに低減することが可能になる。

[0099] <その他の添加剤>

本発明の潤滑油組成物は、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含有し得る。そのような添加剤としては、例えば、粘度指数向上剤、(C)成分および(D)成分以外の酸化防止剤、(E)成分以外の摩擦調整剤、(C)成分および(E)成分以外の摩耗防止剤または極圧剤、流動点降下剤、防錆剤、金属不活性化剤、抗乳化剤、消泡剤等を挙げることができる。

[0100] 粘度指数向上剤の例としては、非分散型または分散型ポリ(メタ)アクリレート系粘度指数向上剤、(メタ)アクリレート-オレフィン共重合体、非分散型もしくは分散型エチレン- α -オレフィン共重合体又はその水素化物、ポリイソブチレン又はその水素化物、スチレン-ジエン水素化共重合体、スチレン-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を挙げることができる。粘度指数向上剤の重量平均分子量は、通常5,000~1,000,000であり、好ましくは100,000~900,000である。潤滑油組成物が粘度指数向上剤を含有する場合、その含有量は、組成物全量基準で通常0.1~20質量%である。

[0101] (C)成分および(D)成分以外の酸化防止剤の例としては、フェノール系酸化防止剤(例えば、2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール(DBPC)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジtert-ブチルフェノール)等。)等の公知の無灰系酸化防止剤を挙げることができる。潤滑油組成物が(C)成分および(D)成分以外の酸化防止剤を含有する場合、その含有量は、組成物全量基準で、通常0.1~5質量%である。

[0102] (E)成分以外の摩擦調整剤の例としては、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を挙げることができる。潤滑油組成物が(E)成分以外の摩擦調整剤を含有する場合、その含有量は、組成物全量基準で、通常0.01~5質量%である。

[0103] (C)成分および(E)成分以外の摩耗防止剤または極圧剤の例としては、例えば、硫黄系の極圧剤等を挙げることができる。具体的には、ジチオカ

ーバメート、亜鉛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、硫化油脂類等を例示できる。潤滑油組成物が極圧剤を含有する場合、その含有量は、組成物全量基準で、通常0.01～5質量%である。

[0104] 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使用できる。潤滑油組成物が流動点降下剤を含有する場合、その含有量は、組成物全量基準で、通常0.005～5質量%である。

[0105] 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、及び多価アルコールエステル等の公知の防錆剤を特に制限なく使用可能である。潤滑油組成物が防錆剤を含有する場合、その含有量は、組成物全量基準で、通常0.005～5質量%である。

[0106] 金属不活性化剤の例としては、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、及び β -(α -カルボキシベンジルチオ)プロピオンニトリル等を挙げることができる。潤滑油組成物が金属不活性化剤を含有する場合、その含有量は、組成物全量基準で、通常0.005～1質量%である。

[0107] 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、及び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の公知の抗乳化剤を特に制限なく使用可能である。潤滑油組成物が抗乳化剤を含有する場合、その含有量は、組成物全量基準で、通常0.005～5質量%である。

[0108] 消泡剤としては、例えば、シリコーン、フルオロシリコーン、及びフルオ

ロアルキルエーテル等の公知の消泡剤を特に制限なく使用可能である。潤滑油組成物が消泡剤を含有する場合、その含有量は、組成物全量基準で、通常 0.0005～1 質量%である。

[0109] <内燃機関用潤滑油組成物>

第 1 の実施形態において、潤滑油組成物の 100℃における動粘度は、4.0～12 mm²/s であることが好ましく、より好ましくは 9.3 mm²/s 以下、さらに好ましくは 8.2 mm²/s 以下、特に好ましくは 7.1 mm²/s 以下、最も好ましくは 6.8 mm²/s 以下である。また、より好ましくは 5.0 mm²/s 以上、さらに好ましくは 5.5 mm²/s 以上、特に好ましくは 6.1 mm²/s 以上、最も好ましくは 6.3 mm²/s 以上である。潤滑油組成物の 100℃における動粘度が上記下限値以上であることにより、潤滑性を高めることが容易になる。また潤滑油組成物の 100℃における動粘度が上記上限値以下であることにより、低温粘度特性および省燃費性能を向上させることが容易になる。

[0110] 第 1 の実施形態において、潤滑油組成物の 40℃における動粘度は、4.0～50 mm²/s であることが好ましく、より好ましくは 40 mm²/s 以下、さらに好ましくは 35 mm²/s 以下、さらに好ましくは 32 mm²/s 以下、特に好ましくは 30 mm²/s 以下、最も好ましくは 28 mm²/s 以下である。また、より好ましくは 15 mm²/s 以上、さらに好ましくは 18 mm²/s 以上、さらにより好ましくは 20 mm²/s 以上、特に好ましくは 22 mm²/s 以上、最も好ましくは 25 mm²/s 以上である。潤滑油組成物の 40℃における動粘度が上記下限値以上であることにより、潤滑性を高めることが容易になる。また潤滑油組成物の 40℃における動粘度が上記上限値以下であることにより、低温粘度特性および省燃費性能を向上させることが容易になる。

[0111] 第 1 の実施形態において、潤滑油組成物の粘度指数は、140～400 であることが好ましく、より好ましくは 160 以上、さらに好ましくは 180 以上、特に好ましくは 200 以上、最も好ましくは 210 以上である。潤滑

油組成物の粘度指数が上記下限値以上であることにより、 150°C におけるHTHS粘度を維持しながら省燃費性を向上させることが容易になり、さらには低温（例えば省燃費油の粘度グレードとして知られるSAE粘度グレードOW-Xに規定されるCCS粘度の測定温度である -35°C 。）における粘度を低減させることが容易になる。また潤滑油組成物の粘度指数が上記上限値以下であることにより、蒸発性を改善することが容易になるほか、添加剤の溶解性およびシール適合性を高めることが容易になる。

[0112] 第2の実施形態において、潤滑油組成物の 100°C における動粘度は、 $9.3 \sim 16.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ であることが好ましく、より好ましくは $10.0 \sim 15.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、さらに好ましくは $13.0 \sim 15.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。潤滑油組成物の 100°C における動粘度が上記下限値以上であることにより、中速ディーゼル機関の信頼性に必要な油膜厚さや油圧を確保することが容易になる。また潤滑油組成物の 100°C における動粘度が上記上限値以下であることにより、低温粘度特性および省燃費性能を向上させることが容易になる。

[0113] 第3の実施形態において、潤滑油組成物の 100°C における動粘度は、 $16.3 \sim 21.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ であることが好ましく、より好ましくは $18.0 \sim 21.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。潤滑油組成物の 100°C における動粘度が上記下限値以上であることにより、潤滑性を高めることが容易になる。また潤滑油組成物の 100°C における動粘度が上記上限値以下であることにより、低温始動性を高めることが容易になる。

[0114] 第1の実施形態において、潤滑油組成物中のカルシウム分は、組成物全量基準で、 $0.16 \sim 0.28$ 質量%であることが好ましい。

第2の実施形態において、潤滑油組成物中のカルシウム分は、組成物全量基準で、 $0.45 \sim 1.20$ 質量%であることが好ましい。

第3の実施形態において、潤滑油組成物中のカルシウム分は、組成物全量基準で、 $0.53 \sim 1.60$ 質量%であることが好ましい。

潤滑油組成物中のカルシウム分が上記下限値以上であることにより、各実

施形態において必要な清浄性を確保することが可能になる。また、潤滑油組成物中のカルシウム分が上記上限値以下であることにより、灰分のX線回折スペクトルにおけるCaOのピークの積分強度を低減することが容易になる。

[0115] 第2の実施形態において、潤滑油組成物の塩基価は、15.0～35.0 mg KOH/gであることが好ましい。

第3の実施形態において、潤滑油組成物の塩基価は、15.0～45.0 mg KOH/gであることが好ましい。

潤滑油組成物の塩基価が上記下限値以上であることにより、各実施形態において必要な清浄性を確保することが可能になる。また、潤滑油組成物の塩基価が上記上限値以下であることにより、過剰な塩基成分がピストンに堆積することによるボアポリッシュやスカuffingを抑制することが可能になる。なお本明細書において塩基価とは、JIS K 2501に準拠して過塩素酸法により測定される塩基価を意味する。

実施例

[0116] 以下、実施例及び比較例に基づき、本発明についてさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0117] <実施例1～12、比較例1～14>

表1～3に示す処方で、過給ガソリンエンジン用潤滑油組成物（実施例1～5及び比較例1～6、表1）、予混合燃焼型中速トランクピストンディーゼル機関用潤滑油組成物（実施例6～9及び比較例7～10、表2）、及び、予混合燃焼型クロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダ潤滑油組成物（実施例10～12及び比較例11～14、表3）を調製した。表1～3中、基油の含有量は基油全量基準での含有量を表し、基油以外の成分の含有量は組成物全量基準での含有量を表す。

[0118] （基油）

基油1：API分類グループIII基油、動粘度（100℃）4.15 mm²/s、硫黄分1質量ppm以下、芳香族分0.2質量%、粘度指数123

基油2：API分類グループⅠ基油、動粘度（100℃）10.8 mm²/s、硫黄分0.6質量%、芳香族分37.3質量%、粘度指数97

基油3：API分類グループⅠ基油、動粘度（100℃）31.7 mm²/s、硫黄分0.5質量%、芳香族分36.7質量%、粘度指数96

[0119]（（A1）成分：ホウ酸カルシウム含有カルボキシレート／スルホネート）

A1-1：ホウ酸カルシウム含有Caサリシレート（塩基価190 mg KOH/g、金属比3.5、Ca含有量7.0質量%、B含有量2.7質量%、S含有量0.2質量%）

A1-2：ホウ酸カルシウム含有Caスルホネート（塩基価180 mg KOH/g、金属比10.0、Ca含有量7.7質量%、B含有量3.8質量%、S含有量0.2質量%）

[0120]（（A2）成分：炭酸カルシウム含有金属系清浄剤）

A2-1：炭酸カルシウム含有Caサリシレート（塩基価170 mg KOH/g、金属比3.3、Ca含有量6.3質量%、S含有量0.2質量%）

A2-2：炭酸カルシウム含有Caスルホネート（塩基価320 mg KOH/g、金属比10.0、Ca含有量11.0質量%、S含有量2.2質量%）

A2-3：炭酸カルシウム含有Caフェネート（塩基価250 mg KOH/g、金属比3.5、Ca含有量9.25質量%、S含有量3.5質量%）

[0121]（（A3）成分：その他の金属系清浄剤）

A3-1：炭酸マグネシウム含有Mgスルホネート（塩基価405 mg KOH/g、金属比9.7、Mg含有量9.1質量%）

[0122]（（B）成分：無灰分散剤）

B-1：ポリブテニルコハク酸イミド、ビスタイプ、ポリブテニル基の数平均分子量1300、N含有量1.75質量%

B-2：ホウ酸変性ポリブテニルコハク酸イミド、ビスタイプ、ポリブテニル基の数平均分子量1300、N含有量1.5質量%、B含有量0.78質量%

[0123] ((C) 成分 : リン含有摩耗防止剤)

C-1 : セカンダリー-ZnDTP (P含有量8.5質量%、Zn含有量9.25質量%、S含有量17.6質量%、アルキル基 : C3又はC6第2級アルキル基)

C-2 : プライマリー-ZnDTP (P含有量7.4質量%、Zn含有量9.0質量%、S含有量15.0質量%、アルキル基 : C8第1級アルキル基 (2-エチルヘキシル基))

[0124] ((D) 成分 : アミン系酸化防止剤)

D-1 : アルキルジフェニルアミン (ジフェニルアミンと2,4,4-トリメチルペンテンとの反応生成物)

[0125] ((E) 成分 : 油溶性有機モリブデン化合物)

E-1 : 硫化 (オキシ) モリブデンジチオカーバメート、アルキル基 : C8アルキル基とC13アルキル基の組み合わせ、Mo含有量10.0質量%、S含有量10.8質量%

[0126] (その他の添加剤)

粘度指数向上剤 : ポリメタクリレート系粘度指数向上剤、重量平均分子量500,000、PSSI : 5

流動点降下剤 : ポリアルキルメタクリレート

消泡剤 : ポリジメチルシロキサン (動粘度 (25℃) : 60,000 mm²/s)

[0127] <評価方法>

(潤滑油の灰化)

試料油 (12 g) を60 mLのるつぼに入れ、電気マッフル炉 (アドバンテック東洋株式会社製FUL252FA) を用いて、空気雰囲気中、室温から950℃まで昇温速度20℃/分で加熱した後、950℃で1時間保持することにより試料油を灰化した。灰化終了後、るつぼをデシケータ中で室温まで放冷した。

[0128] (炭酸化試験)

各潤滑油組成物について、圧力示差走査熱量計（PDSC、TA Instruments社製Q2000DSC）を用い、上記灰化により得られた灰分3mgを、二酸化炭素雰囲気（1.0MPa）中、室温から550℃まで昇温速度10℃/分で昇温し、発熱量を測定した。結果を表1～3中に示している。本試験における発熱量が小さいほど、シリンダ内で飛散した灰分とシリンダ内雰囲気中の二酸化炭素との反応の反応熱に起因する過早着火が抑制されることを意味する。

[0129] （粉末X線回折分析）

各潤滑油組成物について、上記灰化により得られた灰分に対し粉末X線回折分析を行った。粉末X線回折の測定条件は次の通りである。

X線回折測定装置：RINT2500（リガク社製）

X線源：CuK α 線（モノクロメータ使用）

管電圧：50kV

管電流：200mA

発散スリット：0.5deg

散乱スリット：0.5deg

受光スリット：0.15mm

回折角度2 θ ：5～90deg

得られたX線回折スペクトル（横軸：回折角度2 θ （単位：deg）、縦軸：回折X線強度（単位：cps））について、PDXL（リガク社製解析ソフトウェア）により解析を行い、スペクトル中の全ピークの総積分強度に対する、CaOに由来する全ピーク（2 θ =32.24°、37.40°（主ピーク）、53.93°、64.24°、67.47°、79.77°、88.66°）の総積分強度の比を算出した。結果を表1～3に示している。CaOのピークの積分強度比が小さいほど、灰分中のCaOの含有量が少ないことを意味する。

[0130]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
基油	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
基油1	mass %										
(A1)成分											
A1-1	2.86	2.86	1.14	1.14	-	1.00	-	-	-	-	-
A1-2	-	-	-	-	1.04	-	-	-	-	-	-
(B)成分	771	771	309	309	395	270	0	0	0	0	0
(Ca分として)	mass ppm	2000	800	800	800	700	0	0	0	0	0
(A2)成分											
A2-1	-	-	1.90	1.90	-	2.06	3.17	-	-	-	1.90
A2-2	-	-	-	-	1.09	-	-	1.82	-	0.90	-
A2-3	-	-	-	-	-	-	-	-	2.16	-	-
(Ca分として)	mass ppm	0	0	1200	1200	1300	2000	2000	2000	1000	2000
(A3)成分											
A3-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.90	-
(Mg分として)	mass ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	820	0
(B)成分											
B-1	-	3.30	-	3.30	-	-	-	-	-	-	-
B-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.00
C-1	-	0.82	-	0.82	-	-	-	-	-	-	-
D-1	-	1.00	-	1.00	-	-	-	-	-	-	-
E-1	-	0.70	-	0.70	-	-	-	-	-	-	-
粘度指数向上剤	-	6.00	-	6.00	-	-	-	-	-	-	-
流動点降下剤	-	0.30	-	0.30	-	-	-	-	-	-	-
消泡剤	-	0.002	-	0.002	-	-	-	-	-	-	-
動粘度(100°C)	5.3	6.5	5.3	6.5	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	6.1
B/Oaモル比	1.43	1.43	0.57	0.57	0.73	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO積分強度比	0.0	0.0	14.9	0.0	5.5	17.4	97.2	75.8	62.6	45.0	40.1
炭酸化発熱量	J/g	0	0	0	0	311	1376	443	243	356	660

[0131]

[表2]

	実施例6		実施例7		実施例8		実施例9		比較例7		比較例8		比較例9		比較例10	
基油																
基油2	mass %	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79
基油3	mass %	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
(A1)成分																
A1-1	mass %	10.5	10.5	10.5	4.2	4.2	4.2	3.5	3.5	3.5	—	—	—	—	—	—
(B分として)	mass ppm	2835	2835	2835	1138	1138	1138	945	945	945	0	0	0	0	0	0
(Ca分として)	mass ppm	7350	7350	7350	2950	2950	2950	2450	2450	2450	0	0	0	0	0	0
(A2)成分																
A2-1	mass %	—	—	—	3.5	3.5	3.5	3.9	3.9	3.9	11.8	—	—	—	—	—
A2-2	mass %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.25	—	—	—	—
A2-3	mass %	—	—	—	2.4	2.4	2.4	2.7	2.7	2.7	—	—	—	—	—	—
(Ca分として)	mass ppm	0	0	0	4450	4450	4450	4950	4950	4950	7400	7400	7400	7400	7400	7400
B-1	mass %	—	—	3	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C-2	mass %	—	0.95	—	—	—	0.95	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D-1	mass %	—	0.5	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
流動点降下剤	mass %	—	—	0.1	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
消泡剤	mass %	—	—	0.002	—	—	0.002	—	—	—	—	—	—	—	—	—
動粘度(100℃)	mm ² /s	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5
塩基価	mgKOH/g	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
B/Caモル比		1.43	1.43	1.43	0.57	0.57	0.57	0.47	0.47	0.47	0	0	0	0	0	0
CaO積分強度比	%	0	0	0	14.5	14.5	14.5	19.6	19.6	19.6	94.5	94.5	72.3	72.3	59.7	59.7
炭酸化発熱量	J/g	0	0	0	0	0	0	342	342	342	1290	1290	423	423	219	219

[0132]

[表3]

	実施例10	実施例11	実施例12	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
基油							
基油2	64	64	64	64	64	64	64
基油3	35	35	35	35	35	35	35
(A1)成分							
A1-1	6.5	6.5	6.5	-	-	5	5
(B分として)	1755	1755	1755	0	0	1350	1350
(Ca分として)	4550	4550	4550	0	0	3500	3500
(A2)成分							
A2-1	10.4	10.4	-	17.6	-	-	12.1
A2-3			7.05	-	12	8.2	-
(Ca分として)	6550	6550	6520	11100	11100	7600	7600
B-1	-	3	-	-	-	-	-
C-2	-	0.4	-	-	-	-	-
D-1	-	0.5	-	-	-	-	-
動粘度(100°C)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
塩基価	30	30	30	30	30	30	30
B/Caモル比	0.59	0.59	0.59	0	0	0.45	0.45
CaO積分強度比	0	0	0	93.5	71.2	17	22.4
炭酸化発熱量	0	0	0	1231	405	98	440

[0133] <評価結果>

過給ガソリンエンジン用潤滑油組成物（実施例1～5及び比較例1～6、表1）、予混合燃焼型中速トランクピストンディーゼル機関用潤滑油組成物（実施例6～9及び比較例7～10、表2）、及び、予混合燃焼型クロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダ潤滑油組成物（実施例10～12及び比較例11～14、表3）のいずれにおいても、X線回折スペクトルにおけるC

a Oのピークの積分強度比が16.5%以下であった実施例の組成物は、炭酸化試験において発熱を示さなかった。この結果から、本発明の内燃機関用潤滑油組成物および内燃機関の潤滑方法によれば、シリンダ中で飛散した灰分と二酸化炭素との反応に起因する過早着火を抑制できることが理解される。

また、(A)成分(金属系清浄剤)に由来するホウ素分とカルシウム分とのモル比B/Caが0.52以上である実施例の組成物は、いずれもX線回折スペクトルにおけるCaOのピークの積分強度比が16.5%以下であった。

なお、比較例6(表1)の潤滑油組成物は、無灰分散剤としてホウ素含有無灰分散剤を含有しており、無灰分散剤からのホウ素分の寄与(312質量ppm)を含めればB/Caモル比は0.58となるが、X線回折スペクトルにおけるCaOのピークの積分強度比は40.1%と大きく、炭酸化発熱量も660J/gと大であった。

[0134] <参考例1~9>

(A1)ホウ酸カルシウム含有Caサリシレート(Ca含有量:7.0質量%、B含有量:2.5質量%)と、(A2)炭酸カルシウム含有Caサリシレート(Ca含有量:6.4質量%、B含有量:0質量%)とを混合質量比0:100~100:0の割合で混合してなる組成物について、上記同様に空气中950℃で灰化を行い、得られた灰分について上記同様に粉末X線回折分析および炭酸化試験を行った。結果を表4に示す。表4中、「積分強度比」の項目は、CaO以外に検出された灰分についてもX線回折スペクトル中の積分強度比を示している。

[0135]

[表4]

	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5	参考例6	参考例7	参考例8	参考例9
金属系清浄剤									
(A1)水酸Ca含有Caサリシレート	0	10.2	25.1	30.0	35.0	40.0	50.2	74.8	100
(A2)炭酸Ca含有Caサリシレート	100	89.8	74.9	70.0	65.0	60.0	49.8	25.2	0
混合物中の元素									
Ca	6.40	6.46	6.55	6.58	6.61	6.64	6.70	6.85	7.00
B	0.00	0.26	0.63	0.75	0.88	1.00	1.26	1.87	2.50
B/Caモル比	0.0	0.15	0.36	0.42	0.49	0.56	0.69	1.01	1.32
積分強度比									
CaO	97.2	85.6	57.5	27.4	17.4	14.9	0.0	0.0	0.0
CaCO ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaSO ₄	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ca(OH) ₂	1.6	0.0	0.0	12.8	12.3	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaB ₂ O ₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	11.1	54.8
Ca ₂ B ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	14.7	88.9	45.2
Ca ₃ (BO ₃) ₂	0.0	14.4	42.5	59.8	70.4	85.1	85.3	0.0	0.0
炭酸化試験 発熱量	J/g	1376	572	569	311	0	0	0	0

[0136] 図1は、表4において、炭酸化試験における発熱量を、灰分のX線回折ス

ペクトルにおけるCaOの積分強度比に対してプロットしたグラフである。

図1から、CaO積分強度比が16.5%を超えると、炭酸化試験における発熱量が0 J/gから急峻に立ち上がることが理解される。

[0137] 図2は、表4において、灰分のX線回折スペクトルにおけるCaOの積分強度比を、金属系清浄剤混合物のB/Caモル比に対してプロットしたグラフである。図2から、金属系清浄剤のB/Caモル比が0.52以上となる領域において、CaO積分強度比が16.5%以下となることが理解される。

[0138] 灰化を行った温度である950℃においては、炭酸カルシウムから二酸化炭素が脱離してCaOが生じる。またCaサリシレート(石けん分)も灰化によってCaOを生じる。しかしながら表4から判るように、参考例9だけでなく、炭酸カルシウムを含む参考例7及び8においても、灰分中にはCaOは検出されていない。

表4から判るように、参考例1～9の灰分のX線回折スペクトルにおいては、B/Ca比の異なる複数種類のホウ酸カルシウムが検出されている。(A1)成分のみからなる参考例9の組成物の灰分においては、B/Ca比の高いホウ酸カルシウム CaB_2O_4 が優勢である。(A2)成分を約25質量%含む参考例8の混合物の灰分においては、よりB/Ca比の低いホウ酸カルシウム $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ が優勢になり、(A2)成分をさらに多く含む参考例7の混合物の灰分においては、さらにB/Ca比の低いホウ酸カルシウム $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ が生じている。(A2)成分がさらに増えると、最も低いB/Ca比を有するホウ酸カルシウム $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ 以外のホウ酸カルシウムが消失し、灰分中にCaOが検出され始める(参考例6、及び参考例1～5)。

これらの結果から、ホウ酸カルシウムは灰化の際にCaOを吸収してよりB/Ca比の低いホウ酸カルシウムを生じることにより、灰分中のCaOを低減していると理解される。

請求の範囲

- [請求項1] 平均有効圧力が1.3 MPa以上である内燃機関のシリンダに潤滑油組成物を供給する工程を含み、
前記潤滑油組成物を空气中、950℃で灰化することにより得られる灰分のX線回折スペクトル中のCaOのピークの積分強度比が16.5%以下であることを特徴とする、内燃機関の潤滑方法。
- [請求項2] 前記潤滑油組成物が、
潤滑油基油として、鉱油系基油もしくは合成系基油またはこれらの混合物と、
(A) 金属系清浄剤と
を含み、
前記潤滑油組成物中の前記(A)成分に由来するホウ素分B(単位: mol)とカルシウム分Ca(単位: mol)とのモル比B/Caが0.52以上である、
請求項1に記載の内燃機関の潤滑方法。
- [請求項3] 前記(A)成分が、
(A1) ホウ酸カルシウムを含有する、カルボキシレート清浄剤及び／又はスルホネート清浄剤
を含有する、請求項2に記載の内燃機関の潤滑方法。
- [請求項4] 前記(A)成分が、
(A2) 炭酸カルシウムを含有する金属系清浄剤
をさらに含有する、請求項3に記載の内燃機関の潤滑方法。
- [請求項5] 前記潤滑油組成物が、(B) 無灰分散剤、(C) リン含有摩耗防止剤、(D) アミン系酸化防止剤、及び(E) 油溶性有機モリブデン化合物から選ばれる1種以上をさらに含有する、
請求項2～4のいずれかに記載の内燃機関の潤滑方法。
- [請求項6] 前記内燃機関が過給ガソリンエンジンである、
請求項1～5のいずれかに記載の内燃機関の潤滑方法。

- [請求項7] 前記内燃機関が、引火点 15℃以下の燃料を主燃料として用いる予混合燃焼型中速トランクピストンディーゼル機関、又は、引火点 15℃以下の燃料を主燃料として用いる予混合燃焼型クロスヘッド型ディーゼル機関である、
請求項 1～5 のいずれかに記載の内燃機関の潤滑方法。
- [請求項8] 引火点 15℃以下の燃料を主燃料として用いて、前記内燃機関を運転する工程を含む、
請求項 7 に記載の内燃機関の潤滑方法。
- [請求項9] 前記燃料が、炭素数 1～4 の炭化水素を含む、
請求項 8 に記載の内燃機関の潤滑方法。
- [請求項10] 前記燃料が、メタン、エタン、エチレン、プロパン、ブタン、メタノール、エタノール、及びジメチルエーテルからなる群から選ばれる 1 種以上を含む、
請求項 8 又は 9 に記載の内燃機関の潤滑方法。
- [請求項11] 潤滑油基油として、鉱油系基油もしくは合成系基油またはこれらの混合物と、
(A) 金属系清浄剤と
を含む潤滑油組成物であって、
前記潤滑油組成物を空气中、950℃で灰化することにより得られる灰分の X 線回折スペクトル中の CaO のピークの積分強度比が 16.5% 以下であり、
前記潤滑油組成物中の前記 (A) 成分に由来するホウ素分 B (単位 : mol) とカルシウム分 Ca (単位 : mol) とのモル比 B/Ca が 0.52 以上であることを特徴とする、内燃機関用潤滑油組成物。
- [請求項12] 前記 (A) 成分が、
(A1) ホウ酸カルシウムを含有する、カルボキシレート清浄剤及び／又はスルホネート清浄剤
を含有する、請求項 11 に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

- [請求項13] 前記（Ａ）成分が、
（Ａ２）炭酸カルシウムを含有する金属系清浄剤
をさらに含有する、請求項１２に記載の内燃機関用潤滑油組成物。
- [請求項14] （Ｂ）無灰分散剤、（Ｃ）リン含有摩耗防止剤、（Ｄ）アミン系酸化防止剤、及び（Ｅ）油溶性有機モリブデン化合物から選ばれる１種以上をさらに含有する、
請求項１１～１３のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。
- [請求項15] 過給ガソリンエンジン、引火点１５℃以下の燃料を主燃料として用いる予混合燃焼型中速トランクピストンディーゼル機関、又は、引火点１５℃以下の燃料を主燃料として用いる予混合燃焼型クロスヘッド型ディーゼル機関において、少なくともシリンダの潤滑に用いられる、請求項１１～１４のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。