

明 細 書

発明の名称：

クロスハット型ダイゼル機関用シリンダー潤滑油組成物

技術分野

[0001] 本発明は、クロスハット型ダイゼル機関用シリンダー潤滑油組成物に関する。

背景技術

[0002] クロスハット型ダイゼル機関には、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。ここで、シリンダー油には、シリンダーとピストン（ピストンリング）間の潤滑のために必要な適正な粘度と、ピストン、ピストンリングの運動が適正に行われるために必要な清浄性を保つ機能が求められる。さらに、クロスハット型ダイゼル機関は、その経済性から高硫黄燃料が通常使用されるため、燃焼により生成した硫酸等の酸性成分によるシリンダーの腐食の問題を抱えている。この問題を解決するため、シリンダー油には、生成する硫酸等の酸性成分を中和し、腐食を防止する機能も必要である。

[0003] ところで、従来の潤滑油に使用される基油は、主として、原油からガソリンや軽油分を蒸留分離した後の常圧蒸留残渣油を、さらに減圧蒸留し、必要とする粘度留分を取り出し、それを精製して製造されている。これらの基油はＡＰＩの基油分類でグループⅠに分類されるものである。

[0004] 近年では、基油に含まれる硫黄分並びに芳香族分が、基油の酸化安定性に悪影響を与えるため、上記残渣油を水素化分解し、硫黄分や芳香族分が極めて少ない基油が製造されるようになってきている。

[0005] また、フィッシャー・トロプシュ法で製造されるワックスや基油を製造する際に副生する石油系ワックス等を水素化分解して、極めて粘度指数の高い基油が製造されている。これらの水素化分解して製造された基油は、ＡＰＩの基油分類でグループⅠあるいはⅠⅠに分類されるものである。

- [0006] 前者の基油（グループⅠ）の精製過程では、フルフラール、フェノール、メチルピロリドン等の溶剤を使用して、芳香族分を中心とする、不安定な化合物を選択的に抽出除去するプロセスが多く採用されている。これに対し、後者の基油の製造方法では、基油中の芳香族分は極めて少なく、前述した溶剤精製工程を経る必要はほとんどない。このため、相対的に溶剤精製プロセスを経た基油の製造量が減少しつつある。
- [0007] ところで、重質な燃料を使用する場合、重質燃料にはアスファルテンのような多環芳香族が含まれており、内燃機関の場合、未燃焼物の一部として潤滑油に混入する。この未燃焼物はグループⅠ基油には比較的容易に溶解するが、グループⅡ基油やグループⅢ基油には溶解性が悪いため、潤滑油経路や潤滑部に堆積したり、また、酸化劣化し易いため、さらに容易にデポジットを形成する。
- [0008] さらに、グループⅠ基油の製造においては、常圧蒸留残渣油の減圧蒸留後の残渣油からも、これを溶剤抽出して基油が製造される。これは一般にブライトストックと呼ばれる基油であり、プロセスによっても異なるが、少なくとも100℃での動粘度が15 mm²/s以上の粘度を有し、高粘度油の製造には不可欠である。しかしながら、前述したように、グループⅠ基油の製造装置が相対的に少なくなり、このブライトストックの生産量も減少しつつある。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2002-275491号公報
特許文献2：特表2002-515933号公報
特許文献3：特表2002-501974号公報
特許文献4：特表2002-500262号公報
特許文献5：特開2002-241780号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、これらの状況から、重質燃料を使用する、クロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油として、グループⅠⅠやグループⅠⅠⅠの基油を使用してもデポジットの生成が少ないクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油を提供することを目的とする。

[0011] また、クロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油は、高い基油粘度を要求されるため、従来ブライトストックを基油の一部に使用していたが、前述のように、ブライトストックの生産量も減少しつつある。そこで、本発明は、かかるブライトストックを使用しないクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究した結果、グループⅠⅠ及び／又はグループⅠⅠⅠの基油に、溶剤精製時に副生するエキストラクトを加え、更にブライトストックと同レベルの粘度を付与する代替物として特定の合成油を使用することにより、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ものである。

[0013] 即ち、本発明は、

(A) 飽和炭化水素が90質量%以上で、硫黄分が元素量で0.03質量%以下で、粘度指数が80以上で、100℃での動粘度が10～20 mm²/sである鉱油系潤滑油基油と、

(B) 鉱油系潤滑油基油製造過程において、溶剤精製する際に副生するASTM D2140に規定される組成分析法による芳香族炭化水素化合物(%C_A)を15%以上含有するエキストラクトを基油全量基準で3質量%以上と、

(C) 炭素数が4以上のオレフィンの重合体又はその水素化物であって、100℃での動粘度が20～400 mm²/sである高分子量化合物系合成油とを含む基油に、

(D) 金属系清浄剤と、

(E) 無灰分散剤と

を配合してなるクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物である。

[0014] 本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物においては、前記(B)成分は、PCAの含有量が3質量%未満であるエキストラクトであることが好ましい。

[0015] また、本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物においては、前記(B)成分は、MI値が1.0未満で、ベンゾ[a]ピレンの含有量が1mg/kg以下で、特定芳香族化合物(PAH)の含有量が10mg/kg以下であるエキストラクトであることも好ましい。

[0016] また、本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物においては、前記(C)成分が、ポリブテン系合成油及び／又はポリ α -オレフィン系合成油であることが好ましい。

[0017] また、本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物は、100℃での動粘度が12.5～21.9mm²/sで、塩基価が20～100mg KOH/g(過塩素酸法)であることが好ましい。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、重質燃料を使用する、クロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油として、グループIIやグループIIIの基油を使用してもデポジットの生成が少ないクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油を提供することができる。

[0019] また、本発明によれば、ブライトストックを使用しないクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物(以下、単に潤滑油組成物ともいう)における基油は、

(A) 飽和炭化水素が90質量%以上で、硫黄分が元素量で0.03質量%

以下で、粘度指数が80以上で、100℃での動粘度が10～20 mm²/sである鉱油系潤滑油基油と、

(B) 鉱油系潤滑油基油製造過程において、溶剤精製する際に副生するASTM D2140に規定される組成分析法による芳香族炭化水素化合物(%C_A)を15%以上含有するエキストラクトを基油全量基準で3質量%以上と、

(C) 炭素数が4以上のオレフィンの重合体又はその水素化物であって、100℃での動粘度が20～400 mm²/sである高分子量化合物系合成油とを含む。

[0021] 上記(A)成分は、飽和炭化水素が90質量%以上で、硫黄分が元素量で0.03質量%以下で、粘度指数が80以上で、100℃での動粘度が10～20 mm²/sの鉱油系潤滑油基油であり、API(米国石油学会)による基油分類に基づく分類でグループII及びグループIIIに分類されるものである。なお、本発明において、飽和炭化水素の含有量は、ASTM D-2007で測定された値を意味する。

[0022] 上記鉱油系潤滑油基油の製造方法については、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、設定された粘度グレードに分留、あるいはその残油を溶剤脱ろう、あるいは接触脱ろうし、必要であればさらに、溶剤抽出、水素化し基油としたものである。

[0023] 上記(A)成分には、また、近年は、常圧蒸留残油をさらに減圧蒸留し、必要な粘度グレードに分留した後、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において、脱ろう過程において副性する、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含まれる。この場合のワックス異性化潤滑油基油の製造方法は、基本的な製造過程は水素化分解基油の製造方法と同じで

ある。

- [0024] 上記（Ａ）成分の鉱油系潤滑油基油の全芳香族分は、特に制限はないが、一実施態様では３質量％以下であり、他の実施態様では１質量％以下であり、更に他の実施態様では０．５質量％以下である。ここで、鉱油系潤滑油基油の全芳香族分が少ないほど、即ち、芳香族性が低いほど、スラッジの溶解性の問題が発生し易いことになる。なお、上記全芳香族分とは、ＡＳＴＭ Ｄ ２ ５ ４ ９ に準拠して測定した芳香族留分含有量を意味する。
- [0025] また、上記（Ａ）成分である鉱油系潤滑油基油の硫黄分は、０．０３質量％以下であり、一実施態様では０．０１質量％以下であり、また、他の実施態様では、該鉱油系潤滑油基油は、実質的に硫黄を含有しない。ここで、硫黄分が少ないほど精製度が高いことを意味し、スラッジの溶解性の問題が発生し易いことになる。
- [0026] 上記（Ａ）成分である鉱油系潤滑油基油の１００℃での動粘度は、１０～２０ｍｍ²/ｓであり、好ましくは１０～１６ｍｍ²/ｓ、特に好ましくは１０～１５ｍｍ²/ｓである。鉱油系潤滑油基油の１００℃での動粘度が２０ｍｍ²/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１０ｍｍ²/ｓ未満の場合は、潤滑箇所での油膜形成が不十分であるため潤滑性に劣り、また潤滑油基油の蒸発損失が大きくなる。なお、本発明において、１００℃での動粘度とは、ＡＳＴＭ Ｄ－４ ４ ５ に規定される１００℃での動粘度を指す。
- [0027] 上記（Ａ）成分である鉱油系潤滑油基油の粘度指数は、８０以上であり、一実施態様では９５以上であり、他の実施態様では１０５以上である。ここで、鉱油系潤滑油基油の粘度指数が高いほど、スラッジの溶解性の問題が発生し易いことになる。なお、本発明において、粘度指数は、ＪＩＳ Ｋ ２ ２ ８ ３－２ ０ ０ ０ に準拠して測定された粘度指数を意味する。
- [0028] 一方、上記鉱油系潤滑油基油の粘度指数の上限については特に制限はないが、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粘度指数が１２５～１７

0程度のものも使用することができる。但し、低温流動性の点で、上記鉱油系潤滑油基油の粘度指数は160以下であることが好ましい。

[0029] 上述の(A)成分の鉱油系潤滑油基油の配合量は、基油全量基準で65質量%以上が好ましく、より好ましくは70質量%以上であり、より一層好ましくは75質量%以上であり、また、好ましくは85質量%以下であり、より好ましくは80質量%以下である。

[0030] 本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物における基油は、(B)鉱油系潤滑油基油製造過程において、溶剤精製する際に副生するエキストラクトを基油全量基準で3質量%以上含有する。

[0031] 上記溶剤精製する際に副生するエキストラクトは、カラムクロマトグラフィによれば70～99%の芳香族化合物を含有し、ASTM D2140に規定される組成分析法による芳香族炭化水素化合物(%C_A)を15%以上含み、イギリス石油協会の規定によるIP346法に従ってDMSO(ジメチルスルホキシド)により抽出されるPCA(多環芳香族化合物)を5～25質量%含有するものである。

[0032] 上記溶剤精製する際に副生するエキストラクトの製法は特に限定されないが、一つの例として、原油の減圧蒸留によって得られる潤滑油留分、減圧蒸留残油を脱れきした後、必要に応じて脱ろう処理や水素化精製処理し、芳香族炭化水素に親和性を有する溶剤で油を溶剤抽出処理することによって得られる油が用いられる。

[0033] 上記溶剤抽出処理とは、溶剤を用いて芳香族含有量の少ないラフィネートと芳香族含有量の多いエキストラクトに分離する操作をいい、溶剤としては、フルフラール、フェノール、クレゾール、スルフォラン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、フォルミルモルフォリン、グリコール系溶剤等が用いられる。

[0034] しかしながら、近年、PCA(多環芳香族化合物)による発ガン性が重要視され、ヨーロッパでは、3質量%以上のPCAを含有する油などには有毒表示が義務づけられ、使用を規制する動きがある。従って、上記(B)成分

としてのエキストラクトは、PCAの含有量が3質量%未満、即ち、イギリス石油協会の規定によるIP346法に従ってDMSO（ジメチルスルホキシド）により抽出されるPCA（多環芳香族化合物）の含有量が3質量%未満であることが好ましい。

[0035] エキストラクト中のPCAの含有量は、溶剤抽出処理における分離能、用いた溶剤、原料油／溶剤比、反応温度などにより変化する。従って、これらの条件を適宜変えることによってPCA含有量を3質量%以下に制御することが可能である。また、エキストラクトのPCA含有量を3質量%以下に制御するために、水素化分解処理も好ましく用いられる。

[0036] PCA含量が3質量%未満の（B）成分としてのエキストラクトについて、その製造方法に制限はないが、以下のような製造方法を例示できる。

[0037] 特表平6-505524号公報は、減圧蒸留残留分を脱れき処理し、得られた油を脱ろう処理してPCA含量を3質量%未満に減少させたプロセス油を製造するプロセスを開示している。また、特表平7-501346号公報は、非発ガン性ブライトストック抽出物及びPCA含量の低い脱れき油並びにその生成プロセスを開示し、該公報には、真空蒸留カラム中の残渣の脱れきによって得られる油又は脱れき油の抽出処理によって芳香族化合物が減少した油あるいはその脱ろう処理によって得られる油が開示されている。

[0038] また、特開平11-80751号公報には、溶剤抽出で、向流接触型の抽出塔を用い、特定の条件で抽出処理を行うことにより、石油系炭化水素混合物から、IP346試験法による多環芳香族化合物含有量1.6質量%未満の抽出残油を得、更に第2段階の溶剤抽出でIP346試験法による多環芳香族化合物含有量3質量%未満の石油系芳香族炭化水素油を抽出油として得る製造方法が開示されている。

[0039] 更に、特開2000-80208号公報には、原油の減圧蒸留による潤滑油留分と原油の減圧蒸留残渣の脱れきによる脱れき油とからなる群より選択される原料油を調製する原料調製工程と、該原料油を芳香族炭化水素に選択的親和性を有する溶剤で溶剤抽出する溶剤抽出工程とを有し、該溶剤抽出工

程において I P 3 4 6 法によって決定されるエキストラクトの多環芳香族化合物含量が 3 質量%未満でアニリン点が 8 0 °C 以下となるように抽出条件を定めることを特徴とするゴムプロセス油の製造方法が開示されている。

[0040] また、上記 (B) 成分としてのエキストラクトは、前述したように P C A による発ガン性が低いことが好ましいが、または、変異原性指数 M I が 1. 0 未満であることも好ましい。もちろん P C A が 3 質量%未満であり且つ変異原性指数 M I が 1. 0 未満であることがより好ましい。また、P C A が 3 質量%未満であり且つ変異原性指数 M I が 0. 4 未満であることが更に好ましい。

[0041] 上記変異原性指数 M I は、A S T M - E - 1 6 8 7 - 1 0 に規定する “S t a n d a r d T e s t M e t h o d f o r D e t e r m i n i n g C a r c i n o g e n i c P o t e n t i a l o f V i r g i n B a s e O i l s i n M e t a l w o r k i n g F l u i d s” に準拠して規定される変異原性指数 M I である。

[0042] 変異原性指数 M I が 1. 0 未満である (B) 成分としてのエキストラクトの製造法は特に限定されないが、例として、プロセス油が、特許第 3 6 2 4 6 4 6 号公報に開示されている。

[0043] また、上記 (B) 成分としてのエキストラクトは、ベンゾ [a] ピレン (B a P) の含有量が 1 m g / k g 以下であり、特定芳香族化合物 (P A H) が 1 0 m g / k g 以下であると発ガン性の懸念がなく、好ましい。ここで、該特定芳香族化合物 (P A H) とは、下記 1) ~ 8) の芳香族化合物 (P A H) を意味する。

- 1) ベンゾ [a] ピレン (B a P)
- 2) ベンゾ [e] ピレン (B e P)
- 3) ベンゾ [a] アントラセン (B a A)
- 4) クリセン (C H R)
- 5) ベンゾ [b] フルオランテン (B b F A)
- 6) ベンゾ [j] フルオランテン (B j F A)

7) ベンゾ [k] フルオランテン (B k F A)

8) ジベンゾ [a, h] アントラセン (D B A h A)

なお、これらの特定芳香族化合物は、対象成分を分離・濃縮した後、内部標準物質を添加した試料を調製して、GC-MS分析により定量分析することができる。

[0044] ベンゾ [a] ピレン (B a P) の含有量が $1 \text{ mg} / \text{kg}$ 以下であり、特定芳香族化合物 (P A H) が $10 \text{ mg} / \text{kg}$ 以下のエキストラクトの製造方法について、その製造方法に制限はないが、例えば、特開 2010-229314 号公報には、ASTMD 3238 による $\%C_A$ が 25~45 であって、ベンゾ [a] ピレン (B a P) の含有量が $1 \text{ mg} / \text{kg}$ 以下であり、特定芳香族化合物 (P A H) が $10 \text{ mg} / \text{kg}$ 以下のエキストラクトの製造方法が開示されている。

[0045] また、上記 (B) 成分としてのエキストラクトは、そのベイプロトン濃度 ($\%H_{\text{Bay}}$) が 0.35% 未満であることが好ましい。ここで、ベイプロトンとは縮合ベンゼン環に囲まれた「Bay region」と呼ばれる部分の水素原子の割合を $^1\text{H-NMR}$ にて測定し、芳香族化合物の構造に伴う発がん性を判断するものである。測定方法は ISO 21461「Rubber-Determination of the aromaticity of oil in vulcanized rubber compound」である。該ベイプロトン濃度が高いほど発がん性が高くなるといわれており、0.35% 未満であることが好ましい。

[0046] 上記 (B) 成分としてのエキストラクトは、ベンゾ (a) ピレン (B a P) の含有量が $1 \text{ mg} / \text{kg}$ 以下で、特定芳香族化合物 (P A H) が $10 \text{ mg} / \text{kg}$ 以下で、ベイプロトン濃度 ($\%H_{\text{Bay}}$) が 0.35% 未満で、且つ変異原性指数 M I が 1.0 未満であることが特に好ましい。

[0047] 本発明において、上記 (B) 成分としてのエキストラクトは、 100°C での動粘度が $5 \sim 100 \text{ mm}^2 / \text{s}$ であることが好ましい。 100°C での動粘度が $100 \text{ mm}^2 / \text{s}$ を超えると、作業性が低下する。一方、 100°C での動粘

度が $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満では、十分な芳香族性を確保することが著しく困難になり、本願発明の効果を発揮できなくなるおそれがある。また、 100°C での動粘度は、 $50 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下が好ましく、また、 $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上が好ましい。 100°C での動粘度が $50 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下の場合、高温清浄性が高い。また、 100°C での動粘度が $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上の場合も、高温清浄性が高い。

[0048] また、上記（B）成分としてのエキストラクトは、 $\%C_A$ （ASTM D2140）が15%未満の場合、溶解性が十分でない可能性がある。他方、エキストラクトの $\%C_A$ （ASTM D2140）が50%を超える場合、DMISO抽出分を3%未満にすることが著しく困難になり、精製工程の経済性が悪くなるため好ましくない。

[0049] 上記（B）成分としてのエキストラクトは、アニリン点が 90°C 以下であることが好ましい。エキストラクトのアニリン点が 90°C を超えると、溶解性が低下するため好ましくない。

[0050] また、上記（B）成分としてのエキストラクトのカラムクロマトグラフィによる芳香族分が60%未満の場合、溶解性が低下する恐れがある。他方、エキストラクトのカラムクロマトグラフィによる芳香族分が95%を超える場合、DMISO抽出分を3%未満にすることが著しく困難になり、精製工程の経済性が悪くなるため好ましくない。

[0051] 前述した（B）成分のエキストラクトの配合量は、基油全量基準で3質量%以上であり、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは10質量%以上である。また、該エキストラクトの配合量は、基油全量基準で90質量%以下が好ましく、より好ましくは80質量%以下である。上記（B）成分としてのエキストラクトの配合量が3質量%未満であるとピストン清浄性が悪化し、一方、90質量%を超えると粘度指数が低下し、低温時の粘度の増加が大きくなるため好ましくない。

[0052] 本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物における基油は、（C）成分として炭素数が4以上のオレフィンの重合体又はその水素化物であって、 100°C での動粘度が $20 \sim 400 \text{ mm}^2/\text{s}$ の高分子量

化合物系合成油を含有する。前述したように、上記（Ｃ）成分は基油の粘度を上げることがその目的の一つである。従って、上記（Ｃ）成分の１００℃での動粘度が２０ｍｍ²/ｓ未満では、基油の粘度が十分上がらず、エンジンの潤滑性が充分でなくなるため好ましくない。一方、上記（Ｃ）成分の１００℃での動粘度が４００ｍｍ²/ｓを超えると、ピストン清浄性が悪化し、また、排気系のカーボン堆積量が増加する懸念があるため好ましくない。

[0053] 上記（Ｃ）成分としては、炭素数が４以上のオレフィンの重合体又はその水素化物である１００℃の動粘度が２０～４００ｍｍ²/ｓの高分子量化合物系合成油であれば特に制限はないが、ポリブテン系合成油やポリ- α -オレフィン系合成油（ＰＡＯ）又はそれらの水素化物が好ましく、ポリブテンが特に好ましい。ここで、ポリブテンは、炭素数４のオレフィンであるブテンの重合体である。

[0054] 上記（Ｃ）成分としてのポリブテン系合成油又はその水素化物とは、通常、ナフサの分解でエチレン、プロピレンを生産する際に生成するＣ₄留分からブタジエンを抽出した残りの留分、即ち、ブタン-ブテン留分を、例えば塩化アルミニウムなどの触媒を用いてカチオン重合することにより得られる共重合物質又はこの共重合物質が有する二重結合を水素化して飽和化したものをいう。ここで、ブタン-ブテン留分とは、イソブタン、ｎ-ブタン、イソブチレン、１-ブテン、trans-２-ブテン、cis-２-ブテンなどを含むものである。

[0055] また、上記ポリブテン系合成油又はその水素化物の１００℃での動粘度は、６０ｍｍ²/ｓ以上が好ましく、１００ｍｍ²/ｓ以上が更に好ましく、また、３５０ｍｍ²/ｓ以下が好ましく、２５０ｍｍ²/ｓ以下が更に好ましい。ポリブテン系合成油又はその水素化物の１００℃での動粘度が６０ｍｍ²/ｓ以上の場合、基油の粘度が十分に上昇し、エンジンの潤滑性が充分となり、また、２５０ｍｍ²/ｓ以下の場合、ピストン清浄性が良好となり、また、排気系のカーボン堆積量の増加を抑制できる。

[0056] 上記ポリブテン系合成油又はその水素化物としては、数平均分子量が５０

0以上1500未満のものが好ましいが、数平均分子量1300以下のものがより好ましく、数平均分子量1000以下のものが更に好ましく、数平均分子量が700～1000のものが特に好ましい。ポリブテン系合成油又はその水素化物の数平均分子量が500以上の場合、基油の粘度が十分に上昇し、エンジンの潤滑性が充分となり、また、数平均分子量が1500未満の場合、ピストン清浄性が良好となり、また、排気系のカーボン堆積量の増加を抑制できる。

[0057] また、上記(C)成分としてのポリ α -オレフィン系合成油(PAO)又はその水素化物は、炭素数8～14の α -オレフィンのオリゴマー又はコオリゴマー、及びその水素化物である。ここで、炭素数8～14の α -オレフィンとしては、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等が挙げられる。

[0058] 上記ポリ α -オレフィン系合成油の製法は特に制限されないが、例えば、三塩化アルミニウム又は三フッ化ホウ素と、水、アルコール（エタノール、プロパノール、ブタノール等）のような重合触媒の存在下、 α -オレフィンを重合する方法が挙げられる。

[0059] また、上記ポリ α -オレフィン系合成油又はその水素化物の100℃での動粘度は、20～400 mm²/sであり、30 mm²/s以上が好ましく、35 mm²/s以上が更に好ましく、また、200 mm²/s以下が好ましく、160 mm²/s以下が更に好ましい。ポリ α -オレフィン系合成油又はその水素化物の100℃での動粘度が20 mm²/s未満では、粘度が十分上がらず、エンジンの潤滑性が充分でなくなるため好ましくない。一方、ポリ α -オレフィン系合成油又はその水素化物の100℃での動粘度が200 mm²/s以下の場合、ピストン清浄性が良好となり、また、排気系のカーボン堆積量の増加を抑制できる。

[0060] 上記(C)成分である炭素数が4以上のオレフィンの重合体又はその水素化物である100℃の動粘度が20～400 mm²/sの高分子量化合物系合成油の配合量は、基油全量基準で5～60質量%の範囲が好ましく、より好ましくは50質量%以下、より一層好ましくは40質量%以下、最も好まし

くは30質量%以下である。上記(C)成分の配合量が5質量%未満では、シリンダー油としての最低粘度を確保することが難しくなり、一方、60質量%を超えると、粘度が高すぎ、逆に潤滑不良を起こす懸念がある。

[0061] また、本発明の潤滑油組成物の基油には、上記(C)成分に該当する以外の合成油系基油を混合させることも可能である。かかる合成油系基油としては、具体的には、100℃での動粘度が $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $25\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満のイソブテンのオリゴマー、あるいは1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンのホモオリゴマー及び／又はコオリゴマー等に代表される炭素数8～14の α -オレフィンのオリゴマーであるポリ 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。これらの中でも、好ましい合成油系基油は、ポリ α -オレフィンと呼ばれる炭素数8～14の α -オレフィンのオリゴマーであり、その100℃での動粘度は $4\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $20\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満である。

[0062] 本発明の潤滑油組成物において、(A)成分である鉱油系潤滑油基油と、(B)成分であるエキストラクトと、(C)成分である高分子量化合物系合成油を含む基油の100℃での動粘度は、 $10\sim20\text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $12\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より一層好ましくは $15\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、また、より好ましくは $19\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より一層好ましくは $18\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。基油の100℃での動粘度が $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満では、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恐れがある。また、基油の100℃での動粘度が $20\text{ mm}^2/\text{s}$

を超えると、低温時の流動性に問題が発生することが懸念される。

[0063] また、上記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を混合した基油成分の $n-d-m$ 環分析（ASTM D 3 2 3 8）による $\%C_A$ に（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の全基油中の含有比率を乗した値が１％以上であることが好ましい。同値は更に好ましくは２％以上、また、好ましくは２０％以下、更に好ましくは１７％以下である。上記値が１％未満では、溶解性、清浄性に劣り、一方、２０％を超えると、粘度指数を悪化させるため、それぞれ好ましくない。

[0064] また、上記（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分を含む基油において、アルミナシリカクロマト分析による芳香族分は、好ましくは４質量％以上、更に好ましくは７質量％以上、また、好ましくは６０質量％以下、更に好ましくは４０質量％以下である。基油の芳香族分が４質量％未満では、溶解性、清浄性に劣り、一方、６０質量％を超えると、粘度指数を悪化させるため、それぞれ好ましくない。

[0065] また、上記（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分を含む基油は、上記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を混合した基油成分の $n-d-m$ 環分析（ASTM D 3 2 3 8）による $\%C_A$ に（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の全基油中の含有比率を乗した値が１％以上２０％以下でかつ、アルミナシリカクロマト分析による芳香族分が４質量％以上６０質量％以下であることが好ましい。

更に、上記（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分を含む基油は、上記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を混合した基油成分の $n-d-m$ 環分析（ASTM D 3 2 3 8）による $\%C_A$ に（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の全基油中の含有比率を乗した値が２％以上１７％以下でかつ、アルミナシリカクロマト分析による芳香族分が７質量％以上４０質量％以下であることが特に好ましい。

[0066] 本発明の潤滑油組成物の基油の蒸発損失量としては、NOACK蒸発量で、２０質量％以下であることが好ましく、１６質量％以下であることが更に好ましく、１０質量％以下であることが特に好ましい。基油のNOACK蒸発量が２０質量％を超える場合、潤滑油組成物の蒸発損失が大きく、粘度増加等の原因となるため好ましくない。なお、ここでいうNOACK蒸発量と

は、ASTM D5800に準拠して測定される基油の蒸発量を測定したものである。

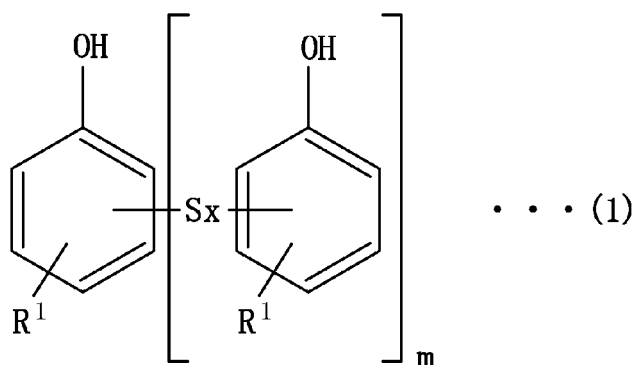
[0067] 本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物は、必須成分として、(D) 金属系清浄剤（以下 (D) 成分ということがある）を含有する。

[0068] 上記 (D) 成分の金属系清浄剤としては、潤滑油用に通常用いられる任意の化合物が使用可能であり、例えば、スルホネート系清浄剤、フェネート系清浄剤、サリチレート系清浄剤、ナフテネート系清浄剤が挙げられる。使用に際しては、これら金属系清浄剤を単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0069] 上記スルホネート系清浄剤としては、例えば、重量平均分子量400～1500、好ましくは700～1300の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、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はその（過）塩基性塩を用いることができる。アルカリ金属又はアルカリ土類金属としては、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、バリウム、カルシウムが挙げられ、マグネシウム又はカルシウムが好ましく、カルシウムが特に好ましい。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、一般に鉱油の潤滑油留分のアルキル芳香族化合物をスル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、合成スルホン酸としては、例えば、洗剤の原料となるアルキルベンゼン製造プラントから副生したり、ポリオレフィンをベンゼンにアルキル化することにより得られる、直鎖状や分枝状のアルキル基を有するアルキルベンゼンをスルホン化したもの、あるい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が用いられる。また、これらアルキル芳香族化合物をスルホン化の際のスルホン化剤としては特に制限はないが、通常、発煙硫酸や無水硫酸が用いられる。

[0070] 上記フェネート系清浄剤としては、下記式（１）に示される構造を有する、アルキルフェノールサルファイドのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はその（過）塩基性塩を用いることができる。アルカリ金属又はアルカリ土類金属としては、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、バリウム、カルシウムが挙げられ、マグネシウム又はカルシウムが好ましく、カルシウムが特に好ましい。

[化1]



[0071] 式（１）中、R¹は炭素数６～２１の直鎖または分枝、飽和または不飽和のアルキル基又はアルケニル基を示し、mは重合度であって１～１０の整数、Sは硫黄元素、xは１～３の整数を示す。

[0072] 式（１）におけるアルキル基及びアルケニル基の炭素数は、好ましくは９～１８、より好ましくは９～１５である。炭素数が６未満では基油に対する溶解性に劣るおそれがあり、一方、炭素数が２１を超える場合は製造が困難で、また耐熱性に劣るおそれがある。

[0073] フェネート系金属清浄剤の中では、式（１）に示される重合度mが４以上、特にmが４～５のアルキルフェノールサルファイド金属塩を含有するものが、耐熱性が優れるため好ましい。

[0074] 上記サリチレート系清浄剤としては、例えば、炭素数１～１９の炭化水素基を１つ有するアルカリ金属、アルカリ土類金属サリチレート又はその（過）塩基性塩、炭素数２０～４０の炭化水素基を１つ有するアルカリ金属、アルカリ土類金属サリチレート又はその（過）塩基性塩、炭素数１～４０の炭化水素基を２つ又はそれ以上有するアルカリ金属、アルカリ土類金属サリチ

レート又はその（過）塩基性塩が挙げられる。これら炭化水素基は同一でも異なっても良い。これらの中では、低温流動性に優れる点で、炭素数8～19の炭化水素基を1つ有するアルカリ金属、アルカリ土類金属サリチレート又はその（過）塩基性塩を用いることが望ましい。また、アルカリ金属又はアルカリ土類金属としては、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、バリウム、カルシウムが挙げられ、マグネシウム及び／又はカルシウムが好ましく、カルシウムが特に好ましく用いられる。

[0075] 上記（D）成分の塩基価は、50～500 mg KOH/g の範囲が好ましく、100～450 mg KOH/g の範囲がより好ましく、120～400 mg KOH/g の範囲が更に好ましい。塩基価が50 mg KOH/g 未満の場合は、腐食摩耗が増大するおそれがあり、一方、500 mg KOH/g を超える場合は、溶解性に問題を生ずるおそれがある。

[0076] 上記（D）成分の金属比は特に制限はないが、下限が好ましくは1以上、より好ましくは2以上、特に好ましくは2.5以上、上限が好ましくは20以下、より好ましくは19以下、特に好ましくは18以下のものを使用することが望ましい。なお、ここでいう金属比とは、（D）成分における金属元素の価数×金属元素含有量（モル%）／せっけん基含有量（モル%）で表される。また、金属元素とは、カルシウム、マグネシウム等、せっけん基とはスルホン酸基、フェノール基、サリチル酸基等を意味する。

[0077] 本発明の潤滑油組成物において、上記（D）成分は単独で用いることもできるが、2種以上を併用することが好ましい。併用する場合、特に、（1）過塩基性Caフェネート／過塩基性Caスルホネート、（2）過塩基性Caフェネート／過塩基性Caサリシレート、（3）過塩基性Caフェネート／過塩基性Caスルホネート／過塩基性Caサリシレート、のいずれかの組み合わせが好ましい。

[0078] （1）過塩基性Caフェネート／過塩基性Caスルホネートあるいは（2）過塩基性Caフェネート／過塩基性Caサリシレートの好ましい比率は、添加剤配合の重量比率で0.1以上であり、0.2以上がさらに好ましく、

0.3以上が最も好ましい。該比率が0.1未満では耐熱性が劣るためである。また、該比率は、9以下が好ましく、7以下がさらに好ましく、5以下が最も好ましい。該比率が9を超えるとTGA焼成試験における高さが十分でなく、ピストントップランドの堆積物が十分に減少しないためである。

[0079] (3) 過塩基性Caフェネート／過塩基性Caスルホネート／過塩基性Caサリシレートの場合は、過塩基性Caフェネートに対する過塩基性Caスルホネートと過塩基性Caサリシレートとの合計が上記比率であることが好ましい。この場合、過塩基性Caスルホネート／過塩基性Caサリシレートの配合量の重量比率に制限はないが、0.1以上が好ましく、0.2以上がさらに好ましく、0.3以上が最も好ましい。該重量比率が0.1未満では300℃をはるかに超える状態ではデポジットが逆に増える可能性があるためである。また、該重量比率は、9以下が好ましく、7以下がさらに好ましく、5以下が最も好ましい。該重量比率が9を超えると清浄性が低下する。

[0080] 本発明の潤滑油組成物において、上記(D)成分の含有割合は、組成物全量基準で、好ましくは3～30質量%、より好ましくは6～25質量%、特に好ましくは8～20質量%である。(D)成分の含有割合が3質量%未満の場合は、必要とする清浄性および酸中和性が得られないおそれがあり、一方、30質量%を超える場合は、過剰な金属成分がピストンに堆積するおそれがある。

[0081] 本発明の潤滑油組成物において、上記(D)成分に基づく金属分の含有割合は、組成物全量基準で、好ましくは0.35～3.6質量%、より好ましくは1.0～2.9質量%、特に好ましくは1.4～2.7質量%である。(D)成分に基づく金属分の含有割合が0.7質量%未満の場合は、必要とする清浄性および酸中和性が得られないおそれがあり、一方、3.6質量%を超える場合は、ピストントップランドに過剰の灰分が堆積してライナーのボアポリッシングやスカuffingが発生するおそれがある。

[0082] また、本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物は、必須成分として(E)無灰分散剤(以下(E)成分ということがある)

を含有する。

[0083] 上記（E）成分としては、潤滑油に用いられる任意の無灰分散剤が使用でき、例えば、炭素数40～400、好ましくは60～350の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有する含窒素化合物又はその誘導体、マンニヒ系分散剤、あるいはアルケニルコハク酸イミドの変性品が挙げられる。使用に際してはこれらの中から任意に選ばれる1種類あるいは2種類以上を配合することができる。

[0084] 前記含窒素化合物又はその誘導体のアルキル基又はアルケニル基の炭素数が40未満の場合、潤滑油基油に対する溶解性が低下するおそれがあり、一方、400を超える場合は、本発明の潤滑油組成物の低温流動性が悪化するおそれがある。このアルキル基又はアルケニル基は、直鎖状でも分枝状でもよく、好ましくは、例えば、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等のオレフィンのオリゴマーや、エチレンとプロピレンとのコオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基や分枝状アルケニル基が挙げられる。

[0085] 上記（E）成分としては、例えば、以下の（E-1）成分～（E-3）成分から選択される1種又は2種以上の化合物が挙げられる。

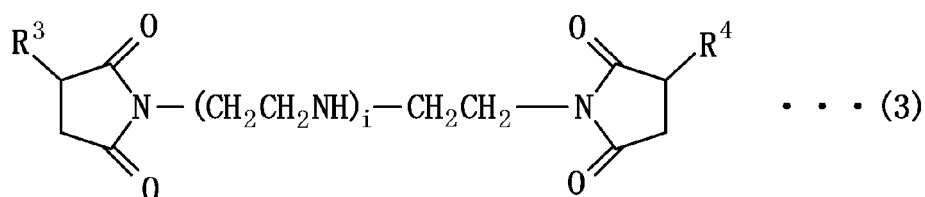
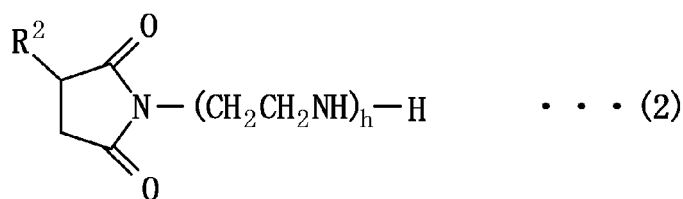
（E-1）炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するコハク酸イミド、あるいはその誘導体、

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

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

[0086] 上記（E-1）成分としては、下記式（2）又は（3）で示される化合物が例示できる。

[化2]



[0087] 式(2)中、 R^2 は炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基又はアルケニル基を示し、 h は1～5、好ましくは2～4の整数を示す。

[0088] 一方、式(3)中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ個別に炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基又はアルケニル基を示し、特に好ましくはポリブテニル基である。また、 i は0～4、好ましくは1～3の整数を示す。

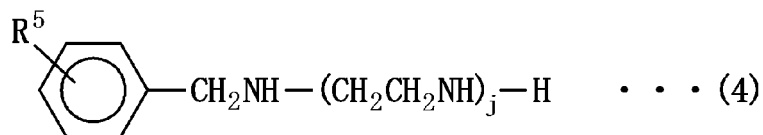
[0089] 上記(E-1)成分には、ポリアミンの一端に無水コハク酸が付加した式(2)で表される、いわゆるモノタイプのコハク酸イミドと、ポリアミンの両端に無水コハク酸が付加した式(3)で表される、いわゆるビスタイプのコハク酸イミドとが含まれるが、本発明の組成物には、それらのいずれも、あるいはこれらの混合物が含まれていてもよい。

[0090] 上記(E-1)成分であるコハク酸イミドの製法は特に制限はなく、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られる。ここで、ポリアミンとしては、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、ペンタエチレンヘキサミンが例示できる。

[0091] 上記(E-2)成分としては、下記式(4)で表される化合物が例示でき

る。

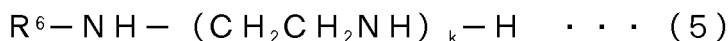
[化3]



[0092] 式(4)中、 R^5 は炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基又はアルケニル基を示し、 j は1～5、好ましくは2～4の整数を示す。

[0093] 上記(E-2)成分であるベンジルアミンの製法は特に制限はなく、例えば、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、又はエチレン- α -オレフィン共重合体等のポリオレフィンを、フェノールと反応させてアルキルフェノールとした後、これにホルムアルデヒドと、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、又はペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンとをマンニッヒ反応により反応させる方法が挙げられる。

[0094] 上記(E-3)成分としては、下記式(5)で表される化合物が例示できる。



[0095] 式(5)中、 R^6 は炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基又はアルケニル基を示し、 k は1～5、好ましくは2～4の整数を示す。

[0096] 上記(E-3)成分であるポリアミンの製法は特に制限はなく、例えば、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、又はエチレン- α -オレフィン共重合体等のポリオレフィンを塩素化した後、これにアンモニアやエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、又はペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンを反応させる方法が挙げられる。

[0097] (E)成分として例示した含窒素化合物の誘導体としては、例えば、前述の含窒素化合物に炭素数1～30の、脂肪酸等のモノカルボン酸や、シュウ

酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の炭素数2～30のポリカルボン酸若しくはこれらの無水物、又はエステル化合物、炭素数2～6のアルキレンオキサイド、ヒドロキシ（ポリ）オキシアルキレンカーボネートを作用させて、残存するアミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化した、いわゆる含酸素有機化合物による変性化合物；前述の含窒素化合物にホウ酸を作用させて、残存するアミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化した、いわゆるホウ素変性化合物；前述の含窒素化合物にリン酸を作用させて、残存するアミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化した、いわゆるリン酸変性化合物；前述の含窒素化合物に硫黄化合物を作用させた硫黄変性化合物；及び前述の含窒素化合物に含酸素有機化合物による変性、ホウ素変性、リン酸変性、硫黄変性から選ばれた2種以上の変性を組み合わせた変性化合物が挙げられる。これらの誘導体の中でもアルケニルコハク酸イミドのホウ酸変性化合物、特にビスタイプのアルケニルコハク酸イミドのホウ酸変性化合物は、上述の（A）成分と併用することで耐熱性を更に向上させることができる。

- [0098] 本発明の潤滑油組成物において、上記（E）成分の含有割合は、組成物全量基準で、好ましくは0.1～3.0質量%、より好ましくは0.2～2.5質量%、特に好ましくは0.3～2.0質量%である。また、該（E）成分の含有割合は、組成物全量基準で、窒素量として、通常0.005～0.4質量%、好ましくは0.01～0.2質量%、さらに好ましくは0.01～0.1質量%、特に好ましくは0.02～0.05質量%である。また、（E）成分として、ホウ素含有無灰分散剤を使用する場合、そのホウ素含有量と窒素含有量との質量比（B／N比）は特に制限はないが、好ましくは0.5～1、より好ましくは0.7～0.9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いが、1を超える場合は、安定性に懸念がある。また、ホウ素含有無灰分散剤を使用する場合、その含有割合は特に制限はないが、組成物全量基準で、ホウ素量として、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。

[0099] 本発明の潤滑油組成物において（E）成分は、ホウ素含有量が好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1.0質量%以上、さらに好ましくは1.5質量%以上、特に好ましくは1.8質量%のホウ素含有無灰分散剤、特に、ビスタイプのホウ素含有コハク酸イミド系無灰分散剤を含有させることが最も望ましい。なお、ここでいうホウ素含有量が0.5質量%以上のホウ素含有無灰分散剤は、10~90質量%、好ましくは30~70質量%の、例えば、鉱油、合成油等の希釈油を含んでいてもよく、そのホウ素含有量は、通常、希釈油を含んだ状態でのホウ素含有量を意味する。

[0100] 本発明の潤滑油組成物における（E）成分の無灰分散剤の数平均分子量（ M_n ）は、2500以上であることが好ましく、より好ましくは3000以上、さらに好ましくは4000以上、最も好ましくは5000以上であるが、10000以下であることが好ましい。無灰分散剤の数平均分子量が2500未満では、分散性が十分でない可能性がある。逆に、無灰分散剤の数平均分子量が10000を超えると、粘度が高すぎ、流動性が不十分となり、デポジット増加の原因となる。

[0101] なお、本発明において、（E）成分の無灰分散剤の配合量及び有効濃度は、無灰分散剤の数平均分子量（ M_n ）と配合量と有効濃度の積が9000以上となることが好ましく、（E）成分の無灰分散剤の有効濃度（最初に試料として採取したサンプル量に対するゴム膜内に残った質量の比）は、0.30~0.70の範囲が好ましく、（E）成分の無灰分散剤の組成物中の濃度（配合量と有効濃度の積）は、潤滑油組成物全量基準で0.9~14質量%の範囲が好ましい。

[0102] 本発明の潤滑油組成物は、その他の成分として硫黄系極圧剤を含有することが好ましい。該硫黄系極圧剤としては、例えば、ジヒドロカルビルポリサルファイド、硫化脂肪酸、硫化オレフィン、硫化エステル、硫化油脂、硫化鉱油、チアゾール化合物、チアジアゾール化合物、アルキルチオカーバメー

ト化合物が好ましく挙げられる。

[0103] また、本発明の潤滑油組成物は、有機モリブデン化合物を含有することが好ましい。該有機モリブデン化合物としては、例えば、モリブデンジチオホスフェート、モリブデンジチオカーバメート（MoDTC）等の硫黄を含有する有機モリブデン化合物；モリブデン化合物（例えば、二酸化モリブデン、三酸化モリブデン等の酸化モリブデン；オルトモリブデン酸、パラモリブデン酸、（ポリ）硫化モリブデン酸等のモリブデン酸；これらモリブデン酸の金属塩、アンモニウム塩等のモリブデン酸塩；二硫化モリブデン、三硫化モリブデン、五硫化モリブデン、ポリ硫化モリブデン等の硫化モリブデン；硫化モリブデン酸、硫化モリブデン酸の金属塩またはアミン塩、塩化モリブデン等のハロゲン化モリブデン）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〕あるいはその他の有機化合物との錯体；あるいは、上記硫化モリブデン、硫化モリブデン酸等の硫黄含有モリブデン化合物と、アルケニルコハク酸イミドとの錯体を挙げることができる。

[0104] さらに、本発明の潤滑油組成物は、摩耗防止剤として、ジチオリン酸亜鉛（ZnDTP）を含有することが好ましい。該ジチオリン酸亜鉛としては、例えば、ジプロピルジチオリン酸亜鉛、ジブチルジチオリン酸亜鉛、ジペンチルジチオリン酸亜鉛、ジヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジヘプチルジチオリン酸亜鉛、又はジオクチルジチオリン酸亜鉛等の炭素数3～18、好ましくは炭素数3～10の直鎖状若しくは分枝状（第1級、第2級又は第3級、好ましくは第1級又は第2級）アルキル基を有するジアルキルジチオリン酸亜鉛；ジフェニルジチオリン酸亜鉛、又はジトリルジチオリン酸亜鉛等の炭素数6～18、好ましくは炭素数6～10のアリール基若しくはアルキルアリール基を有するジ（（アルキル）アリール）ジチオリン酸亜鉛、又はこれら2種以上の混合物が挙げられる。

- [0105] 本発明の潤滑油組成物は、上記構成成分に加え、その性能を更に向上させるため又は他に要求される性能を付加するために、その目的に応じて潤滑油に一般的に使用されている任意の添加剤をさらに含有させることができる。このような添加剤としては、例えば、酸化防止剤、無灰摩擦調整剤、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、消泡剤、又は着色剤が挙げられる。
- [0106] 上記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；亜鉛系、銅系、モリブデン系等の金属系酸化防止剤が挙げられる。これらを含有させる場合の割合は、組成物全量基準で、通常0.1～5質量％である。
- [0107] 上記無灰摩擦調整剤としては、例えば、脂肪酸エステル系、脂肪族アミン系、脂肪酸アミド系が挙げられる。これらを含有させる場合の割合は、組成物全量基準で、通常0.1～5質量％である。
- [0108] 上記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が挙げられる。
- [0109] 上記防錆剤としては、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が挙げられる。
- [0110] 上記抗乳化剤としては、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が挙げられる。
- [0111] 上記金属不活性化剤としては、例えば、イミダゾリン、ピリミジン誘導体、アルキルチアジアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール又はその誘導体、1,3,4-チアジアゾールポリスルフィド、1,3,4-チアジアゾリル-2,5-ビスジアルキルジチオカーバメート、2-(アルキルジチオ)ベンゾイミダゾール、又は β -(α -カルボキシベンジルチオ)プロピオンニトリルが挙げられる。

- [0112] 上記消泡剤としては、例えば、 25°C における動粘度が $0.1 \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満のシリコンオイル、アルケニルコハク酸誘導体等が挙げられる。
- [0113] これらの添加剤を本発明の潤滑油組成物に含有させる場合には、その含有量は組成物全量基準で、通常 $0.005 \sim 5$ 質量%、消泡剤では通常 $0.0005 \sim 1$ 質量%の範囲から選ばれる。
- [0114] 本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物は、 100°C での動粘度が $12.5 \sim 21.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ であることが好ましい。潤滑油組成物の 100°C での動粘度が $12.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であれば、油膜形成能が十分で、スカuffingの発生や過大な摩耗の発生を抑制でき、また、 $21.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であれば、ピストンライナー間での拡がり性が良好で十分な潤滑性能を保持できる。
- [0115] 本発明のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物は、塩基価が 20 mg KOH/g （過塩素酸法）以上であることが好ましく、さらに好ましくは 30 mg KOH/g 以上、より一層好ましくは 40 mg KOH/g 以上であり、また、 100 mg KOH/g （過塩素酸法）以下であることが好ましく、さらに好ましくは 80 mg KOH/g 以下、より一層好ましくは 70 mg KOH/g 以下である。潤滑油組成物の塩基価が 20 mg KOH/g 未満では、ピストン清浄性が不足する。また、潤滑油組成物の塩基価が 100 mg KOH/g を超えると、過剰の塩基価、すなわち金属炭酸塩がデポジットを形成し摩耗やピストンリング膠着を引き起こすこととなる。なお、本発明において、塩基価は、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。
- [0116] また、高硫黄燃料と低硫黄燃料いずれも使用する場合の塩基価は 50 mg KOH/g 以上が好ましく、さらに好ましくは 60 mg KOH/g 以上、より一層好ましくは 70 mg KOH/g 以上である。塩基価が 50 mg KOH/g 未満では、高硫黄燃料を使用した場合、発生する酸性物質の中和能力が

十分ではなく、腐食摩耗を抑制できない。この場合の上限は上述の通りである。

[0117] また、低硫黄燃料やガス燃料のみを使用する場合、塩基価は 60 mg KOH/g 以下が好ましく、さらに好ましくは 50 mg KOH/g 以下、より一層好ましくは 45 mg KOH/g 以下である。塩基価が 60 mg KOH/g を超えると、低硫黄燃料やガス燃料を使用した場合、過剰の塩基価、すなわち金属炭酸塩によるデポジットの形成から摩耗やピストンリング膠着が発生する可能性が高くなる。この場合の下限は上述の通りである。

[0118] なお、ここで高硫黄燃料とは硫黄分を 3.5 質量%以上含む燃料のことを意味し、低硫黄燃料とは硫黄分が 1.0 質量%未満の燃料のことである。硫黄分 1.0 質量%以上 3.5 質量%未満の燃料は高硫黄燃料あるいは低硫黄燃料のいずれの分類でも取り扱うことができる。なお、ガスの硫黄量は 0.1 質量%以下である。

実施例

[0119] 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。

[0120] (実施例 1～15、比較例 1～6)

表 1～2 に示す配合処方 of 潤滑油組成物を調製し、JPI-5S-55-99 に準拠して、ホットチューブ試験を実施した。結果を表 1～2 に示す。なお、表 1～2 中、基油の量は、基油全量基準での含有量であり、一方、添加剤の量は、組成物全量基準での含有量である。

[0121] <ホットチューブ試験>

JPI-5S-55-99 に準拠して、 320°C 及び 325°C でホットチューブ試験を実施し、試験後のテストチューブ変色部の色相の濃さの評点 [0 点 (黒色) から 10 点 (透明=最良) の間] で評価した。評点が高いほど、高温清浄性に優れることを示す。

[0122]

[表1]

			実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	実施 例 7	実施 例 8	実施 例 9	実施 例 10	実施 例 11	実施 例 12	実施 例 13
基油	鉱油系基油1	質量%	70	65	50	57	49	31	25	19	67	55	75	70	70
	鉱油系基油2	質量%			31										
	合成油1	質量%	25	25	9	23	21	19	15	11	23	5	20	20	
	合成油2	質量%													20
	合成油3	質量%													
	合成油4	質量%													
	合成油5	質量%													
	エキストラクト1	質量%	5	10	10	20	30	50	60	70					10
	エキストラクト2	質量%									10	40			
	エキストラクト3	質量%											5	10	
基油中 %C _A *		%C _A	1.1	2.5	2.4	5.8	8.0	12.4	14.7	17.0	4.3	14.9	1.6	4.1	2.5
基油中 芳香族量	全芳香族分	質量%	4.0	7.9	7.9	15.8	23.7	39.6	47.5	55.4	8.6	34.6	4.4	8.8	23.7
	1環芳香族	質量%	2.2	4.4	4.4	8.8	13.2	22.0	26.4	30.8	3.7	14.6	1.4	2.8	13.2
	2環芳香族	質量%	1.3	2.6	2.6	5.1	7.7	12.8	15.4	17.9	3.1	12.5	1.8	3.6	7.7
	3環以上の芳香族	質量%	0.5	0.9	0.9	1.9	2.8	4.7	5.6	6.6	1.8	7.4	1.2	2.4	2.8
添加剤	(D)Caスルホネート	質量%	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	(D)Caフェネート	質量%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(E)分散剤	質量%	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	(F)酸化防止剤	質量%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
組成物の 動粘度	40°C	mm ² /s	239.6	247.4	243.5	253.5	265.5	296.5	291.4	283.7	254.3	258.2	228.5	253.7	242.7
	100°C	mm ² /s	20.7	21.0	21.0	20.9	21.2	21.8	20.9	20.3	21.2	20.2	20.2	21.1	20.6
組成物の塩基価(過塩素酸法)		mgKOH/g	69.5	69.7	69.5	69.6	69.8	69.5	69.5	69.6	69.8	69.5	69.6	69.9	69.5
組成物の粘度指数			101	100	102	97	95	89	84	82	99	91	102	98	99
ホットチュ ープ試験	評点(320°C)														7.5
	評点(325°C)		7.0	7.5	7.5	7.5	7.5	8.0	8.5	8.5	7.5	8.5	6.5	7.0	2.0

* m-d-i 分析の計算式から算出した(鉱油系基油+エキストラクト)中の%C_A(ASTM D3238)の値に、基油中の(鉱油系基油+エキストラクト)の含有比率を掛けた数値

[0123] [表2]

			実施 例 14	実施 例 15	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	鉱油系基油1	質量%	50	60	75	90	74	81	55	50
	鉱油系基油2	質量%								
	合成油1	質量%			25		25			
	合成油2	質量%								
	合成油3	質量%				10		9		
	合成油4	質量%							35	30
	合成油5	質量%	40	30						
	エキストラクト1	質量%	10				1	10	10	20
	エキストラクト2	質量%								
	エキストラクト3	質量%		10						
基油中 %C _A *		%C _A	2.7	4.2	0.0	0.0	0.2	2.3	2.6	5.6
基油中 芳香族量	全芳香族分	質量%	7.9	8.8	0.0	0.0	0.8	7.9	7.9	15.8
	1環芳香族	質量%	4.4	2.8	0.0	0.0	0.4	4.4	4.4	8.8
	2環芳香族	質量%	2.6	3.6	0.0	0.0	0.3	2.6	2.6	5.1
	3環以上の芳香族	質量%	0.9	2.4	0.0	0.0	0.1	0.9	0.9	1.9
添加剤	(D) Caスルホネート	質量%	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	(D) Caフェネート	質量%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(E)分散剤	質量%	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	(F)酸化防止剤	質量%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
組成物の 動粘度	40℃	mm ² /s	210.9	216.9	231.7	237.1	234.8	242.0	217.4	218.9
	100℃	mm ² /s	21.9	21.56	20.6	22.2	20.7	21.9	21.8	21.5
組成物の塩基価(過塩素酸法)		mgKOH/g	69.6	69.8	69.6	69.5	69.5	69.6	69.8	69.5
組成物の粘度指数			125	119	104	114	103	109	121	117
ホットチュ ーブ試験	評点(320℃)		8.0		6.0	7.5		7.5	8.0	
	評点(325℃)		8.0	7.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

* m-d-i 分析の計算式から算出した(鉱油系基油+エキストラクト)中の%C_A(ASTM D3238)の値に、
基油中の(鉱油系基油+エキストラクト)の含有比率を掛けた数値

[0124]

鉱油系基油1：グループⅡ基油、40℃での動粘度=93.9 mm²/s、100℃での動粘度=10.7 mm²/s、粘度指数=97、%C_A=0、%C_N=33.9、%C_P=66.1、窒素分=3 ppm未満、硫黄分=0.01質量%、飽和炭化水素=98.9質量%

鉱油系基油2：グループⅡ基油、40℃での動粘度=387.3 mm²/s、100℃での動粘度=29.4 mm²/s、粘度指数=105、%C_A=0、%C_N=28.8%、C_P=71.2、窒素分=0.01質量%未満、硫黄

分=4質量ppm、飽和炭化水素=99.1質量%

[0125] 合成油1:ポリブテン、40℃での動粘度=3,450mm²/s、100

℃での動粘度=110mm²/s、粘度指数=98、数平均分子量=800

合成油2:ポリブテン、40℃での動粘度=9,500mm²/s、100

℃での動粘度=220mm²/s、粘度指数=107、数平均分子量=980

合成油3:ポリブテン、40℃での動粘度=160,000mm²/s、1

00℃=3,710mm²/s、粘度指数=257、数平均分子量=2,90

0

合成油4:エチレンと α -オレフィンとのコオリゴマー、40℃での動粘

度=400mm²/s、100℃での動粘度=40mm²/s、粘度指数=15

0、数平均分子量=1,000

合成油5:ポリ α -オレフィン(PAO)、炭素数8,10および12の

α -オレフィンの重合体、40℃での動粘度=396mm²/s、100℃で

の動粘度=39mm²/s、粘度指数=147、数平均分子量=2,000

[0126] エキストラクト1:TDAE、40℃での動粘度=274.8mm²/s、

100℃での動粘度=14.8mm²/s、粘度指数=11、%C_A=24.2

、%C_N=22.3、%C_P=53.5、窒素分=370ppm、硫黄分=3

.3質量%、DMSO抽出PCA量=2.7質量%

エキストラクト2:TDAE、40℃での動粘度=1,185mm²/s、

100℃での動粘度=34.1mm²/s、粘度指数=14、%C_A=29.5

、%C_N=16.3、%C_P=54.2、窒素分=870ppm、硫黄分=3

.8質量%、DMSO抽出PCA量=2.8質量%

エキストラクト3:RAE、40℃での動粘度=3,739mm²/s、1

00℃での動粘度=70.5mm²/s、粘度指数=36、%C_A=33.8、

%C_N=7.2、%C_P=59.0、窒素分=1,500ppm、硫黄分=3

.7質量%、ベンゾ[a]ピレン含有量=0.5mg/kg未満、PAH8

種{* (1)ベンゾ[a]アントラセン、(2)ベンゾ[b]フルオランテ

ン、(3)ベンゾ[j]フルオランテン、(4)ベンゾ[k]フルオランテ

ン、(5) ベンゾ [a] ピレン、(6) ジベンゾ [a, h] アントラセン、
(7) トリフェニレン、(8) クリセン} = 1.6 mg/kg 未満、MI 値
= 0.4 未満

[0127] Ca スルホネート : 400 mg KOH/g

Ca フェネート : 150 mg KOH/g

分散剤 : ホウ素化アルケニルコハク酸イミド、ホウ素含有量 = 1.9 質量
%

酸化防止剤 : 亜鉛系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤

[0128] 実施例 1 ~ 13 と比較例 1 ~ 2 の結果から、グループ I I タイプの鉱油系
基油にポリブテンのみを組み合わせた基油構成の試験油 (比較例 1 及び 2)
に対し、さらにエキストラクトを組み合わせる芳香族分を添加した試験油 (実
施例 1 ~ 13) は、優れた高温清浄性を示すこと分かる。

[0129] また、実施例 2 及び 13 と比較例 4 の結果から、グループ I I タイプの鉱
油系基油にポリブテン及びエキストラクトを組み合わせた基油構成の試験油
において、ポリブテンの 100℃での動粘度や数平均分子量によって高温清
浄性に差があり、ポリブテンの 100℃での動粘度が 400 mm²/s 以下、
数平均分子量が 1,000 以下の場合に、優れた高温清浄性が発現すること
が分かる。

[0130] また、実施例 14 及び 15 の結果から、グループ I I タイプの鉱油系基油
との組み合わせで高粘度化基材としてポリ α -オレフィン (PAO) を使用
し、エキストラクトを添加した場合も、良好な高温清浄性を示すことが分か
る。

[0131] 以上の結果から、グループ I I 及び/又はグループ I I I タイプの鉱油系
基油に炭素数が 4 以上のオレフィンの重合体又はその水素化物である高分子
量化合物とエキストラクトを組み合わせることにより、適切な粘度を確保し
つつ、適度な芳香族成分含有量をもたせ、優れた高温清浄性を有するシリ
ン油を提供できることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 飽和炭化水素が90質量%以上で、硫黄分が元素量で0.03質量%以下で、粘度指数が80以上で、100℃での動粘度が10～20 mm²/sである鉱油系潤滑油基油と、
- (B) 鉱油系潤滑油基油製造過程において、溶剤精製する際に副生するASTM D2140に規定される組成分析法による芳香族炭化水素化合物(%C_A)を15%以上含有するエキストラクトを基油全量基準で3質量%以上と、
- (C) 炭素数が4以上のオレフィンの重合体又はその水素化物であって、100℃での動粘度が20～400 mm²/sである高分子量化合物系合成油と
- を含む基油に、
- (D) 金属系清浄剤と、
- (E) 無灰分散剤と
- を配合してなるクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物。
- [請求項2] 前記(B)成分は、PCAの含有量が3質量%未満であるエキストラクトであることを特徴とする請求項1に記載のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物。
- [請求項3] 前記(B)成分は、MI値が1.0未満で、ベンゾ[a]ピレンの含有量が1 mg/kg以下で、特定芳香族化合物(PAH)の含有量が10 mg/kg以下であるエキストラクトであることを特徴とする請求項1又は2に記載のクロスヘッド型ディーゼル機関用シリンダー潤滑油組成物。
- [請求項4] 前記(C)成分が、ポリブテン系合成油及び／又はポリ α -オレフィン系合成油であることを特徴とする請求項1～3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リンダー潤滑油組成物。
- [請求項5] 100℃での動粘度が12.5～21.9 mm²/sで、塩基価が

20～100mg KOH/g（過塩素酸法）であ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
用シリンダー潤滑油組成物。