

明 細 書

発明の名称：

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

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リンダー潤滑油組成物に関する。

背景技術

[0002] 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。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、クロスヘッド型ディーゼル機関は、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] 一方、近年のクロスヘッド型ディーゼル機関は、更なる性能の向上のため、シリンダー径の大型化（例えば、ボアサイズ70cm以上）、ピストンストロークの増大（例えば、平均ピストン速度で8m/s以上となるような超ロングストローク化）、燃焼圧力の増大（例えば、正味平均有効圧力（BMEP）1.8MPa以上）が進められる傾向にあり、燃焼圧力の増大は硫酸の滴点上昇を招くため、シリンダーの硫酸腐食がさらに発生しやすい状況になってきた。また、この硫酸腐食防止のための方策として、シリンダーの壁温を上昇させる場合（例えば、シリンダー壁温250℃以上）があり、しかも経済性から、シリンダーに注油される潤滑油量が削減されつつあるため、シリンダーの潤滑環境は一段と厳しさを増している。

[0004] さらに近年、環境問題からIMO（国際海事機関）は、船用機関の排出ガ

スの規制を開始し、二酸化硫黄の排出を低減させるため、燃料の硫黄レベルを制限することとした。現在、一般海域では高硫黄燃料でも硫黄分4.5質量%以下の燃料の使用を義務付けており、北海を中心にした規制海域では燃料硫黄分1質量%以下の低硫黄燃料を使用しなければならないとなっている。

[0005] 高硫黄燃料使用時には、燃焼によって生成する酸性成分を中和するために高塩基価（一般には70mg KOH/g）のシリンダー油を使用する必要があるが、低硫黄燃料使用時には低塩基価（一般には40mg KOH/g）のシリンダー油に切り替える必要がある。これは、仮に、高塩基価（70mg KOH/g）のシリンダー油を使用したまま低硫黄燃料（硫黄分1質量%以下）を使用すると、高塩基価シリンダー油の過剰な塩基成分がピストンのトップランドに硬い灰分として堆積し、シリンダライナを研磨し過度の摩耗が生じる恐れがあるためである。また逆に、低塩基価（40mg KOH/g）のシリンダー油のまま高硫黄燃料を使用すると、燃焼により生成する硫酸の中和が不十分となり、腐食による摩耗が発生する。

[0006] 今後さらに規制海域が増加する見込みのため、航海中に燃料油の切り替えに併せてシリンダー油を切り替える頻度が高まることが予想される。この煩雑な切り替え作業を簡略化するためには、シリンダー油として、高硫黄燃料と低硫黄燃料との両方に対応可能な単一のシリンダー油を使用できることが望ましい。

[0007] また、一方で、燃料のガス化も検討されている。燃料がガスの場合、燃料中の硫黄量は少ないものの、清浄性確保の観点から塩基価が40mg KOH/g以上のシリンダー油が好ましいが、この場合、40mg KOH/gでも塩基価が過剰となってしまう。ガス焚きでの安定的な機関の運転のためには、過剰の塩基成分のピストンのトップランドへの堆積の抑制が課題となる。したがって、ガスを燃料とする場合でも、液体燃料と同じシリンダー油で問題がなければ、供給する側の煩雑さ並びにコストの低減が図れる。

[0008] 従来のシリンダー油は、基油に過塩基性のスルホネート系金属系清浄剤を主成分として腐食摩耗防止性を維持する低コストのものが多かったが、最近

になって、シリシレート系、フエネート系あるいは複合系清浄剤等の様々なタイプの金属系清浄剤を主成分とし、さらに極圧剤や分散剤を含有するものが開発されている（特許文献1～5）。

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、クロスヘッド型サイーゼル機関用シリシター潤滑油として、耐熱性、清浄性、耐摩耗性等の従来の性能に加え、いかなる硫黄量の燃料に対しても問題なく、たとえ塩基価が余剰な場合でも、ピストンデポジット量が抑制されるクロスヘッド型サイーゼル機関用シリシター潤滑油を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 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、無灰分散剤と金属系清浄剤を含有し、無灰分散剤の数平均分子量と配合量と有効濃度の積が特定の値以上で、金属系清浄剤の吸熱ピーク温度が特定の値以下であるクロスヘッド型サイーゼル機関用シリシター潤滑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ものである。

[0012] すなわち、本発明は、（A）潤滑油基油に（B）無灰分散剤と（C）金属系清浄剤を含有し、

前記（B）無灰分散剤の数平均分子量と配合量と有効濃度の積が9000

以上であり、

前記（Ｃ）金属系清浄剤は、ＤＳＣにより測定される昇温速度５０℃／minにおける吸熱ピーク温度が４６０℃以下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リンダー潤滑油組成物である。

[0013] さらに、（Ｂ）に記載の無灰分散剤の数平均分子量が２５００以上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リンダー潤滑油組成物である。

発明の効果

[0014] 本発明は、ピストントップランドに堆積するシリンダー油の灰分を軟質化し、容易に破壊されることでランド部へのデポジットの堆積を抑制し、その結果として、高塩基価シリンダー油でありながら、低硫黄燃料やガス焚き機関でも使用可能な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。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]焼成物（灰分）高さを示す写真である。

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（Ａ）潤滑油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、接触脱ろう、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、0.5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に代表される炭素数8から14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、最も好ましい合成油系基油は、ポリアルファオレフィンと呼ばれる前記炭素数8から14のオリゴマーであり、その100℃の動粘度は4~150 mm²/sである。

- [0022] 本発明では、(A)潤滑油基油として、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] 使用する潤滑油基油の動粘度は、特に制限はないが、その100℃での動粘度は、4～50 mm²/sであることが好ましく、より好ましくは6～40 mm²/s、特に好ましくは8～35 mm²/sである。潤滑油基油の100℃での動粘度が50 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4 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、また潤滑油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。
- [0024] 本発明の潤滑油組成物において、潤滑油基油としては、100℃での動粘度が4～17 mm²/s未満及び/又は100℃での動粘度が17～150 mm²/sの潤滑油基油を含有することが好ましい。100℃における動粘度が4～17 mm²/s未満の潤滑油基油としては、例えばSAE10～40等の鉱油系基油や合成油系基油が挙げられ、その動粘度は、好ましくは5.6 mm²/s以上、より好ましくは9.3 mm²/s以上であり、好ましくは14 mm²/s以下、より好ましくは12.5 mm²/s以下である。また、100℃における動粘度が17～50 mm²/sの潤滑油基油としては、例えば、SAE50、ブライトストック等の鉱油系基油や合成油系基油が挙げられ、その動粘度は、好ましくは20 mm²/s以上、より好ましくは25 mm²/s以上であり、好ましくは40 mm²/s以下、より好ましくは35 mm²/s以下である。さらに、100℃における動粘度が50～150 mm²/sの潤滑油基油をとっては、合成油系基油が相当する。
- [0025] 潤滑油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%以下であることがさらに好ましく、10質量%以下であることが特に好ましい。潤滑油基油のNOACK蒸発量が20質量%を超える場合、潤滑油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 D 5800に準拠して測定される潤滑油の蒸発量を測定したものである。

[0026] 使用する潤滑油基油の粘度指数は、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、より好ましくは90以上、更に好ましくは100以上である。一方、潤滑油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粘度指数が135～180程度のものや、コンプレックスエステル系基油やHVLPAO系基油のような粘度指数が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、粘度指数は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。

[0027] 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（B）無灰分散剤（以下（B）成分ということがある）を含有する。

[0028] （B）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。

[0029] 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。

[0030] (B) 成分としては、例えば、以下の (B-1) 成分～(B-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。

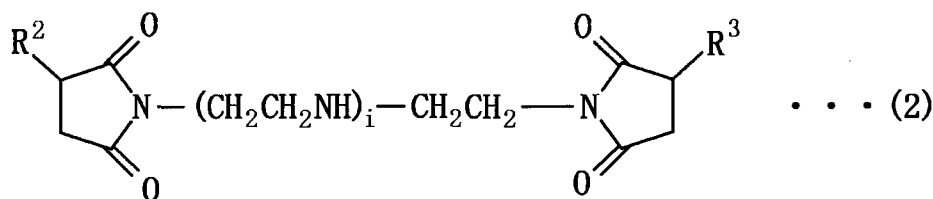
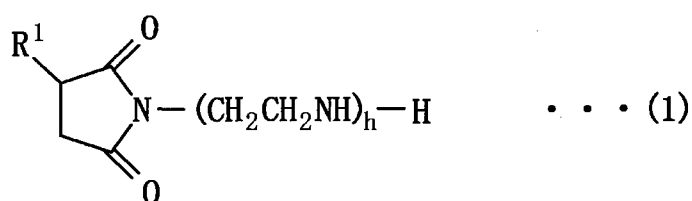
(B-1) 炭素数 40～400 のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも 1 個有するコハク酸イミド、あるいはその誘導体、

(B-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、

(B-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。

[0031] 上記 (B-1) 成分としては、下記式 (1) 又は (2) で示される化合物が例示できる。

[化1]



[0032] 式 (1) 中、R¹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。

[0033] 一方、式 (2) 中、R²及び R³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。

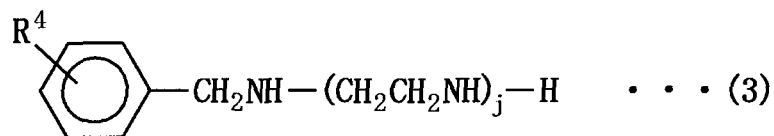
[0034] 上記 (B-1) 成分には、ポリアミンの一端に無水コハク酸が付加した式 (1) で表される、いわゆるモノタイプのコハク酸イミドと、ポリアミンの

両端に無水コハク酸が付加した式(2)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。

[0035] 上記(B-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。

[0036] 上記(B-2)成分としては、下記式(3)で表される化合物が例示できる。

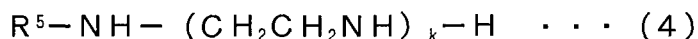
[化2]



[0037] 式(3)中、R⁴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。

[0038] 上記(B-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、トリエチレンテトラミン、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。

[0039] 上記(B-3)成分としては、下記式(4)で表される化合物が例示できる。



[0040] 式(4)中、R⁵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

[0041] 上記(B-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、

プロピレノオリゴマー、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、これにアンモニウム塩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、テトラエチレントペンタミン、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。

[0042] (B)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、いわゆる含窒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、特にビスタイア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耐熱性を更に向上させることができる。

[0043] 本発明の潤滑油組成物における(B)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、(B)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。

[0044] 本発明の潤滑油組成物において(B)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。

[0045] 本発明における(B)成分の数平均分子量(M_n)は、サンプルからゴム膜分別により、希釈油分を除き、これをGPC(Gel Permeation Chromatography; ゲル浸透クロマトグラフィー)で分析して測定される。

[0046] なお、ゴム膜透析分別の手順は以下の通りである。

- (i) ゴム膜内に試料約5gを採取。
- (ii) ゴム膜を糸で縛り、円筒ろ紙の中にゴム膜を入れる。
- (iii) 円筒ろ紙を入れたソックスレー抽出器に入れる。
- (iv) 平フラスコに石油エーテルを100ml入れ、その上にソックスレー抽出器を取り付ける。
- (v) 平フラスコ部をウォーターバスで加温(70℃)し、ソックスレー抽

出器は取り付けた冷却器で冷やす。

(v i) 2日間加熱還流する。

(v i i) ゴム膜内の透析残分をビーカーに移し、ゴム膜付着物を石油エーテルでビーカー内に洗い流す。石油エーテルをウォーターバスで加温し除去し、ゴム膜残分を求める。

(v i i i) 平フラスコ部の透析分の石油エーテルをウォーターバスで加温し除去し、ゴム膜透析分を求める。

[0047] また、GPCの分析条件は以下の通りである。

装置：W a t e r s A l l i a n c e 2 6 9 5

カラム：東ソーGMHHR-M

移動相：テトラヒドロフラン

サンプルの溶媒希釈濃度：1質量%（溶媒はテトラヒドロフラン）

温度：23℃

流速：1ml/min

サンプル量：100μl

検出器：RI

分子量：ポリスチレン換算

[0048] 本発明において、(B)成分の無灰分散剤の有効濃度は、前述したゴム膜透析分別の結果より求めた。すなわち最初に試料として採取したサンプル量（約5g）に対して、ゴム膜内に残った質量の比を有効濃度とした。

[0049] 本発明においては、(B)無灰分散剤を、その数平均分子量(Mn)と配合量と有効濃度の積が9000以上となるように配合する必要があり、該積は、好ましくは10000以上、より好ましくは12000以上、さらに好ましくは15000以上、最も好ましくは20000以上であるが、5000以下であることが好ましい。該積が9000未満では、本発明で目的とするデポジットの壊れ易さが十分でなく、堆積物が多くなるだけでなく、摩耗に対しても悪影響が大きくなる。逆に、該積が50000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。

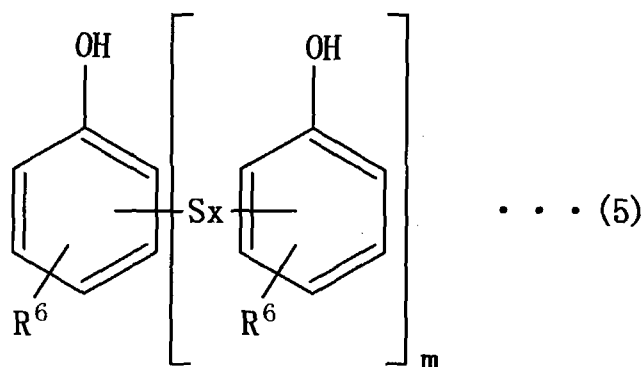
- [0050] ここでいうデポジットの壊れ易さは、TGA (Thermo Gravimetry Analyzer: 熱重量測定装置) によりシリンダー潤滑油組成物を焼成した生成物の高さにより測定される。具体的には、TGA (熱天秤) のハーメチックパンにシリンダー潤滑油組成物を採取し、焼成させ、図1に示すようにハーメチックパンからカップケーキのように膨らんだシリンダー潤滑油組成物の焼成物の高さを測定する。この高さが高いほどデポジットとして形成された場合、壊れ易いことになる。詳細は実施例の欄に記載する。
- [0051] 本発明における(B)無灰分散剤の数平均分子量(Mn)は、2500以上であることが好ましく、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、本発明で目的とするデポジットの壊れ易さが十分でなく、堆積物が多くなるだけでなく、摩耗に対しても悪影響が大きくなる。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。
- [0052] なお、本発明において、(B)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(Mn)と配合量と有効濃度の積が9000以上となる限り特に限定されるものではないが、(B)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、(B)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。
- [0053] 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、(C)金属系清浄剤(以下(C)成分ということがある)を含有する。
- [0054] (C)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。

[0055] 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、あるいはジノ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。

[0056] 上記フェネート系清浄剤としては、下記式（５）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3]



[0057] 式(5)中、 R^6 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。

[0058] 式(5)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。

[0059] フェネート系金属清浄剤の中では、式(5)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。

[0060] 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。

[0061] (C) 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。

[0062] (C) 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、(C) 成分における金属元素の価数×金属元素含有量(モル%) / セッケン基含有量(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、セッケン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。

[0063] 本発明の潤滑油組成物において、(C) 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。

[0064] (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。

[0065] (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

a 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。

[0066] 本発明の潤滑油組成物において、(C)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。(C)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。

[0067] 本発明の潤滑油組成物において、(C)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。(C)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。

[0068] 本発明の(C)成分は、DSC (Differential scanning calorimeter : 示差熱量計) により測定される吸熱ピーク温度が460℃以下である必要がある。

[0069] なお、DSCの測定条件は以下の通りである。

装置：TAインスツルメントDSC2920

サンプル採取パン：ハーメチックパン

サンプル採取量：30mg

雰囲気：窒素（流量：50 ml/min）

昇温速度：50°C/min

吸熱ピーク温度：添加剤の希釈油が蒸発した後の吸熱ピーク温度

[0070] 吸熱ピーク温度が460°Cを超えると、デポジットを軟らかくする効果が十分に得られない。もちろん、希釈油の蒸発に伴う吸熱ピークと460°Cの間に吸熱ピークが存在しないものは、デポジットを軟らかくする効果はない。一方、(C) 金属系清浄剤の吸熱ピーク温度の下限は、特に限定されるものではないが、350°C以上であることが好ましい。これ以下では化合物として不安定になり、耐熱性が不十分となる可能性がある。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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）（以下、（E）成分ということがある）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。

[0074] 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。

[0075] 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；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。

[0076] 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。

[0077] 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。

- [0078] 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。
- [0079] 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。
- [0080] 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が挙げられる。
- [0081] 上記消泡剤としては、例えば、25℃における動粘度が0.1~100 m²/s未満のシリコーンオイル、アルケニルコハク酸誘導体等が挙げられる。
- [0082] 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0.005~5質量%、消泡剤では通常0.005~1質量%の範囲から選ばれる。
- [0083] 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10 mg KOH/g以上であることが好ましく、さらに好ましくは20 mg KOH/g以上、より一層好ましくは25 mg KOH/g以上、特に好ましくは40 mg KOH/g以上であり、また、100 mg KOH/g以下であることが好ましく、さらに好ましくは85 mg KOH/g以下、より一層好ましくは75 mg KOH/g以下である。塩基価が10 mg KOH/g未満では、ピストン清浄性が不足する。また、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。

- [0084] 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。
- [0085] 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。
- [0086] 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

- [0087] 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。
- [0088] (実施例1～14、比較例1～8)

表1に示す配合処方潤滑油組成物を調製し、上述したように、形成されるデポジットの壊れ易さをTGAにより測定した。試験条件は下記の通りである。

装置：TAインスツルメントTGA2950

サンプル採取パン：ハーメチックパン

サンプル採取量：30 mg

雰囲気：窒素（流量：50 ml/min）

昇温速度：50℃/min

デポジットの壊れ易さ：室温から600℃まで昇温させ600℃到達後、
30min保持後の灰分高さ

図1に例を示す。

[0089] また、調製した潤滑油組成物に対して、リカルド社製WD300エンジン試験を、以下の条件で行った。

装置：リカルド社製WD300エンジン（気筒数：1、排気量：2.2L
、ピストンボア：135mm）

軸平均有効圧力：20bar

回転数：1200rpm

燃料：軽油（硫黄分10ppm未満）

冷却水出口温度：85℃

潤滑油温度：80℃

ピストントップランド評価法：石油学会法（JPI-5S-15）のメリット評点（評点が高い程、堆積が少ないことを示す）

[0090]

[表1]

	実施例1 残部	実施例2 残部	実施例3 残部	実施例4 残部	実施例5 残部	実施例6 残部	実施例7 残部	実施例8 残部	実施例9 残部	実施例10 残部	実施例11 残部	実施例12 残部	実施例13 残部	実施例14 残部	比較例1 残部	比較例2 残部	比較例3 残部	比較例4 残部	比較例5 残部	比較例6 残部	比較例7 残部	比較例8 残部
基油																						
添加剤																						
無灰分散剤 1	質量%															5						
無灰分散剤 2	質量%					10											5					
無灰分散剤 3	質量%	5																				
無灰分散剤 4	質量%		5																			
無灰分散剤 5	質量%			5																		
無灰分散剤 6	質量%				3	5	10															
金属系清浄剤 1	質量%								5	5	5	5	5	5				2.1	5	5	5	5
金属系清浄剤 2	質量%	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	5	10	6.3	12.5	21.9	15.6	19.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5			
金属系清浄剤 3	質量%																		17.5			
金属系清浄剤 4	質量%																		17.5			
金属系清浄剤 5	質量%																			17.5		
金属系清浄剤 6	質量%																				17.5	
金属系清浄剤 7	質量%																					17.5
組成物の塩基価 (過塩素酸法)	mgKOH/g	70	70	70	70	70	70	20	40	20	40	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
無灰分散剤の数平均 分子量 Mn		3180	4460	4770	7630	7630	2660	7630	7630	7630	7630	7630	7630	7630		2390	2660	7630	7630	7630	7630	7630
無灰分散剤の有効 濃度	質量比	0.60	0.50	0.60	0.45	0.45	0.50	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45		0.40	0.50	0.50	0.45	0.45	0.45	0.45
無灰分散剤の Mn × 配合量 × 有効濃度		9540	11150	14310	10301	17168	34335	13300	17168	17168	17168	17168	17168	17168	0	4780	6650	8012	17168	17168	17168	17168
無灰分散剤の 組成物中の濃度 (配合量 × 有効濃度)	質量%	3	2.5	3	1.35	2.25	4.5	5	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	0	2	2.5	1.05	2.25	2.25	2.25	2.25
TGA 焼成試験による 組成物の灰分高さ	mm	2	2.5	2.7	2.2	3	4	2.6	2.8	2.9	2.6	2.8	2.9	2.8	0	0.4	0.6	1.1	0.2	0.7	0	0.2
WD300 エンジン試験 トップランド堆積物	評点	3.8	4			4.5	5.5	4.1	4.4		4.2	4.4	4.5		2		2.6	2.9	2	2.6	2	2

[0091] 基油：基油の比率で、溶剤精製基油 SAE 30 を 44～69 質量部、ブライトストック 31～56 質量部に変えて潤滑油組成物の動粘度（100℃）を 20.0～21.0 mm²/s に調整

* 溶剤精製基油 SAE 30：動粘度（40℃）94.33 mm²/s、動粘度（100℃）10.79 mm²/s

** ブライトストック：動粘度（40℃）466.6 mm²/s、動粘度（100℃）31.57 mm²/s

[0092] 無灰分散剤 1：ポリブテニルコハク酸イミド、Mn 2390（有効濃度 40 質量%、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＝0.4）、DSC での吸熱ピーク温度 442℃

無灰分散剤 2：ポリブテニルコハク酸イミド、Mn 2660（有効濃度 50 質量%、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＝0.5）、DSC での吸熱ピーク温度 447℃

無灰分散剤 3：ポリブテニルコハク酸イミド、Mn 3180（有効濃度 60 質量%、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＝0.6）、DSC での吸熱ピーク温度 456℃

無灰分散剤 4：ポリブテニルコハク酸イミド、Mn 4460（有効濃度 50 質量%、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＝0.5）、DSC での吸熱ピーク温度 442℃

無灰分散剤 5：ポリブテニルコハク酸イミド、Mn 4770（有効濃度 60 質量%、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＝0.6）、DSC での吸熱ピーク温度 450℃

無灰分散剤 6：ポリブテニルコハク酸イミド、Mn 7630（有効濃度 45 質量%、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＝0.45）、DSC での吸熱ピーク温度 453℃

[0093] 金属系清浄剤 1：過塩基性カルシウムサリシレート、塩基価 320 mg KOH/g、DSC での吸熱ピーク温度 403℃

金属系清浄剤 2：過塩基性カルシウムスルホネート、塩基価 400 mg KOH/g

OH/g、DSCでの吸熱ピーク温度 449℃

金属系清浄剤3：過塩基性カルシウムスルホネート、塩基価400mgK

OH/g、DSCでの吸熱ピーク温度 470℃

金属系清浄剤4：過塩基性カルシウムスルホネート、塩基価400mgK

OH/g、DSCでの吸熱ピーク温度 481℃

金属系清浄剤5：過塩基性カルシウムスルホネート、塩基価400mgK

OH/g、DSCでの吸熱ピーク温度 498℃

金属系清浄剤6：過塩基性カルシウムスルホネート、塩基価400mgK

OH/g、DSCでの吸熱ピーク温度 512℃

金属系清浄剤7：過塩基性カルシウムフェネート、塩基価150mgKO

H/g、DSCでの吸熱ピーク温度 484℃

[0094] 表1に示すように、灰分の高さは、リカルド社製WD300エンジン試験によるピストントップランドの評点と極めてよい相関がある。すなわち灰分の高さが2mmを超えるとデポジットの評点は3.5を超え、デポジットの付着が少ないことを意味している。

[0095] そして、実施例のシリンダー潤滑油組成物は、灰分高さが高く、ピストントップランドの評点も高いのに対し、無灰分散剤の数平均分子量と配合量と有効濃度の積が9000未満である比較例2～4のシリンダー潤滑油組成物、並びに、吸熱ピーク温度が460℃以下の金属系清浄剤を含まない比較例5～8のシリンダー潤滑油組成物は、灰分高さが低く、ピストントップランドの評点も低かった。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 潤滑油基油に (B) 無灰分散剤と (C) 金属系清浄剤を含有し、
前記 (B) 無灰分散剤の数平均分子量と配合量と有効濃度の積が9000以上であり、
前記 (C) 金属系清浄剤は、DSCにより測定される昇温速度50℃/minにおける吸熱ピーク温度が460℃以下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リンダー潤滑油組成物。
- [請求項2] 前記 (B) 無灰分散剤は、数平均分子量が2500以上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。