(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)公開番号
特開2023-67818
(P2023-67818A)
(43)公開日　令和5年5月16日(2023.5.16)

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
C07F 9/54	*(2006.01)*	C07F	9/54	CSP　4H006
C10M 137/12	*(2006.01)*	C10M	137/12	4H050
C10M 129/54	*(2006.01)*	C10M	129/54	4H104
C07C 65/05	*(2006.01)*	C07C	65/05	
C10N 30/00	*(2006.01)*	C10N	30:00	Z

審査請求　未請求　請求項の数　18　ＯＬ　外国語出願　（全36頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2022-171578(P2022-171578)
(22)出願日　令和4年10月26日(2022.10.26)
(31)優先権主張番号　21205659.2
(32)優先日　令和3年10月29日(2021.10.29)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(71)出願人　500010875
インフィニューム インターナショナル リミテッド
イギリス オックスフォードシャー オーエックス１３　６ビービー アービングドン ミルトン ヒル ピーオーボックス　１
(74)代理人　100094569
弁理士　田中 伸一郎
(74)代理人　100103610
弁理士　▲吉▼田 和彦
(74)代理人　100109070
弁理士　須田 洋之
(74)代理人　100119013
弁理士　山崎 一夫
(74)代理人　100123777
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　イオン液組成物

(57)【要約】　（修正有）
【課題】高温での運転における二酸化窒素汚染による炭化水素液の化学分解を制限し、かつ機械部品間の接触において摩擦もしくは摩耗、又はその両方を低減するイオン液組成物を提供する。
【解決手段】（ｉ）カチオン電荷を有する中心原子又は環系及び複数のペンダントヒドロカルビル置換基をそれぞれ含む、窒素を含まない１種以上の有機カチオン、並びに（ｉｉ）カルボキシレート官能基及び更にヘテロ原子を含む官能基を有する芳香環をそれぞれ含む、ハロゲン及びホウ素を含まない１種以上の有機アニオンであって、これらの官能基は前記芳香環と共役し、この共役系はアニオン電荷を有し、前記芳香環は更に１つ以上のヒドロカルビル置換基を有する、有機アニオン；を含む、イオン液とする。また、前記イオン液、及び前記イオン液に適合するキャリア液を含む、炭化水素液のための添加剤濃縮物を提供する。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
イオン液であって：
（ｉ）カチオン電荷を有する中心原子又は環系及び複数のペンダントヒドロカルビル置換基をそれぞれ含む、窒素を含まない１種以上の有機カチオン、並びに
（ｉｉ）カルボキシレート官能基及び更にヘテロ原子を含む官能基を有する芳香環をそれぞれ含む、ハロゲン及びホウ素を含まない１種以上の有機アニオンであって、これらの官能基は前記芳香環と共役し、この共役系はアニオン電荷を有し、前記芳香環は更に１つ以上のヒドロカルビル置換基を有する、有機アニオン；
を含む、イオン液。
【請求項２】
前記イオン液の前記各カチオン（ｉ）はカチオン電荷を有するテトラヒドロカルビル置換中心原子又は環系から成る、請求項１に記載のイオン液。
【請求項３】
前記イオン液の前記各カチオン（ｉ）はテトラアルキル置換ホスホニウムカチオンである、請求項１に記載のイオン液。
【請求項４】
前記各カチオン（ｉ）はトリヘキシルテトラデシルホスホニウムカチオンである、請求項１に記載のイオン液。
【請求項５】
前記イオン液の前記各アニオン（ｉｉ）は窒素を含まない、請求項１に記載のイオン液。
【請求項６】
前記イオン液の前記各アニオン（ｉｉ）の芳香環上にある１つ以上のヒドロカルビル置換基は、１つ以上の直鎖又は分岐鎖アルキル置換基である、請求項１に記載のイオン液。
【請求項７】
前記イオン液の前記１種以上のアニオン（ｉｉ）は１種以上のアルキル置換サリチル酸アニオンであり、前記各アニオンの前記アルキル置換基はそれぞれ独立して、炭素原子数が１２～２４個のアルキル基から選択される、請求項５に記載のイオン液。
【請求項８】
前記イオン液の前記各アニオン（ｉｉ）は窒素を含まず、前記イオン液の前記１種以上のアニオン（ｉｉ）は１種以上のアルキル置換サリチル酸アニオンであり、前記各アニオンの前記アルキル置換基はそれぞれ独立して、炭素原子数が１２～２４個のアルキル基から選択される、請求項６に記載のイオン液。
【請求項９】
請求項１～８のいずれか１項に記載の前記イオン液を含む炭化水素液であって、前記イオン液の量は前記炭化水素液の質量当たり最大５．０質量％である、炭化水素液。
【請求項１０】
請求項１～８のいずれか１項に記載の前記イオン液、及び前記イオン液に適合するキャリア液を含む、炭化水素液のための添加剤濃縮物。
【請求項１１】
リン含有化合物；分散剤；金属洗浄剤；耐摩耗剤；摩擦調整剤、粘度調整剤、抗酸化剤；金属錆防止剤、粘度指数向上剤、腐食防止剤、消泡剤、及び流動点降下剤のうちの１つ以上を含む１種以上の性能促進添加剤を更に含む請求項１０に記載の添加剤濃縮物。
【請求項１２】
炭化水素液内に取り込まれた二酸化窒素を化学的に不活性化させる前記炭化水素液のための添加剤としての、請求項１～８のいずれか１項に記載のイオン液又は請求項１０もしくは１１に記載の添加剤濃縮物の使用。
【請求項１３】
前記イオン液は結果的に炭化水素系硝酸エステルの形成を阻害し、前記炭化水素液の運

用寿命を延長させる、請求項１２に記載の前記イオン液の使用。
【請求項１４】
炭化水素系液体潤滑剤の摩擦係数を低減するか、機械的摩耗に対する耐性を向上させるか、又はその両方を行う前記炭化水素系液体潤滑剤のための添加剤としての、請求項１～８のいずれか１項に記載のイオン液又は請求項１０もしくは１１に記載の添加剤濃縮物の使用。
【請求項１５】
前記イオン液は、前記炭化水素系潤滑剤内に取り込まれた二酸化窒素も化学的に不活性化する、請求項１４に記載の使用。
【請求項１６】
前記イオン液は、運転中の前記炭化水素系潤滑剤においてＡＳＴＭ　Ｄ６６４に従って測定する総酸価の上昇を阻害する、請求項１４に記載の使用。
【請求項１７】
運転中に二酸化窒素汚染を受ける炭化水素系液体潤滑剤の運用寿命を延長する方法であって、前記方法は、運転前に、請求項１～８のいずれか１項に記載の前記イオン液又は請求項１０もしくは１１に記載の添加剤濃縮物を前記炭化水素系液体潤滑剤に添加する工程を含み、その添加量は、その後に、以下の効果のうちの１つ、２つ、又は３つを得るために有効な量：
ａ）前記潤滑剤の摩擦係数を低減する効果；
ｂ）機械的摩耗に対する前記潤滑剤の耐性を向上させる効果；及び
ｃ）前記炭化水素系液体潤滑剤内に取り込まれた二酸化窒素を化学的に不活性化し、それにより前記炭化水素系液体潤滑剤中の炭化水素系硝酸エステルの形成を阻害する効果である、方法。
【請求項１８】
前記イオン液又は前記添加剤濃縮物は、前記潤滑剤内に取り込まれた二酸化窒素を化学的に不活性化すること、及び前記潤滑剤の前記摩擦係数を低減して機械的摩耗に対する耐性を向上させることに有効である、請求項１７に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、炭化水素液の添加剤として有用なイオン液組成物に関する。前記イオン液は特に、高温での運転における二酸化窒素汚染による炭化水素液の化学分解を制限するために有利であることが判明している。添加量のイオン液を炭化水素液へ添加することにより、分解を開始させる二酸化窒素による炭化水素液の硝化を阻害する。イオン液は、炭化水素系運転液に潤滑される機械部品間の接触において摩擦もしくは摩耗、又はその両方を低減するという利点もあり、また、エンジン潤滑油中に配合した場合、特性のバランスを有利にし、油剤の化学分解をも促進する酸性化の増加を遅らせる。
【背景技術】
【０００２】
炭化水素液は、様々な機械装置用途において運転流体として使用され、特に、潤滑剤、保護剤、油圧流体、グリース、並びに工学部品及び装置の熱伝達流体として使用されている。このような液体の組成及び特性は、その意図する用途に応じて選択し、高分子量の炭化水素種がすぐに利用できるため、このような流体は、水性流体が使用できなくなる高温、特に１００℃を超える運転用に調合することが可能になる。
このような炭化水素液は通常、石油もしくは合成源から、又はバイオマテリアル処理から得てもよい。特に、炭化水素系潤滑剤及び油圧流体は、エンジン潤滑油のような自動車用及び動力伝達用流体などの様々な用途において標準となってきている。
運転液の基本的な性能特性とは、その運用寿命に渡って有益な特性を保持する能力のことである。過酷条件下での運転は液体に物理的及び化学的な負担を掛け、その結果生じる液体分解を制限することは、液体の選択及び調合の際の主要な検討事項である。運転流体

は通常、運用寿命の維持に関連する開発及び認証において多くの性能要件を満たす必要があり、候補となる液体は、分解を促進する関連運転条件下での試験に供する。

【０００３】

運転温度が高く、化学反応性汚染物質が存在すると、炭化水素液への要求が高まる。バルク液体の温度が高く反応性汚染物質が蓄積すると、分解反応が促進され、運用寿命が深刻に減少し、液体による周囲の機械装置の運転又は保護が十分にできなくなる可能性がある。

当技術分野では一般的に、運転条件下でバルク中での化学分解に対する耐性を向上させることにより、上昇したバルク温度で運転する炭化水素液、特に潤滑剤の運用寿命を向上させることが求められている。また、炭化水素系運転液に浸漬するか、又は炭化水素系運転液で被覆して強制接触させた可動部品を備える機構においても、耐摩耗性を向上し、及び／又は摩擦を低減することが一般的に求められている。

炭化水素液の分解、特に高温バルク温度での分解は通常、当技術分野では「酸化」と呼ばれてきた。この酸化は、分解の原因となる化学反応が基本的に、運転中にその場で形成される過酸化物を含むフリーラジカル経路を介して老化炭化水素種と酸素との反応に関与しているという従来の理解に基づく。これらの老化炭化水素種が時間と共に蓄積されると、液体の分解が進み、バルク液体の特性や運転性能が劣化する。従来「抗酸化剤」と呼ばれてきた様々な添加剤が当技術分野で提案されてきた。抗酸化剤はこの酸化経路を阻害し、炭化水素可溶性ヒンダードフェノール及びアミンを含み、運転中での液体老化に伴う結果的な酸化分解の蓄積を遅らせる。

【０００４】

しかし、本出願人による研究は、老化成分を含まない新しく調製した炭化水素流体において発現する別の化学分解経路を特徴付けた。この分解は、酸素又は過酸化物との反応によってではなく、運転中の汚染で液体中に取り込まれた二酸化窒素の高温での直接的な化学作用から開始する。二酸化窒素は炭化水素液との硝化反応を介して化学分解を開始し、この反応により、液体がまだ新しいうちに始まる過程で液体が大幅に破壊されることが分かっている。二酸化窒素はまた、バルク液体環境内で硝酸へと酸化し、液体、及びそれを保護するように設計した機械装置への酸性攻撃を引き起こす可能性がある。その結果、高温での炭化水素液中の二酸化窒素汚染による分解効果を制限する特定の必要性が存在する。この分解効果は運用寿命の早い段階で分解を引き起こし、また従来の酸素由来酸化により起こる問題を悪化させる可能性もある。

二酸化窒素によるこのような汚染は、炭化水素液が運転中に二酸化窒素の供給源に曝露される場合に生じる。二酸化窒素（NO_2）は、例えば燃焼反応中に、高頻度に酸化窒素（ＮＯ）の中間形成を介して、高温に曝露されたときに空気中の自然に存在する窒素と酸素との反応を経て形成される。二酸化窒素は、石油又は多くの生物源由来の燃料の燃焼生成物でもある。石油及び生物源はどちらも多量の結合窒素を含有し、結合窒素は完全燃焼時に二酸化窒素として放出され、それに接触する運転液に取り込まれる可能性がある。このような曝露は：燃焼装置、例えば、二酸化窒素を生成し、排気ガスに曝露した炭化水素液により潤滑される内燃機関；特に、シリンダ領域においてエンジン表面上に存在しながら排気ガスと直接接触し、また、吹き抜け排気ガスを介して、ピストンリングを越えてクランク室油貯蔵部に二酸化窒素を誘導するクランク室潤滑油：で特に多く発生し、そこで二酸化窒素は潤滑剤と共に取り込まれる。

【０００５】

エンジンの燃料効率を向上させ、炭素質粒子状物質の排出を最小限に抑えることを目的とした現代のエンジン及び後処理の開発により、燃焼温度が高くなり、「ＮＯｘ‐微粒子交換」として知られる効果により、エンジン排出排気ガス中に高レベルの二酸化窒素が生じるようになった。エンジン温度が高くなると、バルク潤滑剤運転温度も高くなり、二酸化窒素により開始される化学分解が増加する条件となる。

また、現代は内燃機関の燃費を向上させることに的を絞っており、従ってピストンリングとシリンダ裏面との間の隙間を大きく設計することにより内部摩擦を低減する設計とな

り、その結果、ピストンリングがクランク室に吹き込む排気ガスの量が増え、排気ガスがバルクエンジン潤滑剤に取り込まれる自走エンジンがもたらされた。

従って、高温での運転中に二酸化窒素汚染を受けた炭化水素液は、液体寿命の初期に作用して炭化水素の従来の酸化では開始されないような化学的硝化経路が原因で、特定の課題に直面している。この課題は、エンジン用潤滑剤の場合に特に深刻であり、この場合、様々な工学的手段が、高い動作温度におけるバルク潤滑剤への二酸化窒素の取り込みの程度を大きくしている。結果として生じる硝化経路は、６０～１８０℃のバルク液温度で特に顕著であり、１１０～１６０℃のバルク液温度で特に深刻であり、この温度は、厳しい動作条件又は現代の高温走行エンジン設計で使用するクランク室潤滑剤では、より顕著になっており、従って潤滑剤分解に対するこの化学経路の影響は悪化していると本出願人は判断している。

【０００６】

本発明は、二酸化窒素を不活性化し、それにより炭化水素液の硝化を阻害する特定の能力を有する所定のイオン液添加剤の配合を通じて、この課題に対する解決策を提供する。この作用を通じて、所定のイオン液添加剤は、硝化が開始する化学分解を制限し、炭化水素液の運用寿命を向上させる。

炭化水素系運転液における化学分解の物理的結果の１つは、運転中の液体粘度の増加である。この粘度の増加により、液体は指定の粘度基準を満たせなくなり、液体をすぐに早期交換しなければならなくなる可能性がある。本発明で定義したイオン液の配合は更に、運転時の粘度増加を制限し、粘度増加の結果としての運用寿命の制限を抑制するという利点を提供する。

多くの炭化水素液、とりわけエンジン潤滑剤などの潤滑剤は、液体中の酸種の形成に起因する酸化過程が引き起こす酸性度の増加、及びその後の酸性腐食又は摩耗を制御するために調合する。従って、運用寿命に渡る酸種の蓄積を制御することはこのような液体にとって更なる利点となる。本発明で定義したイオン液の配合により、液体中の酸蓄積の制御が向上するという更なる利点がもたらされ、調合者には改良した運転液を調製できるというこの追加の利点ももたらされる。

【０００７】

機械装置同士の接触面間の摩擦及び摩耗を低減することは依然として、技術者にとって、特に高温高圧などの厳しい物理的条件下では、継続的な課題である。このようなシステムの多くは炭化水素液により潤滑又は保護されており、炭化水素液はこのような摩耗に対する耐性をもたらすように働き、動作の摩擦を抑制し易くする。本発明のイオン液は、機械的接触面における摩擦及び／又は摩耗を低減するという更なる利点をもたらし、この目的のための添加剤として、二酸化窒素汚染を不活性化するための用途とは別に、又はその用途に加えて配合することが可能である。従って、本発明で定義したイオン液により、炭化水素液中の添加剤として使用するために当技術分野で以前から考えられていた従来の抗酸化剤及び他のイオン液を凌ぐ利点が組み合わされ、運転液性能及び運用寿命を高める特性の範囲が広がる。

【０００８】

米国特許第８，２７８，２５３号明細書では、添加剤量のイオン液を添加することにより潤滑油の耐酸化性を強化している。この発明及び実施例１の記述から、その方法は、本発明が扱う二酸化窒素由来の分解ではなく、ヒドロ過酸化物による酸化を低減することに的を絞っていることが明確に分かる。イオン液の可能な構成要素として、非常に多様なカチオン及びアニオンが別途収載されているが、そのうち好ましいアニオン及び実施例における全てのアニオンはフッ素を含有する非芳香族構造体であり、その大部分は更にホウ素を含む。この文献は、本発明のイオン液に必要な所定のカチオン‐アニオンの組み合わせを開示しておらず、新品の老化していない油剤の二酸化窒素による硝化を阻害する利点、及び他の関連する特性を向上させる利点は教示していない。

国際公開第２００８／０７５０１６号は、非水性潤滑油組成物用のイオン液添加剤に関する。このイオン液添加剤は、摩耗の低減及び／又は摩擦特性の改変を目的としており、

非ハロゲン化物や非芳香族イオン液として定義されている。ここではアニオンA^-は少なくとも１つの酸素原子を含み、少なくとも１つのアルキル基又は脂環式ヒドロカルビル基に結合したイオン性ヘッド基を有する。この文献も、本発明のイオン液に必要である所定のカチオン‐芳香族アニオンの組み合わせを開示しておらず、新品の老化していない油剤の二酸化窒素による硝化を阻害する利点、及び他の関連する特性を向上させる利点は教示していない。

【０００９】

国際公開第２０１３／１５８４７３号は、イオン液を含む潤滑剤組成物及びそのような組成物を使用する方法に関するものであり、内燃機関における堆積物及びスラッジ形成を最小限にすることを目的としている。研究例は、潤滑油の試験前老化後に発生する高温堆積物形成を対象とし、その際、新品の油剤を多量の使用済み潤滑剤とブレンドし、そこに乾燥空気／二酸化窒素混合物を散布し、その後、模擬排気ガスに曝露しながら少なくとも２００℃、最適には３２０℃に加熱した金属表面上で堆積物生成工程を実施する。イオン液は、１組の窒素含有カチオン、ＹがアルキルＹ又は芳香族である構造体ＹＣＯＯ（－）で表されるアニオン、好ましくは炭素原子１～５０個のアルキル又はアルコキシル官能基、又はベンゼン基、又は前記アルキル基（単数又は複数）の炭素原子数が１～１０個であるアルキル化ベンゼン基を含む。この文献は、本発明で配合したイオン液の所定のカチオン‐アニオンの組み合わせを開示しておらず、２００℃未満のバルク液温度で新品の老化していない油剤の二酸化窒素による硝化を阻害する利点、及び他の関連する特性を向上させる利点は教示していない。

【００１０】

米国特許第２０１０／０１８７４８１号明細書は、合成油、鉱物油、又は天然油の潤滑効果を向上させるためのイオン液の使用に関する。この発明は、得られた潤滑剤組成物を熱的及び酸化的攻撃から保護することを開示している。このイオン液は、有機系へ溶解性があり、又は蒸気圧が極めて低いことから、熱的及び酸化的安定剤としてフェノール系又はアミン系の抗酸化剤より優れていると述べられている。イオン液の好ましいアニオンは、熱安定性が高いために高度にフッ化し、例えばビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドなどが挙げられ、二酸化窒素による分解の制御に関しては言及又は明言化していない。

本出願人は現在、所定のカチオン、並びにホウ素及びハロゲンを含まない多官能性芳香族アニオンから成るイオン液を添加剤量で配合することにより、高温での二酸化窒素汚染による炭化水素液の硝化を阻害でき、新品で、運転により老化していない場合でさえ炭化水素液の化学分解を制限できる方法がもたらされることを見い出している。この方法により、このような汚染に遭遇する運転液の寿命は延びる。イオン液はまた、炭化水素液を用いて運転する機械システムにおいて摩擦及び／又は摩耗を低減するためにも働き、本明細書で詳述するように、先行技術を凌ぐ更なる利点をもたらす。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１１】

【特許文献１】米国特許第８，２７８，２５３号明細書
【特許文献２】国際公開第２００８／０７５０１６号
【特許文献３】国際公開第２０１３／１５８４７３号
【特許文献４】米国特許第２０１０／０１８７４８１号明細書
【特許文献５】米国特許第２００８／０２５１７５９号明細書
【特許文献６】米国特許第３，２０２，６７８号明細書
【特許文献７】米国特許第３，１５４，５６０号明細書
【特許文献８】米国特許第３，１７２，８９２号明細書
【特許文献９】米国特許第３，０２４，１９５号明細書
【特許文献１０】米国特許第３，０２４，２３７号明細書
【特許文献１１】米国特許第３，２１９，６６６号明細書

【特許文献１２】米国特許第３，２１６，９３６号明細書
【特許文献１３】米国特許第３，０８７，９３６号明細書
【特許文献１４】米国特許第３，２５４，０２５号明細書
【特許文献１５】欧州特許出願公開第０９０　６４２号明細書
【特許文献１６】米国特許第３，１１３，９８６号明細書
【特許文献１７】米国特許第３，７００，６３３号明細書
【特許文献１８】米国特許第３，６３４，５９５号明細書
【特許文献１９】米国特許第３，６７０，０５４号明細書
【特許文献２０】米国特許第３，７００，６３３号明細書
【特許文献２１】米国特許再発行第２７，１４５号
【非特許文献】
【００１２】
【非特許文献１】Ｃｏｕｌｔａｓ、Ｄ．Ｒ．「Ｔｈｅ　Ｒｏｌｅ　ｏｆ　ＮＯｘ　ｉｎ　Ｅｎｇｉｎｅ　Ｌｕｂｒｉｃａｎｔ　Ｏｘｉｄａｔｉｏｎ」、ＳＡＥ　Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ　Ｐａｐｅｒ、２０２０年、２０２０‐１０１４２７号、デジタルオブジェクト識別子（ｄｏｉ）：１０．４２７１／２０２０‐０１‐１４２７
【非特許文献２】米国石油協会（ＡＰＩ）発行の「Ｅｎｇｉｎｅ　Ｏｉｌ　Ｌｉｃｅｎｓｉｎｇ　ａｎｄ　Ｃｅｒｔｉｆｉｃａｔｉｏｎ　Ｓｙｓｔｅｍ（「ＥＬＯＣＳ」）、Ｉｎｄｕｓｔｒｙ　Ｓｅｒｖｉｃｅｓ部門、１９９６年１２月、第１４版、付録１、１９９８年１２月
【非特許文献３】「ＣＨＥＭＩＣＡＬ　ＡＮＤ　ＥＮＧＩＮＥＥＲＩＮＧ　ＮＥＷＳ」、１９８５年、第６３号（５）、２７
【発明の概要】
【００１３】
第１態様では、本発明は以下から成るイオン液を提供する：
（ｉ）カチオン電荷を有する中心原子又は環系及び複数のペンダントヒドロカルビル置換基をそれぞれ含む、窒素を含まない１種以上の有機カチオン、並びに
（ｉｉ）カルボキシレート官能基及び更にヘテロ原子を含む官能基を有する芳香環をそれぞれ含む、ハロゲン及びホウ素を含まない１種以上の有機アニオンであって、これらの官能基は芳香環と共役し、この共役系はアニオン電荷を有し、芳香環は更に１つ以上のヒドロカルビル置換基を有する、有機アニオン。
【００１４】
第２態様では、本発明は、第１態様のイオン液及びそのイオン液に適合するキャリア液を含む炭化水素液用の添加剤濃縮物を提供する。
第３態様では、本発明は、第１態様のイオン液又は第２態様の添加剤濃縮物を、イオン液の量が炭化水素液の質量当たり最大５．０質量％になるように含む炭化水素液を提供する。
第４態様では、本発明は、炭化水素液内に取り込まれた二酸化窒素を化学的に不活性化するための炭化水素液用添加剤として、第１態様のイオン液又は第２態様の添加剤濃縮物の使用を提供する。
第４態様の使用において、イオン液は結果的に、炭化水素系硝酸エステルの形成を阻害し、炭化水素液の運用寿命を延長させる。
【００１５】
第５態様では、本発明は、潤滑剤の摩擦係数を低下させるか、又は機械的摩耗に対する耐性を向上させるか、又はその両方を行うための炭化水素系液体潤滑剤用添加剤として、第１態様のイオン液又は第２態様の添加剤濃縮物の使用を提供する。第５態様の使用では、イオン液は、炭化水素系潤滑剤内に取り込まれた二酸化窒素を化学的に不活性化するためにも使用することが好ましく、運転中の炭化水素系潤滑剤において試験法ＡＳＴＭ規格（ＡＳＴＭ）Ｄ６６４に従って測定する総酸価の上昇を阻害するためにも使用することがより好ましい。

第６態様では、本発明は、運転中に二酸化窒素汚染を受けた炭化水素系液体潤滑剤の運用寿命を延長する方法を提供する。前記方法は、第１態様のイオン液又は第２態様の添加剤濃縮物を運転前に炭化水素系潤滑剤に添加する工程を含み、その添加量は、その後に潤滑剤の摩擦係数を低下させるか、もしくは機械的摩耗に対する耐性を向上させるために有効な量、又は炭化水素系液体潤滑剤内に取り込まれた二酸化窒素を化学的に不活性化し、それにより炭化水素系液体潤滑剤中の炭化水素系硝酸エステルの形成を阻害するために有効な量、又はその両方に有効な量である。

第６態様の方法では、イオン液又は添加剤濃縮物は、潤滑剤内に取り込まれた二酸化窒素を化学的に不活性化すること、及び潤滑剤の摩擦係数を低下させて機械的摩耗に対する耐性を向上させることの両方に効果的であることが好ましい。

【００１６】

以下、本発明のこれらの様々な態様の好ましい実施形態について説明する。

本明細書はまた、以下の図面を参照する。

【図面の簡単な説明】

【００１７】

【図１】以下の研究例２で詳述するＴ１３エンジン試験中の、イオン液含有潤滑油組成物における硝化ピーク高さを示す図である；

【図２】以下の研究例２で詳述するＴ１３エンジン試験中の、イオン液含有潤滑油組成物における酸価ピーク高さを示す図である；

【図３】以下の研究例２で詳述するＴ１３エンジン試験中の、イオン液含有潤滑油組成物における動粘度増加を示す図である；

【図４】以下の研究例３で詳述する、本発明のイオン液含有潤滑油組成物についての、高周波往復リグ（ＨＦＲＲ）による摩擦係数試験の結果を示す図である。

【図５】以下の研究例３で詳述する本発明のイオン液を含有する潤滑油組成物についての、ＴＥ‐７７試験法による摩擦係数試験の結果を示す図である。

【図６】以下の研究例３で詳述する本発明のイオン液を含有する潤滑油組成物についての、ＭＴＭ‐Ｒ試験法による摩耗痕体積試験の結果を示す図である。

【図７】以下の研究例３で詳述する本発明のイオン液を含有する潤滑油組成物についての、高周波往復リグ（ＨＦＲＲ）による摩耗痕体積試験の結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００１８】

使用する種々の必須成分、更に任意成分及び慣用的成分は調合、保管、又は使用の条件下で反応してもよいこと、並びに本発明は、任意のこのような反応の結果として取得可能な製品又は取得する製品も提供することは理解されているものとする。

更に、本明細書に記載の量、範囲、及び比率の上限と下限は独立して組み合わせてもよいことは理解されているものとする。

また、本発明の各態様の好ましい特徴は、本発明の他のあらゆる態様の好ましい特徴と見なすことは理解されているものとする。従って、本発明の１態様の好ましい特徴及びより好ましい特徴は独立して、本発明の同じ態様又は異なる態様の他の好ましい特徴及び／又はより好ましい特徴と組み合わせてもよい。

【００１９】

高温での新品の潤滑剤における二酸化窒素による分解の重要性は、近年、Ｃｏｕｌｔａｓ、Ｄ．Ｒ．「Ｔｈｅ　Ｒｏｌｅ　ｏｆ　ＮＯｘ　ｉｎ　Ｅｎｇｉｎｅ　Ｌｕｂｒｉｃａｎｔ　Ｏｘｉｄａｔｉｏｎ」、ＳＡＥ　Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ　Ｐａｐｅｒ、２０２０年、２０２０‐１０１４２７号、デジタルオブジェクト識別子（ｄｏｉ）：１０．４２７１／２０２０‐０１‐１４２７として引用されている論文で本出願人が報告している。この論文は、その序文で、「ＮＯｘが潤滑剤を分解する主な機序はフリーラジカルニトロ酸化反応への関与によるものである」と記述している。以下の式は、二酸化窒素が液体炭化水素種からプロトンを抽出することにより過程を開始し、他の種を含む一連の反応を発動し、炭化水素液が化学分解されることを示している。二酸化窒素はまた、ＲＯ・ラジカルと反

応して式ＲＯＮＯ$_2$で表される炭化水素系硝酸エステルを形成することにより、更に後のこの分解経路で顕著に重要な役割を果たす。これらの炭化水素系硝酸エステルは潤滑剤中に蓄積し、硝酸エステルの貯蔵部を形成する。動作温度が高くなると、これらの硝酸エステルは徐々に解離して捕獲したＲＯ・ラジカルを放出し、この論文の図１４に図示する特徴的な硝酸エステルの「火山型曲線」を形成する。この硝酸エステルからフリーラジカルへの急速な解離により、液体中の炭化水素種の化学破壊が加速する。最初のプロトン抽出と。その後に形成される硝酸エステルの解離との両方を含む二酸化窒素のこの複数の反応は、本明細書では炭化水素液の「硝化」と称する。

【００２０】

二酸化窒素によるプロトン抽出を介したこの硝化反応経路の開始、並びに二酸化窒素の更なる作用における硝酸エステルの貯蔵部の形成及び解離は上昇したバルク液温度の機能であると本出願人は判断した。硝化反応シーケンスの開始は、６０℃で進行中であり、８０℃以上の高温で促進される。硝酸エステルの形成は、１１０～１８０℃の範囲で顕著に構築され、１３０℃から硝酸エステルの解離速度が上昇する。１１０～１６０℃の温度範囲では、硝酸エステルの生成及び解離は最も顕著になり、炭化水素液の化学分解がより促進される。従って、現代のエンジン潤滑剤におけるバルク液（油溜め）温度の（１３０℃以上の温度への）上昇傾向は、二酸化窒素汚染量の実際の結果を増加させ、これらのエンジンの潤滑剤はこのような分解形態に影響を受けやすくなる。

特定の理論に囚われることなく、技術的調査から、炭化水素液中に汚染物質として存在する場合に不活性化をもたらす二酸化窒素に対して、本発明で配合するイオン液は特に有利な親和性を有すると本出願人は考えている。その結果、二酸化窒素が、炭化水素液種と反応すること、及びプロトン抽出を介して分解を開始して硝化反応経路を開始することを阻害する。更に、二酸化窒素が反応してより高い温度で火山型曲線を生成する硝酸エステルを形成すること、及び更なる分解をもたらすラジカルが噴出することを阻害する。

特に、本明細書で詳述するように、本出願人は、本発明で配合するイオン液の、二酸化窒素に対する親和性を実証し、そのイオン液が先行技術での他のイオン液よりも優れていることを示した。本出願人はまた、高温に供する運転条件下で炭化水素液の硝化を阻害し、バルク液体酸性度の上昇を経時的に阻害するように本発明の能力を相応に向上できることも実証した。

【００２１】

本出願人はまた、本発明のイオン液は、潤滑剤の摩擦係数を低下させる能力により証明されているように、炭化水素液に潤滑される機械システムの摩擦及び／又は摩耗を低減するために特に有利であること、又はその炭化水素液が運転する機械装置の接触面における機械摩耗に対する耐性を向上させることを見いだした。イオン液のこの利点は単独で利用できるが、二酸化窒素汚染を不活性化するイオン液の能力と組み合わせれば有利に使用でき、よって炭化水素液の硝化及び結果的な化学分解を阻害することが可能となる。

従って、本発明のイオン液は、二酸化窒素汚染の不活性化を通じて炭化水素液における硝化及び結果的な分解を制御するという点で、従来のイオン液添加剤を凌ぐ利点を得る。また一方で、イオン液は、イオン液を用いて運転する機械装置の接触面における摩擦及び／又は摩耗を低減する形で、炭化水素液の機械的特性も向上させる。本発明のイオン液を構成するカチオン及びアニオンを選択することにより、特徴をこのように組み合わせられると考えられ、この組み合わせによりイオン液の特性のバランスを向上させる。

本発明で配合するイオン液のための運転条件に関する利点は、本明細書で後述する研究例において実証する。

【００２２】

本発明の第１態様のイオン液

イオン液は従来から、１種以上のカチオン‐アニオン対から成り、工業的に有益な温度において液体物理形態で存在するイオン性化合物であると理解されている。本発明は、以下から成る所定のイオン液を提供する：

（ｉ）カチオン電荷を有する中心原子又は環系、及び複数のペンダントヒドロカルビル

置換基をそれぞれ含む、窒素を含まない１種以上の有機カチオン、並びに
（ｉｉ）カルボキシレート官能基、及び更にヘテロ原子を含む官能基を有する芳香環をそれぞれ含む、ハロゲン及びホウ素を含まない１種以上の有機アニオンであって、これらの官能基は芳香環と共役し、この共役系はアニオン電荷を有し、芳香環は更に１つ以上のヒドロカルビル置換基を有する、有機アニオン。

【００２３】

１種以上のカチオン（ｉ）は、カチオン（正）電荷を担持し、イオン液に有機親和性を与え、イオン液が炭化水素系バルク液体と容易に混合できるようにする１つ又は複数のヒドロカルビル置換基を含む。

本明細書では、用語「ヒドロカルビル置換基」は、水素原子及び炭素原子を含み、それぞれが炭素原子を介して化合物の残部に直接結合している基を指す。その基は、基の本質的なヒドロカルビル特性、即ち酸素、窒素及び硫黄原子に影響を与えないのであれば、炭素及び水素以外の１種以上の原子（即ち、ヘテロ原子）を含んでもよく；このような基にはアミノ、アルコキシル、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ、及びスルホキシが挙げられる。しかし、好ましくは、ヒドロカルビル基は、別段に指定されない限り、水素原子及び炭素原子から基本的に成り、より好ましくは、水素原子及び炭素原子から成る。好ましくは、ヒドロカルビル基は脂肪族ヒドロカルビル基であるか、又は脂肪族ヒドロカルビル基を含む。用語「ヒドロカルビル」は、本明細書において慣例的に使用している用語「アルキル」を包含する。好ましくは、用語「アルキル」は、炭素及び水素のラジカル（例えば、C_1～C_{30}、例えば、C_4～C_{20}基）を意味する。化合物中のアルキル基は通常、炭素原子を介して化合物に直接結合する。別段に指定しない限り、アルキル基は、直鎖状（即ち、非分岐状）又は分岐状であってもよく、環状、非環状、又は部分的に環状／非環状であってもよい。アルキル基は、直鎖又は分岐鎖非環状アルキル基を含んでもよい。アルキル基の代表的な例としては、メチル、エチル、ｎ‐プロピル、イソプロピル、ｎ‐ブチル、ｓｅｃ‐ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ‐ブチル、ｎ‐ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ジメチルヘキシル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、イコシル、及びトリアコンチルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。置換アルキル基は、水素又は炭素をヘテロ原子（即ち、Ｈ又はＣではない）又はヘテロ原子含有基で置換しているアルキル基である。用語「置換した」は一般に、水素を炭素又はヘテロ原子含有基で置換したことを意味する。

【００２４】

イオン液の各カチオン（ｉ）は窒素を含まない。この組成のイオン液は、本発明において有利であることが分かった。

イオン液の各カチオン（ｉ）は、カチオン電荷を有するテトラヒドロカルビル置換中心原子又は環系から成ることが好ましい。

最も好ましくは、イオン液の各カチオン（ｉ）はリン含有カチオンである。

この実施形態では、各カチオン（ｉ）はアルキル置換ホスホニウムカチオン、理想的にはテトラアルキル置換ホスホニウムカチオンであることが好ましい。このようなホスホニウムカチオンの置換基として好適なアルキル基としては、炭素原子数が１～２８個、例えば４～２８個、好ましくは６～２８個、より好ましくは６～１４個の直鎖又は分岐鎖アルキル基が挙げられる。このようなホスホニウムカチオンの特に好適なアルキル置換基としては、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基が挙げられ、特にここでは、ｎ‐アルキル基が好適である。アルキル置換基の少なくとも１つは、少なくとも１０個の炭素原子を含み、上記の例から選択されることが好ましい。

最も好ましくは、各カチオン（ｉ）は、トリヘキシルテトラデシルホスホニウムカチオン、即ち置換基として３つのヘキシル基及び１つのテトラデシル基を担持するカチオンであり、これらの置換基は好ましくは直鎖アルキル基である。このようなアニオンは場合に

より、当業界では、数字がそれぞれ３つのヘキシル基及び１つのテトラデシル基の炭素原子数（６、６、６、１４）を表す略語「Ｐ６６６１４」で知られている。

【００２５】

１種以上のアニオン（ｉｉ）は、ヘテロ原子を含む少なくとも２つの置換官能基を有する芳香環を含み、これらの官能基は芳香環と共役し、官能基のうち少なくとも１つはカルボキシレート基であり、この共役系はアニオン性（負）電荷を有する。本明細書では、用語「共役」は、これらの置換官能基が芳香環に直接結合しているという従来の化学的意味合いで使用しており、ここでは、これらの各官能基内に含まれる１つ以上の原子の１つ以上のｐ軌道が、隣接する芳香環のｐ軌道に連結し、芳香環の非局在化電子雲に関与している。このような構成のアニオンは、二酸化窒素に対して特に親和性が高く、炭化水素化合物に対する反応性を著しく低下させるように二酸化窒素に結合できると考えられている。

芳香環は、炭素、及び任意に１種以上のヘテロ原子、例えば窒素又は酸素から成る。しかし、イオン液の各アニオン（ｉｉ）は窒素もしくは硫黄、又はその両方を含まないことが好ましい。このようなイオン液は本発明においてより有利であり、イオン液の一部が燃焼により消費される環境、例えばエンジン潤滑剤環境において、窒素及び／又は硫黄酸化物（単数又は複数）の形成には寄与できないことが分かった。

イオン液の各アニオン（ｉｉ）の芳香環はカルボキシレート基、更に芳香環に直接結合した、ヘテロ原子を含む官能基を有し、この系はアニオン電荷を有する。これらの官能基の両方におけるヘテロ原子（単数又は複数）は酸素原子から成ることが好ましい。より好ましくは、これらの官能基は芳香環上で互いに「オルト」配置で、隣接する環炭素原子上に位置する。

【００２６】

この点については、各アニオン（ｉｉ）は、カルボキシレート基、及びヘテロ原子として酸素のみを含む第２ヘテロ原子含有官能基を有する二置換ベンゼン環であることが非常に好ましく、これらの２つの基は、芳香環上で互いに「オルト」配置で位置することが好ましい。第２官能基はヒドロキシル基であり、ヒドロキシ安息香酸アニオン（ｉｉ）を生成することが好ましい。イオン液の１種以上のアニオン（ｉｉ）は、１種以上のサリチル酸アニオン、即ちサリチル酸の脱プロトン化から形成されるアニオンであることが最も好ましい。

イオン液の各アニオン（ｉｉ）の芳香環は更に１つ以上のヒドロカルビル置換基を有する。これらの置換基は、イオン液に有機親和性を追加し、イオン液は炭化水素系バルク液体とより容易に混合できるようになる。

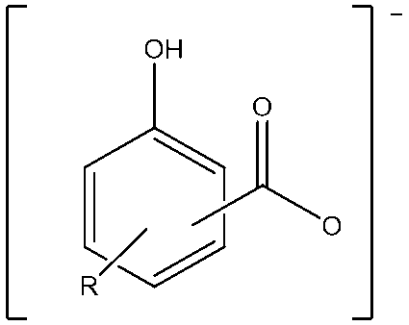
アニオンのヒドロカルビル置換基（単数又は複数）は、前述で定義した通りである。これら置換基（単数又は複数）はアルキル置換基であることが好ましい。好適なアルキル基としては、炭素原子数が６個以上、好ましくは６～２８個、より好ましくは６～１４個である直鎖又は分岐鎖アルキル基が挙げられる。特に好適なアルキル置換基としては、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、特にここではｎ‐アルキル基が挙げられる。

【００２７】

アニオン（ｉｉ）の芳香環が有するアルキル置換基は単一でも複数でもよい。結果として得られたイオン液は、アルキル置換基の数及び／又は位置が異なる複数のアニオン（ｉｉ）の混合物から構成してもよい。そのアルキル置換基は好ましくは、上記で指定したアルキル置換基から選択される。好ましくは、アルキル置換基の少なくとも１つは、炭素原子数が少なくとも１０個であり、上記の例から選択される。より好ましくは、イオン液の各アニオン（ｉｉ）の芳香環は、炭素原子数が１０個を超える１つ以上の直鎖又は分岐鎖アルキル置換基を有する。

アニオンでは、１種以上の、好ましくは全てのアニオン（ｉｉ）は、以下の構造のヒドロカルビル置換ヒドロキシ安息香酸塩であることが特に好ましい：

【化１】



式中、Ｒは、直鎖又は分岐鎖ヒドロカルビル基、より好ましくは直鎖又は分岐鎖アルキル基などの上記で定義したアルキル基である。ベンゼン環に結合しているＲ基は複数存在してもよい。カルボキシレート基及び水酸基は芳香環に共役し、この系は負（アニオン）電荷を有する。カルボキシレート基は水酸基に対してオルト、メタ、又はパラ位に位置することが可能であり；オルト位が好ましい。Ｒ基は、水酸基に対してオルト、メタ、又はパラ位に位置することが可能である。

【００２８】

アニオンのこの実施形態では、イオン液の１種以上の（好ましくは全ての）アニオン（ｉｉ）は、最も好ましくは１種以上のアルキル置換サリチル酸アニオンである。ここでは各アニオンのアルキル置換基（単数又は複数）はそれぞれ独立して、炭素原子数が１２～２４個であるアルキル基から；より好ましくはドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、及びオクタデシル基から選択される。

【００２９】

このようなヒドロキシ安息香酸アニオン及びサリチル酸アニオンは通常、Ｋｏｌｂｅ‐Ｓｃｈｍｉｔｔ法によりフェノキシドのカルボキシル化を経て調製し、その場合、一般に、未カルボキシル化フェノールとの混合物中で（通常は希釈液中で）得られる。

【００３０】

特に、イオン液では、各カチオン（ｉ）は窒素を含まず、カチオン電荷を有するテトラヒドロカルビル置換中心原子又は環系から成り、各アニオン（ｉｉ）はヘテロ原子を含む２つの置換官能基を有し、その２つの置換官能基は本明細書で上述したようなカルボキシレート基、及び更にヘテロ原子を含む官能基であることが好ましい。これらの両官能基におけるヘテロ原子（単数又は複数）は酸素原子から成ることがより好ましい。これらの官能基は、芳香環上で互いに「オルト」配置で隣接する環炭素原子上に位置することが最も好ましい。このようなカチオン（ｉ）及びアニオン（ｉｉ）のそれぞれについて本明細書で上述した好ましい実施形態は、組み合わせることが特に有用である。

【００３１】

全ての好ましいイオン液、特に前３項のイオン液において、各カチオン（ｉ）は最も好ましくはアルキル置換ホスホニウムカチオンであり、理想的には本明細書で上述したようなテトラアルキル置換ホスホニウムカチオンである。トリヘキシルテトラデシルホスホニウムカチオン（Ｐ６６６１４カチオン）が最も好ましい。各アニオンは最も好ましくは、アルキル置換サリチル酸アニオンであり、ここでは各アニオンのアルキル置換基（単数又は複数）はそれぞれ独立して、炭素原子数が１２～２４個であるアルキル基から；より好ましくはドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、及びオクタデシル基から選択される。

本発明の全ての態様のイオン液は、所望のカチオン‐アニオンの組み合わせへの適合性に関する従来の合成基準に従って当業者が選択した当技術分野で公知の合成経路により調製してもよい。

【００３２】

従って、カチオン（ｉ）は、所望のカチオン（ｉｉ）、例えば好ましいホスホニウムカ

チオンのカチオン‐ハロゲン化物複合体から形成可能であり、このカチオンはその後、適切な溶剤中で所望のアニオン前駆体とのアニオン交換に供する。交換を促進するためにアニオン交換樹脂を再度採用してもよい。次いで、溶剤を除去し、イオン液を回収する。

イオン液の合成方法の例は、米国特許第２００８／０２５１７５９号明細書、及び本明細書で後述する研究例に記載している。また、個々のカチオン及びアニオン、又はそれらの前駆体は、化学産業の商品として入手可能である。

特定の理論に囚われることなく、二酸化窒素の分解作用を不活性化する上での本発明のイオン液の特定の利点は、イオン液の組成及び解明された作用機序から生じ、アニオン及びカチオンの両方を組み合わせるとそれらは有利な役割を果たすようになると本出願人は考えている。

初めに、イオン液イオン対中の官能基化芳香族アニオン（ｉｉ）は特に、二酸化窒素分子と相互作用し、炭化水素液内の反応循環から効果的に二酸化窒素分子を除去することが高度に可能である。その結果、バルク液体中の炭化水素成分の初期脱プロトン化を阻害し、硝化反応シーケンス及び硝酸エステルの形成も同様に阻害し、バルク液体の経時的な分解を遅らせる。

【００３３】

次に、結合した二酸化窒素の一部の酸化からその場で形成された硝酸は、イオン液の関連するカチオンに捕捉されると推測する。この硝酸はその酸性プロトンを、負に帯電したアニオン‐二酸化窒素複合体に奪われ、イオン液カチオン及び硝酸アニオンを含むイオン対が形成され、更にプロトン化アニオンと残りの結合した二酸化窒素との間に複合体が形成される。このシーケンスはまた、炭化水素液内の反応循環から硝酸を効果的に排除する。その結果、炭化水素液中の経時的な酸の蓄積も遅くなり、イオン液は、炭化水素液及びその下の機械装置の酸媒介性酸化及び酸性攻撃を封じ込めることを促進する。

このように、イオン液のカチオンとアニオンとは複合的に作用し、炭化水素液の二酸化窒素汚染の結果としての分解を阻害し、運用寿命を延長する。

更に、本発明のイオン液による摩擦及び／又は摩耗の低減は、目的の機構の接触面を有利に保護するその特定の組成に起因すると本出願人は考えている。

【００３４】

本発明の第２態様の添加剤組成物

本発明の第２態様は、第１態様のイオン液、キャリア液、及び任意に、追加の添加剤を含む炭化水素液用の添加剤組成物である。この添加剤組成物は、大量の過剰なキャリア液を導入する必要なくイオン液を炭化水素液に添加することを可能にする濃縮物の形態であることが好ましい。

混合又はブレンドをより容易にするために、キャリア液（イオン液及び炭化水素液の両方と相互に適合する希釈剤又は溶剤）中のイオン液を含む第２態様に従った１種以上の添加剤濃縮物を調製することが望ましく、それにより他の添加剤も同時に又は連続的に濃縮物に添加することが可能となる（このような濃縮物を添加剤パッケージと称することもある）。

第２態様で添加剤濃縮物を使用する場合、その含有量は、イオン液の５～２５質量％、好ましくは５～２２質量％、典型的には１０～２０質量％であってもよく、濃縮物の残部は溶剤又は希釈剤である。

炭化水素液に複数の添加剤を同時に組み込む利便性のある方法として、添加剤組成物（及び好ましくは添加剤濃縮物組成物）は、追加の添加剤を含んでもよい。このような追加の添加剤は、対象の運転液の必要性に応じて特性及び用途を多様にできる。

第２態様の添加剤濃縮物を使用する場合、その含有量は、イオン液の５～２５質量％、好ましくは５～２２質量％、典型的には１０～２０質量％であってもよく、濃縮物の残部は溶剤又は希釈剤である。

特に、炭化水素液が潤滑油又は動力伝達油、特にエンジン潤滑油である場合、油剤の他の特性を促進するために様々な追加の添加剤を組み込んでもよい。追加の添加剤は、１種以上のリン含有化合物；分散剤；金属洗浄剤；耐摩耗剤；摩擦調整剤、粘度調整剤；抗酸

化剤；及び他の共添加剤を含んでもよく、ただしこれらの添加剤は本明細書で上述した必須のイオン液とは異なる。これらの添加剤については以下でより詳細に述べる。

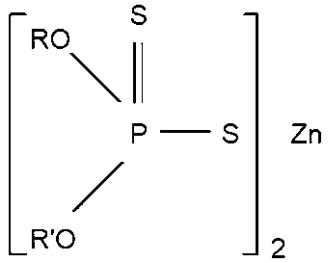
【００３５】

好適なリン含有化合物には、耐摩耗剤として頻繁に使用されるジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩が挙げられる。その金属は好ましくは亜鉛であるが、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属、又はアルミニウム、鉛、スズ、モリブデン、マンガン、ニッケル、もしくは銅であってもよい。亜鉛塩は潤滑油中に、潤滑油組成物の全質量に対して０．１～１０質量％、好ましくは０．２～２質量％の量で最も一般的に使用される。亜鉛塩は、最初に、通常１種以上のアルコール又はフェノールとP_2S_5とを反応させてジヒドロカルビルジチオリン酸（ＤＤＰＡ）を形成し、次いで形成したＤＤＰＡを亜鉛化合物で中和することにより、公知の技術に従って調製してもよい。例えば、ジチオリン酸は１級アルコールと２級アルコールとの混合物を反応させることにより製造してもよい。あるいは、一方のヒドロカルビル基が性質上完全に第二級であり、他方のヒドロカルビル基が性質上完全に第一級である場合、複数のジチオリン酸を調製できる。亜鉛塩を製造するためには、任意の塩基性又は中性の亜鉛化合物を使用できるが、酸化物、水酸化物、及び炭酸塩が最も一般的に使用される。市販の添加剤は、中和反応に過剰量の塩基性亜鉛化合物を使用するため、過剰量の亜鉛を含有していることが多い。

【００３６】

好ましいジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛は、ジヒドロカルビルジチオリン酸の油溶性塩であり、下記式で表してもよく：

【化２】



式中、Ｒ及びＲ’は、炭素原子数が１～１８個、好ましくは２～１２個である同一又は異なるヒドロカルビルラジカルであってもよく、アルキル、アルケニル、アリール、アリールアルキル、アルカリル、及び脂環式ラジカルが挙げられる。この文脈でのＲ及びＲ’基は炭素原子数２～８個のアルキル基であることが特に好ましい。従って、このラジカルは、例えばエチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、アミル、ｎ－ヘキシル、ｉ－ヘキシル、ｎ－オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル、２－エチルヘキシル、フェニル、ブチルフェニル、シクロヘキシル、メチルシクロペンチル、プロペニル、ブテニルであってもよい。油溶性を得るために、ジチオリン酸の炭素原子（即ち、Ｒ及びＲ’）の総数は、一般に５以上となる。従って、ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛（ＺＤＤＰ）は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含むことが可能である。潤滑剤のための本発明の添加剤濃縮物におけるリン含有量は約０．０８質量％（８００ｐｐｍ）以下であってもよい。

好ましくは、本発明の実施において、ＺＤＤＰは、許容最大量に近いか等しい量、好ましくは、リン含有量がリンの許容最大量である１００ｐｐｍ以内になるような量で使用する。従って、得られる潤滑油組成物はＺＤＤＰ又は他の亜鉛－リン化合物を、潤滑油組成物の総質量に対してリン含有量が０．０１～０．０８質量％、例えば０．０４～０．０８質量％、好ましくは０．０５～０．０８質量％になるような量で含有することが好ましい。

【００３７】

分散剤は、その主な機能として、不油溶性汚染物を懸濁液中に保持し、それにより汚染物を不動態化し、表面への沈着を減少させる添加剤である。例えば、分散剤は、使用中の

酸化に起因する不油溶性物質を懸濁液中に維持し、固形物が機械装置部品上で凝集、沈殿、又は沈着することを防止する。

本発明における分散剤は、好ましくは「無灰」であり、金属を含有することで灰を形成する材料とは対照的に、燃焼時に灰をほぼ形成しない非金属有機材料である。分散剤は、極性先端を有する長い炭化水素鎖を含み、その極性は、好ましくは酸素、リン、又は窒素原子を含むことに由来する。炭化水素は、油溶性を付与し、炭素原子数が例えば、４０～５００個、例えば、６０～２５０個である親油基である。従って、無灰分散剤は油溶性高分子骨格を含んでもよい。分散剤の炭化水素部分の数平均分子量（Ｍｎ）は８００～５０００ｇ／モル、例えば９００～３０００ｇ／モルであってもよい。

オレフィンポリマーの好ましい類型には、ポリブテン、具体的にはポリイソブテン（ＰＩＢ）、又はポリ‐ｎ‐ブテンが挙げられ、これらは例えばＣ４精製流の重合により調製してもよい。

【００３８】

分散剤としては、例えば、長鎖炭化水素置換カルボン酸の誘導体が挙げられ、その例としては、高分子量のヒドロカルビル置換コハク酸の誘導体が挙げられる。典型的には、ポリイソブチレンなどの炭化水素ポリマー材料をアシル化基（例えばマレイン酸又は無水物）と反応させ、炭化水素置換コハク酸（コハク酸塩）を形成する。分散剤の注目に値する基は、例えば、上記の酸（又は誘導体）を窒素含有化合物、有利にはポリアルキレンポリアミン、例えばポリエチレンポリアミンと反応させることにより形成した炭化水素置換コハク酸イミドから構成している。米国特許第３，２０２，６７８号；３，１５４，５６０号；３，１７２，８９２号；３，０２４，１９５号；３，０２４，２３７号、３，２１９，６６６号；及び３，２１６，９３６号明細書に記載されているような、ポリアルキレンポリアミンとアルケニルコハク酸無水物との反応生成物が特に好ましく、これらは、その特性を向上させるために後処理、例えば、ホウ酸化（米国特許第３，０８７，９３６号及び３，２５４，０２５号明細書に記載）、フッ化、又はオキシル化してもよい。例えば、ホウ酸化は、アシル窒素含有分散剤を、酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素、ホウ酸、及びホウ酸のエステルから選択されるホウ素化合物で処理することにより実施してもよい。

好ましくは、分散剤は、存在する場合、数平均分子量が８００～５０００ｇ／モル、例えば１０００～３０００ｇ／モル、好ましくは１５００～２５００ｇ／モルの範囲で、機能性が中程度であるポリイソブテン由来のコハク酸イミド分散剤である。コハク酸イミドは高反応性ポリイソブテン由来であることが好ましい。

使用してもよい分散剤タイプの別の例としては、欧州特許出願公開第０９０　６４２号明細書に記載されているような連結した芳香族化合物である。

ホウ酸化コハク酸イミドと非ホウ酸化コハク酸イミドとを組み合わせることは本明細書では有用である。

１種以上（例えば２種以上）の高Ｍｎ（１５００ｇ／モル以上、例えば２０００ｇ／モル以上のＭｎ）のコハク酸イミドと、１種以上（例えば２種以上）の低Ｍｎ（１５００ｇ／モル未満、例えば１２００ｇ／モル未満のＭｎ）のコハク酸イミドとを組み合わせることは本明細書では有用であり、その組み合わせは任意に１種、２種、３種、又はそれ以上のホウ酸化コハク酸イミドを含有してもよい。

洗浄剤は、沈殿物、例えば高温のワニスやラッカーの沈殿物の形成を抑える添加剤であり；通常、酸中和特性を有し、懸濁液中で細かく刻んだ固体状態を維持することが可能である。ほとんどの洗浄剤は金属「石鹸」、つまり酸性有機化合物の金属塩をベースとする。

【００３９】

洗浄剤は一般に、長い疎水性尾部を有する極性先端を含み、極性先端は酸性有機化合物の金属塩を含む。前記塩は、通常、普通の塩又は中性の塩として説明される場合、ほぼ化学量論的量の金属を含有してよく、典型的に、その総塩基価又は「ＴＢＮ」は、１００％活性質量（ＡＳＴＭ　Ｄ２８９６に従って測定）で０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、例えば１０～８０ｍｇＫＯＨ／ｇとなる。酸化物又は水酸化物などの過剰量の金属化合物と二酸化

炭素などの酸性ガスとを反応させることにより、大量の金属塩基を含有させることが可能となる。

得られる過塩基化洗浄剤は、金属塩基（例えば炭酸塩）ミセルの外層として中和洗浄剤を含む。このような過塩基化洗浄剤の総塩基価（ＴＢＮ）は、１００％活性質量で１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ超、例えば２００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、例えば２５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、典型的には２００～８００ｍｇＫＯＨ／ｇ、２２５～７００ｍｇＫＯＨ／ｇ、例えば２５０～６５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、又は３００～６００ｍｇＫＯＨ／ｇ、例えば１５０～６５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは２００～５００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であってもよい。

好適には、使用してもよい洗浄剤としては、油溶性の中性及び過塩基化スルホン酸塩、フェネート、硫化フェネート、チオリン酸塩、サリチル酸塩、及びナフテン酸塩、並びに金属、特にアルカリ金属又はアルカリ土類金属、例えばＮａ、Ｋ、Ｌｉ、Ｃａ、及びＭｇの他の油溶性カルボン酸塩が挙げられる。最も一般的に使用している金属はＣａ及びＭｇであり、これらは両方とも特に潤滑組成物に使用する洗浄剤中に、Ｃａ及び／又はＭｇとＮａとの混合物として含まれてもよい。洗浄剤は様々に組み合わせて使用してよい。

【００４０】

好ましくは、本発明において有用な洗浄添加剤（単数又は複数）は、カルシウム及び／又はマグネシウム金属塩を含む。洗浄剤は、カルボン酸カルシウム及び／又はマグネシウム（例えば、サリチル酸塩）、スルホン酸塩、又はフェネート洗浄剤であってもよい。より好ましくは、洗浄添加剤は、サリチル酸マグネシウム、サリチル酸カルシウム、スルホン酸マグネシウム、スルホン酸カルシウム、マグネシウムフェネート、カルシウムフェネート、並びにこれらの洗浄剤の２種、３種、４種、又はそれ以上を含むハイブリッド洗浄剤及び／又はこれらの組み合わせから選択される。

マグネシウム洗浄剤では、その潤滑組成物は、２００～４０００ｐｐｍ、好適には２００～２０００ｐｐｍ、３００～１５００ｐｐｍ、又は４５０～１２００ｐｐｍのマグネシウム原子を含む（ＡＳＴＭ　Ｄ５１８５）。

カルシウム洗浄剤は典型的に、少なくとも５００ｐｐｍ、好ましくは少なくとも７５０ｐｐｍ、より好ましくは少なくとも９００ｐｐｍのカルシウム原子を潤滑油組成物に提供するために十分な量で存在する（ＡＳＴＭ　Ｄ５１８５）。存在する場合、任意のカルシウム洗浄剤は好適には、４０００ｐｐｍ以下、好ましくは３０００ｐｐｍ以下、より好ましくは２０００ｐｐｍ以下のカルシウム原子を潤滑油組成物に提供するために十分な量で存在する（ＡＳＴＭ　Ｄ５１８５）。存在する場合、任意のカルシウム洗浄剤は好適には、５００～４０００ｐｐｍ、好ましくは７５０～３０００ｐｐｍ、より好ましくは９００～２０００ｐｐｍのカルシウム原子を潤滑油組成物に提供するために十分な量で存在する（ＡＳＴＭ　Ｄ５１８５）。

【００４１】

洗浄剤組成物は、１種以上のスルホン酸マグネシウム洗浄剤と１種以上のサリチル酸カルシウム洗浄剤との組み合わせを含んでもよい（又はそれから構成してもよい）。

１種以上のスルホン酸マグネシウム洗浄剤と１種以上のサリチル酸カルシウム洗浄剤との組み合わせでは、その潤滑剤組成物は：１）２００～４０００ｐｐｍ、好適には２００～２０００ｐｐｍ、３００～１５００ｐｐｍ、又は４５０～１２００ｐｐｍのマグネシウム原子（ＡＳＴＭ　Ｄ５１８５）、及び２）少なくとも５００ｐｐｍ、好ましくは少なくとも７５０ｐｐｍ、より好ましくは少なくとも９００ｐｐｍのカルシウム原子、例えば５００～４０００ｐｐｍ、好ましくは７５０～３０００ｐｐｍ、より好ましくは９００～２０００ｐｐｍのカルシウム原子を含む（ＡＳＴＭ　Ｄ５１８５）。

特定の性能要件を満たすことを可能にするために、本発明の添加剤濃縮物に追加の添加剤を組み込んでもよい。本発明の潤滑油組成物に含まれてもよいこのような添加剤の例としては、摩擦調整剤、粘度調整剤、金属錆防止剤、粘度指数向上剤、腐食防止剤、酸化防止剤、消泡剤、耐摩耗剤、及び流動点降下剤が挙げられる。

【００４２】

潤滑油組成物には、炭化水素液の他の成分と適合する摩擦調整剤を（また、エンジン潤

滑剤では、燃料節約剤も）含有させてもよい。このような材料の例としては、高級脂肪酸のグリセリルモノエステル、例えばグリセリルモノオレイン酸塩；ジオールを含む長鎖ポリカルボン酸のエステル、例えば二量化不飽和脂肪酸のブタンジオールエステル；並びにアルコキシル化アルキル置換モノアミン、ジアミン、及びアルキルエーテルアミン、例えばエトキシル化獣脂アミン及びエトキシル化獣脂アーテルアミンが挙げられる。

他の公知の摩擦調整剤は油溶性有機モリブデン化合物を含む。このような有機モリブデン摩擦調整剤により、潤滑油組成物には抗酸化性及び耐摩耗信頼度（ａｎｔｉｗｅａｒ ｃｒｅｄｉｔｓ）がもたらされる。このような油溶性有機モリブデン化合物の例としては、ジチオカルバミド酸塩、ジチオリン酸塩、ジチオホスフィン酸塩、キサントゲン酸塩、チオキサントゲン酸塩、硫化物等、及びこれらの混合物が挙げられる。モリブデンジチオカルバミド酸塩、ジアルキルジチオリン酸塩、アルキルキサントゲン酸塩、及びアルキルチオキサントゲン酸塩が特に好ましい。

また、モリブデン化合物は、酸性モリブデン化合物であってもよい。これらの化合物は、ＡＳＴＭ試験Ｄ‐６６４又はＤ‐２８９６滴定手順で測定したところ塩基性窒素化合物と反応し、典型的には６価である。モリブデン化合物としては、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム、及び他のアルカリ金属モリブデン酸塩、並びに他のモリブデン塩、例えば、モリブデン酸水素ナトリウム、$MoOCl_4$、MoO_2Br_2、$Mo_2O_3Cl_6$、三酸化モリブデン、又は同様の酸性モリブデン化合物が挙げられる。

本発明の組成物に有用なモリブデン化合物の中には、下記式で表す有機モリブデン化合物がある：

$Mo(R''OCS_2)_4$、及び

$Mo(R''SCS_2)_4$

式中、Ｒ”は、一般に炭素原子数が１～３０個、好ましくは２～１２個のアルキル、アリール、アラルキル、及びアルコキシアルキルから成る群より選択される有機基であり、炭素原子数が２～１２個のアルキルが最も好ましい。モリブデンのジアルキルジチオカルバミド酸が特に好ましい。

【００４３】

本発明における追加の添加剤として有用な有機モリブデン化合物の別の群には、三核モリブデン化合物、特に式$Mo_3S_kA_nD_z$の化合物、及びその混合物が含まれる。式中、Ａは、化合物を油中に可溶又は分散可能にするために十分な炭素原子数の有機基を有する独立して選択されたリガンドであり、ｎは１～４であり、ｋは４～７の範囲であり、Ｄは水、アミン、アルコール、ホスフィン、及びエーテルなどの中性電子供与性化合物の群から選択され、ｚは０～５の範囲で非化学量論値も含む。全てのリガンド有機基の中に少なくとも２１個の炭素原子、例えば少なくとも２５個、少なくとも３０個、又は少なくとも３５個の炭素原子が存在することが望ましい。

炭化水素液が潤滑油である場合、炭化水素液は少なくとも１０ｐｐｍ、少なくとも３０ｐｐｍ、少なくとも４０ｐｐｍ、より好ましくは少なくとも５０ｐｐｍのモリブデンを含有することが好ましい。好適には、このような潤滑油組成物のモリブデン含有量は、１００ｐｐｍ以下、７５０ｐｐｍ以下、又は５００ｐｐｍ以下である。本発明において有用な潤滑油組成物のモリブデン含有量は１０～１０００ｐｐｍ、例えば３０～７５０ｐｐｍ、又は４０～５００ｐｐｍ（モリブデン原子として測定）であることが好ましい。

【００４４】

炭化水素液、特に潤滑油の粘度指数は、粘度調整剤（ＶＭ）又は粘度指数向上剤（ＶＩＩ）として機能する特定のポリマー材料を組み込むことにより増加又は向上させてもよい。一般に、粘度調整剤として有用なポリマー材料の数平均分子量（Ｍｎ）は、５，０００～２５０，０００、好ましくは１５，０００～２００，０００、より好ましくは２０，０００～１５０，０００である。これらの粘度調整剤は、グラフト材料、例えば無水マレイン酸でグラフトすることが可能である。そのグラフト材料は、例えばアミン、アミド、窒素含有複素環式化合物又はアルコールと反応させて、多機能粘度調整剤（分散剤‐粘度調

整剤）を形成することが可能である。
ジオレフィンを用いて調製したポリマーはエチレン性不飽和を含むことになり、このようなポリマーは水素化することが好ましい。ポリマーを水素化する場合、先行技術において公知の任意の技術により水素化を行ってよい。例えば、米国特許第３，１１３，９８６号明細書及び第３，７００，６３３号明細書で教示されるような方法を用いてエチレン性不飽和と芳香族不飽和の両方を変換する（飽和させる）ように水素化を行ってもよい。あるいは、例えば、米国特許第３，６３４，５９５号明細書；第３，６７０，０５４号明細書；第３，７００，６３３号明細書、及び再発行第２７，１４５号で教示されるように芳香族不飽和のほとんど又は全てを変換せずにエチレン性不飽和の大部分を変換するように水素化を選択的に行ってもよい。これらの方法のいずれも、エチレン性不飽和のみを含み、芳香族不飽和を含まないポリマーを水素化するためにも使用できる。

【００４５】

流動点降下剤（ＰＰＤ）は、バルク液体が流動する最低温度を低下させ、特に潤滑油中に含まれてもよい。ＰＰＤは、グラフト材料、例えば無水マレイン酸でグラフトすることが可能である。そのグラフト材料は、例えばアミン、アミド、窒素含有複素環式化合物、又はアルコールと反応させて、多機能添加剤を形成することが可能である。
本発明では、ブレンドの粘度の安定性を維持する共添加剤を含むことが有利である場合もある。このように、極性基含有添加剤は予備ブレンド段階で好適に低粘度を達成するが、長期間保存すると粘度が上昇する組成物もあることが観察されている。この粘度上昇を制御するために有効な添加剤としては、本明細書において前記で開示したような、無灰分散剤の調製に用いられるモノもしくはジカルボン酸又は無水物との反応により官能基化された長鎖炭化水素が挙げられる。

【００４６】

本発明の第３態様の炭化水素液組成物
第３態様では、本発明は第１の態様のイオン液又は第２態様の添加剤濃縮物を含む炭化水素液を提供し、そのイオン液の量は炭化水素液の質量当たり最大５．０質量％である。
本発明のこの態様で配合する炭化水素液は、６０～１８０℃のバルク液温度での運転に適し、運転前に老化成分及び二酸化窒素汚染を含まない液体である。このような運転液は、工業用及び自動車用油、並びにエンジン潤滑油などの動力伝達用流体といった様々な用途で使用されている。
炭化水素液は機械装置用潤滑油であることが好ましい。より好ましくは、炭化水素液は内燃機関用のクランク室潤滑油であり、運転中に排気ガスに由来する二酸化窒素汚染を受ける。この排気ガスは、クランク室へのガスの吹き抜け効果により潤滑剤に取り込まれ、エンジンのシリンダ壁に直接接触する。最も好ましくは、このクランク室潤滑油は、クランク室内の１１０～１６０℃のバルク液温度に周期的又は連続的に曝露されるものである。
本方法に利点をもたらすために重要なことは、運転に先立って、炭化水素液は初めは二酸化窒素汚染がなく、運転中に酸化的又は他の化学的破壊から生じる老化液体成分も初めは含まず、二酸化窒素が開始する硝化の代替的又は補完的分解経路をもたらす可能性のある反応性化学種を大量に液体中に散布しないようにすることである。従って、炭化水素液は新しく調製すべきであり、以前の運転で使用したものにすべきではなく；運転環境に置かれる前に、以前に使用していた、又は二酸化窒素汚染を受けた老化液の一部と予備混合、もしくはその老化液で希釈すべきではない。
また、運転、及び結果として生じる高温及び二酸化窒素汚染の開始に先立って、イオン液を添加して、その硝化阻害効果を最大にし、バルク液体中の二酸化窒素濃度の増加を妨害することが重要である。
バルク運転液として使用する炭化水素液は石油もしくは合成源から、又は生体材料などの再生可能材料の加工から得てもよい。

【００４７】

炭化水素液が石油、特に潤滑油である場合、このような油剤の粘度は、軽質留分鉱物油

から、ガソリンエンジンオイル、鉱物潤滑油、及び高負荷ディーゼルオイルなどの重質潤滑油までの範囲である。一般に、油剤の動粘度は、１００℃で測定して（ＡＳＴＭ　Ｄ４４５‐１９ａ）、約２mm^2／秒（センチストークス）～約４０mm^2／秒、特に約３mm^2／秒～約２０mm^2／秒、最も好ましくは約９mm^2／秒～約１７mm^2／秒の範囲である。

好適な油剤、特に潤滑油としては、動物油や植物油（例えば、ひまし油、ラード油）などの天然油；液体石油や、パラフィン系、ナフテン系、及びパラフィン‐ナフテン混合タイプの水素化精製処理、溶剤処理、又は酸処理した鉱物油が挙げられる。石炭又は頁岩由来の潤滑粘性のある油剤も有用なバルク油剤として機能する。

合成油、特に合成潤滑油としては、炭化水素特性を保持する炭化水素油及びハロ置換炭化水素油、例えば重合及び共重合オレフィン（例えば、エチレン‐プロピレン共重合体、ポリブチレン単重合体及び共重合体、ポリプロピレン単重合体及び共重合体、プロピレン‐イソブチレン共重合体、塩素化ポリブチレン、ポリ（１‐ヘキセン）、ポリ（１‐オクテン）、ポリ‐ｎ‐デセン（例えばデセン単重合体、又はデセンとデセン以外のＣ８‐Ｃ２０アルケン、例えばオクテン、ノネン、ウンデセン、ドデセン、テトラデセン等の１種以上との共重合体））；アルキルベンゼン類（例えば、ドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ジノニルベンゼン、ジ（２‐エチルヘキシル）ベンゼン）；ポリフェニル（例えばビフェニル、ターフェニル、アルキル化ポリフェノール）；並びにアルキル化ジフェニルエーテル及びアルキル化ジフェニルスルフィド、及びこれらの誘導体、類似体及び同族体が挙げられる。また、Ｆｉｓｃｈｅｒ‐Ｔｒｏｐｓｃｈ合成した炭化水素から、ガス～液体過程で得られる合成油も有用であり、これは一般にガス～液体、又は「ＧＴＬ」ベースオイルと呼ばれる。

エステルは炭化水素特性を有する合成油として有用であり、例えばＣ５‐Ｃ１２モノカルボン酸、並びにネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、及びトリペンタエリスリトールなどのポリオール及びポリオールエステルから形成されたものが挙げられる。

【００４８】

炭化水素液が潤滑油である場合、炭化水素液はＩ族、ＩＩ族、ＩＩＩ族、ＩＶ族、もしくはＶ族のベースストック、又は前述のベースストックのブレンドを含んでもよい。好ましくは、潤滑油は、ＩＩ族、ＩＩＩ族、ＩＶ族、もしくはＶ族のベースストック、又はこれらの混合物、例えばＩ族のベースストックと、ＩＩ族、ＩＩＩ族、ＩＶ族、もしくはＶ族の１種以上のベースストックとの混合物である。これらのベースストック及びベースオイルの定義は、米国石油協会（ＡＰＩ）発行の「Ｅｎｇｉｎｅ　Ｏｉｌ　Ｌｉｃｅｎｓｉｎｇ　ａｎｄ　Ｃｅｒｔｉｆｉｃａｔｉｏｎ　Ｓｙｓｔｅｍ（「ＥＬＯＣＳ」）、Ｉｎｄｕｓｔｒｙ　Ｓｅｒｖｉｃｅｓ部門、１９９６年１２月、第１４版、付録１、１９９８年１２月に記載されている。

好ましくは、ベースストック又はベースストックブレンドの飽和含有量は、少なくとも６５％、より好ましくは少なくとも７５％、例えば少なくとも８５％である。好ましくは、ベースストック又はベースストックブレンドは、ＩＩＩ族以上のベースストック又はベースストック混合物、又はＩＩ族ベースストックとＩＩＩ族以上のベースストック又はベースストック混合物の混合物である。最も好ましくは、ベースストック又はベースストックブレンドの飽和含有量は９０％を超える。好ましくは、油剤又は油剤ブレンドの硫黄含有量は、１質量％未満、好ましくは０．６質量％未満、最も好ましくは０．４質量％未満、例えば０．３質量％未満である（ＡＰＩ　ＥＯＬＣＳに示されるように測定）。ＩＩＩ族ベースストックは、Ｉ族ベースストックと比較して摩耗信頼度（ｗｅａｒ　ｃｒｅｄｉｔ）が高いことが見出されており、従って、好ましい１実施形態では、潤滑油の少なくとも３０質量％、好ましくは少なくとも５０質量％、より好ましくは少なくとも８０質量％がＩＩＩ族ベースストックである。

【００４９】

好ましくは、潤滑油又は潤滑油ブレンドの揮発性は、Ｎｏａｃｋ試験（ＡＳＴＭ　Ｄ５

８００）による測定では３０質量％以下、例えば、約２５質量％以下、好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１５質量％以下、最も好ましくは１３質量％以下である。好ましくは、油剤又は油剤ブレンドの粘度指数（ＶＩ）は、少なくとも８５、好ましくは少なくとも１００、最も好ましくは約１０５～１４０である（ＡＳＴＭ　Ｄ２２７０）。

本発明のこの態様では、イオン液は、当技術分野で公知の物理的な混合又はブレンド技術により炭化水素液に添加できる。必須ではないが、混合又はブレンドをより容易にするために、キャリア液（イオン液及び炭化水素液の両方と相互に適合する希釈剤又は溶剤）中のイオン液を含む第２態様の１種以上の添加剤濃縮物を調製することが望ましい場合もあり、それにより他の添加剤も同時に濃縮物に、ひいては油剤に添加して潤滑油組成物を形成できる（このような濃縮物を添加剤パッケージと称することもある）。イオン液は、濃縮物を炭化水素液と合わせる前に添加剤濃縮物に添加するか、又は添加剤濃縮物と炭化水素液との組み合わせに添加してもよい。イオン液は、パッケージを炭化水素液と合わせる前に添加剤パッケージに添加するか、又は添加剤パッケージと炭化水素液との組み合わせに添加してもよい。

【００５０】

第２態様の添加剤濃縮物を使用する場合、その含有量は、イオン液の濃縮物の質量に対して５～２５質量％、好ましくは５～２２質量％、典型的には１０～２０質量％であってもよく、濃縮物の残部は溶剤又は希釈剤である。

添加剤パッケージを使用する場合、その含有量は、イオン液の濃縮物の質量に対して５～２５質量％、好ましくは５～２２質量％、典型的には１０～２０質量％であってもよく、パッケージの残部は他の添加剤（例えば分散剤、洗浄剤等）、溶剤、又は希釈剤である。

炭化水素液がイオン液に加えて上述した追加の添加剤を１種以上含有する場合、追加の各添加剤は典型的には、添加剤が所望の機能を得られるような量でバルク液体にブレンドする。クランク室潤滑剤である炭化水素液に使用する場合の、このような追加の添加剤の代表的な有効量を、下記表に収載する。収載した全ての値（洗浄剤は油中のコロイド分散剤の形態で使用するので洗浄剤の値を除く）は質量百分率で表す活性成分（Ａ．Ｉ．）として記載している。追加添加剤のこれらの量は、本明細書で上述したイオン液の量と組み合わせて使用する。

【表１】

添加剤	質量％（広義）	質量％（好ましい量）
分散剤	０．１～２０	１～８
金属洗浄剤	０．１～１５	０．２～９
腐食防止剤	０～５	０～１．５
金属ジヒドロカルビルジチオリン酸塩	０．１～６	０．１～４
抗酸化剤	０～５	０．０１～２．５
流動点降下剤	０．０１～５	０．０１～１．５
消泡剤	０～５	０．００１～０．１５
摩擦調整剤	０～５	０～１．５
粘度調整剤	０．０１～１０	０．２５～３
イオン液	０．１～５．０	０．１～３
炭化水素液（ベースストック）	残余分	残余分

【００５１】

本発明の第４態様の使用

第４態様では、本発明は、炭化水素液内に取り込まれた二酸化窒素を化学的に不活性化

する炭化水素液の添加剤としての、第１態様のイオン液、又は第２態様の添加剤濃縮物の使用を提供する。第４態様の使用において、イオン液は結果的に、炭化水素系硝酸エステルの形成を阻害し、炭化水素液の運用寿命を延長させる。

この使用では、高温における炭化水素化合物上の二酸化窒素により開始した硝化反応を阻害する際のイオン液の有効性は、この化学経路によるバルク液体の分解の開始を遅らせ、その運用寿命を延長させる。イオン液は初め、バルク液体の硝化を開始する二酸化窒素によるプロトン抽出の阻害を経て作用し、経路の更に先で他の化学反応をもたらすフリーラジカルの最初の形成を遅らせ、大幅な分解の開始を遅らせる。イオン液は更に、二酸化窒素とそれに続くＲＯ・ラジカルとの反応から炭化水素系硝酸エステルの形成を阻害することで経路の後半で作用し、バルク液体中のこれらの反応性化合物の蓄積を減少させる。その結果、バルク液体は、高温で、特に１１０℃を超える運転温度上昇（連続的又は周期的）下で、低濃度の放出ＲＯ・ラジカルに曝露され、ここで、これらの硝酸エステルの解離速度は大幅に増加し、バルク液体の深刻な分解が増強する。

【００５２】

本使用における硝化の阻害に有効なイオン液の量は、対象の系において体験する高運転温度での二酸化窒素汚染を再現又はシミュレーションする条件下で、ルーチン試験により決定できる。

本使用の好ましい態様では、イオン液により阻害する化学分解は、６０～１８０℃のバルク液温度で二酸化窒素での炭化水素液の硝化により運転中に形成される炭化水素系硝酸エステルの分解に起因するものであり、イオン液はその運転の際に炭化水素系硝酸エステルの形成を阻害するために使用する。このように、高運転温度における反応性炭化水素系硝酸エステルの貯蔵部の蓄積を直接阻害し、分解をより良好に制限する。

本使用のより好ましい態様では、イオン液に阻害される化学分解は、炭化水素液を運転中、周期的又は連続的に１１０～１６０℃のバルク液温度に供することにより炭化水素系硝酸エステルが分解することに起因するものであり、イオン液はその運転の際に炭化水素系硝酸エステルの形成を阻害するために使用する。このように、高温における運転の際に発生する、より迅速で深刻な分解を直接阻害する。

【００５３】

本発明のこれらの実施形態では、バルク液体中の硝酸エステル形成のレベルは、好適な試験条件下でバルク液体中の硝酸エステルに関連する赤外線ピーク高さの経時的な増加を観察することにより分光法で決定できる。この分光学的アプローチにより、バルク液体中の硝酸エステル形成を阻害するために必要なイオン液の量を決定できる。運転中の炭化水素系硝酸エステル形成の阻害は、イオン液の存在下でバルク液体中の硝酸エステルピーク高さの低下を観察することにより判断する。このピーク高さは、運転及び二酸化窒素汚染の同様の条件下で、ドイツ工業規格（ＤＩＮ）５１　４５３又はＡＳＴＭ規格（ＡＳＴＭ）Ｄ８０４８‐２０（ＤＩＮ５１　４５３とＡＳＴＭ　Ｄ８０４８‐２０との間に矛盾がある場合、ＤＩＮ５１　４５３に従う）に従って赤外線分光法で測定する。ＤＩＮ法によれば、１６３０ｃｍ$^{-1}$の単一赤外線吸収周波数の高さは、１６１５ｃｍ$^{-1}$及び１６４５ｃｍ$^{-1}$の吸光度で定義する直線ベースラインより高く測定される。ピークの高さが高いほど、バルク液体中の硝酸エステルが多くなる。経時的に採取した一連の試料を測定することで、運転液中の硝酸エステルレベルの経時的変化に伴うピーク高さの変化を追跡することも可能になる。ＡＳＴＭ　Ｄ８０４８‐２０標準試験法によれば、酸化及び硝化のピーク高さは、初めに新品の油剤の赤外線スペクトルを差し引いて測定する。ベースラインは、１９５０ｃｍ$^{-1}$～１８５０ｃｍ$^{-1}$の吸光度で定義し、最高ピークは酸化では１７４０ｃｍ$^{-1}$～１７００ｃｍ$^{-1}$の範囲、硝化では１６４０ｃｍ$^{-1}$～１６２０ｃｍ$^{-1}$である。

【００５４】

潤滑油組成物中の硝酸エステル形成の低減又は制限の量は、イオン液を含有する潤滑油組成物の存在下での硝酸エステルピーク高さが（イオン液が、同じカチオンを有するがアニオンとしては同じ割合のヘキサン酸塩を有するイオン液と置き換えられた、同じ潤滑油組成物の硝酸エステルピークと比較して）低いこと（少なくとも１０％、例えば少なくと

も２０％、例えば少なくとも３０％、例えば少なくとも４０％、例えば少なくとも５０％、例えば１００％低い）を観察することにより決定する。このピーク高さは、運転及び二酸化窒素汚染の同様の条件下で、ＤＩＮ５１　４５３又はＡＳＴＭ　Ｄ８０４８‐２０に従って赤外線分光法で測定するが、但し、ＤＩＮ５１　４５３とＡＳＴＭ　Ｄ８０４８‐２０との間に矛盾がある場合、ＤＩＮ５１　４５３に従う。

しかし、通常の状況では、その後、二酸化窒素汚染の存在下で、６０℃以上、例えば１１０℃以上、例えば６０～１８０℃（例えば６０～１８０℃、例えば６０～１６０℃、例えば１１０～１６０℃、例えば１３０～１６０℃）のバルク液温度での運転中に炭化水素液の硝化を阻害するために添加するイオン液の量は、炭化水素液の質量当たり０．１～５．０質量％；好ましくは、炭化水素液の質量当たり０．５～４．０質量％の範囲である。より好ましくは、イオン液は、炭化水素液の質量当たり１．０～３．５質量％；最も好ましくは、炭化水素液の質量当たり１．０～３．０質量％の範囲の量で添加する。

【００５５】

本発明の方法で配合する炭化水素液は、６０℃以上、例えば１１０℃以上、例えば６０～１８０℃（例えば６０～１８０℃、例えば６０～１６０℃、例えば１１０～１６０℃、例えば１３０～１６０℃）のバルク液温度での運転に適し、運転前に老化成分及び二酸化窒素汚染を含まない（又はほぼ含まない、例えば５ｐｐｍ未満の老化成分、及び１０ｐｐｍ未満の二酸化窒素の汚染）液体である。このような運転液は、工業用及び自動車用油、並びにエンジン潤滑油などの動力伝達用流体といった様々な用途で使用されている。

本使用では、炭化水素液は機械装置用潤滑油であることが好ましい。本使用においてより好ましくは、炭化水素液は内燃機関用のクランク室潤滑油であり、運転中に排気ガスに由来する二酸化窒素汚染を受ける。この排気ガスは、クランク室へのガスの吹き抜け効果により潤滑剤に取り込まれ、エンジンのシリンダ壁に直接接触する。最も好ましくは、このクランク室潤滑油は、クランク室内の１１０～１６０℃のバルク液温度に周期的又は連続的に曝露されるものである。

本使用に利点をもたらすために重要なことは、運転に先立って、炭化水素液は初めは二酸化窒素汚染がなく、運転中に酸化的又は他の化学的破壊から生じる老化液体成分も初めは含まず、二酸化窒素が開始する硝化の代替的又は補完的分解経路をもたらす可能性のある反応性化学種を大量に液体中に散布しないようにすることである。従って、好ましくは、炭化水素液は新しく調製すべきであり、以前の運転で使用したものにすべきではなく；運転環境に置かれる前に、以前に使用していた、又は二酸化窒素汚染を受けた老化液の一部と予備混合、もしくはその老化液で希釈すべきではない。

【００５６】

あるいは、運転に先立って、炭化水素液は初めは二酸化窒素汚染をほぼ含まない状態（１０ｐｐｍ以下、例えば５ｐｐｍ以下、例えば０ｐｐｍ）、また運転中に酸化的又は他の化学的破壊から生じる老化液体成分もほぼ含まない状態（１０ｐｐｍ以下、例えば５ｐｐｍ以下、例えば０ｐｐｍ）であってもよい（又は、例えば、老化成分が０．０００１質量％未満でほぼ含まれず、二酸化窒素汚染が１０ｐｐｍ未満でほぼ含まれない状態）。

また、運転、及び結果として生じる高温及び二酸化窒素汚染の開始に先立って、イオン液を添加して、その硝化阻害効果を最大にし、バルク液体中の二酸化窒素濃度の増加を妨害することが重要である。

本使用の態様では、イオン液は、当技術分野で公知の物理的な混合又はブレンド技術により炭化水素液に添加できる。必須ではないが、混合又はブレンドをより容易にするために、キャリア液（イオン液及び炭化水素液の両方と相互に適合する希釈剤又は溶剤）中のイオン液を含む第２態様の１種以上の添加剤濃縮物を調製することが望ましい場合もあり、それにより他の添加剤も同時に濃縮物に、ひいては油剤に添加して潤滑油組成物を形成できる（このような濃縮物を添加剤パッケージと称することもある）。

添加剤濃縮物を使用する場合、その含有量は、イオン液の５～２５質量％、好ましくは５～２２質量％、典型的には１０～２０質量％であってもよく、濃縮物の残部は溶剤又は希釈剤である。

炭化水素液に取り込まれた二酸化窒素を化学的に不活性化し、硝化による化学分解を制限する際の本使用の有利な性質を、以下、本発明の研究例において実証する。

【００５７】

本発明の第５態様の使用

第５態様では、本発明は、潤滑剤の摩擦係数を低減するか、機械的摩耗に対する耐性を向上させるか、又はその両方を行うための炭化水素系液体潤滑剤用添加剤として、第１態様のイオン液又は第２態様の添加剤濃縮物の使用を提供する。

第５態様の使用では、好ましくは、イオン液は、炭化水素系潤滑剤内に取り込まれた二酸化窒素を化学的に不活性化するため、より好ましくは、本発明の第４態様で説明したように、運転中の炭化水素系潤滑剤におけるＡＳＴＭ　Ｄ６６４に従って測定した総酸価上昇を阻害するためにも使用する。

本発明の第５態様において好適かつ好ましいイオン液及び炭化水素液は、本明細書で既に説明したものである。

摩擦係数の低減、機械的摩耗に対する耐性の向上、又はその両方に有効なイオン液の量は、業界で認識されている摩擦及び摩耗試験を用いて、対象の炭化水素系液体潤滑剤のベースライン性能に対するイオン液添加の効果を比較することにより決定できる。

【００５８】

しかし、通常の状況では、運転中の炭化水素系液体潤滑剤の摩擦もしくは摩耗又はその両方に対して使用するイオン液の量は、炭化水素液の質量当たり０．１～５．０質量％の範囲であり；好ましくは炭化水素液の質量当たり０．５～４．０質量％である。より好ましくは、イオン液は、炭化水素液の質量当たり１．０～３．５質量％の範囲；最も好ましくは、炭化水素液の質量当たり１．０～３．０質量％の範囲の量で使用する。

本発明の使用の好ましい実施形態における硝化の阻害に有効なイオン液の量は、対象の系において体験する高運転温度での二酸化窒素汚染を再現又はシミュレーションする条件下で、ルーチン試験により決定できる。

本使用の好ましい態様では、イオン液により阻害する化学分解は、６０～１８０℃のバルク液温度で二酸化窒素での炭化水素液の硝化により運転中に形成される炭化水素系硝酸エステルの分解に起因するものであり、イオン液はその運転の際に炭化水素系硝酸エステルの形成を阻害する。このように、高運転温度における反応性炭化水素系硝酸エステルの貯蔵部の蓄積を直接阻害し、分解をより良好に制限する。

本使用のより好ましい態様では、イオン液に阻害される化学分解は、炭化水素液を運転中、周期的又は連続的に１１０～１６０℃のバルク液温度に供することにより炭化水素系硝酸エステルが分解することに起因するものであり、イオン液はその運転の際に炭化水素系硝酸エステルの形成を阻害する。このように、高温における運転の際に発生する、より迅速で深刻な分解を直接阻害する。

【００５９】

本発明のこれらの使用実施形態では、バルク液体中の硝酸エステル形成のレベルは、好適な試験条件下でバルク液体中の硝酸エステルに関連する赤外線ピーク高さの経時的な増加を観察することにより分光法で決定できる。この分光学的アプローチにより、バルク液体中の硝酸エステル形成を阻害するためのイオン液の効果を観察できるようになる。運転中の炭化水素系硝酸エステル形成の阻害は、イオン液の存在下でバルク液体中の硝酸エステルピーク高さの低下を観察することにより判断する。このピーク高さは、運転及び二酸化窒素汚染の同様の条件下で、ＤＩＮ５１　４５３に従って赤外線分光法で測定する。このＤＩＮ法によれば、１６３０cm^{-1}の単一赤外線吸収周波数の高さは、１６１５cm^{-1}及び１６４５cm^{-1}の吸光度で定義する直線ベースラインより高く測定される。ピークの高さが高いほど、バルク液体中の硝酸エステルが多くなる。経時的に採取した一連の試料を測定することで、運転液中の硝酸エステルレベルの経時的変化に伴うピーク高さの変化を追跡することも可能になる。

しかし、通常の状況では、二酸化窒素汚染の存在下で、６０～１８０℃のバルク液温度での運転中に炭化水素液の硝化を阻害するために使用するイオン液の量は、炭化水素液の

質量当たり０．１～５．０質量％；好ましくは、炭化水素液の質量当たり０．５～４．０質量％の範囲である。より好ましくは、イオン液は、炭化水素液の質量当たり１．０～３．５質量％の範囲；最も好ましくは、炭化水素液の質量当たり１．０～３．０質量％の範囲の量で使用する。

【００６０】

本発明の第６態様の方法

第６態様では、本発明は、運転中に二酸化窒素汚染を受ける炭化水素系液体潤滑剤の運用寿命を延長する方法を提供する。前記方法は、その後に潤滑剤の摩擦係数を低減するか、もしくは機械的摩耗に対する耐性を向上させるために有効な量、又は炭化水素系液体潤滑剤内に取り込まれた二酸化窒素を化学的に不活性化し、それにより潤滑剤中の炭化水素系硝酸エステルの形成を阻害するために有効な量、又はその両方に有効な量で、第１態様のイオン液又は第２態様の添加剤濃縮物を、運転に先立って炭化水素系潤滑剤に添加する工程を含む。

第６態様の方法において、イオン液又は添加剤濃縮物は、潤滑剤内に取り込まれた二酸化窒素を化学的に不活性化すること、及び潤滑剤の摩擦係数を低減して機械的摩耗に対する耐性を向上させることの両方に対して有効であることが好ましい。

最も好ましくは、本発明の第４及び第５態様の使用、並びに第６態様の方法は、エンジン潤滑油である炭化水素液の化学分解並びに摩擦及び／又は摩耗を制限することを目的とする。これらの油剤は、排気ガスが燃焼室からピストンリングを通ってクランク室へと吹き抜けることにより、運転中に二酸化窒素に汚染される。クランク室油とも呼ばれるこのような油剤は、特に油剤が新しく、老化油成分が他の機序により多量には形成されていないときに、油分解への硝化経路が顕著になるバルク液温度で動作する。特に、比較的高温で稼働するエンジンはこのような分解に影響を受けやすく、特に、１１０～１６０℃、特に１３０～１６０℃のバルククランク室油の温度状況又はサイクルを行うエンジンは影響を受けやすい。

【００６１】

定義

本明細書、及び本発明に対する全ての特許請求の範囲の目的では、以下の語句及び表現は、使用される場合、以下に帰属する意味を有する。

本明細書の目的では、「ＣＨＥＭＩＣＡＬ　ＡＮＤ　ＥＮＧＩＮＥＥＲＩＮＧ　ＮＥＷＳ」、１９８５年、第６３号（５）、２７に記載のような元素周期表の新たな番号付けスキームを参照する。アルカリ金属は１族金属（例えば、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ等）である。アルカリ土類金属は２族金属（例えば、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ等）である。

用語「を含む」又は任意の同義語は、記載した特徴、工程、整数、又は成分の存在を特定しているが、１種以上の他の特徴、工程、整数、成分、又はそれらの群の存在又は追加を排除するものではない。表現「から成る」もしくは「から基本的に成る」、又はその同義語は、「を含む」又はその同義語の範囲に包含されてもよく、ここで「から基本的に成る」は、それが適用される組成物の特性に実質的に影響しない物質の含有を許容する。

【００６２】

用語「質量％」は、別段に指示しない限り、グラム単位で測定した組成物の質量に基づく成分の質量百分率を意味し、代替的に、質量百分率（「質量％」、「ｗｔ％」、又は「％ｗ／ｗ」）で表す。

本明細書及びそれに対する特許請求の範囲に記載の潤滑油組成物内に含まれる成分に関する用語として、用語「存在しない」又は「含まない」は、特定の成分が潤滑油組成物の質量に対して０質量％で存在することを意味するか、又は潤滑油組成物に存在する場合、成分が潤滑油組成物の特性に影響を与えないレベル、例えば１０ｐｐｍ未満、又は１ｐｐｍ未満、又は０．００１ｐｐｍ未満で存在することを意味する。老化成分及び二酸化窒素汚染の量に関する用語として、用語「存在しない」又は「含まない」は、潤滑油組成物の特性に影響を与えないレベル、例えば１０ｐｐｍ未満、又は１ｐｐｍ未満、又は０．００１ｐｐｍ未満を意味する。

別段に指示しない限り、報告した全ての百分率は、活性成分に対する質量％であり、即ち、別段に記載していない限り、担体又は希釈油を考慮していない質量％である。

【００６３】

本発明は更に以下に関する：

１．イオン液であって：

（ｉ）カチオン電荷を有する中心原子又は環系及び複数のペンダントヒドロカルビル置換基をそれぞれ含む、窒素を含まない１種以上の有機カチオン、並びに

（ｉｉ）カルボキシレート官能基及び更にヘテロ原子を含む官能基を有する芳香環をそれぞれ含む、ハロゲン及びホウ素を含まない１種以上の有機アニオンであって、これらの官能基は芳香環と共役し、この共役系はアニオン電荷を有し、芳香環は更に１つ以上のヒドロカルビル置換基を有する、有機アニオン；

から成るイオン液。

２．イオン液の各カチオン（ｉ）はカチオン電荷を有するテトラヒドロカルビル置換中心原子又は環系から成る、パラグラフ１に記載のイオン液。

３．イオン液の各カチオン（ｉ）はテトラアルキル置換ホスホニウムカチオンである、パラグラフ１又は２に記載のイオン液。

４．各カチオン（ｉ）はトリヘキシルテトラデシルホスホニウムカチオンである、パラグラフ３に記載のイオン液。

５．イオン液の各アニオン（ｉｉ）は窒素を含まない、パラグラフ１～４のいずれかに記載のイオン液。

６．イオン液の各アニオン（ｉｉ）の芳香環上にある１つ以上のヒドロカルビル置換基は、１つ以上の直鎖又は分岐鎖のアルキル置換基である、パラグラフ１～５のいずれかに記載のイオン液。

７．イオン液の１種以上のアニオン（ｉｉ）は１種以上のアルキル置換サリチル酸アニオンであり、各アニオンのアルキル置換基（単数又は複数）はそれぞれ独立して、炭素原子数が１２～２４個のアルキル基から選択される、パラグラフ５、又はパラグラフ５を読み替える場合、パラグラフ６に記載のイオン液。

８．炭化水素液用添加剤濃縮物であって、パラグラフ１～７のいずれかに記載のイオン液、及びそのイオン液に適合するキャリア液を含む炭化水素液用添加剤濃縮物。

９．パラグラフ１～８のいずれかに記載のイオン液又は添加剤濃縮物を含む炭化水素液であって、イオン液の量は炭化水素液の質量当たり最大５．０質量％である、炭化水素液。

１０．リン含有化合物；分散剤；金属洗浄剤；耐摩耗剤；摩擦調整剤、粘度調整剤、抗酸化剤；金属錆防止剤、粘度指数向上剤、腐食防止剤、消泡剤、及び流動点降下剤のうちの１つ以上を含むことが好ましい１種以上の性能促進添加剤を更に含むパラグラフ８に記載の添加剤濃縮物又はパラグラフ９に記載の炭化水素液。

１１．炭化水素液内に取り込まれた二酸化窒素を化学的に不活性化させる炭化水素液用添加剤としての、パラグラフ１～７のいずれかに記載のイオン液、又はパラグラフ８もしくは１０に記載の添加剤濃縮物の使用。

１２．イオン液は結果的に炭化水素系硝酸エステルの形成を阻害し、炭化水素液の運用寿命を延長させる、パラグラフ１１に記載の使用。

１３．潤滑剤の摩擦係数を低減するか、機械的摩耗に対する耐性を向上させるか、又はその両方を行う炭化水素系液体潤滑剤用添加剤としての、パラグラフ１～７のいずれかに記載のイオン液又はパラグラフ８もしくは１０の添加剤濃縮物の使用。

１４．イオン液は、炭化水素系潤滑剤内に取り込まれた二酸化窒素も化学的に不活性化する、パラグラフ１３に記載の使用。

１５．イオン液は、運転中の炭化水素系潤滑剤においてＡＳＴＭ　Ｄ６６４に従って測定する総酸価の上昇を阻害する、パラグラフ１４に記載の使用。

１６．運転中に二酸化窒素汚染を受ける炭化水素系液体潤滑剤の運用寿命を延長する方法であって、前記方法は、運転前に、パラグラフ１～８のいずれかに記載のイオン液又はパラグラフ８もしくは１０に記載の添加剤濃縮物を炭化水素系液体潤滑剤に添加する工程を

含み、その添加量は、その後に潤滑剤の摩擦係数を低減するか、もしくは機械的摩耗に対する耐性を向上させるために有効な量、又は炭化水素系液体潤滑剤内に取り込まれた二酸化窒素を化学的に不活性化し、それにより炭化水素系硝酸エステルの形成を阻害するために有効な量、又はその両方を行うために有効な量である、方法。
１７．イオン液又は添加剤濃縮物は、潤滑剤内に取り込まれた二酸化窒素を化学的に不活性化すること、及び潤滑剤の摩擦係数を低減して機械的摩耗に対する耐性を向上させることの両方に有効である、パラグラフ１６に記載の方法。
１８．運転中に二酸化窒素汚染を受ける炭化水素系液体潤滑剤の運用寿命を延長する方法であって、前記方法は、運転に先立って、パラグラフ１～７のいずれかに記載のイオン液又はパラグラフ８もしくは１０に記載の濃縮物を炭化水素系液体潤滑剤に添加する工程を含み、その添加量は、その後に以下の効果のうちの１つ、２つ、又は３つを得るために有効な量：
１）潤滑剤の摩擦係数を低減する効果；
２）機械的摩耗に対する耐性を向上させる効果；及び
３）炭化水素系液体潤滑剤内に取り込まれた二酸化窒素を化学的に不活性化し、それにより炭化水素系液体潤滑剤中の炭化水素系硝酸エステルの形成を阻害する効果
である、方法。
１９．前記イオン液は：
　潤滑剤内に取り込まれた二酸化窒素を化学的に不活性化すること；
　潤滑剤の摩擦係数を低減すること；及び
　機械的摩耗に対する耐性を向上させること
に有効である、パラグラフ１８に記載の方法。
【実施例】
【００６４】
　本発明の実施及び利点を、以下に実施例を参照して説明する。
　本発明及び本発明に対する特許請求の範囲の目的として、潤滑油組成物中の硝酸エステル形成の低減又は制限の量は、イオン液を含有する潤滑油組成物の存在下での硝酸エステルピーク高さが（イオン液が、同じカチオンを有するがアニオンとしては同じ割合のヘキサン酸塩を有するイオン液と置き換えられた、同じ潤滑油組成物の硝酸エステルピークと比較して）低いこと（例えば、少なくとも１０％、例えば少なくとも２０％、例えば少なくとも３０％、例えば少なくとも４０％、例えば少なくとも５０％、例えば１００％低い）を観察することにより決定する。このピーク高さは、運転及び二酸化窒素汚染の同様の条件下で、ＤＩＮ５１　４５３又はＡＳＴＭ　Ｄ８０４８‐２０に従って赤外線分光法で測定するが、但し、ＤＩＮ５１　４５３とＡＳＴＭ　Ｄ８０４８‐２０との間に矛盾がある場合、ＤＩＮ５１　４５３に従う。
【００６５】
<u>調製例　―　イオン液の調製</u>
　イオン交換樹脂を配合する以下の方法を用いてイオン液を合成した。
【００６６】
<u>実施例１：［Ｐ６６６１４］［アルキル‐サリチル酸塩］（本発明の例）</u>
　市販の塩化トリヘキシルテトラデシルホスホニウム、［Ｐ６６６１４］Ｃｌ（ＣＹＰＨＯＳ　ＩＬ‐１０１、＞９５％、ＣＡＳ番号：２５８６４‐５４‐９）を開始物質とする二段階合成法を用いて［Ｐ６６６１４］［アルキル‐サリチル酸塩］を生成した。
　第１段階では、市販の塩基性アニオン交換樹脂（Ａｍｂｅｒｌｉｔｅ　ＩＲＮ‐７８、ＯＨ形態樹脂、ＣＡＳ番号：１１１２８‐９５‐３）を用いて、［Ｐ６６６１４］Ｃｌから［Ｐ６６６１４］［ＯＨ］を合成した。［Ｐ６６６１４］Ｃｌ（１００ｇ、０．１９３モル）を２Ｌ丸底フラスコに添加し、無水エタノール（９００ｍＬ、１９．５モル、ＣＡＳ番号：６４‐１７‐５）で希釈した。これに１００ｇのイオン交換樹脂を添加し、混合液を２２℃で５時間攪拌した。その後、樹脂を濾別し、１００ｇの新しい樹脂を添加した。この工程を３回、又は銀ハロゲン化物試験の陰性が観察されてイオン交換の完了が示さ

れるまで、繰り返した。
銀ハロゲン化物試験は次のように行った：反応混合物の小さいアリコート（０．２ｍＬ）を２ｍＬバイアルに移し、１ｍＬの無水エタノールで希釈した。２～３滴のHNO_3を添加し、溶液を酸性にし、次いで２～３滴の$AgNO_3$（≧９９質量％、Ｓｉｇｍａ‐Ａｌｄｒｉｃｈ社製、ＣＡＳ番号：７７６１‐８８‐８）飽和水溶液を添加した。析出物のない透明な溶液が観察されると、イオン交換が完了したことが分かった。
第２段階では、^1H　ＮＭＲによりエタノール中の［Ｐ６６６１４］［ＯＨ］の濃度を測定した。次いで、炭素原子数１４及び１６のアルキル置換基を有するモノアルキルサリチル酸混合物であるＩｎｆｉｎｅｕｍ　ＵＫ社製の市販アルキル‐サリチル酸を１００ｍＬのエタノール中に滴下で等モル添加し、溶解した。アルキル‐サリチル酸の酸価（０．００２６１ｇH^+／モル）を利用して、［Ｐ６６６１４］［ＯＨ］との中和反応に必要な酸の量（等モル　―　アルキルサリチル酸７３．９６ｇに相当）を計算し、その後、この混合物を２２℃で一晩撹拌した。次いで、この溶液をロータリーエバポレーション下で乾燥した後、減圧下（10^{-3}Ｐａ）、５０℃で９６時間以上乾燥させ、乾燥純粋イオン液を得た。
乾燥後、イオン液材料をＮＭＲで特性把握した：
［Ｐ６６６１４］［アルキル‐サリチル酸塩］：^1H　ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ‐ｄ６）：δ（ｐｐｍ）＝　０．６９～０．８８（ｓ），１．０４～１．２９（ｍ），１．３７（ｍ），１．４６（ｍ），２．１５（ｍ），２．２９（ｓ），３．３４（ｓ），３．４３（ｍ），４．３６（ｓ），６．４９（ｍ），６．７２（ｍ），６．９３（ｍ），７．１８（ｍ），７．２５（ｍ），７．４１（ｓ），７．４７（ｍ），７．６５（ｓ），７．７０（ｓ），８．１６（ｓ），９．０７（ｓ），９．１１（ｓ），９．１５（ｓ）。
【００６７】
以下のスケールアップした手順により［Ｐ６６６１４］［アルキル‐サリチル酸塩］の別の試料を調製した。
［Ｐ６６６１４］Ｃｌ（８０８ｇ、１．５６モル）を５Ｌのガラス製反応器に充填し、無水エタノール（７７０ｍＬ、１３．２モル）で希釈した。発熱を２３℃に制限するために水浴を用い、この溶液に、無水エタノール（７７０ｍＬ、１３．２モル）中に予め調製したＫＯＨ（８７．３ｇ、１．５６モル）の溶液を、２８分かけて添加した。この混合物を９０～２５０分間熟成し、セライト濾過助剤（１６４ｇ、２０質量％）とブレンドし、濾過してＫＣｌを除去し、濾過ケーキを無水エタノール（１６０ｍＬ、２．７４モル）ですすいだ。濾液を清浄な５Ｌガラス製反応器に移し、Ａｍｂｅｒｌｉｔｅイオン交換樹脂ＩＲＮ‐７８（４００ｇ、５０質量％）で３０～７０分間処理し、濾過分離した後、樹脂を無水エタノール（２×１６０ｍＬ、２×２．７４モル）ですすいだ。濾液を清浄な５Ｌガラス製反応器に移し、発熱を２８℃に制限するために水浴を用いて、この濾液に、キシレン溶液として同じアルキル‐サリチル酸を等モル量、３３分かけて添加した。この混合物を１６時間熟成させた後、揮発性成分をロータリーエバポレーションにより、６０～８０℃、１０ｍｂａｒで、３時間以上かけて除去した。
【００６８】
実施例２：［Ｐ６６６１４］［ヘキサン酸塩］（比較例）
実施例１．１の［Ｐ６６６１４］［アルキル‐サリチル酸塩］に用いた手順により［Ｐ６６６１４］［ヘキサン酸塩］を合成した。初めに、［Ｐ６６６１４］Ｃｌ（１００ｇ、０．１９３モル）から［Ｐ６６６１４］［ＯＨ］を調製した。第２工程でのサリチル酸の代わりにヘキサン酸（≧９９質量％、ＣＡＳ番号：１４２‐６２‐１）を等モルで添加し（２２．４ｇ、０．１９３モル）、所望のイオン液を生成し、その後、乾燥させた。
【００６９】
実施例３：［Ｐ６６６１４］［NTf_2］（比較例）
塩化トリヘキシルテトラデシルホスホニウム、［Ｐ６６６１４］Ｃｌ（１００ｇ、０．１９３モル）を、１Ｌ丸底フラスコ中で、最小量のジクロロメタン（＞９９％、ＣＡＳ番号：７５‐０９‐２）に溶解させた。これに、市販$LiNTf_2$（５５．３ｇ、０．１９

３モル；９９質量％、ＣＡＳ番号：９００７６‐６５‐６）の水溶液を滴下した。反応混合物を２２℃で１２時間撹拌し、二相性溶液を形成した。有機層を抽出し、超純水で５回洗浄してＬｉＣｌ副生成物を除去し、ハロゲン化物試験で陰性が確認されるまで洗浄した。次いで、この溶液をロータリーエバポレーション下で乾燥した後、減圧下（10^{-3}Ｐａ）、５０℃で９６時間以上乾燥し、乾燥純粋トリヘキシルテトラデシルホスホニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、［Ｐ６６６１４］［NTf_2］を得て、ＮＭＲにより以下のように判定した：

［Ｐ６６６１４］［NTf_2］：^{1}Ｈ ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、$CDCl_3$）：δ（ｐｐｍ）＝０．８８（ｍ，１２Ｈ，ＣＨ３‐‐（Ｐ）），１．２３～１．２９（ｍ，３２Ｈ，‐CH_2‐（Ｐ）），１．４６（ｍ，１６Ｈ，‐CH_2‐（Ｐ）），２．０８（ｍ，８Ｈ，‐CH_2‐（Ｐ））；^{13}Ｃ ＮＭＲ（１２６ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ（ｐｐｍ）＝１３．８５，１４．１２，１８．５６，１８．９４，２１．５５，２２．２８，２２．６９，２８．８０，２９．２５，２９．３６，２９．４９，２９．６５，３０．１７，３０．５２，３０．８９，３１．９２，１１８．６２，１２１．１７。

これらの合成により調製したイオン液を以下の更なる実施例において使用した。

【００７０】

研究例１ ― 本発明のイオン液の機構的評価

本発明のイオン液の効果及び機序を評価するために、二酸化窒素汚染を受けた炭化水素液における硝化の開始及び進行を、赤外線分光法により観察及び測定することが可能である。

炭化水素液の進行する硝化のモニタリングには、実際の、又は模擬的な運転条件下で使用中の液体の試料を定期的に採取する工程、赤外線スペクトル上の指紋領域硝化ピーク高さの進展を追跡する工程が含まれる。硝化ピーク高さの増加率から、バルク液中の硝化及び硝酸エステル貯蔵部の蓄積による化学分解の速度に関する情報が得られる。

ＤＩＮ５１４５３ピーク高さ法［規格ＤＩＮ ５１４５３（２００４‐１０）：潤滑剤の試験 ― 使用済みモーター油の酸化及び硝化の判定 ― 赤外線分光法］によれば、炭化水素系硝酸エステルの形成に起因する１６３０ｃｍ$^{-1}$の単一赤外線吸収周波数の高さは、１６１５ｃｍ$^{-1}$及び１６４５ｃｍ$^{-1}$の吸収により定義した直線ベースラインより高く測定される。ピークの高さが高いほど、バルク液体中の炭化水素系硝酸エステルが多くなる。上記ＤＩＮ法により、酸化の結果として形成されるカルボニル部分（ケトン、アルデヒド、エステル、及びカルボン酸）に起因する１７１０ｃｍ$^{-1}$のピーク高さの測定を通じて、バルク液体の従来の酸化の進行もモニタリングできる。このピーク高さは、１９７０ｃｍ$^{-1}$及び１６５０ｃｍ$^{-1}$での吸収で定義した直線的なベースラインとの相対値で測定する。ここでも、ピーク高さの増加率から、バルク液体中の化学的酸化の速度に関する情報が得られる。

Ｖｏｌｖｏ（Ｍａｃｋ）Ｔ‐１３ディーゼルエンジンにおけるディーゼルエンジンオイルを評価するためのＡＳＴＭ Ｄ８０４８‐２０標準試験法に従って、酸化及び硝化ピーク高さを、初めに新品の油剤の赤外線スペクトルを減算することにより測定する。ベースラインは、１９５０ｃｍ$^{-1}$～１８５０ｃｍ$^{-1}$の吸収により定義し、最高ピークは酸化で１７４０ｃｍ$^{-1}$～１７００ｃｍ$^{-1}$の範囲、硝化で１６４０ｃｍ$^{-1}$～１６２０ｃｍ$^{-1}$の範囲である。

運転条件下で試験する炭化水素液の試料は上記の方法により測定可能であり、硝化及び酸化による分解の進行に対する、炭化水素液中に存在する異なるイオン液の効果、並びに／又はその分解の阻害レベルを報告できる。

【００７１】

硝化による分解の阻害に対するアニオンの寄与

本発明の性能におけるイオン液のアニオンの寄与を説明するために、ＤＩＮ ５１４５３法を用いた。バルク炭化水素液として新たに調製した潤滑油について試験を実施し、この組成物は、市販添加剤の従来のパッケージを含んでいた。この出発油剤組成物に、テトラアルキルホスホニウムカチオン「Ｐ６６６１４」及びサリチル酸アルキルアニオンから

成る本発明の実施例１のイオン液を、油剤の質量に対して２質量％で添加した。比較試験試料は、同じＰ６６６１４カチオンを有するがＮＴｆ$_2$アニオン［トリヘキシルテトラデシルホスホニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド］を有する実施例３から成るイオン液を油剤質量当たり２質量％で添加することにより、同じ出発油剤組成物から調製した。従って、この比較イオン液は、従来の抗酸化性についての米国特許第２０１０／０１８７４８１号明細書に好適なタイプのアニオンを含有する。市販の調合油が提供するベースラインを設定するために、出発油剤組成物をコントロールランとしても使用した。

【００７２】

試験試料をエンジン潤滑剤として、運転条件の実験室シミュレーションに供した。ここでは、油剤を油溜めの作動温度に曝露し、運転中の汚染を模倣するために二酸化窒素の供給源に曝露した。このシミュレーションでは、グリコール濃縮器を取り付け、電気ホットプレート上で加熱した２５０ｍＬの３つ首コニカルフラスコを使用する。空気中の７６６ｐｐｍのNO_2を含む気体を、毎分１０リットルの速度で２５０ｇの試験潤滑剤により泡立てる。焼結ガラスフリットを使用し、油剤中に気体を分散させる。気体流速を、マスフローコントローラを用いて調節する。第３の首から、ホットプレートに戻る熱電対を導入し、温度を一定に保つ。試験試料はそれぞれ１３０℃で９６時間稼働させ、試験終了時に上記のＤＩＮ　５１４５３法により硝化及び酸化のピーク高さを測定した。次いで、イオン液を含有する２つの試料の結果を対照油調合物と比較し、それぞれのイオン液の影響を、対照に対する硝化及び酸化ピーク高さの低下の百分率として報告した。

結果

【表２】

２質量%処理率のイオン液	対照と比較する ピーク高さ低下%	
	酸化	硝化
実施例３－［Ｐ６６６１４］［Ｎｔｆ$_2$］	５９	４３
実施例１－［Ｐ６６６１４］［アルキル－サリチル酸塩］	７０	７０

【００７３】

本発明のＰ６６６１４アルキル－サリチル酸イオン液の存在により、カチオンは同一であるがアニオンは本発明に従ったものではない比較イオン液よりも硝化ピーク高さが大幅に低下した。これらの結果は、イオン液におけるアニオン組成の効果に差があることを支持し、バルク液体中に取り込まれた二酸化窒素を不活性化するための本発明で定義したアニオンにより顕著な利点が得られることを実証している。

本発明は酸化ピーク高さも大幅な低下を示したが、酸化の結果は２つのイオン液試料間に大差はないことを示し、これは、潤滑剤の硝化及び古典的酸化への化学経路が様々に存在していることを支持するものであった。硝化に対する本発明の利点の違いから、運転中の、硝化経路を阻害するための選択性が高く、二酸化窒素汚染の影響を制御するための適合性も高いことが示された。

【００７４】

硝化に起因する分解を阻害するためのカチオンの寄与

本発明の性能におけるイオン液のカチオンの寄与を説明するためにも、上記アニオン比較のＤＩＮ　５１４５３法及び実験室試験法を使用した。市販添加剤の従来のパッケージを含むバルク炭化水素液として新しく調製した調合潤滑油において、再び試験を実施した。この出発組成物に、テトラアルキルホスホニウムカチオン「Ｐ６６６１４」及びサリチル酸アルキルアニオンから成る本発明の実施例１のイオン液を、油剤の質量当たり２質量％で添加した。ただし、比較試験試料は、イオン液を調製するためのアルキルサリチル酸

をイオン液試料中のアニオン量に相当する量で添加することにより、同じ出発油剤組成物から調製した。従ってこの場合、同じ芳香環構造を同じ量で油剤に添加したが、カチオンは添加しなかった。対照として出発油剤組成物を再度使用した。

エンジン潤滑剤と同じ運転条件の実験室シミュレーションに試験試料を供した。その際、運転中の汚染を模倣するために油剤を油溜め動作温度に曝露し、二酸化窒素供給源に曝露した。各試験試料を１３０℃で９６時間稼働させ、試験終了時に上記ＤＩＮ法により硝化及び酸化ピーク高さを測定した。その後、２つの試料の結果を対照油剤と比較し、その影響を、対照油剤に対する硝化及び酸化ピーク高さの低下百分率として報告した。

【表３】

２質量%処理率のイオン液	対照と比較する ピーク高さ低下%	
	酸化	硝化
実施例１．２‐［Ｐ６６６１４］［アルキル‐サリチル酸塩］	７０	７０
０．８４%アルキル‐サリチル酸	３４	２７

【００７５】

この結果から、アルキル‐サリチル酸自体は硝化をある程度低減するが、イオン液はより強力な硝化防止剤であることが明らかになった。この性能の利点は、酸化より硝化で非常に顕著であった。従って、本発明のイオン液の完全な硝化阻害効果は、バルク液体中に存在する二酸化窒素を不活性化するために協働するイオン液中のイオン対の組み合わせによる。この組み合わせ効果の機序について、同じ実験室シミュレーション試験において、同じ新しく調製した潤滑油組成物を使用して更なる調査を行った。ただし潤滑油組成物は今回はイオン液Ｐ６６６１４Ｃｌで処理している。この比較イオン液は、本発明のサリチル酸アルキルの例ほどには硝化ピーク高さを低下させなかったが、それでもこのイオン液を含まない対照と比較して、硝化レベルを６０%以上減少させた。

試験終了時のバルク油剤組成物の組成分析から、試験期間中に油剤中の塩化物濃度の減少が示され；試験終了時のバルク油剤を介して硝酸銀溶液へとガスパージが行われたことで、試験中に塩酸が形成されたことが確認された。よって、Ｐ６６６１４カチオンは、二酸化窒素の一部からその場で形成された硝酸と複合体を形成し、この複合体がＰ６６６１４‐硝酸塩イオン対に組み替えられ、ＨＣｌを放出すると考えられる。このように、イオン液のカチオンは、二酸化窒素の一部を不活性化形態で閉じ込めるようにも働き、有効な汚染物質レベルを低下させ、結果的な分解を遅らせる。

従って、本発明の実施において、定義したイオン液の利点は、二酸化窒素を隔絶する所定のアニオンの特に高い親和性と、二酸化窒素の一部からその場で形成された硝酸イオンと安定な複合体を形成する関連カチオンの能力とが合わさった協働効果に起因するものであり、この効果は更にバルク液体内の作用可能な二酸化窒素濃度を減少させる。この組み合わせ効果により、バルク液体中の二酸化窒素による硝化、ひいては分解が特に良好に阻害される。この効果は同様に、バルク液体中の総酸価の増加を遅らせ、バルク液体粘度増加などの硝化及び酸性化が結果として現れる可能性を減少させる。

【００７６】

研究例２　―　運転条件下での分解を制御する際の本発明の性能

本発明の有利な性質を、実際の運転条件下での試験により説明する。

これらの目的のために、炭化水素液としてエンジン潤滑油を使用した。選択した運転環境は、Ｖｏｌｖｏ（Ｍａｃｋ）Ｔ‐１３ディーゼルエンジンにおけるディーゼルエンジンオイルを評価するためのＡＳＴＭ　Ｄ８０４８‐２０標準試験法であった。この試験では、２０１０年型Ｖｏｌｖｏ／Ｍａｃｋ　Ｄ１３／ＭＰ８、５０５ＢＨＰ、１３Ｌ直列６気筒ディーゼルエンジンを使用し、これは電子制御式燃料噴射装置、６つの電子ユニット噴射装置、ＶＧＴ（可変容量ターボチャージャ）、及び冷却ＥＧＲ（排気ガス再循環装置）

を装備している。試験は、１５００ｒｐｍの定常状態で、トルク約２２００Ｎｍ、油温１３０℃、１９～２０％ＥＧＲの条件で行う３６０時間の試験走行である。主な目的は、ＵＬＳＤ（超低硫黄ディーゼル）燃料を使用した高油温のエンジンオイルの酸化安定性能を評価することである。試験は、油剤品質について以下の工業的仕様で行う：当技術分野で公知のその特徴が、動作温度が高く、エンジンからのＮＯｘ排出が代表的なものであることから、Ｍａｃｋ　ＥＯＳ‐４．５、Ｖｏｌｖｏ　ＥＯＳ‐４．５、Ｒｅｎｏｕｌｔ　ＲＬＤ‐４、ＡＰＩ　ＣＫ‐４、及びＦＡ‐４Ｔｈｅ　Ｔ１３エンジン試験を選択した。従って、Ｔ１３試験のエンジン（クランク室）潤滑油を、運転中に油溜め内の高バルク温度に曝露し、またシリンダ壁から流出する潤滑剤の直接取り込みによる二酸化窒素汚染に曝露し、ピストンリングを通過してクランク室へと吹き抜ける排気ガスに曝露する。

Ｔ１３試験では、二酸化窒素汚染が開始する硝化による化学分解を促進する条件下で、潤滑剤の耐久性試験を行う。この試験の耐久性要素を高めるために、その通常の持続時間である３６０時間を、以下のいくつかの例において４００時間まで延長した。試験中、定期的に油剤を採取し、上記の応用例３（ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎ　３）に記載のＡＳＴＭ　Ｄ８０４８‐２０　Ｍａｃｋ（Ｖｏｌｖｏ）Ｔ１３酸化法を用いて赤外線分光法により硝化及び酸化ピーク高さを測定する。また、試験中の総酸価（ＴＡＮ　ＡＳＴＭ　Ｄ４４５）の増加、並びに試験中の４０℃及び１００℃での油剤の粘度（ＡＳＴＭ　Ｄ４４５）の増加も測定した。

【００７７】

３つのＴ１３試験を実施し、硝化及び最終酸化による化学分解を制御するための異なる添加剤の効果を比較した。各例において、新たに調整した同じ出発潤滑油組成物を使用し、これらは、標準的な市販の添加剤パッケージを含む通常の潤滑ベースオイルベースストックであった。各試験で、この出発組成物に１種の追加材料を添加し、これらの材料の効果を比較した。

油剤１（比較例）では、追加材料は、テトラアルキルホスホニウムカチオン「Ｐ６６６１４」及びヘキサン酸アニオン、即ちＹがＣ６アルキルである構造ＹＣＯＯ（‾）のアニオンから成る先行技術の比較イオン液であった。このイオン液は、潤滑油組成物の質量当たり２質量％の処理率で使用し、本明細書で上述した調製例２で生成した。

油剤２（比較例）では、追加材料は、ヒンダードフェノール化合物から成る市販の抗酸化添加剤であった。この材料は、従来のフリーラジカル系酸化過程に対する有効な対照であることが知られている。

油剤３（本発明）では、追加材料は、テトラアルキルホスホニウムカチオン「Ｐ６６６１４」及びサリチル酸アルキルアニオンから成る本発明のイオン液であった。このイオン液は、第１例で用いたＰ６６６１４‐ヘキサン酸塩イオン液と等モル濃度で潤滑油組成物中に用い、潤滑油組成物の質量当たりの処理率は２．８質量％に近似していた。このイオン液は、本明細書で上述した調製例１のスケールアップした方法により生成した。

【００７８】

Ｔ１３試験の過程における結果を、１００℃での硝化、酸化、及び動粘度増加についてそれぞれ図１、２、及び３にグラフで示す。

図１では、３種の試験組成物は全て、試験が進むにつれて硝化ピーク高さの上昇を示し、二酸化窒素汚染により硝化が多少発生した。しかし、従来の抗酸化剤を含む油剤２は全般的に硝化ピーク高さの上昇が最も速く、その速さは試験の３００時間の時点から加速した。従って、この試験走行は、硝化ピーク高さが４０を超える通常の３６０時間の時点で停止した。

イオン液処理油剤１及び３では全般的に硝化の進行が遅かったが、ヘキサン酸塩をベースとするイオン液（油剤１）でも硝化速度は２００時間の時点から上昇し、３６０時間までに硝化ピーク高さは３０を超えていた。対照的に、サリチル酸アルキルをベースとするイオン液（油剤３）は３６０時間の通常の持続時間全体を通して緩やかで安定した勾配を保ち、この時点まで硝化ピーク高さは２０しか超えていない程度であり、これは従来の抗酸化剤油剤２の硝化の半分にも満たず、油剤１より実質的に低かった。４００時間までに

、油剤３の硝化レベルは依然として油剤１より大幅に低かった。
このように、エンジンの実際の運転条件において、高温の油溜め温度で、二酸化窒素汚染の存在下、本発明では、硝化を阻害する能力が従来の抗酸化添加剤溶液より実質的に向上していた。また、性能は、類似のアルキル‐カルボン酸塩イオン液より大幅に向上し、異なる組成から得られる利点を実証した。
【００７９】
同様に図２は、従来の抗酸化剤溶液（油剤２）とヘキサン酸塩系イオン液（油剤１）との両方で試験終了に近づくにつれ酸化が急激に増加し、油剤は酸化制御を失い、酸化ピーク高さが急激に上昇したことを示している。対照的に、油剤３は３６０時間の時点までずっと優れた酸化制御を維持し、４００時間まで依然として、どちらの比較油剤よりも大幅に低い酸化を示した。
油剤３が示す硝化ピーク高さ、ひいては酸化ピーク高さの増加の遅さは同様に、運転中の二酸化窒素汚染に引き起こされるバルク液体（潤滑油）の化学分解を阻害する本発明の効果が優れていることを実証している。経時的な硝化ピーク高さの増加の遅さは記録的にバルク液体中の硝酸エステルの蓄積を遅らせ、ひいては硝化による化学分解の開始を遅らせ、液体の運転期間が長くなる。
図３に示す試験過程中の（ＡＳＴＭ　Ｄ４４５で測定した）動粘度の上昇は、２つのイオン液間で異なっている。油剤１の動粘度は、この油剤が分解過程の制御を失ったため、試験の終盤に向かい急激に上昇した。対照的に、本発明の油剤３は、試験の全期間において基本的に粘度を一定に維持した。他の不確定要素の導入を避けるために、調整することなくイオン液を基剤油組成物に添加する直接的な粘度の影響から、これらの試験におけるイオン液処理油の初期粘度上昇が起こり、初期粘度上昇は、基剤油組成物を粘度調整することにより本発明の実施において定式化する。
【００８０】
本発明ではまた、類似のヘキサン酸塩をベースとするイオン液よりＴＡＮ制御が向上した。試験終了時に、油剤３のＴＡＮは、３６０時間の通常の試験終了時点ではわずか２．８であり、４００時間の延長試験終了時点では４．２であり；一方、３６０時間までには油剤１のＴＡＮは既に８．３２まで上昇していたため、この試験は更に延長しなかった。
このように、本発明（油剤３）は、粘度制御及び総酸価制御の両面でも有利であり、調合上の利点を使用者に提供するものでもあった。
【００８１】
研究例３：イオン液の摩擦及び摩耗低減性能
以下の工業的試験により、炭化水素液で潤滑した接触面での摩擦係数を低下させ、摩耗を低減する本発明のイオン液の能力を実証した。
高周波往復リグ（ＨＦＲＲ）試験により摩擦係数及び摩耗痕体積の両方を測定した。この試験では、鋼板を、液体潤滑剤に浸漬した状態で、標準条件下で鋼球に向けて往復運動させる。
この試験では、表面仕上げの表面粗さ（Ｒａ）が＜０．２μｍで、硬度が１９０～２１０ビッカース硬度（Ｈｖ）３０である１０ｍｍのＳＡＥＡＭＳ６４４０鋼（ＡＩＳＯ５２１００／５３５Ａ９９）の試験円盤、及び粗さが＜０．５μｍで、Ｒｏｃｋｗｅｌｌ「Ｃ」スケールでの硬度が５８～６６であるＳＡＥ‐ＡＭＳ６４４０鋼の６．００ｍｍの試験球（ＩＳＯ３２９０によるグレード２８）を備える市販ＨＦＲＲ機を使用した。
試験は以下のプロファイルに従って実行した：試験片を４０、６０、８０、１００、１２０、及び１４０℃の一連の上昇温度工程に供した。各工程では、試験片をその温度で１分間一定に保ち、次にその安定した温度で、負荷４００ｇ、周波数４０Ｈｚ、ストローク長１０００μｍ、及び出力間隔５秒で、５分間、往復サイクルを実行した。その後、次の工程までに試料温度を上昇させ、全ての温度工程が終了するまで、往復サイクルを繰り返した。試験中、摩擦係数を測定し、試験終了時に摩耗痕体積を求めた。
ＤＤ１３エンジン試験で使用したコーティングしていない鋼製トップリング及び鋼製ライナーから試験片を切り出すＴＥ‐７７試験法により摩擦係数も測定した。温度は試験全

体に渡って１５０℃に固定し、往復運動の周波数は試験全体に渡って１０Ｈｚに固定した。

【００８２】

試験プロファイルでは、２０Ｎの負荷で５分間稼働し、その後、１．５Ｎ／ｍｉｎの速度で（工程時間約２時間）２０Ｎから２００Ｎまで負荷を漸増し、更に１時間、２００Ｎで負荷を一定にした。

また、摩耗痕体積は、ＭＴＭ‐Ｒ試験でも測定する。この試験では、表面仕上げのＲａが＜０．０２μｍで、硬度が７２０～７８０Ｈｖである４６ｍｍのＡＩＳＩ５２１００鋼の試験円盤、及び表面仕上げのＲａが＜０．０２μｍで、硬度が８００～９２０ＨｖであるＡＩＳＩ５２１００鋼の１９．０５ｍｍの試験球を備える市販ＭＴＭ装置を使用した。

試験プロファイルでは、ストローク長は４ｍｍであり、位置５での最大力（Ｆｍａｘ）は２０Ｎであった。円盤上球往復工程では、球速度は１０Ｈｚの周波数で３５０ｍ／ｓであり、試験温度は１００℃で安定させた。工程持続時間は４５分であり、ログ間隔は１０秒であった。

市販の油添加剤の典型的なパッケージ（「ベースライン」油調合物）を含有する炭化水素系潤滑エンジンオイルについて、上記方法に従った試験を実施し、この試験はベースライン油調合物の質量当たり２質量％の量で本発明の実施例１を存在させた場合と存在させない場合とで実施した。これらの比較により、イオン液の効果を直接観察できた。その結果を図５～図８に示す。

図４及び図５において、結果は、実施例１のイオン液導入によりどのようにＨＦＲＲ試験及びＴＥ‐７７試験で摩擦係数が低くなるかを示している。ＴＥ‐７７では、実施例１の存在下で達成された摩擦係数は、試験シーケンス全体を通してベースライン油調合物より低く推移した。ＨＦＲＲ試験では、実施例１が存在する場合と存在しない場合とで、摩擦係数は試験過程に渡って発散し、イオン液により、摩擦レベルは経時的に一定に維持された。

【００８３】

図６及び図７では、実施例１の存在により、それぞれＭＴＭ‐Ｒ及びＨＦＲＲ試験の両方において、摩耗痕体積が減少し、このことは、本発明のイオン液が油剤に潤滑される接触面の摩耗を低減することにも有効であることを示している。

実施例１のイオン液を潤滑油の質量当たり１質量％の量で使用してＭ２７６モーター付きエンジンリグで実施した追跡燃費試験から、中温、高温、及び超高温で０．５及び０．７％のトルクの低下が実証され、エンジン性能における測定可能な利点に変換する摩擦の利点を提供するイオン液の能力が確認された。

従って、上記の実施例では、本発明のイオン液は、炭化水素液用の添加剤として採用した場合、二酸化窒素汚染から生じる炭化水素系硝酸エステルの形成を阻害することにより炭化水素液の化学分解を低減し、炭化水素液に潤滑される接触面間の摩擦及び／又は摩耗を低減するように働くといった性能の利点を兼ね備えることが示されている。また、運転中の粘度又は酸価上昇を阻害し、燃費を向上させるといった結果的な利点も観察される。

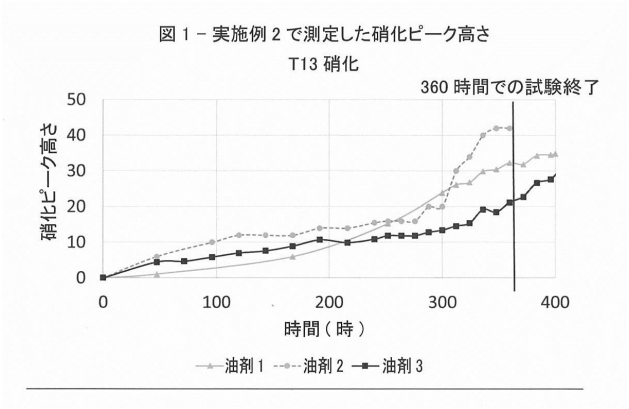
【００８４】

本明細書に記載の全ての文書は、本文と矛盾しない範囲で、任意の優先権文書及び／又は試験手順を包含して参照により本明細書に援用される。前述の全般的な説明及び特定の実施形態から明らかなように、本発明の形態を図示し、説明してきたが、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、様々な修正を加えることが可能である。従って、本発明が修正により限定されることは意図していない。用語「を含む」は、記載した特徴、工程、整数、又は構成要素の存在を特定するが、１つ以上の他の特徴、工程、整数、構成要素、又はそれらの群の存在又は追加を排除するものではない。同様に、用語「を含む（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」は、用語「を含む（ｉｎｃｌｕｄｉｎｇ）」と同義であると見なす。同様に、組成物、要素、又は要素群に移行句「を含む」が先行するときはいつでも、組成物、要素、又は要素群の言及に先行して移行句「から基本的に成る」、「から成る」、「から成る群より選択される」、又は「である」が付く同じ組成物又は要素群も考えられる

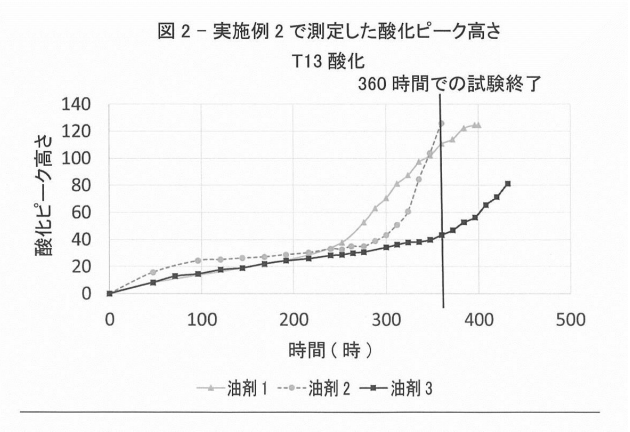
と理解し、その逆もまた同様であると理解すべきである。更に、ある範囲がＡとＢとの間と記載されている場合、その範囲は終点Ａ及びＢを含むため、「ＡとＢとの間」は「ＡからＢまで」と同義である。

【図面】

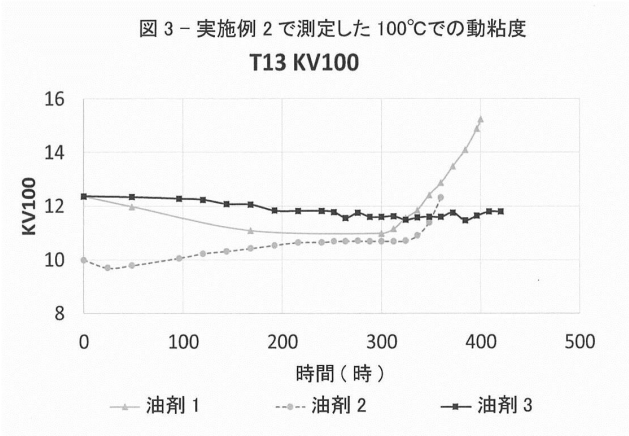
【図１】



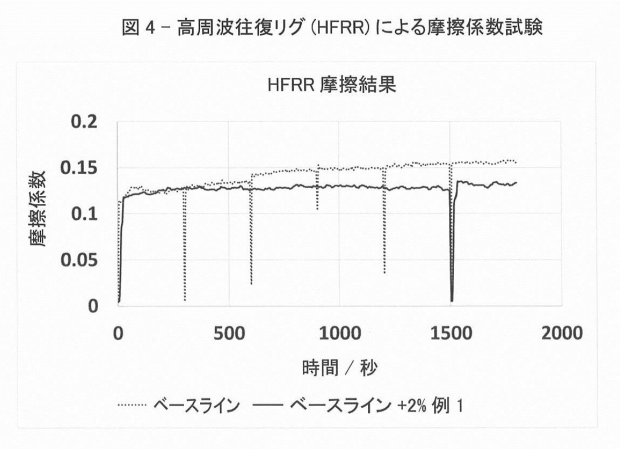
【図２】



【図３】

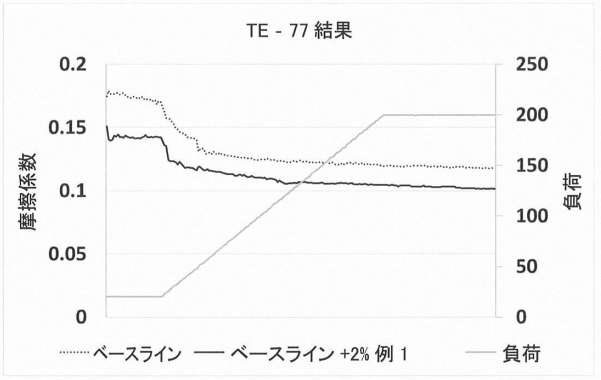


【図４】



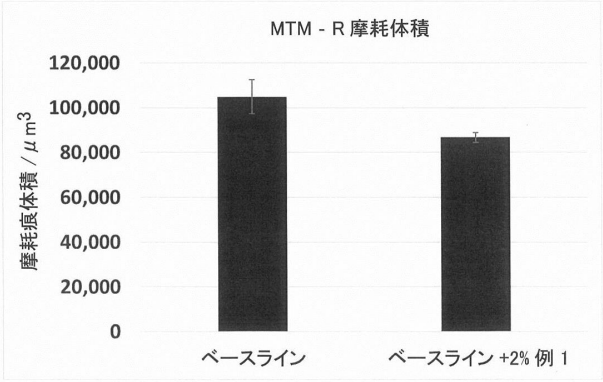
【図５】

図 5 – TE - 77 による摩擦係数試験



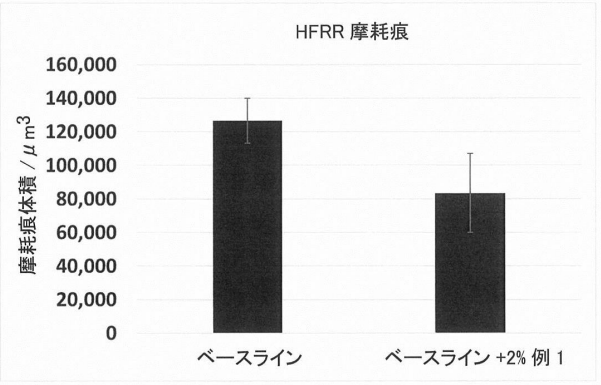
【図６】

図 6 – MTM - R による摩耗痕体積試験



【図７】

図 7 – 高周波往復リグ (HFRR) 摩耗痕体積試験



【外国語明細書】

2023067818000013.pdf

フロントページの続き

(51)国際特許分類			FI		テーマコード（参考）
Ｃ１０Ｎ	*30/06*	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｎ	30:06	
Ｃ１０Ｎ	*40/25*	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｎ	40:25	

弁理士　市川 さつき
(74)代理人　100111796
弁理士　服部 博信
(74)代理人　100123766
弁理士　松田 七重
(72)発明者　マシュー デイヴィッド アーヴィング
イギリス オーエックス１３ ６ビービー オックスフォードシャー アービングドン ミルトン ヒル ピーオーボックス １ インフィニューム ユーケー リミテッド内
(72)発明者　デイヴィッド ロバート コールタス
イギリス オーエックス１３ ６ビービー オックスフォードシャー アービングドン ミルトン ヒル ピーオーボックス １ インフィニューム ユーケー リミテッド内
(72)発明者　ネイサン ホリングスワース
イギリス オーエックス１３ ６ビービー オックスフォードシャー アービングドン ミルトン ヒル ピーオーボックス １ インフィニューム ユーケー リミテッド内
(72)発明者　アダム グリアー
イギリス オーエックス１３ ６ビービー オックスフォードシャー アービングドン ミルトン ヒル ピーオーボックス １ インフィニューム ユーケー リミテッド内
(72)発明者　クリストファー ハーデカー
イギリス エム１３ ９ピーエル マンチェスター オックスフォード ロード ユニバーシティ オブ マンチェスター内

Ｆターム（参考）　4H006　AA01 AA03 AB61 BN30 BS30 BS70
4H050　AA01 AA03 AB61
4H104　BA04A BA07A BB08A BB24C BB34A BH11C DA02A DA06A EB05 EB07 EB08 EB09 EB10 EB13 LA03 LA20 PA41