

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4763103号  
(P4763103)

(45) 発行日 平成23年8月31日(2011.8.31)

(24) 登録日 平成23年6月17日(2011.6.17)

(51) Int.Cl.

F 1

C 1 OM 177/00	(2006.01)	C 1 OM 177/00
C 1 OM 159/22	(2006.01)	C 1 OM 159/22
C 1 OM 159/24	(2006.01)	C 1 OM 159/24
C 1 ON 10/04	(2006.01)	C 1 ON 10:04
C 1 ON 20/00	(2006.01)	C 1 ON 20:00

Z

請求項の数 37 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-500177
(86) (22) 出願日	平成9年5月16日(1997.5.16)
(65) 公表番号	特表2000-511577(P2000-511577A)
(43) 公表日	平成12年9月5日(2000.9.5)
(86) 國際出願番号	PCT/EP1997/002698
(87) 國際公開番号	W01997/046646
(87) 國際公開日	平成9年12月11日(1997.12.11)
審査請求日	平成16年5月17日(2004.5.17)
(31) 優先権主張番号	9611316.2
(32) 優先日	平成8年5月31日(1996.5.31)
(33) 優先権主張国	英國(GB)

(73) 特許権者	595087772 エクソンモービル ケミカル パテンツ インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニュージャージー州 O 7036 リンデン イースト リンデン アベニュー 1900
(74) 代理人	100059959 弁理士 中村 梢
(74) 代理人	100067013 弁理士 大塚 文昭
(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属含有過塩基性清浄剤

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも2種の界面活性剤から誘導された界面活性剤系を有するカルシウム過塩基性清浄剤の製造方法であつて、

(A) 下記成分(a)、(b)及び(c)を含む混合液をオーバーベーシング剤で処理し、

(a) 下記(a1)及び(a2)より選ばれる界面活性剤：

(a1) 少なくとも2種の界面活性剤、その少なくとも1種は硫化又は非硫化フェノール又はその誘導体であり、他の1種又は少なくとももう1種はフェノール界面活性剤以外の界面活性剤であり、ここで、該過塩基性清浄剤の該界面活性剤系におけるフェノール界面活性剤の割合が、少なくとも15質量%であるような割合である；

(a2) 少なくとも2種の界面活性剤、その少なくとも1種は硫化又は非硫化サリチル酸又はその誘導体であり、他の1種又は少なくとももう1種はサリチル酸界面活性剤以外の界面活性剤である；

(b) 少なくとも1種の塩基性カルシウム化合物；及び

(c) 油、

該オーバーベーシング剤による処理が100 未満で行なわれる工程；

(B) (A)の生成物をヒートソーキング工程に供する工程；

(C) (B)の生成物に塩基性カルシウム化合物の量を更に加え、そのようにして得られた混合液をオーバーベーシング剤で処理し、前記処理が100 未満で行なわれる工程；及び

(D) (C)の生成物をヒートソーキング工程に供する工程

10

20

を含み、工程(B)又は工程(D)は任意であり、過塩基性清浄剤のTBNが少なくとも300であり、無機ハロゲン化物又はアンモニウム塩を使用せず、かつ二価アルコールを使用せずに行なわれることを特徴とする前記方法。

【請求項 2】

工程(A)における前記処理が少なくとも15で行なわれる、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

工程(A)における前記処理が80未満で行なわれる、請求項1又は2記載の方法。

【請求項 4】

工程(B)におけるヒートソーキングが15から反応混合液の還流温度より低い温度までの範囲の温度で行なわれる、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項 5】

工程(C)における前記オーバーベーシング剤による処理が少なくとも15で行なわれる、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6】

工程(C)における前記オーバーベーシング剤による処理が80未満で行なわれる請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 7】

工程(D)におけるヒートソーキングが15から反応混合液の還流温度より低い温度までの範囲の温度で行なわれる、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項 8】

工程(A)又は工程(C)における塩基性カルシウム化合物として水酸化カルシウムが用いられる、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 9】

工程(A)における該オーバーベーシング剤が二酸化炭素及び/又はホウ酸を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 10】

工程(C)における該オーバーベーシング剤が二酸化炭素及び/又はホウ酸を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 11】

工程(A)～(D)がメタノール、トルエン、及びその混合物より選ばれた溶剤の存在下に行なわれる、請求項1～10のいずれか1項に記載に記載の方法。

30

【請求項 12】

トルエンが用いられ、該カルシウム過塩基性清浄剤(油を除く)に対して少なくとも1.5質量%であるような量で存在する、請求項11記載の方法。

【請求項 13】

メタノールが用いられ、該カルシウム過塩基性清浄剤(油を除く)に対して少なくとも1.5質量%であるような量で存在する、請求項11又は12記載の方法。

【請求項 14】

工程(A)～(D)がメタノール、水、及びその混合物より選ばれた促進剤の存在下に行なわれる、請求項1～13のいずれか1項に記載の方法。

40

【請求項 15】

メタノールが用いられ、塩基性カルシウム化合物の最初の充填に対して少なくとも6質量%であるような量で存在する、請求項14記載の方法。

【請求項 16】

水が塩基性カルシウム化合物の最初の充填に対して少なくとも0.1質量%であるような量で用いられる、請求項14又は15記載の方法。

【請求項 17】

工程(D)に続いて塩基性カルシウム化合物を添加し、そのようにして得られた混合液をオーバーベーシング剤で処理する工程を含、請求項1～16のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 18】

50

該過塩基性清浄剤のTBNが少なくとも330である、請求項1～17のいずれか1項に記載の方法。

【請求項19】

該過塩基性清浄剤の標準化TBNが少なくとも450である、請求項1～18のいずれか1項に記載の方法。

【請求項20】

該過塩基性界面活性剤の40における粘度が高くても20,000mm<sup>2</sup>/sである、請求項1～19のいずれか1項に記載の方法。

【請求項21】

該過塩基性清浄剤の100における粘度が高くても2000mm<sup>2</sup>/sである、請求項1～20のいずれか1項に記載の方法。 10

【請求項22】

成分(a)が少なくとも1種のフェノール界面活性剤と少なくとも1種のサリチル酸界面活性剤を含む、請求項1～21のいずれか1項に記載の方法。

【請求項23】

該フェノールが存在する場合には、ヒドロカルビル置換フェノールである、請求項1～22のいずれか1項に記載の方法。

【請求項24】

該サリチル酸が存在する場合には、ヒドロカルビル置換サリチル酸である、請求項1～23のいずれか1項に記載の方法。 20

【請求項25】

該成分の質量比率が、該過塩基性清浄剤の該界面活性剤系にサリチル酸界面活性剤が存在する場合、サリチル酸界面活性剤の割合が少なくとも15質量%であるような割合である、請求項1～24のいずれか1項に記載の方法。

【請求項26】

該過塩基性清浄剤の該界面活性剤系の界面活性剤の少なくとも1種がスルホン酸又はその誘導体である、請求項1～25のいずれか1項に記載の方法。

【請求項27】

該スルホン酸がヒドロカルビル置換アリールスルホン酸である、請求項26記載の方法。

【請求項28】

該界面活性剤系が少なくとも1種のフェノール界面活性剤及び少なくとも1種のスルホン酸界面活性剤から誘導可能であり、該過塩基性清浄剤の界面活性剤における前記フェノールと前記スルホン酸の全割合が少なくとも75質量%である、請求項26又は27記載の方法。 30

【請求項29】

該界面活性剤系が少なくとも1種の硫化フェノール又はその誘導体及び少なくとも1種のスルホン酸又はその誘導体から誘導可能であり、該界面活性剤系におけるフェノール:スルホン酸の割合が15:85～95:5質量%の範囲にある、請求項26～28のいずれか1項に記載の方法。

【請求項30】

該界面活性剤系の界面活性剤の少なくとも1種がカルボン酸又はその誘導体である、請求項1～29記載のいずれか1項に記載の方法。 40

【請求項31】

該カルボン酸が(a)式R<sup>a</sup>-CH(R<sup>b</sup>)-COOH(式中、R<sup>a</sup>は炭素原子10～24個を有するアルキル基又はアルケニル基であり、R<sup>b</sup>は水素、炭素原子1～4個を有するアルキル基又はCH<sub>2</sub>COOH基である。)の酸及び(b)炭素原子36～100個を有するジ又はポリカルボン酸以外である、請求項30記載の方法。

【請求項32】

該カルボン酸誘導体がカルボキシル含有部分に炭素原子8～11個を有する、請求項30又は31記載の方法。

【請求項33】

50

該界面活性剤系が少なくとも1種のフェノール界面活性剤、少なくとも1種のスルホン酸界面活性剤及び少なくとも1種のカルボン酸界面活性剤から誘導可能であり、該過塩基性清浄剤の該界面活性剤系の全割合が少なくとも75質量%である、請求項1～32のいずれか1項に記載の方法。

【請求項34】

該界面活性剤系が少なくとも1種の硫化フェノール又はその誘導体、少なくとも1種のスルホン酸又はその誘導体及び少なくとも1種のカルボン酸又はその誘導体から誘導され、該過塩基性清浄剤の該界面活性剤系におけるフェノール:スルホン酸:カルボン酸の割合が5～90:5～90:5～90質量%の範囲にある、請求項1～32のいずれか1項に記載の方法。

【請求項35】

該過塩基性清浄剤の該界面活性剤系における前記フェノール、前記サリチル酸と前記スルホン酸の全割合が少なくとも75質量%である、請求項1～32のいずれか1項に記載の方法。

【請求項36】

該過塩基性清浄剤の該界面活性剤系が少なくとも1種の硫化フェノール又はその誘導体、少なくとも1種のサリチル酸又はその誘導体及び少なくとも1種のスルホン酸又はその誘導体から誘導され、該界面活性剤系におけるフェノール:サリチル酸:スルホン酸の割合が5～90:5～90:20～80質量%の範囲にある、請求項1～32のいずれか1項に記載の方法。

【請求項37】

該成分全ての質量比率が、TBN:界面活性剤%比が少なくとも11である過塩基性清浄剤を製造するような割合である、請求項1～36のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、潤滑剤添加剤として特に適切な組成物、特にカルシウム過塩基性(overbased)清浄剤、更に特に船舶用エンジンに有用な潤滑剤への添加剤として使用するのに適切な材料の製造方法に関する。

キャピタルコスト、メンテナンスコスト及びランニングコストを削減するために、船舶用エンジンの製造業者は燃料や潤滑剤の消費を最小にするように設計された新しいエンジンを製造し、摩耗を減少しオーバーホールを先に延ばす潤滑剤を供給するように供給者に厳しい要求を提起している。清浄性、酸化防止性及びさび止めを与えかつイオウ含有燃料からの腐食性酸を中和する潤滑剤添加剤が依然として求められている。過塩基性清浄剤は、それらの必要な役割の全てを満たすことができるユニークなものである。

エンジンの製造業者と使用者によって提起された要求の結果として、潤滑剤の配合者は有効性を維持しつつ処理速度を減少させるために全塩基価(TBN)の高い過塩基性清浄剤を探求している。(本明細書における過塩基性清浄剤のTBNはASTM D2896で測定したTBN、mgKOH/gである。)また、添加剤として高度に有効でありながら既存の製品よりコストが効果的でありかつ比較的調製及び処理しやすい製品が求められている。

潤滑剤添加剤としての使用に適切な金属含有過塩基性清浄剤は、典型的には、油中濃縮物として調製される。その濃縮物においては、塩基性金属含有物質が、例えば、石炭酸、サリチル酸、スルホン酸又はナフテン酸アニオンを含む界面活性剤系によって油中分散液又は溶液として維持される。

過塩基性清浄剤は、はじめは単一の種類のアニオン、例えば、石炭酸基又はスルホン酸基の1種又は複数種を含有したが、長い間に異なった種類のアニオンをもつ過塩基性清浄剤を2種以上添加するか又は2種以上の異なった種類のアニオンがオーバーベーシング処理で混合されるハイブリッド材料を製造することによって得られる2種類以上のアニオンを含有する組成物が得られるようになった。

塩基性物質としてアルカリ又はアルカリ土類金属化合物が用いられ、カルシウム化合物がもっともよく用いられる。

多くの用途、例えば、船舶用エンジンに有用な潤滑剤のためには、過塩基性清浄剤が相対的に高割合の石炭酸アニオン及び/又はサリチル酸アニオンを含有することが有効性を最大にするために望ましい。その過塩基性清浄剤は、他の用途にも有用である。

10

20

30

40

50

本発明は、少なくとも2種の界面活性剤から誘導された界面活性剤系を有するカルシウム過塩基性清浄剤の製造方法であって、

(A)(a)が下記(a1)及び(a2)より選ばれる成分(a)、(b)及び(c)を含む混合液をオーバーベーシング剤(後に定義される)で処理し、

(a1)少なくとも2種の界面活性剤、その少なくとも1種は硫化又は非硫化フェノール又はその誘導体であり、他の1種又は少なくとももう1種はフェノール界面活性剤以外の界面活性剤である；

(a2)少なくとも2種の界面活性剤、その少なくとも1種は硫化又は非硫化サリチル酸又はその誘導体であり、他の1種又は少なくとももう1種はサリチル酸界面活性剤以外の界面活性剤である；

(b)少なくとも1種の塩基性カルシウム化合物；及び

(c)油、

該オーバーベーシング剤による処理が100 未満で行なわれる工程；

(B)(A)の生成物をヒートソーキング工程に供する工程；

(C)(B)の生成物に塩基性カルシウム化合物の量を更に添加し、そのようにして得られた混合液をオーバーベーシング剤で処理し、前記処理が100 未満で行なわれる工程；及び

(D)(C)の生成物をヒートソーキング工程に供する工程

を含み、工程(B)又は工程(D)は任意であるが、工程(B)と工程(D)は共に含まれることが好ましく、該成分全ての質量比率はTBNが少なくとも300である過塩基性清浄剤を製造するような割合である、前記方法を提供する。

“カルシウム過塩基性清浄剤”とは、塩基性金属含有物質の金属カチオンが実質的にカルシウムカチオンである過塩基性清浄剤を意味する。塩基性金属含有物質に少量の他のカチオンを存在させてもよいが、塩基性金属含有物質中典型的には少なくとも80モル%、更に典型的には少なくとも90モル%、例えば、少なくとも95モル%のカチオンがカルシウムイオンである。カルシウム以外のカチオンも、例えば、カチオンがカルシウム以外の金属である界面活性剤の塩の過塩基性清浄剤の製造における使用から誘導される。

過塩基性清浄剤における界面活性剤の%、及び界面活性剤系における個々の界面活性剤、例えば、フェノールの%は、過塩基性清浄剤の“標準化TBN”がどのように求められるかを示す下記の方法によって測定した%である。

### 1. 過塩基性清浄剤の透析及び標準化TBNの定量

既知量(Ag、約20g)の液体過塩基性清浄剤(実質的に潤滑油添加剤を含まない)を、ソックルスレー抽出器(高さ150mm×内径75mm)において1時間当たり3~4回の速度のサイフォンで吸い上げるn-ヘキサンを用いて20時間膜を透析させる。膜は、実質的に全ての金属含有物質を保持しつつ実質的に全ての試料の残りを通過させるものでなければならない。適切な膜の例は、トロジヤンスの商品名でカーターワランス社の事業部、カータースプロダクツ、ニューヨークNY 10105から販売されているガムゴム膜である。透析工程の完了で得られた透析物と残留物を蒸発乾固し、次に、残存している揮発性物質を真空オープン(1トル未満又は約130Pa未満において100 )で除去する。乾燥した残留物のグラム質量をBとする。液体試料中の過塩基性清浄物質の%(C)は次の式で示される。

$$C = \frac{B}{A} \times 100\%$$

過塩基性清浄剤の“標準化TBN”(即ち、希釈剤量に依存しない方法で表されたTBN)は、乾燥残留物に対してASTM D2896に準じて測定したTBNである。

透析法のバックグラウンド情報は、Ames,R.& Albaugh,E.W., “Chromatography in Petroleum Analysis”, Altgelt,K.H.& Gouw,T.H., Eds, p.417-422, Marcel Dekker, Inc. ニューヨーク&バーゼル, 1979に示されている。

### 2. TBN:界面活性剤%比の定量

8.1.1. 項で少なくとも200mlの25容量%塩酸(sp.gr.1.18)を用いる以外は、既知量(Dg、約10g)の乾燥残留物をASTM D3712の8.1~8.1.2項に記載されているように加水分解する。塩酸の使用量は、過塩基性清浄剤の有機物質(界面活性剤)と無機物質(カルシウム含有物質、例

10

20

30

40

50

えば、塩化カルシウム)への酸性化/加水分解を行なうのに十分な量である。合わせたエーテル抽出液は、無水硫酸ナトリウムを通過させることにより乾燥する。硫酸ナトリウムを純粋なエーテルですすぎ、合わせたエーテル溶液を蒸発乾固(約110℃)して加水分解した残留物を得る。加水分解した乾燥残留物のグラム質量をEとする。

最初の液体過塩基性清浄剤中の全界面活性剤の%、Yは次の式で示され、

$$Y = \frac{E}{D} \times C$$

TBN: 界面活性剤%比、Xは次の式で示される。

$$X = \frac{\text{液体過塩基性清浄剤のTBN}}{Y}$$

10

Xを求めるにあたり遊離形態の界面活性剤の質量(即ち、塩又は他の誘導体の形ではない)を用いることは留意される。簡単には、Xはたいてい本明細書では“TBN: 界面活性剤%比”を意味し、請求の範囲や本明細書の他の個所に記載されるX値である。

### 3. 界面活性剤系における個々の界面活性剤(遊離形態)の定量

下記の方法は、過塩基性清浄剤から誘導された加水分解した界面活性剤混合物から個々の界面活性剤を加水分解した形で単離する。下記に示されるように各界面活性剤の割合は加水分解した界面活性剤混合物中の加水分解した形の個々の界面活性剤の質量割合である。従って、例えば、過塩基性清浄剤が石炭酸カルシウム/スルホン酸カルシウム/サリチル酸カルシウム界面活性剤系を含む場合、界面活性剤系における個々の界面活性剤の割合は各々フェノール、スルホン酸とサリチル酸の割合として表される。

20

個々の界面活性剤の割合は、下記の方法によって求められる。

上記の得られた加水分解乾燥残留物既知量(Fg、約1g)を60~100USメッシュフロリジルを充填したフリットガラスカラムの上部に入れる。フロリジルは、CAS No. 8014-97-9をもつケイ酸マグネシウムである。カラムを、極性が大きくなっていく7種の溶剤、即ち、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、エチルエーテル、アセトン、メタノール及び最後にクロロホルム50容量%、イソプロパノール44容量%とアンモニア溶液(sp. gr. 0.88)6容量%の混合液各々250ml部で溶離する。各画分を集め、蒸発乾固し、得られた残留物の重量を計り、分析して画分に含まれる界面活性剤の量(G<sup>1</sup>、G<sup>2</sup>、G<sup>3</sup>...g)と種類を求める。

画分(又は加水分解残留物)の分析は、例えば、当業者に既知のクロマトグラフィー法、分光法及び/又は滴定(呈色指示薬又は電位差)法によって行なわれる。過塩基性清浄剤がスルホン酸塩界面活性剤とサリチル酸塩界面活性剤を含有する場合、それらの界面活性剤の加水分解によって得られたスルホン酸とサリチル酸は、通常、カラムから一緒に溶離される。その場合にも混合液中に含むスルホン酸の割合を求めることが必要である場合にも混合液中のスルホン酸の割合はEpton, Trans. Far. Soc. April. 1948, 226に記載された方法によって求められる。

30

上記の方法においては、ある界面活性剤の加水分解した形の質量(グラム、H<sup>1</sup>とする)をそれを含有している画分から求め、最初の過塩基性清浄剤の界面活性剤系における界面活性剤の割合は下記の通りである。

$$\frac{H^1}{F} \times 100\%$$

40

界面活性剤系に対する個々の界面活性剤(遊離形態、即ち、塩又は他の誘導体の形ではない)の%(質量)は、“反応性成分”的%が界面活性剤の出発物質の各々に対して既知であれば出発物質として用いられる界面活性剤の割合から予想される。(“反応性成分”という用語は本明細書の実施例の表1及び表2の注1に定義される。)次に、液体過塩基性生成物中の全界面活性剤(遊離形態)の%が予想され、TBN: 界面活性剤%比が求められる。更に、液体過塩基性生成物中の過塩基性清浄剤物質の割合(即ち、油又は非反応性界面活性物質でない液体過塩基性生成物の割合)が既知であれば標準化TBNが予想される。

上記の予想値と測定値の間に良好な相関が見られた。

本発明の過塩基性清浄剤は、ハイブリッド過塩基性清浄剤、即ち、2種以上の界面活性剤を含む混合物を過塩基性にすることにより得られた過塩基性清浄剤であることが好ましい

50

。過塩基性にするべき混合物中の界面活性剤の少なくとも1種は、以前に調製された過塩基性清浄剤中に存在していてもよい。

過塩基性にするべき混合液が遊離塩基性カルシウム化合物、即ち、オーバーベーシング剤と反応させるために用いられる塩基性カルシウム化合物を含むことは理解される。“オーバーベーシング剤”とは、界面活性剤系によって油中分散液又は溶液として維持される塩基性カルシウム含有物質を形成する塩基性カルシウム化合物(b)と反応することができる物質又は化合物を意味する。1以上のオーバーベーシング工程がある場合、所望されるならば異なるオーバーベーシング剤が異なる工程に用いられる。個々のオーバーベーシング工程において、所望される場合にはオーバーベーシング剤の混合物が用いられる。

適切なオーバーベーシング剤の例は、二酸化炭素、ホウ素源、例えば、ホウ酸、二酸化イオウ、硫化水素及びアンモニアである。好ましいオーバーベーシング剤は、二酸化炭素又はホウ酸又はその2つの混合物である。最も好ましいオーバーベーシング剤は二酸化炭素であり、便宜上、オーバーベーシング剤による処理は一般に“炭酸化”を意味する。特にことわらない限り、本明細書における炭酸化の言及が他のオーバーベーシング剤との処理の言及を包含することは理解される。

有利には、炭酸化工程の完了時に塩基性カルシウム化合物(b)の一部は炭酸化されないままである。有利には、15質量%まで、特に11質量%までの塩基性カルシウム化合物が炭酸化されていない。

上で示したように、炭酸化は100 未満で行なわれる。炭酸化は、典型的には少なくとも15 、好ましくは少なくとも25 で行なわれる。炭酸化は、有利には80 未満、更に有利には60 未満、好ましくは高くても50 、更に好ましくは高くても40 、特に高くても35 で行なわれる。有利には、温度はわずかにばらつきはあるが各炭酸化工程中実質的に一定に維持される。1を超える炭酸化工程がある場合、双方又は全部の炭酸化工程は実質的に同じ温度で行なわれることが好ましいが、所望される場合、各工程が100 未満で行なわれるならば異なる温度が用いられる。

炭酸化は、大気圧、超大気圧又は大気圧未満で行なわれる。好ましくは、炭酸化は大気圧で行なわれる。

有利には、第1炭酸化工程(及び好ましくは用いられる場合の第2又は後続の各炭酸化工程)に続いて“ヒートソーキング”工程が行なわれ、混合液が、炭酸化が行なわれる温度より通常は高い選定温度範囲(又は選定温度)でそれ以後の処理工程が行なわれる前の時間、化学試薬を添加せずに維持される。混合液は、通常、ヒートソーキング中攪拌される。ヒートソーキングは、典型的には少なくとも30分間、有利には少なくとも45分間、好ましくは少なくとも60分間、特に少なくとも90分間行なわれる。ヒートソーキングが行なわれる温度は、典型的には15 から反応混合物の還流温度より低い温度までの範囲、好ましくは25~60 であり、ヒートソーキング工程中に系から材料(例えば、溶剤)が実質的に除去されないような温度でなければならない。ヒートソーキングは、生成物の安定化、固体分の溶解及び過性を援助する効果があることがわかった。

好ましくは、第1炭酸化工程(及び用いられる場合のヒートソーキング工程)に続いて、塩基性カルシウム化合物(成分(b))量が更に混合液に添加され、混合液が再び炭酸化され、第2炭酸化工程に続いてヒートソーキング工程が行なわれることが有利である。

塩基性カルシウム化合物の1回以上の添加及び続いての炭酸化を用い、有利には各炭酸化工程に続いてヒートソーキング工程が行なわれることにより低粘度の生成物が得られる。これは、本発明の重要な態様である。更に、TBNが高く、TBN:界面活性剤%比が高く、都合のよい粘度を有する生成物がこの段落に述べられる工程の使用により得られる。各々の場合において、数の少ない工程において同量の塩基性カルシウム化合物とオーバーベーシング剤で処理することにより得られる生成物と比較する。

過塩基性清浄剤の製造において使用するための塩基性カルシウム化合物としては、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、カルシウムアルコキシド及びカルボン酸カルシウムが含まれる。好ましくは酸化カルシウム、特に水酸化カルシウムが用いられる。所望される場合には、塩基性化合物の混合物が用いられる。

10

20

30

40

50

オーバーベーシング剤によって過塩基性にするべき混合液は、通常、水を含まなければならず、1種以上の溶剤、促進剤又はオーバーベーシング処理に一般に用いられる他の物質を含んでもよい。

適切な溶剤の例は、芳香族溶剤、例えば、ベンゼン、アルキル置換ベンゼン、例えば、トルエン又はキシレン、ハロゲン置換ベンゼン及び低級アルコール(炭素原子8個までを有する)である。好ましい溶剤はトルエン及び/又はメタノールである。トルエンの使用量は、カルシウム過塩基性清浄剤(油を除く)に対するトルエンが少なくとも1.5質量%、好ましくは少なくとも15質量%、更に好ましくは少なくとも45質量%、特に少なくとも60質量%、更に特に少なくとも90質量%であることが有利である。実用的/経済的理由で、前記トルエンは、典型的には多くても1200質量%、有利には多くても600質量%、好ましくは多くても500質量%、特に多くても150質量%である。メタノールの使用量は、カルシウム清浄剤(油を除く)に対するメタノールが少なくとも1.5質量%、好ましくは少なくとも15質量%、更に好ましくは少なくとも30質量%、特に少なくとも45質量%、更に特に少なくとも50質量%であることが有利である。実用的/経済的理由で、前記メタノール(溶剤として)は、典型的には多くても800質量%、有利には多くても400質量%、好ましくは多くても200質量%、特に多くても100質量%である。上記%は、トルエンとメタノールが共に用いられても別々に用いられてもあてはまる量である。

本発明に使用するために好ましい促進剤は、メタノールと水である。メタノールの使用量は、塩基性カルシウム化合物、例えば、水酸化カルシウムの最初の充填量(即ち、第2又は後続工程で添加される塩基性カルシウム化合物を除く)に対するメタノールが少なくとも6質量%、好ましくは少なくとも60質量%、更に好ましくは少なくとも120質量%、特に少なくとも180質量%、更に特に少なくとも210質量%であることが有利である。実用的/経済的理由で、前記メタノール(促進剤として)は、典型的には多くても3200質量%、有利には多くても1600質量%、好ましくは多くても800質量%、特に多くても400質量%である。最初の反応混合液中の水の量(オーバーベーシング剤で処理する前)は、塩基性カルシウム化合物の最初の充填量(即ち、第2又は後続工程で添加される塩基性カルシウム化合物を除く)に対する水が少なくとも0.1質量%、好ましくは少なくとも1質量%、更に好ましくは少なくとも3質量%、特に少なくとも6質量%、更に特に少なくとも12質量%、特別に少なくとも20質量%であることが有利である。実用的/経済的理由で、前記水は典型的には多くても320質量%、有利には多くても160質量%、好ましくは多くても80質量%、特に多くても40質量%である。用いられる反応成分が無水物でない場合には、反応混合液中の水の割合は成分中の水と界面活性剤の中和によって生じる水も考慮しなければならない。特に、界面活性剤自体に存在する水を考慮しなければならない。

有利には、反応媒体は、メタノール、水(少なくとも一部は塩生成中に生じる)及びトルエンを含む。

所望される場合には、炭酸化を促進するために、ろ過性を向上させるために又は過塩基性清浄剤の粘度付与剤として低分子量カルボン酸(炭素原子1~7個)、例えば、ギ酸、無機ハロゲン化物又はアンモニウム化合物が用いられる。しかしながら、本発明の過塩基性清浄剤は、無機ハロゲン化物又はアンモニウム塩触媒、例えば、低級カルボン酸又はアルコールのアンモニウム塩の使用を必要としない方法によって調製され、ハロゲン化物又はアンモニウム触媒から誘導される基を含まないことが好ましい。(無機ハロゲン化物又はアンモニウム塩がオーバーベーシング処理に用いられる場合、触媒は、通常、最終過塩基性清浄剤に存在する。)更に、本発明は、高温で操作する場合に用いられる2価アルコール(例えば、エチレングリコール)のような試薬の使用を必要としない方法で調製される。従つて、製造された過塩基性清浄剤は、2価アルコール又はその残基を含まないことが好ましい。

本発明は、また、本発明の方法によって調製した過塩基性清浄剤、その清浄剤を含む濃縮物、及び発明に従つて調製した過塩基性清浄剤を含む油系組成物、特に潤滑油、特に船舶用潤滑油を提供する。

処理の容易さのために、本発明の過塩基性清浄剤又は本発明に従つて調製した過塩基性清

10

20

30

40

50

淨剤のKV<sub>40</sub>は、有利には多くても20,000mm<sup>2</sup>/s、好ましくは多くても10,000mm<sup>2</sup>/s、特に多くても5,000mm<sup>2</sup>/sであり、KV<sub>100</sub>が多くても2,000mm<sup>2</sup>/s、好ましくは多くても1,000mm<sup>2</sup>/s、特に多くても500mm<sup>2</sup>/sである。本明細書を通して粘度はASTM D445に準じて測定される。

本発明に従って調製した過塩基性清浄剤のTBNは、有利には少なくとも330、好ましくは少なくとも350、更に好ましくは少なくとも400、特に少なくとも450である。本明細書において後に示されるように、本発明の重要な態様は、許容しうる粘度を有しつつ所望される場合には界面活性剤系において相対的に高割合の石炭酸塩及び/又はサリチル酸塩界面活性剤を含む高TBN過塩基性清浄剤の提供である。

本発明は、また、標準化TBM(本明細書に定義される)の高い過塩基性清浄剤の調製を可能にする。従って、例えば、調製した過塩基性清浄剤の標準化TBNは450以上、特に460以上、有利には少なくとも500、更に有利には少なくとも550、好ましくは少なくとも600、更に好ましくは少なくとも650である。

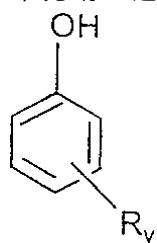
TBN:界面活性剤%比は、指定されたTBNの過塩基性清浄剤を調製するために必要とされる(相対的に高価な)界面活性剤の量を示す。本発明に従って調製した過塩基性清浄剤のTBN:界面活性剤%比は、有利には少なくとも12、好ましくは少なくとも13、更に好ましくは少なくとも14、特に少なくとも16、更に特に少なくとも19、特別には少なくとも21である。適切な出発物質/反応条件においては、25以上まで又は30以上のようなそれ以上、例えば、35以上又は40以上の比が得られる。

本発明の過塩基性清浄剤又は本発明に従って調製した過塩基性清浄剤の界面活性剤系が誘導可能な又は誘導される界面活性剤は、少なくとも1個のヒドロカルビル基、例えば、芳香族環上の置換基として含むことが好ましい。本明細書に用いられる“ヒドロカルビル”という用語は、関与する基が主に水素と炭素原子から構成されるが基の実質的な炭化水素の特性を損ねるのに不十分な割合で他の原子又は基の存在を除外しない。有利には、本発明で使用するための界面活性剤中のヒドロカルビル基は、脂肪族基、好ましくはアルキル基又はアルキレン基、特にアルキル基であり、直鎖でも分枝鎖でもよい。界面活性剤の全炭素原子数は、所望の油溶解性を与えるのに十分でなければならない。

本発明の過塩基性清浄剤を調製する場合、金属塩以外の誘導体が塩基性カルシウム化合物(b)と反応して界面活性剤のカルシウム塩を形成するならば1種以上の界面活性剤は所望される場合にはその誘導体の形で用いられる。これがその関係において不適切であることが明らかでない限り、界面活性剤の“遊離”(非塩)形態に対する個々の界面活性剤の下記の説明及び本明細書の他の個所の言及は、界面活性剤の適切な誘導体に対する言及を包含する。好ましい界面活性剤のある種の適切な誘導体の例は、フェノールのアンモニウム塩、金属塩又はエステル;サリチル酸のアンモニウム塩、金属塩、エステル、無水物、酸塩化物又はアミド;カルボン酸のアンモニウム塩、金属塩、エステル、無水物、酸塩化物又はアミド;及びスルホン酸のアンモニウム塩、金属塩、エステル又は無水物である。

本発明で用いられるフェノールは、非硫化でもよく、好ましくは硫化される。更に、本明細書で用いられる“フェノール”という用語は、1個を超えるヒドロキシル基を含むフェノール(例えば、アルキルカテコール)又は縮合芳香環(例えば、アルキルナフトール)及び化学反応によって修飾されたフェノール、例えば、アルキレン架橋フェノール及びマンニッヒ塩基縮合フェノール;及びザリゲニン型フェノール(塩基性条件下でフェノールとアルデヒドの反応によって製造される)が含まれる。

本発明の過塩基性清浄剤が誘導される好ましいフェノールは下記式を有する。



10

20

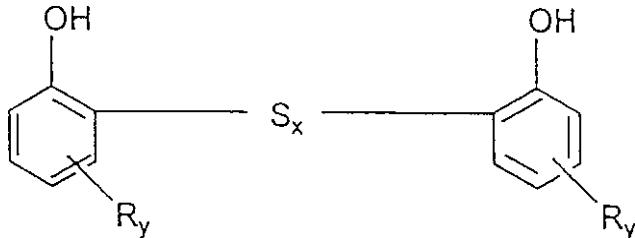
30

40

50

(式中、Rはヒドロカルビル基を示し、yは1~4を示す。) yが1より大きい場合、ヒドロカルビル基は同じでも異なってもよい。

潤滑油の過塩基性清浄剤においては、フェノールは硫化形態でよく用いられる。硫化ヒドロカルビルフェノールは、典型的には、下記式で表される。



10

(式中、xは通常は1~4である。)ある場合には、2個を超えるフェノール分子がSx橋で結合される。

上記式において、Rで表されるヒドロカルビル基は、有利にはアルキル基であり、有利には炭素原子5~100個、好ましくは5~40個、特に9~12個を有し、全てのRの炭素原子の平均数は油中の溶解性を十分に行なわせるために少なくとも約9である。好ましいアルキル基は、ノニル(トリプロピレン)基である。

下記の説明においては、ヒドロカルビル置換フェノールは便宜上アルキルフェノールと言われる。

硫化フェノール又は硫化石炭酸塩を調製するのに使用するための硫化剤は、アルキルフェノールモノマー基間に-(S)x-架橋基を導入する化合物又は元素とすることができます。従って、反応は、元素のイオウ又はそのハロゲン化物、例えば、二塩化イオウ又は更に好ましくは一塩化イオウで行なわれる。元素のイオウが用いられる場合、硫化反応はアルキルフェノール化合物を50~250、好ましくは少なくとも100で加熱することにより行なわれる。元素のイオウを使用することにより、典型的には、上記の架橋基-(S)x-の混合物が得られる。イオウハロゲン化物を使用する場合には、硫化反応はアルキルフェノールを-10~120、好ましくは少なくとも60で処理することにより行なわれる。反応は、適切な希釈剤の存在下で行なわれる。希釀剤は、有利には実質的に不活性な有機希釀剤、例えば、鉱油又はアルカンを含む。いずれにしても反応は実質的に反応させるのに十分な時間行なわれる。通常は、硫化剤1当量あたり0.1~5モルのアルキルフェノールを用いることが好ましい。

20

元素のイオウが硫化剤として用いられる場合、塩基性触媒、例えば、水酸化ナトリウム又は有機アミン、好ましくは複素環アミン(例えば、モルホリン)を用いることが望ましい。硫化法の詳細は当業者に周知である。

30

調製される方法に無関係に、過塩基性清浄剤を調製するのに有効な硫化アルキルフェノールは一般的には希釀剤と未反応アルキルフェノールを含み、硫化アルキルフェノールの質量に対して一般的には2~20質量%、好ましくは4~14質量%、最も好ましくは6~12質量%を含有する。

上記に示されるように、本明細書に用いられる用語“フェノール”は、例えば、アルデヒドとの化学反応によって修飾されたフェノール、及びマンニッヒ塩基縮合フェノールを包含する。

40

本発明に用いられるフェノールが修飾されるアルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、プロピオンアルデヒド及びブチルアルデヒドが含まれる。好ましいアルデヒドはホルムアルデヒドである。本発明の使用に適切なアルデヒド修飾フェノールは、例えば、米国特許出願第5 259 967号に記載されている。

マンニッヒ塩基縮合フェノールは、フェノール、アルデヒドとアミンの反応によって調製される。適切なマンニッヒ塩基縮合フェノールの例は、英国出願第2 121 432号に記載されている。

一般的に、フェノールは、置換基がフェノールの界面活性剤の特性を著しく損なわなければ上記以外の置換基が含まれてもよい。そのような置換基の例は、メトキシ基やハロゲン

50

原子である。

本発明の方法においては、成分の質量比率は過塩基性清浄剤の界面活性剤系にフェノール界面活性剤が存在する場合又はサリチル酸が存在する場合の、本明細書に記載されるように測定した割合が少なくとも15質量%、有利には少なくとも25質量%、好ましくは少なくとも35質量%、更に好ましくは少なくとも45質量%、特に少なくとも55質量%、更に特に少なくとも70質量%であるような割合であることが有利である。

出発物質として用いられる界面活性剤の少なくとも1種は、硫化又は非硫化サリチル酸又はその誘導体とすることができる。

本発明に用いられるサリチル酸は、非硫化でも硫化されてもよく、化学的に修飾されても及び/又は、例えば、上記フェノールのように追加の置換基を含んでもよい。ヒドロカルビル置換サリチル酸を硫化するのに上記と同じ方法が用いられ、当業者に周知である。サリチル酸は、典型的には、コルベ・シュミット法によりフェノキシドのカルボキシル化によって調製され、その場合、一般的には非カルボキシル化フェノールとの混合物で得られる(通常は希釀剤中)。

本発明の過塩基性清浄剤が誘導される油溶性サリチル酸における好ましい置換基は、上記フェノールの説明でRで表される置換基である。アルキル置換サリチル酸においては、アルキル基は炭素原子を有利には5~100個、好ましくは9~30個、特に14~20個含む。

過塩基性清浄剤が誘導される界面活性剤の少なくとも1種は、スルホン酸又はその誘導体である。

本発明に従って用いられるスルホン酸は、典型的には、ヒドロカルビル置換、特にアルキル置換芳香族炭化水素、例えば、蒸留及び/又は抽出による石油の分別より得られたもののスルホン化、又は芳香族炭化水素のアルキル化によって得られる。例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ビフェニル又はそのハロゲン誘導体、例えば、クロロベンゼン、クロロトルエン又はクロロナフタレンをアルキル化することにより得られるものが挙げられる。芳香族炭化水素のアルキル化は、触媒の存在下にハロパラフィン、パラフィンの脱水素によって得られるオレフィン、及びポリオレフィン、例えば、エチレン、プロピレン及び/又はブテンのポリマーのような炭素原子約3~100個以上を有するアルキル化剤で行なわれる。アルキルアリールスルホン酸は、通常は炭素原子約7~約100個又はそれ以上を含む。その供給源に依存してアルキル置換芳香族部分に対して炭素原子約16~約80個、又は炭素原子12~40個を含むことが好ましい。

スルホン酸塩を得るためにそのアルキルアリールスルホン酸を中和する場合、反応混合液中に炭化水素溶剤及び/又は希釀油、及び促進剤や粘度制御剤が含まれる。

本発明に用いられる他の種類のスルホン酸は、アルキルフェノールスルホン酸を含む。そのスルホン酸は硫化される。硫化されても硫化されなくてもそのスルホン酸はフェノールに匹敵する界面活性剤よりスルホン酸に匹敵する界面活性剤特性をもつと考えられる。

本発明に使用するのに適切なスルホン酸としては、アルキルスルホン酸も含まれる。その化合物においては、アルキル基は炭素原子を適切には9~100個、有利には12~80個、特に16~60個含む。

所望される場合、過塩基性清浄剤における界面活性剤系が誘導される界面活性剤の少なくとも1種はカルボン酸である。

本発明に用いられるカルボン酸としては、モノ及びジカルボン酸が含まれる。好ましいモノカルボン酸は、炭素原子1~30個、特に8~24個を有するものである。(本明細書がカルボン酸中の炭素原子数を示す場合、カルボキシル基内の炭素原子がその数に含まれる。)モノカルボン酸の例は、イソオクタン酸、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸及びベヘン酸である。イソオクタン酸は、所望される場合、商品名“セカノイック”としてエクソンケミカルから販売されているC<sub>8</sub>酸異性体の混合物の形で用いられる。他の適切な酸は、炭素原子で第三置換を有するもの及び2個を超える炭素原子がカルボキシル基を分けているジカルボン酸である。更に、35個を超える炭素原子、例えば、炭素原子36~100個を有するジカルボン酸も適切である。不飽和カルボン酸は硫化される。サリチル酸は本明細書のためにはカルボキシル基を含むが、別の界面活性剤とみなされ、カルボン酸の界

10

20

30

40

50

面活性剤であるとみなされない。(ヒドロキシル基も含むがフェノール界面活性剤とはみなされない。)

本発明の態様においては、カルボン酸/誘導体が用いられる場合には(a)式 $R^a-CH(R^b)-COOH$ (式中、 $R^a$ は炭素原子10~24個を有するアルキル基又はアルケニル基であり、 $R^b$ は水素、炭素原子1~4個を有するアルキル基又は $CH_2COOH$ 基である。)の酸又はその酸無水物、酸塩化物又はエステル、又は(b)炭素原子36~100個を有するジ又はポリカルボン酸又はその酸無水物、酸塩化物又はエステルではない。本発明の他の態様においては、カルボン酸/誘導体が用いられる場合にはカルボキシル含有部分に炭素原子8~11個を有する。

本発明の態様においては、更に、カルボン酸/誘導体が用いられる場合にはカルボキシル含有部分に11個を超える炭素原子を有するモノカルボン酸/誘導体ではない。他の態様においては、カルボン酸/誘導体はカルボキシル含有部分に11個を超える炭素原子を有するジカルボン酸/誘導体ではない。他の態様においては、カルボン酸/誘導体はカルボキシル含有部分に11個を超える炭素原子を有するポリカルボン酸/誘導体ではない。別の態様においては、カルボン酸界面活性剤はヒドロカルビル置換コハク酸又はその誘導体ではない。

本発明に用いられる他の界面活性剤の例としては、次の化合物及びその誘導体:ナフテン酸、特にアルキル基1個以上を含むナフテン酸、ジアルキルホスホン酸、ジアルキルチオホスホン酸及びジアルキルジチオホスホン酸、高分子量(好ましくはエトキシル化)アルコール、ジチオカルバミン酸、チオホスフィン、及び分散剤が挙げられる。その種類の界面活性剤は当業者に周知である。

界面活性剤が塩の形で用いられる場合、適切なカチオンは、例えば、第四窒素イオン又は好ましい金属イオンを存在させることができる。適切な金属イオンとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金属(マグネシウムを含む)及び遷移金属が含まれる。適切な金属の例としては、リチウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、銅、亜鉛及びモリブデンが挙げられる。好ましくはリチウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム及びカルシウム、更に好ましくはリチウム、ナトリウム、マグネシウム及びカルシウム、特にカルシウムである。界面活性剤の中和は、オーバーベーシング工程に用いられる塩基性カルシウム化合物(b)の添加前に又は前記塩基性カルシウム化合物によって行なわれる。

所望される場合には、異なる群から少なくとも1種の界面活性剤が存在するならば界面活性剤のいずれか1つの群の2種以上の混合物が本発明の過塩基性清浄剤を調製するのに用いられる。従って、例えば、芳香環に置換基を導入する多くの方法は化合物の混合物をもたらし、通常は成分を相互に分離せずにその混合物を用いることが便利である。

本明細書においては、過塩基性清浄剤がある指定された界面活性剤から調製されると言われる場合、過塩基性清浄剤の界面活性剤系における界面活性剤(遊離形態)の全割合は有利には少なくとも75質量%、好ましくは少なくとも85質量%、特に少なくとも95質量%である。

本発明の実施態様においては、界面活性剤系は少なくとも1種の硫化フェノール又はその誘導体及び少なくとも1種のスルホン酸又はその誘導体から誘導可能であり、界面活性剤系におけるフェノール:スルホン酸の、本明細書に記載されるように測定した割合は15:85~95:5質量%、好ましくは30:70~70:30質量%、特に40:60~60:40質量%の範囲にある。

本発明の他の実施態様においては、界面活性剤系は少なくとも1種の硫化フェノール又はその誘導体、少なくとも1種のスルホン酸又はその誘導体及び少なくとも1種のカルボン酸又はその誘導体から誘導され、過塩基性界面活性剤の界面活性剤系におけるフェノール:スルホン酸:カルボン酸の、本明細書に定義されるように測定した割合は、5~90:5~90:5~90質量%;好ましくは20~80:10~50:10~50質量%;特に30~70:10~30:10~30質量%の範囲にある。

本発明の他の有利な態様においては、過塩基性界面活性剤の界面活性剤系は少なくとも1種の硫化フェノール又はその誘導体、少なくとも1種のサリチル酸又はその誘導体及び少なくとも1種のスルホン酸又はその誘導体から誘導され、界面活性剤系におけるフェノー

10

20

30

40

50

ル: サリチル酸:スルホン酸の、本明細書に記載されるように測定した割合は、5~90:5~90:20~80質量%; 好ましくは20~80:10~50:10~50質量%; 特に30~50:25~45:15~35質量%の範囲にある。

本発明は、過塩基性清浄剤の(相対的に高価な)界面活性剤成分の量を最少にしつつ高TBN過塩基性石炭酸塩を得ることを可能にする。即ち、本発明は、相対的に高いTBN:界面活性剤%比を有する過塩基性清浄剤を得ることを可能にする。これは、船舶用エンジンが高TBN過塩基性清浄剤を含む比較的多量の潤滑剤(例えば、舶用ディーゼルシリンダー潤滑剤(MD CL)は“非循環式給油”潤滑剤である)を必要とする船舶用の潤滑剤の場合に特に有利であるが、他の潤滑剤、例えば、クランクケース潤滑剤の場合にも有利である。更に、本発明は、界面活性剤系が相対的に高い割合の石炭酸塩及び/又はサリチル酸塩を含む場合でさえ粘性が相対的に小さい非常に効果的な過塩基性清浄剤を与えることを可能にする。

粘性の小さい高TBNカルシウム過塩基性のスルホン酸塩とカルボン酸塩は以前に知られていた。相対的に高価な界面活性剤の必要量を最少にしつつ相対的に高割合の石炭酸塩及び/又はサリチル酸塩(即ち、多くの用途、例えば、船舶用潤滑剤において良好な性能レベルを与える)を含むことができ、かつTBNが高く粘性が小さい界面活性剤系を含むカルシウム過塩基性清浄剤の提供は、著しい技術的進歩を意味する。

更に、典型的には相対的に高い炭酸化温度、例えば、100°Cを超える温度を用いた以前に提案された過塩基性石炭酸塩及び/又はサリチル酸塩清浄剤の調製方法及び多くの以前の提案において炭素原子を少なくとも12個有するカルボン酸のような界面活性剤の使用は、満足な生成物を得るのに不可欠であると教示された。本発明によれば、炭酸化は低温で行なわれ、高温で操作する場合に必要なグリコールのような試薬を含まずに行なわれる。更に、以前に不可欠であることが教示された炭素原子を少なくとも12個有するカルボン酸を使用せずに満足な生成物が得られる。

上で示したように、本発明の過塩基性清浄剤は、好ましくはハイブリッド過塩基性清浄剤、即ち、2種以上の界面活性剤を含む混合液を過塩基性にすることにより得られた過塩基性清浄剤である。そのハイブリッド清浄剤は、2種以上の別個の過塩基性清浄剤を製造及び配合する必要がなく2種以上の界面活性剤によって寄与される特性をもつ過塩基性清浄剤を提供することを可能にするという利点がある。更に、別個の過塩基性清浄剤を配合する必要を排除することにより、最終TBN、界面活性特性、及びTBN:界面活性剤%比について可撓性が示され、別個の過塩基性清浄剤を含む配合物を調製する際に経験する非相溶性又は安定性の課題を克服することができる。

更に詳しくは、本発明のハイブリッド過塩基性清浄剤は、例えば、筒形ピストンの船舶用ディーゼルエンジン、即ち、中間速度の船舶用ディーゼルエンジン用潤滑油を配合するのに用いる場合に安定性の向上を生じることがわかった。特に、石炭酸、スルホン酸やサリチル酸の界面活性剤アニオンを含むように油を配合する場合、2種以上のアニオンが本発明の複合清浄剤の形で油中に与えられる場合には貯蔵油中の沈降物減少を容量%で測定した安定性の増大が得られる。これは、3種のアニオンが油中に別個に与えられる場合の油との比較である。

例えば、本発明の石炭酸塩:スルホン酸塩ハイブリッド過塩基性清浄剤と別個に供給されたサリチル酸と配合した油、及び本発明の石炭酸塩:スルホン酸塩:サリチル酸塩ハイブリッド過塩基性清浄剤と配合した油の各安定性は、匹敵する石炭酸塩、スルホン酸塩及びサリチル酸塩が各々別個に供給されたものと配合した油より大きい。

濃縮物の質量に対して過塩基性清浄剤を、例えば、50~70質量%含有する油中濃縮物として通常調製される本発明の過塩基性清浄剤又は本発明に従って調製した過塩基性清浄剤は、油系組成物、例えば、潤滑剤又はグリースの添加剤として有用である。従って、本発明は、過塩基性清浄剤を含む組成物、及びその組成物を調製するのに使用するための濃縮物を提供する。油系組成物に含まれるべき過塩基性清浄剤の量は組成物の種類及び提案された用途に依存し、船舶用の潤滑剤は過塩基性清浄剤を最終潤滑剤に基づく有効成分に対して典型的には0.5~18質量%含み、自動車のクランクケースの潤滑油は過塩基性清浄剤を最終潤滑剤に基づく有効成分に対して典型的には0.01~6質量%含む。

10

20

30

40

50

本発明の過塩基性清浄剤又は本発明に従って調製した過塩基性清浄剤は、油溶性又は(一般には下記に言及される他の添加剤と共に)溶剤によって油に溶解性であり、安定な分散性物質である。本明細書に用いられる油溶性、溶解性又は安定な分散性の用語は、添加剤が全ての割合で油に可溶性、溶解性、混和性、又は懸濁することが可能であることを必ずしも意味しない。しかしながら、添加剤は、例えば、油が用いられる環境において企図された効果を示すのに十分な程度まで油に可溶性又は安定な分散性であることを意味する。更に、他の添加剤の油系組成物の配合は、所望される場合には具体的な添加剤の高レベルの配合を可能にする。

過塩基性清浄剤は、便利な方法で基油に配合される。従って、所望レベルの濃度で油に分散又は溶解することにより、場合によってはトルエン又はシクロヘキサンのような適切な溶剤によって直接油に添加される。その配合は室温又は高温で生じ得る。

本発明の過塩基性清浄剤又は本発明に従って調製した過塩基性清浄剤は、混合物が溶解又は分散される基油を用いる潤滑油組成物に特に有効である。過塩基性清浄剤が用いられる基油としては、スパーク発火や圧縮発火内燃機関、例えば、自動車やトラックのエンジン及び船舶用ディーゼルエンジンのクランクケース潤滑油としての使用に適切なものが含まれる。上で示したように、過塩基性清浄剤は船舶用エンジンに使用するための潤滑剤に特に有用である。

合成の基油としては、ジカルボン酸、ポリグリコールやアルコールのアルキルエステル；ポリブテンを含むポリ- -オレフィン；アルキルベンゼン；リン酸の有機エステル；及びボリシリコーン油が含まれる。

天然の基油としては、原油、例えば、パラフィン系、ナフテン系、混合系又はパラフィン-ナフテン系、及びその生産に用いられる方法、例えば、その蒸留範囲や直留又は分解、水添、又は溶剤抽出されるかについて幅広く異なる鉱油潤滑油が含まれる。

クランクケース潤滑剤に使用するのに適する潤滑油ベースストックの粘度は約2.5～約12cSt又はmm<sup>2</sup>/s、100 であることが便利であるが、他の粘度を有するベースストック、例えば、ブライトストックも用いられる。

船舶用潤滑剤に使用するのに適切な潤滑油ベースストックの粘度は典型的には約3～約15cSt又はmm<sup>2</sup>/s、100 であることが便利であるが、他の粘度を有するベースストックも用いられる。従って、例えば、粘度が典型的には約30～35cSt又はmm<sup>2</sup>/s、100 であるブライトストックも用いられる。

本発明の過塩基性清浄剤又は本発明に従って調製した過塩基性清浄剤は、典型的には多い方の割合の潤滑油と典型的には少ない方の割合の過塩基性清浄剤を含む潤滑油組成物において用いられる。追加の添加剤も組成物に配合されて具体的な要求を満たすことを可能にする。本発明の過塩基性清浄剤を含む潤滑油組成物に含まれる追加の添加剤の例は、粘度指数向上剤、腐食防止剤、他の酸化インヒビター又は酸化防止剤、摩擦調整剤、分散剤、他の清浄剤、金属さび止め剤、耐摩耗剤、流動点降下剤及び泡消し剤である。船舶用エンジンに使用するのに適切な潤滑油は、追加の添加剤として分散剤と耐摩耗剤を含むことが有利であり、他の添加剤、例えば、追加の酸化防止剤、泡消し剤及び/又はさび止め剤も含まれる。以下に記載されるある種の追加の添加剤は、船舶用エンジン用潤滑剤に使用するよりも自動車エンジン用潤滑剤に使用するのに適する。

粘度指数向上剤(又は粘度調整剤)は、潤滑油に高温や低温の操作性を与え、高温で安定なせん断を保つことを可能にし、低温で許容しうる粘度又は流動性を示す。粘度調整剤として使用するのに適切な化合物は、一般的には、ポリエステルを含む高分子量炭化水素ポリマー、及び分散剤と粘度指数向上剤として機能する粘度指数向上分散剤である。油溶性粘度調整ポリマーは、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー又は光散乱法で測定した重量平均分子量が一般的には約10,000～1,000,000、好ましくは20,000～500,000である。

腐食防止剤は、潤滑油組成物が接触した金属部分の分解を減少させる。潤滑油用腐食防止剤の例は、チアジアゾール、例えば、米国特許出願第2 719 125号、同第2 719 126及び同第3 087 932号に開示されたものである。

酸化インヒビター又は酸化防止剤は、鉱油が使用中に劣化する傾向を減少させ、その劣化

10

20

30

40

50

の証拠は、例えば、金属表面上のワニス様付着物やスラッジの生成、及び粘度増加である。適切な酸化インヒビターとしては、硫化アルキルフェノール及びそのアルカリ又はアルカリ土類金属塩；ジフェニルアミン；フェニル-ナフチルアミン；及びリン硫化又は硫化炭化水素が含まれる。

潤滑油組成物に用いられる他の酸化インヒビター又は酸化防止剤は、油溶性銅化合物を含む。その銅は、適切な油溶性銅化合物として油中に配合される。油溶性とは、通常の配合条件下で油又は添加剤パッケージに油溶性であることを意味する。銅は、例えば、銅ジヒドロカルビルチオ又はジチオホスフェートの形である。また、銅は合成又は天然カルボン酸、例えば、C<sub>8</sub>～C<sub>18</sub>脂肪酸、不飽和酸、又は分枝カルボン酸の銅塩として添加される。

また、油溶性のジチオカルバミン酸銅、スルホン酸銅、石炭酸銅及びアセチルアセトン酸銅も有効である。特に有効な銅化合物の例は、アルケニルコハク酸又は無水物から誘導された塩基性、中性又は酸性銅のCu<sup>+</sup>及び/又はCu<sup>++</sup>塩である。

銅酸化防止剤は、通常は最終潤滑組成物中約5～500ppm重量の量で用いられる。

最終油の他の成分と適合する摩擦調整剤や省燃費油も含まれる。その材料の例は、高級脂肪酸のグリセリルモノエステル、長鎖ポリカルボン酸とジオールのエステル、オキサゾリン化合物、及び油溶性モリブデン化合物である。

分散剤は、使用中の酸化から生じる油溶性物質をその流体に懸濁したものとして維持し、金属部分のスラッジ凝集や沈殿又は付着を防止する。いわゆる無灰分散剤は、金属含有(灰分生成)清浄剤と対照的に燃焼時に灰分を実質的に生じない有機物質である。金属を含まないホウ酸塩分散剤は、本明細書では無灰分散剤とみなされる。適切な分散剤としては、例えば、炭化水素基が炭素原子50～400個を有する長鎖炭化水素置換カルボン酸の誘導体が含まれ、その誘導体の例は高分子量ヒドロカルビル置換コハク酸の誘導体である。ヒドロカルビル置換カルボン酸を、例えば、窒素含有化合物、有利にはポリアルキレンポリアミン、又はエステルと反応させることができる。特に好ましい分散剤は、ポリアルキレンアミンとアルケニルコハク酸無水物との反応生成物である。

粘度指数向上分散剤は、粘度指数向上剤と分散剤の双方として機能する。潤滑組成物において使用するのに適切な粘度指数向上分散剤の例としては、アミン、例えば、ポリアミンと、ヒドロカルビル置換基が化合物に粘度指数向上特性を与えるのに十分な長さの鎖を含むヒドロカルビル置換モノ又はジカルボン酸との生成物が含まれる。

分散剤と粘度指数向上分散剤の例は、欧州特許出願第24146号に見られる。

追加の清浄剤及び金属さび止め剤としては、スルホン酸、アルキルフェノール、硫化アルキルフェノール、アルキルサリチル酸、チオホスホン酸、ナフテン酸、及び油溶性モノ及びジカルボン酸の過塩基性にされる金属塩が含まれる。清浄剤/さび止め剤の代表例、及びその調製方法は欧州特許出願第208 560号に示されている。

耐摩耗剤は、その名前が示すように金属部分の摩耗を減少させる。耐摩耗剤としてジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛(ZDDP)が非常に広く用いられている。油系組成物に使用するために特に好ましいZDDPは、式Zn[SP(S)(OR<sup>1</sup>)(OR<sup>2</sup>)]<sub>2</sub>(R<sup>1</sup>及びOR<sup>2</sup>は炭素原子1～18個、好ましくは2～12個を有する。)を有するものである。

潤滑油流動向上剤としても知られる流動点降下剤は、流体が流動する又は流動することができる最低温度を低下させる。その添加剤は周知である。泡の制御は、ポリシロキサン型の泡消し剤、例えば、シリコーン油又はポリジメチルシロキサンによって供給される。

上記の添加剤は、多数の効果を与えるものがある。例えば、単一添加剤が分散剤-酸化インヒビターとして作用する。その方法は周知であり、本明細書において更に詳しく述べることを必要としない。

潤滑組成物が上記の添加剤を1種以上含む場合、典型的には、各添加剤は基油にその添加剤が所望の機能を与えることを可能にする量で配合される。クランクケース潤滑剤に用いられる場合の添加剤の有効量は次の通りである。

10

20

30

40

添加剤	質量%a.i.* (広範囲)	質量%a.i.* (好適範囲)
粘度調整剤	0.01-6	0.01-4
腐食防止剤	0.01-5	0.01-1.5
酸化インヒビター	0.01-5	0.01-1.5
摩擦調整剤	0.01-5	0.01-1.5
分散剤	0.1-20	0.1-8
清浄剤/さび止め剤	0.01-6	0.01-3
耐摩耗剤	0.01-6	0.01-4
流動点降下剤	0.01-5	0.001-1.5
泡消し剤	0.001-3	0.001-0.15
鉱油又は合成基油	残量	残量

\* 最終油に対する有効成分質量%。

TPEO(トランクピストンエンジン油)用添加剤の典型的な割合は次の通りである。

添加剤	質量%a.i.* (広範囲)	質量%a.i.* (好適範囲)
清浄剤	0.5-10	2-7
分散剤	0.5-5	1-3
耐摩耗剤	0.1-1.5	0.5-1.3
酸化インヒビター	0.2-2	0.5-1.5
さび止め剤	0.03-0.15	0.05-0.1
流動点降下剤	0.03-0.15	0.05-0.1
鉱油又は合成基油	残量	残量

\* 最終油に対する有効成分質量%。

MDCL(船舶用ディーゼルシリンダー潤滑剤)用添加剤の典型的な割合は次の通りである。

添加剤	質量%a.i.* (広範囲)	質量%a.i.* (好適範囲)
清浄剤	1-18	3-12
分散剤	0.5-5	1-3
耐摩耗剤	0.1-1.5	0.5-1.3
流動点降下剤	0.03-0.15	0.05-0.1
鉱油又は合成基油	残量	残量

\* 最終油に対する有効成分質量%。

複数の添加剤が用いられる場合、不可欠ではないが添加剤を含む1種以上の添加剤パッケージを調製することが望ましく、よって数種の添加剤が基油に同時に添加されて潤滑油組成物を形成する。添加剤パッケージを潤滑油に溶解すると溶剤と弱い加熱を伴った混合により促進されるが、これは不可欠ではない。添加剤パッケージは、典型的には、添加剤パッケージが所定量の基油潤滑剤と混合される場合の最終配合剤において所望の濃度を与える適量で添加剤を含むように配合される。従って、本発明の1種以上の過塩基性清浄剤は、少量の基油又は他の適合できる溶剤に他の望ましい添加剤と共に添加されて添加剤パッケージに対して、例えば、重量が約2.5～約90質量%、好ましくは約5～約75質量%、最も好ましくは約8～約60質量%の適切な割合の添加剤で残部が基油である量で有効成分を含む添加剤パッケージを形成する。

最終配合剤は、添加剤パッケージを典型的には約5～40質量%含み、残部は基油である。

下記の実施例は本発明を具体的に説明するものである。

実施例1

10

20

30

40

50

350gのトルエン、300gのメタノールと26gの水を反応器に導入し、温度を約20℃に維持しつつ混合した。水酸化カルシウム( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )(94g)を加え、混合液を攪拌しながら40℃に加熱した。この方法で得られたスラリーに表1に記載されるフェノール界面活性剤とスルホン酸界面活性剤と100gのトルエンの40℃に維持した混合液を加え、続いて別量(50g)のトルエンを加えた。次に、表1に記載されるサリチル酸界面活性剤をその混合液に導入した。

界面活性剤を水酸化カルシウムで中和した後、混合液の温度を約28℃に下げ、約28℃に維持しつつ二酸化炭素(38g)を実質的に全ての二酸化炭素が反応混合液に吸収されるような速度で混合液に注入して塩基性物質を形成した。次に、温度を60分かけて60℃に上げ、続いて混合液を30分かけて約28℃の温度に冷却した。28℃において、別量の水酸化カルシウム(55g)を加え、二酸化炭素(26g)を充填した。この第2炭酸化工程後、温度を90分かけて60℃に上げた。

引き続き、極性溶剤を留去し、生成物をろ過して沈降物を除去した。次に、残存している揮発性物質を留去し、希釈油(125g)を加えた。

全実施例で用いられる出発物質の詳細を表1とその注に示す。表1の希釈油(SN150)量は全充填量である。表2には、TBN、全界面活性剤%(Y、本明細書に記載されるように測定した)及びTBN:界面活性剤%比(X、本明細書に記載されるように測定した)、標準化TBN、及び過塩基性清浄剤の界面活性剤系における個々の界面活性剤の割合(表1及び表2の注2参照)を粘度データ及びろ過速度( $\text{kg}/\text{m}^2/\text{h}$ )とろ過勾配と共に示す。

#### 実施例2～67

下記に示される表1とその注に示される出発物質及び出発物質の割合を用い、次の範囲内のトルエン、メタノール及び水の量:トルエン-500～690g;メタノール-270～330g;水-15～25gを用いる以外は実施例1に示された方法を繰り返した。得られた過塩基性清浄剤の特性を表2に示す。

実施例2、15、16～18及び20においては、15gのギ酸を反応器に導入した。

実施例28においては、SN600油をSN150油の代わりに用いた。

実施例1、3、4、13～15、19、21～23、25、37～46及び60においては、生成物を溶剤中でろ過した後に極性溶剤を除去した。残りの実施例においては、第2ヒートソーキング工程後に揮発性物質を留去し、稀釈油の第2充填量を導入し、生成物をろ過して沈降物を除去した。

実施例35においては、炭酸化を30℃で行なった。

実施例61及び62においては、追加(第3)の水酸化カルシウム添加、二酸化炭素添加とヒートソーキングの順序を各ヒートソーキング工程が第1順序のように行なわれる以外は実施例1に示した第2順序の条件下で行なった。実施例63及び64においては、追加の順序が3回(第3、第4及び第5)あり、各ヒートソーキング工程が第1順序のように行なわれる以外は実施例1に示した第2順序の条件下で各々行なった。

実施例65においては、炭酸化を55℃で行なった。極性溶剤を留去し、トルエンを添加し、遠心分離して沈降物を除去し、次に揮発性物質を留去することにより生成物を単離した。本発明の過塩基性清浄剤の製造は、特に、操作上の理由で揮発性物質の留去後及び沈降物を除去するろ過前に清浄剤を130℃より高い高温で長時間維持することが必要とされる場合に硫化水素やメルカプタンのようなイオウ化合物の発生を伴うことがある。

その発生は、安全かつ衛生的プラント操作を妨害するために望ましくない。その発生を防止又は改善する方法は、清浄剤の製造における任意の段階でオレフィン処理することによる。例えば、オレフィンは原料調製、中和、オーバーベーシング、揮発性物質の蒸留、又は高温で使用した時間、即ち、清浄剤の調製における任意の段階で混合される。溶剤蒸留中の混合は、例えば、約130℃でが好ましい。

高温で清浄剤中の溶液又は分散液に残留することができるオレフィンが用いられる。そのオレフィンの例としては、炭素原子18～60個以上を有する高置換又は低置換されたものである。そのオレフィンの個々の例はn-オクタデセン;平均して炭素原子24個を有するオレフィン混合物;及びブテンオリゴマーである。オレフィンの適切な処理率は、仕上げた清

10

20

30

40

50

淨剤に対して0.1~5質量%以上、好ましくは0.1~2質量%である。

表1

実施例1~67の充填物

Ex. No.	フェノール (g)+原料	スルホン酸 (g)+原料	サリチル酸 (g)+原料	カルボン酸 (g)	CO <sub>2</sub> (g)	Ca(OH) <sub>2</sub> (g)	SN150 (g)
1	48(1)	61(1)	78(1)	0	64	149	125
2	88(1)	58(1)	0	0	54	155	135
3	96(1)	52(1)	0	17	64	156	163
4	47(1)	102(2)	0	17	64	155	144
5	258(3)	148(3)	0	25	124	276	211
6	229(5)	109(3)	0	0	124	268	254
7	229(5)	109(3)	0	0	124	268	259
8	230(5)	110(3)	0	0	124	269	265
9	229(5)	109(3)	0	0	124	268	259
10	394(4)	117(3)	264(1)	0	124	280	117
11	8650(3)	2490(3)	4900(1)	0	2500	5700	530
12	7510(1)	2200(3)	8420(1)	0	1370	5260	1426
13	88(1)	58(1)	0	17	64	155	152
14	59(1)	104(1)	0	17	64	154	137
15	39(1)	127(2)	0	17	64	154	122

表1

## 実施例1～67の充填物（つづき）

Ex. No.	フェノール (g)+原料	スルホン酸 (g)+原料	サリチル酸 (g)+原料	カルボン酸 (g)	CO <sub>2</sub> (g)	Ca(OH) <sub>2</sub> (g)	SN150 (g)
16	88(1)	75(2)	0	17	54	155	112
17	88(1)	58(4)	0	17	54	156	135
18	88(1)	58(5)	0	17	54	155	135
19	69(6)	101(2)	0	25	65	154	122
20	88(1)	58(1)	0	15	62	150	135
21	84(1)	145(2)	0	0	90	210	191
22	85(1)	34(1)	0	0	64	154	144
		+44(2)					
23	236(6)	111(2)	0	0	64	146	102
24	239(3)	88(3)	0	0	124	272	289
25	86(6)	102(2)	0	0	65	146	111
26	223(3)	83(3)	0	0	127	275	282
27	133(3)	172(3)	0	0	124	269	285
28	238(3)	110(3)	0	0	124	272	267

表 1

実施例1～67の充填物(つづき)

Ex. No.	フェノール (g)+原料	スルホン酸 (g)+原料	サリチル酸 (g)+原料	カルボン酸 (g)	CO <sub>2</sub> (g)	Ca(OH) <sub>2</sub> (g)	SN150 (g)
29	333(5)	59(1)	0	0	124	272	231
30	341(5)	66(3)	0	0	124	272	399
31	229(5)	109(3)	0	0	124	268	245
32	183(5)	88(3)	0	0	124	265	150
33	SN150で希釀した実施例32の生成物						
34	180(5)	86(3)	0	0	162	340	181
35	231(5)	111(3)	0	0	124	271	267
36	171(7)	107(3)	0	0	124	258	288
37	132(1)	0	228(1)	0	65	146	199
38	250(2)	0	430(1)	0	77	186	49
39	0	104(2)	102(1)	0	65	145	88
40	60(1)	53(1)	79(1)	0	64	150	119
41	27(1)	57(2)	122(1)	0	64	146	98

表1

実施例1～67の充填物(つづき)

Ex.No.	フェノール (g)+原料	スルホン酸 (g)+原料	サリチル酸 (g)+原料	カルボン酸 (g)	CO <sub>2</sub> (g)	Ca(OH) <sub>2</sub> (g)	SN150 (g)
42	48(1)	30(1)	78(1)	0	64	149	108
43	123(1)	+39(2)	71(1)	0	64	151	176
44	156(1)	43(2)	269(1)	0	66	152	60
45	147(1)	82(2)	175(1)	0	64	147	199
46	48(1)	53(2)	78(1)	0	64	143	93
47	377(2)	79(2)	216(1)	0	113	277	91
48	297(6)	70(2)	115(1)	0	65	144	26
49	311(3)	92(3)	182(1)	0	124	257	176
50	313(3)	46(3)	274(1)	0	124	270	137
51	273(3)	80(3)	306(1)	0	124	273	177
52	252(3)	96(3)	332(1)	0	124	267	178

表1

## 実施例1～67の充填物(つづき)

Ex. No.	フェノール (g)+原料	スルホン酸 (g)+原料	サリチル酸 (g)+原料	カルボン酸 (g)	CO <sub>2</sub> (g)	Ca(OH) <sub>2</sub> (g)	SN150 (g)
53	150(3)	89(3)	436(1)	0	124	262	120
54	85(3)	97(3)	623(1)	0	124	258	69
55	212(5)	82(3)	290(1)	0	124	268	250
56	379(5)	42(3)	83(1)	0	124	273	320
57	221(3)	65(3)	236(4)	0	100	228	151
58	285(5)	80(3)	153(3)	0	124	273	308
59	271(5)	82(3)	313(3)	0	124	286	342
60	130(2)	25(2)	141(2)	0	44	106	56
61	182(5)	55(3)	212(1)	0	124	266	22
62	121(5)	55(3)	320(1)	0	124	263	22
63	411(5)	18(1)	0	0	124	275	215
64	0	42(1)	509(1)	0	124	254	120
65	230(5)	110(3)	0	0	124	269	161
66	SN150で稀釀した実施例61の生成物						
67	SN150で稀釀した実施例62の生成物						

表2

実施例1~67の性質

Ex. No.	TBN	全界面活性剤%(質量)	TBN:界面活性剤%比	標準化TBN	Ph%	Sulph%	Salt%	carbox%	Kv <sub>40</sub> mm <sup>2</sup> /s	Kv <sub>100</sub> mm <sup>2</sup> /s	ろ過速度	ろ過勾配
1	432	19	2.3	688	21	54	25	0	3533	173	4525	-
2	426	22	1.9	698	36	48	0	16	-	327	-	-
3	424	20	2.1	695	40	44	0	16	-	751	3142	-
4	422	23	1.8	670	18	61	0	21	-	378	598	-
5	410	24	1.7	631	48	52	0	0	12018	365	375	0.57
6	411	20	2.1	674	50	50	0	0	3685	150	649	0.56
7	409	20	2.0	682	50	50	0	0	4053	169	665	0.56
8	408	20	2.0	706	50	50	0	0	-	155	834	0.61
9	408	20	2.0	680	50	50	0	0	3697	152	631	0.54
10	335	26	1.3	602	42	30	28	0	-	85	347	0.46
11	349	31	1.1	570	51	28	21	0	7787	248	142	0.62
12	303	30	1.0	547	42	23	35	0	1631	88	350	0.71
13	424	20	2.1	690	36	48	0	16	-	247	1696	-
14	422	21	2.0	716	23	62	0	15	10690	397	1939	-

表2

実施例1~67の性質(つづき)

Ex. No.	TBN	全界面活性剤%(質量)	TBN:界面活性剤%比	標準化	Ph%	Sulph%	Sal%	carbox %	KV <sub>40</sub> mm <sup>2</sup> /s	KV <sub>100</sub> mm <sup>2</sup> /s	ろ過速度	ろ過勾配
15	425	22	19	655	14	72	0	14	-	529	3805	-
16	447	21	21	731	36	48	0	16	-	9155	-	-
17	417	20	21	691	36	48	0	16	-	-	-	-
18	423	20	21	701	36	48	0	16	-	1044	-	-
19	425	24	18	658	24	56	0	20	31150	1119	1015	-
20	442	18	25	748	43	57	0	0	-	-	-	-
21	420	19	22	669	27	73	0	0	2555	150	1357	-
22	423	18	24	681	38	62	0	0	8670	271	479	-
23	353	30	12	603	58	42	0	0	12263	314	3109	-
24	407	17	24	724	59	41	0	0	6001	205	301	0.47
25	425	23	18	707	35	65	0	0	10656	425	4242	-
26	420	17	25	776	59	41	0	0	55200	1120	262	0.57
27	409	20	20	683	29	71	0	0	3813	193	229	0.42
28	409	19	22	703	54	46	0	0	26060	441	304	0.53

表2

実施例 1~67 の性質 (つづき)

Ex. No.	TBN	全界面活性剤%(質量)	TBN:界面活性剤%比	標準化TBN	Ph%	Sulph%	Sal%	carbox %	KV <sub>40</sub> mm <sup>2</sup> /s	KV <sub>100</sub> mm <sup>2</sup> /s	ろ過速度	ろ過勾配
29	409	20	20	762	71	29	0	0	25130	248	232	0.49
30	320	17	19	706	71	29	0	0	-	-	-	-
31	416	20	21	750	50	50	0	0	-	154	297	0.52
32	520	20	26	818	50	50	0	0	-	1087	-	-
33	500	19	26	787	50	50	0	0	-	808	-	-
34	557	17	33	853	50	50	0	0	-	2049	-	-
35	412	20	21	744	50	50	0	0	-	148	353	0.48
36	404	27	15	650	62	38	0	0	-	-	171	0.37
37	302	16	19	616	44	0	56	0	3063	152	1131	-
38	304	24	13	557	44	0	56	0	1565	84	597	-
39	424	23	18	669	0	68	32	0	8311	509	3916	-
40	430	18	24	699	27	47	26	0	19988	608	1242	-
41	431	19	23	684	12	49	39	0	>300001	1506	1697	-
42	428	19	23	687	21	54	25	0	12162	502	2410	-

表2

実施例 1～67 の性質 (つづき)

Ex. No.	TBN	全界面活性剤% (質量)	TBN:界面活性剤%比	標準化 TBN	Ph%	Sulph%	Sal%	carbox %	KV <sub>40</sub> mm <sup>2</sup> /s	KV <sub>100</sub> mm <sup>2</sup> /s	ろ過速度	ろ過勾配
43	357	17	21	555	50	28	22	0	6416	206	4427	-
44	305	26	12	523	33	26	41	0	1438	87	3222	-
45	302	18	17	590	33	26	41	0	739	57	4357	-
46	424	20	21	691	21	54	25	0	30832	1187	2410	-
47	353	26	14	613	51	28	21	0	16378	394	-	-
48	341	34	10	540	60	22	18	0	23775	505	-	-
49	349	23	15	636	50	28	22	0	2110	103	-	-
50	347	22	16	637	52	14	34	0	2515	120	-	-
51	351	22	16	658	42	23	35	0	-	157	321	0.53
52	333	23	14	625	37	27	36	0	1487	94	-	-
53	353	23	15	645	23	26	51	0	21100	1093	-	-
54	344	25	14	630	12	25	63	0	3171	232	-	-
55	349	22	16	703	34	27	39	0	-	297	212	0.53
56	342	19	18	731	71	16	13	0	-	67	239	0.51

表2

実施例1～67の性質（つづき）

Ex. No.	TBN	全界面活性剤%(質量)	TBN:界面活性剤%比	標準化TBN	Ph%	Sulph%	Salt%	carbox%	KV <sub>40</sub> mm <sup>2</sup> /s	KV <sub>100</sub> mm <sup>2</sup> /s	ろ過速度	ろ過勾配
57	348	22	16	660	43	23	34	0	2085	112	560	0.50
58	345	25	14	653	40	23	37	0	1225	84	535	0.52
59	306	30	10	567	27	17	55	0	-	-	699	0.59
60	300	25	12	537	43	13	44	0	19025	398	2909	-
61	498	24	21	768	39	24	37	0	-	-	4289	-
62	474	24	20	756	24	23	53	0	-	-	15837	-
63	346	19	18	666	91	9	0	0	-	-	210	-
64	373	21	18	720	0	18	82	0	-	-	75	-
65	405	23	18	661	50	50	0	0	-	-	137	-
66	407	20	20	768	39	24	37	0	-	-	188	-
67	417	21	20	756	24	23	53	0	-	-	792	-

表1及び表2の注

1. フェノール、スルホン酸、サリチル酸とカルボン酸界面活性剤の原料(表1参照)を下記表3に示す。表中、

a.i.=希釈油でない反応容器に充填した界面活性剤含有材料の質量%。

r.i.=“反応性成分”の質量%、即ち、液体過塩基性清浄剤中カルシウムと会合する反応容器に充填した界面活性剤%。

(“有効成分”という用語は、その標準の意味をもつと共に希釈油分子以外の分子を含む界面活性剤含有材料の部分を意味することが理解される。我々は、本発明の過塩基性清浄剤を調製するために界面活性剤を用いる場合にある割合の界面活性剤分子が塩基性カルシウム化合物と反応せず液体過塩基性清浄剤中に未反応非塩形態が保たれることを見出した。その場合の“反応性成分”的%は、“有効成分”的%より小さくなる。) 10

2. 表2において、Ph%、Sulph%、Sal%及びCarbox%は過塩基性清浄剤中の塩基性カルシウム化合物と会合した全界面活性剤(加水分解した形)の質量に対するフェノール界面活性剤、スルホン酸界面活性剤、サリチル酸界面活性剤及びカルボン酸界面活性剤(加水分解した形)の各質量%である。

表3

表1 及び表2 における界面活性剤原料

界面活性剤	説明	
フェノール原料 1	二塩化イオウと第三ノニル(トリプロピレン)フェノール(主にパラ置換)と第三ジノニルフェノール(主に 2,4-置換)の 65/35(質量)ブレンドから合成した硫化アルキルフェノール。 (a.i.=70;r.i.=40)	10
フェノール原料 2	二塩化イオウと第三ノニル(トリプロピレン)フェノール(主にパラ置換)と第三ジノニルフェノール(主に 2,4-置換)の 65/35(質量)ブレンドから合成した硫化アルキルフェノール。 (a.i.=68;r.i.=40)	
フェノール原料 3	一塩化イオウと第三ノニル(トリプロピレン)フェノール(主にパラ置換)と第三ジノニルフェノール(主に 2,4-置換)の 65/35(質量)ブレンドから合成した硫化アルキルフェノール。 (a.i.=72;r.i.=40)	20
フェノール原料 4	一塩化イオウと第三ノニル(トリプロピレン)フェノール(主にパラ置換)と第三ジノニルフェノール(主に 2,4-置換)の 65/35(質量)ブレンドから合成した硫化アルキルフェノール。 (a.i.=70;r.i.=34)	30
フェノール原料 5	一塩化イオウと第三ノニル(トリプロピレン)フェノール(主にパラ置換)と第三ジノニルフェノール(主に 2,4-置換)の 65/35(質量)ブレンドから合成した硫化アルキルフェノール。 (a.i.=84;r.i.=40)	
フェノール原料 6	低塩基価の硫化アルキル石炭酸カルシウム; アルキル石炭酸塩原料は主にパラ置換された第三ノニルドデシル(テトラブロピレン)フェノールである (TBN=135)。 (a.i.=62; r.i.=48)	40
フェノール原料 7	第三ノニル(トリプロピレン)フェノール(主に 4-置換)と第三ジノニルフェノール(主に 2,4-置換)の 65/35(質量)ブレ	

ンドから合成したメチレン架橋フェノール。(a.i.=100; r.i.=86)

スルホン酸原料 1 分子量 495 を有する  $\text{SO}_3$ (液体中  $\text{SO}_2$ )から誘導されたアルキルベンゼンスルホン酸(a.i.=100; r.i.=90)

スルホン酸原料 2 分子量 683 を有する  $\text{SO}_3$ (液体中  $\text{SO}_2$ )から誘導されたアルキルベンゼンスルホン酸(a.i.=76; r.i.=70)

スルホン酸原料 3 分子量 683 を有する  $\text{SO}_3$ (液体中  $\text{SO}_2$ )から誘導されたアルキルベンゼンスルホン酸(a.i.=96; r.i.=84)

スルホン酸原料 4 分子量 365 を有する  $\text{SO}_3$ (液体中  $\text{SO}_2$ )から誘導されたアルキルベンゼンスルホン酸(a.i.=97; r.i.=90)

スルホン酸原料 5 分子量 440 を有する  $\text{SO}_3$ (液体中  $\text{SO}_2$ )から誘導されたアルキルベンゼンスルホン酸(a.i.=100; r.i.=90)

表 3

10

20

30

表 1 及び表 2 における界面活性剤原料 (つづき)

界面活性剤	説明
サリチル酸原料 1	シェルケミカルズ社製低塩基価のアルキルサリチル酸カルシウム(TBN=64)(a.i.=50; r.i.=35)
サリチル酸原料 2	アルキルサリチル酸ナトリウム(TBN=87)(a.i.=44; r.i.=44)
サリチル酸原料 3	アルキルサリチル酸(a.i.=100; r.i.=70)
サリチル酸原料 4	サリチル酸原料 1 の酸性化から誘導されたアルキルサリチル酸(a.i.=50; r.i.=33)
カルボン酸	実質的に C8 のセカノイック酸(a.i.=100; r.i.=100)

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 10 N 30/04 (2006.01)	C 10 N 30:04
C 10 N 40/25 (2006.01)	C 10 N 40:25
C 10 N 70/00 (2006.01)	C 10 N 70:00

(72)発明者 スキーナー フィリップ  
イギリス オックスフォードシャー オーエックス11 0イーエヌ ディドコット ハーウェル  
ザ クリーヴ 4  
(72)発明者 レナック アラン  
フランス エフ 76000 ルーアン リュー ド ラ レピュブリーク 16

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特表平01-501399 (JP, A)  
国際公開第95/016011 (WO, A1)  
特開平07-224294 (JP, A)  
特開昭60-044595 (JP, A)  
特開平02-084494 (JP, A)  
特開平02-034690 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M177/00

C10M159/22

C10M159/24