

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5234713号
(P5234713)

(45) 発行日 平成25年7月10日 (2013. 7. 10)

(24) 登録日 平成25年4月5日 (2013. 4. 5)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 231/24	(2006. 01)	C O 7 C 231/24
C O 7 C 235/06	(2006. 01)	C O 7 C 235/06
C 1 O L 1/182	(2006. 01)	C 1 O L 1/182
C 1 O L 1/188	(2006. 01)	C 1 O L 1/188
C 1 O L 1/19	(2006. 01)	C 1 O L 1/19

請求項の数 9 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-539616 (P2006-539616)	(73) 特許権者	505387060 ケムチュア コーポレーション
(86) (22) 出願日	平成16年11月1日 (2004. 11. 1)		アメリカ合衆国 コネチカット州 O 6 7
(65) 公表番号	特表2007-510726 (P2007-510726A)		4 9, ミドルベリー, ベンソンロード 1
(43) 公表日	平成19年4月26日 (2007. 4. 26)		9 9
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/036552	(74) 代理人	100096024 弁理士 柏原 三枝子
(87) 国際公開番号	W02005/049551	(72) 発明者	フォックス, ブライアン, イー. アメリカ合衆国 コネチカット州 O 6 4
(87) 国際公開日	平成17年6月2日 (2005. 6. 2)		6 8, モンロー, ヒルサイドレーン 1 3
審査請求日	平成19年10月30日 (2007. 10. 30)		1
審判番号	不服2010-21196 (P2010-21196/J1)	(72) 発明者	ランバート, ティモシー, エル. アメリカ合衆国 イリノイ州 6 0 0 4 6
審判請求日	平成22年9月21日 (2010. 9. 21)		, リンデンハースト, プロビデンスレーン
(31) 優先権主張番号	10/712, 830		6 7 8
(32) 優先日	平成15年11月12日 (2003. 11. 12)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 ヒドロキシルキルアミドを精製する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 のアルカノールアミンと、少なくとも 1 のエステル又は少なくとも 1 の天然油脂との反応生成物混合物を精製する方法であって、前記反応生成物混合物が有意量の前記残留アルカノールアミンを含有し、前記方法が、前記反応生成物混合物を提供するステップと、同時或いは逐次的に、任意の順序で：

- 少なくとも 1 の非極性溶媒を前記反応生成物混合物に加えるステップと；
 - 前記反応生成物混合物を加熱して所望の抽出温度にするステップと；
 - 塩水溶液を前記反応生成物混合物に提供するステップと；
 - 前記反応生成物混合物の pH を 7. 0 以下に調整するステップと；
 - ステップ (a) から (d) の完了後に、前記反応生成物混合物を有機相及び水性相に分離させるステップと；
 - 水性相を除去し、アルカノールアミンの残留レベルが低減されたヒドロキシルキルアミド組成物を得るステップと；
- を具え、

前記非極性溶媒が、ベンゼン、トルエン、キシレン、芳香族混合溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、及び石油蒸留留分から成る群より選択された 1 又はそれ以上の溶媒であることを特徴とする精製方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法において、前記非極性溶媒が芳香族混合溶媒であることを特徴と

する方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の方法において、前記アルカノールアミンが一般式 $RNH R'$ を有し、ここで、 R は 2 から 10 個の炭素原子を有するヒドロキシアルキルであり、 R' は水素、1 から 10 個の炭素原子を有するアルキル、又は 2 から 10 個の炭素原子を有するヒドロキシアルキルであることを特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法において、前記エステルの中の酸が 4 から 22 個の炭素原子を含み、前記エステルの中のアルカノールが 1 から 10 個の炭素原子を含むことを特徴とする方法。

10

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の方法において、前記天然油脂がキャノーラ油、ヒマシ油、カカオ脂、ココナッツ油、綿実油、オリーブ油、パーム核油、パーム核油（オレイン）、パーム核油（ステアリン）、ピーナッツ油、菜種油、紅花油、大豆油、ヒマワリ油、トール油、コーン油、バター、ラード、牛脂、黄色グリース、鯨油、ニシン油、メンハーデン油、鰯油、ババツソ油及びこれらの混合油から成る群より選択されることを特徴とする方法。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれかに記載の方法において、前記反応生成物混合物が金属アルコキシド、金属炭酸塩触媒、及び／又は有機触媒からなる群より選択された塩基性触媒 下で 反応させたものであることを特徴とする方法。

20

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれかに記載の方法であって、塩水溶液の塩が、鉍酸の少なくとも 1 の一価又は二価の塩であることを特徴とする方法。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれかに記載の方法であって、前記反応生成物混合物の pH が、塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸から成る群より選択された少なくとも 1 の酸で 7 以下に調整されていることを特徴とする方法。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の方法が更に、金属シリケート吸収剤を前記分離有機相に加えるステップを含み、前記金属シリケート吸収剤が、一般式 $xMO : ySiO_2 : zH_2O$ であり、 M が周期表の IA 、 IIA 又は $IIIA$ 族のいずれかの金属であり、 x 及び y が 1 : 1.5 から 1 : 3.6 のモル比であり、 z が x に等しいことを特徴とする方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の背景

1. 本発明の技術分野

40

この発明は、低下したレベルの反応剤成分を含む摩擦調整用燃料又は潤滑油添加剤組成物を製造するための方法に関する。

【0002】

2. 関連技術の説明

連邦政府によって命じられた燃料経済性基準は、自動車の燃費を強化するための自動車産業による努力をもたらした。自動車の燃費を改善した。燃料消費量を削減する方法の一つの方法は、エンジンの特定の部分、例えばベアリング、バルブトレイン、ピストン、リング、ウォーターポンプ及びオイルポンプにおける摩擦を低減することによる。これらの成分の摩擦の適度な低減は、対応する燃費改善に反映されるであろう。従って、これらの重要な部分における摩擦を低減し、燃費を改善する摩擦調整剤成分についての調査が行われてきた

50

。

【0003】

様々なタイプの添加剤が、摩擦調整剤として使用されてきた。より商業的にまた、従来から使用されている摩擦調整剤のいくつかは、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド及び脂肪酸エステルアミドである。米国特許第4,960,530号には、摩擦を減らすことが出来る潤滑油添加剤及び組成物の実施例が開示されている。

【0004】

ヒドロキシアルキルアミドは、摩擦調整剤として広く使用されてきた。米国特許第4,729,769号には、C₆からC₂₀脂肪酸エステル及びモノー又はジー（ヒドロキシヒドロカルボニル）アミンの反応生成物である脂肪酸アミド洗浄添加剤が開示されている

10

。

【0005】

米国特許第4,208,293号には、摩擦低減用容量の脂肪酸アミド又はジエタノールアミンのエステルを含む、内部燃焼機関でのクランクケース潤滑剤としての使用に適した潤滑油が開示されている。

【0006】

特に、燃料添加剤用の摩擦調整剤としての、ヒドロキシアルキルアミドの生成物が非常に多数あるが、ヒドロキシアルキルアミドを生成するためのほとんどのプロセスは、他の不必要な残留物を伴ってあるパーセンテージの未反応アルカノールアミンを保持した組成物を生成する。ある最終ユーザーは、アルカノールアミンのレベルが低減されているか、あるいは検出できない摩擦調整用燃料添加剤としてヒドロキシアルキルアミドを希望している。従って、アルカノールアミンのレベルが低減されているか、あるいは検出できないヒドロキシアルキルアミドを生成するプロセスを提供することは、利点がある。

20

【0007】

ヒドロキシアルキルアミドを精製する最も一般的で簡単な方法は、混合物を有機相及び水性相へ分離させる水性相の水洗浄及び段階的除去によって行われる。

【0008】

通常、ヒドロキシアルキルアミド組成物の水洗浄は、低度の不純物除去をもたらす一方で、同時に所望しない量の廃液を作る。加えて、水洗浄は、水性相分離のレベルを低減させる。出来る限り大きいレベルの水性相分離を行うことが重要であり、従って、保留水のレベルが高いために、有機相に保存される水が少ないほど、有機相内により多くの不純物が保持され、増加した質量の水が除去されるため、生成物を乾燥するためのより大きいエネルギーが必要となり、この結果、乾燥ステップの間に生成物が形成され、より多くの廃液が出てしまう。

30

【0009】

従って、上記の問題を避け、しかもなお有機相及び水性相に良好に分離出来る水洗浄の使用を通じてヒドロキシアルキルアミドを精製する方法を提供することは、利点があろう

。

【0010】

本発明の要約

40

本発明の目的は、アルカノールアミンのレベルが低減されたヒドロキシアルキルアミド組成物を作る方法を提供することである。

【0011】

本発明の更なる目的は、残留アルカノールアミンのレベルが低減された、摩擦調整又は潤滑性を発揮する量を含むヒドロキシアルキルアミド組成物を含む液体エンジン燃料又は潤滑剤組成物を提供することである。

【0012】

本発明のこれらの及び他の目的に沿って、少なくとも1のアルカノールアミンと、少なくとも1のエステル又は天然油脂との反応生成物混合物を精製する方法を提供し、前記反応生成物混合物が有意の量の残留アルカノールアミンを含有し、前記方法は、前記反応生

50

成物混合物を提供するステップと、同時或いは逐次的に、任意の順序で：

a) 少なくとも1の非極性溶媒を前記反応生成物混合物に加えるステップと；

b) 前記反応生成物混合物を加熱して所望の抽出温度にするステップと；

c) 塩水溶液を前記反応生成物混合物に提供するステップと；

d) 反応生成物混合物のpHを7.0以下に調整するステップと；

e) ステップ(a)から(d)の完了後に、前記反応生成物混合物を有機相と水性相に分離させるステップと；

f) 水性相を除去し、残留アルカノールアミンのレベルが低減されたヒドロキシアルキルアミド組成物を生成するステップと；

を具える。

10

【0013】

更には、本発明によれば、前述のプロセスによって得られた残留アルカノールアミンのレベルが低減された、主要量の液体炭化水素燃料及び少量のヒドロキシアルキルアミド組成物から成る液体エンジン燃料又は潤滑油組成物が提供される。

【0014】

本発明の詳細な説明

本発明の第1級及び／又は第2級アルカノールアミンは、一般式 $RNHR'$ を有し、式中、Rは2から約10個の炭素原子を有するヒドロキシアルキルであり、R'は水素、1から約10の炭素原子のアルキル又は2から約10個の炭素原子を有するヒドロキシアルキルである。その他の第1級及び第2級アルカノールアミンを使用できるが、好ましくは、アルカノールアミンはジアルカノールアミンであり、最も好ましくはジエタノールアミンである。同様に、種々の第1級及び第2級アルカノールアミンの混合物を使用することも出来る。第1級及び第2級アルカノールアミンの例は、エタノールアミン、プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、ブタノールアミン、イソブタノールアミン、メチルエタノールアミン、ブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジブタノールアミン、ジイソブタノールアミン、及びこれらの混合物である。

20

【0015】

第1級及び／又は第2級アルカノールアミンの量は、所望のヒドロキシアルキルアミドに依存するが、一般的に、エステルに対する第1級及び第2級アルカノールアミンのモル比は、好ましくは約0.75:1から約1.25:1であり、より好ましくは約0.90:1から約1.10:1であり、最も好ましくは約0.95:1から約1.05:1である。

30

【0016】

エステルの元の酸は、キャノーラ油、ヒマシ油、カカオ脂、ココナッツ油、綿実油、オリーブ油、パーム核油、パーム核(オレイン)、パーム核(ステアリン)、ピーナッツ油、菜種油、紅花油、大豆油、ヒマワリ油、トール油、コーン油、バター、ラード、獣脂、黄色グリース、鯨油、ニシン油、メンハーデン油、鰯油、ババッソ油及びこれらの混合油等の天然油脂から誘導した脂肪酸であってよい。上記の天然油脂のいずれかのメチルエステルを使用できるが、前記エステルは、脂肪酸メチルエステル又は脂肪酸メチルエステルの混合物であることが好ましく、エステルの元の酸は、ココナッツ油から誘導した脂肪酸であることが好ましく、エステルの元のアルカノールは、メタノールであることが好ましい。加えて、アルカノールアミンと組み合わせて、脂肪酸を使用してもよい。本発明で使用出来る脂肪酸の例は、エステルの元の酸である脂肪酸と同じものであっても異なるものであってもよい。脂肪酸がアルカノールアミンと組み合わせて使用される場合、反応生成物は脂肪酸アミドならびに水となる。本発明のプロセスは好ましくは、エステル及びアミドの酸及びアルコール又はアミンへの加水分解といった不要な副反応を避けるために水を除去して実施される。

40

【0017】

本発明で使用出来る天然油脂の例は、例えば上述の、ココナッツ油、パーム油キャノー

50

ラ油及び上述した他の天然油脂といった直鎖脂肪族油などの上述のエステルの元の酸に対する源と同じである。天然油脂がアルカノールアミンと組み合わせて使用される場合、反応生成物は脂肪酸アミドならびにグリセリンとなる。本発明のプロセスは、好ましくは、グリセリンなしに実施される。前記エステルの元の酸は、約4から約22個の炭素原子を含み、前記エステルの元のアルカノールは、1から約10の炭素原子を含む。

【0018】

脂肪酸エステルは、エステル化された直鎖カルボン酸と同様に、モノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリド等のエステル化されたカルボン酸を包含することが知られている。また、重合脂肪酸エステルは脂肪酸エステルと考えられる。重合脂肪酸エステルの例は、Arizona Chemical Century 1156、及びUnidyn 14並びにUnidyne 60、及びUniqema's Pripol 1017又は1006等のジマー及びトリマー酸のエステルである。上記の天然物の種々の組み合わせ及び混合物を使用することが出来る。

【0019】

エステル又は天然油脂の量は、上記のエステルに対する前記アルカノールアミンの量と同じモル比で存在する。

【0020】

本発明で使用される前記エステルの前記元の酸は、一般的に脂肪酸から作られる。前記脂肪酸エステル、及び好ましくは前記脂肪酸メチルエステルを作るために使用される前記脂肪酸は、前記所望の脂肪酸エステルに依存して変えられるが、ブタン酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、デセン酸、ラウリン酸、cis-9-ドデセン酸、ミリスチン酸、ミリストレイン酸、cis-9-テトラデセン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、cis-9-ヘキサデセン酸、ヘプタデカン酸、ヘプタデセン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノール酸、ジヒドロキシステアリン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、cis-9-エイコセン酸、cis-11-エイコセン酸、エイコサジエン酸、エイコサトリエン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、ベヘン酸、エルカ酸、ドコサジエン酸、4, 8, 12, 15, 19-ドコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸、リグノセリン酸、テトラコセン酸及びこれらの混合物等の酸を含むことが出来る。

【0021】

アルカノールアミン及びエステルは触媒の存在下で反応させることが出来る。触媒は、高濃度で又は溶媒中で存在することが出来る。触媒用の好ましい溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、ブタノール、t-ブタノール、sec-ブタノール、直鎖又は分岐ペンタノール及び直鎖又は分岐ヘキサノール等の最大約6個の炭素原子を含んでいるいずれかの揮発性アルコールを挙げることが出来る。溶媒を使用する場合、前記触媒を溶媒和するのに必要な任意の量で存在することが出来、これは、溶媒中の触媒濃度が、好ましくは約1から約100重量%未満であり、より好ましくは、約10から約50重量%であり、最も好ましくは約20から約30重量%の溶液である。一般的に、アルコキシド及び／又は炭酸塩触媒、好ましくは金属アルコキシド及び／又は金属炭酸塩触媒等の塩基性触媒を使用する。好ましい金属アルコキシド及び金属炭酸塩触媒の例には、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムプロポキシド、ナトリウム又はカリウムブトキシド、ナトリウム又はカリウムペントキシド、ヘキサノ酸ナトリウム又はカリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム及びこれらの混合物を挙げることが出来、ナトリウムメトキシドが最も好ましい。金属アルコキシド又は金属炭酸塩触媒は、大きく変化できる触媒的に効果的な量であるが、反応生成物混合物の約0.05から約1.00重量%が好ましく、より好ましくは約0.25から約0.75重量%であり、最も好ましくは約0.4から約0.6重量%である。加えて、エチルイソプロピルアミン、ヒューニツヒ塩基（ジイソプロピルエチルアミン）、DBU（1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン、D

BN (1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナー 5-エン、グアニジン、ペンタメチルグアニジンと同様に水酸化テトラアルキルアンモニウム等の有機触媒を使用することが出来る。有機触媒の量は大きく変えられるが、好ましくは反応生成物混合物の約 0. 05 から約 1. 00 重量%であり、より好ましくは 0. 25 から約 0. 75 重量%であり、最も好ましくは約 0. 40 から約 0. 60 重量%である。

【0022】

本発明は、4つの要因を組み合わせることによって、ヒドロキシアルキルアミド組成物中のアルカノールアミンのレベルを低減することが出来る。

【0023】

先ず第1に、非極性溶媒をアルカノールアミンと、エステル又は天然油脂との反応生成物混合物に供給することによって、非極性溶媒にヒドロキシアルキルアミド組成物を暴露することが出来る。非極性溶媒は、有機相及び水性相への反応生成物混合物の分離を容易にする。非極性溶媒はベンゼン及びトルエン等の少なくとも1つであってよく、また、キシレン、芳香族混合溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、及び石油の蒸留留分から成る群より選択されたいずれかの非極性溶媒であってよい。芳香族混合溶媒の例は、Aromatic 100、Aromatic 150、Aromatic 150 ND、アルキルナフタレン、クメン、アルキルベンゼンであってよい。Aromatic 150が好ましい。石油留分の例は、石油エーテル、リグロイン、ナフサ、ガソリン留分、灯油及びこれらの混合物であってよい。非極性溶媒の量は、好ましくは反応生成物混合物の約 95 から約 5 重量%であり、より好ましくは約 50 から約 10 重量%であり、最も好ましくは約 30 から約 15 重量%であってよい。

【0024】

第2に、上記の反応生成物混合物を特定の抽出温度に加熱することが出来る。抽出温度は、ヒドロキシアルキルアミド組成物中の特定のヒドロキシアルキルアミドに依存する。抽出温度は、以前にほとんど同様であった反応生成物混合物が、水性相及び有機相を具え、有機相がヒドロキシアルキルアミドを含む不均一系に壊れ始めることが分かる辺りの温度である。好ましくは、抽出温度は、約 50 °C 以上であり、より好ましくは約 60 °C 以上であり、最も好ましくは約 70 °C 以上であってよい。

【0025】

第3に、塩溶液の塩が**鉍酸**の少なくとも1の**一価**又は**二価**塩である反応生成物混合物に対して、塩水溶液を供給することが出来る。好ましい鉍酸の例は、塩酸、硫酸及び硝酸、リン酸である。加えて、塩溶液は、いずれかの公知又は市販の塩、例えば、NaCl、KCl、K₂SO₄、KHSO₄、Na₂SO₄、NaHSO₄、KH₂PO₄、NaH₂PO₄、Na₂HPO₄、CaSO₄、MgSO₄、CaCl₂を含んでよい。水性塩水溶液は、好ましくは反応生成物混合物の約 90 から約 0. 1 重量%であり、より好ましくは約 50 から約 5 重量%であり、最も好ましくは約 30 から約 10 重量%である。塩水溶液は、本発明で使用されることが出来る段階的水洗浄用の水を提供する材料の一つである。また、水性物質のその他の源を、いずれかの精製水源と同様に純水、蒸留水、水道水等の塩水溶液と併用して使用してよい。それは、4ステップ総ての蓄積効果であり、最も純粋なヒドロキシアルキル組成物を生成する水洗浄を含み、これらのステップの総てのいずれか1つを必要に応じて繰り返すことが出来、又は更なる不純物除去効果を望むことが出来る。

【0026】

第4に、溶液の前記 pH を、例えば pH 8 未満といったアルカノールアミンの pKa 以下に調整することによって、反応生成物混合物を効果的に前記相に分離することが出来る。好ましくは前記 pH を約 7 未満に、最も好ましくは約 6. 5 未満に調整することが出来る。これは、塩酸、硫酸、リン酸、又は硝酸、約 6 以下の pKa を有する有機酸等の 1 又はそれ以上の酸を使用することによって達成することが出来る。残留アルカノールアミン及び使用された特定の酸の量に従って、酸の量は変わる。一般的に、上述したレベルに pH を下げるために十分な酸を加えることが好ましい。

【0027】

単独で、4つの前記要因のいずれか1つは、相当なレベルで相を分離すること、ひいては残留アルカノールアミンを大幅に除去することが出来るが、それは、本発明における残留アルカノールアミンの劇的な減少をもたらす段階的な水洗浄による前記4つの要因総ての蓄積効果である。

【0028】

好ましくは、溶媒の提供、加熱、塩水溶液の提供及びpHの調整の各ステップを、必要に応じて、ヒドロキシアルキルアミド組成物の精製を更に強化するために所望であれば段階的水洗浄によって1度又はそれ以上繰り返すことが出来る。ヒドロキシアルキルアミド組成物を生成するために、いずれかの特定の順序で又は同時に、これらのステップを実施することが出来る。これは、次のステップに進む前に、1度又はそれ以上一のステップを繰り返すことを含む。

【0029】

更に、本発明は、少なくとも1の金属シリケート吸収剤の存在下で、ヒドロキシアルキルアミド組成物を生成するために上記反応物質を用いるステップ、又は上記の反応物質によって生成したヒドロキシアルキルアミド組成物を金属シリケート吸収剤で処理するステップを含むことが出来る。金属シリケート吸収剤の好ましい例は、前記金属が周期表のIA族、IIA族又はIIIA族から成るいずれかの金属シリケート吸収剤を含む。好ましい金属の例は、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、バリウム及びナトリウムを含み、マグネシウムが最も好ましい金属である。好ましい金属シリケート吸収剤は、一般式 $xMO : ySiO_2 : zH_2O$ から成り、ここで、上述のように、MはIA族、IIA族又はIIIA族のいずれかの金属であり、x及びyは1:1.5から1:3.6のモル比であり、zはxに等しい。最も好ましい金属シリケート吸収剤は、上記式のマグネシウムシリケート吸収剤であり、ここで、xは1であり、yは2.6であり、zは1である。金属シリケート吸収剤は、好ましくはヒドロキシアルキルアミド組成物の約20乃至約0重量%、より好ましくは約10乃至1重量%、最も好ましくは約5乃至約2重量%から提供されることが出来る。

【0030】

有機相が乾燥するまで、約50乃至110℃までの温度で約100mmHg以下の圧力で反応剤ヒドロキシアルキルアミド組成物を残留水に対して真空ストリッピングすることが出来る。不活性ガスに対する暴露及び分子篩等の真空ストリッピングの代わりに、又は加えて、他の乾燥ステップを使用することが出来る。

【0031】

第1級及び／又は第2級アルカノールアミンと、エステル又は天然油脂との反応によって生成するヒドロキシアルキルアミドは、単官能性又は二官能性ヒドロキシアルキルアミド等のどのようなアミドであってよいが、好ましくはヒドロキシアルキル脂肪酸アミドであり、より好ましくはN, N, -ビス(2-ヒドロキシエチル)脂肪酸アミドであり、最も好ましくはN, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ココアミドである。

【0032】

上記のように、攪拌のみで、及び／又は減圧の真空と組み合わせて、アルカノールアミンと、エステル又は天然油脂とのヒドロキシアルキルアミド反応生成物を金属シリケートと反応させることが出来る。デカント、ろ過、蒸留、再結晶等の任意の公知のプロセスによって、反応剤ヒドロキシアルキルアミド反応生成物を分離することが出来る。前記分離をろ過によって行う場合、従来の又は公知のろ過プロセスを使用することが出来る。これは、反応生成物をろ過することによって、フィルター上の補助フィルター、好ましくは例えば1ミクロンフィルター等の小さいミクロンサイズのフィルターで、精製ヒドロキシアルキルアミド組成物を得ることが出来る。フィルター助剤は、セライト(登録商標)545(95%SiO₂)、珪藻土、珪藻岩、多孔質珪藻土、焼成ソーダ灰フラックス等が好ましい。フィルター助剤の量は、大きく変動するが、好ましくは約0乃至約10重量%、より好ましくは約1乃至約5重量%、及び最も好ましくは約2乃至約3重量%である。ア

ルカノールアミンとエステル又は天然油脂との反応生成物と混合すると、金属シリケート吸収剤は、好ましくは固相状態で残留する。ヒドロキシアルキルアミド組成物は、残留エステルと共に前記フィルターを通過することが出来る。残留アルカノールアミンは、固体金属シリケート吸収剤と共に残留する。

【0033】

上述のヒドロキシアルキルアミド組成物が、脂肪酸エステル、脂肪酸エステルアミド、未反応反応物質、遊離脂肪酸、グリセロール及びグリセロールの部分的脂肪酸エステル（換言すれば、モノー及びジグリセリド）と同様に、脂肪酸アミドを含む化合物の複雑な混合物を構成することは、当業者によって理解されるであろう。第1級及び第2級脂肪酸アミドの双方を、本発明によって製造することが出来る。好ましくは、この発明によって生成されたヒドロキシアルキルアミド組成物は、約10乃至約99重量%、より好ましくは40乃至90重量%、最も好ましくは約70乃至約80重量%の単官能性又は二官能性ヒドロキシアルキルアミドを含むことが出来る。

10

【0034】

本発明によってヒドロキシアルキルアミドを生成することによって、未反応アルカノールアミンのレベルが都合良く低減されること、例えば、ヒドロキシアルキルアミド組成物中、好ましくは約0.5重量%、より好ましくは0.2重量%以下、最も好ましくは約0.1重量%以下に低減されることが分かった。本発明のヒドロキシアルキルアミド組成物は、アルカノールアミンの残留レベルが顕著に低減されているため、エンジン燃料用摩擦調整用添加剤又は潤滑補助剤、特にガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、ジェットエンジン等、又は潤滑油として、特に有益である。

20

【0035】

上記のように製造されたヒドロキシアルキルアミド組成物は、エンジン燃料用摩擦低減添加剤又は潤滑補助剤、例えばガソリン及びディーゼル燃料、又は潤滑油として使用することが出来る。好ましくは、摩擦調整用又は潤滑補助用容量で液体エンジン燃料組成物又は潤滑油に加えることが出来る。摩擦調整用又は潤滑補助用容量は、その意図された使用により、非常に変化する。摩擦調整用又は潤滑補助用容量は、好ましくは、燃料中約10乃至約1000ppm、より好ましくは約25乃至約500ppm、最も好ましくは約50乃至100ppmの範囲であるのに対して、一般的により高い添加処理を要求する潤滑剤は、好ましくは0.1乃至約1.0重量%、又はより好ましくは0.20乃至0.75重量%、最も好ましくは約0.25乃至約0.5重量%で使用される。上記ヒドロキシアルキルアミド組成物を加えることが出来る燃料は、例えば、ガソリン、ディーゼル、灯油、ジェット燃料及びその類似物を含む。上記ヒドロキシアルキルアミド組成物を加えることが出来る潤滑剤は、種々のAPIベース油カテゴリー、グループI、グループII、グループIII、グループIV又はグループVからの塩基流動体を使用する合成物及び無機物の双方を基礎とした潤滑剤を含む。これらの追加の構成成分は、当業者に知られており、本明細書では議論しない。

30

【0036】

この発明のプロセスは、好ましくは約40℃から約150℃、より好ましくは約50℃から約90℃、最も好ましくは約60℃から約70℃の広範囲で実施することが出来る。その上、前記反応の継続時間も広範囲に実施することが出来る。好ましくは、本発明を約30分乃至24時間、より好ましくは約3乃至約12時間、最も好ましくは約4乃至8時間実施することが出来る。前記反応を任意の圧力で、しかし好ましくは減圧下で実施することが出来る。好適な減圧は、約0.5乃至約500torr、好ましくは約10乃至約100torrに及んでよい。この減圧は前記反応中間体からのメタノールの同時除去という効果をもたらし、前記反応のスピードを助ける。

40

【0037】

本発明のプロセスで使用される前記反応容器は、従来の又は公知のどのような容器であってもよく、好ましくは攪拌槽であり、より好ましくは攪拌槽型反応器である。本発明のプロセスを、バッチで又は継続的プロセスで実施することが出来る。

50

【0038】

次の表は、アルカノールアミン及び水を除去するために上記の非極性溶媒、塩溶液、pH調整及び増加温度を使用した効果を例示する（例14）。対照的に、非極性溶媒、塩溶液、pH調整及び増加温度の組み合わせに暴露されたヒドロキシアルキルアミド中のアルカノールアミン及び水の存在を例示する（比較例1-3）。

【0039】

表1

例番号	抽出相	pH	溶媒	保有水 g HOH/g ココミド	残留 DEA, 重量%	残留 Na, ppm
例1	水	3.8	20% 芳香族150	0.13	0.00	377
例2	10% NaCl 水溶液	5.7	20% 芳香族150	0.03	0.00	470
例3	水	5.7	30% トルエン	0.12	0.31	100

例番号	抽出相	pH	溶媒	保有水 g HOH/g ココミド	残留 DEA, 重量%	残留 Na, ppm
例4	10% Na ₂ SO ₄ 水溶液	5.0	34% トルエン	0	0.08	4
比較例1	水	7.0	なし	0.49	1.80	1257
比較例2	10% NaCl 水溶液	7.0	なし	0.19	0.14	971
比較例3	水	4.5	なし	0.36	0.13	533

初期塩=2678 ppm

初期DEA=1.2 wt%

【0040】

次の実施例は、本発明を例示するものであり、この結果が、上記の表1に列挙されている。

【0041】

実施例1

167.35gの粗ココアミドを、攪拌、pH測定、及び真空ストリッピング機能及び底部バルブを有する攪拌槽型反応器に入れた。34.22gのaromatic 150をココアミドに加えた。この混合物を攪拌下で90分間加熱し、次いで、147.5gの脱イオン化水を加えてpHプローブを前記反応器内に挿入した。示されたpHは10.5であった。pHを3.8に調整し、80℃に混合物を加熱した。次いで、攪拌を中止して、混合物を沈降させた。127.5gの水性相を回収した。112.03gのNaClを加えて、攪拌下で混合物を80℃に再加熱した。次いで、混合物を再び沈降させた。127.5gの水性相を回収した。前記分離有機相に101.62gの10%NaCl溶液を加え、攪拌した。攪拌を止め、前記混合物を沈降させた。99.1gの水性相を回収し、分離した。攪拌下で3.3gの合成マグネシウムシリケート吸収剤を加えた。105分間、前記反応剤混合物を真空ストリッピングし、次いで、前記真空を中断し、1.2gのセライト545（95%SiO₂）を加えた。前記反応剤混合物をろ過して132.26gのサンプルを得た。表1に示すように、前記サンプルで保有水、残留ジエタノールアミン及び残留ナトリウムを試験した。

【0042】

実施例2

111. 4 gの粗ココアミドを、攪拌、pH測定、及び真空ストリッピング機能及び底部バルブを有する攪拌槽型反応器に入れた。攪拌下で23.11 gの10% NaCl水溶液を加えた。pHプローブを前記反応器内に挿入し、9.7のpHを測定した。攪拌下で10分間に渡って、前記pHを4.4に調整した。攪拌下で21.9 gのaromatic 150溶液を加えた。攪拌を中止して、2つの区別できる相に混合物を沈降させた。19.23 gの水性相を回収した。攪拌下で20分間に渡って、22.45 gの10% NaCl水溶液を加え、次いで攪拌を停止し、反応混合物から20.4 gの水性相を除去した。攪拌下で10分間に渡って、23.12 gの10% NaCl水溶液を加え、次いで攪拌を停止し、前記反応混合物を沈降させて、22.37 gの水性相を回収した。攪拌下で40分間に渡って1.99 gの合成マグネシウムシリケートを加えた。37分間、反応剤混合物を真空ストリッピングし、次いで、真空を中断し、1 gのセライト545 (95% SiO₂)を加え、100℃で混合し、次いで、1ミクロンフィルターを通してろ過して83.48 gのサンプルを得た。表1で示すように、前記サンプルで保有水、残留ジエタノールアミン及び残留ナトリウムを試験した。

10

【0043】

実施例3

162. 5 gの粗ココアミドを、攪拌、pH測定、及び真空ストリッピング機能及び底部バルブを有する攪拌槽型反応器に入れた。攪拌下で52.6 gの純水及び50 gのトルエンを加えた。pHプローブを前記反応器内に挿入し、10.6のpHを測定した。攪拌下で10分間に渡って、前記pHを5.7に調整した。攪拌を中止して、2つの区別できる相に混合物を沈降させた。29.9 gの水性相を回収した。攪拌下で10分間に渡って、34.0 gの純水を加え、次いで攪拌を停止し、反応混合物から31.35 gの水性相を除去した。攪拌下で10分間に渡って、29.91 gの純水を加え、次いで攪拌を停止し、前記反応混合物を沈降させて、35.1 gの水性相を回収した。最大温度の95℃で92分間、反応剤混合物を真空ストリッピングした。1ミクロンのフィルターを通して反応生成物をろ過した。表1で示すように、前記サンプルで保有水、残留ジエタノールアミン及び残留ナトリウムを試験した。

20

【0044】

実施例4

118. 2 gの粗ココアミドを、攪拌、pH測定、及び真空ストリッピング機能及び底部バルブを有する攪拌槽型反応器に入れた。攪拌下で46.11 gの10% Na₂SO₄水溶液及び40.43 gのトルエンを加えた。pHプローブを前記反応器内に挿入し、12.4のpHを測定した。攪拌下で10分間に渡って、前記pHを5.0に調整した。攪拌を中止して、2つの区別できる相に混合物を沈降させた。53.85 gの水性相を回収した。攪拌下で10分間に渡って、24.4 gの10% Na₂SO₄水溶液を加え、次いで攪拌を中止し、前記反応混合物を沈降させて、前記反応混合物から21.09 gの水性相を除去した。攪拌下で10分間に渡って、21.38 gの10% Na₂SO₄水溶液を加え、次いで、攪拌を中止し、前記反応混合物を沈降させ、20.93 gの水性相を回収した。最大温度の95℃で72分間、反応剤混合物を真空ストリッピングし、次いで、1ミクロンのフィルターを通してろ過した。前記サンプルで保有水、残留ジエタノールアミン及び残留ナトリウムを試験した。

30

40

【0045】

比較例1

115. 8 gの粗ココアミドを、攪拌、pH測定、及び真空ストリッピング機能及び底部バルブを有する攪拌槽型反応器に入れた。前記ココアミドを30分間に渡って80℃に加熱した。115 mlの蒸留水を前記反応器に加え、pHプローブを挿入すると、pHプローブは10.7のpHを示した。攪拌下で85℃に前記混合物を加熱し、3モルのHCl酸で、pHを7に中和した。攪拌を中止して、分離有機相と水性相に混合物を沈降させ

50

た。58.3 gの水性相を除去した。次いで、60 mm及び95℃で30分間、前記有機相を真空ストリッピングした。表1で示すように、反応剤混合物で保有水、残留ジエタノールアミン及び残留ナトリウムを試験した。

【0046】

比較例2

攪拌下で、比較例1の反応剤混合物に93 mlの蒸留水を加えた。前記混合物を85℃に加熱し、前記攪拌を中止し、前記混合物を沈降させた。90 mlの蒸留水を加え、前記pHを6.6に調整し、130.5 gの水性相を回収した。前記pHを6に再調整し、追加の12 mlの水性相を回収した。5 mlの飽和NaCl溶液を加えて、追加の28 mlの水性相を回収した。追加の5 mlの飽和NaCl溶液を加えた。50分間真空ストリッピングしながら、攪拌下で前記混合物を加熱した。真空を破壊し、0.9 gの合成マグネシウムシリケートを1 gのセライト545 (95% SiO₂)と一緒に加えた。前記攪拌を中止し、100℃で前記反応剤混合物を1ミクロンのフィルターを通してろ過した。67.85 gのサンプルを回収した。表1で示すように、前記サンプルで保有水、残留ジエタノールアミン及び残留ナトリウムを試験した。

10

【0047】

比較例3

128.24 gの粗ココアミドを、攪拌、pH測定、及び真空ストリッピング機能及び底部バルブを有する攪拌槽型反応器に入れた。25分間に渡って、前記ココアミドを85℃に加熱し、129 gの純水を加えて、pHプローブを挿入すると、pHプローブは9.8のpHを示した。3モルのHCl酸で、前記pHを3.5に調整した。前記攪拌を中止し、前記混合物を有機相と水性相に分離した。78.75 gの水性相を除去した。攪拌下で、3.6 gの合成マグネシウムシリケートを加えた。反応剤混合物を330 mmで真空ストリッピングし、60分間に渡って48 mmまで徐々に減少させた。100℃で前記反応剤混合物を1ミクロンフィルターを通してろ過し、103.05 gの生成物を得た。前記反応物で保有水、残留ジエタノールアミン及び残留ナトリウムを試験した。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
<i>C 1 0 L</i>	<i>1/224</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 1 0 L</i>	<i>1/224</i>
<i>C 1 0 M</i>	<i>129/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 1 0 M</i>	<i>129/08</i>
<i>C 1 0 M</i>	<i>129/40</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 1 0 M</i>	<i>129/40</i>
<i>C 1 0 M</i>	<i>129/68</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 1 0 M</i>	<i>129/68</i>
<i>C 1 0 M</i>	<i>133/16</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 1 0 M</i>	<i>133/16</i>
<i>C 1 0 M</i>	<i>159/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 1 0 M</i>	<i>159/12</i>
<i>C 1 0 M</i>	<i>169/04</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 1 0 M</i>	<i>169/04</i>

合議体

審判長 柳 和子

審判官 齋藤 恵

審判官 東 裕子

- (56)参考文献 国際公開第02/20703 (WO, A1)
国際公開第02/38707 (WO, A2)
特開2001-55365 (JP, A)
特開平10-330338 (JP, A)
特開昭62-4256 (JP, A)
特開平11-246518 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C237/02