

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4205671号
(P4205671)

(45) 発行日 平成21年1月7日(2009.1.7)

(24) 登録日 平成20年10月24日(2008.10.24)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 51/353 (2006.01)

C O 7 C 65/05 (2006.01)

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 C 51/353

C O 7 C 65/05

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-550076 (P2004-550076)	(73) 特許権者	505365356
(86) (22) 出願日	平成15年10月22日 (2003.10.22)		ケムチュア コーポレイション
(65) 公表番号	特表2006-518329 (P2006-518329A)		アメリカ合衆国 コネチカット州 O 6 7
(43) 公表日	平成18年8月10日 (2006.8.10)		4 9、ミドルベリー、ベンソン ロード
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/033498	(74) 代理人	100066692
(87) 国際公開番号	W02004/041766		弁理士 浅村 皓
(87) 国際公開日	平成16年5月21日 (2004.5.21)	(74) 代理人	100072040
審査請求日	平成17年5月27日 (2005.5.27)		弁理士 浅村 肇
(31) 優先権主張番号	60/422,492	(74) 代理人	100107504
(32) 優先日	平成14年10月31日 (2002.10.31)		弁理士 安藤 克則
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100102897
(31) 優先権主張番号	10/691,390		弁理士 池田 幸弘
(32) 優先日	平成15年10月21日 (2003.10.21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サリチル酸のアルキル化の方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

5 0 ℃乃至 2 0 0 ℃の範囲の温度において、触媒としてアルキルスルホン酸の存在下で、サリチル酸を、少なくとも 4 つの炭素原子を有するオレフィンと反応させることを含む、アルキルサリチル酸の製造方法。

【請求項 2】

触媒が無水メタンスルホン酸である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

オレフィンが、イソブチレン、プロピレン三量体、プロピレン四量体、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン及び前記化合物の混合物から成る群から選ばれる、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】

オレフィンが、イソブチレン、プロピレン三量体、プロピレン四量体、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン及び前記化合物の混合物から成る群から選ばれる、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記温度が、1 2 0 ℃乃至 1 6 0 ℃の範囲である、請求項 1 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

1. 発明の技術分野

本発明は、長鎖オレフィンを用いたサリチル酸のアルキル化に関する。そのアルキル化されたサリチル酸は、有用な潤滑油添加剤を生成するために過塩基化することができる。

【背景技術】

【0002】

2. 関連技術の説明

潤滑油組成物用添加剤として有機カルボン酸のアルカリ土類金属塩を用いることは知られている。それらの塩は、エンジンシリンダーの内部を清浄に保ち、ピストン上及びピストンの溝の中における炭質生成物の沈積を妨げ、従って、ピストンリングの粘着を防ぐことを確保するのに助ける分散剤の特性を有する。

【0003】

そのような酸の塩基性（又は過塩基化）アルカリ土類金属塩を製造することも知られている。過塩基化は、潤滑油組成物中に用いられるときに、潤滑油組成物が用いられるエンジンの作動中に生成される酸性化合物と反応し中和するアルカリ保有を提供する。従って、その塩の分散剤特性ゆえに、生じ得るスラッジが分散されるとともに、スラッジの生成を増大させる酸が中和される。

【0004】

過塩基化されたサリチル酸塩は、相当するアルキル化サリチル酸を過塩基化することにより製造される。アルキル基は、油溶性を付与するために、典型的には、約14より多い炭素原子を有する長鎖アルキル基である。アルキル化サリチル酸は、フェノールのアルキル化によりアルキルフェノールを生成し、続いて、コルベ－シュミット反応によるアルキルフェノールのカルボキシル化によりアルキル化サリチル酸を提供することにより、従来から製造されている。アルキル化サリチル酸へのコルベ－シュミット経路には、高温及び／又は高圧の使用に起因する不利な経済的側面に加え、実質的に線状のアルキル化供給原料が用いられる場合、長鎖アルキルフェノールのすべてが容易にカルボキシル化されるわけではないという問題がある。特に、実質的に線状のアルキル化供給原料でのフェノールの従来のアルキル化は、*o*-アルキルフェノールと *p*-アルキルフェノールのおよそ50：50混合物を与える。コルベ－シュミット反応は、得られた長鎖 *p*-アルキルフェノールを容易にカルボキシル化するが、得られる長鎖 *o*-アルキルフェノールは、反応性がより小さく、その反応中に、典型的には、実質的に線状のアルキル化供給原料から誘導されるアルキルフェノールの総量の約70%しかアルキル化サリチル酸に変換しない。

【0005】

その問題を回避する一つの方法は、サリチル酸アルキル（例えばサリチル酸メチル）をアルキル化し、次に、アルキル化サリチル酸を提供するために、得られたアルキル化サリチル酸アルキルを加水分解させる方法である。サリチル酸アルキルをアルキル化する方法は、米国特許第5,434,293号に開示されている。

【0006】

DD-A-269 619及びDD-A-293 108の両方に、触媒として、それぞれ酸性イオン交換樹脂又はポリ燐酸を用いるオレフィンでのサリチル酸の直接アルキル化が開示されている。両文献には、触媒として硫酸の使用（オレフィンでのサリチル酸のアルキル化に関しない従来技術方法における）は、腐蝕の問題及び副反応のような多くの欠点を有するので望ましくないと教示されている。

【0007】

DE 689 600には、触媒として過塩素酸の使用が開示されている。

【0008】

米国特許第1,998,750号には、硫酸の存在下での、5乃至7の炭素原子を有する非芳香族一価アルコールでの又はアミルー、ヘキシルー、シクロヘキシルーもしくはヘプチルー基を与えることができる化合物でのサリチル酸の縮合が開示されている。

【0009】

米国特許第4, 810, 398号には、(a)炭化水素溶媒中の、1当量の有機カルボン酸のブレンドと、1当量より多いアルカリ土類金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物との混合物を製造し、(b)二酸化炭素を、得られた混合物に、過剰アルカリ土類金属の当量当たり少なくとも0.5当量の二酸化炭素の量で導入し、(c)存在する場合には残存する固体及び存在する場合には水性層を除去し、それによって、有機カルボン酸のブレンドが、 C_{8-30} アルキルサリチル酸、及びアルキル部分が分岐しており、4乃至40の炭素原子を有する、一つ以上のアルカンカルボン酸を含有することにより、有機カルボン酸のブレンドの塩基性アルカリ土類金属塩が製造されることが開示されている。そのような塩は分散剤特性を有し、潤滑油及び燃料組成物における使用に適すると記載されている。

10

【0010】

米国特許第4, 869, 837号には、(a)炭化水素溶媒中の、1当量の有機カルボン酸のブレンドと、1当量より多いアルカリ土類金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物との混合物を製造すること、(b)二酸化炭素を、得られた混合物に、過剰アルカリ土類金属の当量当たり少なくとも0.5当量の二酸化炭素の量で導入すること、(c)存在する場合には残存する固体及び存在する場合には水性層を除去し、それによって、有機カルボン酸のブレンドが、油性アルキルサリチル酸及び一つ以上の、炭化水素基が120乃至5,000の数平均分子量を有する、炭化水素で置換された琥珀酸又はその無水物を含有することを含む、有機カルボン酸のブレンドの塩基性アルカリ土類金属塩の製造方法が開示されている。

20

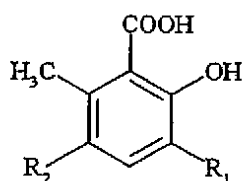
【0011】

米国特許第4, 876, 020号には、潤滑基油、一つ以上の、芳香族カルボン酸の過塩基化アルカリ土類金属塩、及び150乃至1,500の分子量を有するポリアルコキシル化アルコールから選ばれた安定剤を含有する潤滑油組成物が開示されている。

【0012】

米国特許第5, 049, 685号には、下記の一般式、

【化1】



30

(式中、 R_1 は、メチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、tert-ヘキシル基、tert-オクチル基、 α , α -ジアルキルベンジル基又は核置換された α , α -ジアルキルベンジル基を表し、 R_2 は、tert-ブチル基、tert-アミル基、tert-ヘキシル基、tert-オクチル基、 α , α -ジアルキルベンジル基又は核置換された α , α -ジアルキルベンジル基を表す)

40

により表される核置換されたサリチル酸及びその塩が開示されている。核置換されたサリチル酸及びそれらの塩は、水中、有機溶媒中又は有機ポリマー化合物中の良好な可溶性を有し、殺細菌剤及び殺菌剤として、ポリマー化合物用の安定剤として又は記録材料用の発色剤として非常に好ましいと言われている。

【0013】

米国特許第5, 415, 792号には、潤滑油組成物用の有用な添加剤であると言われる過塩基化アルキルサリチル酸アルキルが開示されている。特に、その組成物は、潤滑油組成物に洗浄力及び分散力を付与するばかりでなく、アルカリ保有を提供する。

【0014】

50

米国特許第5, 434, 293号には、固体の酸性アルキル化触媒、並びにおよそ等モル量のサリチル酸アルキル及びアルキル化供給原料を用いる、サリチル酸アルキルをアルキル化するための方法が開示されている。

【0015】

米国特許第5, 451, 331号には、高温において、
成分(A) 規定されたサリチル酸誘導体、
成分(B) 反応中の中間時点における単一の添加又は複数の添加において添加されるアルカリ土類金属塩基、
成分(C)

(i) 水、

10

(ii) 2乃至4の炭素原子を有する多価アルコール、

(iii) ジー(C₃又はC₄)グリコール、

(iv) トリー(C₂—C₄)グリコール、

(v) 式(I)、 $R(OR^1)_xOR^2$ (I) (式中、RはC₁乃至C₆アルキル基であり、R¹はアルキレン基であり、R²は水素又はC₁乃至C₆アルキル基であり、xは1乃至6の整数である)のモノー又はポリーアルキレングリコールアルキルエーテル、

(vi) C₁乃至C₂₀の一価アルコール、

(vii) C₁乃至C₂₀のケトン、

(viii) C₁乃至C₁₀のカルボン酸エステル、又は

20

(ix) C₁乃至C₂₀のエーテルである少なくとも一つの化合物、

成分(D) 潤滑油、

成分(E) 成分(B)の添加の後にもしくは各々の添加の後に添加される二酸化炭素、

成分(F) 規定されたカルボン酸又は誘導体、及び

成分(G)

(i) 無機ハロゲン化物又は

(ii) アルカン酸アンモニウム、又はモノー、ジー、トリーもしくはテトラアルキルアンモニウムホルメートもしくはアルカノエートである少なくとも一つの化合物を反応させることを含み、成分(G)が(ii)である場合に、成分(F)は酸クロリドでなく、すべての成分の重量比は、300より大きいTBNを有する濃縮物を生成するような比である、300より大きいTBNを有する潤滑油添加剤濃縮物の製造方法が開示されている。

30

【0016】

米国特許第5, 734, 078号には、高温において、触媒として硫酸の存在下で、サリチル酸を6以上の炭素原子を有するオレフィンと反応させることを含む、アルキル置換基が6以上の炭素原子を有するアルキルサリチル酸の製造方法が開示されている。そのようなアルキル化サリチル酸の金属塩を含有する潤滑油添加剤、及びそれらを製造する方法も開示されている。

【0017】

米国特許第5, 792, 735号には、潤滑油組成物がさらに、300より大きいTBNを有するヒドロカルビル置換フェナート濃縮物、並びにヒドロカルビル置換サリチレート及びヒドロカルビル置換スルホネートの少なくとも一つをさらに含有することの特徴とする、一定の残油含有率を有する燃料油を含有し、低又は中間速度ディーゼルエンジンにおける使用に適していると言われる潤滑油組成物が開示されている。ヒドロカルビル置換フェナートは、好ましくは、式、 $RCH(R_1)CO_2H$ (式中、RはC₁₀—C₂₄アルキル基であり、R₁は水素又はC₁乃至C₄アルキル基である)のカルボン酸、例えばステアリン酸の導入により改質されたものである。

40

【0018】

米国特許第6, 034, 039号には、クランク室用潤滑剤における改良された沈積制御及び腐蝕保護を与えると記載されている複合洗浄剤が開示されている。

50

【0019】

上記開示は引用によりそれらの全体を本明細書の記載の一部とする。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0020】

発明の概要

本発明は、触媒としてペルフルオロアルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸、又はFulcat（登録商標）22BもしくはFiltrol（登録商標）20Xのような酸性クレーを用いる、サリチル酸及び分岐した内部一及びα-オレフィンからのアルキル化サリチル酸の製造を対象とする。スルホン酸のアルキル基は、1乃至約30の炭素原子を有することが好ましい。無水メタンスルホン酸（サリチル酸のモル数の10乃至30モル%）が特に好ましい。条件は、サリチル酸のオレフィン中懸濁液を高温、好ましくは約120℃乃至160℃において、サリチル酸に対して約20モル%以下のオレフィン過剰で反応させるような条件である。生成物は、いくらかのジアルキル化及びトリアルキル化サリチル酸を含有する、o-及びp-モノアルキル化サリチル酸の混合物である。アルキルフェノール含有率は非常に低く、生成物の色が、コルベ-シュミット合成により得られた生成物と比較して優れている。アルキル化サリチル酸は、理論値のおよそ60乃至95%の酸価を有する。それらのサリチル酸の相当する過塩基化カルシウム塩のPDSC及びパネルコーカー値は、対照の市販のサリチレート洗浄剤に匹敵するか、より優れている。

【0021】

触媒としてメタンスルホン酸が用いられる好ましい場合、約10乃至約50重量%（反応質量に対して）の軽質ナフサの最終反応生成物への添加により、触媒が沈殿し、その触媒を容易に除くことができ、再循環することができる。触媒を廃棄すべき場合、水洗によりメタンスルホン酸を除去することができる。アルキルサリチル酸の溶液は、サリチル酸の過塩基化アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の製造用に直接用いることができる。

【0022】

より具体的には、本発明は、高温において、触媒としてペルフルオロアルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸又は酸性クレーの存在下で、サリチル酸を、少なくとも4つの炭素原子を有するオレフィンと反応させることを含む、アルキルサリチル酸の製造方法を対象とする。

【0023】

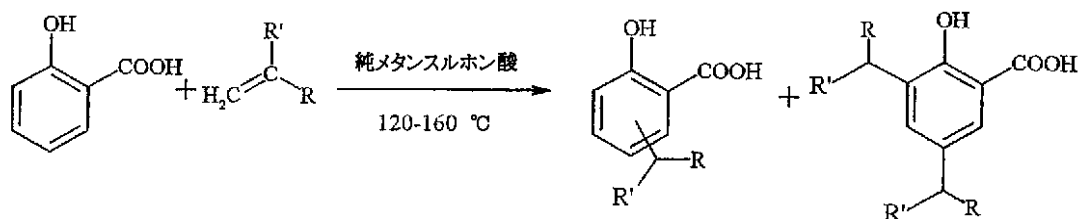
他の面において、本発明は、高温において、触媒としてペルフルオロアルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸又は酸性クレーの存在下で、サリチル酸を、少なくとも4つの炭素原子を有するオレフィンと反応させることを含む方法により製造されるアルキルサリチル酸を含有する組成物を対象とする。

【0024】

好ましい態様の説明

本発明の方法は、下記式、

【化2】



（式中、Rは、水素、4乃至30の炭素原子を有する線状アルキル基及び4乃至30の炭素原子を有する分岐アルキル基から成る群から選ばれ、R'は4乃至30の炭素原子を有

する線状アルキル基及び4乃至30の炭素原子を有する分岐アルキル基から成る群から選ばれる)

により表すことができる。

【0025】

直鎖及び分岐鎖の両オレフィン、好ましくは α -オレフィンを、本発明の実施において用いることができる。好ましくは、オレフィンは、4乃至50、より好ましくは8乃至35、最も好ましくは8乃至25の炭素原子を有する。好適なオレフィンには、イソブチレン、プロピレン三量体、プロピレン四量体、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン及び前記化合物の混合物等が含まれるが、それらに

10

【0026】

市販のサリチル酸は、さらに精製して又は精製せずに用いることができる。

【0027】

反応が行われる条件は、用いられるオレフィンの性質による。以下に記載される条件は、長炭素鎖の分岐した1-オレフィンの1例である2-メチル-1-ウンデセンのための条件である。当業者は、他のオレフィンでは、異なる最適な反応条件が望ましくあり得る又は恐らく望ましいであろうことを認識するであろう。

【0028】

サリチル酸及びオレフィンを反応させる温度は、好ましくは約50℃以上であり、適切には約50℃乃至約200℃の範囲とすることができる。この範囲内の最適な温度は、オレフィンの炭素鎖長さによる。典型的には、 C_{14} オレフィンでは、最適な温度は、約100℃乃至約170℃、好ましくは約120℃乃至約160℃である。

20

【0029】

反応時間は、通常、臨界的ではない。通常、約2乃至約36時間の反応時間が十分である。

【0030】

所望の場合には、反応は溶媒中で行うことができるが、通常は、溶媒は用いられない。

【0031】

アルキルサリチル酸は、本技術分野で公知の手段により反応混合物から回収することができる。 C_{12} 及びより高級のアルキルサリチル酸では、典型的には溶媒抽出、好ましくは軽質ナフサでの溶媒抽出が用いられる。

30

【0032】

本発明の方法により製造されたアルキル化サリチル酸は、潤滑油添加剤の製造における中間体として有用である。そのような使用を行うための方法は、上に開示された C_4 及びより高級のアルキルサリチル酸を生成するステップ及び次に高温において溶媒の存在下でそれを金属塩基と反応させるステップを含む。

【0033】

金属塩基との反応は、二酸化炭素、及び任意選択的に炭酸ガス飽和化触媒の存在下で行われる。金属塩基は、アルカリ金属塩基又はアルカリ土類金属塩基又はその2つの混合物とすることができる。アルカリ土類金属塩基が好ましい。アルカリ土類金属のうち、カルシウム、マグネシウム及びバリウムが好ましく、カルシウムが特に好ましい。その塩基は、酸化物又は水酸化物、例えば、主に水酸化カルシウムである消石灰の形態をとることができる。

40

【0034】

添加される塩基の量は、過塩基化塩を与えるのに十分でなくてはならず、すなわち、アルキルサリチル酸部分の当量数に対する金属部分の当量数の比は、通常、約1.2より大きい値であり、4.5以上もの高い値とすることができる。

【0035】

金属塩基は、反応中の中間時点において一回で又は複数回に分けて添加することができ

50

る。

【0036】

過塩基反応混合物は、適切には、促進剤、好ましくは酸素含有有機溶媒及び任意選択的に水をさらに含有する。好適な促進剤には、 C_{1-6} アルコール、グリコール、プロピレングリコール、グリセロール又は1, 3-ジヒドロキシプロパンのような多価アルコール、グリコールもしくはプロピレングリコールの C_{1-4} モノエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 3-もしくは1, 4-ジオキサン又は1, 3-ジオキソランのようなエーテルが含まれる。好ましくは、促進剤は、 C_{1-6} アルコール、特にメタノールである。

【0037】

アルキルサリチル酸の金属塩基との反応のための溶媒は、

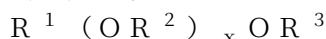
10

(1) 2乃至4の炭素原子を有する多価アルコール、

(2) ジー (C_2 乃至 C_4) グリコール、

(3) トリー (C_2 乃至 C_4) グリコール、

(4) 式、



(式中、 R^1 は C_1 乃至 C_6 アルキル基であり、 R^2 はアルキレン基であり、 R^3 は水素又は C_1 乃至 C_6 アルキル基であり、 x は1乃至6の整数である) のモノー又はポリーアルキレングリコールアルキルエーテル、

(5) 20以下の炭素原子を有する一価アルコール、

(6) 20以下の炭素原子を有するケトン、

20

(7) 10以下の炭素原子を有するカルボン酸エステル、

(8) 揮発性液体炭化水素、又は

(9) 20以下の炭素原子を有するエーテル

とすることができる。

【0038】

好ましい溶媒は不活性の炭化水素であり、その炭化水素は、脂肪族又は芳香族のいずれかとすることができる。好適な例には、トルエン、キシレン、ナフサ、及び脂肪族パラフィン、例えば、ヘキサン、及び脂環式パラフィンが含まれる。

【0039】

反応において促進剤として作用するメタノールと、ナフサとの組み合わせが特に好ましい。

30

【0040】

過塩基化生成物の潤滑油添加剤としての意図する使用を考慮すると、補充希釈剤として基油を混合することが好ましい。基油は、動物油、植物油又は鉱油であることができる。好ましくは、ナフテン系基油、パラフィン基油又は混合基油のような石油から誘導された潤滑油である。その代わりとしては、潤滑油は、合成油、例えば、合成エステル又はポリマー炭化水素潤滑油とすることができる。

【0041】

過塩基化金属塩の製造において二酸化炭素が、気体又は固体の形態で、好ましくは気体の形態で用いられ、その場合、反応混合物中に吹き込まれ得る。二酸化炭素添加は、典型的には、金属塩基の添加の後に行われる。

40

【0042】

高度に過塩基化された金属塩を製造するために、炭酸ガス飽和化触媒を用いることができる。その触媒は、無機化合物又は有機化合物のいずれかとすることができ、好ましくは無機化合物である。好適な無機化合物には、ハロゲン化水素、ハロゲン化金属、ハロゲン化アンモニウム、アルカン酸金属塩、アルカン酸アンモニウム又はモノー、ジー、トリーもしくはテトラアルキルアンモニウムホルメートもしくはアルカノエートが含まれる。好適な触媒の例には、塩化カルシウム、塩化アンモニウム、酢酸カルシウム、酢酸アンモニウム、酢酸亜鉛及びテトラメチル (アンモニウムアセテート) が含まれる。その触媒は、典型的には、約2重量%以下の水準で用いられる。高度に過塩基化されたアルキルサリ

50

チル酸金属塩の製造のより完全な記載は、E P - A - 0 3 5 1 0 5 2に見出することができる。

【0043】

適切には、上記反応において用いられる高温は、約100 ° F乃至約500 ° F（約38 ° C乃至約260 ° C）の範囲とすることができる。

【0044】

溶媒中の金属塩の濃縮物は、蒸留によるストリッピングのような慣用の手段により回収することができる。所望の場合には、最後に、その濃縮物は濾過することができる。

【0045】

最終的な潤滑油中に存在する添加剤濃縮物の量は、最終用途の性質によるであろう。船舶用潤滑油では、典型的には9乃至100のTBNを与えるのに十分な量であり、自動車エンジン潤滑油では、4乃至20のTBNを与えるのに十分な量である。

10

【0046】

本明細書において用いられるように、「全塩基価（total base number）」又は“TBN”という用語は、添加剤1g中のKOHのミリグラム数と等価の塩基の量をいう。従って、より高いTBN数は、よりアルカリ性の生成物、従って、より大きなアルカリ保有を反映する。添加剤組成物についての全塩基価は、ASTM試験法番号D2896又は他の同等の方法により容易に決定される。

【0047】

最終的な潤滑油は、又、有効量の一つ以上の他の種類の慣用の潤滑油添加剤、例えば粘度指数改良剤、耐摩耗剤、酸化防止剤、分散剤、防錆剤、流動点降下剤等をも含有することができる。

20

【0048】

本発明の利点及び重要な特徴は、下記の例により、より明白になるであろう。

【実施例】

【0049】

実施例

例1

サリチル酸のアルキル化

サリチル酸（215.0g）を、攪拌機、温度計及び加熱マントルを備えた3リットル容量のガラス容器に加える。次にC₁₄-C₁₈混合オレフィン（367.7g）を添加し、続いてアルキル化触媒、好ましくは45.1gのメタンスルホン酸を添加する。その混合物を120 ° Cに加熱し、その温度で24時間保持する。次にVM&Pナフサのような何らかの軽質ナフサ（582.6g）を導入し、透明な溶液を沈降させ、使用済み触媒を除去する。回収された生成物は、直接過塩基化に適する又は予め過塩基化された洗浄剤との反応に適する、透明な黄色がかった、ナフサで希釈されたアルキルサリチル酸である。

30

【0050】

例2

C₁₄、C₁₆、C₁₈のα-オレフィンの16.4：47.9：35.6重量／重量％混合物でモノアルキル化されたサリチル酸

40

3リットル容量の樹脂反応釜にサリチル酸粉末（828.96g、6.0モル）を入れた。その反応釜は、5穴を有する蓋、機械的攪拌機（PTFE軸受、磨きガラス軸、PTFEアクシャル及びラジアルタービン）、還流冷却機（正圧のための窒素管路及び鉱油バブラーに取り付けられた）及びマントル、Therm-O-Watch（登録商標）、熱電対が取り付けられていた。反応釜に、C₁₄/C₁₆/C₁₈のα-オレフィンの市販の混合物（1414.12g、6.30モル、アルケン混合物の平均分子量を228.11と仮定、重量％での組成：1-テトラデセン 16.4％、1-ヘキサデセン 47.9％、1-オクタデセン 35.6％）を入れ、次に、約250乃至300rpmにおける攪拌を開始させた。得られた白色の懸濁液に、無水メタンスルホン酸（173.47g、1.8モル、サリチル酸に対して30モル％）をすべて一度に添加した。次にその懸濁

50

液を窒素下で加熱し、攪拌し、120℃の目標釜温度にした。

【0051】

反応が進むにつれ、懸濁は消失し、暗赤色がかったオレンジ色になった。昇華したサリチル酸であると推定されるものの結晶が、反応装置の冷区域に存在した。120℃において合計で25時間の後に、加熱を停止し、反応混合物を冷却させた。軽質ナフサ（総1.5 L）を用いて、反応生成物を反応釜から分液漏斗に移し、相を分離し、多量の上部相と使用済み触媒の暗色下部相を得た。上部相を減圧で約2時間かけてストリッピング（回転蒸発器、90℃の湯浴、10ミリバール未満の減圧）し、溶媒を除去した。茶色がかった油（2189.77 g）を得た（アルケンとサリチル酸の合計重量に基づいて97.6%）。この試料は、モノアルキル化サリチル酸の16.4:47.9:35.6重量/重量%混合物での153.20という理論値の92%である酸価を有していることが見出された。

10

【0052】

例 A

比較例

80容量/容量%の硫酸水溶液を用いるプロピレン四量体でモノアルキル化されたサリチル酸

2リットル容量の樹脂反応釜にサリチル酸（138.39 g、1.00モル）及び890 mL（25.6モル）の80容量/容量%の硫酸水溶液を入れた。その懸濁液を43℃において窒素正圧下で攪拌し、次にプロピレン四量体（185.24 g、1.1モル）を約0.5時間かけて滴下して添加した。添加の間に、反応温度は41℃まで、わずかに冷却した。次に反応混合物を60℃の目標温度に温めた。しかし、75℃までの発熱があった。約60℃において合計で3時間、反応を保った。

20

【0053】

濃赤色がかったその反応生成物を600 mLの水で希釈し、硫酸の希釈による発熱が生じた。希釈された生成物は2つの相に分離し、それらを分液漏斗において200 mLのn-ヘプタンで処理した。上部有機相を残しておき、下部水性相を100 mL分のヘプタンで2回抽出した。すべての有機相を合わせ、300 mLの水で2回、次に200 mLの塩化ナトリウム飽和水溶液で洗滌した。有機相を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させた。次に、ブフナー漏斗における吸引で乾燥剤を除去し、濾液を減圧でストリッピング（90℃の湯浴、20ミリバール未満の減圧）し、252.53 gの粘性の暗赤色がかった油を得た（アルケンとサリチル酸の合計重量に基づいて78.0%）。その生成物は硫黄臭及び136.0（183.1の理論値の74.2%）の酸価を有した。

30

【0054】

例 3

プロピレン四量体及びメタンスルホン酸でモノアルキル化されたサリチル酸

414.99 g（3.0モル）のサリチル酸、530.61 g（3.15モル）のプロピレン四量体及び86.52 g（0.90モル）のメタンスルホン酸を用いて2リットル容量の樹脂反応釜において例2を繰り返した。その混合物を、窒素下で120℃において26時間、攪拌し加熱した。その反応生成物を、各500 mLの水及びn-ヘプタンで希釈し、得られた有機相を500 mL分の水で2回洗滌した。次にその水性相を合わせ、200 mLのn-ヘプタンで抽出した。すべての有機抽出物を合わせ、次に、減圧でストリッピング（90℃の湯浴、20ミリバール未満の減圧）し、868.05 gの暗色の粘性の油を得た（プロピレン四量体とサリチル酸の合計重量に基づいて92.8%）。得られた生成物は、163.2（183.1の理論値の89.1%）の酸価を有した。

40

【0055】

例 4

C₁₄、C₁₆、C₁₈のα-オレフィンの10:10:80（重量%）混合物でモノアルキル化されたサリチル酸

例2におけるように、サリチル酸（414.34 g、3.00モル）、1-テトラデセ

50

ン（87.32 g、0.445 モル）、1-ヘキサデセン（87.34 g、0.389 モル）、1-オクタデセン（698.70 g、2.73 モル）及びメタンスルホン酸（86.61 g、0.90 モル）を2リットル容量の樹脂反応釜において合わせた。その懸濁液を120℃において26.5時間、温めた。冷却した反応生成物を600 mLの軽質ナフサで希釈し、次に、吸引で粗砕ガラス濾過器（coarse glass fritted funnel）を通して濾過した。その濾過ケーキを300 mLの軽質ナフサで洗滌した。濾液を分液漏斗において分割し、下部暗色層を分離除去した。上部有機相を減圧でストリッピング（90℃の湯浴、15ミリバール未満の減圧）し、1119.11 gの黄色がかった油を得た（アルケンとサリチル酸の合計重量に基づいて86.9%）。そのアルキル化生成物は、133.8（147.40の理論値の87.3%）の酸価を有した。

10

【0056】

例5

1-テトラデセン、1-ヘキサデセン及び1-オクタデセンの10:10:80重量%混合物でモノアルキル化されたサリチル酸

例2と同様な方法で、サリチル酸（829.04 g、6.0 モル）、1-テトラデセン（152.89 g、0.7783 モル）、1-ヘキサデセン（152.81 g、0.689 モル）、1-オクタデセン（1222.60 g、5.447 モル）及びメタンスルホン酸（173.02 g、1.80 モル）を3リットル容量の樹脂反応釜において合わせた。その懸濁液を窒素下で攪拌しながら130℃にし、130℃において合計で8時間保った。冷却した反応混合物を500 mLのn-ヘプタンで希釈し、その溶液を、粗砕ガラス濾過器を通して濾過した。

20

【0057】

例6

1-テトラデセンでモノアルキル化されたサリチル酸

57.81 g（0.60 モル）の無水メタンスルホン酸とともに388.84 g（2.815 モル）のサリチル酸及び580.49 g（2.956 モル）の1-テトラデセンを用いて2リットル容量の樹脂反応釜において例2を繰り返した。その懸濁液を、120℃において24時間、窒素下で加熱し、攪拌した。その生成物を1リットルの水で洗滌することにより触媒を除去し、その後、減圧下で90℃においてストリッピングした。暗赤茶色の油を得た（910.66 g、アルケンとサリチル酸の合計重量に基づいて93.9%）。得られた生成物は、112.0（167.7の理論値の66.8%）の酸価を有した。

30

【0058】

例7

1-デセンでモノアルキル化されたサリチル酸

414.72 g（3.0 モル）のサリチル酸、441.91 g（3.15 モル）の1-デセン及び86.55 g（0.90 モル）のメタンスルホン酸を用いて例2を繰り返した。その混合物を、窒素下で120℃において24時間、加熱した。得られた生成物を、200 mLの軽質ナフサで希釈し、次に分液漏斗で下部暗色相を除去した。上部相を減圧でストリッピング（90℃の湯浴、10ミリバール未満の減圧）し、溶媒を除去し、856.6 gの暗色の油を得た（アルケンとサリチル酸の合計重量に基づいて99.9%）。その生成物は、189.8（201.5の理論値の94.1%）の酸価を有した。

40

【0059】

例8

1-オクテンでモノアルキル化されたサリチル酸

例2におけるように、2リットル容量の反応釜においてサリチル酸（414.89 g、3.0 モル）、1-オクテン（353.5 g、3.15 モル）及びメタンスルホン酸（57.63 g、0.60 モル）を合わせ、窒素の正圧下で120℃の目標温度に温めた。その反応混合物を、120℃において合計で24.5時間、加熱、攪拌した。その反応生成物に軽質ナフサ（200 mL）を添加し、次に吸引で粗砕ガラス濾過器を通して濾過した

50

。その濾液は、より多量の上部相と、触媒を含有する、より暗色の下部相に分離した。上部相を減圧でストリッピング（90℃の湯浴、10ミリバール未満の減圧）し、茶色の油として755.7gのアルキル化サリチル酸を得た（アルケンとサリチル酸の合計重量に基づいて98.4%）。その生成物は、211.2（224.1の理論値の94.2%）の酸価を有した。

【0060】

例9

C₂₀、C₂₂及びC₂₄のα-オレフィンの混合物でモノアルキル化されたサリチル酸
例2におけるように、サリチル酸（414.76g、3.0モル）、C₂₀、C₂₂及びC₂₄のα-オレフィンのブレンド（908.82g、3.15モル）及びメタンスルホン酸（86.82g、0.90モル）を2リットル容量の樹脂反応釜において合わせた。そのα-オレフィンは蠟状の固体であったので、そのブレンドを、オレフィンが融解されるまで攪拌することなく窒素下で120℃の目標温度に温め、次に攪拌を開始した。その反応混合物を120℃において合計で22.4時間加熱した。その反応生成物を500mLの水及び200mLのn-ヘプタンで希釈し、相を分液漏斗において分離した。上部有機相を300mL分の水で3回洗滌した。次に、有機相を減圧でストリッピング（90℃の湯浴、10ミリバール未満の減圧）し、1295.85gの暗色の油を得た（アルケンとサリチル酸の合計重量に基づいて97.9%）。その物質を一晩凝固させ、クリーム色の固体にした。その生成物は、97.0（125.0の理論値の77.6%）の酸価を有した。

【0061】

例10

プロピレン三量体（ノネン）でモノアルキル化されたサリチル酸

例2と同様な方法で、2,414.50g（3.00モル）のサリチル酸、398.32g（3.15モル）のプロピレン三量体（ノネン）及び86.67g（0.90モル）のメタンスルホン酸を2リットル容量の樹脂反応釜において合わせた。その懸濁液を攪拌し、窒素の正圧下で120℃において23時間、温めた。その反応生成物を冷却させ、300mLの軽質ナフサで希釈した。次に、反応器内容物を吸引でブフナー漏斗型粗砕ガラス濾過器（coarse fritted glass Buchner funnel）を通して濾過し、その濾液を分液漏斗において500mLの追加の軽質ナフサ及び200mLの水で希釈した。次に、その上部有機相を減圧でストリッピング（90℃の湯浴、10ミリバール未満の減圧）し、774.88gの暗色の粘性の油を得た（アルケンとサリチル酸の合計重量に基づいて95.3%）。その最終のアルキル化生成物は、230.4（263.6の理論値の87.4%）の酸価を有した。

【0062】

例11

プロピレン五量体でモノアルキル化されたサリチル酸

例2におけるように、サリチル酸（414.41g、3.00モル）、プロピレン五量体（662.96g、3.15モル）及びメタンスルホン酸（86.48g、0.90モル）を2リットル容量の樹脂反応釜において合わせた。その懸濁液を窒素下で120℃において合計で23時間、温めた。冷却させた暗色の反応生成物を500mLのn-ヘプタンで希釈し、次に、吸引でブフナー漏斗型粗砕ガラス濾過器を通し濾過した。その濾液は2相系であった。下部の触媒相を分離除去し、上部有機相を減圧でストリッピング（90℃の湯浴、約30ミリバールの減圧）し、1065.74gの粘性の暗色の油を得た（アルケンとサリチル酸の合計重量に基づいて98.9%）。そのアルキル化の生成物は、158.6（161.0の理論値の98.5%）の酸価を有した。

【0063】

本発明の基本をなす原則から逸脱せずに多くの変更及び改変がなされ得ることを考慮すると、本発明に与えられるべき保護の範囲の理解のためには、添付の特許請求の範囲が参照されなくてはならない。

フロントページの続き

(72)発明者 ホップス、スティーブン、ジェイ.

アメリカ合衆国、コネティカット、ウォコット、 ウィンターブルック ロード 35

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特開平07-242579 (JP, A)

特開平09-169695 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 51/353

C07C 65/05

CAplus(STN)

CASREACT(STN)

REGISTRY(STN)