

304205

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
英國 1993 年 3 月 23 日 9305998.8 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係有關於新型的鹼式羧酸鈣組成物與其製備方法以及其在抗腐蝕塗膜方面之用途，特別是使用於空洞保護 (cavity protection) 以及汽車之車身底座塗膜 (undevbody coating) 以避免剝落 (chipping) 與腐蝕，此種鹼式羧酸鈣可充作潤滑添加劑以及聚合物穩定劑。

鹼式羧酸鈣熟知於許多種型式且通常做為添加劑而使用於各種潤滑系統並賦予塗膜抗腐蝕特性，諸如是金屬之暫時與永久性塗膜，此種鹼式羧酸鈣亦可做為聚合物穩定劑。

在此類產品中，鈣含量希望是能越高越好以降低用於提供希望的鈣含量所需之添加劑量。然而，經證實，在使用各種羧酸混合物以做為歐洲專利案第 0 2 3 4 1 4 9 號所描述之原材質之前，欲發展一種商品化之高鈣含量之羧酸鈣之製造方法是難以達成的。

歐洲專利案第 0 2 3 4 1 4 9 號之方法製得一種具高鈣含量的羧酸鈣之油溶液 (oil solution)，但其不適合於應用中，因為油將伴演如同塑料穩定劑一樣性質之污染物。再者，油溶劑的存在增加整體體積且因此增加運輸成本。

諸如硬脂酸鈣之較低鈣含量之鈣鹽已經被採用做為聚合物穩定劑，特別是聚氯乙烯。而諸如描述於歐洲專利第 0 2 3 4 1 4 9 號之較高鈣含量之液態羧酸鈣則無法使用，因為此類羧酸鈣對於聚合物之軟化點有不利的作用。

然而，傳統的鈣鹽具有比較低的鈣含量，其需要產品

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

的實質數量以達到希望的作用。

因此，一種高固含量或100%之固態鹼式羧酸鈣是吾人所迫切需求的，其可加入聚合物中，特別是做為聚氯乙烯的穩定劑而不會對於塗覆介質的黏度產生不利的作用以便能夠得到較佳的處理方式。

現在，我們已經發展出新型的固態過鹼式鈣皂 (calcium super base soap)，其不具有已知的過鹼式肥皂之缺點。此種固態過鹼式鈣皂具有400級數 (order) 或更高之高TBN (總鹼數) 且當採用時生成極穩定與乾淨的溶液。

因此，本發明提供碳酸鈣與羧酸鈣型式之固態過鹼式鈣皂，其中羧酸是由含有7至13個碳原子之飽和有機羧酸或其混合物所組成，其具有如下特徵：

- 0至40重量%之間的線型酸 (linear acid) 含量，
- 0至20重量%之間的酸類含量，其中酸類具有支鏈於碳2位置，與
- 等於或大於50重量%之酸類含量，其中酸類是單取代或多取代於碳3位置與/或更高階之碳位置。

過鹼式鈣皂較佳是製備於C₈、C₉與C₁₀有機羧酸類，其是由同分異構混合物 (isomeric mixtures) 所組成且為一般所熟知的含氧酸 (oxo acid)。此類含氧酸的特徵在於其低線型酸含量，一般是低於或等於10重量%；與低含量的分支於碳2位置的酸類，一般是低於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

或等於10重量%；以及高含量的單取代或多取代於碳3位置與／或更高階碳位置的酸類，一般是大於80重量%。氧酸是藉由C₇、C₈與C₉烯屬烴類之醛化作用(hydr-oformylation)，接著再藉由氧化作用而獲得。

根據本發明，鈣皂更佳是是由C₈羧酸(含有8個碳原子)而製備，其市售品名為Cekanoic。此種酸是由辛酸之同分異構混合物所組成，其含有至多10重量%之正辛酸與至少10重量%之分支於碳2位置之C₈酸類以及至少80重量%之分支於碳3位置與／或更高階的碳之C₈酸類。實際上，我們很驚訝地發現此種酸的使用獲得具有級數在500或更高之高鹼度鈣皂成為可能。

在亦適用於本發明之有機羧酸類之中，其亦可添加單取代或多取代於酸類之第3位置與／或更高階位置之衍生物，其相當於庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸與十二酸等。此包括例如3-甲基己酸、異辛酸、4,5-二甲基己酸、異壬酸、3,5,5-三甲基己酸、異癸酸、3-乙基辛酸、異十一酸、4-乙基壬酸與異十二酸等。一種或多種上述之酸類之混合物亦可適用於本發明而不論是否混合或未混合以其同分異構物。根據所知，線型酸類之含量不超過40%且取代於碳2位置之酸類含量不超過20%。實際上，我們發現線型酸類以及分支於碳2位置之酸類導致生成黏性產品或導致沈降固體或任擇其一地導致沈澱而使得產品無實際用途。

本發明亦係有關於上述之過鹼式鈣皂之製備方法。根

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

據本發明之方法，氧化鈣與／或氫氧化鈣是在二氧化碳（或 CO_2 ）吹過反應混合物攪拌下與至少一種羧酸進行反應且是在至少一種促使 CO_2 易於固著於促進劑（promotor）以及至少一種觸媒的參與下進行，其中，在反應過程所生成的水須予以去除。本發明方法之特徵在於反應是進行於至少一種有機溶劑中，反應的溫度是在 80 至 120°C 之間，其中該種是含有 7 至 13 個碳原子之飽和有機羧酸且其中，線型一酸類之含量是低於或等於 40 重量％；分支於碳 2 位置之酸類含量是低於或等於 20 重量％；與分支於碳 3 位置與／或更高階的碳位置之酸類含量是等於或高於 40 重量％。

當反應結束時，經過過濾之後，有機溶劑藉由蒸發而去除。

根據本發明方法之較佳具體實施例中，有機溶劑可容許蒸發於反應過程且再循環至反應混合物而致使在反應混合物內產生氣泡作用（bubbling action）以促進反應的進行。

在根據本發明方法之可使用的有機溶劑之中，其使用至少一種選自石腦油（naphtha）、己烷、煤油（kerosene）、苯、甲苯或二甲苯之非極性有機溶劑。其亦可能使用礦物或合成來源之鏈烷烴類（paraffinic hydrocarbons）之混合物，較佳是含有低比例之芳族烴／或環烷烴（naphthenic hydro carbon），諸如，石油溶劑（white spirit）。其亦可考慮使用極性有機溶劑，諸

五、發明說明 (5)

如，醇類，其例如是 1 - 丁醇、2 - 丁醇、乙二醇、丙二醇、乙二醇單甲醚、乙二醇二甲醚、二甘醇 (diethylene glycol) 以及其醚類；衍生自石蠟之醇類混合物或甲基乙基甲酮。

使用於反應中之鈣對有機羧酸之莫耳比一般是在 0 . 5 5 至 2 之間，其相當於 1 . 1 至 4 之間之鹼度。

需注意的是，鹼度是相等於所用鈣的當量與所用羧酸的當量之比值，此亦即等於鈣濃度對羧酸濃度之莫耳比乘以 2 。

再者，反應過程中所採用的每小時之二氧化碳流速須致使二氧化碳對鈣的每小時質量比是介於 0 . 5 至 2 之間且較佳是在 0 . 7 至 1 . 5 之間。

在本發明所使用之觸媒之中，其可為提到的金屬氧化物，例如是氧化鋅、氧化鋁 Al_2O_3 、氧化銀 Ag_2O 、氧化鎂 MgO 與羧酸鋅，諸如，辛酸鋅。

在促使 CO_2 更易固著且可使用於本發明之促進劑之中，其可為不穩定的氫化合物，諸如，醇類，其例如是甲醇、2 - 丙醇、辛醇、乙二醇、二縮三乙二醇 (triethylene glycol)、硬脂醇、環己醇以及芳族醇類，諸如，苯酚；與胺類，諸如，苯胺、苯二胺或十二胺；或者再次是醇類與／或胺類之混合物，其例如是甲醇與氨水。

然而，使用之材質較佳是甲醇，其可生成最高之鹼度且在本發明之鈣皂製備過程中提供最短的過濾時間。

根據本發明之過鹼式鈣皂中，促進劑之使用量是 1 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

2 5 重量 % 之最終鈣鹽且較佳是在 5 至 1 5 % 。

本發明將可從下列之不限定實施例中得到更清楚的了解。

鹼式鈣鹽是藉由歐洲專利案第 0 2 3 4 1 4 9 號所描述之方法而製備，其中另一額外的步驟是溶劑在 1 2 0 °C 之烘箱中與 1 0 0 m m H g 之真空度下藉由加熱過鹼的羧酸鹽至乾而去除。

固態的羧酸鈣用以測試其充作脂族醚潤滑劑中之耐磨耗添加劑之效能，其中脂族醚潤滑劑主要為 $C_{20}H_{42}O$ 。測試項目為 4 球磨測試 (4 Ball Wear Test) (參照 P S A D 5 5 1 0 7 8) 以及 4 球極壓 (E P) 測試 (4 Ball Extreme Pressure Test) (參照 P S A D 5 5 1 1 3 6)，其結果列示於后。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不

訂

五、發明說明 (7)

	MD E20 [*] 純	MD E20+10% 羧酸鈣	MD E20+5% 羧酸鈣
4球磨測試 割痕直徑 (mm)	0.455	0.34	0.37
4球EP測試 膠住負荷 (kg)	45	80	
割痕直徑 (mm)	0.62	1.9	
負荷(kg)/ 直徑(mm)	40/0.325 45/0.62 (膠住) 50/1.711	60/0.335 70/0.36 75/0.39 80/1.9 (膠住)	

*MD E20 乃一種脂族醚潤滑劑的商品名，其主要為 $C_{20}H_{42}O$ ，如前頁說明書所提及者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

碳酸鈣及羧酸鈣型式之固態過鹼式
鈣皂

本發明係有關於碳酸鈣與羧酸鈣型式之固態過鹼鈣皂，其中，羧酸是由含有 7 至 13 個碳原子之飽和有機羧酸或其混合物所組成，其具有如下特徵：

- 0 至 40 重量 % 之間的線型酸含量，
- 0 至 20 重量 % 之間的分支於碳 2 位置之醇類含量，
- 等於或大於 50 重量 % 之單取代或多取代於碳 3 位置與 / 或更高階碳位置之酸類含量。

以及有關於其製備方法與其充作潤滑添加劑之用途。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：

Solid Calcium Superbase Soaps in the form of
Calcium carbonate and Calcium Carboxylates and
Process for Preparing the Same

Solid calcium superbase soaps in the form of calcium carbonate and calcium carboxylates, the carboxylic acids consisting of a mixture or otherwise of saturated organic carboxylic acids containing from 7 to 13 carbon atoms, having the following characteristics:

- a linear acid content of between 0 and 40% by weight,
- a content of acids which are branched on carbon 2 of between 0 and 20% by weight, and
- a content of acids which are mono- or polysubstituted on carbon 3 and/or on the carbons of higher rank, which is equal to or greater than 50% by weight

their preparation and use as lubricant additives.

訂

線

修正 84.8.18
本附冊 AD 目 :
補充

第 83102502 號專利申請案中文說明書修正頁
民國 84 年 8 月 26 日

申請日期	83 年 3 月 22 日
案 號	83102502
類 別	C10M159/20, C07C51/41 Int. Cl ⁶

A4
C4

304205

304205

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	碳酸鈣及羧酸鈣型式之固態過鹼式鈣皂
	英 文	Solid calcium superbase soaps in the form of calcium carbonate and calcium carboxylates and process for preparing the same
二、發明 創作人	姓 名	(1) 尼格·薩金森 Sarginson, Nigel James (2) 席維安·瑞尼爾斯 Reyniers, S.L.E. (3) 維多·希恩 Hyna, Viktor
	國 籍	(1) 英國 (2) 比利時 (3) 德國
	住、居所	(1) 比利時歐佛西·康斯坦丁曼尼爾一號 Constantin Meunierlaan 1, Overijse, Belgium (2) 比利時凱普利-歐普-丹-包斯·彼德班洛特 二號 Peter Benoitlaan 2, 1880 Kapelle-op-den-Bos, Belgium (3) 比利時克雷南希伯恩路八三號 Hebronlaan 83, Kraainem, Belgium
	三、申請人	
	姓 名 (名稱)	(1) 艾克頌化學專利公司 Exxon Chemical Patents Inc.
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國新澤西州〇七〇三六·林登·東林登路 一九〇〇號 1900 East Linden Avenue, Linden, NJ 07036, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	(1) 哈洛德·安弘恩 Einhorn, Harold

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

86. 1. 11 修正
年 月 日
補充

六、申請專利範圍

附件 A：

第 83102502 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 86 年 1 月修正

1. 一種碳酸鈣及羧酸鈣型式之固態過鹼式鈣皂，其中羧酸是由含有 7 至 13 個碳原子之飽和有機羧酸或其混合物所組成，具有如下特徵：

- 線型酸含量在 0 至 40 重量 % 之間，
- 分支於碳 2 位置之酸類含量在 0 至 20 重量 % 之間，及
- 單取代或多取代於碳 3 位置與 / 或更高階碳位置之酸類含量等於或大於 50 重量 %。

2. 如申請專利範圍第 1 項之過鹼式鈣皂，其中，此種過鹼式鈣皂是由 C₈、C₉ 與 C₁₀ 有機羧酸類之飽和同分異構混合物所製備。

3. 如申請專利範圍第 2 項之過鹼式鈣皂，其中，含氧酸類之特徵為含有一般是低於或等於 10 重量 % 之低含量線型酸以及一般是低於或等於 10 重量 % 之分支於碳 2 位置之低含量酸類和一般是大於 80 重量 % 之單取代或多取代於碳 3 位置與 / 或更高階段位置之高含量酸類。

4. 一種製備如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之過鹼式鈣皂的方法，在此方法中，氧化鈣與 / 或氫氧化鈣是在二氧化碳吹過反應混合物攪拌下，在至少一種促使 CO₂ 易於固著之促進劑（選自不穩定的氫化合物，胺類

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

以及醇類及／或胺類之混合物)以及至少一種選自金屬氧化物及羧酸鋅觸媒參與下，於至少一種有機溶劑中，80至120℃之間的溫度下，與至少一種羧酸進行反應，且去除在反應過程中所生成的水。

5. 如申請專利範圍第4項之方法，其特徵為反應是於至少一種有機溶劑中進行，反應的溫度是在80至120℃之間，其中該種酸含有7至13個碳原子之飽和有機羧酸且其中，線型酸含量是低於或等於40重量%；分支於碳2位置之酸類含量是低於或等於20重量%；與分支於碳3位置與／或更高階的碳位置之酸類含量是等於或於40重量%。

6. 如申請專利範圍第4或5項之方法，其中，有機溶劑可允許蒸發於反應過程且再循環至反應混合物而致使在反應混合物內產生氣泡作用以促進反應的進行。

7. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之過鹼式鈣皂，其可充做潤滑劑用之耐磨耗添加劑。

8. 一種由申請專利範圍第4項之方法所製得之過鹼式鈣皂，其可充做潤滑劑用之耐磨耗添加劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂