

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成25年3月7日 (2013.3.7)

【公表番号】特表2007-510726(P2007-510726A)

【公表日】平成19年4月26日 (2007.4.26)

【年通号数】公開・登録公報2007-016

【出願番号】特願2006-539616(P2006-539616)

【国際特許分類】

C 0 7 C 231/24 (2006.01)

C 0 7 C 235/06 (2006.01)

C 1 0 M 159/12 (2006.01)

C 1 0 M 133/16 (2006.01)

C 1 0 M 169/04 (2006.01)

C 1 0 M 129/68 (2006.01)

C 1 0 M 129/40 (2006.01)

C 1 0 M 129/08 (2006.01)

C 1 0 L 1/224 (2006.01)

C 1 0 L 1/19 (2006.01)

C 1 0 L 1/188 (2006.01)

C 1 0 L 1/182 (2006.01)

C 1 0 N 30/06 (2006.01)

C 1 0 N 40/25 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 C 231/24

C 0 7 C 235/06

C 1 0 M 159/12

C 1 0 M 133/16

C 1 0 M 169/04

C 1 0 M 129/68

C 1 0 M 129/40

C 1 0 M 129/08

C 1 0 L 1/224

C 1 0 L 1/19

C 1 0 L 1/188

C 1 0 L 1/182

C 1 0 N 30:06

C 1 0 N 40:25

【誤訳訂正書】

【提出日】平成25年1月16日 (2013.1.16)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【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：

- 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) 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；
- 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及び水性相に分離させるステップと；
- f) 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ア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、前記エステル元の酸が4から22個の炭素原子を含み、前記エステル元のアルカノールが1から10個の炭素原子を含むことを特徴とする方法。

【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。

【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。

## 【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】ヒドロキシアルキルアミドを精製する方法

【技術分野】

【0001】

本発明の背景

## 1. 本発明の技術分野

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、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。

【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、 $C_6$  から  $C_{20}$  脂肪酸エステル及びモノ - 又はジ - (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。

【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。

【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。

【 0 0 0 9 】

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、利点がある。

【 0 0 1 0 】

本発明の要約

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。

【 0 0 1 1 】

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。

【 0 0 1 2 】

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。

【 0 0 1 3 】

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。

【 0 0 1 4 】

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。

【 0 0 1 5 】

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。

【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、ババソ油及びこれらの混合物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。

【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、キャノーラ油及び上述した他の天然油脂といった直鎖脂肪酸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 Unidyn 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-7-エン、DBN（1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-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、以前にほとんど一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以上であり、より好ましくは約60以上であり、最も好ましくは約70以上であってよい。

## 【 0 0 2 5 】

第3に、塩溶液の塩が鉱酸の少なくとも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。好ましい鉱酸の例は、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、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KHSO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaHSO}_4$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$ 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。

## 【 0 0 2 6 】

第4に、溶液の前記pHを、例えばpH8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。

## 【 0 0 2 7 】

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。

## 【 0 0 2 8 】

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度又はそれ以上のステップを繰り返すことを含む。

## 【 0 0 2 9 】

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 $x\text{MO} : y\text{SiO}_2 : z\text{H}_2\text{O}$ 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。

## 【 0 0 3 0 】

有機相が乾燥するまで、約 50 乃至 110 までの温度で約 100 mmHg 以下の圧力で反応剤ヒドロキシアシ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シルアミドは、単官能性又は二官能性ヒドロキシアシ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シ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シ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シ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、精製ヒドロキシアシ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% SiO<sub>2</sub>)、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。ヒドロキシアシルアミド組成物は、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シルアミド組成物が、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-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シルアミド組成物は、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シルアミドを含むことが出来る。

【0034】

本発明によってヒドロキシアシ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、ヒドロキシアシルアミド組成物中、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シルアミド組成物は、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。

【0035】

上記のように製造されたヒドロキシアシルアミド組成物は、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 1000 ppm、より好ましくは約 25 乃至約 500 ppm、最も好ましくは約 5



0 乃至 1 0 0 p p m 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 . 2 0 乃至 0 . 7 5 重量%、最も好ましくは約 0 . 2 5 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 A P I ベース油カテゴリー、グループ I、グループ I I、グループ I I I、グループ I V 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。

#### 【 0 0 3 6 】

この発明のプロセスは、好ましくは約 4 0 から約 1 5 0 、より好ましくは約 5 0 から約 9 0 、最も好ましくは約 6 0 から約 7 0 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 3 0 分乃至 2 4 時間、より好ましくは約 3 乃至約 1 2 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 5 0 0 t o r r、好ましくは約 1 0 乃至約 1 0 0 t o r r 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。

#### 【 0 0 3 7 】

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。

#### 【 0 0 3 8 】

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、p H 調整及び増加温度を使用した効果を例示する（例 1 4）。対照的に、非極性溶媒、塩溶液、p H 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）。

#### 【 0 0 3 9 】

表 1

例 番号	抽出相	pH	溶媒	保有水 g HOH/g コカミド	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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 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%

#### 【 0 0 4 0 】

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。

#### 【 0 0 4 1 】

##### 実施例 1

167.35 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。34.22 g 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、147.5 g 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。127.5 g の水性相を回収した。112.03 g 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。127.5 g の水性相を回収した。前記分離有機相に 101.62 g 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。99.1 g の水性相を回収し、分離した。攪拌下で 3.3 g 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、1.2 g のセライト 545 (95% SiO<sub>2</sub>) を加えた。前記反応剤混合物をろ過して 132.26 g 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。

#### 【 0 0 4 2 】

##### 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% SiO<sub>2</sub>) 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。

## 【 0 0 4 3 】

## 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。

## 【 0 0 4 4 】

## 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%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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。

## 【 0 0 4 5 】

## 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。

## 【 0 0 4 6 】

## 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%  $\text{SiO}_2$ ) 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。

## 【 0 0 4 7 】

## 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。