

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5356642号  
(P5356642)

(45) 発行日 平成25年12月4日(2013.12.4)

(24) 登録日 平成25年9月6日(2013.9.6)

(51) Int.Cl.

F 1

C 10 M 159/22	(2006.01)	C 10 M 159/22
C 10 N 10/04	(2006.01)	C 10 N 10:04
C 10 N 30/04	(2006.01)	C 10 N 30:04
C 10 N 40/04	(2006.01)	C 10 N 40:04
C 10 N 40/08	(2006.01)	C 10 N 40:08

請求項の数 95 外国語出願 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-208890 (P2006-208890)
(22) 出願日	平成18年7月31日 (2006.7.31)
(65) 公開番号	特開2007-39689 (P2007-39689A)
(43) 公開日	平成19年2月15日 (2007.2.15)
審査請求日	平成21年7月24日 (2009.7.24)
(31) 優先権主張番号	11/192,834
(32) 優先日	平成17年7月29日 (2005.7.29)
(33) 優先権主張国	米国(US)

前置審査

(73) 特許権者	598066514 シェブロン・オロナイト・エス. アー. エス. フランス国、92508 リュエイユ マルメゾン セディックス、リュ エジ エヌ エ アルマン プジョー セエス 10022、ル コルサ 1
(74) 代理人	110000855 特許業務法人浅村特許事務所
(72) 発明者	ジャンルイ・ル・コント フランス、ル・アーブル、アベニュ・ジェ ネラル・ルーエル、80

審査官 内藤 康彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】粗沈降物の少ない過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(i) TBNが250を超える、450以下であって、粗沈降物の含有量が0.4乃至3容量%である過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート及び/又は(ii) TBNが100乃至250であって、粗沈降物の含有量が0.2乃至1容量%である過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを生成させる方法であって、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート、またはアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートと、アルキルヒドロキシベンゾエートとアルキルフェノールの全混合物に基づき50モル%以下のアルキルフェノールとの混合物を、モル過剰のアルカリ土類金属塩基と、少なくとも一種の酸性過塩基化剤とを用いて、炭素原子数1~4のカルボン酸から選ばれた複数のカルボン酸の混合物と、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、モノアルコール及びそれらの混合物からなる群より選ばれた溶媒との存在下で、過塩基性にすることからなる方法、ただし、上記の粗沈降物の含有量はASTM D2273に記載の方法による測定値である。

## 【請求項 2】

硫黄の不在下で実施する請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートのTBNが250を超える、450以下であって、粗沈降物の含有量が0.6乃至1.8容量%である請求項1に記載の方法。

10

20

**【請求項 4】**

過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートのTBNが300乃至400である請求項3に記載の方法。

**【請求項 5】**

過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートのTBNが140乃至230である請求項1に記載の方法。

**【請求項 6】**

アルカリ土類金属がカルシウムまたはマグネシウムである請求項1に記載の方法。

**【請求項 7】**

アルカリ土類金属がカルシウムである請求項6に記載の方法。

10

**【請求項 8】**

アルキルフェノールのアルキル基が、線状もしくは分枝のアルキルであるか、または線状及び分枝アルキル基の混合物である請求項1に記載の方法。

**【請求項 9】**

アルキルフェノールのアルキル基が、炭素原子数12~40の線状アルキル基である請求項8に記載の方法。

**【請求項 10】**

アルキルフェノールのアルキル基が、エチレンの重合により誘導された炭素原子数12~40の線状アルキル基である請求項9に記載の方法。

**【請求項 11】**

アルキルフェノールのアルキル基が、炭素原子数が18~30の線状アルキル基である請求項10に記載の方法。

20

**【請求項 12】**

アルキルフェノールのアルキル基が、炭素原子数が少なくとも9の分枝アルキル基である請求項1に記載の方法。

**【請求項 13】**

アルキルフェノールのアルキル基が、炭素原子数が9~40の分枝アルキル基である請求項12に記載の方法。

**【請求項 14】**

アルキルフェノールのアルキル基が、炭素原子数が9~24の分枝アルキル基である請求項13に記載の方法。

30

**【請求項 15】**

アルキルフェノールのアルキル基が、C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>、C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>、C<sub>18</sub>-C<sub>30</sub>、C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>、C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>、C<sub>20</sub>-C<sub>26</sub>及びC<sub>20</sub>-C<sub>28</sub>アルキル、およびそれらの混合物からなる群より選ばれ、かつノルマルアルファオレフィンから誘導されたものである請求項1に記載の方法。

**【請求項 16】**

アルキルフェノールのアルキル基が、炭素原子数20~30の線状アルキルと炭素原子数12の分枝アルキルとの混合物である請求項8に記載の方法。

**【請求項 17】**

アルキルフェノールが、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートとアルキルフェノールの全混合物のうちの25モル%以下である請求項1に記載の方法。

40

**【請求項 18】**

アルキルフェノールが、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートとアルキルフェノールの全混合物のうちの15モル%以下である請求項17に記載の方法。

**【請求項 19】**

酸性過塩基化剤が二酸化炭素である請求項1に記載の方法。

**【請求項 20】**

カルボン酸の混合物が、酢酸、ギ酸、プロピオン酸、および酪酸からなる群より選ばれるカルボン酸の混合物である請求項1に記載の方法。

50

**【請求項 2 1】**

カルボン酸の混合物がギ酸と酢酸の混合物である請求項 2 0 に記載の方法。

**【請求項 2 2】**

ギ酸と酢酸の混合物の質量比が、ギ酸対酢酸で 0 . 1 : 1 乃至 1 0 0 : 1 である請求項 2 1 に記載の方法。

**【請求項 2 3】**

ギ酸と酢酸の混合物の質量比が、ギ酸対酢酸で 0 . 5 : 1 乃至 4 : 1 である請求項 2 2 に記載の方法。

**【請求項 2 4】**

ギ酸と酢酸の混合物の質量比が、ギ酸対酢酸で 0 . 5 : 1 乃至 2 : 1 である請求項 2 3 に記載の方法。

10

**【請求項 2 5】**

ギ酸と酢酸の混合物の質量比が 1 : 1 である請求項 2 4 に記載の方法。

**【請求項 2 6】**

溶媒が、キシレン、メタノール、トルエン、シクロヘキサン、2 - エチルヘキサノール およびそれらの混合物からなる群より選ばれる請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 2 7】**

溶媒が、キシレン、メタノール、2 - エチルヘキサノールまたはそれらの混合物である請求項 2 6 に記載の方法。

20

**【請求項 2 8】**

溶媒がキシレンとメタノールの混合物である請求項 2 7 に記載の方法。

**【請求項 2 9】**

請求項 1 に記載の方法により生成した生成物。

**【請求項 3 0】**

下記の工程からなる過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを生成させる方法：

a ) アルキルフェノールをアルカリ金属塩基と反応させて、アルカリ金属アルキルフェネートを生成させる工程、

b ) 工程 a ) で得られたアルカリ金属アルキルフェネートを二酸化炭素でカルボキシル化して、出発アルキルフェノールの少なくとも 5 0 モル % をアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートに変換する工程、

30

c ) 工程 b ) で得られたアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートを強酸の水溶液で酸性にして、アルキルヒドロキシ安息香酸を生成させる工程、

d ) 工程 c ) のアルキルヒドロキシ安息香酸を、炭素原子数 1 ~ 4 のカルボン酸から選ばれた複数のカルボン酸の混合物と接触させる工程、

e ) 工程 d ) のアルキルヒドロキシ安息香酸とカルボン酸の混合物との混合物を、アルカリ土類金属塩基と、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、モノアルコール及びそれらの混合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の溶媒とを用いて中和して、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートと少なくとも一種のアルカリ土類金属カルボン酸塩とを生成させる工程、そして

40

f ) 工程 e ) のアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを、モル過剰のアルカリ土類金属塩基と少なくとも一種の酸性過塩基化剤とを用いて、工程 e ) の少なくとも一種のアルカリ土類金属カルボン酸塩と、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、モノアルコール及びそれらの混合物からなる群より選ばれた溶媒との存在下で、過塩基性にする工程

ただし、上記の過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートは、( i ) TBN が 2 5 0 を超え、4 5 0 以下であって、粗沈降物の含有量が 0 . 4 乃至 3 容量 % である過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート及び / 又は ( ii ) TBN が 1 0 0 乃至 2 5 0 であって、粗沈降物の含有量が 0 . 2 乃至 1 容量 % である過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートであり、上記の粗沈降物の含有量は A S

50

T M D 2 2 7 3 に記載の方法による測定値である。

**【請求項 3 1】**

さらに、余分な溶媒および粗沈降物を除去することを含む請求項 3 0 に記載の方法。

**【請求項 3 2】**

硫黄の不在下で実施する請求項 3 0 に記載の方法。

**【請求項 3 3】**

過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートのTBNが250を超える450以下であって、粗沈降物の含有量が0.6乃至1.8容量%である請求項 3 0 に記載の方法。

**【請求項 3 4】**

過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートのTBNが300乃至400である請求項 3 3 に記載の方法。

**【請求項 3 5】**

過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートのTBNが140乃至230である請求項 3 0 に記載の方法。

**【請求項 3 6】**

アルカリ土類金属がカルシウムまたはマグネシウムである請求項 3 0 に記載の方法。

**【請求項 3 7】**

アルカリ土類金属がカルシウムである請求項 3 6 に記載の方法。

**【請求項 3 8】**

アルキルフェノールのアルキル基が、線状または分枝のアルキルであるか、あるいは線状及び分枝アルキル基の混合物である請求項 3 0 に記載の方法。

**【請求項 3 9】**

アルキルフェノールのアルキル基が、炭素原子数12~40の線状アルキル基である請求項 3 8 に記載の方法。

**【請求項 4 0】**

アルキルフェノールのアルキル基が、エチレンの重合により誘導された炭素原子数12~40の線状アルキル基である請求項 3 9 に記載の方法。

**【請求項 4 1】**

アルキルフェノールのアルキル基が、炭素原子数18~30の線状アルキル基である請求項 4 0 に記載の方法。

**【請求項 4 2】**

アルキルフェノールのアルキル基が、炭素原子数少なくとも9の分枝アルキル基である請求項 3 0 に記載の方法。

**【請求項 4 3】**

アルキルフェノールのアルキル基が、炭素原子数9~40の分枝アルキル基である請求項 4 2 に記載の方法。

**【請求項 4 4】**

アルキルフェノールのアルキル基が、炭素原子数9~24の分枝アルキル基である請求項 4 3 に記載の方法。

**【請求項 4 5】**

アルキルフェノールのアルキル基が、C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>、C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>、C<sub>18</sub>-C<sub>30</sub>、C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>、C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>、C<sub>20</sub>-C<sub>26</sub>及びC<sub>20</sub>-C<sub>28</sub>アルキルおよびそれらの混合物からなる群より選ばれ、かつノルマルアルファオレフィンから誘導されたものである請求項 3 0 に記載の方法。

**【請求項 4 6】**

アルキルフェノールのアルキル基が、炭素原子数20~30の線状アルキルと炭素原子数12の分枝アルキルとの混合物である請求項 3 8 に記載の方法。

**【請求項 4 7】**

アルキルフェノールが、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートとアルキル

10

20

30

40

50

フェノールの全混合物のうちの 25 モル%以下である請求項 30 に記載の方法。

**【請求項 48】**

アルキルフェノールが、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートとアルキルフェノールの全混合物のうちの 15 モル%以下である請求項 47 に記載の方法。

**【請求項 49】**

酸性過塩基化剤が二酸化炭素である請求項 30 に記載の方法。

**【請求項 50】**

カルボン酸の混合物が、酢酸、ギ酸、プロピオン酸、および酪酸からなる群より選ばれるカルボン酸の混合物である請求項 30 に記載の方法。

**【請求項 51】**

カルボン酸の混合物がギ酸と酢酸の混合物である請求項 50 に記載の方法。

**【請求項 52】**

ギ酸と酢酸の混合物の質量比が、ギ酸対酢酸で 0.1 : 1 乃至 100 : 1 である請求項 51 に記載の方法。

**【請求項 53】**

ギ酸と酢酸の混合物の質量比が、ギ酸対酢酸で 0.5 : 1 乃至 4 : 1 である請求項 52 に記載の方法。

**【請求項 54】**

ギ酸と酢酸の混合物の質量比が、ギ酸対酢酸で 0.5 : 1 乃至 2 : 1 である請求項 53 に記載の方法。

**【請求項 55】**

ギ酸と酢酸の混合物の質量比が 1 : 1 である請求項 54 に記載の方法。

**【請求項 56】**

溶媒が、キシレン、メタノール、トルエン、シクロヘキサン、2-エチルヘキサノールおよびそれらの混合物からなる群より選ばれる請求項 30 に記載の方法。

**【請求項 57】**

溶媒が、キシレン、メタノール、2-エチルヘキサノールまたはそれらの混合物である請求項 56 に記載の方法。

**【請求項 58】**

溶媒がキシレンとメタノールの混合物である請求項 57 に記載の方法。

30

**【請求項 59】**

請求項 30 に記載の方法により生成した生成物。

**【請求項 60】**

下記の工程からなる過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを生成させる方法：

a ) アルキルフェノールをアルカリ金属塩基と反応させて、アルカリ金属アルキルフェネートを生成させる工程、

b ) 工程 a ) で得られたアルカリ金属アルキルフェネートを二酸化炭素でカルボキシ化して、出発アルキルフェノールの少なくとも 50 モル%をアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートに変換する工程、

c ) 工程 b ) で得られたアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートを強酸の水溶液で酸性にして、アルキルヒドロキシ安息香酸を生成させる工程、

d ) 工程 c ) のアルキルヒドロキシ安息香酸を、モル過剰のアルカリ土類金属塩基と、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、モノアルコール及びそれらの混合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の溶媒とを用いて中和して、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを形成する工程、

e ) 工程 d ) のアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートおよびアルカリ土類金属塩基を、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、モノアルコール及びそれらの混合物からなる群より選ばれた溶媒の存在下で、炭素原子数 1 ~ 4 のカルボン酸から選ばれた複数のカルボン酸の混合物と接触させて、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートと

40

50

少なくとも一種のアルカリ土類金属カルボン酸塩との混合物を生成させる工程、そして  
f ) 工程 e ) のアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを、モル過剰のアルカリ土類金属塩基および少なくとも一種の酸性過塩基化剤を用いて、工程 e ) の少なくとも一種のアルカリ土類金属カルボン酸塩と、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、モノアルコール及びそれらの混合物からなる群より選ばれた溶媒との存在下で、過塩基性にする工程、

ただし、上記の過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートは、( i ) TBN が 250 を超え、450 以下であって、粗沈降物の含有量が 0.4 乃至 3 容量 % である過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート及び / 又は ( ii ) TBN が 100 乃至 250 であって、粗沈降物の含有量が 0.2 乃至 1 容量 % である過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートであり、上記の粗沈降物の含有量は ASTM D2273 に記載の方法による測定値である。

10

**【請求項 6 1】**

さらに、余分な溶媒および粗沈降物を除去することを含む請求項 6 0 に記載の方法。

**【請求項 6 2】**

硫黄の不在下で実施する請求項 6 0 に記載の方法。

**【請求項 6 3】**

過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートの TBN が 250 を超え、450 以下であって、粗沈降物の含有量が 0.6 乃至 1.8 容量 % である請求項 6 0 に記載の方法。

20

**【請求項 6 4】**

過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートの TBN が 300 乃至 400 である請求項 6 3 に記載の方法。

**【請求項 6 5】**

過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートの TBN が 140 乃至 230 である請求項 6 0 に記載の方法。

**【請求項 6 6】**

アルカリ土類金属がカルシウムまたはマグネシウムである請求項 6 0 に記載の方法。

**【請求項 6 7】**

アルカリ土類金属がカルシウムである請求項 6 6 に記載の方法。

30

**【請求項 6 8】**

アルキルフェノールのアルキル基が、線状または分枝のアルキルであるか、または線状及び分枝アルキル基の混合物である請求項 6 0 に記載の方法。

**【請求項 6 9】**

アルキルフェノールのアルキル基が、炭素原子数 12 ~ 40 の線状アルキル基である請求項 6 8 に記載の方法。

**【請求項 7 0】**

アルキルフェノールのアルキル基が、エチレンの重合により誘導された炭素原子数 12 ~ 40 の線状アルキル基である請求項 6 9 に記載の方法。

**【請求項 7 1】**

アルキルフェノールのアルキル基が、炭素原子数 18 ~ 30 の線状アルキル基である請求項 7 0 に記載の方法。

40

**【請求項 7 2】**

アルキルフェノールのアルキル基が、炭素原子数少なくとも 9 の分枝アルキル基である請求項 6 0 に記載の方法。

**【請求項 7 3】**

アルキルフェノールのアルキル基が、炭素原子数 9 ~ 40 の分枝アルキル基である請求項 7 2 に記載の方法。

**【請求項 7 4】**

アルキルフェノールのアルキル基が、炭素原子数 9 ~ 24 の分枝アルキル基である請求

50

項 7 3 に記載の方法。

【請求項 7 5】

アルキルフェノールのアルキル基が、C<sub>14</sub> - C<sub>16</sub>、C<sub>16</sub> - C<sub>18</sub>、C<sub>18</sub> - C<sub>30</sub>、C<sub>20</sub> - C<sub>22</sub>、C<sub>20</sub> - C<sub>24</sub>、C<sub>20</sub> - C<sub>26</sub>及びC<sub>20</sub> - C<sub>28</sub>アルキルおよびそれらの混合物からなる群より選ばれ、かつノルマルアルファオレフィンから誘導されたものである請求項 6 0 に記載の方法。

【請求項 7 6】

アルキルフェノールのアルキル基が、炭素原子数 20 ~ 30 の線状アルキルと炭素原子数 12 の分枝アルキルとの混合物である請求項 6 8 に記載の方法。

【請求項 7 7】

アルキルフェノールが、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートとアルキルフェノールの全混合物のうちの 25 モル% 以下である請求項 6 0 に記載の方法。

10

【請求項 7 8】

アルキルフェノールが、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートとアルキルフェノールの全混合物のうちの 15 モル% 以下である請求項 7 7 に記載の方法。

【請求項 7 9】

酸性過塩基化剤が二酸化炭素である請求項 6 0 に記載の方法。

【請求項 8 0】

カルボン酸の混合物が、酢酸、ギ酸、プロピオン酸、および酪酸からなる群より選ばれるカルボン酸の混合物である請求項 6 0 に記載の方法。

20

【請求項 8 1】

カルボン酸の混合物がギ酸と酢酸との混合物である請求項 8 0 に記載の方法。

【請求項 8 2】

ギ酸と酢酸の混合物の質量比が、ギ酸対酢酸で 0.1 : 1 乃至 100 : 1 である請求項 8 1 に記載の方法。

【請求項 8 3】

ギ酸と酢酸の混合物の質量比が、ギ酸対酢酸で 0.5 : 1 乃至 4 : 1 である請求項 8 2 に記載の方法。

【請求項 8 4】

ギ酸と酢酸の混合物の質量比が、ギ酸対酢酸で 0.5 : 1 乃至 2 : 1 である請求項 8 3 に記載の方法。

30

【請求項 8 5】

ギ酸と酢酸の混合物の質量比が 1 : 1 である請求項 8 4 に記載の方法。

【請求項 8 6】

溶媒が、キシレン、メタノール、トルエン、シクロヘキサン、2 - エチルヘキサノールおよびそれらの混合物からなる群より選ばれる請求項 6 0 に記載の方法。

【請求項 8 7】

溶媒がキシレン、メタノール、2 - エチルヘキサノールまたはそれらの混合物である請求項 8 6 に記載の方法。

【請求項 8 8】

溶媒がキシレンとメタノールの混合物である請求項 8 7 に記載の方法。

40

【請求項 8 9】

請求項 6 0 に記載の方法により生成した生成物。

【請求項 9 0】

主要量の潤滑粘度の基油、および請求項 1 に記載の方法により生成した少量の過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを含む潤滑油組成物。

【請求項 9 1】

主要量の潤滑粘度の基油、および請求項 3 0 に記載の方法により生成した少量の過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを含む潤滑油組成物。

【請求項 9 2】

50

主要量の潤滑粘度の基油、および請求項 6 0 に記載の方法により生成した少量の過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを含む潤滑油組成物。

**【請求項 9 3】**

内燃機関内で潤滑油組成物の低温ポンピング特性を改善する方法であって、主要量の潤滑粘度の基油、および請求項 1 に記載の方法により生成した少量の過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを含む潤滑油組成物を用いて、内燃機関を作動させることからなる方法。

**【請求項 9 4】**

内燃機関内で潤滑油組成物の低温ポンピング特性を改善する方法であって、主要量の潤滑粘度の基油、および請求項 3 0 に記載の方法により生成した少量の過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを含む潤滑油組成物を用いて、内燃機関を作動させることからなる方法。

10

**【請求項 9 5】**

内燃機関内で潤滑油組成物の低温ポンピング特性を改善する方法であって、主要量の潤滑粘度の基油、および請求項 6 0 に記載の方法により生成した少量の過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを含む潤滑油組成物を用いて、内燃機関を作動させることからなる方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0 0 0 1】**

20

本発明は、内燃機関用潤滑油に用いる新規な清浄分散剤の製造方法に関するものである。特に、本発明の方法は、潤滑油組成物に使用したときに陸用及び船用エンジンの機械部分の潤滑に非常に効果がある、粗沈降物の非常に少ない中乃至高 T B N の清浄分散剤を与える。

**【背景技術】**

**【0 0 0 2】**

過塩基性清浄剤が潤滑性をもたらすことは充分に述べられている。しばしば、そのような清浄剤は他の潤滑油添加剤と調合されて一定の所望の潤滑性を示す潤滑油組成物となる。

**【0 0 0 3】**

30

アルカリ土類金属ヒドロキシベンゾエート（アルキルヒドロキシ安息香酸アルカリ土類金属塩）も、エンジン潤滑油用添加剤として知られている。

**【0 0 0 4】**

特許文献 1 には、炭素原子数 1 6 ~ 3 6 のカルボン酸を含む芳香族ヒドロキシカルボン酸のアルカリ土類金属塩からなる潤滑油添加剤が記載されている。

**【0 0 0 5】**

特許文献 2 には、油、耐摩耗性添加剤、および炭化水素残部が置換したカルシウムサリチレートなどの芳香族カルボキシレートからなる単独の油溶性過塩基性清浄剤を含む潤滑油組成物が記載されている。

**【0 0 0 6】**

40

特許文献 3 には、潤滑油添加剤として、多価金属塩、特にカルシウムと、アルキル基に炭素原子 1 2 個以上、好ましくは 1 4 ~ 1 8 個を含むアルキルサリチル酸とを含む潤滑油組成物が記載されている。これらの塩は、合成中間体としての対応するナトリウム塩から製造することができる。

**【0 0 0 7】**

特許文献 4 には、油溶性有機酸、例えばスルホン酸炭化水素、ナフテン酸またはアルキルヒドロキシ安息香酸、特に炭素原子数 2 2 までのアルキル基を持つアルキルサリチル酸の多価金属塩が記載されている。

**【0 0 0 8】**

アルキルサリチル酸は、特許文献 5、6 及び 7 に記載されている方法に従って、ナトリ

50

ウムアルキルサリチル酸から製造することができる。これらの特許文献に記載されているナトリウムアルキルサリチレートは、アルカリ土類金属アルキルサリチレート製造のための合成中間体として有用であるが、潤滑油用添加剤としても有用である。

【特許文献 1】米国特許第 5 8 9 5 7 7 7 号明細書

【特許文献 2】欧州特許出願公開第 1 1 5 4 0 1 2 号明細書

【特許文献 3】英国特許第 1 1 4 6 9 2 5 号明細書

【特許文献 4】英国特許第 7 8 6 1 6 7 号明細書

【特許文献 5】英国特許第 7 3 4 5 9 8 号明細書

【特許文献 6】英国特許第 7 3 4 6 2 2 号明細書

【特許文献 7】英国特許第 7 3 8 3 5 9 号明細書

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

概して上記の参考文献には、フェノール自体、クレゾール、アルキル基の炭素原子数が約 8 ~ 18 のモノ及びジアルキルフェノール、ハロゲン化フェノール、アミノフェノール、ニトロフェノール、1 - ナフトール、2 - ナフトールおよびハロゲン化ナフトール等のようなフェノール誘導体のアルカリ塩から誘導された、芳香族ヒドロキシカルボン酸及びそれらの塩の製造方法が記載されている。しかしながら、上記の方法では高 TBN で沈降物含量の多い生成物が生じて、生成物収量を減らし、余分な費用のかかる廃棄物を生み出している。従って、そのような方法から生じる沈降物を最少にして生成物収量を改善する方法を得ることが望まれている。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、例えば油圧装置、変速機、二ストローク及び四ストローク車両エンジン、トランクピストン及びニストローク・クロスヘッド船用エンジンなどの陸用及び船用エンジンの機械部分を潤滑にするために潤滑油組成物に用いられる潤滑油添加剤として、中乃至高過塩基性清浄分散剤を提供する。

【0011】

従って、本発明は、粗沈降物の少ない新規な清浄分散剤の製造方法に関する。特には、本発明は、粗沈降物が 3 容量 % 以下、好ましくは 2 容量 % 以下、より好ましくは 1 容量 % 以下であることに特徴がある、過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート（アルキルヒドロキシ安息香酸アルカリ土類金属塩）の製造方法に関する。

30

【0012】

ある態様では、本発明は、過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを製造する方法であって、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート、またはアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートと、アルキルヒドロキシベンゾエートとアルキルフェノールの全混合物に基づき 50 モル % 以下のアルキルフェノールとの混合物を、モル過剰のアルカリ土類金属塩基および少なくとも一種の酸性過塩基化剤を用いて、少なくとも一種の炭素原子数 1 ~ 4 のカルボン酸と、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、モノアルコール及びそれらの混合物からなる群より選ばれた溶媒との存在下で、過塩基性にすることからなる方法に関する。

40

【0013】

別の態様では、本発明は、下記の工程からなる過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートの製造方法に関する：

a ) アルキルフェノールをアルカリ金属塩基と反応させて、アルカリ金属アルキルフェネートを生成させる工程、

b ) 工程 a ) で得られたアルカリ金属アルキルフェネートを二酸化炭素でカルボキシル化して、出発アルキルフェノールの少なくとも 50 モル % をアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートに変換する工程、

c ) 工程 b ) で得られたアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートを強酸の水溶液

50

で酸性にして、アルキルヒドロキシ安息香酸を生成させる工程、

d ) 工程 c ) のアルキルヒドロキシ安息香酸を、少なくとも一種の炭素原子数約 1 ~ 4 のカルボン酸と接触させる工程、

e ) 工程 d ) のアルキルヒドロキシ安息香酸と少なくとも一種のカルボン酸との混合物を、アルカリ土類金属塩基と、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、モノアルコール及びそれらの混合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の溶媒とを用いて中和して、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートおよび少なくとも一種のアルカリ土類金属カルボン酸塩を生成させる工程、そして

f ) 工程 e ) のアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを、モル過剰のアルカリ土類金属塩基と少なくとも一種の酸性過塩基化物質とを用いて、工程 e ) の少なくとも一種のアルカリ土類金属カルボン酸塩と、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、モノアルコール及びそれらの混合物からなる群より選ばれた溶媒との存在下で、過塩基性にする工程。  
10

#### 【 0 0 1 4 】

また別の態様では、本発明は、下記の工程からなる過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートの製造方法に関する：

a ) アルキルフェノールをアルカリ金属塩基と反応させて、アルカリ金属アルキルフェネートを生成させる工程、

b ) 工程 a ) で得られたアルカリ金属アルキルフェネートを二酸化炭素でカルボキシル化して、出発アルキルフェノールの少なくとも 50 モル % をアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートに変換する工程、  
20

c ) 工程 b ) で得られたアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートを強酸の水溶液で酸性にして、アルキルヒドロキシ安息香酸を生成させる工程、

d ) 工程 c ) のアルキルヒドロキシ安息香酸を、モル過剰のアルカリ土類金属塩基と、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、モノアルコール及びそれらの混合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の溶媒とを用いて中和して、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを生成させる工程、

e ) 工程 d ) のアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートおよびアルカリ土類金属塩基を、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、モノアルコール及びそれらの混合物からなる群より選ばれた溶媒の存在下で、少なくとも一種の炭素原子数約 1 ~ 4 のカルボン酸と接触させて、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートと少なくとも一種のアルカリ土類金属カルボン酸塩との混合物を生成させる工程、そして  
30

f ) 工程 e ) のアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを、モル過剰のアルカリ土類金属塩基と、少なくとも一種の酸性過塩基化物質とを用いて、工程 e ) の少なくとも一種のアルカリ土類金属カルボン酸塩と、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、モノアルコール及びそれらの混合物からなる群より選ばれた溶媒との存在下で、過塩基性にする工程。

#### 【 0 0 1 5 】

また、本発明は、上述した本発明の方法により製造された過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートにも関する。  
40

#### 【 0 0 1 6 】

さらに、本発明は、主要量の潤滑粘度の基油、および上述した方法により製造された少量の過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを含む潤滑油組成物にも関する。

#### 【 発明の効果 】

#### 【 0 0 1 7 】

数ある要因のうちでも、本発明は、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートまたはアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートと 50 モル % 以下のアルキルフェノールとの混合物を、少なくとも一種の炭素原子数約 1 ~ 4 のカルボン酸とある種の溶媒との存在下で過塩基性にすることにより得られた中乃至高過塩基性のアルカリ土類金属  
50

アルキルヒドロキシベンゾエートは、カルボン酸を使用しない方法に比べて粗沈降物が非常に少量になる、という驚くべき発見に基づいている。本発明の方法により製造される清浄分散剤は、低温粘度が改善され、そして例えば油圧装置、変速機、ニストローク及び四ストローク車両エンジン、トランクピストン及びニストローク・クロスヘッド船用エンジンなどの陸用及び船用エンジンの機械部分を潤滑にするのに効果がある。特に、本発明の清浄分散剤は、自動車用配合物において低温のポンピング特性を改善するのに有用である。また、本発明の方法では、粗沈降物が少ないので廃棄物のレベルが顕著に低下し、製造コストが有效地に削減される。

**【発明を実施するための最良の形態】**

**【0018】**

10

本発明について詳細に述べる前に、以下の用語は、特に断わらない限り以下の意味を有する。

**【0019】**

**[定義]**

「アルカリ金属」は、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを意味する。

**【0020】**

「アルカリ土類金属」は、カルシウム、バリウム、マグネシウムおよびストロンチウムを意味する。

**【0021】**

「アルキル」は、直鎖と分枝鎖両方のアルキル基を意味する。

20

**【0022】**

「アルキルフェネート」は、アルキルフェノールの金属塩を意味する。

**【0023】**

「アルキルフェノール」は、1個以上のアルキル置換基を持つフェノールを意味し、アルキル置換基のうちの少なくとも一つは、フェノールに油溶性を付与するのに充分な数の炭素原子を有する。

**【0024】**

「アリール基」は、置換又は未置換芳香族基であり、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基およびクメニル基である。

**【0025】**

30

「カルシウム塩基」は、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、カルシウムアルコキシド等、およびそれらの混合物を意味する。

**【0026】**

「炭化水素基」は、アルキル基またはアルケニル基を意味する。

**【0027】**

「炭化水素フェノール」は、1個以上の炭化水素置換基を持つフェノールを意味し、炭化水素置換基のうちの少なくとも一つは、フェノールに油溶性を付与するのに充分な数の炭素原子を有する。

**【0028】**

「石灰」は、水酸化カルシウムを意味し、消石灰としても知られている。

40

**【0029】**

「金属」は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはそれらの混合物を意味する。

**【0030】**

「金属塩基」は、金属水酸化物、金属酸化物、金属アルコキシド等、およびそれらの混合物を意味し、金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムまたはそれらの混合物からなる群より選ばれる。

**【0031】**

「過塩基性」は、金属塩又は錯体の部類を意味する。これらの物質は、「塩基性」、「超塩基性」、「複合体」、「金属錯体」、および「高含金属塩」等とも呼ばれている。過塩基性生成物は、金属および金属と反応するカルボン酸など特定の酸性有機化合物の化学

50

量論に従って存在する量よりも過剰の金属含量に特徴がある、金属塩又は錯体である。

【0032】

「フェネート」は、フェノールの金属塩を意味する。

【0033】

「全塩基価」又は「TBN」は、生成物1グラムを中和するのに要するKOHのミリグラムと等価な値を意味する。よって、TBNが高いほど、生成物の過塩基性が強く、結果として酸を中和できる塩基の保有が高いことを反映している。生成物のTBNは、ASTM標準D2896または同等の方法により決定することができる。

【0034】

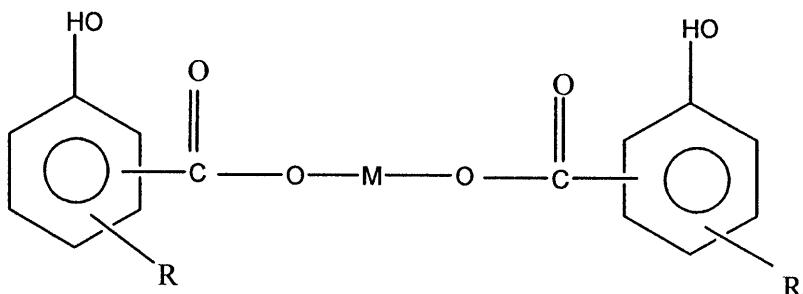
[過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート]

10

本発明の過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートは一般に、下記一般式(I)として示したような構造を有する。

【0035】

【化1】



20

一般式(I)

30

【0036】

式中、Rは、線状脂肪族基もしくは分枝脂肪族基であるか、または線状及び分枝脂肪族基の混合物である。好ましくは、Rはアルキル基またはアルケニル基である。より好ましくは、Rはアルキル基である。

【0037】

Mは、カルシウム、バリウム、マグネシウム、ストロンチウムからなる群より選ばれるアルカリ土類金属である。カルシウムおよびマグネシウムが好ましいアルカリ土類金属である。カルシウムがより好ましい。

【0038】

Rが線状脂肪族基であるとき、線状アルキル基は、一般に炭素原子約12～40個を含み、より好ましくは炭素原子約18～30個を含む。

40

【0039】

Rが分枝脂肪族基であるとき、分枝アルキル基は、一般に炭素原子少なくとも9個を含み、好ましくは炭素原子約9～40個、より好ましくは炭素原子約9～24個、最も好ましくは炭素原子約10～18個を含む。そのような分枝脂肪族基は、プロピレン又はブテンのオリゴマーから誘導されることが好ましい。

【0040】

また、Rは線状又は分枝脂肪族基の混合物を表してもよい。好ましくは、Rは炭素原子約20～30個を含む線状アルキルと炭素原子約12個を含む分枝アルキルとの混合物を表す。

50

## 【0041】

Rが脂肪族基の混合物を表すとき、本発明に用いられるアルカリ土類金属アルキルヒドロキシ安息香酸は、線状基の混合物、分枝基の混合物または線状及び分枝基の混合物を含んでいてもよい。よって、Rは線状脂肪族基、好ましくはアルキルの混合物であってよく、例えばC<sub>14</sub> - C<sub>16</sub>、C<sub>16</sub> - C<sub>18</sub>、C<sub>18</sub> - C<sub>20</sub>、C<sub>20</sub> - C<sub>22</sub>、C<sub>20</sub> - C<sub>24</sub>及びC<sub>20</sub> - C<sub>28</sub>アルキルおよびそれらの混合物からなる群より選ばれ、かつノルマルアルファオレフィンから誘導されたアルキル基である。有利には、これら混合物はエチレンの重合により生じたアルキル基を少なくとも95モル%、好ましくは98モル%含んでいる。

## 【0042】

本発明のアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートは、Rがアルキル基の混合物を表すとき、線状アルファオレフィン留分、例えばシェブロン・フィリップス・ケミカル・カンパニー(Chevron Phillips Chemical Company)よりノルマルアルファオレフィンC<sub>26</sub> - C<sub>28</sub>またはノルマルアルファオレフィンC<sub>20</sub> - C<sub>24</sub>の商品名にて、ブリティッシュ・ペトロリウム(British Petroleum)社よりC<sub>20</sub> - C<sub>26</sub>オレフィンの商品名にて、シェル・シミィ(Shell Chimie)社よりS H O P C 20 - C 22の商品名で市販されているもの、もしくはこれら留分の混合物、またはこれらの会社の炭素原子数約20～28のオレフィンから製造することができる。

## 【0043】

一般式(I)の-COO M基は、ヒドロキシル基に対してオルト位でもメタ位でもパラ位でもよい。

## 【0044】

本発明のアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートは、-COOM基がオルト、メタ又はパラ位にあるアルカリ土類金属アルキルヒドロキシ安息香酸の如何なる混合物であってもよい。

## 【0045】

本発明のアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートは一般に、次のような試験で特徴付けられるように油に可溶性である。

## 【0046】

600ニュートラル希釈油と、混合物の全質量に対して10質量%の含有量のアルキルヒドロキシベンゾエートとの混合物を、60の温度で30分間遠心分離(遠心分離は標準ASTM D 2273で規定された条件で行い、ただし希釈しないで、すなわち溶媒を加えないで遠心分離を行うことに留意されたい)に掛け、遠心分離後直ちに、形成された堆積物の体積を求め、堆積物が0.05%v/v(混合物の体積に対する堆積物の体積)以下であれば、生成物は油に可溶性であるとみなす。

## 【0047】

有利には、本発明の高過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートのTBNは、250より大きく、好ましくは約250乃至450、より好ましくは約300乃至400であり、そして粗沈降物は、一般に3容量%以下であり、好ましくは2容量%以下、より好ましくは1容量%以下である。本発明の中過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートについては、TBNは約100乃至250、好ましくは約140乃至230であり、そして粗沈降物は一般に1容量%以下、好ましくは0.5容量%以下である。

## 【0048】

## [製造方法]

本発明の第一の態様では、過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートの製造方法は、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート、またはアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートと、アルキルヒドロキシベンゾエートとアルキルフェノールの全混合物に基づき50モル%以下のアルキルフェノールとの混合物を、モル過剰のアルカリ金属塩基および少なくとも一種の酸性過塩基化剤を用いて、少なくとも一種の炭素原子数1～4のカルボン酸、および芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、モノアルコ

10

20

30

40

50

ール及びそれらの混合物からなる群より選ばれた溶媒の存在下で、過塩基性にすることを包含している。

【0049】

アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートまたはアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートとアルキルフェノールとの混合物の過塩基化は、当該分野の熟練者には知られている任意の方法で実施することができ、過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートが生成する。しかし、驚くべきことには、この段階で少量のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>カルボン酸を添加することによって、過塩基化工程の最後に得られる粗沈降物が少なくとも3倍で減少することを発見した。

【0050】

中和工程で使用するC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、および酪酸が挙げられ、単独で使用しても混合物で使用してもよい。例えばギ酸：酢酸のような酸の混合物を使用することが好ましく、ギ酸：酢酸のモル比は約0.1:1乃至100:1、好ましくは約0.5:1乃至4:1、より好ましくは約0.5:1乃至2:1、そして最も好ましくは約1:1である。

【0051】

一般に過塩基化反応は、反応器内でアルキルヒドロキシ安息香酸約10質量%乃至70質量%、アルキルフェノール約1質量%乃至30質量%、希釀油約0質量%乃至40質量%、芳香族溶媒約20質量%乃至60質量%を存在させて行う。反応混合物を攪拌する。温度を約20から80の間に維持しながら、芳香族溶媒と一緒にアルカリ土類金属、モノアルコールおよび二酸化炭素を反応に添加する。

【0052】

過塩基化の程度は、アルカリ土類金属や二酸化炭素、反応混合物に添加する反応体の量、および炭酸塩化過程で使用する反応条件によって制御することができる。

【0053】

使用する試薬（メタノール、キシレン、消石灰およびCO<sub>2</sub>）の質量比は、下記の質量比に対応している：

- ・キシレン：消石灰が約1.5:1乃至7:1、好ましくは約2:1乃至4:1。
- ・メタノール：消石灰が約0.25:1乃至4:1、好ましくは約0.4:1乃至1.2:1。
- ・二酸化炭素：消石灰がモル比で約0.5:1乃至1.3:1、好ましくは約0.7:1乃至1.0:1。
- ・C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>カルボン酸：アルキルヒドロキシ安息香酸がモル比で約0.02:1乃至1.5:1、好ましくは約0.1:1乃至0.7:1。

【0054】

石灰は、スラリーとして添加する、すなわち石灰、メタノール、キシレンおよびCO<sub>2</sub>の予備混合物として、約20から65の間の温度で1時間乃至4時間かけて導入する。

【0055】

性能を何等劣化させないで、高過塩基性物質（TBN:>250）および粗沈降物を0.4乃至3容量%の範囲で、好ましくは0.6乃至1.8容量%の範囲で得るために、石灰とCO<sub>2</sub>の量を調整する。C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>カルボン酸を省略すると、このように低い粗沈降物のレベルに達することができない。一般に、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>カルボン酸無しでは粗沈降物は約4乃至8容量%の範囲になる。

【0056】

中過塩基性物質（TBN約100乃至250）では、粗沈降物を0.2乃至1容量%の範囲で得るために石灰とCO<sub>2</sub>の量を調整する。C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>カルボン酸を使用しないと、粗沈降物は約0.8乃至3容量%の範囲になる。

【0057】

本発明の第二の態様では、以下の工程により過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロ

10

20

30

40

50

キシベンゾエートを製造することができる：

【0058】

A) アルカリ金属塩基アルキルフェネートの生成：

最初の工程では、アルキルフェノールをアルカリ金属塩基を用いて、好ましくはトルエン、キシレン異性体または軽質アルキルベンゼン等のような軽質溶媒の存在下で中和して、アルカリ金属塩基アルキルフェネートを形成する。ある態様では、溶媒は水と共に沸物を形成する。別の態様では、溶媒は2-エチルヘキサノールなどのモノ-アルコールであってもよい。この場合には、カルボキシル化の前に2-エチルヘキサノールを蒸留により取り除く。溶媒を用いる目的は水の除去を容易にすることにある。

【0059】

炭化水素フェノールは、100質量%までの線状炭化水素基、100質量%までの分枝炭化水素基、または線状と分枝両方の炭化水素基を含んでいてもよい。線状炭化水素基は、存在するならアルキルであることが好ましく、そして線状アルキル基は一般に炭素原子約12~40個を含み、より好ましくは炭素原子約18~30個を含む。分枝炭化水素基は、存在するならアルキルであることが好ましく、そして炭素原子少なくとも9個を含み、好ましくは炭素原子約9~40個、より好ましくは炭素原子約9~24個、最も好ましくは炭素原子約10~18個を含む。ある態様では、炭化水素フェノールは、85質量%までの線状炭化水素フェノール（好ましくは、少なくとも35質量%の線状炭化水素フェノール）を、少なくとも15質量%の分枝炭化水素フェノールと混在して含む。ある態様では、炭化水素フェノールは100%の線状アルキルフェノールである。

10

【0060】

少なくとも35質量%までの長い線状アルキルフェノール（炭素原子数約18~30）を含むアルキルフェノールの使用は特に魅力がある、というのは、長い線状アルキル鎖が潤滑油中で添加剤の混合性と溶解性を促進させるからである。

【0061】

分枝アルキルフェノールは、フェノールを分枝オレフィン、一般にはプロピレンから生じたオレフィンと反応させることにより得ることができる。

【0062】

分枝アルキルフェノールは一置換異性体の混合物からなり、置換基の大多数はパラ位にあり、極僅かにオルト位にあり、そしてメタ位には殆ど無い。

30

【0063】

一方、線状アルキルフェノールは、フェノールを線状オレフィン、一般にはエチレンから生じたオレフィンと反応させることにより得ることができる。それらは一置換異性体の混合物からなり、線状アルキル置換基のオルト、パラ及びメタ位の割合はずっと均一に分布している。勿論、パラ置換基の量を増やして、結果的にアルカリ金属塩基に対する相対的反応性を高めるような何等かの分枝を持つアルキル置換基を、線状アルキルフェノールが含んでいてもよい。

【0064】

この工程を実施するのに使用することができるアルカリ金属塩基としては、リチウム、ナトリウム又はカリウムの酸化物又は水酸化物を挙げることができる。好ましい態様では、水酸化カリウムが好ましい。別的好ましい態様では、水酸化ナトリウムが好ましい。

40

【0065】

この工程の目的は、水分が2000ppm以下、好ましくは1000ppm以下、より好ましくは500ppm以下のアルキルフェネートを得ることにある。

【0066】

これに関しては、水を除去するのに充分なほど高い温度で最初の工程を行う。ある態様では、低い反応温度を要求するために生成物を若干の減圧下に置く。

【0067】

ある態様では、溶媒としてキシレンを使用して、130から155の間の温度で800mbar( $8 \times 10^4$ Pa)の絶対圧で反応を行う。

50

## 【0068】

別の態様では、溶媒として2-エチルヘキサノールを使用する。2-エチルヘキサノールの沸点(184)はキシレン(140)より著しく高いので、少なくとも150の温度で反応を行う。

## 【0069】

反応の水の蒸留を完全にするために、圧力を徐々に大気圧より低くする。好ましくは、圧力を70mbar( $7 \times 10^3$ Pa)以下に下げる。

## 【0070】

操作を充分に高い温度で実施し、反応器内の圧力を徐々に大気圧より低くするならば、この反応中に生成する水と共に沸物を形成する溶媒を添加する必要無しにアルカリ金属塩基アルキルフェネートの形成を行える。例えば、温度を200まで上げ、次いで圧力を徐々に大気圧より低くする。好ましくは、圧力を70mbar( $7 \times 10^3$ Pa)以下に下げる。10

## 【0071】

水の除去は、少なくとも1時間かけて、好ましくは少なくとも3時間かけて行う。

## 【0072】

使用する試薬の量は下記のモル比に対応している：

- ・アルカリ金属塩基：アルキルフェノールが約0.5:1乃至1.2:1、好ましくは約0.9:1乃至1.05:1。

- ・溶媒：アルキルフェノール(質量:質量)が約0.1:1乃至5:1、好ましくは約0.3:1乃至3:1。20

## 【0073】

## B)カルボキシリ化：

このカルボキシリ化工程は、前の中和工程で生じた反応媒体に単に二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を吹き込むことにより行い、そして出発アルキルフェノールのうちの少なくとも50モル%が、アルキルヒドロキシ安息香酸に変換されるまで(電位差定量によりヒドロキシ安息香酸として測定)続ける。

## 【0074】

二酸化炭素を用いて、約110から200の間の温度で、ほぼ大気圧乃至15bar( $15 \times 10^5$ Pa)、好ましくは1bar( $1 \times 10^5$ Pa)乃至5bar( $5 \times 10^5$ Pa)の範囲内の圧力で、約1から8時間の間の時間をかけて、出発アルキルフェノールのうちの少なくとも50モル%、好ましくは少なくとも75モル%、より好ましくは少なくとも85モル%をアルキルヒドロキシベンゾエートに変換する。30

## 【0075】

カリウム塩を用いる一変形では、温度は約125から165の間にあることが好ましく、より好ましくは130から155の間にあり、そして圧力はほぼ大気圧乃至15bar( $15 \times 10^5$ Pa)であり、好ましくはほぼ大気圧乃至4bar( $4 \times 10^5$ Pa)である。

## 【0076】

ナトリウム塩を用いる一変形では、温度は低い傾向にあり、好ましくは約110から155の間にあり、より好ましくは約120乃至140であり、圧力は約1bar乃至20bar( $1 \times 10^5$ 乃至 $20 \times 10^5$ Pa)であり、好ましくは3bar乃至15bar( $3 \times 10^5$ 乃至 $15 \times 10^5$ Pa)である。40

## 【0077】

カルボキシリ化は通常、炭化水素またはアルキレート、例えばベンゼン、トルエンおよびキシレン等のような溶媒に希釈して実施する。この場合に、溶媒：ヒドロキシベンゾエートの質量比は約0.1:1乃至5:1であり、好ましくは約0.3:1乃至3:1である。

## 【0078】

別の変形では、溶媒を使用しない。この場合には、物質の粘性が高過ぎるのを避けるた50

めに希釈油を存在させてカルボキシル化を行う。

【0079】

希釈油：アルキルヒドロキシベンゾエートの質量比は、約0.1:1乃至2:1であり、好ましくは約0.2:1乃至1:1、より好ましくは約0.2:1乃至0.5:1である。

【0080】

C) 酸性化：

この工程の目的は、溶媒に希釈したアルキルヒドロキシベンゾエートを酸性にしてアルキルヒドロキシ安息香酸とすることにある。アルキルヒドロキシ安息香酸よりも強い酸であれば如何なる酸でも利用することが可能である。通常は、塩酸または硫酸水溶液を利用する。10

【0081】

酸性化工程は、少なくとも5H<sup>+</sup>当量%、好ましくは10H<sup>+</sup>当量%、より好ましくは20H<sup>+</sup>当量%の水酸化カリウムに対して、H<sup>+</sup>当量過剰の酸を用いて行って、酸性化を完全にする。

【0082】

ある態様では、硫酸を使用する。硫酸を約5容量%乃至50容量%、好ましくは10容量%乃至30容量%に希釈する。ヒドロキシベンゾエート（サリチレート）に対して使用する硫酸の量は、ヒドロキシベンゾエートモル当たりに基づき硫酸少なくとも0.525モル、好ましくは0.55モル、より好ましくは0.6モルである。20

【0083】

攪拌しながら、または任意の好適な混合装置を用いて、ほぼ室温乃至95°、好ましくは約50°乃至70°の温度で、混合の効率に連動した時間をかけて酸性化反応を実施する。例えば攪拌式反応器を利用する場合には、時間は約15分乃至300分、好ましくは約60分乃至180分である。静電混合機を利用する場合には時間はもっと短くなる。

【0084】

良好な相分離を可能にするために、この期間の終了時点で水性相が分離する前に攪拌を止める。相分離が完了したら、次に有機相を中和し、過塩基性にし、遠心分離に掛けて不純物を除去し、そして蒸留して溶媒を除去する。水相は廃棄物質として処理する。ある態様では、有機相をコアレッサに通し、結果として残留水と硫酸や硫酸カリウムなど水溶性不純物のレベルを下げる。30

【0085】

D) カルボン酸との接触：

工程Cのアルキルヒドロキシ安息香酸を、少なくとも一種の炭素原子数約1~4のカルボン酸と接触させる。

【0086】

E) 中和：

工程Dのアルキルヒドロキシ安息香酸と少なくとも一種のカルボン酸との混合物を、アルカリ土類金属塩基と、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、モノアルコール及びそれらの混合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の溶媒とを用いて中和して、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートおよび少なくとも一種のアルカリ土類金属カルボン酸塩を生成させる。40

【0087】

F) 過塩基化：

アルキルヒドロキシ安息香酸とアルキルフェノールとの混合物の過塩基化は、当該分野の熟練者には知られている任意の方法で実施することができ、アルキルヒドロキシベンゾエートが生成する。しかし、驚くべきことには、この段階で少量のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>カルボン酸を添加することにより、過塩基化工程の最後に得られる粗沈降物が少なくとも3倍で減少することを発見した。

【0088】

10

20

30

40

50

中和工程で使用する C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、および酪酸が挙げられ、単独で使用しても混合物で使用してもよい。例えばギ酸：酢酸のような酸の混合物を使用することが好ましく、ギ酸：酢酸のモル比は約 0.1 : 1 乃至 100 : 1、好ましくは約 0.5 : 1 乃至 4 : 1、より好ましくは約 0.5 : 1 乃至 2 : 1 である。

#### 【0089】

一般に過塩基化反応は、反応器内でアルキルヒドロキシ安息香酸約 10 質量 % 乃至 70 質量 %、アルキルフェノール約 1 質量 % 乃至 30 質量 %、希釀油約 0 質量 % 乃至 40 質量 %、芳香族溶媒約 20 質量 % 乃至 60 質量 % を存在させて行う。反応混合物を攪拌する。温度を約 20 から 80 の間に維持しながら、芳香族溶媒と一緒にアルカリ土類金属、モノアルコールおよび二酸化炭素を反応に添加する。

10

#### 【0090】

過塩基化の程度は、アルカリ土類金属や二酸化炭素、反応混合物に添加する反応体の量、および炭酸塩化過程で使用する反応条件によって制御することができる。

#### 【0091】

使用する試薬（メタノール、キシレン、消石灰および CO<sub>2</sub>）の質量比は、下記の質量比に対応している：

- ・キシレン：消石灰が約 1.5 : 1 乃至 7 : 1、好ましくは約 2 : 1 乃至 4 : 1。
- ・メタノール：消石灰が約 0.25 : 1 乃至 4 : 1、好ましくは約 0.4 : 1 乃至 1.2 : 1。
- ・二酸化炭素：消石灰がモル比で約 0.5 : 1 乃至 1.3 : 1、好ましくは約 0.7 : 1 乃至 1.0 : 1。
- ・C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>カルボン酸：アルキルヒドロキシ安息香酸がモル比で約 0.02 : 1 乃至 1.5 : 1、好ましくは約 0.1 : 1 乃至 0.7 : 1。

20

#### 【0092】

石灰は、スラリーとして添加する、すなわち石灰、メタノール、キシレンおよび CO<sub>2</sub> の予備混合物として、約 20 から 65 の間の温度で 1 時間乃至 4 時間かけて導入する。

#### 【0093】

性能を何等劣化させないで、高過塩基性物質（TBN : > 250）および粗沈降物を 0.4 乃至 3 容量 % の範囲で、好ましくは 0.6 乃至 1.8 容量 % の範囲で得るために、石灰と CO<sub>2</sub> の量を調整する。C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>カルボン酸を省略すると、このように低い粗沈降物のレベルに達することができない。一般に、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>カルボン酸無しでは粗沈降物は約 4 乃至 8 容量 % の範囲になる。

30

#### 【0094】

中過塩基性物質（TBN 約 100 乃至 250）では、粗沈降物を 0.2 乃至 1 容量 % の範囲で得るために石灰と CO<sub>2</sub> の量を調整する。C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>カルボン酸を使用しないと、粗沈降物は約 0.8 乃至 3 容量 % の範囲になる。

40

#### 【0095】

本発明の第三の態様では、上記の A 乃至 C 工程に続いて以下の工程を有する方法により過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを得ることができる：

#### 【0096】

D ) 中和：

C 工程のアルキルヒドロキシ安息香酸の混合物を、モル過剰のアルカリ土類金属塩基、および芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、モノアルコール及びそれらの混合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の溶媒を用いて中和して、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを生成させる。

#### 【0097】

E ) カルボン酸との接触：

D 工程で形成されたアルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートおよびアルカリ

50

土類金属塩基を、少なくとも一種の炭素原子数約1～4のカルボン酸と接触させて、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートと少なくとも一種のアルカリ土類金属カルボキシレートとの混合物を生成させる。

#### 【0098】

F) 過塩基化：

次に、アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを前に記載した説明に従って過塩基性にする。

#### 【0099】

任意に、溶媒や粗沈降物を除去するために予備蒸留、遠心分離および蒸留も利用することができる。約110から134の間に加熱することにより、水、メタノールおよび一部のキシレンを除去することができる。この後で、遠心分離により未反応石灰を除去することができる。最後に、ASTM D93に記載されているペンスキー・マルテンス密閉カップ(PMCC)試験機で測定して少なくとも約160の引火点に達するように、減圧下で加熱することによりキシレンを除去することができる。10

#### 【0100】

[潤滑油組成物]

本発明は、本発明の方法により製造された過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを含む潤滑油組成物にも関する。そのような潤滑油組成物は、主要量の潤滑粘度の基油、および本発明の方法により製造されて、高過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートの場合にはTBNが約250乃至450、好ましくは約300乃至400で粗沈降物が約3容量%以下、好ましくは約2容量%以下、より好ましくは約1容量%以下であり、また中過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートの場合にはTBNが約100乃至250、好ましくは約140乃至230で粗沈降物が1容量%以下、好ましくは0.5容量%以下である、少量の過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを含有している。20

#### 【0101】

基油は、本明細書で使用するとき、単独の製造者により同一の仕様に(供給源や製造者の所在地とは無関係に)製造され、同じ製造者の仕様を満たし、そして独特の処方、製造物確認番号またはその両方によって識別される潤滑剤成分である、基材油または基材油のブレンドと定義される。蒸留、溶剤精製、水素処理、オリゴマー化、エステル化および再精製を含むが、これらに限定されない各種の異なる方法を使用して基材油を製造することができる。再精製基材油には、製造、汚染もしくは以前の使用によって混入した物質が実質的に含まれない。本発明の基油は、任意の天然または合成の潤滑基油留分であってよく、特には、動粘度が摂氏100度( )で約4センチストークス(cSt)乃至約20cStのものである。炭化水素合成油としては例えば、エチレンの重合から製造された油、ポリアルルファオレフィン又はPAO、あるいは一酸化炭素ガスと水素ガスを用いてフィッシャー・トロプシュ法などの炭化水素合成法により製造された油を挙げることができる。好ましい基油は、重質留分を含む場合でもその量が僅かである、例えば約100粘度が約20cStかそれ以上の潤滑油留分を殆ど含むことのない油である。基油として使用される油は、所望とするグレードのエンジン油、例えばSAE粘度グレードが0W、0W-20、0W-30、0W-40、0W-50、0W-60、5W、5W-20、5W-30、5W-40、5W-50、5W-60、10W、10W-20、10W-30、10W-40、10W-50、15W、15W-20、15W-30または15W-40の潤滑油組成物となるように、所望の最終用途および完成油の添加剤に応じて選択され、あるいはブレンドされる。3040

#### 【0102】

基油は、天然の潤滑油、合成の潤滑油またはこれらの混合物から誘導することができる。好適な基油としては、合成ろうおよび粗ろうの異性化により得られた基材油、並びに粗原料の芳香族及び極性成分を(溶剤抽出というよりはむしろ)水素化分解して生成した水素化分解基材油を挙げることができる。好適な基油としては、API公報1509、第150

4版、補遺Ⅰ、1998年12月に規定されている全API分類I、II、III、IV及びVに含まれるものが挙げられる。第1表に、I、II及びIII種基油の飽和度レベルおよび粘度指数を列挙する。IV種基油はポリアルファオレフィン(PAO)である。V種基油には、I、II、III又はIV種に含まれなかったその他全ての基油が含まれる。III種基油が好ましい。

## 【0103】

第 1 表

I、II、III、IV及びV種基材油の飽和度、硫黄及び粘度指数

種類	飽和度 (ASTM D 2 0 0 7 で決定) 硫黄 (ASTM D 2 2 7 0 で決定)	粘度指数 (ASTM D 4 2 9 4, ASTM D 4 2 9 7 又は ASTM D 3 1 2 0 で決定)	10
I	飽和度 9 0 % 未満及び / 又は 硫黄 0 . 0 3 % より上	8 0 以上、 1 2 0 未満	
II	飽和度 9 0 % 以上及び 硫黄 0 . 0 3 % 以下	8 0 以上、 1 2 0 未満	
III	飽和度 9 0 % 以上及び 硫黄 0 . 0 3 % 以下	1 2 0 以上	20
IV	全てのポリアルファオレフィン(PAOs)		
V	I、II、III又はIV種に含まれないその他全て		

## 【0104】

天然の潤滑油としては、動物油、植物油(例えば、ナタネ油、ヒマシ油およびラード油)、石油、鉱油、および石炭または頁岩から誘導された油を挙げることができる。

## 【0105】

合成油としては、炭化水素油およびハロ置換炭化水素油、例えば重合及び共重合オレフィン、アルキルベンゼン、ポリフェニル、アルキル化ジフェニルエーテル、アルキル化ジフェニルスルフィド、並びにそれらの誘導体、それらの類似物および同族体等を挙げることができる。また、合成潤滑油としては、アルキレンオキシド重合体、真の共重合体、共重合体、および末端ヒドロキシル基がエステル化、エーテル化等によって変性したそれらの誘導体も挙げができる。合成潤滑油の別の好適な部類には、ジカルボン酸と各種アルコールのエステルが含まれる。また、合成油として使用できるエステルとしては、C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>のモノカルボン酸とポリオールとポリオールエーテルから製造されたものも挙げられる。トリアルキルリン酸エステル油、例えばトリ-n-ブチルホスフェートおよびトリ-イソ-ブチルホスフェートで例示されるものも、基油として使用するのに適している。

。

## 【0106】

ケイ素系の油(例えば、ポリアルキル、ポリアリール、ポリアルコキシ又はポリアリールオキシ-シロキサン油及びシリケート油)は、合成潤滑油の別の有用な部類を構成する。その他の合成潤滑油としては、リン含有酸の液体エステル、高分子量テトラヒドロフラン、およびポリアルファオレフィン等が挙げられる。

## 【0107】

基油は、未精製、精製、再精製の油またはそれらの混合物から誘導してもよい。未精製油は、天然原料または合成原料(例えば、石炭、頁岩またはタール・サンド・ビチューム)から直接、それ以上の精製や処理無しに得られる。未精製油の例としては、レトルト操作により直接得られた頁岩油、蒸留により直接得られた石油、またはエステル化処理に

50

より直接得られたエステル油が挙げられ、次いで各々それ以上の処理無しに使用することができる。精製油は、一以上の特性を改善するために一以上の精製工程で処理されていることを除いては、未精製油と同様である。好適な精製技術としては、蒸留、水素化分解、水素化処理、脱ろう、溶剤抽出、酸又は塩基抽出、ろ過、およびパーコレートが挙げられ、それらは全て当該分野の熟練者には知られている。再精製油は、使用済の油を精製油を得るために用いたのと同様の方法で処理することにより得られる。これらの再精製油は、再生又は再処理油としても知られていて、しばしば使用された添加剤や油分解生成物の除去を目的とする技術により更に処理される。

#### 【0108】

ろうの水素異性化から誘導された基油も、単独で、あるいは前記天然及び／又は合成基油と組み合わせて使用することができる。そのようなろう異性体油は、天然又は合成ろうまたはそれらの混合物を水素異性化触媒上で水素異性化することにより製造される。

10

#### 【0109】

本発明の潤滑油組成物には主要量の基油を使用することが好ましい。主要量の基油とは、本明細書で定義するとき、40質量%かそれ以上を占める。好ましい基油の量は、潤滑油組成物のうちの約40質量%乃至97質量%を占め、好ましくは約50質量%より多く97質量%まで、より好ましくは約60質量%乃至97質量%、そして最も好ましくは約80質量%乃至95質量%を占める。（質量%は、本明細書で使用するとき、特に明記しない限り潤滑油の質量%を意味している。）

#### 【0110】

20

本発明の方法により製造された過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートの量は潤滑油組成物では、潤滑粘度の基油に比べて少量である。一般に、潤滑油組成物の全質量に基づき約1乃至15質量%の量であり、好ましくは約2乃至12質量%、より好ましくは約3乃至8質量%の量である。

#### 【0111】

##### [他の添加剤成分]

以下の添加剤成分は、本発明の潤滑油添加剤と組み合わせて好ましく用いることができる成分の例である。これら添加剤の例は、本発明を説明するために記されるのであって本発明を限定するものではない。

#### 【0112】

30

(A) 無灰分散剤：アルケニルコハク酸イミド、他の有機化合物で変性したアルケニルコハク酸イミド、およびホウ酸で変性したアルケニルコハク酸イミド、アルケニルコハク酸エステル。

#### 【0113】

##### (B) 酸化防止剤：

1) フェノール型（フェノール系）酸化防止剤：4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)、2,2'-イソブチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシリルフェノール)、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2,6-ジ-t-4-(N,N'-ジメチルアミノメチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルベンジル)スルフィド、およびビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)。

40

2) ジフェニルアミン型酸化防止剤：アルキル化ジフェニルアミン、フェニル- -ナ

50

フチルアミン、およびアルキル化 - ナフチルアミン。

3 ) その他の型：金属ジチオカルバメート（例えば、亜鉛ジチオカルバメート）、およびメチレンビス（ジブチルジチオカルバメート）。

【0114】

( C ) さび止め添加剤（さび止め剤）：

1 ) 非イオン性ポリオキシエチレン界面活性剤：ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビトールモノオレエート、およびポリエチレングリコールモノオレエート。 10

2 ) その他の化合物：ステアリン酸およびその他の脂肪酸、ジカルボン酸、金属石鹼、脂肪酸アミン塩、重質スルホン酸の金属塩、多価アルコールの部分カルボン酸エステル、およびリン酸エステル。

【0115】

( D ) 抗乳化剤：アルキルフェノールと酸化エチレンの付加物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、およびポリオキシエチレンソルビタンエステル。

【0116】

( E ) 極圧剤（EP剤）：ジアルキルジチオリン酸亜鉛（Zn-DTP、第一級アルキル型及び第二級アルキル型）、硫化油、硫化ジフェニル、メチルトリクロロステアレート、塩素化ナフタレン、ヨウ化ベンジル、フルオロアルキルポリシロキサン、およびナフテン酸鉛。 20

【0117】

( F ) 摩擦緩和剤：脂肪アルコール、脂肪酸、アミン、ホウ酸化エステル、およびその他のエステル。

【0118】

( G ) 多機能添加剤：硫化オキシモリブデンジチオカルバメート、硫化オキシモリブデンオルガノリンジチオエート、オキシモリブデンモノグリセリド、オキシモリブデンジエチレートアミド、アミン - モリブデン錯化合物、および硫黄含有モリブデン錯化合物。

【0119】

( H ) 粘度指数向上剤：ポリメタクリレート型重合体、エチレン - プロピレン共重合体、スチレン - イソプレン共重合体、水和スチレン - イソプレン共重合体、ポリイソブチレン、および分散型粘度指数向上剤。 30

【0120】

( I ) 流動点降下剤：ポリメチルメタクリレート。

【0121】

( K ) 消泡剤：アルキルメタクリレート重合体、およびジメチルシリコーン重合体。

【0122】

( L ) 金属清浄剤：硫化又は未硫化アルキル又はアルケニルフェネート、アルキル又はアルケニル芳香族スルホネート、カルシウムスルホネート、多ヒドロキシアルキル又はアルケニル芳香族化合物の硫化又は未硫化金属塩、アルキル又はアルケニルヒドロキシ芳香族スルホネート、硫化又は未硫化アルキル又はアルケニルナフテネート、アルカノール酸の金属塩、アルキル又はアルケニル多酸の金属塩、およびそれらの化学的及び物理的混合物。 40

【実施例】

【0123】

本発明について以下の実施例により更に説明するが、これら実施例は特に有利な方法の態様を示すものである。なお、実施例は本発明を説明するために記されるのであって、本発明を限定しようとするものではない。

【0124】

[実施例 1] TBN350 の過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート

A) アルカリ金属塩基アルキルフェネートの形成：

線状ノルマルアルファオレフィンの混合物（シェブロン・フィリップス・ケミカル・カンパニーの C<sub>20</sub> - C<sub>28</sub> アルファオレフィン）から合成したアルキルフェノール（1000 g）、キシレン（500 g）を反応器に入れ、15分かけて60℃に加熱し、次いで KOH の 45% 水溶液 290 g (2.325 モル)、およびロドルシリ(Rhodorsil) 47V300 (ローディア(Rhodia)社製) という商品名の消泡剤 0.2 g を加えた。次に、反応器を 2 時間かけて更に 145℃まで加熱しながら、圧力を徐々に大気圧（絶対圧 1013 mbar - 1 × 10<sup>5</sup> Pa）から絶対圧 800 mbar (8 × 10<sup>4</sup> Pa) に下げた。これらの条件で還流を開始して 3 時間維持した。この間に水およそ 179 mL を取り除いた。  
10

【0125】

B) カルボキシル化：

A) 工程のアルカリ金属アルキルフェネートを含む反応器を 140℃まで放冷した。次に、反応器を CO<sub>2</sub> で 4 bar (4 × 10<sup>5</sup> Pa) (絶対圧) に加圧し、これらの条件で 4 時間維持した。この期間の最後に、CO<sub>2</sub> 抜きをして反応器が大気圧に達するようにした。この段階で CO<sub>2</sub> を 82 g 導入した。

【0126】

C) 酸性化：

アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートを、下記のようにして 20 モル% 過剰の 20 10% 硫酸水溶液と反応させて、アルキルヒドロキシ安息香酸に変換した：

【0127】

10% に希釈した硫酸溶液 1397 g を得るために 98% の硫酸 140 g と水 1257 g との混合物を 6 リットル反応器に入れ、250 rpm で攪拌しながら 50℃に加熱し、B) 工程のアルキルヒドロキシベンゾエートおよびキシレン（1500 g）を 30 分かけて充填した。キシレンは相分離に役立った。反応器を継続して 250 rpm で攪拌しながら、60℃乃至 65℃に加熱して 2 時間維持した。この期間の最後に攪拌は止めたが、反応器を 60℃乃至 65℃で 2 時間維持して相分離を起こさせた。相分離したら直ちに、水と硫酸カリウムを含む下部水性相をデカンテーションで分離した。アルキルヒドロキシ安息香酸とキシレンを含む上部有機相を、次の工程のために集めた。アルキルヒドロキシ安息香酸の濃度を、mg KOH / g の当量数 - V1、ASTM D664 に記載されているように全酸価 (TAN) としても知られているが、として測定した。  
30

【0128】

D) 中和：

アルキルヒドロキシ安息香酸 (TAN 35 mg KOH / g) を含む上部有機相 (3045 g) を、攪拌しながら 10 分かけて反応器に充填した。次に、メタノール (573 g) と石灰 (573 g) とキシレン (735 g) のスラリーを導入した。発熱反応のために温度が約 20℃から 28℃に上がった。一旦スラリーを添加したら、反応器を 30 分かけて 40℃に加熱し、そしてギ酸 (14.65 g) : 酢酸 (14.65 g) の混合物を添加して反応器の内容物と反応させた。5 分経過後に、反応器を 30 分かけて 30℃まで冷却した。  
40

【0129】

E) 過塩基化：

一旦反応器の温度が 30℃に下がったら、CO<sub>2</sub> (70.3 g) を 1.37 g / 分の流速で 15 分かけて反応器に導入し、次いで CO<sub>2</sub> 171 g を 1.62 g / 分の流速で 10.5 分かけて導入した。メタノール (109 g) と石灰 (109 g) とキシレン (145 g) のスラリーを加えた。次に、追加の CO<sub>2</sub> (128.4 g) を 1.62 g / 分の流速で 7.9 分かけて加えた。反応により、過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートが生じた。この段階で ASTM D2273 法に従って、粗沈降物のパーセント 1.2 容量 % を測定した。  
50

## 【0130】

F) 予備蒸留、遠心分離及び最終蒸留：

反応器内に含まれた混合物を、110分かけて段階的に65から128の間の温度にした。この操作によって、メタノール、水および一部のキシレンを取り除いた。一旦128に達したら、希釀油(775g)を加えた。次いで、粗沈降物を測定した。過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート中の粗沈降物の量は、非常に少なかつた(1.2容量%)。

## 【0131】

反応混合物を遠心分離にかけて粗沈降物を取り除き、次いで204、絶対圧50mbar( $50 \times 10^2$ Pa)の減圧下で10分間蒸留して残りのキシレンを取り除いた。

10

## 【0132】

第2表に充填量を記し、第3表に分析結果を記す。

## 【0133】

[実施例2] TBN200の過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート

実施例1のC乃至F工程に以下のような変更を加えたこと以外は実施例1に従って、TBN200の過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートを製造した。

## 【0134】

C) 酸性化：

酸性化工程で、大量のキシレンを加えた：1500gの代わりに2500gである。

20

## 【0135】

D) 中和：

アルキルヒドロキシ安息香酸(TAN26.3mgKOH/g)を含む上部有機相4045gを、攪拌しながら10分かけて反応器に充填した。次に、メタノール(267.0g)と石灰(267.0g)とキシレン(649g)のスラリーを導入した。発熱反応のために温度が約20から28に上がった。一旦スラリーを添加したら、反応器を30分かけて40に加熱し、そしてギ酸(11.8g)/酢酸(11.8g)の混合物を添加して反応器の内容物と反応させた。5分経過後に、反応器を30分かけて25まで冷却した。

## 【0136】

30

E) 過塩基化：

一旦反応器の温度が25に下がったら、温度を約25から40に上げながら、CO<sub>2</sub>(30.6g)を0.74g/分の流速で95分かけて反応器に導入した。反応により、過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートが生じた。

## 【0137】

F) 予備蒸留、遠心分離及び最終蒸留：

反応器内に含まれた混合物を、110分かけて段階的に65から128の間の温度にした。この操作によって、メタノール、水および一部のキシレンを取り除いた。一旦128に達したら、希釀油(573g)を加えた。次いで、粗沈降物を測定した。過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエート中の粗沈降物の量は、非常に少なかつた(0.2容量%)。反応混合物を遠心分離にかけて粗沈降物を取り除き、次いで204、絶対圧50mbar( $50 \times 10^2$ Pa)の減圧下で10分間蒸留して残りのキシレンを取り除いた。

40

## 【0138】

第2表に充填量を記し、第3表に分析結果を記す。

## 【0139】

## [実施例3]

実施例2と同じ操作であったが、低いTBN(150)を得た。

## 【0140】

第2表の充填量および第3表の分析結果を参照されたい。

50

**【0141】****[実施例4]**

実施例1と同じ操作であったが、A)工程でKOHを等しいモル量でNaOHに取り替え、そして過塩基化工程(E工程)で石灰量を多く添加した。

**【0142】**

第2表の充填量および第3表の分析結果を参照されたい。

**【0143】****[実施例5]**

主として酸性化工程(C工程)でキシレンの量が多かったために、中和、過塩基化及び予備蒸留工程での充填量が異なったこと以外は実施例1を繰り返した。

10

**【0144】**

第2表の充填量および第3表の分析結果を参照されたい。

**【0145】****[比較例A]**

ギ酸と酸酸の混合物を添加しなかったこと以外は、実施例1に記載した操作に従って比較例Aを製造した。粗沈降物が多かったので、同じTB<sub>N</sub>に達するために石灰を大量に加えた。ギ酸：酢酸混合物の不在下で製造した過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートは、粗沈降物を6容量%含んでいた。

**【0146】**

第2表に充填量を記し、第3表に分析結果を記す。

20

**【0147】****[比較例B]**

ギ酸と酸酸の混合物を添加しなかったこと以外は、実施例5に記載した操作に従って比較例Bを製造した。粗沈降物が多かったので、同じTB<sub>N</sub>に達するために石灰を大量に加えた。ギ酸：酢酸混合物の不在下で製造した過塩基性アルカリ土類金属アルキルヒドロキシベンゾエートは、粗沈降物を6容量%含んでいた。

**【0148】**

第2表に充填量を記し、第3表に分析結果を記す。

**【0149】**

【表1】

第2表

充填量	実施例					比較例 B
	1	2	3	4	5	
<b>A) 中和工程</b>						
CPC20-C28オレフィンからの 繊状アルキルフェノール	1 0 0 0	1 0 0 0	1 0 0 0	1 0 0 0	1 0 0 0	1 0 0 0
- (g)	2.3 2.5	2.3 2.5	2.3 2.5	2.3 2.5	2.3 2.5	2.3 2.5
- (モル)	1	1	1	1	1	1
KOH/アルキルフェノール(モル比)	5 0 0	5 0 0	5 0 0	5 0 0	5 0 0	5 0 0
キシレン(g)						
KOH(水で45%に希釈)(g)	2 9 0	2 9 0	2 9 0	2 9 0	2 9 0	2 9 0
NaOH(水で45%に希釈)(g)						
KOH(水で45%に希釈)(モル)	2.3 2	2.3 2	2.3 2	2.3 2	2.3 2	2.3 2
NaOH(水で45%に希釈)(モル)	1 9 9	1 9 9	1 9 9	1 5 4	1 9 9	1 9 9
除去した水(g)						
B) カルボキシル化 CO <sub>2</sub> (g)	8 2	8 2	8 2	8 2	8 2	8 2
C) 酸性化						
キシレン	1 5 0 0	2 5 0 0	1 5 0 0	1 5 0 0	2 6 6 7	1 5 0 0
98%硫酸(g)	1 4 0	1 4 0	1 4 0	1 4 0	1 4 0	1 4 0
水(g)	1 2 5 7	1 2 5 7	1 2 5 7	1 2 5 7	1 2 5 7	1 2 5 7

【表2】

第2表(続き)

充填量	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	A	B
D) 中和／過塩基化 カルボン酸を含むキシレン <sup>a</sup> (m g KOH/g)	3045 35	4045 26.3	4045 26.3	3045 35	1544 25.3	3045 35	1544 25.3
一回目のスラリー							
キシレン	735	649	649	735	324	735	324
メタノール	573	267	187	573	210	573	210
石灰	573	267	187	573	210	573	210
ギ酸	14.65	11.8	11.8	14.65	5.4	0	0
酢酸	14.65	11.8	11.8	14.65	5.4	0	0
CO <sub>2</sub>	192	70.6	39.6	192	95	192	95
二回目のスラリー							
キシレン	145	0	0	145	100	145	100
メタノール	109	0	0	163	40	163	40
石灰	109	0	0	163	40	163	40
CO <sub>2</sub>	128.4	0	0	173.5	21.8	154.7	21.8
希釀油	775	573	501	835	384	857	384

a: 第三工程の総量ではなく、一部でしかない。

【表3】

第3表

分析 <sup>1</sup>	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	A	B
<b>A) 中和工程</b>							
アルキルフェノールの 変換% (透析)	97	97	97	90	97	97	97
<b>B) カルボキシル化 CO<sub>2</sub>(g)</b>							
ヒドロキシ安息香酸(mgKOH/g)V1	68.0	68.0	68.0	65.0	68.0	68.0	68.0
V2	78.7	78.7	78.7	69.9	78.7	78.7	78.7
アルキルフェノール + アルキルフェネート(mgKOH/g)	16.8	16.8	16.8	20.1	16.8	16.8	16.8
<b>C) 酸性化</b>							
上相のTAN(mgKOH/g)	35.0	26.3	26.3	35.0	25.3	35.0	25.3

【表4】

第3表(続き)

分析 <sup>1</sup>	実施例				比較例		
	1	2	3	4	5	A	B
<b>D) 過塩基化</b>							
予備蒸留 最終生成物	1 . 2	0 . 2	0 . 2	1 . 6	1 . 2	6 . 0	6 . 0
粗沈降物 % (128°C)(ASTMD2273)	0 . 0 2	0 . 0 1	0 . 0 1	0 . 0 2	0 . 0 2	0 . 0 2	0 . 0 2
ろ過後の沈降物(容量%) (ASTMD2273)							
カルシウム(質量%)	1 2 . 5	7 . 2 3	5 . 5 2	1 3 . 0 3	1 2 . 4 2	1 2 . 1 9	1 1 . 6
BN (ASTMD2896)(mgKOH/g)	3 5 0	2 0 2	1 5 5	3 6 5	3 4 8	3 4 1	3 2 6
100°C粘度(mm <sup>2</sup> /s)(ASTMD445)	2 6 0	1 0 1	9 0 . 2	4 6 2	1 5 1	1 7 3	1 1 1
引火点(PMCC)°C(ASTMD93)	2 0 0	1 9 3	1 9 4	1 9 2	1 9 3	1 9 5	1 9 6
透析による組成							
ヒドロキシベンゾエート[ヒドロ キシ安息香酸で表示(質量%)]	2 8 . 0	4 0 . 6	4 1 . 4	2 6 . 4	2 8 . 6	2 9 . 0	2 8 . 9
アルキルフェネート[アルキル フェノールで表示(質量%)]	5 . 1	6 . 2	6 . 1	5 . 8	6 . 4	6 . 9	6 . 3
未反応アルキルフェノール(質量%)	3 . 0	6 . 7	1 0 . 8	4 . 3	3 . 4	1 . 9	2 . 4
炭酸カルシウム(質量%)	2 8 . 3	1 3 . 6	9 . 6	2 9 . 4	2 7 . 7	2 7 . 2	2 5 . 4
希釀油(質量%)	3 4 . 5	3 1 . 7	3 0 . 8	3 3 . 0	3 3 . 9	3 5 . 0	3 7
ギ酸カルシウム + 酢酸カルシウム(質量%)	1 . 1	1 . 2	1 . 3	1 . 1	1 . 1	0	0

## A ) アルキルフェノールの中和

## アルキルフェノールの変換%

最初の工程では、A工程の最後に得られた生成物を隔膜に通して透析する：フェネート塩は隔膜の内側に留まるので、溶媒を取り除いた後にそれを計量する(M1)。

キシレンと未反応アルキルフェノールは隔膜を通じて移動するので、キシレンと利用した溶媒を蒸発により除去して重量M2を得る。

$$\text{変換 \%} = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \times 100$$

## B ) カルボキシリ化

B工程の最後に得られた生成物を塩酸で酸性にし、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウムで滴定する。 10

三つの変曲点が観察される：

- 最初の二つの変曲点(V1、V2)はヒドロキシ安息香酸、ジカルボン酸および硫化安息香酸に対応する。

- 三番目の変曲点V3は、アルキルフェノール+アルキルフェネートに対応する。

V1、V2、V3を生成物のmg KOH/gで表す。

## C ) 酸性化工程の上相：

生成物が既に硫酸で酸性にされているので、塩酸で酸性にしないこと以外は上記のような方法により、ヒドロキシ安息香酸のレベルを決定する。 20

## 透析による組成

方法は次の通りである：

## 1 ) 最終物質の透析

「残留物」(石灰化部分)は、隔膜の内側に留まる。

透析液：非石灰化部分(未反応アルキルフェノールと希釈油)は、隔膜を通じて移動する。 30

## 2 ) 残留物の分析

残留物は、炭酸カルシウム、Caフェネート、硫化Caフェネート、Caヒドロキシベンゾエートおよび硫化Caヒドロキシベンゾエートを含んでいた。溶媒の除去後、残留物を計量する。酸性にした後、フェネートとヒドロキシベンゾエートの量を電位差測定法により決定する。

炭酸カルシウムの決定。既知量の最終生成物を酸性にすると、有機相はヒドロキシ安息香酸、アルキルフェノールおよびその硫化誘導体を含んでいる。(この有機相の)溶媒を除去した後、差から炭酸カルシウムの量を得る：出発試料の重量から、溶媒の除去後のこの有機相の重量を差し引き、そして補正する。 30

## 3 ) 透析液の分析

希釈油とアルキルフェネートをシリカカラムに通じてアルキルフェノールと希釈油を分離する。重量の差からアルキルフェノールの量を決定する。

## 【0154】

## (性能)

第4表に示すように、実施例5および比較例Bを用いて自動車エンジン油(AEO)用途の潤滑油配合物(I及びII)を製造した。実施例5および比較例Bの添加剤組成物を、第4表に示した質量%に従って添加した。各配合物について、ASTM D4684のMRV試験(小型回転型粘度計試験)にて5W30グレード、-35で試験を行った。 40

## 【0155】

ASTM D4684 MRV試験は、45時間かけて浸漬して試験温度に冷却した後の油の粘度を降伏応力を測定することにより決定するために使用される。この試験は、エンジン油の低温のポンピング特性と粘度を評価するために使用される。試験には、制御速度で45時間を越えない時間をかけて-10から-40の間の最終試験温度まで冷却した後、エンジン油の降伏応力(0 < y < 最大35)と粘度(最大60000cP)を測定することが含まれる。MRV試験では、エンジン油試料を80に保持し、次いで計画し 50

た冷却速度で最終試験温度まで冷却する。回転軸に低いトルクを掛けて降伏応力を測定する。次に、高いトルクを掛けて試料の見掛け粘度を求める。せん断応力 525 Pa でせん断速度 0.4 乃至 15 s<sup>-1</sup> に渡って粘度測定を行う。

## 【0156】

第 4 表

成分	潤滑油配合物		10 20 30
	I	II	
ポリブテンビスコハク酸イミド(質量 %)	8	8	
ジチオリン酸亜鉛(質量 %)	1.08	1.08	
カルシウムスルホネート(質量 %)	1.36	1.36	
酸化防止剤(質量 %)	1.40	1.40	
本発明の生成物 <sup>a</sup>			
実施例 5 (質量 %)	1.80	-	
比較例 B (質量 %)	-	1.93	
腐食防止剤(質量 %)	0.40	0.40	
消泡剤(質量 %)	0.0030	0.0030	
粘度指数向上剤(質量 %)	6.00	6.00	
基油 / III種(質量 %)	QSP100	QSP100	
(フォータム) <sup>b</sup>			
性能分析 (ASTM 4684)			
MRV 降伏応力	0 < γ < 35	35 < γ < 70	
	合格	不合格	
MRV 粘度(cP)	30855	33780	

<sup>a</sup> : QSP - 100 質量 % とするのに充分な量

<sup>b</sup> : 過塩基性カルシウムヒドロキシベンゾエートの充填量は、配合物 I 又は II kg 当りカルシウム 56 ミリモルを与えるような量である。

実施例 5 では、計算は次のようになる：

$$\begin{array}{rcl} \frac{40.08 \times 56}{10000} & = 0.224 & \text{リットル当たり必要なカルシウム量} \\ \hline \\ \frac{0.224 \times 100}{12.42\%} & = 1.80\% & \text{実施例 5 の過塩基性カルシウム} \\ & & \text{ヒドロキシベンゾエート} \end{array}$$

## 【0157】

第 4 表の結果は、少なくとも一種の炭素原子数 1 ~ 4 のカルボン酸塩を含む過塩基性カルシウムアルキルヒドロキシベンゾエート清浄剤を含有する本発明の添加剤組成物では、少なくとも一種の炭素原子数 1 ~ 4 のカルボン酸塩を含まない過塩基性カルシウムアルキルヒドロキシベンゾエート清浄剤と比較して、低温粘度が改善されることを示している。

## 【0158】

過塩基性カルシウムアルキルヒドロキシベンゾエートは、AEO 配合物に配合物 kg 当りカルシウム約 15 乃至 200 ミリモルのレベルで利用できる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 1 0 N 40/25 (2006.01) C 1 0 N 40:25  
C 1 0 N 70/00 (2006.01) C 1 0 N 70:00

(56)参考文献 特開平05-105891(JP,A)  
特開平11-029784(JP,A)  
特開2005-179683(JP,A)  
特開2004-346326(JP,A)  
特開平09-241670(JP,A)  
特開平02-038494(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0  
C 1 0 N 1 0 / 0 0 - 8 0 / 0 0