

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5356643号
(P5356643)

(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 I

C 1 O M 159/22 (2006. 01)

C 1 O M 159/22

C 1 O N 20/00 (2006. 01)

C 1 O N 20:00

Z

C 1 O N 20/02 (2006. 01)

C 1 O N 20:02

C 1 O N 30/04 (2006. 01)

C 1 O N 30:04

C 1 O N 40/04 (2006. 01)

C 1 O N 40:04

請求項の数 92 外国語出願 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-208891 (P2006-208891)

(22) 出願日 平成18年7月31日 (2006. 7. 31)

(65) 公開番号 特開2007-39690 (P2007-39690A)

(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 11/193247

(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 ユジ

エーヌ 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、アペニユ・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) T B N 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 アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエート及び / 又は (ii) T B N 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、アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエート、またはアルカリ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 5 0 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、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、過塩基性にするることからなる方法、ただし、上記の粗沈降物の含有量は A S 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 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】

過塩基性アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートの T B N 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 . 6 乃 至 1 . 8 容 量 % で あ る 請 求 項 1 に 記 載 の 方 法。

【請求項 4】

過塩基性アルカリ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】

アルカリ金属がカリウムまたはナトリウムである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

アルカリ金属がカリウムである請求項 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、線状あるいは分枝アルキルであるか、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。

20

【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 18 ~ 30 の線状アルキル基である請求項 10 に記載の方法。

【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 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 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、 $C_{14} - C_{16}$ 、 $C_{16} - C_{18}$ 、 $C_{18} - C_{30}$ 、 $C_{20} - C_{22}$ 、 $C_{20} - C_{24}$ 、 $C_{20} - C_{26}$ 及び $C_{20} - C_{28}$ 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た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。

【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。

20

【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) のアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートを、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、そして

d) 工程 c) のアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートと炭素原子数 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、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、過塩基性にする工程、

ただし、上記の過塩基性アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートは、(i) T B N 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金属アルキルヒドロキシベンゾエート及び / 又は (ii) T B N 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 T M D 2 2 7 3 に記載の方法による測定値である。

40

【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】

過塩基性アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートの T B N が 2 5 0 を超え、4 5

50

0 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】

過塩基性アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートの T B N が 3 0 0 乃至 4 0 0 である請求項 3 3 に記載の方法。

【請求項 3 5】

過塩基性アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートの T B N が 1 4 0 乃至 2 3 0 である請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 6】

アルカリ金属がカリウムまたはナトリウムである請求項 3 0 に記載の方法。

10

【請求項 3 7】

アルカリ金属がカリウムである請求項 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 1 2 ~ 4 0 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 1 2 ~ 4 0 の線状アルキル基である請求項 3 9 に記載の方法。

20

【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 1 8 ~ 3 0 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 ~ 4 0 の分枝アルキル基である請求項 4 2 に記載の方法。

30

【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 ~ 2 4 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、 $C_{14} - C_{16}$ 、 $C_{16} - C_{18}$ 、 $C_{18} - C_{30}$ 、 $C_{20} - C_{22}$ 、 $C_{20} - C_{24}$ 、 $C_{20} - C_{26}$ 及び $C_{20} - C_{28}$ 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 2 0 ~ 3 0 の線状アルキルと炭素原子数 1 2 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。

40

【請求項 4 7】

アルキルフェノールが、アルカリ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 2 5 モル % 以下である請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 4 8】

アルキルフェノールが、アルカリ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 1 5 モル % 以下である請求項 4 7 に記載の方法。

【請求項 4 9】

酸性過塩基化剤が二酸化炭素である請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 5 0】

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。

【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 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) のアルカリ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、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に接触させる工程、

d) 工程 c) のアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートとモル過剰のアルカリ土類金属塩基との混合物および溶媒を、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、そして

e) 工程 d) のアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートとモル過剰のアルカリ土類金属塩基との混合物と溶媒と、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を、酸性過塩基化剤を用いて過塩基性にする工程、

ただし、上記の過塩基性アルカリ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 D 2273 に記載の方法による測定値である。

【請求項 61】

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 60 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【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。

【請求項 6 4】

過塩基性アルカリ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】

アルカリ金属がカリウムまたはナトリウムである請求項 6 0 に記載の方法。

【請求項 6 7】

アルカリ金属がカリウムである請求項 6 6 に記載の方法。

【請求項 6 8】

アルキルフェノールのアルキル基が、線状又は分枝アルキルであるか、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。

【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、 $C_{14} - C_{16}$ 、 $C_{16} - C_{18}$ 、 $C_{18} - C_{30}$ 、 $C_{20} - C_{22}$ 、 $C_{20} - C_{24}$ 、 $C_{20} - C_{26}$ 及び $C_{20} - C_{28}$ 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。

【請求項 7 8】

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

10

20

30

40

50

ノールの全混合物のうちの 15 モル % 以下である請求項 77 に記載の方法。

【請求項 79】

酸性過塩基化剤が二酸化炭素である請求項 60 に記載の方法。

【請求項 80】

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 60 に記載の方法。

【請求項 81】

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 80 に記載の方法。

【請求項 82】

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 81 に記載の方法。

10

【請求項 83】

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 82 に記載の方法。

【請求項 84】

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 83 に記載の方法。

【請求項 85】

ギ酸と酢酸の混合物の質量比が 1 : 1 である請求項 84 に記載の方法。

【請求項 86】

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 60 に記載の方法。

20

【請求項 87】

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 86 に記載の方法。

【請求項 88】

溶媒がキシレンとメタノールの混合物である請求項 87 に記載の方法。

【請求項 89】

請求項 60 に記載の方法により生成した過塩基性アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエート。

30

【請求項 90】

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 91】

主要量の潤滑粘度の基油、および請求項 30 に記載の方法により生成した少量の過塩基性アルカリ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 92】

主要量の潤滑粘度の基油、および請求項 60 に記載の方法により生成した少量の過塩基性アルカリ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。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、内燃機関用潤滑油用途の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 TBN の清浄分散剤を与える。

【背景技術】

【0002】

過塩基性清浄剤が潤滑性をもたらすことは十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和して一定の所望の潤滑性を示す潤滑油組成物となる。

50

【 0 0 0 3 】

アルカリ土類金属ヒドロキシベンゾエート（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 16 ~ 36 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。

10

【 0 0 0 6 】

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 12 個以上、好ましくは 14 ~ 18 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 22 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 】

20

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

30

【特許文献 7】英国特許第 7 3 8 3 5 9 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

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。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

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二ストローク・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有効な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。

【 0 0 1 1 】

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、

50

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、過塩基性アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエート（過塩基性ヒドロキシ安息香酸アルカリ金属塩）の製造方法に関する。

【0012】

ある態様では、本発明は、過塩基性アルカリ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、アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエート、またはアルカリ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、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、過塩基性にするところからなる方法に関する。

10

【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)のアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートを、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、そして

d) 工程c)のアルカリ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炭素原子数約1～4のカルボン酸との混合物を、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、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、過塩基性にする工程。

【0014】

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、

30

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) アルカリ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、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に接触させる工程、

d) 工程c)のアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートとモル過剰のアルカリ土類金属塩基との混合物および溶媒を、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、そして

40

e) 工程d)のアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートとモル過剰のアルカリ土類金属塩基と溶媒と、少なくとも一種の炭素原子数約1～4のカルボン酸との混合物を、酸性過塩基化剤を用いて過塩基性にする工程。

【0015】

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。

【0016】

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。

50

【発明の効果】

【0017】

数ある要因のうちでも、本発明は、少なくとも一種の炭素原子数約1～4のカルボン酸を、アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートまたはアルカリ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と接触させる方法を用いて得られた中乃至高過塩基性アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートが、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となる、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た清浄分散剤は、低温粘度が改善され、そして例えば油圧装置、変速機、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二ストローク・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、粗沈降物が少なく生成するので廃棄物のレベルが顕著に低下し、製造コストが有効に削減される。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

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。

20

【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。

【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十分な数の炭素原子を有する。

30

【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】

「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十分な数の炭素原子を有する。

40

【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。

【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、

50

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。

【 0 0 3 1 】

「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。

【 0 0 3 2 】

「フェネート」は、フェノールの金属塩を意味する。

【 0 0 3 3 】

「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。

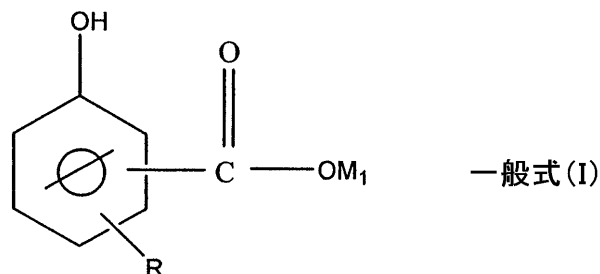
【 0 0 3 4 】

[過塩基性アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエート]

本発明の過塩基性アルカリ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。

【 0 0 3 5 】

【化1】



【 0 0 3 6 】

式中、Rは、線状脂肪族基、分枝脂肪族基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。

【 0 0 3 7 】

M₁は、アルカリ金属塩基であり、好ましくはカリウムまたはナトリウムである。

【 0 0 3 8 】

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。

【 0 0 3 9 】

Rが分枝脂肪族基であるとき、分枝脂肪族基は、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。

【 0 0 4 0 】

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。

【 0 0 4 1 】

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金属塩基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 $C_{14} - C_{16}$ 、 $C_{16} - C_{18}$ 、 $C_{18} - C_{20}$ 、 $C_{20} - C_{22}$ 、 $C_{20} - C_{24}$ 及び $C_{20} - C_{28}$ 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、これら混合物はアルキル基を少なくとも95モル%、好ましくは98モル%含む。

【 0 0 4 2 】

本発明のアルカリ金属塩基アルキルヒドロキシ安息香酸は、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 $C_{26} - C_{28}$ またはノルマルアルファオレフィン $C_{20} - C_{24}$ の商品名で、ブリティッシュ・ペトロリウム(British Petroleum)社より $C_{20} - C_{26}$ オレフィンの商品名で、シェル・シミイ(Shell Chimie)社よりS H O P C 20 - 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。

【 0 0 4 3 】

一般式Iの-C O O 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。

【 0 0 4 4 】

本発明のアルカリ金属塩基アルキルヒドロキシ安息香酸は、-C O O M基がオルト、メタ又はパラ位にあるアルカリ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てもよい。

【 0 0 4 5 】

本発明のアルカリ金属塩基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。

【 0 0 4 6 】

600ニュートラル希釈油と、混合物の全質量に対して10容量%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A S T M D 2 2 7 3で規定された条件で行い、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。

【 0 0 4 7 】

有利には、本発明の高過塩基性アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートのT B N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金属アルキルヒドロキシベンゾエートについては、T B N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。

【 0 0 4 8 】

[製造方法]

本発明の第一の態様では、過塩基性アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートの製造方法は、アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエート、またはアルカリ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を包含している。

【 0 0 4 9 】

アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエート、またはアルカリ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 $C_1 - C_4$ 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。

【 0 0 5 0 】

中和工程で使用する $C_1 - C_4$ 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、単独で使用するでも混合物で使用するでもよい。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。

10

【 0 0 5 1 】

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%、希釈油約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。反応混合物を撹拌する。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。

【 0 0 5 2 】

20

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。

【 0 0 5 3 】

使用する試薬（メタノール、キシレン、消石灰および CO_2 ）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。
- ・ $C_1 - C_4$ 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。

30

【 0 0 5 4 】

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_2 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。

【 0 0 5 5 】

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_2 の量を調整する。 $C_1 - C_4$ 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、 $C_1 - C_4$ 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。

40

【 0 0 5 6 】

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_2 の量を調整する。 $C_1 - C_4$ 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。

【 0 0 5 7 】

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金属アルキルヒドロキシベンゾエートを製造することができる：

【 0 0 5 8 】

50

A) アルカリ金属塩基アルキルフェネートの形成:

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。

【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。

【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。別の好ましい態様では、水酸化ナトリウムが好ましい。

【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】

この操作は、水を除去するのに十分なほど高い温度で行う。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 (8×10^4 Pa) の絶対圧で反応を行う。

【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

10

20

30

40

50

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70 mbar (7×10^3 Pa) 以下に下げる。

【0070】

操作を十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沸物を形成する溶媒を添加する必要無しに中和反応を行える。この場合に、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70 mbar (7×10^3 Pa) 以下に下げる。

【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（容量：容量）が約0.1：1乃至5：1、好ましくは約0.3：1乃至3：1。

【0073】

B) カルボキシル化：

このカルボキシル化工程は、前の中和工程で生じた反応媒体に単に二酸化炭素 (CO_2) 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%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15 bar (15×10^5 Pa)、好ましくは1 bar (1×10^5 Pa) 乃至5 bar (5×10^5 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75モル%、より好ましくは85モル%をアルキルヒドロキシベンゾエートに変換する。

【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15 bar (15×10^5 Pa) であり、好ましくはほぼ大気圧乃至4 bar (4×10^5 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、そして圧力は約1 bar 乃至20 bar (1×10^5 乃至 20×10^5 Pa) であり、好ましくは3 bar 乃至15 bar (3×10^5 乃至 15×10^5 Pa) である。

【0077】

カルボキシル化は通常、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

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 8 0 】

C) カルボン酸との接触：

(B) 工程のアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートを、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。

【 0 0 8 1 】

D) 過塩基化：

アルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエート、またはアルカリ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 $C_1 - C_4$ 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 倍にて減少することを発見した。

【 0 0 8 2 】

中和工程で使用する $C_1 - C_4$ 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、単独で使用するも混合物で使用するもよい。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。

【 0 0 8 3 】

一般に過塩基化反応は、反応器内でアルカリ金属塩基アルキルヒドロキシベンゾエート約 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%、希釈油約 0% 乃至 40%、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、芳香族溶媒とモノアルコールと一緒にアルカリ金属、少量の $C_1 - C_4$ カルボン酸および二酸化炭素を反応に添加する。

【 0 0 8 4 】

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。

【 0 0 8 5 】

使用する試薬 (メタノール、キシレン、消石灰および CO_2) 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。
- ・ $C_1 - C_4$ カルボン酸：アルカリ金属塩基アルキルヒドロキシベンゾエートがモル比で約 0.02 : 1 乃至 1.5 : 1、好ましくは約 0.1 : 1 乃至 0.7 : 1。

【 0 0 8 6 】

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_2 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。

【 0 0 8 7 】

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 容量% 乃至 3 容量% の範囲で、好ましくは 0.6 容量% 乃至 1.8 容量% の範囲で得るために、石灰と CO_2 の量を調整する。 $C_1 - C_4$ 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、 $C_1 - C_4$ カルボン酸無しでは粗沈降物は約 4 容量% 乃至 8 容量% の範囲になる。

【 0 0 8 8 】

中過塩基性物質（ＴＢＮ１００乃至２５０）では、粗沈降物を０．２容量％乃至１容量％の範囲で得るために石灰とＣＯ_２の量を調整する。Ｃ_１-Ｃ_４カルボン酸を使用しないと、粗沈降物は約０．８容量％乃至３容量％の範囲になる。

【００８９】

本発明の第三の態様では、上記のＡ及びＢ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：

【００９０】

Ｃ）アルカリ土類金属塩基および溶媒との接触：

アルカリ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、並びに芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、モノアルコールおよびそれらの混合物からなる群より選ばれる溶媒と接触させる。

10

【００９１】

Ｃ工程のアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエートとモル過剰のアルカリ土類金属塩基との混合物および溶媒を、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。

【００９２】

Ｄ）過塩基化：

次に、アルカリ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。

【００９３】

20

任意に、溶媒や粗沈降物を除去するために、上述した方法の各々で予備蒸留、遠心分離および蒸留を利用することができる。１１０ から１３４ の間で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。

【００９４】

[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と、本発明の方法により製造されて、高過塩基性アルカリ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金属アルキルヒドロキシベンゾエートとを含有している。

30

【００９５】

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、そ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、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

40

50

約 20 cSt 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。

【0096】

基油は、天然の潤滑油、合成の潤滑油またはそ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 14 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。

【0097】

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 D2007 で決定) 硫黄 (ASTM D2270 で決定)	粘度指数 (ASTM D4294、ASTM D4297 又は ASTM D3120 で決定)
I	飽和度 90% 未満及び / 又は 硫黄 0.03% より上	80 以上、120 未満
II	飽和度 90% 以上及び 硫黄 0.03% 以下	80 以上、120 未満
III	飽和度 90% 以上及び 硫黄 0.03% 以下	120 以上
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	

【0098】

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。

【0099】

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ることができる。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、C₅-C₁₂ 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。

【 0 1 0 0 】

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ロキシ - 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。

【 0 1 0 1 】

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・ピッチューメン）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、未精製油と同じである。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。

【 0 1 0 2 】

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。

【 0 1 0 3 】

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％がそれ以上を占める。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。）

【 0 1 0 4 】

本発明の方法により製造された過塩基性アルカリ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質量％乃至25質量％の量であり、好ましくは約2質量％乃至12質量％、より好ましくは約3質量％乃至8質量％の量である。

【 0 1 0 5 】

[その他の添加剤成分]

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。

【 0 1 0 6 】

(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。

【 0 1 0 7 】

(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

10

20

30

40

50

-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)。

10

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)。

【0108】

(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

20

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。

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、金属石鹸、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。

【0109】

(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。

【0110】

30

(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。

【0111】

(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。

【0112】

(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。

40

【0113】

(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。

【0114】

(I)流動点降下剤:ポリメチルメタクリレート。

【0115】

(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ン重合体。

【0116】

50

(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。

【実施例】

【0117】

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。

【0118】

[実施例1]

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C₂₀-C₂₈アルファオレフィン）から合成したアルキルフェノール（1000g）、キシレン（500g）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290g（2.325モル）、およびロドルシル(Rhodorsil)47V300（ロ・ディア(Rhodia)社製）という商品名の消泡剤0.2g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1013mbar - 1 × 10⁵Pa）から絶対圧800mbar（8 × 10⁴Pa）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179mLを取り除いた。

【0119】

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CO₂で4bar（4 × 10⁵Pa）（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、CO₂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CO₂82gを導入した。

【0120】

物質を80℃に冷却し、そしてキシレン1500gを加えた。キシレンに希釈したカリウムアルキルヒドロキシベンゾエート全量で3045gを得た。

【0121】

C) 過塩基化：

B) 工程のアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエート1418g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（239g）と石灰（239g）とキシレン（407g）のスラリーを導入した。一旦スラリーを添加したら、ギ酸（5.4g）：酢酸（5.4g）の混合物を添加して反応器の内容物と反応させた。反応器を15分かけて30℃に加熱した。一旦反応器の温度が30℃に上がったら、温度を170分かけて60℃まで上げながらCO₂（129g）を反応器に導入した。反応により、炭酸カルシウムで過塩基性にしたカリウム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（1.6容量%）を測定した。

【0122】

D) 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、希釈油（366g）を加えた。次いで、粗沈降物を測定した。過塩基性アルカリ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、非常に少なかった（1.2容量%）。

【0123】

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50mb

10

20

30

40

50

a r (5 0 × 1 0 ² P a) の減圧下で 1 0 分間蒸留して残りのキシレンを取り除いた。

【 0 1 2 4 】

第 2 表に充填量を記し、第 3 表に分析結果を記す。

【 0 1 2 5 】

[実施例 2]

実施例 1 に記載したようにして実施例 2 を製造したが、過塩基化工程 (C 工程) で二つのスラリーを導入した。

【 0 1 2 6 】

C) 過塩基化 :

B) 工程のアルカリ金属アルキルヒドロキシベンゾエート 1 4 1 8 g を、攪拌しながら 1 0 分かけて反応器に充填した。

【 0 1 2 7 】

次に、メタノール (2 3 9 g) と石灰 (2 3 9 g) とキシレン (4 0 7 g) のスラリーを導入し、一旦スラリーを加えたら、ギ酸 (7 g) : 酢酸 (7 g) の混合物を添加して反応器の内容物と反応させた。

【 0 1 2 8 】

反応器を 1 5 分かけて 3 0 まで加熱した。一旦反応器の温度が 3 0 に達したら、C O ₂ (1 1 1 g) を 1 4 0 分かけて反応器に導入し、次いでメタノール (5 2 g) と石灰 (5 2 g) とキシレン (1 2 6 g) の追加のスラリーを導入し、そして過剰量の C O ₂ (4 1 g) を 4 7 分かけて反応器に導入した。

【 0 1 2 9 】

反応により、炭酸カルシウムで過塩基性にしたカリウムアルキルヒドロキシベンゾエートが生じた。この段階で A S T M D 2 2 7 3 法に従って、粗沈降物のパーセント (1 . 4 容量 %) を決定した。

【 0 1 3 0 】

D) 予備蒸留、遠心分離及び最終蒸留 :

実施例 1 と同じようにしたが、希釈油を 3 6 6 g の代わりに 4 2 3 g 加えた。

【 0 1 3 1 】

第 2 表に充填量を記し、第 3 表に分析結果を記す。

【 0 1 3 2 】

[実施例 3]

実施例 2 に記載したようにして実施例 3 を製造したが、高 T B N (T B N = 4 0 0) が目的であったので一回目のスラリーで若干多めの石灰と C O ₂ を添加した。

【 0 1 3 3 】

第 2 表に充填量を記し、第 3 表に分析結果を記す。

【 0 1 3 4 】

[実施例 4]

実施例 2 に記載したようにして実施例 4 を製造したが、過塩基化工程 (C 工程) で酸とスラリーの添加順序に変化があった。実施 1、2 及び 3 では最初にスラリー (石灰・メタノール・スラリー) を充填し、次にギ酸 : 酢酸混合物を充填した。しかし、実施例 4 ではカルボキシル化工程で得られた炭酸カリウムの大部分を除去するために、最初にギ酸 : 酢酸混合物を充填し、次にスラリー (石灰・メタノール・キシレン) を充填した。

【 0 1 3 5 】

第 2 表に充填量を記し、第 3 表に分析結果を記す。

【 0 1 3 6 】

[実施例 5]

C) 工程でギ酸 : 酢酸混合物を量多めの傾向で添加し、D) 工程で希釈油を大きく減らして使用したこと以外は、実施例 1 に記載したようにして実施例 5 を製造した。その結果、T B N も粘度も高かった。

【 0 1 3 7 】

10

20

30

40

50

実施例 1 と同じ操作であったが、過塩基化工程で添加順序に変化があった。

【 0 1 3 8 】

実施例 1 では、ギ酸：酢酸混合物より前にスラリーを充填した。

【 0 1 3 9 】

実施例 5 では、最初にギ酸：酢酸混合物を充填した。

【 0 1 4 0 】

第 2 表に充填量を記し、第 3 表に分析結果を記す。

【 0 1 4 1 】

[比較例 A]

ギ酸：酢酸の充填を省略したこと以外は、実施例 2 と同様にして充填した。石灰の取込みが不十分であったので、粗沈降物 % がずっと高く、1 . 4 % の代わりに 1 2 % であった。そのように高い粗沈降物パーセントでは、廃棄物が多過ぎて市販物質が得られない。

【 0 1 4 2 】

第 2 表

充填量	1	2	3	4	5	比較例 A
A) 中和工程						
線状アルキルフェノール						
-CPCC ₂₀ -C ₂₈ オレフィン(g)	1000	1000	1000	1000	1000	1000
-CPCC ₂₀ -C ₂₈ オレフィン(モル)	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32
KOH/アルキルフェノールモル比(g)	1	1	1	1	1	1
キシレン(g)	500	500	500	500	500	500
KOH (水で45%に希釈) (モル)	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32
KOH (水で45%に希釈) (g)	290	290	290	290	290	290
除去した水(g)	199	199	199	199	199	199
B) カルボキシル化 CO ₂ (g)						
キシレン カルボキシル化最後(g)	82	82	82	82	82	82
全Kヒドロキシベンゾエート+キシレン	1500	1500	1500	1500	1500	1500
	3045	3045	3045	3045	3045	3045

【表 2】

第 2 表 (続き)

充填量	1	2	3	4	5	比較例 A
C) 過塩基化工程						
Kヒドロキシベンゾエート(B工程) 一回目のスラリー	1 4 1 8	1 4 1 8	1 4 1 8	1 4 1 8	1 4 1 8	1 4 1 8
キシレン(g)	4 0 7	4 0 7	4 0 7	4 0 7	4 0 7	4 0 7
メタノール(g)	2 3 9	2 3 9	2 3 9	2 3 9	2 3 9	2 3 9
石灰(g)	2 3 9	2 3 9	2 3 9	2 3 9	2 3 9	2 3 9
ギ酸(g)	5 . 4	7	7	7	7	0
酢酸(g)	5 . 4	7	7	7	7	0
CO ₂ (g)	1 2 9	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 2 6	1 1 1
二回目のスラリー						
キシレン(g)	0	1 2 6	2 0 4	1 2 6	0	1 2 6
メタノール(g)	0	5 2	1 0 4	5 2	0	5 2
石灰(g)	0	5 2	1 0 4	5 2	0	5 2
CO ₂ (g)	0	4 1	6 9	4 1	0	4 1
希釈油(g)	3 6 6	4 2 3	4 2 3	4 2 3	2 5 0	4 2 3
沈降物%(容量) ASTM D 2 2 7 0	1 . 2	1 . 4	1 . 6	1 . 4	1 . 2	1 2

【表 3】

第 3 表

分析 ^a	1	2	3	4	5	比較例 A
AA/A F後に石灰 石灰後にAA/A F	— 有り	— 有り	— 有り	有り —	有り —	無し 無し
Ca T(質量%)	9. 9 4	1 1. 5 8	1 3. 1 5	1 2. 0 1	1 1. 3	1 0. 8
BN A S T M D 2 8 9 6 (mgKOH/g)	3 1 8	3 6 4	4 0 1	3 6 2	3 6 1	3 4 2
粘度(1 0 0 °C) A S T L D 4 4 5	9 8. 8	1 5 8	3 5 3	2 4 5	5 0 2	1 2 0
粘度(1 0 0 °C) B N 3 5 0	—	—	—	—	2 8 3	—
K(容量%)	3. 1 1	2. 7 9	2. 6 3	2. 7 1	3. 1 1	2. 6 4
透析						
カルボキシレート(容量%)	2 9. 7	2 8. 2	2 6. 8	2 7. 5	3 2. 5	3 0. 2
アルキルフェネート(容量%)	3. 9	4. 4	4. 5	5. 5	5. 1	6. 9
C a C O ₃ (容量%)	2 7. 4	3 0. 3	3 4. 3	3 1. 2	2 9. 7	2 8. 7
希釈油(容量%)	3 3	3 3. 8	3 1. 5	3 2. 5	2 8. 3	3 1. 2
未反応A P(容量%)	6	3. 3	2. 9	3. 3	4. 4	3. 0
%カルボキシ/B N×1 0 0	9. 3	7. 7 5	6. 7 5	7. 6	9	—
B S D性能 堆積物(G V)m g	1 9. 2	—	7 7. 7	2 4. 2	3 0/4 2	—

【 0 1 4 5 】

a : 利用した分析法

10

20

30

40

50

A) 中和工程

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すことにより透析する：塩化物質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して移動するので、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。

$$\text{変換\%} = \frac{M1}{M1 + M2} \times 100$$

B) カルボキシル化工程

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：

- 最初の変曲点V1はヒドロキシ安息香酸に対応する。
 - 二番目の変曲点V2は、ヒドロキシ安息香酸 + ジカルボン酸に対応する。
 - 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。

(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」(塩化部分)は、隔膜の内側に留まる。 20
- ・透析液：非塩化部分(未反応アルキルフェノールと希釈油)は、隔膜を通して移動する。

2) 残留物の分析

残留物は、炭酸カルシウム、CaフェネートおよびCaヒドロキシベンゾエートを含んだ。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とアルキルフェノールを含んでいる。(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し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。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 0 N 40/08 (2006.01) C 1 0 N 40:08
C 1 0 N 40/25 (2006.01) C 1 0 N 40:25

(56)参考文献 特開平 0 5 - 1 0 5 8 9 1 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 0 4 3 5 2 3 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 2 9 7 8 4 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 7 9 6 8 3 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 3 4 6 3 2 6 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 8 9 7 8 8 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 4 1 6 7 0 (J P , A)
特開平 0 2 - 0 3 8 4 9 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 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