

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4076601号  
(P4076601)

(45) 発行日 平成20年4月16日(2008.4.16)

(24) 登録日 平成20年2月8日(2008.2.8)

(51) Int.Cl. F I  
**C 1 O M 159/22 (2006.01)** C 1 O M 159/22  
 C O 7 C 323/20 (2006.01) C O 7 C 323/20  
 C 1 O N 10/02 (2006.01) C 1 O N 10:02  
 C 1 O N 10/04 (2006.01) C 1 O N 10:04  
 C 1 O N 30/04 (2006.01) C 1 O N 30:04

請求項の数 10 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-122434  
 (22) 出願日 平成9年5月13日(1997.5.13)  
 (65) 公開番号 特開平10-46179  
 (43) 公開日 平成10年2月17日(1998.2.17)  
 審査請求日 平成16年5月13日(2004.5.13)  
 (31) 優先権主張番号 644995  
 (32) 優先日 平成8年5月14日(1996.5.14)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 596101956  
 シェブロン ケミカル カンパニー  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 サン  
 フランシスコ, マーケット ストリート  
 5 5 5  
 (74) 代理人 100066692  
 弁理士 浅村 皓  
 (74) 代理人 100072040  
 弁理士 浅村 肇  
 (74) 代理人 100090701  
 弁理士 小堀 貞文  
 (74) 代理人 100102897  
 弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 標準及び過塩基性フェネートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオール促進剤酸化生成物を実質的に含まない50～150のTBNを有する金属硫化アルキルフェネート組成物の製造方法において、6～36個の炭素原子を有する少なくとも一種類のアルキル置換基を有するアルキルフェノールと硫黄とを、1～3個の炭素原子を有するアルカン酸及び該アルカン酸の混合物、アルカン酸の金属塩及びそれらの混合物からなる群から選択された促進剤、及び前記アルキルフェノールと前記アルカン酸とを中和するのに十分な少なくとも化学量論的量の金属塩基の存在下で、ポリオール促進剤又はアルコールを入れずに、本質的に全ての硫黄を反応させるのに十分な時間反応条件下で接触させ、それによって本質的に元素状硫黄を含まない金属硫化アルキルフェネート反応生成混合物を生成させることからなり、然も、前記促進剤の少なくとも50重量%を少なくとも130の温度で反応に添加する、金属硫化アルキルフェネート組成物の製造方法。

【請求項 2】

ポリオール促進剤酸化生成物を実質的に含まない50～150のTBNを有する金属硫化アルキルフェネート組成物の製造方法において、6～36個の炭素原子を有する少なくとも一種類のアルキル置換基を有するアルキルフェノールと硫黄とを、1～3個の炭素原子を有するアルカン酸及び該アルカン酸の混合物、アルカン酸の金属塩及びそれらの混合物からなる群から選択された促進剤、及び前記アルキルフェノールと前記アルカン酸とを中和するのに十分な少なくとも化学量論的量の金属塩基の存在下で、ポリオール促進剤又

はアルコールを入れずに、本質的に全ての硫黄を反応させるのに十分な時間反応条件下で接触させ、それによって本質的に元素状硫黄を含まない金属硫化アルキルフェネート反応生成混合物を生成させることからなり、然も、前記金属塩基がリチウムからなる、アルキルフェネート組成物の製造方法。

【請求項 3】

実質的にポリオール促進剤酸化生成物を含まない少なくとも 200 の TBN を有する金属過塩基性硫化アルキルフェネート組成物の製造方法において、

(a) 6 ~ 36 個の炭素原子を有する少なくとも一種類のアルキル置換基を有するアルキルフェノールと硫黄とを、1 ~ 3 個の炭素原子を有するアルカン酸及び該アルカン酸の混合物、アルカン酸の金属塩及びそれらの混合物からなる群から選択された促進剤、及び前記アルキルフェノールと前記促進剤とを中和するのに十分な少なくとも化学量論的量の金属塩基の存在下で、ポリオール促進剤又はアルコールを入れずに、本質的に全ての前記硫黄を反応させるのに十分な時間反応条件下で接触させ、それによって本質的に元素状硫黄を含まない金属硫化アルキルフェネートを生成させ、そして、

(b) 前記工程 (a) の反応生成物を、二酸化炭素及び、もし希望の TBN の与えるのに必要ならば、付加的金属塩基と、2 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキレングリコールの存在下で、160 ~ 190 の範囲の温度で反応条件下で接触させる、諸工程からなるアルキルフェネート組成物の製造方法。

【請求項 4】

130 ~ 300 の範囲の温度で行う、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

方法全体に互って水の存在下で行う、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

アルキルフェノール 1 モル当たり、0.8 ~ 3.5 モルの硫黄、0.025 ~ 2 モルの促進剤、0.4 ~ 1.2 モルの金属塩基、アルカン酸 1 モル当たり、付加的中和量の金属塩基、及び少量の不活性有機液体希釈剤を用いて行う、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

25 mmHg 絶対圧 ~ 850 mmHg 絶対圧 の範囲の圧力で行う、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

促進剤がアルカン酸であり、酢酸、プロピオン酸、酢酸とプロピオン酸との混合物、及びそれらと蟻酸との混合物からなる群から選択される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

促進剤が、酢酸、プロピオン酸、及びそれらの混合物からなる群から選択され、190 ~ 300 の範囲の温度で行う、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

アルカン酸が、5 ~ 25 重量%の蟻酸及び75 ~ 95 重量%の酢酸を含む混合物であり、130 ~ 175 の温度で行う、請求項 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオール促進剤の酸化生成物を実質的に含まない標準(normal)及び過塩基性(overbased)硫化(sulfurized)アルキルフェネート組成物の製造方法に関する。更に別の態様として、本発明は、そのような組成物を含む潤滑組成物及び濃厚物に関する。

【0002】

【従来の技術】

第II族金属過塩基性硫化アルキルフェネート組成物(時々「過塩基性フェネート」として言及する)は、有用な潤滑油添加剤であり、潤滑油組成物に清浄性及び分散性を与え、更に油中のアルカリ度を持続させる。アルカリ度の持続は、エンジン作動中に発生した酸を

10

20

30

40

50

中和するのに必要である。このアルカリ度の持続性がないと、そのように発生した酸が有害なエンジン腐食を起こす結果になる。

【0003】

過塩基性フェネートの製造は当分野でよく知られており、例えば、米国特許第2,680,096号、第3,178,368号、第3,367,867号、第3,801,507号等に記載されている。各々の記載は参考のため全体的にここに入れてある。典型的には過塩基性フェネートは次のようにして製造されてきた。即ち、上昇させた温度でアルキルフェノール、中性又は過塩基性ヒドロカルビルスルホネート、高分子量アルコール、潤滑油、第II族金属酸化物、水酸化物、又はC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルコキシド、硫黄、及びポリオール促進剤、典型的にはアルキレングリコールを一緒にし、加熱した混合物とする。反応水を除去し、二酸化炭素を添加する。結合しなかったCO<sub>2</sub>を除去し、次に反応容器を真空中で加熱し、アルキレングリコール、水、及び高分子量アルコールを除去する。生成物は水和石灰及び二酸化炭素をそこに配合することにより過塩基性にする。典型的にはアルキレングリコールは、中和及び硫化の両方を促進するのに用い、過塩基性を促進するのにも用いられる。

10

【0004】

しかし、かなりの量の硫黄の存在下でアルキレングリコール又は他のポリオール促進剤を用いると問題が起きる。特に、そのような反応条件下では、アルキレングリコール又は他のポリオール促進剤が、硫化水素へ硫黄が還元される間に酸化される(例えば、エチレングリコールは蔞酸のカルシウム塩に酸化される)。そのような酸化生成物は、エンジンの寿命に有害であることが知られている。例えば、米国特許第4,608,184号明細書には、蔞酸カルシウム(エチレングリコールの酸化生成物)がキャタピラ(Caterpillar) 1G2試験により測定してエンジン性能に悪影響を与えることを記載しており、カルシウム塩基、アルキルフェノール、及びグリコールの反応生成混合物に硫黄を添加することにより蔞酸カルシウムの量を減少する硫化フェネートの合成を示唆している。

20

【0005】

米国特許第4,744,921号明細書には、10モル%より少ない未硫化アルキルフェネートを含む大きなTBNの第II族金属過塩基性硫化アルキルフェネート組成物の製造方法が記載されており、それは沈澱物を減少し、一層良好な加水分解能力を示す。硫化は、ポリオール促進剤を用いずに或る硫化触媒を用いて行う。硫化フェネートは次にアルキレングリコール促進剤を用いて過塩基性にする。この特許は未反応硫黄については考慮しておらず、或はグリコールを用いた過塩基性化反応混合物が元素状硫黄を含むか否かについては考慮していない。この方法は好ましい有機硫化触媒が非常に高価であると言う欠点を有する。

30

【0006】

米国特許第3,437,595号及び第3,923,670号明細書には、ポリオール促進剤を用いずに、米国特許第3,437,595号の場合には或る塩基性触媒を用い、或は米国特許第3,923,670号の場合には過剰の触媒量のアルカリ金属水酸化物を用いることにより硫化を行う方法が記載されている。次にグリコール及び二酸化炭素を用いて過塩基性化を行う。どちらの特許も未反応硫黄については考慮しておらず、米国特許第3,923,670号に記載された方法及び米国特許第3,437,595号に記載された好ましい方法の場合には、その方法は生成物が望ましくないアルカリ金属残留物を含むと言う欠点を有する。標準硫化フェネートからアルカリ金属残留物を除去するための分離方法を用いることは経済的に望ましくなく、或る場合にはその分離方法は、過塩基性化工程を阻害し、或は劣った過塩基性生成物を生ずると言う問題を生じている。

40

【0007】

ポリオール、典型的にはエチレングリコールを用いた過塩基性フェネートの典型的な製造方法では、ポリオールは、硫化、中和、及び過塩基性化反応でアルカリ土類金属塩基のための相間移動剤及び(又は)活性化剤としての機能を果たすと考えられている。従来法では、中和はポリオール促進剤を用いずに、蟻酸及び酢酸又はそれらの混合物のような或る

50

低分子量カルボン酸によって触媒作用を与えることができることも知られている。しかし、硫化反応に低分子量カルボン酸を用いた場合でも、ポリオール促進剤又は低級一価アルコールも用いている。従って、カルボン酸触媒を用いてどのような工程利点が得られようとも、ポリオール促進剤を用いれば依然として有害な酸化生成物が生成していた。一方、ポリオール促進剤の代わりに低級一価アルコール促進剤を用いると、アルコール促進剤の沸点が低いために一層低い反応温度を用いなければならないため反応速度が必然的に遅くなり、特に反応が発泡を減少させるため大気圧か又は真空中で行うのが有利である場合にはそうである。

#### 【 0 0 0 8 】

米国特許第 3, 493, 516 号明細書には、既知の方法に従い硫化アルキルフェノールと石灰とを上昇させた温度で一緒にし、その組成物に比較的分子量のカルボン酸又はその混合物を少量配合してカルボン酸カルシウムを形成することにより硫化過塩基性アルカリ土類金属アルキルフェネートを製造する方法が記載されている。この特許は、低分子量カルボン酸のカルシウム塩をその場で形成するか、又はフェネート組成物中へ導入する前に形成するか、又は別法として硫黄とアルキルフェノールとを硫化アルキルフェノールの代わりに反応混合物へ添加してもよいことを教示している。この特許は、反応混合物が更に高分子量アルコール及び 2 ~ 3 個の炭素原子を有するポリエーテルアルコール、通常エチレン又はプロピレングリコールを含むことを教示している。この特許に記載されている低分子量カルボン酸の例には、蟻酸、酢酸、グリコール酸、グリオキシル酸、プロピオン酸、マレイン酸等が含まれる。この特許の実施例 1 及び 2 には、テトラプロペニルフェノール、石灰、及び硫黄の間の硫化・中和反応が記載されており、それは蟻酸とグリコール酸との混合物の存在下でトリデシルアルコール及びグリコールの中で行われている。

#### 【 0 0 0 9 】

再発行米国特許第 26, 811 号明細書には、塩基性硫化フェネート及びサリチレートの製造方法が記載されており、それは 150 より高い温度で、(A) フェノール又はそのアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩、(B) 硫黄、及び(C) アルカリ土類塩基を、(D) カルボン酸又はそのアルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛、又は鉛の塩、及び(E) 式  $(ROR')_xOH$  (式中、R は水素又はアルキルであり、R' はアルキルであり、x は、もし R が水素である場合には少なくとも 2、もし R がアルキルである場合には少なくとも 1 である整数である) の化合物の存在下で反応させることからなる。この特許は、第 3 欄 52 ~ 55 行で、カルボン酸又は塩の使用量は、一般に反応混合物中のフェノールの量の約 5 ~ 20 モル%、好ましくは約 5 ~ 10 モル%であることを教示している。カルボン酸及び塩の例は、この特許の第 3 欄 38 ~ 51 行に記載されており、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、カプリン酸、ステアリン酸、マレイン酸等、及び酢酸ナトリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸カルシウム、蟻酸カルシウム、酢酸カルシウム、ポリイソブチレン置換コハク酸のカルシウム塩、酢酸亜鉛、プロピオン酸鉛、及びカプリン酸鉛のような塩が含まれる。2 ~ 6 個の炭素原子を有する脂肪酸及びそれらのアルカリ土類金属塩、特に酢酸及び酢酸カルシウムが、好ましいものとして記載されている。このようにカルボン酸を用いているが、硫化は依然としてポリオール促進剤、即ち  $(ROR')_xOH$  の存在下で行われている。

#### 【 0 0 1 0 】

米国特許第 4, 049, 560 号明細書には、過塩基性マグネシウム硫化フェネートを製造する方法が記載されており、それは、

- a. 一つ以上のヒドロカルビル置換基を有する硫化フェノール又はチオフェノール、一つ以上のヒドロカルビル置換基を有するフェノール又はチオフェノール、又は硫黄と一緒にした一つ以上のヒドロカルビル置換基を有する前記フェノール又はチオフェノール、15 ~ 40 重量%、
- b. 有機スルホン酸、有機スルホネート、又は有機サルフェート、5 ~ 15 重量%、
- c. グリコール、 $C_1 \sim C_5$  一価アルコール、又は  $C_2 \sim C_6$  アルコキシアアルコール、5 ~ 15 重量%、

10

20

30

40

50

- d . 水酸化マグネシウム又は活性酸化マグネシウム、2 ~ 15 重量%、  
 e .  $C_1 \sim C_{18}$ カルボン酸、その無水物、アンモニウム、アミン塩、 $C_1 \sim C_{18}$ カルボ  
 ン酸の第I族金属塩又は第II族金属塩、少なくとも0.1重量%、及び  
 f . 希釈剤油〔成分(a)及び(b)中に存在するものを含む〕、少なくとも10重量  
 %、  
 からなる反応混合物へ二酸化炭素を導入することからなる。

## 【0011】

カルボン酸は促進剤として記載されており、0.5 ~ 2.0重量%の量で用いられるのが  
 好ましく、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸であるのが好ましい。しかし、反応混合物は  
 ポリオール促進剤、即ちグリコール又はアルコキシアルカノールも含んでおり、又は低級  
 一価アルカノールも含んでいる。

10

## 【0012】

米国特許第5,035,816号明細書には、硫化過塩基性アルキルサリチレートの製造  
 方法が記載されており、それは、 $C_1 \sim C_{18}$ 脂肪族カルボン酸、安息香酸、安息香酸無水  
 物又は鉍酸から選択された少なくとも一種類の酸の存在下で、共沸溶媒の存在下で、アル  
 キルフェノールをアルカリ土類塩基で中和し、次にその中和された反応生成物をカルボキ  
 シル化し、エチレングリコール中で硫黄で硫化することからなる。中和段階に関し、この  
 特許は、 $C_1 \sim C_3$ 脂肪族カルボン酸、特にそれらの混合物、例えば、0.01/1 ~ 5  
 /1、好ましくは0.25/1 ~ 2/1の範囲、特に1/1の程度の酢酸/蟻酸比による  
 蟻酸・酢酸混合物が好ましいことを教示している(第2欄53 ~ 58行参照)。

20

## 【0013】

1988年6月15日に公告された欧州特許出願第271262号には、ヒドロカルビル  
 フェノール又はヒドロカルビルフェノールと硫黄を、アルカリ土類金属塩基及び少なくと  
 も12個の炭素原子を有する少なくとも一種類のカルボン酸と、多価アルコール又はアル  
 キルグリコール、アルキルグリコールエーテル、又はポリアルキレングリコールアルキル  
 エーテル中又はそれと共に反応させることからなる硫化塩基性ヒドロカルビルフェネート  
 の製造方法が記載されている。この特許は更に、グリコール又はグリコールエーテルを用  
 いた場合、それと一緒に無機ハロゲン化物、例えば、塩化アンモニウム、及び低級、即ち  
 $C_1 \sim C_4$ カルボン酸、例えば、酢酸を用いるのが好ましいことを教示している。

30

## 【0014】

1988年6月6日に公告された欧州特許出願第0273588号には、上昇させた温度  
 で硫化アルカリ土類金属ヒドロカルビルフェネート、アルカリ土類金属塩基、少なくと  
 も12個の炭素原子を有するカルボン酸、及び2 ~ 4個の炭素原子を有する多価アルコール  
 、(ジ-又はトリ-)( $C_2 \sim C_4$ )グリコール、アルキルグリコール、アルキルグリコ  
 ールエーテル、又はポリアルキレングリコールアルキルエーテルを反応させることからな  
 るアルカリ土類アルキルフェネートのTBN増加方法が記載されている。

## 【0015】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、一つには、硫化アルキルフェネートを、ポリオール又はアルカノール硫化促進  
 剤を用いることなく、低分子量アルカン酸、即ち蟻酸、酢酸、又はプロピオン酸、又は低  
 級アルカン酸の混合物の存在下で硫化・中和を行うことにより有利に製造することができ  
 るという発見に基づいている。ポリオール促進剤を用いないので、得られる標準又は僅か  
 に過塩基性の硫化フェネート生成物はポリオールオキサレート又は他の有害なポリオール  
 促進剤副生成物を含まない。反応は、更に反応混合物中に存在する実質的に全ての元素状  
 硫黄を有効に消費する。このことは、大きなTBNの過塩基性生成物が望まれる場合、特  
 に重要である。なぜなら、過塩基性化反応は一般にポリオール促進剤、例えば、アルキレ  
 ングリコールを必要とするからである。従って、グリコール酸化生成物の形成を促進する  
 ような元素状硫黄のかなりの量が過塩基性化反応混合物中に存在しないようにすることが  
 重要である。

40

## 【0016】

50

好ましくは、この方法は約130 ~ 300 の範囲の温度で行われる。一つの態様として、硫化工程は、その工程中、水を存在させて行う。促進剤の少なくとも50重量%を、少なくとも130 の温度で反応に添加するのが好ましい。

【0017】

本発明の方法により製造される標準及び過塩基性の両方の硫化フェネートが、酸中和能力及び向上した清浄化性を与え、それ程ではないが酸化防止性、粘度調節性及び摩擦減少性、予備的試験に基づき、改良された熱安定性を示す潤滑油添加剤として有用である。沈澱物、例えば硫酸塩が減少すると共に、本発明の方法は一層高い硫化反応温度を使用し易くし、一層大きな反応速度を与える結果になる。従って、本発明の方法は工程効率を増大し、反応器滞留時間を減少し、反応器容量及び濾過費用の両方に関して資本設備コストを減少する。

10

【0018】

【課題を解決するための手段】

従って、一つの態様として、本発明は、ポリオール促進剤酸化生成物を含まない標準及び過塩基性硫化アルキルフェネート組成物を製造する経済的な方法において、アルキルフェノールと硫黄とを、低級カルボン酸促進剤及び少なくとも化学量論的量の金属塩基、例えば水酸化カルシウムの存在下で、ポリオール促進剤を入れずに反応させることからなる方法を与える。一層大きなTBNを有する生成物は、その反応生成物と二酸化炭素とを、アルキレングリコール、好ましくはエチレングリコールの存在下で、好ましくは中性又は過塩基性スルホネート又はアルケニルスクシイミドの存在下で反応させることにより製造することができる。この工程で更に金属塩基を添加することができ、且つ(又は)過剰の金属塩基を中和工程で用いることができる。同様に、スルホネート又はアルケニルスクシイミドを用いる場合、過塩基性化工程でそれを添加してもよく、又は硫化工程で添加してもよく、過塩基性化工程へ持ち越されてもよい。上で述べたように、かなりの量のポリオール酸化生成物が過塩基性化工程で生ずることはない。なぜなら、もし硫化反応を適切に行えば、全ての元素状硫黄が消費され、せいぜいほんの微量の元素状硫黄しか過塩基性化反応混合物へ持ち越されることがないからである。元素状硫黄が存在すると、最終的潤滑油添加剤生成物にも有害である。なぜならそれは金属ベアリング、特に銅ベアリングの腐食及び汚染を促進するからである。

20

【0019】

更に別の態様として、本発明の方法は、上記方法により製造された標準又は中程度に過塩基性にされた硫化アルキルフェネート及び少量の相容性希釈剤からなる、ポリオール酸化副生成物を含まない添加剤濃厚物、及び少量の前記標準又は中程度に過塩基性の硫化アルキルフェネート濃厚物と、多量の潤滑粘度の油とからなる潤滑油組成物を与える。

30

【0020】

別の態様として、本発明の方法は、上記方法で、化学量論的に過剰の金属塩基を用い、硫化工程で硫黄の消費が本質的に完了した後に、その硫化フェネートをポリオール促進剤及び付加的金属塩基を、もし望むならば、存在させて、二酸化炭素で処理する方法により製造された多量の高TBN過塩基性硫化アルキルフェネートと、少量の相容性液体希釈剤からなる、実質的にポリオール促進剤酸化生成物を含まない添加剤濃厚物、及び少量の前記高TBN過塩基性硫化アルキルフェネートと、多量の潤滑粘度の油とからなる潤滑油組成物を与える。

40

【0021】

もし硫化フェネートを、ポリオール促進剤、付加的金属塩基、及びステアリン酸の存在下で二酸化炭素で処理するならば、非常に大きなTBNの過塩基性硫化アルキルフェネートを製造することができる。この態様では、ステアリン酸はTBNブースターとしてのみ働き、硫化促進剤としては働かない。

【0022】

本発明の更に別の態様は、次の記載から明らかになるであろう。

【0023】

50

## 【発明の実施の形態】

本発明を更に詳細に記述する前に、次の用語を定義しておく。

## 【0024】

定義

ここで用いる次の用語は、明らかに反することが述べられていない限り、次の意味を有する。

## 【0025】

用語「第II族金属」又は「アルカリ土類金属」とは、カルシウム、バリウム、マグネシウム、及びストロンチウムを意味する。

## 【0026】

用語「金属塩基」とは、金属水酸化物、金属酸化物、金属アルコキシド等、及びそれらの混合物を指し、この場合金属はリチウム、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、又はそれらの混合物からなる群から選択される。

## 【0027】

用語「カルシウム塩基」とは、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、及びそれらの混合物を指す。

## 【0028】

用語「石灰」とは、消石灰又は水和石灰としても知られている水酸化カルシウムを指す。

## 【0029】

用語「全塩基数 (Total Base Number)」又は「TBN」とは、試料1g中のKOHのmg当量の量の塩基を指す。従って、TBN数が大きい程、アルカリ性の大きな生成物を表し、従って、一層大きなアルカリ度持続性を表す。試料のTBNはASTM D2896試験法又は他の同等な方法により決定することができる。

## 【0030】

用語「過塩基性硫化アルキルフェネート組成物」とは、少量の希釈剤（例えば、潤滑油）と、硫化アルキルフェネート錯体で、付加的アルカリ度が、硫化アルキルフェノールの水酸化部分と反応させるのに必要な量に基づき、化学量論的に過剰の金属酸化物、水酸化物、又はC<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルコキシドによって与えられている硫化アルキルフェネート錯体とからなる組成物を指す。

## 【0031】

用語「標準硫化アルキルフェネート」とは、ヒドロキシ置換基を中和するのに必要な化学量論的量の金属塩基を含む硫化アルキルフェネートを指す。そのようなフェネートは実際には塩基性であり、約50 ~ 150のTBNを示すのが典型的であり、エンジン酸を中和するのに有用である。

## 【0032】

用語「中程度に (moderately) 過塩基性の硫化アルキルフェネート」とは、約150 ~ 225のTBNを有する過塩基性硫化アルキルフェネートを指す。

## 【0033】

用語「高TBN過塩基性硫化アルキルフェネート組成物」とは、約225 ~ 350のTBNを有する過塩基性硫化アルキルフェネート組成物を指す。一般に、高TBN過塩基性硫化アルキルフェネート組成物を得るためには二酸化炭素処理が必要であり、フェネートと、金属炭酸塩のコロイド状分散物との錯体であると考えられるものを与える結果になる。

## 【0034】

用語「低級アルカン酸」とは、1 ~ 3個の炭素原子を有するアルカン酸、即ち、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、及びそれらの混合物を指す。

## 【0035】

用語「油性」とは、添加剤が、基礎10W40潤滑油中に20で少なくとも50g/kg、好ましくは少なくとも100g/kgの溶解度を有することを意味する。

## 【0036】

用語「アルキルフェノール」とは、一つ以上のアルキル置換基を有し、少なくともその一

10

20

30

40

50

つが、得られるフェネート添加剤に油溶性を与えるのに十分な数の炭素原子を有するフェノール基を指す。

【0037】

用語「ポリオール促進剤」とは、二つ以上のヒドロキシ置換基、一般にソルビトール型を有する化合物、例えば、アルキレングリコール及びその誘導体、及びポリオールエーテル及びヒドロキシカルボン酸のような機能的に同等なものを指す。

【0038】

合成

本方法は、希望のアルキルフェノールと硫黄とを、低級アルカン酸及び金属塩基の存在下で反応条件下で、好ましくは不活性相溶性液体炭化水素希釈剤の中で接触させることにより簡単に行うことができる。反応は不活性ガス、典型的には、窒素中で行うのが好ましい。理論的には中和は、硫化前の別の工程として行うことができるが、実用的には硫化と中和とを一つの処理工程として一緒に行うのが一般に一層便利である。また、低級アルカン酸の代わりにアルカン酸の塩又はそれら酸及び塩の混合物を用いることもできる。塩又は塩と酸の混合物を用いる場合、その塩はアルカリ土類金属塩であるのが好ましく、カルシウム塩が最も好ましい。しかし、一般に酸が好ましく、従って、本方法を低級アルカン酸を使用することに関連して下に記述するが、それら教示は酸の全て又は一部分の代わりに塩及び塩の混合物を使用した場合にも適用できることは認められるべきである。

【0039】

中和と硫化を一緒にした反応は、用いた特定の金属及びアルカン酸により、115 ~ 300、好ましくは135 ~ 230の範囲の温度で行うのが典型的である。蟻酸を単独で用いる場合、約150 ~ 200の範囲の温度を用いることにより一般に最良の結果が得られることが判明している。蟻酸を他のアルカン酸（酢酸、プロピオン酸、又は酢酸/プロピオン酸）と一緒に用いることにより、一層高い反応温度を有利に用いることができ、一層高い塩基性保持及びピストン付着物の減少を達成することができる。例えば、これらの混合物を用いて、約180 ~ 250の範囲の温度、特に約200 ~ 235の温度を用いることができる。低級アルカン酸の二種類又は三種類全ての混合物を用いることもできる。約5 ~ 25重量%の蟻酸及び約7.5 ~ 9.5重量%の酢酸を含む混合物は、標準又は中程度に過塩基性の生成物が望まれる場合に特に有利である。アルキルフェノール1モルに基づき、典型的には0.8 ~ 3.5モル、好ましくは1.2 ~ 2モルの硫黄及び約0.025 ~ 2モル、好ましくは0.1 ~ 0.8モルの低級アルカン酸が用いられる。アルキルフェノール1モル当たり典型的には約0.3 ~ 1モル、好ましくは0.5 ~ 0.8モルの金属塩基が用いられる。更に、低級アルカン酸を中和するのに十分な量の金属塩基も用いられる。従って、低級アルカン酸を中和するのに必要な塩基を含め、全部でアルキルフェノール1モル当たり典型的には約0.3 ~ 2モルの金属塩基を用いる。もし一層低いアルカン酸対アルキルフェノール及び金属塩基対アルキルフェノール比を用いるのが好ましいならば、全金属塩基対アルキルフェノール比の範囲は、アルキルフェノール1モル当たり約0.55 ~ 1.2モルの金属塩基になるであろう。明らかに、この付加的金属塩基は、アルカン酸の塩をそれら酸の代わりに用いた場合には不必要になるであろう。反応は、相溶性液体希釈剤、好ましくは低粘度鉱油又は合成油の中で行われるのが典型的であり、好ましい。反応は硫黄を完全に反応させるのに十分な長さの時間行うのが好ましい。このことは、大きなTBNの生成物が望まれる場合には特に重要である。なぜなら、そのような生成物の合成は、一般にポリオール促進剤と一緒に二酸化炭素を用いることが必要になり、従って、反応混合物中に残留する未反応硫黄が、過塩基性化工程中、ポリオール促進剤の有害な酸化生成物の形成に触媒作用を及ぼすからである。

【0040】

中和を別の工程として行う場合、上で述べたように、中和と後の硫化の両方を同じ条件下で行う。米国特許第4,744,921号明細書（この記載は全体的にここに入れてある）に記載されているように、場合により特定化した硫化触媒を、低級アルカン酸と一緒に中和・硫化反応で用いることができる。しかし、一般に硫化触媒により与えられる利点、

10

20

30

40

50

例えば、反応時間の減少は、ハロゲン化物触媒又はアルカリ金属硫化物の場合に触媒及び（又は）望ましくない残留物の存在によって起きるコストの増大によって相殺される。特に酢酸及び（又は）プロピオン酸混合物を蟻酸と共に単に用い、反応温度を上昇させることにより同様な優れた反応速度を得ることができる。

【0041】

一つの態様として、硫化工程をその工程中水を存在させて行う。これにより粗沈澱物の減少（一層効率的な濾過）、曇りの減少、水安定性の向上が得られる結果になる。

【0042】

少なくとも50重量%の促進剤を少なくとも130 温度で反応に添加するのが好ましい。このことは一層効果的な濾過を与える結果になる。

10

【0043】

高TBN生成物が望まれる場合、硫化フェネート生成物を炭酸化により過塩基性にすることができる。そのような炭酸化はポリオール促進剤、典型的にはアルキレンジオール、例えばエチレングリコール及び二酸化炭素を硫化フェネート反応生成物へ添加することにより簡単に行うことができる。この時に付加的金属塩基を添加してもよく、且つ（又は）過剰の金属塩基を中和工程で用いてもよい。アルケニルスクシイミド又は中性又は過塩基性第II族金属ヒドロカルビルスルホネートを、中和・硫化反応混合物又は過塩基性化反応混合物に添加するのが好ましい。そのスクシイミド又はスルホネートは、アルキルフェノール及びフェネート反応生成物の両方を可溶化するのに役立つ、従って、用いる場合、最初の反応混合物に添加するのが好ましい。希望の生成物が中程度又は高いTBNの生成物であるかによって、過塩基性化を約160 ~ 190、好ましくは約170 ~ 180 の範囲の温度で約0.1 ~ 4時間行うのが典型的である。反応は反応混合物を通して二酸化炭素ガスを気泡として通す簡単なやり方により行うのが便利である。過剰の希釈剤及び過塩基性化反応中に形成される水は、反応中又は反応後に蒸留により簡単に除去することができる。

20

【0044】

過塩基性生成物を形成するために金属塩基と一緒に反応系に二酸化炭素を用い、典型的にはアルキルフェノール1モル当たり約1 ~ 3モル、好ましくはアルキルフェノール1モル当たり約2 ~ 約3モルの比率で用いる。過塩基性硫化アルキルフェネート中に配合されるCO<sub>2</sub>の量は、約0.65 : 1 ~ 約0.73 : 1のCO<sub>2</sub>対金属重量比を与えるのが好ましい。過塩基性化のために用いた過剰分を含む金属塩基の全てを中和で添加してもよく、或は第II族塩基の一部分を炭酸化前に添加してもよい。

30

【0045】

中程度のTBN生成物（約150 ~ 225のTBN）が望まれる場合、化学量論的量又は僅かに過剰の金属塩基を中和工程で用いることができる。例えば、低級アルカン酸を中和するのに必要な量の外に、アルキルフェノール1モル当たり約0.5 ~ 1.3モルの塩基を用いることができる。高TBN生成物は、約1 ~ 2.5、好ましくは約1.5 ~ 2のアルキルフェノールに対する金属塩基モル比；アルキルフェノール1モル当たり二酸化炭素約0.2 ~ 2、好ましくは0.4 ~ 1モルの二酸化炭素モル比、及び約0.2 ~ 2、好ましくは0.4 ~ 1.2モルのアルキレングリコールを用いることにより製造するのが典型的である。低級アルカン酸を用いる場合も、それらの塩とは対照的に、低級アルカン酸を中和するのに十分な付加的量の金属塩基を用いるべきである。上で述べたように、高TBN生成物を製造するのに必要な過剰の金属塩基の全てを、中和・硫化工程で添加してもよく、或はアルキルフェノールを中和するのに必要な量を越える過剰を過塩基性化工程で添加してもよく、或は二つの工程である割合に分けてもよい。非常に大きなTBNの生成物が望まれる場合、典型的には金属塩基の一部分を過塩基性化工程で添加する。中和反応混合物又は過塩基性化反応混合物も、アルキルフェノールの重量に基づき、約1 ~ 20、好ましくは5 ~ 15重量%の中性又は過塩基性スルホネート及び（又は）アルケニルスクシイミドを含んでいるのが好ましい（一般に高TBNが望まれる場合、約250 ~ 300の範囲のTBNが好ましい）。

40

50

## 【0046】

本方法を真空から僅かな圧力まで、即ち、約25mmHg絶対圧～850mmHg絶対圧の範囲の圧力で行うのが典型的であり、好ましくは発泡を減少させるため真空から大気圧まで、例えば、約40mmHg絶対圧～760mmHg絶対圧までで行う。

## 【0047】

硫化フェネートの一般的製造に関する更に詳細な点は、米国特許第2,680,096号、第3,178,368号、及び第3,801,507号明細書のようなこの技術の種々の刊行物及び特許を参照して得ることができる。関連する記載及びこれらの特許は、参考のため全体的にここに入れてある。

## 【0048】

次に、本方法で用いられる反応物及び薬品を詳細に考えた場合、先ず全ての硫黄同素体を用いることができる。硫黄は熔融硫黄又は固体（例えば、粉末又は粒状物）として、又は相容性の炭化水素液体中の固体懸濁物として用いることができる。

## 【0049】

使用金属塩基は、例えば、酸化カルシウムに対し取扱いの便利さ及び優れた結果を与えることから、水酸化カルシウムであるのが好ましい。他のカルシウム塩基、例えば、カルシウムアルコキッドを用いることもできる。

## 【0050】

一つの態様として、金属塩基の混合物を用いる。例えば、実質的にカルシウムを含むフェネートを、アルカン酸促進剤を中和するのに正確に充分なりチウム塩基を用いて製造する。

## 【0051】

別の態様では、使用金属塩基は、優れた結果を与えるので水酸化リチウムである。他のリチウム塩基、例えば、リチウムアルコキッドを用いることもできる。

## 【0052】

本発明で用いることができる適当なアルキルフェノールは、アルキル置換基が、得られる過塩基性硫化アルキルフェネート組成物を油溶性にするのに十分な数の炭素原子を有する場合のものである。油溶性は単一の長鎖アルキル置換基、又はアルキル置換基の組合せによって与えることができる。典型的には、本方法で用いるアルキルフェノールは、例えば、 $C_{20} \sim C_{24}$ アルキルフェノールの異なったアルキルフェノールの混合物である。275以下のTBNを有するフェネート生成物が望まれる場合、100%ポリプロピル置換フェノールを用いるのが経済的に有利である。なぜなら、それは商業的に入手し易く、一般にコストが一層低いからである。一層高いTBNのフェネート生成物が望まれる場合、アルキルフェノールの約25～100モル%が15～35個の炭素原子を有する直鎖アルキル置換基を有し、約75～0モル%が、アルキル基が9～18個の炭素原子を有するポリプロピルである。一層好ましくはアルキルフェノールの約35～100モル%の中で、アルキル基が約15～35個の炭素原子を有する直鎖アルキルであり、アルキルフェノールの約65～0モル%の中でアルキル基が9～18個の炭素原子を有するポリプロピルである。使用する主たる直鎖アルキルフェノールの量を増大することによって、一般に一層低い粘度を特徴とする高TBN生成物を与える結果になる。一方、ポリプロピルフェノールは主たる直鎖アルキルフェノールよりも一般に一層経済的であるが、過塩基性硫化アルキルフェネート組成物を製造するのに75モル%より多くのポリプロピルフェノールを用いることにより望ましくない高い粘度の生成物を与える結果になる。しかし、75モル%以下の、9～18個の炭素原子を有するポリプロピルフェノール、及び25モル%以上の、15～35炭素原子を有する主に直鎖のアルキルフェノールを使用することにより、許容可能な粘度を持つ生成物を一層経済的に与えることができる。

## 【0053】

アルキルフェノールはp-アルキルフェノール又はo-アルキルフェノールであるのが好ましい。p-アルキルフェノールは過塩基性生成物が望まれる場合に高度に過塩基性になった硫化アルキルフェネートの生成を促進すると考えられるので、アルキルフェノールは

10

20

30

40

50

、主に p - アルキルフェノールで、そのアルキルフェノールの約 4 5 モル%以下が o - アルキルフェノールであるのが好ましく、一層好ましくはアルキルフェノールの約 3 5 モル%以下が o - アルキルフェノールである。アルキルヒドロキシルエン又はキシレン、及び少なくとも一つの長鎖アルキル置換基の外に一つ以上のアルキル置換基を有する他のアルキルフェノールを用いることもできる。

【 0 0 5 4 】

一般に、本方法はアルキルフェノールの選択についての何等新しい因子又は条件を導入するものではなく、従って、アルキルフェノールの選択は、潤滑油組成物に望ましい性質、特に T B N 及び油溶性、及び従来法又は同様な硫化過塩基性化法（単数又は複数）で用いられている条件に基づかせることができる。例えば、実質的に直鎖アルキル置換基を有するアルキルフェネートの場合、アルキルフェネート組成物の粘度はフェニル環に対するアルキル鎖の結合位置、例えば、末端結合対中間結合によって影響を受ける。このこと及び適当なアルキルフェノールの選択及び調製に関する一層の情報は、例えば、米国特許第 5 , 0 2 4 , 7 7 3 号、第 5 , 3 2 0 , 7 6 3 号、第 5 , 3 1 8 , 7 1 0 号、及び第 5 , 3 2 0 , 7 6 2 号明細書（これらの全ては参考のため全体的にここに入れてある）から得ることができる。

10

【 0 0 5 5 】

もし、例えば米国特許第 4 , 7 4 4 , 9 2 1 号明細書で望まれているような補助的硫化触媒を用いるならば、アルキルフェノールに対し約 0 . 5 ~ 1 0 重量%、好ましくは約 1 ~ 2 重量%でそれを用いるのが典型的である。好ましい態様として、硫化触媒を液体として反応混合物に添加する。これは、反応に対する前混合物として硫化触媒を熔融硫黄又はアルキルフェノールに溶解することにより達成することができる。

20

【 0 0 5 6 】

本発明の高 T B N 過塩基性硫化アルキルフェネート組成物を製造するのに用いられる過塩基性化法も、ポリオール促進剤、典型的には C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキレングリコール、好ましくはエチレングリコールを過塩基性化工程で用いる。

【 0 0 5 7 】

適当な第 II 族金属中性又は過塩基性ヒドロカルビルスルホネートには、石油スルホネート、合成的にアルキル化した芳香族スルホネート、又は脂肪族スルホネート、例えば、ポリイソブチレンから誘導されたもののような天然又は合成ヒドロカルビルスルホネートが含まれる。これらのスルホネートは当分野でよく知られている。（フェネートとは異なり、「標準」スルホネートは中性であり、従って、中性スルホネートとして言及されている）。ヒドロカルビル基は、スルホネート分子を油溶性にするのに十分な数の炭素原子を持たなければならない。好ましくは、ヒドロカルビル部分は少なくとも 2 0 個の炭素原子を有し、芳香族又は脂肪族でもよいが、通常アルキル芳香族である。芳香族の特性を持つカルシウム、マグネシウム、又はバリウムスルホネートが使用するのに最も好ましい。そのようなスルホネートは、溶液中にカルシウム塩基を維持することにより過塩基性を促進するのに簡単に用いられる。

30

【 0 0 5 8 】

本方法で用いるのに適したスルホネートは、典型的には芳香族基、通常モノ - 又はジ - アルキルベンゼン基を有する石油留分をスルホン化し、次にそのスルホン酸物質の金属塩を形成することにより製造する。スルホネートは、場合により過塩基性化して、過剰の第 II 族金属水酸化物又は酸化物、場合により二酸化炭素を添加することにより約 4 0 0 以上までの全塩基数を有する生成物を生成させることができる。水酸化カルシウム又は酸化カルシウムは、基本的過塩基性スルホネートを生成させるために最も一般的に用いられている材料である。

40

【 0 0 5 9 】

第 II 族金属中性又は過塩基性ヒドロカルビルスルホネートを用いる場合、それはアルキルフェノールに対し約 1 ~ 2 0 重量%、好ましくは約 1 ~ 1 0 重量%で用いる。生成物を船舶クランクケース潤滑油配合物のための添加剤として考えている場合には、上に記載した

50

第II族金属中性又は過塩基性ヒドロカルビルスルホネートを使用することが特に魅力的である。なぜなら、スルホネートはそのような配合物に過塩基性硫化アルキルフェネートと一緒に有利に用いられるからである。

#### 【0060】

別法として、第II族金属中性又は過塩基性ヒドロカルビルの代わりに、又はそれらと組合せて、アルケニルスクシンイミドを用いてもよい。アルケニルスクシンイミドは当分野でよく知られている。アルケニルスクシンイミドは、ポリオレフィン重合体置換無水コハク酸とアミン、好ましくはポリアルキレンポリアミンとの反応生成物である。ポリオレフィン重合体置換無水コハク酸は、ポリオレフィン重合体又はその誘導体と無水マレイン酸との反応によって得られる。このようにして得られた無水コハク酸をアミン化合物と反応させる。アルケニルスクシンイミドの製造は、当分野で何度も報告されている。例えば、米国特許第3,390,082号、第3,219,666号、及び第3,172,892号明細書(それらの記載は参考のためここに入れてある)を参照されたい。アルキルスクシンイミドは、用語「アルケニルスクシンイミド」の範囲内に含まれるものと考えられる。アルケニルコハク酸無水物のアルケニル基はアルケン、好ましくはポリイソブテンから誘導され、アルケン(例えば、イソブテン)を重合してポリアルケンを与えることにより得られる。ポリアルケンはその組成が広く変化していてもよい。ポリアルケン中の炭素原子の平均数、従って、無水コハク酸のアルケニル置換基の平均炭素原子数は、30以下から250以上の範囲になることがあり、得られる数平均分子量は約400以下から3,000以上である。好ましくはポリアルケン1分子当たりの炭素原子の平均数は、約50~約100の範囲にあり、ポリアルケンは約600~約1,500の数平均分子量を有する。一層好ましくはポリアルケン分子中の炭素原子の平均数は約60~約90の範囲にあり、数平均分子量は約800~1,300の範囲にある。更にアルケニルスクシンイミド及び無水コハク酸前駆物質の製造に関する情報は、例えば、米国特許第4,744,921号明細書及びそこに引用された文献から得ることができる。

#### 【0061】

本方法で、反応混合物及び生成物の混合及び取扱いを促進するために、少量の不活性化炭化水素希釈剤を用いるのが一般に有利である。典型的には、この目的のために鉱油を用いる。なぜなら、潤滑油組成物にその生成物を用いた場合、鉱油は明らかに相容性を持つからである。用いることができる適当な潤滑油希釈剤には、例えば、溶媒精製した100N、即ちシト・コン(Cit-Con)100N、及びハイドロ処理(hydrotreat)した100N、即ちRLOP 100N等が含まれる。不活性化炭化水素希釈剤は、100で約1~約20cStの粘度を有するのが好ましい。

#### 【0062】

過塩基性硫化アルキルフェネートの一般的製造で、その過塩基性硫化アルキルフェネートの加水分解安定性を向上させるため、屢々解乳化剤が添加されており、もし望むならば、本発明の方法で同様に用いてもよい。用いることができる適当な解乳化剤には、例えば、ローム・アンド・ハース社(ペンシルバニア州フィラデルフィア)から商標名トリトン(Triton)X-45及びトリトンX-100として販売されているような非イオン性清浄剤及びエトキシ化p-オクチルフェノールが含まれる。他の適当な市販解乳化剤には、GAF社(GAF Corporation)(ニューヨーク州ニューヨーク)から入手できるイゲパル(Igepal)CO-610が含まれる。解乳化剤を用いる場合、それらはアルキルフェノールに対し一般に0.1~1重量%、好ましくは0.1~0.5重量%で添加する。

#### 【0063】

##### 潤滑油組成物

本発明の方法により製造された油溶性過塩基性硫化アルキルフェネート組成物は、潤滑油に清浄化性及び分散性を付与すると共に、ポリオール酸化生成物を付加することなく油中にアルカリ度維持性を与えるのに有用な潤滑油添加剤である。このようにして用いる場合、油溶性過塩基性硫化アルキルフェネート組成物の量は、全潤滑油組成物の約0.5~40重量%の範囲にあるが、全潤滑油組成物の約1~25重量%が好ましい。そのような潤

10

20

30

40

50

滑油組成物は、船舶用エンジンと同様、ディーゼルエンジン、ガソリンエンジンにも有用である。上で述べたように、船舶用潤滑油配合物中に用いた場合、そのようなフェネートは第II族金属過塩基性天然又は合成ヒドロカルビルスルホネートと一緒に屢々用いられている。

【0064】

そのような潤滑油組成物は、シングル又はマルチグレードでもよい仕上げ潤滑油を用いている。マルチグレード潤滑油は、粘度指数(VI)改良剤を添加することにより調製されている。典型的な粘度指数改良剤は、ポリアルキルメタクリレート、エチレン・プロピレン共重合体、スチレン・ジエン共重合体等である。VI改良性と共に分散剤性を示す所謂分散剤VI改良剤もそのような配合物中に用いることができる。

10

【0065】

そのような組成物に用いられる潤滑油、即ち基礎油は、船舶エンジンを含めたガソリンエンジン及びディーゼルエンジンのような内燃機関のクランクケースに用いるのに適した粘度の鉱油又は合成油でもよい。クランクケース潤滑油は、通常、0°Fで約1300cStから99(210°F)で24cStの粘度を有する。潤滑油は、合成又は天然原料から誘導することができる。本発明の基礎油として用いられる鉱油には、パラフィン系、ナフテン系及び潤滑油組成物に通常用いられている他の油が含まれる。合成油には、炭化水素合成油及び合成エステル両方が含まれる。有用な合成炭化水素油には、適当な粘度を有する $\alpha$ -オレフィンの液体重合体が含まれる。特に有用なものは、1-デセントリマーのような $C_6 \sim C_{12}$ -オレフィンの水素化液体オリゴマーである。同様に、ジドデシルベンゼンのような適当な粘度のアルキルベンゼンを用いることもできる。有用な合成エステルには、モノヒドロキシアルカノール及びポリオールと同様、モノカルボン酸及びポリカルボン酸の両方のエステルが含まれる。典型的な例は、アジピン酸ジドデシル、テトラカブロン酸ペンタエリスリトール、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジラウリル等である。モノ及びジカルボン酸及びモノ及びジヒドロキシアルカノールの混合物から調製された複雑なエステルも用いることができる。

20

【0066】

炭化水素油と合成油との混合物も有用である。例えば、10~25重量%の水素化1-デセントリマーと、75~90重量%の150SUS(100°F)鉱油との混合物は、優れた潤滑基礎油を与える。

30

【0067】

配合物中に存在していてもよい他の添加剤には、防錆剤、消泡剤、防腐剤、金属不活性化剤、流動点硬化剤、酸化防止剤、及び種々の他のよく知られた添加剤が含まれる。

【0068】

次の例から本発明を更に理解することができるであろうが、本発明は、それらに限定されるものではない。

【0069】

【実施例】

本発明を、特に有利な方法の態様を記載した次の実施例により更に例示する。実施例は本発明を例示するために与えられており、それらは本発明を限定するものではない。

40

【0070】

例1

250TBN過塩基性カルシウム硫化アルキルフェネート

この例は、蟻酸/酢酸を触媒とした硫化反応を用いて表題の組成物を製造するための本発明による方法を例示する。

【0071】

反応

この例では、頂部攪拌器及び窒素流を有する反応容器に、1,220gのプロピレンテトラマーアルキルフェノール、600gの100中性希釈剤油、41.5gの10%蟻酸/90%酢酸(これは冬の貯蔵中に氷結するのを防ぐため水で希釈されていた)、200g

50

の硫黄粉末、及び578gの水酸化カルシウムを導入した。混合物を攪拌しながら60から200へ3時間に亘って、蒸留する水を2g/分の速度で戻しながら加熱した。水の返還を続けながら、反応をこの温度で2時間維持した。水の返還を止め、300gの100中性希釈剤油を1分間に亘り添加し、次に275gのエチレングリコールを20分間に亘り添加した。温度を174に調節し、173gの二酸化炭素を混合物中に3時間に亘って迅速に攪拌しながら散布した。水を次の手順により蒸留除去した。

【0072】

蒸留

温度を45分間に亘り6psiaで240へ上昇させ、それを30分間維持した。濃厚物を珪藻土で濾過し、希釈剤油で250TBNに希釈した。約3,200gの生成物を収集した。

10

【0073】

例2

250TBN過塩基性カルシウム・リチウム硫化アルキルフェネート

上記例に正確に従った。但し540gだけの水酸化カルシウムを用い、42gの水酸化リチウム一水和物を添加した。

【0074】

例3

250TBN過塩基性カルシウム硫化アルキルフェネート

この例は、蟻酸を触媒とした硫化反応を用いて表題の組成物を製造するための本発明による方法を例示する。

20

【0075】

反応

この例では、頂部攪拌器及び窒素流を有する反応容器に1,220gのプロピレンテトラマーアルキルフェノール、400gの100中性希釈剤油、21gの蟻酸、200gの硫黄粉末、及び198gの水酸化カルシウムを導入した。混合物を攪拌しながら室温から170へ3.5時間に亘って加熱し、次に更に2時間170に維持した。中和により生じた水の一部分を反応中連続的に蒸留除去した。次に、600gの希釈剤油中に380gの水酸化カルシウム及び122gの中性スルホネートを入れたスラリーを約1分に亘り添加した。温度を175に調節し、277gのエチレングリコールを20分に亘り添加した。173gの二酸化炭素を混合物中に2時間に亘って迅速に攪拌しながら気泡として通した。水を次の手順により蒸留除去した。

30

【0076】

蒸留

温度を45分間に亘り8psiaで175から240へ上昇させ、それを30分間維持した。蒸留液を収集した。濃厚物を珪藻土で濾過し、希釈剤油で250TBNに希釈した。

【0077】

例4

125TBNカルシウム硫化アルキルフェネート

この例は、酢酸、蟻酸、及び水の混合物による硫化反応触媒を用いて表題の組成物を製造するための本発明による方法を例示する。頂部攪拌器及び窒素流を有する2リットル容器に1,391gのプロピレンテトラマーアルキルフェノール、842gの100中性希釈剤油、219gの水酸化カルシウム、236gの硫黄、及び90gの触媒混合物で、27gの水+63gの10%蟻酸/90%酢酸からなる触媒混合物を導入した。反応混合物を、250へ5時間に亘り、蒸留する水を蠕動ポンプにより2g/分の速度で反応混合物へ戻しながら加熱した。温度を250で1時間維持し、次に205へ冷却し、その間蠕動ポンプを作動し続けた。この点でポンプを止め、混合物を1psiaの真空度で0.5時間蒸留した。濃厚物を180へ冷却し、珪藻土で濾過し、希釈剤油で125TBNに希釈した。

40

50

## 【 0 0 7 8 】

## 例 5

分割蟻酸 / 酢酸による 1 2 5 T B N カルシウム硫化アルキルフェネート

この例は、濾過を改良する目的で、1 6 3 まで促進剤の大部分の添加を延期する手順を例示する。頂部攪拌器及び窒素流を有する反応容器に 1 , 3 9 1 g のプロピレンテトラマーアルキルフェノール、8 4 2 g の 1 0 0 中性希釈剤油、2 1 9 g の水酸化カルシウム、及び 1 1 g の促進剤で、9 0 % の氷酢酸及び 1 0 % の工業用蟻酸からなる促進剤を導入した。次に 2 5 6 g の固体硫黄を添加した。混合物を室温から 1 6 3 へ 9 0 分で加熱し、そこで 1 時間維持した。この 1 時間保持の間に 3 3 g の促進剤を 3 0 分間に互り添加した。中和により生じた水の一部を反応中連続的に蒸留除去した。最後に反応を 2 0 5 へ 9 5 分間に互り上昇させ、混合物をこの温度で 3 時間維持した。容器を 1 0 分間に互り 0 . 5 p s i へ調節し、これらの条件を 3 0 分間維持し、それにより少量の黄色油状物質を除去した。窒素で真空を破壊し、濃厚物を 1 8 0 へ冷却し、珪藻土で濾過し、希釈剤油で 1 2 5 T B N に希釈した。

10

## 【 0 0 7 9 】

ゲルマン (Gelman) 濾過の結果

手順：全ての粗製生成物を珪藻土と混合し、ゲルマン装置で珪藻土の濾滓上で濾過した。温度 = 1 7 7 、 8 0 p s i a 濾過圧、1 時間。次の表は ( 1 ) 分割 F / A を用いた場合の濾過された全 g 数対 ( 2 ) 前混合物中に全ての F / A を添加した場合の濾過された全 g 数を比較して示したものである。

20

## 【 0 0 8 0 】

分割 F / A	非分割 F / A
651	147
352	100
385	52
407	

## 【 0 0 8 1 】

## 例 6

1 2 5 T B N カルシウム・カリウム硫化アルキルフェネート

この例は、水酸化カリウムと水酸化カルシウム混合物を用いて表題の組成物を製造するための本発明による方法を例示する。頂部攪拌器及び窒素流を有する 2 リットル容器に 1 , 3 9 1 g のプロピレンテトラマーアルキルフェノール、8 4 2 g の 1 0 0 中性希釈剤油、1 3 9 g の水酸化カルシウム、1 2 1 g の水酸化カリウムペレット ( 純度 8 5 % ) 、 2 3 6 g の硫黄、及び 9 0 g の触媒混合物で、2 7 g の水 + 6 3 g の 1 0 % 蟻酸 / 9 0 % 酢酸からなる触媒混合物を導入した。反応混合物を、2 5 0 へ 5 時間に互り、蒸留する水を蠕動ポンプにより 2 g / 分の速度で反応混合物へ戻しながら加熱した。温度を 2 5 0 で 1 時間維持し、次に 2 0 5 へ冷却し、その間蠕動ポンプを作動し続けた。この時点でポンプを止め、混合物を 1 p s i a の真空度で 0 . 5 時間蒸留した。濃厚物を 1 8 0 へ冷却し、珪藻土で濾過し、希釈剤油で 1 2 5 T B N に希釈した。

30

40

## 【 0 0 8 2 】

## 例 7

ステアリン酸 - 蟻酸 / 酢酸 :

水返還による 4 0 0 T B N フェネート

この例は、ステアリン酸を用いて表題の組成物を製造する本発明による方法を例示する。頂部攪拌器を有する 5 リットルの容器に、1 , 2 2 0 g のプロピレンテトラマー、9 8 0 g の 1 0 0 中性希釈剤油、1 , 4 0 0 g の石灰、2 0 3 g の硫黄、7 8 2 g のステアリン酸、及び 4 1 . 5 g の 1 0 % 蟻酸 / 9 0 % 酢酸で、水で希釈したものを導入した。容器を

50

迅速に窒素でフラッシュし、次に205 ℃へ3時間に亙り加熱し、その温度に更に3時間保持した。この時間中、還流する水を2 g / 分の速度で元へ戻した。

【0083】

次に500 gのエチレングリコールを30分間に亙り添加した。温度を174 ℃に調節し、迅速に攪拌しながら炭酸化を3時間続けた。全部で590 gの二酸化炭素を反応器へ導入した。発生した水は蒸留除去した。

【0084】

炭酸化が完了した時、温度を240 ℃に45分間に亙り6 p s i aで上昇させ、その温度を30分間維持した。蒸留液を収集した。濃厚物を珪藻土で濾過し、400 T B Nへ希釈した。

【0085】

例 8

蓚酸塩濃度の決定

本発明の蟻酸 / 酢酸促進硫化は、硫化工程でエチレングリコール促進に依存した現在入手できる高度に過塩基性の生成物よりも実質的に蓚酸塩の少ない生成物を与える。金属過塩基性硫化アルキルフェネート生成物の蓚酸塩濃度は、下に記載する手順により決定することができる。

【0086】

過塩基性フェネート組成物中に存在する蓚酸塩は、 $1660\text{ cm}^{-1}$ の所に赤外線ピークが存在することにより決定し、その蓚酸塩の濃度は、先ず過塩基性フェネートを希釈剤油で50 T B N生成物が得られるまで希釈し、ピーク強度により決定する。少量の得られた組成物を次に0.2 mm (公称厚さ)の赤外線空洞セル (例えば、塩化ナトリウム板) 中に入れる。希釈剤油だけがに入った0.2 mm (公称厚さ) 塩化ナトリウム基準空洞セルも製造する。

【0087】

それらセルを、二つの塩化ナトリウムセル、スリットNを用いたパーキン・エルマー (Perkin Elmer) 281型赤外線分光光度計で走査速度12分で走査した。 $2000\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ の赤外線スペクトルを試料について決定した。IRスペクトルのX軸は $\text{cm}^{-1}$ であり、Y軸は吸光度単位で吸光度を示す。 $1660\text{ cm}^{-1}$ の所のピークは蓚酸塩形成によるものである。蓚酸塩吸収剤数 (absorbent number) の実際の決定又は計算は機械により行い、その機械は、基準スペクトルから蓚酸塩スペクトルを差し引き、次にその機械にインプットされた適当なセル光路長さを用いて標準0.2000 mmセルに対する真の吸光度の大きさを決定するものであった。

【0088】

本発明を特定の態様に関連して記述してきたが、本願は、特許請求の範囲及びその本質から離れることなく、当業者により行うことができる種々の変更及び置き換えを包含するものである。

10

20

30

## フロントページの続き

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

- (72)発明者 バーノン アール・スモール,ジュニア  
アメリカ合衆国カリフォルニア州ロデオ,ボニタ コート 1 1 2
- (72)発明者 ウィリアム ウッドフォード ウィリス,ジュニア  
アメリカ合衆国カリフォルニア州ピノール,ポンデロサ トレイル 3 5 5 7
- (72)発明者 ジョン マクドナルド  
アメリカ合衆国カリフォルニア州エメリービル,クリスティ アベニュー 6 3 6 3,アパーメント 3 1 6
- (72)発明者 トーレイ,エイ・ベンバイカー  
アメリカ合衆国カリフォルニア州エル ソブランテ,ファリス レーン 4 2 0 8
- (72)発明者 ジャン ルイ ル コアン  
フランス国ル アルブ,リュ ジェネラル ルール, 8 0

審査官 坂井 哲也

- (56)参考文献 特許第3 1 5 8 0 3 9 ( J P , B 2 )  
特公昭4 2 - 0 1 0 8 1 7 ( J P , B 1 )  
特表平0 9 - 5 1 2 2 8 7 ( J P , A )  
特公昭4 5 - 0 0 2 8 9 0 ( J P , B 1 )  
特開昭5 0 - 1 2 3 1 0 6 ( J P , A )  
米国特許第3 9 2 3 6 7 0 ( U S , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 323/18  
C10M 159/22  
C10N 70/00