201718839

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201718839 A

(43)公開日： 中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：105125393 (22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 08 月 10 日

(51)Int. Cl.： ***C10M133/12 (2006.01)*** ***C10M135/18 (2006.01)***
C10M133/44 (2006.01) *C10N10/04 (2006.01)*
C10N10/10 (2006.01)

(30)優先權：2015/08/14 美國 62/205,250

(71)申請人：范德比爾特化學品有限責任公司 (美國) VANDERBILT CHEMICALS, LLC (US)
美國

(72)發明人：蓋托 文森 J GATTO, VINCENT J. (US)；鄭 法蘭克 CHENG, FRANK (US)；丹塔爾 舒伯哈達 DANTALE, SHUBHADA (US)

(74)代理人：洪澄文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：3 共 44 頁

(54)名稱

三唑的新穎烷基化二苯胺衍生物及包含其之潤滑組成物

NOVEL ALKYLATED DIPHENYLAMINE DERIVATIVES OF TRIAZOLE AND LUBRICATING COMPOSITIONS CONTAINING THE SAME

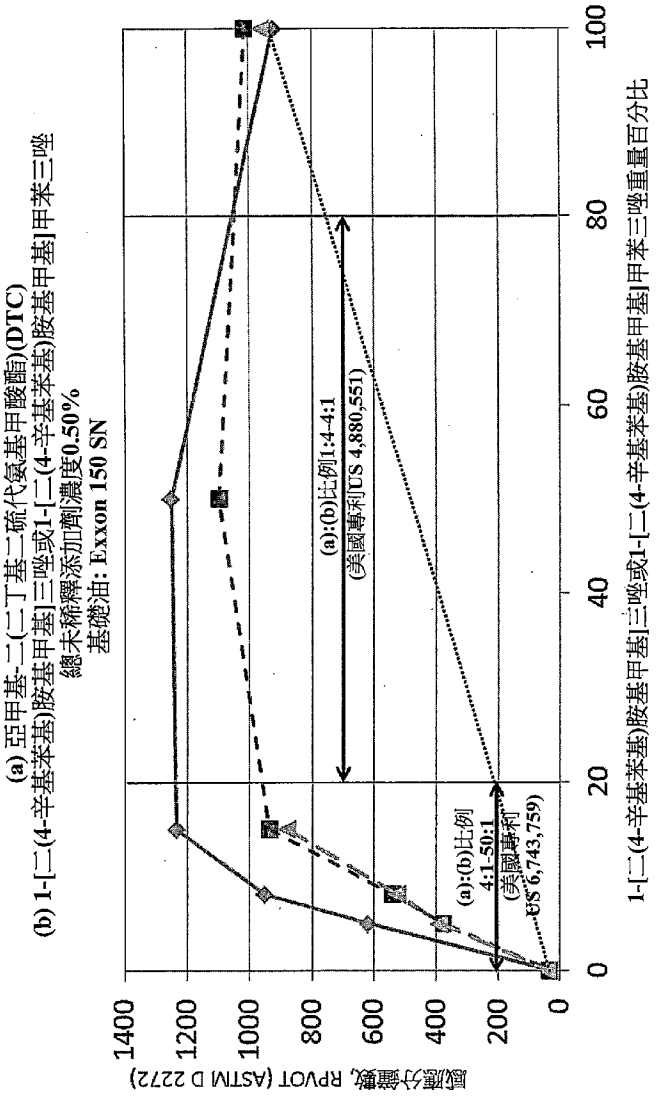
(57)摘要

此處描述新穎化合物，為烷基化三唑二苯胺衍生物，其中位於至少一苯基上的烷基具有碳數 8 或更高碳數。以潤滑組成物為基準，上述化合物的重量百分比介於 0.001-5.0wt%。特別是，上述衍生物可為 1-[二-(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑、1-[二-(4-壬基苯基)胺基甲基]三唑、1-[(4-辛基苯基)(4-丁基苯基)胺基甲基]三唑、以及 1-[(4-辛基苯基)(苯基)胺基甲基]三唑。此處亦揭露包含上述新穎衍生物的潤滑組成物。

Novel compounds are described, being alkylated diphenylamine derivatives of triazole, wherein the alkyl group on at least one of the phenyl groups is C8 or higher, in an amount ranging from 0.001 to 5.0 % by weight of the lubricating composition. In particular, the derivatives may be 1-[di-(4-octylphenyl) aminomethyl]triazole; 1-[di-(4-nonylphenyl)aminomethyl]triazole; 1-[(4-octylphenyl)(4-butylphenyl) aminomethyl]triazole; and 1-[(4-octylphenyl)(phenyl)aminomethyl]triazole.

A lubricating composition comprising the novel derivatives is also disclosed.

指定代表圖：


(a) 亞甲基-二(二丁基二硫代氨基甲酸酯)(DTC)
(b) 1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑或1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]甲苯三唑
總未稀釋添加劑濃度0.50%
基礎油: Exxon 150 SN
(a):(b)比例4:1-50:1
(美國專利US 6,743,759)
(a):(b)比例1:4-4:1
(美國專利US 4,880,551)
氧化穩定性, RPVOT (ASTM D 2272)
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
20
40
60
80
100
1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑或1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]甲苯三唑重量百分比
本揭露(使用三唑)
美國專利US 6,743,759重新測試(使用甲苯三唑)
美國專利US 6,743,759第1圖評估結果(使用甲苯三唑)
協同曲線

第1圖

201718839

發明摘要

※申請案號：105125393
※申請日：105/08/10 ※IPC分類：
C10M 133/12 (2006.01)
C10M 135/18 (2006.01)
C10M 133/44 (2006.01)
C10N 10/04 (2006.01)
C10N 10/10 (2006.01)

【發明名稱】（中文/英文）

三唑的新穎烷基化二苯胺衍生物及包含其之潤滑組成物/
Novel Alkylated Diphenylamine Derivatives of Triazole and Lubricating Compositions Containing the Same

【中文】

此處描述新穎化合物，為烷基化三唑二苯胺衍生物，其中位於至少一苯基上的烷基具有碳數 8 或更高碳數。以潤滑組成物為基準，上述化合物的重量百分比介於 0.001-5.0wt%。特別是，上述衍生物可為 1-[二-(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑、1-[二-(4-壬基苯基)胺基甲基]三唑、1-[(4-辛基苯基)(4-丁基苯基)胺基甲基]三唑、以及 1-[(4-辛基苯基)(苯基)胺基甲基]三唑。此處亦揭露包含上述新穎衍生物的潤滑組成物。

【英文】

Novel compounds are described, being alkylated diphenylamine derivatives of triazole, wherein the alkyl group on at least one of the phenyl groups is C8 or higher, in an amount ranging from 0.001 to 5.0 % by weight of the lubricating composition. In particular, the derivatives may be
1-[di-(4-octylphenyl)aminomethyl]triazole;
1-[di-(4-nonylphenyl)aminomethyl]triazole;

1-[(4-octylphenyl)(4-butylphenyl)aminomethyl]triazole; and 1-[(4-octylphenyl)(phenyl)aminomethyl]triazole. A lubricating composition comprising the novel derivatives is also disclosed.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無。

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

三唑的新穎烷基化二苯胺衍生物及包含其之潤滑組成物/Novel Alkylated Diphenylamine Derivatives of Triazole and Lubricating Compositions Containing the Same

【技術領域】

【0001】本揭露係有關於一種新穎的烷基化三唑二苯胺衍生物，為辛烷化或更高碳數烷基化的三唑二苯胺衍生物。本揭露亦有關於包含該烷基化三唑二苯胺衍生物的改良型抗氧化組成物及潤滑組成物。

【先前技術】

【0002】在美國專利 US 4,880,551 中，其提供協同抗氧化組成物，包括(a) 1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]甲苯三唑(1-[di(4-octylphenyl)aminomethyl]tolutriazole)、以及(b) 一抗氧化劑，選自由亞甲基-二(二-n-丁基二硫代胺基甲酸酯)(methylene-bis(di-n-butyldithiocarbamate))、2,6-二-t-丁基-4-sec-丁基酚(2,6-di-t-butyl-4-sec-butylphenol)、2,6-二-t-丁基-4-甲基酚(2,6-di-t-butyl-4-methylphenol)、以及丁基酚混合物(butylated phenol mixture)所組成的族群，其中甲苯三唑化合物與抗氧化劑的比例介於 1:4 至 4:1。

【0003】在美國專利 US 6,743,759 中，其提供改良型抗氧化劑，抗磨/極壓添加劑組成物，包括(a) 亞甲基-二(二-n-丁基二硫代胺基甲酸酯)(methylene-bis(di-n-butyldithiocarbamate))、

以及(b) 甲苯三唑或苯併三唑的二苯胺衍生物，其中(a)與(b)的質量百分比介於 4:1 至 50:1，以及包含上述組成物的潤滑組成物。

【0004】美國公開專利 US 20100173808、US 20080200357、US 20040038835、及美國專利 US 4,734,209、US 5,580,482、US 6,410,490 描述衍生化的三唑，包括碳數 7-13 的芳烷基衍生物(等同於兩碳數 1-7 的烷基化二苯胺)，然而，並未具體提及三唑-二-辛基二苯胺(或更高碳數)衍生物。此外，上述專利並未揭示任何有關三唑二苯胺衍生物在製備或應用上的實例。

【0005】美國公開專利 US 2016/0068781 描述烷基化苯基-α-萘胺(alkylated phenyl-alpha-naphthylamine，APANA)、烷基化甲苯三唑二苯胺衍生物、以及亞甲基-二(二-n-丁基二硫代胺基甲酸酯)(methylene-bis(di-n-butyldithiocarbamate))的結合。雖上述專利亦揭示烷基化三唑二苯胺衍生物，然而，並未討論具有碳數 8 或更高碳數烷基的化合物。

【0006】申請人已發現一新穎分子，一種烷基化三唑二苯胺衍生物，其中與至少一苯基連接，較佳與兩苯基連接的烷基具有碳數 8 (例如 C_8H_{17})或更高碳數。與類似的甲苯三唑衍生物相較，該些新穎分子提供極佳的抗氧化效能，與較低烷基化的三唑二苯胺衍生物相較，該些新穎分子亦具有較低揮發性，使其更有利於潤滑油的應用。此外，該些新穎分子更直接地以高質量或高純度的形式製備，如本揭露所揭示。當其使用於潤滑組成物時，該些新穎的三唑衍生物的重量百分比介於 0.005 至 5.0，較佳介於 0.01 至 3.0，最佳介於 0.05 至 0.5。

【0007】烷基化三唑二苯胺衍生物較烷基化甲苯三唑或苯併三唑二苯胺衍生物增加的優點為烷基化三唑二苯胺衍生物為液態產物，或至少是明顯較不易結晶的產物。此外，與烷基化甲苯三唑或苯併三唑二苯胺衍生物相較，烷基化三唑二苯胺衍生物在基礎油與潤滑劑中具有較佳溶解度，大大提升其作為潤滑油添加劑的使用性。

【發明內容】

【0008】本揭露的一實施例包括一新穎分子，一種烷基化三唑二苯胺衍生物，其中與至少一苯基連接，較佳與兩苯基連接的烷基具有碳數 8 或更高碳數。本揭露進一步包括具有抗氧化有效量的該等分子的潤滑組成物。

【0009】本揭露的另一實施例有關於具有改良抗氧化特性的潤滑組成物，其包括主要部分具有潤滑黏度的油以及本揭露具有氧化抑制量的抗氧化組合物。

【圖式簡單說明】

【0010】

第 1 圖描述對於不同比例的(a):(b)其感應的分鐘數(根據 RPVOT (ASTM D2272 試驗))，其中(a)為亞甲基-二(二丁基二硫代胺基甲酸酯)(methylene-bis(dibutyldithiocarbamate))，(b)為 1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]甲苯三唑(1-[di(4-octylphenyl) aminomethyl]tolutriazole)或 1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑(1-[di(4-octylphenyl)aminomethyl]triazole)。

第 2 圖為顯示各種烷基化二苯胺相對揮發性的比較圖示。

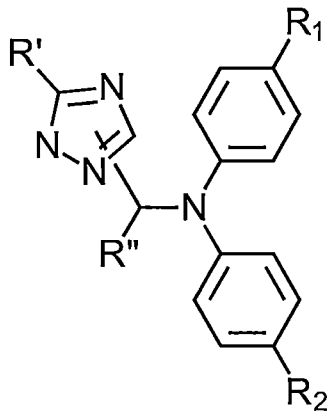
第 3 圖為顯示各種烷基化三唑二苯胺衍生物相對揮發性的

比較圖示。

【實施方式】

【0011】1-[烷基-二苯基)胺基甲基]三唑(1-[alkyl diphenyl)aminomethyl]triazole)化合物由1,2,4-三唑、甲醛源、以及烷基化二苯胺經曼氏反應(Mannich reaction)所製備。上述反應描述於美國專利US 4,734,209，其中烷基化二苯胺由不同的二級胺所取代，亦描述於美國專利US 6,184,262，其中三唑由苯併三唑(benzotriazole)或甲苯三唑(tolutriazole)所取代。水為反應的副產物。反應可於揮發性有機溶劑中、稀釋油中、或不存在稀釋劑的情況下進行。當使用揮發性有機溶劑時，一般來說，於反應完成後，會藉蒸餾移除溶劑。可使用略微化學計量過量的1,2,4-三唑、甲醛源或烷基化二苯胺，而不會不利地影響所分離最終產物的效用。三唑衍生物具有通式(I)。

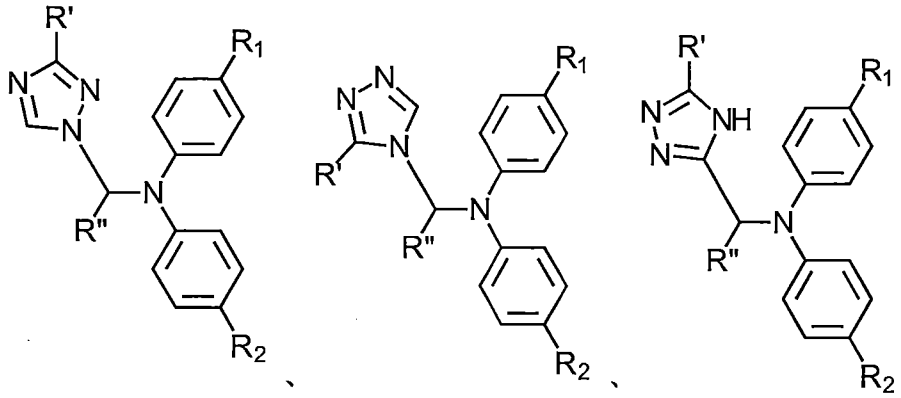
【0012】



(I)

【0013】通式(I)中，R'與R''獨立地選自氫或較低碳數的烷基，R1與R2獨立地選自具有至多12個碳原子的烷基、或苯基烷基、或其混合物。通式(I)的三唑衍生物亦可由以下各化學結構表示之，其中描述了每一種可能的異構物。

【0014】



【0015】可以理解的，在製備該些烷基化三唑二苯胺衍生物時，衍生物許多可能的異構體是可能存在的。以下是該些新穎分子其他可能的命名方式，其中R'與R''為氫，R1與R2為烷基。

【0016】1H-1,2,4-三唑-1-甲胺(1H-1,2,4-triazole-1-methanamine)、N,N-二(4-烷基苯基)-((1,2,4-三唑-1-基)甲基)胺(N,N-bis(4-alkylphenyl)-((1,2,4-triazol-1-yl)methyl)amine)、N,N-二(4-烷基苯基)胺基甲基-1,2,4-三唑(N,N-bis(4-alkylphenyl)aminomethyl-1,2,4-triazole)、N,N-二(4-烷基苯基)-((1,2,4-三唑-1-基)甲基)胺(N,N-bis(4-alkylphenyl)-((1,2,4-triazole-1-yl)methyl)amine)、二(4-烷基苯基)(1H-1,2,4-三唑-1-基-甲基)胺(Bis(4-alkylphenyl)(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)amine)、N,N-二(4-烷基苯基)-1H[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]胺(N,N-bis(4-alkylphenyl)-1H[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]amine)、N,N-二(4-烷基苯基)-[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]胺(N,N-bis(4-alkylphenyl)-[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]amine)、N,N-二(4-烷基苯基)-1,2,4-三唑-1-基-甲胺(N,N-bis(4-alkylphenyl)-1,2,4-

triazole-1-ylmethanamine)。

【0017】本揭露新穎分子包括烷基化三唑二苯胺衍生物，為辛基化或更高碳數的烷基化三唑二苯胺衍生物(例如，壬基化、癸基化、十一烷基化、十二烷基化、十三烷基化、十四烷基化、十五烷基化、十六烷基化)。該些烷基本質上可為直鏈、支鍊或環狀。較佳地，新穎分子為 1-[二-(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑(1-[di-(4-octylphenyl)aminomethyl]triazole)或 1-[二-(4-壬基苯基)胺基甲基]三唑(1-[di-(4-nonylphenyl)aminomethyl]triazole)。然而，具有至少一苯基為辛基化或更高碳數烷基化，另一苯基可為碳數 7 或更低碳數烷基化(例如碳數 4 的烷基化)的分子亦提供優異的抗氧化特性是被期待的。例如，本揭露亦揭示描述為 1-[二-(4-混合丁基/辛基苯基)胺基甲基]三唑(1-[di-(4-mixed butyl/octylphenyl)aminomethyl]triazole)的分子混合物，其包括 1-[(4-丁基苯基)(苯基)胺基甲基]三唑(1-[(4-butylphenyl)(phenyl)aminomethyl]triazole)、1-[(4-辛基苯基)(苯基)胺基甲基]三唑(1-[(4-octylphenyl)(phenyl)aminomethyl]triazole)、1-[二-(4-丁基苯基)胺基甲基]三唑(1-[di-(4-butylphenyl)aminomethyl]triazole)、1-[二-(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑(1-[di-(4-octylphenyl)aminomethyl]triazole)、以及 1-[(4-丁基苯基)(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑(1-[(4-butylphenyl)(4-octylphenyl)aminomethyl]triazole)的混合物。在新穎分子或其混合物存在於潤滑組成物中的情況下，分子混合物的有效量取決於存在的辛基化或更高碳數烷基化的量。

【0018】辛基化與壬基化三唑二苯胺衍生物的一個關鍵優點在於其製備方法。辛基化與壬基化三唑二苯胺衍生物均由其對應的烷基化二苯胺所製備。在辛基化與壬基化二苯胺的例子中，其易由迴流辛烯與壬烯所製備，達高產率與高純度。然而，在相同迴流烯烴的條件下，庚基化二苯胺無法製備達高產率或高純度。此清楚揭示於辛基化二苯胺製備與庚基化二苯胺製備兩相比較的實驗部分。例如，在實施例 B 中的 1-辛烯反應顯示二苯胺於 15 小時內完全反應，產生的產物未有未反應的二苯胺。然而，在實施例 D 中的 1-庚烯反應，於 25 小時後，具有 57%未反應的二苯胺，且產生的產物被 50%未反應的二苯胺所污染。

【0019】更易產生碳數 8 或更高碳數的烷基化二苯胺的能力在碳數 8 或更高碳數的烷基化三唑二苯胺衍生物中提供了顯著的優點。第一，可產生更高分子量的產物，從毒理學與環境的觀點來看，此點提供了顯著的益處。第二，產生較少的揮發性產物，此點允許在當今較高品質與更嚴格要求的潤滑劑中擴展其實用性。事實上，從碳數 7 為基礎的烷基化二苯胺轉變至碳數 8 與更高碳數為基礎的烷基化二苯胺，或從碳數 7 為基礎的烷基化三唑二苯胺衍生物轉變至碳數 8 與更高碳數為基礎的烷基化三唑二苯胺衍生物時，揮發性的變化是驚人的。如揮發性實施例所示，當從碳數 7 為基礎的產物轉變至碳數 8 為基礎的產物時，揮發性顯著降低。此係由於兩個因素，(1) 碳數 8 與更高碳數的產物具有較高分子量，以及(2) 高烷基化的碳數 8 與更高碳數的產物具有極容易的製備方式。

【0020】烷基化三唑二苯胺衍生物優於烷基化甲苯三唑或苯併三唑二苯胺衍生物的優點在於其物理形式與溶解性。眾所周知，烷基化甲苯三唑二苯胺衍生物必須在溶劑中稀釋，以便產生容易處理的液體。此外，該種烷基化甲苯三唑二苯胺衍生物的稀釋物在短時間內靜置已知會形成大量晶體，使其在處理與最終潤滑劑的應用上出現顯著的複雜性。此種結晶亦可能導致使用此種結晶材料的產品的品質問題。一般來說，此課題可藉由加熱解決。然而，加熱對於配製過程增加了複雜性，且可能是昂貴與耗時的。此外，若不適當地進行，加熱可能導致部分結晶產物的分解。因此，烷基化三唑二苯胺衍生物的改良溶解性與全液體的物理形態為潤滑劑包裝與最終流體配製者提供了實質性處理、加工與高品質的益處。

【0021】本揭露新穎的烷基化三唑二苯胺衍生物亦可使用於非潤滑的應用。例如：

【0022】作為熱塑性塑料、熱固性塑料、聚烯烴、聚氨酯、聚脲、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚氯乙烯、聚丙烯腈、聚乙酸酯、聚醯胺、聚醯亞胺、聚酯、聚氯丁二烯、聚對苯二甲酸乙二醇酯、橡膠、酚醛樹脂等的穩定劑或腐蝕抑製劑。

【0023】作為燃料例如直鏈石腦油、裂化石腦油、汽油、裂解汽油、柴油、燃料油、煤油、航空燃料、粗煉廠汽油流(crude refinery streams)、生質柴油及雜質、生質燃料等的穩定劑或腐蝕抑製劑。

【0024】本揭露新穎分子可藉由已知方法以有效產生所需氧化抑制特性的量摻入潤滑組成物中。

【0025】在本揭露一實施例中，以潤滑組成物的總重為基礎，上述的量可介於 0.005 至 5.0 重量百分比。在本揭露另一實施例中，以潤滑組成物的總重為基礎，添加劑的量介於 0.01 至 3.0 重量百分比，更佳介於 0.05 至 0.5 重量百分比。本揭露新穎分子對於配製為油或潤滑脂的天然及合成潤滑劑賦予金屬去活以及氧化抑制的效能。

【0026】潤滑油是用於汽車與工業應用中典型的配製油，例如潤滑脂、金屬加工液、傳熱油、渦輪機油、壓縮機油、變壓器油、液壓油、齒輪油、傳動液、火花點火(汽油)機油、以及壓縮點火(柴油)機油。用於配製潤滑油的天然基礎油包括礦物油、石油、以及植物油。基礎油亦可選自衍生自石油烴以及合成來源的油。烴基油可選自環烷烴、芳烴、以及石蠟礦物油。合成油可選自酯型油(例如矽酸酯、季戊四醇酯、以及羧酸酯)、氫化礦物油、矽氧烷、矽烷、聚矽氧烷、亞烷基聚合物、以及聚乙二醇醚。

【0027】潤滑組成物選擇性地包含製備組成物所需的成分，例如分散劑、乳化劑、以及黏度促進劑。潤滑脂可藉由添加增稠劑來製備，例如脂肪酸的鹽類與錯合物、聚脲化合物、黏土、以及季銨膨潤土。根據潤滑劑的預期用途，可添加其他功能添加劑以增強潤滑劑的特定性質。

【0028】潤滑組成物亦可包含一或多種以下的添加劑：

1. 硼酸化及/或非硼酸化無灰分散劑
2. 其他抗氧化化合物
3. 密封膨脹組成物

4. 有機與有機金屬摩擦改質劑

5. 極壓/抗磨劑

6. 黏度改質劑

7. 流動點降低劑

8. 金屬清淨劑

9. 磷酸鹽

10. 消泡劑

11. 防銹劑

12. 銅腐蝕抑制劑

【0029】1. 硼酸化及/或非硼酸化分散劑

【0030】非硼酸化無灰分散劑可以以無油狀態為基礎，以最多 10 重量百分比的量摻入最終的流體組成物中。以下所列諸多類型的無灰分散劑為本領域所知，亦包括硼酸化無灰分散劑。

【0031】(A) "羧酸分散劑"是含有至少約 34 個，較佳至少約 54 個碳原子的羧酸醯化劑(酸、酸酐、酯等)與含氮化合物(例如胺)、有機羥基化合物(包括一元醇與多元醇的脂肪族化合物，或包括酚與萘酚的芳香族化合物)、及/或鹼性無機材料反應的反應產物。該些"羧酸分散劑"的實例描述於英國專利 1,306,529 與美國專利 US 3,219,666、US 3,316,177、US 3,340,281、US 3,351,552、US 3,381,022、US 3,433,744、US 3,444,170、US 3,467,668、US 3,501,405、US 3,542,680、US 3,576,743、US 3,632,511、US 4,234,435、Re 26,433，其引用併入本文為羧酸分散劑的揭露內容。

【0032】(B) “胺分散劑”是相對高分子量的脂肪族或脂環族鹵化物與胺，較佳聚亞烷基多胺的反應產物。其實例描述於，例如，美國專利 US 3,275,554、US 3,438,757、US 3,454,555、US 3,565,804，其引用併入本文為胺分散劑的揭露內容。

【0033】(C) “曼氏分散劑(Mannich dispersants)”是含有至少約 30 個碳原子的烷基的烷基酚與醛(特別是甲醛)、以及胺(特別是聚亞烷基多胺)的反應產物。上述材料描述於美國專利 US 3,036,003、US 3,236,770、US 3,414,347、US 3,448,047、US 3,539,633、US 3,586,629、US 3,591,598、US 3,634,515、US 3,725,480、以及 US 3,726,882，其引用併入本文為曼氏分散劑的揭露內容。

【0034】(D) 後處理分散劑藉由羧酸、胺或曼氏分散劑與試劑例如脲、硫脲、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烴取代的琥珀酸酐、腈、環氧化物、硼化合物、磷化合物、或其類似物的反應而獲得。引用美國專利 US 3,200,107、US 3,282,955、US 3,367,943、US 3,513,093、US 3,639,242、US 3,649,659、US 3,442,808、US 3,455,832、US 3,579,450、US 3,600,372、US 3,702,757、以及 US 3,708,422 併入本文為後處理分散劑的揭露內容。

【0035】(E) 聚合物分散劑是例如甲基丙烯酸癸酯、乙烯基癸基醚、以及高分子量烯烴的油溶性單體與含有極性取代基的單體例如丙烯酸氨基烷基酯或丙烯醯胺與聚(氧乙烯) -取代的丙烯酸酯的互聚物(interpolymers)。聚合物分散劑揭露於美國

專利 US 3,329,658、US 3,449,250、US 3,519,656、US 3,666,730、US 3,687,849、以及 US 3,702,300，其引用併入本文為聚合物分散劑的揭露內容。

【0036】硼酸化分散劑描述於美國專利 US 3,087,936 與 US 3,254,025，其引用併入本文為硼酸化分散劑的揭露內容。

【0037】亦包括可能的分散劑添加劑揭露於美國專利 US 5,198,133 與 US 4,857,214，其引用併入本文。該些專利的分散劑比較了烯基琥珀醯亞胺或琥珀醯亞胺無灰分散劑與磷酯或無機含磷酸或酸酐與硼化合物的反應產物。

【0038】2. 其他抗氧化化合物

【0039】如果需要，其他抗氧化劑可用於本揭露的組成物中。典型的抗氧化劑包括受阻酚抗氧化劑、二級芳香胺抗氧化劑、硫化酚抗氧化劑、油溶性銅化合物、有機鉬化合物、含磷抗氧化劑、有機硫化物、二硫化物、以及多硫化物、及其類似物。

【0040】空間位阻酚抗氧化劑的說明實例包括鄰位-烷基化酚化合物，例如 2,6-二-叔-丁基酚(2,6-di-tert-butylphenol)、4-甲基-2,6-二-叔-丁基酚(4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol)、2,4,6-三-叔-丁基酚(2,4,6-tri-tert-butylphenol)、4-(N,N-二甲基胺基甲基)-2,6-二-叔-丁基酚(4-(N,N-dimethylaminomethyl)-2,6-di-tert-butylphenol)、4-乙基-2,6-二-叔-丁基酚(4-ethyl-2,6-di-tert-butylphenol)、2,6-二苯乙烯基-4-壬基酚(2,6-distyryl-4-nonylphenol)、1,6-六亞甲基-二(3,5-二-叔-丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯)(1,6-hexamethylene-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate))、

3,5-二-叔-丁基-4-羥基氫化肉桂酸(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamic acid)、C10-C14 烷基酯(C10-C14 alkyl esters)、3,5-二-叔-丁基-4-羥基氫化肉桂酸(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamic acid)、C7-C9 烷基酯(C7-C9 alkyl esters)、3,5-二-叔-丁基-4-羥基氫化肉桂酸(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamic acid)、異辛基酯(iso-octyl ester)、3,5-二-叔-丁基-4-羥基氫化肉桂酸(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamic acid)、丁基酯(butyl ester)、3,5-二-叔-丁基-羥基氫化肉桂酸(3,5-di-tert-butyl-hydroxyhydrocinnamic acid)、甲基酯(methyl ester)、四-(3-(3,5-二-叔-丁基-4-羥基苯基)-丙醯氧基甲基)甲烷(tetrakis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxymethyl)methane)、硫代二乙烯-二(3,5-二-叔-丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯)(thiodiethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate))、十八烷基-3,5-二-叔-丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯(octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)、N,N'-二(3,5-二-叔-丁基-4-羥基苯基丙醯基)六亞甲基二胺(N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylene diamine)、N,N'-二(3,5-二-叔-丁基-4-羥基苯基丙醯基)三亞甲基二胺(N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)trimethylene diamine)、N,N'-二(3,5-二-叔-丁基-4-羥基苯基丙醯基)肼(N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl) hydrazine)、及其類似物與同系物。兩或多種受阻酚化合物的混合物亦適用。

【0041】用於本揭露組成物中其他較佳的受阻酚抗氧化劑是亞甲基架橋的烷基酚，其可單獨使用或彼此組合使用，或與空間位阻的非架橋酚類化合物組合使用。示例性的亞甲基架橋化合物包括 4,4'-亞甲基-二(6-叔丁基-鄰-甲酚)(4,4'-methylene-bis(6-tert-butyl-o-cresol))、4,4'-亞甲基-二(2-叔戊基

-鄰-甲酚)(4,4'-methylene-bis(2-tert-amyl-o-cresol))、2,2'-亞甲基-二(4-甲基-6-叔丁基酚)(2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-tert-butylphenol))、4,4'-亞甲基-二(2,6-二-叔丁基酚)(4,4'-methylene-bis(2,6-di-tert-butylphenol))、及其類似化合物。特別優選的是亞甲基架橋的烷基酚混合物，例如描述於美國專利US 3,211,652，其引用併入本文。

【0042】胺抗氧化劑，特別是油溶性芳香族二級胺亦可用於本揭露的組成物中。雖芳香族二級單胺為優選，然，芳香族二級多胺亦可適用。示例性的芳香族二級單胺包括二苯胺、含有1或2個各自具有至多約16個碳原子的烷基取代基的烷基二苯胺、苯基-β-萘胺、以及苯基-α-萘胺。

【0043】優選類型的芳香族胺抗氧化劑是如下通式的烷基化二苯胺：

【0044】R_1-C_6H_4-NH-C_6H_4-R_2

【0045】通式中，R_1為具有4至12個碳原子(更佳為8或9個碳原子)的烷基(較佳為支鏈烷基)，R_2為氫原子或具有4至12個碳原子(更佳為8或9個碳原子)的烷基(較佳為支鏈烷基)。最佳是，R_1與R_2相同。一種這樣的優選化合物可商購NAUGALUBE® 438L獲得，該材料被認為主要是4,4'-二壬基二苯胺(即，二(4-壬基苯基)胺)，其壬基為分支型。另一種這樣的優選化合物可商購VANLUBE® 961或IRGANOX® L57獲得，所述材料被認為是丁基化與辛基化的烷基化二苯胺混合物。

【0046】另一種有用類型的抗氧化劑是2,2,4-三甲基-1,2-

二氫喹啉(2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline，TMDQ)聚合物及其含有芳香化末端單元的同系物，例如在美國專利 US 6,235,686 中所描述者，其引用併入本文。

【0047】針對該些烷基化三唑二苯胺衍生物特別有用的抗氧化劑應用描述於 2016 年 3 月 16 日公開的美國專利 US 2016/0068781，其教導烷基化苯基-α-萘胺、烷基化三唑二苯胺衍生物、以及亞甲基-二(二-正丁基二硫代氨基甲酸酯)(methylene-bis(di-n-butyldithiocarbamate))的組合。

【0048】不同抗氧化劑的混合物亦可適用。

【0049】3. 密封膨脹組成物

【0050】被設計成保持密封柔軟的組成物在本領域中亦是眾所周知的。優選的密封膨脹組成物為異癸基環丁碸(isodecyl sulfolane)。密封膨脹劑較佳以約 0.1 至 3 重量百分比摻入組成物中。取代的 3-烷氧基環丁碸揭露於美國專利 US 4,029,587，其引用併入本文。

【0051】4. 摩擦改質劑

【0052】摩擦改質劑亦是本領域技術人員公知的。摩擦改質劑的有用列表載於美國專利 US 4,792,410，其引用併入本文。美國專利 US 5,110,488 揭露脂肪酸的金屬鹽，特別是鋅鹽，其引用併入本文。有用的摩擦改質劑包括脂肪亞磷酸酯、脂肪酸醯胺、脂肪環氧化物、硼酸化脂肪環氧化物、脂肪胺、甘油酯、硼酸化甘油酯烷氧基化脂肪胺、硼酸化烷氧基化脂肪胺、脂肪酸金屬鹽、硫化烯烴、脂肪咪唑啉、二硫代氨基甲酸鉬(例如，美國專利 US 4,259,254，其引用併入本文)、鉬酸酯(例

如，美國專利 US 5,137,647 與 US 4,889,647，均引用併入本文)、具有硫供體的鉬酸胺(例如，美國專利 US 4,164,473，其引用併入本文)、及其混合物。

【0053】優選的摩擦改質劑為上述包含硼含量的硼酸化脂肪環氧化物。摩擦改質劑較佳以 0.1 至 10 重量百分比的量包含於組成物中，且可為單一摩擦改質劑或兩種或更多種的混合物。

【0054】5. 極壓/抗磨劑

【0055】可加入二烷基二硫代磷酸琥珀酸酯(dialkyl dithiophosphate succinates)以提供抗磨損保護。較佳加入鋅鹽，如二硫代磷酸(phosphorodithioic acids)或二硫代氨基甲酸(dithiocarbamic acid)的鋅鹽。其中使用的優選化合物為鋅、二異辛基二硫代磷酸鹽(diisooctyl dithiophosphate)、二苄基二硫代磷酸鋅(zinc dibenzyl dithiophosphate)、以及戊基二硫代氨基甲酸(amyl dithiocarbamic acid)。與鋅鹽相同重量百分比範圍，且在潤滑組成物中產生抗磨/極壓效能的亦包括二丁基氫亞磷酸酯(dibutyl hydrogen phosphite，DBPH)、三苯基單硫代磷酸酯(triphenyl monothiophosphate)、以及藉由二丁基胺-二硫化碳(dibutyl amine-carbon disulfide)與丙烯酸的甲基酯反應形成的硫代氨基甲酸酯(thiocarbamate ester)。硫代氨基甲酸酯描述於美國專利 US 4,758,362，含磷金屬鹽描述於美國專利 US 4,466,894，兩專利均引用併入本文。銻或鉛鹽亦可用於極壓。較佳的鹽是二硫代氨基甲酸鹽，例如二戊基二硫代氨基甲酸銻。可使用的商業抗磨劑與極壓劑的例子包括全由 Vanderbilt

Chemicals，LLC 製造的 VANLUBE® 727、VANLUBE® 7611M、VANLUBE® 9123、VANLUBE® 871、以及 VANLUBE® 981。磷酸三芳基酯亦可作為抗磨添加劑，包括磷酸三苯酯、磷酸三甲酚酯、以及磷酸三丁基苯基酯。

【0056】6. 黏度改質劑

【0057】黏度改質劑(VM)與分散黏度改質劑(DVM)是公知的。黏度改質劑(VM)與分散黏度改質劑(DVM)的例子是聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚烯烴、苯乙烯-馬來酸酯共聚物、以及類似的聚合物質，包括均聚物、共聚物、以及接枝共聚物。黏度改質劑摘要於美國專利 US 5,157,088、US 5,256,752、以及 US 5,395,539，其引用併入本文。較佳來說，黏度改質劑(VM)及/或分散黏度改質劑(DVM)以最多 10 重量百分比摻入完全配製的組成物中。

【0058】7. 流動點降低劑(PPD)

【0059】該些組分特別可用於改善潤滑油的低溫品質。較佳的流動點降低劑為烷基萘。流動點降低劑揭露於美國專利 US 4,880,553 與 US 4,753,745，其引用併入本文。流動點降低劑(PPD)通常應用於潤滑組成物以降低於低溫所測的黏度以及降低剪切速率。流動點降低劑較佳以 0.1 至 5 重量百分比的範圍使用。

【0060】8. 清淨劑

【0061】潤滑組成物在許多例子中較佳包括清淨劑。此處所使用的清淨劑較佳為有機酸的金屬鹽。清淨劑的有機酸部分較佳為磺酸鹽、羧酸鹽、酚鹽或水楊酸鹽。清淨劑的金屬部分

較佳為鹼金屬或鹼土金屬。優選的金屬為鈉、鈣、鉀、以及鎂。較佳來說，清淨劑是高鹼性的，此意味著與形成中性金屬鹽所需的金屬量相比，存在化學計量過量的金屬。

【0062】較佳的高鹼性有機鹽是具有基本親油特性並由有機材料所形成的磺酸鹽。有機磺酸鹽是潤滑劑與清淨劑領域中公知的材料。磺酸鹽化合物較佳包含平均約 10 至 40 個碳原子，更佳平均約 12 至 36 個碳原子，最佳平均約 14 至 32 個碳原子。同樣地，酚鹽、草酸鹽、以及羧酸鹽較佳具有基本上親油的性質。

【0063】清淨劑的實例載於美國專利 US 2,228,654、US 2,250,188、US 2,252,663、US 2,865,956、US 3,150,089、US 3,256,186、以及 US 3,410,798，其引用併入本文。使用於組成物中高鹼性鹽的量較佳約為 0.1 至 10 重量百分比，以無油為基礎。高鹼性鹽通常在無油基礎上由 TBN 範圍介於 10-600 的約 50%的油所構成。硼酸化與非硼酸化的高鹼性清淨劑描述於美國專利 US 5,403,501 與 US 4,792,410，其引用併入本文為相關的揭露內容。

【0064】9. 磷酸鹽

【0065】較佳來說，潤滑組成物亦可包括含量較佳為 0.002 至 1.0 重量百分比的至少一磷酸、磷酸鹽、磷酸酯、或其包括含硫類似物的衍生物。磷酸、鹽、酯或其衍生物包括選自磷酸酯或其鹽類、亞磷酸酯、含磷醯胺、含磷羧酸或酯、含磷醚、及其混合物的化合物。

【0066】在一實施例中，磷酸、酯或衍生物可為磷酸、磷

酸酯、磷酸鹽或其衍生物。磷酸包括磷酸、膦酸、次膦酸、以及包含二硫代磷酸的硫代磷酸，以及單硫代磷酸，硫代次膦酸、以及硫代膦酸。

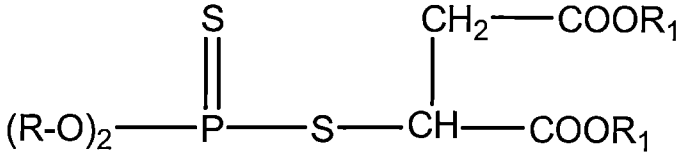
【0067】一類化合物為 O,O-二烷基-二硫代磷酸酯與馬來酸或富馬酸的酯的加合物。所述化合物可藉由美國專利 US 3,359,203 中所述的已知方法所製備。例如 O,O-二(2-乙基己基)-S-(1,2-二羧基丁氧基乙基)二硫代磷酸酯。

【0068】可用於本揭露的另一類化合物為羧酸酯的二硫代磷酸酯。較佳為具有 2 至 8 個碳原子的烷基酯，例如 3-[[二(1-甲基乙氧基)膦基硫基]硫基]丙酸乙酯。

【0069】用於本揭露的第三類無灰二硫代磷酸鹽包括：

【0070】(i) 以下通式所示者

【0071】



【0072】通式中，R 與 R_1 獨立地選自具有 3 至 8 個碳原子的烷基(商購 VANLUBE 7611M 獲得，由 Vanderbilt Chemicals，LLC 提供)。

【0073】(ii) 羧酸的二硫代磷酸酯，例如商購 IRGALUBE® 63 獲得，由 BASF Corp.提供。

【0074】(iii) 三苯基硫代磷酸酯，例如商購 IRGALUBE® TPPT 獲得，由 BASF Corp.提供。

【0075】10. 消泡劑

【0076】消泡劑在本領域中是公知的，如矽氧烷或氟矽氧

烷組成物。該種消泡劑可取得自 Dow Corning Corporation 與 Union Carbide Corporation。優選的氟矽氧烷消泡產品為 Dow FS-1265。優選的矽氧烷消泡產品為 Dow Corning DC-200 與 Union Carbide UC-L45。此外，亦可包括可從 OSI Specialties, Inc，Farmington Hills，Michigan 獲得的矽氧烷聚醚共聚物消泡劑。一種這樣的材料以 SILWET-L-7220 販售。消泡產品較佳以 5 至 80ppm 的含量包含在本揭露的組成物中，其活性成分不含油。

【0077】11. 防銹劑

【0078】防銹劑的實施例包括烷基萘磺酸的金屬鹽(alkylnaphthalenesulfonic acids)。

【0079】12. 銅腐蝕抑制劑

【0080】可選擇性加入的銅腐蝕抑製劑的實施例包括噻唑、三唑、以及噻二唑。該些化合物的實施例包括苯併三唑、甲苯基三唑、辛基三唑、癸基三唑、十二烷基三唑、2-巰基苯併噻唑、2,5-二巰基-1,3,4-噻二唑、2-巰基-5-烴硫基-1,3,4-噻二唑、2-巰基-5-烴基二硫代-1,3,4-噻二唑、2,5-二(烴硫基)-1,3,4-噻二唑、以及 2,5-二(烴基二硫代)-1,3,4-噻二唑。

【0081】以下實施例目的為闡述本發明，並非用以限定本發明。除非另有指明，所有百分比例與含量皆指重量。

【0082】實施例

【0083】烷基化二苯胺之製備

【0084】實施例 A

【0085】使用 22wt%的 Fulcat 220 催化劑，以 1-辛烯對二

苯胺進行烷基化。在配備有溫度探針、加料漏斗、設置有迴流冷凝器與頂部攪拌器的 Dean Stark 的 500mL 四頸圓底燒瓶中，加入二苯胺(100g，0.585mol)與黏土催化劑 Fulcat 220 (15g)。將反應混合物快速混合並於氮氣下加熱至 130-135℃。於 135℃下滴加 1-辛烯(193g，1.685mol) 2 小時。於加入 1-辛烯後，將反應混合物於 135-140℃持續攪拌 12 小時。加入更多的 Fulcat 催化劑(7.5g)並於 135℃下持續加熱另一 14 小時。定期取 1mL 反應樣品於 GCMS 以檢查反應進程。於 26 小時後，將反應混合物冷卻至室溫並過濾之。使用真空吸水器蒸餾濾液，以移除過量烯烴。分離琥珀色油(158.85g)。各種反應混合物與最終產物的 GCMS 分析於表 1 中提供。如表所示，所有二苯胺於 22 小時後反應完，琥珀色油產物由 68.48%的單-線性辛基化二苯胺以及 31.54%的二-線性辛基化二苯胺所組成。此為製備三唑衍生物的期待產物，因產物中無未反應的二苯胺。

【0086】實施例 A: GCMS 定時數據: 使用 22wt%的 fulcat 220 進行烷基化

表 1

	時間(小時)									
化學品	2	4	8	12	16	20	22	24	26	蒸餾液
1-辛烯	40.79	36.22	26.07	14.01	24.44	10.73	10.72	3.64	1.56	0
二苯胺	30.49	19.53	8.42	4.81	1.02	0.24	0	0	0	0
總單烷基	19.26	30.08	43.77	58.95	44.63	51	49.98	43.04	43.51	68.48
總二烷基	0	0.88	3.85	4.83	8.52	9.37	16.14	17.12	19.41	31.54

【0087】實施例 B

【0088】使用 30wt%的 Fulcat 220 催化劑，以 1-辛烯對二苯胺進行烷基化。在配備有溫度探針、加料漏斗、設置有迴流

冷凝器與頂部攪拌器的 Dean Stark 的 500mL 四頸圓底燒瓶中，加入二苯胺(100g，0.585mol)與黏土催化劑 Fulcat 220 (30g)。將反應混合物快速混合並於氮氣下加熱至 130-135℃。於 135℃下滴加 1-辛烯(193g，1.685mol) 2 小時。於加入 1-辛烯後，將反應混合物混合並於 135-140℃迴流 25 小時。定期取 1mL 反應樣品於 GCMS 以檢查反應進程。於 25 小時後，將反應混合物冷卻至室溫並過濾之。使用真空吸水器餾除過量烯烴。分離淡粉色油(200.18g)。各種反應混合物與最終產物的 GCMS 分析於表 2 中提供。如表所示，所有二苯胺於 15 小時後反應完，淡粉色油產物由 29.86%的單-線性辛基化二苯胺、63.15%的二-線性辛基化二苯胺、以及 7%的三-線性辛基化二苯胺所組成。此為製備三唑衍生物的期待產物，因產物中無未反應的二苯胺。

【0089】實施例 B: GCMS 定時數據: 使用 30wt%的 fulcat 220 進行烷基化 25 小時

表2

	時間(小時)					
化學品	5	10	15	20	25	蒸餾液
1-辛烯	1.34	6.89	7.1	8.36	8.48	0
二苯胺	8.38	5.28	0	0	0	0
總單烷基	62.83	59.85	50.59	51.79	20.17	29.86
總二烷基	7.77	12.19	29.09	26.43	38.18	63.15
總三烷基	0	0	1.45	1.4	3.3	7

【0090】實施例 C

【0091】使用 30wt%的 Fulcat 220 催化劑，以 1-辛烯對二苯胺進行烷基化。在配備有溫度探針、加料漏斗、設置有迴流

冷凝器與頂部攪拌器的 Dean Stark 的 500mL 四頸圓底燒瓶中，加入二苯胺(100g，0.585mol)與黏土催化劑 Fulcat 220 (30g)。將混合物於氮氣下加熱至 130-135℃。滴加 1-辛烯(193g，1.685mol) 2 小時。於加入 1-辛烯後，將反應混合物混合並於 135-140℃迴流 25 小時。定期取 1mL 反應樣品於 GCMS 以檢查反應進程。於 25 小時後，將反應混合物冷卻至室溫並過濾之。使用真空吸水器蒸餾濾液，以移除過量烯烴。分離深粉色油(209g)。各種反應混合物與最終產物的 GCMS 分析於表 3 中提供。如表所示，所有二苯胺於 20 小時後反應完，深粉色油產物由 50.39%的單-線性辛基化二苯胺、47.22%的二-線性辛基化二苯胺、以及 2.4%的三-線性辛基化二苯胺所組成。此為製備三唑衍生物的期待產物，因產物中無未反應的二苯胺。

【0092】實施例 C: GCMS 定時數據: 使用 30wt%的 fulcat 220 進行烷基化 30 小時

表 3

	時間(小時)						
化學品	5	10	15	20	25	30	蒸餾液
1-辛烯	10.67	11.69	4.21	5.65	1.69	0	0
二苯胺	10	2.04	0.23	0	0	0	0
總單烷基	68.22	61.81	64.84	43.33	40.43	24.99	50.39
總二烷基	5.06	9.02	11.53	18.72	21.75	24.38	47.22
總三烷基	0	0	0	0.65	1.39	1.82	2.4

【0093】實施例 D

【0094】使用 30wt%的 Fulcat 220 催化劑，以 1-庚烯對二苯胺進行烷基化。在配備有溫度探針、加料漏斗、設置有迴流冷凝器與頂部攪拌器的 Dean Stark 的 500mL 四頸圓底燒瓶

中，加入二苯胺(100g，0.585mol)與黏土催化劑 Fulcat 220 (30g)。將混合物於氮氣下加熱至 95℃。滴加 1-庚烯(168g，1.685mol) 2 小時。於加入 1-庚烯後，將反應混合物混合並於 95℃迴流 25 小時。定期取 1mL 反應樣品於 GCMS 以檢查反應進程。於 25 小時後，將反應混合物冷卻至室溫並過濾之。使用真空吸水器蒸餾濾液，以移除過量的 1-庚烯。分離粉色固體(113.45g)。各種反應混合物與最終產物的 GCMS 分析於下表中提供。如表 4 所示，於 25 小時後，顯著量的未反應二苯胺殘留，主要是由於，與 1-辛烯相比，1-庚烯的較低沸點/迴流溫度所造成的較低反應溫度。因此，當使用 7-碳烯烴時，上述對 8 碳烯烴的直接方法無法產生期待的產物。固體產物由 50.36%的未反應二苯胺、49.31%的單-線性庚基化二苯胺、以及僅 0.32%的二-線性庚基化二苯胺組成。由於高程度的未反應二苯胺，該產物不適於製備三唑衍生物。

【0095】實施例 D: GCMS 定時數據: 使用 30wt%的 fulcat 220、1-庚烯進行烷基化 25 小時

表4

	時間(小時)					
化學品	**5**	**10**	**15**	**20**	**25**	蒸餾液
1-庚烯	0	0	0	0	0	0
二苯胺	98.27	96.68	85	67.09	56.62	50.36
總單烷基	1.73	3.32	15.01	32.9	43.21	49.31
總二烷基	0	0	0	0	0.18	0.32

【0096】烷基化 1,2,4-三唑二苯胺衍生物之製備

【0097】實施例 1

【0098】1-(N,N-二(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)胺基甲

基)-1,2,4-三唑(1-(N,N-bis(4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl) aminomethyl)-1,2,4-triazole)之製備

【0099】在裝有溫度探針、頂置式攪拌器與 Dean Stark 裝置的 500mL 三頸圓底燒瓶中，加入 VANLUBE® 81 (二辛基化二苯胺)(150g，0.381mol)、1,2,4-三唑(26.5g，0.383mol)、多聚甲醛(12.5g，0.383mol)、以及水(7g，0.388mol)。將混合物快速混合並於氮氣下加熱至 100-105℃。於 100℃繼續混合 1 小時。於 1 小時後，施加真空吸水器，將反應溫度提升至 120℃。將反應混合物於該溫度下保持 1 小時。回收預期量的水，表明反應完全。將反應混合物冷卻至 90℃，並轉移至容器中。分離淡琥珀色油(175g)。^{1}H-NMR $CDCl_3$ δ ppm - 0.74 (s, 18H), 1.35 (s, 12H), 1.71 (s, 4H), 6.02 (s, 2H, CH2), 6.99 (d, aromatic, 2H), 7.01 (d, aromatic, 2H), 7.29 (d, aromatic 2H), 7.31 (d, aromatic, 2H), 7.96 (2s, triazole C3 and C5, 2H)。^{13}C-NMR in $CDCl_3$ δ ppm - 151.12 (C3 triazole), 144.47 (C5 triazole), 143 (aromatic C), 142.52 (aromatic C), 127(aromatic CH), 120.28(aromatic CH), 66.08 (CH2), 56.69, 37.79 (CH2), 32.07 (CH2), 31.55 (CH2), 31.26 (CH2)。

【0100】實施例 2

【0101】混合型丁基/辛基化 1,2,4-三唑二苯胺衍生物(mixed butylated/octylated diphenylamine derivative of 1,2,4-triazole)之製備

【0102】在裝有溫度探針、頂置式攪拌器與 Dean Stark 裝置的 500mL 三頸圓底燒瓶中，加入 VANLUBE® 961 (混合型丁

基/辛基化二苯胺)(150g，0.506mol)、1,2,4-三唑(35g，0.506mol)、多聚甲醛(16.5g，0.50mol)、以及水(9.3g，0.516mol)。將混合物快速混合並於氮氣下加熱至100-105℃。於100℃繼續混合1小時。於1小時後，施加真空吸水器，將反應溫度提升至120℃。將反應混合物於該溫度下保持1小時。回收預期量的水，表明反應完全。將反應混合物冷卻至90℃，並轉移至容器中。分離淡琥珀色油(185.26g)。

【0103】實施例3

【0104】壬基化1,2,4-三唑二苯胺衍生物(nonylated diphenylamine derivative of 1,2,4-triazole)之製備

【0105】在裝有溫度探針、頂置式攪拌器與結合有迴流冷凝器的Dean Stark聯合裝置的500mL三頸圓底燒瓶中，加入NAUGALUBE® 438L (二壬基化二苯胺)(200g，0.474mol)、1,2,4-三唑(32.8g，0.474mol)、多聚甲醛(16.3g，0.49mol)、以及水(9.0g，0.49mol)。將混合物快速混合並於氮氣下加熱至100-105℃。於100℃繼續混合1小時。於1小時後，施加真空吸水器，將反應溫度提升至120℃。將反應混合物於該溫度下保持1小時。回收預期量的水，表明反應完全。將反應混合物冷卻至90℃，並轉移至容器中。分離淡粉色黏稠狀油(215.98g)。

【0106】實施例4A

【0107】三唑衍生物之製備(由實施例A之線性辛基化二苯胺)

【0108】在裝有溫度探針、頂置式攪拌器與Dean Stark裝置的500mL三頸圓底燒瓶中，加入實施例A的線性辛基化二

苯胺(150g，0.535mol)、1,2,4-三唑(36.8g，0.532mol)、多聚甲醛(18g，0.55mol)、以及水(9.8g，0.544mol)。將混合物快速混合並於氮氣下加熱至 100-105℃。於 100℃繼續混合 1 小時。於 1 小時後，施加真空吸水器，將反應溫度提升至 120℃。將反應混合物於該溫度下保持 1 小時。回收預期量的水，表明反應完全。將反應混合物冷卻至 90℃，並轉移至容器中。分離琥珀色半固液產物(187.5g)。

【0109】實施例 5B

【0110】三唑衍生物之製備(由實施例 B 之線性辛基化二苯胺)

【0111】在裝有溫度探針、頂置式攪拌器與 Dean Stark 聯合裝置的 500mL 三頸圓底燒瓶中，加入實施例 B 的線性辛基化二苯胺(150g，0.471mol)、1,2,4-三唑(33.0g，0.477mol)、多聚甲醛(15.8g，0.484mol)、以及水(9.0g，0.499mol)。將混合物快速混合並於氮氣下加熱至 100-105℃。於 100℃繼續混合 1 小時。於 1 小時後，施加真空吸水器，將反應溫度提升至 120℃。將反應混合物於該溫度下保持 1 小時。回收預期量的水，表明反應完全。將反應混合物冷卻至 90℃，並轉移至容器中。分離暗紅色液體(184.05g)。

【0112】實施例 6C

【0113】三唑衍生物之製備(由實施例 C 之線性辛基化二苯胺)

【0114】在裝有溫度探針、頂置式攪拌器與 Dean Stark 裝置的 500mL 三頸圓底燒瓶中，加入實施例 C 的線性辛基化二

苯胺(150g，0.514mol)、1,2,4-三唑(35.5g，0.514mol)、多聚甲醛(17.2g，0.527mol)、以及水(9.4g，0.522mol)。將混合物快速混合並於氮氣下加熱至 100-105℃。於 100℃繼續混合 1 小時。於 1 小時後，施加真空吸水器，將反應溫度提升至 120℃。將反應混合物於該溫度下保持 1 小時。回收預期量的水，表明反應完全。將反應混合物冷卻至 90℃，並轉移至容器中。分離暗紅色液體(188.52g)。

【0115】實施例 7D

【0116】三唑衍生物之製備(由實施例 D 之線性庚基化二苯胺)

【0117】在裝有溫度探針、頂置式攪拌器與 Dean Stark 裝置的 500mL 三頸圓底燒瓶中，加入實施例 D 的線性庚基化二苯胺(100g，0.514mol)、1,2,4-三唑(35.5g，0.514mol)、多聚甲醛(17.2g，0.527mol)、以及水(9.4g，0.522mol)。將混合物快速混合並於氮氣下加熱至 100-105℃。於 100℃繼續混合 1 小時。於 1 小時後，施加真空吸水器，將反應溫度提升至 120℃。將反應混合物於該溫度下保持 1 小時。回收預期量的水，表明反應完全。將反應混合物冷卻至 90℃，並轉移至容器中。分離琥珀色液體(138.25g)。

【0118】烷基化二苯胺之揮發性研究

【0119】對製備的各種烷基化二苯胺樣品進行揮發性研究。使用 TA Instruments Model Q500 熱重量分析儀，於氮氣下測定揮發性。每次分析的樣品大小約為 11mg。以從環境溫度開始並於 800℃結束的 20℃/分鐘的溫度梯度程序進行測

試。試驗的樣品為：實施例 A、實施例 B、實施例 C、以及實施例 D。此外，測試兩種商業烷基化二苯胺樣品：NAUGALUBE® 438L (商業壬基化二苯胺)以及 VANLUBE® 961 (商業丁基/辛基化二苯胺)。測定樣品於 10%重量損失、50%重量損失、以及 90%重量損失時的溫度。結果繪製於第 2 圖。上述結果清楚說明了辛基化與壬基化二苯胺相對於庚基化二苯胺有顯著降低的揮發性，使其更有利作為潤滑劑的添加劑。庚基化二苯胺的高揮發性是由於兩個因素所導致：第一，庚基化產物相對於辛基化與壬基化產物有較低的分子量，第二，與辛烯與壬烯型烯烴相比，由於其沸點低得多，使得庚烯為主的烯烴在產生烷基化產物的反應性上明顯較差。因此，庚基化二苯胺本質上就難以製備且具有相當高的揮發性。

【0120】烷基化 1,2,4-三唑二苯胺衍生物之揮發性研究

【0121】對各種烷基化三唑二苯胺衍生物進行揮發性研究。使用 TA Instruments Model Q500 熱重量分析儀，於氮氣下測定揮發性。每次分析的樣品大小約為 11mg。以從環境溫度開始並於 800℃結束的 20℃/分鐘的溫度梯度程序進行測試。試驗的樣品為：實施例 1、實施例 2、實施例 3、實施例 4A、實施例 5B、實施例 6C、以及實施例 7D。測定樣品於 10%重量損失、50%重量損失、以及 90%重量損失時的溫度。結果繪製於第 3 圖。上述結果清楚說明了辛基化與壬基化三唑二苯胺衍生物相對於庚基化三唑二苯胺衍生物有顯著降低的揮發性，使其更有利作為潤滑劑的添加劑。庚基化三唑二苯胺衍生物的高揮發性是由於兩個因素所導致：第一，庚基化產物相對

於辛基化與壬基化產物有較低的分子量，第二，與辛烯與壬烯型烯烴相比，由於其沸點低得多，使得庚烯為主的烯烴在產生烷基化產物的反應性上明顯較差。因此，庚基化三唑二苯胺衍生物本質上就難以製備且具有相當高的揮發性。

【0122】烷基化三唑二苯胺衍生物之製備(於合成酯稀釋劑中)

【0123】實施例 8

【0124】1-[二-(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑(1-[di-(4-octylphenyl)aminomethyl]triazole)之製備(於合成酯中)

【0125】將 HATCOL® 2965 合成酯油(47.8g)、1,2,4-三唑(7.0g)、4,4'-二辛基二苯胺(VANLUBE® 81，39.3g)、以及多聚甲醛(3.0g)加入 500mL 的 3 頸反應燒瓶中，其裝配有溫度控制器、攪拌器、以及冷凝器。將混合物預熱至 120℃ 1 小時，以產生均勻溶液。隨後將反應溫度提升至 125℃，並於燒瓶上施加真空抽氣。將反應於 125℃ 下保持 3 小時。反應完成後，於 120℃ 下過濾反應產物。所得產物含有約 50%的 HATCOL®合成稀釋油，且其氮含量為 5.6wt%。

【0126】實施例 9

【0127】1-[二-(4-混合型丁基/辛基苯基)胺基甲基]三唑(1-[di-(4-mixed butyl/octylphenyl)aminomethyl]triazole)之製備(於合成酯中)

【0128】將 HATCOL® 2965 合成酯油(40.7g)、1,2,4-三唑(7.3g)、丁基/辛基化二苯胺(VANLUBE® 961，32.2g)、以及多聚甲醛(3.0g)加入 500mL 的 3 頸反應燒瓶中，其裝配有溫度控

制器、攪拌器、以及冷凝器。將混合物預熱至 120℃1 小時，以產生均勻溶液。隨後將反應溫度提升至 125℃，並於燒瓶上施加真空抽氣。將反應於 125℃下保持 3 小時。反應完成後，於 120℃下過濾反應產物。所得產物含有約 50%的 HATCOL® 合成稀釋油，且其氮含量為 6.9wt%。

【0129】實施例 10

【0130】1-(N,N-二(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)胺基甲基)-1,2,4-三唑(1-(N,N-bis(4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl) aminomethyl)-1,2,4-triazole)之製備(於 50%加工油中)

【0131】在裝有溫度探針、頂置式攪拌器與 Dean Stark 裝置的 500mL 三頸圓底燒瓶中，加入 VANLUBE® 81 (二辛基二苯胺)(62.5g，0.158mol)、1,2,4-三唑(11.0g，0.158mol)、多聚甲醛(5.5g，0.158mol)、水(3g，0.166mol)、以及加工油(37.7g)。將混合物快速混合並於氮氣下加熱至 100-105℃。於 100℃繼續混合 1 小時。於 1 小時後，施加真空吸水器，將反應溫度提升至 120℃。將反應混合物於該溫度下保持 1 小時。回收預期量的水，表明反應完全。將反應混合物冷卻至 90℃，並轉移至容器中。分離淡琥珀色液體(102.93g)。

【0132】實施例 11

【0133】混合型丁基/辛基化 1,2,4-三唑二苯胺衍生物(mixed butylated/octylated diphenylamine derivative of 1,2,4-triazole)之製備(於 50%加工油中)

【0134】在裝有溫度探針、頂置式攪拌器與 Dean Stark 裝置的 500mL 三頸圓底燒瓶中，加入 VANLUBE® 961 (混合型丁

基/辛基化二苯胺)(60g，0.201mol)、1,2,4-三唑(13.9g，0.200mol)、多聚甲醛(6.8g，0.207mol)、水(3.8g，0.208mol)、以及加工油(77g)。將混合物快速混合並於氮氣下加熱至100-105℃。於100℃繼續混合1小時。於1小時後，施加真空吸水器，將反應溫度提升至120℃。將反應混合物於該溫度下保持1小時。回收預期量的水，表明反應完全。將反應混合物冷卻至90℃，並轉移至容器中。分離深琥珀色液體(138.86g)。

【0135】實施例12

【0136】1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]甲苯三唑(1-[di(4-octylphenyl)aminomethyl]tolutriazole)之製備

【0137】在裝有溫度探針、頂置式攪拌器與Dean Stark裝置的500mL三頸圓底燒瓶中，加入VANLUBE® 81 (190.0g，0.482mol)、甲苯三唑(65.0g，0.488mol)、多聚甲醛(15.7g，0.481mol)、以及水(8.7g，0.483mol)。將混合物快速混合並於氮氣下加熱至100-105℃。於100℃繼續混合1小時。於1小時後，施加真空吸水器，將反應溫度提升至120℃。將反應混合物於該溫度下保持1小時。回收預期量的水，表明反應完全。將反應混合物冷卻至90℃，並轉移至容器中。分離輕油，其於室溫下結晶成固體物質(265.62g)。

【0138】烷基化三唑二苯胺衍生物之物理形式

【0139】於較長時間內觀察以下樣品形成渾濁、結晶或脫落。結果列於表5中。上述結果清楚表明烷基化三唑二苯胺衍生物於較長儲存條件下保持透明液體或透明油。然而，類似的烷基化甲苯三唑二苯胺衍生物卻為純固體或於50%加工油中

稀釋時極易形成晶體。

表5

樣品	說明	稀釋	初始外觀	存儲時間	存儲後外觀
實施例 8	辛基化三唑二苯胺衍生物	於 50%酯中	澄清棕色液體	24 個月	澄清棕色液體
實施例 9	混合型丁基/辛基化三唑二苯胺衍生物	於 50%酯中	澄清暗棕色液體	24 個月	澄清暗棕色液體
實施例 10	辛基化三唑二苯胺衍生物	於 50% 加工油中	澄清淡棕色液體	4 個月	澄清淡棕色液體
實施例 11	混合型丁基/辛基化三唑二苯胺衍生物	於 50% 加工油中	澄清棕色液體	4 個月	澄清棕色液體
實施例 2	混合型丁基/辛基化三唑二苯胺衍生物	無	澄清暗棕色黏稠油狀物	4 個月	澄清暗棕色黏稠油狀物
實施例 1	辛基化三唑二苯胺衍生物	無	澄清棕色油	4 個月	澄清棕色油
實施例 3	壬基化三唑二苯胺衍生物	無	澄清黃色黏稠油狀物	3 個月	澄清黃色黏稠油狀物
實施例 12	辛基化甲苯三唑二苯胺衍生物	無	固體	3 個月	固體
VANLUBE® 887 (比較例)	辛基化甲苯三唑二苯胺衍生物	於 50% 加工油中	澄清淡琥珀色液體	商業產品於短時間儲存時易形成晶體	

【0140】烷基化三唑二苯胺衍生物之抗氧化評價及與烷基化甲苯三唑二苯胺衍生物之比較

【0141】旋轉壓力容器氧化試驗(RPVOT，ASTM D 2272)是一種渦輪機油氧化試驗，作為已知組成的新的與使用過的渦輪機油的品質控制工具，以及評估實驗油氧化穩定性的研究工具。該試驗評價了渦輪機油在升高的溫度與氧氣壓力下以及在銅線圈氧化催化劑與水的存在下的氧化穩定性。旋轉玻璃壓力

容器提供了最大的油-氧接觸。結果報導為氧氣壓力降低 25psi 的時間。將測試油、銅線圈、以及水置於玻璃氧化壓力容器中。將容器密封並加壓至 90psi 的氧氣。將加壓容器置於保持在 150 ℃的高溫浴中，並在整個試驗期間連續旋轉。此測試為監測氧的消耗。從試驗開始到容器壓力下降 25psi 的時間被定義為氧化壽命或氧化誘導時間。

【0142】第 1 圖：在第 1 圖中，可看出，根據亞甲基-二(二正丁基二硫代氨基甲酸酯)(methylene-bis(di-n-butyldithiocarbamate))的添加，預期的抗氧化效果沿著直的虛線。雖就抗氧化的協同效應而言確實落在高於 1:1 的比例，然而，令人驚訝的是，與甲基三唑衍生物相比，三唑衍生物的協同抗氧化效果顯著更大。此外，與甲苯三唑衍生物{1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]甲苯三唑}相比，當使用三唑衍生物{1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑}時，其在美國專利 US 6,743,759 測試範圍內的抗氧化協同效應大得多。注意第 1 圖：

【0143】(1) 具有三角形點的虛線是直接從美國專利 US 6,743,759 的第 1 圖獲得的評估結果。

【0144】(2) 具有方點的虛線是在如美國專利 US 6,743,759 所報導的相同條件下重新測試的結果。

【0145】(3) 具有鑽石點的實線以 1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑 (1-[di(4-octylphenyl)aminomethyl]triazole) 取代 1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]甲苯三唑 (1-[di(4-octylphenyl)aminomethyl]tolutriazole)，代表本揭露。

【0146】參考下表 6，藉由添加適量的亞甲基-二(二正丁基

二硫代氨基甲酸酯)-"DTC"與 1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]甲苯三唑-"甲苯三唑衍生物"或 1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑-"三唑衍生物"至基礎油(Exxon 150，Exxon Corp.製造)，製備共混物 A-P。亞甲基-二(二正丁基二硫代氨基甲酸酯)與 1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]甲苯三唑或 1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑的比例[(a):(b)]旨在複製美國專利 US 6,743,759 中所定義的特定點。含有本揭露新穎三唑分子的潤滑油(共混物 E、F、G、以及 H)的效能明顯優於美國專利 US 6,743,759 中所定義對比的甲苯三唑(共混物 A、B、C、以及 D)。在所有例子中均可看出，本揭露具有三唑衍生物的共混物表現得比具有甲苯三唑衍生物的對比共混物好得多。

【0147】共混物 I-K 顯示 DTC、甲苯三唑衍生物、以及三唑衍生物各別的添加反應。

【0148】共混物 L-O 顯示當 1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑以 1-[二(2-乙基己基)胺基甲基]三唑(結構不同的烷基胺基三唑衍生物)取代時的效果。結果顯示 1-[二(2-乙基己基)胺基甲基]三唑作為抗氧化劑是無效的。修正 1-[二(2-乙基己基)胺基甲基]三唑的處理速率以考慮不同的活性程度。

【0149】共混物 P 顯示 1-[二(2-乙基己基)胺基甲基]三唑各別的添加反應。可將共混物 P (含有三唑胺基烷基衍生物)與均以相同活性處理的共混物 K (含有烷基化三唑二苯胺衍生物)及共混物 J (含有烷基化甲苯三唑二苯胺衍生物)進行比較。可看出，與烷基化甲苯三唑二苯胺衍生物與烷基化三唑二苯胺衍生物相比，三唑胺基烷基衍生物作為抗氧化劑其有效性低得多。

表 6

共混物	類型	A	B	C	D	E	F	G	H
Vanlube® 7723	亞甲基-二(二丁基二硫代氨基甲酸酯)	0.43	0.46	0.48	0.25	0.43	0.46	0.48	0.25
Vanlube® 887E (5.4%)	1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]甲苯三唑*	0.15	0.081	0.05	0.5				
實施例 8 (5.6%)	1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑*					0.15	0.081	0.05	0.5
Irgamet® 30 (17.4%)	1-[二(2-乙基己基)胺基甲基]三唑								
Exxon® 150 SN	第 1 組基礎油	99.42	99.46	99.47	99.25	99.42	99.46	99.47	99.25
共計		100	100	100	100	100	100	100	100
外觀@室溫									
RPVOT									
測試 1	分鐘	901	506	391	1122	1138	893	544	1422
測試 2	分鐘	973	573	367	1025	1103	1038	693	1079
測試 3	分鐘				1147	1280	924		
平均	分鐘	937	540	379	1098	1234	952	619	1251

共混物	類型	I	J	K	L	M	N	O	P
Vanlube® 7723	亞甲基-二(二丁基二硫代氨基甲酸酯)	0.5			0.43	0.46	0.48	0.25	
Vanlube® 887E (5.4%)	1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]甲苯三唑*		1						
實施例 8 (5.6%)	1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑*			1					
Irgamet® 30 (17.4%)	1-[二(2-乙基己基)胺基甲基]三唑				0.048	0.026	0.016	0.161	0.322
Exxon® 150 SN	第 1 組基礎油	99.5	99	99	99.522	99.514	99.504	99.589	99.678
共計		100	100	100	100	100	100	100	100
外觀@室溫									
RPVOT									
測試 1	分鐘	31	1057	1035	55.5	58	57	55	48.5
測試 2	分鐘	35	1003	779					
測試 3	分鐘		980						
平均	分鐘	33	1013	922	55.5	58	57	55	48.5
*於 50%加工油中(括號中所示為氮活性)									

【0150】雖然本發明已以數個較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，

在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

無。

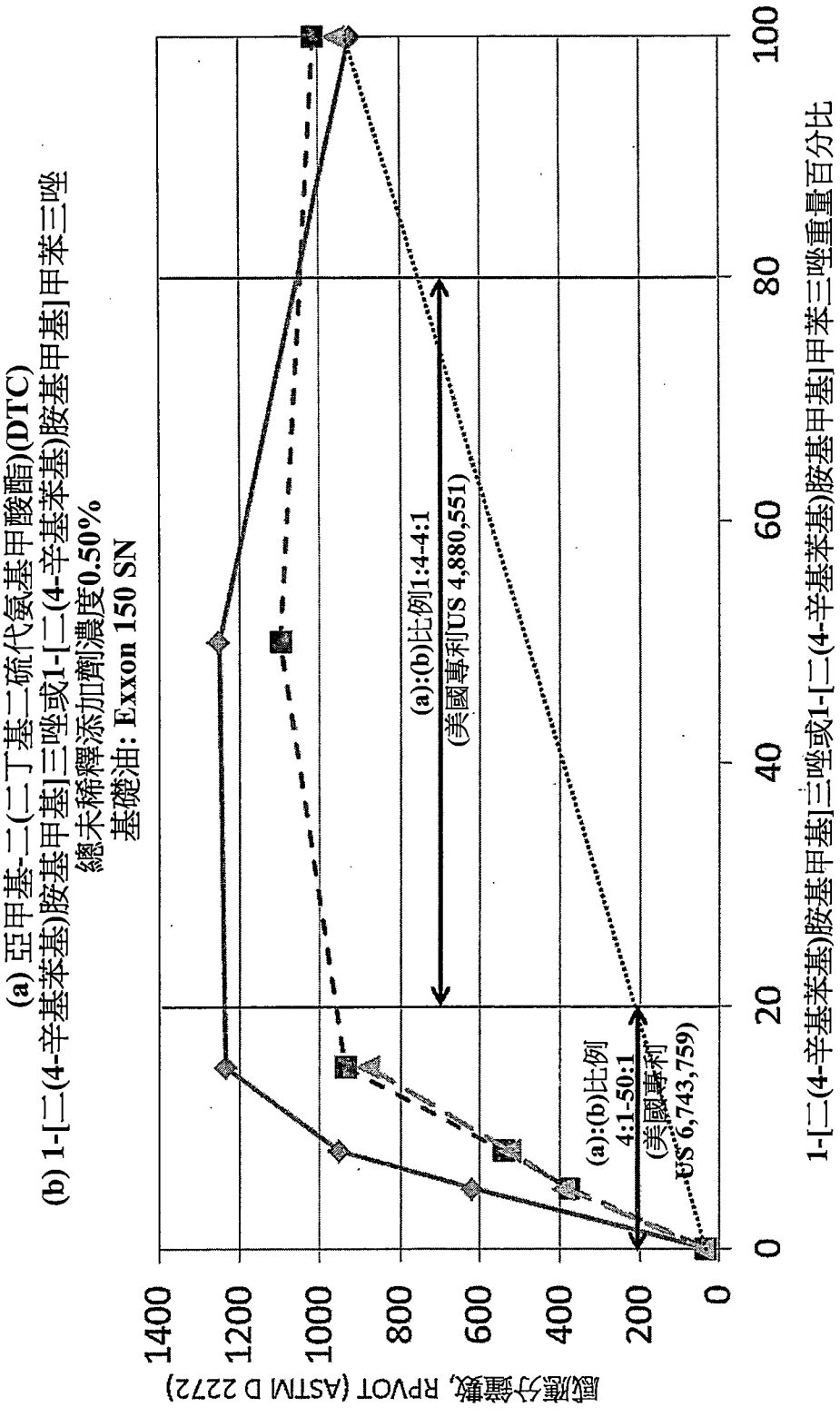
申請專利範圍

1. 一種三唑的新穎烷基化二苯胺衍生物化合物，其中位於至少一苯基上之烷基具有碳數 8 或更高碳數。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之三唑的新穎烷基化二苯胺衍生物化合物，其中該衍生物為 1-[二-(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑(1-[di-(4-octylphenyl)aminomethyl]triazole)。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之三唑的新穎烷基化二苯胺衍生物化合物，其中該衍生物為 1-[二-(4-壬基苯基)胺基甲基]三唑(1-[di-(4-nonylphenyl)aminomethyl]triazole)。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之三唑的新穎烷基化二苯胺衍生物化合物，其中該衍生物為 1-[(4-辛基苯基)(4-丁基苯基)胺基甲基]三唑(1-[(4-octylphenyl)(4-butylphenyl)aminomethyl]triazole)。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之三唑的新穎烷基化二苯胺衍生物化合物，其中該衍生物為 1-[(4-辛基苯基)(苯基)胺基甲基]三唑(1-[(4-octylphenyl)(phenyl)aminomethyl]triazole)。
6. 一種潤滑組成物，包括：

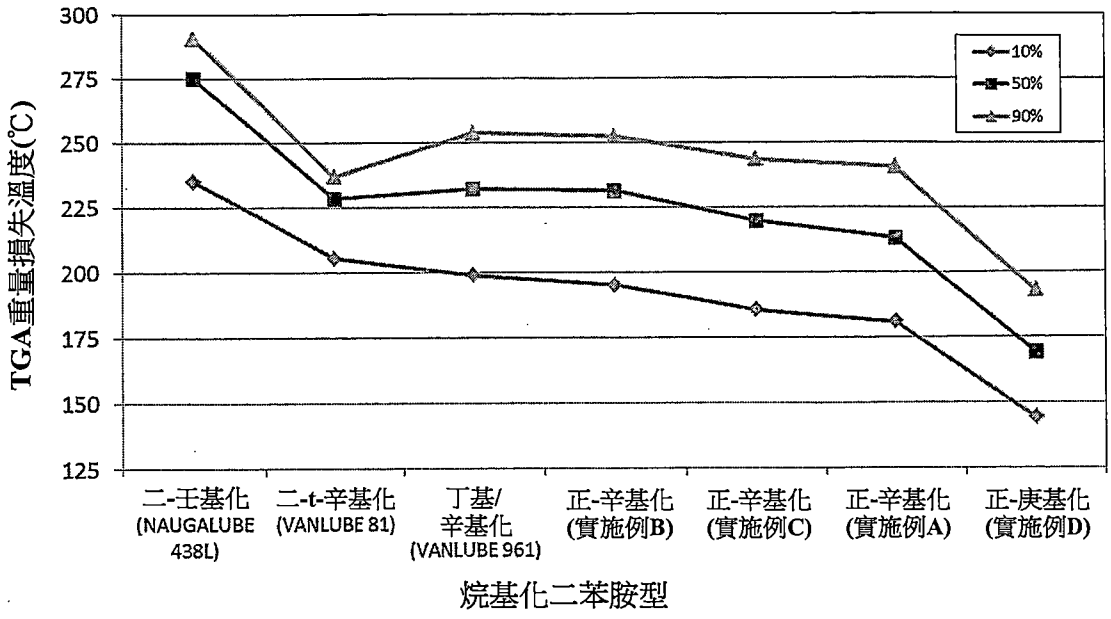
   一烷基化三唑二苯胺衍生物，其中位於至少一苯基上之烷基具有碳數 8 或更高碳數，以該潤滑組成物為基準，該衍生物之重量百分比介於 0.001-5.0wt%。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之潤滑組成物，其中該衍生物選自一或多個由 1-[二-(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑、1-[二-(4-壬基苯基)胺基甲基]三唑、1-[(4-辛基苯基)(4-丁基苯基)胺基甲基]三唑、以及 1-[(4-辛基苯基)(苯基)胺基甲基]三唑

所組成之族群。

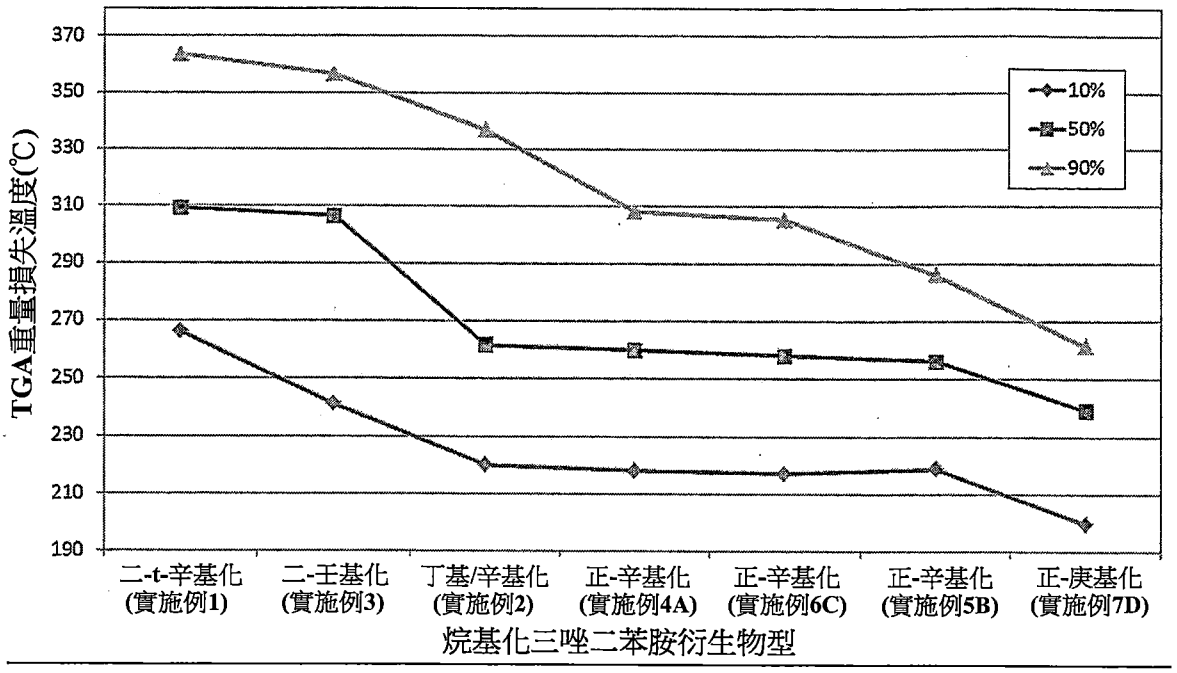
圖式


(a) 亞甲基-二(二丁基二硫代氨基甲酸酯)(DTC)
(b) 1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑或1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]甲苯三唑
總未稀釋添加劑濃度0.50%
基礎油: Exxon 150 SN
感應分鐘數, RPVOT (ASTM D 2272)
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
20
40
60
80
100
(a):(b)比例1:4-4:1
(美國專利US 4,880,551)
(a):(b)比例
4:1-50:1
(美國專利
US 6,743,759)
1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]三唑或1-[二(4-辛基苯基)胺基甲基]甲苯三唑重量百分比
本揭露(使用三唑)
美國專利US 6,743,759重新測試(使用甲苯三唑)
美國專利US 6,743,759第1圖評估結果(使用甲苯三唑)
協同曲線

第1圖


300
275
250
225
200
175
150
125
TGA重量損失溫度(°C)
10%
50%
90%
二-壬基化 (NAUGALUBE 438L)
二-t-辛基化 (VANLUBE 81)
丁基/辛基化 (VANLUBE 961)
正-辛基化 (實施例B)
正-辛基化 (實施例C)
正-辛基化 (實施例A)
正-庚基化 (實施例D)
烷基化二苯胺型

第2圖


TGA重量損失溫度(℃)
370
350
330
310
290
270
250
230
210
190
10%
50%
90%
二-t-辛基化 (實施例1)
二-壬基化 (實施例3)
丁基/辛基化 (實施例2)
正-辛基化 (實施例4A)
正-辛基化 (實施例6C)
正-辛基化 (實施例5B)
正-庚基化 (實施例7D)
烷基化三唑二苯胺衍生物型

第3圖

3,5-二-叔-丁基-4-羥基氫化肉桂酸(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamic acid)、C10-C14 烷基酯(C10-C14 alkyl esters)、C7-C9 烷基酯(C7-C9 alkyl esters)、異辛基酯(iso-octyl ester)、丁基酯(butyl ester)、3,5-二-叔-丁基-羥基氫化肉桂酸(3,5-di-tert-butyl-hydroxyhydrocinnamic acid)、甲基酯(methyl ester)、四-(3-(3,5-二-叔-丁基-4-羥基苯基)-丙醯氧基甲基)甲烷(tetrakis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxymethyl) methane)、硫代二乙烯-二(3,5-二-叔-丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯)(thiodiethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate))、十八烷基-3,5-二-叔-丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯(octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)、N,N'-二(3,5-二-叔-丁基-4-羥基苯基丙醯基)六亞甲基二胺(N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylene diamine)、N,N'-二(3,5-二-叔-丁基-4-羥基苯基丙醯基)三亞甲基二胺(N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)trimethylene diamine)、N,N'-二(3,5-二-叔-丁基-4-羥基苯基丙醯基)肼(N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl) hydrazine)、及其類似物與同系物。兩或多種受阻酚化合物的混合物亦適用。

【0041】 用於本揭露組成物中其他較佳的受阻酚抗氧化劑是亞甲基架橋的烷基酚，其可單獨使用或彼此組合使用，或與空間位阻的非架橋酚類化合物組合使用。示例性的亞甲基架橋化合物包括 4,4'-亞甲基-二(6-叔丁基-鄰-甲酚)(4,4'-methylene-bis(6-tert-butyl-o-cresol))、4,4'-亞甲基-二(2-叔戊基

-鄰-甲酚)(4,4'-methylene-bis(2-tert-amyl-o-cresol))、2,2'-亞甲基-二(4-甲基-6-叔丁基酚)(2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-tert-butylphenol))、4,4'-亞甲基-二(2,6-二-叔丁基酚)(4,4'-methylene-bis(2,6-di-tert-butylphenol))、及其類似化合物。特別優選的是亞甲基架橋的烷基酚混合物，例如描述於美國專利US 3,211,652，其引用併入本文。

【0042】胺抗氧化劑，特別是油溶性芳香族二級胺亦可用於本揭露的組成物中。雖芳香族二級單胺為優選，然，芳香族二級多胺亦可適用。示例性的芳香族二級單胺包括二苯胺、含有1或2個各自具有至多約16個碳原子的烷基取代基的烷基二苯胺、苯基-β-萘胺、以及苯基-α-萘胺。

【0043】優選類型的芳香族胺抗氧化劑是如下通式的烷基化二苯胺：

【0044】R_1-C_6H_4-NH-C_6H_4-R_2

【0045】通式中，R_1為具有4至12個碳原子(更佳為8或9個碳原子)的烷基(較佳為支鏈烷基)，R_2為氫原子或具有4至12個碳原子(更佳為8或9個碳原子)的烷基(較佳為支鏈烷基)。最佳是，R_1與R_2相同。一種這樣的優選化合物可商購NAUGALUBE® 438L獲得，該材料被認為主要是4,4'-二壬基二苯胺(即，二(4-壬基苯基)胺)，其壬基為分支型。另一種這樣的優選化合物可商購VANLUBE® 961或IRGANOX® L57獲得，所述材料被認為是丁基化與辛基化的烷基化二苯胺混合物。

【0046】另一種有用類型的抗氧化劑是2,2,4-三甲基-1,2-