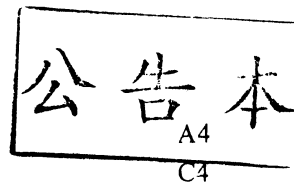


|      |             |
|------|-------------|
| 申請日期 | 82.6.4      |
| 案 號  | 87108805    |
| 類 別  | 107C 209/06 |



(以上各欄由本局填註)

555733

## 發 明 專 利 說 明 書

|             |               |                                                                               |
|-------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱  | 中 文           | 壬基化二苯基胺                                                                       |
|             | 英 文           | <u>Nonylated diphenylamines</u>                                               |
| 二、發明<br>創作人 | 姓 名           | 1.貝特.米歇爾.亞伯里<br>2.珊姆爾.艾凡斯<br>3.山多.加堤                                          |
|             | 國 籍           | 1.瑞 士<br>2.英 國<br>3.瑞 士                                                       |
|             | 住、居所          | 1.瑞士 4004 賽爾,洛特林格街 1 號<br>2.瑞士 1723 馬里,夏波尼瑞斯路 17 號<br>3.瑞士 4123 阿席威爾,公牛巷 48 號 |
| 三、申請人       | 姓 名<br>(名稱)   | 汽巴特用化學品控股公司                                                                   |
|             | 國 籍           | 瑞 士                                                                           |
|             | 住、居所<br>(事務所) | 瑞士 4057 巴賽爾城,克律貝街 141 號                                                       |
|             | 代 表 人 姓 名     | 1.恩斯特.阿特黑爾<br>2.漢斯-培特.威特林                                                     |

(由本局填寫)

|           |
|-----------|
| 承辦人代碼：    |
| 大類：       |
| I P C 分類： |

A6  
B6

本案已向：

瑞士 國(地區) 申請專利，申請日期：1997.06.06 案號：1377/97，☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( / )

本發明係關於一種壬基化二苯基胺的混合物與一種製備該混合物的方法，及使用其作為一種添加劑以穩定受到氧化、受熱和/或照光而分解的有機物質。

在工程上廣泛地運用添加劑於許多的有機物中，例如加入至潤滑劑、水力流體、金屬作業流體、燃料或聚合物中，以改進它們的效能。特別是，當有需要添加劑以有效地抑制這些物質因為氧化、受熱和/或照光而分解，並因而大幅地增加其有效生命週期。

美國專利說明書 2943112 說明選自烷基化二苯基胺群的抗氧化劑，該烷基化二苯基胺群之製備為於無機酸及大量作為催化劑的酸性黏土中將二苯基胺與烯類反應。該二苯基胺與烯類之烷基化，例如壬烯，將產生單烷基與雙烷基化二苯基胺的混合物。在該方法中，相當大量的起始反應物，通常從 6 至 12% 二苯基胺，不反應，其會降低其烷基化二苯基胺的抗氧化效力，導致泥狀沉澱物並給予產物不需要的毒性。建議與其他的烯類反應生成一種替代物以便採用蒸餾分離出起始物質與產物。

法國專利說明書 1508785 說明製備一種混合物其為 80% 二壬基二苯基胺及 15% 壬基二苯基胺，在有氯化鋁型態的弗瑞德-克來福茲(Friedel-Crafts)催化劑中，然而該混合物中仍含有有 2% 的二苯基胺（參考實施例 2 中所附的資料）。該混合物的製備因為含有污染物所以特別地不利，其污染源為微量的氯、金屬化合物及不必要的副產物，例如顏色為黑色且黏性很大的 N-烷基化二苯基胺及於 2 及 2'

## 五、發明說明(2)

的位置烷基化之二苯基胺。

歐洲專利申請案 387979 說明二苯基胺與過量八倍的三丙烯之反應。該方法亦有缺點因為，除了大幅地過量使用三丙烯外，其亦須於大量酸性活化黏土中以進行反應。

在本發明中的問題是製備一個壬基化二苯基胺之混合物，其組成爲儘可能大量的二苯基胺，特別是 4,4'-二壬基二苯基胺，除了壬基二苯基胺，例如 4-單壬基二苯基胺，與儘可能少量的不需要之副產物，例如 N-烷基化二苯基胺及於 2 及 2' 的位置烷基化之二苯基胺。

該問題藉由一非本發明的方法所解決，其以過量的壬烯或是異構壬烯之混合物與二苯基胺進行烷基化反應，所使用的該壬烯類之重量相對於二苯基胺爲自 2.0 至 25.0%，並於一酸性土中且於無質子的酸中。

本發明係關於一種壬基化二苯基胺之混合物，以氣相層析法 (GLC，管柱方法) 分析得其成份爲

- a) 面積佔至少 68.0% 的二壬基二苯基胺
- b) 面積佔自 20.0 至 30.0% 的壬基二苯基胺
- c) 面積佔不超過 3.5% 的三壬基二苯基胺；以及
- d) 面積佔不超過 1.0% 的二苯基胺

得到混合物中較佳者爲其中之主要組成物二壬基二苯基胺的壬基基團與在共同組成物壬基二苯基胺爲分別於二苯基胺之 4,4'-位置 and 4-位置。其它亦爲較佳的混合物其壬基基團則爲衍生自二苯基胺與三丙烯之反應。

在一個較佳的具體實施例中，本發明係關於一種混合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 3 )

物其以氣相層析法分析得組成爲

- a)面積佔自 70.0 至 75.0% 的二壬基二苯基胺
- b)面積佔自 25.0 至 30.0% 的壬基二苯基胺
- c)面積佔不超過 3.5% 的三壬基二苯基胺；以及
- d)面積佔不超過 1.0% 的二苯基胺

在一個特別佳的具體實施例中，本發明係關於一種混合物其以氣相層析法分析得組成爲

- a)面積佔自 70.0 至 75.0% 的二壬基二苯基胺
- b)面積佔自 25.0 至 28.0% 的壬基二苯基胺
- c)面積佔不超過 3.0% 的三壬基二苯基胺；以及
- d)面積佔不超過 0.8% 的二苯基胺

文字說明爲"面積佔至少 68.0% 的二壬基二苯基胺"意謂著較佳爲以面積佔自 68.0 至 78.0% ，特別佳是以面積佔自 70.0 至 75.0% 之二壬基二苯基胺。

在一個較佳的具體實施例中，文字說明爲"面積佔不超過 3.5% 的三壬基二苯基胺"意謂著面積自 1.0 至 3.5% 中，較佳者之面積爲自 1.5 至 3.5% ，亦爲較佳者之面積自 2.0 至 3.5% ，且特別佳者之面積爲自 2.5 至 3.5% 。文字說明爲"面積佔不超過 3.0% 的三壬基二苯基胺"意謂著該組成物的較佳面積爲自 1.0 至 3.0% ，其中較佳者之面積爲自 1.5 至 3.0% ，亦爲較佳者之面積自 2.0 至 3.0% ，且特別佳者之面積爲自 2.5 至 3.0% 。

文字說明爲"面積佔不超過 1.0% 的二苯基胺"意謂著較佳者之面積爲自 0.1 至 1.0% ，特別佳者之面積爲自 0.3 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明(4)

0.8% , 而文字說明為"面積佔不超過 0.8% 的二苯基胺"意謂著較佳者之面積為自 0.3 至 0.8% , 特別佳者之面積為自 0.3 至 0.6% , 於氣相層析中分析得該組成物。

本發明亦關於以本發明的方法製得之產物, 其為以過量的壬烯或是異構壬烯之混合物與二苯基胺進行烷基化反應, 所使用的該壬烯類之重量相對於二苯基胺為自 2.0 至 25.0% , 並於一酸性土中且於無質子酸中。

本發明亦關於以本發明的方法製得之產物, 其具有小於 500 平方毫米/秒的運動黏度於 40°C 時。

本發明更進一步的關於一種製備壬基化二苯基胺混合物的方法, 以氣相層析法分析得組成為

- a)面積佔至少 68.0% 的二壬基二苯基胺
- b)面積佔自 20.0 至 30.0% 的壬基二苯基胺
- c)面積佔不超過 3.5% 的三壬基二苯基胺; 以及
- d)面積佔不超過 1.0% 的二苯基胺

其是以過量的壬烯或是壬烯的異構物之混合物與二苯基胺進行烷基化反應, 於使用量相對於二苯基胺為自 2.0 至 25.0% 的酸性黏土中, 且無質子酸存在。

得到的較佳產物為重量比自 5.0 至 20.0% , 特別佳的產物之重量比自 5.0 至 10.0% , 並在該方法至中使用一種酸性土。

適當的酸性黏土, 例如, 活性催化劑其基於平面層的矽酸鹽, 例如以無機酸, 如硫酸和/或鹽酸其中較佳者為水份含量低於 10% , 特佳者為低於 5% , 所活化的蒙脫石,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(5)

又如所謂的漂白土型態的黏土，例如可商業化購得的型態在名稱爲 Fulcat®，例如型態 20，22B 和 40（以硫酸活化的黏性土），Fulmont®（Laporte Industries），例如型態 XMP-4，XMP-3，700C 和 237，或是產自 Sudchemie 公司的型態 K5 和 K10（以鹽酸活化），KS 和 KSF（以硫酸活化）或 KSFO（以鹽酸和硫酸活化）的酸性土，以及基於班脫岩土，例如 Filtrol® 和 Retrol® 型態的產物（Engelhard Corp.）。

"於無質子酸中"的敘述定義了本發明方法的其中一個特徵，其對比於在美國專利說明書 2943112 說明的方法，沒有無機或有機酸添加至混合反應物中。

得到較佳的產物其中，如同壬烯，三丙烯，特別是該方法中使用了 4 至 10 倍莫耳過量的壬烯，相對於二苯基胺。

得到特別佳的產物時，則該方法中使用了 4 至 8 倍，特別是 4 至 6 倍，莫耳過量的壬烯，三丙烯亦同之。

該方法的產物形成於烷基化進行時，例如，於溫度範圍自 120°C 至 250°C 之間，特別是溫度在 150°C 至 220°C 之間。

該方法可進行於當將起始物質及作為催化劑之酸性黏土置於適當的反應容器中，並加熱至特定的溫度時。在替代方法中的一個變數為，三丙烯可能於稍後的時間點上加入至反應槽中。該反應進行的較佳狀態為不含有機溶劑。該反應所需之時間可能長達數個小時，特別是自 5 至 20 小

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

## 五、發明說明 ( 6 )

時，至達到二苯基胺的含量低於 1% 之前，其可藉由取出樣品並分析其組成比率以確定是否已達成。該反應最好是進行於高壓下，例如於壓力為 1 至 10 巴絕對壓力的高壓容器中。

使用於反應中的酸性黏土可以藉由過濾，離心或沉澱等方式自反應混合物中分離出來，並可再回收使用。事實上，其使用量所佔之重量百分率為 5.0 至 20.0%，特別佳之重量百分比為 5.0 至 10.0%。如果有需要，混合物可以習慣的方法加以純化，例如以蒸餾法。

該方法所得之產物具有很好的黏性特質。例如，在 Ubbelohde 黏度計，於 40°C 時測量小於 500 平方毫米/秒的低運動黏度（ASTM D445-94 方法，micro-Ubbelohde 2.0-3.0 毫升，Ubbelohde 因素值約為 5）。其值低於根據法國專利說明書 1508785 中之方法所製得之產物之測量值，該方法乃與氯化鋁反應，因有著很深的顏色，其透光率較本反應低。

在以下的測試報告中，將比較根據法國專利說明書 F1508785 中的實施例 2 及 4 所製備之組成物與根據本發明的方法所製備之組成物，以便展示其性質的明顯改進。

測試報告

I. 根據法國專利說明書 F1508785 之實施例 2 製備一混合物，其具有下列的組成物及性質。

- 組成物（請參照以下實施例 1 中有關於氣相層析定量的方法）



## 五、發明說明 ( 7 )

以面積佔 1.9% 的二苯基胺

以面積佔 25.1% 的單壬基二苯基胺

以面積佔 66.2% 的二壬基二苯基胺

以面積佔 6.8% 的三壬基二苯基胺

- 該黑色產物其對於波長為 425 奈米的光之透光率為 6.5%

- 含有 15ppm 的氯離子污染物 ( 以 X-射線螢光法測量之 )

將 1% 的該組成物與相對於 0.08% 磷含量之 99% 的合成機油混合並施以測試 M18 的測驗條件，參照以下的實施例 3。量其感應時間為 43 分鐘相較於根據實施例 1 所製得的產物其量得之感應時間為 50 分鐘為短。

II. 根據法國專利說明書 F1508785 之實施例 4 製備一產物，其具有下列的組成物及性質。

- 組成物 ( 請參照以下實施例 1 中有關於氣相層析定量的方法 )

以面積佔 1.1% 的二苯基胺

以面積佔 19.6% 的單壬基二苯基胺

以面積佔 71.6% 的二壬基二苯基胺

以面積佔 7.5% 的三壬基二苯基胺

- 該黑色產物其對於波長為 425 奈米的光之透光率為 0.1%

- 含有 15ppm 的氯離子污染物 ( 以 X-射線螢光法測量之 )

( 請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁 )

訂

線

## 五、發明說明(8)

將 1% 的該組成物與 99% 的 REOLUBE LPE 602 混合並施以測試 M17 的條件，參照以下的實施例 3。量得其感應時間為 78 分鐘；

將 1% 的該組成物與 1.8% 的柴油機催化劑，該催化劑為以購自 Strem Chem USA 的萘酸鐵溶液 25% 及萘酸銅溶液 5% 混合，與購自 Esso 佔剩餘部份的 STANCO 150 礦物油，以及 97.2% 的 REOLUBE LPE 602 加以混合製得，將兩者混合後並施以測試 M17 的條件。量得其感應時間為 73 分鐘；

將 1% 的該組成物與 0.5% 的硝基戊烷，以及 98.5% 來自 FMC 的 REOLUBE LPE 602 加以混合其顯示根據測試 M17 的負載條件所得之感應時間為 69 分鐘。如果將 1% 的該組成物與相對於 0.08% 磷含量之 99% 的合成機油混合並施以測試 M18 的測驗條件，測得其感應時間為 44 分鐘。

III. 根據前面所展示的法國專利說明書 F1508785 所製備的產物其缺點主要是三壬基二苯基胺的含量明顯偏高。為證明三壬基二苯基胺對於壬基化的二苯基胺（單及雙壬基二苯基胺）混合物之抗氧化作用具有負面的效應，以類似於法國專利說明書 F1508785 中所描述之方法製備含有相當大量三壬基二苯基胺的產物。為達此目的，將 42.3 克的二壬基二苯基胺與 5.33 克的氯化鋁及 126.2 克的三丙烯互相混合，並加熱該混合物至迴流溫度且進行 2 個小時的反應。之後，以蒸餾法分離出未反應的三丙烯。再加入未使用過的三丙烯 70.0 克。又經過另外 2 個小時的反應之後，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

## 五、發明說明( 9 )

先待其冷卻至室溫再以 100 毫升的水萃取該油狀反應混合物，直至萃取液的酸鹼值等於 7 為止。然後，於真空狀態下以蒸餾法分離出未反應的三丙烯，並且以在實施例 1 中所說明的氣相層析法分析該反應混合物。得到以下的組成物：

以面積佔 0.1% 的二苯基胺

以面積佔 5.3% 的單壬基二苯基胺

以面積佔 72.5% 的二壬基二苯基胺

以面積佔 22.1% 的三壬基二苯基胺

將所製得的產物施以類似於測試 M17 的測驗條件。於該測驗中，測得一相當長的感應時間為 56 分鐘。含有大量三壬基二苯基胺的產物亦施以測試 M18 的測驗條件。量得感應時間 44 分鐘。

根據本發明的方法所製得之混合物具有明顯的抗氧化作用，其可藉由具有較佳的 HPDSC【高壓微掃描卡計】值所說明，例如就測試 M17 而言為 79 分鐘（樣品置於溫度 200°C/SX，10 巴的氧氣，溶於 REOLUBE LPE 602 中濃度為 1%），或就測試 M18 而言為 50 分鐘（樣品置於溫度 200°C/SX，8 巴的氮氧化物，溶於 M251/0.08 % P (Shell) 中，濃度為 1%）。因此，在工程上廣泛地運用它們作為添加劑加至許多的有機產物中，例如於潤滑劑、水力流體、金屬作業流體、燃料或聚合物中，以及低分子量組成物。本發明亦關於含有穩定劑的組成物，其包括為

$\alpha$ ) 易於氧化、受熱和/或照光而分解的有機物質，以

## 五、發明說明 ( 10 )

及

β)作為穩定劑，至少一種穩定的混合物其包括二壬基二苯基胺作為主要成份如同前面的定義，且以本發明的方法所製備。

對於那些根據本發明的方法所製備之混合物為重要的穩定劑，其中一種特殊類型的易受不想要的氧化分解之有機物質是以潤滑劑和作業流體所形成，基於礦物油或合成潤滑劑或是作業流體，例如羧酸之酯類衍生物，其可使用於溫度 200°C 或是以上。

根據本發明的方法所製備之混合物其可使用之濃度範圍自 0.05 至 10.0 個重量百分比，相對於所欲穩定之物質。較佳的濃度範圍自 0.05 至 5.0 個重量百分比，特別佳的濃度範圍自 0.1 至 2.5 個重量百分比。

礦物及合成潤滑油，潤滑油脂，水力流體及彈性體其抗氧化性質明顯地變得很好，經由該保護零件大幅地降低其老化的現象。前面所提及的混合物特別有利於潤滑油，其展現極佳的抗氧化及抗腐蝕效果，沒有形成酸或沉澱。

合成潤滑油的實施例包括潤滑劑組成為二質子酸與單元醇的二酯物，例如癸二酸二辛酯，丙烯酸二壬酯；三羥甲基丙烷與單質子酸或這類酸的混合物形成之三酯物，例如三羥甲基丙烷三壬酸酯或三辛酸酯或是相關的混合物；季戊四醇與單質子酸或這類酸的混合物形成之四酯物，例如季戊四醇四辛酸酯；或是單質子或二質子酸與多元醇的多酯物，例如三羥甲基丙烷與辛酸及癸二酸或是兩者的混

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

像

## 五、發明說明 ( 11 )

合物形成之多酯。

精通於本領域的人員所熟知的那些其他的合成潤滑劑其說明於，例如，在 "Schmiermittel Taschenbuch" (Huthig-Verlag, Heidelberg, 1974) 中。其中有些特別地適合，例如，聚- $\alpha$ -鏈烯，以酯化物為主的潤滑劑，磷酸酯類，甘醇類，聚二醇類以及聚烷撐二醇類。

精通於本領域的人員所熟知的適當彈性體。其中特別地適合者為天然的及合成橡膠，例如丁二烯的聚合物及丁二烯與苯乙烯或丙烯腈的共聚物，以及異戊二烯或氯丁二烯的聚合物。

需要保護的另一類型為由縮聚作用產生的聚合物，其保護狀態為縮合的巨大分子之最終產物以及為低分子量的起始物質，均可免於因氧化或照光而分解，藉由於其中添加上述的混合物。該類型特別地包括聚氨基甲酸酯，其能夠被加入的二壬基二苯基胺所穩定，例如，其主要組成為多醇類。

本發明的混合物亦可以添加至天然的及合成的純單體化合物或是其混合物的有機物質中，例如礦物油，動、植物油，蠟及脂肪，或是油脂，蠟及脂肪的組成為合成酯化物（例如苯二酸酯，丙烯酸酯，磷酸酯或三苯六酸酯），以及合成酯化物依任意需要的重量比率與礦物油混合，按照其使用的目的，例如作為旋轉製備物及水乳化液等。

本發明的混合物可以添加至天然或合成橡膠之天然及合成乳化劑，例如天然的橡膠乳膠或是羧酸化的苯乙烯/丁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )

二烯共聚物的各種乳膠物。

含有穩定劑的組成物能與其他的共同添加劑，該共同添加劑作為改進性質，例如更進一步的抗氧化劑，金屬鈍化劑，腐蝕抑制劑，黏度指數改良劑/熔點或倒點下降劑，分散劑/清潔劑以及磨損保護添加劑或極高壓/抗磨損添加劑與磨擦改進劑。

以下為更多的抗氧化劑實施例

1.烷基化之單苯酚族，例如 2,6-二特丁基-4-甲酚，2-丁基-4,6-二甲酚，2,6-二特丁基-4-乙酚，2,6-二特丁基-4-正丁酚，2,6-二特丁基-4-異丁酚，2,6-二-環戊基-4-甲酚，2-( $\alpha$ -甲基環己基)-4,6-二甲酚，2,6-二-十二烷基-4-甲酚，2,4,6-三-環己酚，2,6-二特丁基-4-氧甲基甲酚，直線型的壬酚或是具有支鏈的壬酚，例如 2,6-二-壬基-4-甲酚，2,4-二甲基-6-(1'-甲基-1-十一烷基)-苯酚，2,4-二甲基-6-(1'-甲基-十七烷-1-基)-苯酚，2,4-二甲基-6-(1'-甲基-三-1-癸烷基)-苯酚以及以上的混合物。

2.烷基甲硫基苯酚族，例如 2,4-二-辛基甲硫基-6 特丁酚，2,4-二-辛基甲硫基-6-甲酚，2,4-二-辛基甲硫基-6-乙酚，2,6-二-十二烷基甲硫基-4-壬酚。

3.氫醌以及烷基化的氫醌，例如 2,6-二特丁基-4-甲氧酚，2,5-二特丁基氫醌，2,5-二-三級戊基氫醌，2,6-二苯基-4-十八烷氧酚，2,6-二特丁基氫醌，2,5-二特丁基-4-氫氧基苯甲醚，3,5-二特丁基-4-氫氧基苯甲醚，3,5-二特丁基-4-羥基苯基硬脂酸酯，雙-(3,5-二特丁基-4-羧基苯基)丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

## 五、發明說明 ( 13 )

烯酸酯。

4. 維生素 E 群，例如  $\alpha$ -維生素 E， $\beta$ -維生素 E， $\gamma$ -維生素 E， $\delta$ -維生素 E 以及以上的維生素 E 之混合物。

5. 經基化的二苯基硫醚，例如 2,2'-硫基-雙 (6-特丁基-4-甲酚)，2,2'-硫基-雙 (4-辛酚)，4,4'-硫基-雙 (6-特丁基-2-甲酚)，4,4'-硫基-雙 (3,6-二級戊酚)，二硫化-4,4'-雙 (2,6-二甲基 4-經基苯基)。

6. 亞烷基之雙苯酚族，例如 2,2'-亞甲基-雙 (6-特丁基-4-甲酚)，2,2'-亞甲基-雙 (6-特丁基-4-乙酚)，2,2'-亞甲基-雙 [4-甲基-6-( $\alpha$ -甲基環己酚)]，2,2'-亞甲基-雙 (4-甲基-6-環己酚)，2,2'-亞甲基-雙 (6-壬基-4-甲酚)，2,2'-亞甲基-雙 (4,6-二特丁酚)，2,2'-亞乙基-雙 (4,6-二特丁酚)，2,2'-亞乙基-雙 (6-特丁基-4-異丁酚)，2,2'-亞甲基-雙 [6-( $\alpha$ -甲基苯基)-4-壬酚]，2,2'-亞甲基-雙 [6-( $\alpha, \alpha$ -二甲基苯基)-4-壬酚]，4,4'-亞甲基-雙 (2,6-二特丁酚)，4,4'-亞甲基-雙 (6-特丁基-2-甲酚)，1,1'-雙 (5-特丁基-4-經基-2-甲基苯基) 丁烷，2,6-雙 (3-特丁基-5-甲基-2-經基苯基) -4-甲酚，1,1,3-三- (5-特丁基-4-經基-2-甲基苯基) 丁烷，1,1-雙 (5-特丁基-4-經基-2-甲基苯基) -3-正十二烷基硫丁烷，乙二醇雙 [3,3'-雙 (3'-特丁基-4'-經基苯基) 丁酸酯]，雙 (3-特丁基-4-經基-5-甲基苯基) 二環戊二烯，雙 [2-(3'-特丁基-2'-經基-5'-甲基苯基)-6-特丁基-4-甲基苯基] 對酞酸酯，1,1-雙 (3,5-二甲基-2-經基苯基) 丁烷，2,2-雙 (3,5-二特丁基-4-經基苯基) 丙烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明(14)

，2,2-雙(5-特丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基硫丁烷，1,1,5,5-四-(5-特丁基-4-羥基-2-甲基苯基)戊烷。

7.O-.N-及 S-苄基化合物，例如 3,5,3',5'-四特丁基-4,4'-二-羥基-二-苄基醚，十八烷基-4-羥基-3,5-二甲基苄基-氫硫醋酸酯，三-(3,5-二特丁基-4-羥基苯)胺，雙(4-特丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)二硫代對酞酸酯，硫化雙(3,5-二特丁基-4-羥基苯)，異辛烷基-3,5-二特丁基-4-羥基苄基-氫硫醋酸酯。

8.羥基苄基丙二酸酯類，例如二-十八烷基-2,2-雙(3,5-二特丁基-2-羥基苄基)丙二酸酯，二-十八烷基-2-(3-特丁基-4-羥基-5-甲基苄基)丙二酸酯，二-十二烷基-氫硫乙基-2,2-雙(3,5-二特丁基-4-羥基苄基)丙二酸酯，二-[4-(1,1,3,3-四-甲基丁基)苯基]-2,2-雙(3,5-二特丁基-4-羥基苄基)丙二酸酯。

9.羥基苄基芳香族化合物，例如 1,3,5-三-(3,5-二特丁基-4-羥基苄基)-2,4,6-三甲基苯，1,4-雙(3,5-二特丁基-4-羥基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯，2,4,6-三-(3,5-二特丁基-4-羥基苄基)苯酚。

10.三嗪化合物，例如 2,4-雙-辛硫基-6-(3,5-二特丁基-4-羥基苯胺基)-1,3,5-三嗪，2-辛基氫硫基-4,6-雙-(3,5-二特丁基-4-羥基苯胺基)-1,3,5-三嗪，2-辛基氫硫基-4,6-雙-(3,5-二特丁基-4-羥基苯氧基)-1,3,5-三嗪，2,4,6-三-(3,5-二特丁基-4-羥基苯氧基)-1,2,3-三嗪，1,3,5-三-(3,5-二特丁基-4-羥基苄基)異氰尿酸酯，1,3,5-三-(4-特丁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

經濟部中央標準局員工消費合作社印製



## 五、發明說明 (15)

基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)異氰尿酸酯, 2,4,6-三-(3,5-二特丁基-4-羥基苯基乙基)-1,3,5-三嗪, 1,3,5-三-(3,5-二環己烯基-4-羥基苄基)異氰尿酸酯。

11. 膦酸苄酯類, 例如膦酸二甲基-2,5-二特丁基-4-羥基苄酯, 膦酸二乙基-3,5-二特丁基-4-羥基苄酯, 膦酸二-十八烷基-3,5-二特丁基-4-羥基苄酯, 膦酸二-十八烷基-5特丁基-4-羥基-3-甲基苄酯, 3,5-二特丁基-4-羥基苄基膦酸單乙酯之鈣鹽物。

12. 醯胺酚類, 例如 4-羥基月桂醯苯胺, 4-羥基硬脂醯苯胺, N-(3,5-二特丁基-4-羥基苯基)-氨基甲酸辛酯。

13.  $\beta$ -(3,5-二特丁基-4-羥基苯)-丙酸與單或多元醇的酯化物, 例如與甲醇, 乙醇, 正辛醇, 異辛醇, 十八烷醇, 1,6-己二醇, 1,9-壬二醇, 乙二醇, 1,2-丙二醇, 新戊基醇, 硫代二乙烯甘醇, 二乙烯甘醇, 三乙烯甘醇, 戊四醇, 三-(羥基乙基)異氰尿酸酯, N,N'-雙-(羥基乙基)草酸二胺, 3-硫羥十一醇, 3-硫羥十五醇, 三甲基己二醇, 三羥甲基丙烷, 4-羥基甲基-1-磷酸-2,6,7-三氧二環〔2.2.2〕辛烷。

14.  $\beta$ -(5-特丁基-4-羥基-3-甲基苯基)-丙酸與單或多元醇的酯化物, 例如與甲醇, 乙醇, 正辛醇, 異辛醇, 十八烷醇, 1,6-己二醇, 1,9-壬二醇, 乙二醇, 1,2-丙二醇, 新戊基醇, 硫代二乙烯甘醇, 二乙烯甘醇, 三乙烯甘醇, 戊四醇, 三-(羥基乙基)異氰尿酸酯, N,N'-雙-(羥基乙基)草酸二醯胺, 3-硫羥十一醇, 3-硫羥十五醇, 三甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

## 五、發明說明(16)

己二醇，三羥甲基丙烷，4-羥基甲基-1-磷酸-2,6,7-三氧二環〔2.2.2〕辛烷。

15.  $\beta$ -(3,5-二-環己基-4-羥基苯基)-丙酸與單或多元醇的酯化物，例如與甲醇，乙醇，正辛醇，異辛醇，十八烷醇，1,6-己二醇，1,9-壬二醇，乙二醇，1,2-丙二醇，新戊基醇，硫代二乙烯甘醇，二乙烯甘醇，三乙烯甘醇，戊四醇，三-(羥基乙基)異氰尿酸酯，N,N'-雙-(羥基乙基)草酸二醯胺，3-硫羥十一醇，3-硫羥十五醇，三甲基己二醇，三羥甲基丙烷，4-羥基甲基-1-磷酸-2,6,7-三氧二環〔2.2.2〕辛烷。

16. 3,5-二特丁基-4-羥基苯基-乙酸與單或多元醇的酯化物，例如與甲醇，乙醇，正辛醇，異辛醇，十八烷醇，1,6-己二醇，1,9-壬二醇，乙二醇，1,2-丙二醇，新戊基醇，硫代二乙烯甘醇，二乙烯甘醇，三乙烯甘醇，戊四醇，三-(羥基乙基)異氰尿酸酯，N,N'-雙-(羥基乙基)草酸二醯胺，3-硫羥十一醇，3-硫羥十五醇，三甲基己二醇，三羥甲基丙烷，4-羥基甲基-1-磷酸-2,6,7-三氧二環〔2.2.2〕辛烷。

17.  $\beta$ -(3,5-二特丁基-4-羥基苯基)-丙酸的醯胺物，例如 N,N'-雙-(3,5-二特丁基-4-羥基苯基丙羰基)六亞甲基二胺，N,N'-雙-(3,5-二特丁基-4-羥基苯基丙羰基)三亞甲基二胺，N,N'-雙-(3,5-二特丁基-4-羥基苯基丙羰基)胍。

胺的抗氧化劑實施：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明(17)

N,N'-二異丙基-對-苯烯基二胺，N,N'-二-二級丁基-對-苯烯基二胺，N,N'-雙-(1,4-二甲基苯基)-對-苯烯基二胺，N,N'-雙-(1-乙基-3-甲基苯基)-對-苯烯基二胺，N,N'-雙-(1-甲基-庚基)-對-苯烯基二胺，N,N'-二環己基-對-苯烯基二胺，N,N'-二苯基-對-苯烯基二胺，N,N'-二-(2-萘基)-對-苯烯基二胺，N-異丙基-N'-苯基-對-苯烯基二胺，N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對-苯烯基二胺，N-(1-甲基-庚基)-N'-苯基-對-苯烯基二胺，N-環己基-N'-苯基-對-苯烯基二胺，4-(對-甲苯磺醯基)-二苯基胺，N,N'-二甲基-N,N'-二-二級丁基-對-苯烯基二胺，二苯基胺，N-丙烯基二苯基胺，4-異丙氧基-二苯基胺，N-苯基-1-萘胺，N-(4-三級辛基苯基)-1-萘胺，N-苯基-2-萘胺，辛基化的二苯基胺，例如對,對'-二-三級辛基二苯基胺，4-正丁基胺酚，4-正丁基胺酚，4-壬羰基胺酚，4-十二羰基胺酚，4-十八羰基胺酚，二-(4-甲氧基苯基)胺，2,6-二特丁基-4-二甲基胺基-甲基-苯酚，2,4'-二-胺基-二-苯基甲烷，4,4'-二-胺基-二-苯基甲烷，N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二-胺基-苯基甲烷，1,2'-二-[(2-甲基苯基)胺基]乙烷，1,2'-二-(苯基胺基)丙烷，(鄰-二甲苯基)雙胍，二-[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺，三級辛基化的 N-苯基-1-萘胺，單或雙烷基化的第三丁基/三級辛基-二苯基胺之混合物，單或雙烷基化的十二烷基-二苯基胺之混合物，單或雙烷基化的異丙基/異己基-二苯基胺之混合物，單或雙烷基化的第三丁基-二苯基胺之混合物，2,3-二羥基-3,3-二甲基-4H-1,4-苯噻嗪，酚噻嗪，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 (18)

單或雙烷基化的三級辛基-酚噻嗪之混合物，N-丙烯基-酚噻嗪，N,N,N',N'-四苯基-1,4-二胺基-2-丁烯，N,N-二-(2,2,6',6'-四甲基-4-哌啶基)六亞甲基二胺，二-(2,2,6',6'-四甲基-4-哌啶基)皮脂酸酯，2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮，2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇。

更多的抗氧化劑實施例：

脂肪族或芳香族的亞磷酸鹽，硫代二丙酸或硫代二乙酸的酯化物，或是二硫代胺基甲酸或二硫代磷酸的鹽類，2,2,12,12-四甲基-5,9-二羥基-3,7,11-三噻-三-十烷以及2,2,15,15-四甲基-5,12-二羥基-3,7,10,14-四噻-十六烷。

金屬去活性劑的實施例，例如對於銅：

a) 苯噻唑類及其相關的衍生物，例如 4-或 5-烷基苯噻唑（例如甲苯噻唑）以及其衍生物，4,5,6,7-四羥基苯噻唑，5,5'-亞甲基雙-苯噻唑；苯噻唑或甲苯噻唑的曼尼奇鹼 (Mannich base) 例如 1-〔二(2-乙基己基)胺基甲基〕-甲苯噻唑及 1-〔二(2-乙基己基)胺基甲基〕-苯噻唑；烷氧基烷基苯噻唑類例如 1-(壬氧基甲基)-苯噻唑，1-(1-丁氧基乙基)-苯噻唑以及 1-(1-環氧己基丁基)-甲苯噻唑。

b) 1,2,4-噻唑類及其相關的衍生物，例如 3-烷基（或芳香基）-1,2,4-噻唑類，1,2,4-噻唑的曼尼奇鹼例如 1-〔二(2-乙基己基)胺基甲基〕-1,2,4-噻唑；烷氧基烷基 1,2,4-噻唑類例如 1-(丁氧基乙基)-1,2,4-噻唑；鹽化的 3-胺基-1,2,4-噻唑。

c) 咪唑的衍生物，例如 4,4'-亞甲基-雙(2-十一烷基-5-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 (17)

甲基)咪唑，雙〔(N-甲基)-2-咪唑基〕甲醇辛基醚

d)含硫之雜環化合物，例如 2-氫硫基苯噻唑，2,5-二氫硫基-1,3,4-噻唑以及其衍生物；3,5-雙〔二(2-乙基己基)胺基-甲基〕-1,3,4-噻唑啉-2-酮。

e)胺基化合物，例如水楊叉-丙鄰二胺，水楊基胺基肌以及其相關的鹽類。

腐蝕抑制劑的實施例：

a)有機酸，其酯化物，金屬鹽類，胺鹽及酸酐，例如烷基-及烯基-琥珀酸以及其與醇類，雙醇類或羥基羧酸的部份酯化物，烷基-及烯基-琥珀酸之部份醯胺物，4-壬基苯氧基乙酸，烷氧基-及烷氧基乙氧基-羧酸例如十二烷氧基乙酸，十二烷氧基(乙氧基)乙酸以及其胺鹽類，又 N-油醯基-肌氨酸，山梨糖醇酐單油酸酯，萘酸鉛，烯基琥珀酸酐，例如十二烯基琥珀酸酐，2-羧基甲基-1-十二烷基-3-甲基甘油以及其胺鹽類。

b)含氮的化合物，例如：

I)一級，二級或三級脂肪族或環脂肪族之胺化物及有機酸與無機酸之胺鹽，例如油溶性烷基銨基羧酸鹽，及 1-〔N,N-雙(2-羥基乙基)胺基〕-3-(4-壬基苯氧基)-2-丙醇。

II)雜環化合物，例如：

取代的咪唑啉類及氧唑啉類，2-十七烯基-1-(2-羥基乙基)-咪唑啉。

c)含磷的化合物，例如：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 26 )

部份酯化的磷酸或亞磷酸之胺鹽，二烷基二硫代磷酸鋅。

d)含硫的化合物，例如：

二壬基萘磺酸鋇，石油醚磺酸鈣，硫烷基取代之脂肪酸，脂肪族的-2-磺羧酸之酯化物以及相關的鹽類。

e)丙三醇的衍生物，例如：

丙三醇單油酸酯，1-(烷基苯氧基)-3-(2-羥基乙基)丙三醇，1-(烷基苯氧基)-3-(2,3-二羥基丙基)丙三醇，2-羧基烷基-1,3-二烷基丙三醇。

黏度指數改良劑的實施例：

聚丙烯酸，聚甲基丙烯酸，乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酸的共聚物，聚乙烯吡咯烷酮，聚丁烯，鏈烯共聚物，苯乙烯/丙烯酸的共聚物，聚乙醚。

傾點下降劑的實施例：

聚甲基丙烯酸，烷基化萘酸酯衍生物。

分散劑/表面活性劑的實施例：

聚丁烯琥珀醯胺或醯亞胺，聚丁烯磷酸衍生物，鹼性的磺酸、酚酸、水楊酸鎂、鈣及鋇。

磨損保護添加劑的實施例：

含硫和/或磷和/或鹵素的化合物，例如硫化鏈烯及植物油，二烷基二硫磷酸鋅，烷基化的磷酸三苯酯，磷酸三甲苯酯，磷酸三甲苯酯，氯化石蠟族，二及三硫化烷基及芳香基，單及雙烷基磷酸酯類的銨鹽物，甲基磷酸銨鹽，二乙醇胺基甲基甲苯噻唑，二(2-乙基己基)胺基甲基甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

泉

## 五、發明說明 ( 7 | )

苯噻唑，2,5-二氫硫基-1,3,4-噻唑，3-〔（雙-異丙氧基磷硫基）硫代〕丙酸乙酯，三苯基硫代磷酸酯（三甲基磷硫酸酯），三（烷基苯基）磷硫酸酯類以及相關的混合物（例如三（異壬基苯基）磷硫酸酯），二苯基-單壬基苯基磷硫酸酯，異丁基苯基-二苯基-磷硫酸酯，3-羥基-1,3-硫磷-3-的十二烷基銨鹽，三硫代磷酸 5,5,5-三〔乙酸（2）異壬基酯〕，2-氫硫基苯噻唑的衍生物例如 1-〔N,N-雙（2-乙基己基）胺基甲基〕-2-氫硫基-1 氫-1,3-苯噻唑，乙氧基羰基-5-壬基-二硫代胺基甲酸酯。

將以下的實施例來說明本發明；溫度以℃表示：

### 實施例 1（在高壓下反應）

#### 1.1 實驗裝置

使用配有一迴流冷凝管的高壓鍋，該冷凝管具有一水份隔離器，電子加熱器，螺旋攪拌子，溫度記錄器及一個用以取樣的裝置。反應進行於氮氣中或是於高壓鍋抽至真空之後。

#### 1.2 前置作業

高壓鍋中加入熔於 80° 之二苯基胺 40 克。接著，加入 119.5 克的三丙烯（Exxon, USA）及 4.0 克的催化劑 FLUCAT 22B（Laporte）

#### 1.3 反應之進行

密封高壓鍋並抽真空至 20 毫巴的壓力。攪拌著，加熱高壓鍋至 140° 並維持在該溫度半個小時以去除酸性催化劑中的水份。任意設定一點作為該反應之起始點（時間為

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

後

## 五、發明說明 ( 2 )

0) 並取出第一個樣本。

加熱高壓鍋至 205-210° 超過 45 分鐘。在 210° 時，該反應混合物的壓力升高至 3.8 巴之絕對壓力。溫度維持在 210° 經過半小時之後，接著歷經一個小時將溫度降至 156°。之後，該反應混合物在 156° 又維持了 6 個小時。

### 1.4 純化步驟

催化劑能夠存在於反應容器中超過一個小時以上，並接著以抽氣過濾法去除該反應混合物中於沉積的催化劑黏土上之液體。去除的同時，少量的黏土以通過約 1-3 毫米孔徑的抽氣漏斗完全地分離出。在真空蒸餾法的管柱中，例如有 10 個理論隔板，溫度高達 270° 並在 50 毫巴的真空中，將起始物質三丙烯從反應產物中移除當溫度上升至 280-290° 且壓力更進一步的降至 17 毫巴時將能夠分離出未反應的二苯基胺。一個樣品 (50% 濃度在甲苯溶劑中) 具有約 52.6% 的透光率 (紫外光-可見光區波長為 425 奈米)。

### 1.5 氣相色譜圖

將根據實施例 1 所製得之產物於去除三丙烯之氣相色譜圖，並將根據法國專利書 1508785 的實施例 2 所製得之混合物之氣相色譜圖：



## 五、發明說明 ( 73 )

| 成分      | 實施例 1 (面積百分比) | 法國專利書 1508785 之實施例 2 (面積百分比) |
|---------|---------------|------------------------------|
| 二苯基胺    | 0.3           | 1.1/1.1                      |
| 單壬基二苯基胺 | 25.6          | 25.4/25.4                    |
| 二壬基二苯基胺 | 71.5          | 67.4/67.7                    |
| 三壬基二苯基胺 | 2.6           | 6.1/5.8                      |

## 1.51 方法：毛細-氣相層析法

氣相層析法 Varian

注入方法 直接注射在管柱

Varian Auto Sampler 8035

注入體積 1 微升

管柱 熔合的矽酸鹽

長度：15 公尺，截面積：0.32 毫米

靜相 矽酸油，DB-5，薄膜厚度：0.25 微米

偵測器 燃燒（靈敏度 10）

積分器 訊號下之面積；分散係數：32

積分時間 3-21 分鐘

載氣 氮氣：1.5 毫升/分；氮氣：30.0 毫升/分；氬氣：30.0 毫升/分；空氣：300.0 毫升/分；

溫度 注射處：於 95° 經過 6 秒，以 100° /分鐘升溫至 300°，於 300° 經過 21 分鐘；加熱器：於 100° 經過 0 分鐘，以 10° /分鐘升溫至 300°，於 300° 經過 5 分鐘；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 (24)

偵測器：300°

測量時間 28 分鐘

實施例 2 (在常壓下反應)

### 2.1 實驗步驟

不使用高壓鍋，反應進行於氮氣中在一耐熱的 1000 毫升玻璃反應器中其具有一水份隔離器及迴流冷凝管。該反應容器配有螺旋攪拌子，溫度計，一個用以取樣的設備及熱傳導媒介的加熱器。

### 2.2 前置作業

於該反應容器中加入熔於 80° 之二苯基胺 150 克。接著，加入 111.9 克的三丙烯 (Exxon, USA) 及 15.0 克的催化劑 FLUCAT 22B (Laporte)

### 2.3 反應之進行

該反應混合物以每分鐘 500 轉的速度攪拌混合並加熱至沸點以去除酸性催化劑黏土中的水份。任意設定一點作為該反應之起始點 (時間為 0) 並取出第一個樣本。接下來的兩個小時，反應溫度升高至 175-180°。之後，將 336 克的壬烯以超過 10 小時的時間加入進來。在那段期間之內，反應溫度下降至 155-158°。之後，維持該反應混合物於迴流的狀態下經過 5 個小時。依照類似於實施例 1 中的方法進行純化。

去除三丙烯之後，該混合物在氣相層析法的組成如下 (參照實施例 1 中的方法)

面積佔 0.7% 的二苯基胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 25 )

面積佔 25.2% 的單壬基二苯基胺

面積佔 71.5% 的二壬基二苯基胺

面積佔 2.6% 的三壬基二苯基胺

實施例 3 ( 使用實施例：熱分析測量方法 )

方法

HPDSC：高壓微掃描卡計

儀器

使用的設備為 METTLER TA-8000 系列的一部  
DSC27HP 儀 ( Mettler-Toledo, CH-Greifensee )

測量原理

DSC：測量流經樣品的熱當比較流經樣品坩堝與對照坩堝的熱量差。樣品吸收熱量表示為一吸熱反應，例如熔化時。

測量條件 ( M17 )

含有 45 毫克之定義的油狀添加物之樣品坩堝與對照坩堝放在一起，其材質均為鋼，在 DSC 感測器中。該密封的晶格以反應氣體，氧氣，充份地沖洗數次，接著置於壓力為 10 巴的狀態下。以 50° /分鐘的升溫速度，自室溫加熱至 200° 的反應溫度。

測量條件 ( M18 )

含有 45 毫克之定義的油狀添加物之樣品坩堝與對照坩堝放在一起，其材質均為鋼，在 DSC 感測器中。該密封的晶格以反應氣體，含有 400ppm 氮的氧化物的氧氣，充份

( 請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁 )

訂

線

## 五、發明說明 (26)

地沖洗數次，接著置於壓力為 8 巴的狀態下。以 50° 分鐘的升溫速度，自室溫加熱至 200° 的反應溫度。

### 評鑑

採用感應時間做為評鑑的標準。感應時間是指至有觀察出發生氧化反應的時間，由感應器的基準線與反應訊號的正切線兩者相交之點所決定。所使用的 TA-Station TAS810 是運作在 UNIX 作業系統上，且採用 Mettler Graphware TA3.00 作為評鑑軟體。

### 結果

a)將根據實施例 1 所製得之產物 1% 與購自 FMC,GB 之 REOLUBE LPE602 互相混合，並將該混合物施以測試 M17 的測驗條件。量得感應時間 79 分鐘。

b)將根據實施例 1 所製得之產物 1% 與 1.8% 的柴油機催化劑，該催化劑為以購自 Strem Chem USA 的苯酸鐵溶液 25% 及苯酸銅溶液 5% 混合，與購自 Esso 佔剩餘部份的 STANCO 150 礦物油，以及 97.2% 的 REOLUBE LPE 602 加以混合製得，將兩者混合後並施以測試 M17 的測驗條件。量得感應時間 81 分鐘。

c)將根據實施例 1 所製得之產物 1% 與 0.5% 的硝基戊烷，以及 98.5% 的 REOLUBE LPE 602 加以混合，在測試 M17 的負載條件下該混合物所得之感應時間為 73 分鐘。

d)將根據實施例 1 所製得之產物 1% 與相對於 0.08% 磷含量之 99% 的合成機油混合並施以如前所述測試 M18 的測驗條件，則其感應時間為 50 分鐘。

## 五、發明說明 ( 27 )

## 實施例 5

近似於實施例 1 的實驗裝置、純化步驟及分析方法，採用不同的反應方法進行測試。在每次的測試中，高壓鍋中均加入 40 克的二苯基胺。之後，加入 m1 克的三丙烯及 m2 克的 FULCAT 22B (Laporte)。高壓鍋減壓至 20 毫巴並加熱至 140° 以去除催化劑中的水份。接著將高壓鍋密封並加熱至溫度 T1 超過 15 分鐘。之後，花費超過 t1 之時間將 d1 克的三丙烯滴加入。同時將溫度維持在 T1，經過 t2 時間之後，接著以超過 t3 的時間將降溫至最終溫度 T2。然後，該反應混合物維持在溫度 T2，持續攪拌，經過 t4 時間。於反應期間，最高之絕對壓力達 p1 巴。反應終止後，該反應混合物以在實施例 1 中所說明的氣相層析法加以分析其組成。表 1 所列為沒有三丙烯的產物組成。表中的縮寫代表下列之意義：DPA=二苯基胺，Mono=單壬基二苯基胺，Di=二壬基二苯基胺以及 Tri=三壬基二苯基胺。面積是以在實施例 1 中所說明的氣相層析法加以測量得之相對百分比率。

表 1

| No. | m1  | m2  | T1   | T2   | p1    | d1    | t1  | t2   | t3  | t4  | DPA | Mono | Di   | Tri |
|-----|-----|-----|------|------|-------|-------|-----|------|-----|-----|-----|------|------|-----|
|     | [g] | [g] | [°C] | [°C] | [bar] | [g/h] | [h] | [h]  | [h] | [h] | [%] | [%]  | [%]  | [%] |
| 1   | 30  | 4   | 220  | 154  | 3.7   | 0.0   | 0.0 | 1.00 | 1.0 | 4.0 | 1.4 | 31.3 | 65.8 | 1.5 |
| 2   | 0   | 4   | 213  | 156  | 3.1   | 30.0  | 1.0 | 0.50 | 1.0 | 5.0 | 0.7 | 24.8 | 71.7 | 2.8 |
| 3   | 0   | 4   | 210  | 158  | 3.9   | 5.0   | 6.0 | 7.00 | 8.5 | 0.0 | 2.0 | 39.0 | 57.7 | 1.3 |
| 4   | 30  | 4   | 220  | 170  | 3.8   | 0.0   | 0.0 | 0.50 | 1.0 | 8.5 | 0.8 | 25.2 | 71.3 | 2.7 |
| 5   | 9   | 4   | 220  | 170  | 3.8   | 10.5  | 2.0 | 0.50 | 1.0 | 4.0 | 0.5 | 26.1 | 70.8 | 2.6 |
| 6   | 0   | 4   | 220  | 160  | 1.5   | 15.0  | 2.0 | 0.25 | 2.0 | 4.0 | 0.3 | 24.1 | 72.8 | 2.8 |
| 7   | 0   | 2   | 220  | 160  | 1.5   | 7.5   | 4.0 | 0.25 | 2.0 | 4.0 | 0.3 | 24.4 | 72.5 | 2.8 |

## 五、發明說明 ( 28 )

|    |   |    |     |     |     |     |     |      |     |     |     |      |      |     |
|----|---|----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|------|-----|
| 8  | 0 | 2* | 220 | 160 | 1.5 | 7.5 | 4.0 | 0.25 | 2.0 | 6.0 | 0.7 | 26.0 | 70.7 | 2.6 |
| 9  | 0 | 2* | 220 | 160 | 1.5 | 7.5 | 4.0 | 0.25 | 2.0 | 6.0 | 0.8 | 26.5 | 70.2 | 2.5 |
| 10 | 0 | 2* | 220 | 160 | 1.5 | 7.5 | 4.0 | 0.25 | 2.0 | 6.0 | 0.9 | 27.0 | 69.8 | 2.3 |

\*在測試 7-10 中，其催化劑為來自前一個測試所留於反應器中及僅添加一半量的催化劑。此外，在這些測試中，再回收使用約 15 克來自於前一個測試所純化的三丙烯，並補充 15 克的新三丙烯。

實施例 6

近似於實施例 2 的實驗裝置、純化步驟及分析方法，採用不同的反應方法進行測試。在每次的測試中，實施例 2 的玻璃反應器中均加入 150 克的二苯基胺。之後，加入 m1 克的三丙烯及 m2 克的 FULCAT 22B ( Laporte ) 並於常壓下將該反應混合物加熱至迴流溫度以去除催化劑中的水份。之後，將該反應混合物維持在迴流狀態下超過 t2 時間。之後，花費超過 t1 之時間將 d1 克的三丙烯滴加入，結果因為沸點下降導致反應溫度降至 T1 度。最後，該反應混合物維持在迴流狀態，持續攪拌，經過 t3 小時，最後達到溫度 T2。反應終止後，該反應混合物以在實施例 1 中所說明的氣相層析法加以分析其組成。表 2 所列為沒有三丙烯的產物組成。表中的縮寫代表下列之意義：DPA = 二苯基胺，Mono = 單壬基二苯基胺，Di = 二壬基二苯基胺以及 Tri = 三壬基二苯基胺。面積是以在實施例 1 中所說明的氣相層析法加以測量得之相對百分比率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(29)

表 2

| No. | m1  | m2   | T1   | T2   | T3   | d1    | t1   | t2  | t3   | DPA | Mono | Di   | Tri |
|-----|-----|------|------|------|------|-------|------|-----|------|-----|------|------|-----|
|     | [g] | [g]  | [°C] | [°C] | [°C] | [g/h] | [h]  | [h] | [h]  | [%] | [%]  | [%]  | [%] |
| 1   | 224 | 15.0 | 164  | 147  | 156  | 56    | 4.0  | 2.0 | 9.0  | 1.5 | 36.0 | 61.1 | 1.4 |
| 2   | 224 | 15.0 | 165  | 148  | 155  | 56    | 4.0  | 2.0 | 17.0 | 0.7 | 25.2 | 71.8 | 2.3 |
| 3   | 224 | 15.0 | 164  | 145  | 157  | 84    | 4.0  | 2.0 | 9.0  | 0.4 | 21.1 | 75.3 | 3.2 |
| 4   | 112 | 15.0 | 175  | 148  | 156  | 33.6  | 10.0 | 2.0 | 5.0  | 0.4 | 23.1 | 73.7 | 2.8 |
| 5   | 112 | 15.0 | 174  | 147  | 155  | 43**  | 9.0  | 2.0 | 5.0  | 0.7 | 24.5 | 72.3 | 2.5 |
| 6   | 112 | 15.0 | 173  | 146  | 156  | 37    | 9.0  | 2.0 | 5.0  | 0.5 | 22.0 | 74.2 | 3.3 |
| 7   | 112 | 22.5 | 174  | 147  | 155  | 37**  | 9.0  | 2.0 | 5.0  | 0.9 | 23.9 | 72.2 | 3.0 |
| 8   | 0   | 15.0 | 220  | 148  | 156  | 112   | 4.0  | 0.0 | 6.0  | 0.6 | 27.6 | 69.5 | 2.3 |
| 9   | 0   | 7.5* | 220  | 147  | 156  | 112   | 4.0  | 0.0 | 6.0  | 0.5 | 28.6 | 68.8 | 2.1 |
| 10  | 0   | 7.5* | 220  | 148  | 156  | 112   | 4.0  | 0.0 | 6.0  | 0.5 | 27.2 | 70.0 | 2.3 |
| 11  | 0   | 7.5* | 220  | 147  | 155  | 112   | 4.0  | 0.0 | 11.0 | 0.5 | 23.3 | 73.3 | 2.9 |

\*在測試 9-11 中，其催化劑均為來自前一個測試所留於反應器中及僅添加半量的測試 7 催化劑。

\*\*在測試 6 中，使用自測試 4 所純化的三丙烯並補充新的三丙烯。在測試 8 中，僅使用自測試 6 及 7 所純化的三丙烯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

)

## 壬基化二苯基胺

本發明係關於一種壬基化二苯基胺的混合物，特別是二壬基化二苯基胺，及一種關於使用少量的酸性催化劑製備該混合物之技術上優點的方法。該混合物用於作為一種添加劑以穩定受到氧化、受熱和/或照光而分解的有機物質。

英文發明摘要（發明之名稱：

)

Nonylated diphenylaminesAbstract of the Disclosure

The invention relates to a mixture of nonylated diphenylamines, especially dinonylated diphenylamines, and to a technically advantageous methodological process for the preparation of that mixture by using acid catalysts in small quantities. The mixture is used as an additive for stabilising organic products that are subjected to oxidative, thermal and/or light-induced degradation.



## 六、申請專利範圍

b)面積佔從 25.0 至 30.0% 的壬基二苯基胺

c)面積佔不超過 3.5% 的三壬基二苯基胺；以及

d)面積佔不超過 1.0% 的二苯基胺

其包括在溫度 150 至 220°C 及從 2.0 至 25.0%重量(依據二苯基胺計算)之酸性活化層狀矽酸鹽及不存在游離質子酸的情況下以 4-至 6-莫耳過量的壬烯或是壬烯的異構物之混合物進行二苯基胺之烷基化反應。

7.如申請專利範圍第 6 項之方法,其中使用從 5.0 至 10.0%重量的酸性活化層狀矽酸鹽。

8.一種經穩定的組成物，其包括

$\alpha$ )以礦物油為基礎的潤滑油及作業流體，以及

$\beta$ )至少一種如申請專利範圍第 1 項之混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

1.一種壬基化二苯基胺之混合物，其具有氣相色譜圖含量為：

- a)面積佔從 70.0 至 75.0% 的二壬基二苯基胺
- b)面積佔從自 25.0 至 30.0% 的壬基二苯基胺
- c)面積佔不超過 3.5% 的三壬基二苯基胺；以及
- d)面積佔不超過 1.0% 的二苯基胺，

其是在 2.0 至 25.0%重量(依據二苯胺計算)的酸黏土存在及游離質子酸不存在下以過量的壬烯或壬烯異構物混合物烷基化二苯基製備而得。

2.如申請專利範圍第 1 項之混合物，其含量為

- a)面積佔自 70.0 至 75.0% 的二壬基二苯基胺
- b)面積佔自 25.0 至 28.0% 的壬基二苯基胺
- c)面積佔不超過 3.0% 的三壬基二苯基胺；以及
- d)面積佔不超過 0.8% 的二苯基胺。

3.如申請專利範圍第 1 項之混合物，其中在二壬基二苯基胺及壬基二苯基胺中的壬基基團分別位於的二苯基胺的 4,4-位置及 4-位置。

4.如申請專利範圍第 1 項之混合物，其中的壬基基團為衍生自二苯基胺與三丙烯的反應。

5.如申請專利範圍第 1 項之混合物，其具有於 40℃ 時小於 500nm<sup>2</sup>/秒的運動黏度。

6.一種製備壬基化二苯基胺混合物之方法，其包括於氣相色譜圖中

- a)面積佔從 70.0 至 75.0% 的二壬基二苯基胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線