



(21)申請案號：111121232

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 08 日

(51)Int. Cl. : C07C69/708 (2006.01)

C08K5/101 (2006.01)

C10M129/70 (2006.01)

(30)優先權：2021/06/25

美國

63/214,888

(71)申請人：韓商松原產業股份有限公司 (南韓) SONGWON INDUSTRIAL CO., LTD. (KR)
南韓(72)發明人：董峻 DONG, JUN (US)；李轉規 LEE, JEONKYU (KR)；摩昆 吉納德
MULQUEEN, GERARD (GB)；金信賢 KIM, SHINHYUN (KR)

(74)代理人：陳長文

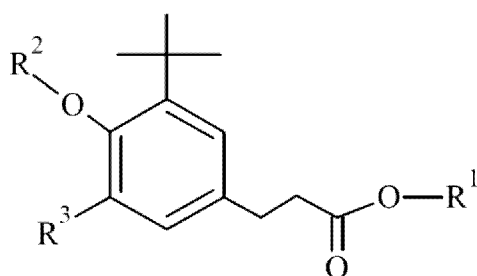
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 33 頁

(54)名稱

O-烷基化位阻抗氧化劑

(57)摘要

本發明係關於一種組合物，其包含通式(I)化合物



其中

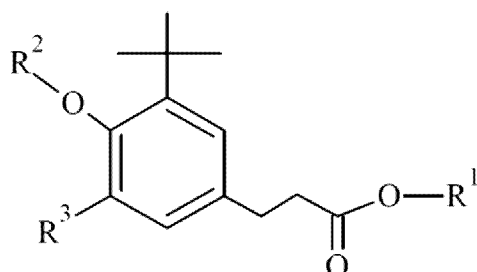
R¹ 為直鏈或分支鏈 C1-C24 烷基；

R² 為 C1-C8 烷基；

R³ 為 C1-C8 烷基。

本發明亦係關於工業產品，諸如包含此通式(I)化合物之添加劑摻合物、機油及聚合物組合物，且關於該通式(I)化合物作為添加劑如在諸如添加劑摻合物、機油及聚合物組合物之工業產品中的用途。

The present invention relates to a composition a composition comprising compound of the general formula (I)



in which

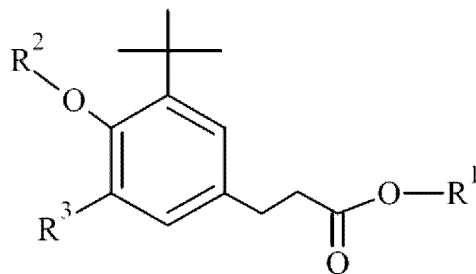
R¹ a straight or branched C1-C24 alkyl group;

R² is a C1-C8 alkyl group;

R³ is a C1-C8 alkyl group.

The invention also relates to industrial products such as additive blends, engine oils and polymer compositions comprising this compound of the general formula (I) and to the use the compound of the general formula (I) as an additive such in industrial products such as additive blends, engine oils and polymer compositions.

特徵化學式：



|(發明摘要)|

|(中文發明名稱)|

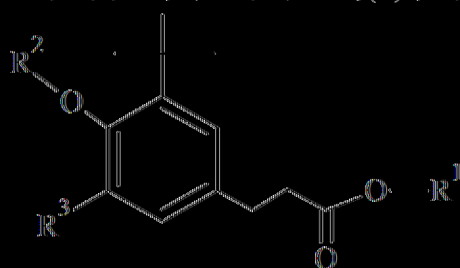
○ 烷基化位阻抗氧化劑

|(英文發明名稱)|

○ ALKYLATED STERICALLY HINDERED ANTIOXIDANTS

|(中文)|

本發明係關於一種組合物，其包含通式(I)化合物



其中

R¹ 為直鏈或分支鏈C1-C24烷基；

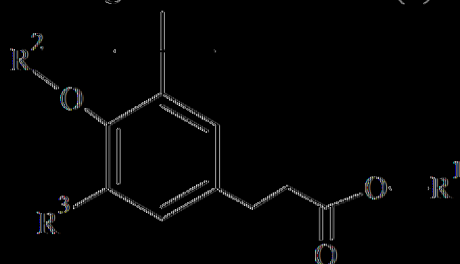
R² 為C1-C8烷基；

R³ 為C1-C8烷基。

本發明亦係關於工業產品，諸如包含此通式(I)化合物之添加劑摻合物、機油及聚合物組合物，且關於該通式(I)化合物作為添加劑如在諸如添加劑摻合物、機油及聚合物組合物之工業產品中的用途。

|(英文)|

The present invention relates to a composition a composition comprising compound of the general formula (I)



第 1 頁(發明摘要)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

O-烷基化位阻抗氧化劑

【英文發明名稱】

O-ALKYLATED STERICALLY HINDERED ANTIOXIDANTS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種包含O-烷基化位阻抗氧化劑之組合物。本發明亦係關於一種用於製備O-烷基化位阻抗氧化劑之方法，包含此類組合物之工業產品及使用O-烷基化位阻抗氧化劑作為工業產品中之添加劑。

【先前技術】

【0002】 作為主要類型之工業產品，潤滑劑，諸如用於各種機械之潤滑劑，在儲存、運輸及使用期間易於發生氧化劣化，尤其當此類潤滑劑暴露於高溫及鐵催化環境時，此大大促進其氧化。若不加以控制，則此氧化促使形成腐蝕酸性產物、淤渣、清漆、樹脂及其他不可溶於油之產物，且可導致損失潤滑劑之指定物理及摩擦特性。因此慣例為在潤滑劑中包括抗氧化劑以至少在一定程度上防止氧化，以便延長其使用壽命。

【0003】 含有各種二芳基胺或酚化合物作為抗氧化劑之潤滑組合物為此項技術中廣泛已知的。舉例而言，US 5,892,097揭示位阻酚化合物之製備及其作為抗氧化劑之用途。此等抗氧化劑藉由使諸如異辛醇之醇與甲基-3,5-二-三級丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯反應，以在轉酯反應中形成異辛基-3,5-二-三級丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯來製備。然而，仍可改良藉由此類反應獲得且自先前技術已知的位阻酚化合物之抗氧化效能。

【0004】 因此，本發明之一目標為克服先前技術之與用於改良工業

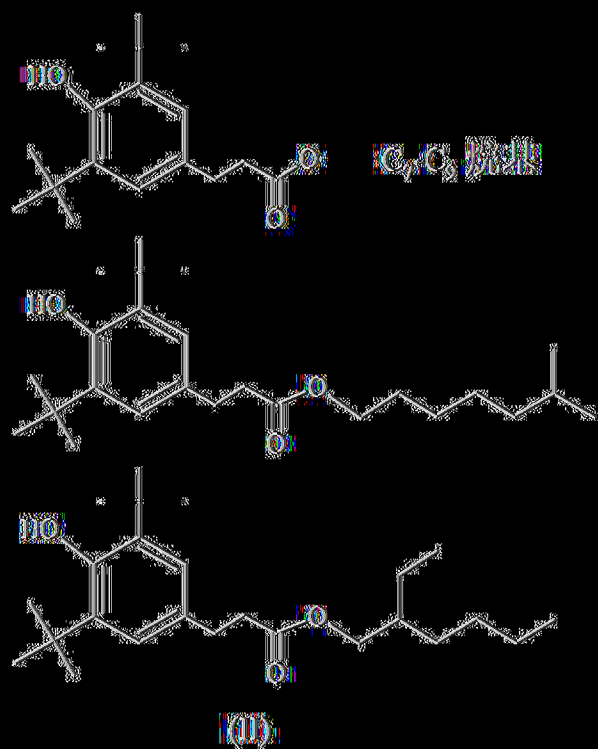
轉酯反應中獲得異辛基-3,5-二-三級丁基-4-甲氧基-氫化肉桂酸酯。

【0014】 根據本發明之組合物之另一較佳實施例，在各情況下以組合物之總重量計，組合物包含至少0.1重量%、或至少1重量%、或至少5重量%、或至少10重量%、或至少20重量%、或至少30重量%、或至少40重量%、或至少50重量%、或至少60重量%、或至少70重量%、或至少80重量%、或至少90重量%、或至少95重量%、或至少99重量%之通式(I)化合物，其較佳為異辛基-3,5-二-三級丁基-4-甲氧基-氫化肉桂酸酯。根據本發明之組合物之一特定實施例，在各情況下以組合物之總重量計，組合物中之通式(I)化合物之含量(較佳異辛基-3,5-二-三級丁基-4-甲氧基-氫化肉桂酸酯之含量)在0.1至99重量%範圍內，更佳在1至95重量%範圍內，且甚至更佳在5至90重量%範圍內。

【0015】 根據本發明之組合物之另一特定實施例，已藉由用一定量的對應之O-烷基化衍生物(亦即，用一定量之異辛基-3,5-二-三級丁基-4-烷氧基甲氧基氫化肉桂酸酯，較佳為異辛基-3,5-二-三級丁基-4-甲氧基-氫化肉桂酸酯)補充包含異辛基-3,5-二-三級丁基-4-羥基-氫化肉桂酸酯之組合物，獲得此組合物。

【0016】 根據本發明之組合物之彼特定實施例，組合物因此進一步包含

ii) 辛基-3,5-二-三級丁基-4-羥基-氫化肉桂酸酯，其具有通用結構(II)之式中之一者，較佳為異辛基-3,5-二-三級丁基-4-羥基-氫化肉桂酸酯：



[(0017)] 在根據本發明之組合物之此特定實施例的情形下，另外較佳地，組合物包含

i) 至少0.01重量%、較佳至少0.1重量%且更佳至少1重量%之辛基-3,5-二-*t*-級丁基-4-甲氧基氟化肉桂酸酯，較佳異辛基-3,5-二-*t*-級丁基-4-甲氧基氟化肉桂酸酯，其中亦較佳地，辛基-3,5-二-*t*-級丁基-4-甲氧基氟化肉桂酸酯之量小於35重量%，較佳小於25重量%且更佳小於15重量%；

ii) 至少25重量%，較佳至少45 wt%且更佳至少65重量%之辛基-3,5-二-*t*-級丁基-4-羟基氟化肉桂酸酯，較佳異辛基-3,5-二-*t*-級丁基-4-羟基氟化肉桂酸酯，其中亦較佳地，辛基-3,5-二-*t*-級丁基-4-羟基氟化肉桂酸酯之量小於99.99重量%，較佳小於99.9重量%且更佳小於99重量%；

在各情況下均以組合物中之組分i)及ii)之總重量計。

[(0018)] 在根據本發明之組合物之此特定實施例的情形下，另外較佳地，組合物包含

佳地，在各情況下以組合物之總重量計，組合物包含1至50重量%、較佳1.5至45重量%、更佳2至40重量%、更佳2.5至35重量%、更佳3至30重量%、更佳3.5至25重量%且甚至更佳4至20重量%之通式(I)化合物，較佳異辛基-3,5-二-三級丁基-4-甲氧基-氫化肉桂酸酯。

【0021】 在根據本發明之組合物之此特定實施例的情形下，另外較佳地，滿足以下條件($\alpha 1$)至($\alpha 5$)中之至少一者，較佳滿足所有以下條件($\alpha 1$)至($\alpha 5$)：

($\alpha 1$) 組合物具有在60至300 cSt範圍內，更佳在80至250 cSt範圍內，且更佳在100至200 cSt範圍內之運動黏度(根據ASTM D 445在40°C之溫度下測定)；

($\alpha 2$) 組合物具有小於10加登納，較佳小於5加登納，且更佳小於3加登納之加登納色度(Gardner colour) (根據ASTM D 1544測定)；

($\alpha 3$) 組合物具有小於0.5重量%，較佳小於0.3重量%，且更佳小於0.1重量%之含水量(根據ASTM E 203測定)；

($\alpha 4$) 組合物具有在0.900至1.020範圍內，較佳在0.925至1.010範圍內，且更佳在0.940至1.000範圍內之比重(根據ASTM D 1298在25°C之溫度下測定)；

($\alpha 5$) 組合物具有小於5.0 mg KOH/g，較佳小於2.5 mg KOH/g，且更佳小於1.0 mg KOH/g之總酸值(如藉由ASTM D664所測定)。

【0022】 在根據本發明之組合物之第一變體中，在各情況下以組合物之總重量計，組合物中之組分i) (若組合物不包含組分ii))之總量或組分i)及ii) (若組合物包含組分ii))之總量為至少95重量%、較佳至少97重量%且更佳至少99重量%。組合物因此以個別添加劑形式存在，其可用於改良

工業產品(諸如潤滑劑、潤滑組合物或聚合物組合物)之氧化穩定性。

【0023】 在根據本發明之組合物之第二變體中，組合物為潤滑劑或潤滑組合物。在根據本發明之組合物之此第二變體的情形下，尤其較佳地，組合物為添加劑摻合物。「添加劑摻合物」(亦稱為「添加劑包(additive package)」)為用於處理工業及汽車潤滑劑之摻合物，其包含不同添加劑之組合，該等添加劑諸如抗氧化劑、抗磨添加劑、分散劑、無灰(無金屬)聚合材料、清潔劑、消泡添加劑、黏度指數增進劑、銅鈍化劑、防銹劑、流動點下降劑、去乳化劑及摩擦改進劑。包含根據本發明之通式(I)化合物的組合物，較佳包含異辛基-3,5-二-三級丁基-4-甲氧基-氫化肉桂酸酯之組合物，可因此以此類添加劑包形式存在。

【0024】 在根據本發明之組合物之此第二變體的情形下，另外尤其較佳地，在各情況下以添加劑摻合物之總重量計，組合物中之組分i) (若組合物不包含組分ii))之總量或組分i)及ii) (若組合物包含組分ii))之總量在0.01至95重量%範圍內，較佳在0.1至60重量%範圍內，且更佳在0.5至30重量%範圍內。

【0025】 根據本發明之組合物之第三變體，組合物為包含至少一種基礎油之機油。在根據本發明之組合物之第三變體的情形下，尤其較佳地，在各情況下以機油之總重量計，組合物中之組分i) (若組合物不包含組分ii))之總量或組分i)及ii) (若組合物包含組分ii))之總量在0.01至10重量%範圍內，較佳在0.05至5重量%範圍內，且更佳在0.1至2重量%範圍內。

【0026】 根據本發明之組合物之第四變體，組合物為聚合物組合物，其包含聚合物(較佳熱塑性聚合物、硬質塑膠聚合物)、彈性體、多元醇、橡膠(諸如丁二烯橡膠(BR)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、乙烯丙烯橡

膠(EPR)、腈丁二烯橡膠(NBR))或其混合物，或包含此等聚合物中之至少兩者的混合物。在根據本發明之組合物之此第四變體的情形下，尤其較佳地，在各情況下以聚合物組合物之總重量計，組合物中之組分i) (若組合物不包含組分ii))之總量或組分i)及ii) (若組合物包含組分ii))之總量在0.01至10重量%範圍內，較佳在0.05至2.0重量%範圍內，且更佳在0.1至1.0重量%範圍內。

【0027】 在根據本發明之組合物之此第四變體的情形下，另外尤其較佳地，熱塑性聚合物係選自由以下組成之群：低密度聚乙烯(LDPE)、線性低密度聚乙烯(LLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、衍生自C3及更高之單及二烯系不飽和烴單體之均聚物，諸如聚丙烯、聚異丁烯、聚甲基丁烯-1、聚甲基戊烯-1、聚丁烯-1，及類似者；衍生自兩種或更多種單體之共聚物，諸如乙烯-丙烯共聚物(其較佳具有至少大部分丙烯)，丙烯-丁烯-1共聚物、丙烯-異丁烯共聚物，及類似者，及其摻合物，聚苯乙烯；聚鹵代乙烯(polyvinylhalide)；及工程熱塑性塑膠，例如聚醯胺、聚酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚縮醛、脂族聚酮共聚物或三元共聚物、聚(醚砜)、聚碳酸酯、液晶聚合物、聚(醚醚酮)、聚胺基甲酸酯及聚(芳基酯)。較佳地，受根據本發明之組合物保護之熱塑性樹脂係聚胺基甲酸酯或聚丙烯。

【0028】 若待藉由根據本發明之組合物穩定的聚合物為聚胺基甲酸酯，例如用於生產可撓性或硬質發泡體，則可將根據本發明之組合物添加至隨後與異氰酸酯反應之多元醇中以形成聚胺基甲酸酯。

【0029】 亦藉由使用以下通式(I)化合物對解決根據本發明之至少一個目標作出貢獻

較佳除包含異辛基-3,5-二-三級丁基-4-甲氧基-氫化肉桂酸酯之組合物以外，可存在合適的抗氧化劑，其選自：

1) 烷基化單酚，例如2,6-二-三級丁基-4-甲基苯酚、2-丁基-4,6-二-甲基苯酚、2,6-二-三級丁基-4-乙基苯酚、2,6-二-三級丁基-4-正丁基苯酚、2,6-二-三級丁基-4-異丁基苯酚、2,6-二-環戊基-4-甲基苯酚、2-(α -甲基-環己基)-4,6-二甲基苯酚、2,6-二-十八烷基-4-甲基苯酚、2,4,6-三環己基苯酚、2,6-二-三級丁基-4-甲氧基甲基苯酚，直鏈或側鏈分支鏈壬基苯酚，例如2,6-二壬基-4-甲基苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基-十一烷-1'-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'-甲基十三烷-1'-基)苯酚或其混合物；

2) 烷基硫基甲基苯酚，例如2,4-二-辛基硫基甲基-6-三級丁基苯酚、2,4-二-辛基硫基甲基-6-甲基苯酚、2,4-二-辛基硫基甲基-6-乙基苯酚或2,6-二-十二-烷基硫甲基-4-壬基苯酚；

3) 對苯二酚及烷基化對苯二酚，例如2,6-二-三級丁基-4-甲氧基-苯酚、2,5-二-三級丁基對苯二酚、2,5-二-三級戊基對苯二酚、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、2,6-二-三級丁基-對苯二酚、2,5-二-三級丁基-4-羥基苯甲醚、3,5-二-三級丁基-4-羥基苯甲醚、3,5-二-三級丁基-4-羥苯基硬脂酸酯或雙(3,5-二-三級丁基-4-羥苯基)己二酸酯；

4) 生育酚，例如 α -、 β -、 γ -或 δ -生育酚或其混合物(維生素E)；

5) 羥基化硫代二苯醚，例如2,2'-硫基雙(6-三級丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-硫基雙(4-辛基苯酚)、4,4'-硫基雙(6-三級丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫基雙(6-三級丁基-2-甲基苯酚)、4,4'-硫基雙(3,6-二-二級戊基苯酚)或4,4'-雙(2,6-二-甲基-4-羥苯基)二硫化物；

6) 伸烷基雙酚，例如2,2'-亞甲基雙(6-三級丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(6-三級丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-(α -甲基-環己基)-苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-環己基苯酚)、2,2'-亞甲基-雙(6-壬基-4-甲基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4,6-二-三級丁基苯酚)、2,2'-伸乙基-雙(4,6-二-三級丁基苯酚)、2,2'-伸乙基雙(6-三級丁基-4-異丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(6-(α -甲苈基)-4-壬基苯酚)、2,2'-亞甲基-雙(6-(α,α -二甲基-苈基)-4-壬基苯酚)、4,4'-亞甲基雙(2,6-二-三級丁基苯酚)、4,4'-亞甲基-雙(6-三級丁基-2-甲基苯酚)、1,1-雙(5-三級丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-丁烷、2,6-雙(3-三級丁基-5-甲基-2-羥基苈基)-4-甲基苯酚、1,1,3-三(5-三級丁基-4-羥基-2-甲基苯基)丁烷、1,1-雙(5-三級丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-3-n-十二烷基巯基丁烷、乙二醇雙(3,3-雙(3'-三級丁基-4'-羥苯基)丁酸酯)、雙(3-三級丁基-4-羥基-5-甲基苯基)二環戊二烯、雙(2-(3'-三級丁基-2'-羥基-5'-甲苈基)-6-三級丁基-4-甲基苯基)對苯二甲酸酯、1,1-雙(3,5-二甲基-2-羥苯基)丁烷、2,2-雙(3,5-二-三級丁基-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(5-三級丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-4-n-十二烷基巯基丁烷或1,1,5,5-四(5-三級丁基-4-羥基-2-甲基苯基)戊烷；

7) O-、N-及S-苈基化合物，例如3,5,3',5'-四-三級丁基-4,4'-二羥基-二苈醚、4-羥基-3,5-二甲苈基巯基乙酸十八烷酯、4-羥基-3,5-二-三級丁基苈基巯基乙酸十三烷酯、三(3,5-二-三級丁基)胺、雙(4-三級丁基-3-羥基-2,6-二甲苈基)二硫對苯二甲酸酯、雙(3,5-二-三級丁基-4-羥基-苈基)硫醚或3,5-二-三級丁基-4-羥基-苈基巯基乙酸異辛酯；

8) 羥基苈基化丙二酸酯，例如2,2-雙(3,5-二-三級丁基-2-羥基苈基)丙二酸二十八烷酯、2-(3-三級丁基-4-羥基-5-甲苈基)-丙二酸二十八烷

酯、巯基乙基-2,2-雙(3,5-二-三級丁基-4-羥基苄基)-丙二酸d-十二烷酯或二(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)-2,2-雙(3,5-二-三級丁基-4-羥基苄基)丙二酸酯；

9) 芳族羥基苄基化合物，例如1,3,5-三(3,5-二-三級丁基-4-羥基-苄基)-2,4,6-三甲苯、1,4-雙(3,5-二-三級丁基-4-羥基苄基)-2,3,5,6-四甲苯或2,4,6-三(3,5-二-三級丁基-4-羥基苄基)苯酚；

10) 三吡化合物，例如2,4-雙辛基巯基-6-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯胺基)-1,3,5-三吡、2-辛基巯基-4,6-雙(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯胺基)-1,3,5-三吡、2-辛基巯基-4,6-雙(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯氧基)-1,3,5-三吡、2,4,6-三(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯氧基)-1,2,3-三吡、1,3,5-三(3,5-二-三級丁基-4-羥基苄基)異氰尿酸酯、1,3,5-三(4-三級丁基-3-羥基-2,6-二甲苄基)異氰尿酸酯、2,4,6-三(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯乙基)-1,3,5-三吡、1,3,5-三(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯丙基)六氫-1,3,5-三吡或1,3,5-參-(3,5-二環己基-4-羥基苄基)-異氰尿酸酯；

11) 苄基膦酸酯，例如2,5-二-三級丁基-4-羥基苄基-膦酸二甲酯、3,5-二-三級丁基-4-羥基苄基膦酸二乙酯、3,5-二-三級丁基-4-羥基苄基膦酸二十八烷酯、5-三級丁基-4-羥基-3-甲苄基-膦酸二十八烷酯或3,5-二-三級丁基-4-羥基苄基膦酸之單乙基酯的鈣鹽；

12) 醯胺基苯酚，例如4-羥基月桂醯苯胺、4-羥基硬脂醯苯胺或N-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)胺基甲酸辛酯；

13) 以下之酯： β -3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸、 β -(5-三級丁基)-4-羥基-3-甲基苯基)丙酸、 β -(3,5-二環己基-4-羥基苯基)丙酸、3,5-二-三級丁基-4-羥基苯乙酸或 β -(5-三級丁基)-4-羥基苯基))-3-硫代丁酸以及一

元醇或多元醇，例如甲醇、乙醇、正辛醇、異辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、新戊四醇、三(羥乙基)異氰尿酸酯、N,N'-雙(羥乙基)草醯胺、3-硫雜十一醇、3-硫雜十五醇、三甲基-己二醇、三羥甲基丙烷、4-羥甲基-1-磷雜-2,6,7-三氧雜雙環(2.2.2)辛烷、甘油或基於天然三酸甘油酯之轉酯產物，該等三酸甘油酯例如椰子油、菜籽油、葵花籽油或菜油；

14) β -(3,5-二-三級丁基-4-羥苯基)丙酸之醯胺，例如N,N'-雙(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯丙醯基)己二胺、N,N'-雙(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯丙醯基)三亞甲基二胺或N,N'-雙(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯丙醯基)肼；

15) 抗壞血酸(維生素C)；

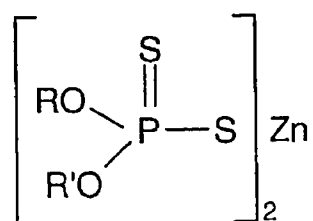
16) 胺型抗氧化劑，例如N,N'-二異丙基-對苯二胺、N,N'-二-二級丁基-對苯二胺、N,N'-雙(1,4-二甲基戊基)-對苯二胺、N,N'-雙(1-乙基-3-甲基-戊基)-對苯二胺、N,N'-雙(1-甲基-庚基)-對苯二胺、N,N'-二環己基-對苯二胺、N,N'-二苯基-對苯二胺、N,N'-二-(萘-2-基)-對苯二胺、N-異丙基-N'-苯基-對伸苯基-二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-對苯二胺、N-環己基-N'-苯基-對苯二胺、4-(對甲苯磺醯胺基)二苯胺、N,N'-二甲基-N,N'-二-二級丁基-對苯二胺、二苯胺、N-烯丙基二苯胺、4-異丙氧基-二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-(4-三級辛基苯基)-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、辛基化二苯胺，例如p,p'-二-三級辛基二苯胺、4-正丁基胺基苯酚、4-丁醯基胺基苯酚、4-壬醯基胺基苯酚、4-十二醯基胺基苯酚、4-十八醯基胺基苯酚、二-(4-甲氧基苯基)-胺、2,6-二-三級丁基-4-二甲胺基-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-二苯基甲烷、1,2-二-((2-甲基-苯基)-

胺基)乙烷、1,2-二-(苯胺基)丙烷、(鄰甲苯基)二胍、二(4-(1',3'-二甲基-丁基)-苯基)-胺、三級辛基化N-苯基-1-萘胺、單烷基化及二烷基化三級丁基/三級辛基二苯胺之混合物、單烷基化及二烷基化壬基二苯胺之混合物、單烷基化及二烷基化十二烷基二苯胺之混合物、單烷基化及二烷基化異丙基/異己基二苯胺之混合物、單烷基化及二烷基化三級丁基二苯胺之混合物、2,3-二氫-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻吡、啡噻吡、單烷基化及二烷基化三級丁基/三級辛基啡噻吡之混合物、單烷基化及二烷基化三級辛基-啡噻吡之混合物、N-烯丙基啡噻吡、N,N,N',N''-四苯基-1,4-二胺基丁-2-烯、N,N-雙(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二胺、雙-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮或2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇；及

17) 脂族或芳族亞磷酸酯，硫代二丙酸酯或硫代二乙酸酯，或二硫代胺基甲酸鹽或二硫代磷酸鹽，2,2,12,12-四甲基-5,9-二羥基-3,7,1-三硫十三烷或2,2,15,15-四甲基-5,12-二羥基-3,7,10,14-四硫十六烷。

【0032】 適合的抗磨添加劑係選自：

1) 二羥基二硫代磷酸金屬鹽，其中金屬為鋁、鉛、錫、錳、鈷、鎳、鋅或銅，但最常為鋅。鋅鹽(二烷基二硫代磷酸鋅)表示為



其中R及R'獨立地表示C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀烯基、C₅-C₁₂環烷基、C₇-C₁₃芳烷基或C₆-C₁₀芳基，例如R及R'獨立地為C₁-C₁₂烷基；及

2) 含硫及/或含磷及/或含鹵素化合物，諸如硫化烯烴及植物油、磷酸三甲苯基酯(tritolyl phosphate)、磷酸三甲苯酯(tricresyl

phosphate)、氯化鏈烷烴、二硫化及三硫化烷基及芳基、磷酸單烷基胺鹽及磷酸二烷基胺鹽、甲基膦酸胺鹽、二乙醇胺甲基甲苯三唑、二(2-乙基己基)胺甲基甲苯三唑、2,5-二巰基-1,3,4-噻二唑之衍生物、((雙異丙氧基硫磷基)硫基)丙酸乙酯、硫代磷酸三苯酯(triphenyl thiophosphate/triphenyl phosphorothioate)、硫代磷酸三(烷基苯基)酯及其混合物(例如硫代磷酸三(異壬基苯基)酯)、二苯基單壬基苯硫代磷酸酯、異丁基苯基二苯基硫代磷酸酯、3-羥基-1,3-硫磷雜戊環(thiaphosphetan)-3-氧化十二烷基胺鹽、三硫代磷酸5,5,5-三(2-乙酸異辛酯)、2-巰基苯并噻唑衍生物，諸如1-(N,N-雙(2-乙基己基)胺基甲基)-2-巰基-1H-1,3-苯并噻唑或5-辛基二硫代胺基甲酸乙氧羰基酯。

【0033】 適合分散劑係選自：

- 1) 作為高分子量苯酚、丙炔多元胺及醛(諸如甲醛)之縮合反應產物的曼尼希(Mannich)鹼；
- 2) 烯烴聚合物與丁二酸醯化劑(酸、酐、酯或鹵化物)之反應產物的丁二酸基分散劑進一步與有機羥基化合物及/或胺反應；及
- 3) 高分子量醯胺及酯，諸如烴基醯化劑及多元脂族醇(諸如甘油、新戊四醇或山梨糖醇)之反應產物。

【0034】 通常含有連接至極性官能基之油可溶性高分子量主鏈的無灰(無金屬)聚合材料通常用作分散劑，該極性官能基與待分散之粒子締合。常用烴類主鏈材料為烯烴聚合物及共聚物，亦即乙烯、丙烯、丁烯、異丁烯、苯乙烯；可存在或可不存在其他官能基併入至聚合物之主鏈中。諸如胺、醇、醯胺或酯之極性材料經由橋連接至主鏈。

【0035】 適合的清潔劑係選自：有機酸之鈣鹽、鎂鹽、鋇鹽、鈉鹽

或鋰鹽，例如磺酸鹽、烷基酚鹽、硫化烷基酚鹽、羧酸鹽、水楊酸鹽、膦酸鹽、硫代膦酸鹽及亞膦酸鹽。該等鹽可為中性的或可由例如金屬氫氧化物或碳酸鹽過度鹼化。

【0036】 合適的消泡劑添加劑係選自：聚矽氧油、聚矽氧烷及聚乙二醇醚。

【0037】 適合的黏度指數增進劑係選自：聚異丁烯、乙烯及丙烯之共聚物、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、乙烯吡咯啉酮/甲基丙烯酸酯共聚物、聚乙烯吡咯啉酮、聚丁烯、烯烴共聚物、苯乙烯/丙烯酸酯共聚物、苯乙烯/異戊二烯共聚物、苯乙烯/異丁二烯共聚物、異戊二烯/丁二烯共聚物及聚醚。

【0038】 適合的銅鈍化劑係選自：

1) 苯并三唑及其衍生物，例如4-或5-烷基苯并三唑(例如甲苯三唑)及其衍生物、4,5,6,7-四氫苯并三唑、5,5'-亞甲基雙苯并三唑；苯并三唑或甲苯三唑之曼尼希鹼，諸如1-(二(2-乙基己基)胺基甲基)甲苯三唑及1-(二(2-乙基己基)胺基甲基)-苯并三唑；烷氧烷基苯并三唑，諸如1-(壬氧基甲基)-苯并三唑、1-(1-丁氧基乙基)-苯并三唑或1-(1-環己基氧基丁基)-甲苯三唑；

2) 咪唑衍生物，例如4,4'-亞甲基雙(2-十一烷基-5-甲基-咪唑)、雙((N-甲基)咪唑-2-基)甲醇辛基醚；

3) 含硫雜環化合物，例如2-巯基苯并噻唑、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、2,5-二巯基苯并噻二唑及其衍生物或3,5-雙(二(2-乙基己基)胺基甲基)-1,3,4-噻二唑-2-酮；及

4) 胺基化合物，例如亞柳基丙烯二胺、柳基胺基胍或其鹽。

【0039】 適合的防銹劑係選自：

1) 非離子聚氧伸烷基多元醇及其酯、聚氧伸烷基酚、有機酸、其酯、金屬鹽、胺鹽及酸酐，例如烷基丁二酸及烯基丁二酸以及其與醇、二醇或羥基羧酸之偏酯，烷基丁二酸及烯基丁二酸、4-壬基苯氧基乙酸、烷氧基羧酸及烷氧基乙氧基羧酸之偏鹽胺，諸如十二碳氧基乙酸、十二烷氧基(乙氧基)乙酸及其胺鹽，或N-油鹽肌胺酸、脫水山梨糖醇單油酸酯、萘酸鉛及烯基丁二酸酐，例如十二烯基丁二酸酐、2-(2-羧基乙基)-1-十二烷基-3-甲基甘油及其鹽，例如鈉及三乙醇胺鹽；

2) 選自以下之含氮化合物：i)一級、二級或三級脂族或環脂族胺，及有機及無機酸之胺鹽，例如油可溶性羧酸烷基銨，及亦1-(N,N-雙(2-羥乙基)胺基)-3-(4-壬基苯氧基)丙-2-醇，或ii)雜環化合物，例如：經取代之咪唑啉或噁唑啉，例如2-十七烯基-1-(2-羥乙基)-咪唑啉；

3) 含磷化合物，例如磷酸胺鹽、磷酸偏酯或磷酸偏酯或二烷基二硫代磷酸鋅；

4) 含硫化合物，例如二壬基萘磺酸鋇、石油磺酸鈣、經烷硫基取代之脂族羧酸、脂族2-磺基羧酸之酯或其鹽；及

5) 甘油衍生物，例如甘油單油酸酯、1-(烷基苯氧基)-3-(2-羥乙基)甘油、1-(烷基苯氧基)-3-(2,3-二羥丙基)甘油或2-羧烷基-1,3-二烷基甘油。

【0040】 適合的流動點下降劑係選自聚甲基丙烯酸酯及烷基化萘衍生物。

【0041】 適合的去乳化劑係選自聚醚多元醇及二壬基萘磺酸酯。

【0042】 適合的摩擦改進劑係選自脂肪酸及其衍生物，例如脂肪酸

之天然酯，諸如甘油單油酸酯、醯胺、醯亞胺及胺，例如油胺、含硫二硫代胺基甲酸有機鋁、含硫-磷二硫代磷酸有機鋁、基於分散劑之含硫-氮有機鋁化合物、羧酸鋁鹽、鋁-胺複合物、鋁胺/醇/醯胺複合物及鋁簇合物、Teflon®及二硫化鋁。

【0043】

根據本發明之潤滑劑中的基礎油

根據本發明之潤滑劑，較佳機油包含至少一種基礎油(亦即具有潤滑黏度之潤滑劑)及包含根據本發明之通式(I)化合物之組合物，較佳包含異辛基-3,5-二-三級丁基-4-甲氧基-氫化肉桂酸酯之組合物。

【0044】 合適的基礎油為選自第I類至第V類之礦物油及合成基礎油。此等基礎油廣泛地指定於美國石油學會(American Petroleum Institute, API)基礎油互換性準則(Base Oil Interchangeability Guidelines)中。

【0045】 基礎油可為油及潤滑脂，例如基於礦物油或植物油及動物油、脂肪、動物脂及蠟或其混合物。植物油及動物油、脂肪、動物脂及蠟為例如棕櫚仁油、棕櫚油、橄欖油、菜油、菜籽油、亞麻籽油、大豆油、棉籽油、葵花油、椰子油、玉米油、蓖麻油、胡桃油及其混合物，魚油，及經化學改質，例如環氧化或亞磺化形式，或通過基因工程製備之形式，例如通過基因工程製備的大豆油。

【0046】 合成基礎油之實例包括基於以下之潤滑劑：脂族或芳族羧酸酯、聚合酯、聚環氧烷、磷酸酯、聚- α -烯烴、聚矽氧、烷基化苯、烷基化萘，或二元酸與單元醇之二酯，例如癸二酸二辛酯或己二酸二壬酯，三羥甲基丙烷與一元酸或此類酸之混合物的三酯，例如三羥甲基丙烷三壬

酸酯(tripelargonate)、三羥甲基丙烷三辛酸酯或其混合物，新戊四醇與一元酸或此類酸之混合物的四酯，例如四辛酸新戊四醇酯，或一元酸及二元酸與多元醇之複合酯，例如三羥甲基丙烷與辛酸及癸二酸之複合酯或其混合物。除礦物油以外尤其適用的為例如聚- α -烯烴、基於酯之潤滑劑、磷酸酯、乙二醇、聚乙二醇及聚伸烷二醇及其與水之混合物。

【0047】 當除包含根據本發明之通式(I)化合物之組合物以外，較佳除包含異辛基-3,5-二-三級丁基-4-甲氧基-氫化肉桂酸酯之組合物以外，亦採用其他添加劑時，儘管不必要，但製備呈上述添加劑摻合物(或添加劑包)形式之添加劑濃縮物可為合乎需要的，該等添加劑濃縮物包含組合物之濃縮溶液或分散劑，該組合物包含根據本發明之通式(I)化合物，較佳包含有包含異辛基-3,5-二-三級丁基-4-甲氧基-氫化肉桂酸酯以及該等其他添加劑中之一或多者的濃縮溶液或分散劑，藉此可同時向基礎油添加數種添加劑以形成潤滑油組合物。將添加劑濃縮物溶解於潤滑油中，其可藉由溶劑及伴隨著輕度加熱之混合來促進，但此動作並非必需的。當添加劑摻合物與預定量之基礎油合併時，濃縮物或添加劑摻合物將通常調配成含有適當量之添加劑以在最終調配物中提供所需濃度。因此，包含根據本發明之通式(I)化合物之組合物可與其他所需添加劑一起添加至少量基礎油或其他相容性溶劑中以形成含有活性成分之添加劑摻合物，該等活性成分之總量通常為約2.5至約90重量%、較佳約15至約75重量%且更佳約25重量%至約60重量%添加劑，與為基礎油的其餘部分成適當比例。最終調配物可通常採用約1至20重量%之添加劑摻合物，其餘部分為基礎油。

【0048】

根據本發明之聚合物組合物中之聚合物

除包含根據本發明之通式(I)化合物之組合物以外，較佳除包含異辛基-3,5-二-三級丁基-4-甲氧基-氫化肉桂酸酯之組合物以外，根據本發明之聚合物組合物亦包含聚合物(較佳熱塑性聚合物、硬質塑膠聚合物)、彈性體、多元醇、橡膠(諸如丁二烯橡膠(BR)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、乙烯丙烯橡膠(EPR)、腈丁二烯橡膠(NBR))或其混合物，或包含此等聚合物中之至少兩者的混合物。

【0049】 可採用包含根據本發明之通式(I)化合物之組合物來使針對氧化分解穩定化的熱塑性聚合物，包括衍生自乙烯之樹脂，包括低密度聚乙烯(LDPE)、線性低密度聚乙烯(LLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)或密度為0.85至1.4 gm/cm³之其他乙烯衍生之樹脂；衍生自C3及更高碳之單烯系及二烯系不飽和烴單體之均聚物，諸如聚丙烯、聚異丁烯、聚甲基丁烯-1、聚甲基戊烯-1、聚丁烯-1，及類似者；衍生自兩種或更多種單體之共聚物，諸如乙烯-丙烯共聚物，其較佳具有至少大部分丙烯，丙烯-丁烯-1共聚物、丙烯-異丁烯共聚物，及類似者，及其摻合物，聚苯乙烯；聚鹵代乙烯；及工程熱塑性塑膠，例如聚醯胺、聚酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚縮醛、脂族聚酮共聚物或三元共聚物、聚(醚砜)、聚碳酸酯、液晶聚合物、聚(醚醚酮)、聚胺基甲酸酯及聚(芳基酯)。較佳地，受根據本發明之組合物保護的熱塑性樹脂係聚胺基甲酸酯或聚丙烯。

【0050】 現參考測試方法及非限制性實例更詳細地描述本發明。

【0051】

測試方法

氧化穩定性之測定

藉助於加壓差示掃描熱量測定(PDSC)設備評估氧化穩定性。

[(0052)] PDSC在薄膜氧化條件下檢查油之氧化穩定性。在PDSC溫度維持在預定值之等溫模式下，測試油之氧化穩定性根據氧化誘導時間(OIT)分級，對應於由油之氧化起始引起之放熱釋放。給予較長OIT之油一般視為具有較強抗氧化性。使用以下儀器條件測試兩次各摻合物且測定平均OIT。PDSC測試溫度為180℃。

[(0053)] 已選擇以下量測條件：

溫度斜變：40℃/min

壓力：500 psi

O₂流速：100 ml/min

樣本量：約1.5 mg

盤：鋁，開口

[(0054)]

實例

合成實例1



在室溫下在丙酮中攪拌3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥基-苯丙酸 (C7-9) 分支鏈烷基酯、KOH及碘甲烷持續18小時。真空濃縮反應混合物且將殘餘物分配於乙酸乙酯與H₂O之間。用乙酸乙酯萃取三次水相且合併、乾燥(MgSO₄)且真空濃縮有機物。藉由蒸餾粗產物獲得產物。

[(0055)]

表1：已分析之組合物

組合物	異辛基-3,5-二-三級丁基-4-甲氧基-氫化肉桂 酸酯之量 [重量%]
A (根據本發明)	1.2重量%
B (根據本發明)	5.8重量%
C (根據本發明)	13.2重量%
D (根據本發明)	24.3重量%

【0058】 使用上述組合物，製備測試油以研究上文所描述之組合物的抗氧化特性。為此目的，將0.5重量%之組合物添加至Yubase 4與Yubase 6之50:50混合物(第III類-油混合物)(獲自SK Lubricants Co. Ltd., Seoul, Korea)中。已自由此獲得之潤滑劑測定氧化穩定性(藉由PDSC (根據ASTM D6186在180°C下進行)。已獲得以下結果：

表2：PDSC測試之結果

用於PDSC之油摻合物	1	2	3	4
組合物A，重量%	0.5			
組合物B，重量%		0.5		
組合物C，重量%			0.5	
組合物D，重量%				0.5
第III類基礎油混合物，重量%	99.5	99.5	99.5	99.5
藉由PDSC測定之氧化誘導時間 (OIT) ¹⁾ [min]	19.7	20.3	26.1	25.4

【0059】 如自表1中所示之結果可見，諸如異辛基-3,5-二-三級丁基-4-甲氧基-氫化肉桂酸酯之O-烷基化位阻化合物相較於其對應酚類衍生物為尤其有效的抗氧化劑。

如請求項4之組合物，其中以該組合物之總重量計，該組合物包含至少90重量%之該通式(I)化合物。

【請求項6】

如請求項2至5中任一項之組合物，其進一步包含

ii) 異辛基-3,5-二-三級丁基-4-羥基-氫化肉桂酸酯。

【請求項7】

如請求項6之組合物，其中該組合物包含

i) 至少0.01重量%異辛基-3,5-二-三級丁基-4-甲氧基-氫化肉桂酸酯；

ii) 至少25重量%異辛基-3,5-二-三級丁基-4-羥基-氫化肉桂酸酯；

在各情況下均以該組合物中之組分i)及ii)之總重量計。

【請求項8】

如請求項7之組合物，其中該組合物包含

iii) 以該組合物中之組分i)、ii)及iii)之總重量計，小於5重量%之選自由以下組成之群的化合物：二異辛基- α -(3,5-二-三級丁基-4-羥基苄基)戊二酸酯、二-三級丁基苯酚、甲基-3,5-二-三級丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯及異辛醇。

【請求項9】

如請求項8之組合物，其中該組合物包含重量比為至少2:1之異辛基-3,5-二-三級丁基-4-甲氧基-氫化肉桂酸酯及二異辛基- α -(3,5-二-三級丁基-4-羥基苄基)戊二酸酯。

【請求項10】

如請求項6至9中任一項之組合物，其中以該組合物之總重量計，該

組合物包含1至50重量%之該通式(I)化合物。

【請求項11】

如請求項10之組合物，其中以該組合物之總重量計，該組合物包含2.5至35重量%之該通式(I)化合物。

【請求項12】

如請求項6至11中任一項之組合物，其中滿足以下條件($\alpha 1$)至($\alpha 5$)中之至少一者：

($\alpha 1$) 該組合物具有在60至300 cSt範圍內之運動黏度(根據ASTM D 445在40°C之溫度下測定)；

($\alpha 2$) 該組合物具有小於10加登納之加登納色度(Gardner colour) (根據ASTM D 1544測定)；

($\alpha 3$) 該組合物具有小於0.5重量%之含水量(根據ASTM E 203測定)；

($\alpha 4$) 該組合物具有在0.900至1.020範圍內之比重(根據ASTM D 1298在25°C之溫度下測定)；

($\alpha 5$) 該組合物具有小於5.0 mg KOH/g之總酸值(如藉由ASTM D664所測定)。

【請求項13】

如請求項1至12中任一項之組合物，其中以該組合物之總重量計，該組合物中的組分i)之總量或組分i)及ii)之總量為至少95重量%。

【請求項14】

如請求項1至11中任一項之組合物，其中該組合物為添加劑摻合物。

【請求項15】

其中

R^1 為直鏈或分支鏈C1-C24烷基；

R^2 為C1-C8烷基；

R^3 為C1-C8烷基；

該化合物用作添加劑摻合物、機油或聚合物組合物中之添加劑。