



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1938260 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200580010355.8

C08K 5/18 (2006.01)

(22) 申请日 2005.03.23

C10M 141/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

60/558,801 2004.04.01 US

(56) 对比文件

GB 2384245 A, 2003.07.23, 权利要求 1.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2006.09.29

审查员 刘广南

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2005/051324 2005.03.23

(87) PCT 申请的公布数据

W02005/097728 EN 2005.10.20

(73) 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 B·M·埃布利 S·埃文斯

M·里伯德 D·E·查桑

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 邹锋 李炳爱

(51) Int. Cl.

C07C 211/58 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 28 页

(54) 发明名称

烷基化 PANA 和 DPA 组合物

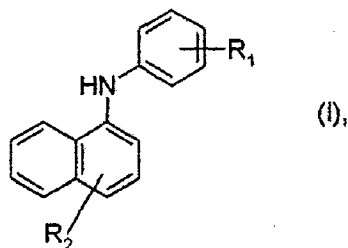
(57) 摘要

本发明涉及包括烷基化 N- α -**萘**基-N-苯基胺 (PANA) 和烷基化二苯胺 (DPA) 的混合物的组合物, 可通过用烯烃烷基化 PANA 或 PANA 和 DPA 的混合物获得的产物, 和用烯烃烷基化 PANA 或 PANA 和 DPA 的混合物的方法。根据本发明的组合物具有可以由已建立的测试方法展示的突出抗氧化作用。

1. 一种组合物,包括

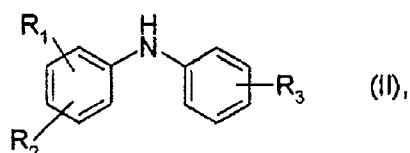
A) 基本由如下物质组成的添加剂混合物:

a) 至少一种化合物:



其中 R_1 和 R_2 之一彼此独立地表示氢或选自如下的烃基:支化壬基,1-苯基乙基和2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的烃基:支化壬基,1-苯基乙基和2-苯基-2-丙基;和

b) 至少一种化合物:



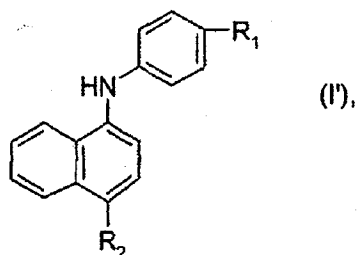
其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烃基:叔丁基,支化辛基,支化壬基,1-苯基乙基和2-苯基-2-丙基;和 R_3 表示选自如下的烃基:叔丁基,支化辛基,支化壬基,1-苯基乙基和2-苯基-2-丙基;和

B) 功能流体,所述功能流体选自润滑剂、切削流体和水力流体。

2. 一种组合物,包括

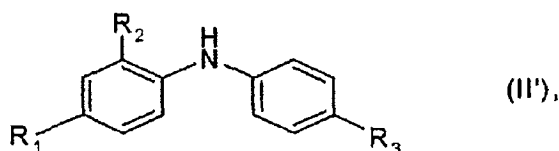
B) 基本由如下物质组成的添加剂混合物:

a) 至少一种化合物:



其中 R_1 和 R_2 之一彼此独立地表示氢或选自如下的烃基:支化壬基,1-苯基乙基和2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的烃基:支化壬基,1-苯基乙基和2-苯基-2-丙基;和

b) 至少一种化合物:



其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烃基:叔丁基,支化辛基,支化壬基,1-苯基乙基和2-苯基-2-丙基;和 R_3 表示选自如下的烃基:叔丁基,支化辛基,支化壬基,1-苯基乙基和2-苯基-2-丙基;和

C) 功能流体,所述功能流体选自润滑剂、切削流体和水力流体。

3. 根据权利要求 2 的组合物,包括基本由如下物质组成的添加剂混合物:

a) 至少一种化合物(I'),其中 R_1 和 R_2 之一彼此独立地表示氢或选自如下的烃基:2,4-二甲基-2-庚基,1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的烃基:2,4-二甲基-2-庚基,1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基;和

b) 至少一种化合物(II'),其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烃基:叔丁基,2,4,4-三甲基-2-戊基,2,4-二甲基-2-庚基,1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基;和 R_3 表示选自如下的烃基:叔丁基,2,4,4-三甲基-2-戊基,2,4-二甲基-2-庚基,1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基。

4. 根据权利要求 2 的组合物,包括基本由如下物质组成的添加剂混合物:

c) 至少一种化合物(I'),其中 R_1 和 R_2 之一彼此独立地表示氢或选自如下的烃基:2,4-二甲基-2-庚基和 2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的烃基:2,4-二甲基-2-庚基和 2-苯基-2-丙基;和

d) 至少一种化合物(II'),其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烃基:叔丁基,2,4,4-三甲基戊-2-基,2,4-二甲基-2-庚基和 2-苯基-2-丙基;和 R_3 表示选自如下的烃基:叔丁基,2,4,4-三甲基戊-2-基,2,4-二甲基-2-庚基和 2-苯基-2-丙基。

5. 根据权利要求 2 的组合物,包括基本由如下物质组成的添加剂混合物:

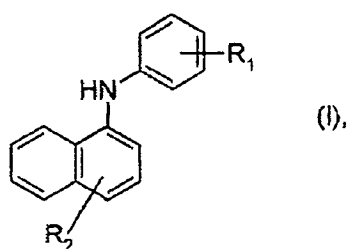
c) 至少一种化合物(I'),其中 R_1 和 R_2 之一彼此独立地表示氢或选自如下的烃基:2,4-二甲基-2-庚基和 2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的烃基:2,4-二甲基-2-庚基和 2-苯基-2-丙基;和

d) 至少一种化合物(II'),其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烃基:2,4-二甲基-2-庚基和 2-苯基-2-丙基;和 R_3 表示选自如下的烃基:2,4-二甲基-2-庚基和 2-苯基-2-丙基。

6. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,另外包含适于保护功能流体的常规添加剂。

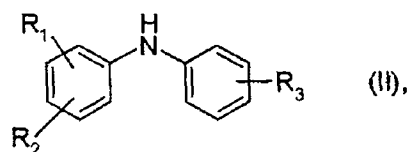
7. 一种基本由如下物质组成的添加剂混合物:

a) 至少一种化合物(I),



其中 R_1 和 R_2 之一彼此独立地表示氢或选自如下的烃基:支化壬基,1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的烃基:支化壬基,1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基;和

b) 至少一种化合物(II),



其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烃基:叔丁基,支化辛基,支化壬基,1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基;和 R_3 表示选自如下的烃基:叔丁基,支化辛基,支化壬基,1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基。

基乙基和 2- 苯基 -2- 丙基。

8. 一种稳定功能流体的方法,包括向这些物质加入或施加作为稳定剂的根据权利要求 1 的组合物,所述功能流体选自润滑剂、切削流体和水力流体。

9. 根据权利要求 1 的组合物制备方法,包括在苯乙烯或 α - 甲基苯乙烯和酸性催化剂存在下用壬烯或异构体壬烯的混合物烷基化 N- α - 萘基 -N- 苯基胺 (PANA) 或 PANA 和二苯胺的混合物,和向反应混合物中加入化合物 (II),其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烃基:叔丁基和支化辛基和 R_3 表示支化辛基。

10. 根据权利要求 1 的组合物制备方法,包括在 α - 甲基苯乙烯和酸性催化剂存在下用壬烯或异构体壬烯的混合物烷基化 N- α - 萘基 -N- 苯基胺 (PANA),和向反应混合物中加入化合物 (II) 或化合物 (II) 的混合物,其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烃基:叔丁基,支化辛基和支化壬基和 R_3 表示选自如下的烃基:叔丁基,支化辛基和支化壬基。

烷基化 PANA 和 DPA 组合物

[0001] 本发明涉及包括烷基化 N- α -萘基-N-苯基胺 (PANA) 和烷基化二苯胺 (DPA) 的混合物的组合物,可通过用烯烃烷基化 PANA 或 PANA 和 DPA 的混合物获得的产物和用烯烃烷基化 PANA 或 PANA 和 DPA 的混合物的方法。

[0002] 将添加剂加入广泛用于工程中的许多有机产物中,例如加入润滑剂,水力流体,金属加工流体,燃料或聚合物中,以改进它们的性能。特别地,需要有效抑制这些产物的氧化,热和/或光诱导的降解的添加剂。这导致这些产物功用的显著增加。

[0003] U.S. 专利说明书 2 943 112 公开了属于烷基化二苯胺的抗氧剂,在作为催化剂的无机酸和大量酸性粘土存在下由二苯胺与烯烃的反应制备该抗氧剂。二苯胺采用烯烃,例如壬烯的烷基化导致单和二-烷基化二苯胺的混合物。在那个方法中,相对大数量的原材料,通常是 6-12% 二苯胺没有反应,它降低所述烷基化二苯胺的抗氧化效率和导致污泥的沉积和向产物赋予所不需要的毒性性能。提出与另外烯烃,如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的随后反应作为从产物蒸馏分离原材料的替代选择。

[0004] 法国专利说明书 1 508 785 公开了在氯化铝类型的 Friedel-Crafts 催化剂存在下 80% 二壬基二苯胺和 15% 壬基二苯胺混合物的制备,但该混合物的二苯胺含量仍然为 2% (参见其中实施例 2 中的信息)。该混合物的制备是特别不利的,这是由于它由痕量氯,金属化合物污染和所不需要的副产物,如 N-烷基化二苯胺和在 2- 和 2' - 位置烷基化的二苯胺污染,颜色为黑色和是非常粘性的。

[0005] U.S. 专利说明书 6 315 925 公开了在基于二苯胺的 2.0-25.0wt% 酸性粘土存在下和游离质子酸不存在的情况下二苯胺采用过量壬烯或异构体壬烯的混合物进行的烷基化反应。

[0006] 欧洲专利申请 387 979 公开了包括 p, p' - 支化二辛基二苯胺和 N-p- 支化辛基苯基- α -萘基胺的组合物。该参考文献的对比例 2 揭示组合物 (1% 每种组分) 部分不溶于精制矿物油和聚- α -烯烃油。

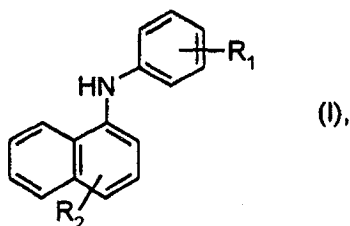
[0007] 本发明涉及烷基化二苯胺的组合物,该组合物具有改进的性能,如在矿物油中的溶解度,用于所需的技术应用。通过混合物如下物质达到改进:由选自支化壬基,1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基的至少一个取代基烷基化的 N- α -萘基-N-苯基胺 (PANA) 与由选自叔丁基,支化辛基,支化壬基,1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基的至少一个,优选两个取代基烷基化的二苯胺。

[0008] 本发明涉及组合物,该组合物包括

[0009] A) 基本由如下物质组成的添加剂混合物:

[0010] a) 至少一种化合物:

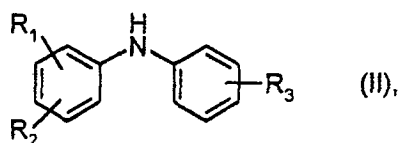
[0011]



[0012] 其中 R_1 和 R_2 之一彼此独立地表示氢或选自如下的烃基：支化壬基，1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的烃基：支化壬基，1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基；和

[0013] b) 至少一种化合物：

[0014]



[0015] 其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烃基：叔丁基，支化辛基，支化壬基，1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基；和 R_3 表示选自如下的烃基：叔丁基，支化辛基，支化壬基，1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基；和

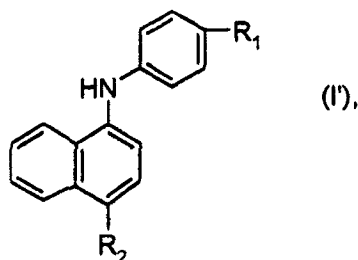
[0016] B) 易受氧化、热或光诱导降解影响的物质的组合物。

[0017] 根据优选的实施方案，本发明涉及组合物，该组合物包括：

[0018] A) 基本由如下物质组成的添加剂混合物：

[0019] a) 至少一种化合物：

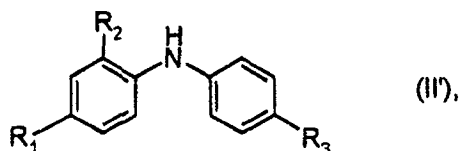
[0020]



[0021] 其中 R_1 和 R_2 之一彼此独立地表示氢或选自如下的烃基：支化壬基，1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的烃基：支化壬基，1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基，或其异构体；和

[0022] b) 至少一种化合物：

[0023]



[0024] 其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烃基：叔丁基，支化辛基，支化壬基，1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基；和 R_3 表示选自如下的烃基：叔丁基，支化辛基，支化壬基，1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基，或其异构体；和

[0025] B) 易受氧化、热或光诱导降解影响的物质的组合物。

[0026] 根据特别优选的实施方案,组合物包括基本由如下物质组成的添加剂混合物:

[0027] a) 至少一种化合物(I'),其中 R_1 和 R_2 之一彼此独立地表示氢或选自如下的烷基:2,4-二甲基-2-庚基,1-苯基乙基和2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的烷基:2,4-二甲基-2-庚基,1-苯基乙基和2-苯基-2-丙基;和

[0028] b) 至少一种化合物(II'),其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烷基:叔丁基,2,4,4-三甲基-2-戊基,2,4-二甲基-2-庚基,1-苯基乙基和2-苯基-2-丙基;和 R_3 表示选自如下的烷基:叔丁基,2,4,4-三甲基-2-戊基,2,4-二甲基-2-庚基,1-苯基乙基和2-苯基-2-丙基。

[0029] 根据高度优选的实施方案,本发明涉及组合物,该组合物包括基本由如下物质组成的添加剂混合物:

[0030] a) 至少一种化合物(I'),其中 R_1 和 R_2 之一彼此独立地表示氢或选自如下的烷基:2,4-二甲基-2-庚基和2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的烷基:2,4-二甲基-2-庚基和2-苯基-2-丙基;和

[0031] b) 至少一种化合物(II'),其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烷基:叔丁基,2,4,4-三甲基戊-2-基,2,4-二甲基-2-庚基和2-苯基-2-丙基;和 R_3 表示选自如下的烷基:叔丁基,2,4,4-三甲基戊-2-基,2,4-二甲基-2-庚基和2-苯基-2-丙基。

[0032] 根据特别相关的实施方案,本发明涉及涉及组合物,该组合物包括基本由如下物质组成的添加剂混合物:

[0033] a) 至少一种化合物(I'),其中 R_1 和 R_2 之一彼此独立地表示氢或选自如下的烷基:2,4-二甲基-2-庚基和2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的烷基:2,4-二甲基-2-庚基和2-苯基-2-丙基;和

[0034] b) 至少一种化合物(II'),其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烷基:2,4-二甲基-2-庚基和2-苯基-2-丙基;和 R_3 表示选自如下的烷基:2,4-二甲基-2-庚基和2-苯基-2-丙基。

[0035] 本发明的进一步实施方案涉及基本由如下物质组成的添加剂混合物:

[0036] a) 至少一种化合物(I),其中 R_1 和 R_2 之一彼此独立地表示氢或选自如下的烷基:支化壬基,1-苯基乙基和2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的烷基:支化壬基,1-苯基乙基和2-苯基-2-丙基;和

[0037] b) 至少一种化合物(II),其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烷基:叔丁基,支化辛基,支化壬基,1-苯基乙基和2-苯基-2-丙基;和 R_3 表示选自如下的烷基:叔丁基,支化辛基,支化壬基,1-苯基乙基和2-苯基-2-丙基。

[0038] 根据本发明的组合物具有突出的抗氧化作用,它可由已建立的测试方法展示,如 TAN(总酸值,通过电位滴定过程进行的 ASTM D664),粘度(ASTM D 445,运动粘度过程,污泥形成(通过预干燥和预称重的滤纸过滤测试油而确定)或铜腐蚀(铜试样的重量损失))。

[0039] 用于本发明描述上下文的术语和定义优选具有如下意义:

[0040] 组分 A

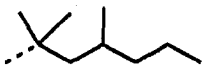
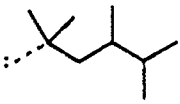
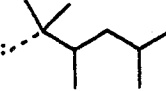
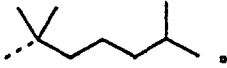
[0041] 在化合物(I)中 R_1 和 R_2 之一彼此独立地表示氢或选自如下的烷基:支化壬基,1-苯基乙基和2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的烷基:支化壬基,1-苯基乙基和

2- 苯基 -2- 丙基。

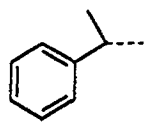
[0042] 在化合物 (II) 中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烃基：叔丁基，支化辛基，支化壬基，1- 苯基乙基和 2- 苯基 -2- 丙基；和 R_3 表示选自如下的烃基：叔丁基，支化辛基，支化壬基，1- 苯基乙基和 2- 苯基 -2- 丙基。

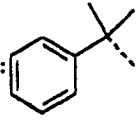
[0043] 术语支化壬基应用于通过用三聚丙烯烷基化苯基或萘基部分获得的任何取代基：

[0044]  和对应于如下优选取代基的部分结构式（到苯基或萘基部分的碳 - 碳键由虚线表示）：

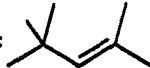
[0045] 2,4- 二甲基 -2- 庚基： , 2,4,5- 三甲基 -2- 己基： ,
2,3,3- 三甲基 -2- 己基： , 2,3,5- 三甲基 -2- 己基： 或 2,6- 二甲
基 -2- 庚基： .

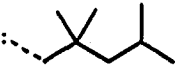
[0046] 1- 苯基乙基通过用苯乙烯烷基化苯基或萘基部分获得和对应于如下部分结构式：



[0047] 2- 苯基 -2- 丙基通过用 α - 甲基苯乙烯烷基化苯基或萘基部分获得和对应于如下部分结构式： .

[0048] 术语支化辛基应用于通过用二聚异丁烯烷基化苯基或萘基部分获得的任何取代基，二聚异丁烯是如下成分的混合物：

[0049] 2,4,4- 三甲基戊 -1- 烯： 或 2,4,4- 三甲基戊 -2- 烯： 和对应于如下优选取代基的部分结构式：

[0050] 2,2,4- 三甲基戊基： 或 2,4,4- 三甲基 -2- 戊基： .

[0051] 通式 (I) 的化合物，其中 R_1 和 R_2 如以上所定义，是已知的或可以由自身已知的方法，如其中在如下物质存在下将 N- α - 萘基 -N- 苯基胺用三聚丙烯，苯乙烯或 α - 甲基苯乙烯烷基化的方法获得：合适的酸催化剂，如质子给体（所谓的布朗斯台德酸），电子受体化合物（所谓的路易斯酸），阳离子交换剂树脂，铝硅酸盐或天然或改性层状（=片状）硅酸盐。

[0052] 通式 (I) 的一些化合物是市售的，如以商标 **Irganox®** L 06 (CibaSpecialty Chemicals Holding Inc.) 购得的产品。

[0053] 通式 (II) 的化合物，其中 R_1 , R_2 和 R_3 如以上所定义，是已知的或可以由自身已知的方法，如在 U. S. 专利说明书 6,315,925 中规定的方法获得。根据那个方法在酸性粘土存在下将二苯胺用壬烯或异构体壬烯的混合物烷基化。

[0054] U. S. 专利说明书 2 943 112 公开了在作为催化剂的无机酸和大量酸性粘土存在下二苯胺与三聚丙烯的反应和与另外的烯烃,如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的后续反应。

[0055] EP-A-149 422 公开了在酸催化剂存在下二苯胺与二聚异丁烯的反应。

[0056] 通式 (I) 的一些化合物是市售的,如以商标 **Irganox®** L 57 或 67 (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.) 购得的产品。

[0057] 组分 B

[0058] 易受氧化、热或光诱导降解影响的物质的组合物是天然、半合成或合成聚合物或功能流体。

[0059] 根据特别优选的实施方案,功能流体是一润滑剂、切削流体或一水力流体。

[0060] 本发明的进一步实施方案涉及组合物,该组合物另外包含常规添加剂,该常规添加剂适于保护易受氧化、热和光诱导降解影响的物质的组合物。

[0061] 本发明的进一步实施方案涉及稳定易受氧化、热和 / 或光诱导降解影响的物质的组合物的方法,该方法包括向该物质组合物加入或施加作为稳定剂的以上定义的组合物。

[0062] 合适的合成聚合物由常规聚合方法从选自如下的单体或低聚物获得:单体或低聚物烯烃、苯乙烯、共轭二烯烃、丙烯醛、醋酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、马来酸酐、丙烯酸、 C_1 - C_4 烷基丙烯酸或酰胺、丙烯酸和 C_1 - C_4 烷基丙烯酸的腈、酸酐和盐、丙烯酸 C_1 - C_{24} 烷基酯、 C_1 - C_4 烷基丙烯酸 C_1 - C_{24} 烷基酯、卤乙烯和偏二卤乙烯。

[0063] 根据优选的实施方案,聚烯烃优选作为合成聚合物。合适的聚烯烃是单烯烃和二烯烃的聚合物,例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯、聚异戊二烯或聚丁二烯,以及环烯烃,例如环戊烯或降冰片烯的聚合物、聚乙烯(它可是任选交联的),例如高密度聚乙烯(HDPE)、高密度和高分子量聚乙烯(HDPE-HMW)、高密度和超高分子量聚乙烯(HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE), (VLDPE) 和 (ULDPE)。

[0064] 这些聚烯烃可以由已知方法获得,如自由基聚合(正常地在高压下和在高温下)或使用催化剂的催化聚合,该催化剂正常地包含一种或多种周期表 IVb, Vb, VIb 或 VIII 族的金属。这些催化剂体系通常称为 Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ (DuPont), 金属茂或单活性点催化剂(SSC)。

[0065] 以上定义的组合物中存在的其它聚烯烃是

[0066] ●上述聚合物的混合物,例如聚丙烯与聚异丁烯的混合物、聚丙烯与聚乙烯,例如 PP/HDPE, PP/LDPE 的混合物,和不同类型聚乙烯,例如 LDPE/HDPE 的混合物;

[0067] ●单烯烃和二烯烃彼此或与其它乙烯基单体的共聚物,例如乙烯/丙烯共聚物,线性低密度聚乙烯(LLDPE)和其与低密度聚乙烯(LDPE)的混合物,丙烯/丁-1-烯共聚物,丙烯/异丁烯共聚物,乙烯/丁-1-烯共聚物,乙烯/己烯共聚物,乙烯/甲基戊烯共聚物,乙烯/庚烯共聚物,乙烯/辛烯共聚物,丙烯/丁二烯共聚物,异丁烯/异戊二烯共聚物,乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物,乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物,乙烯/醋酸乙烯酯共聚物和它们与一氧化碳的共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物和它们的盐(离聚物)以及乙烯与丙烯和二烯烃,如己二烯、二聚环戊二烯或亚乙基-降冰片烯的三元共聚物;和这些共聚物彼此和与上述聚合物的混合物,例如聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物,LDPE/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA),LDPE/乙烯-丙烯酸共聚物(EAA),LLDPE/EVA,LLDPE/EAA 和交替或无规聚烯烃/一

氧化碳共聚物及其与其它聚合物,例如聚酰胺的混合物。

[0068] 本发明的组合物可包括适用于聚合物的添加剂,该添加剂优选用作配制助剂以改进包含这些添加剂的聚合物的化学和物理性能。助剂可以采用高比例存在,例如采用至多 70wt%,优选 1-70wt%,更优选 5-60wt%,特别优选 10-50wt%和特别地优选 10-40wt%的数量存在,基于组合物的重量。这样的助剂已在许多文献中公开和通过例子在如下助剂列举中说明:选自烷基化单酚、烷硫基甲基酚、对苯二酚和烷基化对苯二酚、生育酚、羟基化硫代二苯基醚、亚烷基-双-酚、O-,N-和S-苄基化合物、羟基苄基化丙二酸酯、芳族羟基苄基化合物、三嗪化合物、苄基磷酸酯、酰基氨基酚、 β -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸、 β -(3,5-二-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸或 β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸的酯和酰胺、抗坏血酸、胺类抗氧化剂的抗氧化剂、光稳定剂、亚磷酸酯、膦、亚膦酸酯、羟基胺、硝酮、硫代增效剂、过氧化物清除剂、聚酰胺稳定剂、碱性助稳定剂、成核剂、填料和增强剂、增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变添加剂、流平助剂、荧光增白剂、阻燃剂、抗静电剂、发泡剂、苯并呋喃酮和吡啶满酮。

[0069] 本发明也涉及组合物优选以提及的浓度作为马达油、汽轮油、齿轮油、水力流体,金属加工流体或润滑脂中添加剂的用途。

[0070] 本发明的另一个实施方案涉及稳定经历氧化、热和/或光诱导降解的物质组合物的方法,该方法包括向物质组合物加入或施加作为稳定剂的以上定义的组合物。

[0071] 本发明同样涉及保护与功能流体接触的金属以防腐蚀或氧化降解的方法,其中将以上进一步定义的烷基化反应产物(I)和(II)加入功能流体。

[0072] 术语功能流体包括含水、部分含水和非含水流体,特别是润滑粘度基础油,它们可用于制备油脂,金属加工流体,齿轮流体和水力流体。

[0073] 根据本发明的组合物优选包括 0.01-5.0wt%,特别地 0.02-1.0wt%包括烷基化产物(I)和(II)的混合物,基于功能流体的重量。

[0074] 含水功能流体的例子是工业冷却水、水处理厂的填充组合物、蒸汽发生系统、海水蒸发系统、糖蒸发系统、灌溉系统、流体静力学锅炉和具有密闭循环的加热系统或冷却系统。

[0075] 合适的部分含水功能流体的例子是基于含水聚二醇/聚二醇醚混合物或二醇体系的水力流体、油包水或水包油体系和基于含水二醇的发动机冷却体系。

[0076] 非含水功能流体的例子是燃料,如包括矿物油馏分的烃混合物,其在室温下为液体和适用于内燃机,如外部点火(汽油发动机)或内部点火(柴油发动机)的内燃机,如具有不同辛烷含量的汽油(普通等级或高等级汽油)或柴油燃料,和润滑剂,水力流体,金属加工流体,发动机冷却剂,变压器油和开关设备油。

[0077] 非含水功能流体是优选的,特别是润滑粘度的基础油,它可用于制备油脂、金属加工流体、齿轮流体和水力流体。

[0078] 合适的油脂、金属加工流体、齿轮流体和水力流体基于例如矿物油或合成油或其混合物。润滑剂是本领域技术人员熟悉的和描述于相关文献中,例如描述于 Chemistry and Technology of Lubricants;Mortier,R.M.和 Orszulik,S.T.(编辑);1992 Blackie and Son Ltd.for GB,VCH-Publishers N.Y.for U.S.,ISBN 0-216-92921-0,参照 208 及以下页和 269 及以下页;描述于 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,第四

版 1969, J. Wiley & Sons, 纽约, Vol. 13, 533 及以下页 (Hydraulic Fluids); Performance Testing of Hydraulic Fluids; R. Tourret 和 E. P. Wright, Hyden & Son Ltd. GB, 代表 The Institute of Petroleum London, ISBN 0 855013176; Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem., 第五完全修正版, Verlag Chemie, DE-Weinheim, VCH-Publishers for U. S., Vol. A15, 423 及以下页 (Lubricants), Vol. A 13, 165 及以下页 (Hydraulic Fluids)。

[0079] 本发明的特别优选实施方案涉及润滑剂组合物, 该组合物包括:

[0080] A) 以上定义的化合物 (I) 和 (II) 的混合物; 和

[0081] B) 润滑粘度的基础油。

[0082] 润滑剂特别是例如基于矿物油或植物和动物油、脂肪、牛脂 (tallow) 和蜡或其混合物的油和油脂。植物和动物油、脂肪、牛脂和蜡是例如棕榈仁油、棕榈油、橄榄油、菜子油、菜籽油、亚麻子油、大豆油、棉絮油 (cotton wool oil)、向日葵油、椰油、玉米油、蓖麻油、胡桃油及其混合物, 鱼油, 和化学改性如环氧化或磺化氧化 (sulphoxidised) 的形式或由基因工程制备的形式, 例如由基因工程制备的大豆油。

[0083] 合成润滑剂的例子包括基于如下物质的润滑剂: 脂族或芳族羧酸酯、聚合物酯、聚环氧烷、磷酸酯、聚- α -烯烃、硅氧烷、烷基化苯、烷基化萘或二元酸和一元醇的二酯, 如癸二酸二辛酯或己二酸二壬酯、三羟甲基丙烷与一元酸或与这样酸的混合物的三酯, 如三羟甲基丙烷三壬酸酯、三羟甲基丙烷三辛酸酯或其混合物, 季戊四醇与一元酸或与这样酸的混合物的四酯, 如季戊四醇四辛酸酯、或一元和二元酸与多元醇的复合酯, 如三羟甲基丙烷与辛酸和癸二酸的复合酯或其混合物。除矿物油以外特别合适的是, 例如聚- α -烯烃、酯类润滑剂、磷酸酯、二醇、聚二醇和聚亚烷基二醇及其与水的混合物。

[0084] 该润滑剂或其混合物也可以与有机或无机增稠剂 (基础脂肪) 混合。金属加工流体和水力流体可以根据以上对于润滑剂所述的相同物质制备。这些通常也是这样的物质在水或其它流体中的乳液。

[0085] 本发明也涉及改进润滑剂性能的方法, 该方法包括向润滑剂上加入至少一种以上定义的产物。润滑剂组合物, 如油脂、齿轮流体、金属加工流体和水力流体可另外包含进一步的添加剂, 加入所述进一步的添加剂以进一步改进它们的性能。这些包括: 其它抗氧化剂、金属减活剂、防锈剂、粘度指数改进剂、倾点下降剂、分散剂、洗涤剂、极端压力添加剂和抗磨添加剂。这样的添加剂以通常的数量加入, 每种为 0.01-10.0wt%。以下列举进一步的添加剂的例子:

[0086] 1. 酚类抗氧化剂

[0087] 1.1. 烷基化一元酚: 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚, 2-丁基-4,6-二甲基苯酚, 2,6-二-叔丁基-4-乙基苯酚, 2,6-二-叔丁基-4-正丁基苯酚, 2,6-二-叔丁基-4-异丁基苯酚, 2,6-二环戊基-4-甲基苯酚, 2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚, 2,6-双十八烷基-4-甲基苯酚, 2,4,6-三环己基苯酚, 2,6-二-叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚, 线性壬基苯酚或在侧链中支化的壬基苯酚, 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)苯酚及其混合物

[0088] 1.2. 烷基硫基甲基苯酚: 2,4-二辛硫基甲基-6-叔丁基苯酚, 2,4-二辛硫基甲基-6-甲基苯酚, 2,4-二辛硫基甲基-6-乙基苯酚, 2,6-双十二烷硫基甲基-4-壬基苯酚

[0089] 1.3. 对苯二酚和烷基化对苯二酚: 2,6-二-叔丁基-4-甲氧基苯酚, 2,5-二-叔丁基-对苯二酚, 2,5-二-叔戊基-对苯二酚, 2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚, 2,6-二-叔丁基-对苯二酚, 2,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲醚, 3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲醚, 硬脂酸 3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基酯, 己二酸双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)酯

[0090] 1.4. 生育酚: α -, β -, γ -或 δ -生育酚及其混合物(维生素 E)

[0091] 1.5. 羟基化硫代二苯基醚: 2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚), 2,2'-硫代双(4-辛基苯酚), 4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚), 4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚), 4,4'-硫代双(3,6-二-仲戊基苯酚), 4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫化物

[0092] 1.6. 亚烷基双苯酚: 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚), 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚), 2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚], 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚), 2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚), 2,2'-亚甲基双(4,6-二-叔丁基苯酚), 2,2'-亚乙基双(4,6-二-叔丁基苯酚), 2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚), 2,2'-亚甲基双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚], 2,2'-亚甲基双[6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚], 4,4'-亚甲基双(2,6-二-叔丁基苯酚), 4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚), 1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)丁烷, 2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚, 1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)丁烷, 1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)-3-正十二烷基巯基丁烷, 双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苄基)丁酸]乙二醇酯, 双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)二聚环戊二烯, 对苯二甲酸双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苄基]酯, 1,1-双(3,5-二甲基-2-羟基苄基)丁烷, 2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙烷, 2,2-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)-4-正十二烷基巯基丁烷, 1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)戊烷

[0093] 1.7. 0-, N-和 S-苄基化合物: 3,5,3',5'-四-叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚, 4-羟基-3,5-二甲基苄基巯基乙酸十八烷基酯, 4-羟基-3,5-二-叔丁基苄基巯基乙酸十三烷基酯, 三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)胺, 二硫代对苯二甲酸双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)酯, 双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)硫化物, 3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸异辛基酯

[0094] 1.8. 羟基苄基化丙二酸酯: 2,2-双(3,5-二-叔丁基-2-羟基苄基)-丙二酸双十八烷基酯, 2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸双十八烷基酯, 2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸双十二烷基巯基乙基酯, 二-[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]-2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯

[0095] 1.9. 羟基苄基芳族化合物: 1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯, 1,4-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯, 2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)苯酚

[0096] 1.10. 三嗪化合物: 2,4-双辛基巯基-6-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪, 2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪, 2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪, 2,4,6-三(3,5-二-叔丁基

基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪,1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯,1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯,2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基乙基)-1,3,5-三嗪,1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)-六氢-1,3,5-三嗪,1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯

[0097] 1.11. 酰基氨基苯酚:4-羟基月桂酰苯胺,4-羟基硬脂酰苯胺,N-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸辛基酯

[0098] 1.12. β -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与如下物质的酯:一元醇或多元醇,如甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇,1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇,二甘醇,三甘醇,季戊四醇,三(羟基乙基)异氰脲酸酯,N,N'-双(羟基乙基)草酰胺,3-硫杂十一烷醇,3-硫杂十五烷醇,三甲基己二醇,三羟甲基丙烷,4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷

[0099] 1.13. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与如下物质的酯:(一元醇或多元醇),如甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇,1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇,二甘醇,三甘醇,季戊四醇,三(羟基乙基)异氰脲酸酯,N,N'-双(羟基乙基)草酰胺,3-硫杂十一烷醇,3-硫杂十五烷醇,三甲基己二醇,三羟甲基丙烷,4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷

[0100] 1.14. β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与如下物质的酯:一元醇或多元醇,如按照 1.13 所述的醇

[0101] 1.15. 3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基乙酸与如下物质的酯:一元醇或多元醇,如按照 1.13 所述的醇

[0102] 1.16. β -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺,如N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二胺,N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)三亚甲基二胺,N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼

[0103] 1.17. 抗坏血酸(维生素C)

[0104] 1.18. 胺抗氧剂:N,N'-二异丙基-对苯二胺,N,N'-二-仲丁基-对苯二胺,N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺,N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)-对苯二胺,N,N'-双(1-甲基-庚基)-对苯二胺,N,N'-二环己基-对苯二胺,N,N'-二苯基-对苯二胺,N,N'-二-(萘-2-基)-对苯二胺,N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺,N-(1,3-二甲基-丁基)-N'-苯基-对苯二胺,N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对苯二胺,N-环己基-N'-苯基-对苯二胺,4-(对甲苯磺酰氨基)二苯胺,N,N'-二甲基-N,N'-二-仲丁基-对苯二胺,二苯胺,N-烯丙基二苯胺,4-异丙氧基-二苯胺,N-苯基-1-萘基胺,N-(4-叔辛基苯基)-1-萘基胺,N-苯基-2-萘基胺,辛基化二苯胺,如P,P'-二-叔辛基二苯胺,4-正丁基氨基苯酚,4-丁酰基氨基苯酚,4-壬酰基氨基-苯酚,4-十二烷酰基氨基苯酚,4-十八烷酰基氨基苯酚,二-(4-甲氧基苯基)胺,2,6-二-叔丁基-4-二甲基氨基甲基苯酚,2,4'-二氨基二苯基甲烷,4,4'-二氨基二苯基甲烷,N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷,1,2-二-[(2-甲基苯基)-氨基]乙烷,1,2-二-(苯基氨基)丙烷,(邻甲苯基)双胍,二-[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺,叔辛基化N-苯基-1-萘基胺,单-和二烷基化叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物,单-和二烷基化壬基二苯胺的混合物,单-和二烷基化十二烷基二苯胺的混合物,单-和二烷基化异丙基/异己基二苯胺的混

合物,单-和二烷基化叔丁基二苯胺的混合物,2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪,吩噻嗪,单-和二烷基化叔丁基叔辛基吩噻嗪的混合物,单-和二烷基化叔辛基或壬基吩噻嗪的混合物,N-烯丙基吩噻嗪,N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯,N,N-双-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-六亚甲基二胺,癸二酸双-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯,2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮,2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇

[0105] 2. 进一步的抗氧化剂:脂族或芳族亚磷酸酯,硫代二丙酸或硫代二乙酸的酯或二硫代氨基甲酸或二硫代磷酸的盐,2,2,12,12-四甲基-5,9-二羟基-3,7,11-三硫杂十三烷和2,2,15,15-四甲基-5,12-二羟基-3,7,10,14-四硫杂十六烷

[0106] 3. 进一步的金属减活剂,如用于铜:

[0107] 3.1. 苯并三唑及其衍生物:2-巯基苯并三唑,2,5-二巯基苯并三唑,4-或5-烷基苯并三唑(如甲基苯并三唑(tolutriazole))和其衍生物,4,5,6,7-四氢苯并三唑,5,5'-亚甲基双苯并三唑;苯并三唑或甲基苯并三唑的曼尼希碱,如1-[二(2-乙基己基氨基甲基)]甲基苯并三唑和1-[二(2-乙基己基氨基甲基)]苯并三唑;烷氧基烷基苯并三唑,如1-(壬氧基甲基)苯并三唑,1-(1-丁氧基乙基)苯并三唑和1-(1-环己氧基丁基)甲基苯并三唑

[0108] 3.2.1,2,4-三唑及其衍生物:3-烷基(或芳基)-1,2,4-三唑,1,2,4-三唑的曼尼希碱,如1-[二(2-乙基己基)氨基甲基]-1,2,4-三唑;烷氧基烷基-1,2,4-三唑,如1-(1-丁氧基乙基)-1,2,4-三唑;酰基化3-氨基-1,2,4-三唑

[0109] 3.3. 咪唑衍生物:4,4'-亚甲基双(2-十一烷基-5-甲基咪唑),双[(N-甲基)咪唑-2-基]甲醇辛基醚

[0110] 3.4. 含硫的杂环化合物: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;3,5-双[二-(2-乙基己基)氨基甲基]-1,3,4-噻二唑啉-2-酮

[0111] 3.5. 氨基化合物:亚水杨基丙二胺,水杨基氨基胍及其盐

[0112] 4. 缓蚀剂

[0113] 4.1. 有机酸,它们的酯,金属盐,胺盐和酸酐:如烷基-和烯基琥珀酸及其与醇、二醇或羟基羧酸的偏酯,烷基-和烯基琥珀酸的偏酰胺,4-壬基苯氧基乙酸,烷氧基-和烷氧基乙氧基羧酸,如十二烷氧基乙酸,十二烷氧基(乙氧基)乙酸及其胺盐,和此外N-油酰基肌氨酸,脱水山梨醇单油酸酯,环烷酸铅,烯基琥珀酸酐,如十二碳烯基琥珀酸酐,2-(2-羧基乙基)-1-十二烷基-3-甲基甘油及其盐,特别是钠盐和三乙醇胺盐

[0114] 4.2. 含氮化合物:

[0115] 4.2.1. 叔脂族和环脂族胺和有机和无机酸的胺盐,如油溶性羧酸烷基铵,和此外1-[N,N-双-(2-羟基乙基)氨基]-3-(4-壬基苯氧基)丙-2-醇

[0116] 4.2.2. 杂环化合物,如取代咪唑啉和噁唑啉,如2-十七碳烯基-1-(2-羟基乙基)咪唑啉

[0117] 5. 含硫化合物:二壬基萘磺酸钡,石油磺酸钙,烷硫基取代的脂族羧酸,脂族2-磺基羧酸的酯及其盐

[0118] 6. 粘度指数改进剂:聚丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸酯,乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酸酯共聚物,聚乙烯基吡咯烷酮,聚丁烯,烯烃共聚物,苯乙烯/丙烯酸酯共聚物,聚醚

[0119] 7. 倾点下降剂:聚(甲基)丙烯酸酯, 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物, 烷基聚苯乙烯, 富马酸酯共聚物, 烷基化萘衍生物

[0120] 8. 分散剂/表面活性剂:聚丁烯基琥珀酰胺或聚丁烯基琥珀酰亚胺, 聚丁烯基膦酸衍生物, 碱性镁、钙和钡磺酸盐和酚盐

[0121] 9. 极端压力和抗磨添加剂:含硫和卤素的化合物, 如氯化石蜡、磺化烯烃或植物油(大豆油, 菜籽油), 烷基或芳基二-或三硫化物, 苯并三唑或其衍生物, 如双(2-乙基己基)氨基甲基甲基苯并三唑, 二硫代氨基甲酸酯, 如亚甲基双二硫代氨基甲酸二丁基酯, 2-巯基苯并噻唑的衍生物, 如 1-[N,N-双(2-乙基己基)氨基甲基]-2-巯基-1H-1,3-苯并噻唑, 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的衍生物, 如 2,5-双(叔壬基二硫)-1,3,4-噻二唑

[0122] 10. 降低摩擦系数的物质:猪油、油酸、牛脂、菜籽油和硫化脂肪、胺。进一步的例子说明于 EP-A-0 565 487 中

[0123] 11. 特殊添加剂, 用于水/油金属加工和水力流体:

[0124] 11.1. 乳化剂:石油磺酸盐、胺, 如聚氧乙基化脂肪胺、非离子表面活性物质

[0125] 11.2. 缓冲剂:链烷醇胺

[0126] 11.3. 杀虫剂:三嗪, 噻唑啉酮, 三硝基甲烷, 吗啉, 吡啶硫醇钠

[0127] 11.4. 加工速度改进剂:磺酸钙和碘酸钡。

[0128] 所述组分可以采用自身已知的方式混入润滑剂组合物。也可以制备浓缩物或所谓的添加剂包, 根据技术要求它可以稀释到用于对应润滑剂的使用浓度。

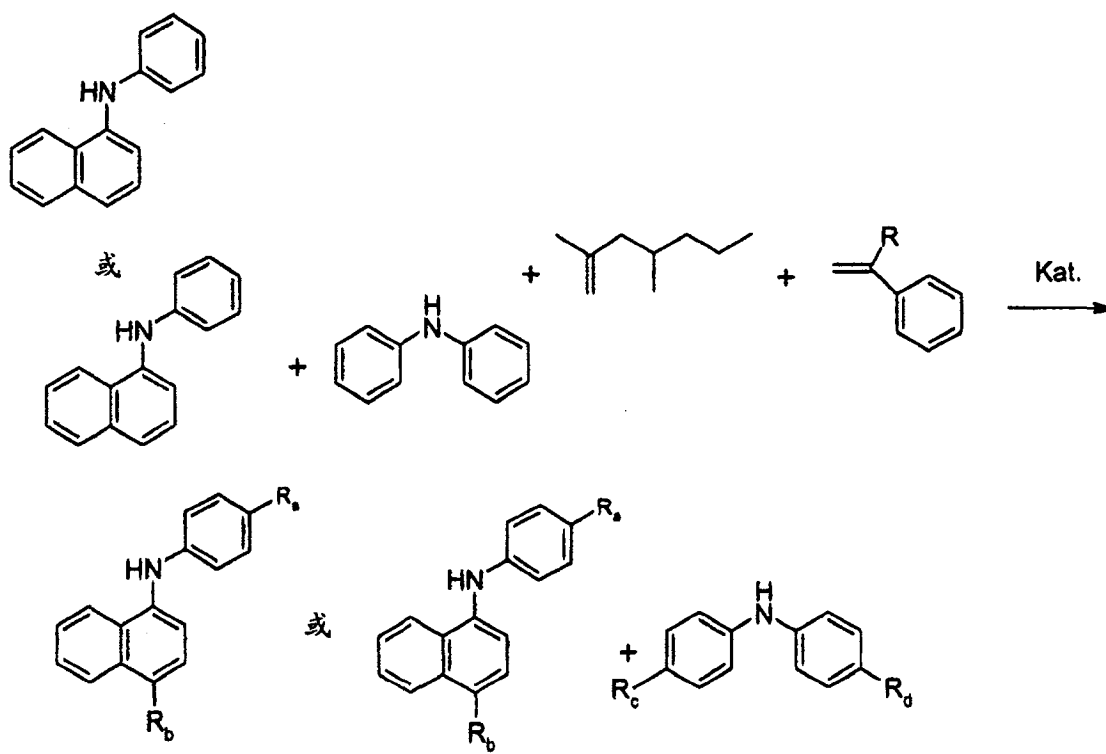
[0129] 根据另外的实施方案, 本发明也涉及可以在 α -甲基苯乙烯和酸性催化剂存在下通过用壬烯或异构体壬烯的混合物烷基化 N- α -萘基-N-苯基胺(PANA)和二苯胺的混合物获得的产物。

[0130] 根据优选的实施方案, 本发明涉及可以在 α -甲基苯乙烯和酸性催化剂存在下通过用壬烯或异构体壬烯的混合物烷基化 N- α -萘基-N-苯基胺(PANA)获得的产物。

[0131] 根据另外的实施方案, 本发明涉及以上定义的组合物的制备方法, 该方法包括在苯乙烯或 α -甲基苯乙烯和酸性催化剂存在下用壬烯或异构体壬烯的混合物烷基化 N- α -萘基-N-苯基胺(PANA)或 PANA 和二苯胺的混合物, 并向反应混合物中加入化合物(II), 其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烃基:叔丁基和支化辛基和 R_3 表示支化辛基。

[0132] 所述方法的具体实施方案由如下反应方案说明:

[0133]



[0134] 其中

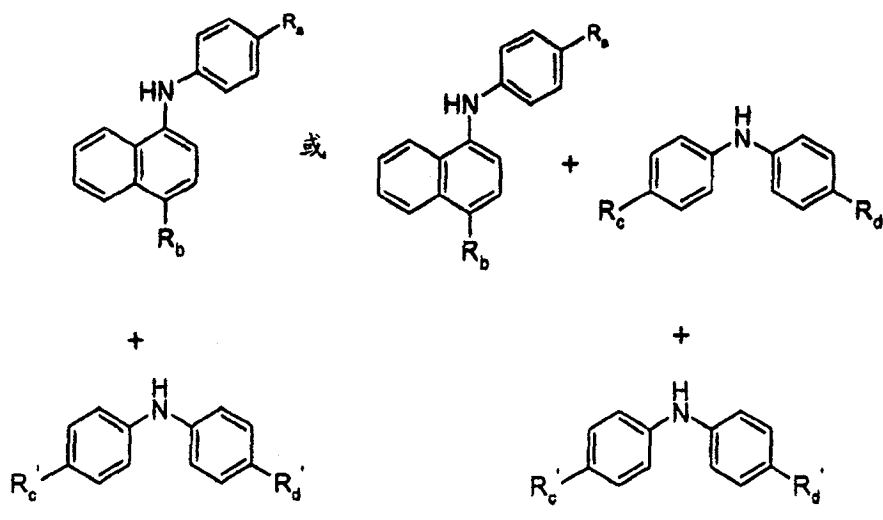
[0135] R 表示氢 (苯乙烯) 或甲基 (α -甲基苯乙烯);

[0136] R_a 和 R_b 之一表示氢或选自如下的取代基: 支化壬基, 1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的取代基: 支化壬基, 1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基; 和

[0137] R_c 和 R_d 之一表示氢或选自如下的取代基: 支化壬基, 1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的取代基: 支化壬基, 1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基。

[0138] 通过向这些组合物中混合化合物 (II), 获得如下组合物:

[0139]



[0140] 其中

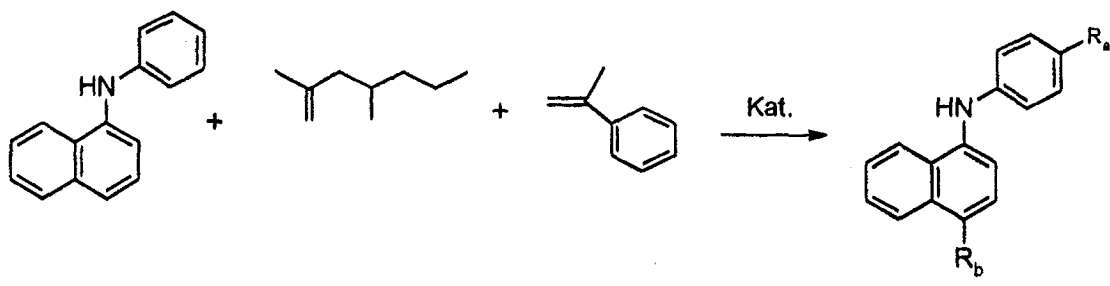
[0141] R_a , R_b , R_c 或 R_d 如以上所定义, 和

[0142] R_c' 和 R_d' 之一表示氢或选自如下的取代基: 叔丁基和支化辛基, 另一个表示支化辛基。

[0143] 根据优选的实施方案,本发明涉及以上定义的组合物的制备方法,该方法包括在 α -甲基苯乙烯和酸性催化剂存在下用壬烯或异构体壬烯的混合物烷基化 N- α -萘基-N-苯基胺 (PANA) 和向反应混合物中加入化合物 (II) 或化合物 (II) 的混合物,其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烃基:叔丁基,支化辛基和支化壬基和 R_3 表示选自如下的烃基:叔丁基,支化辛基和支化壬基。

[0144] 所述方法的具体实施方案由如下反应方案说明:

[0145]

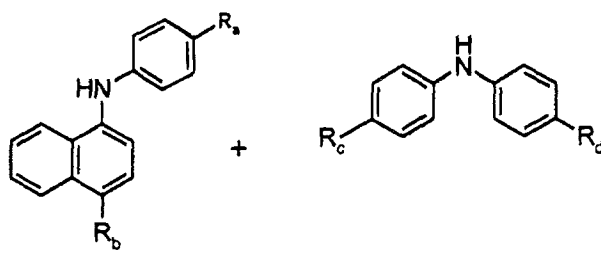


[0146] 其中

[0147] R_a 和 R_b 之一表示氢或选自如下的取代基:支化壬基和 2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的取代基:支化壬基和 2-苯基-2-丙基。

[0148] 通过向此组合物中混合化合物 (II), 获得如下组合物:

[0149]



[0150] 其中

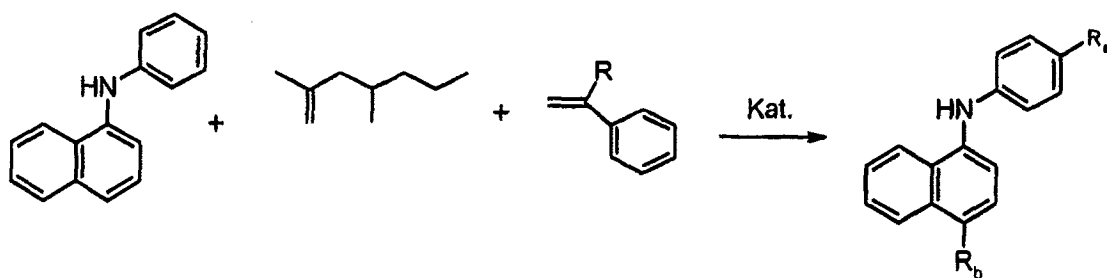
[0151] R_a 和 R_b 如以上所定义;和

[0152] R_c 和 R_d 之一表示氢或选自如下的取代基:叔丁基,支化辛基和支化壬基和另一个表示选自如下的取代基:支化辛基和支化壬基。

[0153] 根据特别优选的实施方案,本发明涉及包括至少一种化合物 (I) 的混合物的制备方法,其中 R_1 和 R_2 之一彼此独立地表示氢或选自如下的烃基:支化壬基,1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的烃基:支化壬基,1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基,该方法包括在苯乙烯或 α -甲基苯乙烯和酸性催化剂存在下用壬烯或异构体壬烯的混合物烷基化 N- α -萘基-N-苯基胺 (PANA)。

[0154] 该方法的具体实施方案由如下反应方案说明:

[0155]



[0156] 其中

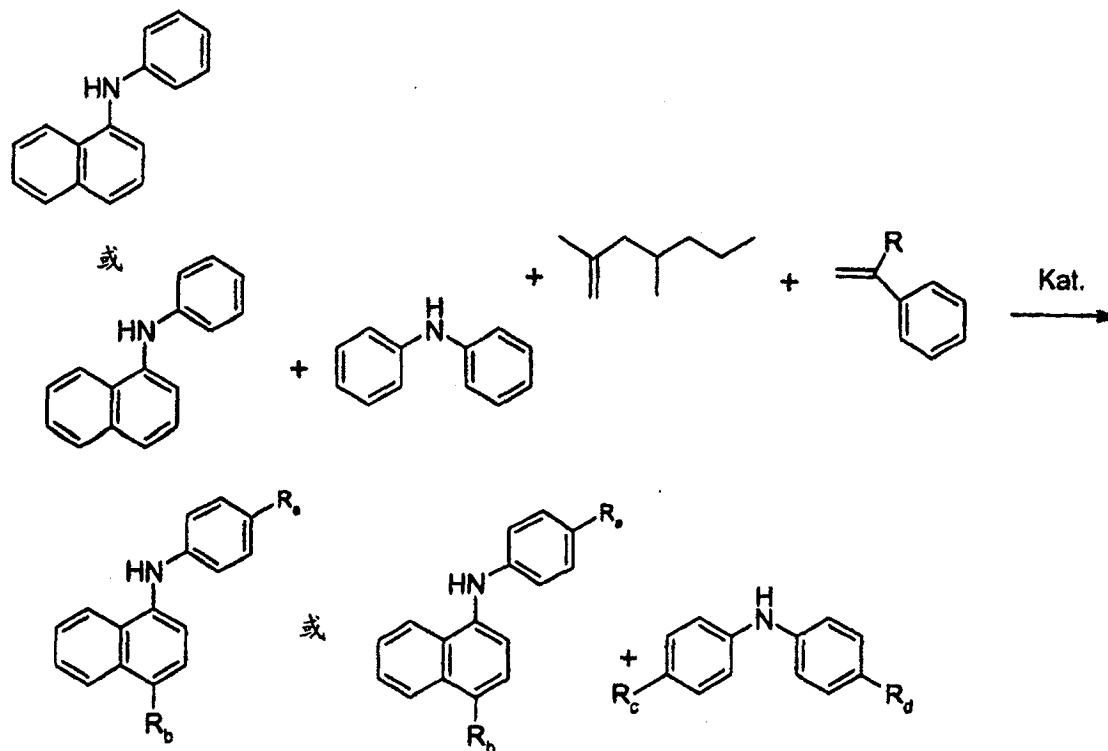
[0157] R 表示氢 (苯乙烯) 或甲基 (α -甲基苯乙烯);

[0158] R_a 和 R_b 之一表示氢或选自如下的取代基: 支化壬基, 1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的取代基: 支化壬基, 1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基。

[0159] 根据高度优选的实施方案, 本发明涉及混合物的制备方法, 该混合物包括至少一种化合物 (I), 其中 R_1 和 R_2 之一彼此独立地表示氢或选自如下的烃基: 支化壬基, 1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的烃基: 支化壬基, 1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基; 和至少一种化合物 (II), 其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烃基: 支化壬基, 1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基; 和 R_3 表示选自如下的烃基: 支化壬基, 1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基, 该方法包括在苯乙烯或 α -甲基苯乙烯和酸性催化剂存在下用壬烯或异构体壬烯的混合物烷基化 N- α -萘基-N-苯基胺 (PANA) 或 N- α -萘基-N-苯基胺 (PANA) 和二苯胺的混合物。

[0160] 所述方法的具体实施方案由如下反应方案说明:

[0161]



[0162] 其中

[0163] R 表示氢 (苯乙烯) 或甲基 (α -甲基苯乙烯);

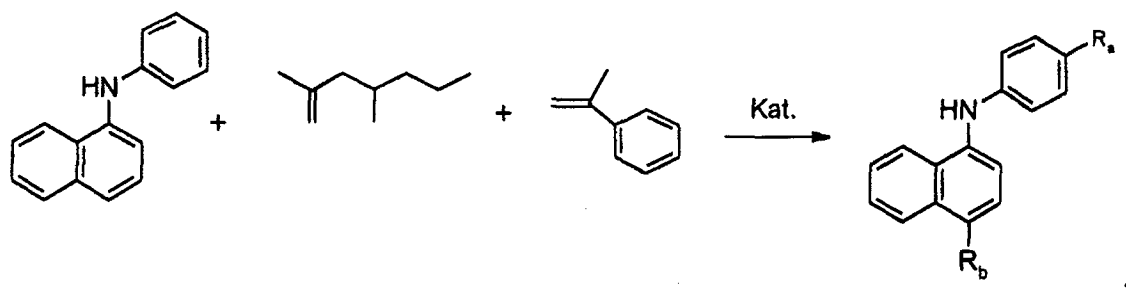
[0164] R_a 和 R_b 之一表示氢或选自如下的取代基：支化壬基，1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的取代基：支化壬基，1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基；和

[0165] R_c 和 R_d 之一表示氢或选自如下的取代基：支化壬基，1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的取代基：支化壬基，1-苯基乙基和 2-苯基-2-丙基。

[0166] 根据进一步的实施方案，本发明涉及包括至少一种化合物 (I) 的混合物的制备方法，其中 R_1 和 R_2 之一彼此独立地表示氢或选自如下的烃基：支化壬基和 2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的烃基：支化壬基和 2-苯基-2-丙基，该方法包括在 α -甲基苯乙烯和酸性催化剂存在下用壬烯或异构体壬烯的混合物烷基化 N- α -萘基-N-苯基胺 (PANA)。

[0167] 所述方法的具体实施方案由如下反应方案说明：

[0168]



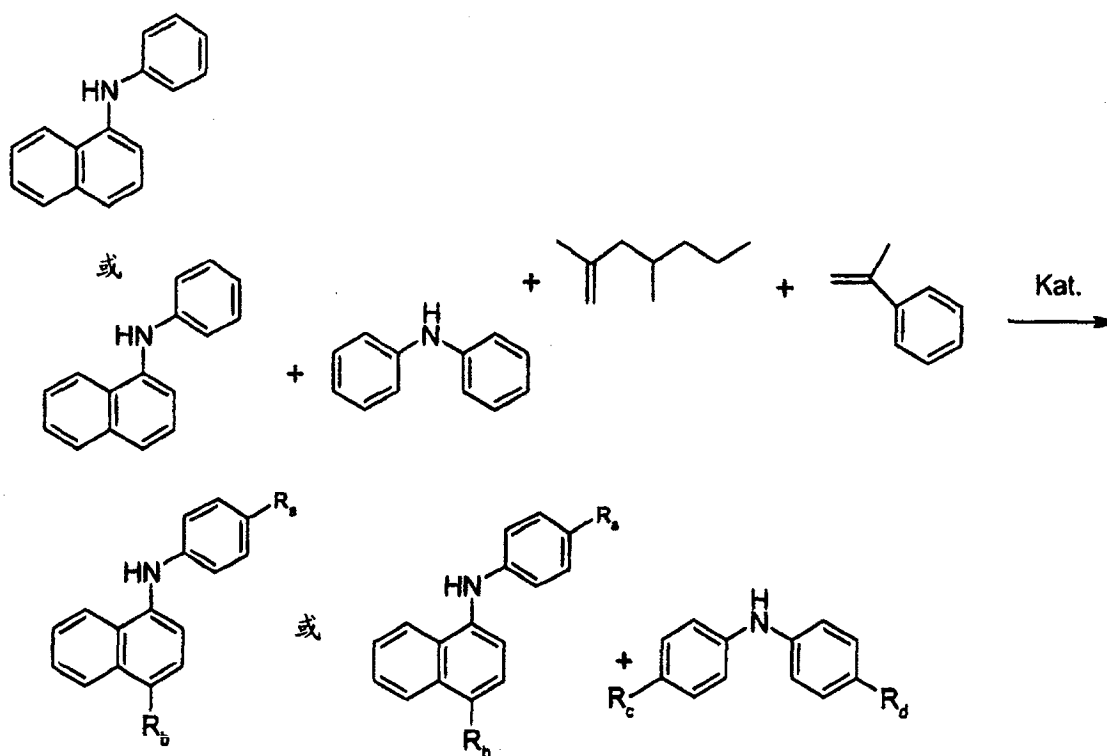
[0169] 其中

[0170] R_a 和 R_b 之一表示氢或选自如下的取代基：支化壬基和 2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的取代基：支化壬基和 2-苯基-2-丙基。

[0171] 根据特别相关的实施方案，本发明涉及混合物的制备方法，该混合物包括至少一种化合物 (I)，其中 R_1 和 R_2 之一彼此独立地表示氢或选自如下的烃基：支化壬基和 2-苯基-2-丙基和另一个表示选自如下的烃基：支化壬基和 2-苯基-2-丙基；和至少一种化合物 (II)，其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或选自如下的烃基：支化壬基和 2-苯基-2-丙基；和 R_3 表示选自如下的烃基：支化壬基和 2-苯基-2-丙基，该方法包括在 α -甲基苯乙烯和酸性催化剂存在下用壬烯或异构体壬烯的混合物烷基化 N- α -萘基-N-苯基胺 (PANA) 或二苯胺。

[0172] 所述方法的具体实施方案由如下反应方案说明：

[0173]



[0174] 其中

[0175] R_a 和 R_b 之一表示氢或选自如下的取代基：支化壬基和 2- 苯基 -2- 丙基和另一个表示选自如下的取代基：支化壬基, 1- 苯基乙基和 2- 苯基 -2- 丙基；和

[0176] R_c 和 R_d 之一表示氢或选自如下的取代基：支化壬基和 2- 苯基 -2- 丙基和另一个表示选自如下的取代基：支化壬基和 2- 苯基 -2- 丙基。

[0177] 以上所述方法变化方案中的合适酸催化剂是质子给体（所谓的布朗斯台德酸），电子受体化合物（所谓的路易斯酸），阳离子交换剂树脂，铝硅酸盐或天然或改性层状硅酸盐。

[0178] 合适质子给体（所谓的布朗斯台德酸）是，例如成盐无机或有机酸，如无机酸如盐酸、硫酸或磷酸，羧酸，如乙酸，或磺酸，如甲磺酸、苯磺酸或对甲苯磺酸。

[0179] 合适的电子受体化合物（所谓的路易斯酸）是，例如四氯化锡、氯化锌、氯化铝或三氟化硼醚化物。四氯化锡和氯化铝是特别合适的。

[0180] 合适的阳离子交换剂树脂是，例如包含磺基酸基团作为离子交换官能团的苯乙烯 - 二乙烯基苯共聚物，如已知产品 **Amberlite®** 和 **Amberlyst®**, Rohm and Haas, 如 AMBERLITE 200, 或 **Dowex®** 50, Dow Chemicals, 全氟化离子交换树脂，如 **Nafion®** H, DuPont, 或其它超酸离子交换树脂，如由 T. Yamaguchi 在 Applied Catalysis 61, 1-25 (1990) 中描述的那些，或 M. Hino 等人在 J. Chem. Soc. Chemical Comm. 1980, 851-852 中描述的那些。

[0181] 合适的铝硅酸盐是，例如包含约 10-30% 氧化铝和约 70-90% 二氧化硅和用于石油化学的无定形硅酸铝，如硅酸铝 **HA-HPV®**, Ketjen (Akzo), 或结晶硅酸铝，如所谓的沸石，它用作无机阳离子交换剂、用作所谓的分子筛或用于石油化学作为所谓的裂化催化剂，如八面沸石，如沸石 X, 如 13X (union Carbide) 或 SZ-9 (Grace), 沸石 Y, 如 LZ-82 (Union Carbide), Ultrastable Y 沸石，如 Octacat (Grace), 丝光沸石，如 Zeolon **900H®**

(Norton), 或沸石 Beta, 如 H-BEA (Südchemie), 或沸石 **ZSM-12®** (Mobil Oil)。

[0182] 合适的天然层状硅酸也称为酸土或酸性粘土, 如蒙脱石, 它们如由无机酸, 如硫酸和 / 或盐酸活化, 和优选水分含量小于 10%, 优选小于 5%, 例如 Fuller 类型的所谓土或粘土, 如以名称 **Fulcat®** (Rockwood Additives) 市售的类型, 如类型 Fulcat 22B, 220, 230 和 240 (由硫酸活化的粘土), **Fulmont®** (Rockwood Additives), 如类型 XMP-4, XMP-3, 或类型 K5, K10, K20 和 K30 (由盐酸活化), KS 和 KSF (由硫酸活化) 或 KSF0 (由盐酸和硫酸活化), Südchemie 的酸性粘土, 和基于膨润土的粘土, 如类型 **Filtrol®** 或 **Retrol®** 的产品, 如 F-13, F-20 等 (Engelhard Corp.)。

[0183] 所述方法的特别的优选实施方案在于其包括使用 **Fulcat®** 22B, 一种包含 4% 游离水分和酸滴定度为 20mg KOH/g 的酸活化蒙脱石。

[0184] 改性层状硅酸盐也称为柱撑粘土 (pillared clays) 和衍生自上述天然层状硅酸盐, 在硅酸盐层之间包含如锆、铁、锌、镍、铬、钴或镁、或稀土元素的氧化物。改性层状硅酸盐尤其由 J. Clark 等人描述于 J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1989, 1353-1354。特别优选的改性层状硅酸盐是, 例如产品 **Envirocat®** EPZ-10, EPZG 或 EPIC, ContractChemicals。

[0185] 酸催化剂可以加入的数量, 为例如 1-50, 优选 5-25, 高度优选 5-20wt %, 基于采用的胺反应物重量数量或, 在使用所谓布朗斯台德酸或路易斯酸的情况下, 为 0.002-10mol %, 优选 0.1-5.0mol %, 基于胺反应物的重量数量。

[0186] 在两个反应步骤中的反应可以采用或, 优选不采用溶剂或稀释剂进行。如果使用溶剂, 它应当在给定的反应条件下是惰性的和应当具有合适的高沸腾温度。合适的溶剂是, 例如任选卤代的烃、极性非质子溶剂、液体酰胺和醇。提及的例子是: 石油醚馏分, 优选高沸点石油醚馏分、甲苯、均三甲基苯、二氯苯、四氢呋喃 (THF), 二甲基甲酰胺 (DMF), 二甲基乙酰胺 (DMA), 六甲基磷酸三酰胺 (HMPTA), 甘醇二甲醚和二甘醇二甲醚, 二甲亚砜 (DMSO), 四甲基脲 (TMU), 高级醇, 如丁醇或乙二醇。

[0187] 优选是这样的产物, 其中用于方法中的每摩尔数量的芳族胺反应物的摩尔过量烯烃是约 1-10, 优选约 1.5-5 和非常优选 2-3。采用摩尔过量烯烃可以获得含有小于 1% 二苯胺和 1% 苯基 - α - 萘基胺的产物。包含小于 1% DPA 和 PANA 的产物具有低毒性, 因此不需要标记。

[0188] 根据本发明的优选实施方案, 与 α - 甲基 - 苯乙烯或苯乙烯混合的壬烯过量数量范围是 1-5, 优选 1-3, 特别地 1.5-2mol。另外数量的 0.5mol 苯乙烯或 α - 甲基 - 苯乙烯的加入降低产物中的二苯胺含量到低于 1%。包含小于 1% DPA 的产物具有非常低的毒性, 因此不需要标记。

[0189] 当第一烷基化步骤, 采用脂族烯烃的烷基化例如在 120°C - 250°C 的温度下, 特别地在 150°C - 220°C 的温度下进行, 获得所述方法的产物。第二反应步骤, 采用苯乙烯的烷基化中的反应温度为约 60°C - 250°C, 优选 110°C - 200°C, 特别地 110°C - 140°C。

[0190] 可以通过将起始材料和作为催化剂的酸性粘土引入合适的反应容器和通过加热到规定的温度实施所述方法。在替代的方法变化方案中, 之后可以将三聚丙烯和另外的烯烃 (α - 甲基 - 苯乙烯或苯乙烯) 加入反应混合物。三聚丙烯的进料时间是优选 0.5-10h 和特别地 1-3h。反应优选在不加入有机溶剂的情况下进行。在达到小于 1% 的二苯胺含量和苯基 - α - 萘基胺 - 含量之前, 反应时间可达几小时, 特别地在第一步骤中 5-10h 和第二

步骤中 2-5h。这可以通过取样和采用分析方法确定。反应优选在环境压力下进行。在高压下的反应是可能的,例如在高压釜中在 1-10 巴绝对压力的压力下。

[0191] 用于所述方法的酸性粘土可以从反应混合物由过滤、离心或溶析脱除,并且可再使用。实际上,它们的使用数量为 5.0-20.0wt%,特别地 5.0-10.0wt%,基于胺反应物的总数量。如需要,采用通常的方式,例如通过蒸馏精制混合物。

[0192] 由两种不同烯烃的烷基化获得的产物具有有利的粘度特性。例如,在乌氏粘度计中,对于烷基化二苯胺混合物在 40℃ 下测量得到 300-400mm²/sec 的低运动粘度 (ASTM D 445-94 方法,微-Ubbelohde 2.0-3.0ml, Ubbelohde 因子大约 5)。所述数值低于由仅采用壬烯的烷基化生产的产物的值,如可根据在 U. S. 专利说明书 6,315,925 中公开的方法获得的产物,如 1mol DPA 与 4mol 壬烯的反应产物,它的粘度为 450-500mm²/s,或 b) 可根据法国专利说明书 1 508 785,由 DPA 与壬烯与 AlCl₃ 的反应获得的反应产物,它的粘度 > 550mm²/s。另外,与加德纳数值为 2-3 由酸性粘土烷基化的产物相比,采用氯化铝作为催化剂烷基化的产物具有强烈的着色(加德纳数值 9-10)。

[0193] 如下实施例说明本发明:

[0194] 缩写: rpm: 转每分钟; min: 分钟; h: 小时; RT: 保留时间, GC 气相色谱;

[0195] GC 中的面积百分比精确地加和并不是 100%。未说明未知组分。

[0196] 1 二苯胺与三聚丙烯和 α -甲基苯乙烯的反应

[0197] 1.1 反应在 300ml 装备如下设备的玻璃反应容器中进行:

[0198] ● 由传热流体(可加热高温油)填充的双外壳夹套

[0199] ● 装备水分离器的回流冷却器,它由在启动之前三聚丙烯填充

[0200] ● 用于三聚丙烯和 α -甲基-苯乙烯反应物的进料单元

[0201] ● 螺旋桨搅拌器

[0202] ● 温度指示器

[0203] ● 取样设备。

[0204] 向反应容器加载 260g 二苯胺 (Duslo),它在 80℃ 的容器温度下熔融。在搅拌下加入 26.0g FULCAT 22B (Rockwood Additives)。将反应容器密封,抽空到 20mbar 和采用氮气清洗以得到惰性条件。将搅拌器速度设定到 500rpm,和在 1h 内将反应容器加热到 220℃。在此温度下 2h 内将 291.0g 三聚丙烯 (Exxon Europe) 送到反应容器。在开始三聚丙烯进料之后 5-10min 反应混合物开始沸腾。将在催化剂上吸附的水作为与三聚丙烯的共沸物蒸馏出来和在水分离器中脱除。由于三聚丙烯的恒定加入,反应物质的沸点逐渐从 220° 降低到进料结束时的 160-165℃。通过调节夹套温度高于反应混合物 20℃ 在整个进料时间期间将反应混合物保持沸腾。通过在 160-165℃ 下另外搅拌 2-4h,反应物质中的二苯胺含量降低到 10% 以下,基于反应物质中的胺含量。将反应混合物在 0.5h 内冷却到 130℃。将 91g α -甲基-苯乙烯 (Merck) 在 130℃ 下在 1h 内加入。在反应过程期间,反应混合物的温度增加到 133-134℃。在额外的 2h 反应期间,相对于反应物质中的胺含量,得到二苯胺的最终含量 < 1%。

[0205] 允许催化剂在反应器中在无搅拌的 1h 期间沉降。将反应混合物从反应器顶部由玻璃管移出。将反应混合物通过孔直径为大约 1-3 μ 的过滤器过滤。将滤液转移到没有塔的蒸馏容器。将未转化的起始材料三聚丙烯和 α -甲基-苯乙烯由真空蒸馏在 260℃ 的最

大底温度和 10mbar 的最小真空下蒸馏出来。将蒸馏设备冷却到 80℃和采用氮气释放直到达到大气压。获得约 500g 黄色和粘性液体。以下给出由毛细柱气相色谱测定的最终产物组成。

[0206] 1.2 分析结果

[0207] 1.2.1 毛细柱气相色谱

[0208] 气相色谱 Hewlett Packard HP 6890

[0209] 注入方法 直接注入 " On column "

[0210] 注入体积 1.0 μ l

[0211] 柱 熔凝的二氧化硅, 长度 15m, 直径 0.32mm (J&W)

[0212] 固定相 硅油 (5% - 苯基 - 甲基 - 聚硅氧烷 DB-5, 膜层 0.25 μ

[0213] 检测器 FID (参照检测极限)

[0214] 积分时间 3.0-33.0min

[0215] 载气 He (1.6ml/min)

[0216] 辅助气体 H₂ (30ml/min), 空气 (400ml/min)

[0217] 温度

[0218] 注入器 在 100℃下 0.5min, 100℃ /min 直到 320℃, 在 320℃下 30min ;

[0219] 烘箱 在 100℃下 1.0min, 10℃ /min 直到 320℃, 在 320℃下 10min ;

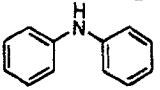
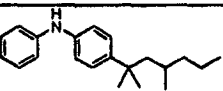
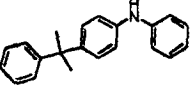
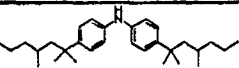
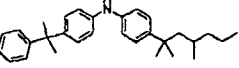
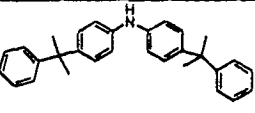
[0220] 检测器 340℃

[0221] 评价方法 通过面积百分比, 没有校正因子

[0222] 检测极限 0.05 面积%

[0223] 表

[0224]

组分	提出的结构	摩尔质量	RT	GC中组分的面积%
二苯胺		169.23	8.2	0.81/0.81%
4-壬基二苯胺	异构体	295.47	13.8	1.11/1.11%
4-壬基二苯胺		295.47	16.1	31.60/31.60%
4- α -甲基苯乙烯基二苯胺		287.40	17.6	7.51/7.51%
4,4'-二壬基二苯胺	异构体	421.71	19.3	1.25/1.29%
4,4'-二壬基二苯胺		421.71	21.6	18.39/18.40%
4- α -甲基苯乙烯基-4'-壬基二苯胺		413.65	23.6	30.87/30.85%
4,4'-二- α -甲基苯乙烯基二苯胺		405.58	25.0	8.26/8.26%
三- α -甲基苯乙烯基二苯胺		523.76	29.5	<0.05/<0.05%

[0225] 1. 2. 2 采用 DUMAS 方法测定的氮含量是 3.9%。

[0226] 1. 2. 3 由采用高氯酸的滴定测定的碱性氮是 3.75%。

[0227] 1. 2. 4 在 40℃ 下根据乌氏方法的运动粘度是 430mm²/s

[0228] 2N- α -萘基-N-苯基胺 (PANA) 与过量 α -甲基苯乙烯的反应

[0229] 2. 1 向装配如下设备的 1000ml 玻璃反应容器

[0230] ● 具有高温油加热的夹套

[0231] ● 装备水分离器的回流冷却器, 它在启动之前由 α -甲基苯乙烯填充

[0232] ● 用于 α -甲基苯乙烯的进料单元

[0233] ● 螺旋桨搅拌器和取样设备

[0234] ● 温度指示器

[0235] ● 真空供应和使用氮气的惰性气体气氛

[0236] 中加载 403g PANA (Merck) 和 40.3g FULCAT 22B (RockwoodAdditives)。将反应容器密闭和抽空到 20mbar 和采用氮气冲洗。将周围温度设定到 130℃, 和 PANA 在约 80℃ 形成熔体。将搅拌器的速度设定到 500rpm, 和将反应物质在 0.5h 内加热到 130℃。将在催化剂上形成的水在 100℃ 以上脱除进入水分离器。在达到 130℃ 之后在 3h 内加入 477.8g α -甲基苯乙烯, 对应于 2.2mol α -甲基苯乙烯每摩尔 PANA。由反应热引起, 内部温度增加到约

135℃。

[0237] 在加入进料之后将反应物质保持在 130-135℃的内部温度下另外 3h。将反应物质冷却到 110℃和过滤以脱除催化剂。将剩余的 α -甲基苯乙烯在 255℃的最大底温度下在 20mbar 的压力下蒸馏出来。形成 660g 产物,组成由 GC 分析测定如下。

[0238] 2.2 分析结果

[0239] 2.2.1 毛细柱气相色谱

[0240] 气相色谱 Hewlett Packard HP 6890

[0241] 注入技术 On column

[0242] 注入体积 1.0 μ l

[0243] 柱 熔凝的二氧化硅,长度:15m,直径:0.32mm(J&W)

[0244] 固定相 硅油(5%-苯基-甲基-聚硅氧烷,DB-5,膜厚度 0.25 μ)

[0245] 检测器 FID(灵敏度参照检测极限)

[0246] 积分 3.0-36.0min

[0247] 载气 He:1.6ml/min

[0248] 辅助气体 H₂:30ml/min,空气:400ml/min

[0249] 温度

[0250] 注入器 在 100℃下 0.5min,100℃/min 直到 350℃,在 350℃下 30min;

[0251] 烘箱 在 100℃下 1.0min,10℃/min 直到 350℃,在 350℃下 10min

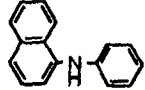
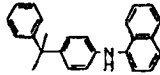
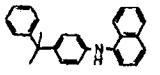
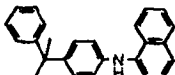
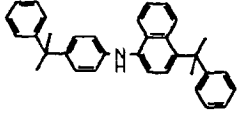
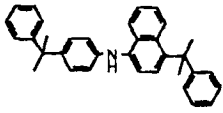
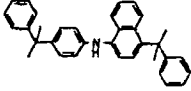
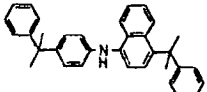
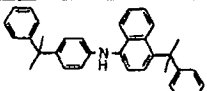
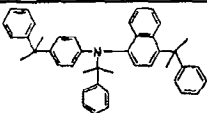
[0252] 检测器 370℃

[0253] 循环持续时间 36min

[0254] 样品制备 95-115mg 样品在 20ml 甲苯中

[0255] 表

[0256]

组分	由GC/MS提出的结构	摩尔质量	RT	GC中组分的面积%
α -甲基苯乙烯的二聚体	异构体	236.36	9.0	3.51/3.51%
α -甲基苯乙烯的二聚体	异构体	236.36	10.2	1.42/1.42%
苯基- α -萘基胺		219.29	13.7	0.83/0.83%
单- α -甲基苯乙烯基-苯基- α -萘基胺	 或异构体	337.47	19.1	0.17/0.17%
单- α -甲基苯乙烯基-苯基- α -萘基胺	 或异构体	337.47	20.5	0.23/0.23%
单- α -甲基苯乙烯基-苯基- α -萘基胺	 或异构体	337.47	21.7	70.12/70.10%
二- α -甲基苯乙烯基-苯基- α -萘基胺	 或异构体	455.65	24.4	0.27/0.27%
二- α -甲基苯乙烯基-苯基- α -萘基胺	 或异构体	455.65	24.7	0.74/0.74%
二- α -甲基苯乙烯基-苯基- α -萘基胺	 或异构体	455.65	26.0	0.42/0.42%
二- α -甲基苯乙烯基-苯基- α -萘基胺	 或异构体	455.65	26.8	13.09/13.09%
二- α -甲基苯乙烯基-苯基- α -萘基胺	 或异构体	455.65	26.9	0.15/0.15%
三- α -甲基苯乙烯基-苯基- α -萘基胺	 或异构体	573.82	29.5	0.90/0.90%

[0257] 2.2.2 根据 DUMAS 方法的元素分析 :89.3%碳,7.0%氢,3.4%氮。

[0258] 2.2.3 由高氯酸滴定的碱性氮 :3.3%

[0259] 2.2.4 由乌氏方法在 80℃下测定的运动粘度 215mm²/s

[0260] 3N- α -萘基-N-苯基胺 (PANA) 和二苯胺 (DPA) 与三聚丙烯和 α -甲基苯乙烯的反应

[0261] 3.1 反应在 1000ml 玻璃反应容器中进行,该容器装配

[0262] ●由可加热高温油填充的夹套

[0263] ●装配水分离器的回流冷却器,它在启动之前由三聚丙烯填充

[0264] ●用于三聚丙烯和 α -甲基-苯乙烯反应物的进料单元

[0265] ●螺旋桨搅拌器

[0266] ●温度指示器

[0267] ●取样设备。

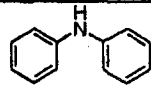
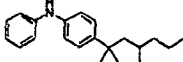
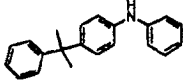
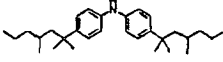
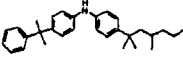
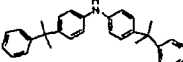
[0268] 向反应容器加载 113.4 二苯胺 (DUSLO) 和 146.9g 苯基- α -萘基胺 (Merck)。在搅拌下加入 26.0g FULCAT 22B(Rockwood Additives)。将反应容器密封,抽空到 20mbar 和采用氮气释放得到惰性条件。搅拌器速度设定到 500rpm,和反应容器在 1 小时内加热到 220℃。在此温度下在 2h 之内将 423g 三聚丙烯 (Exxon Europe) 送到反应容器。从三聚丙烯进料开始 10min 之后反应混合物开始沸腾。将吸附在催化剂上的水作为与三聚丙烯的共沸物蒸馏出来和在水分离器中脱除。由于恒定加入的三聚丙烯,到进料结束时反应物质的沸点逐渐从 220° 降低到 160-165℃。通过调节夹套温度比反应混合物高 20℃将反应混合物在整个进料时间期间保持沸腾。通过在 160-165℃下搅拌另外 4h,反应物质中的二苯胺含量降低到 10%以下,基于胺含量。反应混合物在 0.5h 内冷却到 130℃。将 79g α -甲基-苯乙烯 (Merck) 在 130℃下在 1h 内加入。在反应过程期间反应混合物的温度增加到 133-134℃。在额外的 2h 反应期间,相对于反应物质中的胺含量,得到二苯胺的最终含量 < 1%。

[0269] 3.2 分析结果

[0270] 3.2.1 毛细柱气相色谱

[0271] 表

[0272]

组分	GC/MS中提出的 结构	摩尔质量	RT	GC中组分的面积%
二苯胺		169.23	8.2	0.81/0.81%
α -甲基苯乙烯的二聚体	异构体	236.36	9.4	<0.05/<0.05%
α -甲基苯乙烯的二聚体	异构体	236.36	10.1	<0.05/<0.05%
α -甲基苯乙烯的二聚体	异构体	236.36	10.6	0.08/0.08%
4-壬基-二苯胺	异构体	295.47	13.8	1.11/1.11%
4-壬基-二苯胺		295.47	16.1	31.60/31.60%
4- α -甲基苯乙烯基-二苯胺		287.40	17.6	7.51/7.51%
4-4'-二-壬基-二苯胺	异构体	421.71	19.3	1.25/1.29%
4-4'-二-壬基-二苯胺		421.71	21.6	18.39/18.40%
4- α -甲基苯乙烯基-4'-壬基-二苯胺		413.65	23.6	30.87/30.85%
4-4'-二- α -甲基苯乙烯-二苯胺		405.58	25.0	8.26/8.26%
三- α -甲基苯乙烯-二苯胺		523.76	29.5	<0.05/<0.05%

[0273] 3.2.2 根据 DUMAS 方法的元素分析 :87.0%碳,9.8%氢,3.6%氮

[0274] 3.2.3 由高氯酸滴定的碱性氮 :3.5%

[0275] 3.2.4 在 80℃下的运动粘度,58mm²/s

[0276] 4 二苯胺 (DPA) 与三聚丙烯和苯乙烯的反应

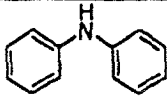
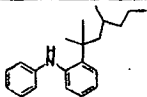
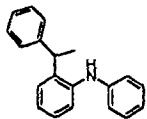
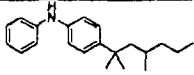
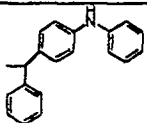
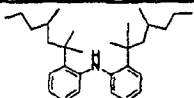
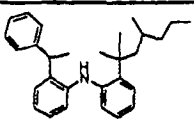
[0277] 4.1 将 DPA 采用三聚丙烯和苯乙烯以类似于实施例 1 的方式由 260g 二苯胺 (DUSLO) 和 291g 三聚丙烯 (Exxon Europe) 根据实施例 1 反应和在 130℃下在 1h 内加入 80g 苯乙烯 (Merck) 而烷基化。在反应过程期间,温度增加到 133-134℃。在额外的 2h 反应期间,相对于反应物质中的胺含量,实现二苯胺的最终含量<1%。过滤反应物质和将过量三聚丙烯由蒸馏根据实施例 1 在 260℃的最大底温度和 10mbar 绝对压力下脱除。获得约 492g 黄色和粘性液体。

[0278] 4.2 分析结果

[0279] 4.2.1 毛细柱气相色谱 (分析方法参照实施例 1)

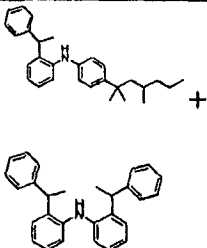
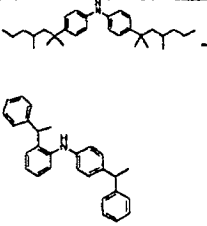
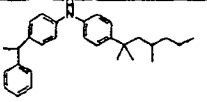
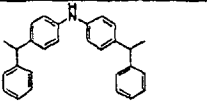
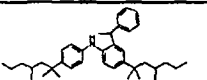
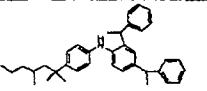
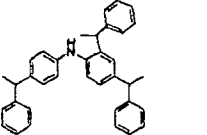
[0280] 表

[0281]

组分	由GC/MS提出的 结构	摩尔质量	RT	GC中组分的面积%
二苯胺		169.23	8.3	0.36/0.36%
苯乙烯二聚体	异构体	208.30	9.1	<0.05/<0.05%
苯乙烯二聚体	异构体	208.30	9.3	<0.05/<0.05%
苯乙烯二聚体	异构体	208.30	10.1	<0.05/<0.05%
2-壬基-二苯胺		295.47	13.0- 14.9	1.40/1.41%
2-苯乙烯基-二苯胺		273.38	15.2	1.92/1.92%
4-壬基-二苯胺		295.47	15.3- 17.1	39.97/40.03%
4-苯乙烯基-二苯胺		273.38	17.3	5.14/5.15%
2,2'-二-壬基-二苯胺		421.71	17.8- 19.4	0.38/0.38%
2-苯乙烯基-2'-壬基-二苯胺		399.62	19.4- 20.5	5.66 5.65%

[0282] 续表

[0283]

组分	由GC/MS提出的结构	摩尔质量	RT	GC中组分的面积%
2-苯乙烯基-4'-壬基-二苯胺+ 2,2'-二-苯乙烯基-二苯胺		399.62 + 377.53	20.5– 21.5	9.70/9.70%
4,4'-二-壬基-二苯胺+ 2,4'-二-苯乙烯基-二苯胺		421.71 + 377.53	21.5– 22.7	17.34/17.30%
4-苯乙烯基-4'-壬基-二苯胺		399.62	22.7– 24.0	6.89/6.87%
4,4'-二-苯乙烯基-二苯胺		377.53	24.2	5.11/5.11%
二-壬基-苯乙烯基-二苯胺 或异构体		525.86	24.3– 25.1	2.19/2.19%
壬基-二-苯乙烯基-二苯胺 或异构体		503.68	25.2– 26.2	1.45/1.44%
2,4,4'-三-苯乙烯基-二苯胺		481.68	26.8	2.24/2.25%

[0284] 备注：一些基团未由提出的气相色谱方法分离

[0285] 4.2.2 根据 DUMAS 方法的元素分析：85%碳，9.6%氢，4.2%氮

[0286] 4.2.3 由高氯酸滴定的碱性氮：4.1%

[0287] 4.2.4 根据乌氏方法在 40℃下测定的运动粘度是 277mm²/s

[0288] 5 应用结果

[0289] 表 1

[0290]

配方 / 测试	1	2	3	4	5
基本配方 ¹⁾	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.
PANA	1.5	--	--	--	--
IRGANOXL01 ²⁾	1.5	--	--	--	--
反应产物 . 实施例 2 ³⁾ [APAN]	--	1.5	1.2	1.0	0.8
IRGANOXL67 ⁴⁾ [ADPA]	--	1.5	1.8	2.0	2.2
比例 APAN : ADPA	50 : 50	50 : 50	40 : 60	35 : 65	25 : 75
ΔTAN ⁵⁾	1.59	1.62	2.19	3.43	0.86
$\Delta \% \text{Visc}$ ⁶⁾ 40°C	23.8	20.1	23.6	23.3	25.5
污泥 ⁷⁾ [mg]	4.7	6.3	4.7	6.6	8.3
ΔCu ⁸⁾ [mg/cm ²]	0.16	-0.04	-0.07	-0.10	-0.04

[0291] 混合物在热板上在 60°C 下由磁力 (棒) 搅拌获得。

[0292] ¹⁾ 油中的基本配制剂包括在合成季戊四醇酯中的 2% 磷酸三芳基酯和 0.1% 三唑金属减活剂

[0293] ²⁾ IRGANOX L01 ; 4,4' - 二 - 叔辛基二苯胺

[0294] ³⁾ N- α -萘基 -N- 苯基胺 (PANA) 与过量 α - 甲基苯乙烯的反应产物

[0295] ⁴⁾ 壬基化 (单 / 二 / 三) 二苯胺

[0296] ⁵⁾ TAN : 总酸值 : ASTM D 664 电位滴定方法

[0297] ⁶⁾ $\Delta \% \text{Visc}$ 40°C : 按照 ASTM D 445 运动粘度方法在 40°C 下测量粘度

[0298] ⁷⁾ 通过预干燥和预称重的 Whatman No. 41 滤纸过滤测试油测定污泥

[0299] ⁸⁾ 铜腐蚀由铜试样的重量损失测定。在测试之后, 将铜试样洗涤和采用在正庚烷中浸泡的棉球擦拭。将试样干燥, 称重到最接近的 0.1mg 和试样的尺寸测量到最接近的 0.1cm。腐蚀以 mg/cm² 报导。钢, 银, 铝和镁试样的重量变化是可忽略的。

[0300] 应用结果

[0301] 表 2

[0302]

配方 / 测试	1	2	3
基本配方 ¹⁾	Bal.	Bal.	Bal.

配方 / 测试	1	2	3
PANA	1.5	--	--
IRGANOXL01 ²⁾	1.5	--	--
IRGANOXL57 ⁹⁾	--	1.5	--
NAUGALUBEAPAN ¹⁰⁾	--	1.5	--
反应产物实施例 3	--	--	3.0
$\Delta \text{TAN}^{5)}$	1.59	0.60	0.96
$\Delta \% \text{Visc}^{6)}$ 40°C	23.8	24.6	20.0
污泥 ⁷⁾ [mg]	4.7	34.7	2.3
$\Delta \text{Cu}^{8)}$ [mg/cm ²]	0.16	-0.04	-0.02

[0303] 混合物在热板上在 60°C 下由磁力（棒）搅拌获得。

[0304] ¹⁾⁻⁸⁾ 参照实施例 5

[0305] ⁹⁾ IRGANOX L57 :烷基化（叔丁基,支化辛基）二苯胺

[0306] ¹⁰⁾ NAUGALUBE APAN :由四聚丙烯烷基化的 PANA