



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117561319 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 13

(21) 申请号 202280041840.5

(22) 申请日 2022.06.22

(30) 优先权数据

63/214,888 2021.06.25 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2022/008901 2022.06.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/270925 EN 2022.12.29

(71) 申请人 松原实业有限公司

地址 韩国蔚山

(72) 发明人 J·董 J·李 G·穆尔奎因

S·金

(74) 专利代理机构 北京威禾知识产权代理有限公司

公司 11838

专利代理师 王宇莹

(51) Int.Cl.

C10M 129/70 (2006.01)

C08K 5/101 (2006.01)

C10N 30/10 (2006.01)

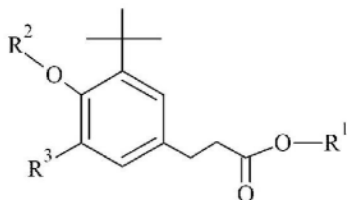
权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

0-烷基化空间位阻抗氧化剂

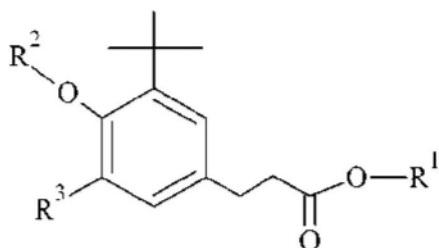
(57) 摘要

本发明涉及一种组合物,其包括通式(I)化合物,其中 R^1 为直链或支链C1-C24烷基; R^2 为C1-C8烷基;且 R^3 为C1-C8烷基。本发明还涉及工业产品,诸如包括此通式(I)化合物的添加剂掺合物、机油和聚合物组合物,并且涉及所述通式(I)化合物作为如在添加剂掺合物、机油和聚合物组合物的工业产品中的用途。



1. 一种组合物,其包括

i) 通式 (I) 化合物



其中

R^1 为直链或支链 C1-C24 烷基;

R^2 为 C1-C8 烷基; 且

R^3 为 C1-C8 烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中

R^1 为 C7-C9 烷基, 优选为异辛基或 2-乙基己基或两者;

R^2 为甲基; 且

R^3 为叔丁基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中以所述组合物的总重量计, 所述组合物包括至少 0.1 重量% 的所述通式 (I) 化合物。

4. 根据权利要求 3 所述的组合物, 其中以所述组合物的总重量计, 所述组合物包括至少 50 重量% 的所述通式 (I) 化合物。

5. 根据权利要求 4 中任一权利要求所述的组合物, 其中以所述组合物的总重量计, 所述组合物包括至少 90 重量% 的所述通式 (I) 化合物。

6. 根据权利要求 2 至 5 中任一权利要求所述的组合物, 其进一步包括

ii) 异辛基-3,5-二-叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸酯。

7. 根据权利要求 6 所述的组合物, 其中所述组合物包括

i) 至少 0.01 重量% 异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯;

ii) 至少 25 重量% 异辛基-3,5-二-叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸酯;

在各情况下均以所述组合物中的组分 i) 及 ii) 的总重量计。

8. 根据权利要求 7 所述的组合物, 其中所述组合物包括

iii) 以所述组合物中的组分 i)、ii) 及 iii) 的总重量计, 小于 5 重量% 的化合物选自以下组成的群组: 二异辛基-a-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基) 戊二酸酯、二-叔丁基苯酚、甲基-3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯及异辛醇。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物, 其中所述组合物包括重量比为至少 2:1 的异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯及二异辛基-a-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基) 戊二酸酯。

10. 根据权利要求 6 至 9 中任一权利要求所述的组合物, 其中以所述组合物的总重量计, 所述组合物包括 1 至 50 重量% 的所述通式 (I) 化合物。

11. 根据权利要求 10 所述的组合物, 其中以所述组合物的总重量计, 所述组合物包括 2.5 至 35 重量% 的所述通式 (I) 化合物。

12. 根据权利要求6至11中任一权利要求所述的组合物,其中满足以下条件(a1)至(a5)中的至少一者:

(a1) 所述组合物具有在60至300cSt范围内的运动粘度(根据ASTM D 445在40℃的温度下测定);

(a2) 所述组合物具有小于10加登纳的加登纳色度(根据ASTM D 1544测定);

(a3) 所述组合物具有小于0.5重量%的含水量(根据ASTM E 203测定);

(a4) 所述组合物具有在0.900至1.020范围内的比重(根据ASTM D 1298在25℃的温度下测定);

(a5) 所述组合物具有小于5.0mg KOH/g的总酸值(通过ASTM D664测定)。

13. 根据权利要求1至12中任一权利要求所述的组合物,其中以所述组合物的总重量计,所述组合物中的组分i)的总量或组分i)及ii)的总量为至少至少95重量%。

14. 根据权利要求1至11中任一权利要求所述的组合物,其中所述组合物为添加剂掺合物。

15. 根据权利要求14所述的组合物,其中以所述添加剂掺合物的总重量计,所述组合物中的组分i)的总量或组分i)及ii)的总量在0.01至50重量%范围内。

16. 根据权利要求1至11中任一权利要求所述的组合物,其中所述组合物为包括至少一种基础油的机油。

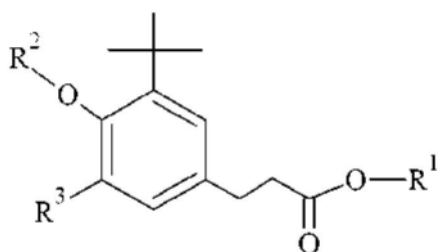
17. 根据权利要求16所述的组合物,其中以所述机油的总重量计,所述组合物中的组分i)的总量或组分i)及ii)的总量在0.01至5重量%范围内。

18. 根据权利要求1至11中任一权利要求所述的组合物,其中所述组合物为包括聚合物的聚合物组合物。

19. 根据权利要求18所述的组合物,其中以所述聚合物组合物的总重量计,所述组合物中的组分i)的总量或组分i)及ii)的总量在0.01至5重量%范围内。

20. 一种根据权利要求1至13中任一权利要求所述的组合物用作添加剂掺合物、机油或聚合物组合物中的添加剂的用途。

21. 一种通式(I)化合物用作添加剂掺合物、机油或聚合物组合物中的添加剂的用途,



其中

R¹为直链或支链C1-C24烷基;

R²为C1-C8烷基;且

R³为C1-C8烷基。

0-烷基化空间位阻抗氧化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包括0-烷基化空间位阻抗氧化剂的组合物。本发明还涉及一种用于制备0-烷基化空间位阻抗氧化剂的方法、包括这种组合物的工业产品,以及0-烷基化空间位阻抗氧化剂作为工业产品中的添加剂的用途。

背景技术

[0002] 作为主要类型的工业产品,润滑剂,诸如用于各种机械的润滑剂,在存储、运输及使用期间易发生氧化劣化,尤其当这种润滑剂暴露于高温及铁催化环境时,会极大地促进其氧化。若不加以控制,则此氧化促使形成腐蚀酸性产物、淤渣、清漆、树脂及其它不可溶于油的产物,并且可导致损失润滑剂的指定物理及摩擦特性。因此惯例为在润滑剂中包含抗氧化剂以至少在一定程度上防止氧化,以便延长其使用寿命。

[0003] 含有各种二芳基胺或酚类化合物作为抗氧化剂的润滑组合物是所属领域中广泛已知的。举例来说,US 5,892,097公开空间位阻酚类化合物的制备及其作为抗氧化剂的用途。这些抗氧化剂是通过使醇(诸如异辛醇)与甲基-3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯反应以在转酯反应中形成异辛基-3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯来制备的。然而,通过这种反应获得且从现有技术中已知的空间位阻酚类化合物的抗氧化性能仍可改善。

发明内容

[0004] 技术问题

[0005] 因此,本发明的一目标是克服现有技术的与用于改善工业产品(诸如机油)的特性(尤其在其氧化稳定性方面)的组合物相关的缺点。

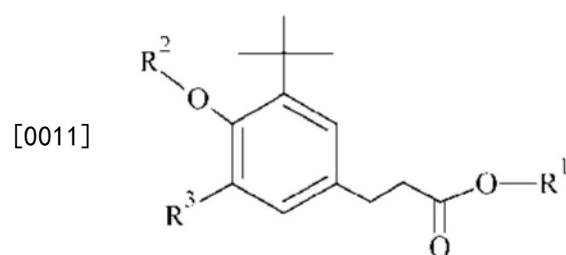
[0006] 特别地,本发明的一目标是提供一种组合物,其在作为单独的添加剂或作为所谓“添加剂包(additive package)”中的组分添加到润滑剂(诸如机油)中时,改善润滑剂的特性,尤其在氧化稳定性方面。

[0007] 独立权利要求有助于至少部分地解决至少一个,优选超过一个上述目标。附属权利要求提供有助于至少部分地解决至少一个所述目标的优选实施方案。

[0008] 问题解决方案

[0009] 组合物有助于解决根据本发明的至少一个目标,其包括

[0010] i) 通式(I) 化合物



[0012] (I)

[0013] 其中

[0014] R^1 为直链或支链C1-C24烷基,优选甲基或C7-C9烷基,更优选甲基或直链或支链C8烷基,最优选支链辛基,其中最优选为异辛基或2-乙基己基或两者;

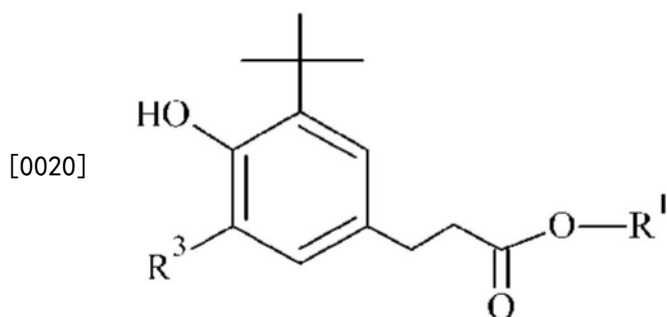
[0015] R^2 为C1-C8烷基,优选甲基或乙基,更优选甲基;

[0016] R^3 为C1-C8烷基,优选C1-C4烷基,更优选叔丁基。

[0017] 出人意料地,已发现具有通式(I)的0-烷基化空间位阻化合物相较于其对应酚类衍生物为尤其有效的抗氧化剂。不仅纯或基本上纯的0-烷基化空间位阻化合物自身,优选纯0-甲基化空间位阻化合物是有效抗氧化剂,而且例如可商购的基于异辛基-3,5-二-叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸酯的抗氧化剂的混合物也是有效抗氧化剂,所述混合物中添加了一定量的对应的0-烷基化衍生物(即,异辛基-3,5-二-叔丁基-4-烷氧基-氢化肉桂酸酯,优选异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯)。

[0018] 通式(I)化合物可通过根据本发明的第一实施方案的方法制备,所述方法包括以下方法步骤:

[0019] i) 提供通式(I)化合物



[0021] (I)

[0022] 其中

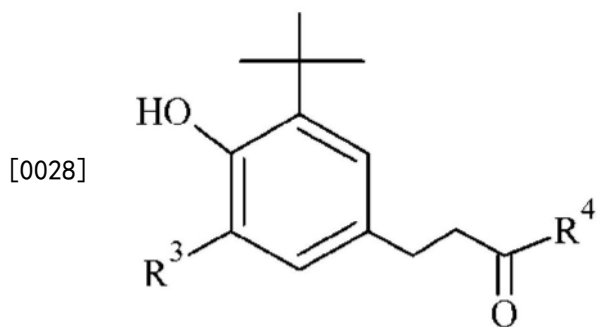
[0023] R^1 为直链或支链C1-C24烷基,优选甲基或C7-C9烷基,更优选甲基或直链或支链C8烷基,最优选支链辛基,其中最优选为异辛基或2-乙基己基或两者;

[0024] R^3 为C1-C8烷基,优选C1-C4烷基,更优选叔丁基。

[0025] II) 使方法步骤I)中所提供的化合物与包括至少一个烷基 R^2 的烷化剂反应,其中 R^2 为C1-C8烷基,优选甲基或乙基,更优选甲基。

[0026] 通式(I)化合物还可通过根据本发明的第二实施方案的方法制备,所述方法包括以下方法步骤:

[0027] i) 提供通式(I)化合物



[0029] 其中

[0030] R^3 为C1-C8烷基,优选C1-C4烷基,更优选叔丁基。

[0031] R^4 为直链或支链C1-C5烷基,优选甲基;

[0032] II) 使方法步骤I)中所提供的化合物与包括至少一个烷基 R^2 的烷化剂反应,其中 R^2 为C1-C8烷基,优选甲基或乙基,更优选甲基;以及

[0033] III) 使方法步骤II)中所获得的化合物与醇 R^1 -OH反应,其中直链或支链C1-C24烷基,优选甲基或C7-C9烷基,更优选甲基或直链或支链C8烷基,最优选支链辛基,其中最优选为异辛基或2-乙基己基或两者,在转酯反应中用残基 R^1 取代残基 R^4 。

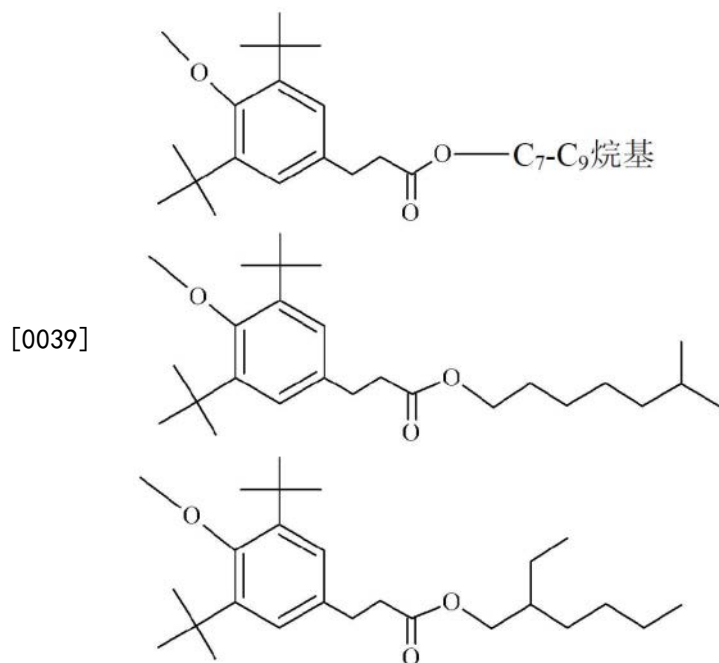
[0034] 根据本发明的组合物的尤其优选实施方案,

[0035] R^1 为C7-C9烷基,更优选直链或支链C8烷基,甚至更优选支链辛基,其中最优选为异辛基或2-乙基己基或两者;

[0036] R^2 为甲基;且

[0037] R^3 为叔丁基。

[0038] 因此,尤其优选的抗氧化剂是辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯(=3-(3,5-二-叔丁基-4-甲氧基苯基)丙酸辛酯),其优选地具有以下结构之一:



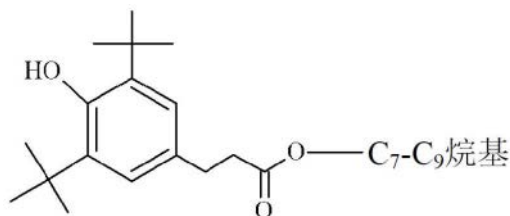
[0040] 可例如使用诸如碳酸二甲酯、碘化甲烷、溴化甲烷、硫酸二甲酯、重氮甲烷、甲醇、三甲基铈盐或四甲基铵盐(诸如氢氧化四甲铵或氯化四甲铵)的甲基化剂,通过异辛基-3,5-二-叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸酯的催化性O-甲基化,来制备异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯。例如,用于使用氯化四甲铵作为甲基化剂的酚类或苯酚衍生物的O-甲基化的方法公开于Panahi等人,“Efficient and selective microwave-assisted O-methylation of phenolic compounds using tetramethylammonium hydroxide(TMAH)”, Green Process Synth(第8卷,2019),第584页至第589页。举例来说,异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯可如下制备:通过使异辛基-3,5-二-叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸酯与碘甲烷在碱性化合物(诸如KOH)存在下反应,或通过首先使甲基-3,5-二-叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸酯与碘甲烷在碱性化合物(诸如KOH)存在下反应,以获得3-(3,5-二-叔丁基-4-甲氧基苯基)丙酸甲酯,且接着使3-(3,5-二-叔丁基-4-甲氧基苯基)丙酸甲酯与异辛醇反应,以在转酯反应中获得异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯。

[0041] 根据本发明的组合物的另一优选实施方案,在各情况下以组合物的总重量计,组合物包括至少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%的通式(I)化合物,优选为异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯。根据本发明的组合物的特定实施方案,在各情况下以组合物的总重量计,组合物中的通式(1)化合物的含量,优选异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯的含量在0.1至99重量%范围内,更优选在1至95重量%范围内,且甚至更优选在5至90重量%范围内。

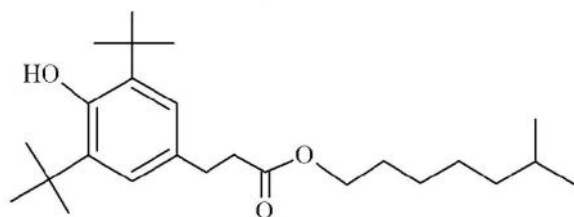
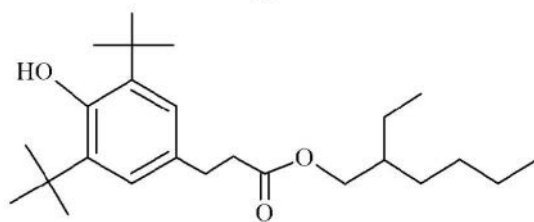
[0042] 根据本发明的组合物的另一特定实施方案,已通过用一定量的对应的0-烷基化衍生物(即,用一定量的异辛基-3,5-二-叔丁基-4-烷氧基甲氧基氢化肉桂酸酯,优选异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯)补充包括异辛基-3,5-二-叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸酯的组合物而获得此组合物。

[0043] 根据本发明的组合物的所述特定实施方案,所述组合物因此进一步包括

[0044] ii) 辛基-3,5-二-叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸酯,其具有通用结构(II)的各式中的一者,优选为异辛基-3,5-二-叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸酯:



[0045]



[0046] (II)

[0047] 在根据本发明的组合物的此特定实施方案的情形下,另外优选地,所述组合物包括

[0048] i) 至少0.01重量%、优选至少0.1重量%且更优选至少1wt.%的辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基氢化肉桂酸酯,优选异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基氢化肉桂酸酯,其中还优选地,辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基氢化肉桂酸酯的量小于35重量%,优选小于25重量%且更优选小于15重量%;以及

[0049] ii) 至少25重量%,优选至少45重量%且更优选至少65重量%的辛基-3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯,优选异辛基-3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯,其中还优选地,辛基-3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯的量小于99.99重量%,优选小于99.9重

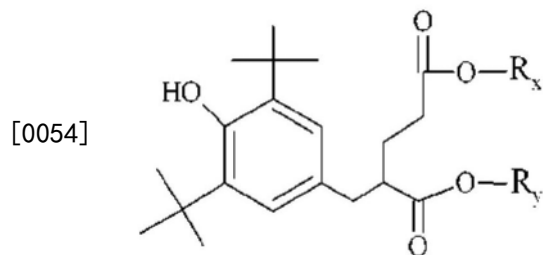
量%且更优选小于99重量%；

[0050] 在各情况下均以组合物中的组分i)及ii)的总重量计。

[0051] 在根据本发明的组合物的此特定实施方案的情形下,另外优选地,所述组合物包括

[0052] iii) 小于5重量%、优选小于2.5重量%,且更优选小于1重量%的选自由以下组成的群组的化合物:

[0053] -二辛基-a-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)戊二酸酯,优选具有式(III)的二辛基-a-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)戊二酸酯,其中 R_x 及 R_y 彼此独立地选自由异辛基及2-乙基己基组成的群组,最优选为二异辛基-a-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)戊二酸酯,



[0055] (III)

[0056] -二-叔丁基苯酚,

[0057] -甲基-3,5-二-叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸酯,

[0058] -二甲基-a-(3,5-二-叔丁基-4-羟基-苄基)戊二酸酯,以及

[0059] -醇,优选辛醇,更优选异辛醇,

[0060] 在各情况下均以组合物中的组分i)、ii)及iii)的总重量计。

[0061] 在根据本发明的组合物的此特定实施方案情形下,另外优选地,所述组合物包括辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯及二辛基-a-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)戊二酸酯,优选异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯及二异辛基-a-(3,5-二-叔丁基-4-羟基-苄基)戊二酸酯,其重量比为至少2:1、优选至少3:1、更优选至少4:1、甚至更优选至少6:1、甚至更优选至少8:1、甚至更优选至少10:1、甚至更优选至少15:1且最优选至少20:1。

[0062] 在根据本发明的组合物的此特定实施方案的情形下,另外优选地,在各情况下以组合物的总重量计,所述组合物包括1至50重量%、优选1.5至45重量%、更优选2至40重量%、更优选2.5至35重量%、更优选3至30重量%、更优选3.5至25重量%且甚至更优选4至20重量%的通式(I)化合物,优选异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯。

[0063] 在根据本发明的组合物的此特定实施方案的情形下,另外优选地,满足以下条件(a1)至(a5)中的至少一者,优选满足所有以下条件(a1)至(a5):

[0064] (a1) 组合物具有在60至300cSt范围内,更优选在80至250cSt范围内,且更优选在100至200cSt范围内的运动粘度(根据ASTM D 445在40℃的温度下测定);

[0065] (a2) 组合物具有小于10加登纳(Gardner),优选小于5加登纳,且更优选小于3加登纳的加登纳色度(Gardner colour)(根据ASTM D 1544测定);

[0066] (a3) 组合物具有小于0.5重量%,优选小于0.3重量%,且更优选小于0.1重量%的含水量(根据ASTM E 203测定);

[0067] (a4) 组合物具有在0.900至1.020范围内,优选在0.925至1.010范围内,且更优选在0.940至1.000范围内的比重(根据ASTM D 1298在25℃的温度下测定);

[0068] (a5) 组合物具有小于5.0mg KOH/g,优选小于2.5mg KOH/g,且更优选小于1.0mg KOH/g的总酸值(通过ASTM D664测定)。

[0069] 在根据本发明的组合物的第一变体中,在各情况下以组合物的总重量计,组合物中的组分i) (若组合物不包括组分ii))的总量或组分i)及ii) (若组合物包括组分ii))的总量为至少至少95重量%、优选至少97重量%且更优选至少99重量%。组合物因此以个别添加剂形式存在,其可用于改善工业产品(诸如润滑剂、润滑组合物或聚合物组合物)的氧化稳定性。

[0070] 在根据本发明的组合物的第二变体中,组合物为润滑剂或润滑组合物。在根据本发明的组合物的此第二变体的情形下,尤其优选地,组合物为添加剂掺合物。“添加剂掺合物(additive blend)”(也称为“添加剂包(additive package)”)为用于处理工业及汽车润滑剂的掺合物,其包括不同添加剂的组合,所述添加剂是诸如抗氧化剂、抗磨添加剂、分散剂、无灰(无金属)聚合材料、清洁剂、消泡添加剂、粘度指数增进剂、铜钝化剂、防锈剂、流动点下降剂、去乳化剂及摩擦改进剂。包括根据本发明的通式(I)化合物的组合物,优选包括异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯的组合物,可因此以这种添加剂包的形式存在。

[0071] 在根据本发明的组合物的此第二变体的情形下,另外尤其优选地,在各情况下以添加剂掺合物的总重量计,组合物中的组分i) (若组合物不包括组分ii))的总量或组分i)及ii) (若组合物包括组分ii))的总量在0.01至95重量%范围内,优选在0.1至60重量%范围内,且更优选在0.5至30重量%范围内。

[0072] 根据本发明的组合物的第三变体,组合物是包括至少一种基础油的机油。在根据本发明的组合物的此第三变体的情形下,尤其优选地,在各情况下以机油的总重量计,组合物中的组分i) (若组合物不包括组分ii))的总量或组分i)及ii) (若组合物包括组分ii))的总量在0.01至10重量%范围内,优选在0.05至5重量%范围内,且更优选在0.1至2重量%范围内。

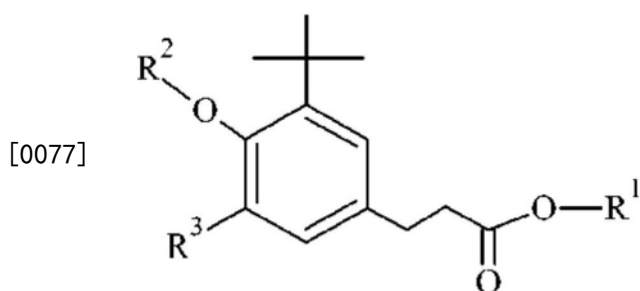
[0073] 根据本发明的组合物的第四变体,组合物为聚合物组合物,其包括聚合物(优选热塑性聚合物、硬质塑料聚合物)、弹性体、多元醇、橡胶(诸如丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、乙烯丙烯橡胶(EPR)、丁腈橡胶(NBR))或其混合物,或包括这些聚合物中的至少两者的混合物。在根据本发明的组合物的此第四变体的情形下,尤其优选地,在各情况下以聚合物组合物的总重量计,组合物中的组分i) (若组合物不包括组分ii))的总量或组分i)及ii) (若组合物包括组分ii))的总量在0.01至10重量%范围内,优选在0.05至2.0重量%范围内,且更优选在0.1至1.0重量%范围内。

[0074] 在根据本发明的组合物的此第四变体的情形下,另外尤其优选地,热塑性聚合物选自由以下组成的群组:低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、衍生自C3及更高碳的单烯系及二烯系不饱和烃单体的均聚物,诸如聚丙烯、聚异丁烯、聚甲基丁烯-1、聚甲基戊烯-1、聚丁烯-1、聚异丁烯及类似者;衍生自两种或更多种单体的共聚物,诸如乙烯-丙烯共聚物(其优选具有至少大部分丙烯)、丙烯-丁烯-1共聚物、丙烯-异丁烯共聚物及类似者及其掺合物、聚苯乙烯;聚卤代乙烯

(polyvinylhalide); 以及工程化热塑性塑料, 例如聚酰胺、聚酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚缩醛、脂肪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)、聚氨基甲酸酯及聚(芳基酯)。优选地, 受根据本发明的组合物保护的热塑性树脂是聚氨基甲酸酯或聚丙烯。

[0075] 若待通过根据本发明的组合物稳定的聚合物为聚氨基甲酸酯,例如用于生产柔性或硬质泡沫,则可将根据本发明的组合物添加到随后与异氰酸酯反应形成聚氨基甲酸酯的多元醇中。

[0076] 还通过使用以下通式 (I) 化合物来促成解决根据本发明的至少一个目标



[0078] 其中

[0079] R¹为直链或支链C1-C24烷基,优选甲基或C7-C9烷基,更优选甲基或直链或支链C8烷基,最优选支链辛基,其中最优选为异辛基或2-乙基己基或两者;

[0080] R²为C1-C8烷基,优选甲基或乙基,更优选甲基;且

[0081] R³为C1-C8烷基,优选C1-C4烷基,更优选叔丁基;

[0082] 所述化合物用作润滑组合物的润滑剂中、优选机油中,或聚合物组合物中或两者中的添加剂,通式(I)化合物优选地是异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯。

具体实施方式

[0083] 根据本发明的添加剂掺合物中的添加剂

[0084] 根据本发明的添加剂掺合物(或添加剂包)是用于处理工业及汽车润滑剂的掺合物,除基础油以外,其包括不同添加剂的组合,所述添加剂是诸如抗氧化剂、抗磨添加剂、分散剂、无灰(无金属)聚合材料、清洁剂、消泡添加剂、粘度指数增进剂、铜钝化剂、防锈剂、流动点下降剂、去乳化剂及摩擦改进剂。包括通式(1)化合物的组合物,优选包括异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯的组合物,可因此是这种添加剂包的一部分。

[0085] 在添加剂掺合物中,除包括通式(I)化合物的组合物以外,优选除包括异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯的组合物以外,可存在合适的抗氧化剂,其选自:

[0086] 1) 烷基化单酚,例如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、2,6-二-十八烷基-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、直链或侧链支链壬基苯酚,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;

[0087] 2) 烷基硫甲基苯酚,例如2,4-二-辛基硫甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二-辛基硫甲

- 基-6-甲基苯酚、2,4-二-辛基硫甲基-6-乙基苯酚或2,6-二-十二烷基硫甲基-4-壬基苯酚;
- [0088] 3) 对苯二酚及烷基化对苯二酚,例如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、3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基硬脂酸酯或双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)己二酸酯;
- [0089] 4) 生育酚,例如 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚或 δ -生育酚或其混合物(维生素E);
- [0090] 5) 羟基化硫代二苯醚,例如2,2'-硫基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-硫基双(4-辛基苯酚)、4,4'-硫基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4,4'-硫基双(3,6-二-仲戊基苯酚)或4,4'-双(2,6-二-甲基-4-羟基苯基)二硫化物;
- [0091] 6) 次烷基双酚,例如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)-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-甲基苯基)-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-甲基苯基)丁烷、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基硫基丁烷、乙二醇双(3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯)、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)二环戊二烯、双(2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基)对苯二甲酸酯、1,1-双(3,5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷、2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基硫基丁烷或1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷;
- [0092] 7) O-苄基化合物、N-苄基化合物及S-苄基化合物,例如3,5,3',5'-四-叔丁基-4,4'-二羟基-二苄醚、4-羟基-3,5-二甲苄基硫基乙酸十八烷基酯、4-羟基-3,5-二-叔丁基苄基硫基乙酸十三烷基酯、三(3,5-二-叔丁基)胺、双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲苄基)二硫对苯二甲酸酯、双(3,5-二-叔丁基-4-羟基-苄基)硫醚或3,5-二-叔丁基-4-羟基-苄基硫基乙酸异辛酯;
- [0093] 8) 羟基苄基化丙二酸酯,例如2,2-双(3,5-二-叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸二(十八烷基)酯、2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲苄基)-丙二酸二(十八烷基)酯、硫基乙基-2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-丙二酸d-十二烷基酯或二(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;
- [0094] 9) 芳香族羟基苄基化合物,例如1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基-苄基)-2,4,6-三甲苯、1,4-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲苯或2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)苯酚;
- [0095] 10) 三嗪化合物,例如2,4-双辛基硫基-6-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基硫基-4,6-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基硫基-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-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-2,6-二甲苄基)异氰脲酸酯、2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯乙基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯丙酰基)六氢-1,3,5-三嗪或1,3,5-三-(3,5-二-环己基-4-羟基苄基)-异氰脲酸酯;

[0096] 11) 苄基膦酸酯,例如2,5-二-叔丁基-4-羟基苄基-膦酸二甲酯、3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯、3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸二(十八烷基)酯、5-叔丁基-4-羟基-3-甲苄基-膦酸二(十八烷基)酯或3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸的单乙基酯的钙盐;

[0097] 12) 酰胺基苯酚,例如4-羟基月桂酰苯胺、4-羟基硬脂酰苯胺或N-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸辛酯;

[0098] 13) b-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸、b-(5-叔丁基)-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸、b-(3,5-二-环己基-4-羟基苯基)丙酸、3,5-二-叔丁基-4-羟基苯乙酸或b-(5-叔丁基)-4-羟基苯基)-3-硫杂丁酸与一元醇或多元醇(例如,甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、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、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一醇、3-硫杂十五醇、三甲基-己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环(2.2.2)辛烷、甘油)反应生成的酯,或基于例如椰子油、菜籽油、葵花籽油或菜油的天然三酸甘油酯的转酯产物;

[0099] 14) b-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺,例如N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯丙酰基)己二胺、N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯丙酰基)三亚甲基二胺或N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯丙酰基)肼;

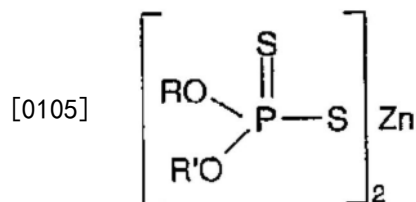
[0100] 15) 抗坏血酸(维生素C);

[0101] 16) 胺型抗氧化剂,例如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-苄基-对苯二胺、N,N'-二-(萘-2-基)-对苯二胺、N-异丙基-N'-苄基-对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苄基-对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苄基-对苯二胺、N-环己基-N'-苄基-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-苄基-1-萘胺、N-(4-叔辛基苄基)-1-萘胺、N-苄基-2-萘胺、辛基化二苯胺,例如p,p'-二-叔辛基二苯胺、4-正丁基氨基苯酚、4-丁酰氨基苯酚、4-壬酰氨基苯酚、4-十二烷酰氨基苯酚、4-十八烷酰氨基苯酚、二-(4-甲氧基苄基)-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-苄基)-氨基)乙烷、1,2-二-(苄基氨基)丙烷、(邻甲苯基)双胍、二(4-(1',3'-二甲基-丁基)-苄基)-胺、叔辛基化N-苄基-1-萘胺、单烷基化及二烷基化叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物、单烷基化及二烷基化壬基二苯胺的混合物、单烷基化及二烷基化十二烷基二苯胺的混合物、单烷基化及二烷基化异丙基/异己基二苯胺的混合物、单烷基化及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、单烷基化及二烷基化叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物、单烷基化及二烷基化叔辛基-吩噻嗪的混合物、N-烯丙基吩噻嗪、N,N,N',N"-四苄基-1,4-二氨基丁-2-烯、N,N-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二胺、双-(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;以及

[0102] 17) 脂肪族或芳香族亚磷酸酯,硫代二丙酸酯或硫代二乙酸酯,或二硫代氨基甲酸盐或二硫代磷酸盐,2,2,12,12-四甲基-5,9-二羟基-3,7,1-三硫杂十三烷或2,2,15,15-四甲基-5,12-二羟基-3,7,10,14-四硫杂十六烷。

[0103] 适合的抗磨添加剂选自:

[0104] 1) 二烷基二硫代磷酸金属盐,其中金属为铝、铅、锡、锰、钴、镍、锌或铜,但最常为锌。锌盐(二烷基二硫代磷酸锌)表示为



[0106] 其中R及R'独立地表示C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀烯基、C₅-C₁₂环烷基、C₇-C₁₃芳烷基或C₆-C₁₀芳基,例如R及R'独立地为C₁-C₁₂烷基;及

[0107] 2) 含硫及/或含磷及/或含卤素化合物,诸如硫化烯烃及植物油、磷酸三甲苯基酯(tritolyl phosphate)、磷酸三甲酚酯(tricresyl phosphate)、氯化链烷烃、烷基化及芳基化二硫与三硫、单烷基磷酸酯胺盐及二烷基磷酸酯胺盐、甲基膦酸胺盐、二乙醇氨基甲基甲苯基三唑、二(2-乙基己基)氨基甲基甲苯基三唑、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑衍生物、((双异丙氧基硫磷基)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(异壬基苯基)酯)、二苯基单壬基苯基硫代磷酸酯、异丁基苯基二苯基硫代磷酸酯、3-羟基-1,3-硫杂磷杂环丁烷-3-氧化十二烷胺盐、三硫代磷酸5,5,5-三(2-乙酸异辛酯)、2-巯基苯并噻唑衍生物,诸如1-(N,N-双(2-乙基己基)氨基甲基)-2-巯基-1H-1,3-苯并噻唑或5-辛基二硫代氨基甲酸乙氧羰基酯。

[0108] 适合的分散剂选自:

[0109] 1) 作为高分子量苯酚、丙炔多元胺及醛(诸如甲醛)的缩合反应产物的曼尼希(Mannich)碱;

[0110] 2) 作为烯烃聚合物与丁二酸酐化剂(酸、酐、酯或卤化物)的反应产物进一步与有机羟基化合物及/或胺反应的丁二酸基分散剂;以及

[0111] 3) 高分子量酰胺及酯,诸如烃基酰化剂及多元脂肪族醇(诸如甘油、季戊四醇或山梨糖醇)的反应产物。

[0112] 一般含有油溶性高分子量主链连接到与待分散的粒子缔合的极性官能团的无灰(无金属)聚合材料通常用作分散剂。常用烃类主链材料为烯烃聚合物及共聚物,即乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、苯乙烯;可存在或可不存在其它官能团并入至聚合物的主链中。诸如胺、醇、酰胺或酯等极性材料经由桥连接至主链。

[0113] 适合的清洁剂选自:有机酸的钙盐、镁盐、钡盐、钠盐或锂盐,例如磺酸盐、烷基酚盐、硫化烷基酚盐、羧酸盐、水杨酸盐、膦酸盐、硫代膦酸盐及亚膦酸盐。所述盐可为中性的,或可由例如金属氢氧化物或碳酸盐过度碱化。

[0114] 适合的消泡剂添加剂选自:硅油、聚硅氧烷及聚乙二醇醚。

[0115] 适合的粘度指数增进剂选自:聚异丁烯、乙烯与丙烯的共聚物、聚丙烯酸酯、聚甲

基丙烯酸酯、乙烯吡咯烷酮/甲基丙烯酸酯共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、聚丁烯、烯烃共聚物、苯乙烯/丙烯酸酯共聚物、苯乙烯/异戊二烯共聚物、苯乙烯/异丁二烯共聚物、异戊二烯/丁二烯共聚物及聚醚。

[0116] 适合的铜钝化剂选自：

[0117] 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、4,5,6,7-四氢苯并三唑、5,5'-亚甲基双苯并三唑；苯并三唑或甲苯三唑的曼尼希碱，诸如1-(二(2-乙基己基)氨基甲基)甲苯三唑及1-(二(2-乙基己基)氨基甲基)-苯并三唑；烷氧基烷基苯并三唑，诸如1-(壬氧基甲基)-苯并三唑、1-(1-丁氧基乙基)-苯并三唑或1-(1-环己氧基丁基)-甲苯三唑；

[0118] 2) 咪唑衍生物，例如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；

[0119] 3) 含硫杂环化合物，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-双(二(2-乙基己基)氨基甲基)-1,3,4-噻二唑啉-2-酮；以及

[0120] 4) 氨基化合物，例如亚水杨基丙二胺、水杨基氨基胍或其盐。

[0121] 适合的防锈剂选自：

[0122] 1) 非离子聚氧化烯乙二醇及其酯、聚氧化烯酚、有机酸、其酯、金属盐、胺盐及酸酐，例如烷基丁二酸及烯基丁二酸以及其与醇、二醇或羟基羧酸的偏酯，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的偏酰胺，诸如十二烷氧基乙酸、十二烷氧基(乙氧基)乙酸及其胺盐，或N-油酰肌氨酸、脱水山梨糖醇单油酸酯、萘酸铅及烯基丁二酸酐，例如十二碳烯基丁二酸酐、2-(2-羧基乙基)-1-十二烷基-3-甲基甘油及其盐，例如钠盐及三乙醇胺盐；

[0123] 2) 选自以下的含氮化合物：i) 脂肪族或环脂肪族伯胺、仲胺或叔胺，及有机及无机酸的胺盐，例如油溶性羧酸烷基铵，以及1-(N,N-双(2-羟乙基)氨基)-3-(4-壬基苯氧基)丙-2-醇，或ii) 杂环化合物，例如：经取代的咪唑啉或噁唑啉，例如2-十七碳烯基-1-(2-羟乙基)-咪唑啉；

[0124] 3) 含磷化合物，例如磷酸胺盐、磷酸偏酯或磷酸偏酯或二烷基二硫代磷酸锌；

[0125] 4) 含硫化合物，例如二壬基萘磺酸钡、石油磺酸钙、经烷硫基取代的脂肪族羧酸、脂肪族2-磺基羧酸的酯或其盐；以及

[0126] 5) 甘油衍生物，例如甘油单油酸酯、1-(烷基苯氧基)-3-(2-羟乙基)甘油、1-(烷基苯氧基)-3-(2,3-二羟丙基)甘油或2-羧烷基-1,3-二烷基甘油。

[0127] 适合的流动点下降剂选自聚甲基丙烯酸酯及烷基化萘衍生物。

[0128] 适合的去乳化剂选自聚醚多元醇及二壬基萘磺酸酯。

[0129] 适合的摩擦改进剂选自脂肪酸及其衍生物，例如天然脂肪酸酯，诸如甘油单油酸酯、酰胺、酰亚胺及胺，例如油胺、含硫二硫代氨基甲酸有机钼、含硫磷二硫代磷酸有机钼、基于分散剂的含硫氮有机钼化合物、羧酸钼盐、钼胺复合物、钼胺/醇/酰胺复合物及钼簇合物、Teflon®及二硫化钼。

[0130] 根据本发明的润滑剂中的基础油

[0131] 根据本发明的润滑剂，优选机油，包括至少一种基础油（即具有润滑粘度的润滑

剂)及包括根据本发明的通式(1)化合物的组合物,优选包括异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯的组合物。

[0132] 适合的基础油为选自第I类至第V类的矿物油及合成基础油。这些基础油在美国石油学会(American Petroleum Institute,API)基础油互换性准则(Base Oil Interchangeability Guidelines)中得以广泛指定。

[0133] 基础油可为油及油脂,例如基于矿物油或植物油及动物油、脂肪、动物脂油及蜡或其混合物。植物油及动物油、脂肪、动物脂油及蜡例如棕榈仁油、棕榈油、橄榄油、菜油、菜籽油、亚麻籽油、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、鱼油,及经化学改性(例如环氧化或亚砷化)形式,或通过基因工程化制备的形式,例如通过基因工程化制备的大豆油。

[0134] 合成基础油的实例包含基于以下的润滑剂:脂肪族或芳香族羧酸酯、聚合酯、聚环氧烷、磷酸酯、聚- α -烯烃、硅酮、烷基化苯、烷基化萘,或二元酸与一元醇的二酯(例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此类酸的混合物的三酯(例如三羟甲基丙烷三壬酸酯(tripelargonate)、三羟甲基丙烷三辛酸酯或其混合物)、季戊四醇与一元酸或此类酸的混合物的四酯(例如四辛酸季戊四醇酯),或一元酸及二元酸与多元醇的复合酯(例如三羟甲基丙烷与辛酸及癸二酸的复合酯或其混合物)。除矿物油以外尤其适用的是例如聚- α -烯烃、基于酯的润滑剂、磷酸酯、乙二醇、聚乙二醇及聚亚烷基二醇及其与水的混合物。

[0135] 当除了包括根据本发明的通式(I)化合物的组合物以外,优选除了包括异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯的组合物以外还采用其它添加剂时,尽管不必要,但仍可能需要制备呈上述添加剂掺合物(或添加剂包)形式的添加剂浓缩物,所述添加剂浓缩物包括含有根据本发明的通式(1)化合物的组合物的浓缩溶液或分散液,优选是包括异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯以及一种或多种所述其它添加剂的浓缩溶液或分散液,借此可同时向基础油添加数种添加剂以形成润滑油组合物。可通过溶剂及通过混合伴随着轻微加热来促进将添加剂浓缩物溶解于润滑油中,但此动作并非必需的。当添加剂掺合物与预定量的基础油合并时,浓缩物或添加剂掺合物将通常调配成含有适当量的添加剂以在最终配制物中提供所需浓度。因此,包括根据本发明的通式(I)化合物的组合物可与其它所需添加剂一起添加到少量基础油或其它相容性溶剂中,以形成含有活性成分的添加剂掺合物,所述活性成分的总量通常为约2.5至约90重量%、优选约15至约75重量%且更优选约25至约60重量%添加剂,与其余为基础油的部分成适当比例。最终调配制物可通常采用约1至20重量%的添加剂掺合物,其余部分为基础油。

[0136] 根据本发明的聚合物组合物中的聚合物

[0137] 除了包括根据本发明的通式(I)化合物的组合物以外,优选除了包括异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯的组合物以外,根据本发明的聚合物组合物还包括聚合物(优选热塑性聚合物、硬质塑料聚合物)、弹性体、多元醇、橡胶(诸如,丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、乙烯丙烯橡胶(EPR)、丁腈橡胶(NBR))或其混合物,或包括这些聚合物中的至少两者的混合物。

[0138] 可采用包括根据本发明的通式(I)化合物的组合物来稳定抗氧化分解的热塑性聚合物包含衍生自乙烯的树脂,包含低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、中密

度聚乙烯 (MDPE)、高密度聚乙烯 (HDPE) 或密度为 0.85 至 1.4gm/cm^3 的其它乙烯衍生树脂; 衍生自 C3 及更高碳的单烯系及二烯系不饱和烃单体的均聚物, 诸如聚丙烯、聚异丁烯、聚甲基丁烯-1、聚甲基戊烯-1、聚丁烯-1、聚异丁烯及类似者; 衍生自两种或更多种单体的共聚物, 诸如乙烯-丙烯共聚物 (其优选具有至少大部分丙烯)、丙烯-丁烯-1 共聚物、丙烯-异丁烯共聚物及类似者及其掺合物、聚苯乙烯; 聚卤代乙烯; 及工程化热塑性塑料, 例如聚酰胺、聚酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚缩醛、脂肪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)、聚氨基甲酸酯及聚(芳基酯)。优选地, 受根据本发明的组合物保护的热塑性树脂是聚氨基甲酸酯或聚丙烯。

[0139] 现参考测试方法及非限制性实施例更详细地描述本发明。

[0140] 实施方式

[0141] 测试方法

[0142] 氧化稳定性的测定

[0143] 借助于加压差示扫描量热法 (pressurized differential scanning calorimetry; PDSC) 设备评估氧化稳定性。

[0144] PDSC 在薄膜氧化条件下检查油的氧化稳定性。在 PDSC 温度维持在预定值的等温模式下, 测试油的氧化稳定性根据氧化诱导时间 (oxidation induction time; OIT) 分级, 对应于由油的氧化起始引起的放热释放。给予较长 OIT 的油一般被视为具有较强抗氧化性。使用以下仪器条件测试各掺合物两次且测定平均 OIT。PDSC 测试温度为 180°C 。

[0145] 已选择以下测量条件:

[0146] 温度斜坡: $40^\circ\text{C}/\text{min}$

[0147] 压力: 500psi

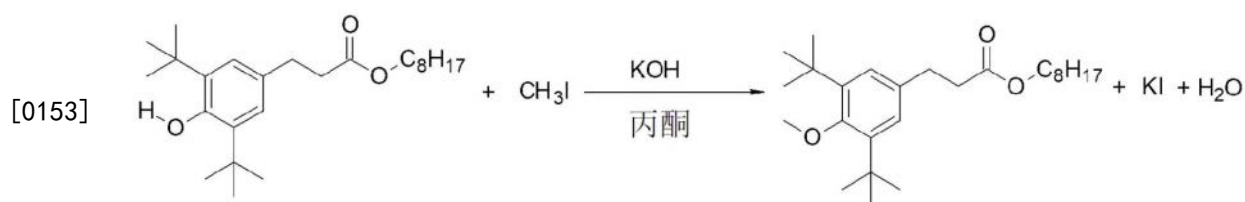
[0148] O_2 流速: $100\text{ml}/\text{min}$

[0149] 样品量: 约 1.5mg

[0150] 盘: 铝, 开口

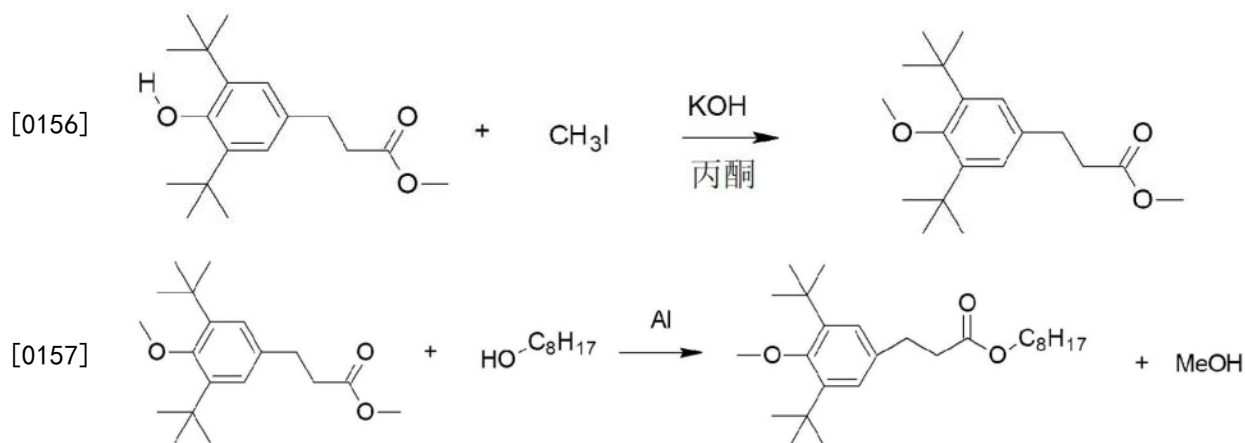
[0151] 实施例

[0152] 合成实施例1



[0154] 在室温将 3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-苯丙酸-C7-9-支链烷基酯、KOH 及碘甲烷在丙酮中搅拌 18 小时。真空浓缩反应混合物且将残余物分配于乙酸乙酯与 H_2O 之间。用乙酸乙酯萃取水相三次, 且将有机物合并、干燥 (MgSO_4) 并真空浓缩。通过蒸馏粗产物获得产物。

[0155] 合成实施例2



[0158] 在室温将3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯、KOH及碘甲烷在丙酮中搅拌18小时。真空浓缩反应混合物且将残余物分配于乙酸乙酯与H₂O之间。用乙酸乙酯萃取水相三次,且将有机物合并、干燥(MgSO₄)并真空浓缩,获得包括3-(3,5-二-叔丁基-4-甲氧基苯基)丙酸甲酯的组合物。

[0159] 在190℃将3-(3,5-二-叔丁基-4-甲氧基苯基)丙酸甲酯、异辛醇及铝搅拌18小时。真空浓缩反应混合物。通过蒸馏粗产物获得产物。

[0160] 实施例1:

[0161] 如以上合成实施例1中所制备的异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯是以与SONGNOX[®]LI35(其为基于异辛基-3,5-二-叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸酯的抗氧化剂)的混合物的形式(组合物A、B、C及D)使用。

[0162] [表1]

[0163]

组合物	异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸酯的量[wt.-%]
A(根据本发明)	1.2重量%
B(根据本发明)	5.8重量%
C(根据本发明)	13.2重量%
D(根据本发明)	24.3重量%

[0164] 使用上述组合物,准备测试油来研究上文所描述的组合物的抗氧化特性。为此目的,将0.5重量%的组合物添加到Yubase 4与Yubase 6的50:50混合物(第III类-油混合物)(获自SK Lubricants Co.Ltd.,Seoul,Korea)中。已从由此获得的润滑剂测定氧化稳定性(通过PDSC(根据ASTM D6186在180℃下进行)。已获得以下结果:

[0165] [表2]

[0166]

用于PDSC的油掺合物	1	2	3	4
组合物A,wt. %	0.5			
组合物B,wt. %		0.5		
组合物C,wt. %			0.5	
组合物D,wt. %				0.5
第III类基础油混合物,wt. %	99.5	99.5	99.5	99.5
通过PDSC测定的氧化诱导时间(OIT) ¹⁾ [min]	19.7	20.3	26.1	25.4

[0167] 如从表1中所示的结果可见,诸如异辛基-3,5-二-叔丁基-4-甲氧基-氢化肉桂酸

酯的O-烷基化空间位阻化合物相较于其对应酚类衍生物是尤其有效的抗氧化剂。