(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1942564 B
(45)授权公告日 2010.05.05

(21)申请号 200580011232.6

(22)申请日 2005.04.08

(30)优先权数据
10/825,065 2004.04.14 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2006.10.13

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2005/012094 2005.04.08

(87)PCT申请的公布数据
WO2005/116172 EN 2005.12.08

(73)专利权人 科聚亚公司
地址 美国康涅狄格州

(72)发明人 K·J·杜克 T·E·纳莱斯尼克
C·A·米格代尔 R·F·塞贝特

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 宁家成

(51)Int.Cl.
C10M 141/06(2006.01)
C10M 163/00(2006.01)

(56)对比文件
US 2562802 A,1951.07.31, 全文.
US 5268394 A,1993.12.07, 全文.

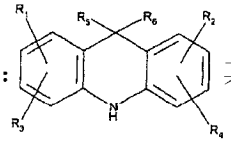
审查员 刘磊

权利要求书 3 页 说明书 14 页

(54)发明名称

酮二芳基胺缩合物

(57)摘要

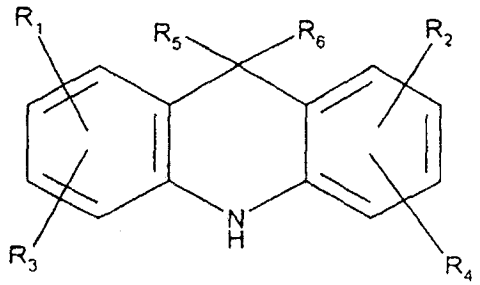
本文公开的是一种组合物,其包含:A)润滑剂;和B)抗氧剂的混合物,其中所述混合物是通过烷基化二苯胺与醛或酮在酸性催化剂存在下部分缩合以产生至少一种如下通式的9,10-二氢化吖啶来制备的:其中:R_1、R_2、R_3和R_4独立地选自由氢,C_3至C_{32}烷基,和C_3至C_{32}烯基组成的组,条件是R_1、R_2、R_3和R_4中的至少一个不是氢,R_5和R_6独立地选自由C_1至C_{20}烃基和氢组成的组;其中,在所述缩合终止时,残余的烷基化二苯胺不与9,10-二氢化吖啶产物分离。

CN 1942564 B

1. 一种组合物，其包含：

A) 润滑剂；和

B) 抗氧剂的混合物，其中所述混合物是通过烷基化二苯胺与醛或酮在酸性催化剂存在下部分缩合以产生至少一种如下通式的 9,10- 二氢化吖啶来制备的：



其中：R_1、R_2、R_3 和 R_4 独立地选自由氢，C_3 至 C_{32} 烷基和 C_3 至 C_{32} 烯基组成的组，条件是 R_1、R_2、R_3 和 R_4 中的至少一个不是氢，并且 R_5 和 R_6 独立地选自由 C_1 至 C_{20} 烃基和氢组成的组；其中，在所述缩合终止时，残余的烷基化二苯胺不与所述 9,10- 二氢化吖啶产物分离。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述烷基化二苯胺选自由单 -、二 - 和三 - 壬基化的二苯胺和丁基化辛基化的二苯胺组成的组。

3. 权利要求 1 的组合物，其中所述烷基化二苯胺与酮缩合。

4. 权利要求 3 的组合物，其中所述酮是丙酮。

5. 权利要求 2 的组合物，其中所述烷基化二苯胺与酮缩合。

6. 权利要求 5 的组合物，其中所述酮是丙酮。

7. 权利要求 1 的组合物，其中除了由所述混合物提供的抗氧剂之外，所述组合物还包含至少一种抗氧剂。

8. 权利要求 7 的组合物，其中所述另外的抗氧剂选自下组：胺类抗氧剂、位阻酚抗氧剂和它们的混合物。

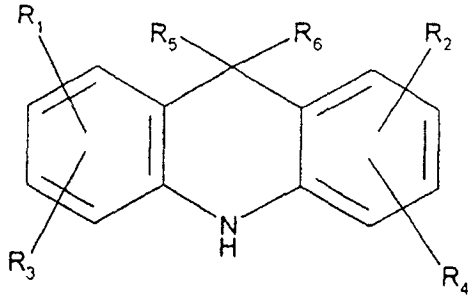
9. 权利要求 8 的组合物，其中所述位阻酚抗氧剂选自下组：2,4- 二甲基 -6- 辛基苯酚；2,6- 二叔丁基 -4- 甲基苯酚；2,6- 二叔丁基 -4- 乙基苯酚；2,6- 二叔丁基 -4- 正丁基苯酚；2,2'- 亚甲基二 (4- 甲基 -6- 叔丁基苯酚)；2,2'- 亚甲基二 (4- 乙基 -6- 叔丁基苯酚)；2,4- 二甲基 -6- 叔丁基苯酚；4- 羟甲基 -2,6- 二叔丁基苯酚；β -(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) 丙酸正十八烷基酯；2,6- 双十八烷基 -4- 甲基苯酚；2,4,6- 三甲基苯酚；2,4,6- 三异丙基苯酚；2,4,6- 三叔丁基苯酚；2- 叔丁基 -4,6- 二甲基苯酚；2,6- 甲基 -4- 双十二烷基苯酚；三 (2- 甲基 -4- 羟基 -5- 叔丁基苯基) 丁烷；3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯；3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸十八烷基酯；四 { 亚甲基 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯)} 甲烷；1,2- 二 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酰) 肼；1,3,5- 三 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基)-s- 三嗪 -2,4,6(1H,3H,5H) 三酮；2,2'- 草酰氨基二 { 乙基 -3-(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) 丙酸酯 }；1,3,5- 三 (4- 叔丁基 -3- 羟基 -2,6- 二甲基苄基)-s- 三嗪 -2,4,6(1H,3H,5H) 三酮；1,3,5- 三甲基 -2,4,6- 三 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基) 苯；3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸与 1,3,5- 三 (2- 羟乙基)-5- 三嗪 -2,4,6(1H,3H,5H) 三酮的三酯；二 (3,3- 二 (4- 羟基 -3- 叔丁基苯基) 丁酸) 乙二醇酯；1,3,5- 三甲基 -2,4,6- 三 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基) 苯和 3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸 C_7-C_9 支链烷基酯。

10. 一种组合物，其包含：

A) 润滑剂；和

B) 抗氧剂的混合物，该混合物包括：

1) 至少一种如下通式的 9,10- 二氢化吖啶：

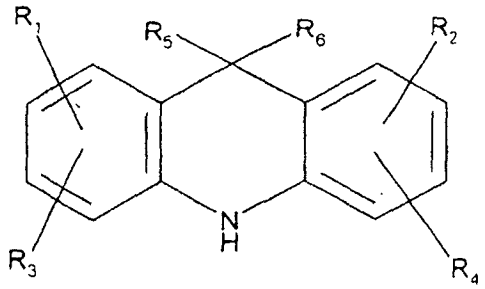


其中：R_1、R_2、R_3 和 R_4 独立地选自由氢，C_3 至 C_{32} 烷基和 C_3 至 C_{32} 烯基组成的组，条件是 R_1、R_2、R_3 和 R_4 中的至少一个不是氢，并且 R_5 和 R_6 独立地选自由 C_1 至 C_{20} 烃基和氢组成的组；

2) 来自所述 9,10- 二氢化吖啶的制备的残余烷基化二苯胺；

3) 选自下组的至少一种另外的抗氧剂：胺类抗氧剂、位阻酚抗氧剂和它们的混合物。

11. 一种降低润滑剂对氧化的敏感性的方法，包括向所述润滑剂中加入抗氧剂的混合物，其中所述混合物是通过烷基化二苯胺与醛或酮在酸性催化剂存在下部分缩合以产生至少一种如下通式的 9,10- 二氢化吖啶来制备的：



其中：R_1、R_2、R_3 和 R_4 独立地选自由氢，C_3 至 C_{32} 烷基和 C_3 至 C_{32} 烯基组成的组，条件是 R_1、R_2、R_3 和 R_4 中的至少一个不是氢，并且 R_5 和 R_6 独立地选自由 C_1 至 C_{20} 烃基和氢组成的组；其中，在所述缩合终止时，残余的烷基化二苯胺不与所述 9,10- 二氢化吖啶产物分离。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述烷基化二苯胺选自由单 -、二 - 和三 - 壬基化的二苯胺和丁基化辛基化的二苯胺组成的组。

13. 权利要求 11 的方法，其中所述烷基化二苯胺与酮缩合。

14. 权利要求 13 的方法，其中所述酮是丙酮。

15. 权利要求 12 的方法，其中所述烷基化二苯胺与酮缩合。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述酮是丙酮。

17. 权利要求 11 的方法，其还包括向所述润滑剂中添加除了由所述混合物提供的抗氧剂之外的至少一种抗氧剂。

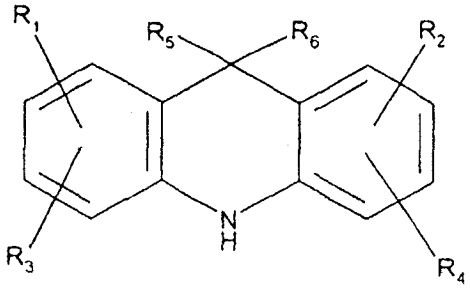
18. 权利要求 17 的方法，其中所述另外的抗氧剂选自下组：胺类抗氧剂、位阻酚抗氧剂和它们的混合物。

19. 权利要求 18 的方法，其中所述位阻酚抗氧剂选自下组：2,4- 二甲基 -6- 辛基苯酚；

2,6-二叔丁基-4-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;2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚);2,2'-亚甲基二(4-乙基-6-叔丁基苯酚);2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚;4-羟甲基-2,6-二叔丁基苯酚;β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八烷基酯;2,6-双十八烷基-4-甲基苯酚;2,4,6-三甲基苯酚;2,4,6-三异丙基苯酚;2,4,6-三叔丁基苯酚;2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚;2,6-甲基-4-双十二烷基苯酚;三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷;3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯;3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸十八烷基酯;四{亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)}甲烷;1,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰)肼;1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-s-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)三酮;2,2'-草酰氨基二{乙基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯};1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-s-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)三酮;1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯;3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸与1,3,5-三(2-羟乙基)-5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)三酮的三酯;二(3,3-二(4-羟基-3-叔丁基苯基)丁酸)乙二醇酯;1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯和3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸C_7-C_9支链烷基酯。

20. 一种降低润滑剂对氧化的敏感性的方法,包括向所述润滑剂中加入抗氧剂的混合物,其中所述混合物包括:

A) 至少一种如下通式的9,10-二氢化吖啶:



其中:R_1、R_2、R_3和R_4独立地选自由氢,C_3至C_{32}烷基和C_3至C_{32}烯基组成的组,条件是R_1、R_2、R_3和R_4中的至少一个不是氢,并且R_5和R_6独立地选自由C_1至C_{20}烃基和氢组成的组;

B) 来自所述9,10-二氢化吖啶的制备的残余烷基化二苯胺;

C) 选自下组的至少一种另外的抗氧剂:胺类抗氧剂、位阻酚抗氧剂和它们的混合物。

酮二芳基胺缩合物

[0001] 发明背景

[0002] 1. 发明领域

[0003] 本发明涉及一类润滑剂添加剂。更具体地，本发明涉及一类润滑剂添加剂，该添加剂衍生自烷基化二苯胺 (ADPA) 与酮或醛在合适的酸性催化剂存在下的缩合。

[0004] 2. 相关技术的描述

[0005] 二芳基胺和脂族酮的反应产物是已知的抗氧剂。在 U.S. 专利 Nos. 1,906,935、1,975,167、2,002,642 和 2,562,802 中公开的那些属于已知的二芳基胺脂族酮反应产物。简单地说，这些产物是通过二芳基胺与脂族酮在合适催化剂存在下反应获得的，二芳基胺优选二苯胺，如果需要的话，其可以在任何一个芳基上具有一个或多个取代基，脂族酮优选丙酮。除了二苯胺之外，本领域已知的其它二芳基胺反应物包括 ：二萘基胺 ；对 - 硝基二苯胺 ；2,4- 二硝基二苯基胺 ；对 - 氨基二苯胺 ；对 - 羟基二苯基胺 ；等等。除了丙酮之外，本领域已知的其它酮反应物包括 ：甲乙酮，二乙酮，一氯丙酮，二氯丙酮，等等。

[0006] 一种市售的二芳基胺 - 脂族酮反应产物是从二苯胺和丙酮的缩合反应获得的产物 (NAUGARD A，Uniroyal Chemical)，其可以按照 U.S. 专利 No. 2,562,802 中描述的条件制备。所述商业产品被以浅褐绿色粉末或以绿棕色薄片的形式供应，并且具有 85 至 95℃的熔化范围。

[0007] 多种因素对酮和仲胺的最终反应产物的性质做出贡献或对其有根本的影响。这些因素包括催化剂的类型和浓度、初始反应物的浓度和性质以及整个反应过程中所采用的温度水平。

[0008] 本领域中早已经知道数种方法用于缩合二苯胺和丙酮，以给出抗氧剂产物，其形态从固体材料 (U.S. 专利 No. 2,002,642) 到重质液体，见 U.S. 专利 No. 1,975,167，其公开了丙酮和二苯胺的缩合物的高压釜制备方法 (autoclavic preparation)。

[0009] U.S. 专利 No. 2,202,934 公开了一种方法，包括 ：将蒸气形式的脂族酮通到液化的二芳基胺中，并且使两种材料在催化剂存在下和在可以获得高的二芳基胺转化率的条件下反应。优选的催化剂是含有卤素的那些催化剂，例如碘、溴、氢碘酸、氢溴酸和盐酸。采用的温度介于 100℃和约 200℃之间。

[0010] U.S. 专利 No. 2,562,802 公开了一种方法，其中丙酮和二苯胺在 275-310℃的温度下和在大于大气压的压力下热压处理 3 至 10 小时，优选在至少一种催化剂例如碘、氢碘酸、溴、氢溴酸或非铅重金属的溴化物和碘化物、特别是碘化亚铁存在下。

[0011] U.S. 专利 No. 2,650,252 公开了下列内容 ：脂族酮和二芳基胺的缩合可以被卤代烃促进，所述卤代烃选自卤代烷、卤代烯烃、卤代环烷烃和卤代烷基苯，在各情况下卤素原子都直接与饱和碳原子连接，并且进一步地，在各情况下所述卤素具有至少 35 的原子量。

[0012] U.S. 专利 No. 2,657,236 公开了下列内容 ：脂族酮和二芳基胺的缩合可以被催化剂促进，所述催化剂选自卤代有机酸、含卤素的有机酸的酯和卤代有机酸的酰胺，其中卤素取代基直接与饱和非环碳原子连接。

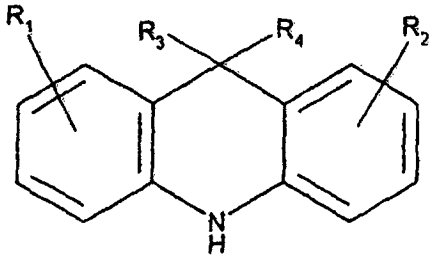
[0013] U.S. 专利 No. 2,660,605 公开了通过与烷基化苯一起加热，相对硬的树脂状脂族

酮－二芳基胺抗氧剂转化为在30℃下测量具有约10至约50泊的粘度的可流动油状材料，所述烷基化苯中至少一个烷基的长度至少为两个碳，且在相对于苯环的α和β位碳原子上具有至少一个氢，即所述至少一个烷基是伯和仲烷基。

[0014] U.S. 专利No.2,663,734公开了脂族酮和二芳基胺的缩合可以通过卤代醛或缩醛（开链或环状的）来促进，所述卤素具有至少约35的原子量。

[0015] U.S. 专利No.2,666,792公开了脂族酮和二芳基胺的缩合可以通过酰卤促进。

[0016] U.S. 专利No.5,268,394公开了如下结构的9,10-二氢化吖啶类：

[0017] 

[0018] 其中R_1、R_2、R_3和R_4可以是H、C_1-C_{18}烷基或C_7-C_{18}芳烷基。R_3和R_4还可以是芳基，优选苯基。该化合物可以被用作稳定剂，优选与位阻胺、酚和亚磷酸酯稳定剂组合，用于稳定聚氨酯柔性泡沫体用的聚醚多元醇，和用作聚乙二醇、传热流体和润滑添加剂的稳定剂。

[0019] Tritschler,W. 等人，Chem.Ber.117:2703-2713(1984)报道了一种特定式子的螺9,10-二氢化吖啶类化合物可以通过某些二芳基胺与环酮的缩合而容易地获得。

[0020] 上述专利公开的内容通过引用全部结合到本文中。

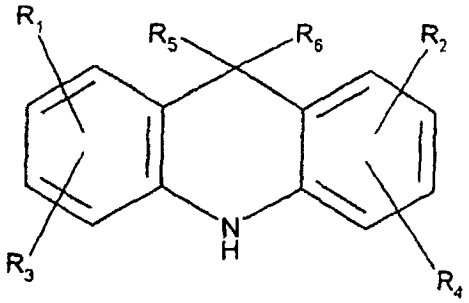
[0021] 发明概述

[0022] 本发明涉及一类润滑剂添加剂，该添加剂衍生自烷基化二苯胺(ADPA)与酮或醛在合适的酸性催化剂存在下的缩合。

[0023] 更具体地，本发明涉及一种组合物，其包含：

[0024] A)润滑剂；和

[0025] B)抗氧剂的混合物，其中所述混合物是通过烷基化二苯胺与醛或酮在酸性催化剂存在下部分缩合以产生至少一种如下通式的9,10-二氢化吖啶来制备的：

[0026] 

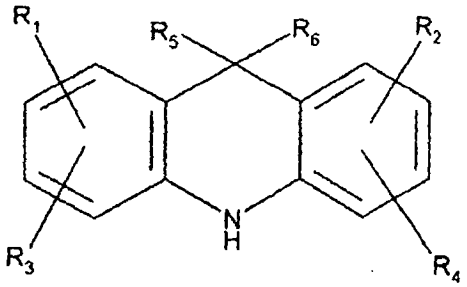
[0027] 其中：R_1、R_2、R_3和R_4独立地选自由氢，C_3至C_{32}烷基，和C_3至C_{32}烯基组成的组，条件是R_1、R_2、R_3和R_4中的至少一个不是氢，并且R_5和R_6独立地选自由C_1至C_{20}烃基、苯基和氢组成的组；其中，在所述缩合终止时，残余的烷基化二苯胺不与所述9,10-二氢化吖啶产物分离。

[0028] 在另一个方面，本发明涉及一种组合物，其包含：

[0029] A)润滑剂；和

[0030] B)抗氧剂的混合物，该混合物包括：

[0031] 1) 至少一种如下通式的 9,10- 二氢化吖啶 :

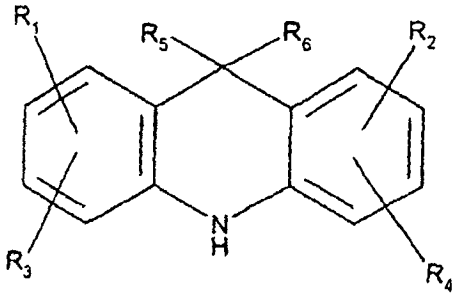
[0032] 

[0033] 其中 :R_1、R_2、R_3 和 R_4 独立地选自由氢,C_3 至 C_{32} 烷基,和 C_3 至 C_{32} 烯基组成的组,条件是 R_1、R_2、R_3 和 R_4 中的至少一个不是氢,并且 R_5 和 R_6 独立地选自由 C_1 至 C_{20} 烃基和氢组成的组 ;

[0034] 2) 来自所述 9,10- 二氢化吖啶的制备的残余烷基化二苯胺 ;

[0035] 3) 选自下组的至少一种另外的抗氧剂 :胺类抗氧剂、位阻酚抗氧剂和它们的混合物。

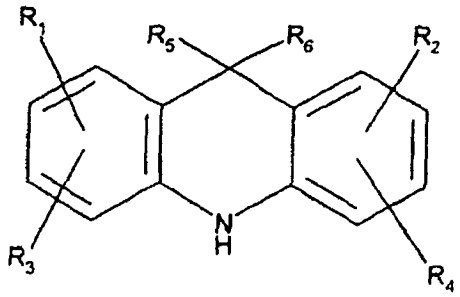
[0036] 在另一个方面,本发明涉及一种降低润滑剂对氧化的敏感性的方法,包括向所述润滑剂中加入抗氧剂的混合物,其中所述混合物是通过烷基化二苯胺与醛或酮在酸性催化剂存在下部分缩合以产生至少一种如下通式的 9,10- 二氢化吖啶来制备的 :

[0037] 

[0038] 其中 :R_1、R_2、R_3 和 R_4 独立地选自由氢,C_3 至 C_{32} 烷基,和 C_3 至 C_{32} 烯基组成的组,条件是 R_1、R_2、R_3 和 R_4 中的至少一个不是氢,并且 R_5 和 R_6 独立地选自由 C_1 至 C_{20} 烃基和氢组成的组 ;其中,在所述缩合终止时,残余的烷基化二苯胺不与所述 9,10- 二氢化吖啶产物分离。

[0039] 在又一个方面,本发明涉及一种降低润滑剂对氧化的敏感性的方法,包括向所述润滑剂中加入抗氧剂的混合物,其中所述混合物包括 :

[0040] A) 至少一种如下通式的 9,10- 二氢化吖啶 :

[0041] 

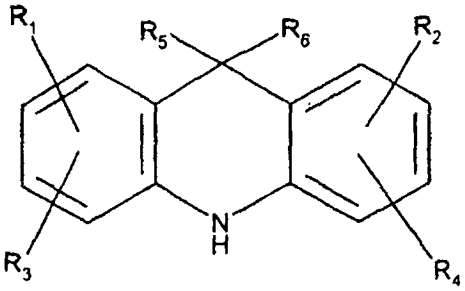
[0042] 其中 :R_1、R_2、R_3 和 R_4 独立地选自由氢,C_3 至 C_{32} 烷基,和 C_3 至 C_{32} 烯基组成的组,条件是 R_1、R_2、R_3 和 R_4 中的至少一个不是氢,并且 R_5 和 R_6 独立地选自由 C_1 至 C_{20} 烃基和氢组成的组 ;

[0043] B) 来自所述 9,10- 二氢化吖啶的制备的残余烷基化二苯胺 ;

[0044] C) 选自下组的至少一种另外的抗氧剂 :胺类抗氧剂、位阻酚抗氧剂和它们的混合物。

[0045] 优选实施方案的说明

[0046] 如上所述,本发明涉及一类润滑剂添加剂,该添加剂衍生自烷基化二苯胺 (ADPA) 与酮或醛在合适的酸性催化剂存在下的缩合。这类化合物被称作 9,10- 二氢化吖啶类。它们由以下通式定义 :

[0047] 

[0048] 其中 :R_1、R_2、R_3 和 R_4 独立地选自由氢,C_3 至 C_{32} 烷基,和 C_3 至 C_{32} 烯基组成的组,条件是 R_1、R_2、R_3 和 R_4 中的至少一个不是氢,并且 R_5 和 R_6 独立地选自由 C_1 至 C_{20} 烃基和氢组成的组。

[0049] 如果 R_1、R_2、R_3 和 R_4 中的任何一个是 3 至 32 个碳原子的烷基,它们可以是例如丙基,丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基,癸基,十一烷基,十二烷基,十三烷基,十四烷基,十五烷基,十六烷基,十七烷基,十八烷基,十九烷基,二十烷基,二十一烷基,二十二烷基,二十三烷基,二十四烷基,二十五烷基,二十六烷基,二十七烷基,二十八烷基,二十九烷基,三十烷基,三十一烷基,三十二烷基,上述基团的混合物和异构体,等等。

[0050] 优选地,如果 R_1、R_2、R_3 和 R_4 中的任何一个是烷基,它们是具有 2 至 24 个碳原子的烷基,更优选是具有 3 至 20 个碳原子的烷基。

[0051] 如果 R_1、R_2、R_3 和 R_4 中的任何一个是 3 至 32 个碳原子的烯基,它们可以是例如丙烯基,丁烯基,戊烯基,己烯基,庚烯基,辛烯基,壬烯基,癸烯基,十一碳烯基,十二碳烯基,十三碳烯基,十四碳烯基,十五碳烯基,十六碳烯基,十七碳烯基,十八碳烯基,十九碳烯基,二十碳烯基,二十一碳烯基,二十二碳烯基,二十三碳烯基,二十四碳烯基,二十五碳烯基,二十六碳烯基,二十七碳烯基,二十八碳烯基,二十九碳烯基,三十碳烯基,三十一碳烯基,三十二碳烯基,上述基团的混合物和异构体,等等。

[0052] 优选地,如果 R_1、R_2、R_3 和 R_4 中的任何一个是烯基,它们是具有 2 至 24 个碳原子的烯基,更优选是具有 3 至 20 个碳原子的烯基。

[0053] 如果 R_5 和 R_6 中之一是或两个都是 1 至 20 个碳原子的烃基,它们被独立地选择,并且可以是例如直链或支链烷基、烷基氧基、芳基 (如苯基) 或杂环基,并且除了任何碳 / 氢骨架之外可以含有氧、氮和 / 或硫基团或连接基。

[0054] 从 U.S. 专利 No.5,268,394 知道,9,10- 二氢化吖啶类可以用作润滑添加剂。该专利还公开了将所述 9,10- 二氢化吖啶类与某些胺稳定剂、酚稳定剂和亚磷酸酯稳定剂组合。然而,该专利也仅教导了已经与制备中采用的二苯胺分离的 9,10- 二氢化吖啶类的应用。现在已经发现,这种分离是不必要的,并且 9,10- 二氢化吖啶和残余烷基化二苯胺的有效组合可以被用作润滑剂的稳定剂,而没有从反应混合物中将它们分离所产生的生产费

用。本领域技术人员将会认识到，可以向所述组合物中加入其它的稳定剂。在一优选实施方案中，加入一种或多种胺类抗氧剂（例如烷基化二苯胺，其可以与组合物的残余二苯胺相同或不同）和/或位阻酚类抗氧剂。

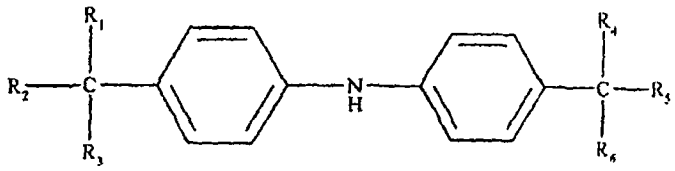
[0055] 胺类抗氧剂可以是烃取代的二芳基胺，例如芳基、烷基、烷芳基和芳烷基取代的二苯胺抗氧剂材料。市售的烃取代的二苯胺的非限制性名单包括取代的辛基化、壬基化和庚基化二苯胺和对位取代的苯乙烯化或 α - 甲基苯乙烯化二苯胺。含硫的烃取代的二苯胺，例如对 -（对 - 甲苯磺酰氨基）- 二苯胺，也被认为是这类抗氧剂的一部分。

[0056] 可用于本发明实践的烃取代的二芳基胺可以由如下通式表示：

[0057] Ar-NH-Ar'

[0058] 其中 Ar 和 Ar'是独立选择的芳基，其中至少一个优选被至少一个烷基取代。所述芳基可以是例如苯基，联苯基，三联苯基，萘基，蒽基，菲基，等等。所述烷基取代基可以是例如甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，它们的异构体，等等。

[0059] 优选的烃取代的二芳基胺是公开在 U.S. 专利 3,452,056 和 3,505,225 中的那些，所述专利公开的内容通过引用结合在本文中。优选的烃取代的二芳基胺可以由下列通式表示：

[0060] 

(I)

[0061] 其中

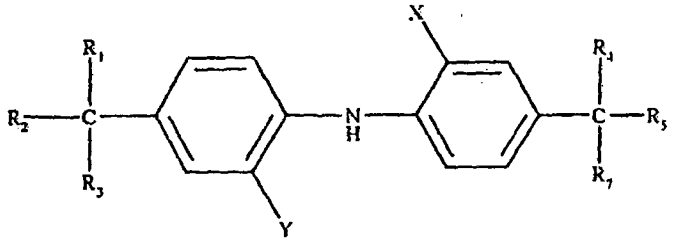
[0062] R_1 选自由苯基和对甲苯基组成的组；

[0063] R_2 和 R_3 独立地选自由甲基、苯基和对甲苯基组成的组；

[0064] R_4 选自由甲基、苯基、对甲苯基和新戊基组成的组；

[0065] R_5 选自由甲基、苯基、对甲苯基和 2- 苯基异丁基组成的组；和

[0066] R_6 是甲基。

[0067] 

(II)

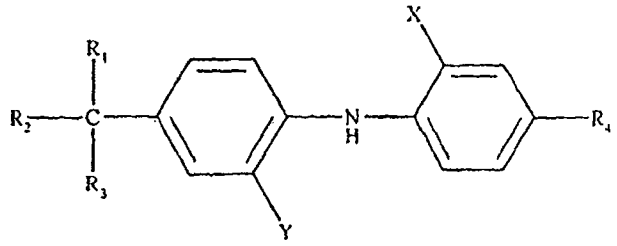
[0068] 其中

[0069] R_1 至 R_5 独立地选自式 I 中所示的基团，并且 R_7 选自由甲基、苯基和对甲苯基组成的组；

[0070] X 是选自下组的基团：甲基、乙基、C_3-C_{10} 仲烷基、α，α - 二甲基苄基、α - 甲基苄

基、氯、溴、羧基和羧酸的金属盐，其中所述金属选自由锌，镉，镍，铅，锡，镁和铜组成的组；和

[0071] Y 是选自由氢、甲基、乙基、C_3-C_{10} 仲烷基、氯和溴组成的组的基团。

[0072] 

(III)

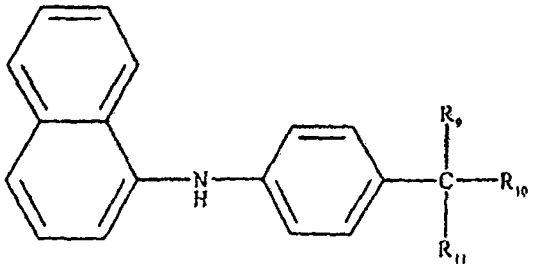
[0073] 其中

[0074] R_1 选自由苯基或对甲苯基组成的组；

[0075] R_2 和 R_3 独立地选自由甲基、苯基和对甲苯基组成的组；

[0076] R_4 是选自由氢，C_3-C_{10} 伯、仲和叔烷基，和直链或支链的 C_3-C_{10} 烷氧基组成的组的基团；和

[0077] X 和 Y 是独立地选自由氢、甲基、乙基、C_3-C_{10} 仲烷基、氯和溴组成的组的基团。

[0078] 

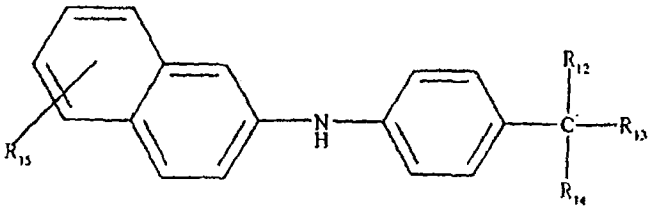
(IV)

[0079] 其中

[0080] R_9 选自由苯基和对甲苯基组成的组；

[0081] R_{10} 是选自由甲基，苯基，对甲苯基和 2- 苯基异丁基组成的组的基团；和

[0082] R_{11} 是选自由甲基、苯基和对甲苯基组成的组的基团。

[0083] 

(V)

[0084] 其中

[0085] R_{12} 选自由苯基或对甲苯基组成的组；

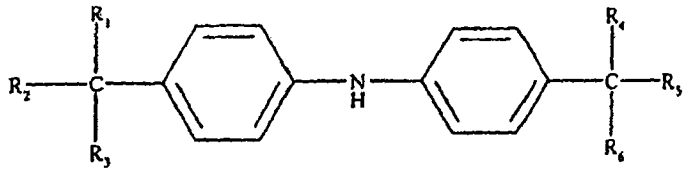
[0086] R_{13} 选自由甲基，苯基和对甲苯基组成的组；

[0087] R_{14} 选自由甲基，苯基，对甲苯基和 2- 苯基异丁基组成的组；和

[0088] R_{15} 选自由氢，α，α－二甲基苄基，α－甲基二苯甲基，三苯甲基和 α，α，对－三甲基苄基组成的组。可用于本发明中的典型的化合物如下：

[0089]

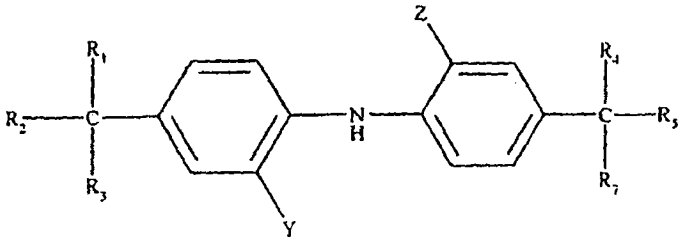
类型 I



R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6
苯基	甲基	甲基	苯基	甲基	甲基
苯基	苯基	甲基	苯基	苯基	甲基
苯基	苯基	苯基	新戊基	甲基	甲基

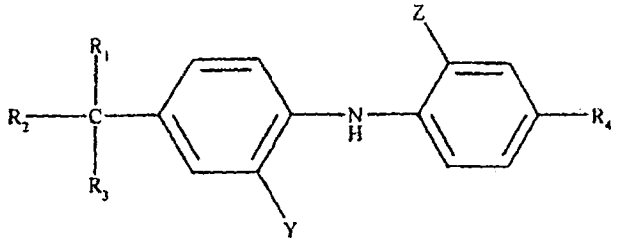
[0090]

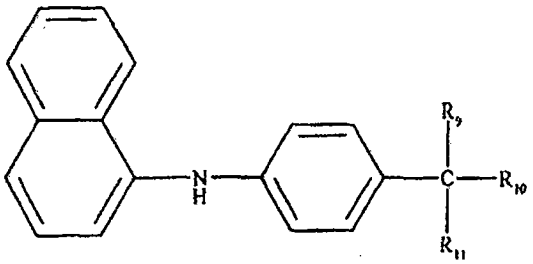
类型 II



R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_7	X	Y
苯基	甲基	甲基	苯基	甲基	甲基	α，α-二甲基苄基	氢
苯基	甲基	甲基	苯基	甲基	甲基	溴	溴
苯基	甲基	甲基	苯基	甲基	甲基	羧基	氢
苯基	甲基	甲基	苯基	甲基	甲基	羧酸镍	氢
苯基	甲基	甲基	苯基	甲基	甲基	2-丁基	氢
苯基	甲基	甲基	苯基	甲基	甲基	2-辛基	氢
苯基	苯基	苯基	苯基	苯基	苯基	2-己基	氢

[0091]

类型 III					
					
R_1	R_2	R_3	R_4	X	Y
苯基	甲基	甲基	异丙氧基	氢	氢
苯基	甲基	甲基	氢	2-辛基	氢
苯基	苯基	苯基	氢	2-己基	氢

[0092] 

[0093] 类型 IV

[0094] R_9 是苯基，R_{10} 和 R_{11} 是甲基。

[0095] 第二类的胺类抗氧剂包括二芳基胺和脂族酮的反应产物。可用于本文中的二芳基胺脂族酮反应产物公开在 U.S. 专利 Nos. 1,906,935、1,975,167、2,002,642 和 2,562,802 中。简单地说，这些产物是通过二芳基胺与脂族酮在合适的催化剂存在下反应获得的，二芳基胺优选二苯胺，如果需要的话，其可以在任何一个芳基上具有一个或多个取代基，脂族酮优选丙酮。除了二苯胺之外，其它合适的二芳基胺反应物包括二萘基胺；对－硝基二苯胺；2,4-二硝基二苯基胺；对－氨基二苯胺；对－羟基二苯基胺；等等。除了丙酮之外，其它有效的酮反应物包括甲乙酮，二乙酮，一氯丙酮，二氯丙酮，等等。

[0096] 一种优选的二芳基胺－脂族酮反应产物从二苯胺和丙酮的缩合反应获得(NAUGARD A,Uniroyal Chemical)，例如按照 U.S. 专利 No. 2,562,802 中描述的条件。所述商业产品被以浅褐绿色粉末或以绿棕色薄片的形式供应，并且具有 85 至 95℃的熔化范围。

[0097] 第三类合适的胺包括N,N′ 烃取代的对苯二胺。所述烃取代基可以是烷基或芳基，其可以是取代的或未取代的。除非另外具体描述，本文中使用的术语“烷基”意图包括环烷基。代表性的材料是：

[0098] N-苯基-N’-环己基－对苯二胺；

[0099] N-苯基-N’-仲丁基－对苯二胺；

[0100] N-苯基-N’-异丙基－对苯二胺；

[0101] N-苯基-N’-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺；

[0102] N,N’－二 (1,4-二甲基戊基)-对苯二胺；

[0103] N,N’－二苯基对苯二胺；

[0104] 混合的二芳基-对-N,N'-二(1-乙基-3-甲基戊基)-对苯二胺;和

[0105] N,N'-二(1-甲基庚基)-对苯二胺。

[0106] 最后一类胺类抗氧剂包括基于喹啉的材料,特别是聚合的1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉。代表性的材料包括聚合的2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉;6-十二烷基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉;6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1-2-二氢喹啉,等等。

[0107] 在本发明的实践中特别有用的位阻酚优选是油溶性的。

[0108] 有用的位阻酚的例子包括:2,4-二甲基-6-辛基苯酚;2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(即,丁基化的羟基甲苯);2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚;2,6-二叔丁基-4-正丁基苯酚;2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚);2,2'-亚甲基二(4-乙基-6-叔丁基苯酚);2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚;4-羟甲基-2,6-二叔丁基苯酚;β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八烷基酯;2,6-双十八烷基-4-甲基苯酚;2,4,6-三甲基苯酚;2,4,6-三异丙基苯酚;2,4,6-三叔丁基苯酚;2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚;2,6-甲基-4-双十二烷基苯酚;三(3,5-二叔丁基-4-羟基异氰脲酸酯,和三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷。

[0109] 其它有用的抗氧剂包括3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯;3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸十八烷基酯(NAUGARD 76,UniroyalChemical;IRGANOX 1076,Ciba-Geigy);四{亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)}甲烷(IRGANOX 1010,Ciba-Geigy);1,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰)肼(IRGANOX MD 1024,Ciba-Geigy);1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-s-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)三酮(IRGANOX 3114,Ciba-Geigy);2,2'-草酰氨基二{乙基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)}丙酸酯(NAUGARD XL-1,Uniroyal Chemical);1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-s-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)三酮(CYANOX 1790,American CyanamidCo.);1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯(ETHANOX 330,Ethyl Corp.);3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸与1,3,5-三(2-羟乙基)-5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)三酮的三酯,和二(3,3-二(4-羟基-3-叔丁基苯基)丁酸)乙二醇酯。

[0110] 在本发明的实践中有用的其它位阻酚是含有三个或更多个取代的苯酚基团的多酚,例如四{亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)}甲烷(IRGANOX 1010,Ciba-Geigy)和1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯(ETHANOX 330,Ethyl Corp.)。

[0111] 用于本发明组合物的特别优选的抗氧剂是单-、二-和三-壬基化二苯胺(Naugalube® 438L),3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸C_7-C_9支链烷基酯(Naugalube 531),和丁基化(30%)辛基化(24%)二苯胺(Naugalube 640)。

[0112] 本发明的组合物是通过烷基化二苯胺(ADPA)与酮或醛在合适的酸性催化剂存在下缩合来制备的。优选采用如下三种不同方法中的一种。第一种方法包括使用碘化亚铁和高温和压力,第二种方法包括使用氢溴酸作为催化剂并且在一段持续时间内连续加入酮,第三种方法包括在一段持续时间内连续加入酮和HBr催化剂。

[0113] 作为第一种方法的一个例子,将326克壬基化二苯胺(Naugalube438L)与1.4克碘化亚铁和135毫升丙酮一起加入到高压釜中,碘化亚铁以40%浓度的水溶液形式提供。将所述容器用氮气加压至212psig,并放空至常压,共进行两次。然后将反应器加热到

280℃，这样压力升高至384psig。允许反应持续6小时，在此期间压力升高至518psig的最大值。然后将反应物冷却，用溶剂稀释，并中和至pH 7。将有机相用水洗涤，并将有机物在旋转蒸发器上汽提。获得深色的粘性液体产物。

[0114] 作为第二种方法的一个例子，将壬基化二苯胺(95克，Naugalube438L)和4.5毫升50％的HBr水溶液加入到配备有机械搅拌器、热电偶和电热器的反应容器中。在氮气保护下，将所述物料加热至165℃。将丙酮(120毫升)以每小时10毫升的速度通过注射泵加入。然后将反应物冷却，用稀NaOH洗涤，并在旋转蒸发器上汽提。获得深色的粘性液体产物。

[0115] 作为第三种方法的一个例子，将壬基化二苯胺(40克，Naugalube438L)加入到反应容器中，该反应容器配备有机械搅拌器、热电偶和电热器，以及带有接收器的偏置冷凝器(offset condenser)。在氮气保护下，将所述物料加热至180℃。通过注射泵，将与0.875克HBr(以50wt％水溶液的形式提供)混合的丙酮(62毫升)用约7小时加入。然后将反应物再热处理一小时。然后将反应物冷却至60℃，用等重量的溶剂稀释(以改善洗涤)，并用稀NaOH洗涤。分出有机层，并在旋转蒸发器上汽提。获得深色的粘性液体产物。

[0116] 参考以下实施例可以更好地理解本发明，其中份和百分数是按重量计算，除非另外指明。

实施例

[0117] 实施例A

[0118] 将90克丁基化辛基化的二苯胺和3.6克48％的氢溴酸水溶液加入到反应容器中，该反应容器配备有机械搅拌、氮气保护层、热电偶、电热器和带有接收器的偏置冷凝器。将其加热至180℃。利用HPLC泵，将340毫升的丙酮用约6.5小时加入到所述反应物中。然后将反应物再热处理30分钟。然后将反应物冷却至70℃，用250毫升的庚烷稀释(以改善洗涤)，并用稀NaOH洗涤。分出有机层，并放置过夜。过滤出得到的沉淀(在下文中称为AC1)，得到7.2克灰白色针状固体，具有229-231℃的熔点。分析显示其是二叔丁基-二甲基-9,10-二氢化吖啶。^{1}H NMR：δ ＝1.303ppm积分＝18(叔丁基)；δ ＝1.591ppm积分＝6(Ar_2-C-$(CH_3)_2$)；δ ＝6.002ppm积分＝1(-N-H)；δ ＝6.592,6.619,7.084,7.090,7.112,7.117和7.387ppm积分＝6(芳香H)。^{13}C NMR：δ ＝30.661ppm积分＝2($Ar_2C(CH_3)_2$)；δ ＝31.618ppm积分＝6($ArC(CH_3)_3$)；δ ＝34.299ppm积分＝2($ArC(CH_3)_3$)；δ ＝36.619ppm积分＝1($Ar_2C(CH_3)_2$)；δ ＝112.837,122.156,123.477,128.504,136.376,142.917ppm积分＝12芳烃。

[0119] 氧化试验

[0120] 加压差示扫描量热法试验

[0121] 在加压差示扫描量热法(Pressure Differential ScanningCalorimetry，PDSC)试验中测定本发明反应产物的抗氧化性能。按照所描述的方法，使用Mettler-Toledo DSC27HP进行测试。该试验测定润滑流体中抗氧剂的相对氧化诱导期(OIT)，在压力下在氧气中测定。

[0122] 将所有样品以0.4重量％的总抗氧剂含量的水平混合到不含有主抗氧剂的完全复配的模型机油(见表1)中。然后将另外的0.1wt％的Solvent Neutral 150基础油与

50ppm 环烷酸铁一起加入。将结果与含有 0.5wt% Solvent Neutral 150 基础油和 50ppm 环烷酸铁的基础混合物的基线样品的结果对比。PDSC 试验的条件示于表 2 中。表 3 显示了添加剂浓度和壬基化二苯胺 (Naugalube 438L) 与 AC1 的组合的试验结果。表 4 显示了添加剂浓度和位阻酚类抗氧剂 (Naugalube 531)、壬基化二苯胺 (Naugalube 438L) 和 AC1 的组合的试验结果。试验结果的数值测定为以分钟计的氧化诱导期 (OIT)，并且随效果增加而增加。

[0123]

表 1
用于 PDSC 试验的基础混合物

组分	wt.%
Solvent Neutral 150	83.85
二硫代磷酸二烷基酯锌	1.01
抗氧剂	0.0
琥珀酰亚胺分散剂	7.58
高碱性磺酸钙清净剂	1.31
中性磺酸钙清净剂	0.5
防锈剂	0.1
倾点下降剂	0.1
OCP VI 改进剂	5.55

[0124]

表 2
PDSC 条件

条件	设定
温度	200℃
气体	氧气
流量	100ml / min
压力	500 psi
试样量	1-5 毫克
盘(开口/闭口)	开口

[0125]

表 3
添加剂浓度和壬基化二苯胺(Naugalube 438L)与 AC1 的组合的试验结果

实施例	抗氧剂组合		OIT(分钟)
	Naugalube 438L	AC1	
1	0.4	0.0	18.3
2	0.3	0.1	21.3
3	0.2	0.2	21.25
4	0.1	0.3	17.56
5	0.0	0.4	17.5
基线	0.0	0.0	5.45

[0126]

表 4
添加剂浓度和位阻酚类抗氧剂(Naugalube 531)、壬基化二苯胺(Naugalube 438L)与 AC1 的组合的试验结果

实施例	抗氧剂组合			OIT(分钟)
	Naugalube 531	Naugalube 438L	AC1	
6	0.4	0.0	0.0	6.37
7	0.0	0.2	0.0	11.90
8	0.2	0.2	0.0	13081
9	0.2	0.15	0.05	20.75
10	0.2	0.1	0.1	18.95
11	0.2	0.05	0.15	17.31
12	0.2	0.0	0.2	18.25
基线	0.0	0.0	0.0	5.45

[0127] 如在表 3 和 4 中可以看到的，烷基化二苯胺与烷基化二甲基 -9,10- 二氢化吖啶的组合协同地发挥作用，润滑剂复配物的性能比单独使用任何一种添加剂时的性能得到了改善。而且，当与酚类抗氧剂组合使用时，用烷基化二甲基 -9,10- 二氢化吖啶代替一部分烷基化二苯胺，产生了优于烷基化二苯胺或烷基化二甲基 -9,10- 二氢化吖啶单独与酚类抗氧剂组合时的性能的性能，特别是当烷基化二甲基 -9,10- 二氢化吖啶与烷基化二苯胺以约 1 ： 3 的比例使用时。

[0128] 制备烷基化二甲基 -9,10- 二氢化吖啶和烷基化二苯胺的混合物

[0129] 代替制备烷基化 9,10- 二氢化吖啶的纯样品和将其与烷基化二苯胺在润滑流体中或在混合到润滑流体中之前物理混合，可以按照本发明首先制备所需要比例的烷基化 9,10- 二氢化吖啶与烷基化二苯胺的混合物。下面是该方法的例子。

[0130] 添加剂 A

[0131] 将 40 克壬基化二苯胺 (Naugalube 438L) 加入到反应容器中，该反应容器配备有机械搅拌、氮气保护层、热电偶、电热器和带有接收器的偏置冷凝器。将其加热至 180℃。通过注射泵，将与 0.875 克 HBr（以 50wt％水溶液的形式提供）混合的 62 毫升丙酮用约 7 小时加入。然后将反应物再热处理一小时。然后将反应物冷却至 60℃，用等重量的溶剂稀释（以改善洗涤），并用稀 NaOH 洗涤。分出有机层，并在旋转蒸发器上汽提。获得深色的粘性液体产物。GC（气相色谱法）分析表明，42.8％ RA（相对面积）是新的烷基化的物质，其余的是原料。

[0132] 添加剂 B

[0133] 将 45 克丁基化辛基化的二苯胺 (Naugalube 640) 加入到反应容器中，该反应容器配备有机械搅拌、氮气保护层、热电偶、电热器和带有接收器的偏置冷凝器。将其加热至 180℃。通过注射泵，将与 0.9 克 HBr（以 50wt％水溶液的形式提供）混合的丙酮 (63 毫升) 用约 3.5 小时加入。然后将反应物再热处理 3 小时。然后将反应物冷却至 70℃，用等重量的溶剂稀释（以改善洗涤），并用稀 NaOH 洗涤。分出有机层，并在旋转蒸发器上汽提。获得深色的粘性液体产物。GCMS（气相色谱 / 质谱）分析表明，34.1％ RA 是带有不同数目和长度的烷基的二甲基 -9,10- 二氢化吖啶，其余的是原料。

[0134] 添加剂 C

[0135] 将 43.1 克壬基化二苯胺 (Naugalube 438L) 加入到反应容器中，该反应容器配备有机械搅拌、氮气保护层、热电偶、电热器和冷凝器。将其加热至 180℃。制备 52.5 毫升丙酮与 1.8 克 HBr（以 50wt％水溶液的形式提供）混合的储备溶液。将 7 毫升该溶液用 1 小时加入。然后将反应物再热处理 6 小时。获得深色的粘性液体产物。GC 分析表明，23％ RA 是新的烷基化的物质，其余的是原料。

[0136] 氧化试验

[0137] 通过旋转弹法测定的汽轮机油的氧化稳定性

[0138] 在旋转弹氧化试验 (RBOT) 中测定本发明反应产物的抗氧化性能。按照 ASTM D 2272、在 Koehler Instrument Company, Inc. 的配备有 Koehler K-70502 型压力测量系统的旋转弹氧化浴 (K-70200 型）中进行试验。该试验测量润滑流体中的抗氧剂的相对氧化诱导期 (OIT)，通过用 O_2 加压的容器的压降来测定。

[0139] 将每个被测试的样品以 0.5％重量的水平复配到不含抗氧剂的模型汽轮机油（见表 5) 中。然后将这些与含有另外的 0.5wt.％ Excel 100 基础油的基础混合物的样品相比较。表 6 提供了试验结果的数值 (OIT，分钟)，其中数值增大表明效果增加。

[0140]

表 5
用于 RBOT 的复配物

组分	重量％
Excel 100	99.3
金属钝化剂	0.1
缓蚀剂	0.1
添加剂	0.5

[0141]

表 6
RBOT 结果

实施例	添加剂	OIT
空白	没有添加剂	37
13	添加剂 A	910
14	添加剂 B	1532
参比 A	Naugalube 438L	670
参比 B	Naugalube 640	1435

[0142] 氧化试验

[0143] 加压差示扫描量热法 (PDSC) 试验

[0144] 采用上面描述的方法进行 PDSC 试验。表 7 显示了添加剂浓度和烷基化二苯胺 (Naugalube 438L 或 Naugalube 640) 与制备实施例组合的试验结果。表 8 显示了添加剂浓度和位阻酚类抗氧剂 (Naugalube 531)、烷基化二苯胺与制备实施例组合的试验结果。试验结果的数值测定为以分钟计的氧化诱导期 (OIT)，并且随效果增加而增加。

[0145]

表 7
添加剂浓度和烷基化二苯胺与添加剂 A-C 组合的试验结果

实施例	抗氧剂组合					OIT(分钟)
	Naugalube 438L	Naugalube 640	添加剂 A	添加剂 B	添加剂 C	
1	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	18.3
15	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	19.66
16	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	20.27
17	0.0	0.0	0.0		0.0	21.09
18	0.0	0.0	0.0	0.0		21.11
19	0.0	0.107	0.0		0.0	20.9
基线	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.45

[0146]

表 8
添加剂浓度和位阻酚类抗氧剂(Naugalube 531)、烷基化二苯胺与添加剂 A-C 组合的试验结果

实施例	抗氧剂组合						OIT (分钟)
	Naugalube 531	Naugalube 438L	Naugalube 640	添加剂 A	添加剂 B	添加剂 C	
8	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	13.81
20	0.2	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	14.78
21	0.2	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	17.80
22	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	19.73
23	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	16.60
24	0.2	0.0	0.053	0.0		0.0	17.58
基线	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.45

[0147] 从实施例 1 和 15 的对比可以看到，以烷基化二苯胺和烷基化 9,10- 二氢化吖啶的混合物形式制备的所述添加剂实施例改善了在该试验中的性能。当还与酚类抗氧剂组合使用时，这些添加剂的性能变得甚至更好。尽管酚类抗氧剂和烷基化二苯胺的组合可以产生在 13-15 分钟范围内的 OIT，利用本发明中所述三种添加剂之间的协同作用，可以提高氧化诱导期至接近 20 分钟，如在实施例 22 中。

[0148] 鉴于在没有背离本发明原理的情况下可以做出许多改变和修饰，应该参考所附的权利要求书来理解本发明的保护范围。