[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07C 69/24
C10M105/34

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97193876.8

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1139568C

[22] 申请日 1997.4.15 [21] 申请号 97193876.8
[30] 优先权
[32] 1996.4.16 [33] EP [31] 96302633.1
[86] 国际申请 PCT/EP97/01905 1997.4.15
[87] 国际公布 WO97/38964 英 1997.10.23
[85] 进入国家阶段日期 1998.10.16
[71] 专利权人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙
[72] 发明人 E·德伦特
M·M·德卡斯特罗劳雷罗巴雷托罗萨
H·M·吉莱斯琵 P·D·萨瓦吉
A·K·范赫尔登
E·G·迈克肯纳
审查员 吕 青

[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
代理人 王 杰

权利要求书 1 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 烷基酚酯、含有它的组合物及其作为合成润滑油的用途

[57] 摘要

本发明提供了一种烯属不饱和化合物的羰基化方法，该方法为在一种催化剂体系存在下，于亚化学计量卤素阴离子和/或在共反应物不是芳族醇的情况下在酚类促进剂存在下，使烯属不饱和化合物与一氧化碳及一种共反应物反应，所述催化剂体系可由(a)一种第 VIII 族金属阳离子源；(b)一种膦、胂或锑配位体化合物；以及(c)一种非卤素阴离子的阴离子源获得。 还提供了一种可用作合成润滑剂的新型烷基酚酯。

ISSN1008-4274

1.具有下列通式的烷基酚酯：

$$R'_nC_6H_{(5-n)}OC(=O)R'' \qquad (I)$$

其中R'是含有10-30个碳原子的烷基，n是1-5的整数，R"是含有1-30个碳原子的烷基，条件是该烷基酚酯不为4-十四烷基苯基乙酸酯，4-十四烷基苯基己酸酯，3-十四烷基苯基己酸酯或3-十四烷基苯基乙酸酯或乙酸-4-十二烷基苯酯。

2.根据权利要求1的烷基酚酯，其中R'是含有12-20个碳原子的烷基。

3.根据权利要求1或2的烷基酚酯，其中R'是含有至少14个碳原子的烷基。

4.根据权利要求1或2的烷基酚酯，其中R"是含有4-22个碳原子的烷基。

5.根据权利要求1或2的烷基酚酯，其中n是1。

6.根据权利要求1或2的烷基酚酯，其中R'和R"一起共含有20-40个碳原子。

7.根据权利要求1或2的烷基酚酯，其中R'中的碳原子数目等于或大于R"中碳原子的数目。

8.烷基酚酯作为合成润滑油的用途，其中烷基酚酯的通式为

$$R'_nC_6H_{(5-n)}OC(=O)R''(I)$$

其中R'为$C_{10\sim30}$烷基，n为整数1～5，R''为$C_{1\sim30}$烷基。

9.一种润滑油组合物，其中含有通式如下的烷基酚酯作为基本流体

$$R'_nC_6H_{(5-n)}OC(=O)R''(I)$$

其中R'为$C_{10\sim30}$烷基，n为整数1～5，R''为$C_{1\sim30}$烷基。

10.根据权利要求9的润滑油组合物，其中总基本流体的剩余成分为矿物或合成来源的基油。

烷基酚酯、含有它的组合物及其作为合成润滑油的用途

本发明涉及烯属不饱和化合物的羰基化方法，该方法是在含有一种第 VIII 族金属阳离子源及一种配位体的均相催化剂体系存在下，使上述烯属不饱和化合物与一氧化碳和一种共反应物反应。本发明还涉及由此制得的烷基酚酯及其在汽车和工业领域的用途。

羰基化反应是本领域所公知的。例如，在 EP-A-0,495,547 中有数个实施例公开了依据不同的共反应物，将烯烃转化为（硫代）酯、酸、酸酐及酰胺的方法。同样的，在 WO-94/18154 中公开了一种改进方法，该方法中胺的存在使得 EP-A-0,495,547 中所述的羰基化反应速率得以提高。

同时，WO-94/18154 公开的方法对于所需产品而言给出了比 EP-A-0,495,547 方法更好的产率及更高的选择性，（当然）还需要进一步的改进。实际上，不管采用什么方式，都有反应速度较慢这一问题。

本发明的目的在于提供一种提高反应速率且不影响其它方面，如选择性或催化稳定性的方法。近来我们出乎意料地发现，通过将卤素阴离子以亚化学剂量掺入催化剂体系，和/或在共反应物不是芳香醇的情况下在酚类化合物存在下，使催化活性明显提高。

因此，本发明提供了一种烯属不饱和化合物的羰基化方法，该方法是在一种催化剂体系存在下，于亚化学计量卤素阴离子和/或在共反应物而不是芳族醇的情况下在酚类促进剂存在下，使烯属不饱和化合物与一氧化碳及一种共反应物反应，所述催化剂体系可由(a)一种第 VIII 族金属阳离子源；(b)一种膦、胂或锑化合物配位体；以及(c)一种与由卤素阴离子组成的阴离子源不同的阴离子源获得。

据信羰基化反应的进行受下述因素影响：含有与配位体络合配位的一种或多种第 VIII 族金属阳离子的催化剂体系；烯属不饱和化合物及卤素阴离子和/或酚类促进剂。

卤素阴离子可以是氯、溴、碘或氟阴离子。从商业角度上讲，依据价格和可得到性，氯是优选的。但从技术角度上讲，依据其较强的促进作用及羰基化产物的线性，优选碘阴离子。

在该说明书中“亚化学计量”是指比抵销第 VIII 族金属阳离子所需量少的卤素阴离子量。游离卤素阴离子与第 VIII 族金属阳离子的摩尔比优选小于 3:1 ，更优选小于 2:1 ，例如对于每摩尔阳离子为 0.02:1-1:1 ，以小于 1:1 为最佳。理想的比例依据液体介质而定，本领域专业技术人员很容易将其确定。适用的卤素阴离子源包括所有卤化氢，如 HCl 、 HBr 和 HI ，季铵卤化物或卤化鏻，如三苯甲基鏻氯化物，以及金属卤化物，如 NaCl 、 $MgCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 ZnI_2 、 LiBr 、 RbCl 、 CsCl 、 CsI 、 MgI_2 、 CuCl ，特别是碱金属或碱土金属卤化物。

酚类促进剂是化合物芳族骨架上连有一个或多个羟基的芳族化合物。芳族骨架一般是六元环，它可以是一个较大的稠合（芳族）环体系的一部分。这类芳族化合物的实例包括 3-羟基吡啶、 3-或 6-羟基喹啉、 1-或 2-羟基萘（α-或β-萘酚）、 o,o'-、 m,m'-或 p,p'- 联苯酚、 2,2-双（对-苯酚基）丙烷（ DPP ）等。仅由碳原子组成的六元环是较合适的。更为适宜的是以可带有一个或多个惰性基团，如最多可含有 20 个碳原子的烷基基团的苯环作为芳族骨架。例如酚类促进剂可以是 3,5-二甲氧基苯酚，对苯二酚或苯酚等。优选的酚类促进剂是 DPP 或苯酚。现已发现，使用最多占反应物，及视具体情况存在的溶剂和催化剂体系总重 40%w/w 的酚类促进剂是特别有益的。优选的用量为 10-20%w/w.

可以知道酚类促进剂不能同时在羰基化反应中充当共反应物。故而为了使酚类促进剂起到促进剂的作用，必须存在作为共反应物的另一种化合物。

该羰基化方法优选在酚类促进剂和卤素阴离子存在下实施。

所述羰基化反应可在中等温度下便利地进行。因此该方法适宜在 30-200 ℃，如 100-200 ℃的范围内实施。优选的温度为 50-180 ℃。反应压力可以在很宽的范围内变化。例如，反应可以在 1-200 巴（表压）压力下进行，优选表压 5-60 巴。

相对于烯属不饱和化合物及共反应物，以摩尔过量的方式供给一氧化碳是优选的。另外，烯属不饱和化合物与共反应物以 10:1－1:10 的摩尔比供给是适宜的，优选 5:1－1:5，2:1－1:2 更为优选。

在本发明说明书中，第 VIII 族金属（参见物理化学手册，第 61 版公开的元素周期表）包括元素 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir 和 Pt。优选的第 VIII 族金属是铂族金属，即 Ni、Pd 或 Pt。其中钯是最优选的。

适宜的阳离子源的实例是盐，例如第 VIII 族金属与硝酸、硫酸、羧酸基团部分最多含有 12 个碳原子的羧酸或磺酸的盐；以及金属配合物，如与一氧化碳或乙酰丙酮化物的配合物。乙酸钯（II）是优选阳离子源的实例。

在膦、胂或锑化合物作为配位体时，可使用如三苯基膦等作为单齿配位体。优选含有与阳离子配位的第二原子的二齿配位体，所述原子选自三价 N、P、As 或 Sb 原子。适宜的二齿配位体带有有机桥基团，该基团在两个配位原子之间的桥上含有 1-5 个原子。这类二齿配位体的一个实例是双苯基（2-吡啶基）胂。

优选二齿配位体是具有下式的化合物：$R^1R^2M^1$-R-$M^2R^3RR^4$，其中，M^1 和 M^2 各自独立地是 P、As 或 Sb，R 代表在桥上含有 1-5 个原子的二价取代或未取代的桥基团，R^1 和 R^2 一起构成一个取代或未取代二价基团，以此使两个自由价连在 M^1 上；R^3 和 R^4 一起构成一个取代的或未取代的二价基团，从而使两个自由价连在 M^2 上；或者是 R^3 和 R^4 各自独立地代表一个取代或未取代的烃基基团。

对于优选的二齿配位体而言，M^1 和 M^2 优选都代表磷原子。二价桥基团一般为经碳原子与原子 M^1 和 M^2 相连的有机基团，包括如 WO 95/06027 中的二茂铁基或 WO 95/30680 中的邻阳基端环体系的有机金属基团。通常所有的桥原子均是碳原子，也可以有杂原子（不是 H 或 C）连在上面。R 优选代表桥中含有 1-3 个碳原子，较为适宜的是 2 或 3 个碳原子的亚烷基，特别是亚乙基或亚丙基。在烷基苯酚酯的制备中，R 最好是亚丙基。

R^1和R^2连在一起表示的二价取代或未取代基团优选含有5-9个，最好是8个原子。适宜的二价基团的实例有1,6-亚己基、1,6-亚庚基和1,5-亚辛基。该基团与M^1一起构成一个磷环烷基。R^1和R^2一起表示一个二价取代或未取代的环基是优选的。该优选基团与M^1一起构成磷二环烷基。适宜的二环烷基的实例有1,4-亚环己基、1,4-亚环庚基、1,2-亚环辛基、1,4-亚环辛基、1,5-亚环辛基和2-甲基-1,5-亚环辛基。

R^3和R^4可独立代表任何取代或未取代的烃基，如烷基、芳基、烷芳基、或芳烷基。R^3和R^4连在一起时具有与R^1和R^2连在一起时一样的含义是优选的。

对于R或R^1～R^4中的任一个基团被取代的情况下，适宜的取代基可选自卤原子、氰基、烷氧基、氨基和烷氨基。烷氧基和烷氨基中的烷基优选各自含有1-4个碳原子。

特别优选的二齿配位体是1,2-P,P'-双(9-磷二环壬基)乙烷、1,2-P,P'-双(二甲基-9-磷二环壬基)乙烷、1,3-P,P'-双(9-磷二环壬基)丙烷和1,3-P,P'-双(二甲基-9-磷二环壬基)丙烷的[3,3,1]和[4,2,1]异构体。

二齿配位体的制备可参见现有技术，例如英国专利说明书1,127,965和加拿大专利说明书2,086,285公开的方法。

在本发明方法中使用的催化剂体系还包括非卤素阴离子的阴离子源，即组分(c)。据信阴离子的大小和阴离子上的电荷分布对于催化剂体系的稳定作出重要贡献。将酸或其盐作为阴离子源是适宜的。优选使用pKa（于18℃水中测量）小于3，最好小于2的酸的共轭碱作为阴离子。由这些酸衍生而来的阴离子不与第VIII族金属阳离子共轭或共轭较弱，这意味着阴离子与阳离子之间存在较小的相互作用或不存在共价相互作用。基于这些阴离子的催化剂表现出明显改善的活性。

适宜的阴离子包括源自布朗斯台德酸的阴离子，例如源自磷酸和硫酸，特别是源自磺酸和（卤代）羧酸，例如三氟乙酸、2,6-二氯苯甲酸和2,6-二（三氟甲基）苯甲酸或三氟乙酸的阴离子。源自磺酸的阴离子是特别优选的，例如源自甲磺酸、三氟甲磺酸、叔丁磺酸、对甲苯磺酸和2,4,6-三甲苯磺酸。

配阴离子也同样适用，例如由路易斯酸如 BF_3、$B(C_6F_5)_3$、$AlCl_3$、SnF_2、$Sn(CF_3SO_3)_2$、$SnCl_2$或 $GeCl_2$和质子酸，优选其 pKa 小于 5，例如磺酸，如 CF_3SO_3H 或 CH_3SO_3H 或氢卤酸如 HF 或 HCl 混合后产生的阴离子；或者由路易斯酸与醇混合后产生的阴离子。这类配阴离子的实例有 BF_4^-、$SnCl_3^-$、〔$SnCl_2.CF_3SO_3$〕$^-$和 PF_6^-。

当有机或无机碱如作为另一种催化促进剂存在时，源自 pKa 在 6-3 范围内的酸的阴离子也可以使用，其实例包括羧酸。

对于催化剂体系用量的要求并不严格,而且可在很宽的范围内变化。通常的用量范围为 10^{-8}-10^{-1}，优选 10^{-7}-10^{-2}摩尔组分(a)原子/摩尔烯属不饱和化合物。

在本发明催化剂体系的制备中，以配位体摩尔数/摩尔阳离子表达，配位体用量通常过量于第 VIII 族金属阳离子。配位体的用量一般选在 0.5-10 摩尔配位体/摩尔阳离子范围内。然而，对于优选的催化剂体系，据信活性物质相对于每摩尔阳离子使用等摩尔量的二齿配位体。因此，每摩尔阳离子对应的二齿配位体的摩尔用量优选在 1-3,更优选在 1-2 范围内。在氧气存在下，稍稍更高的用量是有益的。阴离子源的用量可在 0.5-15 摩尔，优选 1-8 摩尔/摩尔阳离子。

如果需要，反应可在如有机或无机碱的其它催化促进剂的存在下进行。使用胺是适宜的。该胺一般为环胺或叔胺，例如是三烷基胺。更为优选的催化促进剂是三乙基胺。这类胺可以大量使用。适宜的用量最多可达 1000 摩尔/摩尔阳离子，如 1-20 摩尔/摩尔阳离子。具体就（环）链二烯的羰基化和/或用（取代的）酚类作为共反应物进行羰基化反应的情况而言，已经发现其它催化促进剂的存在是非常有利的。

在本发明的方法中，起始物料和生成的羰基化产物可被用作反应稀释剂。因而不必使用单独的溶剂。当然，在另外溶剂存在下该羰基化反应仍可以便利地进行。就此而言，饱和烃，如链烷烃和异烷烃，以及如 2,5,8-三氧壬烷（二甘醇二甲醚）、乙醚和苯甲醚的醚类，如环丁砜的砜类和如甲苯的芳烃也在推荐之列。

所述烯属不饱和化合物可以含有一个或多个双键，优选每个分子含

有 2-30 个碳原子的烯烃。不饱和键可以在中间，或者优选地，位于末端。特别优选每个分子含有 2-22 个碳原子的烯烃，例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-十二碳烯和 1-十八碳烯。

在所述烯属不饱和化合物中可以有一或多个氢原子被其它原子如卤素原子或基团取代，所述基团的例子有羟基、氰基、甲氧基或乙氧基，或者是如二甲氨基和二乙氨基的氨基。

另一类优选的烯属不饱和化合物包括羧酸的不饱和酯和不饱和羧酸的酯。例如起始物料可以是羧酸，如乙酸或丙酸的乙烯基酯，或者也可以是不饱和酸的烷基酯，例如丙烯酸或甲基丙烯酸的甲基酯或乙基酯。

其它优选的烯属不饱和化合物包括环烷二烯，该类化合物一般不参加羰基化反应，例如起始物料可以是二环戊二烯或降冰片二烯，生成二酯、二酰胺或二酸等，这些化合物可在聚合反应中作为单体使用。

本发明方法中适用的共反应物包括含有一个亲核部分和一个流动氢原子的化合物。

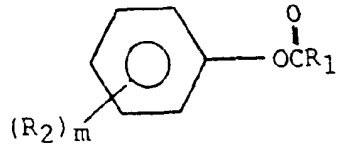
优选的亲核化合物包括：水和醇，例如单羟基醇，如甲醇、乙醇、异丙醇和 1-丁醇，以及多羟基醇，如 1,2-乙二醇、1,4-丁二醇和丙三醇；硫醇；伯或仲（多元）胺或酰胺，例如二乙胺、N,N-二甲基乙二胺；芳族醇和羧酸，例如乙酸、新戊酸和丙酸。优选每分子含有 1-6 个碳原子的单羟基醇和每分子含有 2-6 个碳原子的二羟基醇。

特别优选的是 1-丁醇、甲醇和 1,4-丁二醇。使用作为共反应物的这些化合物能生成有价值的羰基化产物，如丙酸甲酯、丙酸丁酯和 1,4-二酰氧基丁烷。这些化合物有商业价值并可用作溶剂，还可在香料组合物和香水中使用。

另一类优选的共反应物包括烷基苯酚，其中有一个或多个最多可含有 30 个，一般是 4 或 6 至 22 个碳原子的烷基连接在苯酚分子上。这些共反应物的羰基化生成烷基苯酯。当其具有很低的挥发度，同时具有低粘度和高氧化稳定性时，这些烷基苯酯中的某些种类可在工业应用，更具体地说是在汽车引擎中作为合成润滑剂使用。在考虑到对于未来润滑

剂的两个重要要求：更加节省燃料和降低排出时，这些特征使所述烷基苯酯与现有润滑剂相比有明显的优势。此外，它们表现出出众的水解稳定性、良好的洁净性能和良好的高弹体配伍性。

日本专利说明书 2-292395A 提及作为润滑组合物的组成基油的下式所示烷基酚与一元酸形成的酯：



其中，m 为 0-2，R1 是如烷基的烃基，R2 是 1-8 碳的烷基。该说明书没有公开任何一个该酯的具体实施例，也没有关于该类公开化合物的任何润滑剂性能。现已发现，C_{1-8}烷基酚酯在作为润滑剂使用时表现出不适宜的特性，但是具有较高碳原子数烷基取代基的类似烷基酚酯却出人意料地表现出明显地得到改进的挥发度、粘度指数及倾点性能。

因而本发明还给出了有下列通式的新烷基苯酯：

$$R'_nC_6H_{(5-n)}OC(=O)R'' \qquad (I)$$

其中：R’是C_{10-30}烷基，优选至少C_{14}烷基，适宜为C_{10}或$C_{12\sim22}$，优选C_{10-20}，更优选C_{12-20}，尤其是C_{14-18}烷基；n 是 1-5 的整数；一般是 1 或 2；R”是C_{1-30}，适宜地C_{4-22}，优选C_{6-20}，更优选C_{6-15}，最优选C_{8-12}烷基；条件是该烷基酚酯不为 4-十四烷基苯基乙酸酯，或 4-十四烷基苯基己酸酯，3-十四烷基苯基己酸酯或 3-十四烷基苯基乙酸酯或乙酸-4-十二烷基苯酯。较好地 n 是 1 和优选 R’和 R”一起共含有 20-40 个碳原子。更优选 R’中的碳原子数目等于或优选大于 R”中碳原子的数目。

烷基 R’或 R”可以是直链或支链烷基。通过酚的烷基化制备起始烷基酚是适宜的。例如，可通过用一种α-或内烯烃，例如，如含有 14-18 个碳原子的α-烯烃烷基化苯酚来制得。新的烷基酚酯也可以通过酯化，例如通过使烷基酚与羧酸或相应的酰氯按照常规步骤反应制得，所述步骤包括如，优选在回流条件下，于有机溶剂中，和如果需要，使用如甲磺酸的酸催化剂。

本发明还给出了式 I 烷基苯酯作为合成润滑剂在例如汽车应用中的

用途。具体而言，其中R'和R''一起共同含有20-40个碳原子的烷基苯酯类在粘度、氧化稳定性和挥发度方面显示出令人瞩目的性能。其中，那些R'中碳原子数等于或优选大于R''中碳原子数的烷基苯酯显示出令人瞩目的低倾点。氧化稳定性和倾点可通过在R'中支链烷基的存在（由与内烯烃或支链烯烃烷基化得到）或R''中支链烷基的存在（由与内烯烃或支链烯烃羰基化得到）得到进一步的改善。

最终本发明提供了一种润滑油组合物，该组合物含有如上所述的烷基酚酯作为基本流体。在该润滑油组合物中，烷基酚酯的含量至少为基本流体总量的2%w/w,优选至少10%w/w，至少40%w/w更为优选。按同样的基准计算，其最高含量可达100%w/w，优选不超过90%w/w，不超过75%w/w更为优选。当然可以理解烷基酚酯的量可随所指定的价格特性改变。此外，在本发明的润滑油组合物中，总基本流体的余量优选是矿物基油或合成来源的基油。

对于可用于发动机油用途的本发明化合物，与其适用的添加剂包括一种或多种极限压力/抗磨剂，例如是如二烷基或二芳基二硫代磷酸（在润滑油组合物中的给定含量为0-0.15%w/w磷）锌的锌盐；一种或多种烷基水杨酸钙或镁或烷芳基磺酸钙或镁的高碱性含金属洗涤剂（在润滑油组合物中总洗涤剂含量为0-20%w/w）；一种或多种如酚盐或酚盐/磺酸盐混合物的洗涤剂（在润滑油组合物中总洗涤剂含量为0-20%w/w）；一种或多种如聚异丁烯基琥珀酸酐和一种胺或酯的反应产物的无灰分散添加剂（在润滑油组合物中总分散活性物质含量为0-20%w/w）；还可以含有一种或多种如位阻酚或胺的主要抗氧剂（在润滑油组合物中含量为0-5%w/w）。此外还可以含有其它辅助添加剂，如防锈剂或磨擦改性添加剂。粘度指数改良聚合物也可以以聚合物含量0-20%w/w的量存在。倾点降低添加剂亦可以以0-5%w/w的含量存在。

润滑剂组合物基油的余量可以是矿物或合成基油。矿物来源的基油可以是矿物油，例如可由溶剂精炼或加氢工艺制得。合成来源的基油一般是C_{10-50}烃聚合物的混合物，例如是α-烯烃的液体聚合物。它们也

可以是常规的酯，如多羟基酯。该基油还可以是这些油的混合物。优选的基油是 Royal Dutch/Shell Group of Companies 出售的“ HIV ”标识（商标）矿物来源基油或者，最为优选地，由其出售的标识为 ╳HVI（商标）的合成烃基油。

下面将在下述实施例中对本发明进行进一步的描述，但并不是对其范围的限制。除非另有说明，所有实验均是在磁搅拌的 250ml 高压釜中进行。表格中使用的缩写具有如下含义:

BCPE=1,2-P,P'-双(9-磷杂二环[3,3,1 或 4,2,1]壬基)乙烷;

BCPP=1,3-P,P'-双(9-磷杂二环[3,3,1 或 4,2,1]壬基)丙烷;

MSA=甲磺酸;

DPP=2,2-双(对-苯酚基)丙烷。

实施例 1（对比）

向高压釜中加入 20ml 丁醇、 40ml 丙酸丁酯（溶剂）、 0.25mmol 乙酸钯(II)， 0.6mmolBCPE 、 0.5mmolMSA 和 5ml 三乙胺。冲洗后的高压釜用一氧化碳和乙烯加压至其分压分别为 15 巴和 10 巴。然后将反应釜密封。将高压釜内容物加热至 125 ℃，并在该温度下保持 2 小时。冷却后从高压釜中取出样品并用气液色谱进行分析。

乙烯平均以 300 摩尔/摩尔 Pd 小时（ mol/mol.hr)的速率、 100% 的选择性完全转化为丙酸丁酯。在有 1ml 三乙胺存在下也得到类似的结果。

实施例 2

重复实施例 1 的实验，但是是在 0.25mmolHCl 中进行。

乙烯平均以 1200mol/mol.hr 的速率、 100%的选择性完全转化为丙酸丁酯。

实施例 3

重复实施例 1 的实验,但是使用 2mmol 丙酸代替 MSA 并在 10gDPP

存在下进行。

乙烯平均以 1200mol/mol.hr 的速率、 100%的选择性完全转化为丙酸丁酯。

当使用苯酚代替 DPP 时，平均速率为 1200mol/mol.hr 。

实施例 4

重复实施例 1 的实验，但是是在 0.25mmolHCl 和 5g 苯酚存在下进行。

乙烯平均以 4000mol/mol.hr 的速率、 100%的选择性完全转化为丙酸丁酯。当使用 10g 苯酚时，平均速率增加至 8000mol/mol.hr 。使用 10gDPP 代替苯酚和用氯化三苯甲基鏻代替 HCl 时，平均速率也为 8000mol/mol.hr 。

实施例 5

重复实施例 1 的实验，但不使用三乙胺，用 1mmol 丙酸代替 MSA，并且有 0.25mmolHCl 和 10g 苯酚存在。

乙烯平均以 7000mol/mol.hr 的速率、 100%的选择性完全转化为丙酸丁酯。当加入 2ml 三乙胺时，平均速率增加至 8000mol/mol.hr 。

实施例 6

向高压釜中加入 20ml1-辛烯、 15mlN,N-二甲基-1,3-丙二胺、40ml 甲苯、 0.25mmol 乙酸钯(II)， 0.6mmolBCPE 、 0.5mmolMSA，0.25mmolNaCl 和 10gα-萘酚。冲洗后的高压釜用 20 巴的一氧化碳加压。然后将反应釜密封。将高压釜内容物加热至 145 ℃，并在该温度下保持 5 小时。冷却后，从高压釜中取出样品并用 GLC 进行分析。

生成的产物(N,N-二甲基-3-氨基丙基)壬酰胺线性度为 92%。可达到 50%的烯烃转化率，相应的平均速率为 300mol/mol.hr 。

实施例 7

重复实施例 6，但是用 NaI 代替 NaCl。此时将高压釜内容物加热 1 小时。

生成的产物线性度为 97%，同时烯烃转化率达到 60%。这相应于 1500mol/mol.hr 平均速率。

实施例 8

重复实施例 7，但是用 125 ℃代替 145 ℃。此外，将高压釜内容物加热 1.5 小时。

生成的产物线性度为 98.5%，同时烯烃转化率达到 80%。这相应于 1000mol/mol.hr 平均速率。

实施例 9

向高压釜中加入 20ml1-辛烯、 15ml2-氨基乙醇、 40ml 二甘醇二甲醚、 0.25mmol 乙酸钯(II)、 0.6mmolBCPE 、 0.5mmolMSA ， 0.25mmolNaI 和 5g 苯酚。冲洗后的高压釜用 20 巴的一氧化碳加压。然后将反应釜密封。将高压釜内容物加热至 175 ℃，并在该温度下保持 1 小时。冷却后，从高压釜中取出样品并用 GLC 进行分析。

生成的产物(2-羟乙基)壬酰胺线性度为 97%。可达到 60%的烯烃转化率，相应的平均速率为 1500mol/mol.hr 。

实施例 10

使用与实施例 9 相同的催化剂， 10ml 的 1,7-辛二烯在 150 ℃和 15 巴 CO 条件下与 40ml 甲醇发生羰基化反应。将高压釜内容物加热 10 小时。产物分析表明其中含有 90%二酯（ 48%直链），产出平均速率为 40 mol/mol.hr，辛二烯的转化率为 95%。

实施例 11

向高压釜中加入 20ml1-辛烯、 20g 苯酚、 40ml 甲苯、 0.25mmol 乙酸钯(II)、 0.6mmolBCPP 、 0.5mmolMSA ， 0.25mmolNaCl 和

0.2ml 三乙胺。冲洗后的高压釜用 20 巴的一氧化碳加压。然后将反应釜密封。将高压釜内容物加热至 150 ℃，并在该温度下保持 1.5 小时。冷却后，从高压釜中取出样品并用 GLC 进行分析。

生成的产物壬酸苯酯线性度为 70%。可达到 80%的烯烃转化率，相应的平均速率为 1200mol/mol.hr 。

实施例 12

重复实施例 11，但是用 LiBr 代替 NaCl，温度为 125 ℃。此外，将高压釜加热 1 小时。

生成的产物壬酸苯酯线性度为 83%，同时烯烃转化率达到 50%。相应于 1500mol/mol.hr 的平均速率。

实施例 13

重复实施例 11，但是用 NaI 代替 NaCl，温度为 125 ℃。

生成的产物壬酸苯酯线性度为 86%，同时烯烃转化率达到 90%。相应于 1200mol/mol.hr 的平均速率。

实施例 14

向高压釜中加入 5ml 二环戊二烯（ DCPD ）、 40ml 甲醇、0.25mmol 乙酸钯 (II) 、 0.6mmolBCPE 、 0.5mmolMSA ，0.25mmolNaI 和 2ml 三乙胺、 5g 苯酚。冲洗后的高压釜用 20 巴的一氧化碳加压。然后将反应釜密封。将高压釜内容物加热至 155 ℃，并在该温度下保持 10 小时。冷却后，从高压釜中取出样品并用 GLC 进行分析。

分析结果表明，产物由 64%的二酯和 36%单酯组成（以摩尔计）。生成产物的 DCPD 转化率为 100%，平均速率为 30mol/mol.hr 。

在 165 ℃时，二酯的含量增至 70%，平均速率为 100mol/mol.hr 。

实施例 15

重复实施例 14，但是用 10g 苯酚（ 155 ℃）。二酯的含量增至 80%，平均速率为 150mol/mol.hr 。

实施例 16

重复实施例 14，但是用 10gβ-萘酚或 3,5-二甲氧苯酚（ 155 ℃）。每次实验的二酯的含量均增至 84%，平均速率为 200mol/mol.hr 。

实施例 17

在作为催化剂的 2%w/w 酸性沸石存在下，通过用 1-十六碳烯将苯酚烷基化制得十六烷基苯酚。

向高压釜中加入 11ml1-辛烯、 41.75g 十六烷基苯酚、 26g 四氢噻吩砜、 0.25mmol 乙酸钯(II)、 0.6mmolBCPP 、 0.5mmolMSA 、0.10mmolHCl 和 1.65ml 三乙胺。冲洗后的高压釜用 17.7 巴的一氧化碳加压。然后将反应釜密封。将高压釜内容物加热至 140 ℃，并在该温度下保持 6 小时。冷却后，从高压釜中取出样品并用 GLC 进行分析。

壬酸十六烷基苯酯以十六烷基苯酚转化率为 61.5%，选择性为 100%生成，平均速率为 187mol/mol.hr 。

实施例 18

在 2%w/w 酸性沸石为催化剂的条件下，通过用 C_{14-18}-1-链烯的混合物将苯酚烷基化制得 C_{14-18}-烷基苯酚。

向高压釜中加入 18.3ml1-十二烯、 39.7g （ 122mmol ） C_{14-18}-烷基苯酚、 25g 四氢噻吩砜、 0.26mmol 乙酸钯 (II)、0.66mmolBCPP 、 0.10mmolHCl 和 1ml 三乙胺。冲洗后的高压釜用 16.4 巴的一氧化碳加压。然后将反应釜密封。将高压釜内容物加热至 125 ℃，并在该温度下保持 6 小时。冷却后，从高压釜中取出样品并用 GLC 进行分析。

十三烷酸 C_{14-18}-烷基苯酯以烷基苯酚转化率为 76.2%，选择性 100%,平均速率为 188mol/mol.hr 生成。

实施例 19-十二烷酸十六烷基苯酯

在一个装有迪安-斯达克装置的 0.5l 三颈瓶中加入 120g（ 0.6mol ）十二烷酸， 63.6g （ 0.2mol ）十六烷基苯酚和 80g 二甲苯。将该混合物缓慢加热至十二烷酸融化为止。然后加入 1g 甲磺酸并将混合物加热至回流（ 170 ℃），同时连续除去水。 5 小时后达到 99%的烷基酚转化率。于 100 ℃/10 毫巴条件下，在旋转式蒸发器中除去二甲苯。过量的十二烷酸用一台转膜蒸发器于 120 ℃/0.02 毫巴的条件下除去，残余的烷基酚酯用一台最终转膜蒸发器于 220 ℃/0.01 毫巴条件下蒸馏纯化，得到 89%的离析出来的酯。

实施例 20 - 辛酸 C14/16/18-烷基苯酯

在一个与真空泵相连并装有氮气导管（ 50l/h ）、机械搅拌器、温度传感器、压力传感器和迪安-斯达克装置的 10l 圆底玻璃反应器中加入 3996g （ 27.75mol ）辛酸和 3010g （ 0.26mol ）混合 C14/16/18 烷基酚。搅拌该混合物并用氮气吹扫，随后加入 44.31g （ 0.46mol ）甲磺酸。将反应器内的压力降至 85-73 毫巴，同时将烧瓶内容物加热至 164-168 ℃。约 6 小时后，在迪安-斯达克装置中收集到 134g 水。使氮气压力升到 1 巴并用氮气连续吹扫该混合物，使其冷却至室温。通过使产物两次于 150 ℃、 0.1 毫巴条件下通过一台转膜蒸发器除去过量的辛酸。随后过滤产物得到 3914g（产率 94%）混合的辛酸 C14/16/18 烷基苯酯。

实施例 21 - 壬酸 C14/16/18-烷基苯酯

在一个与真空泵相连并装有氮气导管（ 50l/h ）、机械搅拌器、温度传感器、压力传感器和迪安-斯达克装置的 10l 圆底玻璃反应器中加入 4134.7g （ 26.13mol ）壬酸和 3061.0g （ 9.42mol ）的混合 C14/16/18 烷基酚。搅拌该混合物并用氮气吹扫，随后加入 46.27g （ 0.48mol ）甲磺酸。将反应器内的压力降至 82-77 毫巴，同时将烧瓶内容物加热至 166-170 ℃。约 3 小时后，在迪安-斯达克装置中收集到 150g 水。约 8

小时后使氮气压力升到1巴并用氮气连续吹扫该混合物，使其冷却至室温过夜。通过使产物两次于150℃、0.1毫巴条件下通过一台转膜蒸发器除去过量的壬酸。随后，使产物与92g碱性氧化铝一起转动1.5小时并过滤，得到4300g（产率95%）混合的壬酸C14/16/18烷基苯酯

实施例22－十二烷酸C14/16/18-烷基苯酯

使用与实施例19类似的过程，从适当的起始物料制备该产物。

实施例23

分别就i)100℃的运动粘度（vk100）；ii)粘度指数（VI）；iii)倾点（PP）；iv)挥发度（用热解重量分析法测量）；v)氧化稳定性（用差势扫描量热法测量）；密封膨胀；和沉积形成（用Wolf Strip Test法测定）分析实施例17、18和20～22产品的性能。此外，已将产物与两种商业酯：BISOFLEX TOT，偏苯三酸2-乙基己酯的商品名；和PRIOLUBE 3939，季戊四醇与C_{5-9}直链酸的酯的商品名，进行了比较。

表1列出了本发明烷基酚酯与市售产品相比较的物理性能。

油的Vk100是在低剪切条件（重力）下进行的。粘度指数（VI）是一个数值，它表明温度的改变对于油的Vk的影响。高的VI说明Vk随温度改变较小，这是所希望的。根据ASTM D 445-94测定Vk100；依据ASTM D 2270-86计算VI。

倾点是当以一定的速率冷却时，油可以流动的最低温度。在应用于曲轴箱时，希望有低的倾点。根据ASTM D 97-87测定倾点。

烷基酚酯的氧化稳定性由DSC测定。DSC测量当小盘中的油样和空盘（对比）在一个封闭的盒中，于氧气或空气氛下加热时不同的热量流动。一般在一个敞开的铝盘中使用2mg油样。模拟在汽车引擎润滑中遇到的油条件设计测量。在温度程序（动态）实验中，实验温度以20℃/分钟的速度从40℃直线增至350℃。盒中的氛围为205KPaO_2，气体流速为60±10ml/分钟。快速氧化开始的标志是快速增加的放热。

外推法的开始温度通过在能量-温度曲线上，增加放热最陡部分切线与从较低温度外推出的基线的交点来确定。对于纯净的流体而言， DSC开始温度高于约220℃时被认为是好的。

根据IP 393/91法，使用一台合适的热解重量分析装置，由作为温度的函数的质量损失记录确定最高至262℃的重量损失，装置的运行条件是：在流动氮气下，从40℃至550℃的恒定加热速率为10℃/分钟。已表明该测量（根据有限相关法）说明了在250℃放置的油的蒸发损失（挥发度）（ Noack 法）。低挥发度（在高温下的低挥发损失）是所希望的。

根据实验方法IP 278/72测定密封膨胀。该值为9是可以接收的，这是对以80/20w/w比例混合的市售合成基油（在下文称其为参照油）和PRIOLUBE 3939的测定值，但是非常希望密封膨胀更低一些，以降低磨损。

Wolf Strip Test(根据DIN 51392法）是一个倾斜热板实验，其中润滑剂以 50ml/分钟的循环速率于相对于水平 8^{o} 倾斜的热金属实验板条上流动数小时。以单纯酯的或以在加氢基油中 20%w/w 的浓度对酯进行测定。在实验结束后记录在实验板条上留存的沉积量。低沉积是所希望的。

表 1

性能	实施例 17 的化合物	实施例 18 的化合物	实施例 20 的化合物	实施例 21 的化合物	实施例 22 的化合物	PRIOLUBE 3939	BISOFLEXTO T
Vk100 (cSt)	5.5	6.3	4.73	5.01	5.96	4.9	8.4
VI	131	140	125	130	142	143	50
倾点 (℃)	-30	-15	-36	-33	-18	-57	-30
TGA (%)	2.8	1.5	nd	nd	3.2	4.0	4.2
DSC (°C)	225	217	nd	nd	237	210	218
密封膨胀	7.3	2.6	nd	nd	nd	27	31
Wolf strip (mg) (20% 酯)	313	594	nd	nd	nd	777	160
纯净	16-40	n.d.	nd	nd	nd	115	10-32

n.d. 未确定

本技术领域的读者可知该烷基酚酯不仅表现出所希望的低粘度和低挥发度组合，而且表现出低密封膨胀，并且在 Wolf Strip Test 中有良好的表现。

实施例 24

在柴油机用全配制油中对实施例 22 的化合物，十二烷酸 C14 - 18-烷基苯酯进行试验。烷基酚酯以 30 或 60%w/w 的浓度与前文使用的参照油、洗涤剂及处在市售柴油机油中间范围的灰分混合。

通过用含有市售多元醇酯的混合物比较等温差势扫描量热法的诱发阶段测试含烷基酚酯的混合物的氧化稳定性。在 200 和 210 ℃测量 IP。长的 IP 是优选的。试验结果列于表 2。这些实验结果表明，不论是在 200 ℃，还是 210 ℃， 30%浓度的本发明烷基酚酯，其氧化稳定性均优于类似配方的合成基本流体，其中所述基本流体含有等浓度的下述成分之一：多元醇酯（ PRIOLUBE 3939 和 3970 ，购自 UNICHEMA ），偏苯三酸酯（ REIOLUBE OTM，购自 FMC ）或碳酸酯（ AGIP MX2201，购自 AGIP Petroli/ENICHEM AUGUSTA JV ）。 60%浓度的本发明烷基苯酚酯与含有相同洗涤剂和灰度的参考油混合物相比，诱导期增长两倍，与市售碳酸酯相比，同时表现出可观的益处。

表 2，等温 DSC 测量的诱导期

组合物	于 200 ℃/分钟	于 210 °/ 分钟
参考油	14	8
30% 烷基酚酯	22	12
30% PRIOLUBE 3939	19	8
30% PRIOLUBE 3970	17	9
30% REOLUBE OTM	18	9
30% AGIP MX2201	20	10
60% 烷基酚酯	28	14
60% AGIP MX2201	23	9

实施例 25

用 60%w/w 的实施例 24 的润滑油组合物进行开特皮拉微氧化实验，这是一个用于确定在薄膜条件下润滑剂沉积形成趋势的实验台实验。因此，使样品在预先称重的金属样片上，于 230 ℃、设定流速的空气条件下氧化该油并产生沉积层。然后给沉积物称重；沉积的聚集确定了诱导时间。诱导期为 275 分钟，作为对比，参考油的诱导期为 115 分钟。

实施例 26

进行 MWM-B 柴油发动机实验（按照实验方法 CECL-12-A-76 ）对 60%w/w 实施例 24 润滑油组合物作为曲轴箱油在活塞沉积和环粘附方面进行评价。活塞评价等级越高，组合物的性能越好。从表 3 中可以得知，在该浓度下的本发明烷基酚酯与参考油相比，明显地改善了它们在许多活塞区域和特别是顶槽（即槽 1 ）、环槽脊 1 和活塞顶部的洁净度。

表 3

润滑油组合物	参考油	60%烷基的酯
顶槽 1	0.7	16
环槽脊 1	64.3	81.5
顶槽 2	94.9	95.1
环槽脊 2	93.0	89.5
顶槽 3	100	98.3
平均	70.6	76.9
活塞顶	65	79

实施例 27

在润滑剂中使用高浓度的极性酯可造成与弹性密封材料的配伍性问题。按照试验方法 CEC-L-39-T-87 试验了实施例 21 酚类酯的丙烯酸酯密封材料的配伍性。在 35%w/w 的浓度下，于含有常见添加剂整体

配方的聚α-烯烃基引擎油中试验该酯，并与其中基本流体仅为聚α-烯烃或含有 35%w/w 其它市售脂族酯或二酯的聚α －烯烃的相应油相比较，结果列于表 1a 。

含有 35%w/w 酯的发动机润滑油的丙烯酸酯密封物相容性

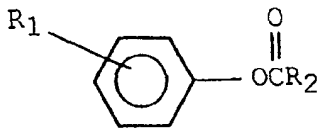
表 1a

性能		酯				
	要求的界限	无	多元醇酯 X	多元醇酯 Y	二酯 Z	实施例 21 化合物
抗拉强度（%）	-15 to +10	-11	-15	-23	-21	-9
伸张度（%）	-35 to +10	-37	-25	-22	-33	-19
体积改变（%）	-5 to +5	+1.9	+7.6	+14	+5.5	+4.8
硬度（pts.）	-5 to +5	+4	-3	-9	-1	-4

只有含有实施例 21 的 酚酯的油通过了所有规范要求。

实施例 28

按照与实施例 17 和 18 相类似的羧基化方法制备与式 I 化合物结果相近但苯环上烷基取代基较小的烷基酚酯，测定其 100 ℃的动态粘度（ Vk100 ）、粘度指数（ VI ）、倾点（ PP ）和挥发度（ TGA ）。细节及结果列于下面表 4，其中式 II 中的 R1 和 R2 为含特定碳原子数的烷基。



(II)

表 4

化合物	R_1	R_2	VK100 (cSt)	VI	PP	TGA
A	8	8	2.84	82	-57	30.5
B	8	18	5.75	153	+18	1.8

当 R1 和 R2 均含有 8 个碳原子时，可看到不合适的粘度、 VI 和挥发度。烷基 R2 中碳原子数的增加改善了粘度、 VI 和挥发度，但也使倾点增加至一个不令人满意的水平。

从前述表 I 中的对比结果可以看到，所有举例说明的式 I 化合物均表现出迫切期望的低挥发度、低粘度及低倾点和高 VI 组合。