



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 01249 A

[43] 公开日 1988 年 7 月 13 日

[21] 申请号 87 1 01249

[22] 申请日 87.11.14

[30] 优先权

[32] 86.11.14 [33] US [31] 931,377

[71] 申请人 鲁布里佐尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 约翰·W·弗斯伯格

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 戴真秀

[54] 发明名称 炸药组合物

[57] 摘要

一种炸药组合物,它含有至少一种供氧组份的不连续氧化剂相和有至少一种水不混溶的有机液体的连续有机相,以及乳化量的至少一种含氮乳化剂,乳化剂得自(A)至少一种羧酸酐化剂,(B)至少一种多胺,以及(C)至少一种酸或能和上述多胺形成至少一种盐的产酸化合物。该组合物可以是油包水型的乳剂,也可以是油包熔体型乳剂。当温度低于乳剂形成温度,非连续相是固体或以过冷液滴形式存在时,由这类乳化剂获得的组合物也包括在内。

CN 87 1 01249 A

881A03893 / 33--21

1. 一种炸药组合物，它包括有至少一种供氧组份的不连续氧化剂相和有至少一种水不混溶的有机液体的连续有机相，以及乳化量的至少一种含氮乳化剂，乳化剂得自：

(A) 至少一种羧酸酐化剂，

(B) 至少一种多胺，以及

(C) 至少一种酸或能和上述多胺形成至少一种盐的产酸化合物。

2. 权利要求1的组合物，其中所说的酐化剂(A)包括至少一种一元或多元羧酸或产酸化合物。

3. 权利要求1的组合物，其中所说的酐化剂(A)包括至少一种一元羧酸或产酸化合物。

4. 权利要求1的组合物，其中所说的酐化剂(A)包括至少一种有至少约12个碳原子的脂肪酸。

5. 权利要求1的组合物，其中所说的酐化剂(A)包括至少一种多元羧酸或产酸化合物。

6. 权利要求1的组合物，其中所说的酐化剂(A)包括至少一种烷基取代的羧酸或产酸化合物。

7. 权利要求1的组合物，其中所说的酐化剂(A)包括至少一种烷基取代的羧酸或酐，所说的酸或酐的烷基取代基平均至少有约10个脂族碳原子。

8. 权利要求1的组合物，其中所说的酐化剂(A)包括至少一种烷基取代的羧酸或酐，所说的酸或酐的烷基取代基平均至少有约30个脂族碳原子。

9. 权利要求1的组合物，其中所说的酐化剂(A)包括至少一

种烷基取代的羧酸或酐，所说的酸或酐的烷基取代基平均至少有约 50 个脂族碳原子。

10. 权利要求 1 的组合物，其中所说的酰化剂 (A) 包括至少一种烷基取代的琥珀酸或产酸化合物。

11. 权利要求 1 的组合物，其中所说的酰化剂 (A) 包括至少一种聚异丁烯基取代的琥珀酸或酐。

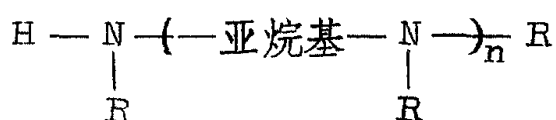
12. 权利要求 1 的组合物，其中所说的多胺至少有二个氨基基团，所说的氨基基团中至少有一个是伯氨基或仲氨基，和所说的氨基基团中至少有一个是伯氨基、仲氨基或叔氨基。

13. 权利要求 1 的组合物，其中所说的多胺是脂肪族的、环脂族的、芳香族的或杂环的。

14. 权利要求 1 的组合物，其中所说的多胺是聚亚烷基多胺，支链聚亚烷基多胺，聚氧化烯多胺或烷基取代的多胺。

15. 权利要求 1 的组合物，其中所说的多胺是胍或取代胍。

16. 权利要求 1 的组合物，其中所说的多胺是下式表示的化合物：



其中 n 是范围从 1 至 10 左右的数字，每个 R 各自为氢原子及碳原子至约 700 的烷基或烷基取代的碳原子至约 700 的烷基，亚烷基是碳原子从 1 至 18 左右的亚烷基。

17. 权利要求 16 的组合物，其中每个 R 各自有平均至约 30 个碳原子。

18. 权利要求 16 的组合物，其中 n 是 1 至 7 左右的数字。

19. 权利要求 16 的组合物，其中亚烷基具有 1 至 4 个左右碳原

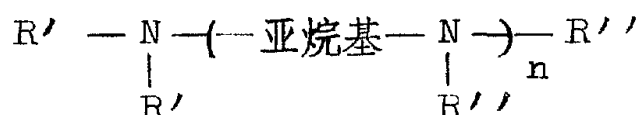
子。

20. 权利要求16的组合物，其中亚烷基是1,2-亚乙基。

21. 权利要求1的组合物，其中所说的多胺包括二亚乙基三胺，三亚乙基四胺，四亚乙基五胺，五亚乙基六胺或其中两种或两种以上的胺的混合物。

22. 权利要求1的组合物，其中所说的多胺包括至少一种脂肪族多胺，它至少含有一个分子量约500至10000左右的聚合物链，这个链与含有氨基氮原子的亚烷基基团中的氮和/或碳原子相连。

23. 权利要求1的组合物，其中所说的多胺是下式表示的化合物：



其中 R' 为氢或分子量约500至10000左右的聚烯烃，R'' 为氢或低级烷基基团，但须在 R'' 或 R' 中至少有一个是氢，R' 中至少有一个是上述聚烯烃，亚烷基是碳原子数从1至18左右的亚烷基基团，n 是一个从1至10左右的数字。

24. 权利要求23的组合物，其中 R' 中的一个分子量约500至5000左右的支链聚合物，而另一个 R' 是氢。

25. 权利要求23的组合物，其中 R' 中的一个分子量约600至1300左右的聚丙烯或聚异丁烯，而另一个 R' 是氢。

26. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)包括至少一种无机酸或有机酸。

27. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)包括至少一种羧酸或产酸化合物。

28. 权利要求1的组合物，其中所说的(C)包括至少一种一元

羧酸或产酸化合物。

29. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)包括至少一种碳原子数至少约为12的脂肪酸。

30. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)包括至少一种来自妥尔油的脂肪酸。

31. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)包括至少一种多元羧酸或产酸化合物。

32. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)包括至少一种烷基取代的羧酸或产酸化合物。

33. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)包括至少一种烷基取代的羧酸或酐，所说的酸或酐的烷基取代基平均含有至少约10个脂肪族碳原子。

34. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)包括至少一种烷基取代的羧酸或酐，所说的酸或酐的烷基取代基平均含有至少约30个脂肪族碳原子。

35. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)包括至少一种烷基取代的羧酸或酐，所说的酸或酐的烷基取代基平均含有至少约50个脂肪族碳原子。

36. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)包括至少一种烷基取代的琥珀酸或产酸化合物。

37. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)包括至少一种聚异丁烯基取代的琥珀酸或酐。

38. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)包括至少一种含磷的酸、酐、酯或卤化物。

39. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)是磷酸，亚磷酸，氧膦酸，或膦酰胺或产酸化合物。

40. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)包括至少一种氧磷酸，硫磷酸，氧硫磷酸，二烷基磷酸，或二芳基次膦酸。

41. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)包括至少一种磷酸，一硫代磷酸，二硫代磷酸，三硫代磷酸或四硫代磷酸。

42. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)包括磷酸。

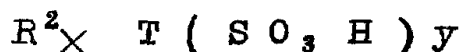
43. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)包括至少一种磺酸。

44. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)包括至少一种下式表示的化合物：



其中R'是碳原子数至60左右的烃基基团，r是一个从1至4左右的数子。

45. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)包括至少一种下式表示的化合物：



其中R²是碳原子约为4至60左右的烃基基团，T是一个环核，x是一个1至3左右的数字，y是1至4左右的数字。

46. 权利要求1的组合物，其中所说的酸(C)是硝酸，亚硝酸，硫酸，亚硫酸，盐酸，硅酸，硼酸，高氯酸，氯酸，亚氯酸，次氯酸，高锰酸，铬酸，重铬酸，氢氟酸，氢溴酸，氢碘酸，氢硫酸或其中两种或两种以上的酸的混合物。

47. 权利要求1的组合物，其中所说的供氧组份包括硝酸铵。

48. 权利要求1的组合物，其中所说的不连续相还包括水。

49. 权利要求1的组合物，其中所说的不连续相在所说的炸药组合物中所占的重量至少约为所说的炸药组合物的85%。

50. 权利要求1的组合物，其中所说的连续相在所说的炸药组合物中所占的重量约为所说的炸药组合物的2%至15%左右。

51. 权利要求1的组合物，其中所说的乳化剂在所说的炸药组合物中所占的重量约为所说的连续相的重量的4%至40%左右。

52. 一种油包水型乳化炸药，它包括：含水和至少一种供氧组份的不连续氧化剂相，所说的供氧组份的重量约占所说的氧化剂相重量的70%至95%左右，所说的水的重量约占所说的氧化剂相重量的5%至30%左右；含至少一种水不混溶的有机液体的连续相；以及乳化量的至少一种乳化剂，乳化剂得自：

(A) 至少一种羧酸酐化剂，

(B) 至少一种多胺，以及

(C) 至少一种酸或能和上述多胺形成至少一种盐的产酸化合物。

53. 一种油包熔体型乳化炸药，它包括：含至少一种供氧组份和占所说的氧化剂相重量至5%左右的水的不连续氧化剂相；含至少一种水不混溶的有机液体的连续相；以及乳化量的至少一种乳化剂，乳化剂得自：

(A) 至少一种羧酸酐化剂，

(B) 至少一种多胺，以及

(C) 至少一种酸或能和上述多胺形成至少一种盐的产酸化合物。

炸 药 组 合 物

本发明涉及炸药组合物，特别是含至少一种含氮乳化剂的油包水型乳化炸药和油包熔体型乳化炸药，含氮乳化剂是从 (A) 至少一种羧酸酐化剂，(B) 至少一种多胺，(C) 至少一种酸或能和上述的多胺形成至少一种盐的产酸化合物获得的。

油包水型乳化炸药一般含有连续的有机相和含水和供氧源（如硝酸铵）的不连续氧化剂相。氧化剂相分散在整个连续有机相中。这种油包水型乳化炸药的例子特别公开在美国专利 3 4 4 7 9 7 8；

3 7 6 5 9 6 4；3 9 8 5 5 9 3；4 0 0 8 1 1 0；4 0 9 7 3 1 6；
4 1 0 4 0 9 2；4 1 1 0 1 3 4；4 1 4 9 9 1 6；4 1 4 9 9 1 7；
4 2 1 8 2 7 2；4 2 5 9 9 7 7；4 3 5 7 1 8 4；4 3 7 1 4 0 8；
4 3 9 1 6 5 9；4 4 0 4 0 5 0；4 4 0 9 0 4 4；4 4 4 8 6 1 9；
4 4 5 3 9 8 9 和 4 5 3 4 8 0 9；英国专利申请 GB 2 0 5 0 3 4 0 A
和欧洲专利申请公开 0 1 5 5 8 0 0 和 0 1 5 6 5 7 2 中。这些专利和专利申请在此作为参考文献。

油包熔体型乳化炸药（有时是指现有技术中的燃料包熔体型的乳化炸药）和油包水型乳化炸药相似，除了在不连续氧化剂相中的水已经除去或减少到低水含量（例如少于氧化剂相总重量的 5 % 左右）。油包熔体型乳化炸药的例子公开在美国专利 4 2 4 8 6 4 4；

4 5 4 8 6 5 9 和 4 5 5 2 5 9 7 及欧洲专利申请公开 0 1 5 5 8 0 0 中。所提到的专利和专利申请在此一起作为参考文献。

这些油包水和油包熔体型乳化炸药一般在乳化剂存在下形成。选择乳化剂以促使氧化剂相滴细分，并把它们分散到连续有机相中。虽

然现有技术中介绍的许多乳化剂是相当有价值的，但都不能使乳液的稳定性完全得到满意。此外，对于现有技术中使用的大多数乳化剂，选择用作连续有机相的油和燃料通常限于高精制油，高级石蜡油，例如轻油。

在取代基中至少有约 30 个脂族碳原子的烃基取代的羧酸酰化剂是已知的。这些酰化剂的例子包括聚异丁烯取代的琥珀酸和酐。在美国专利 3 288 714 和 3 346 354 中披露了这些羧酸酰化剂在一般的液体燃料和润滑剂中用作为添加剂。如美国专利 2 892 786；3 087 936；3 163 603；3 172 892；3 189 544；3 215 707；3 219 666；3 231 587；3 235 503；3 272 746；3 306 907；3 306 908；3 331 776；3 341 542；3 346 354；3 374 174；3 379 515；3 381 022；3 413 104；3 450 715；3 454 607；3 455 728；3 476 686；3 513 095；3 523 768；3 630 904；3 632 511；3 697 428；3 755 169；3 804 763；3 836 470；3 862 981；3 936 480；3 948 909；3 950 341；4 234 435；和 4 471 09；以及法国专利 2 223 415 中所述，这些酰化剂也用作制备一般液体燃料和润滑剂的添加剂的中间体。上述专利一起在此作为参考文献。

美国专利 3 216 936 叙述了用于润滑剂的含氮分散剂。它们是由烃基取代基中至少有 50 个脂族碳原子的烃取代的琥珀酸和脂族一元羧酸组成的混合酸和亚烷基胺反应制备的。所述的脂族一元羧酸包括饱和的和不饱和的酸，例如醋酸，十二烷酸，油酸，环烷酸，甲酸等。具有 12 个或更多的脂族碳原子的酸，尤其硬脂酸和油酸被认

为是特别有用的酸。

英国专利 1 1 6 2 4 3 6 描述了润滑剂和燃料中使用的无灰分散剂。分散剂是由某些特定的烯基取代的琥珀酰亚胺或琥珀酰胺和烃取代的琥珀酸或酐反应制备。

美国专利 3 6 3 9 2 4 2 和 3 7 0 8 5 2 2 所述的组合物是用一元或多元羧酸酐化剂对一元或多元羧酸酯进行后处理制备的。并且报导了这样获得的这些组合物用作润滑剂和燃料的分散剂。

本发明提供了一种炸药组合物，它包括含至少一种供氧组份的不连续氧化剂相和有至少一种水不混溶的有机液体的连续有机相，以及乳化量的至少一种含氮乳化剂。乳化剂是从 (A) 至少一种羧酸酐化剂，(B) 至少一种多胺，(C) 至少一种酸或能和所说的多胺形成至少一种盐的产酸化合物获得的。这些炸药组合物可以是油包水型乳剂或油包溶体型乳剂。它们也可以是从低于乳剂形成的温度下不连续相是固体或滴状过冷液体的乳剂得到的炸药组合物。

最佳实施方案说明

用在本发明说明书和附属的权利要求中的术语“乳剂”是希望不仅包括油包水型乳剂和油包溶体型乳剂，也包括从低于乳剂形成的温度下不连续相是固体或滴状过冷液体的那些乳剂得到的炸药组合物。

在此使用的术语“烃基”包括：

(1) 烃基，即脂族（如烷基或烯基），脂环族（如环烷基，环烯基），芳族，脂族和脂环族取代的芳基等，以及环基，这里环通过分子的另一部分完成（即任何指出的两个基可以一起形成脂环基）；

(2) 取代的烃基基团，即那些含非烃基的基团。在本发明的范围内，这些非烃基不改变烃基的主要烃基特性。本专业熟练技术人员

了解这些基团。这些基团的例子包括醚，氧代，卤（氯和氟），烷氧基，巯基，烷基巯基，硝基，亚硝基，次巯基等。

（3）杂基，这些基团虽然具有本发明范围内的主要的烃基特性，但除含存在于环或链上的碳原子外，还存在其它杂原子。合适的杂原子对本专业熟练技术人员是显而易见的，包括如硫，氧，氮和诸如吡啶基，呋喃基，苯硫基，咪唑基等取代基。

通常，在每个烃基基团上每10个碳原子有约不超过三个非烃基或杂原子，最好不超过一个。典型的情况是在烃基基团上没有这种基团或杂原子，因此它是纯粹的烃基。

烃基中最好没有烯属不饱和，当存在烯属不饱和时一般为每10碳—碳键存在不超过一个烯键。烃基基团常是完全饱和的，因此不含烯属不饱和。

在此使用的，和如烷基，烯基，烷氧基等术语连在一起用的术语“较低”是指含总数直到7个碳原子的那些基。

本发明炸药组合物的连续有机相的量约为所说组合物总量的2%—15%（重量）左右较好，约为4%—8%（重量）左右更好。不连续的氧化剂相的量约为所说组合物总重量的85%—98%左右较好，约为92%—96%左右更好。本发明的含氮乳化剂的量约为有机相总重量的4%—40%左右较好，约为12%—20%左右更好。

当这样的炸药组合物是油包水型乳剂时，供氧组分的量约为氧化剂相总重量的70%—95%左右较好，约为85%—92%左右更好，约为87%—90%左右最好。水的量约为氧化剂相总重量的5%—30%左右较好，约为8%—15%左右更好，约为10%—13%左右最好。

另一方面，当乳化剂是油包熔体型乳剂时，供氧组分的量达氧化剂相重量的 100 % 较好。油包熔体型乳剂可以含一些水，但通常不超过氧化剂相总重量的约 5 %。

本发明含氮乳化剂是由 (A) 至少一种羧酸酐乳剂，(B) 至少一种多胺，和 (C) 至少一种酸或能和所说的多胺形成至少一种盐的产酸化合物间的反应制备。

反应剂 (A)

羧酸酐化剂可以是脂族或芳族一元或多元羧酸或产酸化合物。这些羧酸酐化剂包括较低分子量的羧酸（例如，具有达约 18 个碳原子的羧酸，例如有约 10—18 个碳原子的脂肪酸，或四丙烯基取代的琥珀酸酐）及较高分子量的羧酸。在整个本发明说明书和所属的权利要求中任何提到的作为酐化剂的羧酸意味着包括产酸衍生物，如酐，酯，酰基卤化物和它们的混合物，除非另有明确规定。

本发明的含氮乳化剂最好可溶在本发明炸药组合物的有机相中，酐化剂 (A) 的碳原子数对乳化剂所需的溶解度是重要的。反应剂 A，B 和 C 的碳原子数的总和必须是足够的，以提供烃可溶乳化剂。通常，如果酐化剂 (A) 含大量碳原子，反应剂 (B) 和 (C) 可以从那些含很少碳原子（或没有碳原子，例如在无机酸这种情况）的反应剂中选择。相反，如果反应剂 (B) 和 / 或 (C) 含大量碳原子，酐化剂 (A) 可以从那些含很少碳原子的剂中选择。通常，为了达到所需的烃溶解度，反应剂 (A)，(B) 和 (C) 的碳原子的总数加起来至少约为 10，至少约为 30 个碳原子更好，至少约为 50 个碳原子最好。

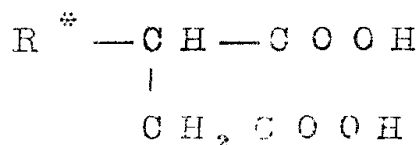
只要存在的极性取代基份数不大到足以显著改变酐化剂的烃性质，

酰化剂 (A) 可以含极性取代基。典型的适用的极性取代基包括卤素 (如氯和溴) 氧代, 含氧基, 甲酰基, 氧硫基, 亚磺酰, 硫代基, 硝基等。如果存在这种极性取代基, 最好不超过酰化剂烃部分总重量的 10% 左右, 但羧基排除在外。

用于本发明的设想的较低分子量的一元羧酸包括饱和的和不饱和的羧酸。这些有用羧酸的例子包括甲酸, 乙酸, 氯乙酸, 丙酸, 丁酸 (butyric acid), 丙烯酸, 苯甲酸, 丁酸 (butanoic acid), 环己酸, 十二烷酸, 棕榈酸, 癸酸, 油酸, 月桂酸, 硬脂酸, 肉豆蔻酸, 亚油酸, 亚麻酸, 环烷酸, 氯硬脂酸, 妥尔油酸等。也可使用这些酸的酐和低烷基酯。也可使用两种或两种以上这些试剂的混合物。这些酸的广泛讨论发表在 Kirk—Othmer 的“化工百科全书” (Encyclopedia of Chemical Technology) 814—871 页上 (第三版, 1978, John Wiley & Sons New York)。这些论文一起在此作为参考文献。

较低分子量多元羧酸的例子包括二元羧酸及衍生物, 例如马来酸, 马来酸酐, 氯代马来酸酐, 丙二酸, 琥珀酸, 琥珀酸酐, 戊二酸, 戊二酸酐, 己二酸, 庚二酸, 壬二酸, 癸二酸, 戊烯二酸, 柠康酸, 衣康酸, 烯丙基琥珀酸, 十六烷基丙二酸, 四丙烯基取代的琥珀酸酐等, 也可使用这些酸的较低烷基酯。

也可以使用较低分子量的烃基取代的琥珀酸和酸酐, 一般, 这些酰化剂可由下面的分子式表示:



其中 R^* 是 C_1 至约 C_{10} 的烃基， R 是含少于 10 % 的不饱和碳—碳键的脂族或脂环族烃基更好。这些基的例子包括 4—丁基环己基，二（异丁基），癸基等。通过马来酸或它的衍生物用卤代烃基进行烷基化制备这些取代的琥珀酸和它们的衍生物是本专业熟练技术人员熟知的，不需要在此详细讨论。

上面提到的较低分子量一元或多元羧酸的酰基卤可作为本发明中的较低分子量的酰化剂。此种酰化剂可由这种酸或它们的酐和卤化剂，例如三溴化磷，五氯化磷，氯氧化磷或亚硫酰氯反应制备。这些酸的酯可简单地由酸，酰基卤或酐和醇或酚化合物反应制备。特别有用的是低烷基醇和烯基醇，例如，甲醇，乙醇，烯丙醇，丙醇，环己醇等。通常用碱性催化剂，例如氢氧化钠或醇盐，或酸性催化剂，例如硫酸或甲苯磺酸促进酯化反应。

一元羧酸包括异脂族酸，即酸含有一个或多个更低的无环侧烷基，这些酸经常含约 14—20 个左右饱和的脂族碳原子的主链和至少一个，但通常不超过约 4 个侧无环烷基。酸的主链的例子是从十四碳烷，十五碳烷，十六碳烷，十七碳烷，十八碳烷和二十碳烷衍生的各种基。低烷基是较好的侧基，例如甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，叔丁基，正己基，或有达约 7 个碳原子的其它基。侧基也可以是极性取代烷基，如氯甲基，溴丁基，甲氧乙基等。但最好每个基含不超过一个极性取代基。这种异脂族酸的具体例子包括 10—甲基—十四烷酸，11—甲基—十五烷酸，3—乙基—十六烷酸，15—甲基—十六烷酸，16—甲基—十七烷酸，6—甲基—十八烷酸，8—甲基—十八烷酸，10—甲基—十八烷酸，14—甲基—十八烷酸，16—甲基—十八烷酸，15—乙基—十七烷酸，3—氯甲基—十九

烷酸，7，8，9，10—四甲基—十八烷酸和2，9，10—三甲基—十八烷酸。

异脂族酸包括由普通脂肪酸（例如约16—20个碳原子）异构化制备的支链酸的混合物。适用的方法包括在温度高于约250℃和压力约为200—700 Psi 的条件下加热脂肪酸，蒸馏异构酸粗品，氢化馏出液，以制备基本饱和的异构酸。可用催化剂，例如矿物粘土，硅藻土，氯化铝，氯化锌，氯化铁，或其它一些费瑞德—克来福特催化剂促进异构化。催化剂的浓度可低到约为异构化混合物重量的0.01%，但更经常使用的浓度约为0.1—3%（重量）。水也可以促进异构化，因此向异构化混合物中加入约0.1—5%（重量）小量的水，是有利的。可衍生异脂族酸的不饱和脂肪酸，包括油酸，亚油酸，亚麻酸和普通的脂肪酸混合物，例如妥尔油酸。

适用作反应剂（A）的较高分子量的一元和多元羧酸酰化剂是现有技术中已知的，例如详细叙述在下面的美国、英国和加拿大专利中：美国专利3024237；3087936；3163603；3172892；3215707；3219666；3231587；3245910；3254025；3271310；3272743；3272746；3278550；3288714；3306907；3307928；3312619；3341542；3346354；3367943；3373111；3374174；3381022；3394179；3454607；3346354；3470098；3630902；3652616；3755169；3868330；3912764；4234435和4368133；英国专利944136；1085903；1162436和1440219；

和加拿大专利 9 5 6 3 9 7。这些专利一起在此作为参考文献。

正如上述专利中所披露的，有一些制备这些较高分子量酰化剂的方法。通常，这些方法包括（1）烯不饱和羧酸，酰基卤，酐或酯反应剂和（2）含至少约 10 个脂族碳原子的烯不饱和烃或含至少约 10 个脂族碳原子的氯代烃，在约 100—300 °C 的温度下反应。氯代烃或烯不饱和烃反应剂至少含约 20 个碳原子较好，至少含约 30 个碳原子更好，至少含约 40 个碳原子更好，至少含约 50 个碳原子为最优选方案，并且可以含有极性取代基，油加溶的侧基，并且在前面说明的一般限制范围内可以是不饱和的。最终产物的酰基部分中的大部分脂族碳原子是这些烃反应剂提供的。

当制备羧酸酰化剂时，羧酸反应剂通常符合式 $R_0 - (COOH)_n$ ，其中 R_0 的特点在于有至少一个烯不饱和碳—碳共价键， n 是 1 至约 6 的整数，1—2 更好。酸反应剂也可以是相应的羧酸酰卤，酐，酯或其它相当的酰化剂和一种或多种这些化合物的混合物。通常，酸反应剂中碳原子的总量不超过约 20，不超过 10 较好，一般不超过 6。就至少一个羧基官能团而论，酸反应剂在 α ， β 位至少有一个烯键更好。酸反应剂的例子是丙烯酸，甲基丙烯酸，马来酸，马来酸酐，富马酸，衣康酸，衣康酸酐，柠康酸，柠康酸酐，中康酸，戊烯二酸，氯代马来酸，乌头酸，巴豆酸，甲基巴豆酸，山梨酸，3—己烯酸，10—壬烯二酸等，较好的酸反应剂包括丙烯酸，甲基丙烯酸，马来酸和马来酸酐。

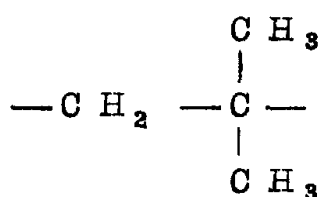
用于制备这些较高分子量的羧酸酰化剂的烯不饱和烃反应剂和氯代烃反应剂较好的是高分子量的，基本饱和的石油馏份和基本饱和的链烯聚合物及相应的氯代产物。从有 2 至约 30 个碳原子的单链烯得

到的氯代聚合物和聚合物是较好的，特别有用的聚合物是1—单链烯，如乙烯，丙烯，1—丁烯，异丁烯，1—己烯，1—辛烯，2—甲基—1—庚烯，3—环己基—1—丁烯和2—甲基—5—丙基—1—己烯的聚合物。中位链烯，即烯键位置不在终端的链烯的聚合物同样是有用的。这些链烯的例子为2—丁烯，3—戊烯，和4—辛烯。

1—单链烯（例如上面例举的）相互间或与其它可共聚的烯烃物质（如芳族烯烃，环烯烃和聚烯烃）的共聚物也是有用的烯不饱和反应剂源。这种共聚物的例子包括由异丁烯和苯乙烯，异丁烯和丁二烯，丙烯和异戊二烯，丙烯和异丁烯，乙烯和戊间二烯，异丁烯和氯丁二烯，异丁烯和对甲基苯乙烯，1—己烯和1，3—己二烯，1—辛烯和1—己烯，1—庚烯和1—戊烯，3—甲基—1—丁烯和1—辛烯，3，3—二甲基—1—戊烯和1—己烯，异丁烯和苯乙烯及戊间二烯等聚合制备的那些化合物。

由于烃溶解度的需要，预备使用于本发明的酰化剂的制备中的共聚物最好基本上是脂族的和基本上是饱和的，即它们应该至少含从脂族单链烯获得的单元的约80%，最好约95%（基于重量）。最好它们将含有不超过基于所存在的碳—碳共价键总数约5%的烯键。

在本发明特别优选的实施方案中，聚合物和氯代聚合物是由丁烯含量约为35—75%（重量）和异丁烯含量约为30—60%（重量）的C₄精炼厂气流，在路易氏酸催化剂（如氯化铝或三氟化硼）存在下聚合制备。这些聚异丁烯最好主要含（即大于总重复单元的约80%）结构为



的异丁烯重复单元。

用于制备较高分子量羧酸酐化剂的氯代烃和烯不饱和烃，数均分子量可达约100000甚至更高。虽然较好的酐化剂的分子量可达约10000，达7500左右更好，最好是5000左右。较好的酐化剂是那些含至少约10个碳原子的烃基，至少约20个碳原子较好，至少约30个碳原子更好，至少约40个碳原子最好，最优选的方案至少约50个碳原子。

较高分子量的羧酸酐化剂也可以由卤代高分子量的烃（如上述链烯聚合物）来生产聚卤代产物，把聚卤代产物转化为聚脲，然后水解聚脲来制备。它们也可以由高锰酸钾，硝酸或类似的氧化剂氧化高分子量多羟基醇制备。另一方法包括链烯或极性取代烃如氯代聚异丁烯和不饱和的多元羧酸（如由柠檬酸脱水制备2-戊烯-1,3,5-三羧酸）反应。

一元羧酸酐化剂可以用高锰酸钾氧化一元醇的方法，或是用卤代高分子量链烯烃聚合物与乙烯酮反应的方法获得。另一种常用的制备一元羧酸的方法包括金属钠与乙酰乙酸酯或链烷醇的丙二酸酯反应生成酯的钠衍生物和随后的钠衍生物与卤代的高分子量烃（例如溴代蜡或溴代聚异丁烯）反应。

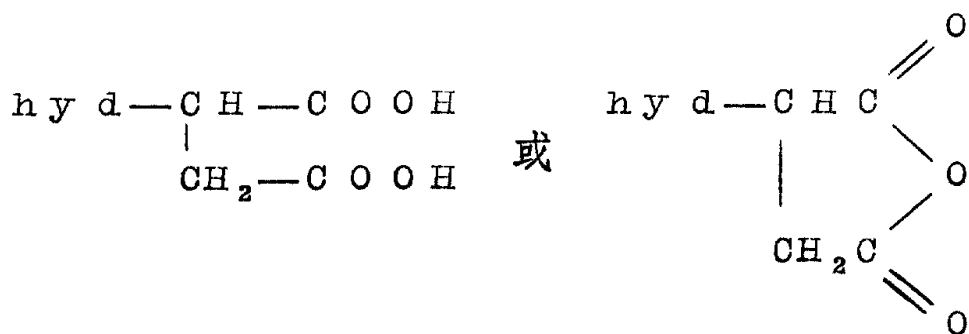
一元和多元羧酸酐化剂也可以用氯代一元和多元羧酸，酐，酰基卤及类似的物质与烯不饱和烃或烯不饱和取代烃（例如前面叙述过的美国专利3340281中的聚烯烃和取代的聚烯烃，此专利在此列

为参考文献)反应的方法获得。

一元和多元羧酸酐可以用相应的酸脱水获得。把酸加热到大约 70°C 以上可以很容易地脱水,最好是在有脱水剂(例如乙酐)存在下进行。环酐通常是从那些具有间隔不超过三个碳原子的酸根的多元羧酸制取的,例如取代的琥珀酸或戊二酸,而直链酸酐通常是从那些具有间隔四个或四个以上碳原子的酸根的多元羧酸制取的。

一元和多元羧酸的酰基卤可以用所述的酸或它们的酸酐与三溴化磷,五氯化磷或亚硫酰二氯一类的卤化剂进行反应的方法获得。

烃基取代的琥珀酸和酸酐,酰基卤及其酯的衍生物是特别可取的酰化剂(A)。这些酰化剂最好是用将马来酐与高分子量的烯烃或氯代烃例如氯代聚烯烃一起反应的方法来制取。这一反应只包括于约 100°C 至约 300°C 加热两种反应物,最好是大约 100°C 至大约 200°C 。这一反应的产物是烃基取代的琥珀酸酐,其中取代基是从烯烃或氯代烃衍生而来。如果希望,可以用标准的氢化方法将产物氢化,以除去全部或部分烯不饱和共价键。烃基取代的琥珀酸酐可以用水或蒸汽进行处理而水解成相应的酸,并且酸酐或酸与卤代磷,酚或醇反应可以转化为相应的酰基卤或酯。优选的烃基取代的琥珀酸和酐用下式表示:



其中 hyd 是烷基取代基。较好的 hyd 有至少大约 10 个碳原子，更好有至少大约 20 个碳原子，更好有至少大约 30 个碳原子，更好有至少大约 40 个碳原子，最好有至少大约 50 个碳原子。 hyd 的数均分子量一般不超过大约 100000，较好是不超过大约 10000，更好是不超过大约 7500，最好是不超过大约 5000。

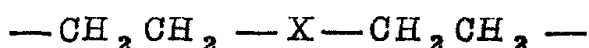
虽然，酰化剂 (A) 是脂族的一元或多元羧酸较好，是二羧酸更好，但羧酸酰化剂 (A) 也可以是芳族一元或多元羧酸或产酸化合物。这些芳香酸最好是一或二羧基取代的苯、萘、蒽、菲或类似的芳香烃。它们还包括烷基取代的衍生物，并且烷基基团可以含有达大约 30 个碳原子。芳香酸还可以含有其它取代基，例如卤素，羟基，低烷氧基等等。用于酰化剂 (A) 的芳族一元和多元羧酸和产酸化合物的具体例子包括苯甲酸，间甲苯甲酸，水杨酸，苯二甲酸，间苯二酸，对苯二酸，4-丙氧基-苯甲酸，4-甲基-苯-1,3-二羧酸，萘-1,4-二羧酸，蒽二羧酸，3-十二烷基苯-1,4-二羧酸，2,5-二丁基苯-1,4-二羧酸等等。这些二羧酸的酐也可以用作羧酸酰化剂 (A)。

反应物 (B)：

反应物 (B) 是至少一种多胺。这些多胺可能是伯胺或仲胺；伯胺的特征是在它们的结构中至少存在一个 $-\text{NH}_2$ 基团，仲胺的特征在于至少存在一个 $>\text{NH}$ 基团。

多胺可以是脂族的，环脂族的，芳族的或杂环的，包括脂族取代的芳族的，脂族取代的环脂族的，脂族取代的杂环的，环脂族取代的脂族的，环脂族取代的芳族的，环脂族取代的杂环的，芳族取代的脂族的，芳族取代的环脂族的，芳族取代的杂环的，杂环取代的脂族的，

杂环取代的环脂族的和杂环取代的芳族的胺。这些胺可以是饱和的或不饱和的。如果是不饱和的，胺最好没有炔不饱和。这些胺也可以含有非烃取代基或基团，只要这些基团不显著的干扰这些胺与反应物 (A) 和 (C) 的反应即可。这样的非烃取代基或基团包括低烷氧基，低烷基，巯基，硝基，和间断基团，如—O—和—S—（例如象在这样的基团中



其中 X 是—O—或—S—）。

多胺包括脂族的，环脂族的和芳族的多胺，它们除了在结构上至少存在一个附加的氨基氮之外，与脂族的，环脂族的和芳族的单胺相类似。附加的氨基氮可以是伯、仲或叔氨基氮。这样的多胺的例子有 N—氨基丙基—环己胺，N，N'—二正丁基—对亚苯基二胺，双—（对氨基苯基）—甲烷，1，4—二氨基环己烷，以及类似的多胺。

脂族单胺包括单脂族和二脂族取代的胺，其中脂族基团可以是饱和的或不饱和的，直链的或支链的。因此，它们是伯或仲脂族胺。例如这些胺包括单和二烷基取代的胺，单和二链烯基取代的胺，及具有一个 N—链烯基取代基和一个 N—烷基取代基的胺等等。这些脂族单胺中的碳原子总数最好不超过大约 40 个，通常不超过大约 20 个碳原子。这些单胺的具体例子包括乙胺、二乙胺、正丁胺、二正丁胺、烯丙胺、异丁胺、可可胺、十八烷酰胺、月桂胺、甲基月桂胺、油胺、N—甲基—辛胺、十二烷胺、十八烷胺等等。环脂族取代的脂族胺，芳族取代的脂族胺和杂环取代的脂族胺的例子有 2—（环己基）—乙胺，苯甲胺、苯乙胺和 3—（呋喃丙基）—胺。

环脂族单胺是那些有一个环脂族取代基通过环结构中的一个碳原

子直接连接到氨基氮上的单胺。环脂族单胺的例子有环己胺，环戊胺，环己烯基胺，环戊烯基胺，N-乙基-环己胺，二环己胺等等。脂族取代的，芳族取代的和杂环取代的环脂族单胺的例子包括丙基取代的环己胺，苯基取代的环戊胺和吡喃基取代的环己胺。

芳族单胺包括那些芳环结构中的一个碳原子直接连到氨基氮上的单胺。芳环通常是单核芳香环（即由苯衍生的环），但可以包括稠合芳香环，特别是那些从亚萘基衍生的芳香环。芳族单胺的例子包括苯胺，二（对甲苯基）胺，萘胺，N-（正丁基）苯胺等等。脂族取代的，环脂族取代的和杂环取代的芳族单胺的例子包括对-乙氧基-苯胺，对十二烷胺，环己基取代的萘胺和噻吩基取代的苯胺。

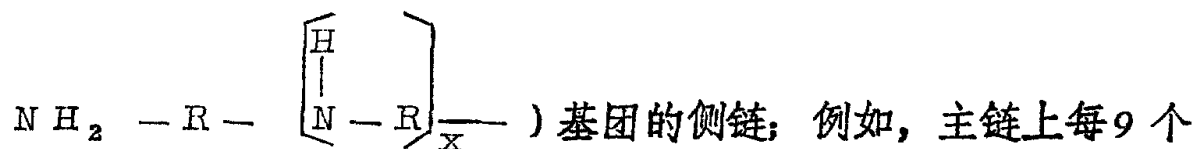
也可以用杂环多胺。术语“杂环多胺”用在这里是指那些含有至少一个伯或仲氨基基团和至少一个氮作为杂环中的杂原子的杂环多胺。然而，只要在杂环单或多胺中存在至少一个伯或仲氨基基团，环中的杂N原子可以是叔氨基氮；也就是没有氢原子直接连接在环氮上的胺。杂环胺可以是饱和的或不饱和的，并且可以含有如硝基、烷氧基、烷基、巯基、烷基、链烯基、芳基、烷芳基、或芳烷基等各种取代基。一般说来，取代基中的碳原子总数不超过大约20个。杂环胺可以含有非氮原子，特别是氧和硫。显然它们可以含有一个以上的氮杂原子。优选的是5和6节杂环。

在适合的杂环多胺中包括有氮丙啶，氮杂环丁烷，azolidines，四和二氢吡啶，吡咯，吡啶，哌啶，咪唑，二和四氢咪唑，哌嗪，异吡啶，嘌呤，吗啉，硫代吗啉，N-氮烷基吗啉，N-氮烷基硫代吗啉，N-氮烷基哌嗪，N，N'-二氮烷基哌嗪，吡庚因，吡辛因，偶氮宁，azecines，和上述每种杂环多胺的四，二和全氢化衍生物，

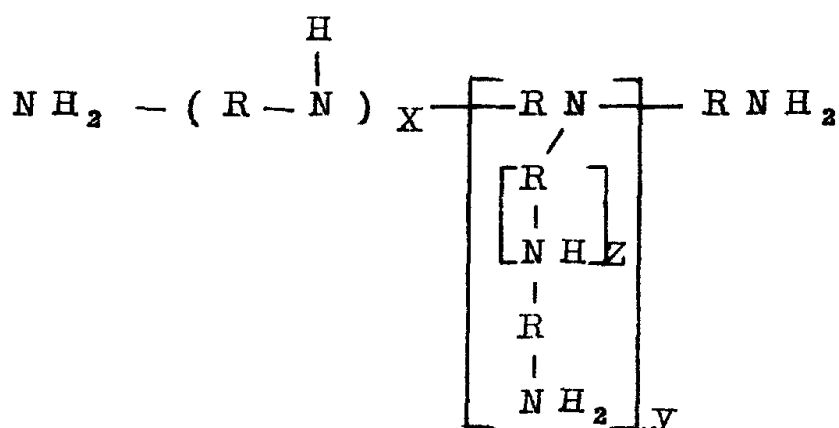
及这些杂环胺中的两种或两种以上的混合物。优选的杂环多胺是杂环中仅含有氮，氧和/或硫的饱和的5和6节环的杂环多胺，特别是哌啶、哌嗪、硫代吗啉、吗啉、吡咯烷等等。通常氮烷基取代基是在形成杂环部分的氮原子上取代。这种杂环胺的具体例子包括N-氨基丙基吗啉，N-氨基乙基哌嗪和N，N'-二氨基乙基哌嗪。

也可以用胍和取代胍。在胍中至少有一个氮原子必须含有一个与之直接连接的氢。可以存在于胍上的取代基包括烷基、链烯基，芳基，芳烷基，烷芳基等等。通常，取代基是烷基，特别是低烷基，苯基，和取代的苯基，例如低烷氧基取代的苯基或低烷基取代的苯基。取代胍的具体例子有甲基胍，N，N'-二甲基胍，N，N'-二乙基胍，苯基胍，N-苯基-N'-乙基胍，N-(对甲苯基)-N'-(正丁基)胍，N-(对硝基苯基)-胍，N-(对硝基苯基)-N-甲基胍，N，N'-二(对氯酚基)-胍，N-苯基-N'-环己基胍等等。

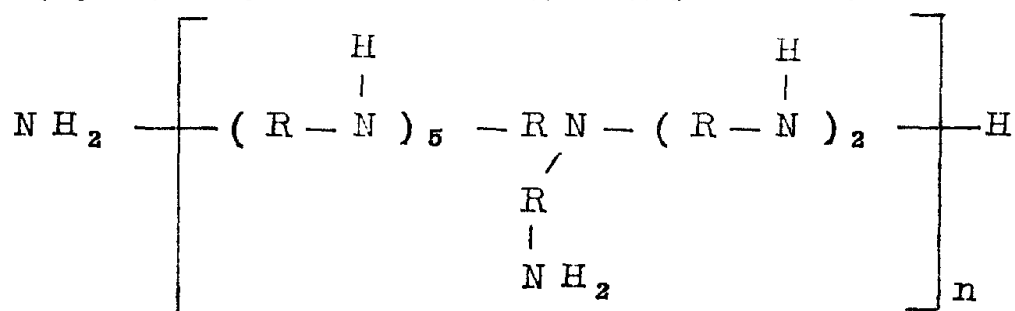
适用于本发明的另一组胺是支链聚乙烯多胺。支链聚乙烯多胺是那样一些聚乙烯多胺，其中支链基是在主链上存在的九个氨基单元中含有平均至少一个氮连接的氨基烷基（例如，



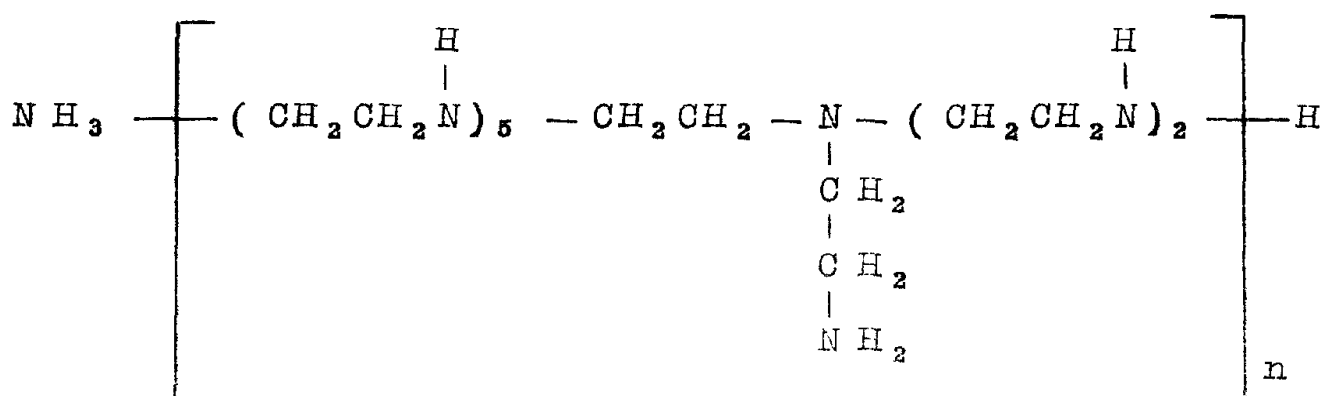
基团的侧链；例如，主链上每9个单元有1-4个这样的支链。但是每9个主链单元有1个侧链单元更好。因此，这些多胺含有至少3个伯氨基和至少1个叔氨基。这些胺可由下示表示：



式中R是亚烷基基团，例如亚乙基，亚丙基，亚丁基和其它同系物（直链的和支链的）等等，但最好是亚乙基；X，Y和Z是整数；X的范围是从大约4至大约24或更多，最好是大约6至大约18；Y的范围是从1至大约6或更多，最好是1至大约3；Z的范围是从0至大约6，最好是从0至大约1。X和Y单元可以是连续的，交替的，有规则的或随机分布的。这些多胺的有用的类包括下式的那些多胺：

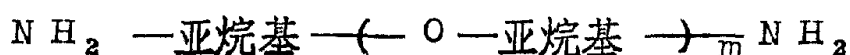


式中n是一个整数其范围从1至大约20或更多，较好的范围是从1至大约3，R最好是亚乙基，但可以是亚丙基，亚丁基等等（直链的或支链的）。有用的具体例子由下式表示：



式中 n 是一个范围在 1 至大约 3 的整数。括号中的各基团可以是头—头连接或头—尾连接形式。3 2 0 0 1 0 6 和 3 2 5 9 5 7 8 号美国专利公开了所述多胺，在此作为参考文献。

适用的多胺还包括聚氧化烯多胺，例如聚氧化烯二胺和聚氧化烯三胺，它们的平均分子量大约 2 0 0 至大约 4 0 0 0，最好是大约 4 0 0 至 2 0 0 0。这些聚氧化烯多胺的例子包括下式代表的那些胺：

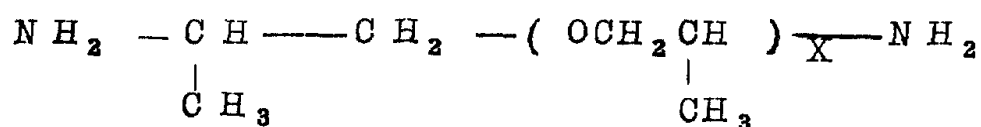


式中 m 的值从大约 3 至大约 7 0，较好的是从大约 1 0 至大约 3 5；以及下式代表的那些胺：

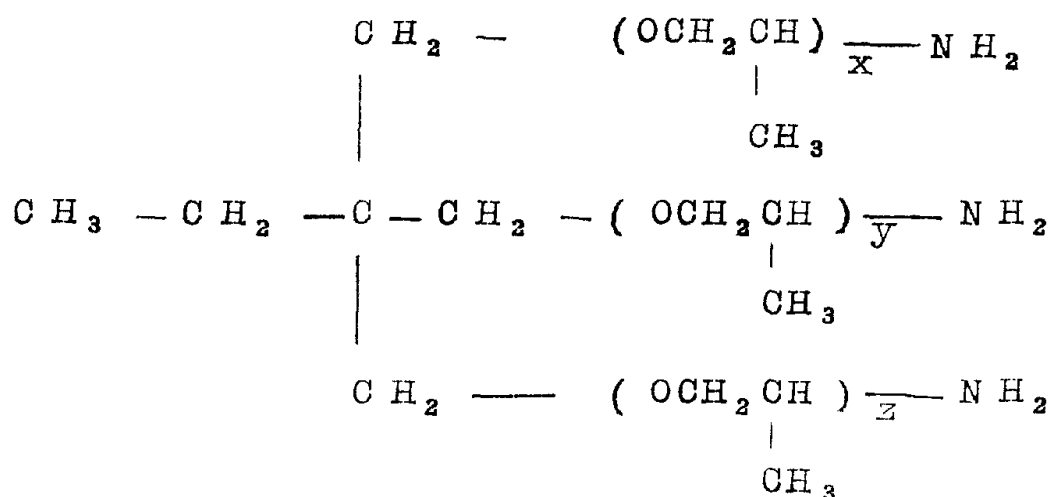


式中 n 是 1 至大约 4 0 的一个数，但须全部 n 的总和为大约 3 至大约 7 0，一般是大约 6 至大约 3 5， R 是一个其价为大约 3 至大约 6 的，碳原子达约 1 0 个的多价饱和烃基。亚烷基可以是直或支链的，含有 1 至大约 7 个碳原子，通常是 1 至大约 4 个碳原子。存在于上式中的各亚烷基可以是相同的或不同的。

这些多胺的更具体的例子包括：



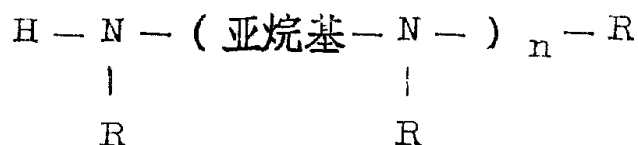
式中 X 的值大约 3 至大约 7 0，最好是大约 1 0 至 3 5；和



式中 $X + Y + Z$ 的总值在大约 3 至大约 30 范围内，最好是大约 5 至大约 10。

有用的聚氧化烯多胺包括聚氧乙烯和聚氧丙烯二胺和平均分子量大约 200 至大约 2000 的聚氧丙烯三胺。市售的聚氧化烯多胺是由杰弗逊化学公司 (Jefferson Chemical Company, Inc) 生产的，其商品名称为杰弗胺 (Jeffamine)。美国专利 3804763 和 3948800 中公开了这些聚氧乙烯多胺，引述于此作为参考文献。

有用的多胺是亚烷基多胺，包括聚亚烷基多胺，将在下面更详细地加以解释。亚烷基多胺包括那些与下式相符的多胺：



式中 n 是从 1 至大约 10，最好是 1 至大约 7；每个 R 分别独立地是氢原子，烃基或具有至大约 700 个碳原子，较好是至大约 100 个碳原子，更好是至大约 50 个碳原子，最好是至大约 30 个碳原子的羟基取代的烃基；“亚烷基”有大约 1 至大约 18 个碳原子，最好是

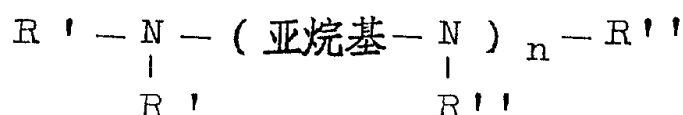
1 至大约 4 个碳原子，较好的亚烷基是亚乙基或亚丙基。有用的亚烷基多胺是那些每个 R 都是氢的亚乙基多胺，特别是亚乙基多胺的混合物更好。这些亚烷基多胺包括亚甲基多胺，亚乙基多胺，亚丁基多胺，亚丙基多胺，戊二烯亚戊基多胺，亚乙基多胺，亚庚基多胺等等。这些胺的高级同系物和有关的氮烷基取代的哌嗪也包括在内。

有用的亚烷基多胺包括亚乙基二胺，二亚乙基三胺，三亚乙基四胺，四亚乙基五胺，五亚乙基六胺，亚丙基二胺，1, 3-丙二胺，六亚甲基二胺，癸二胺，1, 8-亚辛基二胺，二(七亚甲基)三胺，三亚丙基四胺，四亚乙基五胺，1, 3-丙二胺，五亚乙基六胺，二(1, 3-亚丙基)三胺，N-(2-氨基乙基)-哌嗪，1, 4-双(2-氨基乙基)哌嗪等等。由上述两种或两种以上亚烷基胺缩合得到的高级同系物可用作本发明的胺，上述的任何两种或两种以上多胺的混合物也一样。

上述亚乙基多胺在一篇标题为《二胺和高级胺，脂族化合物》(“Diamines and Higher Amines, Aliphatic” Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Kirk-Othmer, Volume 7, pp. 580-602, a Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, 1979)的文章中有详细的描述，这篇文章引述在此作为参考文献。这些化合物最方便的制备方法是用亚烷基氯化物与氨反应，或是用亚乙基亚胺与开环试剂如氨等反应。这些反应导致产生某些亚烷基多胺的复杂混合物，包括环状缩合产物，如哌嗪。

也可以使用含有至少一个烯属聚合物链的脂族亚烷基多胺，这个

链的数均分子量为大约500至大约10000，连接在氮和/或含氨基氮原子的亚烷基的碳原子上。这些脂族亚烷基多胺优选的例子有下面的结构式：



式中R'是氢或数均分子量在大约500至大约10000范围内的聚烯烃；亚烷基是有1至18个，最好是1至大约4个碳原子的亚烷基基团；R''是氢或低烷基，但须至少一个R'或R''是氢，并且至少一个R'是聚烯烃；n是1至大约10。较好的例子包括那些式中一个R'是一个数均分子量在大约500至大约5000范围内的支链烯烃聚合物，并且另一个R'是氢。更好的是一个R'为氢，一个R'为数均分子量为大约600至大约1300的聚丙烯或异丁烯。

与多胺反应的烯烃聚合物(R')包括那些由直链的或支链的链烷烃或链烯烃衍生而来的烯烃聚合物，它们可以有或没有芳族的或脂族的取代基，例如从可能有或没有双键的烯烃聚合物或共聚合衍生而来的那些基团。未取代的链烯基和烷基基团的例子有聚乙烯基，聚丙烯基聚丁烯基，聚异丁烯基，聚乙烯—聚丙烯基，聚乙烯—聚α甲基苯乙烯基及其没有双键的相应的基团。最可取的是聚丙烯基和聚异丁烯基。

R''基团可以是氢，但较好的是低烷基（例如含有至7个碳原子）从甲基、乙基、丙基和丁基中选择更好。

与烯烃聚合物(R')反应的多胺包括伯和仲低分子量脂族多胺，例如亚乙基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、亚丙基二胺、亚丁基

二胺、三甲基-1, 3-丙二胺、四亚甲基二胺、二氨基戊烷或五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、二氨基辛烷、癸二胺及至1.8个碳原子的高级同系物。在制备这些化合物中可以使用同样的胺, 例如: N-甲基亚乙基二胺、N-丙基亚乙基二胺, N, N-二甲基-1, 3-丙二胺、N-2-羟丙基亚乙基二胺、五(1-甲基亚丙基)六胺、四亚丁基五胺、六(1, 1-二甲基亚乙基)七胺、二(1-甲基1, 5-亚戊基)三胺、四(1, 3-二甲基亚丙基)五胺、五(1, 5-二甲基-1, 5-亚戊基)六胺、二(1-甲基-4-乙基亚丁基)三胺、五(1, 2-二甲基-1-异丙基亚乙基)六胺, 四亚辛基五胺等等。

有三胺、四胺和五胺基团的化合物都是可以用的, 因为这些化合物能从聚乙烯多胺工艺混合物中制得, 有经济上的优点。

和烯烃聚合物(R')反应的多胺还可以包括环状多胺, 例如, 有由亚乙基分开的氮原子的脂族多胺在氯化氢存在下被加热时生成的环状多胺。

制取这些脂族亚烷基多胺合适的方法的实例是至少有一个作为取代基的卤原子和作为上文定义的烃链的卤代烃和多胺反应, 多胺基团取代卤原子而生成卤化氢, 然后以适当方法, 例如和过量多胺生成盐, 除去卤化氢。卤代烃和多胺之间的反应最好在溶剂(特别是沸点至少大约为160°C的溶剂)中升温完成。

多卤代烃与有一个以上氮原子适于此反应的多胺之间最好以把交联减少到最少的方式进行反应, 例如使用过量的多胺。

脂族亚烷基多胺也能用低分子量脂族多胺的烷基化来制备。例如, 多胺和烷基卤或卤代烯烃反应, 生成烷基化多胺的同时也生成卤化氢。

卤化氢例如与存在的过量起始多胺生成盐而除去。与这种烷基卤或卤代烯烃和强碱性多胺的反应的同时，烷基卤或卤代烯烃的脱卤作用可能作为付反应出现，以至形成付产物烃类。

可以使用烷氧基化亚烷基多胺（如， $N, N - (2\text{-乙醇-}1, 2\text{-乙二胺})$ ）。制备这样的多胺可以采用亚烷基胺（如 $1, 2\text{-乙二胺}$ ）与一个或多个2到大约20个碳原子的烯化氧（如，环氧乙烷， 1-十八碳烯化氧 ）反应。也可以使用类似的烯化氧—链烷醇胺反应产物，例如，上面所说的伯、仲或叔链烷醇与环氧乙烷，环氧丙烷或更高的环氧化物以 $1:1$ 或 $1:2$ 摩尔比反应生成的产物。进行这样反应的反应物的比例和温度对本专业熟练技术人员是已知的。

烷氧基化亚烷基多胺的具体例子有 $N - (2\text{-羟乙基})$ 亚乙基二胺， $N, N - \text{双}(2\text{-羟乙基}) - 1, 2\text{-乙二胺}$ ， $1 - (2\text{-羟乙基})$ 哌嗪，单（羟丙基）取代的亚乙基三胺，二（羟丙基）取代的四亚乙基五胺， $N - (3\text{-羟丁基}) - \text{四亚甲基二胺}$ 等。由上述羟亚烷基多胺通过氨基或羟基进行缩合得到的更高一级的同系物同样可以使用。通过氨基缩合结果在除去氨的同时得到更高一级胺，而通过羟基缩合结果在除去水的同时得到含有醚键的产物。任何上述所说的两种或两种以上一元或多元胺的混合物也可以用。

在氮原子上有一个或多个羟烷基取代基的羟烷基亚烷基多胺也有用。有用的羟烷基取代的亚烷基多胺包括那些较低的羟烷基取代的亚烷基多胺。这样的羟烷基取代多胺的例子有 $N - (2\text{-羟乙基})$ 亚乙基二胺， $N, N - \text{双}(2\text{-羟乙基})$ 亚乙基二胺， $1 - (2\text{-羟乙基})$ 哌嗪，单羟丙基取代的二亚乙基三胺，二羟丙基取代的四亚乙基五胺， $N - (3\text{-羟丁基})$ 四亚甲基二胺等。如以上所说的羟亚烷基多胺通

过氨基或通过羟基缩合所得的较高的同系物同样有用。通过氨基缩合结果在除去氨的同时得到较高的胺，而通过羟基缩合结果在除去水的同时得到含醚键的产物。

反应物 (C):

酸和生成酸的化合物 (C) 可以是任何无机酸、有机酸或能与多胺 (B) 形成盐的成酸的化合物，以及上述任何一种酰化剂 (A)。

所用无机酸的实例包括硝酸、亚硝酸、硫酸、亚硫酸、盐酸、硅酸、硼酸、高氯酸、氯酸、亚氯酸、次氯酸、高锰酸、铬酸、重铬酸、氢氟酸、氢硼酸、氢碘酸、氢硫酸等。

也可使用含磷酸类和生成含磷酸的化合物。生成含磷酸的化合物包括含磷的酸、酸酐、酯和卤化物。含磷酸类包括磷酸、亚磷酸、氧膦酸 (包括次膦酸 和 卑膦酸) 和膦酰基酸 (包括膦酸和亚膦酸)。含磷的酸还包括含氧磷的酸、含硫磷的酸，以及含氧硫磷的酸 (即又含氧又含硫的含磷酸)。因而，一般意义上所用的“磷酸”表示由磷酸 (H_3PO_4)、四硫代磷酸 (H_3PS_4)、一硫代磷酸 ($\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$)、二硫代磷酸 ($\text{H}_2\text{PO}_2\text{S}_2$)、和三硫代磷酸 (H_3POS_3) 组成的一类化合物。还可以进一步把既含氧又含硫的酸按氧和硫与酸上磷原子连接的方式表示出来。这里使用的命名原则基本上按照“American Chemical and Engineering News” VOL. 30, NO. 43, 1952. 10. 27 所推荐的原则。举例来说，按照这个命名原则，硫原子只连在磷原子上 [即 $-\text{P}(\text{S})(\text{OH})$] 的一硫代磷酸是一种磷硫羧酸，而硫原子既连到磷原子上又连到氢原子上的异构体 [即 $-\text{P}(\text{O})(\text{SH})$] 是一种磷酸羟酸。按照这个命名原则，只有在用做一般表示方法时才承认硫的类似物的内含，而把

特定的二辛基磷酸只看做是含氧酸的化合物，即

$(C_8H_{17}-O)_2P(O)(OH)$ 。因此二烷基(AIR)磷酸化合物，即磷酸二烷基酯应包括：二烷基磷酸 $[(AIR-O)_2P(O)(OH)]$ ；二烷基四硫代磷酸 $[(AIR-S)_2P(S)(SH)]$ ；O，S-二烷基硫代磷硫羧酸 $[(AIR-O)(AIR-S)P(S)(OH)]$ ；O，S-二烷基硫代磷硫羧酸 $[(AIR-O)(AIR-S)P(O)(SH)]$ ；O，S-二烷基三硫代磷酸 $[(AIR-O)(AIR-S)P(S)(SH)]$ 等等。与此类似，二芳基(Ar)次磷酸包括：二芳基次膦酸 $[Ar_2P(O)(OH)]$ ；二芳基二硫代次膦酸 $[Ar_2P(S)(SH)]$ ；二芳基硫羧次膦酸 $[ArP(S)(OH)]$ ；二芳基硫羧次膦酸。

有机磷酰基和氧磷基酸的具体实例包括：二苯基次膦酸、二萘基二硫代次膦酸、二庚基次膦酸、二(庚基苯基)卑膦酸、二(氯癸基)次膦酸、苯基膦酸、苯基亚膦酸、苯基一硫代膦酸、 α -蒎烯和五硫化二磷反应得到的酸、分子量为1000的聚异丁烯和五硫化二磷反应得到的酸、分子量为500的聚异丁烯与三氯化磷和氧反应得到的酸、以及双-(邻、对-二氯苯)硫代膦酸。

也可使用含磷的酸、酸酐、酯和卤化物。用五氧化二磷、五硫化二磷、七硫化磷、三硫化四磷、氧硫化磷就可说明。二苯基次膦酸、O，O-二辛基二硫代磷酸、二萘基二硫代次膦酸等的酸酐可做为有机含磷酸酸酐的实例。含磷酸的氯化物包括诸如三氯化磷、五氯化磷、硫代三氯化磷、三溴化磷、二苯基次膦酰氯、二氯苯基硫代次膦酰氯、O，O-二苯基硫代膦酰氯、苯基膦酰二氯、二苯基卑膦酰氯、二苯基三氯化磷、二苯基硫代次膦酰溴等。

含磷酸的酯可以是完全酯化的，也可以是部分酯化的酸，后者为

酸性酯，即至少有一部分酸未被酯化，这可用磷酸或亚磷酸的一元或二元酯以及膦酸或亚膦酸的一元酯来说明。酯基部分可由烃或通常含有30个以下碳原子，最好是大约1—24个脂族碳原子的主链烃基基团衍生制得。这些基团可用下面的例子说明：甲基、乙基、氯甲基、邻-氯苯基、对-溴苯基、 α -氯萘基、 β -庚基萘基、邻、对-二甲氧基苯基、甲苯基、异丁基、十八烷基、4-氯-2-十七烷基、二十烷基、萘基、苯甲基、氯苯甲基、 α -苯基乙基、环己基、环戊基、2-甲基环己基、由分子量1500左右的聚丙烯衍生制得的烃基、由分子量5000左右的聚异丁烯衍生制得的烃基、二十二烷基、十八烷酰基、油基、烯丙基、炔丙基、邻-庚基苯基、2,4,6-三甲苯基、 α -巯基苯基、间-硝基苯基、甲氧基四乙氧基甲基、10-酮基-1-十八烷基，以及聚异丁烯（分子量约为1000）取代的苯基、联苯基、5-萘基-2-癸基、10-甲苯基-1-硬脂酰基和9,10-二氯代硬脂酰基。

所用的酯包括：磷酸甲酯、磷酸二甲酯、磷酸三甲酯、硫代磷酸甲酯、磷酸羧酸的O-甲酯、磷酸二环己酯、二硫代磷酸的O,O-二环己酯、四硫代磷酸的二环己酯、一硫代磷酸的O-环己酯-S-癸酯、磷硫羧酸的O,O-二苯酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、亚磷酸双十八烷基酯、亚磷酸三萘酯、磷酸三萘酯、磷硫羧酸的O,O-二萘酯、磷硫羧酸的O,O-二萘酯、磷酸二庚基苯基酯、亚磷酸双（二氯苯基）酯、磷硫羧酸的S-苯甲基酯、二硫代磷酸的S,S-二（苯基乙基）酯、二硫代磷硫羧酸的O,S-二癸酯、二硫代磷硫羧酸的S,S-双十二烷基酯、四硫代磷酸二苯酯、磷硫羧酸的O-十二烷基-S-苯基酯、二硫代磷酸O,O-二异辛

酯、磷酸二(硝基苯基)酯、二硫代磷酸的 O, O -二(硝基苯基)酯、二硫代磷酸的 O, O -二(甲氧基苯基)酯、二硫代磷酸的 O, O -二(甲氧基苯基)酯、磷酸二〔庚基苯基-($O-C_2H_4$) $_2O$]酯、磷酸的二〔-甲基-(O -丙基) $_{15}$]酯、磷酸的十二烷基十八烷基酯、磷酸的二(4-酮基-1-十二烷基)酯、二苯基次膦酸甲酯、二硫代二苯基次膦酸乙酯、二萘基次膦硫羧酸环己酯、二环己基一硫代次膦酸辛酯、甲基膦酸二甲酯、乙基膦硫羧酸二甲酯、环己基膦酸十二烷基酯、二(庚基苯基)卑膦酸叔丁酯、三硫代苯基膦酸二苯酯、苯基亚膦酸二苯酯、磷酸的二(聚异丁烯取代的苯基)酯(聚异丁烯的数均分子量约为1500)、二硫代磷酸的 O, O -(聚丙烯取代的萘基)酯(聚丙烯数均分子量约为300)、以及磷酸的油醇酯。

磷酸和硫代磷酸的酯可通过酚或醇与磷酸、硫代磷酸、或酸酐，如五氧化二磷、五硫化二磷、氧硫化磷反应制得。反应通常在大约 $50^{\circ}C$ 以上，最好在 $80-150^{\circ}C$ 之间，将反应物混合就简单地完成了。但在很多实例中，磷酸酯在高温下趋于分解，因此，常常要求避免反应混合物过长地置于大约 $150^{\circ}C$ 以上的温度。为了促进反应物的混合和控制温度，在反应中可以使用溶剂。这些溶剂可以是：苯、粗汽油、氯苯、矿物油、煤油、环己烷或四氯化碳。在醇或酚与磷酸的酯化反应中，能与水形成低沸点共沸物的溶剂更有助于去除水分。反应物的相对量会影响所得酯的种类，举例来说，等摩尔的醇和磷酸反应趋于生成磷酸的一元酯；而当反应混合物中反应物醇过量1摩尔时，产物中二酯和三酯的比例将会提高。在大多数情况下，反应产物是酸的一元、二元和三元酯的混合物。

醇或酚与五硫化二磷反应通常会生成二磷代磷酸的 O, O -二酯。在这样的反应中，1摩尔五硫化二磷需要4摩尔的醇或酚，反应在大约 $50 - 250^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内完成。 O, O -二正己基二硫代磷酸的制备方法包括：五硫化二磷与4摩尔的正己醇在 100°C 左右反应约2小时，反应放出硫化氢，残余物是已知结构的酸。用水或蒸汽处理二硫代磷酸，除去一个或二个硫原子，使产物转化成相应的一硫代磷酸或磷酸。

四硫代磷酸酯的制备，首先将硫醇或硫酚与 PSCl_3 和 PSBr_3 反应生成一种中间体，它或者是三硫代磷酸的卤化物，或者是四硫代磷酸的三酯，接着，将中间体与硫化氢或氢硫化钠反应，用水或蒸汽处理四硫代磷酸酯可得到三硫代磷酸酯。

醇或酚与含磷酸类或三卤化磷，如三溴化磷、三氯化磷反应得到含磷酸的酯，并且上面已经提到，要得到高产率的含磷酸酯，通常要小心仔细地控制反应条件，如低温。在其它条件下，醇或酚与三卤化磷反应会生成磷酸或酯，这些酯很容易重排为磷酸类和酯类化合物。

次膦酸、卑膦酸、膦酸和亚膦酸的酯可用酸或酸酐与醇或酚直接酯化制取，或者用酸的卤化物与醇或酚反应制取，也可以用这些酸的盐，如钠盐或铵盐与适当的卤化烃反应制取。含磷酸类及其酸酐和酯的制备方法是现有技术，在此就不作进一步的详细讨论了。

磺酸类和能生成磺酸的化合物也可使用。磺酸类化合物可用分子式 $\text{R}^1 (\text{SO}_3\text{H})_r$ 或 $\text{R}^2_x \text{T} (\text{SO}_3\text{H})_y$ 表示。分子式中的 R^1 是烃基，最好是含有高达约60个碳原子的脂族或脂族取代的环脂烃基。当 R^1 是脂族时，通常至少含有15个碳原子，当 R^1 是脂族取代的环脂基团时，脂族取代基通常含有的碳原子总数至少约为12。 R^1

的实例包括：烷基、链烯基和烷氧基烷基、脂族取代的环脂基团，其中脂族取代基为烷基、链烯基、烷氧基、烷氧基烷基、羧基烷基等。一般来说，环脂族的环是由环烷或环烯，例如环戊烷、环己烷、环己烯、环戊烯衍生制得的。 R^1 的具体实例包括：十六烷基环己基、月桂基环己基、十六烷氧基乙基、十八烯基以及由石油衍生得到的基团、饱和的和不饱和的石蜡、在每个烯烃单体单元上含有大约 1—8 个碳原子的单烯烃类或二烯烃类聚合物。 R^1 也可以包括其它取代基，如苯基、环烷基、羟基、巯基、卤代基、硝基、氨基、亚硝基、低级烷氧基、低级烷巯基、羧基、烷氧羰基、氧代或硫代、或接续基团，如 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、只要不破坏它们基本的脂族特性的基团。

R^2 最好是含有约为 4—60 个碳原子的烃基。 R^2 最好是脂族的烃基，如烷基或烯基。而且也可以是含有上面所列举的、基本上能保持烃基特性的那些取代基或接续基团，一般地， R^1 和 R^2 中含有的非碳原子不得超过其总重量的 10%。

T 基团是由苯、萘、蒽或联苯等芳香烃，或由吡啶、吡咯或异吡咯等杂环化合物衍生得到的环状核，T 通常是芳烃环，尤其多是苯环或萘环。

注脚 x 至少是 1，一般是 1—3；注脚 r 和 y 每分子平均值约为 1—4，一般是 1。

所说的磺酸类包括：石油磺酸、矿脂磺酸、一元或多元石蜡取代的萘磺酸、十六烷基氯苯磺酸、十六烷基苯酚磺酸、十六烷基苯酚二硫代磺酸、十六烷氧基辛酰基苯磺酸、双十六烷基硫代蒽磺酸、二月桂基 β -萘磺酸、二辛酰基硝基萘磺酸、石蜡磺酸、不饱和石蜡磺酸、羟基取代的石蜡磺酸、四异丁烯磺酸、四戊烯磺酸、氯取代的石蜡磺

酸、亚硝基取代的石蜡磺酸、石油萘磺酸、十六烷基戊基磺酸、月桂基环己基磺酸、一元或多元石蜡取代的环己基磺酸、后一十二烷基苯磺酸、“二聚烷基化物”磺酸等，这些磺酸都是已知的，无须在此进一步讨论。

能生成磺酸的化合物包括它们的金属盐，如碱土金属、锌、铅盐、铵盐或胺盐类（如乙胺、丁胺或亚乙基多胺盐类），以及酯类，如乙酯、丁酯和甘油酯。

含氮乳化剂的形成

制备含氮乳化剂最好是先把酰化剂（A）和多胺（B）进行反应生成含氮中间体，接着使所述含氮中间体和酸或能生成酸的化合物（C）反应。制备这些乳化剂的另一方法是：将酰化剂（A）和酸（C）制成混合物，再使混合物和多胺（B）反应。另一个方法是先使多胺（B）和酸（C）进行反应，接着再和酰化剂（A）反应。

在制备含氮乳化剂时，采用的反应物比例可以在一个很宽的范围內变化。一般，对1当量的酰化剂（A）来说，在反应混合物中至少约有0.5当量的多胺（B），而1当量多胺（B）需要大约0.1~1或者更多的酸（C）。对1当量酰化剂（A），多胺的上限约为2当量。对1当量酰化剂（A）来说，反应物的量最好是约为1—2当量的多胺（B）、约0.1—2当量的酸（C）。

酰化剂的当量数取决于具有的羧基官能团总数。在测定酰化剂（A）的当量数时，不能作为羧酸酰化剂的那些羧基官能团不计在内。但是，一般来说，酰化剂中有一个羧基，就有一当量的酰化剂（A）。例如，由1摩尔的烯烃聚合物和1摩尔的马来酸酐反应得到的酸酐有2个当量数。利用常规技术很容易测定羧基官能团的数目（如酸值、

皂化值)。因此,酰化剂(A)的当量数可以很容易用一种熟练的技术测定。

多胺(B)的当量是多胺的分子量除以分子中氮的总数。这样,辛胺的当量就等于它的分子量,乙二胺的当量等于分子量的一半。作为商品使用的多亚烷基多胺混合物的当量可用氮的分子量(14)除以多胺的含氮百分数(N%)来确定,这样,一个含氮百分数(N%)为34的多胺混合物,其当量为41.2。

当酸(C)是一种酰化剂(A)时,其当量与前面所讨论的酰化剂(A)的当量相同。当酸(C)是一种无机酸时,其当量等于它的分子量。含磷酸或生成含磷酸的化合物,其当量是它们的分子量除以所含磷酸基或磷酸衍生基团的数目。磺酸和生成磺酸的化合物,其当量是它们的分子量除以所含磺酸基或磺酸衍生基团的数目。因此,一个单磺酸的当量等于它的分子量。

本发明中制备含氮乳化剂的反应温度是不严格的。一般,从20℃左右到具有最低分解温度的反应物或反应产物的分解温度均可使用。但优先选用的是约50℃以上,更常用的是100℃左右到250℃左右。

当要求通过酰化剂(A)和多胺(B)反应制备初始含氮中间体时,将一种或多种酰化剂和一种或多种多胺的混合物选择在普通的液体中,或者选择在实际上是惰性有机液体溶剂/稀释剂中加热。如前面所述,反应温度一般高于50℃左右,直到任一反应物或反应产物的分解温度。酰化剂(A)和多胺(B)起反应时,每消耗1当量的酸,同时会产生1摩尔的水。在高于100℃左右,最好是在大约150℃时加热产物会有助于除去所生成的水;在加热的同时,用惰

性气体，如氮气吹反应混合物会有助于除去水；同样，使用与水形成共沸物的溶剂也有助于除去水。这样的溶剂有苯、甲苯、石脑油、正己烷、二甲苯等等。使用这些溶剂能在较低温度下，如80℃时除去水。

酰化剂(A)与多胺(B)生成初始含氮中间体的反应，可以用众所周知的酰化胺制备技术，在此没有必要进一步讨论此反应而不适当地延长这份说明书。本发明引用了美国专利3,172,892、3,219,666、3,272,746、和4,234,435，关于酰化剂同多胺反应所使用的方法参照了这几篇专利公开的内容。

按照本发明，在组分(A)、(B)、(C)每两者之间的反应产物最好至少含有某种盐，以使所述产物作为乳化剂是有效的。没有与酰化剂(A)起反应的多胺中的氮原子含量，优先选用的是大约10%—100%，更优先选用的是大约30%—100%，50%—100%，更进一步优先选用的是大约70%—100%，这些氮原子能与酰化剂反应生成与酸或成酸化合物(C)键合的盐。

下面1—18的实例说明了所用含氮中间体的初始制备。这些中间体组合物也可以称为“酰化胺”。在下面的实例中以及在说明书和权利要求中，除非有其它指示，所有的份数和百分数都是以重量计，温度是摄氏度数。

例 1

用140份甲苯、400份皂化值为109的聚异丁烯基琥珀酸酐(由分子量为850左右聚异丁烯制备，分子量测定方法为气相渗透压法)和63.6份亚乙基胺混合物组成混合物，其中亚乙基胺混合物的组成按化学计算与四亚乙基五胺的平均组成相当。将此混合物

加热至 150°C ，除去水/甲苯共沸物，然后将反应混合物在减压条件下加热至 150°C ，直至甲苯停止蒸出。残余的酰化多胺的含氮量为 4.7%。

例 2

在加热至 110°C — 150°C 的 1133 份商品二亚乙基三胺中，用 2 个多小时的时间，缓慢地加入 6820 份异硬脂酸，并使该混合物在 150°C 保持 1 小时，再加热至 180°C 保持 1 个多小时，最后再加热至 205°C 保持半个多小时。在整个加热期间，用氮气吹混合物以去除挥发物。将混合物在 205 — 230°C 下保持总时间为 11.5 小时，然后在 230°C /20 毫米汞柱下汽提以得到所要求的、含氮量为 6.2% 的残余物酰化多胺。

例 3

在 205 份加热至 75°C 的商品四亚乙基五胺中加入 1000 份异硬脂酸，同时用氮气吹扫，并将混合物温度保持在大约 75 — 110°C 。然后将混合物加热至 220°C ，并保持这个温度直到混合物酸值小于 10。在冷却至约 150°C 以后，过滤混合物，滤出液就是所要求的、含氮量为 5.9% 左右的酰化多胺。

例 4

将 510 份 (0.28 摩尔) 聚异丁烯 ($M_n = 1845$, $M_w = 5325$) 和 59 份 (0.59 摩尔) 马来酸酐的混合物加热至 110°C 。再将混合物加热至 190°C 保持 7 小时，在此期间，将 43 份 (0.6 摩尔) 气态氯加入到液面以下；再在 190 — 192°C 下用多于 3.5 小时的时间加入 11 份 (0.16 摩尔) 氯气。反应混合物在 190 — 193°C 用氮气吹 10 小时进行汽提，残余物就是

所要求的聚异丁烯取代的琥珀酰化剂，用美国材料试验学会（ASTM）的方法 D-94 测定，其皂化当量值为 87。

将 10.2 份（0.25 当量）、每个分子约有 3-10 个氮原子的商品亚乙基多胺混合物加入到 113 份矿物油和 161 份（0.25 当量）上述取代的琥珀酰化剂中，在 138℃ 制成混合物。将反应混合物加热至 150℃，保持 2 小时，并用氮气吹进行汽提。过滤反应混合物，所得油溶液状的滤液就是目的产物。

例 5

将 242 份（按重量计）（5.9 当量）、含氮量为 34.2% 的商品多亚乙基多胺混合物和 1600 份（2.9 当量）、酸值为 100 的聚异丁烯取代的琥珀酸酐在 150℃ 混合，得到酰化的含氮中间体，其中，聚异丁烯琥珀酸酐是用含氮量大约为 4.5%、分子量为 1000 的氯化聚异丁烯与 1.2 摩尔的马来酸酐在 200℃ 反应制得的。将酰化含氮中间体用矿物油稀释成含氮量为 2.64% 的 60% 油溶液。

例 6

将 248 份（按重量计）矿物油、37 份含氮量为 34% 的商品多亚乙基多胺混合物和 336 份例 1 中的聚异丁烯取代的琥珀酸酐混合物在 150℃ 加热 1 小时，并在 150-155℃ 用氮气吹 5 小时，过滤反应产物，所得到的滤出液含氮量为 2.06%。

例 7

用氯化聚异丁烯和马来酸酐在 200℃ 反应制备聚异丁烯基琥珀酸酐。聚异丁烯基的数均分子量为 850，所得到的烯基琥珀酸酐的酸值为 113（相当于当量为 500）。室温下，在 500 克（1 当

量)的这种聚异丁烯基琥珀酸酐和160克甲苯的混合物中,在15分钟内分批加入共计35克(1当量)的二亚乙基三胺,初始的放热反应使温度上升至50℃,然后加热混合物,从混合物中蒸馏出水—甲苯共沸物。当不再有水蒸出时,在减压条件下,将混合物加热至150℃以除去甲苯。用350克矿物油稀释残余物,测定此溶液的含氮量为1.6%。

例 8

重复例7的步骤,只是以氮当量为基准用亚乙基二胺代替其中的二亚乙基三胺。

例 9

用马来酸酐与氯化的异丁烯和苯乙烯共聚物反应制备取代的琥珀酸酐。共聚物组成按重量比是94份异丁烯单元、6份苯乙烯单元,共聚物的平均分子量为1200,并将其氯化至含氯量为重量的2.8%,所生成的琥珀酸酐的酸值为40。在710克(0.15当量)这种取代琥珀酸酐和500g甲苯中,分批添加22克(0.51当量)六亚乙基七胺。混合物在回流温度下加热3小时,通过共沸蒸馏除去反应中形成的全部水分,然后在150℃/20毫米除去甲苯

例 10

将平均分子量为50,000的聚异丁烯氯化至含氯量为10%(按重量计)。此种氯化聚异丁烯与马来酸酐反应生成相应的聚异丁烯琥珀酸酐,共酸值为24。在70—105℃,于6000克(2.55当量)这种酸酐中,用45分钟以上的时间分批加入108(2.55当量)三亚乙基四胺,所生成的混合物在160—180℃加热4小时,在整个加热过程中都用氮气鼓泡以除去水。除去全部水

以后，过滤反应产物。

例 1 1

含氮量约为 4.7 %、分子量约为 1000 的氯化聚异丁烯与大约 1.2 摩尔的马来酸酐反应制备聚异丁烯取代的琥珀酸酐。用 1647 份 (1.49 摩尔) 聚异丁烯基取代的琥珀酸酐和 1221 份矿物油制成混合物。在搅拌下将此混合物加热至 75 °C，随后，在搅拌下加入 209 份 (2 摩尔) 氨基乙基乙醇胺。用氮气吹混合物并加热至 180 °C 左右，在氮气下保持此温度，使反应中形成的水被除去。在反应器中的残余物就是所要求的含氮组分。

例 1 2

重复例 1 的步骤，只是首先把聚异丁烯取代的琥珀酸酐在 150 °C 用蒸汽处理，使之转化成相应的琥珀酸，并用此方法获得的琥珀酸代替酸酐与多胺进行反应。

例 1 3

重复例 6 的步骤，只是按照化学原理用相应的酸酐的二甲酯代替聚异丁烯取代的琥珀酸酐二甲酯是用酸酐与 2 摩尔甲醇酯化而制得的。

例 1 4

重复例 6 的步骤，只是要按化学原理用相应的琥珀酰氯代替聚异丁烯取代的琥珀酸酐。将酸酐在 120 °C 用蒸汽水解，生成相应的酸，再将酸用五氯化磷处理制得相应的琥珀酰氯。

例 1 5

用 3663 份 (3.3 摩尔) 例 1 1 中制得的聚异丁烯琥珀酸酐和 2442 份稀释油制成混合物，将其搅拌并加热至 110 °C，用 15 分钟以上的时间加入氨基乙基乙醇胺 (343 份，3.3 摩尔)，并

使反应温度达到 125°C 。然后，一边用氮气吹，一边加热混合物至 205°C ，保持2小时以上以除去水。残余物就是含氮量为 1.44% 的目的产物。

例 16

用4440份例11制得的聚异丁烯基琥珀酸酐和1903份煤油制成混合物，并将其加热至 120°C ，随后，用0.4小时以上的时间加入416份（4摩尔）氨基乙基乙醇胺。将混合物在氮气流下加热至大约 200°C ，1小时，并保持在 $200-205^{\circ}\text{C}$ 左右，以除去水分和部分煤油。残余物就是所要求的、含氮量为 1.68% 的含氮组分。

例 17

含有196份（按重量计）矿物油、280份（按重量计）聚异丁烯基（M.W. 1000）取代的琥珀酸酐（0.5当量）和30.8份商品亚乙基多胺的反应混合物，用大约15分钟以上的时间混合，其中，亚乙基多胺的平均组成相当于四亚乙基五胺（0.75当量）。然后将反应混合物加热至 150°C ，保持5个多小时，接着在 $150-155^{\circ}\text{C}$ 下用每小时5份的速率用氮气吹5小时以除去水。过滤此物质以得到目的产物。

例 18

除了酐与胺的当量比是 $1:2$ 之外，重复例17的步骤。

如下实施例 I — XXXIV 说明了本发明组合物中的含氮乳化剂的制备。

实施例 I

在 90°C 下，制备含140份矿物油、174份酸值为105的

聚异丁烯（数均分子量为1000）取代琥珀酸酐和23份硬脂酸的混合物。在80~100℃下，经1.3小时，向这种混合物里加入17.6份总成分相当于四亚乙基五胺总成分的多亚烷基胺的混合物。该反应是放热的，在225℃下，将混合物吹1小时，冷却至110℃并将其过滤，测得滤液含氮量为1.7%，酸值是4.5。

实施例 II

将528克（1当量）实施例I的聚异丁烯取代琥珀酸酐、295克（1当量）酸值为190由妥尔油蒸馏得到的脂肪酸、200克甲苯和85克（2当量）实施例I的多亚烷基多胺混合物相混合得到的混合物，在回流温度下加热，同时通过共沸蒸馏除去水份。用蒸馏蒸出甲苯，将该混合物在180—190℃下加热2小时，然后到150℃/20 mm。测得残余物的含氮量为3.3%，酸值是9.8。

实施例 III

在100—109℃下，制备33.2克（0.93当量）的二亚乙基三胺、100克（2.77当量）的三亚乙基四胺、1000克（1.85当量）实施例I的聚异丁烯取代琥珀酸酐和500克矿物油的混合物，并在160—170℃下加热1小时。将混合物冷却并与266克（1.85当量）2-乙基己酸在75—80℃下混合，所得混合物在160—165℃下加热12小时。当蒸馏时，除去总量为64克的水。用390克矿物油稀释残余物，将其加热至160℃并过滤。测得滤液的含氮量为2.3%。

实施例 IV

在70—85℃下，在15分钟内，将64克（1.5当量）实施例I的多亚烷基多胺的混合物加入到528克（1当量）实施例I

的聚异丁烯取代琥珀酸酐和402克矿物油中的30克(0.5当量)冰醋酸的混合物中。该混合物在210—220℃下,用氮气吹洗3小时,然后加热至210℃/50 mm,将其残余物冷却并在70—90℃下过滤。测得滤液含氮量为2%,其酸值是2。

实施例 V

将1160份例4的油溶液和73份对苯二甲酸的混合物,在150—160℃下,加热4小时左右并将其过滤,其滤液为目的产物。

实施例 VI

将2852份例5的产物和199份(2.7当量)邻苯二甲酸酐的混合物在150—160℃下加热4小时,随后,蒸馏除去水份。

实施例 VII

将例6的产物和9.3份对苯二甲酸的混合物,在155℃下加热0.5小时并将其过滤。滤液是含氮量为2.03%的目的产物。

实施例 VIII

将例7的产物和0.1当量(例7产物中的每一当量氮)2-甲基苯-1,3-二羧酸的混合物,在135℃下,加热3小时,同时蒸出水份。

实施例 IX

将2934克(基于胺含量的5.55当量)例1的酰化氮中间产物的油溶液和230克(2.77当量)对苯二酸混合物,在150~160℃下加热,直到蒸出反应所形成的全部水份为止。其残余物在160℃和5—6 mm·Hg下加热并与141克矿物油混合,将其过滤。该滤液是含氮量为2.47%的60%油溶液的目的产物。

实施例 X

除了每当量酸酐使用 1.5 当量胺反应物之外，按实施例 I 所述制备酰化氯中间产物。将 738 克 (1.05 当量，以存在于中间产物中的胺计算) 中间产物和 11.2 克 (0.13 当量) 对苯二甲酸的混合物，在 140—150 °C 下，加热 2 小时，然后将其过滤。该滤液含氮量为 1.9 %。

实施例 XI

除了在反应混合物中使用 5.6 克 (0.064 当量) 对苯二甲酸之外，重复实施例 X 的步骤。于是得到含氮量为 2 % 的目的产物。

实施例 XII

除了使用 1,6-萘二羧酸 (7.5 克, 0.09 当量) 代替对苯二甲酸和使用酰化氯中间产物用量为 492 克 (0.725 当量) 之外，重复实施例 X 的步骤。于是得到含氮量为 1.9 % 的产物。

实施例 XIII

接着实施例 I 的步骤，由 1.4 当量的工业用多亚乙基多胺和 1 当量聚异丁烯取代琥珀酐制备酰化氯中间产物。在室温下，将 74 克邻苯二甲酸酐加入到 2000 克的中间产物的 60 % 油溶液中，便发生一种轻微的放热反应。在 200—210 °C 下，将反应混合物加热 10 小时，同时蒸出水份，过滤残余物，其滤液含氮量为 1.84 %。

实施例 XIV

在 60 °C 下，制备 526 克 (1 当量) 实施例 I 的聚异丁烯取代琥珀酸酐、73 克 (1 当量) 邻苯二甲酸酐和 300 克二甲苯的混合物。在 60—90 °C 下，向这种混合物中加入 84 克 (2 当量) 含氮量为 73.4 % 且当量为 4.2 的工业用多亚乙基多胺混合物。在 140

—150℃下，将该混合物加热，同时蒸出18克水。其残余物与455克矿物油混合，并加热至150℃和20 mm·Hg，以便蒸出所有的挥发组分，然后将其过滤。滤液是一种含氮量为2.35%的60%油溶液的产物。

实施例 XV

除了反应混合物是由790克(1.5当量)聚异丁烯取代琥珀酸酐、36.5克(0.5当量)邻苯二甲酸酐和84克(2当量)多亚乙基多胺组成之外，重复实施例XIV的步骤。其产物是具有含氮组分的60%油溶液，含氮量为1.27%。

实施例 XVI

除了在150℃下，用蒸汽处理，首先将聚异丁烯取代琥珀酸酐转化成相应的琥珀酸，并用如此生成的琥珀酸代替多胺与邻苯二甲酸酐反应中的酸酐之外，重复实施例VI的步骤。

实施例 XVII

在250℃下，用1摩尔分子量为1200且含氮量为3%的氯化石油润滑油与1.5摩尔马来酸二甲酯反应，制备取代的琥珀酸二甲酯。在25℃下，制备2当量上述琥珀酸酯、10当量四亚丙基五胺和1当量对苯二甲酸的混合物，将其在150—180℃下，加热6小时，同时蒸出所有的挥发组分，然后过滤。该滤液为目的产物。

实施例 XVIII

在100℃下，将N—十八烷基丙邻二胺(1当量)与0.5当量对苯二甲酸一起加热1小时。然后在150—190℃下，将上述中间产物与2当量取代琥珀酸一起加热，以便形成目的产物，而该取代琥珀酸是由分子量为2500且含氮量为2.3%的1摩尔氯化聚

丙烯与 2 摩尔马来酸在 $120 - 200^{\circ}\text{C}$ 下反应得到的。

实施例 XIX

除了以化学当量为基准，用相应的琥珀酸单氯化物代替取代琥珀酸之外，重复实施例 XVIII 的步骤。

实施例 XX

将 124.5 份间苯二甲酸分几次加入到由实施例 II 得到的产物中。该混合物加热至 200°C ，并保持在此温度下，直到没有水蒸出为止。将混合物过滤，以便得到含氮量为 1.7 % 的目的产物。

实施例 XXI

除了用等量的邻苯二甲酸酐代替间苯二甲酸之外，重复实施例 XX 的步骤。

实施例 XXII

除了用等量的异硬脂酸来代替间苯二甲酸之外，重复实施例 XX 的步骤。

实施例 XXIII

除了用等量四丙烯基取代琥珀酸代替间苯二甲酸之外，重复实施例 XX 的步骤。

实施例 XXIV

除了用等量的由氯化聚异丁烯和丙烯酸以当量比 1 : 1 进行反应制备的并具有平均分子量大约为 980 的酸代替取代琥珀酸酐之外，重复实施例 IX 的步骤。

实施例 XXV

将己二酸 (36.5 份, 0.25 摩尔) 加入到 96.5 份 (0.5 摩尔) 在例 15 中制备的酰化胺中。该混合物保持在大约 120°C 下。

然后在氮气气氛中，在 0.5 小时内，将混合物加热到大约 200 °C，并在氮气气氛中，在大约 200 — 210 °C 下再保持 2 小时，同时收集水份，过滤反应混合物。其滤液是含氮量为 1.41 % 的目的产物。

实施例 XXVI

将对苯二甲酸 (62.2 份, 0.375 摩尔) 加入到 1448 份 (0.75 摩尔) 的在例 15 中制备的酰化胺的油溶液中。该混合物大约经 3 小时，加热到大约 225 °C，同时收集水份。然后，在 1 小时内将温度升至 235 °C，并在 235 — 240 °C 下保持大约 3 小时，同时收集另外的水份。待冷却至大约 210 °C 之后，在搅拌下加入一种滤液，并将其过滤。滤液是含氮量为 1.41 % 的目的产物。

实施例 XXVII

在 120 °C 下，将邻苯二甲酸酐 (74 份, 0.5 摩尔) 加入到 1930 份 (1 摩尔) 例 15 中制备的酰化胺中。然后，该混合物在氮气气氛中加热至 200 °C，并在大约 205 — 210 °C 下保持大约 2 小时，同时除去水份，将混合物过滤。其滤液是含氮量为 1.45 % 的目的产物。

实施例 XXVIII

除了用 83 份 (0.5 摩尔) 间苯二甲酸代替邻苯二甲酸酐之外，重复实施例 XXVII 的步骤。用此方法得到的产物含氮量 1.41 %。

实施例 XXIX

在 120 °C 下，将 83 份 (0.5 摩尔) 间苯二甲酸加入到 166 份 (1 摩尔) 由例 15 制备的酰化胺中。该混合物在氮气气氛中加热至大约 200 — 210 °C，并在此温度下保持大约 1 小时，同时收集水份，将混合物过滤。其滤液是含氮量为 1.62 % 的目的产物。

实施例 XXX

在搅拌下，将1654克（1.30当量）例17的产物加热至107℃，经30分钟，加入361克（1.236当量）Unitol DSR-90（Union Camp公司产品，被认为是一种妥尔油酸）。该混合物在104—110℃下加热3—3.5小时，以便形成目的产物。

实施例 XXXI

在搅拌下，将1272.1克（1.0当量）例17产物加热至106℃。经15分钟，加入196.8克（0.7当量）Unitol DSR-90。该混合物在102—110℃下加热1.5小时，以便形成目的产物。

实施例 XXXII

在搅拌下，将2000克（1.572当量）例17产物加热至100℃。经35—40分钟，加入73.36克（1.572当量）正磷酸。由于放热使混合物的温度升至113℃。该混合物在100—113℃下，加热1小时，以便形成目的产物。

实施例 XXXIII

在搅拌下，将1602.8（2.0当量）例18产物加热到104℃。经45分钟，加入393.6克（1.4当量）Unitol DSR-90。该混合物在100—109℃下，加热1.5小时。加入76.0克稀释油，以便形成目的产物。

实施例 XXXIV

在搅拌下，将691.90克（1.258当量）聚异丁烯（M·W·950）取代琥珀酸酐和647.60克稀释油的混合物

加热至81℃。经5分钟，向其中加入131.50克（3.145当量）具有其平均组分与四亚乙基五胺混合物相当且含氮量为33.4%的工业用亚乙基多胺的混合物。用氮气以每小时1.0标准立方英尺的流量吹该混合物，将其加热并在189—191℃下保持4小时。将混合物冷却至57℃，并添加399.75克（1.369当量）Unitol DSR—90。该混合物在55—62℃下保持1.25小时，以便形成目的产物。

水不混溶性有机液体：

可用于本发明爆炸组合物的水不混溶性有机液体，可以是在40℃下其粘度值从大约20 SUS（赛波特通用秒数）至大约2500 SUS的烃油。具有润滑粘性（如SAE 5—90级）的矿物油是可使用的。各种来源的油，包括天然油和合成油及其混合物都可使用。

天然油包括动物油和植物油（例如，蓖麻油、猪油）以及烷烃的、环烃的或混合烷烃—环烃类型的溶剂精制或酸精制矿物润滑油。从煤或页岩得到的油也是可使用的。合成油包括烃油和卤代烃油，例如，聚合的和共聚的烯烃（如聚丁烯、聚丙烯、丙烯—异丁烯共聚物、氯化聚丁烯等）；烷基苯（如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、双—（2—乙基己基）苯等）；聚苯（如联苯、三联苯、烷基化聚苯等）以及诸如此类的物质。

另一类适宜使用的合成油包括二羧酸（例如，邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、己二酸、亚油酸二聚物、丙二酸、烷基丙二酸、链烯基丙二酸等）与各种醇（例如，丁醇、己醇、十二烷醇、2—乙基己醇、1，2—亚乙基二醇、二甘醇单醚、丙二醇、季戊四醇等）形成的酯。这些酯的具体

例子包括：己二酸二丁酯、癸二酸双（2-乙基己基）酯、富马酸二正己基酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二异辛酯、壬二酸二异癸酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二癸酯、癸二酸双二十烷基酯、亚油酸二聚物的2-乙基己基双酯、由1摩尔癸二酸与二摩尔四甘醇和2摩尔2-乙基己酸反应所得到的混合酯等。

用作合成油的酯也包括那些由 C_5 至 C_{12} 的一元羧酸和多元醇以及多羟基醚类化合物如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇等组成的酯。

硅基油如聚烷基、聚芳基、聚烷氧基或聚芳氧基硅氧烷油和硅酸酯油构成了另一类可使用的油。这些油包括：硅酸四乙基酯、硅酸四丙基酯、硅酸四-（2-乙基己基）酯、硅酸四-（4-甲基己基）酯、硅酸四-（*p*-叔丁苯基）酯、己基-（4-甲基-2-戊氧基）二硅氧烷、聚（甲基）硅氧烷和聚-（甲基苯基）硅氧烷等。其它有用的油包括含磷酸的液态酯（如磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯、癸烷膦酸的二乙酯等）和聚四氢呋喃等。

上述类型的未精制的、精制的和再精制的油（及其它们的混合物）都可使用，未精制油是那些未经进一步提纯处理而直接来自天然或合成的油，例如，直接由于馏处理得到的页岩油、直接由蒸馏得到的石油润滑油或直接由酯化工艺得到的酯油以及未经进一步处理就使用的油应是未精制油。精制油与未精制油相似，只是为了改善其一种或多种性能，而经过一步或多步提纯处理。很多这样的提纯工艺方法对本技术领域的熟练的技术人员都是已知的，例如，溶剂萃取、蒸馏、酸或碱的提取、过滤、渗滤等。再精制油是通过采用相似于已经使用的精制油的精制方法得到。这样的再精制油也被称为再生油或再处理油。

并经常通过为除去多余添加物和油断裂产物的工艺方法进行另外的处理。

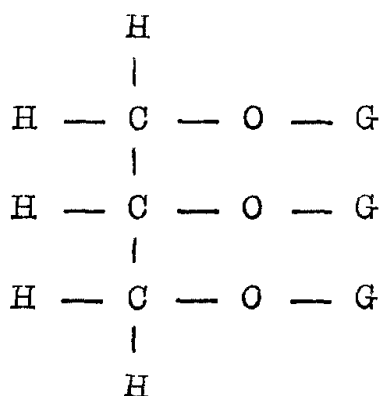
供氧组分:

供氧组分最好是一种供氧盐，如铵、碱或碱土金属的硝酸盐、氯酸盐、高氯酸盐及其混合物。实例包括硝酸铵、硝酸钠、硝酸钙、氯酸铵、高氯酸钠和高氯酸铵。特别优先选用的是硝酸铵。硝酸铵与硝酸钠或硝酸钙的混合物也是优先选用的。

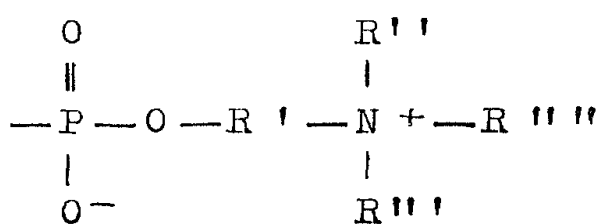
乳化稳定剂:

本发明的乳剂含有至少一种用来稳定乳剂的乳化稳定剂的有效量。许多这样的乳化稳定剂在本技术领域是已知的。可使用的乳化稳定剂包括在其取代基上具有至少大约 50 个脂族碳原子的至少一种实质上饱和的烃基取代琥珀酸与多元醇反应形成的酯。这些酯公开在作为本文参考文献的美国专利 3, 255, 108 中。

另一类乳化稳定剂是磷脂，特别是那些具有如下结构式的磷脂，



其中，G 是从具有如下的结构基团的脂酰基团和含磷基团中选择的，



其中， R' 是具有1至大约10个碳原子的低级亚烷基， R'' 、 R''' 和 R'''' 是具有1至大约4个碳原子的低级烷基，而且至少有一个但不多于两个所说的含磷基团的G基团。脂酰基团很大一部分取自在其脂肪基团中具有大约8至大约30个碳原子的脂肪酸，如辛酸、硬脂酸、油酸、棕榈酸、二十二烷酸、十四烷酸和油硬脂酸。特别理想的基团取自那些工业用脂肪族化合物，如豆油、棉籽油和蓖麻油。一种可使用的磷脂是大豆卵磷脂，它详细描述在作为本文参考文献的化学百科全书中（Kirk 和 Othmer，14卷，250—269页，1981）。

乳化稳定剂可以是脂族二元醇或脂族二元醇的单芳基醚。脂族二元醇可以是聚亚烷基二醇，更好的聚亚烷基二醇是其中的亚烷基是具有1至大约10个碳原子的低级亚烷基。于是，脂族二元醇的实例有1，2—亚乙基二醇、1，3—丙二醇、丙二醇、1，4—丁二醇、1，2—丁二醇、2，3—丁二醇、1，4—丁二醇、1，6—己二醇或诸如此类的脂族二元醇。醚的具体实例包括乙二醇的单苯基醚、三甘醇的单一（庚基苯基）醚、三缩四丙二醇的单一（2—辛基— β —萘基）醚、七缩八丙二醇的单一（取代聚异丁烯（分子量为1000）苯基）醚和多缩丁二醇的单一（O。P—二丁基苯基）醚、1，3—丙二醇的单一（庚基苯基）醚和四—1，3丙二醇的单一（3，5—二辛基苯基）醚等。单芳基醚是由酚的化合物，如烷化酚或萘酚，与

一个或多个摩尔的环氧化物，如环氧乙烷、氧化丙烯、氧杂环丁烷或2,3-环己烷经缩合而得到。由碱性催化剂如碱、碱土金属的氢氧化物、醇化物或酚盐促进了缩合反应的进行。进行缩合反应的温度可以在很宽的范围内变化，例如，可以从室温至大约250℃，通常最好是50—150℃。多于1摩尔的环氧化物可与酚的化合物缩合，以便在产物的分子结构中含有一个或多个来自环氧化物的基团。极性取代的烯化氧如表氯醇或表溴醇对制备单一芳基醚产物同样是可用的，该产物也可以用作本发明中的乳化稳定剂。

还可以用作乳化稳定剂的是其烷基如辛基、壬基、十二烷基、二十二烷基等的脂族二元醇的单烷基醚。脂族二元醇的单芳基或单烷基醚的脂肪酸酯也是可使用的。该种脂肪酸包括：如乙酸、甲酸、丁酸、己酸、油酸、硬脂酸、二十二烷酸、癸酸、异硬脂酸、亚油酸以及如妥尔油、鲸蜡油等经水解而得到的工业用混合酸。具体实例是四甘醇的单一（庚基苯基）醚的油酸盐和二缩三丙二醇的单一（取代聚丙烯（分子量为1000）苯基）醚的乙酸酯。

碱金属和铵的磺酸盐同样也可用作乳化稳定剂，这类酸的例子有癸基苯磺酸、双十二烷基苯磺酸、石油磺酸、庚基苯磺酸、聚异丁烯磺酸（分子量为750）和癸基萘磺酸和三—癸基苯磺酸。这类盐的例子为上述酸的钠、钾或铵盐。

还可用作乳化稳定剂的是在其脂肪基上具有至少12个脂族碳原子的脂肪酸的中性碱金属盐。这些脂肪酸主要包括：月桂酸、硬脂酸、油酸、十四烷酸、棕榈酸、亚油酸、亚麻酸、二十二烷酸，或是由妥尔油、鲸蜡油及其它工业用脂肪水解得到的混合酸。这类酸应至少含有大约12个脂族碳原子，最好是含有大约16至大约30个碳原子。

辅助添加剂:

本发明的爆炸组合物中一般都含有其它辅助添加剂,如敏化组分、辅助供氧盐、颗粒轻金属、颗粒固体炸药、可溶或部分可溶的爆炸组分、爆炸油等,其目的是为增加爆炸威力和敏感性或降低爆炸组合物的成本。

敏化组分一般以分散气泡或空穴的形式,基本均匀地分布在炸药组合物中。这些敏化剂包括以玻璃或树脂的微球体或以其它含有气体的特殊材料的形式被引入的封闭气泡,它们也包括空心玻璃或树脂微球体。也可以使用将一种可产生气体的材料,如亚硝酸钠的水溶液,加入到组合物中,并使之分布在其中而就地产生的气泡。除了上述的以外,可以单独使用的其它合适的敏化组分包括,不溶性颗粒固体炸药组分,如粒状或片状的TNT、DNT、RDX等等以及水溶性和/或烃溶性有机敏化剂,如硝酸胺、烷醇胺硝酸盐、硝酸羟基酯等。可以为各种各样的应用配制本发明的炸药组合物。为了提供实际上任何要求的密度、重量威力或临界直径的炸药组合物,可以选择任一组合的敏化组分。

固体炸药组分和水溶性和/或烃溶性有机敏化剂的含量可高达炸药组合物总重量的大约40%。被封闭的气体组分的体积可高达炸药组合物总体积的大约50%。

为了进一步改善最终炸药的敏化性、密度、威力、流变性以及成本,可在本发明的炸药组合物中加入可选择添加物。已发现可用作可选择添加剂的常用的物质包括,例如,高氯链烷烃,颗粒供氧盐,如粒状硝酸铵、硝酸钙、高氯酸盐等;粒状金属燃料,如铝、硅等;粒状非金属燃料,如硫、硬沥青等;粒状惰性物质,如氯化钠、硫酸钡

等，水相或烃相增稠剂，如瓜耳胶、聚丙烯酰胺、羧甲基或乙基纤维素、生物聚合物、淀粉、弹性材料等，作为增稠剂的交联剂，如焦锑酸钾等，缓冲剂或 pH 调节剂，如硼酸钠、硝酸锌等，结晶习性改良剂，如烷基萘、磺酸钠等，液相补充剂，如甲酰胺、乙二醇等，填充剂和在炸药技术中通常使用的添加剂。

可选择添加物的含量可高达炸药组合物总重量的大约50%，所使用的实际用量取决于它们的种类和性能。

炸药组合物的制备:

本发明制备油包水型炸药乳剂的优选方法包括以下步骤:

(1)、将水、无机氧化剂盐类(如硝酸铵)，以及在某些情况下，与若干辅助水溶性化合物混合，作为第一种予混合料;

(2)、将水不混溶性有机液体、本发明的含氮乳化剂以及其它可任选的油溶性化合物相混合，作为第二种予混合料;

(3)、在一种合适的混合设备中，将第一种予混合料加入到第二种予混合料中，以形成油包水型乳剂。加热第一种予混合料，直到所有的盐完全溶解为止。如果需要的话，可将该溶液过滤，以除去任何不溶性残余物。第二种予混合料也被加热，以便溶化各组分。任何类型的能够低速或高速剪切的混合设备都可用于制备这些油包水型乳剂。如果使用玻璃微球体，固体炸药组分，如粒状 TNT ，固体燃料，如铝或硫，惰性物质，如重晶石或氯化钠，不溶性固体氧化剂盐类和其它可选择的物质，可将它们加入到乳剂中，并进行简单混合，直到均匀分散在组合物中为止。

本发明油包水型炸药乳剂也可以通过将第二种予混合料的溶化有机溶液相加入到第一种予混合料的热水中，并同时充分地进行搅

拌，以便使这些相态转化。然而，为了获得所需要的分散效果，实际上这种方法通常需要比优选的转化工艺更多的能量。另外，这些油包水型炸药乳剂特别适合采用连续混合的工艺制备，将这二种分别制备的液相泵送通过一种混合设备，在其中它们相混合并乳化。

油包熔体型乳剂可以通过以下步骤制备：形成一种含有供氧组分（如硝酸铵）的熔体；配制一种水不混溶性有机液体和本发明含氮乳化剂的均匀液体混合物；将熔体加入到有机液体混合物中，并搅拌该混合物，以形成乳剂。

在将熔体加入到有机液体混合物之前，该熔体可以通过加热供氧组分和一种化合物的予混合料来制得，该种化合物是在低于供氧组分熔点的温度下与供氧组分一起形成一种熔体。水不混溶性有机液体和本发明的含氮乳化剂也被加热，这些予混合料加热至为形成乳剂适合粘度的均匀液体的温度。然后，在剧烈搅拌下，将该熔体最好慢慢地加入到有机液体混合物中。之后，继续进行剧烈搅拌，并同时冷却，那时希望空气泡或空心粒状敏化剂分散到炸药组合物中。然后，将该组合物装入如涂有石蜡的纸筒或低密度聚乙烯衬里的套管中。

本发明范围内以实例说明炸药乳剂的配方公开在下面的表中。对于每一种配方，将氧化剂相各组分（即硝酸铵、硝酸钠、如果使用的話，还有脲和水）在 130°C 下混合在一起。油相各组分（即来自实施例 XXXI 的含氮乳化剂，矿物油，如果使用的話，还有石蜡和微晶石蜡）也在 130°C 下混合在一起。使用一种实验室用混合器，将氧化剂相加入到油相中，以便产生乳化作用。在乳化过程中，混合器被调节到最大功率的 70% ，在乳化完成后，在全功率下持续大约 1 分钟。然后，使用该实验室用混合器，将玻璃微球掺合到乳剂中。在下

表中，全部数值都为重量份数。

表

	A	B	C	D	E
实施例 XXXI 的产物	4.51	3.90	3.90	3.90	3.90
硝 酸 铵	62.02	62.67	62.67	62.67	62.67
硝 酸 钠	14.51	14.66	14.66	14.66	14.66
脲	12.53	12.66	12.66	12.66	12.66
水	—	—	—	—	—
石 蜡	—	—	—	0.79	—
微 晶 石 蜡	—	—	—	0.79	—
矿 物 油	2.41	2.10	2.10	0.52	2.10
玻璃微球 (由 3 M 提 供的 015/250 级)	4.02	4.00	4.00	4.00	4.00

续 表

	F	G	H	I
实施例 XXXI 的产物	3.90	3.90	3.90	3.24
硝 酸 铵	59.90	60.60	61.90	24.02
硝 酸 钠	12.10	12.30	12.50	5.00
脲	14.00	14.20	14.50	—
水	4.00	3.00	1.00	4.00
石 蜡	—	—	—	—
微晶石蜡	—	—	—	—
矿 物 油	2.10	2.10	2.10	1.44
玻璃微球 (由 3 M 提 供的 015/250 级)	4.00	4.00	4.00	2.30

只要本发明对于优选的实施方案进行了说明。确信，对于本技术领域中的熟练技术人员一经读了该说明书，对其进行的各种改进就显而易见了。本文公开的发明，企图包括属于权利要求范围内这样的改进。