



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91105236.4

[51] Int.Cl⁵

C10M141/10

[43] 公开日 1992 年 4 月 29 日

[22] 申请日 91.7.31

[30] 优先权

[32] 90.7.31 [33] US [31] 560675

[71] 申请人 埃克森化学专利公司

地址 美国新泽西

[72] 发明人 J·莱里 A·居特里 J·S·布卡西
R·F·怀特 C·W·加莱森
D·R·米斯 E·H·布朗 II
S·J·布罗伊斯

[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 任宗华

C10L 1/26

// (C10M141: 10,137: 04,135: 20)

C10N30: 06

说明书页数: 99

附图页数:

[54] 发明名称 含亚磷和硫混合产物及制法和应用

[57] 摘要

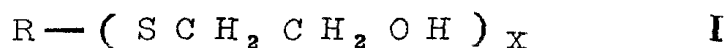
公开了一种含亚磷和硫添加剂及其使含油组合物如燃料和润滑油(特别是动力传递组合物如自动传递液)具有抗磨和/或抗氧化性的应用。该添加剂包括同时使(1)β-羟基硫醚(如硫二乙醇)和(2)含亚磷反应剂(如亚磷酸三丁酯反应制成的产物混合物。在减压下进行该反应(如-40千帕至-100千帕),以使该添加剂中的硫醚物质被限制在小于约45%(摩尔)。

<22>

权 利 要 求 书

1. 一种含有由下面物质组成的反应混合物的反应产物的组合
物:

(i) 至少一种由下式表示的 β -羟基硫醚反应剂:



式中 R 表示一非取代或取代烃基, X 是 1-2 的数, 它规定了与 R 相连的 $-SCH_2CH_2OH$ 基的数目; 和

(ii) 一定量的含磷反应剂, 选自二氢亚磷酸-烷基酯、一氢亚磷酸二烷基酯、亚磷酸三烷基酯及它们的混合物, 其用量基于所述反应混合物中反应剂的摩尔总数计, 应足以提供至少约 10% (摩尔) 的含磷反应剂;

其中所述反应混合物的混合方法和条件应足以:

(A) 形成一种烷基含亚磷产物, 它包括至少 80% (摩尔) 的亚磷酸烷基酯的混合物, 其中该混合物中至少一种亚磷酸酯由下式 XI 表示:



和该混合物的至少一种亚磷酸酯由下式 XII 表示:



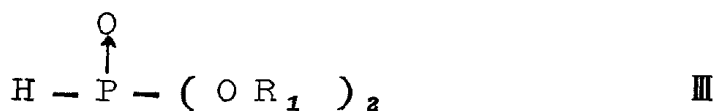
式中“R”分别表示相同或不同的 (i) β -羟基硫醚反应剂的残基和 (i i) 所述含磷反应剂的烃氧残基 (但必须至少一部分“R”由 β -羟基硫醚残基构成) , 并且其中所述烃基含磷产物包括至少 25% (摩尔) 的所述组合物

(B) 将生成的含硫醚的物质限制在约占该组合物低于 4.5% (摩尔) 的范围, 该物质可在上述反应中生成。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于:

(1) 在结构式 I 中, R 表示选自下列的基团: 取代或非取代 $C_1 - C_{30}$ 脂族烃基; 取代或非取代 $C_6 - C_{14}$ 芳香烃基; 芳族/脂族混合烃基, 其中的芳族部分和脂族部分如上所述; $-R_{20}OH$ 或 $-SR_{20}OH$, 式中 R_{20} 分别如有关 R 的说明那样, 为脂族、芳族及脂族/芳族混合烃基;

(2) 含亚磷反应剂选自通式至少为下列之一的有机亚磷酸酯:



式中 R_1 分别表示相同或不同的取代或非取代 $C_1 - C_{30}$ 的饱和或

不饱和和直链或支化脂基。

3. 根据权利要求2所述的组合物,其中X是1; R表示至少一个选自下列的基团: $C_1 - C_{30}$ 烷基; $C_6 - C_{14}$ 芳基; 烷芳基或芳烷基, 其中的烷基部分和芳基部分如上所述; $-R_{20} OH$,

$-SR_{20} OH$, 或 $-(R_{15})_z \left[\begin{array}{c} R_{16} \\ | \\ R_{17} \end{array} O \right]_m H$, 式中 R_{20} 和 R_{15}

分别表示如上面关于R所述的烷基、芳基、芳烷基和烷芳基; R_{16} 是 $C_2 - C_4$ 的烷烃三基; R_{17} 是氢或取代或非取代 $C_1 - C_{18}$ 脂族烃基; m是1-6的数, 表示重复氧亚烷基的数目; z是0或1。

4. 根据权利要求3所述的组合物, 其中所述 β -羟基硫醚中的R是 $C_2 - C_{18}$ 烷基。

5. 根据权利要求3所述的组合物, 其中所述 β -羟基硫醚中的X是1, R选自 $C_1 - C_5$ 烷基, $-R_{20} OH$,

$-(R_{15})_z \left[\begin{array}{c} R_{16} \\ | \\ R_{17} \end{array} - O \right]_m H$ 和它们的混合物, 其中的 R_1 是

$C_1 - C_5$ 亚烷基; R_{16} 是 C_2 烷烃三基, R_{17} 是氢, z是0, m是1-3的数。

6. 根据权利要求3所述的组合物, 其中所述含亚磷反应剂中, 各 R_1 分别表示 $C_1 - C_5$ 烷基。

7. 根据权利要求6所述的组合物, 其中各 R_1 相同。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的组合物, 其中所述反应混合物含有至少约20% (摩尔) 的含亚磷反应剂 (基于该反应混合物中反应剂的摩尔总数计)。

9. 一种烃可溶或可分散的化合物混合物, 包括由含有下列物质

的混合物进行反应制备的含亚磷和含硫反应产物：

(1) 至少一种有机亚磷酸酯，选自由下列式 II、III 或 IV 至少一个表示的酯：



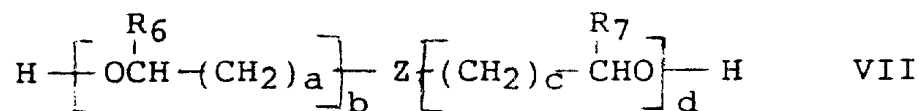
式中 R_1 相同或不同，分别表示 $\text{C}_1 - \text{C}_5$ 饱和或不饱和直链或支化脂族烃基；

(2) 由下式 V 或 VI 至少一个表示的烃基硫代烷醇：



式中 R_2 表示 $\text{C}_8 - \text{C}_{30}$ 饱和或不饱和（至多具有两个不饱和键）、取代或非取代直链或支化烃基； R_3 表示 $\text{C}_2 - \text{C}_4$ 烷烃三基； R_4 表示氢或 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ 饱和或不饱和、取代或非取代直链或支化烃基； R_5 表示 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ 饱和或不饱和、取代或非取代直链或支化烃基； n 表示约 1 - 6 的数；和

(3) 通式如下式 VII 的杂二烷醇:



式中 R_6 和 R_7 各分别表示氢或 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基; Z 是选自 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 和 $>\text{N R}_{18}$ 的连接基团, 其中 R_{18} 是氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基或一羟基取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基; 和 a 、 b 、 c 和 d 各分别表示数字 $1 - 3$, 相同或不同; 所述反应在约 $70 - 130^\circ\text{C}$ 温度和约 -40 千帕至约 -100 千帕的低压下进行约 $1 - 10$ 小时, 由此制成上述含有约 45% (摩尔) 以下的含硫醚物质 (基于整个混合物计) 的可分散化合物混合物。

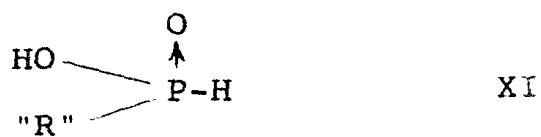
10. 根据权利要求 9 所述的混合物, 其中各 R_1 表示相同的基团。

11. 根据权利要求 9 所述的混合物, 其中所述烷基硫代烷醇 (2) 由式 V 表示, 式中 R_2 是 $\text{C}_{10} - \text{C}_{14}$ 烷基, R_3 是 C_2 烷烃三基, R_4 是氢, n 是 $1 - 3$ 的数。

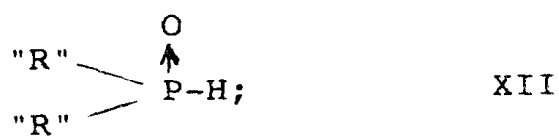
12. 根据权利要求 9 所述的混合物, 其中所述烷基硫代烷醇 (2) 由式 VI 表示, 式中 R_2 是 $\text{C}_{10} - \text{C}_{14}$ 烷基, R_5 是 $\text{C}_2 - \text{C}_{16}$ 亚烷基。

13. 根据权利要求 9 - 12 任一项所述的混合物, 其中所述的杂二烷醇 (3) 中, R_6 和 R_7 都是氢, a 、 b 、 c 和 d 均是 1 , Z 是 $-\text{S}-\text{S}-$ 或 $-\text{S}-$ 。

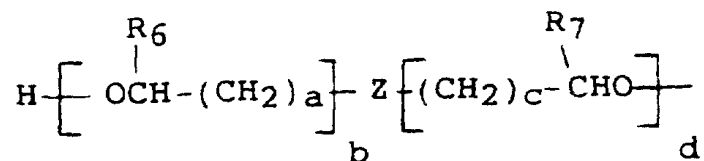
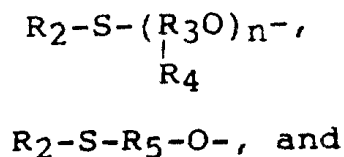
14. 根据权利要求 9 所述的混合物, 其中至少 80% (摩尔) 的含亚磷化合物包括至少一种由下式 XI 表示的组分:



和至少一种由下式 XII 表示的其它组分：



式中“R”相同或不同，各分别表示选自具有下式的残基：



式中 R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、Z、a、b、c、和 d 如权利要求 9 所述。

15. 根据权利要求 14 所述的混合物，其中的 R₇ 和 R₈ 是氢，a、b、c 和 d 是 1，Z 是 -S-S- 或 -S-。

16. 一种添加剂浓缩物，包括用量最多为约 75% (重量) 的

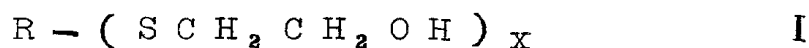
基液和约 25% (重量) 直到约 100% (重量) 的含权利要求 1 组合物的添加剂混合物浓缩物。

17. 一种至少改进含油组合物抗磨和抗氧化性能之一的方法，该法包括在一种选自燃料和润滑油的含油物质中混入一种权利要求 1 的含亚磷和硫添加剂组合物。

18. 一种制备含亚磷和硫组合物的方法，包括：

(A) 制备一种含有下列物质的混合物：

(1) 至少一种由下式 I 表示的 β -羟基硫醚反应剂：



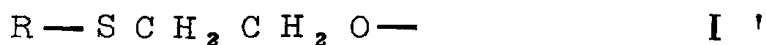
式中 R 表示取代或非取代烃基，x 是 1-2 的数，并规定了与 R 相接的 $-SCH_2CH_2OH$ 基的数目；和

(2) 一定量选自二氢亚磷酸一烷基酯、一氢亚磷酸二烷基酯、亚磷酸三烷基酯和它们的混合物的含亚磷反应剂，基于该反应混合物中反应剂的摩尔总数计，其用量应足以提供至少约 10% (摩尔) 的含亚磷反应剂；

(B) 加热步骤 (A) 中制备的混合物，其方法和条件应足以：

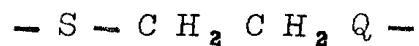
(1) 使 β -羟基硫醚与含亚磷反应剂反应，制成含有下列物质的产物混合物：

(i) 烷基含亚磷产物，它包括至少 80% (摩尔) 的亚磷酸一和二烷基酯，其结构中至少某些烷基由下式 I' 表示，



并直接与有机亚磷酸酯的亚磷原子键连。该 $R-SCH_2CH_2O$ 基表示 β -羟基硫醚的残基，和

(ii) 其结构中至少一种基团由下式表示的无亚磷产物：



I''

式中 Q 分别选自氧或硫，Q 构成衍生自下列物质的残基之一部分：

(1) β -羟基硫醚反应剂，(2) 有机亚磷酸酯反应剂的烃基部分，(3) (若使用的话) 一种亲核反应试剂，和 (4) (1) 至 (3) 的混合物；结构 I'' 中除 Q 外的其余部分含 β -羟基硫醚反应剂的残基；和

(2) 将生成的该无亚磷产物限制在小于所述含磷和硫组合物的约 4.5% (摩尔) 的范围内。

19. 一种可选用作自动传递液的润滑油组合物，包括基油和一定量添加剂混合物，该添加剂混合物的用量应有效地使所述传递液相对于未加该添加剂组合物的传递液而言有抗磨性和抗氧化性中至少一种性能，该添加剂混合物含有权利要求 1 的组合物。

含亚磷和硫混合产物及制法和应用

本发明涉及一种烃可溶或可分散的含亚磷和/或硫的反应产物的混合物，及其制备方法，和这类混合物作为燃料油、润滑油（包括动力传递液在内）和曲轴箱润滑油之类的含油组合物的抗磨和抗氧化添加剂的用途；本发明还涉及含有这类混合物的含油组合物。

现代机械设备的润滑要求润滑油具有优良的抗氧化性以及防止滑动或滚动接触的金属表面磨损的能力。这些性质对于任何润滑油的成功与否至关重要。用于改善基础润滑油的抗氧化性和延长设备寿命的添加剂尤为重要。

润滑油的氧化行为本身表现为润滑油的酸度提高，油的粘度提高，和形成了淤渣状的不溶物。油酸度的提高是有害的，因为这最终会以锈蚀或腐蚀的形式使金属部件破裂。由黄色金属，即铜、黄铜和青铜制成的部件对这类破坏作用特别敏感。提高润滑油的粘度对设备的效率造成不利影响，不能使润滑剂在机件中正常循环。形成的淤渣沉积在贮油槽和蓄油器中。如果这些沉积物在小的润滑通道或流道中形成，则会堵塞润滑油流通。粘度过分提高或形成淤渣均会因缺少润滑油而造成破坏。

磨损是由于接触的金属面相互移动造成的。在低载荷和高的相对速率下，流体润滑作用占优势。也就是说，两个金属部件由液膜分开。在滑动轴承中，主要是这类润滑。在较高载荷或较低速率下，油

膜破损且界面润滑成为主要的润滑机理。在界面润滑中，两个金属面仅由化学添加剂膜分开。传动装置以界面润滑方式运行。因此，特别需要润滑油含有能提供界面润滑状态的添加剂。

通过用添加剂改进润滑油，也可控制摩擦。经常需要改善润滑油的摩擦性能，但不一定要将摩擦降至最小。举例来说，一种旨在赋予某些适用作自动传递液和拖拉机液压液的润滑油组合物的特性，是力图把摩擦控制到非常严格的要求的特性。这些要求是由设备的生产厂商提供的。这一特性使自动传递液（A T F）和拖拉机液压液（T H F）与其它润滑油区别开来；实际上，在不同的自动传递液和拖拉机液压液之间仍存在着差别。

多年来，这种特性已引起传递液厂商和液压液厂商的特别注意。这种关注起因于这些液体的摩擦要求很单一，依赖于变速箱和离合器或制动器的设计以及所用的摩擦材料的类型。

众所周知，通过加入合适的添加剂可控制氧化、磨损和摩擦，并获得不同程度的成功。

尽管有多种公知的添加剂（这些添加剂可分为抗磨剂或摩擦改进剂），但业已知道，这些添加剂中有许多是以不同的物理或化学方式作用的，常常彼此竞争。例如，它们可能为受到润滑的移动金属部件的表面而竞争。所以，在选择这些添加剂时要特别仔细，以保证相容性和有效性。

抗磨剂和摩擦改进剂都是通过在移动部件的表面上形成涂膜而起作用的。涂膜可物理吸附，也可实际上化学键合到表面上。所以，如果抗磨剂和金属部件之间的缔合比摩擦改进剂和金属部件之间的缔合更牢固，那么在金属表面上（即金属／液体界面上）抗磨剂将代替摩

擦改进剂，由此丧失掉摩擦控制作用。

自动传递液厂商已设计出各种测定 A T F 摩擦性和抗磨性的试验。采用这些试验是为了评估添加剂和液体的性能能否满足具体变速箱设计要求及其赋予变速箱持久性和在各种路面条件下平稳换挡的能力。

摩擦性能一般是在 S A E No. 2 摩擦设备上评估的。在此试验中，一个含试验离合器机构和传递液的试验头装在具有惯性盘的电动机上。电动机和摩擦机（装有待试验的液体）的飞轮以恒定速率加速，关掉电动机，飞轮的速度靠离合器的作用降至为零。然后，卸下离合板，系统再以恒定速率加速，并将浸入在试验液中的离合机构再次啮合。该过程重复多次，每次离合器啮合称为一次循环。

在离合器应用的过程中，摩擦力矩被记录为时间的函数。得到的摩擦数据是力矩迹线本身，或是由力矩迹线计算出的摩擦系数。所需力矩迹线的形状是由汽车制造厂商规定的。表征这种摩擦性能的一种方法是测定力矩：（a）当飞轮的速度介乎所选择的最大恒定速率和零速之间（这种力矩测定在此称作 T_D ），和（b）当飞轮的速度接近零 rpm（这种力矩测定在此称作 T_O ）。然后，可用这样的力矩测定表示为 T_O / T_D 的力矩比，或者可测定力矩差 $T_O - T_D$ 。汽车制造厂商规定了力矩比和力矩差的最佳标的值。随着 T_O / T_D 提高到超过 1，当变速箱改变传动配合时，它一般将显示出更短更快的换挡。另一方面，随着 T_O / T_D 降低到低于 1，当变速箱改变啮合时存在离合器打滑大大增加的危險。对于 $T_O - T_D$ 标的值为 0，存在类似的关系。

虽然许多自动传递液在最低循环次数之后能达到 T_O / T_D 标的

值，但随着循环次数的提高，保持这样的标的值变得难的多。A T F 保持这样的摩擦性质的能力在此称作摩擦稳定性或耐久性。用含有某些抗磨剂的 A T F 难以达到高水准的摩擦稳定性。据认为，随着 A T F 在摩擦热的影响下老化，抗磨剂可能裂解，且在金属／液体界面上分解产物将代替传统的摩擦改进剂。结果，液体可显示出不同的摩擦性质。

只加入更多摩擦改进剂力图改善摩擦稳定性还是不能成功，因为这往往降低液体的分离静态力矩（ T_S ）。该参数〔表示为分离静态力矩（ T_S ）〕反映了啮合部件（如离合器机构，皮带和鼓轮）在加载下滑移的相关倾向性。如果该值太低，滑动可损伤车辆的传动性和安全性。

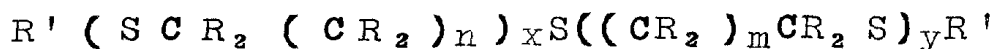
传动装置已做了重大的改变，所以必须形成能满足新的、更精确的要求的 A T F 添加剂配方，以匹配这种设计的变化。

没有一种基础油能单独达到 A T F 使用所需的许多特殊性能。因此，必须使用若干种化学添加剂，而每种添加剂设计上旨在给与或改善液体的具体性能。所以，当一种添加剂可起着一种以上的功用时将变得特别有利，因为这可减少配方中所需的添加剂种类的数量。

因此，已对具有一种或多种性能、能使其适用于 A T F 组合物及其它含油组合物的新的添加剂进行了不断的研究。而且，也对新的添加剂混合物做了研究，所述添加剂混合物不仅提供了 A T F 组合物及其它含油组合物（它们具有不同的所需特性），而且在不显示出任何相互竞争的基本倾向、在不降低组合物中各种添加剂的效率的意义上讲，它们彼此相容。本发明正是基于此项研究而开发出的。

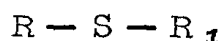
美国专利 2, 230, 966 涉及石油抗氧化的稳定方法，其中

使用了以下通式的硫代烷基硫醚：

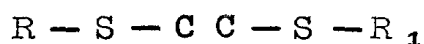


其中 R 代表氢或烷基；R' 代表氢或烷基或芳基或烷芳基（两个 R' 不能相同）；m, n, x 和 y 全是数。这类物质是由烷基卤化物和烷基二卤化物与硫化钠反应制取的。不含氧的同系物包括在内。

美国专利 2, 346, 154 涉及烃油组合物，这类组合物含有一种金属酚盐稳定剂、一种含一有机取代基的亚磷酸的多价金属盐和一种能提高烃油对该酚盐和盐产生的稳定化响应性的硫醚增感剂。本发明要求保护的硫醚增感剂具有以下结构式：

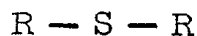


或结构式：

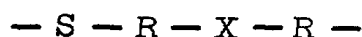


其中 R 和 R₁ 是烷基，且 R 和 R₁ 中至少有一个含有大于约 10 个碳原子，R 和 R₁ 中的碳原子数之和至少为约 12。

美国专利 2, 522, 512 涉及一种制备非矿物油基的含硫润滑组合物，其中硫化合物与二亚烷基醚混合，并在微量催化剂存在下加热，从而形成一种反应物的线性聚合加成物的混合物，其中从聚合加成物产物中回收得到于 160 °C、1 Cm 汞柱压力下挥发的馏分。该硫化合物具有以下通式：



其中两个 R 选自氢原子和烷基，且至少一个 R 是氢原子。催化剂选自二烷基过氧化物和烷基过氧氢。聚合产物含有具有以下通式构型的单元的化合物：



其中X是S或O，这取决于使用的反应剂是醚还是硫醚，各R是有机基团，最好是饱和的烃基。

美国专利2,562,144公开了含有一种或多种反应产物的润滑组合物。反应物之一是以下通式的多醚：



其中 R_1 和 R_2 是巯基烷基或亚烷基，且R是饱和烃。

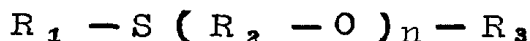
美国专利2,566,157公开了一种具有以下通式的部分混合有异构三醚作为主要成分的润滑剂：



其中A、A'、B和B'是取代的 C_2-C_{18} 脂基。这种润滑油还含有聚苯乙烯或丙烯酸之类的树脂，和能与三醚成分和树脂的溶剂互溶的芳烷基酯成分。

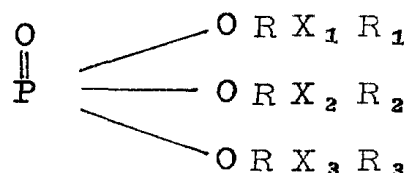
美国专利2,582,605涉及一种通过使 β -羟基乙基硫醚与醇反应制备长链含硫和氢的多醚的方法。该方法包括：在强酸催化剂（优选硫酸）或被认为是由硫酸衍生的催化剂（如芳基磺酸或烷基磺酸）存在下，使任何带有一 SCH_2CH_2OH 官能基的化合物与羟基或多羟基化合物反应（见第8栏第2~35行）。该专利公开的反应是在约 $130^\circ C-200^\circ C$ 、优选约 $140^\circ C-160^\circ C$ 的高温下进行的。

美国专利2,721,177涉及对氧化变质具有改进的稳定性的聚氧亚烷基二醇润滑油组合物。这类组合物包括一种芳族第一氧化抑制剂和一种第二或辅助含硫氧化抑制剂。含硫抑制剂的特征在于以下通式：



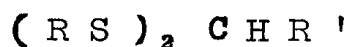
其中 R_1 是 $C_1 - C_{20}$ 烷基, R_2 是亚乙基或 1, 2-亚丙基亚烷基, R_3 是 H, n 是代表烯化氧基数的整数。含硫第二抑制剂的平均分子量一般为约 250—2000。

美国专利 2, 750, 342 公开了一类合成的含三价磷和硫的化合物, 这类化合物适用作润滑油添加剂, 其特征在于以下通式:



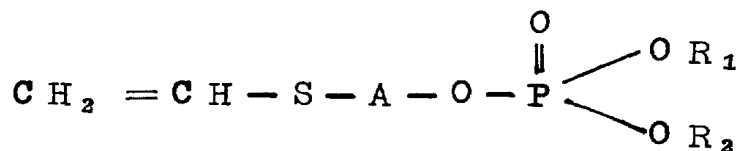
其中 R 代表饱和脂族 $C_2 - C_3$ 烃基, X_1 , X_2 和 X_3 各代表 O 或 S, R_1 , R_2 和 R_3 各代表 $C_1 - C_{18}$ 烷基或由 O 或 S 原子相互连接的一组饱和的脂族烃基。

美国专利 2, 874, 192 介绍了长链烃醛的缩硫醛的制备, 这类物质可用作合成润滑油或抗氧化剂。制备了以下通式的化合物:



其中 R 是由硫醇衍生的烃基, R' 是由醛衍生的烃基。R 和 R' 各分别是长链 ($C_8 - C_{30}$) 烃。

美国专利 2, 960, 523 公开了具有以下通式的羟烷基乙烯基硫醚的膦酸酯衍生物:

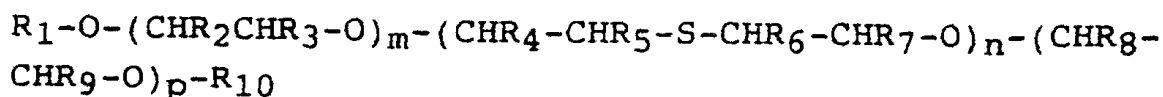


其中 A 是 $C_2 - C_8$ 亚烷基, R_1 和 R_2 各为 $C_1 - C_4$ 烷基。所公

开的酯衍生物可与不同的丙烯酸酯共聚，以得到适用作纺织品和纸产品阻燃剂的共聚物。

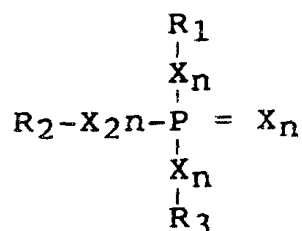
美国专利 3, 135, 804 涉及聚醚硫醚，其制备方法是在较少量的酸或成酸化合物存在下（一般为 0.01—5 wt. %，优选 0.1—1.5 wt. %）（例如，对甲苯磺酸，正磷酸，焦磷酸，偏磷酸，苯基磷酸，二苯基磷酸，磷酸铵，磷酸钠，磷酸三乙酯，甲苯磺酸甲酯，硫酸二甲酯和马来酸酐），在 100°C—200°C 下，使脂肪族一元醇的烷氧基化物与二羟基烷基硫醚一起加热。这种聚醚硫醚适用作润滑剂，水力系统用流体，金属加工液，传热剂，绝热油，纺织助剂和高分子量化合物的溶剂或添加剂。

美国专利 3, 335, 189 公开了以下通式的聚醚硫醚的制备：



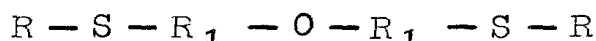
其中 R_1 和 R_{10} 是 $C_1 - C_{22}$ 的直链或支化的烷基， $R_2 - R_9$ 代表氢和/或相同或不同的 $C_1 - C_{12}$ 直链或支化的烷基， m ， n 和 p 分别是 1—10。该专利公开的方法是在 100—220°C、优选 140—200°C 的高温下，在约 0.01—5 wt. %、优选 0.1—1.5 wt. % 三价磷化合物存在下（如亚磷酸或其盐和亚磷酸的酯或其盐，或亚磷酸或其盐、酯、酰胺等等）进行的。该专利唯一的例子公开了聚醚—硫醚的润滑特性。

美国专利 3, 446, 738 公开了一种酯基润滑组合物，它包含一种芳胺和下式的有机硫代亚磷酸盐或硫代磷酸酯：



其中X是O或S，至少一个X为S；n是0或1，但至少三个n为1；R₁，R₂和R₃是烷基或芳基。有机硫代亚磷酸酯或硫代磷酸酯起着抗氧化剂的作用。

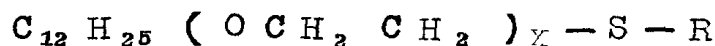
美国专利3,426,075涉及适用作合成润滑剂的混合聚苯醚—硫醚。这些化合物的制备方法是使硫酚的钠或钾盐与含卤素的二苯醚反应，生成以下结构的化合物：



其中R和R₁是苯基或取代的苯基，即含有苯氧基或硫代苯基取代基。R和R₁限于苯基。

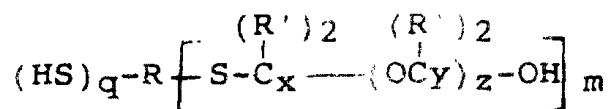
美国专利3,450,771介绍了使硫醇与醇反应制备有机硫醚的方法。该方法是在100—300℃及碱金属氢氧化物存在下，使式R—SH的硫醇与式R'—OH的醇反应，得到式R—S—R'（其中R和R'是烃基）的有机硫醚。

美国专利3,660,497公开了以下通式的十二烷基醚—甲硫醚：



其中R是甲基（X为1或2），和R是一价丙酮基（X为0）。

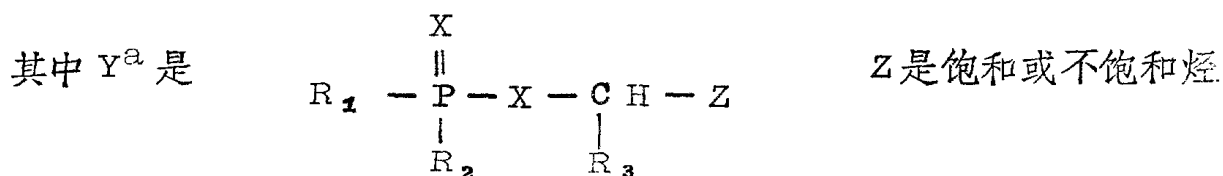
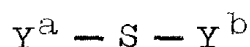
美国专利4,031,023涉及用羟基硫醚作为润滑油的氧化抑制剂和抗磨剂。这种羟基硫醚具有以下结构式：



其中R是C₁—C₃₀ 烃基；R'分别选自氢或C₁—C₂₀ 烃基；x和y分别是2—5；z是0—5；q是0—4，m是1—5，条件是m+q是1—6。

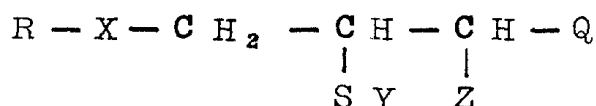
这种物质是通过硫醇与烯化氧反应，或α-烯烃与含羟基硫醇反应制备的。

美国专利4, 081, 387公开了润滑组合物，它含有主要部分的润滑油和小部分的至少一种下式含三价磷和硫的添加剂：



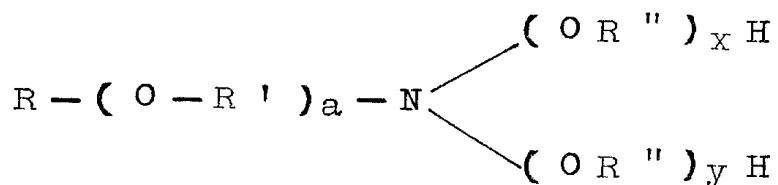
基；各R₁和R₂分别是C₁—C₁₀ 烃基、烃氧基或烃硫基；R₃是氢或C₁—C₃₀ 烃基；X是S或O；Y^b是—R₄H或—R₄—S—R₅，其中R₄是C₁—C₃₀ 二价烃基，R₅是H或Y^a。所公开的润滑组合物提高了抗氧化降解性和抗磨性。

美国专利4, 217, 233介绍了用桥硫化合物作为用作特压剂或抗磨剂的润滑油添加剂。这类化合物可定义为下式：



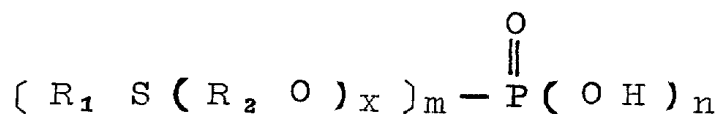
其中X是氧或硫；Y和Z一起为一直接键；Q是氢；且R是C₈—C₂₂ 支化或未支化的烷基（见权利要求1）。

美国专利4, 704, 217介绍了用于汽油曲轴箱油的下式摩擦改进剂:



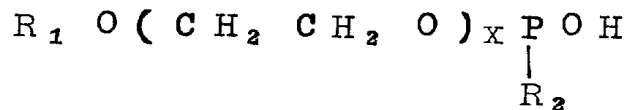
其中R是C₁ - C₂₀ 烃基; R' 和R'' 是二价C₁ - C₁₀ 亚烷基;
a是整数约1 - 约10, 且x + y 是约1 - 约20。

美国专利4, 511, 480公开了用作深气井亚铁金属腐蚀抑制剂的氧烷基化硫醇的磷酸酯。所公开的酯具有以下结构式:



其中R₁ 代表烷基、环烷基、芳基、芳烷基和杂环基; R₂ 代表烷基; x是1 - 4, m是1或2; n是1(当m为2)或n为2(当m为1)。

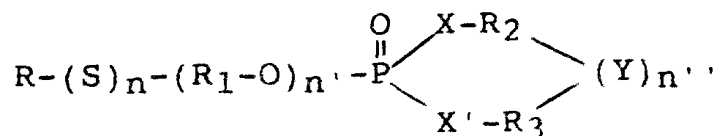
美国专利4, 579, 672公开了油的耐水性提高了的润滑组合物, 它含有主要部分的润滑油和小部分的油溶性烷氧基多亚乙基氧酸亚磷酸酯。所要求保护的亚磷酸酯具有以下结构:



其中R₁ 是烷基或烯基; R₂ 是OH, 烷氧基或氧烯基或
R₁ - O - (CH₂ - CH₂ - O)_x (其中碳原子总数为8 - 36, 且x是

2-4。

美国专利4, 776, 969涉及环磷酸酯, 如1, 3-二氧杂-2-磷杂-6-硫环辛烷-2-(十二烷基硫二亚乙基氧)-2-氧化物, 及其用作燃料油和润滑油, 特别是自动传递液之类的含油组合物的抗磨剂、抗氧化剂和/或摩擦改进剂。这种环状磷酸酯可由下式表示:



其中R可以是烷基、烯基、环烷基、芳烷基、烷芳基; n是1-约3; R₁是亚烷基, n'是约1-约12; x和x'可相同或不同, 分别代表-O-、-NH-或-S-; R₂和R₃可相同或不同, 分别代表取代或未取代的亚烷基; n''可代表0或1; 且Y可代表-O-、-NH-、-S-、-S-S-或CH₂ (当n''是1时); 所述R₂和R₃可连在一起并构成杂环结构部分(当n''是0时)。这种环状磷酸酯可通过有机亚磷氧二氯化物跟环化剂(如硫二乙醇)反应制取。环状磷酸酯的非环部分一般是由烷基硫醚醇衍生的, 而后者可通过硫醇和合适的烯化氧反应或端烯烃与式HS-(R₁-O)_{n'}H化合物反应制取的。

“The Condensation of 2-Hydroxyethyl Sulfides with Alcohols and Phenols”一文(F. Richter, F. B. Augustine, E. Kroft 和E.E. Reid著, 聚合物科学杂志出版, 第XLI卷, 第4076-4079页)讨论了制备醚类的方法。

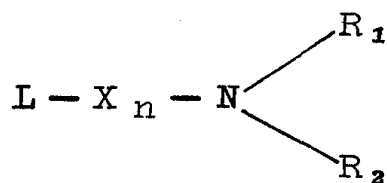
法，即：用对甲苯磺酸作催化剂，使醇和酚与2-羟乙基硫醚进行缩合。

“Thioglycol Polymers I Hydrochloric Acid - Catalyzed Auto Condensation of Thiodiglycol”一文〔Woodward著，聚合物科学杂志，第XLI卷，第219-223（1959）〕介绍了硫二乙醇与酸或脱水催化剂的均聚合反应。

“Thioglycol Polymers II Copolymerization of Thiodiglycol and Similar Thioglycols With Aliphatic Hydroxy Compounds”一文〔Andrews等人著，聚合物科学杂志，第XLI卷，第231-239（1959）〕介绍了硫二乙醇与烷基羟基或多羟基化合物的酸催化聚合反应。

美国专利2,290,880公开了在多种技术领域可用作界面改进剂的醇胺的醚。据说，这类化合物可用于润滑油等等，从而可用于生产有效的镗孔油、切削油、钻孔油、拉线油、特压润滑油等等。

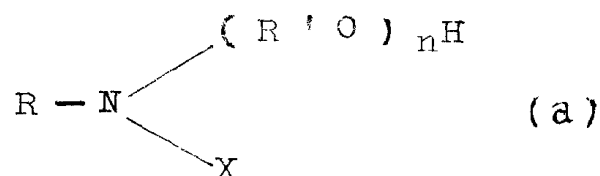
美国专利3,034,907公开了有效抑制或阻滞铁表面上生锈和在内燃机吸气系统结冰的试剂，所公开的试剂特征在于含有（a）一种疏水有机载体，（b）一种羧酰胺单羧酸，和（c）一种至少含一个亲油基的至少等量的羟烷基化氮碱。这种羟烷基化氮碱相当于以下通式：



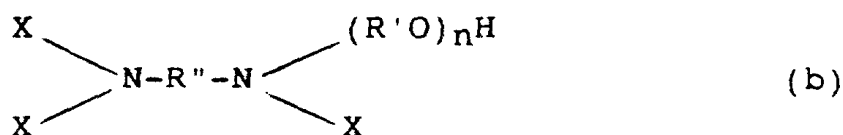
其中L代表亲油基；X可代表低级-O-亚烷基，-S-亚烷基，

—O—羟基亚烷基或—S—羟基亚烷基，其中 n 代表整数 0 或 1；
 R_1 代表氢，低级烷基或低级羟烷基或低级氨烷基； R_2 与 $(L-X)_n$ 和 R_1 相同。在一个方案中， L 代表脂族 $C_{12}-C_{18}$ 烃基， n 是 0， R_1 和 R_2 中至少有一个是低分子量羟烷基或羟烷基氨基乙基。

美国专利 3, 235, 501 公开了抑制泡沫的油组合物，它含有油料、洗涤剂添加剂、硅氧烷消泡剂和少量的符合下式 (a) 或 (b) 之一的多烷氧基化脂族胺（其中选择式 (a) 或 (b) 取决于制备胺是单胺还是二胺）：

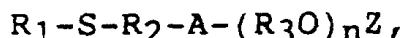


其中 R 是约 C_4 —约 C_{24} 脂族基团， $R'\text{O}$ 是选自环氧乙烷和环氧丙烷基团的烯化氧基， n 是整数 1—约 25，且 X 选自氢、 R 和 $-(R'\text{O})_n\text{H}$ 基；



其中 R'' 是 C_2 —约 C_6 脂族基团， $R'\text{O}$ ， n 和 X 按式 (a) 中定义，但至少一个 X 是 R 基。

美国专利 3, 705, 139 公开了下式的烷基硫醚化合物：



其中 R_1 代表 C_6 — C_{22} 烃基， R_2 和 R_3 分别代表 C_1 — C_4 烃

基，A 可代表氮，n 代表整数 0—100，Z 可代表氢。所公开的烷基硫醚化合物被说成是抗静电剂。

美国专利 3, 933, 659 公开了润滑油组合物，它含有主要量的润滑粘性油和有效量的以下各物质：(1) 烯基琥珀酰亚胺，(2) 二烷基二硫代亚磷酸的 II 族金属盐，(3) 一种选自 (a) 二元醇和其它多元醇的脂肪酸酯及其油溶性氧烷基化衍生物，(b) 低分子量氨基酸的脂肪酸酰胺，(c) N-脂肪族烷基-N, N-二乙醇胺，(d) N-脂肪族烷基-N, N-二(乙氧基乙醇)胺，(e) N-脂肪族烷基-N, N-二聚(乙氧基)乙醇胺，和 (f) 它们的混合物的化合物，以及 (4) 一种碱硫化的碱土金属烷基酚盐。这类润滑组合物可用作要求偶合流体的系统的功能流体、液压流体和/或相对活动的部件的润滑，特别是自动变速箱传送液。

美国专利 4, 201, 684 涉及适用作内燃机曲轴油箱润滑油的润滑油组合物，它含有降低摩擦量的硫化脂肪酸酰胺、酯或氧烷基化胺的酯酰胺。

美国专利 4, 231, 883 涉及在润滑油或燃料中使用一种烷氧基化的烃胺，以降低使用了润滑油或燃料的内燃机的摩擦。该专利公开的一个烷氧基化烃胺化合物的例子是 N, N-二(2-羟乙基)油胺。

美国专利 4, 129, 508 涉及改善了反乳化性的润滑油和燃料组合物。该专利公开了一种包括大量的添加剂在内的自动变速箱传递液，所述的添加剂有亚磷酸二烷基酯、多异丁烯基取代的琥珀酸酐、市售的四亚乙基戊胺和美国专利 3, 254, 025 提出的方法取代的硼酸的反应产物。和以多氧亚乙烷妥尔胺 (Ethomeen T/12)、

多异丁烯基琥珀酸酐和亚乙基多胺的反应产物以及 Ethomeen C/15 为基础的常用的摩擦改进剂。Ethomeen 化合物由 Akzo Chemie 的 Armak 化学部出售。

美国专利 4, 170, 560 公开了适用于曲轴油箱润滑油的添加剂组合物, 它包括一种油溶性抗氧化剂和包括 Ethomeens 和 Ethoduomeens 在内的油溶性羟胺的混合物, 其中 Ethomeens 和 Ethoduomeens 是 Akzo Chemie 的 Armak 化学部出售的化合物的商品名。

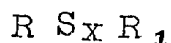
美国专利 4, 382, 006 公开了一种润滑组合物, 它含有一种降低摩擦部分的、包括 Ethomeens 在内的化合物的硼酸化加合物。

美国专利 3, 509, 052 涉及含润滑油。取代的琥珀酸衍生物的分散剂和反乳化剂的润滑组合物。反乳化剂可包含例如 Ethomeen, 但优选的反乳化剂是聚氧亚烷基多醇及其衍生物。

美国专利 3, 254, 025 涉及含硼酰基化胺, 和含该物质的润滑组合物, 所述胺的制备方法是使一种至少含约 50 脂族碳原子的取代了琥珀酸酐的聚合物与胺反应, 然后再使该酰化胺产物与硼反应。

美国专利 3, 502, 677 涉及可用作润滑组合物。燃料、烃油和动力传递液的添加剂的取代的多胺。该取代的多胺的制备方法是使亚烷基多胺与基本上烃取代了的琥珀酸生成化合物和亚磷酸生成化合物反应。

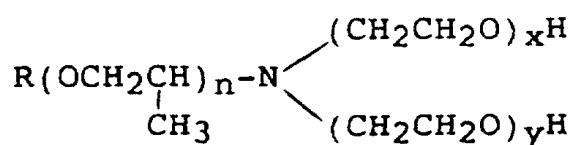
美国专利 4, 615, 818 介绍了下式表示的油溶性硫化有机化合物:



其中R和R₁是有机基团。这些有机基团的例子有烃基或含烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、链烷酸酯、噻唑、咪唑、硫代磷酸酯、β-酮基烷基等等的取代的烃基。烃基实质上可含有其它取代基，如卤素、氨基、羟基、巯基、烷氧基、芳氧基、硫基、硝基、磺酸、羧酸、羧酸酯等等。

美国专利4,664,826涉及烃取代的琥珀酸或酸酐的金属盐酯，酸酐例如十八烯基琥珀酸酐，和链烷醇，如硫二乙醇，它们能在自动变速箱传递液之类的动力传递液中显示出摩擦改性作用、氧化抑制作用和缓蚀作用等性能。

美国专利4,681,694公开了一种曲轴油箱润滑油组合物，它包含(a)主要部分的含至少一种过碱烷基酚钙或硫化烷基酚钙、二硫代磷酸锌和二壬基二苯胺的润滑油，和(b)锈抑制量的下式二烷氧基化烷基多氧烷基叔胺。

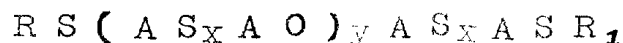


其中R是C₁—C₃₀烷基，n是整数约1—6，X+Y为约2—30(X或Y均不为0)。

美国专利4,702,850涉及自动变速箱传递液之类的矿物基动力传递液，它含有一种硫二烷醇和C₁₂—C₅₀烃琥珀酸或酸酐的酯。该酯起着多官能添加剂的作用，对传递液提供了摩擦改性作用、缓蚀作用、抗摩性、氧化抑制性和特压性。美国专利4,664,

8 2 6 公开了这类酯添加剂的金属盐衍生物。

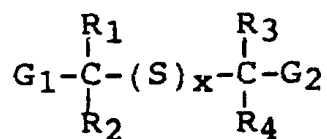
美国专利 4, 7 6 4, 2 9 9 涉及含硫和氧的组合物, 这类组合物可用于润滑油和自动变速箱传递液, 其制备方法是使至少两当量的含至少五个碳原子的硫醇和至少两当量的 β -二烷醇反应。含硫和氧的组合物由下式表示:



其中 x 是 1 或更多; y 是 0 或更多; R 和 R_1 是烃基; A 是亚烷基, 且 R 和 R_1 中的至少一个含至少 5 个碳原子。

“Nucleophilic Substitution of Hydroxyl Groups in 2-Alkyl (Aryl) - Thioethanols” (Fokin 等人著, Bull. Acad. Sci. U. S. S. R. Div. Chem. Sci. 中出版, 1982, 第 1667 页) 一文介绍了 2-烷硫基乙醇的均缩合反应。该文还披露, 在用强无机酸催化下, 可使 2-烷硫基乙醇与醇反应, 得到含硫和醚键的产物。该文公开的无机酸催化剂包括 HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 , $4-CH_3C_6H_4SO_3H$, $HB F_2$, $HClO_4$ 和 $HO SO_2 F$ 。该文中还讨论了含 β -羟基的芳族含硫化合物及其反应性, 但未讨论对所述组合物的具体用途或特殊的优点。

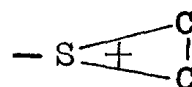
PCT 申请 (W O 8 8 / 0 3 5 5 4) 涉及用于燃料润滑和功能液组合物的含亚磷和/或氮的衍生物组合物。这类衍生物组合物含有一种含硫化合物的含磷和/或氮衍生物组合物, 其制备方法是使至少一种含硫组分与二-或三烃基亚磷酸酯、一种至少含一个 NH 或 NH_2 基的胺化合物或这种亚磷酸酯和胺的混合物反应。可与亚磷酸酯、胺或亚磷酸酯和胺的混合物反应的含硫组分的特征在于下式:



其中 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 各相互无关地是 H 或烃基; R_1 和 / 或 R_3 可以是 G_1 或 G_2 ; R_1 和 R_2 和 / 或 R_3 和 R_4 一起可以是含有约 4 至约 7 个碳原子的亚烷基; G_1 和 G_2 各相互无关地是 $\text{C}(\text{X})\text{R}$, $\text{C}(\text{O})\text{OR}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{R}_5 - \text{C}=\text{NR}_6$, $\text{CON}(\text{R})_2$, 或 NO_2 , 且 G_1 可以是 CH_2OH ; X 是 S 或 O ; 且 R , R_5 和 R_6 各相互无关地是 H 或烃基。该专利的组合物可包括至少一种羧酸分散剂组分。

在共同未决申请 3 7 0 , 3 1 5 (申请日: 1 9 8 9 年 6 月 2 2 日) 和申请 (申请日:)

中, 已公开了含三价磷和硫的产物混合物, 这类混合物是通过使 β -羟基硫醚反应物、有机亚磷酸酯反应物和选加的能与式



环硫鎓阳离子反应的亲核反应物反应 (优选同时反应) 形成的。此外, 还公开了产物混合物包含不含三价磷的含硫醚物质和能有效地提高燃料和润滑油之类的含油组合物抗磨性和抗氧化性的含有机三价磷物质 (在含油组合物中加入了这两类物质) 。

所述共同未决申请中公开的产物混合物可在对形成与含油组合物相容的稳定的单相混合物有利的条件下制备; 或者, 可在对形成混合物有利的条件下制备, 所述混合物在静置后分离成两相, 一相是富含含硫醚的物质的上层相, 另一相是富含含三价磷的物质的下层相, 尽管两相都含有各相中所见的物质混合物。在这种情况下, 上层相混合物和下层相混合物都是稳定的, 与含油组合物相容, 不会对自动变速

箱传递液的摩擦稳定性造成不利的影响。简言之，每一种单相的含三价磷和硫的产物混合物，即所述共同未决申请中公开的富含硫醚的上层相混合物和富含有机三价磷的下层相混合物分别被认为是用于含油组合物，特别是用于动力传递液的理想的添加剂。

现已发现，通过在减压下（而不是反应完毕后减压）实施所述共同未决申请所公开的反应，总的工艺时间可减少多达约 30 %。还发现，所得产物混合物有利地含有较低含量（相对于常压反应）的不含三价磷的含硫醚物质，而且一般来说，其特征是总酸值（TAN）较低。

在本发明的一个方面中，是制备混合的反应产物，其方法是在约 -40 KPa —约 -100 KPa 的压力下和在约 70 —约 130°C 的温度下，同时使（1） β -羟基硫醚反应物和（2）含三价磷的反应物，和（3）选加的亲核反应物反应。 β -羟基硫醚反应物（BHTE）表征为下式 I：



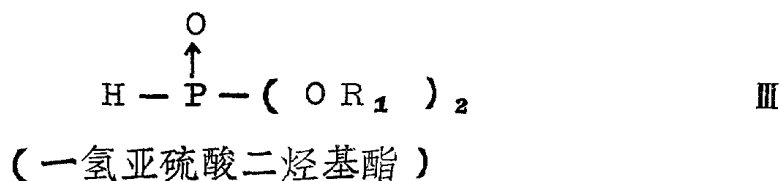
其中 R 代表未取代或取代的烃基，且 x 为 1 或 2。

所述含三价磷的反应物包括有机亚磷酸酯。

在本发明的另一方案中，是制备混合的反应产物，其方法是在约 70°C —约 130°C 和 -40 KPa — -100 KPa 的低压下，同时使（1）有机亚磷酸酯、（2）烷基硫烷醇和（3）杂二烷醇反应。有机亚磷酸酯反应物由下式 II，III 或 IV 中的至少一个式子表示：



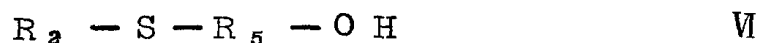
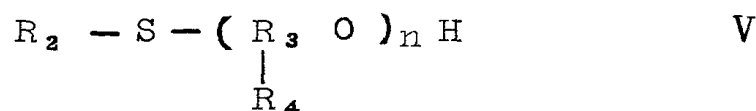
（亚磷酸三烷基酯）



(二氢亚磷酸一烷基酯)

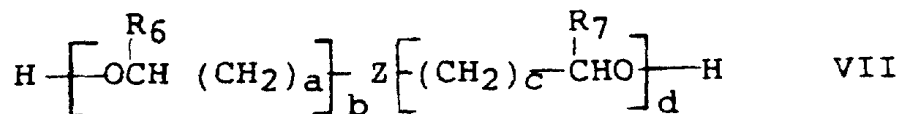
其中 R_1 相互无关地是相同或不同的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ (一般为 $\text{C}_1 - \text{C}_5$) 饱和或不饱和的、取代或未取代的、直链或支化的烷基。

烃硫醇物质表征为下式 V 和 VI 之一:



其中 R_2 表示饱和或不饱和的, 取代或未取代的, 直链或支链的最多具有两个不饱和键的烷基(典型的是 $\text{C}_8 - \text{C}_{30}$ 烷基); R_3 表示 $\text{C}_2 - \text{C}_4$ 烷基三基(triyl); R_4 表示 H 或 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 饱和或不饱和, 取代或未取代, 直链或支链烷基; R_5 表示 $\text{C}_2 - \text{C}_{16}$ 饱和或未饱和, 取代或未取代, 直链或支链烷基; n 为 $1 \sim 6$ 。

杂二烷醇以式 VII 为特征:



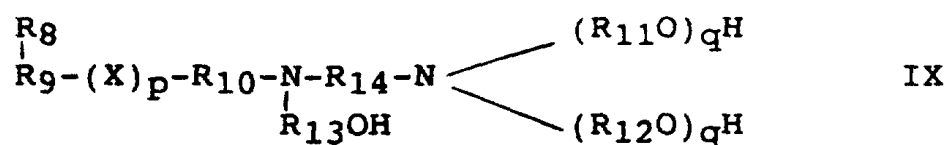
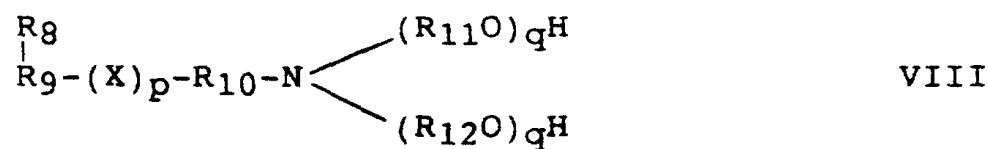
其中 R_6 和 R_7 可各自独立地表示氢或 C_1 至大约 C_{12} 的烷基(最好是直链烷基), 优选 C_1 至大约 C_6 的烷基, 最好是 C_1 至大约

C₃ 的烷基；Z 是一个连接基团，选自—S—，—S—S—，—O—和>NR₁₈，其中R₁₈是氢、C₁—C₄ 烷基、优选C₁ 至大约C₃ 烷基，和—羟基取代的烷基，优选末端—羟基取代的烷基，如上所述该烷基与R₆ 和R₇ 相关；a，b，c 和d 各自独立地表示可在1 至大约3 内变动的数目。优选R₆ 和R₇ 相同，由b 和d 所表示的数相同，由a 和c 所表示的数目相同。

在本发明的另一方面，是用前述的混合反应产物作为含油组合物中用的抗磨添加剂。从抗磨性、静摩擦和动摩擦系数、摩擦改性和稳定性、分散性淤渣抑制性、抗氧化和耐腐蚀性能的观点出发，混合反应产物，当与无灰分散剂和摩擦改进剂混合（最好还与固封溶胀剂和抗氧化剂组合使用）时，特别符合严格的A T F 要求。

在本发明的又一个实施方案中，提供了包含上述混合反应产物的润滑油组合物浓缩物，其可作为自动传递液，最好与至少一种分散剂和摩擦改进剂组合使用。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种适用作动力传递液的润滑油组合物浓缩物，它包括一种其中溶解或分散了上述混合反应产物的润滑油，以及无灰分散剂，和一种羟胺摩擦改进剂，这种改进剂的例子如下式VIII 和IX 所示：

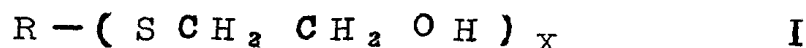


其中 R_8 表示 H 或 CH_3 , R_9 表示 $C_3 - C_{27}$ 饱和或不饱和, 取代或未取代的脂族烃基; R_{10} 和 R_{13} 独立地表示相同或不同的直链或支链 $C_1 - C_6$ 亚烷基; R_{11} 和 R_{12} 独立地表示相同或不同的直链或支链 $C_2 - C_5$ 亚烷基; R_{14} 表示直链或支链 $C_1 - C_5$ 亚烷基; X 表示 O 或 S; P 表示 0 或 1; g 独立地表示相同或不同整数 1 - 4。

在本发明的另一实施方案中, 提供了一种改善适用作动力传递液的润滑油组合物的抗磨和抗氧化性能的方法, 该方法包括除加入无灰分散剂和摩擦改进剂之外, 将本文所公开的反应产物的含三价磷和含硫混合物加到所说的润滑油组合物中。

在本发明的再一个实施方案中, 提供了一种制备多功能润滑油添加剂的方法, 即在大约 70°C 至大约 130°C , 大约 -40 KPa 至大约 -100 KPa 的减压条件下, 使 (1) β -羟基硫醚反应物和 (2) 有机亚磷酸酯反应物一起反应, 最好是同时发生反应, 当观察到混合反应产物的总酸值 (TAN) 为大约 10 至大约 140 时 (取决于有机亚磷酸酯反应物的特性) 终止反应。

在本发明的另一方面, 提供了一种包含反应混合物的反应产物的组合物, 所说的反应混合物包括 (i) 式 I 所示的 β -羟基硫醚反应物:



其中 R 表示未取代或取代的羟基, x 是 1~2, 等同于与 R 相连的 $-SCH_2CH_2OH$ 基团的数目; 和

(ii) 一定量的含三价磷反应物, 选自二氢亚磷酸一烷基酯, 一氢亚磷酸二烷基酯, 亚磷酸三烷基酯, 和它们的混合物, 其量应

足以提供至少约占所述反应混合物中反应物总摩尔数的 10% (摩尔) 的含三价磷的反应物; 其中反应混合物以下述方式和在下述条件下混合:

(A) 足以形成包含至少 80% (摩尔) 亚磷酸烷基酯混合物的含烷基三价磷产物, 其中所述混合物中至少有一种亚磷酸酯以式 XI 表示:



所述混合物中至少有一种亚磷酸酯以式 XII 表示:

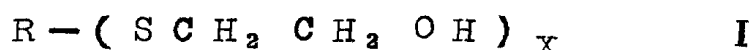


其中每个“R”独立地表示相同或不同的来自 (i) 来自 β -羟基硫醚反应物的基团, 和 (ii) 来自所述含三价磷反应物的烷氧基, 条件是至少一些“R”构成 β -羟基硫醚基, 其中所述的含烷基三价磷产物至少占所述组合物的 25% (摩尔), 和

(B) 足以将所述反应过程中可能形成的含硫醚物质的量限制在不到所述组合物的约 45% (摩尔)。

在一个优选的实施方案中, 本发明的含三价磷和含硫抗磨添加剂包含一种以混合、最好是同时混合的形式使下列组分反应形成的化合物的混合物, 所述组分为, (1) β -羟基硫醚反应物, 和 (2) 有机磷反应物, 根据需要, (3) 亲核反应物。

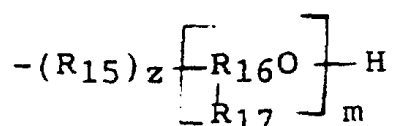
β -羟基硫醚反应物以式 I 为特征:



其中 R 表示未取代的烃基或取代的烃基，x 是 1 或 2。

在本说明书和权利要求书中所用的术语“取代的烃基”是指含有至少一个含选自羟基、氧基、硫基、氧化烯基和氧化烯硫基的侧或内杂原子基团的烃基。因此，术语“取代的烃基”包括 $-CH_2CH_2OH$ 但不包括 $-C(X)R_2$ ， $-COOR_2$ ， $-C=N$ ， $-R_3$ ， $C=NR_4$ ， $-CON(R_2)_2$ 或 $-NO_2$ 基团，其中 X 为 O 或 S， R_2 ， R_3 和 R_4 独立地表示 H 或烃基。

典型的是，R 应为 C_1-C_{30} （例如， C_2-C_5 ），最好是 C_2-C_{18} （例如， C_8-C_{18} ），饱和或不饱和，直链或支链（最好是直链）脂族烃基；芳基，最好是 C_6-C_{14} 芳基或烷基部分具有 1~约 30 个，一般 1~约 22 个，最好 1~约 10 个碳原子的混合烷芳基或芳烷基；基团



和 $R_{20}OH$ 基团或 $-SR_{20}OH$ 基团。在上述基团中， R_{20} 和 R_{15} 各自与 R 为脂族，芳族，和混和的脂族/芳族基团有关；z 是 0 或 1；m 是大约 1 至 6，最好是 1~3； R_{16} 是 C_2-C_4 烷烃三基（例如， C_2 烷烃三基）， R_{17} 是 H 或 C_1-C_{18} ，最好是 C_1-C_5 脂族，优选饱和脂族烃基。

当然，应该明确的是，式 I 中 $-(SCH_2CH_2OH)_x$ 基团不是一组重复单元。相反地，每个 $-(SCH_2CH_2OH)$ 基团是适当地与硫醚反应物中 R 基的烃主链键合的单个基团。

在一个优选方面， β -羟基硫醚反应物包括式 I 化合物的混合物，其中至少一种化合物只有一个 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 基团（即 $X=1$ ），至少一种化合物具有两个 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 基团（即 $X=2$ ）。

适宜的 R ， R_{20} ，和 R_{15} 基团的代表性实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正丁烯基、己基、2-乙基己基、正辛基、癸基、十二烷基、十二碳烯基、十八烷基、十八碳烯基、油酰基、硬脂酰基、异硬脂酰基、羟基硬脂酰基、苄基、苯基、对甲基苯基、对丙基苯基、邻丁基苯基、对丁基苯基、对十二烷基苯基、对十二碳烯基苯基、对十八烷基苯基、对十八碳烯基苯基、萘基、乙氧乙基、乙氧硫代乙基、或类似基团。

较好的 R 基团包括辛基、癸基、十二烷基和十八烷基。

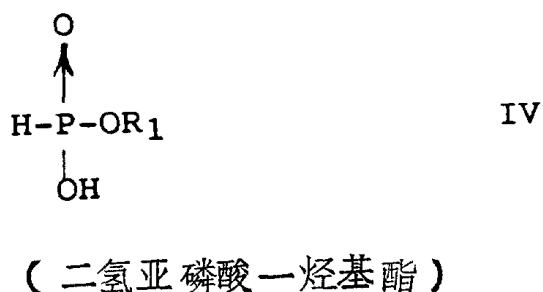
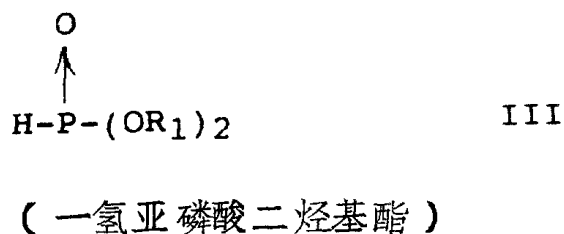
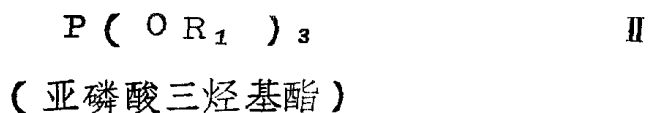
较好的 R_{20} 或 R_{15} 基团包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、和正戊基。

在较好的实施方案中，式 I 中的 X 值为 1， R 独立地选自 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{C}_8 - \text{C}_{18}$ 烷基。

制备 β -羟基硫醚反应物的方法是本领域已知的和讨论过的，例如见 Chemical Publishing CO, Inc 出版的 Reed, Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, Vol II (1960), 和美国专利 4,031,023, 本文援引其公开内容以供参考。 β -羟基硫醚反应物可如下制备，例如，在大约 $140 \sim 160^\circ\text{C}$ 下，在碱性催化剂，如 NaOH 存在下，将烷基硫醇和环氧化合物一起加热。另外， β -羟基硫醚反应物可如下制备：在自由基产生剂如过氧化苯甲酰存在下，将烷基硫醇如 2-巯基乙醇和 α -烯烃如 1-癸烯

一起加热。

含三价磷反应物包括以下式 II, III 或 IV 中至少一个所表示的有机亚磷酸酯:



其中 R_1 独立地表示相同或不同的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ (一般是 $\text{C}_1 - \text{C}_8$) 饱和或不饱和, 直链或支链脂族烷基, 并且其中 R_1 可被取代。

适宜的 R_1 基团的代表性实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正丙烯基、正丁烯基、正己基、壬基、苯基、正十二烷基、正十二碳烯基、十六烷基、十八碳烯基、硬脂酰基、异硬脂酰基、羟基硬脂酰基、和类似的基团。

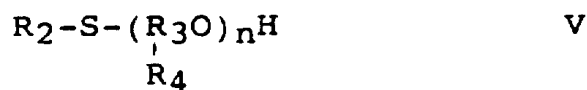
较好的 R_1 基团会产生挥发性醇类, 它们是在反应过程中从反应混合物中汽提出来的, 包括甲基、乙基、正丙基、正丁基、以正丁基为佳。虽然不是必需的, 但对于任何给定的有机亚磷酸酯来说 R_1 基团最好是相同的。最优选的酯是亚磷酸三烷基酯, 例如亚磷酸三甲酯、亚

磷酸三乙基酯，亚磷酸三丁基酯等，和一氢亚磷酸二烷基酯，例如氢亚磷酸二甲酯，氢亚磷酸二丁酯等。有机亚磷酸酯可如下制得，例如，亚磷酸的直接酯化，三卤化磷与醇或醇类混合物反应，或亚磷酸与环氧化物反应，制备有机亚磷酸酯反应物的方法是本领域已知的和讨论过的，例如见美国专利 3,513,093，其公开内容在此援引以供参考。

在一个优选的实施方案中，本发明的组合物如下制备：以混合，最好是同时混合的方式，使 (a) 有机亚磷酸酯反应物，和 (b) 包括 (i) 烷基硫烷醇组分和 (ii) 杂二烷醇组分的有机含硫反应物反应，条件是烷基硫烷醇或杂二烷醇组分中至少有一个含有至少一个 $-SCH_2CH_2OH$ 基团，因此，其与优选种类的 β -羟基硫醚一样合格。

有机亚磷酸酯组分 (a) 与上述式 II，III 或 IV 所示的含三价磷反应物相同。

烷基硫烷醇反应物 (b) (ii) 以下式 V 和 VI 至少之一表示：



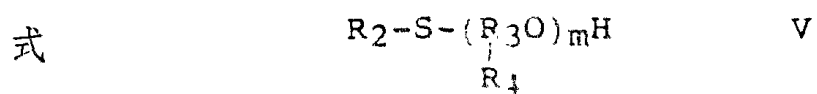
其中 R_2 表示饱和或不饱和，取代或未取代，直链或支链的不多于两个不饱和键的烷基，（优选直链烷基），一般大约 $C_8 - C_{30}$ ，较好大约 $C_8 - C_{20}$ ，最好大约 $C_{10} - C_{14}$ 烷基； R_3 表示 $C_2 - C_4$ 烷烃三基，优选 C_2 烷烃三基； R_4 表示 H（最优选）或饱和或不饱

和，取代或未取代，直链或支链烃基（优选直链烷基），一般大约 $C_1 - C_{18}$ ，较好大约 $C_1 - C_{14}$ ，最好大约 $C_1 - C_{12}$ 烷基； R_5 表示饱和或不饱和，取代或未取代，直链或支链烃基，（优选直链亚烷基），一般 $C_2 - C_{30}$ ，较好 $C_2 - C_{20}$ ，最好 $C_2 - C_{16}$ 亚烷基； n 表示 1~6 的数，优选 1~3。一般当 R_3 为 C_3 烷烃三基时， n 为 1，当 R_3 为 C_2 烷烃三基时， n 可在 1~6 之间变化，优选 1~3。当 n 大于 1 时，式 V 表示硫烷醇类的烷氧化衍生物，例如乙氧化衍生物。

落在以上结构式 V 和 VI 范围内的适宜的化合物的代表性实例以图表的形式示于下表 1 和 2 中，其中每个可变的基团都与特定的化合物有关。在从表 1 和 2 中选择适宜的化合物时，如果式 VII 所示的杂二烷醇不含任何 $-SCH_2CH_2OH$ 基团，则至少一种这样的化合物必须含有至少一个 $-SCH_2CH_2OH$ 基团。在式 VII 所示的杂二烷醇不含任何 $-SCH_2CH_2OH$ 基团的情况下，从表 1 和 2 中选出的含有至少一个 $-SCH_2CH_2OH$ 基团的化合物被用来形成发生预期反应所必需的环硫阳离子。当烃基硫烷醇不含 $-SCH_2CH_2OH$ 基团时，它可作为亲核反应物参与反应，据信亲核反应物可与环硫阳离子反应形成含硫醚物质。

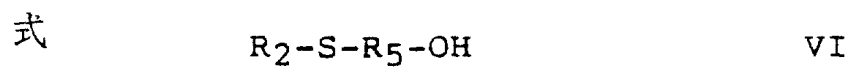
然而，最好同时选用烃基硫烷醇反应物和杂二烷醇反应物以具有 $-SCH_2CH_2OH$ 基团。

表 1



<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>n</u>
C ₈ H ₁₇ -	-CH ₂ -CH-	CH ₃ -	1
C ₁₀ H ₂₀ -	-CH ₂ -CH-CH ₂ -	C ₂ H ₅ -	1
C ₁₂ H ₂₅ -	-CH ₂ -CH-	H-	1
C ₁₄ H ₂₉ -	-CH ₂ -CH-	C ₂ H ₅ -	2
C ₁₅ H ₃₁ -	-CH ₂ -CH-	C ₃ H ₇ -	3
C ₂₀ H ₄₀ -	-CH ₂ -CH-	C ₆ H ₁₃ -	3
C ₂₅ H ₅₁ -	-CH ₂ -CH-	C ₁₂ H ₂₅ -	1
C ₃₀ H ₆₁ -	-CH ₂ -CH-CH ₂ -	C ₁₈ H ₃₇ -	1

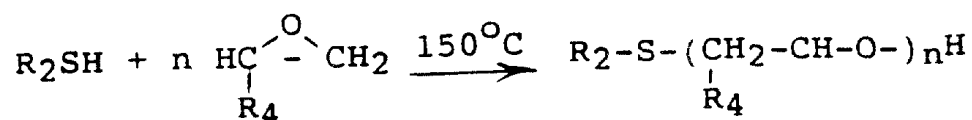
表 2



<u>R₂</u>	<u>R₅</u>
C ₈ H ₁₇ -	-C ₂ H ₄ -
C ₁₀ H ₂₀ -	-C ₃ H ₆ -
C ₁₂ H ₂₅ -	-C ₄ H ₈ -
C ₁₄ H ₂₇ -	-C ₁₀ H ₂₀ -
C ₁₅ H ₃₁ -	-C ₁₀ H ₂₀ -
C ₂₀ H ₄₀ -	-C ₂ H ₄ -
C ₂₅ H ₅₁ -	-C ₅ H ₁₀ -
C ₃₀ H ₆₁ -	-C ₁₀ H ₂₀ -

当 R_3 为 C_2 烷烃三基时，式 V 的烃基硫烷醇反应物可如下制备，例如，按下列反应式，在大约 $140 \sim 160^\circ\text{C}$ 下，将烷基硫醇和环氧化合物一起加热：

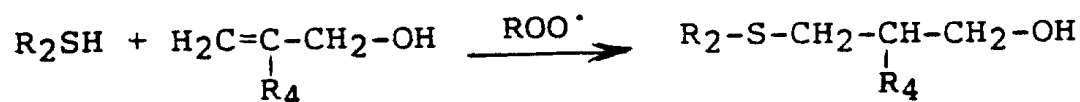
Eq. 1



其中 R_2 和 R_4 如上所述。

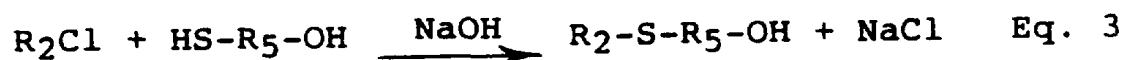
当 R_3 为 C_3 烷烃三基时，式 V 所示的烃基硫烷醇反应物可如下制备，例如，按下列反应式，在自由基产生剂，如过氧化苯甲酰存在下，将烷基硫醇和链烯醇一起加热：

Eq. 2

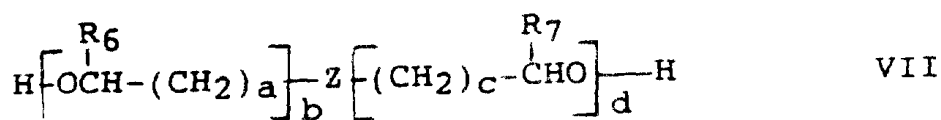


其中 R_2 和 R_4 如上所述， $\text{ROO}\cdot$ 表示有机过氧化物自由基引发剂。

式 VI 所示的烃基硫烷醇反应物可如下制备，例如，按下列反应式，在碱性催化剂，如氢氧化钠存在下，将烷基卤和羟烷基硫醇混合在一起：



杂二烷醇 (b) (ii) 以式 VII 为特征：



其中 R_6 和 R_7 各自独立地表示氢, 和 $\text{C}_1 \sim$ 约 C_{12} 烷基 (最好是直链烷基), 优选 $\text{C}_1 \sim$ 约 C_6 烷基, 最好是 $\text{C}_1 \sim$ 约 C_3 烷基; Z 是一个连接基团, 选自 $-\text{S}-$ (优选 $-\text{S}-$)、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$, 和 $>\text{N R}_{18}$, 其中 R_{18} 是氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{22}$ 烷基, 优选 $\text{C}_1 \sim$ 约 C_{18} 烷基, 和一羟基取代的烷基, 优选末端一羟基取代的烷基, 如上所述该烷基与 R_6 和 R_7 相关; a , b , c 和 d 各自独立地表示可在 1 一大约 3 之间变化的数, 优选 1 或 2、优选 R_6 和 R_7 相同, 以 b 和 d 所表示的数相同, 以 a 和 c 所表示的数相同, 因而式 VII 限定双烷醇。杂二烷醇反应物 (b) (ii) 最好含有至少一个 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 基团; 然而, 唯一必不可少的是杂二烷醇反应物 (b) (ii) 或烃基硫烷醇反应物 (b) (i) 至少之一含有至少一个 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。当杂二烷醇不含 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 基团时, 它构成另一种亲核反应物。

当 Z 为 $-\text{O}-$ 时, 式 VII 可表示 1, 2-亚乙基二醇及其衍生物; 当 Z 为 $>\text{N R}_{18}$, 而 R_{18} 为烷基或氢时, 式 VII 可表示二乙醇胺及其衍生物; 当 R_{18} 为一羟基取代的烷基, 例如 $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 时, 式 VII 可表示三乙醇胺及其衍生物。

如果 b 或 d 大于 1, 则式 VII 表示杂二烷醇的烷氧化衍生物, 例如乙氧化衍生物。

较好的杂二烷醇是硫二烷醇, 其中在式 VII 中, Z 为 $-\text{S}-$, R_6 和 R_7 独立地为氢, 乙基或甲基。

在最好的式 VII 所示的硫二烷醇中, a , b , c 和 d 各自为 1 或 2

(最好是 1), R_6 为氢或甲基, R_7 为氢, 甲基或乙基, Z 为硫。

代表性的硫二烷醇包括 2, 2'-硫二乙醇; 3, 3'-硫二丙醇; 硫双乙氧乙醇; 硫双异丙氧异丙醇; 双-(3-羟丙基)二硫化物; 和它们的混合物。

当 Z 为硫时, 例如通过硫双烷醇与环氧化合物反应, 可制备硫二烷醇反应物。

应明确的是, 对于 β -羟基硫醚组分来说, 烃基硫烷醇组分 (b) (i) 和杂二烷醇组分 (b) (ii) 可能同时满足上述式 I。

β -羟基硫醚和含三价磷反应物, 以及亲核反应物 (如果欲使用这样的亲核反应物) 的反应如下进行: 例如先将反应物装入一合适的间歇式反应器 (经过大约 0.5~5.5 小时), 将反应混合物预热至大约 70°C~130°C, 一般 80°C~115°C, (经过大约 0.5~2.0 小时), 然后将反应物混合并在减压条件下加热或浸泡反应混合物, 最好是在反应过程中连续减压, 一般从大约 -40 KPa 至大约 -100 KPa, 优选从大约 -50 KPa 至大约 -80 KPa, 例如, -60 KPa, 以便从反应混合物中除去副产物醇, 因为当使用式 III 或 IV 所示的含三价磷反应物时, 一般在大约 70~130°C (例如, 80~115°C), 较好是在大约 90~118°C (例如, 95~115°C), 最好是在 90~100°C 下, 当使用式 II 所示的含三价磷反应物时, 在大约 110~118°C 下, 逐渐形成这种副产物。加热或浸泡步骤的持续时间一般是大约 1~24 小时, 较好是大约 4~18 小时, 最好是大约 7~12 小时。然后, 冷却反应混合物 (经过大约 1~4 小时), 不必经过在共同未决申请 2 10, 8 3 1 和 3 7 0, 3 1 5 中所述的, 一般在大约 3.5

~ 15 小时内完成的独立的醇汽提步骤。

该反应也可在适宜的容器中连续进行。

应注意的是，如下文反应式 4 所示，一部分副产物醇可起着就地制备的亲核反应物的作用，因为醇可与环硫阳离子反应，产生含硫醚物质。然而，由于该过程是在低于一大气压条件下，在反应器中进行的，所以在反应过程中连续除去大部分副产物醇。一般选择亚磷酸酯反应物中的 R_1 以利于脱除醇。

确定反应完成的简便方法是通过从中移出样品和对样品进行红外分析来定期监测反应混合物。随着反应的进行，出现氢亚磷酸酯峰（在红外光谱 4.1 微米处），其高度在反应过程中不断增长。同时，基于副产物醇和任何含羟基的反应物的羟基峰（在红外光谱的 2.9 微米处），其高度将减小。因此，最后在反应过程中的某一点上，氢亚磷酸酯峰的高度将超过羟基峰的高度。

可在该点之后的任何时候，最好在羟基峰完全消失的那一点之前终止反应。如果在羟基峰消失那一点之后仍继续反应，则可发生析相作用。

确定反应是否完成的较好方法是通过从中移出样品和对样品进行滴定以测定总酸值（TAN）来定期监测反应混合物。在使用式 II 所示的含三价磷反应物时，测得的 TAN 为大约 10~70，较好是大约 30~60，最好是大约 40~50，使用式 III 或 IV 所示的含三价磷反应物时，测得的 TAN 为大约 80~140，较好是 80~130，最好是 90~120 的情况下，认为对本发明的目的来说反应是完全的。

如在共同未决申请 370, 315 中所指出的，在某些条件下，

例如，在其预期终点之后继续进行反应，除去所有的副产物醇和／或在高于规定温度或延长产物混合物在空气中的暴露时间条件下进行反应，所得产物混合物有时趋于分成两个独立的相。这种随后析相作用的原因未完全搞清。然而，在所述共同未决申请中已公开了为避免这种析相作用，最好用较高分子量的醇（例如， $C_8 \sim C_{18}$ 醇），如十三烷醇代替反应过程中所逐渐形成的副产物醇。然而，较高分子量醇的加入一般不应在产物混合物冷却至低于反应温度前进行，一般在 $30^\circ\text{C} \sim$ 约 70°C 下进行。否则，较高分子量的醇会参与可能是不合乎需要的产物反应。

一般，加入较高分子量的醇以使产物与醇的重量比达到大约 $80 : 20 \sim 95 : 5$ ，最好是 $90 : 10$ 。

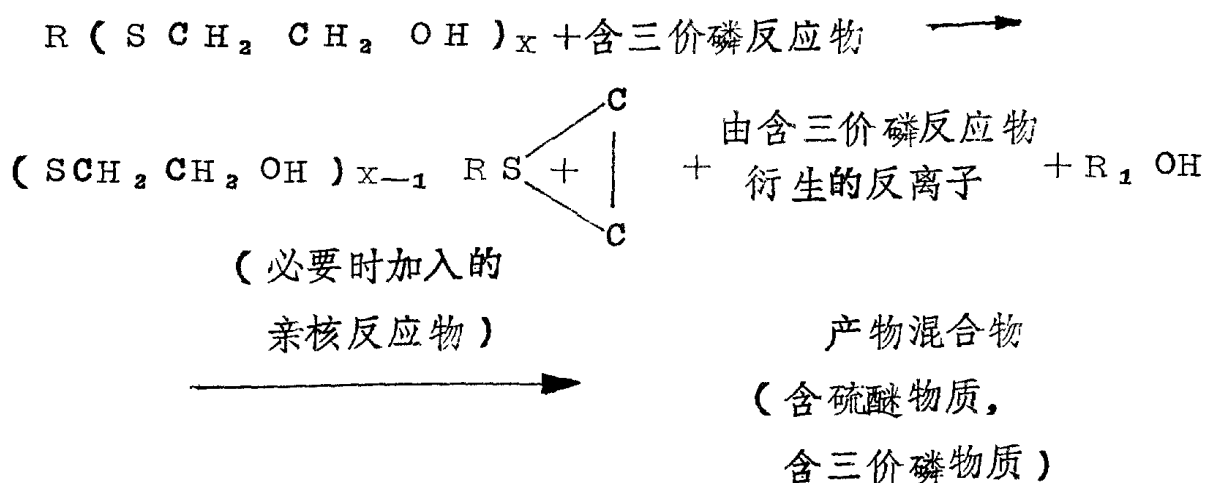
如果确实发生析相作用，则用例如适宜的共溶剂如十三烷醇使各相均化为单一相混合物。然而，分离的相可彼此独立地使用。

β -硫醚反应物与含三价磷反应物（及可有可无的亲核反应物）之间的反应可在有或没有催化剂的情况下进行，然而，最好在碱性催化剂如甲醇钠存在下进行反应以减少反应时间。可以使用的其它适宜的碱性催化剂的例子包括，例如，酚钠，叔胺如三乙胺或吡啶，和金属碳酸盐如碳酸钾，碳酸钠或碳酸镁。

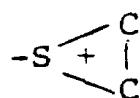
在不太优选的实施方案中，可相继加入并混合反应组分，条件是在达到上面规定的反应温度之前混合是完全的，进一步的条件是反应是在减压条件，例如 -60 KPa 下进行的。

该反应可由下列反应式概括说明：

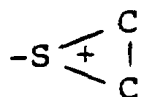
反应式 4



参照以上反应式 4，据信在反应过程中所产生的醇，即 $R_1 OH$ 可与环硫阳离子基团反应，



并掺入含硫醚物质。从对产物混合物中含硫醚物质和含磷物质的分析可以看出，反应物料中的其它物质也可与环硫阳离子反应。



这些其它物质包括，例如， $R (S CH_2 CH_2 OH)_x$ 反应物，衍生于含三价磷反应物的物质，必要时加入的亲核反应物和这些物质的混合物。

应明确的是，在本发明的反应过程中，含硫反应物中所包含的羟基（包括除形成部分 $-S CH_2 CH_2 OH$ 基团的羟基之外的羟基取代基），以及亲核反应物中所包含的羟基能够经历与含三价磷反应物和

环硫阳离子的反应。应进一步明确的是，本文所述的 β -羟基硫醚反应物和可有可无的亲核反应物都可具有多个羟基取代基。因此，各反应物的使用量受存在于每种反应物上活性官能团数的影响。已经发现非含磷反应物上羟基数目的增加宜伴随含磷反应物量的增加。

因此，期望使用一般至少约10%，优选至少约15%（例如，至少约20%）（基于反应物的总摩尔数）的含三价磷反应物。更具体地讲，这样的用量变化范围一般为大约10%~60%，较好是大约20%~50%，最好为大约25%~40%（基于反应物的总摩尔数）的含三价磷反应物。

β -羟基硫醚反应物，例如式V和VI所示的含硫反应物（b）（i）和（b）（ii）中羟基的总摩尔当量与反应混合物中的亚磷酸酯反应物所含三价磷的摩尔数之比控制在一般约1~5:1，较好约2~4:1，最好约2.5~3.5:1。在一个优选的方面， β -羟基硫醚的 $-SCH_2CH_2OH$ 基团的摩尔当量与含亚磷反应物中的三价磷的摩尔数之比为大约0.1~2:1（例如，0.5~1.5:1），优选大约1:1。

此外，由于据信亲核反应物不能形成环硫阳离子，所以期望这种反应物在所用反应物总摩尔数基础上一般不大于50%，较好不大于25%，最好不大于10%（摩尔）。

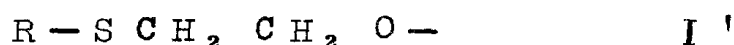
已经发现在减压条件下即刻除去由式II，III或IV所示的有机亚磷酸酯反应物产生的有机醇可导致含硫的硫醚组分量的减少，所说的含硫的硫醚组分是在与大气压下所进行的相同反应有关的产物混合物中形成的。虽然出现这一结果的原因未完全搞清，但已发现产物混合物中含硫的硫醚量的减少伴随着含三价磷的酯组分量的增加。进而发现

所形成的硫醚物质在抗氧化和抗磨性能方面比所形成的亚磷酸酯物质差。因此，借助于本发明的减压条件尽快（即，在反应过程中）从反应产物中除去副产物醇不但可缩短循环时间，而且具有附加的益处，即与在常压下进行反应时，大约 70 %（摩尔）或更多的含硫的硫醚物质相比，可将本发明的组合物中不含亚磷硫醚物质（即，含硫的硫醚物质）的存在量限制到低于 45 %（摩尔），较好低于 40 %（摩尔），最好低于 30 %（摩尔）。

一般，选择亚磷酸酯反应物的 R_1 以利于借助于减压条件除去反应中的醇。

按照本发明所制备的组合物包括：

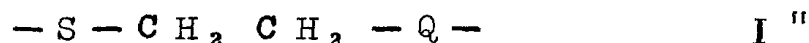
（i）至少含 80 %（摩尔）亚磷酸一烷基酯和二烷基酯的混合物的含烷基三价磷产物，在其结构中至少具有一些以式 I' 表示的烷基：



该产物与有机亚磷酸酯的三价磷原子直接键合，所说的

$R-SCH_2CH_2O-$ 基团表示 β -羟基硫醚的残基；和选择性组分

（ii）不含三价磷化合物，在其结构中至少具有一个以式 I'' 所示的基团：



其中 Q 独立地选自氧或硫，所说的 Q 构成衍生于下列反应物的一部分残基：（1） β -羟基硫醚反应物（一种或多种含 $-SCH_2CH_2OH$ 基团的反应物），（2）有机亚磷酸酯反应物的烷基部分，（3）存在时，亲核反应物，和（4）（1）~（3）的混合物；并且其中结构 I'' 的残余部分（不包括 Q）含有 β -羟基硫醚反应物的残基。

应注意的是，本文所用的术语不含三价磷物质或含硫醚物质（有时称为不含亚磷含硫醚物质）总地代表在同一分子内不但至少含—S—（即，硫醚物质），而且含—O—（即，氧醚物质）的物质，例如当—SCH₂CH₂OH基团以环硫阳离子为中介与另一反应物分子中的羟基反应时，形成—SCH₂CH₂O—。这样，构成含硫醚物质的产物混合物的复杂性随初始反应物的复杂性而变化。然而，在所有情况下，硫醚产物将总是含有至少一个—SCH₂CH₂—Q—基团，其中Q为S或最好为—O—。双官能反应物（例如，含有两个羟基的反应物（包括存在于—SCH₂CH₂OH基团上的羟基）将含有至少两个—SCH₂CH₂Q—基团等等。

尽管不是所有存在于亚磷酸一烷基酯和二烷基酯反应产物混合物中的烷基都必须具有符合式R—SCH₂CH₂O—的烷基，但至少其中一些必须具有至少一个β-羟基硫醚的含烷基残基。

那些不是从β-羟基硫醚衍生的存在于亚磷酸一烷基酯和二烷基酯产物混合物中的烷基将包括衍生于选加的亲核反应物的烷基和/或本来就存在于有机亚磷酸酯反应物中的烷基。

可存在于含烷基三价磷产物中的较少量的其它含三价磷物质包括有机膦酸酯和硫代亚磷酸烷基酯（thylphosphite）。

这样的含有机三价磷的物质可由下列结构式表示：



（亚磷酸一烷基酯）



(一氢亚磷酸二烷基酯)



(硫代亚磷酸烷基酯)



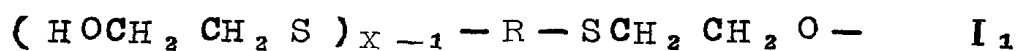
(磷酸酯)

其中每个“R”独立地表示相同或不同的来自下列反应物的残基:

(i) β -羟基硫醚反应物, 即 $\text{R}-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$,

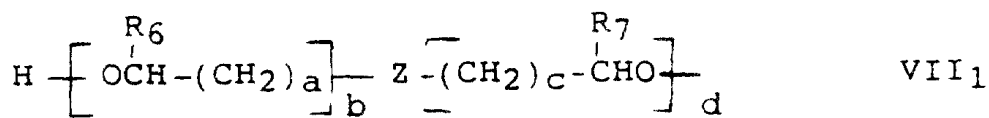
(ii) 亲核性反应物(当使用时), 例如 $\text{R}_2-\text{S}-(\text{R}_3\text{O})_2-$ 和 (iii) 来自起始亚磷酸酯反应物的烷氧残基, 例如 $\text{R}_1-\text{O}-$; R 表示任何反应物的残基, 其定义与“R”有关, 所不同的是没有连接所述“R”残基与亚磷的桥连氧基。

当“R”表示 β -羟基硫醚反应物的残基时, 它可表示如下:



其中 R 的定义如式 I 所述, 并且其中 x 为 1 或 2, $x-1$ 表示可与 R 直接相连的附加的 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 基团。

当“R”代表衍生自式 VII 杂二烷醇的 β -羟基硫醚时, 它可表示如下:



其中 R_6 、 R_7 、 a 、 b 、 c 、 d 和 Z 的定义同式 VII 中的定义。

当“ R ”代表衍生自式 V 和式 VI 的 β -羟基硫醚的残基时，它可表示如下：



or



其中 R_2 定义同式 V 和 VI 中的定义， R_4 是氢， R_3 和 R_5 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

如上所述，构成含有机亚磷物质的物质的主要成份是亚磷酸一烃酯和亚磷酸二烃酯。

当观察混合反应产物所呈现的性能时，认为含有机亚磷物质和不含亚磷的硫醚物质的络合混合物既可改进抗氧化性也可改进抗磨性能，现在认为这些性能可以通过限制（例如减少）混合反应产物中不含亚磷的硫醚物质的量，使其小于约 45 mole%，最好小于约 40 mole%，更好小于约 30 mole% 来增强。不含亚磷的硫醚物质的形成将消除由其它方式获得的用于生成更令人满意的亚磷酸酯产物反应的反应物。因此，在本发明中，力争通过减少硫醚的生成来增加亚磷酸酯产物。然而，在混合反应产物中最好至少有一些不含亚磷的硫

醚，尽管在更广泛的意义上讲，希望混合反应产物可以无任何不含亚磷的硫醚物质。

含有机亚磷物质和不含亚磷的硫醚物的收集量可由例如对产品混合物的 ^{31}P NMR 和 ^{13}C NMR 分析确定。正如在未决系列号 3 7 0, 3 1 5 中所述， ^{31}P NMR 测量可在 40°C 下在 JEOL GSX-400 核磁共振仪上于 161.70 MHz 下进行。试样在 CDCl_3 中制成 20~30% w t/w t。利用预探测脉冲（延迟 6 秒）和 45° 探测倾角进行标准的单脉冲实验。在预先采集和展开期间 ^1H 宽谱带去耦合断开而在数据采集期间选通。这些条件保证了探测信号是相对定量的。

记录的化学位移以外加在毛细管内的浓 H_3PO_4 为参照物。将波谱观察窗选择在 3 5 2 1 1.3 Hz 或放大为正常化学位移的 2 倍，每次扫描 32 K 数字符。所有的快速傅里叶变换都用 1-4 Hz 的正常高斯扩张线来做。积分强度用计数测量并将该值归一化成摩尔百分数。

^{13}C NMR 测量可在设值在 100.40 MHz 的 JEOL GSX-400 核磁共振仪上进行。用来分析的试样在 CDCl_3 中配成 20~30% w t/w t。用 90° 倾角和预采集（延迟 4 秒）进行标准的单脉冲实验。宽频带质子去耦合在预采集和展开期间断开而在整个数据采集时选通。记录的化学位移以其固有的氘氯仿为内部参照物。波谱观察窗选择在 24038.5 赫兹，每次扫描 16 K 数字符。所有的快速傅立叶变换都用 4 Hz 高斯线扩张放大后进行变换。积分强度用计数测量并用摩尔百分数记录该值。

通过使用上述的 ^{31}P NMR 和 ^{13}C NMR 分析，发现本发明的方法，

即在约 -40 KPa 到约 -100 KPa 减压下进行导致烃可溶或可分散的含有烷基亚磷产品和含硫(硫醚)产品的反应产品混合物的生成,其中含硫产品在反应产品混合物中约小于 $45\text{ mol. \%}$,其中反应产物混合物包含至少 $25\text{ mol. \%}$ 含亚磷产物,和其中在反应产品混合物中至少 $80\text{ mole \%}$ 的含亚磷产品含有由上述式XI和XII表示的亚磷酸一烷基酯和亚磷酸二烷基酯化合物。

人们发现,本发明的含亚磷和含硫反应产品混合物,当其含有小于约 $45\text{ mole \%}$ 的含硫醚物质时,具有极优良的抗磨和抗氧化性质。

因此,本发明的各种反应产品混合物可用于掺入和溶解或分散到像燃料和润滑油之类的含油物质中。

发现按本发明生产的添加剂可用于燃料油和润滑油中。标准的液体燃料油通常衍生自石油,例如标准液体石油馏分燃料,但它们可包括用费托法和有关方法,加工有机废料或加工煤、褐煤或页岩合成的。这样的燃料组合物按照它们的最终应用有不同的沸程、粘度、油点和倾点等,这对于本领域技术人员来说是公知的。其中这样的燃料是公知的,像柴油燃料、馏分燃料如汽油、加热油、残余燃料、船用锅炉燃料等,在这里统称为燃料油。这些燃料性质对熟练的技术人员是公知的,可从例如由 American Society for Testing Materials, 1916 Race Street, Philadelphia, Pennsylvania 19103 出售的 ASTM Specification D # 396-73 中查阅。

中间馏分燃料油包括沸点从约 120 到 725°F (如 375 到 725°F)的馏分像煤油、柴油燃料、家用加热油、喷气式发动机燃

料等，且最好其20%和90%的蒸馏点相差小于212°F，和/或其90%的终沸点范围在约20到50°F之间，和/或其终沸点在600到700°F之间。

按照本发明减压方法制备的反应产品混合物，发现它们主要用于使用基油的润滑油组合物中，其中该混合物溶解或分散在基油中。

这样的基油可以是天然的或合成的，但天然基油可获得更大益处。

这样，适宜用于制备本发明润滑油组合物的基油包括那些通常用于电火花点火和压缩点火内燃机，像汽车和卡车发动机、船舶和铁路柴油机等的曲轴箱润滑油。通过在常用于动力传递液像自动传递液、拖拉机传输液、万能拖拉机传输液和液压传输液、重型液压传输液、动力导向传输液等的基油中使用本发明含亚磷和含硫的产品混合物，可获得特别好的结果。齿轮润滑剂、工业油、泵油和其它润滑油组合物也可由在其中掺入本发明含硫和含亚磷反应产品混合物获得益处。

这样，将本发明的反应产品混合物掺入到像二羧酸烷基酯，聚乙二醇和醇；聚 α -烯烃；烷基苯；磷酸有机酯；聚硅油等之类的合成基油中也是适宜的。

天然基油包括矿物润滑油，该润滑油有广泛的原料来源如链烷烃、环烷烃、混合链烷烃—环烷烃等及多种生成方法如分馏、直馏或裂化、加氢精制、溶剂萃取等。

更准确地说，按可用于本发明组合物的原料分：天然润滑油有纯矿物润滑油或衍生自链烷、环烷、沥青的馏分，或混合基本原料，或如果需要，可使用各种调和油及残油，特别是那些从残油中除去沥青组份的油。这些油可利用常规方法使用酸、碱、和/或粘土或其它试

剂像氯化铝精制，或它们可以是生产的萃取油，例如用溶剂像苯酚、二氧化硫、糠醛、二氯乙醚、硝基苯、巴豆醛等溶剂萃取生产的。

润滑油基本原料在 100°C ，通常有典型的约 $2.5 \sim 12$ 和最好约 3.5 到约 9 厘斯的粘度。

这样，本发明的反应产品混合物可用于润滑油组合物中，该组合物通常以润滑油为主要量和次要量的反应产品混合物以强化与缺少添加剂混合物有关的抗磨性和摩擦稳定性。为满足所选择润滑油类型的特定要求，如果需要，附加的常规添加剂也可含在其中。

本发明的反应产品混合物是油可溶的，借助适当的溶剂可在油中溶解的，或可稳定分散在油中的。这里使用的术语，油可溶、可溶解、或可稳定分散绝不意味着该物质以任何比例都可溶、可溶解、可混溶，或能悬浮在油中。而意味着混合物的各个组分是可溶的或可稳定分散在油中以便在使用该油的情况下发挥其应有的效果。此外，如果需要，分散剂、摩擦改进剂和/或其它添加剂的掺入也使得特定的反应产品混合物可以更大的量掺入。

本发明的含硫和含亚磷反应产品混合物添加剂可以任何常规方式掺入到润滑油中。这样，借助象十二烷基苯或萘基本原料之类的适宜取代基可将产品混合物通过以所需的浓度值分散、或溶解而直接加到油中。这样的掺混可在 $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 下进行。

对于本发明添加剂混合物的润滑油基本原料通常用于通过添加剂的掺入其中执行所选择的功能以形成润滑油组合物（即，配方）。

如上所述，适宜于与本发明添加剂一起使用的润滑油组合物一大类是动力导向液拖拉机传输液，拖拉机万用油等。

为适宜用作自动传递液，将本发明添加剂用于润滑油中，其益处

特别显著。

动力传递液像自动传递液及普通的润滑油通常是由大量的用于改进其化学和/或物理性质的添加剂混合而成的。添加剂通常以成包的浓缩物出售，其中含有矿物油或一些其它的基油。在自动传递液中的矿物润滑油通常是精制的烃油或是按具体传输液的粘度要求所选择的精制烃油混合物，在 100°C 下通常粘度为 $2.5 \sim 9$ 例如 $3.5 \sim 9$ 厘斯。适宜的基油包括各种轻质烃矿物油像环链烷基油、链烷基油和其混合物。

各种以成包浓缩物及以配制产物出售的典型的添加剂包括粘度指数 (V. I.) 改进剂、腐蚀抑制剂、氧化抑制剂、摩擦改进剂、润滑油流动改进剂、分散剂、消泡剂、抗磨剂、去垢剂、金属锈蚀抑制剂和密封溶胀剂。

粘度改进剂赋予润滑油在高温和低温下的可操作性且使它在高温时维持足够的粘度和在低温时也呈现可接受的粘度或流动性。

V. I. 改进剂通常是高分子量烃聚合物或更好是聚酯。V. I. 改进剂也可派生出其它性质或作用如附加的分散性。

这些油可溶的 V. I. 聚合物通常有着 10^3 到 10^6 ，最好 10^4 到 10^6 ，例如 20000 到 250000 的平均分子量，可用硅胶渗透色谱或膜渗透压法测定。

适宜的烃聚合物例子包括两个或多个 C_2 到 C_{30} ，例如 C_2 到 C_8 烯烃包括 α -烯烃和内烯烃且可以是直链的或支链的、脂族的、芳香的、烷基芳香的、环脂族等的单体共聚物和均聚物。通常它们是乙烯与 C_3 到 C_{30} 烯烃的聚合物，特别优选乙烯和丙烯的共聚物。其它的聚合物如聚异丁烯、 C_6 和更高级的 α -烯烃的均聚物和共聚物、无

规聚丙烯、加氢聚合物和共聚物和苯乙烯同例如异丙烯和/或丁二烯的三元共聚物等也可使用。

更准确地说，适宜于在本发明中用作粘度指数改进剂的其它烃聚合物包括那些加氢或部分加氢均聚物和共轭二烯和/或一乙烯基芳香化合物与任选的 α -烯烃或低级链烯烃如 C_3 到 C_{18} α -烯烃或低级链烯烃的无规、示踪、星形或嵌段共聚物（包括三元共聚物、四元共聚物等）。共轭二烯包括异丙烯、丁二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊间二烯和/或其混合物如异丙烯和丁二烯。一乙烯基芳香化合物包括乙烯基二或多芳香化合物如乙烯基萘、或乙烯基一、二和/或多芳香化合物的混合物，但最好是一乙烯基单芳香化合物，象苯乙烯或在苯乙烯的 α -碳原子上被取代的烷基化苯乙烯象 α -甲基苯乙烯，或在环碳原子上取代的象邻-、间-、对-甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、异丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、异丁基苯乙烯、叔丁基苯乙烯（例如对-叔丁基苯乙烯）。也包括乙烯基二甲苯、甲基乙基苯乙烯和乙基乙烯基苯乙烯。 α -烯烃和低级链烯烃任意包括在这些无规、示踪和嵌段共聚物中，最好包括乙烯、丙烯、丁烯。乙烯-丙烯共聚物、异丁烯，和其聚合物和共聚物。正如在本领域已公知的，这些无规、示踪和嵌段共聚物可包括比较少量的即小于约5 mole %的其它可共聚的单体像乙烯基吡啶、乙烯基内酰胺、甲基丙烯酸酯、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、乙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等。

具体例子包括丁二烯和/或异戊二烯的无规共聚物和异戊二烯和/或丁二烯和苯乙烯聚合物。典型的嵌段共聚物包括聚苯乙烯-聚异戊二烯、聚苯乙烯-聚丁二烯、聚苯乙烯-聚乙烯、聚苯乙烯-乙烯丙烯

共聚物、聚乙烯环己烷—加氢聚异丙烯和聚乙烯基环己烷—加氢聚丁二烯。示踪共聚物包括按本领域已知方法制备的上述单体的聚合物。星形聚合物通常含有一个核和联结所述核的聚合物臂，这些臂由所述共轭二烯和/或一乙烯基芳香单体的均聚物或共聚物组成。通常，星形聚合物至少约80%的脂族不饱和性和约20%的芳香不饱和性被加氢还原。

公开这些加氢聚合物或共聚物的专利的代表性例子包括U. S. 3, 312, 621; 3, 318, 813; 3, 630, 905; 3, 668, 125; 3, 763, 044; 3, 795, 615; 3, 835, 053; 3, 838, 049; 3, 965, 019; 4, 358, 565和4, 557, 849，它们公开的这些内容并入此以参考。

聚合物的分子量，例如通过捏和、挤压、氧化或热降解，可能有所下降且它可被氧化和含氧。也可包括衍生的聚合物象用活性单体如可进一步与醇或胺例如亚烷基多胺或羟胺反应的马来酸酐后接枝的乙烯—丙烯共聚物（见美国专利4, 089, 794; 4, 160, 739; 4, 137, 185），或与如U. S. 4, 068, 056; 4, 068, 058; 4, 146, 489; 和4, 149, 984所述的氮化合物反应或用该氮化合物接枝的乙烯和丙烯共聚物。

适宜的烃聚合物是乙烯共聚物，它含有15~90 wt.%的乙烯，最好30~80 wt.%的乙烯和10~85 wt.%，最好20~70 wt.%的一种或多种C₃到C₂₈，最好C₃到C₁₈，更好C₃到C₈ α -烯烃。尽管不是必需的，但这样的共聚物最好有小于25 wt.%的结晶度，可用X-光和差示扫描量热法来测定。乙烯和丙烯共聚物

是最好的。宜于代替丙烯生成共聚物或用于与乙烯和丙烯一起生成三元共聚物、四元共聚物等的其它 α -烯烃包括 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯等；也包括支链的 α -烯烃像 4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、5-甲基戊烯-1、4，4-二甲基-1-戊烯、和 6-甲基-庚烯-1 等和其混合物。

乙烯、所述 C_3 - C_{28} α -烯烃和非共轭二烯烃或这样的二烯烃的混合物的三元共聚物、四元共聚物等也可使用。以所存在的乙烯和 α -烯烃总量为基础，非共轭二烯烃的量通常从约 0.5 到 20 mol %，最好从约 1 到约 7 mol %，

优选的 V. I. 改进剂是聚酯，最好是乙烯类不饱和的 C_3 到 C_8 一和二羧酸如甲基丙烯酸、丙烯酸、马来酸、马来酐、富马酸的聚酯。

可使用的不饱和酯的例子包括至少有 1 个碳和最好有 12~20 个碳原子的脂族饱和单醇的酯，如，丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸十六烷酯、甲基丙烯酸十八烷酯等和它们的混合物。

其它的酯包括 C_2 到 C_{22} 脂肪或单羧酸，最好是饱和的羧酸的乙烯酸酯像乙酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、油酸乙烯酯等及其混合物。乙烯醇酯与不饱和酸酯的共聚物像乙酸乙烯酯与富马酸二烷酯共聚物也可使用。

这些酯仍可与其它不饱和单体像烯烃共聚，例如每摩尔不饱和酯，或每摩尔不饱和酸或酐与 0.2~5 mol % 的 C_2 - C_{20} 脂族或芳香烯烃共聚随后酯化。例如，苯乙烯与马来酸酐共聚物用醇和胺酯化是已知的，见 U. S. 3, 702, 300。

这样的酯聚合物可用可聚合的不饱和含氮单体接枝或与其共聚以赋予 V. I. 改进剂分散性。赋予分散性的适宜的不饱和含氮单体的例子包括含有 4 到 20 个碳原子的象氨基取代的烯烃如 β -二乙基氨基乙基) 苯乙烯; 带一个可聚合乙烯类不饱和取代基的基本含氮杂环化合物例如, 乙烯基吡啶和乙烯基烷基吡啶象 2-乙烯基-5-乙基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、2-乙基吡啶、3-乙基吡啶、4-乙基吡啶、3-甲基-5-乙基吡啶、4-甲基-2-乙基吡啶、4-乙基-2-乙基吡啶和 2-丁基-5-乙基吡啶等。

N-乙烯基内酰胺也是适宜的, 例如, N-乙烯基吡咯烷酮或 N-乙烯基哌啶酮。

乙烯基吡咯烷酮是优选的且可例举 N-乙烯基吡咯烷酮、N-(1-甲基-乙基) 吡咯烷酮、N-乙烯基-5-甲基吡咯烷酮、N-乙烯基-3, 3-二甲基吡咯烷酮、N-乙烯-5-乙基吡咯烷酮等。

腐蚀抑制剂也叫抗腐蚀剂, 它削弱了与流体接触的非铁金属部位的剥蚀。腐蚀抑制剂可例举磷硫化烃和磷硫化烃与碱土金属氧化物或氢氧化物, 优选在烷基化苯酚或烷基苯酚硫醚, 也可优选在二氧化碳存在下反应的产物。如上所述, 磷硫化烃是由适宜的烃象茚烯、 C_2-C_6 烯烃聚合物如聚异丁烯的重质石油馏分与 5~30 wt. % 的磷的硫化物, 在温度范围为 $150 \sim 400^\circ F$ 进行 $\frac{1}{2} \sim 15$ 小时反应制得。该磷硫化烃的中和可按 U. S. 2, 969, 324 中所述的方式进行。

其它适宜的腐蚀抑制剂包括铜腐蚀抑制剂, 它含有 1, 3, 4-

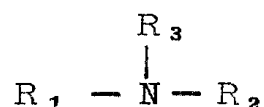
噻二唑的烃基—硫代—二取代衍生物，例如， C_2 到 C_{30} ；及其烷基、芳基、环烷基、芳烷基和烷芳基——一、二、三或四或硫代—二取代衍生物。

这样的物质的代表性例子包括 2, 5—双(辛硫基)—1, 3, 4—噻二唑；2, 5—双(辛二硫基)—1, 3, 4—噻二唑；2, 5—双(辛四硫基)—1, 3, 4—噻二唑；2, 5—双(壬三硫)—1, 3, 4—噻二唑；2, 5—双(十二烷二硫基)—1, 3, 4—噻二唑；2—十二烷二硫基—5—苯二硫基—1, 3, 4—噻二唑；2, 5—双(环己硫基)—1, 3, 4—噻二唑；及其混合物。

可用于本发明的第二组腐蚀抑制剂是含有至少一个可取代或未取代的苯并三唑的化合物。这些适宜化合物的例子有苯并三唑、烷基取代的苯并三唑(例如，甲基苯并三唑、乙基苯并三唑、己基苯并三唑、辛基苯并三唑等)，芳基取代的苯并三唑(例如，苯基苯并三唑等)，烷芳基或芳烷基取代的苯并三唑，和取代苯并三唑其中取代基可以是例如，羟基、烷氧基、卤素(特别是氯)、硝基、羧基或烷酯基。这一组中优选的腐蚀剂是苯并三唑和烷基苯并三唑，其中烷基含有 1~约 20 个碳原子，特别是 1~约 8 个碳原子，最好是苯并三唑和甲基苯并三唑。

腐蚀抑制剂也可是至少上述苯并三唑之一与至少一种胺生成含氮组分的反应产物。该胺可以是一个或多个单胺或多胺。这些单胺或多胺可以是伯胺、仲胺或叔胺。这些胺可以是脂肪胺、环脂肪胺、芳香胺或杂环胺包括脂肪取代的环脂肪胺、脂肪取代的芳香胺、脂肪取代的杂环胺、环脂肪取代的脂肪胺、环脂肪取代的芳香胺、环脂肪取代的杂环胺、芳香取代的脂肪胺、芳香取代的环脂肪胺、芳香取代杂环

取代的脂环胺，和杂环取代的芳香胺且可以是饱和或不饱和的。这些胺也可含非烃取代基或对胺与酰基化试剂反应没有显著影响的基团。这样的非烃取代基或基团包括低级烷氧基、低级烷巯基、硝基、和间断基团像 $-O-$ 和 $-S-$ （例如在 $-CH_2-CH_2-X-CH_2-CH_2-$ 中 X 是 $-O-$ 或 $-S-$ ）。通常，该胺可用下式表征：



其中 R_1 ， R_2 和 R_3 各自为氢或羟基、氨基取代的烃基、羟基取代的烃基、烷氧基取代的烃基、氨基、氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基、脒基和酰基亚氨基。

除了后面将详述的支链多亚烷基多胺、聚氧乙烯多胺、和高分子量的烃基取代的胺外，这些胺通常含碳原子总数约小于 50 且通常碳原子总数不超过 20。

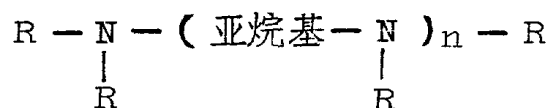
脂肪基单胺包括一、二和三脂肪基取代的胺，其中脂肪基可以是饱和或不饱和和直链或支链的。这样的胺包括例如，一、二和三烷基取代胺；有一个或多个 N -链烯基取代基和一个 N -烷基取代基等的胺。如上所述，在这些脂肪单胺中碳原子总数一般不超过约 40，通常不超过约 20。这些单胺的具体例子包括乙胺、二乙胺、三乙胺、正丁基胺、二正丁基胺、三正丁基胺、烯丙基胺、异丁基胺、可卡胺、十八烷基胺、月桂基胺、甲基月桂基胺、油胺、正甲基辛胺、十二烷基胺、十八烷基胺等。环脂肪取代的脂肪胺、芳香取代的脂肪胺的例子包括 2-(环己基)乙胺、苄胺、苯乙胺和 3-(咪喃基-丙基)胺。

环脂肪单胺是这样的单胺即其中环脂肪取代基经其环上的碳原子

直接联到氨基氮上。环脂肪单胺的例子包括环己胺、环戊胺、环己烯胺、环戊烯胺、N-乙基-环己胺、二环己胺等。脂肪取代、芳香取代和杂环取代环脂肪单胺包括丙基取代环己胺、苯基取代环戊胺、和吡喃基取代的环己胺。

芳香胺包括这样的单胺其中芳环结构的一个碳原子上直接联到氨基氮上。芳烃通常是单核芳环（即衍生自苯的芳烃），但可包括稠芳环，特别衍生自萘的芳环。芳香单胺的例子包括苯胺、二-（对甲基苯基）胺、萘胺、N-（正丁基）苯胺等。脂肪取代的、环脂肪取代的和杂环取代芳单胺是对-乙氧基苯胺、对-十二烷基苯胺、环己基取代的萘胺，和噻吩基取代的苯胺。

多胺包括大部分与下式相符的亚烷基胺



其中 n 最好是约小于 10 的数，R 是氢或最好有约 30 个碳原子的烃基，亚烷基 (alkylene) 最好是有约小于 8 个碳原子的亚烷基。

亚烷基胺主要包括亚甲基胺、亚乙基胺、亚丁基胺、亚丙基胺、亚戊基胺、亚己基胺、亚庚基胺、亚辛基胺、其它的多亚甲基胺。它们的具体例子有：乙二胺、三乙四胺、丙二胺、癸二胺、辛二胺、二庚三胺、三丙四胺、四乙五胺、三甲二胺、五乙六胺、二（三甲）三胺、通过上述的二个或多个亚烷基胺缩合而制得的更高的同类物也是类似或可用的。

亚乙基胺是特别有用的，它们在 Encyclopedia of

Chemical Technology, Kirk and Othmer, Vol.5, pp.898-905, Interscience Publishers, New York (1950), 标题为“Ethylene Amines”中有详细叙述。这些化合物最常见的是由亚烷基氯与氨反应制得。反应生成亚烷基胺有些络合的混合物产品, 包括像哌嗪之类的环缩合产品。这些混合物可用于本发明。另一方面, 使用纯亚烷基胺也可获得相当令人满意的产品。从获得产品的经济和效率方面考虑, 特别有用的亚烷基胺是由氯化乙烯与氨反应制得的亚乙基胺的混合物且其中有一个与四乙五胺相当的组份。

羟烷基取代的亚烷基胺即在氮原子上有一个或多个羟烷基的取代基的亚烷基胺也可类似地用于此。由上述亚烷基胺或羟烷基取代的亚烷基胺经氨基或羟基基团缩合制得的高级同系物也是类似可用的。应当明白, 经氨基缩合生成高级胺并同时除去氨和经羟基缩合生成含醚键的产品同时除去水。

腐蚀抑制剂也可以是至少一种上述苯并三唑与至少一种含氮无灰分散剂像含氮羧酸分散剂、胺分散剂或 Mannich 分散剂的反应产品。

苯并三唑胺和苯并三唑无灰分散剂反应产品可通过仅掺入试剂并进行反应而制得。该反应也可在基本惰性的、通常的有机液体稀释剂(它可以是油或由润滑剂或含有本发明组分的浓缩物组成)像矿物油、苯、甲苯、二甲苯、石脑油、脂肪醚等中进行反应, 因此反应可以在约 150 °C 下进行。通常, 反应优选在低于约 160 °C 下进行, 在 60 ~ 140 °C 左右下也可进行。

用于制备可用作上述腐蚀抑制剂的反应产品的苯并三唑和胺或无

灰分散剂的比例可在很宽范围内变化。通常，优选在油可分散介质中掺入尽可能多的苯并三唑，这可通过每当量苯并三唑加入 1 当量的胺或无灰分散剂来完成。（胺或无灰分散剂的当量是其分子量除以其碱性氮原子数；苯并三唑的当量是其分子量除以其三唑环数）。然而，在某些情况下，每当量苯并三唑也可使用大于或小于 1 当量的胺或无灰分散剂。

苯并三唑一胺和苯并三唑无灰分散剂反应产品的精确分子结构确实并不清楚且也不很严格。然而，可以确信，苯并三唑通常比胺或无灰分散剂更显酸性，这样组合物中可含有苯并三唑的胺盐。

优选的铜腐蚀抑制剂是像 U. S. 2, 719, 125; 2, 719, 126 和 3, 087, 932 所述的 1, 3, 4-噁二唑的衍生物；特别优选的是可商购的化合物 2, 5-双（叔辛二硫基）-1, 3, 4-噁二唑，即 Amoco 150 和可商购的 2, 5-双（叔壬二硫基）-1, 3, 4-噁二唑，即 Amoco 158。

这些物质的制备详见 U. S. 2, 719, 125; 2, 719, 126; 3, 087, 932 和 4, 410, 436，它们公开的内容并入此作为参考。

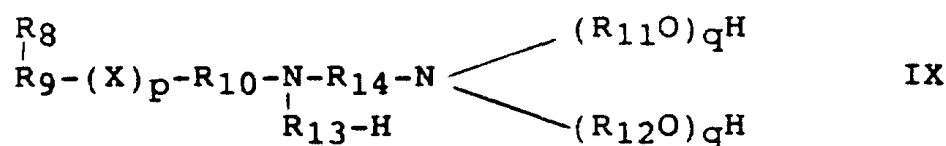
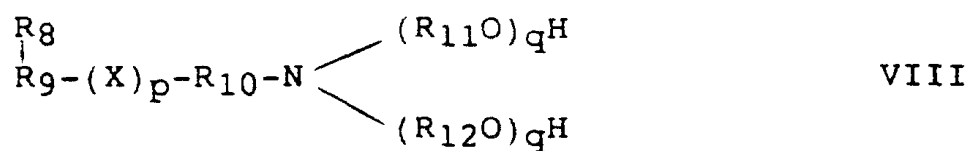
氧化抑制剂减缓了矿物油在使用中变质的趋势，这类变质的迹象是在金属表面有氧化产品像淤渣和积碳状沉淀物和粘度升高。这些氧化抑制剂包括最好有 C₅ 到 C₁₂ 烷基侧链的烷基苯酚硫醚的碱土金属盐，例如，壬基苯酚硫化钙、叔辛基苯酚硫化钡；芳胺，例如二辛基苯胺，苯基- α -萘胺；磷硫化或硫化烃等。

摩擦改进剂用于赋予汽车工业所需的 ATF 以适当的摩擦特性。

适宜的摩擦改进剂的代表性例子见下列专利：

U.S. 3, 933, 659, 它公开了脂肪酸酯和酰胺; U.S. 4, 176, 074, 它描述了聚异丁烯基琥珀酸酐-氨基链烷醇合铂; U.S. 4, 105, 571, 它公开了二聚脂肪酸甘油酯; U.S. 3, 779, 928, 它公开了链烷烃磷酸盐; U.S. 3, 778, 928, 它公开了链烷烃磷酸盐; U.S. 3, 778, 375, 它公开了磷酸酯与油酰胺的反应产品; U.S. 3, 852, 205, 它公开了S-羧基-亚烷基链基琥珀酰胺酸及其混合物; U.S. 3, 879, 306, 它公开了N-(羟烷基)链烯基琥珀酰胺酸或琥珀酰亚胺; U.S. 3, 932, 290, 它公开了亚磷酸二(低级烷基)酯与环氧化物的反应产品; 和 U.S. 4, 028, 258, 它公开了磷硫化的N-(羟烷基)链烯基琥珀酰亚胺的烯化氧加合物; 所有这些都可在自动传递液中用作摩擦改进剂。上述专利的公开内容并入此以作参考。其中更好的摩擦改进剂是一组在U.S. 4, 664, 826和4, 702, 085中所述的琥珀酸酯或其金属盐, 该专利所公开的此内容并入此以作参考。

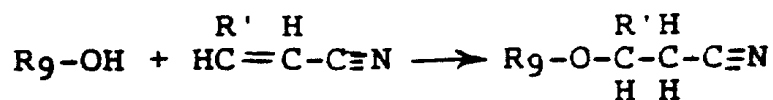
可与本发明含亚磷和含硫抗磨添加剂一起使用的其它优选的摩擦改进剂包括用下列式之一表征的羟胺化合物:



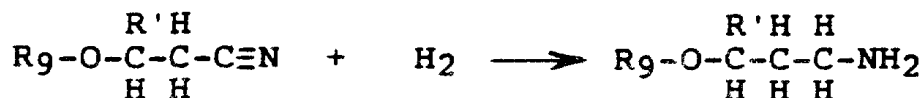
其中 R_8 代表 H 或 CH_3 , R_9 代表 C_3 到 C_{27} , 较好为 C_8 到 C_{22} , 最好是 C_{10} 到 C_{20} 饱和或不饱和, 取代或未取代, 脂肪烃基; R_{10} 和 R_{13} 代表相同或不同的直链或支链 C_1 到 C_6 , 最好是 C_2 到 C_4 亚烷基; R_{11} 和 R_{12} 各自为相同或不同的直链或支链 C_1 到 C_5 , 最好是 C_2 到 C_4 亚烷基; R_{14} 代表直链或支链 C_1 到 C_5 , 最好是 C_2 到 C_3 亚烷基; X 代表 O 或 S ; P 代表 0 或 1 ; 每个 q 代表相同或不同的从 1 到 4 左右的数, 最好 1 到 2 。在优选的实施例中, 羟胺摩擦改进剂是由式 VIII 表征的, 其中 X 代表 O , R_8 和 R_9 含有总共 18 个碳原子, R_{17} 代表 C_3 亚烷基, R_{11} 和 R_{12} 代表 C_2 亚烷基, P 是 1 , 每个 q 都是 1 。最好羟胺化合物含有总共从约 18 到约 30 个碳原子。

当羟胺化合物是由式 IX 表征的且 X 是 O 和 P 是 1 时, 这些羟胺化合物可通过例如多步法来制备, 其中链烷醇首先在催化剂存在下与像丙烯腈之类的腈反应生成醚腈中间体。然后最好在常规的加氢催化剂像铂黑或雷诺镍存在下将该中间体加氢以生成醚胺。然后该醚胺在碱催化剂存在下用常规方法在温度 $90 \sim 150^\circ C$ 左右与像环氧乙烷之类的烯化氧反应。制备所需羟胺化合物整个过程可用下列反应式说明

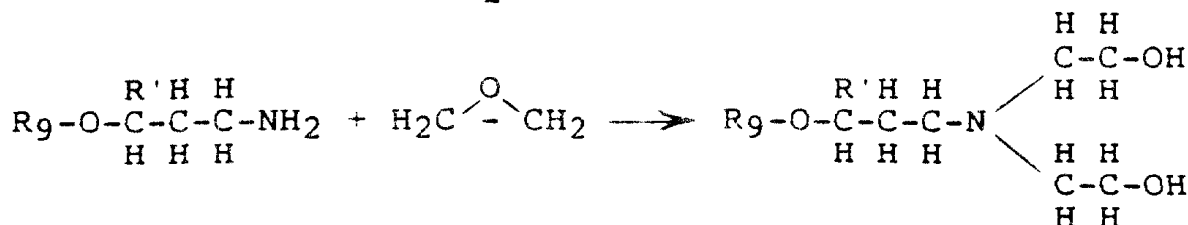
EQ. 5



EQ. 6



EQ. 7



其中 R_9 代表如上所述的直链或支链烷基和 R' 代表氢或在式Ⅷ中构成 R_{10} 的亚烷基的 C_1 到 C_3 烷基支链。

制备该羟胺化合物（其中 X 是 O 和 P 是 1 ）的另一个方法是通过脂肪酸与氨或链烷醇胺象乙醇胺反应，生成一中间体，它通过与烯化氧象环氧乙烷或环氧丙烷反应可进一步氧烷基化。这种类型的方法在例如 U.S. 4, 201, 684 中作了讨论，所公开的有关内容并入此以参考。

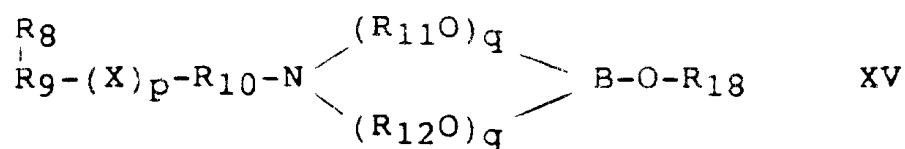
当 X 是 S 和 P 是 1 时，羟胺摩擦改进化合物可例如通过在长链 α -烯烃与羟烷基硫醇象 β -羟乙基硫醇之间进行常规的自由基反应，制备长链烷基羟烷基硫。然后该长链烷基羟烷基硫与亚硫酸氯先在低温下然后加热到约 40°C 下混合，生成长链烷基氯烷基硫。然后使该长链烷基氯烷基硫与二链烷醇胺如二乙醇胺，和如果需要与烯化氧象环氧乙烷，在碱催化剂存在下和在温度大约为 100°C 下反应生成所需的羟胺化合物。上述类型的方法在本领域是公知的且在例如 U.S. 3, 705, 139 中作了讨论，它所公开的有关内容并入此以参考。

当P是0时,该羟胺摩擦改进剂在本领域是公知的,且在例如
U S 3, 186, 946、4, 170, 560、4, 231, 883、4, 409, 000 和
3, 711, 406 中作了描述,这些专利公开的有关内容并入此以参考。

适宜的羟胺化合物包括但不限于如下:

N, N-双(2-羟乙基)-正十二烷胺,
N, N-双(2-羟乙基)-1-甲基-十三烷胺,
N, N-双(2-羟乙基)-十六烷胺,
N, N-双(2-羟乙基)-十七烷胺,
N, N-双(2-羟乙基)-十七烯胺,
N, N-双(2-羟乙基)-油胺,
N, N-双(2-羟乙基)-十八烷胺,
N, N-双(2-羟乙基)-十一烷胺,
N-(2-羟乙基)-N-(羟乙氧乙基)-正十二烷胺,
N, N-双(2-羟乙基)-1-甲基-十一胺,
N, N-双(2-羟乙氧基乙氧乙基)-1-乙基十七烷胺,
N, N-双(2-羟乙基)-可可胺,
N, N-双(2-羟乙基)-牛脂胺,
N, N-双(2-羟乙基)-正十烷氧乙胺,
N, N-双(2-羟乙基)-月桂基氧乙胺,
N, N-双(2-羟乙基)-十八烷基氧乙胺,
N, N-双(2-羟乙基)-正十二烷基氧丙胺,
N, N-双(2-羟乙基)-十八烷基氧丙胺,
N, N-双(2-羟乙基)-十二烷硫乙胺,
N, N-双(2-羟乙基)-十二烷硫丙胺,
N, N-双(2-羟乙基)-十六烷硫乙胺,
N, N-双(2-羟乙基)-十六烷硫丙胺,
N-2-羟乙基, N-(N', N'-双(2-羟乙基)乙胺)-十七烷胺,
N-2-羟乙基, N-(N', N'-双(2-羟乙基)乙胺)-十八烷胺,

也可用羟基胺化合物，但也可作为与硼化合物的加合物或反应产物应用，硼化合物例如为氧化硼，卤化硼，偏硼酸盐，硼酸或一，二或三有机硼酸酯，如一，二和三烷基硼酸酯。这些加合物或衍生物可参照式Ⅷ示出，如用下式示出：



其中 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 X 、 p 和 q 如上述， R_{18} 为 H 或烃基，如烷基。

可用来使烷醇胺化合物硼酸酯化的代表性烷基硼酸酯包括一、二和三丁基硼酸酯，一、二和三己基硼酸酯等。硼酸酯化加合物制法仅是加热羟基胺化合物和硼化合物的混合物，优选在一种或几种适当溶剂，优选为醇或烃溶剂存在下进行。但溶剂的存在也并不关键，如用一种，则可为活性的或非活性的。适宜非活性溶剂包括苯、甲苯、二甲苯等。适宜活性溶剂包括异丙醇，丁醇、戊醇等。反应温度一般约 $100 - 280^\circ\text{C}$ 左右，优选约 $125 - 175^\circ\text{C}$ 。反应时间也并不关键，取决于温度等，可为约 $1 - 2\text{ h}$ 直至约 15 h ，如 $2 - 6\text{ h}$ ，到分出要求量水为止。 R_{18} 范围内的适宜硼化程序和原料现有技术中已知并已述于如 US 4,382,006； 4,400,284； 4,529,528； 4,594,171 和 4,595,514，其公开内容供此参考。

因使用过程中氧化而使分散剂保持油不溶性，悬浮在流体中，因此可防止淤泥絮凝和沉积。适宜分散剂包括如有灰或无灰分散剂，优选

后者。

有灰洗涤剂例子可举出油溶性中性和碱性碱金属或碱土金属磺酸盐羧酸盐或有机磷酸盐，其特征是其中至少有一个直接碳—磷键，其制备是用磷化剂处理烯烃聚合物（如分子量1000的聚异丁烯），磷化剂可举出例如三氯化磷，七硫化磷，五硫化磷，三氯化磷和硫，白磷和卤化硫，或氯化硫磷。最常用盐为这些酸的钠、钾、锂、钙、镁、锶和钡盐。

“碱性盐”用以指与有机酸根相比金属存在量大于化学计量的金属盐。常用碱性盐制法是将酸的矿物油溶液与超过化学计量的金属中和剂，如金属氧化物，氢氧化物，碳酸盐，碳酸氢盐或硫化物于约50℃加热并过滤所得物质。在进行中和而加进过量金属时用促进剂同样是已知的。用作促进剂的化合物例子包括酚类物质，如苯酚、萘酚、烷基酚、苯硫酚、硫化烷基酚、以及甲醛与酚类物质的缩合产品；醇，如甲醇、2-丙醇、辛醇、溶纤维素、乙二醇、硬脂醇、和环己醇；以及胺，如苯胺，苯二胺、苯基-β-萘胺和月桂胺。特别有效的碱性盐制法包括将酸与过量的碱性碱土金属中和剂和至少一种醇促进剂混合并使混合物于60—200℃下碳酸化。这类物料在上面涉及洗涤剂和金属防锈剂时已讨论过。

最优选有灰洗涤剂包括磺酸金属盐，烷基酚，硫化烷基酚，水杨酸烷基酯，环烷酸酯和其它油溶性单和二羧酸的金属盐。高碱性（相对过碱性而言）金属盐，如高碱性碱土金属磺酸盐（特别是Ca和Mg盐）常用作洗涤剂。其制法常常是将包括油溶性磺酸盐或烷芳基磺酸的混合物与超过完全中和磺酸所需量的过量碱土金属化合物一起加热，之后形成分散碳酸盐复合物，其中将过量金属与二氧化碳反应

而达到要求的过碱性。磺酸常由烷基取代芳烃磺化而得，所说芳烃可由石油馏分经蒸馏和／或萃取或芳烃烷基化而得，如将苯、甲苯、二甲苯、萘、联苯和卤代衍生物，如氯苯，氯甲苯和氯萘烷基化而得。烷基化在催化剂存在下用约 30—约 300 碳烷基化剂进行，烷基化剂可用例如卤代链烷烃，链烷烃脱氢所得烯烃，聚烯烃，如聚乙烯，聚丙烯等。烷芳基磺酸盐常含约 9—约 70 碳，优选约 16—约 50 碳／烷基取代芳烃残基。

可用来中和这些烷芳基磺酸而得磺酸盐的碱土金属化合物包括镁、钙和钡的氧化物和氢氧化物，醇盐、碳酸盐、羧酸盐、硫化物、氢硫化物、硝酸盐、硼酸盐和它们的醚，例子可举出氧化钙、氢氧化钙、乙酸镁和硼酸镁。如上述，碱土金属化合物用量超过完全中和烷芳基磺酸所需量，虽然优选完全中和所需金属化学计量的至少 125%，但通常用约 100—约 220%。

碱性碱土金属烷芳基磺酸盐的其它各种制法也已知，如参见 US 3,150,088 和 3,150,089，其中醇盐—碳酸盐复合物用烷芳基磺酸盐在烃溶剂／稀释油中水解而达到过碱性。

优选用于本发明的无灰分散剂，之所以这样称呼，是因为根据其结构，分散剂可在燃烧时产生非挥发性物料，如氧化硼或五氧化二磷；但其中一般不含金属并因此在燃烧时不产生含金属灰。现有许多种无灰分散剂，其中任何一种均适宜用在本发明润滑油组合物中，举例如下：

1. 含至少约 30，优选至少约 50 个碳原子的羧酸（或其衍生物）与含氮化合物，如胺，有机羟基化合物，如醇和酚，和／或碱性无机材料的反应产物。这些“羧酸分散剂的例子已见于例如 US

3, 2 7 2, 7 4 6; 3, 3 4 1, 5 4 2; 3, 4 5 4, 6 0 7 和
4, 6 5 4, 4 0 3 以及 G B N O 1, 3 0 6, 5 2 9 中。

更具体地讲, 含氮或酯的无灰分散剂包括选自长链烃基取代单和二羧酸或其酐或酯衍生物的油溶性盐、酰胺、亚胺、噁唑啉和酯或其混合物的成分, 其中所说长链烃基为聚合物, 一般为 $C_2 - C_{10}$, 如 $C_2 - C_5$, 单烯烃聚合物, 所说聚合物数均分子量约 7 0 0 - 5 0 0 0。

可用来制造分散剂的长链烃基取代二羧酸物料包括长链烃聚合物, 一般为聚烯烃与 (i) 单不饱和 $C_4 - C_{10}$ 二羧酸的反应产物, 其中 (a) 羧基为连位基 (如位于邻碳原子上) 和 (b) 至少一个, 优选二个所说邻位碳原子为所说单不饱和的一部分; 或与 (i i) (i) 的衍生物的反应产物, 如 (i) 的酸酐或 $C_1 - C_5$ 醇衍生单或二酯的反应产物。在与烃聚合物反应时, 二羧酸物料的单不饱和变为饱和。因此马来酸酐变为烃基取代琥珀酸酐。

一般来说, 将约 0.7 - 约 4.0 (如 0.8 - 2.6), 优选约 1.0 - 约 2.0, 更优选约 1.1 - 约 1.7 mol 所说不饱和 $C_4 - C_{10}$ 二羧酸物料加入反应器 / mol 加入的聚烯烃。

通常, 并不是所有聚烯烃与不饱和酸或衍生物反应, 烃基取代二羧酸物料将含未反应聚烯烃。未反应聚烯烃一般不从反应混合物中除去 (因为分离困难并工业上也不合算), 而产物混合物, 汽提出任何单不饱和 $C_4 - C_{10}$ 二羧酸物料后用于进一步与下述胺或醇的反应中, 用以制造分散剂。

对每 mol 加入反应的聚烯烃 (不管是否参加反应), 已反应的二羧酸, 酸酐或酯的平均 mol 数特征在此定义为官能度。所说官能度基

于 (i) 用氢氧化钾测定所得产物混合物的皂化值；和 (ii) 用常规技术测定的加料聚合物的数均分子量。官能度仅参照所得产品混合物定义。因此，虽然所得产品混合物中所含反应聚烯烃的量随后会经已有技术校正，即增加或减少，但这些校正并不改变上面定义的官能度。“烃基取代二羧酸物料”意指产品混合物，但不管是否进行了这样的校正。

因此，烃基取代二羧酸物料的官能度一般至少约 0.5，优选至少约 0.8，更优选至少约 0.9，并且一般可在约 0.5—约 2.8（如约 0.6—约 2），优选约 0.8—约 1.4，更优选约 0.9—约 1.3 范围内变化。

这些不饱和单和二羧酸或其酸酐和酯的例子可举出富马酸，衣康酸，马来酸，马来酸酐，氯马来酸，氯马来酸酐，丙烯酸，甲基丙烯酸，巴豆酸，肉桂酸等。

与不饱和二羧酸或其衍生物反应的优选烯烃聚合物为包括大量 mol 量 C_2-C_{10} ，如 C_2-C_5 单烯烃的聚合物。这些烯烃包括乙烯，丙烯，丁烯，异丁烯，戊烯，1-辛烯，苯乙烯等。聚合物可为均聚物，如聚异丁烯，以及两种或多种这类烯烃的共聚物，如乙丙共聚物，丁烯/异丁烯共聚物，丙烯/异丁烯共聚物，等。其它共聚物包括少量 mol 量的共聚物单体，如 1—10 mol%，为 C_4-C_{18} 非共轭二烯烃的共聚物，如异丁烯和丁二烯的共聚物或乙烯，丙烯和 1,4-己二烯的共聚物等。

某些情况下，烯烃聚合物可完全饱和，如乙-丙共聚物，用 Ziegler-Natta 合成法以氢为分子量调节剂制成。

用在分散剂中的烯烃聚合物数均分子量一般约 700—约 5000 通常约 800—约 3000。特别有用的烯烃聚合物数均分子量为约

900—约2500，有大致1个端双键/聚合物链。高潜能分散添加剂的尤其有用起始物料为聚异丁烯。这些聚合物的数均分子量用几种已知办法测定。方便的测定法是凝胶渗透色谱（GPC），其中还另外提供分子量分布情况，参见W. W. Yau, J. J.

Kirkland 和 D. D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography" John Wiley and Sons, New York, 1979。

烯烃聚合物与 $C_4 - C_{10}$ 不饱和二羧酸及其酸酐或酯的反应方法已知，如烯烃聚合物和二羧酸或其衍生物可简单地一起加热，已见于US 3,361,673 和 3,401,118，其中引起热“烯”反应。或烯烃聚合物先卤代，如氯代或溴代至约1—8 wt%，优选3—7 wt% 氯或溴，以聚合物重量计，其中让氯或溴通过聚烯烃，温度60—250℃，如120—160℃，时间约0.5—10，优选1—7 h。卤代聚合物然后与足量不饱和酸或衍生物反应，温度100—250℃，通常约180—235℃，时间约0.5—10，如3—8 h，所得产品因此含要求mol量的不饱和酸或其衍生物/mol卤代聚合物。这类一般的方法已见于US 3,087,936，3,172,892，3,272,746 及其它专利中。

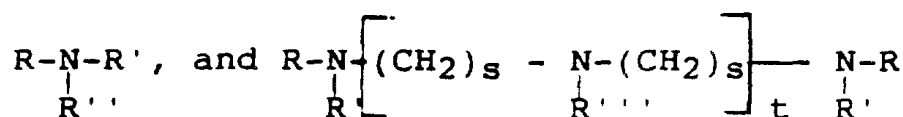
另一方面，烯烃聚合物和不饱和酸或衍生物可混合并加热，同时将氯加入热物料中。这类方法已见于US 3,215,707，3,231,587，3,912,764，4,110,349 和 U. K 1,440,219 中。

因使用卤素，约65—95 wt%的聚烯烃，如聚异丁烯一般会与二羧酸或其衍生物反应。而在不用卤素或催化剂进行热反应时，一般

仅有约 50—75 wt % 的聚异丁烯反应。氯代有助于反应的进行。

将至少一种烃基取代二羧酸物料与至少一种胺，醇，包括多元醇，氨基醇等混合形成分散添加剂。在酸物料进一步反应时，如进行中和，则一般有至少 50 % 的大比例成酸单元直至所有酸单元反应。

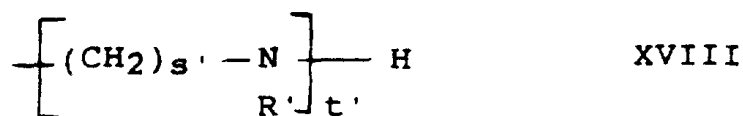
用作亲核反应剂而对烃基取代二羧酸物料进行中和的胺化合物包括单和（优选）多胺，更优选聚亚烷基多胺，分子中含约 2—60，优选 2—40（如 3—20）总碳原子数和约 1—12，优选 3—12，更优选 3—9 个氮原子。这些胺可为烃基胺或包括其它基团，如羟基，烷氧基，酰氨基，腈基，咪唑啉基等的烃基胺。特别优选 1—6 羟基，更优选 1—3 羟基胺。优选胺为脂族饱和胺，包括下式胺：



XVI

XVII

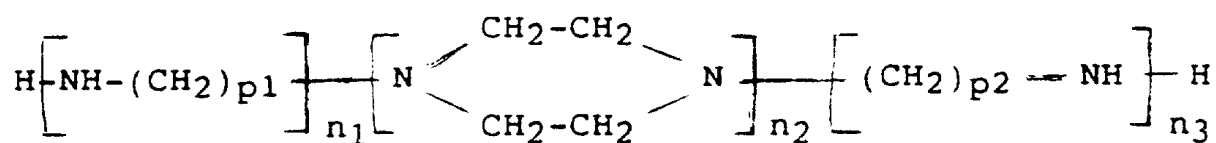
其中 R, R', R'' 和 R''' 分别选自氢, C₁—C₂₅ 直链或支链烷基, C₁—C₁₂ 烷氧基 C₂—C₆ 亚烷基, C₂—C₁₂ 羟氨基亚烷基, C₁—C₁₂ 烷氨基 C₂—C₆ 亚烷基, 而 R''' 另外还可含下式残基:



其中 R' 如上述, S 和 S' 相同或不同, 为 2-6, 优选 2-4, t 和 t' 相同或不同, 为 0-10, 优选 2-7, 更优选 3-7, 条件是 t 和 t' 之和不大于 15。为保证顺利反应, 优选 $R, R', R'', R''', S, S', t$ 和 t' 应选来使式 X VI 和 X VII 化合物带有一般至少一个伯或仲胺基, 优选至少 2 个伯或仲胺基。将 R, R', R'' 或 R''' 中的至少一个选为氢或 R''' 为氢时或在 X VIII 残基带有仲氨基时让式 X VII 中的 t 为至少 1 就能达到这一点。上述式中最优选胺如式 X VII, 含至少 2 个伯胺基和至少一个, 优选至少 3 个仲胺基。

适宜胺化合物的非限制性例子为: 1, 2-二氨基乙烷, 1, 3-二氨基丙烷, 1, 4-二氨基丁烷, 1, 6-二氨基己烷, 多亚烷基胺, 如二乙三胺, 三乙四胺, 四乙五胺, 多亚丙基胺, 如 1, 2-丙二胺, 二-(1, 2-亚丙基)三胺, 二-(1, 3-亚丙基)三胺, N, N-二甲基-1, 3-二氨基丙烷, N, N-二-(2-氨基乙基)乙二胺, N, N-二-(2-羟乙基)-1, 3-丙二胺, 3-十二烷氧基丙基胺, N-十二烷基-1, 3-丙二胺, 三羟基甲基氨基甲烷 (THAM), 二异丙醇胺, 二乙醇胺, 三乙醇胺, 一, 二和三牛脂胺, 氨基吗啉, 如 N-(3-氨基丙基)吗啉; 及其混合物。

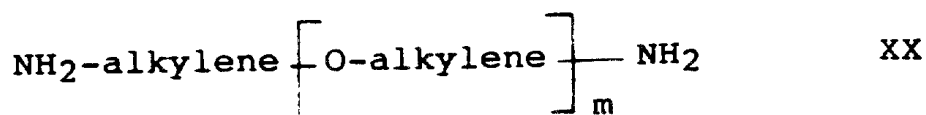
其它有用胺化合物包括: 脂环二胺, 如 1, 4-二-(氨基甲基)环己烷, 和杂环氮化合物, 如咪唑, 和 N-氨基烷基哌嗪, 如下式 X I X:



X I X

其中 P 1 和 P 2 相同或不同，均为 1 - 4 的整数，n 1，n 2 和 n 3 相同或不同，均为 1 - 3 的整数。这些胺的非限制性例子包括 2 - 十五烷基胺，N - (2 - 氨基乙基) 哌嗪等。可有效地应用市售胺化合物的混合物。例如，制取亚烷基胺的方法之一包括亚烷基二卤（如亚乙基二氯或亚丙基二氯）与氨反应，形成亚烷基胺复合混合物，其中氮原子对由亚烷基连结，形成二乙三胺，三乙四胺，四乙五胺和异哌嗪等化合物。平均每分子约 5 - 7 氮原子的低价聚（亚乙基胺）化合物已市售，商名如“Polyamine H”，“Polyamine 400”和“Dow Polyamine E - 300”等。

可用的胺还包括聚烯化氧基多胺，如下式胺：



其中 m 为约 3 - 70，优选 10 - 35，以及下式的胺：



其中 n 为约 1 - 40，条件是所有 n' 之和为约 3 - 约 70，优选约 6 - 约 35，R 为多价饱和烃基，含多达 10 个碳原子，其中 R 基上取代基数由 a 值代表，为 3 - 6。式 XX 或 XXI 中的亚烷基可为直链或支链，含约 2 - 7，优选约 2 - 4 碳。

式 XX 或 XXI 的聚烯化氧基多胺，优选聚烯化氧基二胺和聚烯化氧基三胺平均分子量为约 200 - 约 4000，优选为约 400 - 约 2000。优选聚烯化氧基多胺包括聚环氧乙烷和聚环氧丙烷二胺

以及聚环氧丙烷三胺，平均分子量约 200—2000。聚环氧烷多胺已市售，并可从例如 Jefferson Chemical Company Inc 以商名 “Jeffamines D-230, D-400, D-1000, D-2000, T-403” 等得到。

胺易与选定的烃基取代二羧酸物料，如烯基琥珀酸酐反应，其中将含 5—95 wt % 所说烃基取代二羧酸物料的油溶液加热到约 100—250 °C，优选 125—175 °C，一般 1—10，如 2—6 h，直至去除要求的水为止。加热的进行优选是促使亚胺或亚胺和酰胺的混合物的形成，而不是形成酰胺和盐。烃基取代的二羧酸物料与当量胺以及本文所述其它亲核反应剂的反应比可在很宽的范围内变化，根据反应剂及形成的结合键种类而定。每活性当量亲核反应剂，如胺一般用 0.1—1.0，优选约 0.2—0.6，如 0.4—0.6 当量二羧酸单元含量（如取代琥珀酰胺含量）。例如，约 0.8 mol 戊胺（有 2 个伯氨基和 5 个活性当量氮/分子）优选用来将官能度 1.6 并且是聚烯烃和马来酸酐反应所得组合物转化成酰胺和亚胺混合物，即戊胺用量足以提供约 0.4 当量（即 1.6 除以 (0.8×5) 当量）琥珀酸酐单元/胺的活性氮当量。

无灰分散剂酯由上述长链烃基取代二羧酸物料和羟基化合物，如一元和多元醇或芳族化合物，如酚和萘酚等的反应而得到。多元醇为最优选羟基化合物，优选含 2—约 10 羟基，如乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，四乙二醇，二丙二醇，以及其它 C_2 —约 C_8 亚烷基二醇。其它可用的多元醇包括甘油，甘油—油酸酯，甘油—硬脂酸酯，甘油—甲基醚，季戊四醇，二季戊四醇，以及其混合物。

酯分散剂也可用不饱和醇得到，不饱和醇可举出烯丙醇，肉桂

醇，炔丙醇，1-环己烷-3-醇及油醇。可产生本发明酯的另一类醇包括醚醇和氨基醇，包括例如烯化氧基，氧亚芳基，氨基亚烷基和氨基亚芳基取代的醇，含1个或多个烯化氧基，氧亚芳基，氨基亚烷基和氨基亚芳基。可举出溶纤维素，卡必醇，N，N，N'，N'，-四羟基三甲二胺，和含高达约150个1-8碳烯化氧基的醚醇。

酯分散剂可为琥珀酸二酯或酸性酯，即部分酯化琥珀酸，以及部分酯化多元醇或酚，即有游离醇或酚羟基的酯。上述酯的混合物同样属于本发明。

酯分散剂可用如US 3,381,022和3,836,471所述几种方法之一制得。

可与上述长链烃基取代的二羧酸物料反应而形成分散剂的羧基胺包括2-氨基-1-丁醇，2-氨基-2-甲基-1-丙醇，对-(β -羟乙基)苯胺，2-氨基-1-丙醇，3-氨基-1-丙醇，2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇，2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇，N-(β -羟丙基)-N'-(β -氨基乙基)哌嗪，三(羟甲基)氨基甲烷，2-氨基-1-丁醇，乙醇胺， β -(β -羟乙氧基)乙基胺等。也可用以上或类似胺的混合物。上述可与烃基取代二羧酸物料反应的亲核反应物包括胺，醇，以及混合胺和含羟基活性官能团的化合物，即氨基醇。

优选无灰分散剂用聚异丁烯得到，其中用琥珀酸酐基取代并与所说多亚乙基胺反应，如与四乙五胺，五乙六胺，聚环氧乙烷和聚环氧丙烷胺反应，如与聚环氧丙烷二胺，三羟甲基氨基甲烷反应，或与上述醇，如季戊四醇，及其混合物反应。特别优选的一类分散剂包括聚异丁烯用琥珀酸酐基取代并与(i)羟基化合物，如季戊四醇，(ii)

聚环氧烷多胺，如聚环氧丙烷二胺，和／或（i i i）多亚烷基多胺，如多亚乙基二胺或四乙五胺反应所得产品。另一类优选分散剂包括聚异丁烯基琥珀酸酐与（i）多亚烷基多胺，如四乙五胺，和／或（i i）多元醇或多羟基取代脂族伯胺，如季戊四醇或三羟甲基氨基甲烷反应的产物。

2．相当高分子量脂族或脂环卤化物与胺，优选为多亚烷基多胺的反应产物。这些产物可称为“胺分散剂”，其例子已见于例如 U S 3, 275, 554, 3, 454, 555, 和 3, 565, 804。

3．烷基含至少约 30 碳的烷基酚与醛（特别是甲醛）和胺（特别是多亚烷基多胺）的反应产物，可称为“Mannich 分散剂”。例子已见于以下 U S 专利：

U S 3, 725, 277

U S 3, 725, 480

U S 3, 726, 882

U S 3, 980, 569

4．羧酸，胺或 Mannich 分散剂后处理所得产物，其中用尿素，硫脲，二硫化碳，磷硫化烃，醛，酮，羧酸，烃取代琥珀酸酐，腈，环氧化物，硼化合物，磷化合物等试剂。例子已见于以下 U S 专利：

U S 2, 805, 217

U S 3, 087, 936

U S 3, 254, 025

U S 3, 394, 179

U S 3, 511, 780

U S 3, 7 0 3, 5 3 6

U S 3, 7 0 4, 3 0 8

U S 3, 7 0 8, 4 2 2

U S 3, 8 5 0, 8 2 2

U S 4, 1 1 3, 6 3 9

U S 4, 1 1 6, 8 7 6

更具体地讲，含氮和酯分散剂优选进一步硼化处理，已见于 U S 3, 0 8 7, 9 3 6 和 3, 2 5 4, 0 2 5 (引用于此供参考)。用硼化合物处理选定氮分散剂即易于达到这一点，硼化合物选自氧化硼，卤化硼，硼酸和其酯，用量应达到约 0.1—约 2.0 (原子比) 的硼/m o l 所说氮分散剂。硼化分散剂一般含约 0.05—2.0 w t %，如 0.05—0.7 w t % 硼，以硼化氮分散剂总重计。在产品中硼似乎以脱水硼酸聚合物 (主要为 $(HBO_2)_n$) 形式存在，据认为硼以胺盐，如所说二亚胺的偏硼酸盐的形式附于分散剂亚胺和二亚胺上。

将约 0.05—4，如 1—3 w t % (以所说氮分散剂重量计) 的所说硼化合物，优选为硼酸并通常以浆料形式加入所说氮分散剂中，搅拌条件下于约 135—190℃，如 140—170℃ 加热 1—5 h 后于该温度范围内汽提氮即易于完成处理。或将硼酸加入二羧酸物料和胺的热反应混合物中，同时去除水，也可进行硼处理。

5. 油溶性单体，如甲基丙烯酸癸基酯，乙烯基癸基醚和分子量烯烃与含极性取代基的单体，如丙烯酸氨基烷基酯或丙烯酰胺和聚烯化氧基取代的丙烯酸酯的共聚体，称为“聚合分散剂”，例子已见

于以下 U S 专利：

U S 3, 3 2 9, 6 5 8

U S 3, 5 1 9, 5 6 5

U S 3, 6 6 6, 7 3 0

U S 3, 7 0 2, 3 0 0

上述所有专利引用于此，作为无灰分散剂的公开参考资料。

润滑油流动改进剂 (L O F I) 包括改进润滑油中蜡晶体尺寸，数量和生长，以此赋予其改进的低温处理性，泵送性和／或可操作性的所有添加剂，所说性能一般以倾点和最低旋转粘性测定实验测得。大多数润滑油流动改进剂为聚合物或含聚合物。这些聚合物一般分两种，即主链和侧链。

主链聚合物，如乙烯—乙酸乙烯酯 (E V A) 聚合物中具有不同长度的亚甲基链段，无规分布于聚合物主链中，这些聚合物与蜡晶体相连或共结晶，用以阻止晶体因聚合物支链和不可结晶链段而进一步生长。

侧链类聚合物主要用作 L O F I S，其中有亚甲基链段作侧链，优选作为直链侧链。这些聚合物的作用与主链聚合物类似，只是已发现侧链在处理润滑油中的异链烷烃以及正链烷烃时更为有效。这类聚合物的代表性例子为富马酸二 C₈-18 烷基酯／乙酸乙烯酯共聚物，聚丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸酯，以及酯化苯乙烯—马来酸酐共聚物。

聚硅氧烷，如硅氧烷油和聚二甲基硅氧烷类防沫剂可控制泡沫。

抗磨剂，顾名思义，是用以降低运动金属件的磨损。常见抗磨剂代表性例子为二烷基二硫代磷酸锌和二芳基二硫代磷酸锌，用以补充

本发明含亚磷硫反应产物混合物。但本发明的重要一点是不必用补充耐磨剂，事实上在本发明组合物中根本不存在耐磨剂。

密封膨胀剂包括可引起膨胀的矿物油，包括 8 - 13 碳脂肪醇，如十三烷醇，优选密封膨胀剂可称之为油溶性饱和脂肪或芳族烃酯，含 10 - 60 碳和 2 - 4 连接键，如邻苯二甲酸二己酯，如已见于 U S 3, 974, 081。

某些这类添加剂可达到多方面的作用，如分散剂氧化抑制剂。这种办法已知，无须进一步解释。

含这些添加剂的组合物一般混入基础油中，用量应有效达到其常规防护作用。这类添加剂的代表性有效用量如下：

组成	一般 (w t %)	优选 (w t %)
V. I. 改进剂	1-12	1-4
防腐剂	0.01-3	0.01-1.5
氧化抑制剂	0.01-5	0.01-1.5
分散剂	0.1-10	0.1-5
润滑油流动改进剂	0.01-2	0.01-1.5
洗涤剂 and 防锈剂	0.01-6	0.01-3
防沫剂	0.001-0.1	0.001-0.01
抗磨剂	0.001-5	0.001-1.5
密封膨胀剂	0.1-8	0.1-4
摩擦改进剂	0.01-3	0.01-1.5
润滑基础油	其余	其余

因此广义来讲，本发明含亚磷硫反应产物混合物添加剂用于润滑油组合物时一般为少量时，与不用本发明添加剂时的相同组合物相比，也能有效地使其具有至少一种得以提高的抗磨性和抗氧化性。其它常见添加剂，特别是分散剂和摩擦改进剂，一般是选用来达到选定润滑油组合物的特殊要求，必要时也可用这些添加剂。

因此，尽管任何有效量的含亚磷硫混合反应产品添加剂均可加入润滑油组合物中，但期望这有效量应促使给定组合物中添加剂量一般达到约 0.01—约 25，优选约 0.1—约 5.0，更优选约 0.5—约 1.0 w t %，以该组合物重量计。同样，尽管油组合物中可加入任何有效量的摩擦改进剂，但期望这有效量应促使该组合物中摩擦改进剂量一般达到约 0.05—约 1，优选约 0.08—约 0.8，更优选约 0.1—约 0.50 w t %，以该组合物重量计，并期望分散物料有效量达到一般约 1—约 10，优选 2—约 8，更优选 3—约 6 w t %，以该组合物重量计。

用其它添加剂时，尽管不是必须，但仍可要求制成添加剂浓缩物，其中包括本发明含亚磷硫反应产品混合物的浓缩液或分散液，以及其它添加剂（所说浓缩添加剂混合物本文称为成包添加剂），因此可将几种添加剂同时加入基础油而形成润滑油组合物。加溶剂并轻微加热可促进添加剂浓缩物在润滑油中的溶解，但不是必须这样作。配制的浓缩物或成包添加剂一般含有本发明含亚磷硫反应产物混合物及其它必要时用的添加剂，其量足以在添加剂包与预定量的基础润滑剂混合时的最终配方中达到要求浓度。因此，可将本发明含亚磷硫反应产物混合物加入少量基础油中或必要时加入其它相容溶剂中，同时加入其它要求添加剂，以形成含活性成分的浓缩物，添加剂总量达到适

当比例，一般约 25—约 100，优选约 65—约 95，更优选约 75—约 90 wt%，其它为基础油。

最终配方一般可应用约 10 wt% 成包添加剂，其它为基础油。

本文所说所有重量%均以添加剂的活性成分 (a. i.) 含量计和/或以任何成包添加剂总重量计，或以每一添加剂 a. i. 重量与油或稀释剂重量之和的配方计。

本发明含亚磷硫抗磨剂的应用可使配制人员灵活地调整 ATF 以达到目前更苛刻的运输制造商规定的性能平衡。

以下实例评述本发明。但应注意到，本发明并不仅限于例中所述细节。例中及说明书其它地方和权利要求书中的所有份数和百分比，除另有说明外，均以重量计。

例 1 C (比较)

含亚磷硫反应产品混合物制法是大气压下将 135.55 份亚磷酸三丁酯，132.0 份羟乙基—正十二烷基硫化物，66.1 份硫二乙醇和 0.054 份甲醇钠加入不锈钢反应器中。反应器中设有内加热和冷却盘管，回流冷凝器，出料池和抽真空设施，用以进行汽提操作。反应器中还设有混合器和吹氮设施。向反应器加料 2 h，然后密封并吹氮气，1.5 h 将物料加热到 110℃。反应温度保持 110—115℃，直到总酸值 (TAN) 分析表明已达 92.1。持续加热 (浸入) 约 9.0 h。停止加热并将反应混合物冷至 90℃。抽氮气而真空汽提反应中形成的丁醇副产品。汽提持续 14.8 h，之后反应混合物冷至 40℃，加 33.45 份十三烷醇(后混合)并从反应器中泵送出产品。冷却约 2.5 h 后，泵出约 3.0 h。整个过程约 32.8 h。

^{13}C NMR 谱分析产品，发现含 53.0 mol% 含硫醚物质，24.6 mol% 亚磷酸酯物质，18.6 mol% 醇物质和 7.8 mol% 其它物质。

所有 ^{13}C 测定值均显示在 JEOL GSX - 400 NMR 谱仪上，在 100.40 MHz 下操作。在 CDCl_3 中制成 20 - 30 % wt/wt 的样品。标准单脉冲试验用 90° 倾角，预探测延迟 4 秒。在预采集和展开过程中宽频带去耦合断开，而在整个数据采集过程中宽带质子去耦合接通。

所记录的化学位移以其内部固有的氘代氯仿为基准。波谱观察窗选为 24038.5 Hz，每次扫描有 16 K 数据点。所有 FFT 在转换前用 4 Hz 高斯线性扩展放大办法进行。数字测定积分强度，值以 mol% 计。

产品也用 ^{31}P NMR 谱分析，发现亚磷酸酯物质含 0.7 mol% 上式 X III 所示物质，7.9 mol% 式 X IV 所示物质，55.4 mol% 式 XI 所示物质，31 mol% 式 XII 所示物质和 4.9 mol% “其它”。已发现所得反应产物含 4.8 wt% 磷和 9.11 wt% 硫，以单一相混合物存在。

例 2 C - 5 C

例 1 C 程序重复，只是反应物量稍有变化，表现在加料，预热，浸入，汽提，冷却和泵出时。例 2 C - 5 C (及 1 C) 结果列于下表 3, 4 和 5。

表 3

加料, 重量份	例 号				
	1C	2C	3C	4C	5C
亚磷酸三丁酯	135.55	133.10	127.00	142.10	117.70
羟乙基—正十二 烷基硫醚	132.80	135.10	120.10	133.20	116.82
硫二乙醇	66.10	65.95	59.60	66.00	57.60
甲醇钠	.054	.057	.050	.050	.040
十三烷醇	33.45	33.30	15.80	24.14	8.15
废丁醇	19.30	18.32	14.66	24.13	10.19
分 析					
W t. %亚磷	4.8	4.7	5.1	5.0	4.9
W t. %硫	9.11	10.4	10.2	10.2	10.5
总酸值	92.1	88.0	85.0	90.6	84.4
(TAN)mg KOH/gm					

表 4

^{13}C NMR (mol%)	例 号				
	1C	2C	3C	4C	5C
含硫醚	53.0	56.1	52.4	54.5	57.5
含亚磷酸酯	24.6	21.5	28.6	27.3	26.5
醇	18.6	17.8	19.0	18.2	13.8
其它	7.8	5.4	0	0	2.2
^{31}P NMR (mol%)					
亚磷酸三丁酯	0	0	0	0	0
下列各式产品:					
式 XI	55.4	56.1	63.2	59.5	53.9
式 XII	31.0	31.8	22.7	23.9	31.6
式 XIII	0.7	0.7	0.6	0.6	0
式 XIV	7.9	6.8	8.6	8.6	8.6
其 它	4.9	4.7	5.0	7.4	5.9

表 5

工艺步骤, hrs.	例 号										
	1C	2C	3C	4C	5C						
加料	2.0	3.0	0.8	2.0	0.8						
加热到 110°C	1.5	0.5	1.5	1.0	1.0						
浸入 110-115°C	9.0	8.5	11.5	11.5	11.5						
汽提丁醇	14.0	19.0	10.0	4.3 ¹	3.5 ¹						
后混合/冷却	2.5	1.3	1.3	1.3	3.0						
泵出	3.0	1.0	2.0	2.3	2.3						
总周期	32.8	33.3	27.0	22.3 ¹	22.0 ¹						
反应器压力	-A	T	M	O	S	P	H	E	R	I	C-

1 = 汽提在高温 (115°C) 下进行以缩短汽提时间并因此缩短总周期。

实施例 6-11:

除在低压—60 千帕下进行反应步骤(热浸渍)和不进行分离汽提步骤外,均按实施例 1C 的一系列步骤进行实验。实施例 6-11 的结果见下面表 6, 7 和 8, 所示用量均以重量份计。

进料重量份	实施例号					
	6	7	8	9	10	11
亚磷酸三丁酯	142.10	150.30	139.55	150.80	151.30	150.85
羟乙基正十二烷硫醚	133.00	140.70	130.75	141.30	141.65	141.70
硫二乙醇	66.10	70.05	65.00	70.60	70.60	70.15
甲醇钠	.05	.05	.05	.05	.05	.05
十三烷醇	31.60	64.15	21.70	26.95	42.45	35.40
废丁醇	35.20	71.36	23.94	29.78	47.02	38.92
分 析						
亚磷, % (重量)	5.3	5.0	5.2	5.2	5.1	5.1
硫, % (重量)	10.3	9.7	10.8	11.3	11.2	11.6
总酸值 (TAN) 毫克 KOH/克	52.5	10.7	37	34	11	11.6

表 7

	实施例号					
	6	7	8	9	10	11
^{13}C NMR (mol %)						
含硫醚	40.4	20.7	30.0	30.7	23.1	23.7
含亚磷酸酯	38.4	41.4	35.1	37.7	41.8	41.8
醇	21.6	32.3	30.5	27.9	30.2	29.6
其它	0	5.6	4.4	3.7	4.9	5.0
^3I P NMR (mol %)						
亚磷酸三丁酯	0	0	0	0	0	0
产物:						
式 XI	74.2	69.2	39.2	44.2	67.3	67.1
式 XII	8.9	19.5	48.0	40.3	23.3	23.0
式 XIII	1.1	0.6	0.7	0.6	0	0
式 XIV	9.5	6.9	6.1	6.5	8.0	7.2
其它	6.3	3.7	6.1	8.4	1.3	2.6

表 8

	实施例号					
	6	7	8	9	10	11
实施步骤 (小时)						
加料	1.0	5.0	2.5 ¹	4.0	5.3	4.8
加热至 110°C	1.0	2.0	1.0	2.0	1.5	1.5
110—115°C 下浸泡	11.0	6.5	7.0	7.8	8.8	8.0
汽提丁醇	0	0	0	0	0	0
后混合/ 冷却	2.3	3.5	4.0	3.0	1.8	2.0
放料	0.8	1.0	2.0	3.3	1.5	2.3
总周期	16.0	18.0	16.5	20.0	18.8	18.5
反应压力	-60 千帕					

注1：由于原料耽误10小时，实际加料为12.5小时。

实施例 1 2 C:

向一装有回流冷凝器、搅拌杆和氮气鼓泡器的圆底四颈瓶中加入 2 4 6 份羟乙基正十二烷基硫醚、1 2 2 份硫双乙醇和 1 9 4 份亚磷酸二丁酯，用以制备含磷和硫的反应产物混合物。密封该烧瓶，充以氮气并于 9 5 °C 下加热内容物。反应温度维持在 9 5 °C，直至总共收集了约 1 3 . 5 毫升丁醇（约 0 . 1 5 摩尔）。继续加热，直至反应混合物的 T A N 达到约 9 8。持续加热 1 3 . 0 小时，其间几乎再无丁醇放出。然后冷却该反应混合物，用氮气吹扫汽提出残余的丁醇。当反应混合物冷却至约 7 0 °C 以下之后，搅拌下加入 4 0 . 0 份十三烷醇。加料、反应及汽提的周期总和为约 2 7 . 5 小时。加入十三烷醇之后，使用 ^{13}C NMR 光谱分析产物，并发现含有 4 6 . 3 %（摩尔）的含硫硫醚、2 2 . 4 %（摩尔）的亚磷酸酯、2 2 . 4 %（摩尔）的醇和 8 . 8 %（摩尔）的其它物质。

所有 ^{13}C 的测试均是在一台工作频率为 1 0 0 . 4 0 兆赫的 JEOL GSX - 4 0 0 核磁共振仪上进行的。CDCl₃ 中配制 2 0 ~ 3 0 %（重量）的试样。使用 9 0 ° 倾角的标准单脉冲试验，预探测延迟 4 秒。宽带质子去耦合在预探测和展开期间停止，而在整个数据采集时选通。

记录的化学位移以氘氯仿为固有参照物。波谱观察窗选择在 2 4 0 3 8 . 5 赫兹，每次扫描 1 6 K 数字符。所有的快速傅立叶变换（F F T）都用 4 赫兹高斯线扩张放大后进行变换。计数测定积分强度，并将该值记录为摩尔百分数。

还使用了 ^{31}P NMR 光谱分析法分析该产物，并发现亚磷酸酯物质含有 0 %（摩尔）如上文式 X III 所示的物质、0 %（摩尔）式 X IV

所示的物质、58.2% 摩尔式 XI 所示的物质、37.1% (摩尔) 式 XII 所示的物质和 4.7% (摩尔) “其它”物质。加入十三烷醇之后, 发现最终的反应产物含有 5.82% (重量) 磷、11.6% (重量) 硫, TAN 91.36, 该产物以单相混合物的形式存在。

实施例 13 - 15:

重复实施例 12 C 的工艺过程, 但反应步骤需在减压 (-60 千帕) 下进行, 反应温度为 95 °C, 并且不进行汽提分离步骤。实施例 12 C 及 13 - 15 的结果示于下面表 9、10 和 11。

表 9

进料重量份	实施例号			
	12C	13	14	15
亚磷酸二丁酯	194	194	194	194
羟乙基正十二烷硫醚	246	246	246	246
硫二乙醇	122	122	122	122
十三烷醇	40.0	0	0	0
废丁醇	11.0	59.3	59.0	41.5
分析				
亚磷, % (重量)	5.82 ¹	6.0	6.3	6.21
硫, % (重量)	11.6 ¹	12.7	12.5	N/D ²
TAN, mg KOH/gm	91.4 ¹	101.4	109.9	107

注1：加十三烷醇之后

2：未测定

表 10

^{13}C NMR (mole %)	实施例号			
	12C	13	14	15
含硫醚	46.3	33.6	34.1	36.1
含亚磷酸酯	22.4	29.3	29.4	27.8
醇	22.4	29.3	26.5	29.6
其它	8.8	7.8	10.0	6.5
^{31}P NMR (mol%)				
亚磷酸三丁酯	0	0	0	0
产物:				
式 XI	37.1	12.9	65.4	62.0
式 XII	58.2	81.0	33.1	37.1
式 XIII	0	0	0	0
式 XIV	0	0.9	0	0
其它	4.7	5.1	1.5	0.9

表 1 1

	实施例号			
	<u>12C</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>
实施步骤(小时)	1	1	1	1
加料	0.5	0.5	0.5	0.5
加热至反应温度				
浸泡	13.0	5.0	5.0	5.0
汽提丁醇	10.0	0	0	0
后混合 ¹ / 冷却	3.0	3.0	3.0	2.5
总周期	27.5	9.5	9.5	9.0
反应器压力	A	B	B	B

注：1 = 实施例 1 3、1 4 和 1 5 中没有十三烷醇的后混合

A = 大气压

B = - 6 0 千帕

表 5、8 和 11 的数据表明，本发明的减压法使得反应周期缩短。

实施例 16：

A：将 100 份数均分子量 (M_n) 为 940 的聚异丁烯 (PIB) 与 13 份马来酸酐的混合物加热至约 220℃，制备 SA:PIB 比 (即官能度) 为 1.04 的聚异丁烯琥珀酸酐 (PIBSA)。当温度达到 120℃ 时，开始加入氯气，在 5 小时之内向热混合物中以恒定速度加入 1.05 份氯气。然后在 220℃ 使该反应混合物保温约 1.5 小时，再以氮气汽提约 1 小时。得到的聚异丁烯琥珀酸酐的 ASTM 皂化值为 112，以原料 PIB 计，计算式如下：

$$\text{SA:PIB之比 (官能度)} = \frac{\text{SAP} \times M_n}{112200 - (96 \times \text{SAP})} = \frac{112 \times 940}{112200 - (96 \times 112)} = 1.04$$

计算出琥珀酸酐 (SA) 与聚异丁烯 (PIB) 之比为 1.04。

该 PIBSA 产物组合物有 90% (重量) 的活性成分 (a. i.)，其余主要是未反应的 PIB。SA:PIB 之比为 1.04 是以加到反应器中的 PIB 总量，即反应的 PIB 与未反应的 PIB 之和作为原料量为基准计算的。

B：按下列步骤使上面 A 部分的 PIBSA 胺化：

在一反应烧瓶中混合 1500 克 (1.5 摩尔) PIBSA 和 1666 克 S150N 润滑剂 [100℃ 下粘度约为 150 SSU (通用赛波特秒) 的溶剂中性油]，并加热至约 149℃。然后加入

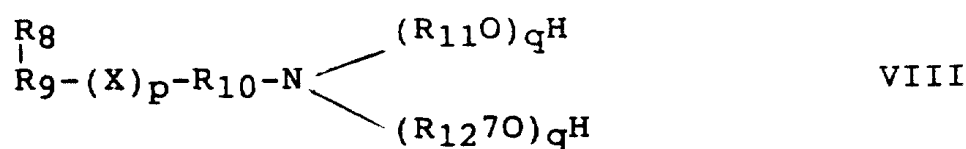
193克(1摩尔)工业级聚乙烯亚胺(平均每分子含约5—7个氮的聚乙烯胺的混合物,下文称为PAM),约2小时将该混合物加热至150℃;再用氮汽提0.5小时,然后冷却得到最终产物(PIBSA—PAM)。该产物100℃下的粘度为140厘沱,含氮量为2.12%(重量),并含约50%(重量)的PIBSA—PAM和50%(重量)的未反应PIB和矿物油(S150N)。

C: 按下列步骤使上面B部分的PIBSA—PAM硼酸化:

使98重量份PIBSA—PAM与2重量份硼酸混合,并将该混合物加热至160℃,同时搅拌和向反应物质中吹入氮气。该混合物在160℃下保持2小时,氮气鼓泡1小时,然后过滤。分析该最终产物含硼0.35%。

实施例17:

制备通式如下的羟基胺的方法如下:



式中P是1; X是0; R₉是C₁₈的脂族烷基; R₈是H; R₁₀是C₃亚烷基; R₁₁和R₁₂是C₂亚烷基; q是1;

首先使270重量份的十八烷醇在KOH存在下与53重量份的丙烯腈于100—110°F的温度范围内反应约18小时,形成醚腈中间体。然后在Raney—Nickel催化剂存在下于270—280°F温度范围内氢化该中间体,直至有2摩尔氢被吸收为止。然后在约280°F的温度下使该醚胺与88重量份的环氧乙烷反

应，制成羟基胺产物。

实施例 18：

向 A T F（自动换排液）基液（下文称之为试验基液）中加入常规用量的密封膨胀添加剂、抗氧化剂、粘度指数改进剂和矿物油基液。

将实施例 16，C 部分的硼酸化 P I B S A - P A M 分散剂连同根据实施例 6 或 13 之一的方法制备的含磷和含硫的混合物一起加到两个试验基液样品中。再在每一样品中加入符合上述实施例 17 中式 VII 羟基胺摩擦改性剂，式中 P 是 1， R_8 是氢， R_9 和 R_{10} 共同是 C_{18} 的脂族烃基， R_{11} 和 R_{12} 是 C_2 亚烷基，q 是 1。

最终配制的组合物汇总于下面表 12，其中的配方序号对应于说明用来制备该配料的含磷和含硫反应产物的制备方法的实施例号。

表 1 2

组份, % (重量)	实施例号		
	1C	6	13
A T F 基液 ¹	94.95	94.95	94.95
硼酸化PIBSA—PAM	4.4	4.74	4.74
羟基胺 $p = 1, x = 0$	0.15	0.21	0.21
含磷硫产物:			
实例 1 C	0.5	0	0
实例 6	0	0.5	0
实例 1 3	0	0	0.5

注¹ 88.40矿物油基液; 0.51密封膨胀添加剂;
0.31抗氧化剂和4.10粘度指数改进剂。

4 0 0 0 次循环摩擦试验：

本试验使用一台 S A E N O . 2 型摩擦机成功运行 4 0 0 0 次循环，其间未出现不正常的离合器片磨损或配合面板剥落。连续多次进行该试验，周期为 2 0 秒，每一次循环包括下面三个阶段：阶段 I（1 0 秒）—以 3 6 0 0 转/分钟的速度启动发动机，离合器片分离；阶段 II（5 秒）—关闭发动机，离合器片啮合；阶段 III（5 秒）—发动机关闭，离合器片松脱。重复 4 0 0 0 次循环，所用飞轮能量为 2 0 7 4 0 焦耳，离合器压力为 4 0 磅/平方英寸。在离合器啮合时，随着发动机速度由 3 6 0 0 转/分钟降至 0，记录的摩擦力矩是时间的函数。由记录的力矩曲线，即可确定介于离合器开始啮合和啮合结束中间的动态力矩 (T_D) (转速 1800) 以及恰在锁定之前 (如转速在 0-20 转/分钟之间) 的力矩 (T_O)。阶段 II 中发动机速度由 3 6 0 0 转/分钟降至 0 所用的时间秒数称为锁定时间。然后由 (T_O/T_D) 计算这一油液配方试验的力矩比，同样计算力矩差 (T_O - T_D)。除测定中间动态力矩 (T_D) 和静态力矩 (T_O) 外，还测定分离时的静态力矩 (T_S)。这一测定是通过加载 4 0 磅/平方英寸条件下以 2 - 3 转/分钟的转速转动配合面板并锁住钢制反作用片阻止其转动来实现的。然后测出力矩，直到出现滑动时停止。

分离静态力矩表示了该传递液抗滑的能力，分离静态力矩越小，滑移越严重。

T_D 标的值为约 1 2 0 - 1 5 0，T_O 标的值最大为 1 5 5，T_S 标的值为约 9 0 - 1 2 5，T_O/T_D 值为约 0.9 - 1.0。

以 A T F 配方 1 C、6 和 1 3 完成上述试验。

试验条件如下：

循环速度： 每分钟 3 次
 循环组成： 开动发动机，离合器松脱 10 秒
 关闭发动机，离合器工作 5 秒
 发动机关闭，离合器松脱 5 秒
 温度： 11.5 + / - 5 °C
 压力： 27.5 + / - 3 千帕
 速度： 3600 转 / 分钟
 能量： 20740 + / - 1100 焦耳
 油液用量： 305 毫升 + / - 5 毫升
 纸带移动速率： 100 毫米 / 秒
 力矩校正： 2700 牛顿米
 循环总数： 4000
 该试验结果见表 13。

表 13

配方	循环 试验	T _D (Nm)	T _O (Nm)	T _S (Nm)	T _O /T _D
1C	200	129	122	104	0.94
1C	4000	129	122	108	0.98
6	200	129	126	115	0.98
6	4000	145	136	115	0.98
13	200	132	122	115	0.94
13	4000	136	122	102	0.90
标的值		120-150	(155最大)	90-125	0.9-1.0

表 1 3 所列由 4 0 0 0 次循环试验得到的数据 (分 2 0 0 次循环和 4 0 0 0 次循环两组) 表明, 使用 A T F 配方 1 C, 6 和 1 3 在 2 0 0 次和 4 0 0 0 次循环之间, T_O/T_D 值仅有很小的差异; 这表明其摩擦稳定性良好。测出的分离静态力矩值 (T_S)、力矩比 (T_O/T_D)、动态力矩值 (T_D) 和静态力矩 (T_O) 都在标的值范围内。

接着根据 Dexron II^R 标准 GM 6 1 3 7 - M (由 G M C Engineering Staff, Engineering Standards Section 出版) 规定的高能摩擦特性和寿命试验 (HEFCAD) 测试配方 1 C、6 和 1 3。该试验进行约 1 8 0 0 0 次循环 (即 1 0 0 小时)。

该试验使用一台 S A E N O. 2 摩擦试验机成功运行了 1 0 0 小时, 其间未发生不正常的离合器片磨损或配合面板剥落。在试运行 2 4 小时后, 连续多次进行该试验, 周期为 2 0 秒, 每一次循环由以下三个阶段组成: 阶段 I (1 0 秒) — 以 3 6 0 0 转/分钟的转速开动发动机, 离合器分离; 阶段 II (5 秒) — 关闭发动机, 离合器啮合; 阶段 III (5 秒) — 发动机关闭, 离合器松脱。试运行后重复这一循环 7 5 小时 (即总共循环 1 8 0 0 0 次) 或直至产生破坏为止。在力矩曲线的斜率接近无穷大处的发动机转速 (转/分钟) 条件下 (如转速为 2 0 — 约 0 转/分钟) 测定 H E F C A D 标准中的静态力矩 (T_O)。 (T_D) 为介于离合器啮合开始和结束之间即 1 8 0 0 转/分钟处的中值。在试验进行 1 0 0 小时后记录数据。力矩差 ($T_O - T_D$) 不仅能表现出其主要的摩擦特性, 而且在整个试验过程中的变化 (即完成试运行至运行 1 0 0 小时之间的变化) 也反映了摩擦稳定性。

配方 1 C, 6 和 13 的 H E F C A D 试验结果列于表 1 4:

表 1 4

配方	T _O (N _m)	T _D (N _m)	T _S (N _m)	T _O - T _D (N _m)	18 000 次循环后 T _O - T _D 净变(100小时)
1 C	141	138	N/D ¹	+3	+1
6	142	142	N/D ¹	0	+3
13	126	126	92	0	+2
标的值	115-175	-	-	-	≤ 1 4

注 1 — 未测定

表 1 4 的数据表明, 用本发明的产物获得了满意的高动态力矩和摩擦稳定性。

斜撑离合器磨损试验:

本斜撑离合器磨损试验使用了一部装有 General Motors 公司型号为 T H M 4 4 0-T 4 的自动变速器的车辆, 该变速器在变速箱温度为 2 2 5 ° F 下循环运行 1 0 0 0 次, 循环方式为从空转加速到发动机转速为约 5 8 0 0 转/分钟。在试验期之后, 目测检查输入斜撑离合器内圈、组件和外圈的磨损情况。使用配方 6 作为试验液样品得到的试验结果列于下面表 1 5:

表 1 5

输入斜撑离合器内圈	在零件接触区域无明显磨损
输入斜撑离合器组件	无明显磨损
输入斜撑离合器外圈	无明显磨损
传动轴速	5 8 0 0 转/分钟
试验时变速箱温度, °F	182(最低), 240(最高), 225(平均)

实施例 20:

将实施例 18 的 A T F 基液等分为三份。向第一份中加入 0.51% (重量) 的实施例 6 制备的含磷和硫的反应产物 (配方 6), 再向第二份中加入 0.51% (重量) 实施例 13 制备的反应产物 (配方 13)。第三份不做处理 (对比样)。然后用这三份进行实验室多重氧化试验 (L M O T)。在该试验中, 将 50 毫升试验液与 2.0 克铁屑和 0.5 克 1% 的环烷酸铜溶液加热至 150 °C 并让样品中每分钟通过 25 毫升空气。每日取出样品并记录下在吸墨纸上能明显看到渣子出现时的天数。这一结果记为“失效天数”。用上述三份油液作为试验样品得到的试验结果示于表 16。

表 16

添加剂	失效天数
配方 6	16 +
配方 13	21 +
对比样	5

表 16 的数据表明本发明的产物具有强抗氧化性能。

在以上的说明中, 对本发明的原理, 优选实施方案和实施方式均已做了说明。但本文所要保护的这一发明并不只限于所公开的具体形式, 这些只是说明的实例, 而不是对范围的限制。本技术领域的普通技术人员在不背离本发明的宗旨的条件下, 还能实现许多改型和变化。