[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C09K 15/14 C10M135/24
C10L 1/24

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98107053.1

[45]授权公告日 2002 年 10 月 16 日

[11]授权公告号 CN 1092700C

[22]申请日 1998.2.18 [21]申请号 98107053.1

[30]优先权

[32]1997.2.19 [33]US [31]877533

[73]专利权人 乙基公司

地址 美国弗吉尼亚州

[72]发明人 V·J·加托 A·卡霍达扬

[56]参考文献

US504481 1991. 4. 2 C10L1/24

US5427701 1995. 1.27 C10M135/24,C07C321/00

审查员 刘俊香

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

权利要求书 5 页 说明书 17 页 附图 0 页

[54]发明名称 硫化酚抗氧化剂组合物,其制备方法以及含该组合物的石油产品

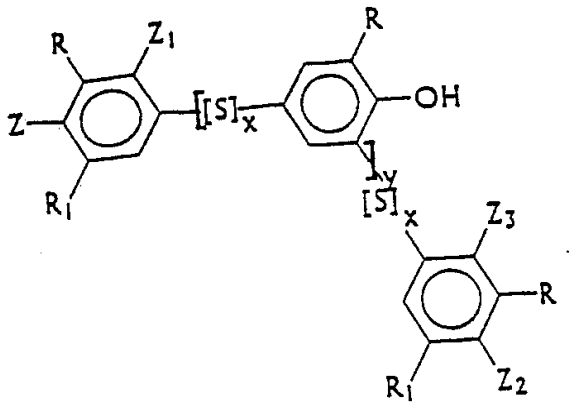
[57]摘要

本发明涉及用作抗氧化剂的基本上是液体的、无氯硫桥连酚,更确切地说,是涉及使用 1 - 丙醇作为反应溶剂制备基本上是液体的、无氯、硫桥连受阻酚组合物,该组合物在润滑油和液体有机燃料中是有效的抗氧化剂,并且不会引起过量铜腐蚀,同时还显示出改善的弹性密封垫配伍性。本发明还包括含有本发明抗氧化剂添加剂的润滑油和液体有机燃料,以及在用于机器如内燃机中的润滑油和液体有机燃料中降低氧化的方法。

ISSN1008-4274

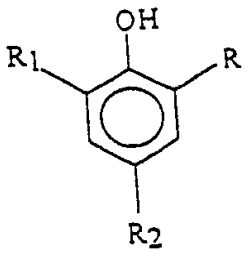
权 利 要 求 书

1. 一种抗氧化剂组合物，含有至少一种下式的苯硫酚：



其中 R 是 C_{3-12} 支链烷基；R_1 选自 C_{3-12} 支链烷基和氢；Z 或 Z_1 之一是 OH，另一个是氢；Z_2 或 Z_3 之一是 OH，另一个是氢；x 为 1—8；y 为 0—2，所述的抗氧化剂组合物基本上是液态的，其中所述的抗氧化剂由下述方法制备，该方法包括（a）在 1—丙醇中制备一种混合物，该混合物含有：

（i）至少两种无氯的受阻酚，所述受阻酚是选自：



其中 R 选自 C_{3-12} 支链烷基；R_1 选自 C_{3-12} 支链烷基和氢；和 R_2 选自 C_{3-12} 支链烷基和氢；

（ii）无氯的硫源；和

（iii）至少一种碱金属氢氧化物促进剂；和

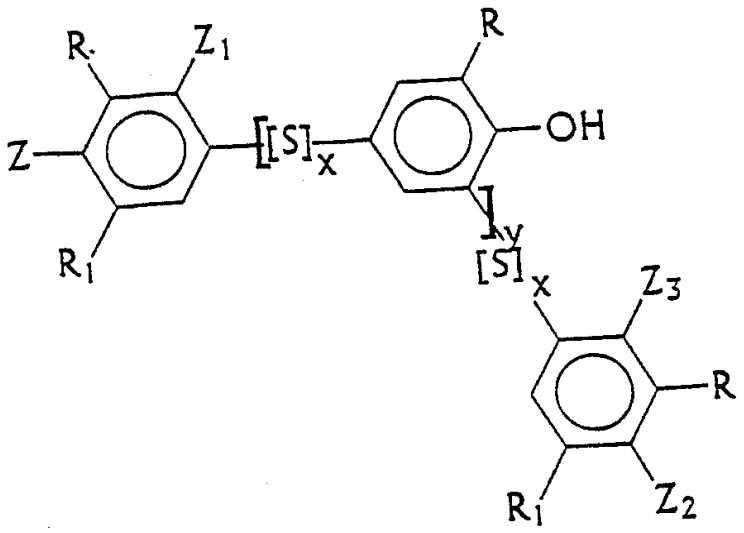
（b）在足够的温度下使组分（i），（ii）和（iii）反应足够的时间，以便形成至少一种无氯的硫化受阻酚。

2. 根据权利要求 1 的抗氧化剂组合物，其中所述的 R 基团选自 4—6 个碳原子的支链烷基。

3. 根据权利要求 1 的抗氧化剂组合物，其中所述的 R_1 基团选自 4—6 个碳原子的支链烷基和氢。

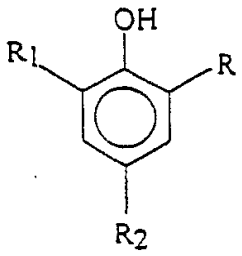
4. 一种润滑油的添加剂组合物，含有：

（a）30—95%重量含有至少一种根据下式的苯硫酚的抗氧化剂组合物：



其中 R 是 C_{3-12} 支链烷基；R_1 选自 C_{3-12} 支链烷基和氢；Z 或 Z_1 之一是 OH，另一个是氢；Z_2 或 Z_3 之一是 OH，另一个是氢；x 为 1—8；y 为 0—2，所述的抗氧化剂组合物基本上是液态的，其中所述的抗氧化剂由下述方法制备，该方法包括（a）在 1—丙醇中制备一种混合物，该混合物含有：

（i）至少两种无氯的受阻酚，所述受阻酚是选自：



其中R选自C_{3-12}支链烷基；R_1选自C_{3-12}支链烷基和氢；和R_2选自C_{3-12}支链烷基和氢；

（ii）无氯的硫源；和

（iii）至少一种碱金属氢氧化物促进剂；和

（b）在足够的温度下使组分（i），（ii）和（iii）反应足够的时间，以便形成至少一种无氯的硫化受阻酚；和

（b）所述添加剂组合物的余量组分包括至少一种矿物或合成润滑油。

5. 含有根据权利要求1的抗氧化剂组合物的润滑组合物。

6. 根据权利要求5的润滑组合物，其中所述的抗氧化剂组合物在所述的润滑组合物中以0.005%-5.0%重量的浓度存在。

7. 根据权利要求5的润滑组合物，其中所述的抗氧化剂组合物在所述的润滑组合物中以0.3%-2.0%重量的浓度存在。

8. 根据权利要求5的润滑组合物，所述的润滑组合物还含有至少一种选自下列的组分：分散剂、清净剂、抗磨损添加剂、辅助抗氧化剂、粘度指数改良剂、倾点抑制剂、腐蚀抑制剂、防锈剂、泡沫抑制剂和辅助的摩擦改进剂。

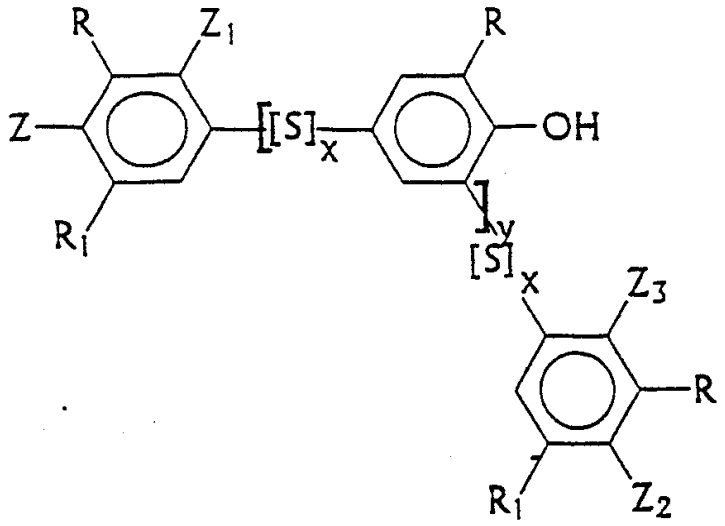
9. 根据权利要求8的润滑组合物，其中所述的辅助抗氧化剂选自二苯基胺、烷基化二苯基胺、苯基萘胺、叔丁基酚、硫化烷基酚、硫化烯烃、二硫代氨基甲酸盐、油溶性铜化合物和油溶性钼化合物。

10. 含有根据权利要求1的抗氧化剂组合物的有机燃料。

11. 根据权利要求10的有机燃料，其中所述的抗氧化剂组合物在液体有机燃料中以0.005%-5.0%重量的浓度存在。

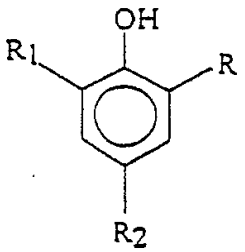
12. 根据权利要求10的有机燃料，其中所述的抗氧化剂组合物在液体有机燃料中以0.01%-2.0%重量的浓度存在。

13. 一种在选自润滑组合物和液体有机燃料的石油组合物中减少氧化环境的方法，该方法包括向所述石油组合物中加入有效量的抗氧化剂组合物，该抗氧化剂组合物含有至少一种根据下式的苯硫酚：



其中 R 是 C_{3-12} 支链烷基；R_1 选自 C_{3-12} 支链烷基和氢；Z 或 Z_1 之一是 OH，另一个是氢；Z_2 或 Z_3 之一是 OH，另一个是氢；x 为 1—8；y 为 0—2，所述的抗氧化剂组合物基本上是液态的，其中所述的抗氧化剂由下述方法制备，该方法包括（a）在 1—丙醇中制备一种混合物，该混合物含有：

（i）至少两种无氯的受阻酚，所述受阻酚是选自：



其中 R 选自 C_{3-12} 支链烷基；R_1 选自 C_{3-12} 支链烷基和氢；和 R_2 选自 C_{3-12} 支链烷基和氢；

（ii）无氯的硫源；和

（iii）至少一种碱金属氢氧化物促进剂；和

（b）在足够的温度下使组分（i），（ii）和（iii）反应足够的时间，以便形成至少一种无氯的硫化受阻酚。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中所述的 R 基团选自 4—6 个碳原子的支链烷基。

15. 根据权利要求 13 的方法，其中所述的 R_1 基团选自 4—6 个碳原子的支链烷基和氢。

16. 根据权利要求 13 的方法，其中所述的抗氧化剂组合物在所述的石油组合物中以 0.05%-5.0%重量的浓度存在。

17. 根据权利要求 13 的方法，其中所述的抗氧化剂组合物在所述的石油组合物中以 0.5%-2.0%重量的浓度存在。

说　　明　　书

硫化酚抗氧化剂组合物，其制备方法以及含该组合物的石油产品

本发明涉及在受阻酚与硫的反应中使用 1 －丙醇作为溶剂。在受阻酚与硫的反应中使用 1 －丙醇作为溶剂是极好的，其中产生了高含量低聚物的产物。高含量低聚物的优点是低挥发性、改善的油溶解性、和产生具有低硫含量的液体产物的能力。本发明的抗氧化剂组合物显示出极好的弹性体密封垫配伍性和改善的腐蚀性。

在供给的用于内燃机的润滑油，例如那些用于客车和卡车的润滑油中，希望提供改善了润滑油使用寿命和降低发动机腐蚀的抗氧化剂添加剂。

US3250712 公开了以在α 碳原子上具有支链烷基的受阻、硫桥连酚形式的抗氧化剂，该抗氧化剂是通过在溶剂中酚与二氯化硫反应，从反应混合物中回收结晶产物制备的。

US3678115 公开了在溶剂如乙腈、二硫化碳或四硫化碳中、在或不在催化剂存在下酚与卤化硫反应，接着用在醇中的碱性氢氧化物处理反应混合物制备结晶的 4，4 －硫代二－（2，6 －二叔丁基酚）产物。

US3929654 公开了使用有机胺催化剂，通过过量的酚与硫反应制备含 45 －75 %（重量）邻烷基酚和一定量的酚的单－、二－、三－和四硫化物的液体润滑油添加剂混合物。该专利还报道了由烷基酚与硫的单－或二氯化物反应制备的硫化烷基酚，由于腐蚀性的硫物质如磺氯化烷基酚的存在可能引起铜腐蚀。

US4946610 公开了液体硫桥连受阻酚抗氧化剂组合物，该组合物是通过在极性改性剂存在下受阻酚的混合物与氯化硫反应制备的。该组合物在润滑油中是有效的抗氧化剂，它不会引起过量的铜腐蚀。

1996 年 6 月 3 日申请的共同未决的序列号为 08/657141 的申请涉及了使用类似于和相应于 1 －丙醇如乙醇、2 －丙醇、1 －丁醇和异丁醇的溶剂制备硫化叔丁醇低聚物。08/657141 申请中介绍的产物比本发明的产物具有更少的低聚产物。

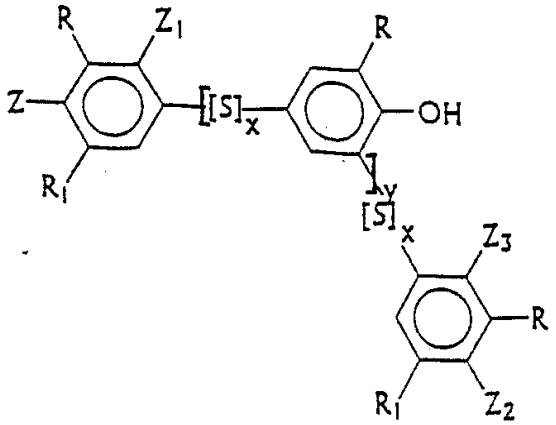
本发明的一个目的是制备油溶性无氯硫化受阻酚抗氧化剂，该抗氧化剂适

用于弹性体密封垫，而不会引起过量的铜腐蚀，并且在主要用于客车和卡车中的低磷（<1000ppm 磷）润滑油中是非常有效的抗氧化剂。

本发明涉及用作抗氧化剂的基本上是液体的、无氯硫桥连酚，更确切地说，是涉及制备基本上是液体的、无氯硫桥连受阻酚组合物，该组合物在润滑油和液体有机燃料中是有效的抗氧化剂，并且不会损害弹性体密封垫和引起过量铜腐蚀。本发明还包括含有本发明受阻苯硫酚抗氧化剂添加剂的润滑油和液体有机燃料，以及在用于机器如内燃机中的润滑油和液体有机燃料中降低氧化的方法。

正如本文所用的，所谓的“基本上是液体”术语是指主要是液体的组合物。在这方面，基本上是液体的无氯硫桥连酚的以前的老化样品会形成少量的结晶，通常是在容器的侧壁和玻璃容器表明周围结晶，这是由于在容器的侧壁产物与空气接触。有时由于更大量的结晶，在样品的底部可看到少量渣滓。通常结晶量很少，但随着硫含量的少量降低，结晶量会明显增加。例如，用 0.43 份硫/1 份受阻酚制备的 08/657141 的受阻酚在室温下从老化样品中只产生少量的结晶。然而，当硫含量降低至 0.38 份硫/1 份受阻酚时，产生明显多的结晶。希望较高的硫含量以改善液性，但将不会明显地损害弹性体密封垫配伍性和铜腐蚀性。

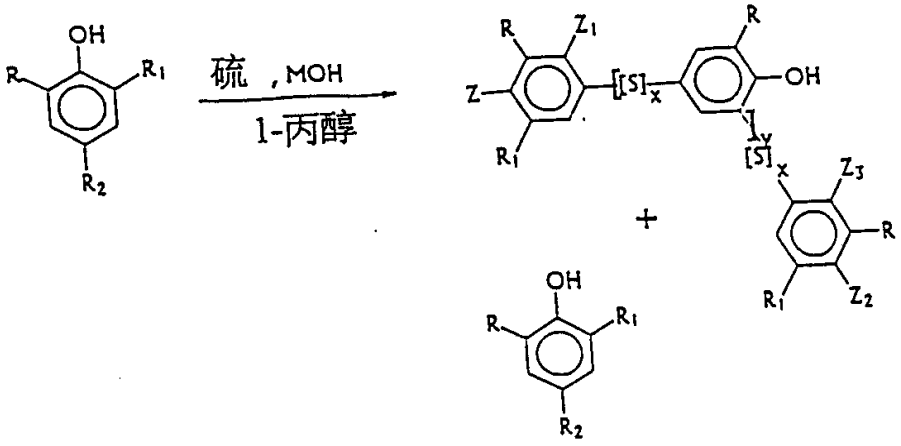
概括地说，本发明的抗氧化剂组合物包括 30—95%重量含有至少一种下式的苯硫酚的抗氧化剂组合物：



其中 R 是烷基；R1 选自烷基和氢；Z 或 Z_1 之一是 OH，另一个是氢；Z_2 或 Z_3 之一是 OH，另一个是氢；x 为 1—8；y 为 0—2，其中抗氧化剂组合

物基本上是无氯的和液态的。

概括地说，本发明包括由下列一般的合成路线制备的称作苯硫酚的硫桥连酚：



其中R是烷基；R_1选自烷基和氢；R_2选自烷基和氢；Z或Z_1之一是OH，另一个是氢；Z_2或Z_3之一是OH，另一个是氢；x为1—8；y为0—2，M可以选自锂、钠、钾和铯。

与US4946610所述的发明相比，本发明的主要优点是使用了无氯的硫来源，并且制备的产物具有更少的未反应2，6—二烷基酚。另一个优点是本发明的硫化受阻酚产物基本上是无氯的，这导致了腐蚀性的改善。

与未决的08/657141申请相比，本发明的主要优点是，当1—丙醇用作溶剂时，意外地形成了更多量的硫化三聚物（y=1）和硫化四聚物（y=2）。这样使得组合物具有改善的油溶性和更少的结晶产生。其他的类似溶剂产生了较少的三聚物和四聚物组分，这导致产品更多的结晶和差的油溶性。另外，使用1—丙醇产生了较多量的三聚物和四聚物，使得在硫化过程中可使用少量的硫，这样生成的基本上是液态的组合物具有更少的腐蚀性和与密封垫的配伍性以及对于硫有更好的转化率。

本发明还包括含有本发明受阻苯硫酚添加剂的润滑油组合物和液体有机燃料。

优选的是，受阻苯硫酚添加剂在润滑油组合物或液体有机燃料中的浓度在

0.005—5.0%（重量）范围内，优选为 0.01-2.0%（重量），最优选为 0.3-2.0%（重量）（以组合物的总重量计）。

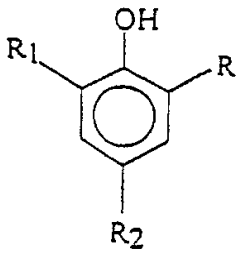
本发明的润滑油组合物和液体有机燃料还可含有至少一种选自下列的组分：分散剂、清净剂、抗磨损添加剂、辅助抗氧化剂、粘度指数改良剂、倾点抑制剂、腐蚀抑制剂、防锈剂、泡沫抑制剂和辅助的摩擦改进剂，这些组分要根据所需的应用添加，并且是本领域中已知的。辅助的抗氧化剂可包括那些选自二苯基胺、烷基化二苯基胺、苯基萘胺、叔丁基酚、硫化烷基酚、硫化烯烃、二硫代氨基甲酸盐、油溶性铜化合物和油溶性钼化合物的抗氧化剂。目前认为使用辅助的抗氧化剂在将来将变得更普遍。因此，优选的本发明的组合物除了包括本发明的硫化受阻酚以外还包括多于一种的抗氧化剂。

这种润滑油组合物和液体有机燃料可以根据本领域已知的方法使用本发明的添加剂配制。

本发明还包括减少选自润滑油组合物和有机燃料的石油组合物中的氧化环境的方法，该方法包括向石油组合物中加入有效量的本发明的受阻苯硫酚抗氧化剂组合物，其中所述的抗氧化剂组合物在所述的石油组合物中以0.05%—5.0%重量的浓度存在，优选为以0.5%—2.0%重量的浓度存在。

本发明还包括制备基本上是液体的硫化受阻酚的方法：该方法包括步骤：（a）制备一种混合物，该混合物含有：（i）至少两种基本上无氯的受阻酚；（ii）基本上无氯的硫源；和（iii）至少一种碱金属氢氧化物促进剂；在 1—丙醇中，和（b）在足够的温度下使组分（i），（ii）和（iii）反应足够的时间，以便形成至少一种无氯的硫化受阻酚。

受阻酚可选自：



其中R选自烷基；R_1选自烷基和氢；和R_2选自烷基和氢。优选的R和R_1选自3—12个碳原子的烷基和氢，最优选4—6个碳原子的烷基和氢。

受阻酚可选自：2—叔丁基苯酚、2，6—二—叔丁基苯酚、2，4—二

－叔丁基苯酚、2－仲丁基苯酚、2，6－二－仲丁基苯酚、2，4－二－仲丁基苯酚、2－异丙基苯酚、2，6－二异丙基苯酚、2，4－二异丙基苯酚、2－叔辛基苯酚、2，6－二－叔辛基苯酚、2，4－二－叔辛基苯酚、2－环戊基苯酚、2，6－二环戊基苯酚、2，4－二环戊基苯酚、2－叔丁基对甲苯酚、2，6－二－叔戊基苯酚、2，4－二－叔戊基苯酚、6－叔丁基邻甲苯酚、2，6－二－叔十二烷基苯酚、2，4－二－叔十二烷基苯酚、2－仲丁基对甲苯酚、2，6－二－叔辛基苯酚、2，4－二－叔辛基苯酚、6－仲丁基邻甲苯酚、2－叔辛基对甲苯酚、2－叔十二烷基对甲苯酚、2－叔丁基－6－异丙基苯酚、6－叔辛基邻甲苯酚、6－叔十二烷基邻甲苯酚及其混合物，最优选地选自任何两个或多个受阻酚。

优选的硫源包括元素硫。

本发明的无氯硫化受阻酚可通过在碱金属氢氧化物促进剂和1－丙醇存在下受阻酚混合物与元素硫反应制备。该反应优选在1－丙醇的加热回流温度下（约100℃）进行。更高的反应温度将提高硫化的收率和产物中的三聚物和四聚物含量，然而较高的温度（例如101－120℃）常常要求在加压下进行硫化反应。该方法产生了碱金属硫化物废物，该废物可通过用水洗涤而与产物分离。水相和有机相的分离可通过加入非极性溶剂而容易地进行。水洗涤后可除去非极性溶剂，产生基本上是液体的硫化受阻酚产物。

该方法的优点是硫源基本上是无氯的，因此产生了无氯的硫化产物。使用无氯硫源还可驱使反应进一步完成，即反应更多量的受阻酚，同时保持低程度的腐蚀。应该知道，所谓的产物基本上是无氯的意味着产物没有氯的含量，无论是任何的氧化态的氯，氯在给定的所需应用中会引起铜腐蚀。

因此上述方法制备的组合物是高硫化的（在最终的受阻苯硫酚产物中一般大于6％（重量）硫），主要产物是由2，6－二烷基苯酚和单烷基苯酚生成的硫桥连2，6－二烷基苯酚（y＝0）和硫桥连低聚物（y＝1，2）。在任何两个桥连苯酚环之间的桥连硫原子的数量可在1－8之间变化。上述方法主要产生1－4个硫的桥，可以产生非常少量的较长链硫桥，例如5，6和7个硫。因此，可生成含有少量未反应的受阻酚。在这些反应中高转化率的优点是生成的产物具有较少的挥发物，这在高温润滑油应用中具有实际的重要性。

本发明的方法和产物的另一个优点是，产物以基本上的液体形式提供，这

种形式极大地提高了其作为添加剂，例如放入润滑油中作为添加剂的溶解性。

我们还发现，无氯硫化受阻酚产物在常规客车发动机油（即含有由ZDDP抗磨添加剂产生的约1000ppm磷的油）和低磷客车发动机油（例如含有由ZDDP抗磨添加剂产生的约800ppm磷的油）中都是有效的抗氧化剂。

根据前面的概述，下面是对本发明的优选实施方案的描述，这些实施方案目前认为是本发明最好的方案。

本发明的方法制备的硫化受阻酚产物与用不同的方法制备的硫化受阻酚相比具有许多优点。第一，制备的产物基本上是液体的，其在油中具有非常高的溶解性。第二，该产物基本上是无氯的，其适用于弹性体密封垫，包括（但不限于）丁腈橡胶密封垫，并且不会引起过量的铜腐蚀。第三，该产物在常规发动机油和低磷发动机油以及液体有机燃料中是非常有效的抗氧化剂。

制备该无氯硫化受阻酚的方法包括在碱金属氢氧化物促进剂和1—丙醇存在下受阻酚混合物与硫反应。

用于该方法中的受阻酚混合物应含有至少两个不同的受阻酚，每个受阻酚在邻位或对位上具有至少一个氢。这种类型的受阻酚被称作活性受阻酚，因为至少一个邻位或对位氢在与硫反应的分子中是可用的。所谓的受阻酚是指酚在至少一个邻位上被支链C_3—C_{12}烷基，优选C_4—C_6烷基取代。适合的邻烷基苯酚包括：2—叔丁基苯酚、2，6—二—叔丁基苯酚、2，4—二—叔丁基苯酚、2—仲丁基苯酚、2，6—二—仲丁基苯酚、2，4—二—仲丁基苯酚、2—异丙基苯酚、2，6—二异丙基苯酚、2，4—二异丙基苯酚、2—叔辛基苯酚、2，6—二—叔辛基苯酚、2，4—二—叔辛基苯酚、2—环戊基苯酚、2，6—二环戊基苯酚、2，4—二环戊基苯酚、2—叔丁基对甲苯酚、2，6—二—叔戊基苯酚、2，4—二—叔戊基苯酚、6—叔丁基邻甲苯酚、2，6—二—叔十二烷基苯酚、2，4—二—叔十二烷基苯酚、2—仲丁基对甲苯酚、2，6—二—叔辛基苯酚、2，4—二—叔辛基苯酚、6—仲丁基邻甲苯酚、2—叔辛基对甲苯酚、2—叔十二烷基对甲苯酚、2—叔丁基—6—异丙基苯酚、6—叔辛基邻甲苯酚、6—叔十二烷基邻甲苯酚。

在受阻酚混合物中也可存在少量的非活性受阻酚。所谓的非活性是指在酚的邻位或对位上没有可用的氢的受阻酚。这些酚在酚芳环的活性点被完全取代，因此其不适合于与硫反应。这种非活性受阻酚的例子包括：

2,4,6一三一叔丁基苯酚　4,6-二-叔丁基邻甲苯酚　2,6-二-叔丁基对甲苯酚

2,4,6一三一仲丁基苯酚　4,6-二-仲丁基邻甲苯酚　2,6-二-仲丁基对甲苯酚

2,4,6一三一异丙基苯酚　4,6-二-异丙基邻甲苯酚　2,6-二-异丙基对甲苯酚

2,4,6一三一叔戊基苯酚　2,4,6-三-叔辛基苯酚　2-叔丁基-6-仲丁基对甲苯酚

适合的受阻酚混合物含有75一100%（重量）的含两种或多种活性受阻酚的活性受阻酚混合物，和0一25%（重量）含一种或多种非活性受阻酚的非活性受阻酚混合物。以用于反应的受阻酚的总重量计，该混合物优选含有至少60一99%（重量）二一邻支链烷基苯酚如2，6一二一叔丁基苯酚。邻烷基苯酚的浓度为1一30%（重量），优选9一24%（重量）（以用于反应的受阻酚的总重量计）。用于本发明的具体的受阻酚混合物的例子含有作为活性受阻酚组分的65%（重量）2，6一二一叔丁基苯酚和22%（重量）邻叔丁基苯酚，和作为非活性受阻酚组分的11%（重量）2，4，6一三一叔丁基苯酚。

受阻酚混合物可以以基于总活性受阻酚含量的量与元素硫反应。一般，每克所用的受阻酚使用总的 0.20-0.40，优选 0.28-0.38，最优选 0.32-0.36 克元素硫。较少量的硫产生较少的硫桥连受阻酚和/或基本上的固体产物，而较高量的硫产生更多的腐蚀性产物。元素硫的物理形式并不是关键。

用于促进反应的碱金属氢氧化物可以是任何工业碱金属氢氧化物，例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铯。所用的碱金属氢氧化物的量一般是基于混合物中的受阻酚的总量。碱金属氢氧化物的浓度可以为每摩尔当量碱金属氢氧化物 0.75-1.25 摩尔当量受阻酚，优选的是，每摩尔当量受阻酚使用 1 摩尔当量碱金属氢氧化物。对于上述受阻酚混合物，碱金属氢氧化物的量确定如下：

2，6一二一叔丁基苯酚　　65 克/206.36 克/摩尔＝0.32 摩尔

2一叔丁基苯酚　　22 克/150.24 克/摩尔＝0.15 摩尔

2，4，6一三一叔丁基苯酚　11 克/262.48 克/摩尔＝0.04 摩尔

总计 =0.51 摩尔苯酚

所用的总碱金属氢氧化物 =0.51 摩尔氢氧化钠

氢氧化钠 0.51 摩尔×40.0 克/摩尔=20.4 克

用于反应的溶剂是 1—丙醇。溶剂的量应足以溶解原料和溶解硫化产物。

在室温下将受阻酚混合物、元素硫、碱金属氢氧化物和 1—丙醇混合，并慢慢加热至回流温度。该反应在回流下进行 30 分钟—3 小时。试剂的加入顺序或速度不是关键的，反应时间和温度可以是变化的。反应之后，通过蒸馏除去 1—丙醇。为了有助于除去最后部分的 1—丙醇，可使用真空条件。浓缩的反应混合物含有大量的各种碱金属硫化物盐，这些盐可通过水洗从产物中除去。通常，二到三次水洗就足以除去这些盐，最后一次水洗含有少量的酸。在水洗期间可加入非极性溶剂以利于有机产物与水相的分离。可使用的非极性溶剂包括己烷、石油醚、乙醚、氯仿、二氯甲烷、甲苯、二甲苯、苯、戊烷、庚烷和辛烷。最后一次用水洗涤之后，分离相，并通过蒸馏浓缩有机混合物以得到所需的硫化受阻酚产物。

根据初始混合物中的酚，硫化液体受阻酚产物包括硫桥连的双酚和/或多酚化合物的混合物，如在上述反应路线中所表示的，其中[S]x＝1—8，R 是 C_3—C_{12} 支链烷基，R_1 和 R_2 独立地是氢或 C_3—C_{12} 支链烷基，Z 或 Z1 之一是 OH，另一个是氢；Z_2 或 Z_3 之一是 OH，另一个是氢；y 为 0—2。该产物还可含有 10—25%带有邻位或对位氢的未反应苯酚。当然，开始存在于原料中的非活性受阻酚在反应中是不变化的，并保留在产物中。

硫化受阻酚产物一般以高粘度油分离。该产物可以这样使用或者可在加工或润滑油中稀释，一般的稀释液含有 10—95%（重量）的硫化受阻酚产物，其余的为一种或多种矿物基或合成基润滑油。一般，在例如北极地区温度低的地方需要稀释有利于掺和。

硫化受阻酚产物以 0.005—5.0%（重量），优选 0.01—2.0%（重量），最优选 0.3—2.0%（重量）的用量加入到润滑油组合物或液体有机燃料中。一般情况下，该产物以添加剂成品浓缩物的形式加入到油或燃料中。浓缩物中产物的量通常在 0.5-50%（重量）或更宽范围内变化。浓缩物也可含有其他添加剂。

在汽车曲轴箱油应用中，产物组合物可根据用户和特殊应用有明显不同，

通常，曲轴箱油是配制的曲轴箱油，它由 75 - 90 %（重量）矿物润滑油、0 - 10 %（重量）聚合粘度指数增进剂和 8 - 15 %（重量）添加剂成品。添加剂配方通常含有下列组分:

分散剂: 分散剂一般是含有连接在高分子量烃链上的氮或氧极性基团的非金属添加剂。烃链提供了在烃基料中的溶解性。分散剂的作用是保持油降解产物悬浮于油中。通常使用的分散剂的例子包括共聚物如聚甲基丙烯酸酯和苯乙烯马来酸酯共聚物、取代的琥珀酰胺、聚胺琥珀酰胺、聚羟基琥珀酸酯、取代的曼尼期碱、和取代的三唑。通常，在成品油中分散剂的存在量为 4.0-8.5 %（重量）。

清净剂: 清净剂一般是含有带电的极性基团如磺酸根或羧酸根，与脂族、环脂族或烷基芳族链和几种金属离子的金属添加剂。清净剂的作用是从发动机的各个表面除去沉积物。通常使用的清净剂的例子包括中性和高碱性碱金属和碱土金属磺酸盐、中性和高碱性碱金属和碱土金属酚盐、硫化酚盐、高碱性碱土金属水杨酸盐、膦酸盐、硫代焦膦酸盐和硫代膦酸盐。通常，在成品油中清净剂的存在量为 1.0-2.5 %（重量）。

ZDDP： ZDDP （二烃基二硫代磷酸锌）一般在润滑剂配制中是最常用的抗磨添加剂。这些添加剂的作用是与金属表面反应形成新的表面活性化合物，该化合物本身是变形的，因此保护了原发动机表面。抗磨添加剂的其他例子包括磷酸三癸酯、磷酸二月桂酯、硫化萜烯和硫化脂肪。 ZDDP 还有抗氧化剂的作用。通常，在成品油中 ZDDP 的存在量为 1.0-1.5 %（重量）。从环境角度考虑，要求使用较少量的 ZDDP 。

抗氧化剂: 除了本发明的硫化受阻酚外，可将辅助抗氧化剂用于氧化稳定性差的油中或用于需在异常苛刻条件下使用的油中。通常使用的辅助抗氧化剂包括受阻酚、受阻双酚、硫化酚、烷基化二苯基胺、硫化烯烃、烷基硫化物和二硫化物、二硫代氨基甲酸二烷基酯、吩噻嗪、钼化合物和铜盐。本发明硫化受阻酚的加入可以不需要这些辅助抗氧化剂中的某些抗氧化剂。

本发明的润滑油组分可以选自任何用作润滑剂的合成或天然油，例如用于点燃式和压燃式内燃机，如汽车和卡车发动机、船用和机车用柴油发动机的曲轴箱油的润滑剂。合成基油可包括二羧酸的烷基酯，聚乙二醇和醇，聚－α －烯烃，包括聚丁烯，烷基苯，磷酸的有机酯，和聚硅油。

天然基油包括矿物润滑油，该油可按照它们的原始来源，如按照它们是链烷烃、环烷烃或混合的链烷烃－环烷烃而有大的变化。

润滑油基料的粘度在100℃下一般为约2.5－约15cSt，优选为约2.5－约11cSt。

本发明任选的聚合粘度指数增进剂（VII）组分可选自任何已知的粘度指数增进剂。VII的作用是降低粘度随温度变化的比率，即它们使发动机油粘度在低温下增加最小，而在高温下显著增加。粘度指数增进剂的例子包括聚异丁烯、聚甲基丙烯酸酯、乙烯/丙烯共聚物、聚丙烯酸酯、苯乙烯/马来酸酯共聚物、和氢化的苯乙烯/丁二烯共聚物。

除了上述润滑油添加剂外，有时还需要其他辅助添加剂以完成主要组分不能提供的特殊功能，这些附加添加剂包括降凝剂、腐蚀抑制剂、防锈剂、泡沫抑制剂、和辅助的摩擦改进剂。另外，这些添加剂并不总是需要的，但可用于需要它们的特殊配方中。

近来，在石油添加剂工业中有一些趋势，即在配制的曲轴箱油中限制和/或减少使用某些添加剂。关键的趋势是朝着油中更低磷含量的方向发展、新燃料的经济要求和朝着对合格油更苛刻的发动机试验条件的方向发展。这些变化表明某些目前使用的抗氧化剂在保护油不受氧化方面不再有效。公开的硫化受阻酚提供了解决这个需求的办法。此外，关心的是来自润滑剂的磷会使催化转化器中使用的催化剂中毒，从而阻止其发挥全部作用。

下列实施例表明了在本发明中在制备具有高含量三聚物和四聚物的硫化叔丁基苯酚产物中使用1－丙醇的独特的和意想不到的好处。与具有较低三聚物和四聚物含量的类似物相比，较高三聚物和四聚物含量产生了较少挥发物和更稳定的油产物。

实施例1

向装有机械搅拌器、水冷却冷凝器、温度计和用于加入干氮气的入口的1.0升4颈园底烧瓶中按下列顺序加入216克反应溶剂、43.2克氢氧化钠、表I所示的叔丁基取代的酚混合物和表I所示的元素硫。通过氮气入口将干氮气加入反应器，通过冷凝器排出反应器。与冷凝器连接的是涤气器系统以清除反应放出的任何硫化氢气体。涤气器系统由顺序放在冷凝器后面的下列捕集器构成：空白捕集器、15％（重量）含水氢氧化钠捕集器和漂白捕集器。在搅拌下

将反应混合物慢慢加热至溶剂的回流温度并在该温度下保持 1 小时，反应之后，反应器装备上蒸馏装置，除去溶剂，连续蒸馏直到反应温度达到 100 - 108 ℃，在 100 ℃下减压蒸馏 30 分钟除去残液溶剂。向浆料中加入水（ 215 克）以溶解过程中产生的多硫化钠盐。在 80 ℃下搅拌两相体系，分离相，除去底部的含水相。得到的有机产物用 223.4 克 Calumet 润滑油公司的 Calsol®5550 环烷基工艺用油稀释，并另加 215 克水。在 80 ℃下再搅拌两相体系，分离相，除去底部含水相。在 80 ℃下用水（ 215 克）和浓硫酸（ 0.12 克）混合物洗涤油/产物混合物一确定时间，相分离并除去底部含水相，在真空下从产物除去残液水，同时保持产物温度为 80 ℃。然后通过压过滤装置用玻璃纤维填料过滤产物以收集残余不溶物。称重得到的产物，分析硫含量、 40 ℃下的粘度和产物分布。使用采用了 U.V. 测定仪的凝胶渗透色谱法（ GPC ）分析产物分布。已经发现 GPC 给出了关于硫化叔丁基苯酚组分的有用的信息。 GPC 图形的峰表示分子量和/或摩尔体积范围，但不是各个化合物的。然而，我们可使用各个化合物作为标准来表征给定样品的各个分子量范围特征。下表 I 中已列出了产物分布结果。 GPC 结果以面积％表示，但对于稀释剂工艺，油的存在未作修正。

表 I 中的结果显示了 1 －丙醇（样品 1， 2， 5， 6 和 7 ）对制备具有较高低聚物含量的硫化叔丁基苯酚产物的独特能力。

表 I. 制备具有低硫含量和高低聚物含量的硫化叔丁基苯酚—溶剂研究

样品序号 #	H-4733 加入量 (g)	OTBP 加入量 (g)	硫 加入量 (g)	溶剂 类型	收率 (g)	硫含量 (wt.%)	粘度 (40 ℃, cSt)	GPC* 四聚物 (面积%)	GPC* 三聚物 (面积%)	GPC 二聚物 (面积%)	GPC TTBP (面积%)	GPC TTBP (面积%)	GPC TTBP (面积%)
1	188.3	35.1	71	1-丙醇	415	3	174	2.2	14.1	58.9	6.1	12.2	4.8
2	200	23.4	71	1-丙醇	424	3	92	2.3	13.2	58.3	6.2	13.2	5.1
3	200	23.4	71	乙醇	432	3.3	274	0.3	6.5	72	5.7	6.8	7.2
4	200	23.4	71	2-丙醇	437	3	182	0.3	4.6	67.7	6	9.7	10.2
5	188.3	35.1	80.6	1-丙醇	426	3.9	219	1.7	16.9	60.4	5.6	9.3	4.8
6	200	23.4	80.6	1-丙醇	425	3.7	199	0.7	11.3	67.6	6	9.7	3.3
7	211.7	11.7	80.6	1-丙醇	437	3.8	228	0.5	9.6	70.7	6	9.1	2.6
8	200	23.4	80.6	乙醇	422	4	321	0.3	7.2	74.5	5.4	4.8	6.5
GPC Std.										100			
GPC Std.											100		
GPC Std.												100	
GPC Std.													100

HiTEC®4733 是从 Ethyl 公司可得到的由 75 %（重量）2，6 -二-叔丁基苯酚，13 %（重量）2，4，6 -三-叔丁基苯酚和 10 %（重量）邻-叔丁基苯酚组成的叔丁基苯酚混合物

OTBP 是从 Albemarle 公司得到的邻叔丁基苯酚

TTBP 表示三-叔丁基苯酚分子区

DTBP 表示二-叔丁基苯酚分子区

MTBP 表示单-叔丁基苯酚分子区

*-基于 GPC 滞留时间对已知标准的分级

GPC 二聚物 Std. 是 4，4'-硫代双（2，6 -二-叔丁基苯酚）

GPC TTBP Std. 是从 Aldrich 化学公司得到的 2，4，6 -三-叔丁基苯酚

GPC DTBP Std. 是从 Ethyl 公司得到的 2，6 -二-叔丁基苯酚

GPC MTBP Std. 是从 Albemarle 公司得到的邻-叔丁基苯酚

实施例 II

本实施例的反应以与实施例 I 所述的类似方法进行，不同的是只用 HiTEC®4733（75 %（重量）2，6 -二-叔丁基苯酚，10 %（重量）邻-叔丁基苯酚，13 %（重量）2，4，6 -三-叔丁基苯酚）作为叔丁基苯酚的来源，并且增加用于反应的硫量使得硫/苯酚的比率为 0.424 。如实施例 I（GPC 方法）所述，分析生成产物的硫含量、100 ℃下的粘度和产物分布。反应条件和分析结果示于表 II 中。

表 II 的结果清楚地显示出，1 -丙醇（样品 9 ）产生了高的总反应转化率和具有高含量三聚物和四聚物的产物。溶剂如 1 -丁醇（样品 10 ），1 -戊醇（样品 11 ）和异丁醇（样品 13 ）产生了比 1 -丙醇低得多的总转化率。乙醇（样品 12 ）产生了高的总反应转化率，但也产生了比 1 -丙醇更少的三聚物和四聚物。

在室温下放置时，用乙醇（样品 12 ）制备的硫化叔丁基苯酚由于高含量的二聚物和低含量的三聚物和四聚物而产生了固体。另一方面，用 1 -丙醇（样品 9 ）制备的产物由于二聚物含量较低和三聚物和四聚物含量稍高一些，因此它没有固体形成的迹象。产物分布向更高三聚物和四聚物含量的转变产生了更多油溶性产物以用于更宽范围的润滑剂和更高的处理量。此外，由于完全的液体产物可以运输和传送而不需要昂贵的加热容量，所以改善的油溶解性极大地简化了使用。

表 II. 制备具有高硫含量和高低聚物含量的硫化叔丁基苯酚—溶剂研究

序号 #	溶剂类型	反应温度（℃）	硫含量 (wt.%)	粘度 (100C, cSt.)	GPC* 四聚物 (面积%)	GPC* 三聚物 (面积%)	GPC 二聚物 (面积%)	TTBP (面积%)	DTBP (面积%)	MTBP (面积%)	用GPC**测得的转化率
9	1-丙醇	99	5.4		0.5	10.6	74.2	5.4	6.5	1.4	85.3
10	1-丁醇	100	4.6	7.7	0.2	5.3	65.8	5.8	16.1	4.6	71.4
11	1-戊醇	100	4.8	4.8	0.3	4.8	59.4	6.5	20.6	6	64.4
12	乙醇	85	5.3	14	0.3	7.1	80.1	5.2	2.9	2.4	87.5
13	异丁醇	104	5.2	7.5	0.4	6.6	67.7	5.6	13.6	4	74.7
GPC Std.							100				
GPC Std.								100			
GPC Std.									100		
GPC Std.										100	

TTBP 表示三—叔丁基苯酚分子区

DTBP 表示二—叔丁基苯酚分子区

MTBP 表示单—叔丁基苯酚分子区

*—基于GPC滞留时间对已知标准的分级

**—由二聚物、三聚物和四聚物的总和计算的通过GPC的转化率

GPC 二聚物Std.是4，4'—硫代双（2，6—二—叔丁基苯酚）

GPC TTBP Std.是从Aldrich化学公司得到的2，4，6—三—叔丁基苯酚

GPC DTBP Std.是从Ethyl公司得到的2，6—二—叔丁基苯酚

GPC MTBP Std.是从Albemarle公司得到的邻—叔丁基苯酚

实施例 III

下列实施例显示了使用 1 －丙醇作为反应溶剂用低硫含量制备的液体硫化叔丁基苯酚的改善的丁腈密封垫的配伍性。

将上述实施例 I 的硫化叔丁基苯酚 1， 2， 5 和 6 样品掺入表 III 中所示的 SAE 级 15W － 40 型发动机油中，在这些掺和物中仅附加的抗氧化剂是二烷基二硫代磷酸锌（ 1.00-1.06 %（重量）处理量）和由 Uniroyal 化学公司得到的烷基化二苯基胺 Naugalube®680 （ 0.40-0.50 %（重量）处理量）。为了对比，将共同未绝的 US 申请 08/657141 所述的方法，即用 2 －丙醇作为反应溶剂，制备的硫化叔丁基苯酚样品也掺入类似的 15W － 40 油中。评价得到的油与 AllisonC4 丁腈密封垫的配伍性， AllisonC4 丁腈密封垫是弹性体基密封垫，已知其在高活性硫存在下剧烈硬化。结果示于表 III 。

表 III 的结果清楚地显示出用 08/657141 所述的方法制备的硫化叔丁基苯酚的有害的性质。应注意的是，用 08/657141 所述的方法制备的含有具有高硫含量的抗氧化剂的油（油样品 C 和 D ）在该密封垫配伍性试验中不在硬度额定值的合格范围内。即使含有 0.3 %（重量）的相当低的抗氧化剂处理量的油样品（油样品 C ）的硬度额定值也不足。这些抗氧化剂是液体，但不能与丁腈密封垫配伍，因此，其在曲轴箱润滑油中的使用要受到限制。在该密封垫配伍性试验中，显示出用 08/657141 所述的方法制备的含有低硫含量抗氧化剂的油（油样品 B ）的硬度额定值勉强合格。然而，用于油样品 B 中的抗氧化剂是高结晶的，因此，在使用中同样引起操作问题。即使该样品的 50 %（重量）油稀释液在放置短时间后也显示出重的结晶。另外，当与掺和有不含硫的抗氧化剂的油（油样品 A ）进行比较时，人们看到在密封垫配伍性方面是有害的，即硬度额定值由 + 3 变为 + 5 。希望这样的有害转变要小些。

应注意的是，与本发明的低硫抗氧化剂掺和的油样品 E － T 与油样品 B － D （样品 B － D 与 08/657141 的高硫含量抗氧化剂掺和）相比显示出改善的丁腈密封垫配伍性。在某些情况下，可使用较高的净抗氧化剂处理量和较高硫处理量，并且仍能得到合格的硬度额定值。用于油样品 E － T 的抗氧化剂更能与丁腈密封垫配伍，因此在曲轴箱润滑油中更有效。

表 III. 硫化叔丁基苯的Allison C4丁腈密封垫配伍性

油样品	抗氧化剂	抗氧化剂样品的含的硫(wt.%)	抗氧化剂的浓度(wt.%)	由抗氧化剂加入到油中的硫(wt.%)	抗氧化剂的近似活性(wt.%)	体积变化量合格范围(-1.50to}6.00)	硬度变化量合格范围(-5to+5)
A	叔丁基苯酚[1]	0	0.9	0	100	+1.65	+3
B	比较样品[2]	4.17	1.2	0.050	50	+2.66	+5
C	比较样品[3]	10.34	0.3	0.031	100	+1.96	+6
D	比较样品[3]	10.34	0.5	0.052	100	+2.46	+7
E	样品1	2.97	0.4	0.012	46	+0.84	+4
F	样品1	2.97	0.8	0.024	46	+1.16	+5
G	样品1	2.97	1.2	0.036	46	+1.45	+5
H	样品1	2.97	1.6	0.048	46	+1.63	+5
I	样品2	3.01	0.4	0.012	47	+1.23	+2
J	样品2	3.01	0.8	0.024	47	+1.55	+3
K	样品2	3.01	1.2	0.036	47	+1.83	+4
L	样品2	3.01	1.6	0.048	47	+2.01	+4
M	样品5	3.93	0.4	0.016	47	+1.41	+6
N	样品5	3.93	0.8	0.031	47	+1.70	+4
O	样品5	3.93	1.2	0.047	47	+2.22	+4
P	样品5	3.93	1.6	0.063	47	+2.08	+6
Q	样品6	3.70	0.4	0.015	47	+1.85	+4
R	样品6	3.70	0.8	0.030	47	+2.21	+3
S	样品6	3.70	1.2	0.044	47	+2.56	+3
T	样品6	3.70	1.6	0.059	47	+2.81	+6

(1) HiTEC®4733，从Ethyl公司可得到，含有75%（重量）2，6一二一叔丁基苯酚，13%（重量）2，4，6一三一叔丁基苯酚和10%（重量）邻一叔丁基苯酚。(2) 按08/657141的实施例VI中对样品B所述的方法制备。(3) 按08/657141的实施例VI中对样品A所述的方法制备。

本发明在实践中可容易地进行许多变化，因此，本发明并不限于前面描述的具体举例中，相反，本发明是在附加的权利要求的精神和范围内，包括根据法规可得到的它们的等同物。

专利权人不想将任何公开的实施方案都示于公众，并且对于任何公开的改进或变化可不在文字上落于权利要求的范围内，但根据等同原则这些改进或变化都被认为是本发明的一部分。