

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C10M169/04



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01809304.3

C10M129/18 C10M129/24

C10M129/66 C10M137/04

C10M139/04 C07D303/04

C07D303/32 C07F 9/6574

//(C10M169/04,105 : 74,

129 : 18,129 : 24,

[43] 公开日 2003 年 7 月 9 日

[11] 公开号 CN 1429263A

[22] 申请日 2001.5.8 [21] 申请号 01809304.3

[30] 优先权

[32] 2000. 5. 9 [33] US [31] 60/202,954

[86] 国际申请 PCT/US01/14733 2001.5.8

[87] 国际公布 WO01/85881 英 2001.11.15

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.11

[71] 申请人 索罗蒂亚公司

地址 美国密苏里州

[72] 发明人 M·E·杰森 J·张

T·C·沃尔菲

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 邵 红

129 : 66,137 : 04,

139 : 04), C10N30 : 12,

40 : 08

权利要求书 9 页 说明书 26 页 附图 7 页

[54] 发明名称 含有环氧化物除酸剂的功能性流体组合物

[57] 摘要

一种基于磷酸酯的功能性流体组合物，通过引入至少一种选自本发明环氧化物的除酸剂，从而在使用时产生低量羧酸。基于磷酸酯的功能性流体尤其适用于液压流体。

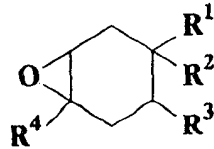
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种在使用时产生低量羧酸的功能性流体组合物, 包含:

(a) 含磷酸酯的基本组分, 和

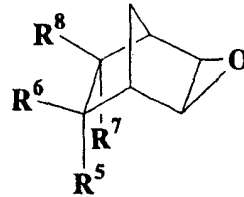
(b) 至少一种除酸剂, 选自

5 (i) 通式(I)的环氧化物



(I)

(ii) 通式(II)的环氧化物



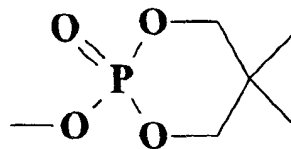
(II),

10

或 (iii) 其混合物,

其中  $R^1$ ,  $R^2$  和  $R^3$  独立地选自 H、 $-(CH_2)_n-R$  和  $-C(O)-R^{12}$ , 并且其中  $R^1$ ,  $R^2$  和  $R^3$  中的一个或两个是  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ ;  $R^4$  选自 H 或  $-CH_3$ ;  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  和  $R^8$  独立地选自 H、 $-(CH_2)_n-R$  和  $-C(O)-R^{12}$ , 并且其中  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  和  $R^8$  中最多两个是  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ ; 其中 R 选自 H、含 1 到 12 个碳原子的直链或支化烷基、含 7 到 12 个碳原子的芳烷基、 $-O-R^{10}$ 、 $-O-R^9-O-R^{10}$ 、

15



20 或  $-Si-(OR^{11})_3$ ;  $R^{12}$  选自含 1 到 12 个碳原子的直链或支化烷基、或 7

到 12 个碳原子的芳烷基,  $n$  是 1-4 的整数,  $R^9$  是含 2 到 6 个碳原子的亚烷基,  $R^{10}$  是含 1 到 12 个碳原子的烷基,  $R^{11}$  是含 1 到 8 个碳原子的烷基和  $R^{12}$  是含 1 到 12 个碳原子的烷基。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中所述除酸剂是通式 (I) 的环氧化物。

3. 权利要求 2 的组合物, 其中  $R^1$ ,  $R^2$  和  $R^3$  中的一个是  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ 。

4. 权利要求 3 的组合物, 其中  $R^1$ ,  $R^2$  和  $R^3$  中的一个  $-(CH_2)_n-R$ 。

5. 权利要求 4 的组合物, 其中  $R$  选自含 1 到 12 个碳原子的直链或支化烷基、含 7 到 12 个碳原子的芳烷基、 $-O-R^{10}$ 、 $-O-R^9-O-R^{10}$ 。

6. 权利要求 5 的组合物, 其中  $n$  是 1。

7. 权利要求 2 的组合物, 其中  $R^1$  和  $R^2$  是  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ 。

8. 权利要求 7 的组合物, 其中  $R^1$  和  $R^2$  是  $-(CH_2)_n-R$ 。

9. 权利要求 8 的组合物, 其中  $R$  选自含 1 到 12 个碳原子的直链或支化烷基、含 7 到 12 个碳原子的芳烷基、 $-O-R^{10}$ 、 $-O-R^9-O-R^{10}$ 。

10. 权利要求 9 的组合物, 其中  $n$  是 1。

11. 权利要求 2 的组合物, 其中  $R^1$  和  $R^3$  是  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ 。

12. 权利要求 11 的组合物, 其中  $R^1$  和  $R^3$  是  $-(CH_2)_n-R$ 。

13. 权利要求 12 的组合物, 其中  $n$  是 1。

14. 权利要求 2 的组合物, 其中  $R^4$  是 H。

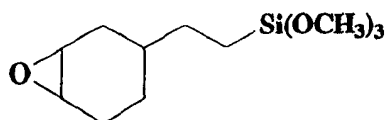
15. 权利要求 1 的组合物, 其中所述除酸剂是通式 (II) 的环氧化物。

16. 权利要求 15 的组合物, 其中  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  和  $R^8$  中的一个  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ 。

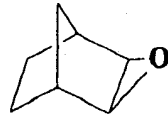
17. 权利要求 16 的组合物, 其中  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  和  $R^8$  中的一个  $-(CH_2)_n-R$ 。

18. 权利要求 17 的组合物, 其中  $n$  是 1。

19. 权利要求 1 的组合物, 其中所述除酸剂是

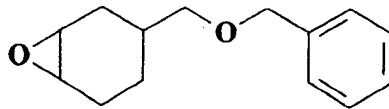


20. 权利要求 15 的组合物, 其中所述除酸剂是

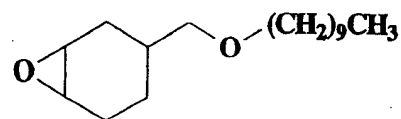


21. 权利要求 6 的组合物, 其中所述除酸剂是

5

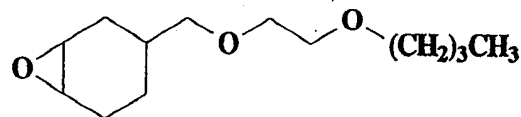


22. 权利要求 6 的组合物, 其中所述除酸剂是

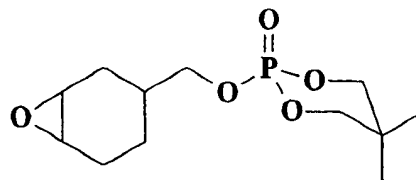


10

23. 权利要求 6 的组合物, 其中所述除酸剂是

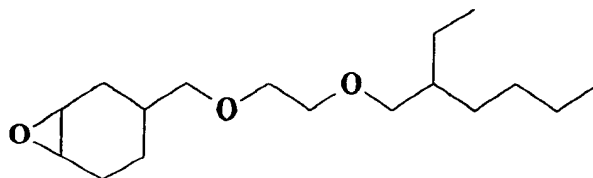


24. 权利要求 1 的组合物, 其中所述除酸剂是

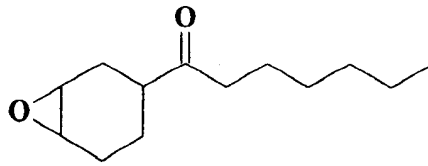


15

25. 权利要求 6 的组合物, 其中所述除酸剂是

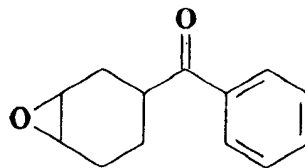


26. 权利要求 3 的组合物, 其中所述除酸剂是

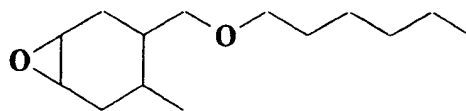


27. 权利要求 3 的组合物, 其中所述除酸剂是

5

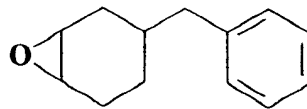


28. 权利要求 13 的组合物, 其中所述除酸剂是

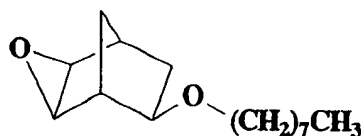


10

29. 权利要求 6 的组合物, 其中所述除酸剂是



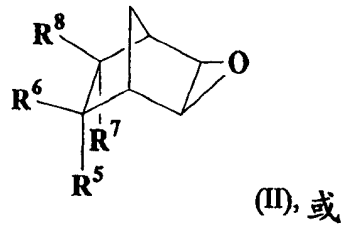
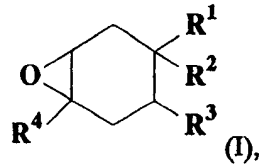
30. 权利要求 18 的组合物, 其中所述除酸剂是



15

31. 一种在使用功能性流体时降低羧酸产生量的方法, 功能性流体包含 (a) 含磷酸酯的基本组分和 (b) 至少一种除酸剂, 所述方法包括

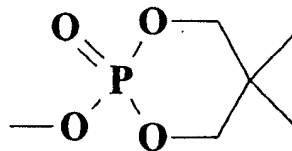
在该功能性流体中掺混至少一种选自通式 (I)、(II) 或其混合物的环氧化物除酸剂



5

其中  $R^1$ ,  $R^2$  和  $R^3$  独立地选自 H、 $-(CH_2)_n-R$  和  $-C(O)-R^{12}$ , 并且其中  $R^1$ ,  $R^2$  和  $R^3$  中的一个或两个是  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ ;  $R^4$  选自 H 或  $-CH_3$ ;  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  和  $R^8$  独立地选自 H、 $-(CH_2)_n-R$  和  $-C(O)-R^{12}$ , 并且其中  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  和  $R^8$  中最多两个是  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ ; 其中 R 选自 H、含 1 到 12 个碳原子的直链或支化烷基、含 7 到 12 个碳原子的芳烷基、 $-O-R^{10}$ 、 $-O-R^9-O-R^{10}$ 、

10



或  $-Si-(OR^{11})_3$ ;  $R^{12}$  选自含 1 到 12 个碳原子的直链或支化烷基、或 7 到 12 个碳原子的芳烷基,  $n$  是 1~4 的整数,  $R^9$  是含 2 到 6 个碳原子的亚烷基,  $R^{10}$  是含 1 到 12 个碳原子的烷基,  $R^{11}$  是含 1 到 8 个碳原子的烷基和  $R^{12}$  是含 1 到 12 个碳原子的烷基。

15

32. 权利要求 31 的方法, 其中所述除酸剂是通式 (I) 的环氧化物。

20

33. 权利要求 32 的方法, 其中  $R^1$ ,  $R^2$  和  $R^3$  中的一个  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ 。

34. 权利要求 33 的方法, 其中  $R^1$ ,  $R^2$  和  $R^3$  中的一个  $-(CH_2)_n-R$ 。

35. 权利要求 34 的方法, 其中 R 选自含 1 到 12 个碳原子的直链或支化烷基、含 7 到 12 个碳原子的芳烷基、 $-O-R^{10}$ 、 $-O-R^9-O-R^{10}$ 。

36. 权利要求 35 的方法, 其中 n 是 1。

37. 权利要求 32 的方法, 其中  $R^1$  和  $R^2$  是  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ 。

5 38. 权利要求 37 的方法, 其中  $R^1$  和  $R^2$  是  $-(CH_2)_n-R$ 。

39. 权利要求 38 的方法, 其中 R 选自含 1 到 12 个碳原子的直链或支化烷基、含 7 到 12 个碳原子的芳烷基、 $-O-R^{10}$ 、 $-O-R^9-O-R^{10}$ 。

40. 权利要求 39 的方法, 其中 n 是 1。

41. 权利要求 32 的方法, 其中  $R^1$  和  $R^3$  是  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ 。

10 42. 权利要求 41 的方法, 其中  $R^1$  和  $R^3$  是  $-(CH_2)_n-R$ 。

43. 权利要求 42 的方法, 其中 n 是 1。

44. 权利要求 32 的方法, 其中  $R^4$  是 H。

45. 权利要求 31 的方法, 其中所述除酸剂是通式 (II) 的环氧化物。

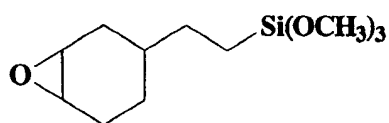
15 46. 权利要求 45 的方法, 其中  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  和  $R^8$  中的一个为  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ 。

47. 权利要求 46 的方法, 其中  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  和  $R^8$  中的一个为  $-(CH_2)_n-R$ 。

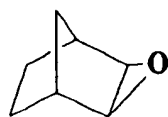
48. 权利要求 47 的方法, 其中 n 是 1。

49. 权利要求 31 的方法, 其中所述除酸剂是

20

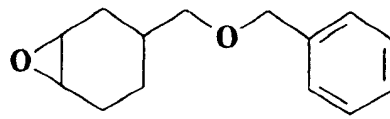


50. 权利要求 45 的方法, 其中所述除酸剂是

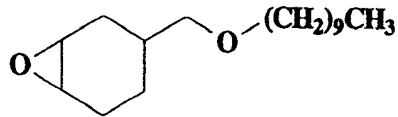


25

51. 权利要求 36 的方法, 其中所述除酸剂是

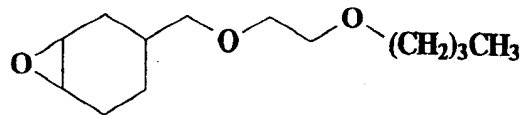


52. 权利要求 36 的方法，其中所述除酸剂是



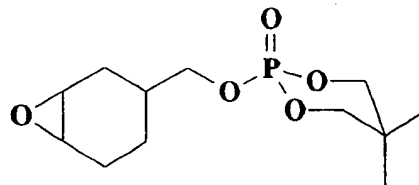
5

53. 权利要求 36 的方法，其中所述除酸剂是

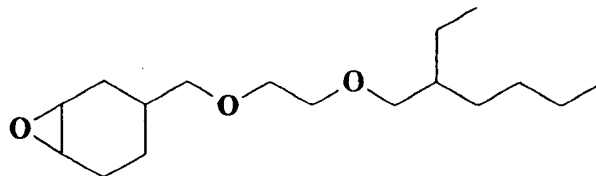


54. 权利要求 31 的方法，其中所述除酸剂是

10

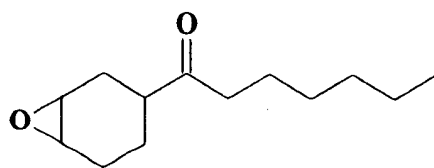


55. 权利要求 36 的方法，其中所述除酸剂是

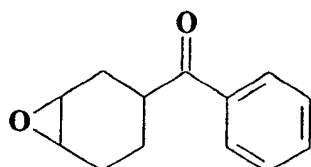


15

56. 权利要求 33 的方法，其中所述除酸剂是

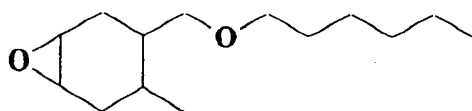


57. 权利要求 33 的方法，其中所述除酸剂是



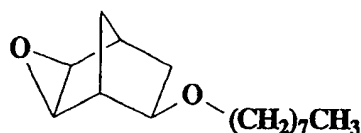
5

58. 权利要求 43 的方法，其中所述除酸剂是

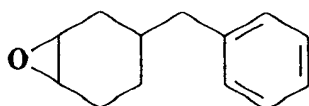


59. 权利要求 36 的方法，其中所述除酸剂是

10



60. 权利要求 48 的方法，其中所述除酸剂是

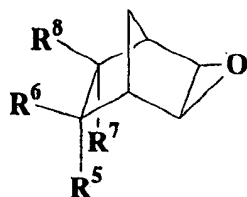


15

61. 一种除酸剂，选自 3-苄氧基甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷，3-癸氧基甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷，3-(2-正丁氧基乙氧基甲基)-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷，3-(5,5-二甲基-2-氧代-1,3,2-二氧杂磷酰氧甲基)-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷，3-(2-乙基己氧基甲基)-7-氧杂二

环[4.1.0]庚烷, 1-(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基)-1-己酮, 1-(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基)-1-苯基酮, 4-甲基-3-己氧基甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷, 3-(苯基甲基)-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷, 6-正辛氧基甲基-3-氧杂三环[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]辛烷。

5 62. 一种由下式代表的除酸剂,



10 其中  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  和  $R^8$  独立地选自 H、 $-(CH_2)_n-R$  和  $-C(O)-R^{12}$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  和  $R^8$  中的至少一个是  $-(CH_2)_n-R$  或  $-C(O)-R^{12}$ ;  $R^{12}$  选自含 1 到 12 个碳原子的直链或支化烷基或含 7 到 12 个碳原子的芳烷基。

## 含有环氧化物除酸剂的功能性流体组合物

### 发明背景

5 本发明涉及含有用作除酸剂的环氧化物的改进的功能性流体组合物。本发明进一步涉及基于磷酸酯的功能性流体，尤其是含有本发明环氧化物除酸剂的基于磷酸酯的液压流体。

10 过去，功能性流体曾被用作电子冷却剂、扩散泵液、润滑剂、缓冲液、油脂基料、动力学输送和液压流体、传热流体、热泵液、冷冻设备用液和作为空调系统的过滤介质。用于航空器液压系统以操作不同机械和航空器控制系统的液压流体必须满足严格的功能和使用要求。航空器液压流体最重要的要求是在高温下具有稳定的抗氧化和抗水解降解作用。

15 美国专利 3,723,320、3,941,708 和 5,464,551 公开了在基于磷酸酯的功能性流体中使用的环氧化物除酸剂并且指出优选的环氧化物是 3,4-环氧环烷基羧酸酯。这些 3,4-环氧环烷基羧酸酯典型地用在目前商业化的基于磷酸酯的功能性流体组合物中，但这些流体使用时易于形成羧酸。在使用基于磷酸酯的功能性流体时，羧酸含量增加进而导致流体的使用寿命降低。尽管专利 '320 公开了  $-\text{CH}_2\text{OR}$  和  $-\text{C}(\text{O})\text{R}$  取代的环氧环己基化合物的情况，它只是使用环氧化物分子通式的大量环氧环己基化合物中的一种，专利 '708 公开了  $-\text{CH}_2\text{OR}$  取代的环氧环烷基化合物的情况，它也只是使用环氧化物分子通式的大量环氧环烷基化合物中的一种，但是它们均没有公开或提到羧酸形成的问题以及解决此问题的方案。

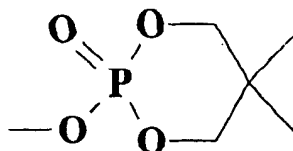
25 因而，有必要改进环氧化物除酸剂和改进在使用过程中产生较少羧酸的含这种环氧化物除酸剂的基于磷酸酯的功能性流体。当与目前使用的 3,4-环氧环烷基羧酸酯相比时，还有必要改进此环氧化物除酸剂以达到一个可接受的消耗速率。现在已经发现，包含本发明所述环氧化物的基于磷酸酯的功能性流体组合物在使用过程中产生较少的羧酸，同时具有一个可接受的使用消耗速率。

### 发明概述

30 本发明的一个目标是提供新型的用作除酸剂的环氧化物化合物，

更具体地说就是用在基于磷酸酯的功能性流体中。本发明的另一个目标是提供流体寿命已改进的功能性流体，它在使用环境中使用时能够产生较少的羧酸。本发明的进一步目标是通过在功能性流体组合物中引入本发明所提供的除酸剂来提高基于磷酸酯的功能性流体流体寿命的方法。上述和其它目标均在本发明中实现，以下将有非限制而更具体的描述。

根据本发明，提供了在使用中产生低含量羧酸的功能性流体组合物，它的基本组分包含一种磷酸酯和至少一种选自通式(I)环氧化物(如下面描述)、通式(II)环氧化物(如下面描述)或其混合物的除酸剂；其中  $R^1$ ,  $R^2$ , 和  $R^3$  独立地选自 H、 $-(CH_2)_n-R$  和  $-C(O)-R^{12}$ , 其中  $R^1$ ,  $R^2$  和  $R^3$  中的一个或两个是  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ ;  $R^4$  选自 H 或  $-CH_3$ ;  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  和  $R^8$  独立地选自 H、 $-(CH_2)_n-R$  和  $-C(O)-R^{12}$ , 其中  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  和  $R^8$  中最多两个是  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ ; 其中 R 选自 H、含 1 到 12 个碳原子的直链或支化烷基、含 7 到 12 个碳原子的芳烷基、 $-O-R^{10}$ 、 $-O-R^9-O-R^{10}$ 、



或  $-Si-(OR^{11})_3$ ;  $R^{12}$  选自含 1 到 12 个碳原子的直链或支化烷基、或含 7 到 12 个碳原子的芳烷基,  $n$  是 1~4 的整数,  $R^9$  是含 2 到 6 个碳原子的亚烷基,  $R^{10}$  是含 1 到 12 个碳原子的烷基,  $R^{11}$  是含 1 到 8 个碳原子的烷基,  $R^{12}$  是含 1 到 12 个碳原子的烷基。

根据本发明, 进一步提供了一种在功能性流体使用时减少羧酸产生的方法, 功能性流体的基本组分包含磷酸酯和至少一种除酸剂, 该方法包括在基于磷酸酯的功能性流体中掺混至少一种选自本发明环氧化物的除酸剂。

#### 附图简述

图 1 到图 7 是不同配方中环氧化物消耗数据作为使用时间的函数图。按照下面描述的动力学研究步骤条件测试并与对照环氧化物 MCS1562 进行比较以说明本发明。

图 1 是按照动力学研究步骤的 MCS1562 和 EOH 的环氧化物消耗图。

图 2 是按照动力学研究步骤的 MCS1562、ENB 和 TMOE 的环氧化物消耗图。

图 3 是按照动力学研究步骤的 MCS1562、BOCH、DOCH、BECH 的  
5 环氧化物消耗图。

图 4 是按照动力学研究步骤的 MCS1562 和 DODOH 的环氧化物消耗图。

图 5 是按照动力学研究步骤的 MCS1562、KHOH、KPOH 和 MHOCH 的  
10 环氧化物消耗图。

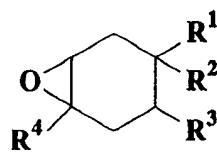
图 6 是按照动力学研究步骤的 MCS1562 和 BOBH 的环氧化物消耗图。

图 7 是按照动力学研究步骤的 MCS1562 和 OM00 的环氧化物消耗图。

### 发明详述

15 本发明的第一个实施方案涉及在使用时能产生低含量羧酸的功能性流体组合物，包含：(a) 含磷酸酯的基本组分，和 (b) 至少一种除酸剂，选自：

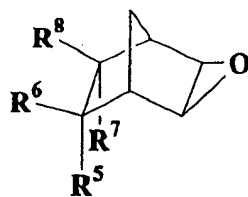
(i) 通式 (I) 的环氧化物



(I)

20

(ii) 通式 (II) 的环氧化物

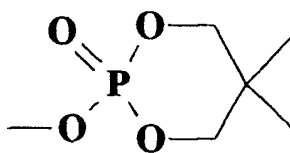


(II),

## 或 (iii) 其混合物

$R^1$ ,  $R^2$  和  $R^3$  独立地选自 H、 $-(CH_2)_n-R$  和  $-C(O)-R^{12}$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  和  $R^3$  中的一个或两个是  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ , 优选  $-(CH_2)_n-R$ 。在一个实施方案中  $R^1$  和  $R^2$  是  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ , 优选  $-(CH_2)_n-R$ 。在另一个实施方案中  $R^1$  和  $R^3$  是  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ , 优选  $-(CH_2)_n-R$ 。在一个优选的实施方案中,  $R^1$ ,  $R^2$  和  $R^3$  中的一个  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ 。  
 $R^4$  选自 H 或  $-CH_3$ , 优选 H;  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  和  $R^8$  独立地选自 H、 $-(CH_2)_n-R$  和  $-C(O)-R^{12}$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  和  $R^8$  中最多两个是  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ ; 在一个优选的实施方案中,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  和  $R^8$  中的一个  $-C(O)-R^{12}$  或  $-(CH_2)_n-R$ , 更优选  $-(CH_2)_n-R$ 。

$R$  选自 H、含 1 到 12 个碳原子 (优选 6 到 12 个碳原子) 的直链或支化烷基、含 7 到 12 个碳原子的芳烷基 (优选苯基取代烷基, 最优选苄基)、 $-O-R^{10}$ 、 $-O-R^9-O-R^{10}$ 、



15

或  $-Si-(OR^{11})_3$ 。在  $-(CH_2)_n-R$  中,  $n$  是 1~4 的整数, 优选 1。 $R^9$  是 2 到 6 个碳原子, 优选 2 到 4 个碳原子的亚烷基,  $R^{10}$  是 1 到 12 个碳原子, 优选 1 到 8 个碳原子的烷基。 $R^{11}$  是 1 到 8 个碳原子, 优选 1 到 4 个碳原子, 更优选 1 到 2 个碳原子的烷基。 $R^{12}$  选自含 1 到 12 个碳原子 (优选 6 到 12 个碳原子) 的直链或支化烷基、或 7 到 12 个碳原子的芳烷基 (优选苯基取代烷基, 最优选苄基)。

本发明合适的环氧化物的例子包括, 但不限于, 三甲氧基 2-(7-氧杂二环 [4.1.0] 庚-3-基) 乙基硅烷 (“TMOE”), 外-2, 3-环氧降冰片烷 (“ENB”), 3-苄氧基甲基-7-氧杂二环 [4.1.0] 庚烷 (“BOCH”), 3-癸氧基甲基-7-氧杂二环 [4.1.0] 庚烷 (“DOCH”), 3-正丁氧基乙氧基甲基-7-氧杂二环 [4.1.0] 庚烷 (“BEOCH”), 3-(5,5-二甲基-2-氧代-1,3,2-二氧杂磷酸氧甲基)-7-氧杂二环 [4.1.0] (“DODOH”), 3-(2-乙基己氧基甲基)-7-氧杂二环 [4.1.0] 庚烷 (“EOH”), 1-(7-氧杂二

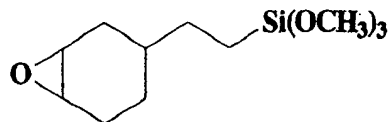
5 环[4.1.0]庚-3-基)-1-己酮(“KHOH”), 1-(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基)-1-苯基酮(“KPOH”), 4-甲基-3-己氧基甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷(“MHOCH”), 3-(苯基甲基)-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷(“BOBH”), 5-正辛氧基甲基-3-氧杂三环[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]辛烷(“OMOO”), 其混合物等。

对照环氧化物 MCS1562 是 2-乙基己基-3,4-环氧环己烷羧酸酯, 一种目前在商业化航空器液压流体组合物中使用的除酸剂, 描述于美国专利 3,723,320 和 5,464,551。

10 与目前熟知并使用的环氧化物相比, 改进的基于磷酸酯的功能性流体中包含本发明环氧化物, 在诸如航空器的液压系统中使用时产生很少的羧酸, 而且具有可接受的消耗速率。

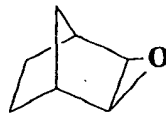
用于本发明的除酸剂是三甲氧基 2-(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基)乙基硅烷(“TMOE”)。此化合物由 Aldrich 公司(1001 West Saint Ave., Milwaukee, WI 53233)提供。TMOE 的化学结构如下:

15



TMOE

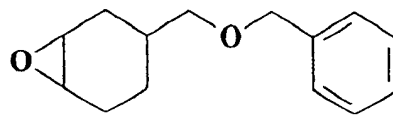
本发明另一个合适的除酸剂是 ENB。此化合物由 Aldrich 公司(1001 West Saint Ave., Milwaukee, WI 53233)提供。ENB 的化学结构如下:



ENB

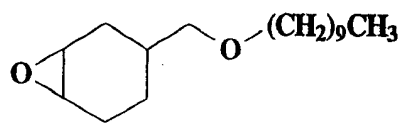
20

本发明另一个合适的除酸剂是 BOCH。BOCH 的化学结构如下:



BOCH

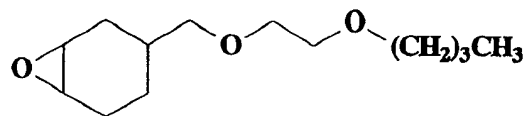
本发明另一个合适的除酸剂是 DOCH。DOCH 的化学结构如下：



DOCH

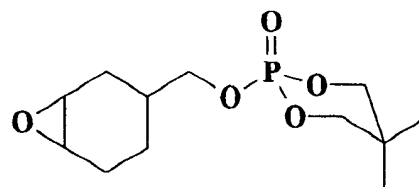
5

本发明另一个合适的除酸剂是 BEOCH。BEOCH 的化学结构如下：



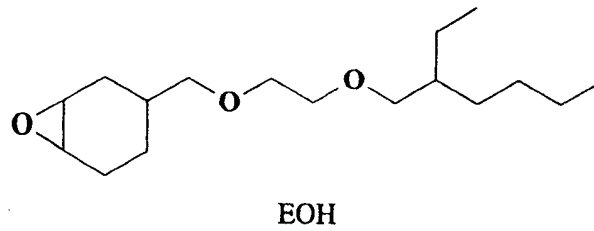
BEOCH

10 本发明中另一个可用作除酸剂的化合物是 DODOH。DODOH 的化学结构如下：



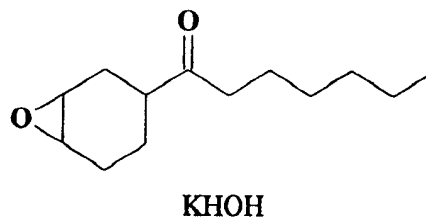
DODOH

本发明中另一个可用作除酸剂的化合物是 EOH。EOH 的化学结构如下：

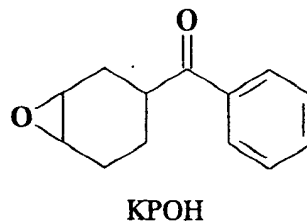


本发明中另一个可用作除酸剂的化合物是 KHOH。KHOH 的化学结构如下：

5

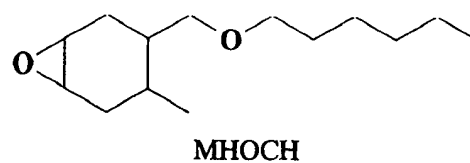


本发明另一个合适的除酸剂是 KPOH。KPOH 的化学结构如下：

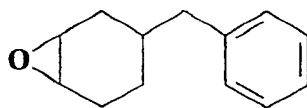


10

本发明另一个合适的除酸剂是 MHOCH。MHOCH 的化学结构如下：

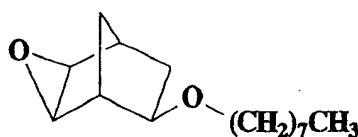


本发明另一个合适的除酸剂是 BOBH。BOBH 的化学结构如下：



BOBH

本发明另一个合适的除酸剂是 OOMO。OOMO 的化学结构如下：



OOMO

5

本发明的环氧化物当以有效量同改进的功能性流体，如使用基于磷酸酯基本组分的液压流体一起使用时是有用的。典型地，环氧化物的有效量范围在约 0.5 ~ 约 20 重量%，优选约 4 ~ 约 8 重量%。在一个优选的实施方案中，本发明涉及适合作为航空器液压流体使用的改进的功能性流体组合物。本发明的化合物可以在美国专利 5,464,551 中公开的组合物中恰当地用作除酸剂。美国专利 5,464,551 在此以其全部引作参考。

有效除酸量的本发明除酸剂一般同功能性流体组合物一起使用。本发明的化合物可以类似地用在美国专利 3,723,320 的组合物中。美国专利 3,723,320 在此以其全部引作参考。

通式 (I) 的化合物一般通过由取代环己烯形成环氧化物来制备。取代环己烯可以从商品原料如环己烯-1-甲醇按照本领域普通技术人员熟知的常规技术来制备。替代地，取代环己烯或最终取代环己烯的前体可以通过二烯如丁二烯或异戊二烯同  $\alpha, \beta$ -不饱和羰基化合物如 2-丁烯醛、2-丙烯醛、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯等的 Diels-Alder 反应来制备。任选地，Diels-Alder 反应产物接着按照本领域普通技术人员熟知的常规技术进一步反应以改变环己烯上的取代。接着采用本领域普通技术人员熟知的常规技术由所需取代环己烯来制备环氧化物。

一种制备醚取代环己烯的方法是进行使用 3-环己烯-1-甲醇和卤代烷或磺酸酯的 Williamson 合成反应。例如, 3-环己烯-1-甲醇同碱如氢氧化钾在二甲基亚砷存在下反应, 接着同烷基氯进一步反应。醚取代环己烯接着通过常规技术使用过氧化试剂如间-氯过苯甲酸、过乙酸、过氧化氢、次氯酸钠等转变成环氧化物。

通式(II)的化合物一般通过由取代二环[2.2.1]庚-2-烯形成环氧化物来制备。取代的降冰片烯可以由原料如 5-降冰片烯-2-甲醇按照本领域普通技术人员熟知的常规技术来制备。替代地, 取代降冰片烯或最终取代降冰片烯的前体可以通过环戊二烯和易得的 1,1,2,2-取代烯烃反应来制备。接着从所需取代降冰片烯采用本领域普通技术人员熟知的常规技术来制备环氧化物。

醚取代降冰片烯可以采用和上面公开的制备醚取代环己烯相同的技术来制备。

在上述公开和随后实施例的基础上, 其它取代环己烯或降冰片烯化合物的合成对本领域任何普通技术人员而言都是很明显的。

适用于本发明功能性流体基本组分中的磷酸酯是三烷基磷酸酯、三芳基磷酸酯、二烷基芳基磷酸酯、烷基二芳基磷酸酯和其混合物。目前优选的本发明功能性流体基本组分是三烷基磷酸酯和三芳基磷酸酯的混合物。

本发明中磷酸酯的烷基取代基是  $C_3$  到  $C_8$ , 优选  $C_4$  到  $C_5$  的烷基。优选地, 烷基取代基选自正丁基、异丁基、正戊基或异戊基, 更优选正丁基和异丁基。在三烷基磷酸酯中, 三个烷基取代基可以相同或不同, 并且也可使用三烷基磷酸酯的混合物。三烷基磷酸酯的例子包括但不限于, 三异丁基磷酸酯、三正丁基磷酸酯、三(异丁基/正丁基)磷酸酯、三异戊基磷酸酯、三正戊基磷酸酯和其混合物。在二烷基芳基磷酸酯中, 两个烷基取代基可以相同或不同, 并且也可使用二烷基磷酸酯的混合物。

本发明中磷酸酯的芳基取代基典型地是苯基, 但也可以是烷基取代的苯基(烷基苯基), 其中烷基取代基是  $C_1$  到  $C_9$ , 优选  $C_3$  到  $C_4$  的烷基。烷基取代苯基取代基的非限定性例子包括但不限于, 甲基苯基(也称为甲基苯基)、乙基苯基、异丙基苯基、异丁基苯基、叔丁基苯基等。三芳基磷酸酯的例子包括但不限于三苯基磷酸酯、三(叔丁基苯

基)磷酸酯、三(异丙基苯基)磷酸酯和其混合物。在三芳基磷酸酯和烷基二芳基磷酸酯中,芳基取代基可以相同或不同,且也可使用烷基二芳基磷酸酯和/或三芳基磷酸酯的混合物。

5 作为举例说明用的磷酸酯基本组分包括但不限于此,基本组分包含约 20 重量%到约 100 重量%,优选约 50 重量%到约 99 重量%的三烷基磷酸酯; 0%到约 40 重量%,优选 0%到约 35 重量%的二烷基芳基磷酸酯; 0%到约 20 重量%,优选 0%到约 5 重量%的烷基二芳基磷酸酯和 0%到约 20 重量%,优选 0%到约 10 重量%的三芳基磷酸酯。

10 本发明的功能性流体任选包含其他组分如抗氧化剂、粘度指数(VI)改进剂、抗腐蚀添加剂、腐蚀抑制剂和消泡剂。当功能性流体是航空器液压流体时,优选组合物进一步包含抗氧化剂,粘度指数改进剂和抗腐蚀添加剂。

15 为了限制温度对粘度的影响,组合物可以包括一种聚合物粘度指数改进剂。优选地,粘度指数改进剂包含美国专利 3,718,596 描述的聚甲基丙烯酸烷基酯类型。一般地,粘度指数改进剂是高分子量的,数均分子量在约 50,000~约 100,000,重均分子量在约 200,000~300,000。优选地,本发明的粘度指数改进剂的分子量范围相对较窄,约 95 重量%的粘度指数改进剂组分的分子量在约 50,000~约 1,500,000。粘度指数改进剂所占比例足以赋予一定的动粘度:在 210F 20 至少约 3.0,优选在约 3~约 5 厘施之间;在 100F 至少约 9,优选在约 9~约 15 厘施之间;在-65F 不超过约 4200 厘施。在组合物中使用粘度指数改进剂也可以赋予优良的剪切稳定性。优选的功能性流体组合物包含约 3 重量%~约 10 重量%的粘度指数改进剂。尤其优选的粘度指数改进剂如由 Rohmax USA 公司以商品名 Acryloid®4495 出售。

25 粘度指数改进剂通常以在磷酸酯溶剂中的溶液形式提供,优选三烷基磷酸酯如三丁基或三异丁基磷酸酯;或烷基和苯基衍生物的组合。上述粘度指数改进剂比例是以固体(甲基丙烯酸酯聚合物)为基础的。磷酸酯溶剂实际上成了基本组分和磷酸酯比例范围的一部分,如上述讨论的那样反映了磷酸酯可以作为粘度指数改进剂的载体。

30 可以以有效量引入抗腐蚀剂来抑制流动诱发的电化学腐蚀,更确切地是指 $\gamma$ 腐蚀。抗腐蚀添加剂优选全氟烷基磺酸的碱金属盐,更优选钾盐。此类抗腐蚀剂在美国专利 3,679,587 中有详细描述。典型地,

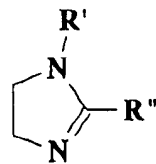
烷基组分含有约 4 到约 12 个碳原子。烷基组分的例子包括但不限于丁基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基或其混合物，全氟辛基一般提供最好的性能。尤其优选抗腐蚀剂主要包含全氟辛基磺酸的钾盐，比例在约 250 到约 1000ppm 之间，最优选至少约 500ppm。

- 5 本发明组合物还可以包含至少一种抗氧剂添加剂，选自胺抗氧剂、受阻酚和受阻多酚。优选抗氧剂为选自胺抗氧剂、受阻酚和受阻多酚的抗氧剂组合，更优选胺抗氧剂和至少一种受阻酚和/或受阻多酚的组合，最优选胺抗氧剂、受阻酚、和受阻多酚的组合。已经发现通过将苯酚部分地代替受阻多酚可以改进水解稳定性，因此优选组合
- 10 物包含不超过约 1.0 重量%，优选不超过约 0.7 重量%的苯酚如 2,4,6-三烷基苯酚。一般优选组合物包含约 0.1%~约 0.7%的 2,4,6-三烷基苯酚，优选 2,6-二叔丁基-对-甲苯酚（“Ionol”）。优选组合物进一步包括约 0.3%~约 1%的受阻多酚化合物，如双(3,5-二烷基-4-羟基芳基)甲烷，如由 Albemarle 公司以商品名 Ethanox®702 出售的双(3,5-
- 15 二叔丁基-4-羟基芳基)甲烷；1,3,5-三烷基-2,4,6-三(3,5-二烷基-4-羟基芳基)芳香族化合物，如由 Albemarle 公司以商品名 Ethanox®330 出售的 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基芳基)苯，或其混合物。组合物可以包含胺抗氧剂，优选二芳基胺，如苯基- $\alpha$ -萘胺或烷基苯基- $\alpha$ -萘胺，或由 Ciba-Geigy 公司以商品名 Irganox®L-57
- 20 出售的 2,4,4-三甲基戊烯和 N-苯基苄基胺的反应产物；二苯基胺、二甲苯基胺，苯基甲苯基胺、4,4'-二氨基二苯基胺、二-对甲氧基二苯基胺或 4-环己基-氨基二苯基胺；吡唑化合物如 N-甲基吡唑、N-乙基吡唑或 3-羟基吡唑；氨基苯酚如 N-丁基氨基苯酚，N-甲基-N-戊基氨基苯酚或 N-异辛基-对氨基苯酚；氨基二苯基烷烃如氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷等，氨基二苯基醚；氨基二苯基硫醚；芳
- 25 基取代亚烷基二胺如 1,2-二-邻甲苯氨基乙烷、1,2-二苯胺基乙烷或 1,2-二苯胺基丙烷；氨基联苯如 5-羟基-2-氨基联苯等；醛或酮和胺的反应产物如丙酮和二苯基胺的反应产物；络合二芳基胺和酮或醛的反应产物；吗啉如 N-(对-羟基苯基)吗啉等；咪如 N,N'-双-(羟基苯基)
- 30 乙咪等；二氢吡啶如 9,9'-二甲基-二氢吡啶，苯酚噻嗪如 3,7-二丁基苯酚噻嗪或 6,6-二辛基苯酚噻嗪；环己胺；或其混合物。优选烷基取代二苯基胺如二(对-辛基苯基)胺。某种胺组分也可作为润滑剂。优

选胺抗氧化剂的比例约 0.3 重量%~约 1 重量%,优选约 0.3 重量%~0.7 重量%,更优选约 0.3 重量%~0.5 重量%。

本发明的功能性流体可以包含铜腐蚀抑制剂。如果铜腐蚀抑制剂用在本发明的功能性流体中,则优选铜腐蚀抑制剂包括苯并三唑衍生物,如以商品名 Petrolite57068 出售的衍生物。这种腐蚀抑制剂的用量足以钝化与液体组合物接触的金属表面,防止在与液体接触的金属表面上形成金属氧化物,从而降低铜在液压流体中的溶解速度,并且也降低可能由铜合金制造的部件的溶解。本发明的功能性流体包含约 0.005 重量%~约 0.09 重量%的苯并三唑衍生物,优选约 0.02 重量%~约 0.07 重量%。

已知磷酸酯功能性流体可以腐蚀铁合金和铜合金。许多铁腐蚀抑制剂可用于功能性流体中,但是已知在许多情况下它们增加腐蚀速度,因而对液压流体的性能产生有害影响。但是某种 4,5-二氢咪唑化合物可以作为有效的铁腐蚀抑制剂,它们不会有害地影响流体的腐蚀性。有用的 4,5-二氢咪唑化合物包括符合如下结构通式的那些:



其中 R'是氢、烷基,链烯基、羟烷基、羟链烯基、烷氧烷基或烷氧链烯基,R''是烷基、链烯基或脂肪族羧酸酯。组成 R'的示例基团包括氢、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、辛基、乙烯基、丙烯基、辛烯基、己烯基、羟乙基、羟己基、甲氧丙基、丙氧乙基、丁氧丙烯基等。组成 R''的示例基团包括辛基、十二烷基、十六烷基、十七碳烯基、或脂肪酸取代基如 8-羧基辛基、12-羧基十二烷基、16-羧基十六碳烯基或 18-羧基十八烷基。在一个尤其有效的实施方案中,R'是氢或低级烷基和 R''是包含至少约 9 个碳原子的脂肪酸残基,即,C<sub>8</sub>-COOH 到 C<sub>18</sub>-COOH,优选 C<sub>16</sub>-COOH 到 C<sub>18</sub>-COOH。在另一个优选实施方案中,R'是低级羟烷基,R''是 C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 的链烯基。但在后一种情况中,最令人满意的铁腐蚀抑制作用仅仅通过 4,5-二氢咪唑与氨基酸衍生物组合使用才能实现,更具体而言是 N-取代氨基酸,其中 N-取代基包含极性和

亲油两部分，如 N-烷基-N-氧代-链烯基氨基酸。

合适的铁腐蚀抑制剂是 4,5-二氢-1H-咪唑和 C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> 脂肪酸 (Vanderbilt 公司以商品名 Vanlube RI-G 出售) 的缩合产物。和 4,5-二氢咪唑一样有效的化合物是 2-(8-十七碳烯基)-4,5-二氢-1H-咪唑-1-乙醇 (Ciba-Geigy 以商品名 Amine-0 出售)。为了起到和铁腐蚀抑制剂一样的作用，后一化合物应该和氨基酸衍生物组合使用，如 Ciba-Geigy 公司以商品名 Sarkosyl®-0 出售的 N-甲基-N-(1-氧代-9-十八碳烯基)甘氨酸。

已经发现在本发明的功能性流体中使用其它铁腐蚀抑制剂是有效的，而对腐蚀特性没有不利影响，可接受的铁腐蚀抑制剂包括，例如，Petrolite 以商品名 Petrolite P-31001 出售的产品。

必要时本发明的功能性流体也可以包含消泡剂。优选的消泡剂是硅树脂液体，更优选聚烷基硅氧烷，例如 Dow Corning 公司以商品名 DC200 出售的聚甲基硅氧烷。优选消泡剂的比例足以在 ASTM 方法 892 的测试条件下抑制泡沫的形成。通常组合物的消泡剂含量至少为约 0.0005 重量%，典型地约 0.0001 重量%到约 0.001 重量%。

优选本发明功能性流体的 pH 至少为约 7.5，更优选约 7.5~约 9.0。为了获得此范围内的 pH 和提高组合物的除酸能力，功能性流体可以进一步包括约 0.0035 重量%~约 0.10 重量%，优选约 0.01 重量%~约 0.1 重量%，最优选约 0.02 重量%~约 0.07 重量%的碱金属苯酚盐或其它芳烃盐。优选苯酚钾。除了中和组合物中的酸性组分外，当组合物加到液压系统时，碱金属芳烃盐能够保护金属表面，从而降低腐蚀。

本发明的第二个实施方案涉及一种在使用功能性流体过程中降低羧酸产生量的方法，功能性流体包含 (a) 含磷酸酯的基本组分和 (b) 至少一种除酸剂，该方法包括在功能性流体中掺混至少一种选自下面描述的本发明环氧化物的除酸剂。

### 实施例

下面的具体实施例阐明了目前已知实施和使用本发明的最佳模式，以有助于对本发明有一个清晰的了解。但是应该理解，尽管指明了优选的方案，但应用本发明的详细公开是通过简单的阐述而给出

的，并不构成对本发明的限制，因为根据此详细描述，对本领域的技术人员而言，在本发明精神和范围内的许多改变和修饰将变得非常明显。

如下所示，制备若干本发明的环氧化物来阐述本发明。两种商品化的环氧化物包括 TMOE 和 ENB，它们购自 Aldrich 公司 (1001, West Saint Ave, Milwaukee, Wisconsin, 53233 美国)，所有其它原材料从 Aldrich 公司购买并直接使用。

气相色谱-FID (“GC”) 在配有 25m × 0.32mm HP-5 毛细管柱的 HP5890 型色谱仪上进行，毛细管端接有 HP5890A 调节器。所用的 GC 程序如下：起始温度：50℃，起始时间：3min，程序速度：8℃/min，最终温度：280℃，最终时间：5min。

气相色谱质谱 (EI)， (“GC/MS”)，从偶联到配有 25m × 0.32mm HP 毛细管柱的 HP5890 型气相色谱仪上的 HP5970 质谱检测器获得，配有在 70eV 电离电压下工作的 5970 系列质量选择检测器并接有 HP5890A 调节器。为了确定低分子量挥发性化合物，所用 GC 程序如下：起始温度：50℃，起始时间：5min，程序速度：20℃/min，最终温度：280℃，最终时间：5min。为了确定高分子量化合物，所用 GC 程序如下：起始温度：50℃，起始时间：3min，程序速度：8℃/min，最终温度：280℃，最终时间：5min。液相色谱质谱 (“LC/MS”) 通过直接将样品熔在配有大气压力化学电离装置 (APCI) 的 Finnigan LCQ 离子捕获质谱仪中来获得，分子量 (MW) 使用 GC/MS 或 LC/MS 来确定。

在 Varian 300MHz NMR 谱仪上测定 NMR 谱。除非申明，NMR 谱图是以 TMS 的氘代氯仿 ( $CD_3Cl$ ) 溶液为内标物获得的，化学位移以偏离 TMS 的 ppm 计。

25

### 实施例 1

#### EOH 的制备

##### A. 2-乙基己基甲苯磺酸酯的合成

一个配有搅拌棒的 500mL 圆底烧瓶内加入 78g (0.60mol) 2-乙基己基醇和 170mL 吡啶，混合物冷却到 0℃。在 0-5℃ 将甲苯磺酰氯 (120.8g, 0.63mol) 缓慢加入到上述混合物中。反应进行三小时。将反应混合物倒入 1.2L HCl 溶液 (1M) 中，用氯仿 (3 × 200mL) 萃取，用

30

水洗涤 ( $3 \times 200\text{mL}$ )，并用硫酸钠干燥。蒸发掉有机层，残留物经真空蒸馏得到 2-乙基己基甲苯磺酸酯。

#### B. 3-(2-乙基己氧基甲基)环己烯的合成

5 一个配有机械搅拌器的 500mL 圆底烧瓶中加入 33.6g (0.30mol) 环己烯-1-甲醇和 260mL DMSO。在 40 分钟内将氢氧化钠 (8.43g, 纯度 95%; 0.334mol) 在冰浴中缓慢加入到上述混合物中。上述混合物在 0-5℃ 反应 2 小时后，反应混合物恢复到室温。在 15 分钟内将 2-乙基己基甲苯磺酸酯 (85.2g, 0.30mol) 缓慢加入到上述混合物中，反应在室温下再进行 1 小时。接着在 60℃ 反应 2 小时。反应混合物中加入水 (200mL)，  
10 用氯仿萃取 ( $3 \times 180\text{mL}$ )，用水洗涤 ( $2 \times 100\text{mL}$ )。蒸发掉有机层，蒸馏残留物以得到纯产物。

#### C. 3-(2-乙基己氧基甲基)-7-氧杂二环 [4.1.0] 庚烷的合成

15 一个配有搅拌棒的 500mL 圆底烧瓶中加入 22.4g (0.10mol) 3-(2-乙基己氧基甲基)环己烯和 50mL 二氯甲烷。将溶解在二氯甲烷 (200mL) 中的间氯过苯甲酸 (28.3g, 纯度 85%; 0.138mol) 在冰浴中 1 小时内逐滴加入到上述混合物中。上述混合物在室温反应过夜后，过滤反应混合物。固形物用己烷洗涤 ( $3 \times 30\text{mL}$ )，过滤沉淀物，50mL 己烷加入到滤液中进一步沉淀间氯过苯甲酸。过滤固形物并用己烷洗涤 ( $2 \times 20\text{mL}$ )。蒸发掉溶剂，蒸馏残留物以得到纯产物。

20

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.18 (d, 2H), 3.07 (d, 2H), 3.13 (t, 1H), 3.08 (t, 2H), 2.09 (m, 2H), 1.67 (m, 2H), 1.41 (m, 1H), 1.40 (m, 1H), 1.37-0.90 (m, 8H), 0.82 (t, 3H), 0.80 (t, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$  (d-丙酮): 11.4, 14.5, 21.7, 23.4, 23.4, 24.2, 24.2, 24.3, 25.1, 27.9, 27.9, 28.7, 29.4, 30.3, 30.9, 30.9, 33.4, 39.9, 33.9, 51.7, 52.2, 52.9, 53.4, 74.0, 74.2, 75.7, 76.2.

Mw=240

## 实施例 2

### BOCH 的制备

#### A. 3-苄氧基甲基环己烯的合成

25 一个配有机械搅拌器的 500mL 圆底烧瓶中加入 19.8g (0.177mol) 环己烯-1-甲醇和 150mL DMSO。在 20 分钟内将氢氧化钠 (4.90g, 纯度

95%; 0.194mol) 在冰浴中缓慢加入到上述混合物中。上述混合物在室温反应 1 小时后, 在 15 分钟内将 30.2g (0.177mol) 苄基溴缓慢加入到上述混合物中。反应在 60℃ 下进行 2 小时, 反应混合物冷却到室温, 加入水 (200mL), 接着用氯仿萃取 (3 × 200mL), 用水洗涤 (2 × 250mL), 并用硫酸钠干燥。蒸发掉溶剂, 蒸馏残留物得到纯产物。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.28 (5H, Ph), 5.56 (2H, CH<sub>2</sub>Ph), 4.50 (2H, 2CH), 3.37 (2H, CH<sub>2</sub>O),

1.68-2.20 (7H, 环 CH<sub>2</sub>, CH), 1.30 (2H, 环 CH<sub>2</sub>, CH), 130 (2H, 环 CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 138.7, 128.2, 127.4, 127.4, 127.0, 126.0, 75.2, 72.9, 33.9, 28.5,

25.6, 24.5.

### B. 3-苄氧基甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷的合成

一个配有搅拌棒的 500mL 圆底烧瓶中加入 13.1g (0.065mol) 3-苄氧基甲基环己烯和 100mL 二氯甲烷。将溶解在二氯甲烷 (80mL) 中的过乙酸 (15.5g, 乙酸中的含量为 35 重量%; 0.065mol) 在冰浴中 30 分钟内逐滴加入到上述混合物中。上述混合物在室温反应 24 小时后, 250mL 水加入到上述反应混合物中, 水层用二氯甲烷 (2 × 150mL) 萃取, 合并有机层并用饱和碳酸钠溶液 (2 × 150mL) 洗涤, 接着用水洗涤 (2 × 150mL) 并用硫酸钠干燥。蒸发掉溶剂, 蒸馏残留物得到纯产物。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.28 (5H, Ph), 4.45 (2H, CH<sub>2</sub>Ph), 3.23 (2H, 2CHO), 3.26 (2H,

PhCH<sub>2</sub>O), 3.11 (2H, CH<sub>2</sub>O), 1.28-3.10 (6H, 环 CH<sub>2</sub>), 0.8-1.21 (1H, 环 CH).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 138.4, 138.3, 128.1, 127.3, 127.2, 75.0, 74.5, 72.8, 72.6, 52.5, 52.3,

51.6, 51.1, 32.9, 29.9, 28.1, 27.3, 24.5, 23.7, 22.8, 21.1.

Mw=218

### 实施例 3

#### DOCH 的制备

##### A. 3-环己烯-1-甲醇甲苯磺酸酯的合成

一个配有搅拌棒的 500mL 圆底烧瓶中加入 67.2g (0.60mol) 3-环己烯-1-甲醇和 170mL 吡啶。混合物冷却到 0℃。甲苯磺酰氯 (120.8g, 0.63mol) 在 0-5℃ 缓慢加入到上述混合物中。反应进行三小时。将反

应混合物倒入 1.2L HCl 溶液(1M)中,用氯仿萃取(3×200mL),用水洗涤(3×200mL),并用硫酸钠干燥。蒸发掉溶剂,真空蒸馏残留物得到甲苯磺酸酯。

#### B. 3-癸氧基甲基环己烯的合成

5 一个配有机械搅拌器的 500mL 圆底烧瓶中加入 23.7g (0.15mol) 癸醇和 150mL DMSO。将氢氧化钠(4.22g, 纯度 95%; 0.167mol)在冰浴中 20 分钟内缓慢加入到上述混合物中。上述混合物在室温反应 3 小时后,反应混合物冷却到室温。3-环己烯-1-甲醇甲苯磺酸酯(39.9g, 0.15mol)在 20 分钟内缓慢加入到上述混合物中。反应在室温过夜,接着 80℃下再进行 3 小时。反应混合物中加入水(150mL),接着用氯仿萃取(3×150mL),用水洗涤(2×100mL),并用硫酸钠干燥。蒸发掉溶剂,蒸馏残留物得到纯产物。

#### C. 3-癸氧基甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷的合成

15 一个配有搅拌棒的 500mL 圆底烧瓶中加入 16.4g (0.065mol) 3-癸氧基甲基环己烯和 100mL 二氯甲烷。将溶解在二氯甲烷(80mL)中的过乙酸(15.5g, 乙酸中含量为 35 重量%; 0.065mol)在冰浴中 30 分钟内逐滴加入到上述混合物中。上述混合物在室温反应过夜后,250mL 水加入到上述反应混合物中,水层用二氯甲烷(2×150mL)萃取,合并有机层并用饱和碳酸钠溶液(2×150mL)洗涤,接着用水洗涤(2×150mL)并用硫酸钠干燥。蒸发掉溶剂,蒸馏残留物得到纯产物。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3.34(2H, OCH<sub>2</sub>), 3.18 (2H, 2CHO), 3.12 (2H, CH<sub>2</sub>O), 2.10 (2H, 环 CH<sub>2</sub>), 1.80 (2H, 环 CH<sub>2</sub>), 1.52 (2H, 环 CH<sub>2</sub>), 1.42 (1H, 环 CH), 1.27 (16H, 8 CH<sub>2</sub>), 0.87 (3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 75.6, 75.1, 71.0, 70.9, 52.5, 52.4, 51.6, 51.1, 33.0, 31.7, 29.9, 29.5, 29.5, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 28.2, 27.5, 26.0, 24.6, 23.8, 22.9, 22.5, 21.2, 13.9.

Mw=268

### 实施例 4

#### BEOCH 的制备

25 A. 3-丁氧乙氧甲基环己烯的合成

一个配有机械搅拌器的 500mL 圆底烧瓶中加入 16.7g (0.15mol) 2-

5 丁氧基乙醇和 150mL DMSO。将氢氧化钠(4.22g, 纯度 95%; 0.167mol) 在冰浴中 20 分钟内缓慢加入到上述混合物中。上述混合物在室温反应 3 小时后, 在 20 分钟内将 39.9g (0.15mol) 3-环己烯-1-甲醇甲苯磺酸酯缓慢加入到上述混合物中。反应在室温下过夜, 接着在 80℃下再进行 3 小时, 反应混合物中加入水(150mL), 接着用氯仿萃取(3 × 150mL), 用水洗涤(2 × 100mL), 并用硫酸钠干燥。蒸发掉溶剂, 蒸馏残留物得到纯产物。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.64 (2H, 2CH), 3.58(4H, 2OCH<sub>2</sub>), 3.47 (2H, OCH<sub>2</sub>), 3.35 (2H, CH<sub>2</sub>O), 1.70-2.26 (7H, 环 CH, 3CH<sub>2</sub>), 1.56 (2H, CH<sub>2</sub>), 1.36 (2H, CH<sub>2</sub>), 1.24 (2H, 环 CH<sub>2</sub>), 0.92 (3H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 126.9, 125.9, 76.2, 71.1, 70.3, 70.0, 33.6, 31.6, 28.4, 25.5, 24.4, 19.2, 13.8.

#### 10 B. 3-丁氧乙氧甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷的合成

15 一个配有搅拌棒的 500mL 圆底烧瓶中加入 13.78g (0.065mol) 3-丁氧乙氧甲基环己烯和 100mL 二氯甲烷。将溶解在二氯甲烷(80mL)中的过乙酸(15.5g, 乙酸中含量为 35 重量%; 0.065mol) 在冰浴中 30 分钟内逐滴加入到上述混合物中。上述混合物在室温反应过夜后, 250mL 水加入到上述反应混合物中, 水层用二氯甲烷(2 × 150mL) 萃取, 合并有机层并用饱和碳酸钠溶液(2 × 150mL) 洗涤, 接着用水洗涤(2 × 150mL) 并用硫酸钠干燥。蒸发掉溶剂, 蒸馏残留物得到纯产物。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.55(4H, 2OCH<sub>2</sub>), 3.46 (2H, OCH<sub>2</sub>), 3.20-3.34 (2H, 2CHO), 3.14 (2H, CH<sub>2</sub>O), 1.66-2.20 (7H, 环 CH, 3CH<sub>2</sub>), 1.56 (2H, CH<sub>2</sub>), 1.36 (2H, CH<sub>2</sub>), 0.96-1.20 (2H, 环 CH<sub>2</sub>), 0.92 (3H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 75.8, 75.4, 70.7, 70.0, 69.9, 69.7, 69.6, 52.1, 52.0, 51.3, 50.8, 32.6, 31.4, 29.5, 27.9, 27.1, 24.3, 23.5, 22.6, 20.9, 18.9, 13.5.

Mw=228

#### 20 实施例 5

##### DODOH 的制备

A. 3-(5,5-二甲基-2-氧代-1,3,2-二氧杂磷酰氧甲基)-环己烯

## 的合成

5 一个配有搅拌棒的 100mL 圆底烧瓶中加入 15.04g (0.134mol) 3-环己烯-1-甲醇、22.52g (0.122mol) 2-氯-5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂磷酸氧基-2-酮和 10.6g (0.134mol) 吡啶。上述混合物在 80℃ 下反应 3 小时后，反应混合物中加入氯仿 (100mL)，接着用氯仿 (2 × 100mL) 洗涤，并用硫酸钠干燥。蒸发掉溶剂，残留物蒸馏得到纯产物。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.68 (2H, 2CH), 3.87-4.12 (6H, 3OCH<sub>2</sub>), 1.76-2.02 (4H, 2 环 CH<sub>2</sub>), 1.74-1.88 (2H, 环 CH<sub>2</sub>), 1.28-1.43 (1H, 环 CH), 1.25 (3H, CH<sub>3</sub>), 0.91 (3H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 126.2, 124.4, 77.0, 70.9, 70.6, 70.5, 33.5, 33.4, 33.4, 33.3, 26.9, 24.0, 23.4, 20.7, 19.5.

10 B. 3-(5,5-二甲基-2-氧代-1,3,2-二氧杂磷酸氧甲基)-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷的合成

15 一个配有搅拌棒的 500mL 圆底烧瓶中加入 15.5g (0.058mol) 3-(5,5-二甲基-2-氧代-1,3,2-二氧杂磷酸氧甲基)-1-环己烯和 100mL 二氯甲烷。将溶解在二氯甲烷 (60mL) 中的过乙酸 (13.76g, 乙酸中含量为 35 重量%; 0.058mol) 在冰浴中 20 分钟内逐滴加入到上述混合物中。上述混合物在室温反应过夜后，100mL 水加入到上述反应混合物中，水层用二氯甲烷 (2 × 100mL) 萃取，合并有机层并用饱和碳酸钠溶液 (2 × 100mL) 洗涤，接着用水洗涤 (2 × 100mL) 并用硫酸钠干燥。蒸发掉溶剂，蒸馏残留物得到纯产物。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.07 (1 H, CHO), 4.03 (1H, CHO), 3.82-4.00 (4H, 2OCH<sub>2</sub>), 3.19 (2H, OCH<sub>2</sub>), 2.10 (2H, 环 CH<sub>2</sub>), 1.80 (2H, 环 CH<sub>2</sub>), 1.57 (2H, 环 CH<sub>2</sub>), 1.24 (3H, CH<sub>3</sub>), 1.08 (1H, 环 CH), 0.90 (3H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 77.4, 77.3, 70.8, 52.0, 51.2, 50.5, 33.1, 33.0, 31.8, 31.7, 30.5, 30.4, 27.4, 26.3, 24.0, 22.9, 22.4, 21.2, 21.1, 20.3, 20.0.

Mw=276

20

## 实施例 6

## KHOH 的制备

### A. 1-(3-环己烯-1-基)-1-己酮的合成

5 一个配有机械搅拌器的 500mL 圆底烧瓶中加入 18.9g (0.15mol) 3-环己烯-1-羧酸和 300mL 醚。将 132mL 己基锂 (2.5M 己烷溶液, 0.33mol) 在冰浴中 40 分钟内缓慢加入到上述混合物中。上述混合物在 0℃ 反应 30 分钟后, 反应混合物恢复到室温。将混合物缓慢地加入到剧烈搅拌着的 27mL (0.32mol) 浓盐酸和 400mL 水的混合液中。分离有机相, 水相用 3 × 150mL 的醚萃取, 合并的有机溶液用硫酸钠干燥, 蒸发掉溶剂并蒸馏得到纯产物。

### B. 1-(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基)-1-己酮的合成

10 一个配有搅拌棒的 500mL 圆底烧瓶中加入 8.42g (0.0668mol) 1-(3-环己烯-1-基)-1-己酮和 80mL 二氯甲烷。将溶解在二氯甲烷 (60mL) 中的过乙酸 (14.5g, 乙酸中含量为 35 重量%; 0.0668mol) 在冰浴中 20 分钟内逐滴加入到上述混合物中。上述混合物在室温反应过夜后, 200mL 水加入到上述反应混合物中, 水层用二氯甲烷 (2 × 100mL) 萃取, 合并有机层并用饱和碳酸钠溶液 (2 × 100mL) 洗涤, 接着用水洗涤 (2 × 100mL) 并用硫酸钠干燥。蒸发掉溶剂, 蒸馏残留物得到纯产物。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.20 (2H, 2CHO), 2.60 (1H, CH), 2.40 (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.60-2.36 (9H, CH, 4 $\text{CH}_2$ ), 1.28 (8H, 4 $\text{CH}_2$ ), 0.88 (3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (d-丙酮): 213.1, 212.7, 52.4, 51.7, 51.3, 50.6, 45.1, 42.5, 40.7, 40.3, 31.4, 28.7, 26.4, 25.3, 24.2, 23.5, 23.4, 22.8, 22.4, 22.3, 20.6, 13.8.

Mw=210

20

## 实施例 7

### KPOH 的制备

#### A. 3-环己烯-1-基-苯基酮的合成

25 一个配有机械搅拌器的 500mL 圆底烧瓶中加入 18.9g (0.15mol) 3-环己烯-1-羧酸和 300mL 醚。将苯基锂 (183mL, 1.8M 己烷溶液, 0.33mol) 在冰浴中 50 分钟内缓慢加入到上述混合物中。上述混合物在 0℃ 反应 40 分钟后, 反应混合物恢复到室温。混合物缓慢地加入到剧烈搅拌着的 27mL (0.32mol) 浓盐酸和 400mL 水的混合液中。分离有机相, 水相

用 3 × 150mL 的醚萃取，合并的有机溶液用硫酸钠干燥，蒸发掉溶剂并蒸馏得到纯产物。

#### B. 1-(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基)-1-苯基酮的合成

5 一个配有搅拌棒的 500mL 圆底烧瓶中加入 8.45g (0.0454mol) 3-环己烯-1-基-苯基酮和 80mL 二氯甲烷。将溶解在二氯甲烷(60mL)中的过乙酸(12.0g, 乙酸中含量为 35 重量%; 0.0503mol)在冰浴中 25 分钟内逐滴加入到上述混合物。上述混合物在室温反应过夜后，200mL 水加入到上述反应混合物中，水层用二氯甲烷(2 × 100mL)萃取，合并有机层并用饱和碳酸钠溶液(2 × 100mL)洗涤，接着用水洗涤(2 × 100mL)  
10 并用硫酸钠干燥。蒸发掉溶剂，蒸馏残留物得到纯产物。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.85-7.38 (5h, Ph), 3.52-3.10 (3H, 2CHO, 1CH), 2.24-1.22 (6H, 3CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (d-丙酮): 202.6, 201.4, 135.8, 135.6, 132.8, 132.7, 128.5, 128.1, 127.9, 52.6, 52.4, 51.7, 51.5, 50.8, 50.6, 40.2, 37.6, 27.2, 26.0, 24.6, 23.4, 22.7, 21.8.

Mw=202

### 实施例 8

#### MHOCH 的制备

##### 15 A. 6-甲基-3-己氧基甲基环己烯的合成

一个配有机械搅拌器的 500mL 圆底烧瓶中加入 18.9g (0.15mol) 6-甲基-3-环己烯甲醇和 130mL DMSO。在 25 分钟内将氢氧化钠(4.22g, 纯度 95%; 0.167mol)在冰浴中缓慢加入到上述混合物中。上述混合物在室温反应 2 小时后，在 25 分钟内将己基溴(27.3g 0.165mol)缓慢  
20 加入到上述混合物中。反应在室温进行 1 小时，接着在 70℃下过夜。反应混合物中加入水(150mL)，接着用氯仿萃取(3 × 150mL)，用水洗涤(2 × 150mL)，并用硫酸钠干燥。蒸发掉溶剂，蒸馏残留物得到纯产物。

##### B. 4-甲基-3-己氧基甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷的合成

25 一个配有搅拌棒的 500mL 圆底烧瓶中加入 10.86g (0.052mol) 5-甲基-4-己氧基甲基环己烯和 80mL 二氯甲烷。将溶解在二氯甲烷(60mL)中的过乙酸(12.3g, 乙酸中含量为 35 重量%; 0.052mol)在冰浴中 15 分钟内逐滴加入到上述混合物中。上述混合物在室温反应过夜后，

200mL 水加入到上述反应混合物中，水层用二氯甲烷 (2 × 150mL) 萃取，合并有机层并用饱和碳酸钠溶液 (2 × 150mL) 洗涤，接着用水洗涤 (2 × 150mL) 并用硫酸钠干燥。蒸发掉溶剂，蒸馏残留物得到纯产物。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.42-3.24 (4H, 2OCH<sub>2</sub>), 3.14 (2H, 2CHO), 2.22-1.40 (6H, 2CH, 2CH<sub>2</sub>), 1.30 (8H, 4 CH<sub>2</sub>), 10.86 (6H, 2CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 73.0, 72.4, 71.7, 71.0, 53.1, 52.6, 51.8, 51.6, 39.1, 35.8, 34.3, 33.3, 33.1, 31.5, 31.0, 29.5, 29.3, 29.1, 28.0, 26.4, 25.7, 25.3, 24.4, 22.5, 18.9, 16.7, 15.4, 13.9.

Mw=226.

5

## 实施例 9

### BOBH 的制备

#### A. (3-环己烯-1-基甲基) 苯的合成

10 一个配有机械搅拌器的 500mL 圆底烧瓶中加入 100mL 二甘醇和 15.6g (0.18mol, 纯度 85%) KOH。混合物加热到 120℃，直至 KOH 开始熔化并进入溶液。溶液冷却到 85℃后，14.88g (0.08mol) 3-环己烯-1-基苯基酮缓慢地加入到上述混合物中。缓慢加热混合物直至回流，并回流 2.5 小时，接着冷却到室温。反应混合物用 3 × 80mL 醚萃取，用硫酸钠干燥合并的有机溶液，蒸发掉溶剂，真空蒸馏残留物得到纯产  
15 物。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.11-7.31 (5H, Ph), 5.63 (2H, 2CH), 2.55 (2H, PhCH<sub>2</sub>), 2.01 (3H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.84 (1HH, CH), 1.72 (2H, CH<sub>2</sub>), 1.27 (1H, CH).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 140.8, 129.0, 128.0, 126.8, 126.2, 125.5, 43.1, 35.6, 31.7, 28.5, 25.2.

#### B. 3-(苯基甲基)-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷的合成

20 一个配有搅拌棒的 500mL 圆底烧瓶中加入 9.55g (0.056mol) (3-环己烯-1-基甲基) 苯和 90mL 二氯甲烷。将溶解在二氯甲烷 (70mL) 中的过乙酸 (17.5g, 乙酸中含量为 35 重量%; 0.073mol) 在冰浴中 25 分钟内逐滴加入到上述混合物中。上述混合物在室温反应 7 小时后，200mL 水加入到上述反应混合物中，水层用氯仿 (2 × 150mL) 萃取。合并有机

层并用饱和碳酸钠溶液(2 × 150mL)洗涤,接着用水洗涤(2 × 150mL)并用硫酸钠干燥。蒸发掉溶剂,真空蒸馏残留物得到纯产物。

$^{13}\text{C}$  NMR (d- 氯仿 ): 140.1, 140.0, 128.9, 128.9, 127.9, 127.9, 125.6, 53.0, 52.4, 51.6, 51.5, 43.2, 42.6, 34.7, 31.6, 31.4, 30.6, 26.7, 25.1, 24.1, 23.4.

Mw=188.

5

## 实施例 10

### OM00 的制备

#### A. 4-正辛氧基甲基二环[2.2.1]庚-2-烯的合成

一个配有机械搅拌器的 500mL 圆底烧瓶中加入 9.7g (0.075mol) 5-降冰片烯-2-甲醇和 25mL DMSO。氢氧化钾(7.3g, 纯度 85%; 0.13mol) 加入到上述混合物中。上述混合物在室温反应 4 小时后, 15.9g (0.15mol) 正辛基溴在 25 分钟内缓慢加入到上述混合物中。反应在 80℃ 进行 3.3 小时。反应混合物冷却到室温后, 反应混合物与水(100mL)合并, 用氯仿萃取(2 × 150mL), 用水洗涤(2 × 100mL), 并用硫酸钠干燥。蒸发掉溶剂, 真空蒸馏残留物得到纯产物。

15

$^1\text{H}$  NMR (主要异构体,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.12 (1H, =CH), 5.91 (1H, =CH), 3.35 (2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.12 (1H, OCH), 2.98 (1H, CHO), 2.78 (1H, 环 CH), 2.77 (1H, 环 CH), 2.32 (1H, 环 CH), 1.78 (1H, 环 CH), 1.53 (3H, 环  $\text{CH}_2$ ), 1.36 (12H, 6 $\text{CH}_2$ ), 0.88 (3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 136.9, 136.6, 136.5, 132.5, 75.5, 74.6, 71.1, 71.0, 49.3, 44.9, 43.9, 43.6, 42.1, 41.5, 38.8, 38.8, 31.8, 29.7, 29.4, 29.3, 29.1, 26.2, 22.6, 14.0.

#### B. 5-正辛氧基甲基-3-氧杂三环[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]辛烷的合成

一个配有搅拌棒的 500mL 圆底烧瓶中加入 14.3g (0.056mol) 4-正辛氧基甲基二环[2.2.1]庚-2-烯和 80mL 二氯甲烷。将溶解在二氯甲烷(70mL)中的过乙酸(15.6g, 乙酸中含量为 35 重量%; 0.072mol) 在冰浴中 20 分钟内逐滴加入到上述混合物中。上述混合物在室温反应 3 小时后, 100mL 水加入到上述反应混合物中, 有机层用饱和碳酸钠溶

20

液 (2 × 100mL) 洗涤, 接着用水洗涤 (2 × 100mL) 并用硫酸钠干燥。蒸发掉溶剂, 真空蒸馏残留物得到纯产物。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.32-3.48 (3H, 3OCH), 3.08-3.26 (3H, 3OCH), 2.44 (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76 (2H, 环  $\text{CH}_2$ ), 1.58 (3H, CH,  $\text{CH}_2$ ), 1.28 (12H, 6 $\text{CH}_2$ ), 0.88 (3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 73.5, 71.6, 71.2, 51.9, 51.5, 51.2, 49.6, 40.9, 39.1, 38.3, 38.2, 37.1, 36.8, 31.8, 30.1, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 28.8., 27.2, 26.2, 26.1, 23.3, 22.7, 14.2.

$M_w=252$ .

5

### 实施例 11

#### 动力学研究步骤

环氧化物 (0.01mol) 加入到 50g 三丁基磷酸酯 (含 0.3 重量%的水) 中。萘 (1 重量%) 作为气相色谱内标物加入到上述混合物中。接着将样品密封到玻璃管中并放入 163℃ 烘箱。在选定的时间间隔后采样。样品冷却到室温后, 用气相色谱分析样品。保留的环氧化物%以下面的方程计算:

$$\text{保留的环氧化物}\% = ((A_x/A_{ix})) \times ((A_{io}/A_o)),$$

其中  $A_x$ ,  $A_{ix}$ : 在给定时间的环氧化物和内标物面积

$A_{io}$ ,  $A_o$ : 初始内标物和环氧化物面积 (不加热)

15

数据:

下面的数据 (保留的环氧化物%/时间) 通过使用上述动力学研究步骤来获得。本发明环氧化物和对照 MCS-1562 的环氧化物消耗对比数据绘于图 1-7 中。本发明环氧化物都会导致功能性流体在使用过程中产生低量的羧酸, 同时保持一个可接受的环氧化物消耗速度。

20

表 1

C 时间 (小时)	MCS1562	EOH
0.0	100%	100%
24.0	84.0%	85.0%
51.0	70.0%	74.0%
72.0	47.0%	59.0%
144.0	30.0%	26.0%
264	0%	1.3%
336	0%	0%

表 2

时间(小时)	MCS1562	ENB	TMOE
0	100%	100%	100%
24	84.00%	38.40%	11.40%
51	69.50%	2.00%	5.20%
72	46.70%	1.60%	3.90%
144	29.50%	0.50%	1.40%
264	0	0.30%	0.50%
336	0	0.80%	0

5

表 3

时间(小时)	MCS1562	BOCH	DOCH	BEOCH
0	100%	100%	100%	100%
24	87.2%	87.5%	89.3%	88.4%
48	77.6%	79.2%	79.6%	79.9%
80	64.7%	64.9%	67.8%	68.0%
144	38.4%	36.1%	40.6%	46.4%
194	13.1%	20.0%	22.7%	25.7%
246	0.0%	0.1%	0.2%	6.9%
336	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%

10

表 4

时间(小时)	MCS1562	DODOH
0	100%	100%
24	87.2%	76.7%
48	77.6%	59.0%
80	64.7%	32.6%
144	38.4%	1.0%
194	13.1%	0.0%
246	0.0%	0.0%
336	0.0%	

表 5

时间(小时)	MCS1562	KHOH	KPOH	MHOCH
0	100%	100%	100%	100%
24	87.2%	81.7%	73.5%	85.7%
48	77.6%	62.7%	50.9%	74.8%
80	64.7%	33.3%	5.2%	61.5%
144	38.4%	4.7%	2.7%	32.2%
194	13.1%	0.0%	0.0%	4.9%
246	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
336	0.0%			

表 6

时间(小时)	MCS1562	BOBH
0	100%	100%
24	85.8%	84.1%
48	73.3%	72.0%
90	48.6%	45.0%
142	21.5%	17.3%
187	0.0%	4.0%
235	0.0%	1.7%
264		0.0%

表 7

时间(小时)	MCS1562	OMOO
0	100%	100%
24	84.7%	66.8%
48	76.4%	53.1%
78.5	60.3%	43.4%
121	35.4%	2.2%
148	12.9%	2.5%
179	1.0%	2.0%
203	0.0%	0.0%

5 尽管根据本文详细阐述的具体实施方案描述了本发明，但是应该理解此描述仅仅是说明而不必局限于此，因为替代实施方案和操作技术对于本领域的技术人员将会很明显(根据公开内容)。因此，不偏离本发明的精神和范围的任何改动均包括在内。

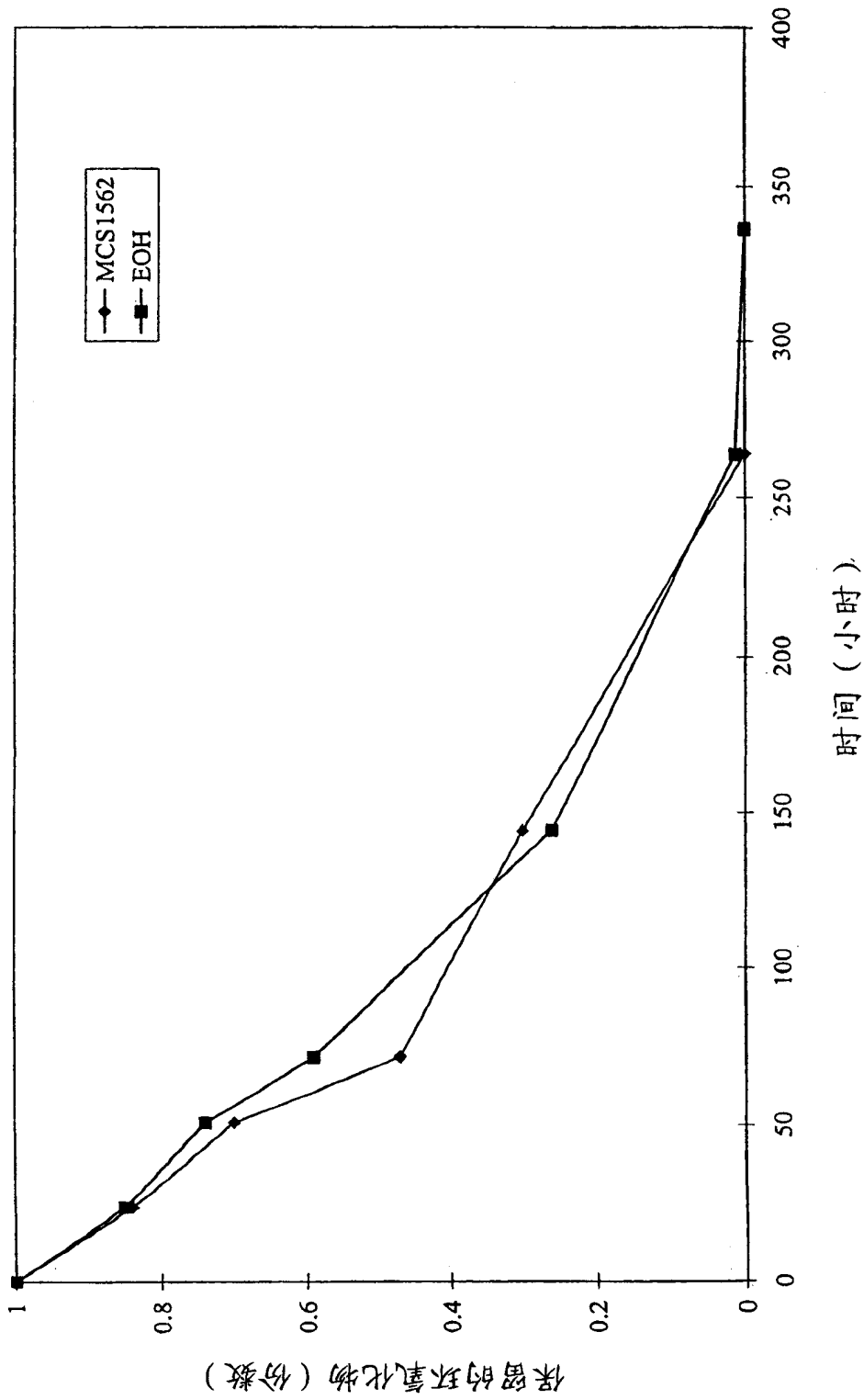


图 1

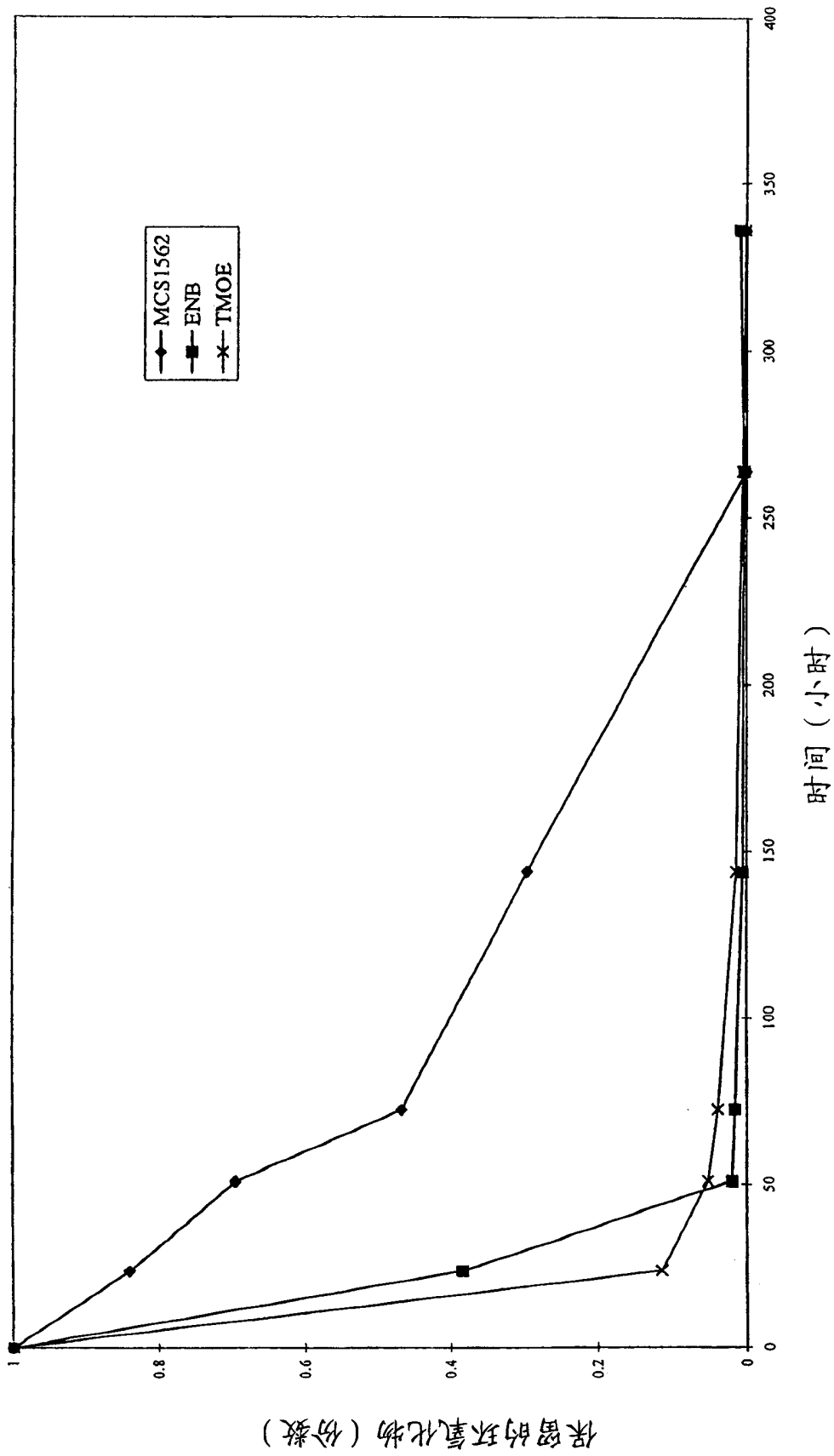


图 2

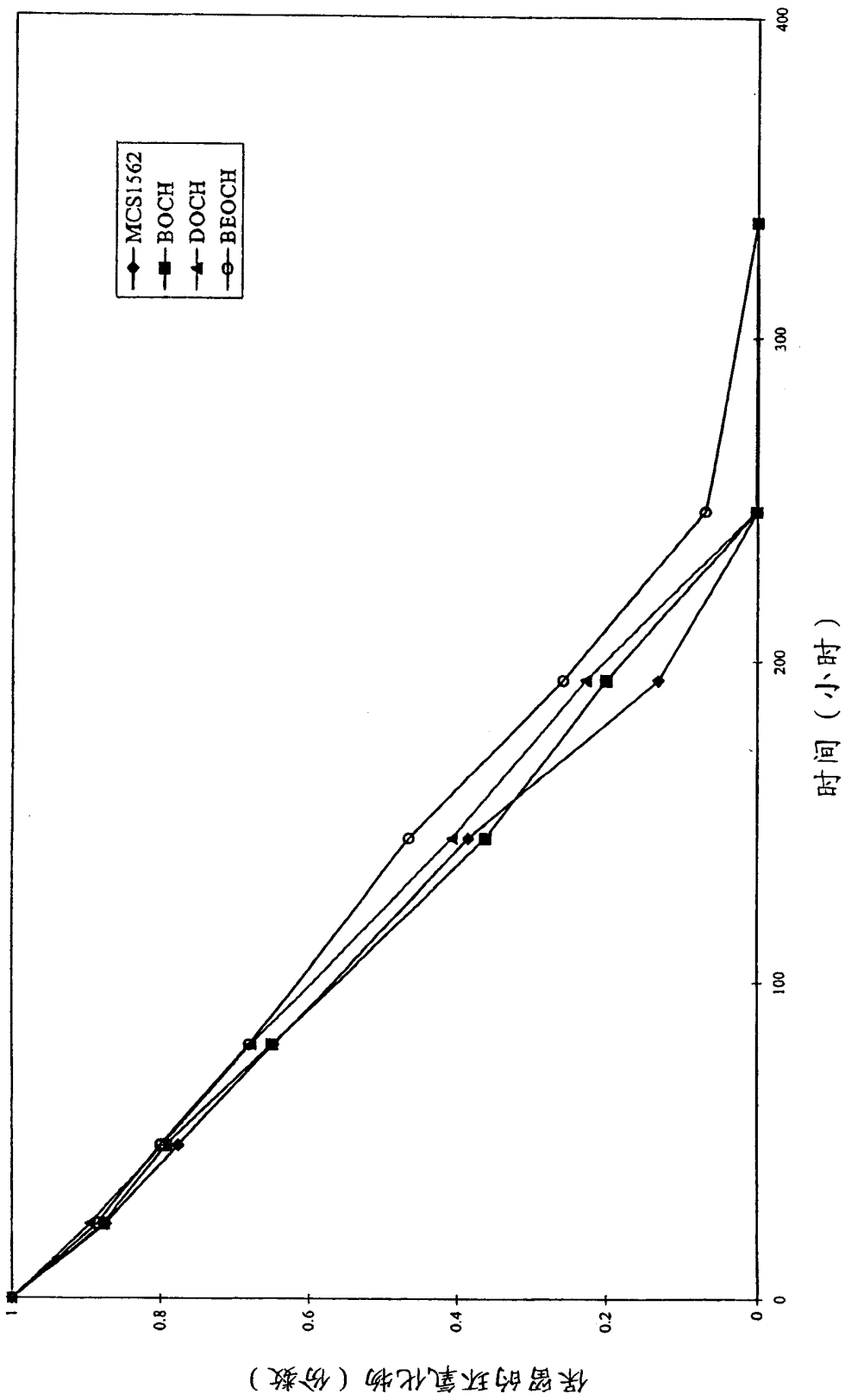


图 3

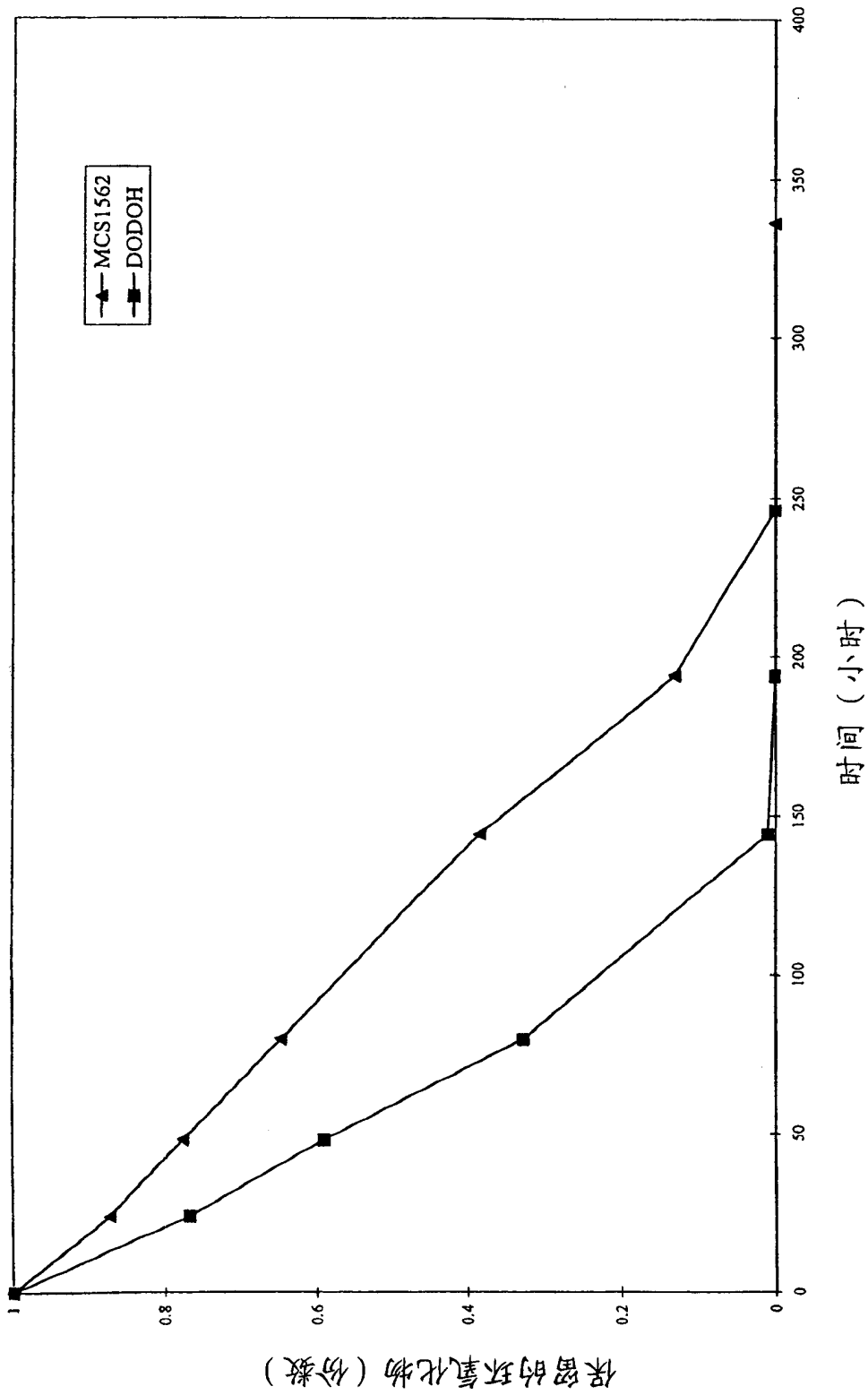


图 4

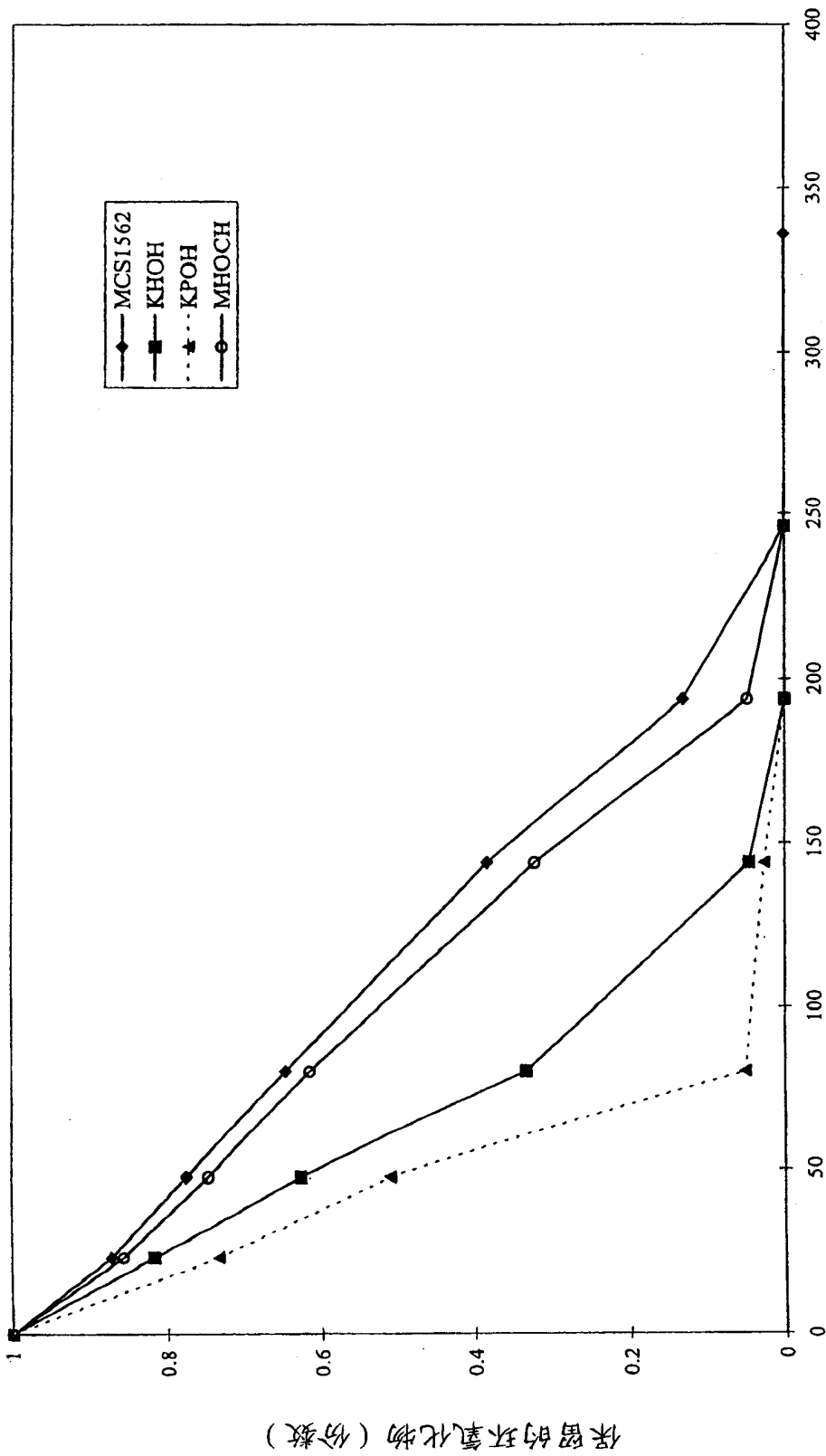


图 5

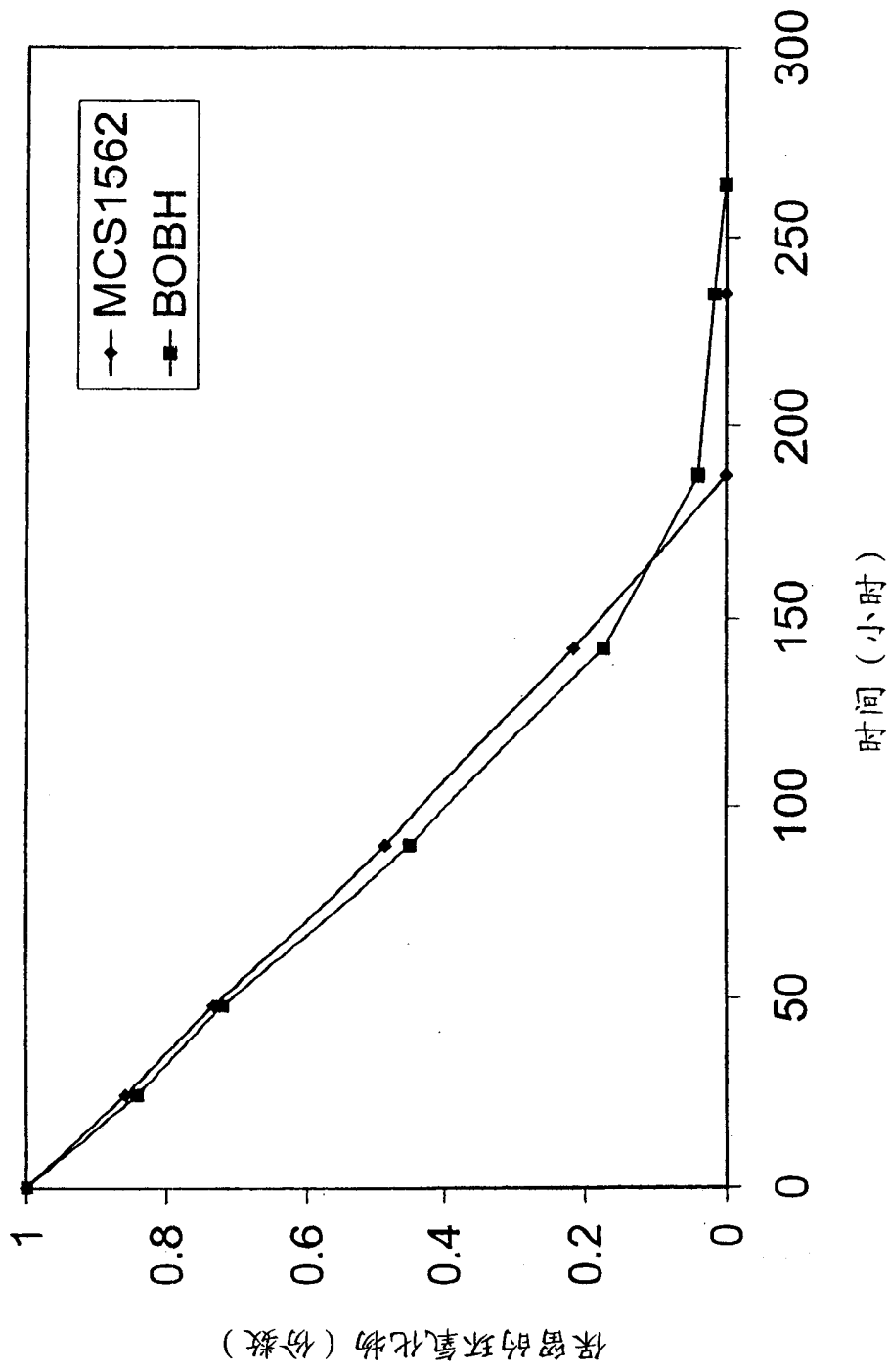
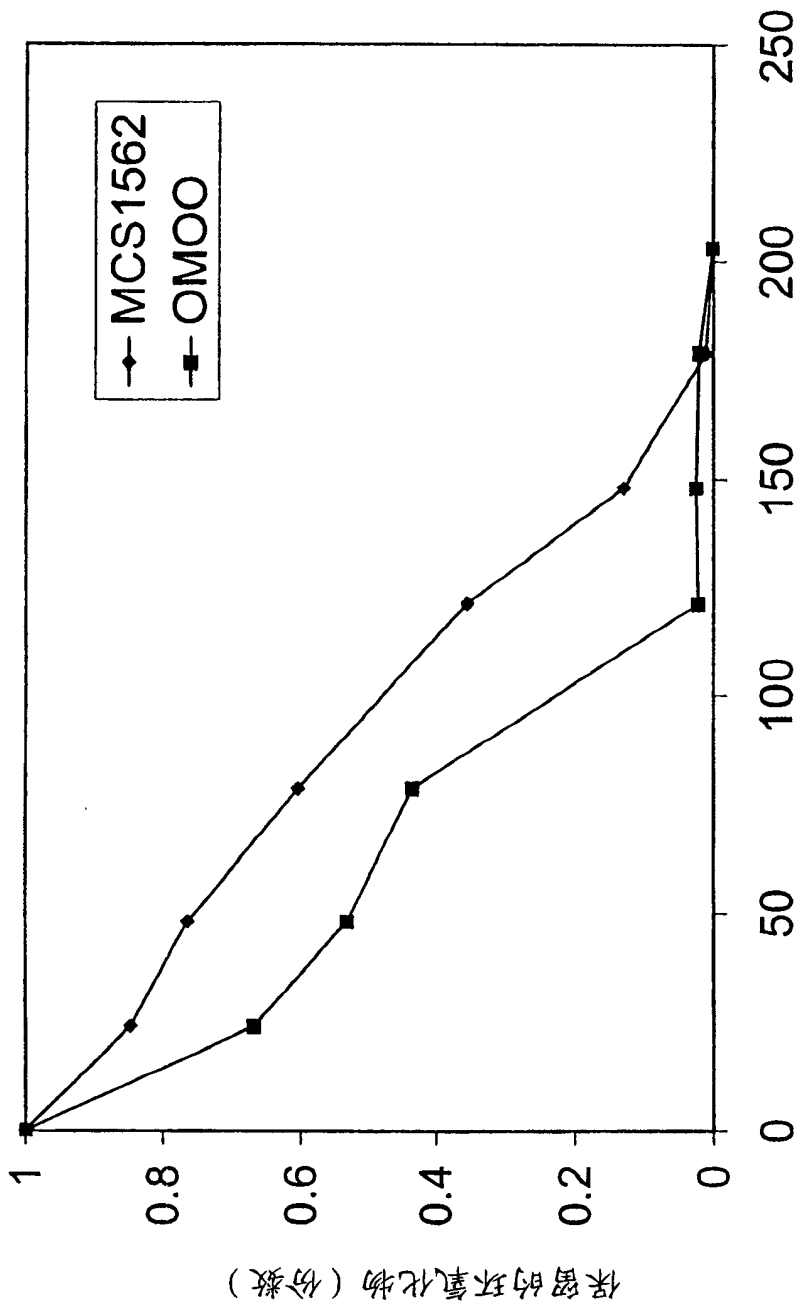


图 6



时间 (小时)

图 7