(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111056923 B
(45)授权公告日 2023.11.10

(21)申请号 201910987044.0
(22)申请日 2019.10.16
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111056923 A
(43)申请公布日 2020.04.24
(66)本国优先权数据
201811201086.9 2018.10.16 CN
(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街22号
专利权人 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院
(72)发明人 陈晓伟 魏克成 周云帆
(51)Int.Cl.
C07C 39/15(2006.01)
C07D 303/14(2006.01)
C07C 69/30(2006.01)
C07C 69/33(2006.01)
C07D 331/02(2006.01)
C07D 495/08(2006.01)
C07D 339/08(2006.01)
C07D 341/00(2006.01)
C07D 519/00(2006.01)
C07D 409/14(2006.01)
C10M 129/74(2006.01)
C10M 129/14(2006.01)
C10M 129/18(2006.01)
C10M 135/34(2006.01)
C10N 30/02(2006.01)
C10N 30/06(2006.01)
C10N 30/08(2006.01)
C10N 30/10(2006.01)

(56)对比文件
CN 105219458 A,2016.01.06
CN 102028646 A,2011.04.27
WO 2018109128 A1,2018.06.21
CN 104520369 A,2015.04.15
CN 106590833 A,2017.04.26
CN 101704728 A,2010.05.12
CN 102659606 A,2012.09.12
CN 110462011 A,2019.11.15
KR 20180079152 A,2018.07.10
US 2947789 A,1960.08.02 (续)

审查员 杨森杰

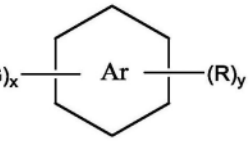
权利要求书1页 说明书73页 附图2页

(54)发明名称

酚类衍生物及其制备方法、用途

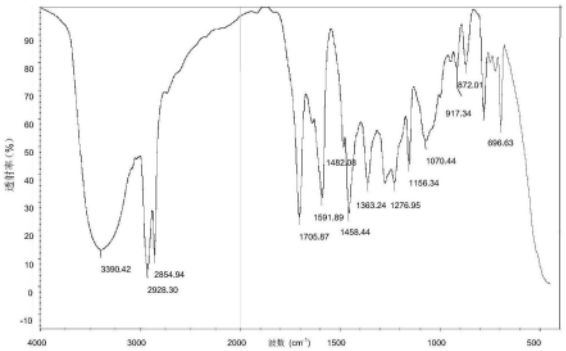
(57)摘要

本发明提出了一种酚类衍生物及其制备方法、用途。本发明的酚类衍生物，其结构如式(I)所示：



(I)

其中各基团的定义见说明书。本发明的酚类衍生物可以用作润滑油、润滑脂、塑料、橡胶中的抗氧剂，也可以用作润滑油、润滑脂的基础油以及润滑油、润滑脂的抗磨剂。本发明的酚类衍生物具有优异的抗氧化性能、润滑性能、减摩性能、粘温性能和低温性能。



CN 111056923 B

[转续页]

[接上页]

(56)对比文件

Emerson F. Queiroz, et al..New Dihydroalkylhexenones from Lannea edulis.《J. Nat. Prod.》.2003,第66卷第578-580页.

Eberhard W,et al.Cardanol derivatives as PVC plasticizers. II. Plasticizer evaluation.《JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE》.1977,第21卷(第11期),第3023-3033页.

Cimmino, Alessio,et al.Agropyrenol, a Phytotoxic Fungal Metabolite, and Its Derivatives: A Structure-Activity Relationship Study.《Journal of Agricultural and Food Chemistry》.2013,第61卷(第8期),第1779-1783页.

STN REGISTRY.RN:28512-36-9.《STN REGISTRY》.1984,

Rolf W. Hartmann et al..Ring-substituted 1,2-dialkylated 1,2-bis (hydroxyphenyl)ethanes. 2. Synthesis and estrogen receptor binding affinity of 4,4″-, 5,5″-, and 6,6″-disubstituted metahexestrols.《J. Med. Chem.》.1984,第27卷第577-585页.

M. Tiziana Baratta et al..Chemical Composition, Antimicrobial and Antioxidative Activity of Laurel, Sage, Rosemary, Oregano and Coriander Essential Oils.《J. Essent. Oil Res.》.1998,第10卷第618-627页.

Giuseppe Cusati et al..Efficient Heterogeneously Palladium-Catalysed Synthesis of Stilbenes and Bibenzyls.《Letters in Organic Chemistry》.2009,第6卷第77-81页.

STN REGISTRY.RN:59926-46-4.《STN REGISTRY》.1984,

1.酚类衍生物的制备方法，包括使腰果酚进行硫化反应的第一步骤，和进行酯化反应的第二步骤；所述腰果酚与硫化剂的摩尔比为1:1~6；所述硫化反应的温度为100℃~240℃；所述硫化剂选自硫磺；所述酯化反应是将腰果酚的硫化生成物与酯化剂发生反应；在所述酯化反应中，所述腰果酚的硫化生成物与酯化剂之间的摩尔比为1:1~10，反应温度为80℃~260℃；所述酯化剂选自乙酸酐。

2.根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，在所述酯化反应中，所述腰果酚的硫化生成物与酯化剂之间的摩尔比为1:2~8。

3.组合物，其包含按照权利要求1-2任一项所述的制备方法制备的酚类衍生物。

4.润滑油，其包含基础油和按照权利要求1-2任一项所述的制备方法制备的酚类衍生物。

5.润滑脂，其包含基础油和按照权利要求1-2任一项所述的制备方法制备的酚类衍生物。

6.按照权利要求1-2任一项所述的制备方法制备的酚类衍生物用于润滑油基础油的用途。

7.按照权利要求1-2任一项所述的制备方法制备的酚类衍生物用于润滑剂的用途。

酚类衍生物及其制备方法、用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种酚类衍生物，尤其涉及一种可用作抗氧化剂、基础油、润滑油/润滑脂的添加剂的酚类衍生物。本发明还涉及包含该酚类衍生物的润滑油/润滑脂、以及包含该酚类衍生物的基础油。

背景技术

[0002] 随着现代工业的快速发展以及环境问题的日益突出，对润滑油的使用性能、运行可靠性、使用寿命、可生物降解性、低毒害性或无毒害性等方面的要求越来越高。当前及今后一段时间润滑油的发展将面临多方面的挑战，其中，可再生、节能、环境友好、低成本、通用性好、高性能及长寿命等性能已成为润滑油研发的主体方向。传统的矿物基润滑油已经很难满足这些苛刻的要求。此外，由于矿物基润滑油的不可再生性和较低的生物降解性致使其面临资源枯竭与环境污染的双重压力。并且，随着化石资源日益枯竭，人们对环保节能的日益关注以及对环境保护有高要求的法律法规出台，传统石油基矿物油的成本优势正在被削弱，其应用领域也受到一定的限制。

[0003] 另一方面，来源于生物的生物质润滑油则可循环往复地重复利用，且对环境不会造成不可逆的伤害，并具有突出的性能，例如植物油具有可再生和可生物降解性能，与传统矿物基础油相比，具有挥发性低、闪点高、粘度指数高、以及润滑性优异等优势，植物油已成为优质生物基润滑油基础油的主要资源。当然，植物油也存在氧化稳定性差和低温流动性能不好的问题。植物油的不饱和酸含量越高，其低温流动性越好，但与此同时氧化稳定性越差，这主要是由植物油中存在的C＝C双键造成的。

[0004] 因此，提高植物油的抗氧化稳定性是其作为润滑油基础油的关键之处。为此，人们采用了许多方法改善植物油性能。CN 104745280A公开了一种植物油基润滑油的生产工艺，其中混合使用高油酸葵花籽油和蓖麻油，得到抗氧化性能满足要求的润滑油基础油。CN 101892111A公开了一种通过氢化改性大豆油得到可生物降解、无毒、具有良好的润滑性能和抗氧化性能的润滑油基础油的方法。CN 106118804A公开了一种通过酯化改性西瓜子油得到氧化稳定性、润滑性良好的润滑油基础油的方法。CN 103154206A公开了一种通过水解、低聚、加氢异构化对植物油进行改性而得到高性能烃类润滑油基础油的方法。CN 105189716A公开了一种通过脱除植物油羰基后、将烯烃聚合而得到高性能烃类润滑油基础油的方法。但上述诸多方法只能得到运动粘度较低的润滑油基础油，无法得到100℃下的运动粘度大于20mm^2/s的高粘度润滑油基础油。另外，CN 105175698A公开了一种利用二元羧酸、二元聚醇聚合改性蓖麻油得到的高粘度可降解、润滑性能良好的润滑油基础油，但该方法得到的基础油酸值、倾点较高且极易乳化，除作为金属加工液之外不能作为如发动机润滑油、齿轮油、液压油、压缩机油等其它类型的润滑油来使用。

[0005] 高粘度基础油是调合高粘度润滑油不可或缺的组分，矿物油中只有BS光亮油属于高粘度基础油，目前几乎没有价格低廉且可替代BS光亮油这类高粘度基础油的产品。

[0006] 另外，抗氧剂是润滑油、燃料油及塑料橡胶加工行业必不可少的添加剂，它的种类

很多，主要包括酚型、胺型、酚酯型、硫代酯型、亚磷酸酯型等等，其中酚类抗氧剂因为其优良的抗氧化作用而被广泛应用。

[0007] 目前广泛用于润滑油、燃料油等领域的受阻酚型抗氧剂是对称型受阻酚抗氧剂，相关专利也很多，如CN 1611563A提供了一种对称型受阻酚抗氧剂，其具有凝点低、抗氧化性能强的特点，但存在对称型受阻酚抗氧剂所普遍存在的分子结构中空间位阻效应较强的不足。

[0008] 另外，摩擦改进剂是润滑油行业必不可少的添加剂，其可以用来改善油品的润滑性、降低摩擦表面的摩擦系数，其主要包括动植物油脂、油酸、硫化动植物油脂、长链脂肪胺、酰胺和一些含磷化合物等，其中硫化动植物油脂使用最早，并因为其优良的润滑、减磨作用而被广泛应用。

[0009] 目前被广泛用于润滑油领域的摩擦改进剂是硫化棉籽油(T404)、硫化烯烃棉籽油(T405)等，但是它们的抗磨、减摩性能有待进一步提高。相关专利也很多，如CN 107098917A公开了一种硫化芥酸抗磨减摩剂，具有颜色浅、在加氢基础油中油溶性好的特点，且具有优良的抗磨、减摩性能，但其化学结构中含有羧基，导致油品酸值较高，并对油品的腐蚀稳定性存在不利影响。CN 107827795A公开了一种硫化甘油三油酸酯抗磨减摩剂，具有较好的润滑性和极压性，但其抗磨、减摩性能并没有优于传统摩擦改进剂T404、T405。

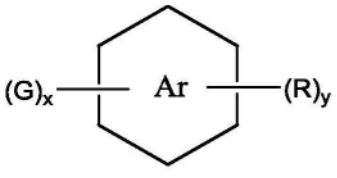
[0010] 腰果酚是腰果壳油的主要成分，是一种天然酚类化合物，是腰果生产中的重要农副产品，来源广泛，储量巨大。因此，采用该类丰富且低成本的天然化合物为原料合成非对称型受阻酚抗氧剂，符合绿色化学的要求以及国家可持续发展战略要求。

发明内容

[0011] 本发明的发明人经过深入地研究，结果发现，具有特定结构的酚类衍生物表现出优异的抗氧化性，摩擦改进性能优异同时酸值低，不会造成金属的腐蚀。并且，该特定结构的酚类衍生物作为高粘度润滑油基础油，表现出低倾点、高运动粘度、高粘度指数等优异的性能。由此，可以提供性能比现有技术的物质更加优异的抗氧化剂、摩擦改进剂以及润滑油基础油。另外，本发明发明人发现，本发明的特定结构的酚类衍生物可以使用腰果酚作为起始原料进行合成，由此，可以实现作为农副产品的腰果酚的有效利用。

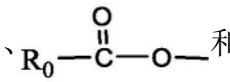
[0012] 本发明提供了一种酚类衍生物及其制备方法、其用途；本发明还提供包含该酚类衍生物的润滑油/润滑脂、包含该酚类衍生物的基础油。

[0013] 具体而言，本发明提供酚类衍生物，其结构如式(I)所示：

[0014] 

(I)

[0015] 在式(I)中，x个G基团与环基团Ar键合，y个R基团与环基团Ar键合；

[0016] x个G基团彼此相同或不同，各自独立地选自-OH、和-OR_0，其中R_0基团各自独立地选自任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基(优选选自C_{1-50}的直链或支链

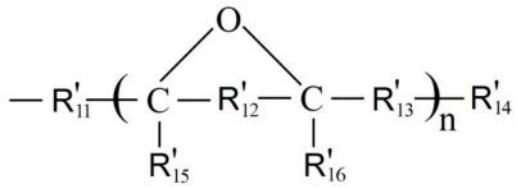
烷基和直链或支链C_{3-50}杂烷基)；x为选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数)；

[0017] y个R基团彼此相同或不同，各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基和式(II)所示的基团(优选选自氢、C_{1-50}的直链或支链烷基、C_{1-50}的直链或支链烯基、直链或支链C_{3-50}杂烷基、C_{1-50}的直链或支链烷基氧基和式(II)所示的基团)，其中至少一个R基团选自式(II)所示的基团；

[0018] $-L-A_m$ (II)

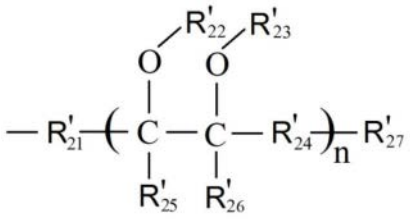
[0019] y个R基团中的L基团各自独立地选自单键、任选被一个或多个取代基团取代的(m+1)价的C_{1-50}烃基和任选被一个或多个取代基团取代的(m+1)价的C_{3-50}杂烃基(优选选自单键、(m+1)价的C_{1-50}的直链或支链烷基和(m+1)价的直链或支链C_{3-50}杂烷基)；y选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数)；

[0020] 式(II)中的m个A基团各自独立地选自式(III)所示的基团、式(IV)所示的基团、式(V)所示的基团、式(VI)所示的基团、式(VII)所示的基团和式(VIII)所示的基团；式(II)中的m各自独立地选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数)；

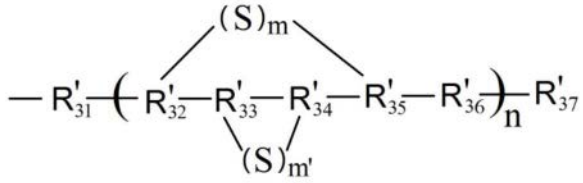


(III),

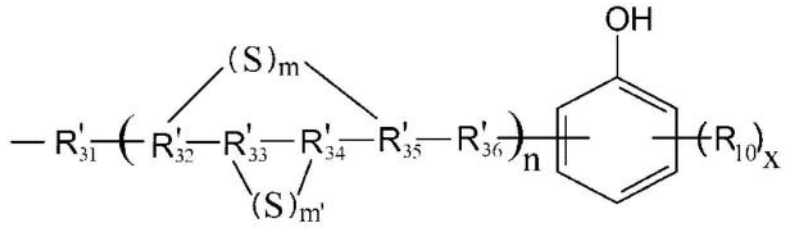
[0021]



(IV),

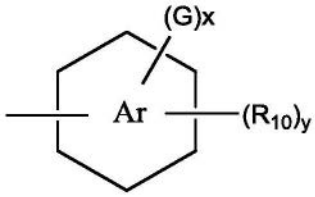


(V),

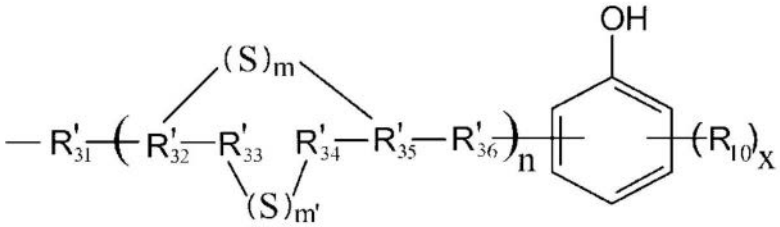


(VI),

[0022]



(VII),



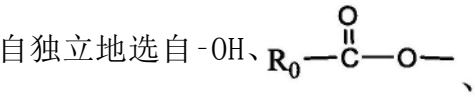
(VIII)

[0023] 在式(III)中,R_{11}'选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基);n个重复单元中的R_{12}'彼此相同或不同,各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基);n个重复单元中的R_{13}'彼此相同或不同,各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基);R_{14}'选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的R_{15}'彼此相同或不同,各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的R_{16}'彼此相同或不同,各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基);n为1～10之间的整数(优选1～3之间的整数);

[0024] 在式(IV)中,基团R_{21}'选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烃基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基);n个重复单元中的各基团R_{22}'、R_{23}'彼此相同或不同,各自独立地选自 $R''-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 和氢(优选各自独立地为 $R''-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$),其中的R"为$C_{1-30}$直链或支链烷基(优选选自$C_{1-20}$直链或支链烷基);在每个重复单元中,基团$R_{22}$'、$R_{23}$'之中至少一个基团为 $R''-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$;n个重复单元中的基团$R_{24}$'彼此相同或不同,各自独立地选自单键和$C_{1-20}$直链或支链的亚烃基(优选各自独立地选自单键和$C_{1-4}$直链或支链的亚烷基);n个重复单元中的各基团$R_{25}$'、

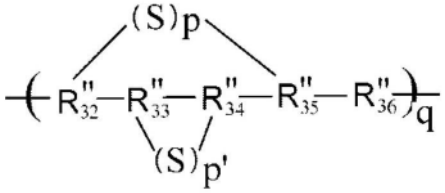
R_{26}'彼此相同或不同,各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基);基团R_{27}'选自氢和C_{1-20}直链或支链烃基(优选选自氢和C_{1-10}直链或支链烷基);n为正整数(优选1～30之间的正整数,更优选1～5之间的正整数);

[0025] 在式(V)和式(VI)中,基团R_{31}'各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基);n个重复单元中的基团R_{32}'彼此相同或不同,各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{33}'彼此相同或不同,各自独立地选自单键和2价或3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{34}'彼此相同或不同,各自独立地选自单键和2价或3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{35}'彼此相同或不同,各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{36}'彼此相同或不同,各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链亚烷基(优选各自独立地选自单键、C_{1-4}直链或支链亚烷基);基团R_{37}'选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基);n为1～10之间的整数(优选1～3之间的整数);n个重复单元中的m彼此相同或不同,各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数);n个重复单元中的m'彼此相同或不同,各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数);在式(V)、(VI)的每个重复单元中,当m大于0时,m个S原子形成的连接基团与基团R_{32}'、R_{35}'键合;当m'大于0时,m'个S原子形成的连接基团与基团R_{33}'、R_{34}'键合;在式(V)、(VI)的每个重复单元中,当基团R_{33}'为单键时,m'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{33}'的一端与基团R_{32}'键合,当基团R_{34}'为单键时,m'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{34}'的一端与基团R_{35}'键合;式(VI)中,x个R_{10}基团彼此相同或不同,各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基(优选选自氢、C_{1-50}的直链或支链烷基、C_{1-50}的直链或支链烯基、直链或支链C_{3-50}杂烷基和C_{1-50}的直链或支链烷基氧基),x选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数);

[0026] 在式(VII)中,x个G基团彼此相同或不同,各自独立地选自-OH、、-OR_0,其中的R_0基团各自独立地选自任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基(优选选自C_{1-50}的直链或支链烷基和直链或支链C_{3-50}杂烷基);x选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数);y选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数);式(VII)中,y个R_{10}基团彼此相同或不同,各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基(优选选自氢、C_{1-50}的直链或支链烷基、C_{1-50}的直链或支链烯基、直链或支链C_{3-50}杂烷基和C_{1-50}的直链或支链烷基氧基),x选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数),y选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数);

[0027] 在式(VIII)中,基团R_{31}'各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基);n个重复单元中的基团R_{32}'彼此相同或不同,各自独立

地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{33}'彼此相同或不同,各自独立地选自H和2价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自H和2价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{34}'彼此相同或不同,各自独立地选自H和2价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自H和2价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{35}'彼此相同或不同,各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{36}'彼此相同或不同,各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链亚烷基(优选各自独立地选自单键、C_{1-4}直链或支链亚烷基);n个重复单元中的m彼此相同或不同,各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数);n个重复单元中的m'彼此相同或不同,各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数),m+m'＞0;在式(VIII)的每个重复单元中,当m大于0时,m个S原子形成的连接基团与基团R_{32}'、R_{35}'键合;当m'大于0时,m'个S原子形成的连接基团与基团R_{33}'、R_{34}'键合;在式(VIII)的每个重复单元中,当基团R_{33}'为H时,m'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{33}'的一端与基团R_{32}'键合;当基团R_{34}'为H时,m'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{34}'的一端与基团R_{35}'键合;式(VIII)中,x个R_{10}基团彼此相同或不同,各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基(优选选自氢、C_{1-50}的直链或支链烷基、C_{1-50}的直链或支链烯基、直链或支链C_{3-50}杂烷基和C_{1-50}的直链或支链烷基氧基),x选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数);式(VIII)的每个重复单元中,基团R_{31}'、R_{36}'各自独立地可以被式(VIII-1)所示的基团替代;式(VIII)的每个重复单元中,基团R_{32}'、R_{33}'、R_{34}'、R_{35}'可以各自独立地被式(V)所示的基团取代,

[0028] 

(VIII-1)

[0029] 式(VIII-1)中,q个重复单元中的基团R_{32}"彼此相同或不同,各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);q个重复单元中的基团R_{33}"彼此相同或不同,各自独立地选自单键和2价或3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-4}直链或支链烷基);q个重复单元中的基团R_{34}"彼此相同或不同,各自独立地选自单键和2价或3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-4}直链或支链烷基);q个重复单元中的基团R_{35}"彼此相同或不同,各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);q个重复单元中的基团R_{36}"彼此相同或不同,各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链亚烷基(优选各自独立地选自单键、C_{1-4}直链或支链亚烷基);q为1～10之间的整数(优选1～3之间的整数);q个重复单元中的p彼此相同或不同,各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数);q个重复单元中的p'彼此相同或不同,各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数);在式(VIII-1)的每个重复单元中,当p大于0时,p个S原子形成的连接基团与基团R_{32}"、R_{35}"键合;当p'大于0时,p'个S原子

形成的连接基团与基团R_{33}”、R_{34}”键合;在式(VIII-1)的每个重复单元中,当基团R_{33}”为单键时,p’个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{33}”的一端与基团R_{32}”键合,当基团R_{34}”为单键时,p’个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{34}”的一端与基团R_{35}”键合;

[0030] 式(I)中的环基团

各自独立地选自(x+y)价的$C_{3\sim20}$环烷基(优选$C_{3\sim6}$环烷基,更优选环戊基、环己基)和(x+y)价的$C_{6\sim20}$芳基(优选$C_{6\sim14}$芳基,更优选苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基);

[0031] 式(VII)中的环基团

各自独立地选自(x+y+1)价的$C_{3\sim20}$环烷基(优选$C_{3\sim6}$环烷基,更优选环戊基、环己基)、(x+y+1)价的$C_{6\sim20}$芳基(优选$C_{6\sim14}$芳基,更优选苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基);

[0032] 上述的“取代基团”选自C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、C_{6-10}芳基、羟基、氨基、巯基和卤素原子。

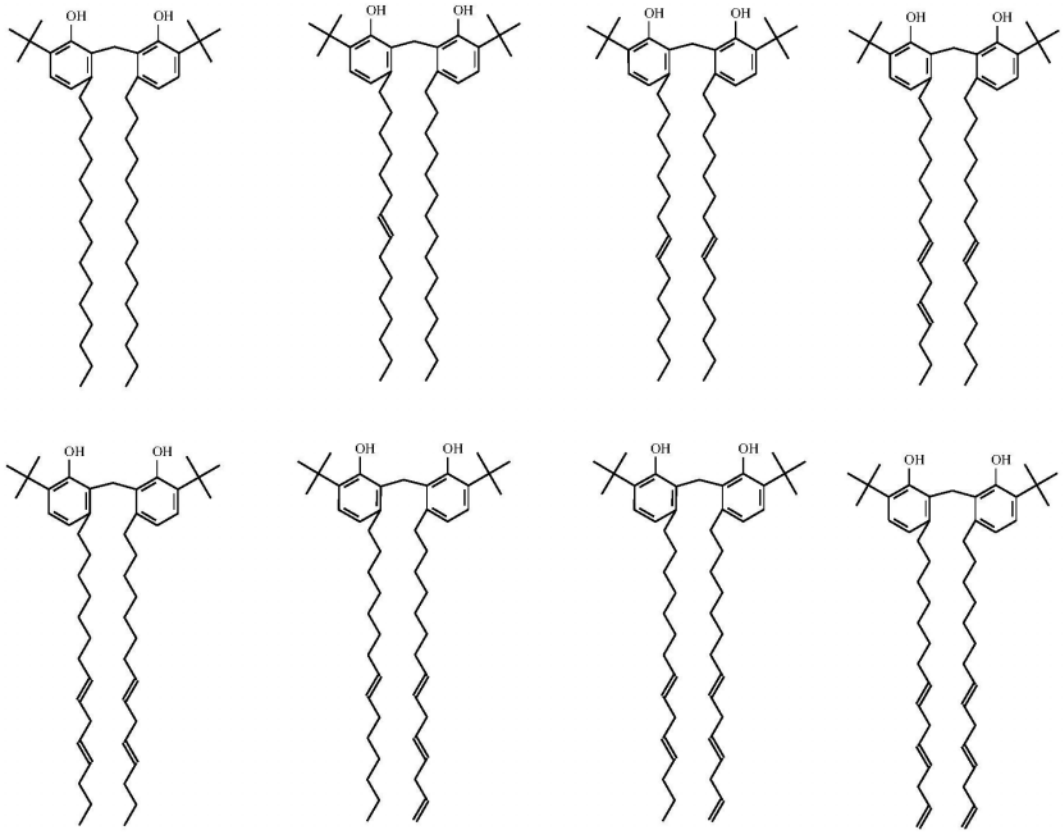
[0033] 按照前述任一方面所述的酚类衍生物,其中,式(I)和式(VII)中的环基团

各自独立地选自$C_{3\sim6}$环烷基团和$C_{6\sim14}$芳基基团,优选各自独立地选自环己烷基团和苯环基团。

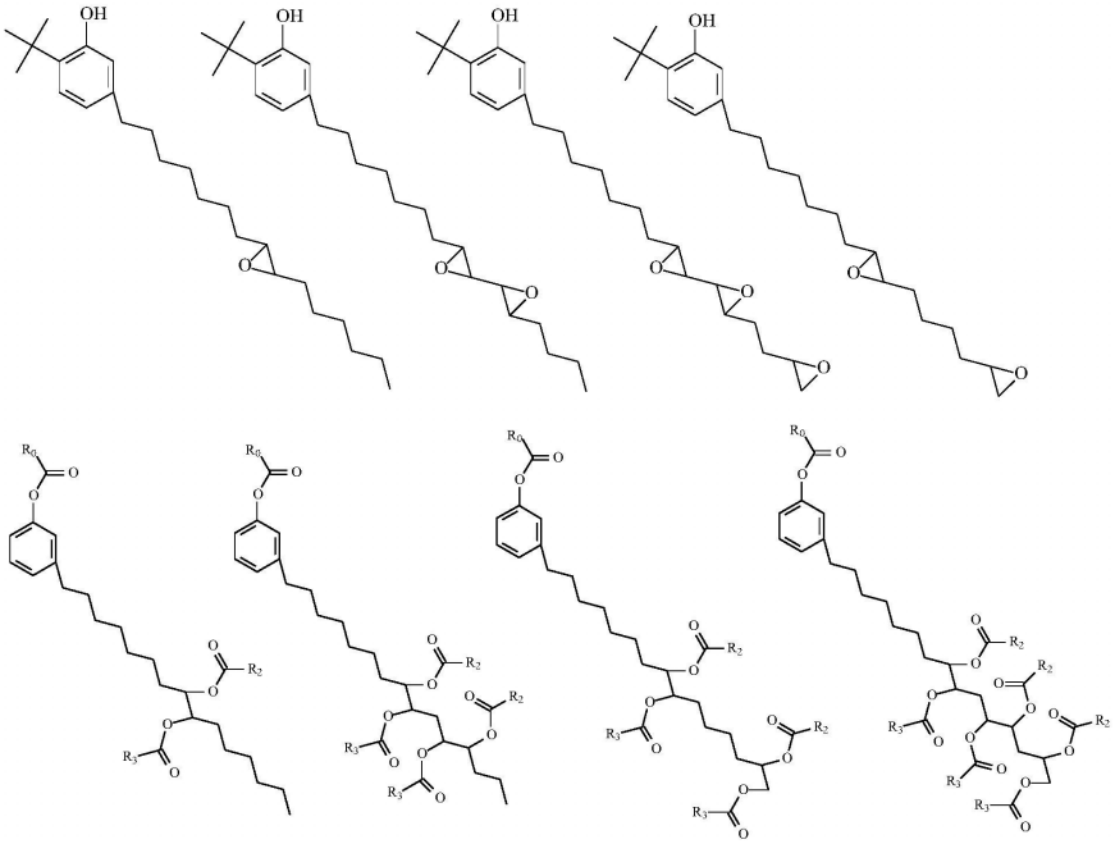
[0034] 按照前述任一方面所述的酚类衍生物,其中,式(I)中x为1,y为1,G基团与R基团相间。换言之,以G基团为基准,R基团位于间位。

[0035] 按照前述任一方面所述的酚类衍生物,其中,式(I)中x为1,y为2,G基团与一个R基团相邻,G基团与另一R基团相间。换言之,以G基团为基准,一个R基团位于邻位,一个R基团位于间位。优选的是,两个R基团相对(各自处于对位)。

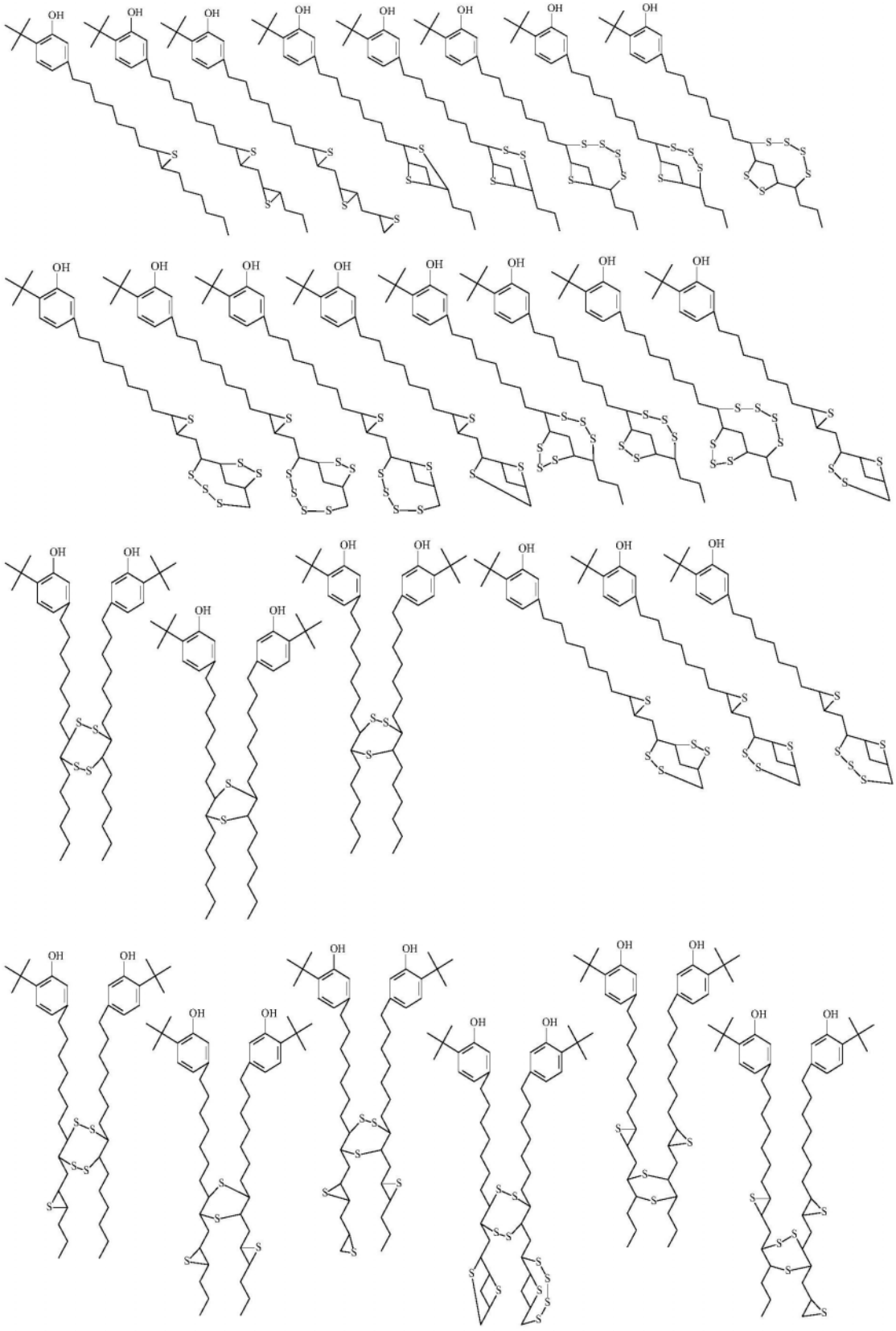
[0036] 按照前述任一方面所述的酚类衍生物,其选自以下的具体化合物或其任意比例的混合物:

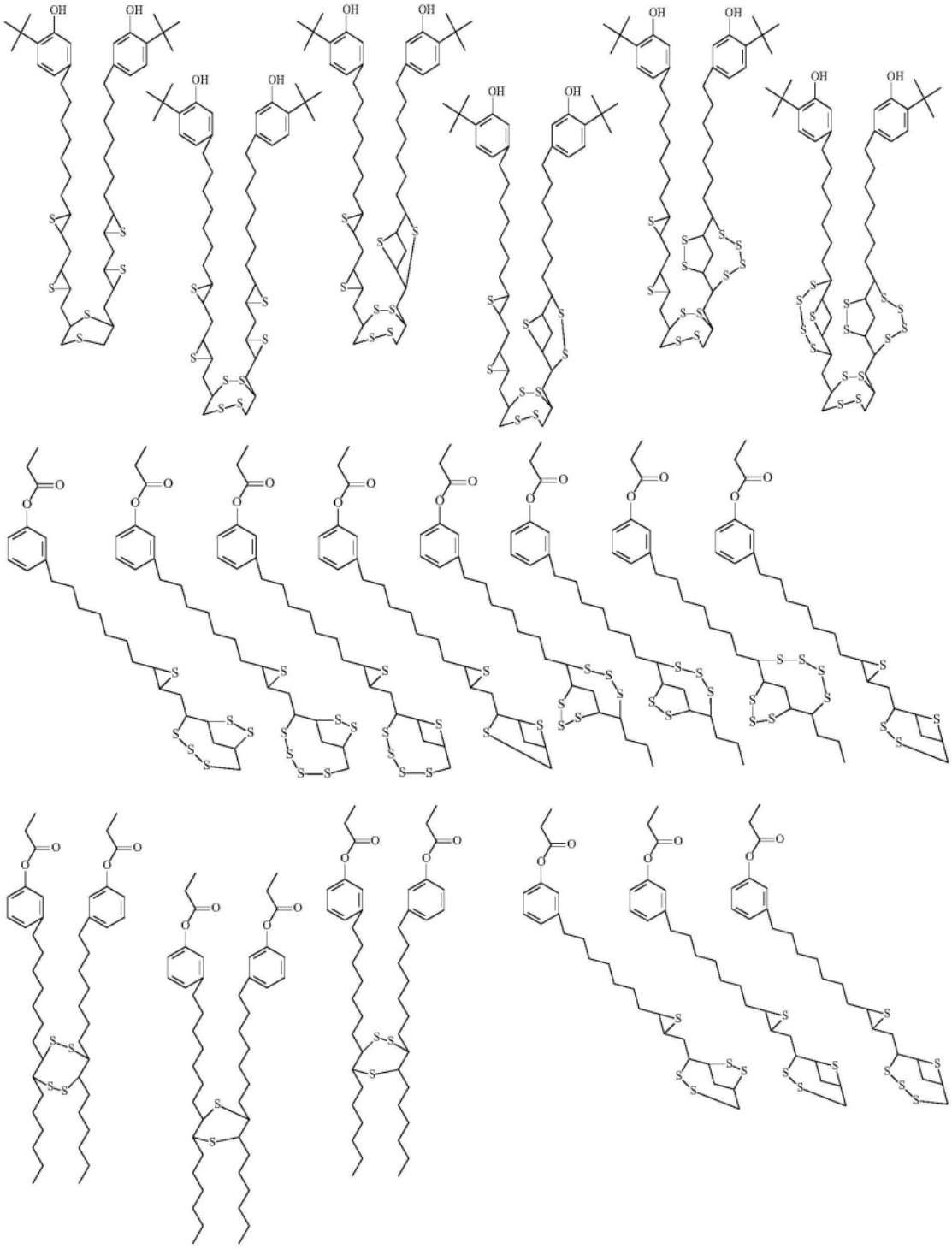


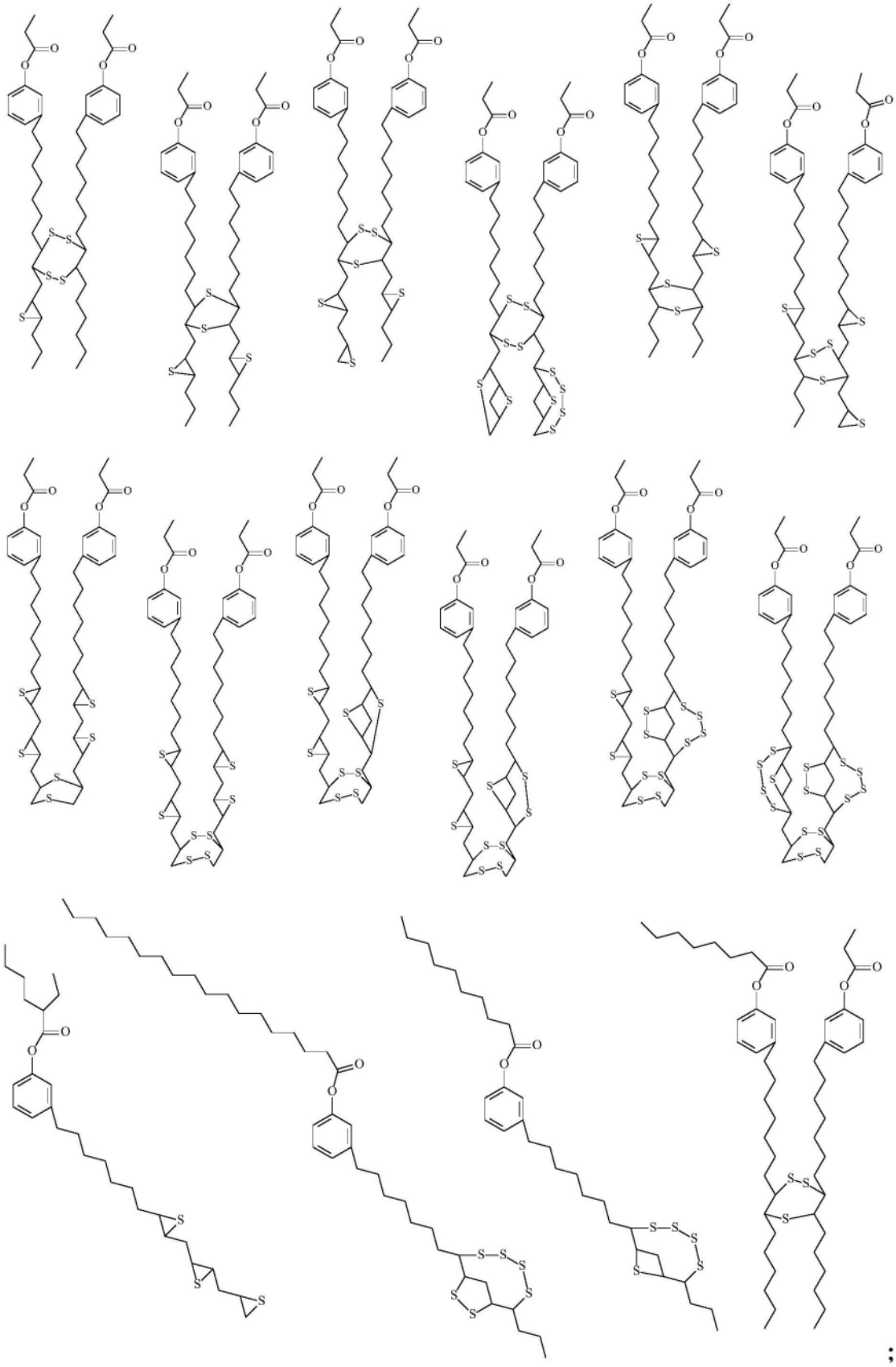
[0037]



[0038]



[0039] 

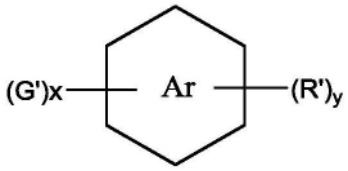
[0040] 

;

[0041] 其中，R_0、R_2和R_3的定义如上所述(优选的是，R_0为乙基，R_2各自独立地选自C_2～C_{18}的烷基，R_3各自独立地选自C_2～C_{18}的烷基)。

[0042] 本发明提供酚类衍生物的制备方法，其包括使通式(I')所示的化合物进行环氧化

反应、硫化反应和偶联反应中的至少一种反应的第一步骤，和进行任选的酯化反应、任选的烷基化反应和任选的氢化反应中的一个或多个反应的第二步骤；

[0043] 

(I')

[0044] 在式(I')中，x个G'基团与环基团Ar键合，y个R'基团与环基团Ar键合；

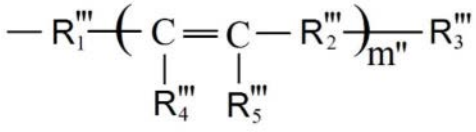
[0045] x个G'基团彼此相同或不同，各自独立地选自-OH和H，其中至少一个G'基团为-OH；x为选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数)；

[0046] y个R'基团彼此相同或不同，各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷基氧基和式(II')所示的基团(优选选自氢、C_{1-50}的直链或支链烷基、直链或支链C_{3-50}杂烷基、C_{1-50}的直链或支链烷基氧基和式(II')所示的基团)，其中至少一个R'基团选自式(II')所示的基团；

[0047] $-L-A'_m$ (II')

[0048] y个R'基团中的L基团各自独立地选自单键、任选被一个或多个取代基团取代的(m+1)价的C_{1-50}烃基和任选被一个或多个取代基团取代的(m+1)价的C_{3-50}杂烃基(优选选自单键、(m+1)价的C_{1-50}的直链或支链烷基和(m+1)价的直链或支链C_{3-50}杂烷基)；y选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数)；

[0049] 式(II')中的m个A'基团各自独立地选自式(III')所示的基团；式(II')中的m各自独立地选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数)；

[0050] 

(III')

[0051] 其中基团R_1"'选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；m"个重复单元中的基团R_2"'彼此相同或不同，各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；基团R_3"'选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；m"个重复单元中的基团R_4"'彼此相同或不同，各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；m"个重复单元中的基团R_5"'彼此相同或不同，各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；m"为1～10之间的整数(优选1～5之间的整数，更优选1～3之间的整数)；

[0052] 环基团 

选自(x+y)价的$C_{3\sim20}$环烷基(优选$C_{3\sim6}$环烷基，更优选环戊基、环己基)和(x+y)价的$C_{6\sim20}$芳基(优选$C_{6\sim14}$芳基，更优选苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基)；

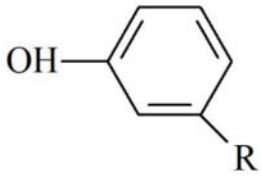
[0053] 上述的"取代基团"选自C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、C_{6-10}芳基、羟基、氨基、巯基和卤素原子。

[0054] 按照前述任一方面所述的酚类衍生物的制备方法，其中，在第一步骤的环氧化反

应后还包括水解反应。按照前述任一方面所述的酚类衍生物的制备方法，其中，在水解反应步骤后进行第二步骤的酯化反应。

[0055] 按照前述任一方面所述的酚类衍生物的制备方法，其还可以包括，进行与第一步骤的各反应不同的选自环氧化反应、硫化反应和偶联反应中的至少一种反应的第三步骤。

[0056] 本发明通式(X)所示的酚化合物优选来源于作为天然植物产物的腰果壳油的腰果酚，其结构为：

[0057] 

[0058] 其中，R为$C_{15}H_{31+x}$，x为0，-2，-4或-6。

[0059] 根据本发明的酚类衍生物的制备方法，当进行第二步骤的任选的酯化反应、任选的烷基化反应和任选的氢化反应中的一个或多个反应时，可以先使通式(I')所示的化合物进行第一步骤的环氧化反应、硫化反应和偶联反应中的至少一种反应后，再进行第二步骤的任选的酯化反应、任选的烷基化反应和任选的氢化反应中的一个或多个反应，也可以先使通式(I')所示的化合物进行第二步骤的任选的酯化反应、任选的烷基化反应和任选的氢化反应中的一个或多个反应后，再第一步骤的环氧化反应、硫化反应和偶联反应中的至少一种反应。即，本发明的酚类衍生物的制备方法中，任选的酯化反应步骤、任选的烷基化反应步骤、任选的氢化反应步骤中的一种或多种步骤(第一步骤)和选自偶联反应步骤、环氧化反应步骤、硫化反应步骤中的至少一种步骤(第二步骤之间)并无顺序限制，可以根据需要任意地调整。并且，在第一步骤中，若进行多步反应，则任选的酯化反应步骤、任选的烷基化反应步骤、任选的氢化反应步骤也无顺序限制，可以根据需要任意地调整。。并且，在第二步骤中，若进行多步反应，则偶联反应步骤、环氧化反应步骤、硫化反应步骤也无顺序限制，可以根据需要任意地调整。本领域技术人员可以理解的是，在尽可能地减少副反应的情况下，调整上述各反应步骤的顺序。

[0060] 另外，本发明酚类衍生物的制备方法还可以包括，进行与第一步骤的各反应不同的选自环氧化反应、硫化反应和偶联反应中的至少一种反应的第三步骤。该第三步骤可以在第一步骤之后、第二步骤之前进行，还可以在第一步骤和第二步骤之后进行。

[0061] 本发明提供的润滑油包括基础油和本发明的上述酚类衍生物。

[0062] 本发明提供的润滑脂包括基础油和本发明的上述酚类衍生物。

[0063] 本发明的基础油包括本发明的上述酚类衍生物。

[0064] 本发明提供一种组合物，其包含本发明的上述酚类衍生物。

[0065] 发明效果

[0066] 本发明的酚类衍生物的制备方法简单、操作方便，产物收率高、纯度高。另外，本发明中可以使用腰果酚作为原料，原料绿色、易得。

[0067] 并且，本发明的酚类衍生物具有优异的抗氧化性能，可以作为优异的抗氧化剂。本发明的酚类衍生物具有优异的润滑性能和抗磨减摩性能，能够提供优异的润滑油添加剂。并且，本发明的酚类衍生物的粘温性能和低温性能优异，可以作为高粘度基础油。

附图说明

[0068] 图1为实施例1-3产物的红外谱图。

[0069] 图2为实施例2-3产物的^{13}C核磁图谱。

[0070] 图3为实施例4-3产物的红外谱图。

[0071] 图4为实施例5-5产物的红外谱图。

具体实施方式

[0072] 下面对本发明的具体实施方式进行详细说明，但是需要指出的是，本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制，而是由附录的权利要求书来确定。

[0073] 本说明书提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献全都引于此供参考。除非另有定义，本说明书所用的所有技术和科学术语都具有本领域技术人员常规理解的含义。在有冲突的情况下，以本说明书的定义为准。

[0074] 当本说明书以词头“本领域技术人员公知”、“现有技术”或其类似用语来导出材料、物质、方法、步骤、装置或部件等时，该词头导出的对象涵盖本申请提出时本领域常规使用的那些，但也包括目前还不常用、却将变成本领域公认为适用于类似目的的那些。

[0075] 在本说明书的上下文中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此而形成的技术方案或技术思想均视为本发明原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合是明显不合理的。

[0076] 在实践或试验本发明中，能用类似于或等同于本文所述的方法和材料，但适用的方法和材料已描述在本文中。

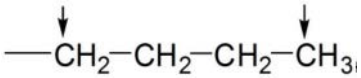
[0077] 在没有明确指明的情况下，本说明书内所提到的所有百分数、份数、比率等都是以重量为基准的，除非以重量为基准时不符合本领域技术人员的常规认识。

[0078] 在本发明的上下文中，表述“卤”指的是氟、氯、溴或碘。

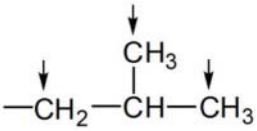
[0079] 在本发明的上下文中，术语“烃基”具有本领域常规已知的含义，包括直链或支链烷基、直链或支链烯基、直链或支链炔基、环烷基、环烯基、环炔基、芳基或其组合基团，其中优选直链或支链烷基、直链或支链烯基、环烷基、环烯基、芳基或其组合基团。作为本发明的烃基，具体比如可以举出C_{1-50}烃基，C_{1-30}烃基，C_{1-20}烃基，C_{1-10}烃基，C_{1-6}烃基，C_{1-4}烃基，其包括C_{1-50}直链或支链烷基、C_{1-40}直链或支链烷基、C_{1-30}直链或支链烷基、C_{1-20}直链或支链烷基、C_{1-10}直链或支链烷基、C_{1-6}直链或支链烷基、C_{1-4}直链或支链烷基；C_{2-50}直链或支链烯基、C_{2-40}直链或支链烯基、C_{2-30}直链或支链烯基、C_{2-20}直链或支链烯基、C_{2-10}直链或支链烯基、C_{2-6}直链或支链烯基、C_{2-4}直链或支链烯基、C_{2-50}直链或支链炔基、C_{2-40}直链或支链炔基、C_{2-30}直链或支链炔基、C_{2-20}直链或支链炔基、C_{2-10}直链或支链炔基、C_{2-6}直链或支链炔基、C_{2-4}直链或支链炔基、C_{3-50}环烷基、C_{3-40}环烷基、C_{3-30}环烷基、C_{3-20}环烷基、C_{3-10}环烷基、C_{3-8}环烷基、C_{3-6}环烷基、C_{3-50}环烯基、C_{3-40}环烯基、C_{3-30}环烯基、C_{3-20}环烯基、C_{3-10}环烯基、C_{3-8}环烯基、C_{3-6}环烯基、C_{3-50}环炔基、C_{3-40}环炔基、C_{3-30}环炔基、C_{3-20}环炔基、C_{3-10}环炔基、C_{3-8}环炔基、C_{3-6}环炔基、C_{6-50}芳基、C_{6-40}芳基、C_{6-30}芳基、C_{6-20}芳基、C_{6-10}芳基或其组合基团，其中优选C_{1-50}直链或支链烷基、C_{2-50}直链或支链烯基、C_{3-50}环烷基、C_{3-50}环烯基、C_{6-50}芳基或其组合基团。所述组合基团

包括选自上述直链或支链烷基、直链或支链烯基、直链或支链炔基、环烷基、环烯基、环炔基和芳基中的一个或多个基团通过键合或取代而得到的基团。所述键合指的是一个基团与另外的一个或多个基团形成化学键(优选共价键)。所述取代指的是一个基团作为取代基取代了另一个基团中的氢原子。作为所述组合基团,例如可以举出一个或多个C_{1-50}直链或支链烷基(优选一个或多个C_{1-20}直链或支链烷基)与一个或多个C_{6-50}芳基(优选一个或多个苯基或萘基)通过键合或取代而获得的基团、一个或多个C_{1-50}直链或支链烯基(优选一个或多个C_{1-20}直链或支链烯基)与一个或多个C_{6-50}芳基(优选一个或多个苯基或萘基)通过键合或取代而获得的基团、一个或多个C_{1-50}直链或支链烷基(优选一个或多个C_{1-20}直链或支链烷基)与一个或多个C_{3-50}环烷基(优选一个或多个环丁基、环戊基或环己基)通过键合或取代而获得的基团、一个或多个C_{1-50}直链或支链烯基(优选一个或多个C_{1-20}直链或支链烯基)与一个或多个C_{3-50}环烷基(优选一个或多个环丁基、环戊基或环己基)通过键合或取代而获得的基团、一个或多个C_{1-50}直链或支链烷基(优选一个或多个C_{1-20}直链或支链烷基)与一个或多个C_{3-50}环烯基(优选一个或多个环丁烯基、环丁二烯基、环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基或环己二烯基)通过键合或取代而获得的基团、一个或多个C_{1-50}直链或支链烯基(优选一个或多个C_{1-20}直链或支链烯基)与一个或多个C_{3-50}环烯基(优选一个或多个环丁烯基、环丁二烯基、环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基或环己二烯基)通过键合或取代而获得的基团,但不限于此。作为所述组合基团,比如可以进一步举出一个或多个C_{1-50}直链或支链烷基苯基、一个或多个苯基C_{1-50}直链或支链烷基或者一个或多个C_{1-50}直链或支链烷基苯基键合的C_{1-50}直链或支链烷基等,其中还可以列举C_{1-50}直链或支链烷基苯基(比如叔丁基苯基)、苯基C_{1-50}直链或支链烷基(比如苄基)或者C_{1-50}直链或支链烷基苯基键合的C_{1-50}直链或支链烷基(比如叔丁基苄基)。

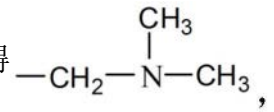
[0080] 在本发明的上下文中,所谓“杂烃基”,指的是烃基分子结构内部(不包括该烃基分子结构中主链或任何侧链的端部)的一个或多个(比如1至4个、1至3个、1至2个或者1个)-CH_2-基团被选自-O-、-S-、-N=N-和-NR'-(此处,R'是H或C_{1-4}直链或支链烷基)的替代基团直接替代而获得的基团、或者烃基分子结构内部(不包括该烃基分子结构中主链或任何侧链的端部)的一个或多个(比如1至4个、1至3个、1至2个或者1个)-CH=基团被替代基团-N=直接替代而获得的基团。显然,从结构稳定性的角度而言,在存在多个替代基团时,这些替代基团之间并不直接键合;而仅在存在多个-S-时,这些-S-之间可以直接键合。作为所述替代基团,优选选自-O-和-S-。另外,虽然该烃基的碳原子数因为基团-CH_2-或基团-CH=被替代而相应减少,但为了表述简便,依然用该替代之前所述烃基的碳原子数指代所述杂烃基的碳原子数。例如,作为所述杂烃基,以直链或支链杂烷基举例,C_4直链烷基比如



(式中箭头所指示的基团未处于分子结构内部,而是处于主链的端部)被一个替代基团-O-直接替代将获得-CH_2-O-CH_2-CH_3或-CH_2-CH_2-O-CH_3,称之为C_4直链杂烷基。或者,C_4支链烷基比如

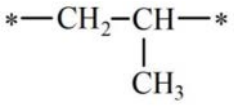


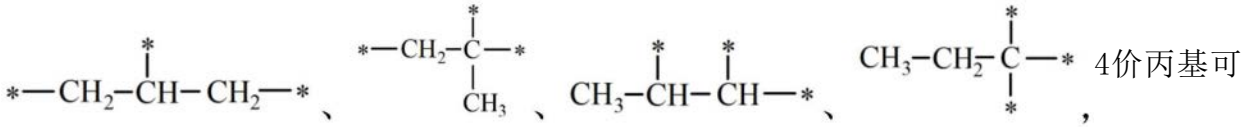
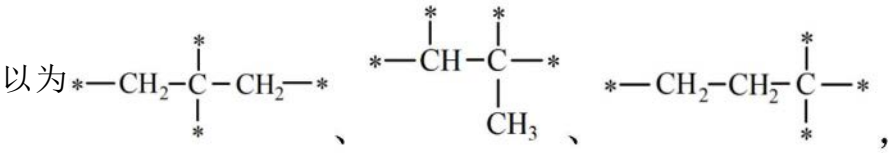
(式中箭头所指示的基团未处于分子结构

内部，而是处于主链和侧链的端部)被一个替代基团-N=直接替代将获得 ，

称之为C_4支链杂烷基。

[0081] 另外，所谓“杂烃基”包括直链或支链杂烷基、直链或支链杂烯基、直链或支链杂炔基、直链或支链杂环基、直链或支链杂环烯基、直链或支链杂环炔基、直链或支链杂芳基或其组合基团，其中优选直链或支链杂烷基、直链或支链杂烯基、直链或支链杂环基、直链或支链杂环烯基、直链或支链杂芳基或其组合基团。根据本发明，作为杂烃基，比如可以举出C_{3-50}杂烃基，C_{3-40}杂烃基，C_{3-30}杂烃基，C_{3-20}杂烃基，C_{3-10}杂烃基，C_{3-8}杂烃基，C_{3-6}杂烃基，其中优选C_{3-20}直链或支链杂烷基或者C_{3-6}直链或支链杂烷基。

[0082] 在本说明书的上下文中，表达方式“数字+价+基团”或其类似用语指的是从该基团所对应的基础结构(比如链、环或其组合等)上除去该数字所代表的数量的氢原子后获得的基团，优选指的是从该结构所含的碳原子(优选饱和碳原子和/或非同一个碳原子)上除去该数字所代表的数量的氢原子后获得的基团。举例而言，“3价直链或支链烷基”指的是从直链或支链烷烃(即该直链或支链烷基所对应的基础结构)上除去3个氢原子而获得的基团；“2价直链或支链杂烷基”则指的是从直链或支链杂烷烃(优选从该杂烷烃所含的碳原子，或者更进一步，从非同一个碳原子)上除去2个氢原子而获得的基团。举例来说，2价丙基可以为*-CH_2-CH_2-CH_2-*、，3价丙基可以为

，4价丙基可以为，其中*代表在该基团中可以与其它基团键合的结合端。

[0083] 在本说明书的上下文中，被取代基团取代的烃基或杂烃基或其类似用语指的是取代基团取代了烃基或杂烃基中的氢原子而获得的烃基或杂烃基。所述取代基团优选选自C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、C_{6-10}芳基、羟基、氨基、巯基和卤素原子。

[0084] 在本说明书的上下文中，被一个或多个(比如1至5个、1至4个、1至3个、1至2个或者1个)取代基团取代的烃基或杂烃基或其类似用语指的是被一个或多个取代基团取代了烃基或杂烃基中的氢原子而获得的烃基或杂烃基。本发明中，所述取代基团优选选自C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、C_{6-10}芳基、羟基、氨基、巯基和卤素原子。

[0085] 在本说明书的上下文中，任选被一个或多个(比如1至5个、1至4个、1至3个、1至2个或者1个)取代基团取代的烃基或杂烃基或其类似用语指的是可以选自被一个或多个取代基团取代了烃基或杂烃基中的氢原子而获得的烃基或杂烃基，也可以选自未被取代基团取代的烃基或杂烃基。本发明中，所述取代基团优选选自C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、C_{6-10}芳基、羟基、氨基、巯基和卤素原子。

[0086] 在本说明书中，在基团的定义中有时使用术语“单键”。所谓“单键”，指的是该基团不存在。举例而言，假定结构式-CH_2-A-CH_3，其中基团A被定义为选自单键和甲基。鉴于此，若A是单键，则代表该基团A不存在，此时所述结构式即被相应简化为-CH_2-CH_3。

[0087] 在本说明书的上下文中，烷基表示从烷烃中，在不违反化合价的情况下，去除一个氢原子而得的基团，优选从烷烃的一个末端碳原子上去除一个氢原子而成的基团。本发明中，烷基可以为C_{1-300}直链或支链烷基，C_{1-30}直链或支链烷基，C_{1-20}直链或支链烷基，C_{1-10}直链或支链烷基，C_{1-6}直链或支链烷基，C_{1-4}直链或支链烷基。还可以是上述作为烃基所列举的那些。作为这些烷基的具体例，可以列举甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基和它们的异构体等，但不限于此。

[0088] 在本说明书的上下文中，亚烷基表示从烷烃中，在不违反化合价的情况下，去除两个氢原子而得的基团，优选的是从不同的两个碳原子上分别去除一个氢原子而成的基团，更优选从烷烃的两个末端碳原子上分别去除一个氢原子而成的基团。本发明中，亚烷基可以为C_{1-20}直链或支链的亚烷基，C_{1-10}直链或支链的亚烷基，C_{1-6}直链或支链的亚烷基，C_{1-4}直链或支链的亚烷基，C_1～C_3直链或支链的亚烷基。作为这些烷基的具体例，可以列举从上述烷基的具体例的基团中再去除一个氢原子而得的基团，但不限于此。

[0089] 在本说明书的上下文中，芳基表示从芳烃中，在不违反化合价的情况下，去除一个氢原子而得的基团。本发明的芳基可以为C_{6-20}芳基，C_{6-16}芳基，C_{6-10}芳基。还可以是上述作为烃基所列举的那些。作为这些芳基的具体例，可以列举苯基、联苯基、萘基、茚基、菲基、蒽基等，但不限于此。

[0090] 在本说明书的上下文中，亚芳基表示从芳烃中，在不违反化合价的情况下，去除两个氢原子而得的基团。本发明的亚芳基可以为C_{6-20}亚芳基，C_{6-16}亚芳基，C_{6-10}亚芳基。作为这些亚芳基的具体例，可以列举亚苯基、亚联苯基、亚萘基、亚茚基、亚菲基、亚蒽基等，但不限于此。

[0091] 在本说明书的上下文中，烷基芳基(芳烷基)表示从烷基芳烃中，在不违反化合价的情况下，去除一个氢原子而得的基团。其可以是从烷基芳烃的芳基部分去除一个氢原子而得的基团，由此可以形成烷基芳基(即通过烷基与其他基团连接)；也可以是从烷基芳烃的烷基部分去除一个氢原子而得的基团，由此可以形成芳基烷基(即通过芳基与其他基团连接)。即，本发明的烷基芳基可以是烷基芳基—*，也可以是芳基烷基—*(其中*代表在该基团中可以与其它基团键合的结合端)。。优选的是从芳烷烃的烷基部分去除一个氢原子而得的基团。其中的烷基部分可以是直链烷基。本发明中，烷基芳基可以是上述任意烷基被上述任意芳基取代而得的基团，也可以是上述任意芳基被上述任意烷基取代而得的基团。此时，烷基的碳原子数和芳基的碳原子数分别独立表示。例如，C_{1-6}直链或支链烷基C_{6-10}芳基表示C_{1-6}直链或支链烷基和C_{6-10}芳基键合而成的基团，C_{1-6}直链或支链烷基苯基表示C_{1-6}直链或支链烷基和苯基键合而成的基团。作为烷基芳基的具体例，可以列举苄基、苯乙基、苯丙基、二甲苯基、萘甲基、萘乙基等，但不限于此。

[0092] 但是，本发明中，在未表明芳基的碳原子数(或芳基的碳原子数未知)的情况下，基团前的碳原子数即表示芳基烷基的所有碳原子数。例如C_{13-20}烷基芳基表示烷基和芳基的总碳原子数为13-20。同样地，C_{13-20}芳基烷基芳基表示芳基+烷基+芳基的总碳原子数为13-20，

此时可以看作为芳基烷基被芳基取代，总碳原子数为13-20。

[0093] 在本说明书的上下文中，亚烷基芳基(亚芳烷基)表示从烷基芳烃中，在不违反化合价的情况下，去除两个氢原子而得的基团。优选的是从不同的两个碳原子上分别去除一个氢原子而成的基团，更优选的是从芳烷烃的烷基部分的两个碳原子上分别去除一个氢原子而成的基团。本发明中，亚烷基芳基可以为从上述烷基芳基(芳烷基)中再去除一个氢原子而得的基团。作为亚烷基芳基的具体例，可以列举亚苯基甲基、亚苯基乙基、亚苯基丙基等基团，但不限于此。

[0094] 在本说明书的上下文中，烷氧基表示上述烷基部分与“-O-”连接而得的基团。本发明中，烷氧基可以为C_{1-30}直链或支链烷氧基，C_{1-20}直链或支链烷氧基，C_{1-10}直链或支链烷氧基，C_{1-6}直链或支链烷氧基，C_{1-4}直链或支链烷氧基。作为这些烷氧基的具体例，可以列举甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基和它们的异构体等，但不限于此。

[0095] 在本说明书的上下文中，环烷基表示从环烷烃中，在不违反化合价的情况下，去除一个氢原子而得的基团。本发明中，环烷基可以为C_{3-50}环烷基，C_{3-40}环烷基，C_{3-30}环烷基，C_{3-20}环烷基，C_{3-10}环烷基，C_{3-8}环烷基，C_{3-6}环烷基。

[0096] 在本说明书的上下文中，环烯基表示在上述环烷基的环上具有至少一个碳碳双键的基团。可以具有1、2、3、4个碳碳双键，优选具有1或2个双键。

[0097] 在本说明书的上下文中，环炔基表示在上述环烷基的环上具有至少一个碳碳三键的基团。可以具有1、2、3、4个碳碳三键，优选具有1或2个碳碳三键。

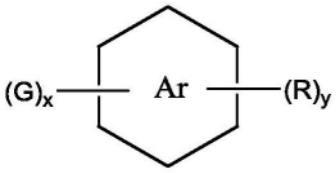
[0098] 在本说明书的上下文中，烯基表示在上述烷基中具有至少一个碳碳双键的基团。可以具有1、2、3、4、5个碳碳双键，优选具有1或2个碳碳双键。烯基的碳原子数最低为2。

[0099] 在本说明书的上下文中，炔基表示在上述烷基中具有至少一个碳碳双键的基团。可以具有1、2、3、4、5个碳碳三键，优选具有1或2个碳碳三键。炔基的碳原子数最低为2。

[0100] 本发明的整数可以为0以上整数，其还可以为0-30的整数，具体而言，其可以是0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20；优选为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10；更优选为0、1、2、3、4、5。

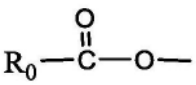
[0101] [酚类衍生物]

[0102] 本发明提供一种酚类衍生物，其结构如式(I)所示：

[0103] 

(I)

[0104] 在式(I)中，x个G基团与环基团Ar键合，y个R基团与环基团Ar键合；

[0105] x个G基团彼此相同或不同，各自独立地选自-OH、和$-OR_0$，其中R_0基团各自独立地选自任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基；x为选自1～10之间的整数；

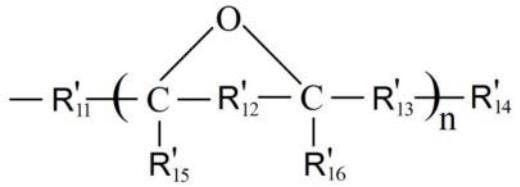
[0106] y个R基团彼此相同或不同，各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代

的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基和式(II)所示的基团，其中至少一个R基团选自式(II)所示的基团；

[0107] $-L-A_m$ (II)

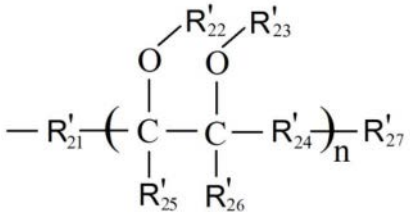
[0108] y个R基团中的L基团各自独立地选自单键、任选被一个或多个取代基团取代的(m+1)价的C_{1-50}烃基和任选被一个或多个取代基团取代的(m+1)价的C_{3-50}杂烃基；y选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数)；

[0109] 式(II)中的m个A基团各自独立地选自式(III)所示的基团、式(IV)所示的基团、式(V)所示的基团、式(VI)所示的基团、式(VII)所示的基团和式(VIII)所示的基团；式(II)中的m各自独立地选自1～10之间的整数；

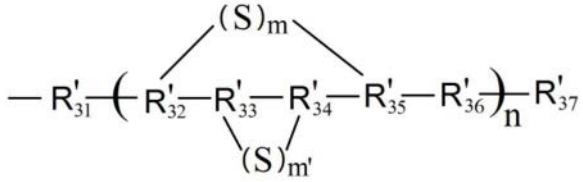


(III),

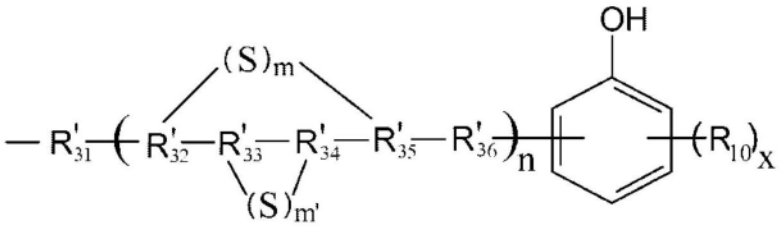
[0110]



(IV),

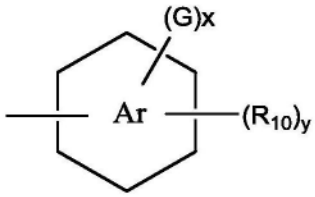


(V),

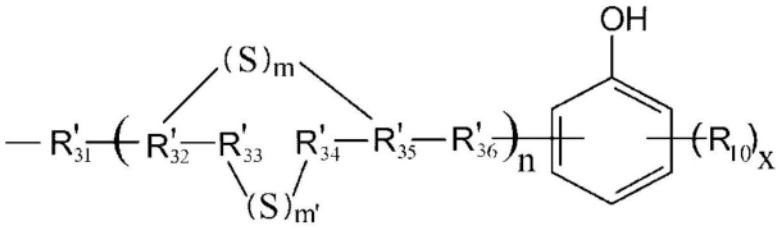


(VI),

[0111]



(VII),



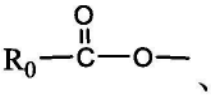
(VIII)

[0112] 在式(III)中,R_{11}'选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基);n个重复单元中的R_{12}'彼此相同或不同,各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基);n个重复单元中的R_{13}'彼此相同或不同,各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基);R_{14}'选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的R_{15}'彼此相同或不同,各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的R_{16}'彼此相同或不同,各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基);n为1～10之间的整数(优选1～3之间的整数);

[0113] 在式(IV)中,基团R_{21}'选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烃基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基);n个重复单元中的各基团R_{22}'、R_{23}'彼此相同或不同,各自独立地选自 $R''-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 和氢(优选各自独立地为 $R''-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$),其中的R"为$C_{1-30}$直链或支链烷基(优选选自$C_{1-20}$直链或支链烷基);在每个重复单元中,基团$R_{22}$'、$R_{23}$'之中至少一个基团为 $R''-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$;n个重复单元中的基团$R_{24}$'彼此相同或不同,各自独立地选自单键和$C_{1-20}$直链或支链的亚烃基(优选各自独立地选自单键和$C_{1-4}$直链或支链的亚烷基);n个重复单元中的各基团$R_{25}$'、$R_{26}$'彼此相同或不同,各自独立地选自氢和$C_{1-20}$直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和$C_{1-4}$直链或支链烷基);基团$R_{27}$'选自氢和$C_{1-20}$直链或支链烃基(优选选自氢和$C_{1-10}$直链或支链烷基);n为正整数(优选1～30之间的正整数,更优选1～5之间的正整数);

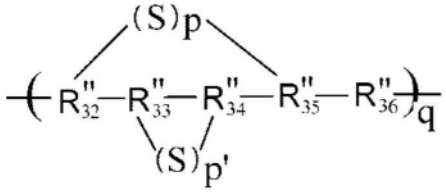
[0114] 在式(V)和式(VI)中,基团R_{31}'各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基);n个重复单元中的基团R_{32}'彼此相同或不同,各

自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{33}'彼此相同或不同,各自独立地选自单键和2价或3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{34}'彼此相同或不同,各自独立地选自单键和2价或3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{35}'彼此相同或不同,各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{36}'彼此相同或不同,各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链亚烷基(优选各自独立地选自单键、C_{1-4}直链或支链亚烷基);基团R_{37}'选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基);n为1～10之间的整数(优选1～3之间的整数);n个重复单元中的m彼此相同或不同,各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数);n个重复单元中的m'彼此相同或不同,各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数);在式(V)、(VI)的每个重复单元中,当m大于0时,m个S原子形成的连接基团与基团R_{32}'、R_{35}'键合;当m'大于0时,m'个S原子形成的连接基团与基团R_{33}'、R_{34}'键合;在式(V)、(VI)的每个重复单元中,当基团R_{33}'为单键时,m'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{33}'的一端与基团R_{32}'键合,当基团R_{34}'为单键时,m'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{34}'的一端与基团R_{35}'键合;式(VI)中,x个R_{10}基团彼此相同或不同,各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基(优选选自氢、C_{1-50}的直链或支链烷基、C_{1-50}的直链或支链烯基、直链或支链C_{3-50}杂烷基和C_{1-50}的直链或支链烷基氧基),x选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数);

[0115] 在式(VII)中,x个G基团彼此相同或不同,各自独立地选自-OH、、$-OR_0$,其中的R_0基团各自独立地选自任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基(优选选自C_{1-50}的直链或支链烷基和直链或支链C_{3-50}杂烷基);x选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数);y选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数);式(VII)中,y个R_{10}基团彼此相同或不同,各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基(优选选自氢、C_{1-50}的直链或支链烷基、C_{1-50}的直链或支链烯基、直链或支链C_{3-50}杂烷基和C_{1-50}的直链或支链烷基氧基),x选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数),y选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数);

[0116] 在式(VIII)中,基团R_{31}'各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基);n个重复单元中的基团R_{32}'彼此相同或不同,各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{33}'彼此相同或不同,各自独立地选自H和2价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自H和2价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{34}'彼此相同或不同,各自独立地选自H和2价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自H和2价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{35}'彼此相同或不同,各自独立地

选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{36}'彼此相同或不同,各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链亚烷基(优选各自独立地选自单键、C_{1-4}直链或支链亚烷基);n个重复单元中的m彼此相同或不同,各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数);n个重复单元中的m'彼此相同或不同,各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数),m+m'＞0;在式(VIII)的每个重复单元中,当m大于0时,m个S原子形成的连接基团与基团R_{32}'、R_{35}'键合;当m'大于0时,m'个S原子形成的连接基团与基团R_{33}'、R_{34}'键合;在式(VIII)的每个重复单元中,当基团R_{33}'为H时,m'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{33}'的一端与基团R_{32}'键合;当基团R_{34}'为H时,m'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{34}'的一端与基团R_{35}'键合;式(VIII)中,x个R_{10}基团彼此相同或不同,各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基(优选选自氢、C_{1-50}的直链或支链烷基、C_{1-50}的直链或支链烯基、直链或支链C_{3-50}杂烷基和C_{1-50}的直链或支链烷基氧基),x选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数);式(VIII)的每个重复单元中,基团R_{31}'、R_{36}'各自独立地可以被式(VIII-1)所示的基团替代;式(VIII)的每个重复单元中,基团R_{32}'、R_{33}'、R_{34}'、R_{35}'可以各自独立地被式(V)所示的基团取代,

[0117] 

(VIII-1)

[0118] 式(VIII-1)中,q个重复单元中的基团R_{32}"彼此相同或不同,各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);q个重复单元中的基团R_{33}"彼此相同或不同,各自独立地选自单键和2价或3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-4}直链或支链烷基);q个重复单元中的基团R_{34}"彼此相同或不同,各自独立地选自单键和2价或3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-4}直链或支链烷基);q个重复单元中的基团R_{35}"彼此相同或不同,各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);q个重复单元中的基团R_{36}"彼此相同或不同,各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链亚烷基(优选各自独立地选自单键、C_{1-4}直链或支链亚烷基);q为1～10之间的整数(优选1～3之间的整数);q个重复单元中的p彼此相同或不同,各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数);q个重复单元中的p'彼此相同或不同,各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数);在式(VIII-1)的每个重复单元中,当p大于0时,p个S原子形成的连接基团与基团R_{32}"、R_{35}"键合;当p'大于0时,p'个S原子形成的连接基团与基团R_{33}"、R_{34}"键合;在式(VIII-1)的每个重复单元中,当基团R_{33}"为单键时,p'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{33}"的一端与基团R_{32}"键合,当基团R_{34}"为单键时,p'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{34}"的一端与基团R_{35}"键合;

[0119] 式(I)中的环基团 

各自独立地选自(x+y)价的$C_{3\sim20}$环烷基(优选$C_{3\sim6}$环烷

基,更优选环戊基、环己基)和(x+y)价的$C_{6\sim20}$芳基(优选$C_{6\sim14}$芳基,更优选苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基);

[0120] 式(VII)中的环基团

各自独立地选自(x+y+1)价的$C_{3\sim20}$环烷基(优选$C_{3\sim6}$环烷基,更优选环戊基、环己基)、(x+y+1)价的$C_{6\sim20}$芳基(优选$C_{6\sim14}$芳基,更优选苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基);

[0121] 上述的"取代基团"选自C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、C_{6-10}芳基、羟基、氨基、巯基和卤素原子。

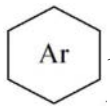
[0122] 在本发明的一个实施方式中,G基团中的R_0基团选自C_{1-50}的直链或支链烷基和直链或支链C_{3-50}杂烷基。在本发明的一个实施方式中,G基团中的R_0基团选自C_{1-30}的直链或支链烷基。在本发明的一个实施方式中,G基团中的R_0基团选自C_{1-10}的直链或支链烷基。在本发明的一个实施方式中,G基团中的R_0基团选自C_{1-4}的直链或支链烷基。

[0123] 在本发明的一个实施方式中,式(I)中的x为1～5之间的整数。

[0124] 在本发明的一个实施方式中,式(I)中的R各自独立地优选选自氢、C_{1-50}的直链或支链烷基、C_{1-50}的直链或支链烯基、直链或支链C_{3-50}杂烷基、C_{1-50}的直链或支链烷基氧基和式(II)所示的基团,其中至少一个R基团选自式(II)所示的基团。

[0125] 在本发明的一个实施方式中,L基团优选选自单键、(m+1)价的C_{1-50}的直链或支链烷基和(m+1)价的直链或支链C_{3-50}杂烷基。在本发明的一个实施方式中,L基团优选选自单键、(m+1)价的C_{1-20}的直链或支链烷基。在本发明的一个实施方式中,L基团优选选自单键、(m+1)价的C_{1-4}的直链或支链烷基。

[0126] 在本发明的一个实施方式中,式(II)中的m优选1～5之间的整数。

[0127] 在本发明的一个实施方式中,式(I)和式(VII)中的环基团

各自独立地选自$C_{3\sim6}$环烷基团和$C_{6\sim14}$芳基基团,优选各自独立地选自环己烷基团和苯环基团。

[0128] 在本发明的一个实施方式中,式(I)中x为1,y为1,G基团与R基团相间。换言之,以G基团为基准,R基团位于间位。

[0129] 在本发明的一个实施方式中,式(I)中x为1,y为2,G基团与一个R基团相邻,G基团与另一R基团相间。换言之,以G基团为基准,一个R基团位于邻位,一个R基团位于间位。优选的是,两个R基团相对(各自处于对位)。

[0130] 本发明中,在式(V)、式(VI)和式(VIII)的每个重复单元中,基团$(S)_m$、$(S)_{m'}$、$(S)_p$、$(S)_{p'}$、R_{32}'、R_{33}'、R_{34}'、R_{35}'、R_{32}"、R_{33}"、R_{34}"、R_{35}"符合成键规则。

[0131] 在本发明的一个实施方式中,在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中,当m大于0时,m个S原子形成的连接基团与基团R_{32}'、R_{35}'键合;当m'大于0时,m'个S原子形成的连接基团与基团R_{33}'、R_{34}'键合。在本发明的一个实施方式中,在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中,当基团R_{33}'为单键时,m'个S原子形成的连接基团与基团R_{33}'连接的一端与基团R_{32}'键合,当基团R_{34}'为单键时,m'个S原子形成的连接基团与基团R_{34}'连接的一端与基团R_{35}'键合。

[0132] 在本发明的一个实施方式中,在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中,当m为0

时，没有S原子与基团R_{32}'、R_{35}'键合；当m'为0时，没有S原子与基团R_{33}'、R_{34}'键合。在本发明的一个实施方式中，在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中，当基团R_{33}'非单键时，m'个S原子形成的连接基团与基团R_{33}'键合，当基团R_{34}'非单键时，m'个S原子形成的连接基团与基团R_{34}'键合。

[0133] 在本发明的一个实施方式中，在式(V)、式(VI)和式(VIII)所示的每个重复单元中，m个S原子与基团R_{32}'、R_{35}'键合指的是m个S原子的端部S原子(或仅存的一个S原子)与基团R_{32}'、R_{35}'键合(当m为1时，仅存在一个S原子，此时这个S原子与基团R_{32}'、R_{35}'键合)；m'个S原子与基团R_{33}'、R_{34}'键合指的是m'个S原子的端部S原子(或仅存的一个S原子)与基团R_{33}'、R_{34}'键合(当m'为1时，仅存在一个S原子，此时这个S原子与基团R_{33}'、R_{34}'键合)。

[0134] 在本发明的一个实施方式中，在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中，当基团R_{33}'、R_{34}'非单键、m'大于0时，m'个S原子形成的连接基团与基团R_{33}'、R_{34}'键合，R_{33}'、R_{34}'各自独立地选自3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自3价的C_{1-4}直链或支链烷基)。在本发明的一个实施方式中，在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中，当基团R_{33}'、R_{34}'非单键、m'为0时，没有S原子与基团R_{33}'、R_{34}'键合，R_{33}'、R_{34}'各自独立地选自2价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价的C_{1-4}直链或支链烷基)。

[0135] 在本发明的一个实施方式中，在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中，当基团R_{33}'、R_{34}'非单键、m大于0时，R_{32}'、R_{35}'各自独立地选自3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自3价的C_{1-4}直链或支链烷基)。在本发明的一个实施方式中，在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中，当基团R_{33}'、R_{34}'非单键、m为0时，R_{32}'、R_{35}'各自独立地选自2价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价的C_{1-4}直链或支链烷基)。

[0136] 在本发明的一个实施方式中，在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中，当基团R_{33}'为单键、R_{34}'非单键、m'大于0时，m'个S原子形成的连接基团与基团R_{32}'、R_{34}'键合，R_4'选自3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自3价的C_{1-4}直链或支链烷基)。在本发明的一个实施方式中，在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中，当基团R_{33}'为单键、R_{34}'非单键、m'为0时，没有S原子与基团R_{34}'键合，R_{34}'选自2价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价的C_{1-4}直链或支链烷基)。

[0137] 在本发明的一个实施方式中，在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中，当基团R_{33}'为单键、R_{34}'非单键、m大于0、m'大于0时，R_{32}'选自4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自4价的C_{1-4}直链或支链烷基)，R_{35}'选自3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自3价的C_{1-4}直链或支链烷基)。在本发明的一个实施方式中，在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中，当基团R_{33}'为单键、R_{34}'非单键、m为0、m'大于0时，R_{32}'选自3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自3价的C_{1-4}直链或支链烷基)，R_{35}'选自2价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自2价的C_{1-4}直链或支链烷基)。

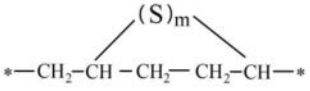
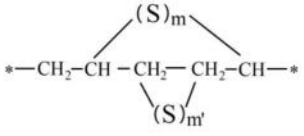
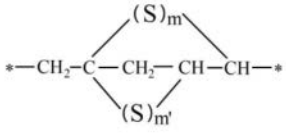
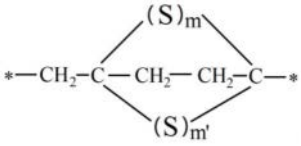
[0138] 在本发明的一个实施方式中，在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中，当基团R_{33}'非单键、R_{34}'为单键、m'大于0时，m'个S原子与基团R_{33}'、R_{35}'键合，R_{33}'选自3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自3价的C_{1-4}直链或支链烷基)。在本发明的一个实施方式中，在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中，当基团R_{33}'非单键、R_{34}'为单键、m'为0时，没有S原子与基团R_{33}'键合，R_{33}'选自2价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价的C_{1-4}直链或支链烷基)。

[0139] 在本发明的一个实施方式中，在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中，当基团R_{33}'非单键、R_{34}'为单键、m大于0、m'大于0时，R_{32}'选自3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自3价的C_{1-4}直链或支链烷基)，R_{35}'选自4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自4价的C_{1-4}直链或支链烷基)。在本发明的一个实施方式中，在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中，当基团R_{33}'非单键、R_{34}'为单键、m为0、m'大于0时，R_{32}'选自2价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自2价的C_{1-4}直链或支链烷基)，R_{35}'选自3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自3价的C_{1-4}直链或支链烷基)。

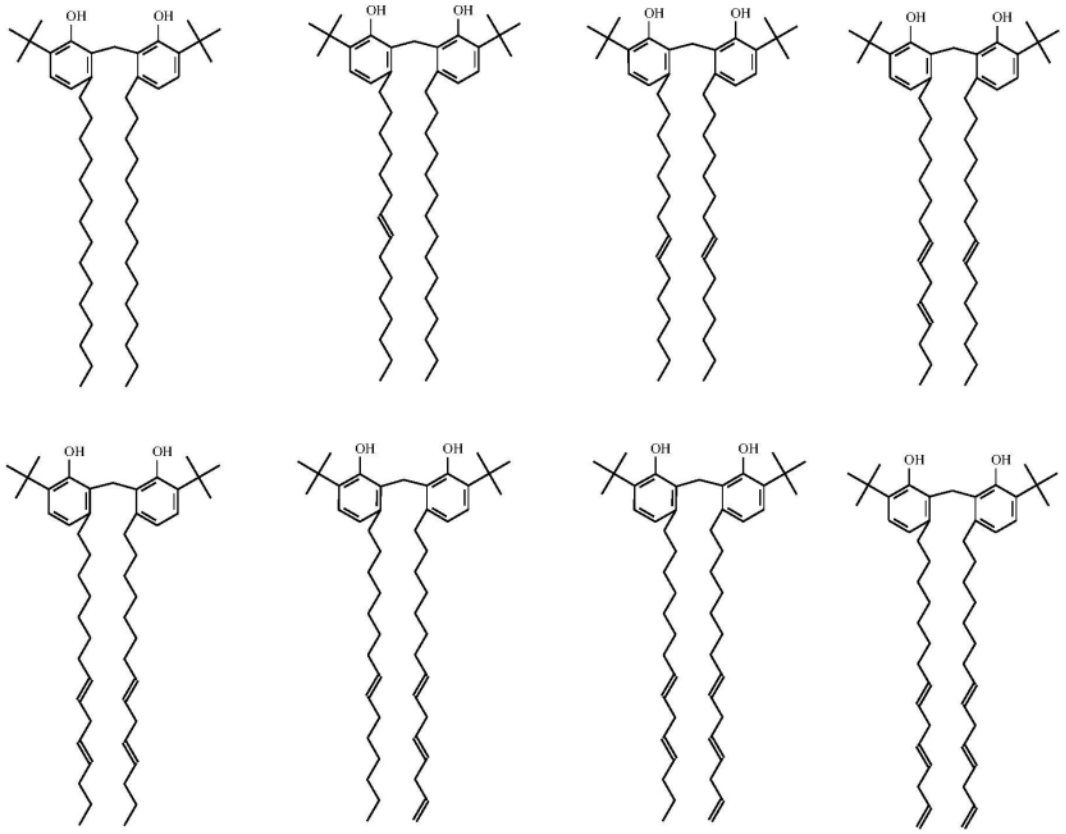
[0140] 在本发明的一个实施方式中，在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中，当基团R_{33}'、R_{34}'均为单键、m'大于0时，m'个S原子形成的连接基团与基团R_{32}'、R_{35}'键合，此时当m大于0时，R_{32}'、R_{35}'各自独立地选自4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自4价的C_{1-4}直链或支链烷基)，此时当m为0时，R_{32}'、R_{35}'各自独立地选自3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自3价的C_{1-4}直链或支链烷基)。

[0141] 在本发明的一个实施方式中，在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中，当基团R_{33}'、R_{34}'均为单键、m'为0、m大于0时，R_{32}'、R_{35}'各自独立地选自3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自3价的C_{1-4}直链或支链烷基)。在本发明的一个实施方式中，在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中，当基团R_{33}'、R_{34}'均为单键、m'为0、m为0时，R_{32}'、R_{35}'各自独立地选自2价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价的C_{1-4}直链或支链烷基)。

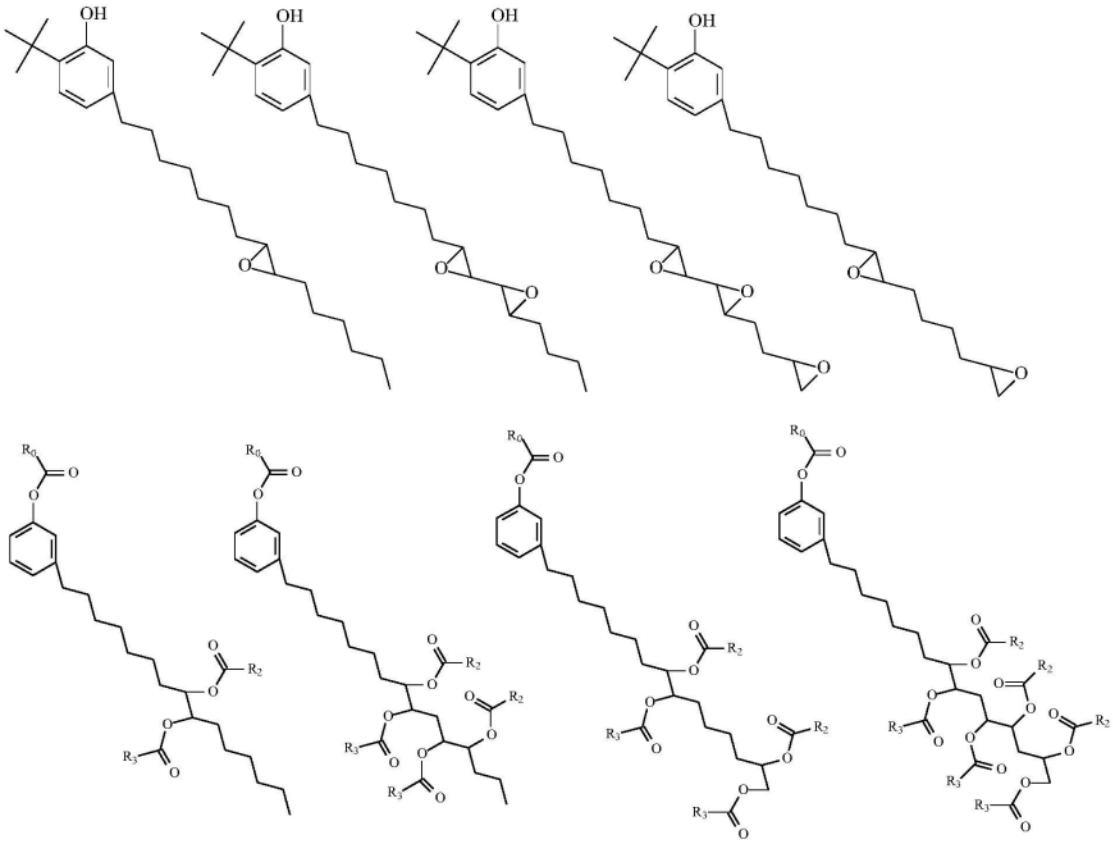
[0142] 在本发明的一个实施方式中，在式(V)和式(VI)所示的每个重复单元中，举例来说，可以形成的结构包括：*-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-*、


、

、

、

但并不限于此。

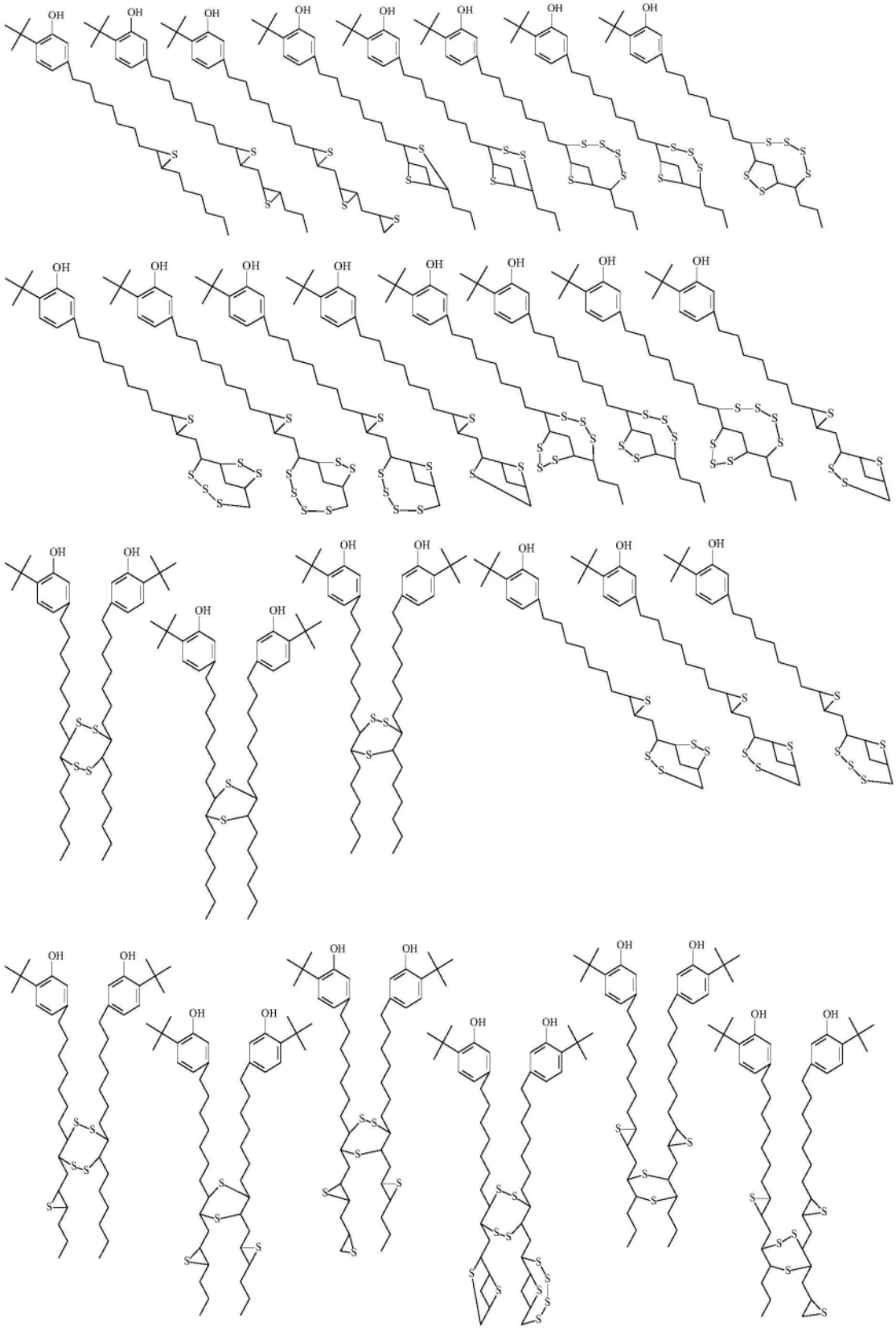
[0143] 在本发明的一个实施方式中，本发明的酚类衍生物为选自以下的具体化合物或其任意比例的混合物：

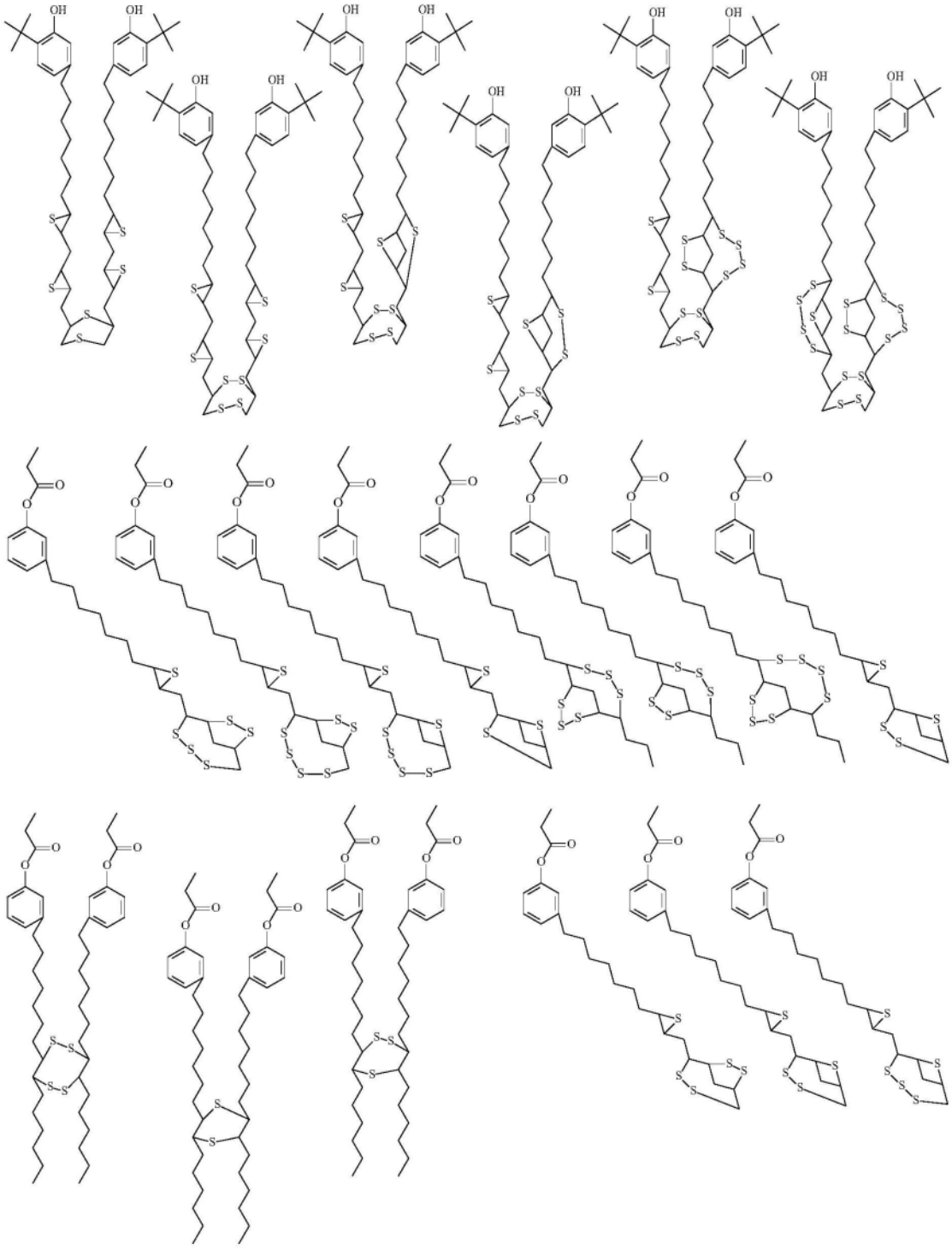


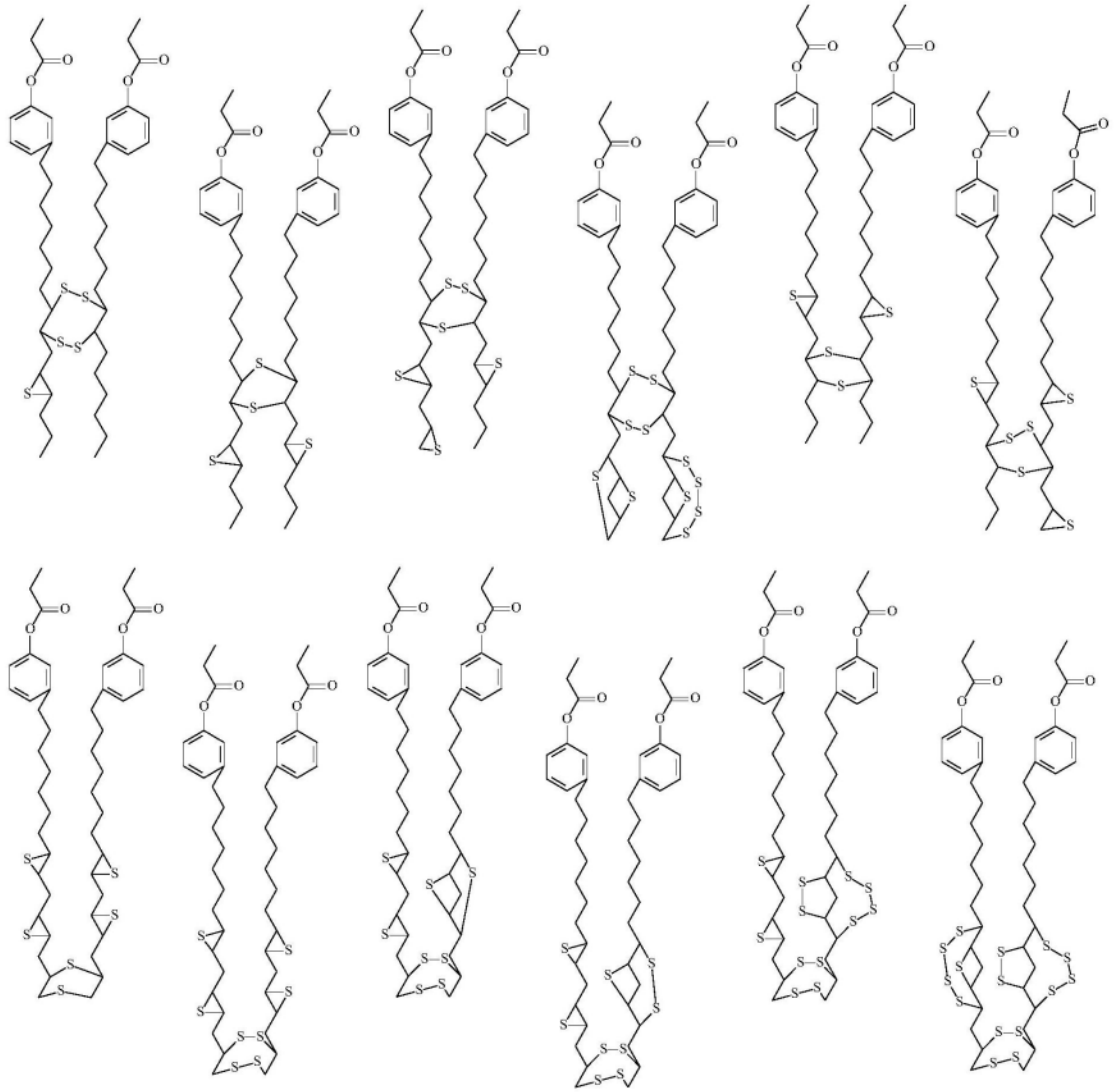
[0144]

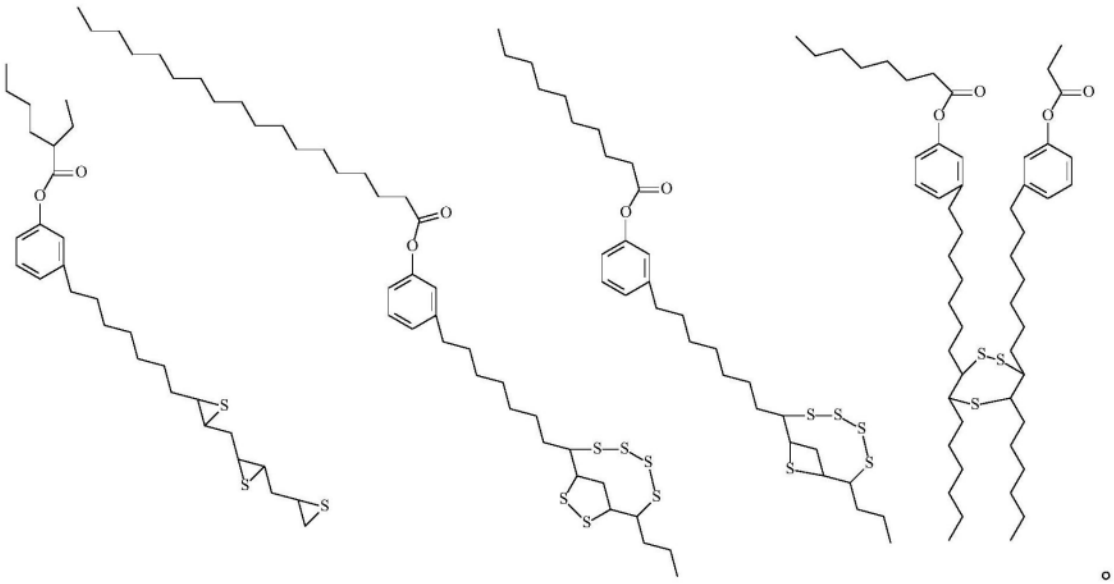


[0145]

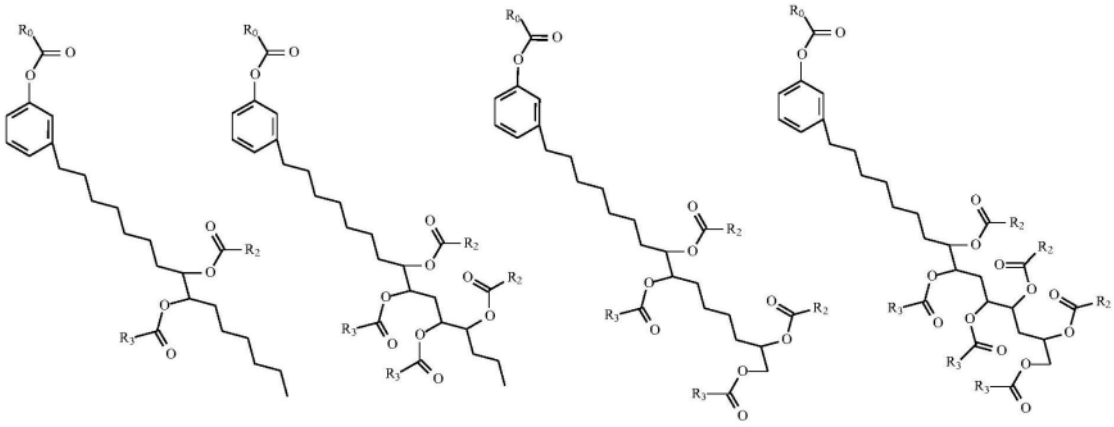


[0146] 

[0147] 



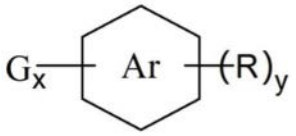
[0148] 在本发明的一个实施方式中，下式所示的结构中，

[0149] 

[0150] R_0、R_2和R_3的定义如上所述(优选的是,R_0为乙基,R_2各自独立地选自C_2～C_{18}的烷基,R_3各自独立地选自C_2～C_{18}的烷基)。

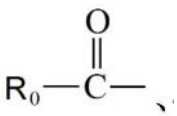
[0151] 本发明酚类衍生物可以是单一的酚类衍生物,也可以是符合上述通式(I)的多种酚类衍生物任意比例的混合物。这种情况下,不论是单一化合物,还是化合物的混合物都包含在本发明的范围之内。

[0152] 在本发明的一个实施方式中,本发明的酚类衍生物的结构如式(I)所示:

[0153] 

(I)

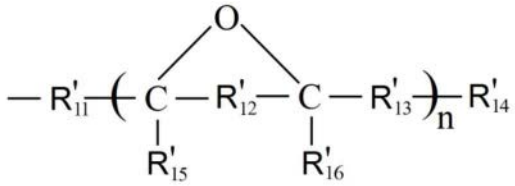
[0154] 在式(I)中,x个G基团与环基团Ar键合,y个R基团与环基团Ar键合;

[0155] x个G基团彼此相同或不同,各自独立地选自-OH、、$-OR_0$,其中的R_0基团选自任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基(优选选自C_{1-50}的直链或支链烷基和直链或支链C_{3-50}杂烷基);x选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数);

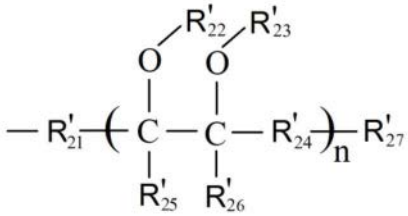
[0156] y个R基团彼此相同或不同,各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷基氧基(优选选自氢、C_{1-50}的直链或支链烷基、直链或支链C_{3-50}杂烷基、C_{1-50}的直链或支链烷基氧基)、式(II)所示的基团,其中至少一个R基团选自式(II)所示的基团;

[0157] $-L-A_m$ (II)

[0158] y个R基团中的L基团各自独立地选自单键、任选被一个或多个取代基团取代的m+1价的C_{1-50}烃基和任选被一个或多个取代基团取代的(m+1)价的C_{3-50}杂烃基(优选选自单键、(m+1)价的C_{1-50}的直链或支链烷基和(m+1)价的直链或支链C_{3-50}杂烷基);y选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数);式(II)中的m个A基团各自独立地选自式(III)所示的基团、式(IV)所示的基团、式(V)所示的基团、式(VI)所示的基团、式(VII)所示的基团;式(II)中的m各自独立地选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数);

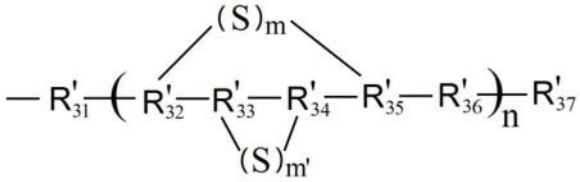


(III),

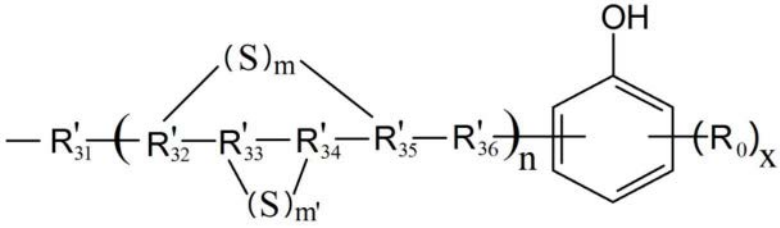


(IV),

[0159]

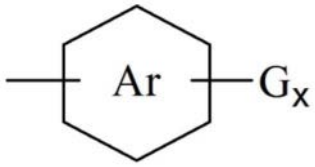


(V),



(VI),

[0160]



(VII),

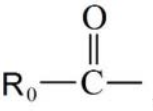
[0161] 在式(III)中,R_{11}'选自单键、C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基);n个重复单元中的R_{12}'彼此相同或不同,各自独立地选自单键、C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键、C_{1-4}直链或支链的亚烷基);n个重复单元中的R_{13}'彼此相同或不同,各自独立地选自单键、C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键、C_{1-4}直链或支链的亚烷基);R_{14}'选自氢、C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的R_{15}'彼此相同或不同,各自独立地选自氢、C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的R_{16}'彼此相同或不同,各自独立地选自氢、C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基);n为1～10之间的整数(优选1～3之间的整数);

[0162] 在式(IV)中,基团R_{21}'选自单键、C_{1-20}直链或支链的亚烃基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基);n个重复单元中的各基团R_{22}'、R_{23}'彼此相同或不同,各自独立地选自氢(优选各自独立地选自 、),其中的R"选自C_{1-30}直链或支链烷基(优选选

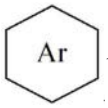
自C_{1-20}直链或支链烷基)；在每个重复单元中，基团R_{22}'、R_{23}'之中至少一个基团选自；

n个重复单元中的基团R_{24}'彼此相同或不同，各自独立地选自单键、C_{1-20}直链或支链的亚烃基(优选各自独立地选自单键、C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；n个重复单元中的各基团R_{25}'、R_{26}'彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基)；基团R_{27}'选自氢、C_{1-20}直链或支链烃基(优选选自氢、C_{1-10}直链或支链烷基)；n为正整数(优选1～30之间的正整数，更优选1～5之间的正整数)；

[0163] 在式(V)和式(VI)中，基团R_{31}'各自独立地选自单键、C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；n个重复单元中的基团R_{32}'彼此相同或不同，各自独立地选自任选被式(V)基团取代的2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自任选被式(V)基团取代的2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基)；n个重复单元中的基团R_{33}'彼此相同或不同，各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-4}直链或支链烷基)；n个重复单元中的基团R_{34}'彼此相同或不同，各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-4}直链或支链烷基)；n个重复单元中的基团R_{35}'彼此相同或不同，各自独立地选自任选被式(V)基团取代的2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自任选被式(V)基团取代的2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基)；n个重复单元中的基团R_{36}'彼此相同或不同，各自独立地选自单键、C_{1-20}直链或支链亚烷基(优选各自独立地选自单键、C_{1-4}直链或支链亚烷基)；基团R_{37}'选自氢、C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基)；n为1～10之间的整数(优选1～3之间的整数)；n个重复单元中的m彼此相同或不同，各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数)；n个重复单元中的m'彼此相同或不同，各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数)；在式(V)、(VI)的每个重复单元中，当m大于0时，m个S原子与基团R_2'、R_5'键合；当m'大于0时，m'个S原子与基团R_3'、R_4'键合；在式(V)、(VI)的每个重复单元中，当基团R_3'为单键时，m'个S原子与基团R_2'键合，当基团R_4'为单键时，m'个S原子与基团R_5'键合；

[0164] 在式(VII)中，x个G基团彼此相同或不同，各自独立地选自-OH、、$-OR_0$，

其中的R_0基团选自任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基(优选选自C_{1-50}的直链或支链烷基和直链或支链C_{3-50}杂烷基)；x选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数)；

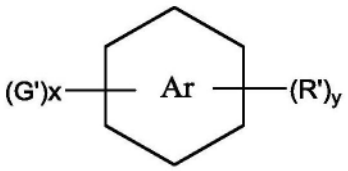
[0165] 式(I)和式(VII)中的环基团

各自独立地选自(x+y)价的$C_{3\sim20}$环烷基(优选$C_{3\sim6}$环烷基，更优选环戊基、环己基)、(x+y)价的$C_{6\sim20}$芳基(优选$C_{6\sim14}$芳基，更优选苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基)、(x+y)价的$C_{13\sim20}$芳基烷基芳基(优选$C_{13\sim18}$芳基烷基芳基，更优选苄基苯基、苯基乙基苯基、苯基甲基萘基、苯基乙基萘基)。

[0166] [酚类衍生物的制备方法]

[0167] 本发明提供酚类衍生物的制备方法，其包括使通式(I')所示的化合物进行环氧化反应、硫化反应和偶联反应中的至少一种反应的第一步骤，和进行任选的酯化反应、任选的

烷基化反应和任选的氢化反应中的一个或多个反应的第二步骤；

[0168] 

(I')

[0169] 在式(I')中，x个G'基团与环基团Ar键合，y个R'基团与环基团Ar键合；

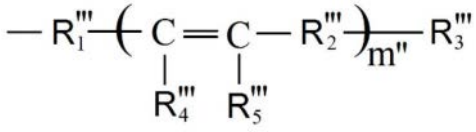
[0170] x个G'基团彼此相同或不同，各自独立地选自-OH和H，其中至少一个G'基团为-OH；x为选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数)；

[0171] y个R'基团彼此相同或不同，各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷基氧基和式(II')所示的基团(优选选自氢、C_{1-50}的直链或支链烷基、直链或支链C_{3-50}杂烷基、C_{1-50}的直链或支链烷基氧基和式(II')所示的基团)，其中至少一个R'基团选自式(II')所示的基团；

[0172] $-L-A'_m$ (II')

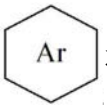
[0173] y个R'基团中的L基团各自独立地选自单键、任选被一个或多个取代基团取代的(m+1)价的C_{1-50}烃基和任选被一个或多个取代基团取代的(m+1)价的C_{3-50}杂烃基(优选选自单键、(m+1)价的C_{1-50}的直链或支链烷基和(m+1)价的直链或支链C_{3-50}杂烷基)；y选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数)；

[0174] 式(II')中的m个A'基团各自独立地选自式(III')所示的基团；式(II')中的m各自独立地选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数)；

[0175] 

(III')

[0176] 其中基团R_1"'选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；m"个重复单元中的基团R_2"'彼此相同或不同，各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；基团R_3"'选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；m"个重复单元中的基团R_4"'彼此相同或不同，各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；m"个重复单元中的基团R_5"'彼此相同或不同，各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；m"为1～10之间的整数(优选1～5之间的整数，更优选1～3之间的整数)；

[0177] 环基团  选自(x+y)价的$C_{3\sim20}$环烷基(优选$C_{3\sim6}$环烷基，更优选环戊基、环己基)和(x+y)价的$C_{6\sim20}$芳基(优选$C_{6\sim14}$芳基，更优选苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基)；

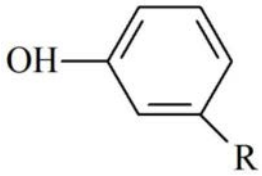
[0178] 上述的"取代基团"选自C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、C_{6-10}芳基、羟基、氨基、巯基和卤素原子。

[0179] 在本发明的一个实施方式中，在第一步骤的环氧化反应后还包括水解反应。按照前述任一方面所述的酚类衍生物的制备方法，其中，在水解反应步骤后进行第二步骤的酯

化反应。

[0180] 在本发明的一个实施方式中，酚类衍生物的制备方法还可以包括，进行与第一步骤的各反应不同的选自环氧化反应、硫化反应和偶联反应中的至少一种反应的第三步骤。

[0181] 在本发明的一个实施方式中，本发明通式(X)所示的酚化合物优选来源于作为天然植物产物的腰果油的腰果酚，其结构为：

[0182] 

[0183] 其中，R为$C_{15}H_{31+x}$，x为0，-2，-4或-6。在本发明的一个实施方式中，R表示的$C_{15}H_{31+x}$的长链上不含有不饱和双键。在本发明的一个实施方式中，R表示的$C_{15}H_{31+x}$的长链上含有1个不饱和双键。在本发明的一个实施方式中，R表示的$C_{15}H_{31+x}$的长链上含有2个不饱和双键。在本发明的一个实施方式中，R表示的$C_{15}H_{31+x}$的长链上含有3个不饱和双键。在本发明的一个实施方式中，R表示的$C_{15}H_{31+x}$的长链为含有0-3个烯键的15个碳的碳链，其中8位、11位和14位上分别可能出现烯键。

[0184] 在本发明的一个实施方式中，当进行第二步骤的任选的酯化反应、任选的烷基化反应和任选的氢化反应中的一个或多个反应时，可以先使通式(I')所示的化合物进行第一步骤的环氧化反应、硫化反应和偶联反应中的至少一种反应后，再进行第二步骤的任选的酯化反应、任选的烷基化反应和任选的氢化反应中的一个或多个反应，也可以先使通式(I')所示的化合物进行第二步骤的任选的酯化反应、任选的烷基化反应和任选的氢化反应中的一个或多个反应后，再第一步骤的环氧化反应、硫化反应和偶联反应中的至少一种反应。

[0185] 即，本发明的酚类衍生物的制备方法中，任选的酯化反应步骤、任选的烷基化反应步骤、任选的氢化反应步骤中的一种或多种步骤(第一步骤)和选自偶联反应步骤、环氧化反应步骤、硫化反应步骤中的至少一种步骤(第二步骤之间)并无顺序限制，可以根据需要任意地调整。并且，在第一步骤中，若进行多步反应，则任选的酯化反应步骤、任选的烷基化反应步骤、任选的氢化反应步骤也无顺序限制，可以根据需要任意地调整。。并且，在第二步骤中，若进行多步反应，则偶联反应步骤、环氧化反应步骤、硫化反应步骤也无顺序限制，可以根据需要任意地调整。本领域技术人员可以理解的是，在尽可能地减少副反应的情况下，调整上述各反应步骤的顺序。

[0186] 在本发明的一个实施方式中，本发明酚类衍生物的制备方法还可以包括，进行与第一步骤的各反应不同的选自环氧化反应、硫化反应和偶联反应中的至少一种反应的第三步骤。该第三步骤可以在第一步骤之后、第二步骤之前进行，还可以在第一步骤和第二步骤之后进行。

[0187] 根据本发明的酚类衍生物的制备方法，所述环氧化反应是将式(I')所示化合物中的-C＝C-与环氧化剂反应，或者将式(I')所示化合物进行第二步骤的任选的酯化反应、任选的烷基化反应和任选的氢化反应中的一个或多个反应之后的产物(以下也称为第二步骤的产物)与环氧化剂反应。所述环氧化反应使环氧化剂与碳碳双键(烯键)发生亲电加成反应，以生成环氧基团。当分子内有1个碳碳双键时产生单环氧基团，当分子中有2个以上碳碳

双键时，根据反应条件、反应物的摩尔比等可以产生单环氧基团和/或2个以上的环氧基团，这种情况下，所生成的环氧化物可以是单环氧基团位于不同位置的环氧化物的混合物，也可以是分子中具有不同数目的环氧基团的环氧化物的混合物，还可以是以上两种情况的混合物。可以将式(I')所示化合物或任意步骤的产物中全部的-C=C-与环氧化剂反应，也可以将式(I')所示化合物或任意步骤的产物中部分的-C=C-与环氧化剂反应。

[0188] 根据本发明的制备方法，所述环氧化剂可以使用本领域中公知的可用于环氧化反应的环氧化剂。所述环氧化剂优选过氧化物，例如可以是选自双氧水、过氧化甲酸、过氧乙酸、过氧磺酸、间氯过氧苯甲酸、叔丁基过氧化氢、过氧乙酸叔丁酯、过氧化甲基乙基酮、过氧化二苯甲酰和过氧化环己酮中的一种或多种。

[0189] 根据本发明的制备方法，在所述环氧化反应中，以所述式(I')所示化合物或任意步骤的产物计，所述式(I')所示化合物或第二步骤的产物与环氧化剂之间的摩尔比根据所要形成的环氧基团的数目而异，优选为1:1～10，更优选1:2～5。所述环氧化反应的条件可以是本领域公知的环氧化条件，例如反应温度为0℃～100℃，优选10℃～80℃。通常来说，反应时间越长，转化率越高，综合反应的转化率与反应的经济性，反应的时间一般为0.5～10h，优选3～5h。

[0190] 根据本发明的制备方法，在所述环氧化反应中可以加入催化剂，也可以不加入催化剂，优选加入催化剂。所述催化剂可以使用本领域中公知的可用于环氧化反应的催化剂，所述催化剂优选无机酸，例如可以为选自硫酸、盐酸、磷酸、硝酸、杂多酸和固体酸中的一种或多种。所述催化剂的质量没有特别限定，通常为式(I')所示化合物或第二步骤的产物的质量的0.01％～3％，优选0.2％～0.6％。根据本发明的酚类衍生物的制备方法，所述硫化反应是将式(I')所示化合物中的-C=C-与硫化剂反应，或者将式(I')所示化合物进行第二步骤的任选的酯化反应、任选的烷基化反应和任选的氢化反应中的一个或多个反应之后的产物(以下也称为第二步骤的产物)与硫化剂反应。所述硫化反应使硫化剂与碳碳双键(烯键)发生亲电加成反应，以生成硫环基团。当分子内有1个碳碳双键时产生单硫环基团，分子中有2个以上碳碳双键时，根据反应条件、反应物的摩尔比等可以生成单硫环基团和/或2个以上硫环基团，还可以在不同分子的C=C双键间反应，通过硫连接基团，将两个分子连接。这种情况下，所生成的硫环化物可以是单硫环基团位于不同位置的硫环化物的混合物，也可以是分子中具有不同数目的硫环基团的硫环化物的混合物，还可以是以上情况的混合物。可以将式(I')所示化合物或第二步骤的产物中全部的-C=C-与硫化剂反应，也可以将式(I')所示化合物或第二步骤的产物中部分的-C=C-与硫化剂反应。

[0191] 根据本发明的制备方法，所述硫化剂可以使用本领域中公知的可用于环硫化反应的硫化剂。所述硫化剂优选为无机硫化剂和/或有机硫化剂，所述无机硫化剂可以是选自硫磺、Na_2S、K_2S、ZnS、H_2S和SCl中的一种或多种；所述有机硫化剂可以是选自二叔丁基硫化物(DBPS)、二甲基二硫化物(DMDS)、二甲基硫化物(DMS)、乙基硫醇(EM)、正丁基硫醇(NBM)和叔壬基多硫化物(TNPS)中的一种或多种；所述硫化剂更优选为硫磺、Na_2S和硫醇中的一种或多种。

[0192] 根据本发明的制备方法，在所述硫化反应中，以所述式(I')所示化合物或任意步骤的产物计，所述式(I')所示化合物或第二步骤的产物与硫化剂之间的反应摩尔比根据所要形成的硫环基团的数目而异，优选为1:1～6，更优选1:2～4。所述硫化反应的条件可以是

本领域公知的硫化条件，例如反应温度为100℃～240℃，优选140℃～190℃。通常来说，反应时间越长，转化率越高，综合反应的转化率与反应的经济性，反应的时间一般为0.5～10h，优选3～5h。

[0193] 根据本发明的制备方法，在所述硫化反应中可以加入催化剂，也可以不加入催化剂，优选加入催化剂。所述催化剂可以使用本领域中公知的可用于硫化反应的催化剂，所述催化剂优选选自$C_{1\sim6}$的有机胺和无机碱，例如可以为选自甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、丁胺、戊胺、己胺、氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锌、氧化钠、氧化钾、氧化锌、碳酸钠、碳酸钾和碳酸锌中的一种或多种。所述催化剂的质量没有特别限定，通常为式(I')所示化合物或第二步骤的产物的质量的0.01％～10％，优选0.1％～5％。

[0194] 根据本发明的酚类衍生物的制备方法，所述偶联反应是使式(I')所示化合物与偶联剂反应，或者将式(I')所示化合物进行第一步骤的环氧化反应、硫化反应中的至少一种反应和/或第二步骤的任选的酯化反应、任选的烷基化反应和任选的氢化反应中的一个或多个反应之后的产物(以下也称为任意步骤的产物)与偶联剂反应。

[0195] 根据本发明的制备方法，所述偶联剂可以使用本领域中公知的可用于偶联反应的偶联剂。所述偶联剂优选C_1～C_6醛。C_1～C_6醛是指具有1-6个碳原子的醛，其可以选自甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛或己醛等。在所述偶联反应中，以所述式(I')所示化合物或任意步骤的产物计，所述式(I')所示化合物或任意步骤的产物与偶联剂之间的摩尔比优选1～10:1(更优选2～5:1)。偶联反应的条件可以是本领域公知的偶联条件，例如反应温度优选20℃～120℃，更优选50℃～100℃。一般来说，反应的时间越长越好，通常优选0.5～10h，最优选3～5h。

[0196] 根据本发明的制备方法，偶联反应中可以加入催化剂，也可以不加入催化剂，优选加入催化剂。所述催化剂优选酸性催化剂或碱性催化剂。所述酸性催化剂可以为选自硫酸、盐酸、硝酸和磷酸中的一种或多种(优选硫酸)。所述碱性催化剂可以为选自碱金属和/或碱土金属的氢氧化物，可以为选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钙和氢氧化钡中的一种或多种(优选氢氧化钠)。所述催化剂的加入量优选为式(I')所示化合物或任意步骤的产物的质量的0.1％～10％，更优选0.8％～2％。

[0197] 根据本发明的酚类衍生物的制备方法，所述烷基化反应是使式(I')所示化合物中存在的环基团上的羟基的邻对位的氢与烷基化剂反应，或者将式(I')所示化合物进行第一步骤的环氧化反应、硫化反应和偶联反应中的至少一种反应和/或进行第二步骤的任选的酯化反应和任选的氢化反应中的一个或多个反应之后的产物(以下也称为任意步骤的产物)中存在的环基团上的羟基的邻对位的氢与烷基化剂反应。

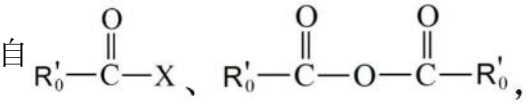
[0198] 根据本发明的制备方法，所述烷基化剂可以使用本领域中公知的可用于烷基化反应的烷基化剂。所述烷基化剂优选选自卤代烃、脂肪醇和烯烃中的一种或多种，更优选为卤代烷和/或烯烃，例如可以为选自叔丁基氯、叔丁基溴、异丁烯和异丙烯中的一种或多种。在所述烷基化反应中，以所述式(I')所示化合物或任意步骤的产物计，所述式(I')所示化合物或任意步骤的产物与烷基化剂之间的摩尔比优选1:1～5(更优选1:1～2.5)。烷基化反应的条件可以是本领域公知的烷基化条件，例如反应温度优选20℃～100℃，更优选40℃～80℃。通常来说，反应时间越长，转化率越高，综合反应的转化率与反应的经济性，反应的时间优选0.5h～10h，更优选3h～5h。

[0199] 在所述烷基化反应中可以加入催化剂，也可以不加入催化剂，优选加入催化剂。所述催化剂包括金属氯化物、无机酸、有机酸和路易斯酸中的一种或多种，优选为选自金属氯化物、无机酸，例如可以为选自氯化锌、氯化铝、氯化锡、浓硫酸、浓盐酸、浓硝酸、三氟化硼和杂多酸中的一种或多种。所述催化剂的质量优选为式(I')所示化合物或任意步骤的产物的质量的0.1%～10%，更优选1%～6%。

[0200] 根据本发明的酚类衍生物的制备方法，所述氢化反应是使式(I')所示化合物中的不饱和键(-C=C-)与氢化剂反应，或者将式(I')所示化合物进行第一步骤的环氧化反应、硫化反应和偶联反应中的至少一种反应和/或进行第二步骤的任选的酯化反应和任选的烷基化反应中的一个或多个反应之后的产物(以下也称为任意步骤的产物)中存在的不饱和键(-C=C-)与氢化剂反应。

[0201] 根据本发明的制备方法，所述氢化剂可以使用本领域中公知的可用于氢化反应的氢化剂。所述氢化剂优选为氢气。在所述氢化反应中，以所述式(I')所示化合物或任意步骤的产物计，所述式(I')所示化合物或任意步骤的产物与氢化剂之间的摩尔比优选1:1～10(更优选1:2～5)。氢化反应的条件可以是本领域公知的氢化条件，例如反应温度优选60℃～260℃，更优选180℃～220℃。

[0202] 根据本发明的酚类衍生物的制备方法，所述酯化反应是将式(I')所示化合物中环基团上的羟基与酯化剂反应，或者将式(I')所示化合物进行第一步骤的环氧化反应、硫化反应和偶联反应中的至少一种反应和/或进行第二步骤的任选的烷基化反应和任选的氢化反应中的一个或多个反应之后的产物(以下也称为任意步骤的产物)与酯化剂反应。

[0203] 根据本发明的制备方法，所述酯化剂可以使用本领域中公知的可用于酯化反应的酯化剂。所述酯化剂选自 ，其中的R_0'彼此相同或不同，各自独立地选自C_{1-50}直链或支链烷基(优选C_{1-30}直链或支链烷基)，X选自F、Cl、Br、I、OH。另外，所述酯化剂可以包括脂肪酸、脂肪酸酐和卤代烷中的一种或多种，其中的烷基为C_1～C_{30}的直链或支链烷基(更优选C_1～C_{20}的直链或支链烷基)。所述酯化剂优选C_1～C_{30}的直链或支链有机羧酸(更优选C_1～C_{20}的直链或支链有机羧酸)。在所述酯化反应中，以所述式(I')所示化合物或任意步骤的产物计，所述式(I')所示化合物或任意步骤的产物与酯化剂之间的摩尔比为1:1～10(优选1:2～8)。酯化反应条件可以是本领域公知的酯化条件，例如反应温度为80℃～260℃(优选120℃～210℃)。一般来说，反应时间越长，转化率越高，通常反应时间为0.5h～10h(优选3h～5h)。

[0204] 在所述酯化反应中，可以加入催化剂，也可以不加入催化剂，优选加入催化剂。所述催化剂优选无机碱或无机碱的弱酸盐，例如可以为选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠和碳酸钾中的一种或多种。所述催化剂的用量为式(I')所示化合物或任意步骤的产物的质量的0.1%～15%(优选5%～10%)。在所述第一酯化反应中，可以加入溶剂，也可以不加入溶剂，优选加入溶剂。所述溶剂优选甲苯、二甲苯、石油醚和环己烷中的一种或多种，例如可以选自甲苯和/或二甲苯。所述溶剂的用量为式(I')所示化合物或任意步骤的产物的质量的0.1%～15%(优选5%～10%)。所述催化剂、溶剂可以通过包括酸洗、水洗、蒸馏、过滤、干燥和重结晶方法中的一种或多种除去，并没有特别的限定。

[0205] 根据本发明的制备方法，上述不同于第一步骤的第三步骤中的选自环氧化反应、硫化反应和偶联反应中的至少一种反应的反应物、反应条件与上述的环氧化反应、硫化反应、偶联反应相同。

[0206] 根据本发明的制备方法，可以在第一步骤的环氧化反应后进行水解反应。通过该水解反应，可以将环氧基团开环为邻二醇结构。开环反应可以在本领域中公知的开环反应条件下进行。常见的开环反应条件为：反应进料水和第一步骤的环氧化合物的摩尔比为20～25∶1，反应温度150～200℃，反应压力0.8～2.0MPa。开环反应中可以不使用催化剂，也可以使用催化剂，所述催化剂可以为常用的无机酸(硫酸、盐酸、磷酸、硝酸、杂多酸和固体酸中的一种或多种)，也可以是常用的无机碱(碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物)。

[0207] 根据本发明的制备方法，在水解反应步骤后进行第二步骤的酯化反应，由此，可以使水解反应中生成的邻二醇转化为酯。所述酯化反应的酯化剂、反应条件等可以与本发明上述的酯化反应相同。

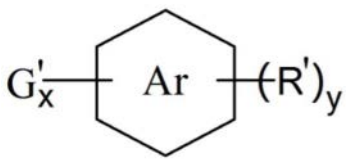
[0208] 本发明的酚类衍生物的制备方法中，也可以使第一步骤的环氧化反应中制备的环氧化物直接与第二酯化剂反应，进行第二酯化反应。所述第二酯化剂包括脂肪酸、脂肪酸酐和卤代烷中的一种或多种，其中的烷基为C_1～C_{30}的直链或支链烷基(更优选C_1～C_{20}的直链或支链烷基)。所述第二酯化剂优选C_1～C_{30}的直链或支链有机羧酸(更优选C_1～C_{20}的直链或支链有机羧酸)。所述第二酯化反应的反应条件为：所述环氧化物与第二酯化剂之间的摩尔比为1∶1～10(优选1∶2～8)；反应温度为80℃～260℃(优选120℃～210℃)；一般来说，反应时间越长，转化率越高，通常反应时间为5h～20h(优选8h～18h)。在所述第二酯化反应中，可以加入催化剂，也可以不加入催化剂，优选加入催化剂。所述催化剂优选无机酸，例如可以为选自硫酸、盐酸、硝酸和磷酸中的一种或多种。所述催化剂的用量为环氧化物质量的0.1%～10%(优选0.2%～2%)。在所述第二酯化反应中，可以加入溶剂，也可以不加入溶剂，优选加入溶剂。所述溶剂优选甲苯、二甲苯、石油醚和环己烷中的一种或多种，例如可以选自甲苯和/或二甲苯。所述溶剂的用量为环氧化物质量的0.1%～15%(优选5%～10%)。

[0209] 本发明的酚类衍生物的制备方法中，第二步骤中的酯化反应、烷基化反应、氢化反应是任选反应，即，可以根据需要任意的进行这些步骤。这些反应步骤的条件可以采用本领域中公知的反应条件。

[0210] 在本发明的制备方法中，在上述各步反应中，可以使用溶剂，也可以不使用溶剂，优选使用溶剂。所述溶剂优选甲苯、乙醇、丙酮、氯仿和石油醚中的一种或多种。

[0211] 在本发明的制备方法中，在上述各步反应之后，可以使用本领域中公知的方法对反应产物进行提纯处理，提纯处理的方法包括水洗、蒸馏、过滤、干燥和重结晶方法中的一种或多种，并没有特别的限定。

[0212] 在本发明的一个是实施方式中，本发明的酚类衍生物的制备方法包括将通式(I')所示的化合物发生环氧化反应或硫化反应的步骤，以及任选的酯化反应、任选的烷基化反应、任选的氢化反应和任选的偶联反应中的一个或多个反应的步骤；

[0213] 

(I')

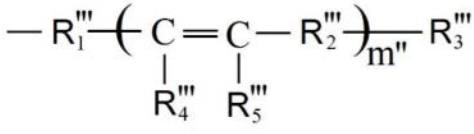
[0214] 在式(I')中,x个G'基团与环基团Ar键合,y个R'基团与环基团Ar键合;

[0215] x个G'基团彼此相同或不同,各自独立地选自-OH、H,其中至少一个G'基团为-OH;x选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数);

[0216] y个R'基团彼此相同或不同,各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷基氧基(优选选自氢、C_{1-50}的直链或支链烷基、直链或支链C_{3-50}杂烷基、C_{1-50}的直链或支链烷基氧基)、式(II')所示的基团,其中至少一个R'基团选自式(II')所示的基团;

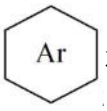
[0217] $-L-A'_m$ (II')

[0218] y个R'基团中的L基团各自独立地选自单键、任选被一个或多个取代基团取代的m+1价的C_{1-50}烃基和任选被一个或多个取代基团取代的(m+1)价的C_{3-50}杂烃基(优选选自单键、(m+1)价的C_{1-50}的直链或支链烷基和(m+1)价的直链或支链C_{3-50}杂烷基);y选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数);式(II)中的m个A基团各自独立地选自式(III')所示的基团;式(II')中的m各自独立地选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数);

[0219] 

(III')

[0220] 其中基团R_1"'选自单键、C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基);m"个重复单元中的基团R_2"'彼此相同或不同,各自独立地选自单键、C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键、C_{1-4}直链或支链的亚烷基);基团R_3"'选自氢、C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基);m"个重复单元中的基团R_4"'彼此相同或不同,各自独立地选自氢、C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基);m"个重复单元中的基团R_5"'彼此相同或不同,各自独立地选自氢、C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基);m"为1～10之间的整数(优选1～3之间的整数);

[0221] 环基团 

选自(x+y)价的$C_{3\sim20}$环烷基(优选$C_{3\sim6}$环烷基,更优选环戊基、环己基)、(x+y)价的$C_{6\sim20}$芳基(优选$C_{6\sim14}$芳基,更优选苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基)、(x+y)价的$C_{13\sim20}$芳基烷基芳基(优选$C_{13\sim18}$芳基烷基芳基,更优选苄基苯基、苯基乙基苯基、苯基甲基萘基、苯基乙基萘基)。

[0222] 根据本发明,在所述酚类衍生物的制备方法中,反应产物可以是结构单一的一种酚类衍生物,也可以是包含多种结构的酚类衍生物的混合物。这些反应产物都是本发明所预期的,其存在形式的不同并不影响本发明效果的实现。因此,本说明书上下文中不加区分地将这些反应产物均统称为本发明的酚类衍生物。特别是,对于腰果酚而言,在腰果酚的R为15个碳的碳链中,在8位、11位和14位上分别可能出现烯键,在腰果酚中饱和与不饱和腰果酚所占的比例分别为:三个烯键的腰果酚约41%,两个烯键的腰果酚约占22%,一个烯键的腰果酚约占34%,其余为饱和腰果酚。鉴于此,根据本发明,并不存在进一步纯化反应产物,或者从这些反应产物中进一步分离出某一特定结构的酚类衍生物的绝对必要性。当然,

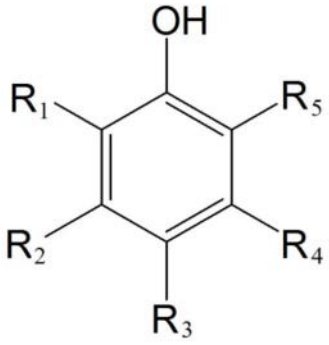
该纯化或分离对于本发明预期效果的进一步提升而言有时是优选的，但于本发明而言并不必需。虽然如此，作为所述纯化或分离方法，比如可以举出通过洗涤、过滤、蒸馏、重结晶、柱层析、制备色谱等方法对所述反应产物进行纯化或分离等。

[0223] 根据本发明，在所述酚类衍生物的制备方法中，在所述反应步骤结束之后，通过常规已知的分离方法(比如蒸发等)从该步骤获得的反应混合物中除去可能存在的溶剂等挥发性物质之后，即可获得该步骤的反应产物。

[0224] 以下的实施方式中，列举出本发明的优选的酚类衍生物极其相应的制备方法。

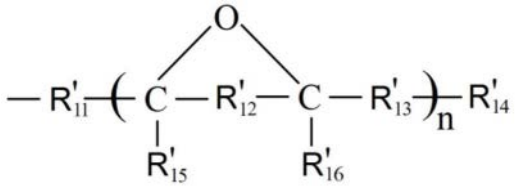
[0225] 第一实施方式

[0226] 根据本发明的第一实施方式，本发明的酚类衍生物的结构如式(I-1)所示：

[0227] 

(I-1)

[0228] 在通式(I-1)中，各基团R_1、R_2、R_3、R_4、R_5彼此相同或不同，各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基、通式(III)所示的基团，前提是各基团R_1、R_2、R_3、R_4、R_5中的至少一个基团是通式(III)所示的基团；

[0229] 

(III)，

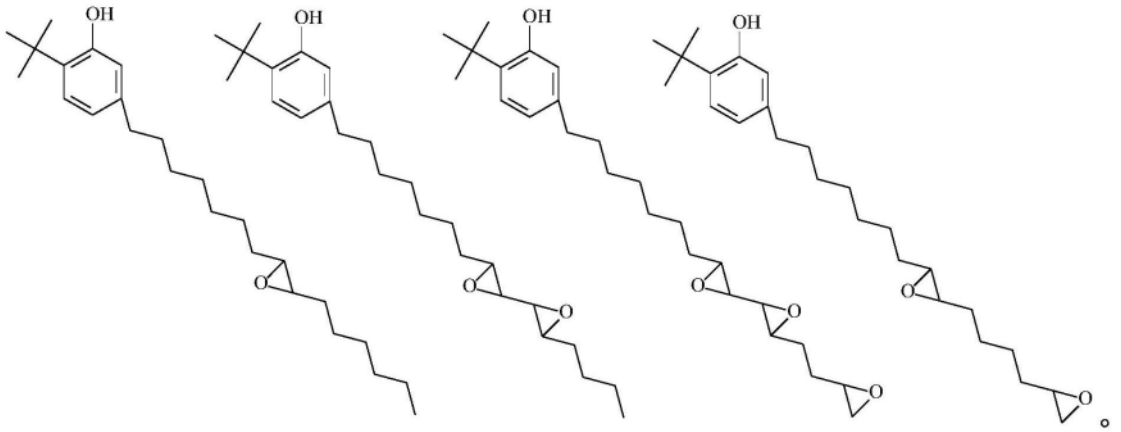
[0230] 在通式(III)中，R_{11}'选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；n个重复单元中的R_{12}'彼此相同或不同，各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；n个重复单元中的R_{13}'彼此相同或不同，各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；R_{14}'选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；n个重复单元中的R_{15}'彼此相同或不同，各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；n个重复单元中的R_{16}'彼此相同或不同，各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；n为1～10之间的整数(优选1～3之间的整数)。

[0231] 在通式(I-1)中，优选地，基团R_1、R_3、R_5彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基，基团R_1、R_3、R_5中的至少一个基团选自C_{1-4}直链或支链烷基；基团R_2、R_4彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C_{1-30}直链或支链烷基、和通式(III)所示的基团，其中至少一个基团为通式(III)所示的基团。

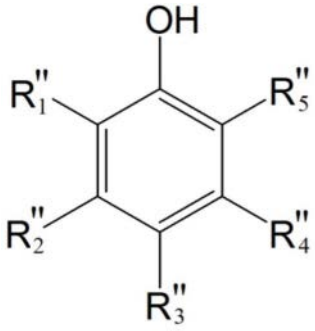
[0232] 在通式(I-1)中，进一步优选地，基团R_1、R_5中的一个基团选自C_{1-4}直链或支链烷基，另一个基团选自氢；基团R_3选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基；基团R_2、R_4中的一个基团选自通式(III)所示的基团，另一个基团选自氢。

[0233] 在通式(I-1)中，更优选地，基团R_1选自C_{1-4}直链或支链烷基，R_5选自氢；基团R_3选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基；基团R_2选自氢，R_4选自通式(III)所示的基团。

[0234] 进一步优选的是，本发明如式(I-1)所示的酚类衍生物为选自以下的具体化合物或其任意比例的混合物：

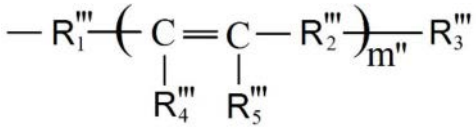
[0235] 

[0236] 本发明第一实施方式的式(I-1)所示的酚类衍生物的制备方法包括使通式(X)所示的酚化合物发生环氧化反应的步骤，

[0237] 

(X)

[0238] 通式(X)中，各基团R_1”、R_2”、R_3”、R_4”、R_5”彼此相同或不同，各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基和通式(III')所示的基团，其中至少一个基团选自通式(III')所示的基团；

[0239] 

(III')

[0240] 其中基团R_1”'选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；m个重复单元中的基团R_2”'彼此相同或不同，各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；基团R_3”'选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；m个重复单元中的基团R_4”'彼此相同或不同，各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；m个重复单元中的基团R_5”'彼此相同或不同，各自独立地选自氢和C_{1-20}直链

或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基);m”为1～10之间的整数(优选1～5之间的整数,更优选1～3之间的整数)。

[0241] 本发明第一实施方式的式(I-1)所示酚类衍生物的制备方法中,在通式(X)中,优选地,基团R_1”、R_3”、R_5”彼此相同或不同,各自独立地选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基,基团R_1”、R_3”、R_5”中的至少一个基团选自C_{1-4}直链或支链烷基;基团R_2”、R_4”彼此相同或不同,各自独立地选自氢、通式(III')所示的基团和C_{1-30}直链或支链烷基,其中至少一个基团为式(III')所示的基团。

[0242] 根据本发明第一实施方式的式(I-1)所示酚类衍生物的制备方法,进一步优选地,在通式(X)中,基团R_1”、R_5”中的一个基团选自C_{1-4}直链或支链烷基,另一个基团选自氢;基团R_3”选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基;基团R_2”、R_4”中的一个基团选自通式(III')所示的基团,另一个基团选自氢。

[0243] 根据本发明第一实施方式的式(I-1)所示酚类衍生物的制备方法,更优选地,在通式(X)中,基团R_1”选自C_{1-4}直链或支链烷基,R_5”选自氢;基团R_3”选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基;基团R_2”选自氢,R_4”选自通式(III')所示的基团。

[0244] 根据本发明第一实施方式的式(I-1)所示酚类衍生物的制备方法中,所述环氧化反应是将通式(X)所示的酚化合物与环氧化剂发生反应。所述环氧化剂优选过氧化物,例如可以是选自双氧水、过氧化甲酸、过氧乙酸、过氧磺酸、间氯过氧苯甲酸、叔丁基过氧化氢、过氧乙酸叔丁酯、过氧化甲基乙基酮、过氧化二苯甲酰和过氧化环己酮中的一种或多种。所述通式(X)所示的酚化合物与环氧化剂的摩尔比优选1:1～10,更优选1:2～5。所述环氧化反应的温度为0℃～100℃,优选10℃～80℃;通常来说,反应时间越长,转化率越高,综合反应的转化率与反应的经济性,反应的时间一般为0.5～10h,优选3～5h。

[0245] 根据本发明第一实施方式的式(I-1)所示酚类衍生物的制备方法,在所述环氧化反应中可以加入催化剂,也可以不加入催化剂,优选加入催化剂。所述催化剂优选无机酸,例如可以为选自硫酸、盐酸、磷酸、硝酸、杂多酸和固体酸中的一种或多种。所述催化剂的质量为通式(X)所示的酚化合物质量的0.01%～3%,优选0.2%～0.6%。

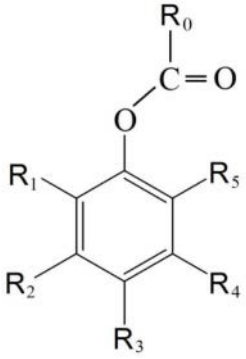
[0246] 根据本发明第一实施方式的式(I-1)所示酚类衍生物的制备方法,在所述环氧化反应结束后,可以使用本领域中公知的方法对反应产物进行提纯处理,提纯处理的方法包括水洗、蒸馏、过滤、干燥和重结晶方法中的一种或多种,并没有特别的限定;当在环氧化反应中加入了无机酸催化剂后,提纯处理的方法包括碱洗、水洗、蒸馏、过滤、干燥和重结晶方法中的一种或多种。

[0247] 根据本发明第一实施方式的式(I-1)所示酚类衍生物的制备方法中,还可以进行任选的酯化反应、任选的烷基化反应、任选的氢化反应和偶联反应中的一种或多种反应。优选地,当通式(X)所示的酚化合物中的基团R_1”、R_3”、R_5”中的至少一个基团为氢时,可以使通式(X)所示的酚化合物发生环氧化反应、再发生烷基化反应(优选叔丁基化反应),收集产物。使通式(X)所示的酚化合物发生环氧化反应的反应条件同前所述。所述烷基化反应(优选叔丁基化反应)是将通式(X)所示的酚化合物发生环氧化反应的反应产物与烷基化剂(叔丁基化剂)发生反应。所述烷基化剂选自卤代烃、脂肪醇和烯烃,优选选自C_{1-4}的卤代烷和C_{2-4}的烯烃,例如可以为选自叔丁基氯、叔丁基溴、异丙烯和异丁烯中的一种或多种(所述叔丁基化剂优选叔丁基氯、叔丁基溴和异丁烯中的一种或多种)。

[0248] 本发明的如式(I-1)所示酚类衍生物具有优异的抗氧化性能，可以用作抗氧剂，能够应用于润滑油、润滑脂、燃料油及塑料橡胶中。

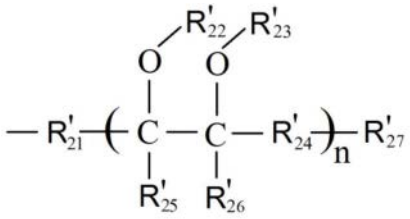
[0249] 第二实施方式

[0250] 根据本发明的第二实施方式，本发明的酚类衍生物的结构如式(I-2)所示：

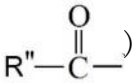
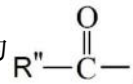
[0251] 

(I-2)

[0252] 在通式(I-2)中，基团R_0为C_{1-30}直链或支链烷基(优选选自C_{1-20}直链或支链烷基)；各基团R_1、R_2、R_3、R_4、R_5彼此相同或不同，各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基和通式(IV)所示的基团，前提是各基团R_1、R_2、R_3、R_4、R_5中的至少一个基团是通式(IV)所示的基团；

[0253] 

(IV)，

[0254] 在通式(IV)中，基团R_{21}'选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烃基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；n个重复单元中的各基团R_{22}'、R_{23}'彼此相同或不同，各自独立地选自和氢(优选各自独立地为)，其中的R"为C_{1-30}直链或支链烷基(优选选自C_{1-20}直链或支链烷基)；在每个重复单元中，基团R_{22}'、R_{23}'之中至少一个基团为；n个重复单元中的基团R_{24}'彼此相同或不同，各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烃基(优选各自独立地选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；n个重复单元中的各基团R_{25}'、R_{26}'彼此相同或不同，各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；基团R_{27}'选自氢和C_{1-20}直链或支链烃基(优选选自氢和C_{1-10}直链或支链烷基)；n为正整数(优选1～30之间的正整数，更优选1～5之间的正整数)。

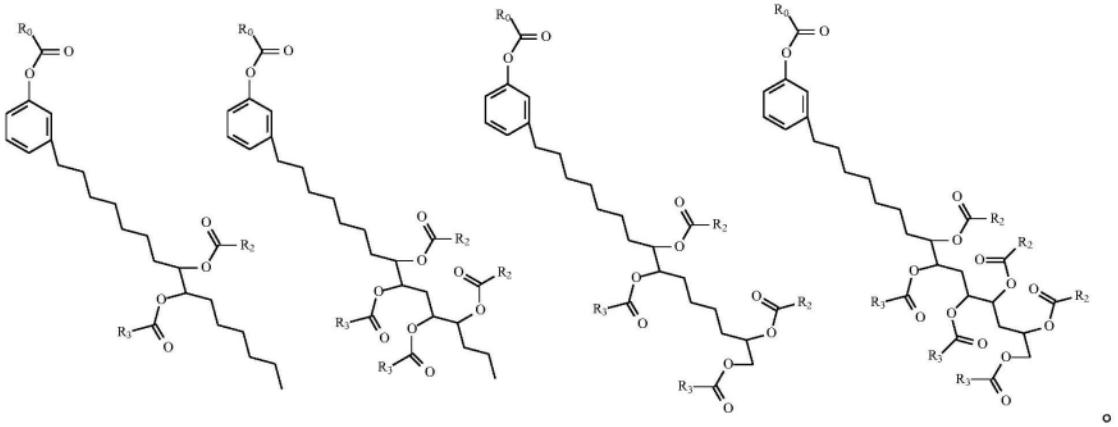
[0255] 在通式(I-2)中，优选地，基团R_1、R_3、R_5彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基；基团R_2、R_4彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C_{1-30}直链或支链烷基和通式(IV)所示的基团，其中至少一个基团选自通式(IV)所示的基团。

[0256] 在通式(I-2)中，进一步优选地，基团R_1、R_3、R_5彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基；基团R_2、R_4中的一个基团选自通式(IV)所示的基团，另一个基团选

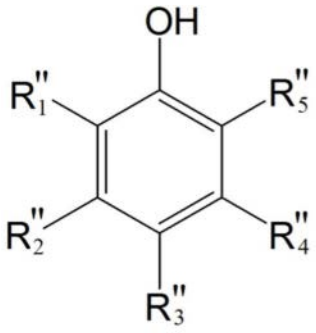
自氢。

[0257] 在通式(I-2)中，进一步优选地，基团R_1、R_3、R_5均选自氢；基团R_2、R_4中的一个基团选自通式(IV)所示的基团，另一个基团选自氢。

[0258] 进一步优选的是，本发明第二实施方式的如式(I-2)所示酚类衍生物可以为选自以下的化合物或其任意比例的混合物，其中的R_0为乙基，R_2独立地选自C_2～C_{18}的烷基，R_3独立地选自C_2～C_{18}的烷基。

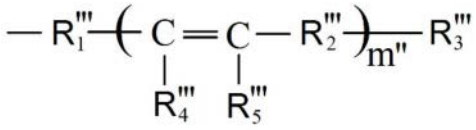
[0259] 

[0260] 本发明第二实施方式的式(I-2)所示酚类衍生物的制备方法包括使通式(X)所示的酚化合物发生第一酯化反应、环氧化反应、第二酯化反应的步骤，

[0261] 

(X)

[0262] 通式(X)中，各基团R_1”、R_2”、R_3”、R_4”、R_5”彼此相同或不同，各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基和通式(III')所示的基团，其中至少一个基团选自通式(III')所示的基团；

[0263] 

(III')

[0264] 通式基团(III')中，基团R_1”'选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；m个重复单元中的基团R_2”'彼此相同或不同，各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；基团R_3”'选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；m个重复单元中的基团R_4”'彼此相同或不同，各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；m个重复单元中的基团R_5”'彼此相同或不同，各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；m”为1～10之

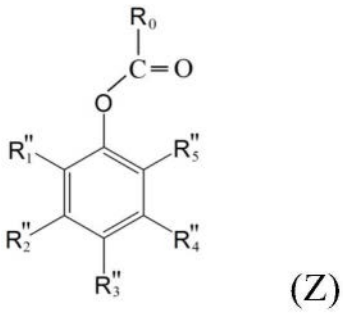
间的整数(优选1～5之间的整数,更优选1～3之间的整数)。

[0265] 本发明第二实施方式的式(I-2)所示酚类衍生物的制备方法中,在通式(X)中,优选地,基团R_1”、R_3”、R_5”彼此相同或不同,各自独立地选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基;基团R_2”、R_4”彼此相同或不同,各自独立地选自氢、C_{1-30}直链或支链烷基和通式(III')所示的基团,其中至少一个基团选自通式(III')所示的基团。

[0266] 根据本发明第二实施方式的式(I-2)所示酚类衍生物的制备方法,在通式(X)中,进一步优选地,基团R_1”、R_3”、R_5”彼此相同或不同,各自独立地选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基;基团R_2”、R_4”中的一个基团选自通式(III')所示的基团,另一个基团选自氢。

[0267] 根据本发明第二实施方式的如式(I-2)所示酚类衍生物的制备方法,在通式(X)中,进一步优选地,基团R_1”、R_3”、R_5”均选自氢;基团R_2”、R_4”中的一个基团选自通式(III')所示的基团,另一个基团选自氢。

[0268] 本发明第二实施方式的如式(I-2)所示酚类衍生物的制备方法中,所述第一酯化反应是使通式(X)所示的酚化合物与第一酯化剂发生酯化反应,得到通式(Z)所示的酚酯化合物。

[0269] 

(Z)

[0270] 在通式(Z)中,各基团的定义同前所述。所述第一酯化反应能够将通式(X)所示酚化合物中的酚羟基发生酯化反应。

[0271] 根据本发明第二实施方式的如式(I-2)所示酚类衍生物的制备方法,所述第一酯化剂包括烷基酸酐、卤代烷和烷基酸中的一种或多种,其中的烷基优选为C_{1-30}直链或支链烷基。所述第一酯化剂优选烷基酸酐。

[0272] 根据本发明第二实施方式的如式(I-2)所示酚类衍生物的制备方法,所述第一酯化反应的反应条件为:所述通式(X)所示酚化合物与第一酯化剂之间的摩尔比为1:1～10(优选1:1～5);反应温度为20℃～120℃(优选40℃～80℃);一般来说,反应时间越长,转化率越高,通常反应时间为0.5h～10h(优选3h～5h)。在所述第一酯化反应中,可以加入催化剂,也可以不加入催化剂,优选加入催化剂。所述催化剂优选无机碱或无机碱的弱酸盐,例如可以为选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠和碳酸钾中的一种或多种。所述催化剂的用量为通式(X)所示酚化合物质量的0.1%～15%(优选5%～10%)。在所述第一酯化反应中,可以加入溶剂,也可以不加入溶剂,优选加入溶剂。所述溶剂优选甲苯、二甲苯、石油醚和环己烷中的一种或多种,例如可以选自甲苯和/或二甲苯。所述溶剂的用量为通式(X)所示酚化合物质量的0.1%～15%(优选5%～10%)。

[0273] 根据本发明第二实施方式的如式(I-2)所示酚类衍生物的制备方法,所述环氧化反应是将通式(Z)所示的酚酯化合物与环氧化剂反应,得到通式(Z)所示的酚酯化合物的环氧化物。所述环氧化剂优选过氧化物,例如可以为选自双氧水、间氯过氧苯甲酸、叔丁基过

氧化氢、过氧化二叔丁基、过乙酸和过氧化苯甲酰中的一种或多种。

[0274] 根据本发明第二实施方式的如式(I-2)所示酚类衍生物的制备方法，所述通式(Z)所示的酚酯化合物与环氧化剂的摩尔比优选1:1～10，更优选1:2～5。所述环氧化反应的温度为20℃～100℃，优选50℃～80℃；通常来说，反应时间越长，转化率越高，综合反应的转化率与反应的经济性，反应的时间一般为0.5～10h，优选3～5h。

[0275] 根据本发明第二实施方式的如式(I-2)所示酚类衍生物的制备方法，在所述环氧化反应中可以加入催化剂，也可以不加入催化剂，优选加入催化剂。所述催化剂优选无机酸，例如可以为选自硫酸、盐酸、磷酸、硝酸、杂多酸和固体酸中的一种或多种。所述催化剂的质量为通式(X)所示酚化合物质量的0.01%～3%，优选0.2%～0.6%。在所述环氧化反应中，可以加入溶剂，也可以不加入溶剂，优选加入溶剂。所述溶剂优选甲苯、二甲苯、石油醚和环己烷中的一种或多种，例如可以选自甲苯和/或二甲苯。所述溶剂的用量为通式(X)所示酚化合物质量的0.1%～15%(优选5%～10%)。

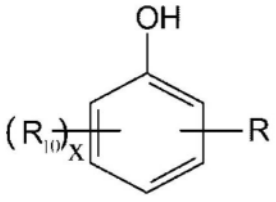
[0276] 根据本发明第二实施方式的如式(I-2)所示酚类衍生物的制备方法，所述第二酯化反应是将通式(Z)所示酚酯化合物的环氧化物与第二酯化剂反应，得到本发明所述的酚酯化合物。所述第二酯化剂包括脂肪酸、脂肪酸酐和卤代烷中的一种或多种，其中的烷基为C_1～C_{30}的直链或支链烷基(更优选C_1～C_{20}的直链或支链烷基)。所述第二酯化剂优选C_1～C_{30}的直链或支链有机羧酸(更优选C_1～C_{20}的直链或支链有机羧酸)。

[0277] 根据本发明第二实施方式的如式(I-2)所示酚类衍生物的制备方法，所述第二酯化反应的反应条件为：所述通式(Z)所示酚酯化合物的环氧化物与第二酯化剂之间的摩尔比为1:1～10(优选1:2～8)；反应温度为80℃～260℃(优选120℃～210℃)；一般来说，反应时间越长，转化率越高，通常反应时间为5h～20h(优选8h～18h)。在所述第二酯化反应中，可以加入催化剂，也可以不加入催化剂，优选加入催化剂。所述催化剂优选无机酸，例如可以为选自硫酸、盐酸、硝酸和磷酸中的一种或多种。所述催化剂的用量为通式(Z)所示酚酯化合物的环氧化物质量的0.1%～10%(优选0.2%～2%)。在所述第二酯化反应中，可以加入溶剂，也可以不加入溶剂，优选加入溶剂。所述溶剂优选甲苯、二甲苯、石油醚和环己烷中的一种或多种，例如可以选自甲苯和/或二甲苯。所述溶剂的用量为通式(Z)所示酚酯化合物的环氧化物质量的0.1%～15%(优选5%～10%)。

[0278] 根据本发明第二实施方式的如式(I-2)所示酚类衍生物的制备方法，还可以进行任选的烷基化反应、任选的氢化反应和偶联反应的一种或多种反应。

[0279] 第三实施方式

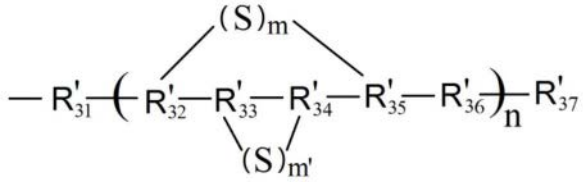
[0280] 根据本发明的第三实施方式，本发明的酚类衍生物的结构如通式(I-3)所示：

[0281] 

(I-3)

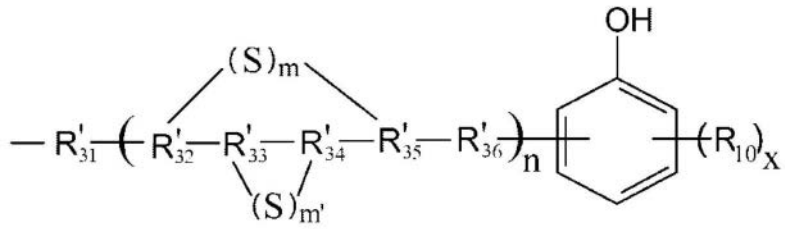
[0282] 在通式(I-3)中，R基团选自式(V)所示的基团、式(VI)所示的基团和式(VIII)所示的基团；通式(I-3)中的x个R_{10}基团彼此相同或不同，各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代

基团取代的C_{3-50}杂烃基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基(优选选自氢、C_{1-50}的直链或支链烷基、C_{1-50}的直链或支链烯基、直链或支链C_{3-50}杂烷基和C_{1-50}的直链或支链烷基氧基)通式(I-3)中的x彼此相同或不同,各自独立地为0、1、2、3或4(优选0、1或2);

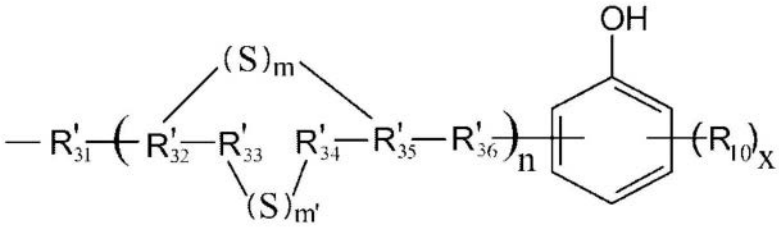


(V),

[0283]



(VI)



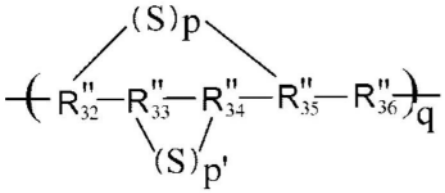
(VIII)

[0284] 在式(V)和式(VI)中,基团R_{31}'各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基);n个重复单元中的基团R_{32}'彼此相同或不同,各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{33}'彼此相同或不同,各自独立地选自单键和2价或3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{34}'彼此相同或不同,各自独立地选自单键和2价或3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{35}'彼此相同或不同,各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{36}'彼此相同或不同,各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链亚烷基(优选各自独立地选自单键、C_{1-4}直链或支链亚烷基);基团R_{37}'选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基);n为1～10之间的整数(优选1～3之间的整数);n个重复单元中的m彼此相同或不同,各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数);n个重复单元中的m'彼此相同或不同,各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数);在式(V)、(VI)的每个重复单元中,当m大于0时,m个S原子形成的连接基团与基团R_{32}'、R_{35}'键合;当m'大于0时,m'个S原子形成的连接基团与基团R_{33}'、R_{34}'键合;在式(V)、(VI)的每个重复单元中,当基团R_{33}'为单键时,m'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{33}'的一端与基团R_{32}'键合,当基团R_{34}'为单键时,m'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{34}'的一端与基团R_{35}'键合;式(VI)中,x个R_{10}基团彼此相同或不同,各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、

被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基(优选选自氢、C_{1-50}的直链或支链烷基、C_{1-50}的直链或支链烯基、直链或支链C_{3-50}杂烷基和C_{1-50}的直链或支链烷基氧基),x选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数);

[0285] 在式(VIII)中,基团R_{31}'各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基);n个重复单元中的基团R_{32}'彼此相同或不同,各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{33}'彼此相同或不同,各自独立地选自H和2价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自H和2价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{34}'彼此相同或不同,各自独立地选自H和2价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自H和2价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{35}'彼此相同或不同,各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);n个重复单元中的基团R_{36}'彼此相同或不同,各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链亚烷基(优选各自独立地选自单键、C_{1-4}直链或支链亚烷基);n个重复单元中的m彼此相同或不同,各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数);n个重复单元中的m'彼此相同或不同,各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数),m+m'＞0;在式(VIII)的每个重复单元中,当m大于0时,m个S原子形成的连接基团与基团R_{32}'、R_{35}'键合;当m'大于0时,m'个S原子形成的连接基团与基团R_{33}'、R_{34}'键合;在式(VIII)的每个重复单元中,当基团R_{33}'为H时,m'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{33}'的一端与基团R_{32}'键合;当基团R_{34}'为H时,m'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{34}'的一端与基团R_{35}'键合;式(VIII)中,x个R_{10}基团彼此相同或不同,各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基(优选选自氢、C_{1-50}的直链或支链烷基、C_{1-50}的直链或支链烯基、直链或支链C_{3-50}杂烷基和C_{1-50}的直链或支链烷基氧基),x选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数);式(VIII)的每个重复单元中,基团R_{31}'、R_{36}'各自独立地可以被式(VIII-1)所示的基团替代;式(VIII)的每个重复单元中,基团R_{32}'、R_{33}'、R_{34}'、R_{35}'可以各自独立地被式(V)所示的基团取代,

[0286]



(VIII-1)

[0287] 式(VIII-1)中,q个重复单元中的基团R_{32}"彼此相同或不同,各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);q个重复单元中的基团R_{33}"彼此相同或不同,各自独立地选自单键和2价或3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-4}直链或支链烷基);q个重复单元中的基团R_{34}"彼此相同或不同,各自独立地选自单键和2价或3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-4}直链或支链烷基);q个重复单元中的基团R_{35}"彼此相同或不同,各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2

价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基)；q个重复单元中的基团R_{36}”彼此相同或不同，各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链亚烷基(优选各自独立地选自单键、C_{1-4}直链或支链亚烷基)；q为1～10之间的整数(优选1～3之间的整数)；q个重复单元中的p彼此相同或不同，各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数)；q个重复单元中的p’彼此相同或不同，各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数)；在式(VIII-1)的每个重复单元中，当p大于0时，p个S原子形成的连接基团与基团R_{32}”、R_{35}”键合；当p’大于0时，p’个S原子形成的连接基团与基团R_{33}”、R_{34}”键合；在式(VIII-1)的每个重复单元中，当基团R_{33}”为单键时，p’个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{33}”的一端与基团R_{32}”键合，当基团R_{34}”为单键时，p’个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{34}”的一端与基团R_{35}”键合。

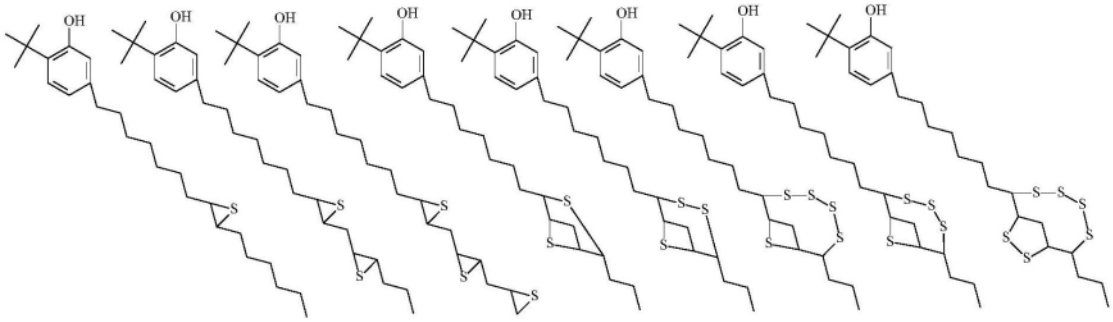
[0288] 在通式(I-3)中，优选地，R基团占据酚羟基的间位或对位；x为1或2，一个或两个R_{10}基团占据酚羟基的邻位，各自独立地选自C_{1-4}直链或支链烷基。

[0289] 在通式(I-3)中，进一步优选地，R基团占据酚羟基的间位；x为1或2，一个或两个R_{10}基团占据酚羟基的邻位，各自独立地选自C_{1-4}直链或支链烷基。

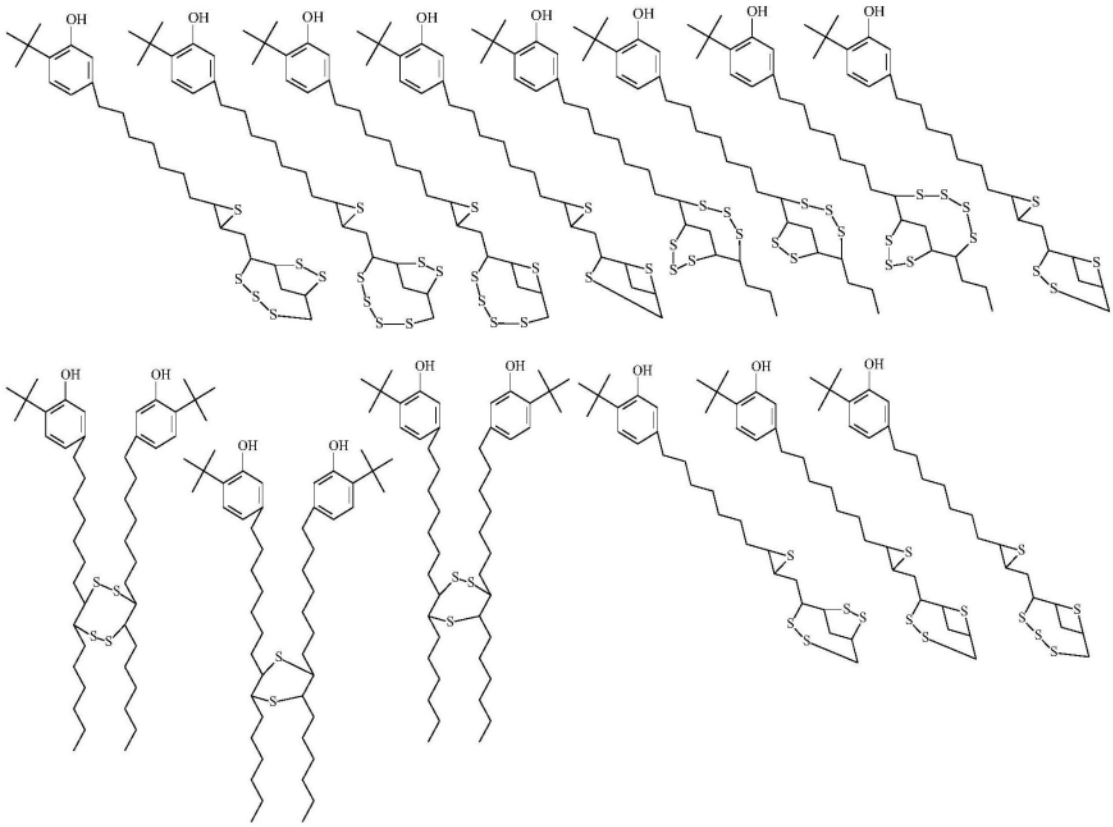
[0290] 在通式(I-3)中，更优选地，R基团占据酚羟基的间位；x为1，R_{10}基团占据酚羟基的邻位、R基团的对位，R_{10}基团选自C_{1-4}直链或支链烷基。

[0291] 本发明第三实施方式的酚类衍生物可以为如通式(I-3)结构的单一化合物，也可以为两种以上通式(I-3)结构的化合物的混合物；所述酚类衍生物为通式(I-3)结构的混合物时，其中每一种化合物的每一个基团中n的值可以相同，也可以不同，每种化合物中n的总和可以相同，也可以不同。

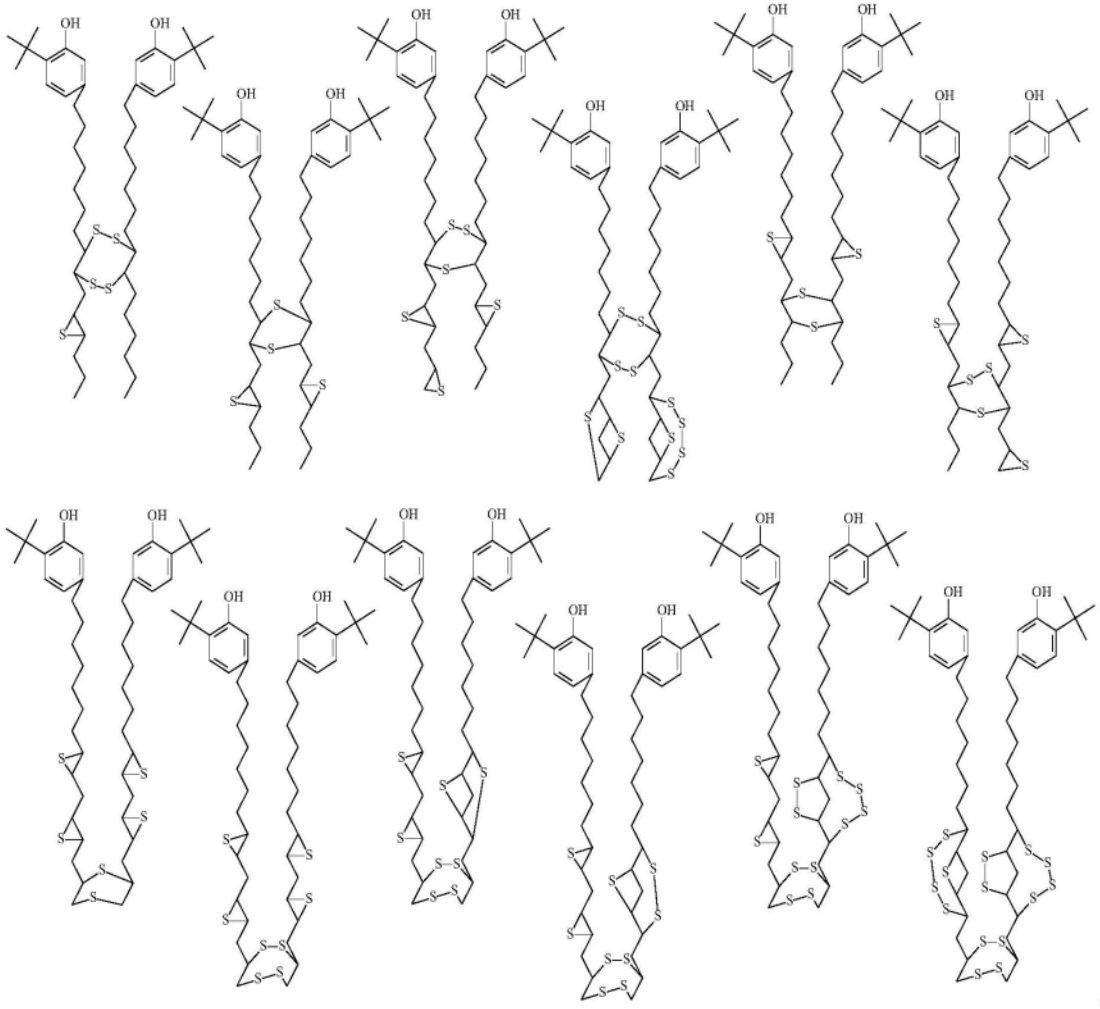
[0292] 进一步优选的是，本发明第三实施方式的酚类衍生物为选自以下的具体化合物或其任意比例的混合物：

[0293] 

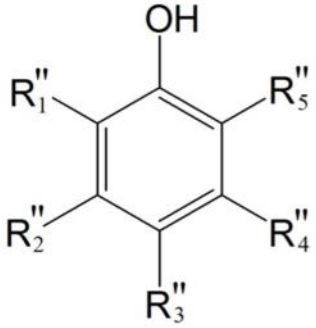
[0294]



[0295]

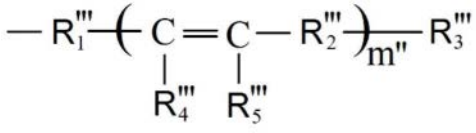


[0296] 本发明第三实施方式的酚类衍生物的制备方法，包括使通式(X)所示的酚化合物发生硫化反应的步骤，

[0297] 

(X)

[0298] 通式(X)中，各基团R_1”、R_2”、R_3”、R_4”、R_5”彼此相同或不同，各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基和通式(III')所示的基团，其中一个基团选自通式(III')所示的基团；

[0299] 

(III')

[0300] 其中基团R_1”'选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；m个重复单元中的基团R_2”'彼此相同或不同，各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；基团R_3”'选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；m个重复单元中的基团R_4”'彼此相同或不同，各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；m个重复单元中的基团R_5”'彼此相同或不同，各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；m”为1～10之间的整数(优选1～5之间的整数，更优选1～3之间的整数)。

[0301] 根据本发明第三实施方式的酚类衍生物的制备方法中，在通式(X)中，优选地，基团R_1”、R_3”、R_5”彼此相同或不同，各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基，基团R_1”、R_3”、R_5”中的至少一个基团选自C_{1-4}直链或支链烷基；基团R_2”、R_4”彼此相同或不同，各自独立地选自氢C_{1-30}直链或支链烷基和通式(III')所示的基团，其中一个基团为通式(III')所示的基团。

[0302] 根据本发明第三实施方式的酚类衍生物的制备方法，在通式(X)中，进一步优选地，基团R_1”、R_5”中的一个基团选自C_{1-4}直链或支链烷基，另一个基团选自氢；基团R_3”选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基；基团R_2”、R_4”中的一个基团为通式(III')所示的基团，另一个基团为氢。

[0303] 根据本发明第三实施方式的酚类衍生物的制备方法，在通式(X)中，更优选地，基团R_1”选自C_{1-4}直链或支链烷基，R_5”选自氢；基团R_3”选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基；基团R_2”选自氢，R_4”选自通式(III')所示的基团。

[0304] 根据本发明第三实施方式的酚类衍生物的制备方法，所述硫化反应是将通式(X)所示的酚化合物与硫化剂发生反应。所述硫化反应使硫化剂与烯烃发生亲电加成，当加成

发生在烯烃分子链内时，分子内有1个碳碳双键时生成单硫环基团，分子中有多个碳碳双键时可以生成单硫环基团和多硫环基团；当加成发生在烯烃分子链之间时，还会生成比较复杂的硫环结构。所述硫化剂优选无机硫化剂和/或有机硫化剂，所述无机硫化剂可以为选自硫磺、Na_2S、K_2S、ZnS、H_2S和SCl中的一种或多种；所述有机硫化剂可以为选自二叔丁基硫化物(DBPS)、二甲基二硫化物(DMDS)、二甲基硫化物(DMS)、乙基硫醇(EM)、正丁基硫醇(NBM)和叔壬基多硫化物(TNPS)中的一种或多种；所述硫化剂更优选硫磺、Na_2S和硫醇中的一种或多种。所述通式(X)所示的酚化合物与硫化剂的摩尔比1:1～6，更优选1:2～4。所述硫化反应的温度为100℃～240℃，优选140℃～190℃；通常来说，反应时间越长，转化率越高，综合反应的转化率与反应的经济性，反应的时间一般为0.5～10h，优选3～5h。

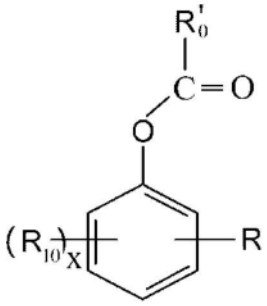
[0305] 根据本发明第三实施方式的酚类衍生物的制备方法，在所述硫化反应中可以加入催化剂，也可以不加入催化剂，优选加入催化剂。所述催化剂优选选自$C_{1\sim6}$的有机胺和无机碱，例如可以为选自甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、丁胺、戊胺、己胺、氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锌、氧化钠、氧化钾、氧化锌、碳酸钠、碳酸钾和碳酸锌中的一种或多种。所述催化剂的质量为通式(X)所示的酚酯化合物质量的0.01％～10％，优选0.1％～5％。

[0306] 根据本发明第三实施方式的酚类衍生物的制备方法，优选地，当通式(X)所示的酚化合物中的基团R_1”、R_3”、R_5”中的至少一个基团为氢时，可以使通式(X)所示的酚化合物发生硫化反应后、再发生烷基化反应，收集产物；也可以使通式(X)所示的酚化合物发生硫化反应后、再发生烷基化反应，收集产物。使通式(X)所示的酚化合物或其与烷基化剂发生烷基化反应的反应产物发生硫化反应的反应条件同前所述的硫化反应的反应条件。所述烷基化反应是将通式(X)所示的酚化合物或其与硫化剂发生硫化反应的反应产物与烷基化剂发生反应。所述烷基化剂选自卤代烃、脂肪醇和烯烃中的一种或多种，优选卤代烷和/或烯烃，例如可以为选自叔丁基氯、叔丁基溴、异丁烯和异丙烯中的一种或多种。所述通式(X)所示的酚化合物或其与硫化剂发生硫化反应的反应产物与所述的烷基化剂之间的摩尔比优选1:1～5，更优选1:1～2.5；反应的温度为优选20℃～100℃，更优选40℃～80℃；通常来说，反应时间越长，转化率越高，综合反应的转化率与反应的经济性，反应的时间优选0.5h～10h，更优选3h～5h。在所述烷基化反应中可以加入催化剂，也可以不加入催化剂，优选加入催化剂；所述催化剂优选选自无机酸、有机酸和路易斯酸中的一种或多种，更优选硫酸、盐酸、硝酸、金属氯化物、三氟化硼和杂多酸中的一种或多种，例如可以为选自硫酸、盐酸、硝酸、氯化锌、氯化铝、溴化铁、三氟化硼、三氧化硫和杂多酸中的一种或多种。所述催化剂的质量优选为通式(X)所示的酚化合物质量的0.1％～10％，更优选1％～6％。

[0307] 第四实施方式

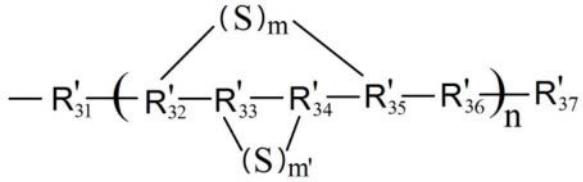
[0308] 根据本发明的第四实施方式，本发明的酚类衍生物的结构如式(I-4)所示：

[0309]



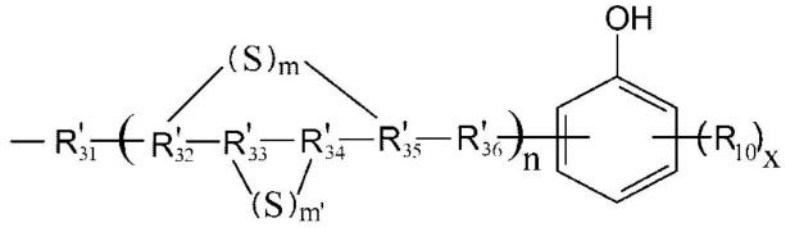
(I-4)

[0310] 在通式(I-4)中，R_0'基团为C_{1-30}直链或支链烷基(优选选自C_{1-20}直链或支链烷基)；R基团选自式(V)所示的基团、式(VI)所示的基团和式(VIII)所示的基团；通式(I-4)中的x个R_{10}基团彼此相同或不同，各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基(优选选自氢、C_{1-50}的直链或支链烷基、C_{1-50}的直链或支链烯基、直链或支链C_{3-50}杂烷基和C_{1-50}的直链或支链烷基氧基)，通式(I-4)中的x彼此相同或不同，各自独立地为0、1、2、3或4(优选0、1或2)；

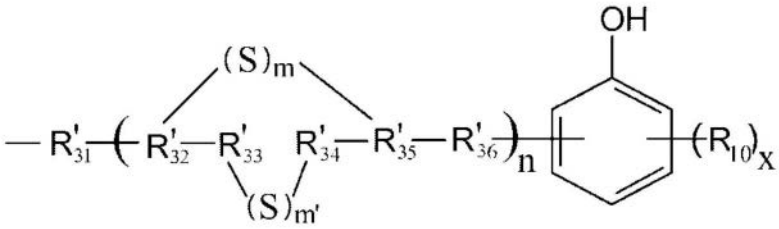


(V)，

[0311]



(VI)

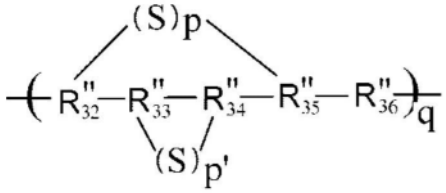


(VIII)

[0312] 在式(V)和式(VI)中，基团R_{31}'各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；n个重复单元中的基团R_{32}'彼此相同或不同，各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基)；n个重复单元中的基团R_{33}'彼此相同或不同，各自独立地选自单键和2价或3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-4}直链或支链烷基)；n个重复单元中的基团R_{34}'彼此相同或不同，各自独立地选自单键和2价或3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-4}直链或支链烷基)；n个重复单元中的基团R_{35}'彼此相同或不同，各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选

各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基)；n个重复单元中的基团R_{36}'彼此相同或不同，各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链亚烷基(优选各自独立地选自单键、C_{1-4}直链或支链亚烷基)；基团R_{37}'选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；n为1～10之间的整数(优选1～3之间的整数)；n个重复单元中的m彼此相同或不同，各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数)；n个重复单元中的m'彼此相同或不同，各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数)；在式(V)、(VI)的每个重复单元中，当m大于0时，m个S原子形成的连接基团与基团R_{32}'、R_{35}'键合；当m'大于0时，m'个S原子形成的连接基团与基团R_{33}'、R_{34}'键合；在式(V)、(VI)的每个重复单元中，当基团R_{33}'为单键时，m'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{33}'的一端与基团R_{32}'键合，当基团R_{34}'为单键时，m'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{34}'的一端与基团R_{35}'键合；式(VI)中，x个R_{10}基团彼此相同或不同，各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基(优选选自氢、C_{1-50}的直链或支链烷基、C_{1-50}的直链或支链烯基、直链或支链C_{3-50}杂烷基和C_{1-50}的直链或支链烷基氧基)，x选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数)；

[0313] 在式(VIII)中，基团R_{31}'各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；n个重复单元中的基团R_{32}'彼此相同或不同，各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基)；n个重复单元中的基团R_{33}'彼此相同或不同，各自独立地选自H和2价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自H和2价的C_{1-4}直链或支链烷基)；n个重复单元中的基团R_{34}'彼此相同或不同，各自独立地选自H和2价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自H和2价的C_{1-4}直链或支链烷基)；n个重复单元中的基团R_{35}'彼此相同或不同，各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基)；n个重复单元中的基团R_{36}'彼此相同或不同，各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链亚烷基(优选各自独立地选自单键、C_{1-4}直链或支链亚烷基)；n个重复单元中的m彼此相同或不同，各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数)；n个重复单元中的m'彼此相同或不同，各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数)，m+m'＞0；在式(VIII)的每个重复单元中，当m大于0时，m个S原子形成的连接基团与基团R_{32}'、R_{35}'键合；当m'大于0时，m'个S原子形成的连接基团与基团R_{33}'、R_{34}'键合；在式(VIII)的每个重复单元中，当基团R_{33}'为H时，m'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{33}'的一端与基团R_{32}'键合；当基团R_{34}'为H时，m'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{34}'的一端与基团R_{35}'键合；式(VIII)中，x个R_{10}基团彼此相同或不同，各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基和任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基(优选选自氢、C_{1-50}的直链或支链烷基、C_{1-50}的直链或支链烯基、直链或支链C_{3-50}杂烷基和C_{1-50}的直链或支链烷基氧基)，x选自1～10之间的整数(优选1～5之间的整数)；式(VIII)的每个重复单元中，基团R_{31}'、R_{36}'各自独立地可以被式(VIII-1)所示的基团替代；式(VIII)的每个重复单元中，基团R_{32}'、R_{33}'、R_{34}'、R_{35}'可以各自独立地被式(V)所示的基团取代，

[0314] 

(VIII-1)

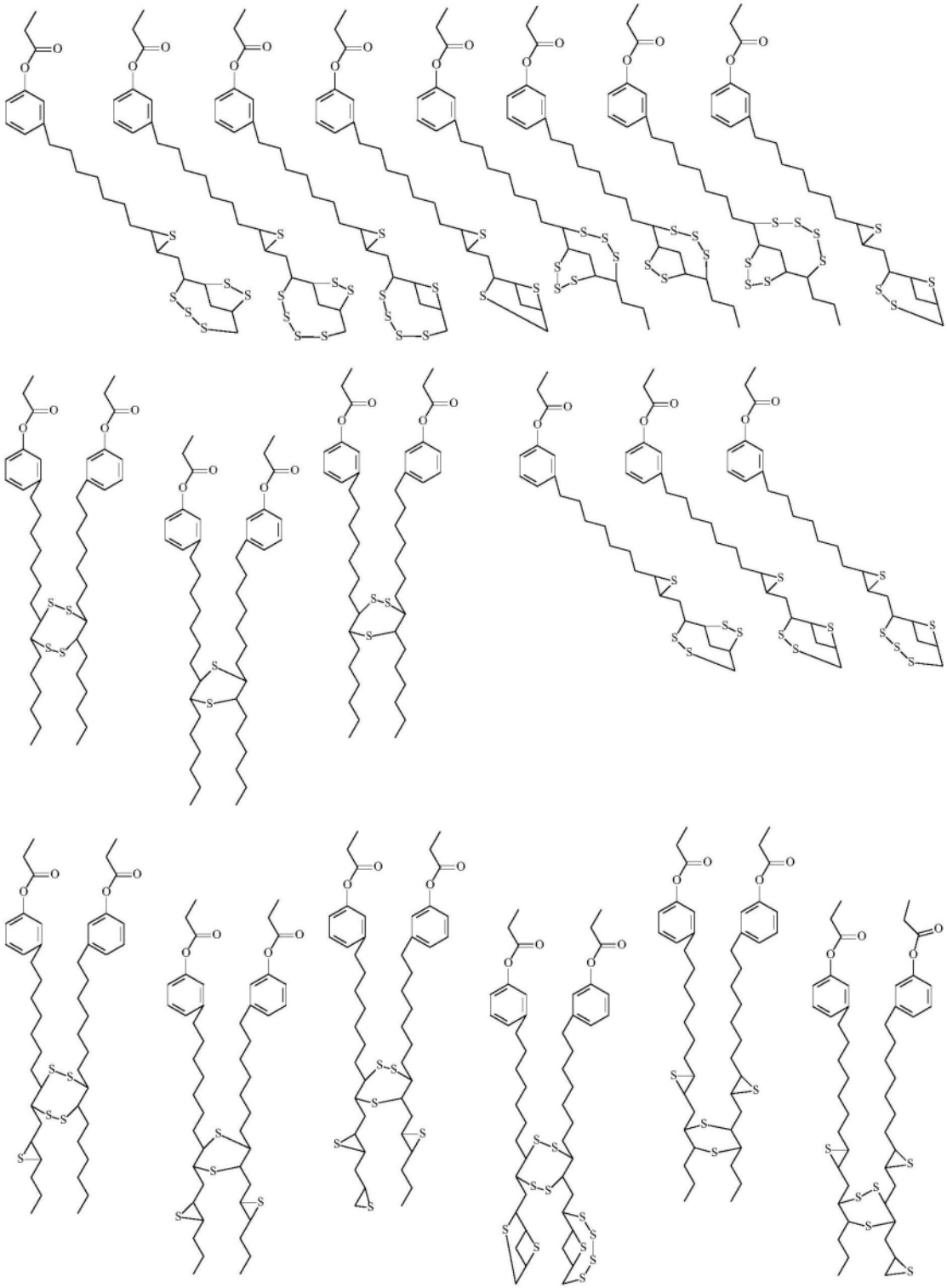
[0315] 式(VIII-1)中,q个重复单元中的基团R_{32}"彼此相同或不同,各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);q个重复单元中的基团R_{33}"彼此相同或不同,各自独立地选自单键和2价或3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-4}直链或支链烷基);q个重复单元中的基团R_{34}"彼此相同或不同,各自独立地选自单键和2价或3价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2价或3价的C_{1-4}直链或支链烷基);q个重复单元中的基团R_{35}"彼此相同或不同,各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自2价、3价或4价的C_{1-4}直链或支链烷基);q个重复单元中的基团R_{36}"彼此相同或不同,各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链亚烷基(优选各自独立地选自单键、C_{1-4}直链或支链亚烷基);q为1～10之间的整数(优选1～3之间的整数);q个重复单元中的p彼此相同或不同,各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数);q个重复单元中的p'彼此相同或不同,各自独立地选自0～10之间的整数(优选0～5之间的整数);在式(VIII-1)的每个重复单元中,当p大于0时,p个S原子形成的连接基团与基团R_{32}"、R_{35}"键合;当p'大于0时,p'个S原子形成的连接基团与基团R_{33}"、R_{34}"键合;在式(VIII-1)的每个重复单元中,当基团R_{33}"为单键时,p'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{33}"的一端与基团R_{32}"键合,当基团R_{34}"为单键时,p'个S原子形成的连接基团的连接于基团R_{34}"的一端与基团R_{35}"键合。

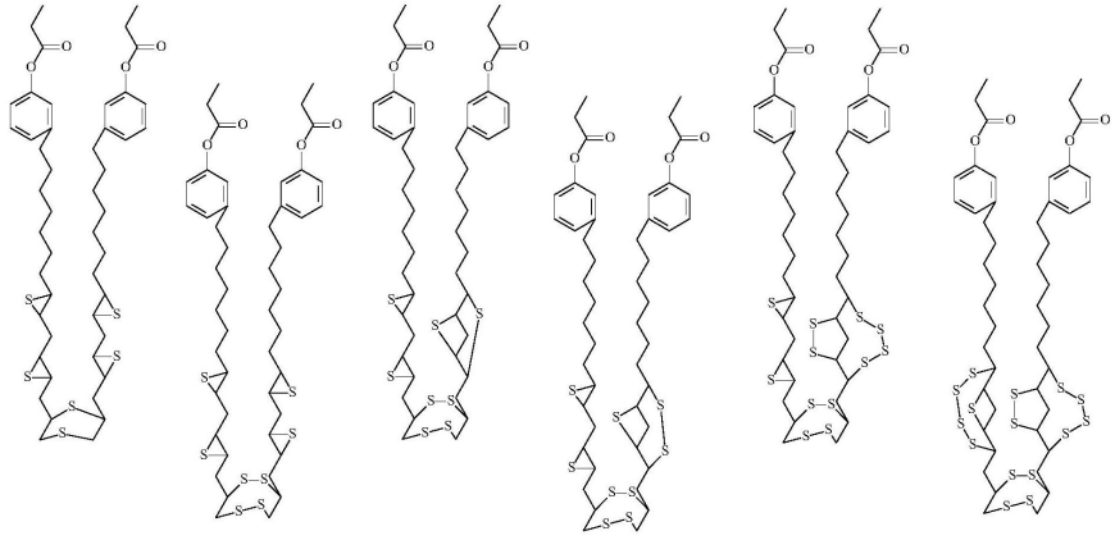
[0316] 在通式(I-4)中,优选地,R基团占据酚羟基的间位或对位;x为0、1或2,存在的一个或两个R_{10}基团占据酚羟基的邻位,各自独立地选自C_{1-4}直链或支链烷基。

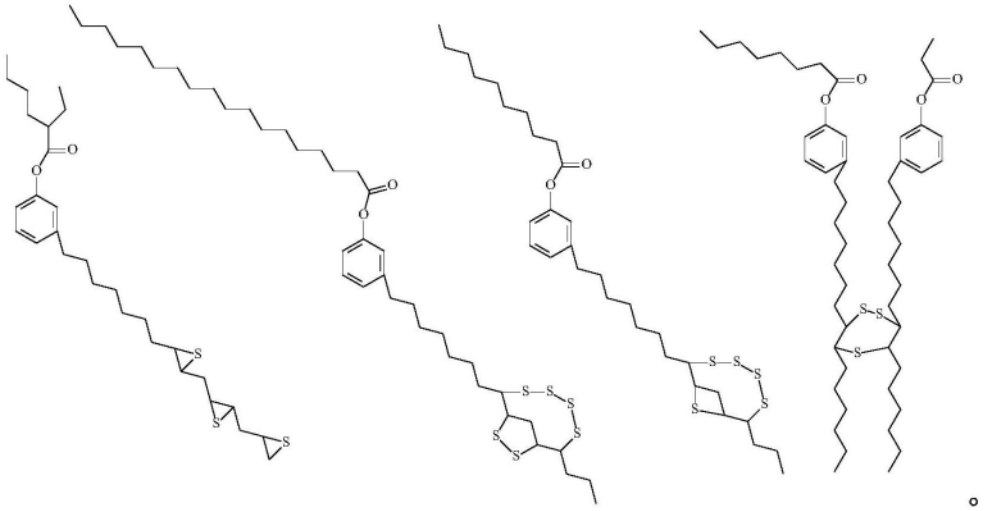
[0317] 在通式(I-4)中,进一步优选地,R基团占据酚羟基的间位;x为0、1或2,存在的一个或两个R_{10}基团占据酚羟基的邻位,各自独立地选自C_{1-4}直链或支链烷基。

[0318] 本发明的酚类衍生物可以为如通式(I-4)结构的单一化合物,也可以为如通式(I-4)结构的混合物;所述酚类衍生物为如通式(I-4)结构的混合物时,其中每一种化合物的每一个基团中n的值可以相同,也可以不同,每种化合物中n的总和可以相同,也可以不同。

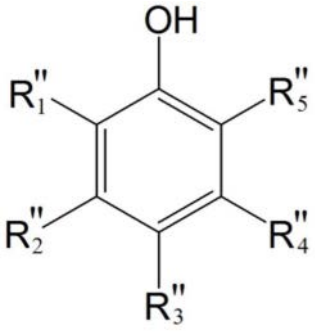
[0319] 进一步优选的是,本发明的酚类衍生物为选自以下的具体化合物或其任意比例的混合物:

[0320] 

[0321] 

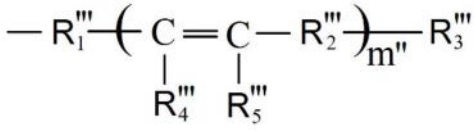


[0322] 本发明的酚类衍生物的制备方法，包括使通式(X)所示的酚化合物发生硫化反应、酯化反应的步骤，

[0323] 

(X)

[0324] 通式(X)中，各基团R_1”、R_2”、R_3”、R_4”、R_5”彼此相同或不同，各自独立地选自氢、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烃基、被一个或多个取代基团取代的C_{6-20}芳基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{3-50}杂烃基、任选被一个或多个取代基团取代的C_{1-50}烷氧基和通式(III')所示的基团，其中至少一个基团选自通式(III')所示的基团；

[0325] 

(III')

[0326] 其中基团R_1”’选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；m个重复单元中的基团R_2”’彼此相同或不同，各自独立地选自单键和C_{1-20}直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键和C_{1-4}直链或支链的亚烷基)；基团R_3”’选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；m个重复单元中的基团R_4”’彼此相同或不同，各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；m个重复单元中的基团R_5”’彼此相同或不同，各自独立地选自氢和C_{1-20}直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C_{1-4}直链或支链烷基)；m”为1～10之间的整数(优选1～5之间的整数，更优选1～3之间的整数)。

[0327] 根据本发明第四实施方式的酚类衍生物的制备方法，在通式(X)中，优选地，基团R_1”、R_5”彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基；基团R_2”、R_3”、R_4”彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C_{1-30}直链或支链烷基和通式(III')所示的基团，其中至少一个基团为通式(III')所示的基团。

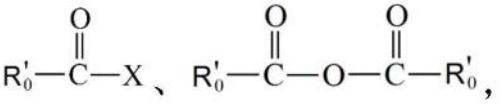
[0328] 根据本发明第四实施方式的酚类衍生物的制备方法，在通式(X)中，更优选地，基团R_1”、R_5”彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基；基团R_2”、R_4”其中之一选自通式(III')所示的基团，其中的另一个选自氢、C_{1-50}直链或支链烃基(优选C_{1-30}直链或支链烷基)；R_3”选自氢、C_{1-4}直链或支链烷基。

[0329] 根据本发明第四实施方式的酚类衍生物的制备方法，可以使通式(X)所示的酚化合物先发生硫化反应、再发生酯化反应(所述酯化反应的反应物是所述硫化反应的生成物)，也可以使通式(A)所示的酚化合物先发生酯化反应、再发生硫化反应(所述硫化反应的反应物是所述酯化反应的生成物)。

[0330] 根据本发明第四实施方式的酚类衍生物的制备方法，所述硫化反应是将通式(A)所示的酚化合物或其酯化生成物与硫化剂发生反应。所述硫化反应使硫化剂与烯烃发生亲电加成，当加成发生在烯烃分子链内时，分子内有1个碳碳双键时生成单硫基团，分子中有多个碳碳双键时可以生成单硫基团和多硫基团；当加成发生在烯烃分子链之间时，还会生成比较复杂的硫环结构。所述硫化剂优选无机硫化剂和/或有机硫化剂，所述无机硫化剂可以为选自硫磺、Na_2S、K_2S、ZnS、H_2S和SCl中的一种或多种；所述有机硫化剂可以为选自二叔丁基硫化物(DBPS)、二甲基二硫化物(DMDS)、二甲基硫化物(DMS)、乙基硫醇(EM)、正丁基硫醇(NBM)和叔壬基多硫化物(TNPS)中的一种或多种；所述硫化剂更优选硫磺、Na_2S和硫醇中的一种或多种。所述通式(A)所示的酚化合物或其酯化生成物与硫化剂的摩尔比优选1:1～6，更优选1:2～4。所述硫化反应的温度为100℃～240℃，优选140℃～190℃；通常来说，反应时间越长，转化率越高，综合反应的转化率与反应的经济性，反应的时间一般为0.5～10h，优选3～5h。

[0331] 根据本发明的酚类衍生物的制备方法，在所述硫化反应中可以加入催化剂，也可以不加入催化剂，优选加入催化剂。所述催化剂优选选自$C_{1\sim6}$的有机胺和无机碱，例如可以为选自甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、丁胺、戊胺、己胺、氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锌、氧化钠、氧化钾、氧化锌、碳酸钠、碳酸钾和碳酸锌中的一种或多

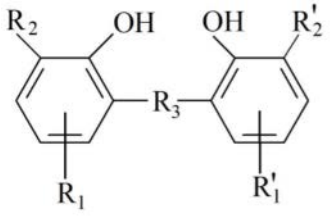
种。所述催化剂的质量为通式(A)所示的酚酯化合物质量的0.01%～10%，优选0.1%～5%。

[0332] 根据本发明的酚类衍生物的制备方法，所述酯化反应是将通式(X)所示的酚化合物或其硫化生成物与酯化剂发生反应。所述酯化剂优选选自 ，其中的R_0'彼此相同或不同，各自独立地选自C_{1-50}直链或支链烷基(优选C_{1-30}直链或支链烷基)，X选自F、Cl、Br、I、OH。所述酯化剂还可以是选自乙酸酐、油酸酐、2-乙基己酸酐、乙酸、油酸、2-乙基己酸、乙酰氯、油酰氯和2-乙基己酰氯中的一种或多种。所述通式(X)所示的酚化合物或其硫化生成物与酯化剂的摩尔比优选1:1～10，更优选1:1～2。所述酯化反应的温度为20℃～120℃，优选40℃～80℃；通常来说，反应时间越长，转化率越高，综合反应的转化率与反应的经济性，所述酯化反应的时间优选0.5h～10h，更优选3h～5h。在所述酯化反应中，可以加入催化剂，也可以不加入催化剂，优选加入催化剂；所述催化剂优选无机碱、金属氧化物，优选碱金属的氢氧化物、碱金属的碳酸盐、过渡金属的氧化物，例如可以为选自碳酸钾、碳酸钠、氧化锌、氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种；所述催化剂的加入量优选为所述通式(A)所示的酚化合物质量的0.1%～15%，更优选为5%～10%。

[0333] 在所述硫化反应和酯化反应中，可以加入溶剂，所述溶剂可以在反应结束后以本领域所公知的方法除去，并没有特别的限定。

[0334] 第五实施方式

[0335] 根据本发明的第五实施方式，本发明的酚类衍生物的结构如式(I-5)所示：

[0336]  (I-5)

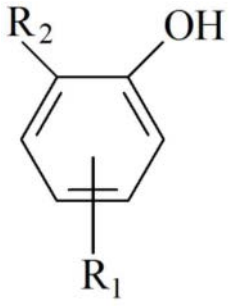
[0337] 其中，R_1、R_1'可以相同或不同，各自独立地选自$C_nH_{(2n+m)}$，n为3～30之间的整数(优选5～20之间的整数，最优选10～18之间的整数，例如可以是10、11、12、13、14、15、16、17、18)，m为1、-1、-3或-5(优选1、-1或-3)；R_2、R_2'可以相同或不同，各自独立地选自C_{1-20}直链或支链烷基(优选选自C_1-C_4直链或支链烷基，最优选叔丁基)；R_3选自C_1-C_6直链或支链的亚烷基(优选选自C_1-C_4直链或支链的亚烷基，最优选亚甲基)。

[0338] 根据本发明第五实施方式的酚类衍生物，其中的R_1、R_1'可以分别独立地位于所在苯环羟基的间位或对位，优选分别独立地位于所在苯环羟基的间位。

[0339] 本发明第五实施方式的酚类衍生物可以为单一结构的化合物，也可以为包含不同结构化合物的混合物。

[0340] 优选的是，本发明第五实施方式的具体的酚类衍生物包括：2,2'-亚甲基-双(6-叔丁基腰果酚)、2,2'-亚甲基-双(3-十五烷基-6-叔丁基苯酚)。

[0341] 本发明第五实施方式的酚类衍生物的制备方法包括：将通式(II-5)所示的酚化合物与C_1～C_6醛反应，收集产物；

[0342] 

(II-5)

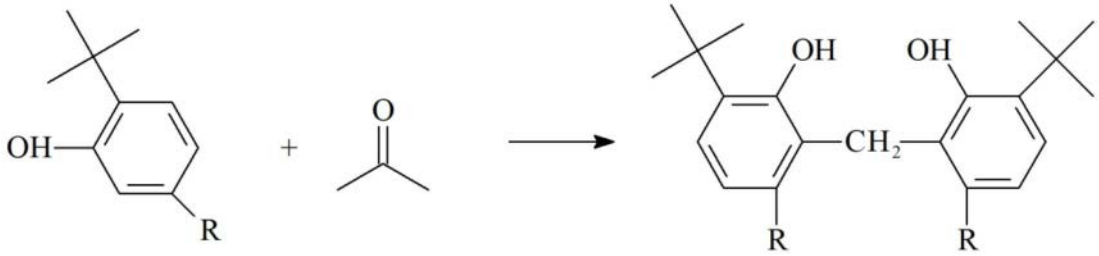
[0343] 在通式(II-5)中，R_1为$C_nH_{(2n+m)}$，n为3～30之间的整数(优选5～20之间的整数，最优选10～18之间的整数，例如可以是10、11、12、13、14、15、16、17、18)，m为1、-1、-3或-5(优选1、-1或-3)；R_2为C_{1-20}直链或支链烷基(优选C_1-C_4直链或支链烷基，最优选叔丁基)；R_1位于所在苯环羟基的间位或对位，优选位于所在苯环羟基的间位。

[0344] 根据本发明第五实施方式的酚类衍生物的制备方法，所述通式(II-5)所示的酚化合物与C_1～C_6醛之间的摩尔比优选1～10:1，更优选2～5:1；所述通式(II-5)所示的酚化合物与C_1～C_6醛的反应温度优选20℃～120℃，更优选50℃～100℃。一般来说，所述通式(II-5)所示的酚化合物与C_1～C_6醛反应的时间越长越好，通常优选0.5～10h，最优选3～5h。

[0345] 根据本发明第五实施方式的酚类衍生物的制备方法，在通式(II-5)所示的酚化合物与C_1～C_6醛的反应过程中，可以加入催化剂，也可以不加入催化剂，优选加入催化剂；所述催化剂优选酸性催化剂或碱性催化剂。所述酸性催化剂可以为选自硫酸、盐酸、硝酸和磷酸中的一种或多种(优选硫酸)。所述碱性催化剂可以为选自碱金属和/或碱土金属的氢氧化物，可以为选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钙和氢氧化钡中的一种或多种(优选氢氧化钠)。所述催化剂的加入量优选为通式(II-5)所示的酚化合物质量的0.1%～10%，更优选0.8%～2%。

[0346] 根据本发明第五实施方式的酚类衍生物的制备方法，在通式(II-5)所示的酚化合物与C_1～C_6醛的反应过程中，可以加入溶剂，也可以不加入溶剂，优选加入溶剂；所述溶剂优选甲苯、乙醇、丙酮、氯仿和石油醚中的一种或多种；所述溶剂的加入量优选为通式(II-5)所示的酚化合物和C_1～C_6醛质量之和的10%～100%，更优选50%～80%。

[0347] 根据本发明第五实施方式的酚类衍生物的制备方法，通式(II-5)所示的酚化合物与C_1～C_6醛的示例性的反应式如下所示：

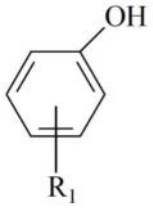
[0348] 

[0349] 其中的R为上述通式(II-5)中的R_1。

[0350] 根据本发明第五实施方式的酚类衍生物的制备方法，优选地，当通式(II-5)所示的酚化合物与C_1～C_6醛的反应产物中含有不饱和键时，可以对所述反应产物进行加氢处理，以提高所述反应产物的饱和度。所述加氢处理的工艺条件优选为：氢压1.0～6.0MPa(优选3.0～4.0Mpa)，温度60℃～260℃(优选180℃～220℃)，时间0.5～10h(优选3～5h)。优选

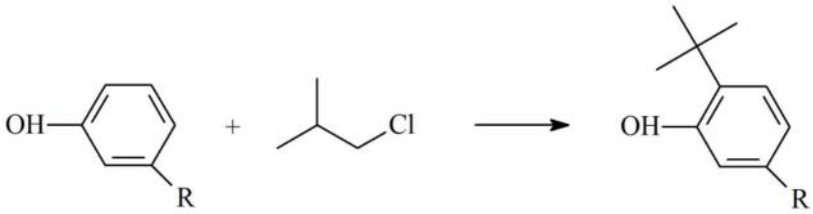
地，在所述加氢处理过程中加入加氢催化剂。所述加氢催化剂优选过渡金属，例如可以选自钯碳催化剂、雷尼镍。所述加氢催化剂的加入量优选为通式(II-5)所示的酚化合物质量的0.1%～10%，更优选为0.5%～5%。

[0351] 根据本发明第五实施方式的酚类衍生物的制备方法，优选地，所述通式(II-5)所示的酚化合物可以由通式(III-5)所示的酚化合物与烷基化剂发生烷基化反应而得，

[0352] 

(III-5)

[0353] 其中R_1为$C_nH_{(2n+m)}$，n为3～30之间的整数(优选5～20之间的整数，最优选10～18之间的整数，例如可以是10、11、12、13、14、15、16、17、18)，m为1、-1、-3或-5(优选1、-1或-3)。在通式(III-5)所示的酚化合物中，R_1位于所在苯环羟基的间位或对位，优选位于所在苯环羟基的间位。所述烷基化剂优选R_2X，其中R_2为C_1-C_8直链或支链烷基(优选C_1-C_4直链或支链烷基，最优选叔丁基)，X为F、Cl、Br、I(优选Cl、Br)。通式(III-5)所示的酚化合物与烷基化剂之间的摩尔比优选为1:1～5，更优选1:1～2.5。所述烷基化反应的示例反应式如下所示：

[0354] 

[0355] 其中的R为上述通式(II-5)中的R_1。

[0356] 根据本发明第五实施方式的酚类衍生物的制备方法，优选地，所述烷基化反应的温度为20℃～100℃，优选40℃～70℃，反应的时间为0.5～10h，优选为3～5h。

[0357] 根据本发明第五实施方式的酚类衍生物的制备方法，在所述烷基化反应过程中，可以加入催化剂，也可以不加入催化剂，优选加入催化剂；所述催化剂优选无机酸、有机酸和路易斯酸中的一种或多种，例如可以为选自硫酸、盐酸、硝酸、金属氯化物、三氟化硼和杂多酸中的一种或多种，具体地，可以为选自氯化锌、氯化铝和浓硫酸中的一种或多种。所述催化剂的加入量优选为通式(III-5)所示的酚化合物质量的0.1%～10%，更优选1%～6%。

[0358] 根据本发明第五实施方式的酚类衍生物的制备方法，在所述烷基化反应过程中，可以加入溶剂，也可以不加入溶剂，优选加入溶剂；所述溶剂优选甲苯、乙醇、丙酮、氯仿和石油醚中的一种或多种；所述溶剂的加入量优选为通式(III-5)所示的酚化合物质量的10%～120%，更优选50%～100%。

[0359] [润滑油/润滑脂]

[0360] 本发明还提供润滑油，其包括基础油和本发明的上述酚类衍生物。

[0361] 本发明还提供润滑脂，其包括基础油和本发明的上述酚类衍生物。

[0362] 本发明中，作为润滑油的基础油，没有特别限制，可以使用矿物油、合成油、矿物油和合成油的混合物。基础油的粘度指数优选为122以上、更优选123以上、进一步优选125以

上。

[0363] 作为矿物油，可列举出利用溶剂精制、氢化精制等通常的精制法得到的链烷烃基系矿物油、中间基系矿物油和环烷烃基系矿物油等；利用费托工艺等制造的蜡(气制液(Gas to Liquid)蜡)、通过将矿物油系蜡等蜡异构化而制造的蜡异构化系油；等。

[0364] 作为合成油，可列举出烃系合成油、醚系合成油等。作为烃系合成油，可列举出烷基苯、烷基萘等。作为醚系合成油，可列举出聚氧亚烷基二醇、聚苯基醚等。

[0365] 它们之中，从省油耗性和发动机的低温起动性提高的观点考虑，优选为选自被分类为API(美国石油协会)基础油种类的组3～5的矿物油和合成油中的至少一种。

[0366] 基础油(A)可以为使用了上述矿物油和合成油中的一种的单一体系，也可以为如矿物油的两种以上混合而成的基础油、合成油的两种以上混合而成的基础油、矿物油和合成油的各自一种或两种以上混合而成的基础油那样的混合体系。

[0367] 本发明中，作为润滑脂的基础油，没有特别限制，可以举出通常用于制造润滑脂的矿物油系基础油、合成系基础油。它们可以单独使用或者以混合物的形式使用。

[0368] 作为矿物油系基础油，可以使用适当组合减压蒸馏、溶剂脱沥青、溶剂提取、氢化裂化、溶剂脱蜡、硫酸洗涤、白土精制和加氢精制等来进行精制而得到的基础油。此外，作为合成系基础油，可以举出聚α-烯烃(PAO)系基础油、其它的烃系基础油、酯系基础油、烷基二苯基醚系基础油、聚亚烷基二醇系基础油(PAG)、烷基苯系基础油等。

[0369] 本发明还提供一种基础油，其包括本发明上述酚类衍生物。在本发明的一个实施方式中，本发明提供的基础油中包含相对于基础油总重量计20重量％以上的本发明上述酚类衍生物。在本发明的一个实施方式中，本发明提供的基础油中包含相对于基础油总重量计30重量％以上、40重量％以上、50重量％以上、60重量％以上、70重量％以上、80重量％以上、90重量％以上的本发明上述酚类衍生物。在本发明的一个实施方式中，本发明的酚类衍生物本身用作基础油，即，基础油100重量％为本发明的酚类衍生物。

[0370] [用途]

[0371] 本发明的上述酚类衍生物可以用作润滑油基础油。本发明的酚类衍生物可以用作抗氧剂、抗磨剂和润滑剂，特别适合用作润滑油、润滑脂、塑料、橡胶中的抗氧剂，也可以用作润滑油、润滑脂的基础油以及润滑油、润滑脂的抗磨剂。

[0372] 实施例

[0373] 以下，通过实施例对本发明进行具体的说明。但是，实施例仅仅是为了进一步阐述本发明的实施方式之一，本发明并不限于这些实施例。

[0374] 实施例和对比例中的性能评定按照如下方法进行。

[0375] (1)高温抗氧化性能评定

[0376] 将实施例或比较例制造的润滑油组合物作为试验样品，采用加压差示扫描量热试验(PDSC)评价该试验样品的抗氧化性能，以试验样品的氧化诱导期(单位是min)。PDSC测试仪器为美国TA公司TA5000DSC仪，测试条件为：190℃，氧压0.5MPa，升温速度10℃/min。

[0377] (2)抗磨性能评定

[0378] 将实施例或比较例制造的润滑油组合物作为试验样品进行抗磨性能测试，测试仪器为SRV振动摩擦试验机，测试条件为：100N、200N、300N，频率50Hz，振幅1mm，30℃，1h。

[0379] 将实施例或比较例制造的润滑油组合物作为试验样品进行四球试验，方法为SH/T

0189润滑油抗磨损性能测定法(四球机法),试验条件为1200r/min,负荷392N,时间30min。

[0380] (3)防腐性能评定

[0381] 按照GB/T 5096铜片腐蚀试验方法,以实施例或比较例制造的润滑油组合物作为试验样品进行铜片腐蚀试验,试验条件为100℃,3h。

[0382] 实施例中所用原料均是常规的市售品,将其部分列举如下:

[0383] 腰果酚,上海物竞化工科技有限公司,工业品

[0384] 浓硫酸,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0385] 双氧水(30%),国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0386] 甲酸,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0387] 碳酸氢钠,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0388] 钯碳催化剂(金属钯负载在活性炭上),陕西瑞科新材料有限公司,钯含量为5%。

[0389] 三乙胺,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0390] 甲苯,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0391] 石油醚,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0392] 硫磺粉,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0393] T501:2,6-二叔丁基对甲酚

[0394] T511:4,4-亚甲基双(2,6-二叔丁基对酚)

[0395] T512:(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸异辛酯

[0396] T404:硫化棉籽油

[0397] T405:硫化烯烃棉籽油

[0398] 产物纯度采用气相色谱分析,分析条件:气化室温度320℃,柱温280℃,程序升温10℃/min。

[0399] 实施例1-1环氧化腰果酚的制备

[0400] 取100g腰果酚、8g甲酸、0.3g硫酸、200g双氧水,加入带有机械搅拌、回流冷凝器及温控器的三口烧瓶中,开启搅拌、加热。维持反应温度为70℃,反应3小时。反应结束后降温,得到棕红色透明液体。将反应产物过滤后用5%KOH溶液进行碱洗,然后用蒸馏水水洗至中性,将有机相在100Pa、150℃条件下减压蒸馏1h,除去水分及没反应的原料,得到91.4g橙红色透明液体。产物转化率为96.2%,环氧化腰果酚纯度大于98%。

[0401] 实施例1-2环氧化腰果酚的制备

[0402] 取100g腰果酚加入带有机械搅拌、回流冷凝器及温控器的三口烧瓶中,开启搅拌、加热。维持反应温度为12℃,缓慢加入150g间氯过氧苯甲酸,反应5小时。反应结束后降温,得到棕红色透明液体。将反应产物过滤后用5%KOH溶液进行碱洗,然后用蒸馏水水洗至中性,将有机相在100Pa、150℃条件下减压蒸馏1h,除去水分及没反应的原料,得到92.7g橙红色透明液体。产物转化率为97.6%,环氧化腰果酚纯度大于98%。

[0403] 实施例1-3 2-叔丁基-4-环氧十五烷基酚的制备

[0404] 将35g实施例1-1制备的环氧化腰果酚溶入100ml丙酮中,溶好后放入250ml三口反应烧瓶中,加入0.9g氯化锌催化剂,开启搅拌、加热,维持反应温度为60℃。将9.5g叔丁基氯缓慢滴加入反应烧瓶,滴加完毕后继续反应3小时。反应结束后降温,得到棕红色透明液体。将反应产物过滤后用5%KOH溶液进行碱洗,然后用蒸馏水水洗至中性,在1000Pa、120℃条

件下减压蒸馏1h，除去溶剂、水分及没反应的原料，得到36.3g深棕红色粘稠液体。产物转化率为81.6％。将制备的产物进行红外谱图分析，谱图见图1，分析结果见表1-1。

[0405] 表1-1实施例1-3产物的红外分析结果

[0406]

特征吸收峰 / cm^{-1}	吸收峰归属
3390.42	C－OH 伸缩振动
2928.3，2854.94	CH_3，CH_2 中 C—H 的伸缩振动
1705.87	C＝O 伸缩振动
1591.89，1482.08，1458.44	苯环骨架伸缩振动
1070.44	O－C 伸缩振动
917.34	O－C－O 伸缩振动

[0407] 实施例1-4 2-叔丁基-4-环氧十五烷基酚的制备

[0408] 将35g实施例1-2制备的环氧化腰果酚溶入100ml丙酮中，溶好后放入250ml三口反应烧瓶中，加入0.4g浓硫酸催化剂，开启搅拌、加热，维持反应温度为50℃。将12g叔丁基氯缓慢滴加入反应烧瓶，滴加完毕后继续反应4小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物过滤后用5％碳酸氢钠溶液进行碱洗，然后用蒸馏水水洗至中性，在1000Pa、120℃条件下减压蒸馏1h，除去溶剂、水分及没反应的原料，得到36.5g深棕红色粘稠液体。产物转化率为82.1％。

[0409] 实施例1-5 2-叔丁基-4-环氧十五烷基酚的制备

[0410] 将35g实施例1-1制备的环氧化腰果酚溶入100ml丙酮中，溶好后放入250ml三口反应烧瓶中，加入2g浓硫酸催化剂，开启搅拌、加热，维持反应温度为70℃。将14g异丁烯缓慢通入反应烧瓶，通入完毕后继续反应5小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物过滤后用5％KOH溶液进行碱洗，然后用蒸馏水水洗至中性，在1000Pa、120℃条件下减压蒸馏1h，除去溶剂、水分及没反应的原料，得到36.8g深棕红色粘稠液体。产物转化率为90.5％。

[0411] 比较例1-1

[0412] 将0.5mol(149g)2-辛基十二烷醇和0.5mol(143g)的(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯放入500ml三口反应烧瓶中，加入1.25gLiOH催化剂，搅拌、加热。减压至0.085Mpa、160℃，反应4.2小时。得到浅黄色液体，升温260℃，减压蒸馏除去没反应的原料，得到黄色透明液体。反应转化率为92.3％。

[0413] 实施例1-6

[0414] 分别将实施例1-3、1-4、1-5的2-叔丁基-4-环氧十五烷基酚以及比较例1-1产物、对比抗氧剂溶入矿物油S6中，配成0.5％(质量分数)的溶液，并分别对这些溶液进行抗氧化性能测试，测试仪器为美国TA公司的DSC测试仪，其型号为TA5000，测试条件为：190℃，氧压0.5MPa，升温速度10℃/min。测得的氧化诱导期结果见表1-2。

[0415] 表1-2

[0416]

样品	氧化诱导期 / min
加入实施例 1-3 产物的溶液	26.4
加入实施例 1-4 产物的溶液	26.1
加入实施例 1-5 产物的溶液	28.3
加入比较例 1-1 产物的溶液	18.6
加入 T501 的溶液	12.3
加入 T511 的溶液	23.7
加入 T512 的溶液	18.4

[0417] 由表1-2可知，与非本发明结构的化合物相比，本发明的酚类衍生物能够显著提高氧化诱导期，优于常规酚型抗氧剂。

[0418] 实施例2-1乙酸间十五烯基酚酯的制备

[0419] 将100g腰果酚、40.5g乙酸酐、7.5g碳酸钾置于带有回流冷凝器及电动搅拌器的三口烧瓶中，控制温度为70℃，反应4.5小时。反应结束后降温至60℃，取出反应混合物，加入100g质量分数为1％的KOH溶液进行碱洗，然后用蒸馏水进行水洗，洗至放出水呈中性，然后将有机相在100Pa、120℃条件下减压蒸馏1h，冷却后得到111.4g浅黄色澄清液体，反应转化率为93.6％，产物中乙酸间十五烯基酚酯纯度大于95％。

[0420] 实施例2-2乙酸间十五烯基酚酯的环氧化物的制备

[0421] 取120g由实施例2-1制得的乙酸间十五烯基酚酯、8g甲酸、0.3g硫酸、160g双氧水，加入带有机械搅拌、回流冷凝器及温控器的三口烧瓶中，开启搅拌、加热。维持反应温度为70℃，反应3小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物过滤后用质量分数为5％的KOH溶液进行碱洗，然后用蒸馏水水洗至中性，将有机相在100Pa、150℃条件下减压蒸馏1h，除去水分及没反应的原料，得到139.7g橙黄色透明液体，即为乙酸间十五烯基酚酯的环氧化物。产物转化率为98.1％，纯度大于98％。

[0422] 实施例2-3高粘度生物质基础油的制备

[0423] 取50g由实施例2-2制得的乙酸间十五烯基酚酯的环氧化物、100g辛酸、0.5g硫酸，加入带有机械搅拌、回流冷凝器、氮气管及温控器的四口烧瓶中，鼓入氮气，搅拌，加热。维持反应温度为180℃，反应15小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物过滤后用质量分数为1％的盐酸溶液进行酸洗，然后用蒸馏水水洗至中性，将有机相在1000Pa、120℃条件下减压蒸馏1h，除去水分，降温后得到70.1g棕红色粘稠液体，即为本发明的酚酯类化合物。产物转化率为88.1％。将制备的产物进行核磁谱图分析，见图2，分析结果见表2-1。

[0424] 表2-1实施例2-3产物核磁碳谱分析结果

[0425]

化学位移	C的类型
72.149	烷基链上连O的叔C
112.722~128.969	苯环上叔C
169.553	乙酸酯羧基C
173.883	辛酸酯羧基C
144.383~156.193	苯环上的季C
13.942~35.52	烷基链C

[0426] 实施例2-4高粘度生物质基础油制备

[0427] 取50g由实施例2-2制得的乙酸间十五烯基酚酯的环氧化物、40g戊酸、0.25g硫酸，加入带有机械搅拌、回流冷凝器、氮气管及温控器的四口烧瓶中，鼓入氮气，搅拌，加热。维持反应温度为140℃，反应8小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物过滤后用质量分数为1％的盐酸溶液进行酸洗，然后用蒸馏水水洗至中性，将有机相在1000Pa、120℃条件下减压蒸馏1h，除去水分，降温后得到69.2g棕红色粘稠液体，即为本发明的酚酯类化合物。产物转化率为91.3％。

[0428] 实施例2-5高粘度生物质基础油制备

[0429] 取50g由实施例2-2制得的乙酸间十五烯基酚酯的环氧化物、186g月桂酸、1g硫酸，加入带有机械搅拌、回流冷凝器、氮气管及温控器的四口烧瓶中，鼓入氮气，搅拌，加热。维持反应温度为210℃，反应18小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物过滤后用质量分数为1％的盐酸溶液进行酸洗，然后用蒸馏水水洗至中性，将有机相在1000Pa、120℃条件下减压蒸馏1h，除去水分，降温后得到88.04g棕红色粘稠液体，即为本发明的酚酯类化合物。产物转化率为87.6％。

[0430] 实施例2-6

[0431] 分别将本发明制得的酚酯类化合物、市场上常规的矿物油型高粘度基础油150BS、120BS以及大豆油进行了性能分析与评定，其中PDSC抗氧化性能测试的试验条件为：测试仪器为美国TA公司TA5000 DSC仪，190℃，氧压0.5MPa，升温速度10℃/min；四球机试验的标准方法为SH/T 0189，其试验条件为：1200r/min，负荷392N，时间30min。性能分析与评定的结果见表2-2。

[0432] 通过对比可知，本发明的酚酯类化合物与常规的矿物油型高粘度基础油150BS、120BS相比，在粘温性能(粘度指数)、低温性能(倾点)、润滑性能等方面具有明显优势；与同为生物质基础油的大豆油相比，在氧化稳定性、低温性能(倾点)、润滑性能等方面具有明显优势，是一种综合性能优良的润滑油基础油。

[0433] 表2-2

[0434]

样品	100℃运动粘度/(mm^2/s)	粘度指数	倾点/℃	PDSC 氧化诱导期 / min	四球机 D^{392}_{30}/mm
实施例 2-3 产物	46.5	122	-20	23	0.51
实施例 2-4 产物	22.6	115	-26	27	0.52
实施例 2-5 产物	70.8	130	-15	19	0.48
150BS	32.7	84	-9	25	0.57
120BS	21.3	90	-9	21	0.61
大豆油	6	175	-8	8	0.69

[0435] 实施例3-1 6-叔丁基腰果酚的制备

[0436] 将30g腰果酚溶入100ml丙酮中，溶好后放入250ml三口反应烧瓶中，加入0.9g氯化锌催化剂，开启搅拌、加热。维持反应温度为60℃，将9.5g叔丁基氯缓慢滴加入反应烧瓶，滴加完毕后继续反应3小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物过滤后用5%KOH溶液进行碱洗，然后用蒸馏水水洗至中性，在1000Pa、120℃条件下减压蒸馏1h，除去溶剂、水分及没反应的原料，得到33.2g棕红色透明粘稠液体，即为6-叔丁基腰果酚。产物转化率为85.1%。

[0437] 实施例3-2硫化6-叔丁基腰果酚的制备

[0438] 将70g实施例3-1制备的6-叔丁基腰果酚(约0.2mol)和12.8g硫磺粉(0.4mol)放入250ml三口反应烧瓶中，开启搅拌、加热。维持反应温度为180℃，持续反应6小时。反应结束后降温，过滤后得到76.3g深棕红色粘稠液体，即为本发明的硫化6-叔丁基腰果酚。产物转化率为92.1%。

[0439] 实施例3-3硫化6-叔丁基腰果酚的制备

[0440] 将70g实施例3-1制备的6-叔丁基腰果酚(约0.2mol)和19.2g硫磺粉(0.6mol)以及3.5g氨水放入250ml三口反应烧瓶中，开启搅拌、加热。维持反应温度为150℃，持续反应5小时。结束反应，反应物降温过滤后用0.1%的盐酸进行酸洗以及用去离子水洗至中性，然后真空脱水得到79.3g深棕红色粘稠液体，即为本发明的硫化6-叔丁基腰果酚。产物转化率为95.8%。

[0441] 实施例3-4硫化6-叔丁基腰果酚的制备

[0442] 将70g实施例3-1制备的6-叔丁基腰果酚(约0.2mol)和19.2g硫磺粉(0.6mol)以及0.35g二乙胺放入250ml三口反应烧瓶中，开启搅拌、加热。维持反应温度为160℃，持续反应4小时。结束反应，反应物降温过滤后用0.1%的盐酸进行酸洗以及用去离子水洗至中性，然后真空脱水得到77.5g深棕红色粘稠液体，即为本发明的硫化6-叔丁基腰果酚。产物转化率为93.6%。

[0443] 比较例3-1

[0444] 将0.5mol(149g)2-辛基十二烷醇和0.5mol(143g)的(3,5-二叔丁基-4－羟基苯基)丙酸甲酯放入500ml三口反应烧瓶中，加入1.25gLiOH催化剂，搅拌、加热。减压至0.085Mpa、160℃，反应4.2小时，得到浅黄色液体，升温至260℃，减压蒸馏除去没反应的原料，得到黄色透明液体。反应转化率为92.3%。

[0445] 实施例3-5

[0446] 分别将实施例3-2、3-3、3-4的硫化6-叔丁基腰果酚以及比较例3-1产物、对比抗氧剂T501、T511、T512溶入矿物油S6中，配成0.5%(质量分数)的溶液，并分别对这些溶液进行抗氧化性能测试，测试仪器为美国TA公司的DSC测试仪，其型号为TA5000，测试条件为：190℃，氧压0.5MPa，升温速度10℃/min。测得的氧化诱导期结果见表3-1。

[0447] 表3-1

[0448]

样品	氧化诱导期 / min
加入实施例 3-2 产物的溶液	29.5
加入实施例 3-3 产物的溶液	28.9
加入实施例 3-4 产物的溶液	29.1
加入比较例 3-1 产物的溶液	18.6
加入 T501 的溶液	12.3
加入 T511 的溶液	23.7
加入 T512 的溶液	18.4

[0449] 由表3-1可知，本发明提供的酚类衍生物能够显著提高氧化诱导期，优于常规酚型抗氧剂。

[0450] 实施例3-6

[0451] 分别将实施例3-2、3-3、3-4的硫化6-叔丁基腰果酚、硫化烯烃棉籽油(T405)溶入矿物油150SN中，配成1%(质量分数)的溶液，进行极压、抗磨性能测试，测试仪器为SRV振动摩擦试验机，测试条件为：100N、200N、300N，频率50Hz，振幅1mm，30℃，1h。测试结果见表3-2。

[0452] 表3-2

[0453]

评定项目	实施例 3-2	实施例 3-3	实施例 3-4	T405
100N				
摩擦系数 f	0.118	0.119	0.118	0.119
磨斑直径 D/mm	0.42	0.41	0.42	0.42
200N				
摩擦系数 f	0.108	0.110	0.109	0.133
磨斑直径 D/mm	0.49	0.51	0.46	0.81
300N				
摩擦系数 f	0.118	0.116	0.118	0.119
磨斑直径 D/mm	0.56	0.57	0.55	0.57
OK 值	1000N	1050N	1000N	700N

[0454] 实施例4-1腰果酚乙酸酯的制备

[0455] 将100g腰果酚、40.5g乙酸酐、7.5g碳酸钾置于带有回流冷凝器及电动搅拌器的三瓶烧瓶中。温度为70℃，反应4.5小时。反应结束后降温至60℃，取出反应混合物，加入100g浓度为1％的KOH溶液进行碱洗，然后用蒸馏水进行水洗，洗至放出水呈中性，然后将有机相在100Pa、120℃条件下减压蒸馏1h，冷却后得到111.4g浅黄色澄清液体，即为腰果酚乙酸酯，其结构为乙酸间十五烯基酚酯，反应转化率为93.6％，乙酸间十五烯基酚酯的纯度大于95％。

[0456] 实施例4-2硫化腰果酚的制备

[0457] 将62g腰果酚(约0.2mol)和12.8g硫磺粉(0.4mol)放入250ml三口反应烧瓶中，开启搅拌、加热。维持反应温度为190℃，持续反应3小时。反应结束后降温，过滤后得到66.8g深棕红色粘稠液体，即为硫化腰果酚，产物转化率为89.3％。

[0458] 实施例4-3硫化腰果酚乙酸酯的制备

[0459] 将70g实施例4-1制得的腰果酚乙酸酯(约0.2mol)和12.8g硫磺粉(0.4mol)放入250ml三口反应烧瓶中，开启搅拌、加热。维持反应温度为190℃，持续反应3小时。反应结束后降温，过滤后得到71.3g深棕红色粘稠液体，得到硫化腰果酚乙酸酯。产物转化率为86.1％。将制得的产物进行红外谱图分析，谱图见图3，分析结果见表4-1。

[0460] 表4-1实施例4-3产物的红外分析结果

[0461]

特征吸收峰 / cm^{-1}	吸收峰归属
3031.89	苯环上＝C－H 伸缩振动
2927.05，2833.47	CH_3，CH_2 中 C—H 的伸缩振动
1767.66	C＝O 伸缩振动
1610.83，1586.76，1488.29	苯环骨架伸缩振动
1015.63	O－C 伸缩振动
725.16	连续 4 个以上的－CH_2－面内摇摆
694.27	S－C 伸缩振动

[0462] 实施例4-4硫化腰果酚乙酸酯的制备

[0463] 将70g实施例4-1制得的腰果酚乙酸酯(约0.2mol)和19.2g硫磺粉(0.6mol)以及3.5g氨水放入250ml三口反应烧瓶中，开启搅拌、加热。维持反应温度为150℃，持续反应5小时。结束反应，反应物降温过滤后用0.1％的盐酸进行酸洗以及用去离子水洗至中性，然后真空脱水得到79.3g深棕红色粘稠液体，得到硫化腰果酚乙酸酯，产物转化率为95.8％。

[0464] 实施例4-5硫化腰果酚乙酸酯的制备

[0465] 将70g实施例4-1制得的腰果酚乙酸酯(约0.2mol)和19.2g硫磺粉(0.6mol)以及0.35g二乙胺放入250ml三口反应烧瓶中，开启搅拌、加热。维持反应温度为160℃，持续反应4小时。结束反应，反应物降温过滤后用0.1％的盐酸进行酸洗以及用去离子水洗至中性，然后真空脱水得到77.5g深棕红色粘稠液体，得到硫化腰果酚乙酸酯，产物转化率为93.6％。

[0466] 实施例4-6硫化腰果酚乙酸酯的制备

[0467] 将120g实施例4-2制得的硫化腰果酚、45g乙酸酐、10.5g碳酸钾置于带有回流冷凝器及电动搅拌器的三口烧瓶中，在80℃反应55小时。反应结束后降温至60℃，取出反应混合

物，加入100g浓度为1％的KOH溶液进行碱洗，然后进行水洗，洗至放出水呈中性，然后将有机相在100Pa、120℃条件下减压蒸馏1h，冷却后得到127.3g浅黄色澄清液体，得到硫化腰果酚乙酸酯，反应转化率为91.2％。

[0468] 比较例4-1

[0469] 称取芥酸35g，倾入烧瓶中将烧瓶置于恒温水浴槽中(温度控制在25℃)，然后通过分液漏斗逐滴加入总量为6g的一氯化硫，搅拌速度为650转/分进行低温硫化，烧瓶中通入氮气作为保护气，压力控制在0.05MPa，反应至通入氢氧化钠溶液(质量百分比浓度为15％)的导管口不再有气泡产生后，再反应15分钟停止，将产物先用10％氢氧化钠溶液充分洗涤，静止分层放掉下层的水层，再用蒸馏水洗涤两次，最后经减压蒸馏得到淡黄色的硫化芥酸。

[0470] 实施例4-7

[0471] 分别将实施例4-3、4-4、4-5、4-6的硫化腰果酚乙酸酯、T404、T405以及比较例4-1产物溶入矿物油150SN中，配成质量分数为1％的溶液。对这些溶液进行抗磨性能测试，测试仪器为SRV振动摩擦试验机，测试条件为：100N、200N、300N，频率50Hz，振幅1mm，30℃，1h。测试结果见表4-2。

[0472] 表4-2

[0473]

试验条件	实施例4-3	实施例4-4	实施例4-5	实施例4-6	T404	T405	比较例4-1
100N							
摩擦系数f	0.120	0.120	0.119	0.118	0.121	0.119	0.123
D，mm	0.42	0.41	0.40	0.40	0.43	0.42	0.45
200N							
摩擦系数f	0.108	0.107	0.109	0.107	0.130	0.133	0.126
D，mm	0.46	0.45	0.44	0.47	0.62	0.61	0.58
300N							
摩擦系数f	0.112	0.110	0.112	0.111	0.118	0.119	0.123
D，mm	0.57	0.56	0.55	0.56	0.61	0.57	0.63
OK值	1000N	1050N	1100N	1000N	650N	700N	1000N

[0474] 由表4-2可知，与本发明结构的化合物相比，本发明的硫化酚酯类衍生物具有突出的抗磨、减摩、极压性能。

[0475] 实施例4-8

[0476] 分别将实施例4-3、4-4、4-5、4-6的硫化腰果酚乙酸酯、T404、T405以及比较例4-1产物硫化介酸溶入矿物油S6中，配成质量分数为0.5％的溶液，按照GB/T 7304以及GB/T 5096进行总酸值测试以及铜片腐蚀测试，测试结果见表4-3。

[0477] 表4-3

[0478]

样品	总酸值/(mgKOH/g)	铜片腐蚀/级
加入实施例4-3产物的溶液	0.06	1b
加入实施例4-4产物的溶液	0.05	1b

加入实施例4-5产物的溶液	0.06	1b
加入实施例4-6产物的溶液	0.06	1b
加入T404的溶液	0.10	1b
加入T405的溶液	0.10	2a
加入比较例4-1产物的溶液	0.12	2c

[0479] 由表4-3可知，与本发明结构的化合物相比，本发明的硫化酚酯类衍生物具有的酸度低，对于铜片的腐蚀性小。

[0480] 实施例5-1间十五烷基酚的制备

[0481] 将100g腰果酚和1.5g钯碳催化剂装入200ml高压反应釜中，密闭高压釜，通入氢气至3.5MPa，开启搅拌、加热，在200℃温度下反应4.5小时。反应结束后降温至60℃，取出粘稠状反应混合物，在100Pa、160℃条件下减压蒸馏1h，冷却后得到84.7g乳白色固体。将其用石油醚溶解，然后结晶纯化，得到纯度大于98％的间十五烷基酚，反应转化率为83.6％。

[0482] 实施例5-2 6-叔丁基腰果酚的制备

[0483] 将30g腰果酚溶入100ml丙酮中，溶好后放入250ml三口烧瓶中，加入0.9g氯化锌催化剂，开启搅拌、加热。维持反应温度为60℃，将9.5g叔丁基氯缓慢滴加到反应烧瓶中，滴加完毕后继续反应3小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物过滤后用5％的KOH溶液进行碱洗，然后用蒸馏水水洗至中性，在1000Pa、120℃条件下减压蒸馏1h，除去溶剂、水分及没反应的原料，得到33.2g棕红色透明粘稠液体，即为6-叔丁基腰果酚，产物转化率为85.1％。

[0484] 实施例5-3 3-十五烷基-6-叔丁基苯酚的制备

[0485] 将30g实施例5-1的间十五烷基酚溶入100ml丙酮中，溶好后放入250ml三口烧瓶中，加入1.5g氯化锌催化剂，开启搅拌、加热。维持反应温度为50℃，将9.5g叔丁基氯缓慢滴加到反应烧瓶中，滴加完毕后继续反应5小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物过滤后用5％的KOH溶液进行碱洗，然后用蒸馏水水洗至中性，在1000Pa、120℃条件下减压蒸馏1h，除去溶剂、水分及没反应的原料，降温后得到31.2g橙黄色固体，即为3-十五烷基-6-叔丁基苯酚，产物转化率为80.1％。

[0486] 实施例5-4 2,2’-亚甲基-双(6-叔丁基腰果酚)的制备

[0487] 将40g实施例5-2的6-叔丁基腰果酚、120ml乙醇含量为60％(质量分数)的乙醇水溶液、0.6gNaOH催化剂加入250ml三口烧瓶，开启搅拌、加热。待反应温度升至恒温回流时，将1.2g甲醛缓慢滴加入反应烧瓶，滴加完毕后继续反应3小时。反应结束后降温，将反应物移至分液漏斗中，将下层水相放出，对上层棕红色透明油相用蒸馏水洗至中性，在1000Pa、100℃条件下减压蒸馏1h，除去溶剂、水分及没反应的原料，得到37.2g橙黄色透明液体，即为2,2’-亚甲基双(6-叔丁基腰果酚)，产物转化率为85.4％。

[0488] 实施例5-5 2,2’-亚甲基-双(3-十五烷基-6-叔丁基苯酚)的制备

[0489] 将200g的3-十五烷基-6-叔丁基苯酚、120ml乙醇含量为70％(质量分数)的乙醇水溶液、0.4gNaOH催化剂加入250ml三口烧瓶，开启搅拌、加热。待反应温度升至恒温回流时，将4.5g甲醛缓慢滴加到烧瓶中，滴加完毕后继续反应5小时。反应结束后降温，过滤得到176.6g深黄色固体产物，对其用蒸馏水洗涤、抽滤，洗至中性，将水洗后产物用石油醚溶解，然后结晶纯化，得到纯度大于98％的白色固体产品，即为2,2’-亚甲基-双(3-十五烷基-6-

叔丁基苯酚)，反应转化率为81.2%。将制备的产物进行红外光谱分析，红外谱图见图4，分析结果见表5-1。

[0490] 表5-1产物红外分析结果

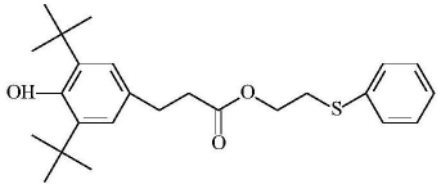
[0491]

特征吸收峰 / cm^{-1}	吸收峰归属
3357.22	C－OH 伸缩振动
2916.53，2849.17	CH_3，CH_2 中 C—H 的伸缩振动
1618.51，1586.2，1477.8	苯环骨架伸缩振动
1147.56	O－C 伸缩振动
939.59	－C(CH_3)摇摆振动
785.09	C=CH 弯曲振动
722.91	－C－(CH_2)n－CH_3 摇摆振动

[0492] 通过图4和表5-1可以看出，实施例5-5产物为2,2'-亚甲基-双(3-十五烷基-6-叔丁基苯酚)。

[0493] 比较例5-1

[0494] 将0.2mol(30.8g)苯硫基乙醇和0.24mol(70.08g)的(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯加入250ml三口烧瓶，加入1gLiOH催化剂，搅拌、加热。减压至0.005Mpa，在160℃温度下反应8小时，得到浅棕色粘稠状物。升温至260℃，减压蒸馏除去没反应的原料，得到棕红色透明粘稠液体，反应转化率为95%，其结构如下式所示。

[0495] 

[0496] 比较例5-2

[0497] 将40g的2,6-二叔丁基苯酚、120ml乙醇含量为60%(质量分数)的乙醇水溶液、0.5g NaOH催化剂加入250ml三口烧瓶，开启搅拌、加热。待反应温度升至恒温回流时，将2.2g甲醛缓慢滴加入反应烧瓶，滴加完毕后继续反应2小时。反应结束后降温，将反应物移至分液漏斗中，将下层水相放出，对上层棕红色透明油相用蒸馏水洗至中性，在1000Pa、100℃条件下减压蒸馏1h，除去溶剂、水分及没反应的原料，得到橙黄色透明液体，即为4,4'-亚甲基-双(2,6-二叔丁基苯酚)，产物转化率为83.9%。

[0498] 实施例5-6

[0499] 分别将实施例5-4产物、实施例5-5产物、比较例5-1产物、T501、T511以5%的加入量溶入矿物油S6中，制得酚类衍生物和矿物油S6的混合溶液，对这些混合溶液进行PDSC抗氧化性能测试，测试仪器为美国TA公司TA5000 DSC仪，测试条件为：190℃，氧压0.5MPa，升温速度10℃/min。测试结果见表5-2。

[0500] 表5-2

[0501]

混合溶液中的酚类衍生物	氧化诱导期/min

实施例5-4产物	52.7
实施例5-5产物	59.6
比较例5-1产物	18.4
比较例5-2产物	36.5
T501	12.3
T511	38.6

[0502] 通过上表可知，本发明的酚类衍生物具有非常优异的抗氧性能，可以用作抗氧剂。

[0503] 实施例5-7

[0504] 分别将实施例5-4产物、实施例5-5产物、比较例5-1产物、T501、T511以0.5％的加入量溶入合成油PAO 6中，制得酚类衍生物和合成油PAO 6的混合溶液，对这些混合溶液进行PDSC抗氧化性能测试，测试仪器为美国TA公司TA5000 DSC仪，测试条件为：190℃，氧压0.5MPa，升温速度10℃/min。测试结果见表5-3。

[0505] 表5-3

[0506]

混合溶液中的酚类衍生物	氧化诱导期/min
实施例5-4产物	94.9
实施例5-5产物	107.9
比较例5-1产物	26.5
比较例5-2产物	41.8
T501	13.3
T511	40.1

[0507] 通过上表可知，本发明的酚类衍生物在合成油中的感受性非常突出，抗氧性能优异。

[0508] 以上虽然已结合实施例对本发明的具体实施方式进行了详细的说明，但是需要指出的是，本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制，而是由附录的权利要求书来确定。本领域技术人员可在不脱离本发明的技术思想和主旨的范围内对这些实施方式进行适当的变更，而这些变更后的实施方式显然也包括在本发明的保护范围之内。

[0509] 产业实用性

[0510] 本发明的化合物的酚类衍生物具有优异的抗氧化性能，可以作为抗氧化剂来使用。本发明的酚类衍生物还具有优异的润滑性能和抗磨减摩性能，能够作为优异的润滑油添加剂加以利用。并且，本发明的酚类衍生物的粘温性能和低温性能优异，可以用于高粘度基础油。

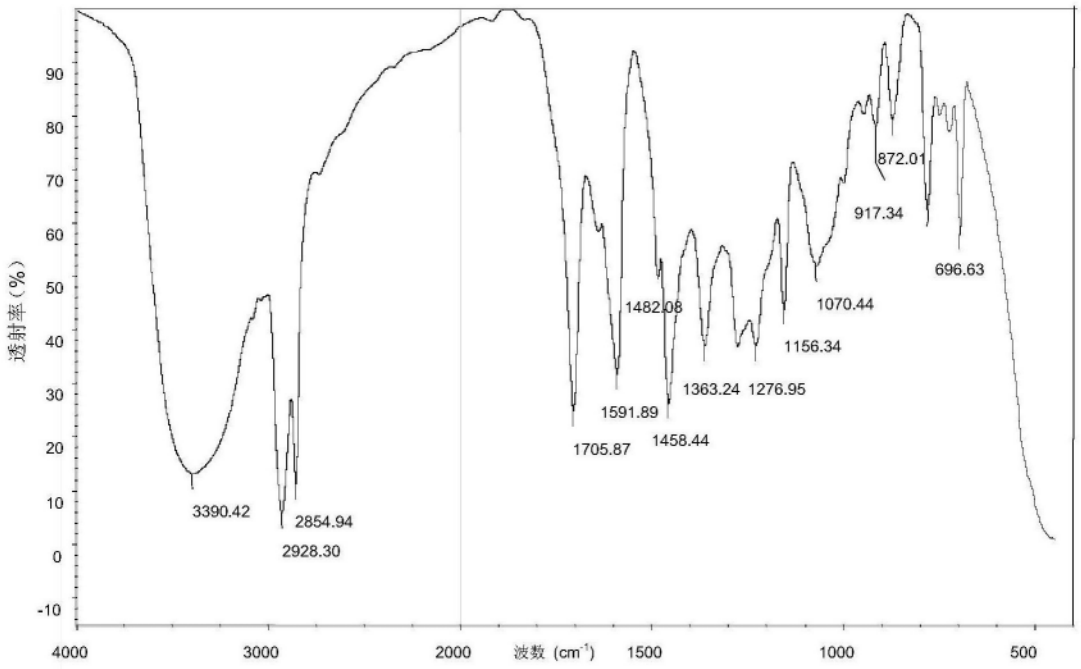

透射率(%)
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10
4000
3000
2000
波数 (cm-1)
1500
1000
500
3390.42
2854.94
2928.30
1705.87
1591.89
1482.08
1458.44
1363.24
1276.95
1156.34
1070.44
917.34
872.01
696.63

图1

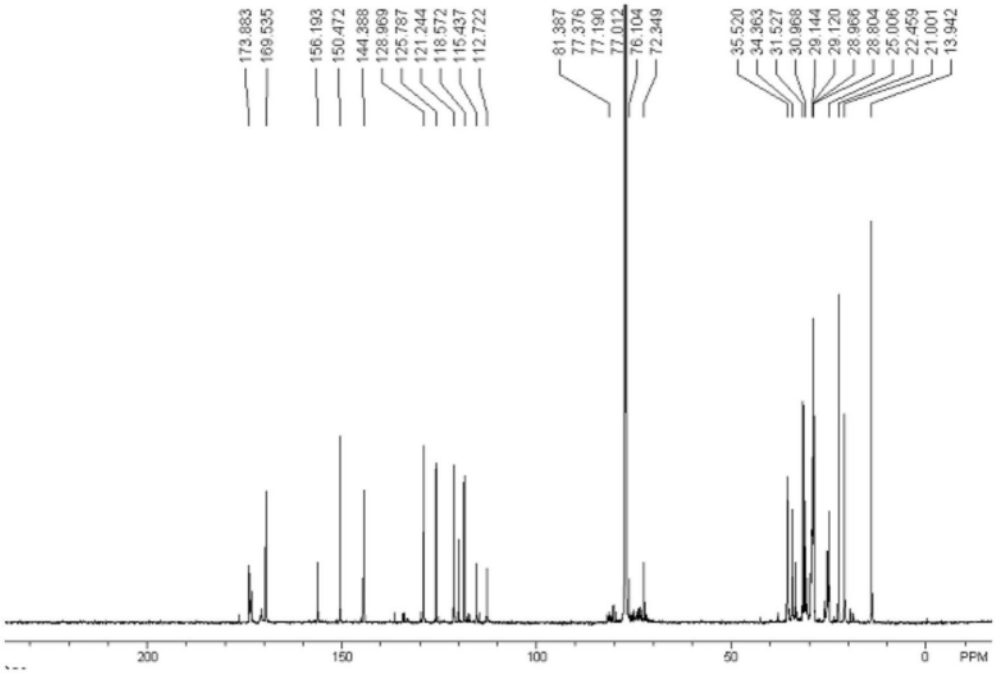

173.883
169.535
156.193
150.472
144.388
128.969
125.787
121.244
118.572
115.437
112.722
81.387
77.376
77.190
77.012
76.104
72.349
35.520
34.363
31.527
30.968
29.144
29.120
28.966
28.804
25.006
22.459
21.001
13.942
200
150
100
50
0
PPM

图2

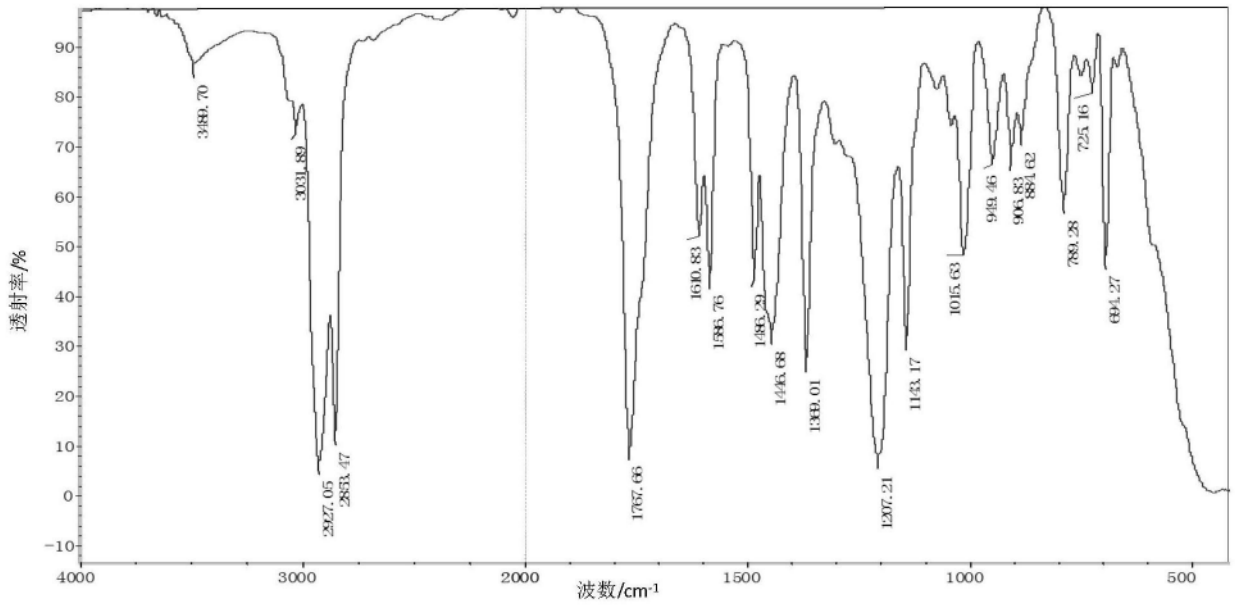

透射率/%
波数/cm-1
3389.70
3031.89
2927.05
2853.47
1767.66
1610.83
1585.76
1493.29
1456.68
1369.01
1207.21
1143.17
1015.63
949.46
906.83
884.62
789.28
725.16
694.27

图3

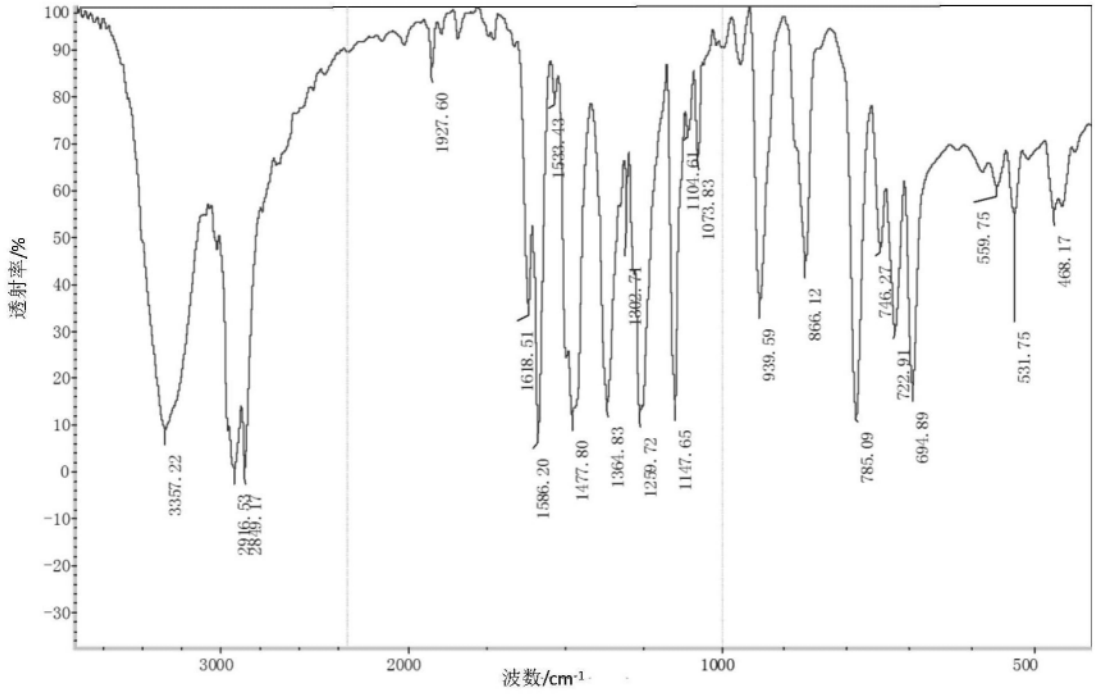

透射率/%
波数/cm-1
3357.22
2916.53
2849.17
1927.60
1618.51
1586.20
1532.43
1477.80
1364.83
1302.74
1259.72
1147.65
1104.61
1073.83
939.59
866.12
785.09
746.27
722.91
694.89
559.75
531.75
468.17

图4