



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105228981 B

(45)授权公告日 2017.07.28

(21)申请号 201480029455.4

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

(22)申请日 2014.05.15

务所(普通合伙) 11277

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 刘新宇 李茂家

申请公布号 CN 105228981 A

(51)Int.Cl.

(43)申请公布日 2016.01.06

C07C 321/14(2006.01)

(30)优先权数据

C07C 319/24(2006.01)

2013-106095 2013.05.20 JP

C07C 319/28(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C10M 135/22(2006.01)

2015.11.20

C10M 169/04(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C10N 30/06(2006.01)

PCT/JP2014/062935 2014.05.15

C10N 30/12(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

C10N 60/10(2006.01)

W02014/188948 JA 2014.11.27

C10N 70/00(2006.01)

(73)专利权人 DIC株式会社

(56)对比文件

地址 日本东京都

EP 0399185 A1, 1990.11.28,

(72)发明人 射场孝文 坂田浩

US 4344854 A, 1982.08.17,

US 6362136 B1, 2002.03.26,

审查员 靳贝贝

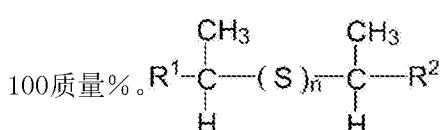
权利要求书1页 说明书11页

## (54)发明名称

二烷基多硫醚、二烷基多硫醚的制造方法、  
极压添加剂和润滑流体组合物

## (57)摘要

本发明的目的在于，提供能够以宽范围的添加量添加到润滑油中、并且能够在金属表面有效地形成金属硫化物的覆膜、且能够作为也不易引起金属表面的腐蚀的极压添加剂而适合使用的二烷基多硫醚，提供一种二烷基多硫醚，其如下述通式(1)所示(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>分别表示烷基。n为1～6的整数。)，该通式(1)中的n为2的化合物的含有率和通式(1)中的n为3的化合物的含有率的总和相对于通式(1)所示的化合物的总量为80～



(1)

1. 一种二烷基多硫醚混合物的制造方法, 其特征在于, 其包括如下工序: 第一工序, 使末端为线状的1-烯烃化合物(a)和硫在硫化氢的存在下在60~130℃反应, 然后将反应体系在160~200℃保持5~48小时反应得到二烷基多硫醚混合物(A); 以及, 第二工序, 使所述二烷基多硫醚混合物(A)和碱金属的硫化物反应, 使该二烷基多硫醚混合物(A)中的硫原子数减少。

2. 根据权利要求1所述的二烷基多硫醚混合物的制造方法, 其中, 所述末端为线状的1-烯烃化合物(a)为碳原子数6~22的烯烃化合物。

3. 根据权利要求1所述的二烷基多硫醚混合物的制造方法, 其中, 在碱性溶剂的存在下进行所述第一工序。

4. 根据权利要求1所述的二烷基多硫醚混合物的制造方法, 其中, 在醇溶剂的存在下进行所述第二工序。

5. 根据权利要求1所述的二烷基多硫醚混合物的制造方法, 其中, 所述碱金属的硫化物为硫化钠。

6. 根据权利要求1所述的二烷基多硫醚混合物的制造方法, 其中, 在碱性化合物的存在下进行所述第二工序。

7. 根据权利要求6所述的二烷基多硫醚混合物的制造方法, 其中, 所述碱性化合物为氢氧化钠。

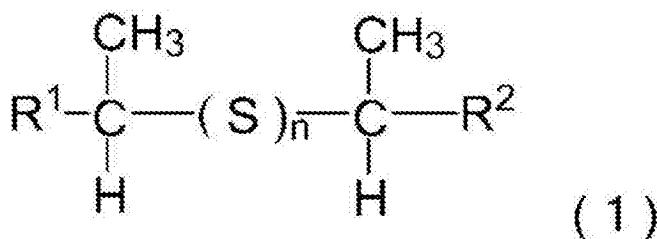
8. 根据权利要求1所述的二烷基多硫醚混合物的制造方法, 其中, 在碱金属的氢硫化物的存在下进行所述第二工序。

9. 一种润滑流体组合物的制造方法, 其特征在于, 其包括如下工序:

通过包括如下第一工序以及第二工序的工序得到二烷基多硫醚混合物的工序,

第一工序, 使末端为线状的1-烯烃化合物(a)和硫在硫化氢的存在下在60~130℃反应, 然后将反应体系在160~200℃保持5~48小时反应得到二烷基多硫醚混合物(A); 以及, 第二工序, 使所述二烷基多硫醚(A)混合物和碱金属的硫化物反应, 使该二烷基多硫醚混合物(A)中的硫原子数减少,

所述二烷基多硫醚混合物如下述通式(1)所示,



式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>分别表示烷基,n为1~6的整数,

该通式(1)中的n为2的化合物的含有率和通式(1)中的n为3的化合物的含有率的总和相对于通式(1)所示的化合物的总量为80~100质量%; 以及

将该二烷基多硫醚混合物和基础油混合的工序。

## 二烷基多硫醚、二烷基多硫醚的制造方法、极压添加剂和润滑流体组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及能够以宽范围的添加量添加到润滑油中、并且能够在金属表面有效地形成金属硫化物的覆膜、且能够作为也不易引起金属表面的腐蚀的极压添加剂而适合使用的二烷基多硫醚以及该二烷基多硫醚的制造方法,还涉及包含该二烷基多硫醚的极压添加剂和包含其的润滑流体组合物。

### 背景技术

[0002] 一直以来,切削油、塑性加工油、齿轮油、滑动面油、润滑脂等润滑流体组合物中,为了防止金属彼此的摩擦、磨耗减少、粘着而使用了极压添加剂。作为极压添加剂,例如可以举出:氯化石蜡、氯化脂肪酸酯等含氯有机化合物类;包含硫化油脂类、硫化烯烃类的二烷基多硫醚等含硫有机化合物类等,其中,从能够提高极压添加剂的硫含量的方面出发,出于基础油中的溶解性高、能够将更多硫成分添加到基础油中的理由,广泛使用了二烷基多硫醚。

[0003] 作为二烷基硫醚,例如可以举出:二烷基单硫醚、二烷基二硫醚、二烷基三硫醚、二烷基四硫醚等二烷基多硫醚等。作为这样的二烷基多硫醚,已知有例如具有碳原子数4~22的非支链状的烷基的二烷基多硫醚(例如参照专利文献1)。根据专利文献1,该二烷基多硫醚是通过在催化剂的存在下使碳原子数4~22的末端为非支链状的烯烃、硫和硫化氢反应而得到的,所得二烷基多硫醚是具有1~6个左右硫原子的二烷基多硫醚的混合物,通常,以该所得混合物的状态使用。

[0004] 一般来说,二烷基多硫醚中,二烷基单硫醚与金属的反应性差,无法效率良好地在金属表面形成金属硫化物的覆膜。因此在为包含大量二烷基单硫醚的二烷基多硫醚的混合物的情况下,为了形成金属硫化物的覆膜需要添加大量润滑流体。另一方面,二烷基多硫醚中,二烷基四硫醚等包含大量硫原子的二烷基多硫醚与金属的反应性良好,可以效率良好地制成金属硫化物的覆膜。然而,包含大量硫原子的二烷基多硫醚由于其高反应性,因此增加添加量时会腐蚀金属表面。因此,在为同时以高浓度包含二烷基单硫醚和二烷基四硫醚的混合物的情况下,能够添加到润滑流体中的添加量被限定在效率良好地制成金属硫化物的覆膜、且也不会引起腐蚀的窄的范围内。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平11-071343号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

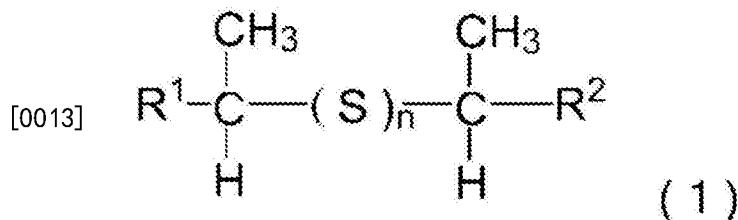
[0009] 本发明要解决的问题在于,提供能够以宽范围的添加量添加到润滑流体中、并且能够在金属表面有效地形成金属硫化物的覆膜、且能够作为也不易引起金属表面的腐蚀的

极压添加剂而适合使用的二烷基多硫醚和该二烷基多硫醚的制造方法。另外在于，提供包含该二烷基多硫醚的极压添加剂和包含其的润滑流体组合物。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明人等为了解决上述问题，反复进行了深入研究，结果发现：特定的具有二烷基的二烷基多硫醚的混合物中，二烷基二硫醚和二烷基三硫醚的含有率处于特定范围的二烷基多硫醚即使以各种添加量添加到润滑油中，也能够有效地在金属表面形成金属硫化物的覆膜，且不易引起金属表面的腐蚀，能够适合用作极压添加剂等，从而完成了本发明。

[0012] 即，本发明提供一种二烷基多硫醚，其特征在于，其如下述通式(1)所示，



[0014] (式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>分别表示烷基。n为1~6的整数。)

[0015] 该通式(1)中的n为2的化合物的含有率和通式(1)中的n为3的化合物的含有率的总和相对于通式(1)所示的化合物的总量为80~100质量%。

[0016] 另外，本发明提供一种二烷基多硫醚的制造方法，其特征在于，其包括如下工序：第一工序，使末端为线状的1-烯烃化合物(a)和硫在硫化氢的存在下反应得到二烷基多硫醚(A)；以及，第二工序，使前述二烷基多硫醚(A)和碱金属的硫化物反应，使该二烷基多硫醚(A)中的硫原子数减少。

[0017] 另外，本发明提供一种极压添加剂，其特征在于，含有前述二烷基多硫醚。

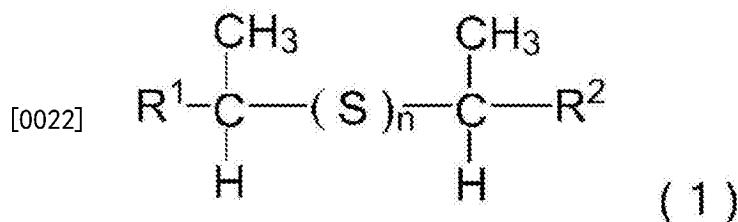
[0018] 进而，本发明提供一种润滑流体组合物，其特征在于，含有前述极压添加剂。

[0019] 发明的效果

[0020] 本发明的二烷基多硫醚即使大量添加到润滑流体中，也不易引起金属表面的腐蚀，而且以少量的添加就能够有效地在金属表面形成金属硫化物的覆膜，作为能够以宽范围的添加量使用的高性能的极压添加剂是有效的。另外，根据本发明的制造方法，可以有效地提供本发明的二烷基多硫醚。

### 具体实施方式

[0021] 本发明的二烷基多硫醚的特征在于，其如下述通式(1)所示，



[0023] (式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>分别表示烷基。n为1~6的整数。)

[0024] 该通式(1)中的n为2的化合物的含有率和通式(1)中的n为3的化合物的含有率的总和相对于通式(1)所示的化合物的总量为80~100质量%。

[0025] 对于本发明的二烷基多硫醚，前述通式(1)中n为2的化合物的含有率和通式(1)中

的n为3的化合物的含有率的总和相对于通式(1)所示的化合物的总量为80~100质量%。该含有率小于80质量%时,变为与金属的反应性低的二烷基单硫醚、或金属表面的腐蚀性高的二烷基四硫醚的含有率变高,故不优选。该含有率从能够以宽范围的添加量使用、不易引起金属表面的腐蚀、而且以少量的添加就能够有效地在金属表面形成金属硫化物的覆膜、且能够容易地得到的方面出发,优选85~100质量%、更优选85~95质量%、进一步优选90~95质量%。

[0026] 前述通式(1)中,作为R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>,例如可以举出:直链状烷基、支链状烷基等。作为前述直链状烷基,例如可以举出:正丁烷、正戊烷、正辛烷、正癸烷、正十二烷、正十六烷、正十八烷或其混合物等。另外,作为前述支链状烷基,例如可以举出:3-甲基戊烷、4-甲基庚烷、5-甲基十一烷、3,6-二甲基十六烷等。

[0027] 前述通式(1)中的R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>中,从能够维持高硫含量、能够在金属表面上良好地形成金属硫化膜、成为臭气原因的低分子量硫醇类变少的方面出发,优选碳原子数4~20的直链状烷基、更优选碳原子数6~18的直链状烷基、进一步优选碳原子数6~12的直链状烷基。

[0028] 本发明的二烷基多硫醚中的活性硫的量以总硫量为基准为0.1~30质量%时,从在金属表面有效地形成金属硫化物的覆膜、且能够得到不易引起金属表面的腐蚀的二烷基多硫醚的方面出发是优选的,以总硫量为基准更优选为0.5~20质量%。此处,本发明中活性硫的量是利用ASTM-D1662中规定的方法求出的值。

[0029] 另外,本发明的二烷基多硫醚的50%热分解温度例如为200~300℃。前述通式(1)中的R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>的烷基的链长变得越长该热分解温度越上升。因此,通过将具有不同烷基的链长的二烷基多硫醚混合,从而可以得到具有根据期望的热分解温度的二烷基多硫醚(混合物)。

[0030] 本发明的二烷基多硫醚例如可以通过包括下述工序的本发明的制造方法适合地得到。

[0031] 第一工序:使末端为线状的1-烯烃化合物(a)和硫在硫化氢的存在下反应得到二烷基多硫醚(A)的工序。

[0032] 第二工序:使前述二烷基多硫醚(A)和碱金属的硫化物反应,使该二烷基多硫醚(A)中的硫原子数减少的工序。

[0033] 以下,对各工序进行详细说明。

[0034] 前述第一工序中使用的烯烃化合物(a)是末端为线状的1-烯烃。作为烯烃化合物(a),例如可以举出:直链状的1-烯烃、除了末端以外具有支链结构的支链状的1-烯烃等。作为前述直链状的1-烯烃,例如可以举出:例如1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯或其混合物等。

[0035] 作为前述除了末端以外具有支链结构的支链状的1-烯烃,例如可以举出:3-甲基戊烯、4-甲基庚烯、5-甲基十一碳烯、3,6-二甲基十六碳烯或其混合物等。

[0036] 本发明中使用的烯烃化合物(a)中,出于工业上容易购买、与硫的反应容易进行的理由,优选直链状的1-烯烃。直链状的1-烯烃中,出于倾点低、常温下能够维持液体状态的理由,优选碳原子数6~22的烯烃化合物,更优选碳原子数8~20的烯烃化合物,进一步优选碳原子数8~14的烯烃化合物。

[0037] 作为前述硫,没有特别限定,例如可以为小块状、鳞片状、粉末状的固体状态,也可

以为熔融状态(液体)。其中,出于大规模中的制造的投料作业容易的理由,优选熔融状态的硫。

[0038] 作为前述硫化氢(a3),也没有特别限定,从可以得到纯度高的本发明的二烷基多硫醚的方面出发,优选使用纯度99摩尔%以上的物质。

[0039] 前述第一工序中,从可以效率好且容易地得到二烷基多硫醚(A)的方面出发,使烯烃化合物(a)和硫在硫化氢的存在下反应时,优选在碱性化合物(碱性催化剂)的存在下使其反应。作为前述碱性催化剂,例如可以为氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物;脂肪族胺、芳香族胺等胺系化合物中的任一种。例如,作为胺系化合物的例子,可以举出:丁基胺、二丁基胺、三丁基胺和它们的各种异构体、辛基胺、二辛基胺和它们的各种异构体、十二烷基胺、十四烷基胺、十六烷基胺、十八烷基胺、二环己基胺和它们的各种异构体、亚甲基二胺、亚乙基二胺、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷等、二亚乙基三胺、二亚丙基三胺、三亚乙基四胺、三亚丙基四胺、四亚乙基五胺、四亚丙基五胺、五亚乙基六胺、九亚乙基十胺、三甲基六亚甲基二胺等、四(氨基甲基)甲烷、四(2-氨基乙基氨基甲基)甲烷、1,3-双(2'-氨基乙基氨基)丙烷、三亚乙基-双(三亚甲基)六胺、双(3-氨基乙基)胺、双六亚甲基三胺等、1,4-环己烷二胺、4,4'-亚甲基双环己基胺、4,4'-异丙叉基双环己基胺、降冰片二胺、双(氨基甲基)环己烷、二氨基二环己基甲烷、异佛尔酮二胺、薄荷烷二胺等、双(氨基烷基)苯、双(氨基烷基)萘、双(氰基乙基)二亚乙基三胺、邻苯二甲胺、间苯二甲胺、对苯二甲胺、苯二胺、萘二胺、二氨基二苯基甲烷、二氨基二乙基苯基甲烷、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯砜、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,4'-二氨基联苯、2,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、双(氨基甲基)萘、双(氨基乙基)萘等、N-甲基哌嗪、吗啉、1,4-双-(8-氨基丙基)-哌嗪、哌嗪-1,4-二氮杂环庚烷、1-(2'-氨基乙基哌嗪)、1-[2'-(2"-氨基乙基氨基)乙基]哌嗪、1,11-二氮杂环二十烷、1,15-二氮杂环二十八烷等,它们可以单独使用,也可以以2种以上的混合物的形式使用。

[0040] 前述碱性催化剂中,从二烷基多硫醚(A)的收率高、反应后利用蒸馏、通气等简便的手法可以从反应体系中分离去除的方面出发,优选碱金属氢氧化物,其中,更优选氢氧化钠。

[0041] 作为前述碱性催化剂的用量,可以根据期望的反应速度而适当选择,优选在不使反应性恶化的范围内为更少量,相对于烯烃化合物(a)和硫的总质量优选为0.05~1.0质量%、更优选为0.1~0.5质量%。

[0042] 前述第一工序从可以缩短所得二烷基多硫醚(A)中的硫链、可以效率良好地制造本发明的二烷基多硫醚的方面出发,优选在碱性溶剂的存在下进行。作为前述碱性溶剂,例如可以举出:环状酰胺类、直链状酰胺类、胺类等。

[0043] 作为前述环状酰胺类,例如可以举出:N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N,N-二甲基亚丙基脲、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮等。作为前述直链状酰胺类,例如可以举出:N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二乙基甲酰胺、四甲基脲等。作为前述胺类,例如可以举出:三乙胺、吡啶、三丁基胺等。

[0044] 碱性溶剂中,优选环状酰胺类,其中,更优选N-甲基吡咯烷酮。

[0045] 第一工序中使用碱性溶剂时的用量相对于烯烃化合物(a)优选为0.5~10质量%、更优选为1~5质量%。

[0046] 前述第一工序中,作为烯烃化合物(a)和硫的使用比例,相对于每1摩尔烯烃(a),硫为0.5~2摩尔时,可以降低二烷基多硫醚(A)中的四硫醚以上的多硫醚的含有率,故优选,更优选为0.7~1.8摩尔。

[0047] 另外,前述第一工序中,作为烯烃化合物(a)和硫化氢的使用比例,相对于每1摩尔烯烃(a),硫化氢为0.3~0.8摩尔时,出于可以减少第一工序中的反应体系中的未反应烯烃量的理由为优选,更优选为0.4~0.7摩尔。

[0048] 第一工序中,作为使末端为线状的1-烯烃化合物(a)和硫在硫化氢的存在下反应时的反应温度,例如为50~150℃、优选为60~130℃。

[0049] 第一工序中,通过使末端为线状的1-烯烃化合物(a)和硫在硫化氢的存在下反应,然后在高温下保持反应体系,从而可以有效地减少二烷基单硫醚的量。此处,保持时的反应体系的温度优选为150~250℃、更优选为160~200℃。保持的时间从可以容易地使二烷基二硫醚的含有率为80%以上的方面出发,优选为1~72小时、优选为5~48小时。

[0050] 对于前述第二工序,其为使前述第一工序中得到的二烷基多硫醚(A)和碱金属的硫化物反应,使该二烷基多硫醚(A)中的硫原子数减少的工序。通过该工序,可以自二烷基多硫醚(A)中的硫链减少硫原子数,得到本发明的二烷基多硫醚。

[0051] 作为前述碱金属的硫化物,例如可以举出:硫化钠、硫化钾、多硫化钠、硫氢化钠、硫氢化钾等。其中,从自二烷基多硫醚(A)中的硫链减少硫原子数的效果高、效率良好地得到本发明的二烷基多硫醚的方面出发,优选硫化钠。

[0052] 第二工序中,作为碱金属的硫化物的用量,从自二烷基多硫醚(A)中的硫链减少硫原子数的效果高的方面出发,相对于二烷基多硫醚(A)100质量份优选为5~50质量份、更优选为10~45质量份。

[0053] 作为进行第二工序时的反应溶剂,例如可以举出:醇类、环状酰胺类、直链状酰胺类等。作为前述醇类,例如可以举出:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、2-甲基丁醇、仲戊醇、叔戊醇、3-甲氧基丁醇、正己醇、2-甲基戊醇、仲己醇、2-乙基丁醇、仲庚醇、3-庚醇、正辛醇、2-乙基己醇、仲辛醇、正壬醇、2,6-二甲基-4-庚醇、正癸醇、仲十一烷醇、三甲基壬醇、仲十四烷基醇、仲十七烷醇、糠醇、苯酚、环己醇、甲基环己醇、3,3,5-三甲基环己醇、苄醇、二丙酮醇等单醇系溶剂;

[0054] 乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,5-己二醇、2,4-庚二醇、2-乙基-1,3-己二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇等多元醇系溶剂;

[0055] 乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单己基醚、乙二醇单苯基醚、乙二醇单-2-乙基丁基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丙基醚、二乙二醇单丁基醚、二乙二醇单己基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单丙基醚等多元醇部分醚系溶剂等。

[0056] 作为前述环状酰胺类,例如可以举出:N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N,N-二甲基亚丙基脲、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮等。

[0057] 作为前述直链状酰胺类,例如可以举出:N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二乙基甲酰胺、四甲基脲等。

[0058] 前述溶剂中,从二烷基多硫醚(A)和碱金属的硫化物的反应迅速进行、可以效率良好地得到本发明的二烷基多硫醚的方面出发,优选醇类,其中,更优选乙二醇。

[0059] 前述溶剂可以为1种也可以组合使用多种。另外,也可以与溶解碱金属的硫化物的其他溶剂、例如水、丙酮等酮系溶剂、二甲基亚砜等极性溶剂组合使用。

[0060] 前述溶剂的用量相对于碱金属的硫化物的质量优选为50~300质量%、更优选为80~250质量%。

[0061] 需要说明的是,前述第一工序中,在溶剂存在下使烯烃化合物(a)和硫在硫化氢的存在下反应而得到二烷基多硫醚(A)的情况下,也可以利用各种方法,例如蒸馏、水洗等方法回收二烷基多硫醚(A),在第二工序中重新在适当的溶剂体系中使反应进行。

[0062] 第二工序中的反应体系的温度出于可以有效地提高二硫醚和三硫醚含量、且抑制分解等副反应的理由,优选为40~120℃、更优选为50~100℃。另外,反应时间通常为1~36小时,更优选为5~24小时。

[0063] 第二工序中,优选的是,通过在反应体系中含有碱性化合物,将副产物提取至醇层等反应溶剂的层。作为碱性化合物,例如可以举出:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化镁和氢氧化铝等。其中,从在醇系溶剂中的溶解性高的方面出发,优选氢氧化钠、氢氧化钾。

[0064] 前述碱性化合物的用量出于维持在醇系溶剂中的溶解性的理由,相对于二烷基多硫醚(A)100质量份优选为0.5~20质量份、更优选为1~10质量份。

[0065] 前述第二工序中,通过与碱金属的硫化物一起组合使用碱金属的氢硫化物,与反应体系含有碱性化合物的情况同样地,可以将副产物提取至醇层等反应溶剂的层。作为碱金属的氢硫化物,例如可以举出:硫氢化钠、硫氢化钾、硫氢化锂、硫氢化铷和硫氢化铯等。其中,优选使用硫氢化钠。这些碱金属氢硫化物可以以水合物或水性混合物、水溶液、或无水物的形式使用。另外,碱金属的氢硫化物进一步优选与碱性化合物组合使用。

[0066] 第二工序结束后,通过利用常规方法分液并将固体成分过滤、或将挥发成分馏出分离,从而可以得到本发明的二烷基多硫醚,即、可以以上述通式(1)中的n为2的化合物的含有率和通式(1)中的n为3的化合物的含有率的总和相对于通式(1)所示的化合物的总量为80~100质量%得到二烷基多硫醚。此处,通式(1)中,n各种不同的化合物的含有率可以通过利用高效液相色谱(以下,简记作“HPLC”)测定得到的图的峰面积来求出。需要说明的是,HPLC的测定条件如以下所述。

[0067] [HPLC测定条件]

[0068] 测定装置:株式会社岛津制作所制造的LC-06A

[0069] 柱:INTERSIL-C8 4.5μm 250mm×4.6mm

[0070] 检测器:UV210nm

[0071] 溶出液:乙腈/水(体积比)=85/15、流量1ml/分钟

[0072] 本发明的极压添加剂的特征在于,含有本发明的二烷基多硫醚。本发明的极压添加剂可以仅由本发明的二烷基多硫醚构成,也可以包含本发明的二烷基多硫醚以外的能够作为极压添加剂使用的其他化合物。另外,本发明的制造方法中,也可以将变更各种硫、硫

化氢、碱金属的硫化物的用量、第一工序、第二工序中的反应温度、反应时间而得到的2种以上的本发明的二烷基多硫醚混合。

[0073] 本发明的润滑流体组合物的特征在于，含有本发明的极压添加剂和基础油。作为前述基础油，没有任何限定，可以根据使用目的、使用条件等从矿物油、合成油等中适当选择而使用。作为前述矿物油，例如可以举出：将石蜡基系原油、中间基系原油、环烷基系原油常压蒸馏、或将常压蒸馏后的残渣进行减压蒸馏而得到的馏出油；或将其进行溶剂精制、氢化精制、脱蜡处理、白土处理等精制而得到的精制油等。作为前述合成油，例如可以举出：低分子量聚丁烯、低分子量聚丙烯、碳原子数8～14的 $\alpha$ -烯烃低聚物和它们的氢化物、三羟甲基丙烷的脂肪酸酯、季戊四醇的脂肪酸酯等多元醇酯、二元酸酯、芳香族聚羧酸酯、磷酸酯等酯系化合物、烷基苯、烷基萘等烷基芳香系化合物、聚亚烷基二醇等聚二醇油、硅油等，它们可以单独使用或适当组合使用2种以上。

[0074] 作为本发明的润滑流体组合物中的二烷基多硫醚和基础油的配混比例，没有特别限定，通常相对于基础油100质量份，二烷基多硫醚为0.01～50质量份、优选为0.05～20质量份。

[0075] 本发明的润滑流体组合物通过进一步含有粘稠剂，也可以作为润滑脂使用。作为此处能够使用的粘稠剂，例如可以举出：金属皂系、复合皂系等皂系、或脲系等。使用这些粘稠剂时，优选预先混合在基础油中而使其均匀化。

[0076] 前述润滑流体组合物中，除了使用前述二烷基多硫醚和前述基础油之外，可以没有任何限制地根据目的用途、性能适当组合使用例如，作为添加剂的油性剂、耐磨耗剂、极压剂、其他防锈剂、防腐蚀剂、消泡剂、清洗分散剂、降凝剂、粘度指数改进剂、抗氧化剂、乳化剂、抗乳化剂、防霉剂、摩擦调整剂、表面活性剂等添加剂等。

[0077] 作为各种添加剂的具体例，可以举出如下物质。作为油性剂，可以举出长链脂肪酸（油酸）等；作为耐磨耗剂，可以举出磷酸酯、金属二硫代磷酸盐等；作为极压剂，可以举出有机硫化合物、有机卤素化合物等；此外，作为防锈剂，可以举出羧酸、胺、醇、酯等；作为防腐蚀剂，可以举出氮化合物（苯并三唑等）、包含硫和氮的化合物（1,3,4-硫杂二唑基-2,5-双二烷基二硫代氨基甲酸酯）等；作为消泡剂，可以举出硅油、金属皂、脂肪酸酯、磷酸酯等，作为清洗分散剂，可以举出中性、碱性磺酸盐和酚盐（金属盐型）、琥珀酸酰亚胺、酯和苄基胺共聚系聚合物等；作为降凝剂，可以举出氯化石蜡和萘或苯酚的缩合物、聚丙烯酸烷基酯、和甲基丙烯酸酯、聚丁烯、聚烷基苯乙烯、聚乙酸乙烯酯等；作为粘度指数改进剂，可以举出聚甲基丙烯酸酯、聚异丁烯、烯烃共聚物、聚烷基苯乙烯等；作为抗氧化剂，可以举出胺、受阻酚、硫代磷酸锌、三烷基苯酚类等；作为乳化剂，可以举出硫酸、磺酸和磷酸酯、脂肪酸衍生物、胺衍生物、季铵盐、聚氧乙烯系活性剂等；作为抗乳化剂，可以举出季铵盐、硫酸化油、磷酸酯等；作为防霉剂，可以举出苯酚系化合物、甲醛供体化合物、水杨酰苯胺系化合物等。

[0078] 前述润滑流体组合物是将前述二烷基聚烯烃、前述基础油和根据需要配混的粘稠剂、其他添加剂均匀配混而成的，作为其配混方法，没有特别限定，此时，为了均匀化，也可以加热至30～60℃。

[0079] 作为本发明的润滑流体组合物的用途，没有特别限定，例如可以作为润滑剂组合物使用，可以用作：内燃机、自动变速机、缓冲器、动力转向装置等驱动系机器、齿轮等中使用的汽车用润滑油、切削加工、研削加工、塑性加工等金属加工中使用的金属加工油、油压

机器、装置等油压系统中的动力传递、力的控制、缓冲等工作中使用的动力传递流体即工作油等。特别是，本发明的润滑流体组合物作为齿轮油使用时，可以与现有品相比降低所使用的齿轮箱在密封剂(氯丁橡胶、丁腈橡胶等)中的溶胀程度，因此也可以适合用于与密封剂接触那样的用途。

[0080] 实施例

[0081] 以下，列举具体的实施例更详细地说明本发明。例中，只要没有限定，“份”、“%”是质量基准。

[0082] 实施例1(二烷基多硫醚的制备)

[0083] 在搭载有加热装置、硫化氢吹入管和硫化氢吸收装置的1升的高压釜中投料1-癸烯320g、粉末硫73g、氢氧化钾0.1g和丁基卡必醇4g。将高压釜密闭，然后将反应容器内用真空泵减压至-0.1MPa以下进行真空脱气。之后，进行加热直至内部温度变为120℃。向其中以压力6kg/cm<sup>2</sup>用20小时吹入硫化氢气体(纯度99.9摩尔%)43g，进而升温至180℃后保持24小时。之后，冷却至40℃，然后打开与硫化氢吸收装置连接的阀，将压力恢复至常压，自吹入管吹入空气，从而将残留的硫化氢蒸馏去除，得到粗硫化烯烃。在粗硫化烯烃430g中加入乙二醇72g、硫化钠73g和氢氧化钠4g，以60℃反应10小时。反应后，分液去除下层的乙二醇层，得到位于上层部的淡黄色的二烷基多硫醚(1)。将二烷基多硫醚(1)中的总硫含有率、活性硫含有率、上述通式(1)中n为2的二烷基多硫醚和n为3的二烷基多硫醚的总含量和二烷基多硫醚(1)的热分解温度表于第1表。需要说明的是，热分解温度的测定通过下述方法进行。

[0084] <热分解温度的测定方法>

[0085] 测定器：Rigaku Corporation制造的热重量分析器

[0086] 升温速度：20℃/分钟

[0087] 实施例2(同上)

[0088] 使用1-辛烯249g代替1-癸烯320g，除此之外，与实施例1同样地得到本发明的二烷基多硫醚(2)。与实施例1同样地测定二烷基多硫醚(2)中的总硫含有率、活性硫含有率、上述通式(1)中n为2的二烷基多硫醚和n为3的二烷基多硫醚的总含量和二烷基多硫醚(2)的热分解温度。将测定结果示于第1表。

[0089] 实施例3(同上)

[0090] 使用1-十二碳烯356g代替1-癸烯320g，除此之外，与实施例1同样地得到本发明的二烷基多硫醚(3)。与实施例1同样地测定二烷基多硫醚(3)中的总硫含有率、活性硫含有率、上述通式(1)中n为2的二烷基多硫醚和n为3的二烷基多硫醚的总含量和二烷基多硫醚(3)的热分解温度。将测定结果示于第1表。

[0091] 实施例4(同上)

[0092] 使用1-十四碳烯409g代替1-癸烯320g，除此之外，与实施例1同样地得到本发明的二烷基多硫醚(4)。与实施例1同样地测定二烷基多硫醚(4)中的总硫含有率、活性硫含有率、上述通式(1)中n为2的二烷基多硫醚和n为3的二烷基多硫醚的总含量和二烷基多硫醚(4)的热分解温度。将测定结果示于第1表。

[0093] 实施例5(同上)

[0094] 使用Idemitsu Kosan Co.,Ltd.制造的Riniaren 168(通式(1)所示的化合物中烷基链(R<sup>1</sup>-CH(CH<sub>3</sub>)-、R<sup>2</sup>-CH(CH<sub>3</sub>)-)的链长为16～18的1-烯烃的混合物)505g代替1-癸烯

320g,除此之外,与实施例1同样地得到本发明的二烷基多硫醚(5)。与实施例1同样地测定二烷基多硫醚(5)中的总硫含有率、活性硫含有率、上述通式(1)中n为2的二烷基多硫醚和n为3的二烷基多硫醚的总含量和二烷基多硫醚(5)的热分解温度。将测定结果示于第1表。

[0095] 实施例6(同上)

[0096] 与1-癸烯320g一起使用N-甲基吡咯烷酮9.1g,除此之外,与实施例1同样地得到本发明的二烷基多硫醚(6)。与实施例1同样地测定二烷基多硫醚(6)中的总硫含有率、活性硫含有率、上述通式(1)中n为2的二烷基多硫醚和n为3的二烷基多硫醚的总含量和二烷基多硫醚(6)的热分解温度。将测定结果示于第1表。

[0097] [表1]

[0098] 第1表

[0099]

实施例	1	2	3	4	5	6
二烷基多硫醚	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
使用的1-烯烃	1-癸烯	1-辛烯	1-十二碳烯	1-十四碳烯	(※1)	1-癸烯
相当于通式(1)中的n为2和3的化合物的含有率(%)	87	89	89	87	87	91
总硫含有率(%)	23	28	21	14	12	21
活性硫含有率(%)	5	5	6	2	1	3
热分解温度(50%, °C)	272	252	281	287	303	274

[0100] 第1表的脚注

[0101] (※1): Idemitsu Kosan Co., Ltd. 制造的Riniaren 168(通式(1)所示的化合物中烷基链( $R^1-CH(CH_3)-, R^2-CH(CH_3)-$ )的链长为16~18的1-烯烃的混合物)

[0102] 比较例1

[0103] 在搭载有加热装置、硫化氢吹入管和硫化氢吸收装置的1升的高压釜中投料1-癸烯320g、粉末硫73g、氢氧化钾0.1g和丁基卡必醇4g。将高压釜密闭,然后将反应容器内用真空泵减压至-0.1MPa以下进行真空脱气。之后,进行加热直至内部温度变为120℃。向其中以压力6kg/cm<sup>2</sup>用20小时吹入硫化氢气体(纯度99.9摩尔%)43g,进而升温至180℃后保持24小时。之后,冷却至40℃,然后打开与硫化氢吸收装置连接的阀,将压力恢复至常压,自吹入管吹入空气,将残留的硫化氢蒸馏去除,得到比较对照用二烷基多硫醚(1')。与实施例1同样地测定比较对照用二烷基多硫醚(1')中的总硫含有率、活性硫含有率、上述通式(1)中n为2的二烷基多硫醚和n为3的二烷基多硫醚的总含量和比较对照用二烷基多硫醚(1')的热分解温度。将测定结果示于第2表。

[0104] 比较例2

[0105] 硫化氢吹入后不升温而立即冷却至40℃,除此之外,与实施例1同样地得到本发明的二烷基多硫醚(2')。与实施例1同样地测定二烷基多硫醚(2')中的总硫含有率、活性硫含有率、上述通式(1)中n为2的二烷基多硫醚和n为3的二烷基多硫醚的总含量和二烷基多硫醚(2')的热分解温度。将测定结果示于第2表。

[0106] [表2]

[0107] 第2表

	比较例	1	2
	二烷基多硫醚	(1')	(2')
	使用的1-烯烃	1-癸烯	1-癸烯
[0108]	相当于通式(1)中的n为2和3的化合物的含有率(%)	43	61
	总硫含有率(%)	25	17
	活性硫含有率(%)	12	7
	热分解温度(50%、°C)	260	270

[0109] 实施例7(润滑流体组合物)

[0110] 在40°C下的粘度为11mm<sup>2</sup>/s的矿物油中以含有率达到5质量%的方式混合二烷基多硫醚(1)，得到本发明的润滑流体组合物(1)。使用该润滑流体(1)，根据下述方法评价金属表面的腐蚀性和金属硫化物的覆膜在金属表面上的形成性。将评价结果示于第3表。

[0111] <金属表面的腐蚀性的评价方法>

[0112] 利用JIS K2513中规定的方法进行铜板腐蚀试验，确认铜板表面的腐蚀状态。试验条件设为100°C、3小时。

[0113] <金属硫化物的覆膜在金属表面上的形成性的评价方法>

[0114] 根据ASTM D-2783中规定的方法，使用She11式四球试验机测定熔接载荷。

[0115] 实施例8~17

[0116] 设为第3表和第4表所示的配混比例，除此之外，与实施例7同样地得到润滑流体组合物(2)~(10)。进行与实施例7同样的评价，将其结果示于第3表和第4表。

[0117] 比较例3~8

[0118] 设为第5表所示的配混比例，除此之外，与实施例7同样地得到比较对照用润滑流体组合物(1')~(6')。进行与实施例7同样的评价，将其结果示于第5表。

[0119] [表3]

[0120] 第3表

[0121]

实施例	7	8	9	10	11	12
润滑流体组合物	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
使用的二烷基多硫醚	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
二烷基多硫醚在矿物油中的含有率(质量%)	5	5	5	5	5	5
金属表面的腐蚀性	1b	1b	1b	1b	1b	1b
金属硫化物的覆膜的形成性[N(kgf)]	1617(165)	1813(185)	1568(160)	1568(160)	1568(160)	1617(165)

[0122] [表4]

[0123] 第4表

[0124]

实施例	13	14	15	16	17
润滑流体组合物	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
使用的二烷基多硫醚	(1)	(1)	(1)	(3)	(3)
二烷基多硫醚在矿物油中的含有率(质量%)	1	2	10	1	10
金属表面的腐蚀性	1b	1b	1b	1b	1b
金属硫化物的覆膜的形成性[N(kgf)]	1274(130)	1421(145)	2107(215)	1225(125)	2058(210)

[0125] [表5]

[0126] 第5表

[0127]

比较例	3	4	5	6	7	8
润滑流体组合物	(1')	(2')	(3')	(4')	(5')	(6')
使用的二烷基多硫醚	(1')	(1')	(1')	(2')	(2')	(2')
二烷基多硫醚在矿物油中的含有率(质量%)	2	5	10	2	5	10
金属表面的腐蚀性	4c	4c	4c	3b	3b	4c
金属硫化物的覆膜的形成性[N(kgf)]	1688(170)	1862(190)	2156(220)	1274(130)	1470(150)	1862(190)