

[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号

CN 1020456C



[12] 发明专利说明书

[21] 专利号 ZL 89102659

[51]Int.Cl⁵

C07F 9/165

[45]授权公告日 1993年5月5日

[24]颁证日 93.2.14

[21]申请号 89102659.2

[22]申请日 86.6.11

分案原申请号 86103912.2

[30]优先权

[32]86.4.18 [33]US [31]853,485

[73]专利权人 鲁布里佐尔公司

地 址 美国俄亥俄州

[72]发明人 保罗·E·阿达姆斯

卡门·温森特·鲁希安尼

C07F 9/32

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

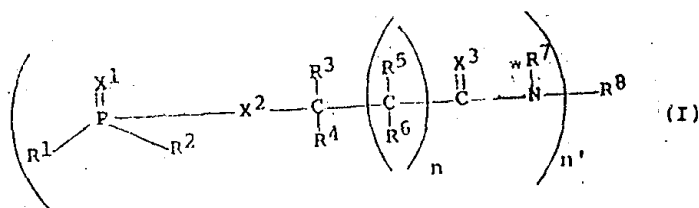
代理人 张元忠 王 杰

说明书页数: 附图页数:

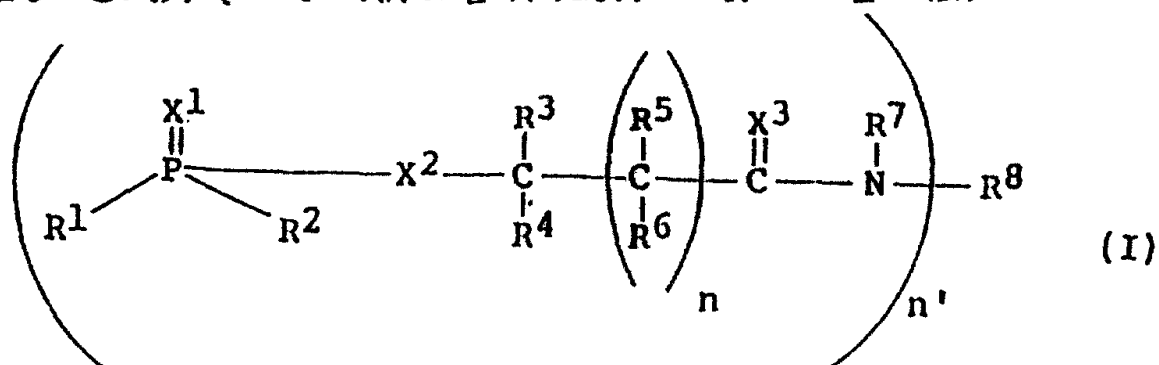
[54]发明名称 偶合含磷酰胺化合物的制备和其应用

[57]摘要

本发明公开了一种载荷剂和含有这种载荷剂的一种润滑剂组合物。该载荷剂最好是由较大量的结构式(I)的各种偶合含磷酰胺化合物的统计混合物组成。式中 X^1 , X^2 , X^3 分别是 O 或 S; R^1 和 R^2 分别为烃基, 氧代烃基或硫代烃基; R^3 , R^4 , R^5 和 R^6 分别为 H, 烷基, 环烷基, 芳基, 烷基取代的芳基或芳基取代的烷基; n 是 0 或 1; n' 是 1, 2 或 3; R^7 是 H 或烷基; 当 n' 为 1 或 2 或 3 时, R^8 分别代表如说明书中所述的不同基团。



1. 通式为 (I) 的偶合含磷酰胺化合物的制备方法,



式中 X^1 和 X^2 各自为硫, 和 X^3 为氧;

R^1 和 R^2 分别为链烷氧基或烷基取代的苯氧基;

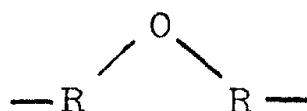
$\text{R}^3 - \text{R}^6$ 各自为氢;

n 是 0 或 1;

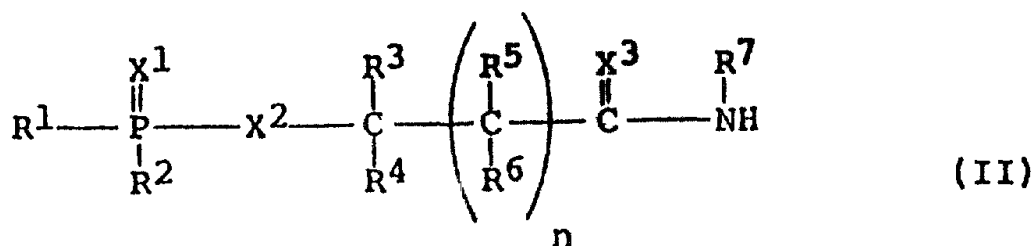
n' 是 2;

R^7 是氢或有 1 到 2 个碳原子的烷基;

R^8 是

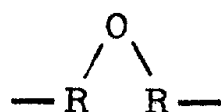


其中 R 是亚甲基, 该方法的特征是, 在反应器中通式为 (II) 的化合物,



式中 X^1 ， X^2 ， X^3 ， R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 ， R^5 ， R^6 和 R^7 的定义同上，

和选至如下的偶合基团反应，



式中 R 为亚甲基。

2. 按照权利要求1的方法，其中偶合基团是甲醛或多聚甲醛。

3. 按照权利要求1的方法，其中 R^1 和 R^2 各自为 C_0 - C_{22} 的链烷氧基； R^7 是氢。

4. 按照权利要求1或3的方法，其中 R^1 和 R^2 各自为辛氧基。

偶合含磷酰胺化合物的制备和其应用

本申请是我们于1985年5月3日在美国提出的申请N. 730,877的续篇，在这里全文收入。根据美国法典35号法令第120款(35 U S C § 120)，我们对较早提出的上述申请730,877中所公开的内容全部要求优先权。

本发明涉及的偶合含磷酰胺，其母体，润滑剂提浓物，以及可用于润滑内燃机、水力装置和类似设备的含有该化合物的润滑剂。上述偶合含磷酰胺可以通过例如二烷基和/或二芳基二硫代磷酸之类的酸与不饱和烃基丙烯酰胺反应，继而通过在甲醛和/或多聚甲醛存在下进行的偶合反应来制备。

联邦德国专利819,998论及一种制造含有羧酸酰胺基的磷酸酯或硫代磷酸酯的方法。

沃尔夫(Wolf)和海登赖克(Heidenreich)合写的一篇论文[Deutsche Lebensmittel Rundschau, Vol 64, N. 6, pages 171-177(1968)]涉及具有杀虫和杀螨活性的有机磷化合物，如N, N-亚甲基双(O, O-二烷基磷酰基巯基酰胺)的合成。其中二烷基磷酰基的烷基部分含有1-4个碳原子，而酰胺可通过一种亚甲基偶合剂进行偶合。

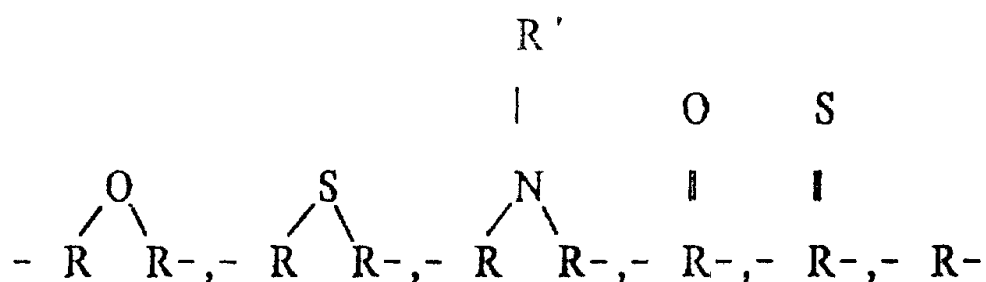
霍克(Hoke)的美国专利4,032,461涉及含磷和硫的酰胺和硫代酰胺作为润滑油添加剂和含有上述化合物的润滑油组合物。

霍克的美国专利4,208,357涉及一种制备含磷和硫的酰胺和硫代酰胺的方法。

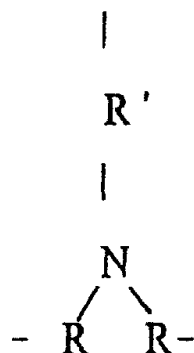
霍克的美国专利4,282,171 也涉及含磷和硫的酰胺和硫代酰胺。

本发明的一个方面是提供偶合的含磷酰胺和/ 或含磷和硫的化合物(以下简称作含磷酰胺化合物)，此化合物通过亚烷基、醚基、硫醚基、氨基或羧基连结基发生偶合。

本发明的另一方面是提供一种偶合含磷酰胺化合物和其它含磷酰胺的官能衍生物的混合物作为润滑剂组合物的一部分，其中偶合基团用一个或多个下列结构式表示



其中 R 可以是氢或一个含有1-8 个碳原子的烷基，R' 是氢或一个含有1-60个碳原子的烷基或羧烷基的一部分，亚烷基或次烷基。R最好是甲基，而 R' 最好是含有1-28个碳原子的烷基的一部分，亚烷基或次烷基。当偶合剂有如下结构时，

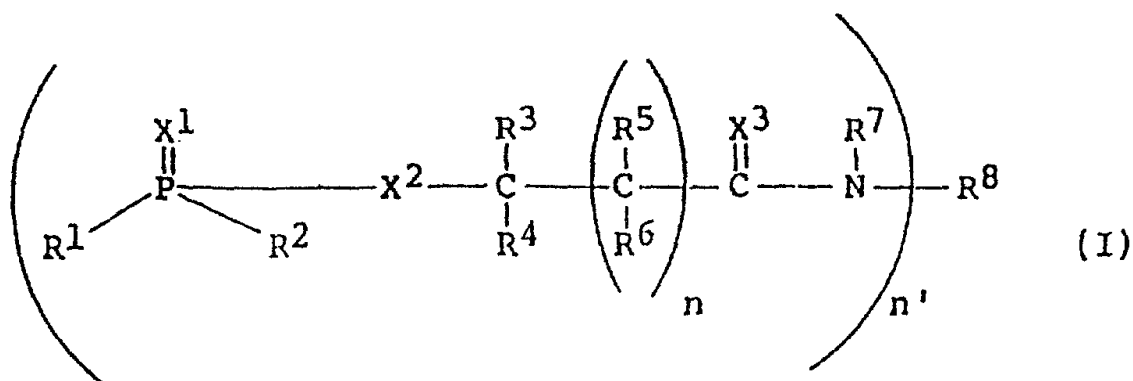


可偶合三个含磷酰胺化合物。

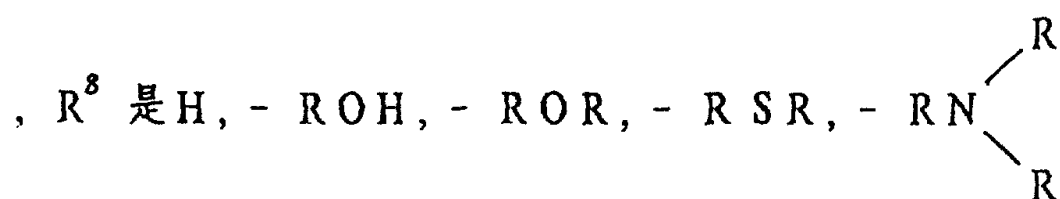
本发明的再一方面是一种有效的载荷剂，其形式是少量这类偶合的含磷酰胺化合物和其母体以及其它含磷酰胺的官能衍生物的混合物与其他添加剂一起加到大量的润滑油或其它官能流体中。

对于熟悉该技术领域的人来说，根据附带的全面描述本发明的说明书，很容易了解本发明的全部内容。

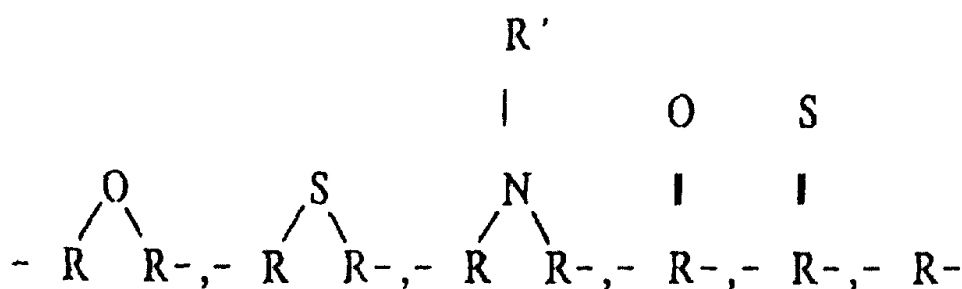
本发明的一个最佳实施例是由大量的润滑油和少量的载荷剂所组成的润滑剂组合物，载荷剂是通式如下的化合物的混合物形式，



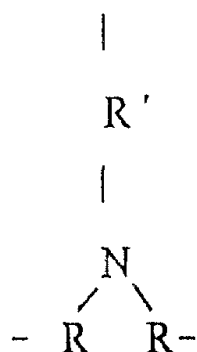
其中 X^1 、 X^2 和 X^3 各自可以是 O 或 S， R^1 和 R^2 分别是一个烃基；一个氧代烃基，它的烃基部分是含有 6-22 个碳原子的烷基，或是一个硫代烃基，其碳原子数为 4 至约 34 个； R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 分别是氢，或具有 1 至约 22 个碳原子的烷基，一个具有约 4-22 个碳原子的环烷基，或者是碳原子数为 6 至约 34 的一个芳基、烷基取代的芳基或芳基取代的烷基； n 是 0 或 1， n' 是 1, 2 或 3； R^7 是氢或一个碳原子数为 1-22 的烷基；当 n' 是 1 时



当 n' 是 2 时， R^8 是



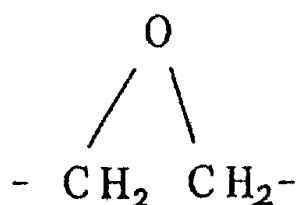
当 n' 是 3 时， R^8 是



其中 R 可以是 H，具有 1-12 个碳原子的烷基的一部分，亚烷基或次烷基，而 R' 是 H，具有 1-60 个碳原子的烷基或羧烷基的一部分，亚烷基或次烷基，R 最好是亚甲基，而 R' 最好是含有 1-28 个碳原子的烷基或羧烷基，亚烷基，次烷基。

当 n' 是 1 或 2 时，R' 和 / 或 R 可以是上面规定的一个偶合基，氢或相应于上面所指的连结基团的烷基或羧烷基的一部分。当 R⁸ 是一个偶合基团时，R 和 R' 不能是 H，而应当是能与含磷酰胺结合在一起的象亚烷基或次烷基那样的。

式 I (即当 n' 是 2 或 3 时) 的偶合酰胺化合物可以通过磷酰胺的偶合反应制取。尽管未偶合的含磷酰胺是中间体，但它们本身是有用的化合物，例如作为润滑油中的载荷剂，而且当 n' 为 1 时，可能发生包括 R⁸ 官能基的反应。这种未偶合的含磷酰胺在作为润滑油中的载荷剂时很可能与式 I 的偶合的含磷化合物一起存在。因此，本发明的载荷剂可以是，而且最好是由下述几种化合物的混合物组成：(1) 各种未偶合的含磷酰胺 (n' 是 1) 的混合物，(2) 数种偶合的含磷酰胺的混合物 (n' 是 2) 和 (3) 数种偶合的含磷酰胺 (n' 是 3) 的混合物，包括经一种或数种不同的偶合剂与各种含磷酰胺偶合。在一个最佳实施例中，式 I 化合物的混合物包括 n' 是 1、R⁸ 是 -ROH 的化合物和 n' 是 2、R⁸ 是

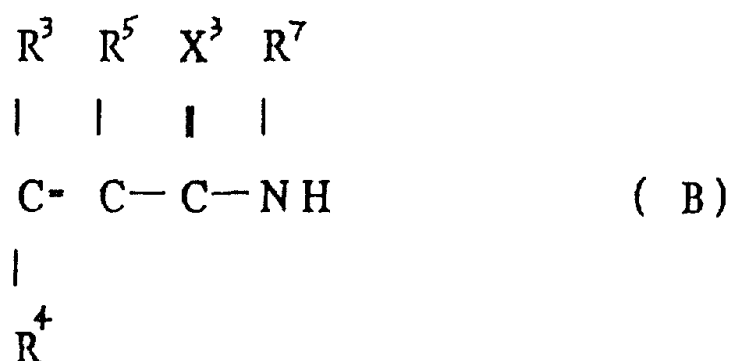


的偶合物。

我们将首次公开和描述含磷酰胺，继之公开和描述偶合剂，继而又公开和描述通式 I 所包括的偶合含磷酰胺化合物。

含磷酰胺

偶合后可得式 I 化合物的含磷酰胺可通过几种不同的路线制备。一种最好的路线是结构式为 (A) 的酸与结构式为 (B) 的丙烯酰胺类化合物发生反应，

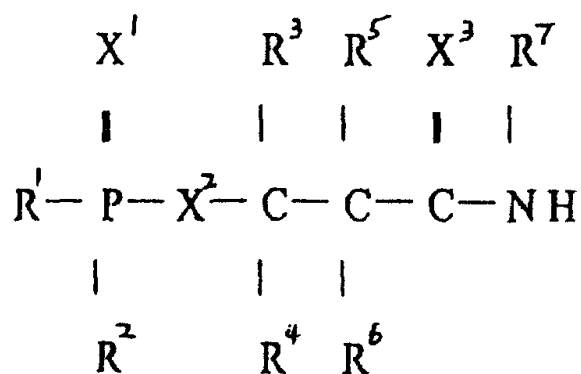


其中各种 R 基和各种 X 基如前所述。就该酸而言， X^1 和 X^2 分别是氧或硫，而最好是硫。 X^3 也是氧或硫，但最好是氧。 R^1 和 R^2 分别是一个烃基，一个氧代烃基（最好是烃基部分含有 6-22 个碳原子），或是一个硫代烃基，最好是氧代烃基。因此，最好的 (A) 类化合物是二硫代磷酸，其中两个烃基都是烷基或都是芳基，或者都是上面所指出的基团中的一个。类似地， R^3 、 R^4 和 R^5 与上面所述相同，最好是 H 或甲基。 R^7

可以是具有1-22个碳原子的烷基，最好是H。本发明的二硫代磷酸〔式（A）〕，其中 X^1 和 X^2 是硫〕可以根据该技术领域所熟知的任何常规方法制备。一般来说，一种醇，例如烷基醇或芳基醇，或二者都有，可以与 P_2S_5 之类的硫化磷反应。为了揭示这样一种反应路线，特将美国专利3,361,668所陈述的一条合适的反应路线全文收在这里供参考。（B）类反应物的例子包括丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺（其中 R^5 是甲基），和巴豆酰胺。本发明的含磷酰胺化合物和偶合化合物是油溶性化合物。其油溶性与 R^1-R^8 的碳链长度有关。例如，如果 R^8 是亚甲基，则 R^1 和 R^2 应含有6-22个碳原子，以提供其油溶性。

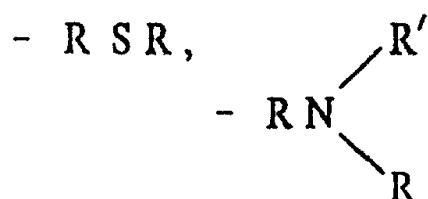
酸（A）和酰胺化合物（B）之间的反应是放热的，因此只需对反应加很少的热量。此反应通常在象氮这样的情性气氛中进行，温度为约25℃至约100℃，最好是约70℃到约90℃。此反应在有或无溶剂情况下均可发生。比较理想的是此反应在溶剂介质中发生，典型的是烃类溶剂，如甲苯、二甲苯、己烷、庚烷、煤油、燃料油、粘性润滑油及类似物，或氯代烃，如氯仿、四氯化碳及类似物，或者是醇，如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、2-乙基己醇及类似物。溶剂除作为介质外，还带来有利的操作特性，如控制放热反应和防止有害的副反应等。反应时间依温度的不同而异，但通常是1或2小时或者更短。

式A相应的酸与式B的丙烯酰胺类化合物反应产生具有如下结构式的化合物：



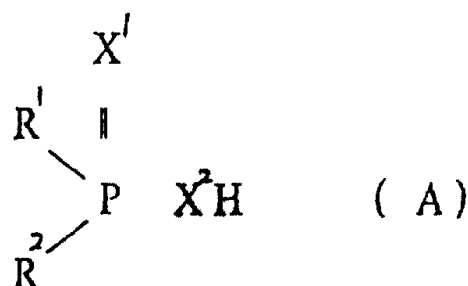
这时，式 I 的 R^9 是 H， n' 是 1。这一反应产物是一个中间体。然而，它也可以作为一种最终产物，用作润滑剂组合物中的添加剂，在此润滑剂组合物中它起的作用是载荷剂、耐压抗磨添加剂、腐蚀抑制剂等。

(A) 和 (B) 的中间反应产物可以下面所描述的方式发生偶合和/或进一步以熟悉该技术领域的人所知道的各种方式发生反应，把 R^8 代表的其它官能团连结在氮原子上，这些官能团包括 - ROH，- ROR，

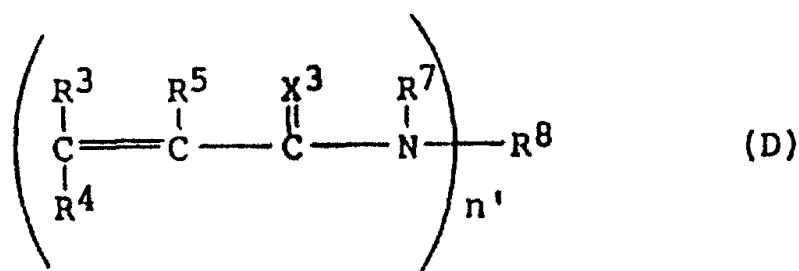


其中 R 和 R' 与上面规定的相同。

另外，尽管不是很满意的，但制备含磷酰胺的方法还涉及具有如下结构式的酸 (A)



与具有如下结构式的化合物 (D) 的反应

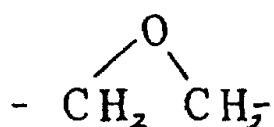


与其他取代基是什么基团有关， R' 和 R^2 可能要含有较大数目的碳

原子，以提供油溶性。

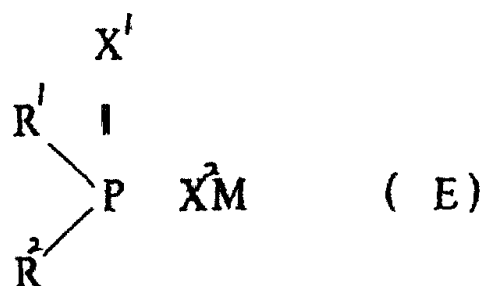
酸 (A) 与在前述反应产物中所陈述的相同，因此 X^1 和 X^2 可以是氧或硫，而以硫为最好。 X^3 也可以是氧或硫，但最好是氧。类似地， R^1 和 R^2 与上面所述相同，这里不再重述。正象先前所指出的， R^1 和 R^2 可以都是一个烷基，其碳原子数为1-25，最好是4-25，或者也可以都是烷基取代的芳基，其中烷基取代基的碳原子数为1-28。此外， R^1 和 R^2 基之一可以是一个烷基，另一个是烷基取代的芳基。再有，可以利用的结构为 (A) 式的酸不止一种，其 R^1 和 R^2 取代基和刚刚陈述过的相同，因而保证了各种烷基和各种烷基取代的芳基的统计混合物的存在。

(D) 组分有点类似于上述式 (B) 表示的化合物，只是被 R^8 基偶合了。相应地， R^3 , R^4 , R^5 和 R^7 的定义与上述 (B) 化合物中所规定的相同，因而无须重述，但需要收在这里供参考。因此，概括地讲，各种 R^3 , R^4 , R^5 和 R^7 基主要是饱和烃基，最好是甲基或氢。 R^8 与上述式 (I) 的叙述相同。 R^8 最好是

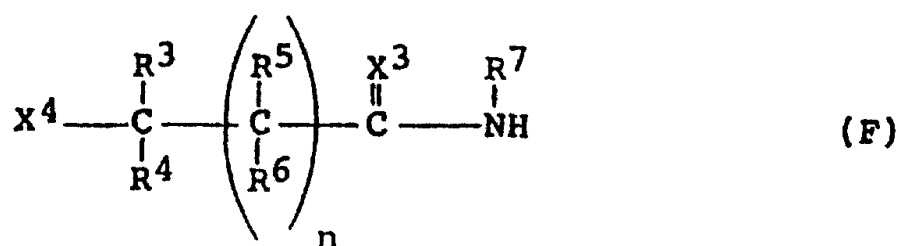


与酸 (A) 和化合物 (B) 之间的反应相同，酸 (A) 和化合物 (D) 之间的反应也是放热的，因此仅需少量供热。实际上化合物 (D) 与酸 (A) 的反应非常类似于化合物 (B) 和酸 (A) 的反应。因此，这一反应最好也是在惰性气氛中，在温度从约25℃至约100℃下进行，最好是在约70℃至约90℃下进行。反应时间一般来说是不长的，例如大约不到1或2小时。还有，烃类溶剂，如甲苯、二甲苯、己烷、庚烷、煤油、燃料油、粘性润滑油及类似物，或氯代烃，如氯仿、四氯化碳及类似物，或是醇，如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、2-乙基己醇和类似物都可应用。一旦产物生成，即可在真空和类似条件下通过气提将各种溶剂除去。

另一种制备本发明化合物，特别是前述含有一个 R^0 基的偶合化合物的方法是通过置换反应。在这一反应中，酸 (A) 的一种金属盐，即相应于式 E 的金属盐

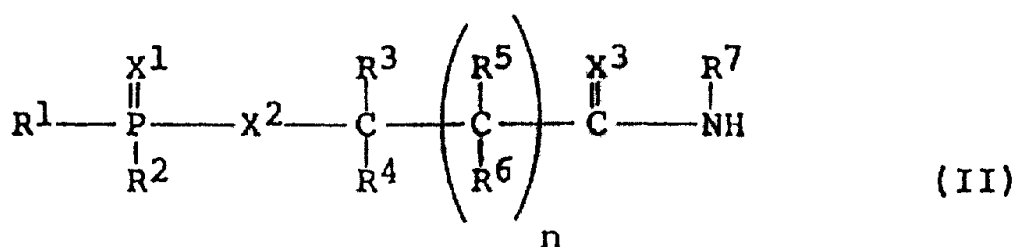


与式 F 所表示的化合物反应



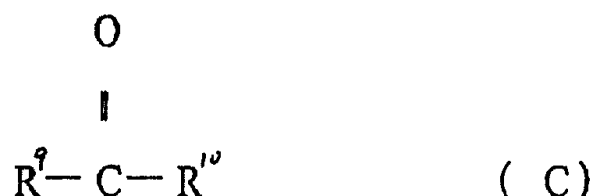
X^1 , X^2 , X^3 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 和 n 与前述相同，它们的描述已相应地全部收入。M 是一个碱金属，如钠、钾等，或者碱土金属，如镁、钙等，或者是氢，以钠、钾为最好。就 X^4 而论，它是该技术领域所熟知的一个可置换的卤素或碳基，如 Cl、Br、I、甲苯磺酰基、甲磺酰基等。式 E 和式 F 所表示的化合物之间的反应方式非常类似于上述化合物 A 和 B 在之间的反应方式。因此不再重复叙述。扼要地说，此反应是在大约 10°C 至约 200°C 下进行，最好是在大约 50°C — 150°C 下进行。当然还要利用如氮那样的惰性气氛。尽管不是必须的，但反应也可在一种溶剂中进行。溶剂也带来副产物盐，例如 KCl、NaCl、NaBr、KBr

等，这些盐在反应介质中是不溶的，很容易用过滤的方法除去。式 E 和 F 所表示的化合物的用量通常是等当量的，所生成的产物具有如下结构式



偶合剂

在 (A) 和 (B) 的反应产物生成之后, 最好将这些产物进行偶合, 方法是使它们与下式所表示的醛或酮 (C) [或是醛或酮的反应合成纤维当量 (a reaction synthon equivalent)] 反应



R^{I} 和 R^{II} 分别可为氢, 一个具有1-12个碳原子的烷基、苯基, 或具有7-12个碳原子的烷基取代的苯基。较理想的化合物 (C) 是醛, 即其中 R^{II} 是 H, 总碳原子数是1-3, 其中具有一个碳原子的 (C) 即甲醛和多聚甲醛是最理想的, 它可以产生亚甲基和二亚甲基醚偶合基。

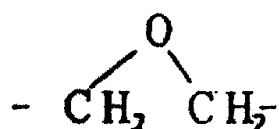
偶合反应在强的无机或有机酸, 如 HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 和对甲苯磺酸等存在下进行比较理想。这类酸催化剂的用量按生成的全部产物重量计算一般是约0.3—1.5% (重量), 较理想的是约0.8—1.2%, 最好是约0.9—1.1% (重量)。尽管催化剂的用量还可以更少, 但这样反应进行较慢, 而且生成的所需产物的量也较少。与式 (C) 的反应在约80—120℃的温度下开始发生, 较理想的是在约80—100℃下, 在一种情性气氛中发生。最终的反应温度通常约为100—150℃,

较理想的是约125 °C—135 °C。

此外，如果希望在甲醇(carbinol)阶段停止(式(Ⅱ)中X-O)，则A和B之间的反应最好是利用碱催化剂进行，即 NaHCO_3 ， KHCO_3 ， Na_2CO_3 ， K_2CO_3 ， NaOH ， KOH 等。这一反应混合物可以用酸中和，并加热以除去水；它可以与 H_2S ， NaHS 或 Na_2S 或其它 S^{2-} 源；或 NH_3 或 $\text{R}''\text{NH}_2$ (R'' 可以是H，有1-60个碳原子的烷基、芳基、有6-30个碳原子的烷基取代基的芳基或芳基取代的烷基或有1-22个碳原子的酰基)反应以生成醚(式I，X-O)、硫醚(式I，X-S)或氨基(式I，X-N)。

反应物(A)和(B)的用量，较理想的是1 : 1 当量比，不过也可用较大或较小的量。在另外一种情况下，即所得酸值比所要求的要高时，两种反应物(A)和(B)的1 : 1 当量比是合意的，否则反应物之一就会浪费了。生成的并与偶合剂(C)反应的反应产物量是每当量重上述醛或酮化合物(C)用约0.3—3.0 当量重，最好是1 : 1 当量比。偶合剂(C)可以是各种偶合剂的混合物，最好包括多聚甲醛。

上述甲醛和含磷酰胺的结合可以偶合两个酰胺或导致在酰胺的氮原子上生成 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基。两个这种具有 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基的酰胺可以发生反应，以生成具有如下基团的偶合酰胺



这样的一种偶合反应也可以应用未偶合化合物时发生，这种反应是吸热的。这种吸热反应对于全部油组合物的载荷润滑性可能是有益的。

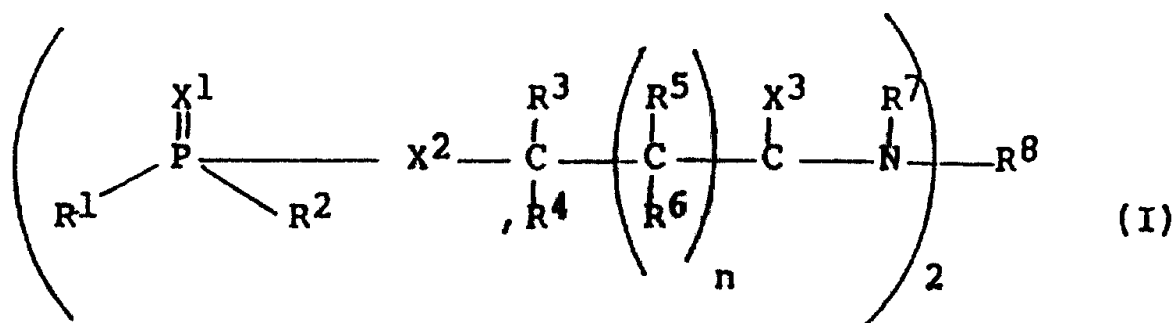
其他偶合剂(在 n' 是2或3时式I中的 R^8)和官能团(在 n' 是1时式I中的 R^8)可以通过熟悉该技术领域的人已知道的方法连结到上述含磷酰胺的氮原子上。

正如上面扼要讨论的那样，本发明的化合物作为润滑剂组合物的添加剂是特别有益的。本发明的化合物作为润滑作用的添加剂是特别有益的，它们主要是作为载荷剂、高或特压抗磨剂、氧化抑制剂、腐蚀抑制剂和类似物。含有本发明的化合物作为添加剂的润滑剂组合物包括大量的润滑油和少量的该化合物，这就足以改进润滑剂组合物的载荷能力、抗磨能力、氧化抑制性和腐蚀抑制性。一般来说，用于润滑剂中的该化合物的量，按润滑剂组合物的总重量计算，为约0.01—5%（重量），较理想的是约0.1—1%（重量）。此外，本发明的化合物也可以以浓缩的形式或润滑剂提浓物的形式应用，按提浓物总包装重量计算，其用量为约0.5—50%（重量），较合意的是约1—25%（重量）。除了本发明的化合物外，提浓润滑物可含有一种或多种如下化合物：抗磨剂、载荷剂、腐蚀抑制剂、氧化抑制剂、反乳化剂、泡沫抑制剂、粘度指数改进剂、倾点下降剂、去垢剂、分散剂等。本发明的化合物也可用作杀虫剂或农药。

偶合酰胺

根据本发明，采用不同的偶合剂以提供各种不同类型的偶合含磷酰胺。另一些反应则把其他官能团连接到含磷酰胺上。这些未偶合的化合物可以与多聚甲醛偶合酰胺混合在润滑油中存在，它在提供合意的性质或载荷剂、特压添加剂方面是有用的，而且通常是作为润滑剂组合物中的添加剂。

本发明的理想形式是具有如下结构式的化合物的统计混合物。



就 X^1 和 X^2 而论，它们可分别为氧或硫，最好是硫，而 X^3 是 O 或 S，最好是 O。 R^1 和 R^2 各自可以是烃基，硫代烃基或最好是氧代烃基，其中烃基部分含有 6-22 个碳原子。 R^1 和 R^2 的烃基部分一般含有 1 至约 34 个碳原子。当 R^7 是 H， R^8 是亚甲基时，为了使化合物 (I) 具有足够的油溶性， R^1 和 R^2 应含有 6-12 个碳原子。 R^1 和 R^2 的烃基部分分别可以是烷基或芳基。尽管 R^1 和 R^2 的烃基部分可以是同一类型的烃基，即二者都是烷基或芳基，但是通常可以一个是烷基，而另一个是芳基。各种式 I 化合物是通过两种或两种以上不同的反应物混合物发生反应而制得的，每一种反应物含有一个烷基和一个芳基 (R^1 和 R^2)。上述相同的或不同的化合物是通过不同的偶合基 R^8 偶合，以形成偶合化合物的统计混合物，或者是与不同的化合物反应，以在其上提供不同的官能团 R^8 。

在说明书和权利要求书中术语“烃基取代基”或是“烃基”的意思是，一个具有与分子的其余部分直接相连的碳原子的基团，该基团所具有的烃类性质占优势。

R^1 或 R^2 的烃基以含有 6-22 个碳原子的烷基为好，而最好是 8-12 碳原子。这类基团的例子有己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十八烷基、二十二烷基等，包括它们的全部异构体。如果 R^1 或 R^2 烃基是一个芳基，则它可以是苯基或萘基。通常在其上将有一个烷基取代基。这种烷基取代的芳基可以有零个 (即苯基) 到大约 28 个碳原子的烷基，而最好是约 7-12 个碳原子。当利用含有效量烷基型 R^1 或 R^2 取代基的式 I 化合物的混合物时，芳基上的取代基最好含有约 6-12 个碳原子。这是因为尽管苯基或低级烷基取代的芳基的溶解度可能有些低，但是通过利用烃基部分是烷基的 R^1 和 R^2 和 / 或通过利用其上具有大数目碳原子的 R^7 和 / 或 R^8 基团，润滑剂组合物中总的溶解度可增加到所要求的水平。应用较低级的烷基，例如上述 R^1 和 R^2 上的碳原子数少于 6，在 R^8

上是一个亚甲基，则对于油溶性来说是不理想的。

现在考虑烷基取代的芳基，芳基最好是苯基，而烷基可与前述的相同。这些连在芳核上的烷基的特定例子有甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、庚基、辛基、癸基、十二烷基等，包括它们的异构体。

相应地，混合烃基 (R^1 和 R^2) 部分或取代基则包括甲苯基和辛基、甲苯基和己基、异丁苯基和戊基、苯基和异辛基等。当利用甲苯基酸以形成式 I 化合物的磷部分时，混合烃基 (R^1 和 R^2) 取代基也有了保证。甲苯基酸的来源、类型和种类是熟悉该技术领域的人已经知道的。混合物中不同分子实体的数目由于不同的偶合基而进一步增加，当 n' 是 2 或 3 时， R^8 与上述对式 I 的规定相同。

当 X^1 和 X^2 是硫，特别当 X^2 是硫时，烷烃基取代基 (R^1 或 R^2) 含有 6 个或更多个碳原子。而当 X^1 或 X^2 是氧，特别当 X^2 是氧时，烷烃基取代基 (R^1 或 R^2) 是 6-12 个碳原子。

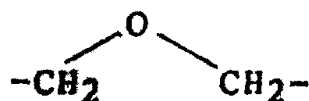
就 R^3 ， R^4 ， R^5 和 R^6 而论，它们中的每一个都可以是 H 或具有直至 22 个碳原子的饱和烃基。这类饱和烃基可以是具有 1-22 个碳原子的烷基，具有 4-22 个碳原子的环烷基，或者是具有 6 至约 34 个碳原子的一个芳基、芳基取代的烷基或烷基取代的芳基。较理想的是 R^3 ， R^4 ， R^5 和 R^6 是 H 或甲基，最理想的是 H。特定的 R^3 ， R^4 ， R^5 和 R^6 烷基的例子是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基等，也包括它们的异构体，而芳基的特定例子包括苯基、甲苯基、萘基、戊基苯基、壬基苯基、十二烷基苯基、蜡类烃基取代的苯基等。就 $R^5 - C - R^6$ 基而言， n 可以是 0 或 1。 n 是 1 最好。

现在考虑该分子的酰胺部分， R^7 是 H 或一个具有 1-22 个碳原子的烷基，最好是氢。特定烷基的例子包括甲基、乙基、丙基、丁基等，包括它们的各种异构体。

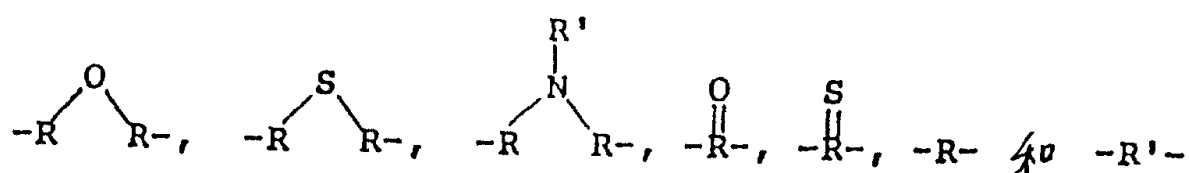
本发明的一个最佳实施例是各种含磷酰胺的统计混合物 (即偶合的和

未偶合的化合物，它们每一种都具有不同的取代基，以提供各种不同的化合物），这些含磷酰胺以通式 I 为条件通过不同的 R^8 基连接，或通过 R^8

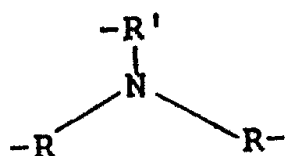
基偶合，该混合物包括几种化合物，其中 n' 是 1， R^8 是 $-\text{CH}_2\text{OH}$ ，和 n' 是 2 时， R^8 是



任何这种统计混合物都很可能包括式 I 的某些偶合酰胺化合物，其中 R^8 是亚甲基。当 R^8 是亚甲基时，为了保持良好的油溶性， R^1 和 R^2 一般必须含有 6 个以上的碳原子。当 n' 是 1 时， R^8 可从下列基团选取，即 H ， $-\text{ROH}$ ， $-\text{ROR}$ ， $-\text{RSR}$ 和 $\text{RN}(\text{R})_2$ ，而当 n' 是 2 或 3 时， R^8 从下列基团选出，即



当 n' 是 3 时， R^8 是



其中 R 是 H 或具有 1-12 个碳原子的一个烷基的一部分、亚烷基或次烷基， R' 是 H ，或是含有 1-60 个碳原子的一个烷基或羧烷基的一部分、亚烷基或次烷基， R 最好是亚甲基，而 R' 最好是 1-28 个碳原子的烷基的一部分。当 R 和 R' 是连结基团时，它们可以是亚烷基和 / 或次烷基，即键合可以是连位的和 / 或成对的。据信式 I 的化合物是新化合物，它们是油溶性的，对于本发明来说，它们是特别有意义的。

下面例示本发明的化合物的制备方法。除非另有说明，所有份数和百分数均是按重量计。

实例1

在氮气氛下，将302份(4.26当量)丙烯酰胺加到1775份(4.26当量)0,0-二异辛基二硫代磷酸和980份甲苯的混合物中。反应混合物放热至约56℃，加入77份(2.33当量)多聚甲醛和215份(0.11当量)对甲苯磺酸水合物。在回流温度(92-127℃)下继续加热，除去48份水。将混合物冷却至100℃，加入9.2份(0.11当量)碳酸氢钠，继续冷却至约30℃。在真空(15mmHg)下除去甲苯溶剂，这时温度要升至110℃。残渣通过助滤剂过滤，滤液即是所要的产物。该产物含磷6.86%(理论值为6.74%)。

实例2：

在氮气氛下，在1小时内将537份(3.79当量)50%的丙烯酰胺水溶液加到1494份(3.79当量)0,0-二异辛基二硫代磷酸和800份甲苯中。反应混合物放热至约53℃，加入64份(1.93当量)多聚甲醛和18份(0.095当量)对甲苯磺酸水合物。在回流温度(91-126℃)下继续加热4小时，收集305份水。将混合物冷却至约90℃，加入7.6份(0.095当量)50%的氢氧化钠水溶液。继续冷却至约30℃，真空(15mmHg)下，将温度升至110℃除去甲苯溶剂。通过助滤剂过滤残渣，所得滤液即是所要的产物。该产物含磷6.90%(理论值6.75%)，含氮2.92%(理论值2.97%)。

实例3

在氮气氛下，将100份(0.65当量)亚甲基双丙烯酰胺加到984份(1.30当量)0,0-对-二-十二烷基苯基二硫代磷酸和575份甲苯的混合物中。反应混合物放热到约40℃并在80-85℃加热2小时。将混合物冷却至30℃后，真空(15mmHg)下将温度升至100℃，除去甲苯溶剂。残渣通过助滤剂过滤，滤液是所要的产物。该产物含磷4.09%(理论值为4.31%)。

实例4

一反应器中盛有820 份甲苯和930 份(2.32当量) 0,0- 二烷基二硫代磷酸, 该酸是由20摩尔% 异丁醇和80摩尔% 2-乙基己醇的混合物制备的。在氮气氛下向上述混合物中加入178.6 份(1.16当量)亚甲基双丙烯酰胺。混合物放热至约65℃, 再在大約80-85 ℃加热2 小时。冷却至50℃, 真空(30mm Hg) 下将温度升至115 ℃, 除去甲苯溶剂。残渣通过助滤剂过滤, 滤液是所要产物。该产物含磷7.30% (理论值7.28%)。

实例5

在氮气氛下, 于20分钟时间内, 将258 份(1.82 当量) 50% 丙烯酰胺水溶液加到305 份甲苯和611 份(1.82 当量)由20摩尔% 苯酚和80摩尔% 异辛醇制得的0,0-二烷基取代的二硫代磷酸的混合物中。在最初放热至60℃后, 加入32.1份(0.97 当量) 多聚甲醛和7.3 份(0.038当量) 对甲苯磺酸水合物。在回流温度(91-127 ℃) 下加热此混合物2 小时, 除去131 份水。将混合物冷却至80℃, 加入3.1 份(0.038当量) 50% 氢氧化钠水溶液。继续冷却至50℃, 真空(30mm Hg) 下升温至110 ℃, 除去甲苯溶剂。残渣通过助滤剂过滤, 滤液即是所要产物。该产物含有7.09%磷(理论值为7.42%)。

实例6

在氮气氛下, 将213 份(3.0 当量) 丙烯酰胺加到1017份(3.0当量) 0,0-二- 甲基-2- 苯基二硫代磷酸中。反应放热至约65℃, 在65-75 ℃下保持1-3 小时。产物通过助滤剂过滤, 滤液是所要产物。该产物含磷7.65% (理论值7.82%), 含氮3.51% (理论值3.50%), 含硫16.05 % (理论值16.06 %)。

实例7

在氮气氛下将213 份(1.5当量) 50% 丙烯酰胺水溶液加到614 份(1.5当量) 0,0-二- 异辛基二硫代磷酸中。反应放热至65℃, 并于70℃维持2

小时。升温至90℃，真空（20mm Hg）下残渣通过助滤剂过滤，滤液即是所要产物。该产物含磷6.67%（理论值6.60%），含氮2.94%（理论值2.97%），含硫14.50%（理论值13.60%）。

实例8

在氮气氛下，向1340份（3.41当量）0,0-二-异辛基二硫代磷酸中加入242份（3.41当量）丙烯酰胺。反应放热至60℃，并在65-70℃保持1小时。向混合物中加入400份甲苯，14份碳酸钾和307份（3.58当量）35%甲醛水溶液。在氮气氛下，35-40℃加热混合物16小时。向混合物中加入18.2份冰醋酸。

实例9

用迪安-斯达克阱（Dean Stark trap）回流6小时，除去实例8产物中的水。收集234份水（温度120℃）后，将混合物冷却至30℃。升温至115℃，真空（30mm Hg）下通过助滤剂过滤混合物，滤液即是所要产物。该产物含磷6.71%。

正如上面所指出的，本发明的组合物作为某些润滑剂和官能流体的添加剂是很有益的。它们也可用于某些润滑剂中，这些润滑剂的原料是各种润滑粘性油，包括天然的和合成的润滑油及其混合物。这些含有本发明的添加剂提浓物的润滑剂组合物作为火花点火和压缩点火内燃机，包括汽车和卡车发动机、二冲程循环发动机、航空用活塞液压发动机、船用、铁路用和低负荷柴油机等的曲轴箱润滑油是有效的。此外，在自动传动流体、传动轴润滑剂、齿轮润滑剂、金属加工润滑剂、水力流体及其它润滑油和润滑脂中混入本发明的添加剂提浓物也是有益处的。

如上所述，本发明的偶合含磷酰胺型化合物可以直接加到润滑剂中，其加入量如上所述。此外，它们通常用基本上是惰性的，通常是液态的有机稀释剂，如矿物油、石脑油、苯、甲苯、二甲苯等稀释，以形成添加剂提浓物。这类提浓物中可含有一种或多种该技术领域所熟知或上面所叙述

的添加剂。提浓物的其余部分则是基本上惰性的，通常状态下是液体的稀释剂。

提浓物的一个实例有如下组成：

实例2 的产物	15% (重量)
二硫代磷酸的锌盐	50% (重量)
氧化抑制剂	20% (重量)
防锈剂	5% (重量)
矿物油	10% (重量)

涉及实例2 产物的提浓物具有优良的溶解度。

当将1 份(重量)上述提浓物溶于99份(重量)矿物油中并将所得溶液用 F. Z. G 齿轮试验法进行测试时，记录下的改进是，从通过10负载阶段到12负载阶段。

尽管依照专利法，上面已叙述了一个最佳的模式和最佳实施例，但是应当明白，各种改进形式对于精通此技术的人来说是很显然的，因此，打算把这类改进包括在从属权利要求范围内。