

酯类化合物及其制备方法、用途

技术领域

本发明涉及一种酯类化合物及其制备方法和其用途,特别涉及一种
5 能够用作润滑油添加剂或润滑油基础油的酯类化合物及其制备方法和其用途。

背景技术

润滑油是机械运转中不可或缺的组成部分,起到减少摩擦磨损、
10 保护机械、冷却、清洁、密封、延长使用寿命等作用,但由于润滑油泄漏、溢出、蒸发或处理不当等因素对自然环境造成了严重危害,因此对润滑油的环境友好性提出了更高的要求。现有技术中构成润滑油的基础油和添加剂多来自石油原料,在现阶段自然界的特定时间条件下很难再生,同时,其组成成分多为异构烷烃、环烷烃、芳烃及微量
15 金属物质,这导致其生物降解性较差。

环境友好型润滑油是指具有优异的生物降解性、可再生性及无毒或低毒性的润滑油。与石油基础油相比,环境友好型润滑油的降解率通常要高出两倍以上。

植物油具有润滑性能好、原料来源广泛、生产成本较低,以及生
20 物降解性好(生物降解率可达70%~100%)等优点,既适用于边界润滑,又可用于流体动力润滑,能够应用于大多数润滑工况。与矿物油相比,植物油具有更好的润滑性能和黏温性能,在宽温度范围内植物油粘度变化更小,能够更好地减少摩擦,机械能量损失较矿物油也可降低5%~15%。植物油还具有更高的闪点及更低的蒸发损失,可显著减少高
25 温工况条件下有机气体的溢出,在开放环境中使用更加安全。但是,植物油脂分子中不饱和双键极易发生氧化,导致油脂粘度增加以及产生酸性腐蚀等问题。

为此,现有技术已经开发出了许多酯类结构的基础油及添加剂。

US 6051539报道了通过改变植物油甘油酸三酯结构中脂肪侧链结
30 构来达到改善植物油抗氧和低温性能的目的,包括两步反应:(1)异构脂肪酸(如2-乙基己酸)与甲醇或含支链多元醇发生酯化反应,生成支链脂肪酸甲酯或多元醇酯;(2)支链脂肪酸甲酯或多元醇酯与甘油酸三酯

在催化剂作用下发生酯交换反应，生成部分被支链脂肪酸取代的甘油酸三酯和部分被长链脂肪酸取代的多元醇酯。

但是，对于环境友好性酯类基础油和添加剂而言，在氧化稳定、粘度稳定性方面，但具有很大的改进空间。并且，随着环境友好型润滑油的发展，对酯类基础油和添加剂的各种性能表现也提出了更高的要求。

另外，降低摩擦磨损是提升燃油经济性、延长设备寿命的重要手段。已有研究表明，具有较低极性的链烷、环烷结构的低分子烷烃只能在金属表面发生物理吸附，且吸附能较低，很难起到良好的润滑作用。具有较高极性的含硫、氮、氧化合物及芳烃类物质能够较为稳定地吸附在金属表面，起到良好的润滑作用。但随着环保要求日益苛刻，通过加氢精制、加氢裂化等深加工精制工艺脱除硫、氮以及芳烃类物质已成为炼油发展的必然趋势，油品的润滑性能同步降低，发动机部件磨损加剧。

为此，适量引入润滑性能改进剂改善油品润滑性能成为解决上述矛盾的有效手段。现有技术已经开发出了许多酯类结构的添加剂。

CN 1524935A报道了一种将改性油脂作为低硫柴油抗磨剂的应用方法，包括：在低硫柴油中加入10~2000ppm的改性油脂，所述改性油脂是由天然油脂与醇或胺按照1: 0.1~5的摩尔比在50~200℃温度下反应1~20小时得到的。其中天然油脂可以是植物油、也可以是动物油。所述醇选自C1~C10脂肪醇、C2~C18多元醇以及醇胺中的一种或多种。所述胺选自C1-C10脂肪胺、氮原子个数为2~7的多烯多胺、C5~C6环烷基胺以及杂环胺中的一种或多种。将改性油脂以10~2000ppm加入到硫含量小于500ppm的柴油中，可以改善低硫柴油的润滑性。

US 5282990报道了一种内燃机润滑油燃油经济性的改善办法，包括在润滑油中加入一种胺/酰胺与酯/醇混合摩擦改进剂，例如，通过羧酸，如油酸或异构硬脂酸与胺，如二乙烯三胺或四乙烯五胺，以及单油酸甘油酯或单蓖麻油酸甘油酯反应。

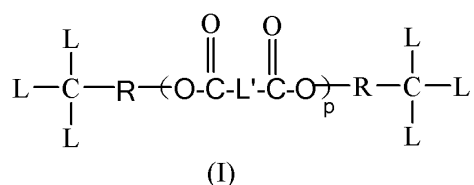
尽管现有的酯类结构添加剂能够改善油品润滑性能，但具有很大的改进空间。鉴于此，现有技术仍旧需要性能更为优良的摩擦性能改进剂。

发明内容

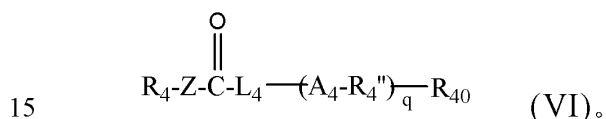
基于上述的环境友好型基础油和润滑油添加剂存在的技术问题、以及为了进一步改进润滑油的摩擦性能，本发明的发明人进行进一步深入地研究，结果发现，通过本发明这样的特定的酯类化合物，可以得到具有优异的抗氧化性能的酯类化合物，并且，本发明的酯类化合物具有优异的黏温性能和低温性能，可以用作润滑油基础油。另外，本发明的酯类化合物作为粘度指数改进剂具有优异的黏温性能和低温性能，作为抗磨剂能够显著降低基础油的磨斑直径，作为摩擦改进剂能够显著降低基础油的摩擦系数，表现出优异的抗磨减摩性能。从而完成了本发明。

具体而言，本发明提供以下技术方案。

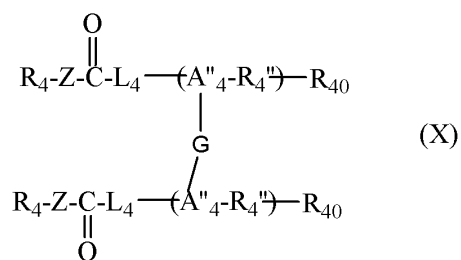
一种酯类化合物，其结构如式(I)所示：



一种酯类化合物，其结构如下式(VI)所示，

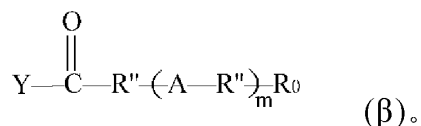
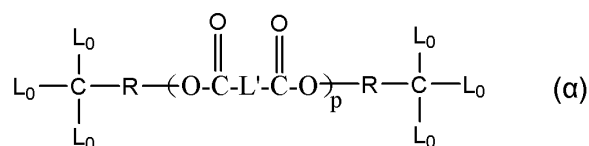


一种酯类化合物，其结构如下式(X)所示，



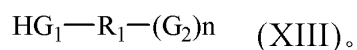
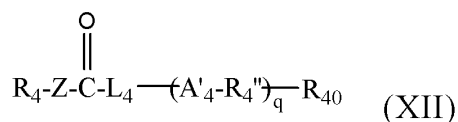
本发明还提供一种酯类化合物的制备方法，包括以下步骤：

步骤(1) 使式(α)所示化合物、式(β)所示化合物发生反应的步骤，



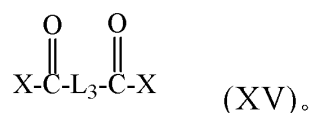
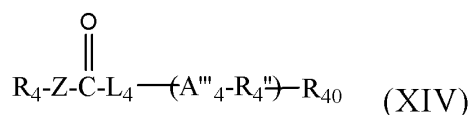
一种酯类化合物的制备方法，其包括：

- (1) 使式(XII)所示化合物中的至少一个烯键发生环氧化反应，和
- 5 (2) 使第(1)步的产物与式(XIII)所示化合物发生反应；



一种酯类化合物的制备方法，其包括以下步骤，

- (1) 使式(XIV)所示化合物中的至少一个烯键发生环氧化反应，
- 10 (1') 使 $\text{R}'_{4a} - \text{OH}$ 与第(1)步的产物反应，
- (2) 第(1')步的产物与式(XV)所示化合物发生反应；



- 另外，本发明还提供本发明的上述酯类化合物、通过上述酯类化
- 15 合物的制备方法制造的酯类化合物用作润滑基础油或润滑油添加的用途，优选所述润滑油添加剂为粘度指数改进剂、抗磨剂和/或减摩剂、或摩擦性能改进剂。

- 本发明还提供一种润滑油组合物，其包括本发明的上述酯类化合物、通过上述酯类化合物的制备方法制造的酯类化合物，以及润滑基
- 20 础油。

技术效果

通过本发明这样的特定的酯类化合物，可以得到具有优异的抗氧化性能的酯类化合物。

这些酯类化合物具有优异的黏温性能和低温性能，适合用作润滑油基础油。另外，对于本发明的酯类化合物，作为粘度指数改进剂具有优异的黏温性能和低温性能，作为抗磨剂能够显著降低基础油的磨斑直径，作为摩擦改进剂能够显著降低基础油的摩擦系数，表现出优异的抗磨减摩性能。

因此，本发明的酯类化合物用作润滑油基础油时，表现出优异的低温性能。另外，本发明的酯类化合物用作润滑油添加剂时，可以对润滑油赋予各种优异的特性。

具体实施方式

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。

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。

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。

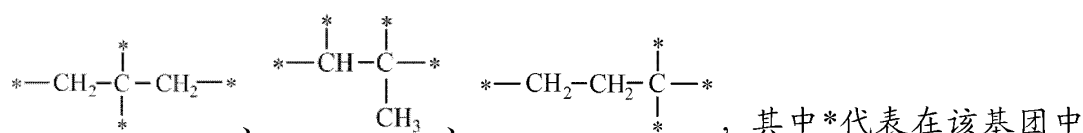
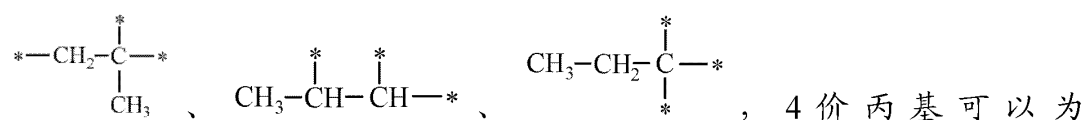
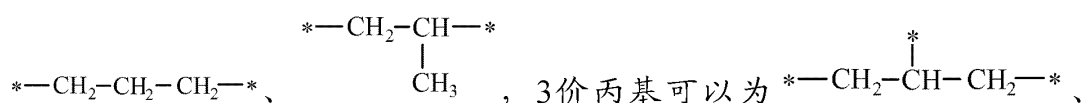
在本说明书的上下文中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此而形成的技术方案或技术思想均视为本发明原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合是明显不合理的。

在本说明书的上下文中，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-CH₂-A-CH₃，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 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 。

在本说明书的上下文中，某一基团数目为 0，表示该基团部分不存在，此时，连接于该基团两端的基团彼此键合。另外，当该基团位于末端时，该基团数目为 0 则表示被该基团连接的其他基团未被该基团取代。举例而言，假定结构式 $-\text{CH}_2-(\text{A})_n-\text{CH}_3$ ，若 n 为 0，则该结构式为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 。假定结构式 $-\text{CH}_2-(\text{A})_n$ ，若 n 为 0，则表明 $-\text{CH}_2-\text{H}$ 中的 H 未被 A 取代，则该结构式为 $-\text{CH}_3$ 。

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链)上除去3个氢原子而获得的基团，而“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



20 可以与其它基团键合的结合端。

在本发明的上下文中，表述“卤素”指的是氟、氯、溴或碘。

在本发明的上下文中，术语“烷基”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。本发明中，烷基可以根据需要为1价、2价、3价、4价等，以烷基上可被取代的氢原子数目为上限。本发明中记载的烷基有C₁₋₁₇烷基、C₁₋₁₀烷基，但不限于此。

本发明中记载的亚烃基有C₂₋₁₀₀亚烃基、C₁₋₃₀亚烃基、C₁₋₂₀亚烃基、C₁₋₁₀亚烃基，但不限于此。

在本发明的上下文中，直链或支链亚烷基表示从直链或支链烷烃中，在不违反化合价的情况下，去除二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。本发明中记载的亚烷基有C₁₋₅₀亚烷基、C₂₋₅₀亚烷基、C₁₋₂₀亚烷基、C₂₋₂₀亚烷基、C₁₋₁₆亚烷基、C₁₋₁₂亚烷基、C₂₋₁₆亚烷基、C₁₋₁₀亚烷基、C₂₋₁₀亚烷基、C₁₋₈亚烷基、C₁₋₆亚烷基、C₁₋₃亚烷基，但不限于此。作为本发明的亚烷基的具体例，可以列举亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等；但不限于此。

在本发明的上下文中，直链或支链烷基表示从直链或支链烷烃中，在不违反化合价的情况下，去除一个氢原子而得的基团。本发明中记载的烷基有C₁₋₁₀烷基、C₁₋₆烷基、C₁₋₈烷基、C₁₋₁₅烷基、C₁₋₁₁烷基、C₁₋₁₀烷基、C₁₋₃烷基，但不限于此。作为本发明的烷基的具体例，可以列举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、二十二烷基以及这些基团的异构体等；但不限于此。

在本说明书的上下文中，芳基表示从芳烃的一个成环碳原子上去除一个氢原子而得的基团。本发明中记载的芳基有C₆₋₁₅芳基、C₆₋₁₀芳基。作为芳基，可以列举苯基、联苯基、萘基、苊基、菲基、蒽基等，但不限于此。

在本说明书的上下文中，亚芳基表示从芳烃的两个成环碳原子上分别去除一个氢原子而得的基团。本发明中记载的亚芳基有C₆₋₂₀亚芳基、C₆₋₁₀亚芳基。作为亚芳基，可以列举亚苯基、亚联苯基、亚萘基、亚菲基、亚蒽基等，但不限于此。

在本说明书的上下文中，烷基芳基表示从芳烷烃中去除一个氢原子而得的基团，其可以从芳烷烃的芳基部分去除一个氢原子而得的基团，也可以是从芳烷烃的烷基部分去除一个氢原子而得的基团。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。本发明中记载的烷基芳基有C₇₋₁₅烷基芳基、C₇₋₁₂烷基芳基。作为烷基芳基，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。

在本说明书的上下文中，亚烷基芳基表示在上述的烷基芳基中，在不违反化合价的情况下，进一步从任意一个碳原子上去除一个氢原子而成的基团。此时，亚烷基芳基的两个结合键可以位于烷基部分，也可以位于芳基部分，还可以一个位于烷基部分、一个位于芳基部分。本发明中记载的烷基芳基有C₇₋₁₅亚烷基芳基、C₇₋₁₂亚烷基芳基。作为亚烷基芳基，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。

在本说明书的上下文中，环烷基表示从环烷烃的成环碳原子上去除一个氢原子而得的基团。本发明中记载的环烷基有C₃₋₁₀环烷基、C₃₋₆环烷基。作为环烷基，可以列举环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环庚基、环辛基，但不限于此。

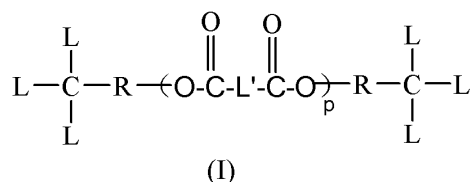
在本说明书的上下文中，亚环烷基表示在上述环烷基中，在不违反化合价的情况下，进一步从任意一个碳原子上去除一个氢原子而成的基团。本发明中记载的亚环烷基有C₃₋₂₀亚环烷基、C₅₋₁₀亚环烷基。作为亚环烷基，可以列举环戊二基、环己二基、环庚二基、环辛二基，但不限于此。

本发明中，作为任选取代的取代基，为选自卤素原子、羟基、氨基、C₁₋₆直链或支链烷基、C₆₋₁₀芳基、C₃₋₁₀环烷基。“任选取代”的取代基数目可以为0个，也可以为1、2、3、4、5、6、7、8个，以所被取代的基团中能够被取代的数目上限为限。

本发明中，各整数可以在规定范围内任意的选择，例如为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9。

第一发明

本发明的第一发明提供一种酯类化合物，其结构如式(I)所示：



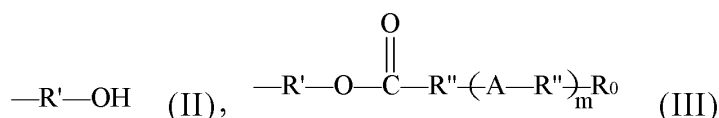
其中，各个L'基团彼此相同或不同，各自独立地选自C₁₋₁₆直链或支链亚烷基(优选C₂₋₁₀直链或支链亚烷基)；

各个R基团彼此相同或不同，各自独立地选自单键、C₁₋₅₀直链或

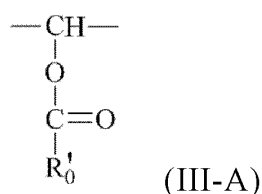
支链亚烷基(优选 C₁₋₂₀ 直链或支链亚烷基, 更优选 C₁₋₆ 直链或支链亚烷基);

p 为 0~10 之间的整数(优选 0~5 之间的整数, 更优选 0、1、2 或 3);

- 5 各个 L 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自氢原子、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基、式(II)所示的基团、式(III)所示的基团(优选选自任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基、式(II)所示的基团、式(III)所示的基团), 其中, 至少两个 L 基团为选自式(III)所示的基团,



- 10 在式(II)和式(III)中, R'基团选自单键、C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基(优选单键、C₁₋₆ 直链或支链亚烷基), 且键合 L 的碳原子最多与一个氧原子直接键合, 各个 R''基团彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、C₁₋₁₀ 亚烷基(优选 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基, 更优选 C₁₋₆ 直链或支链亚烷基); R₀ 基团选自 H、任选取代的 C₁₋₁₀ 烷基(优选任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基, 更优选任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基); m 为 1~10 之间的整数(优选 1~6 之间的整数, 更优选 1~5 之间的整数); m 个 A 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自式(III-A)所示的基团、—C=C—、亚甲基和亚乙基, 且至少一个 A 基团选自式(III-A)所示的基团;



- 20 R'₀基团每次出现时, 各自独立地选自任选取代的 C₁₋₁₇ 烷基(优选任选取代的 C₁₋₁₅ 直链或支链烷基, 更优选任选取代的 C₁₋₁₁ 直链或支链烷基),

所述任选取代的取代基选自卤素原子、羟基、氨基、C₁₋₆ 直链或支链烷基、C₆₋₁₀ 芳基、C₃₋₁₀ 环烷基。

- 25 在本发明的一个实施方式中, 上式(I)中, p 为 1。

在本发明的一个实施方式中, 上式(I)中, 在 p 不为 0 时, 各个 L 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自式(III)所示的基团。

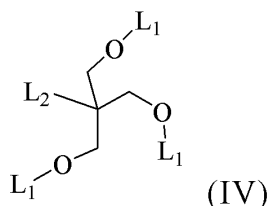
在本发明的一个实施方式中，上式(I)中，在一个末端碳原子上连接的三个L基团均不为式(III)或式(II)所示的基团时，另一个末端的碳原子上连接的三个L基团均各自独立地选式(III)所示的基团。

在本发明的一个实施方式中，上式(I)中，在各末端碳原子上连接的三个L基团中，两个L均不为式(III)所示的基团时，剩余一个L各自独立地选式(III)所示的基团。

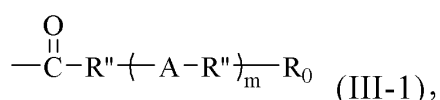
在本发明的一个实施方式中，上式(I)中，在p不为0时，在各末端碳原子上连接的三个L基团中，至少存在一个L基团为选自任选取代的C₁₋₆直链或支链烷基。

在本发明的一个实施方式中，上式(I)中，在p不为0时，在各末端碳原子上连接的三个L基团中，至少存在一个L基团为选自任选取代的C₁₋₆直链或支链烷基，其它的L基团彼此相同或不同，各自独立地选自式(III)所示的基团。

在本发明的一个实施方式中，式(I)所示的酯类化合物的结构如下式(IV)所示，



其中，L₁为氢原子或下式(III-1)所示的基团

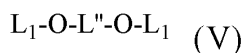


并且，至少两个 L₁ 为式(III-1)所示的基团；

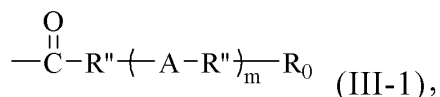
L₂为任选取代的C₁₋₁₀直链或支链烷基或(III-1)所示的基团；

优选的是，L₁为式(III-1)所示的基团，m为1、2或3，各个R''基团彼此相同或不同，各自独立地选自单键、优选C₁₋₁₀直链或支链亚烷基，R₀基团为任选取代的C₁₋₁₀直链或支链烷基，A基团选自式(III-A)所示的基团，R₀'基团独立地选自任选取代的C₁₋₁₁直链或支链烷基。

在本发明的一个实施方式中，式(I)所示的酯类化合物的结构如下式(V)所示，



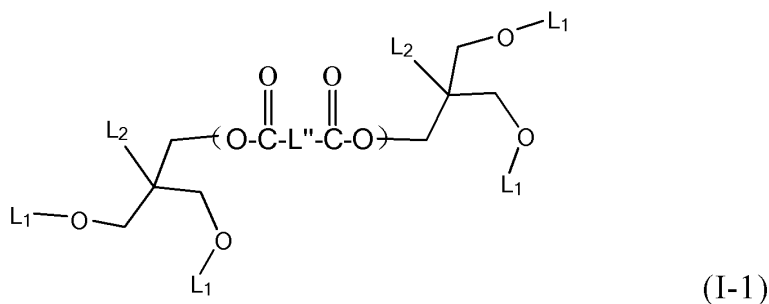
其中, L_1 为下式(III-1)所示的基团



L'' 基团为 C_{2-100} 亚烃基(优选 C_{2-50} 直链或支链亚烷基, 更优选 C_{2-20} 直链或支链亚烷基),

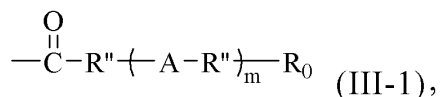
优选的是, L'' 基团为 C_{2-20} 直链或支链亚烷基, m 为1、2或3, 各个 R'' 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、优选 C_{1-10} 直链或支链亚烷基, R_0 基团为任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基, A 基团选自式(III-A)所示的基团, R_0' 基团独立地选自任选取代的 C_{1-11} 直链或支链烷基。

10 在本发明的一个实施方式中, 式(I)所示的酯类化合物的结构如下式(I-1)所示,



其中, L'' 基团为 C_{2-100} 亚烃基(优选 C_{2-50} 直链或支链亚烷基, 更优选 C_{2-20} 直链或支链亚烷基),

15 L_1 为氢原子或下式(III-1)所示的基团



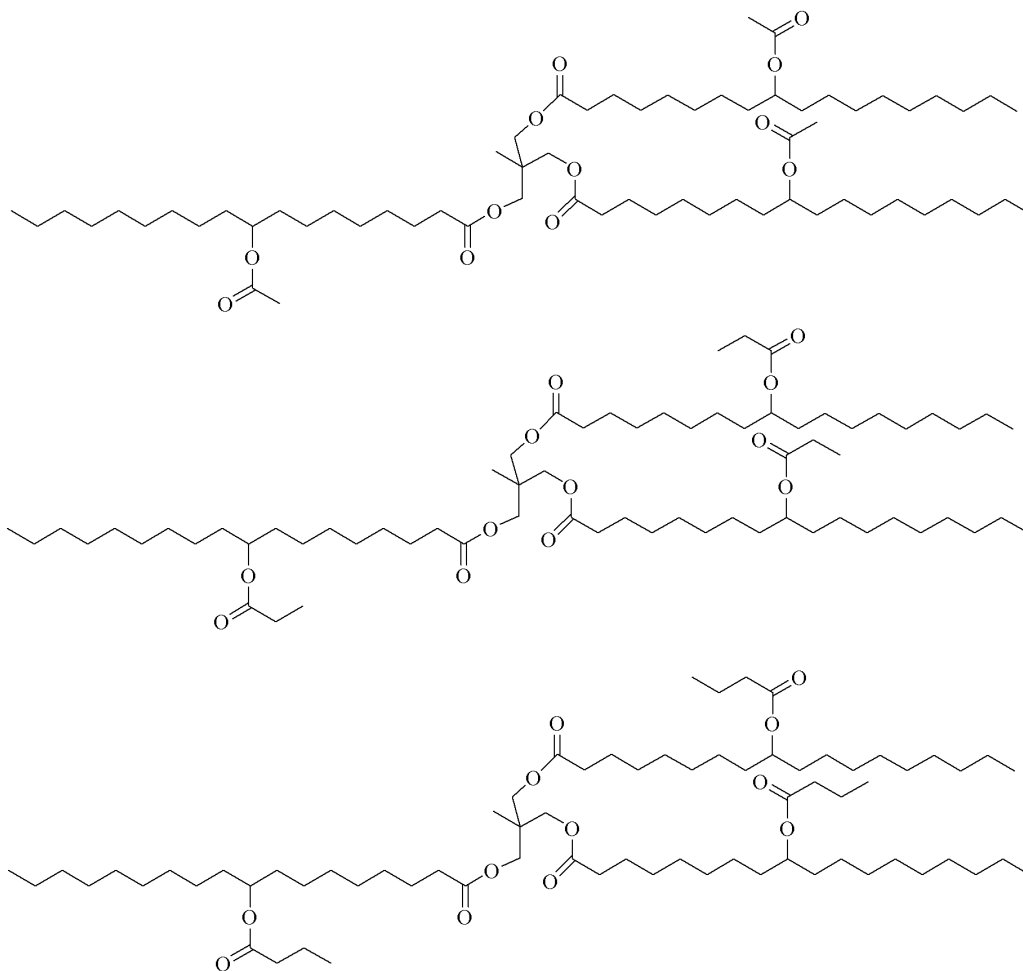
并且, 至少两个 L_1 为式(III-1)所示的基团;

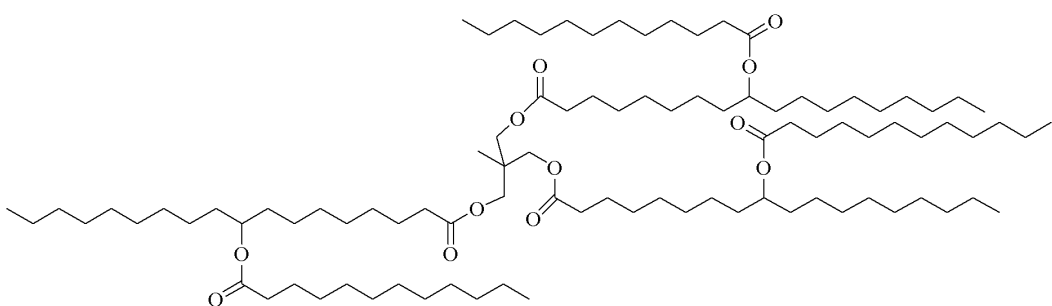
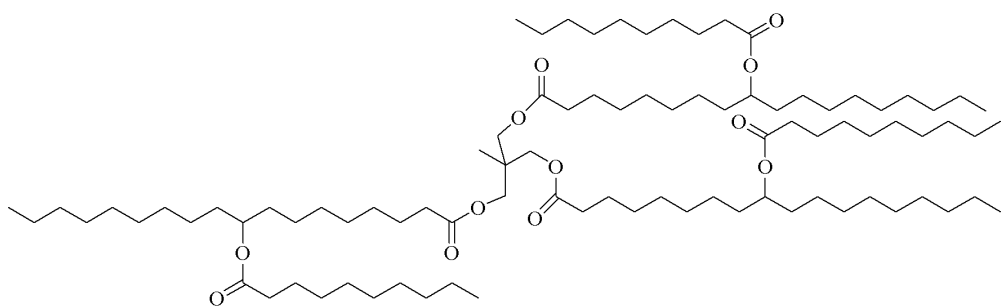
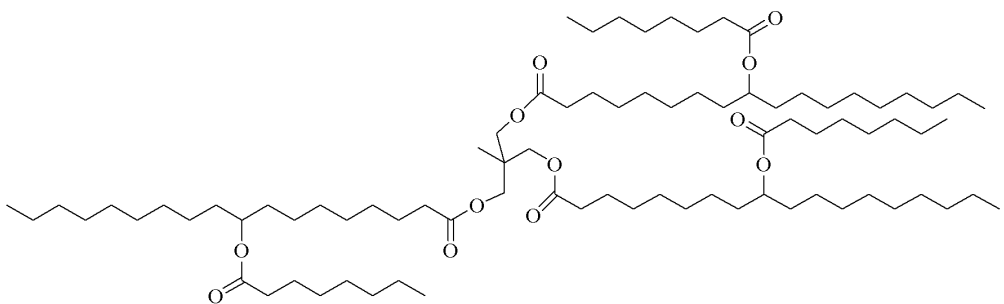
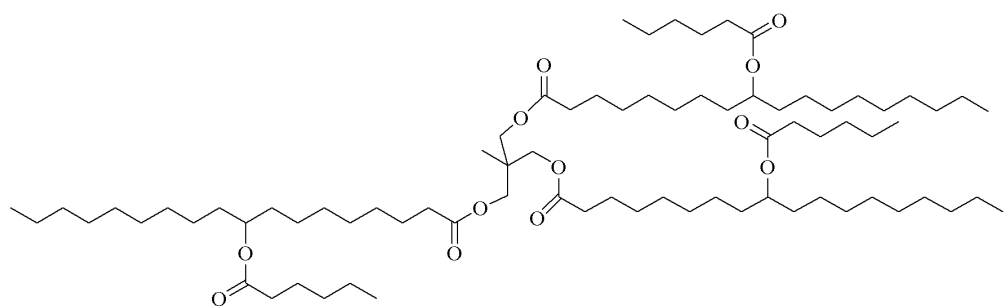
L_2 为任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基或(III-1)所示的基团;

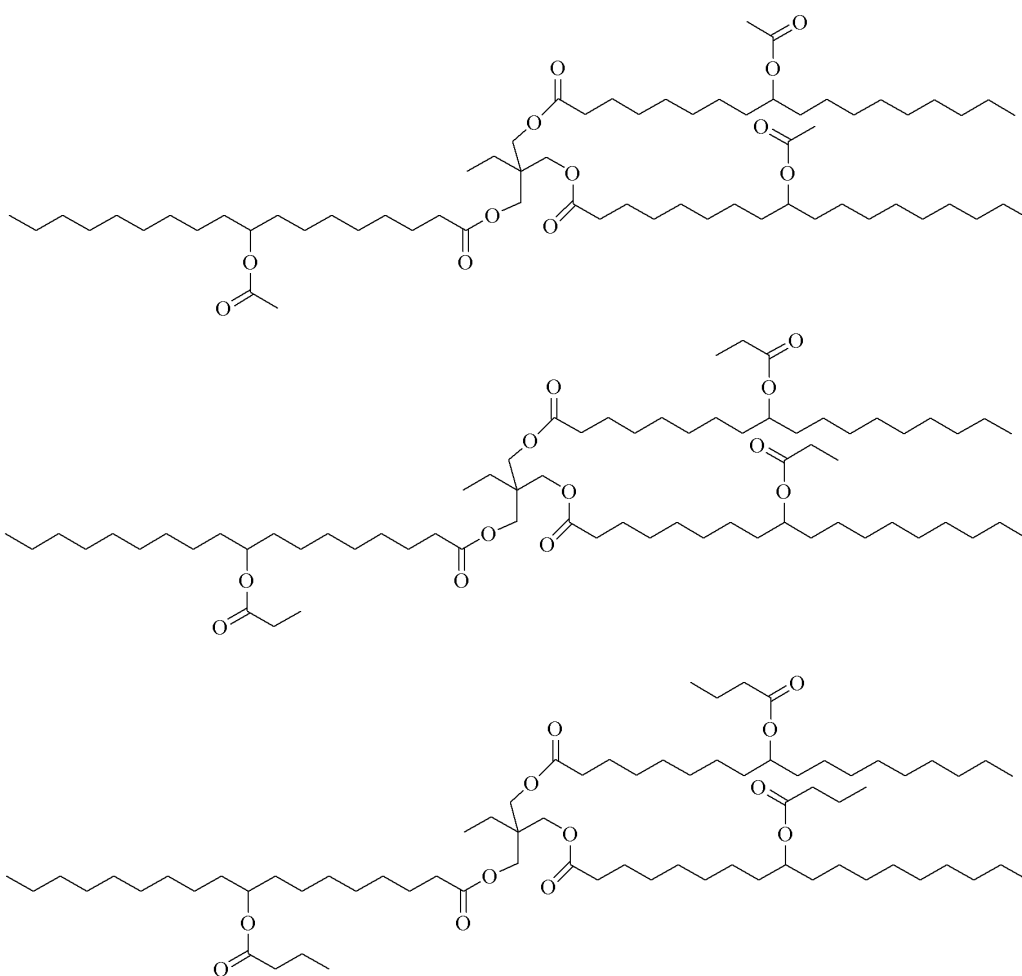
20 优选的是, L'' 基团为 C_{2-20} 直链或支链亚烷基, L_1 为式(III-1)所示的基团, m 为1、2或3, 各个 R'' 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、优选 C_{1-10} 直链或支链亚烷基, R_0 基团为任选取代的 C_{1-10} 直链

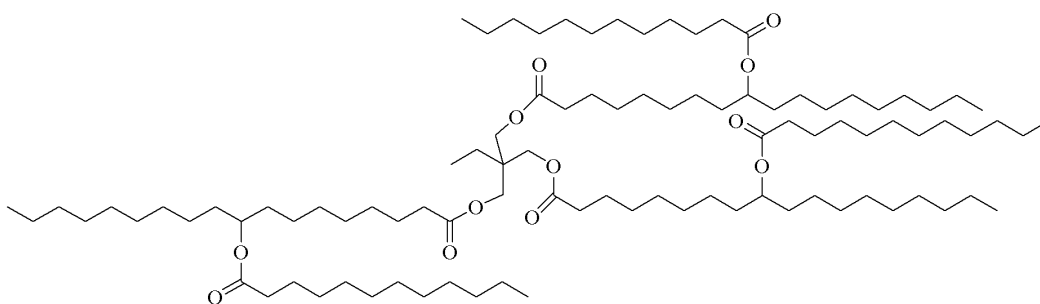
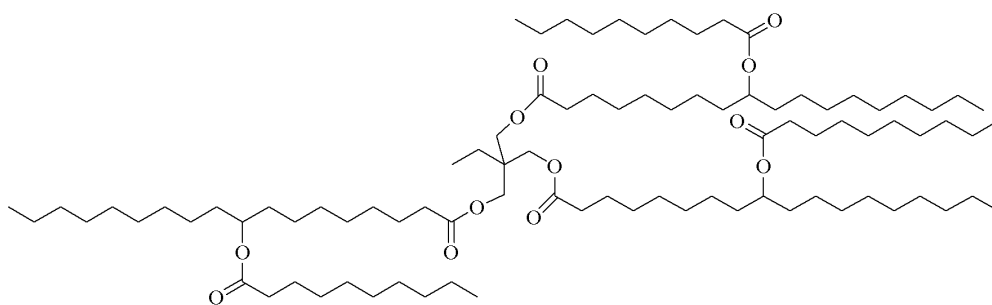
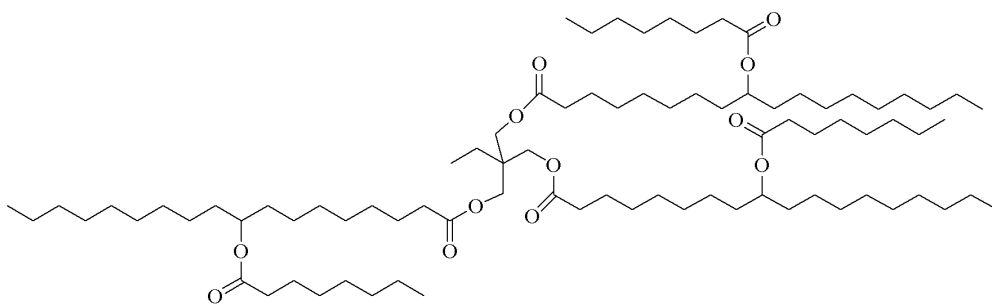
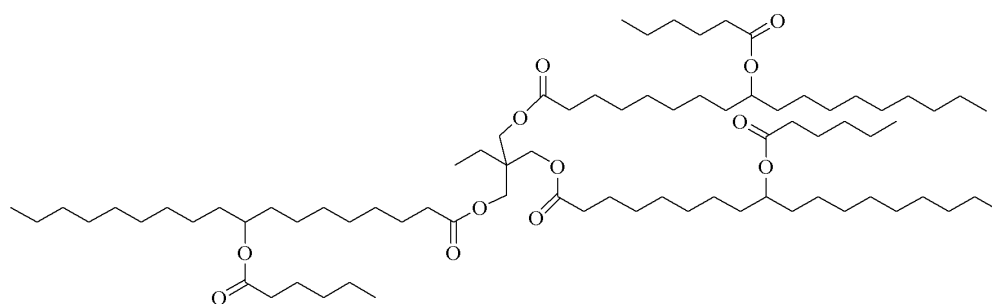
或支链烷基，A基团选自式(III-A)所示的基团，R₀'基团独立地选自任选取代的C₁₋₁₁直链或支链烷基。

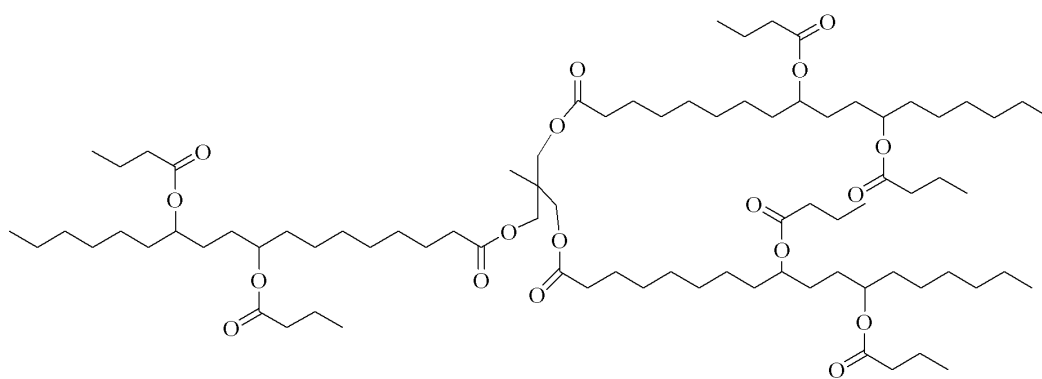
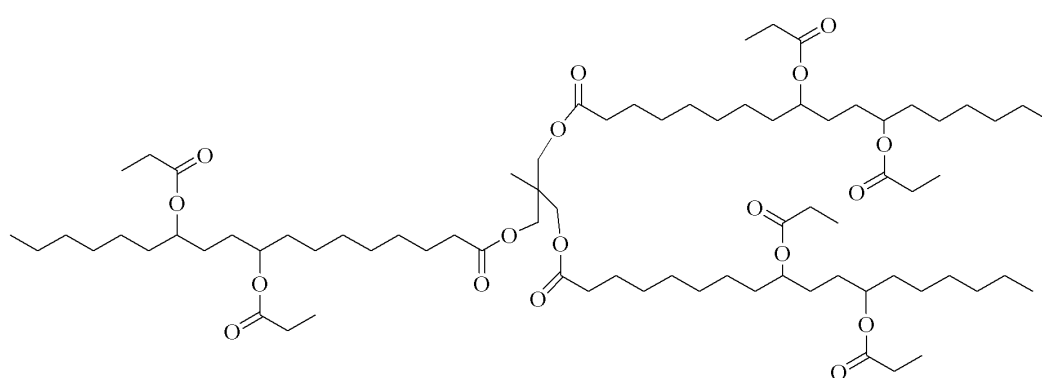
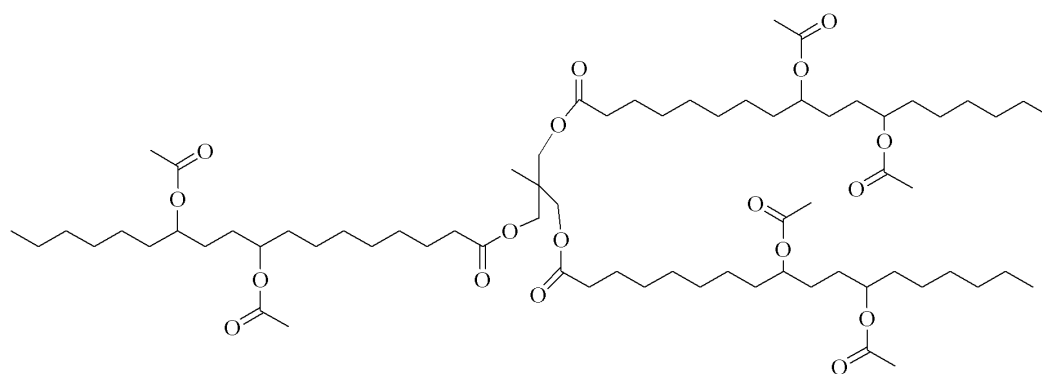
在本发明的一个实施方式中，所述酯类化合物选自以下化合物中的一种或多种：

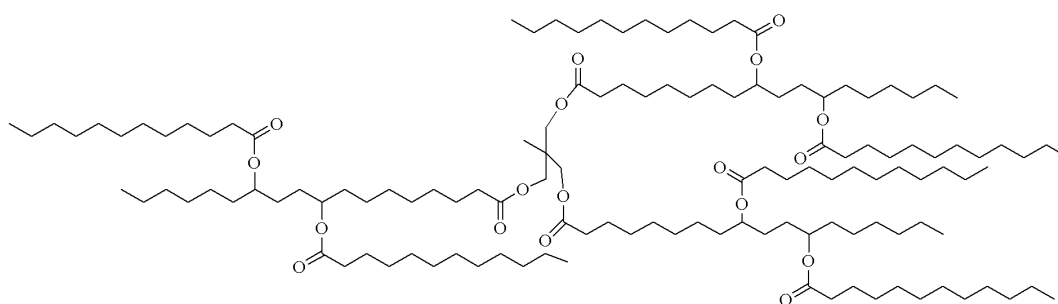
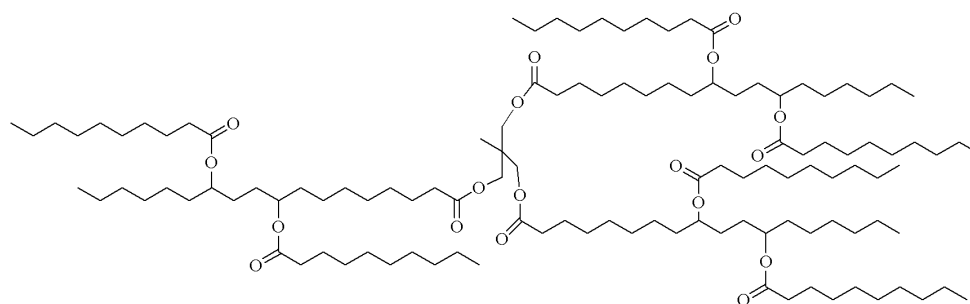
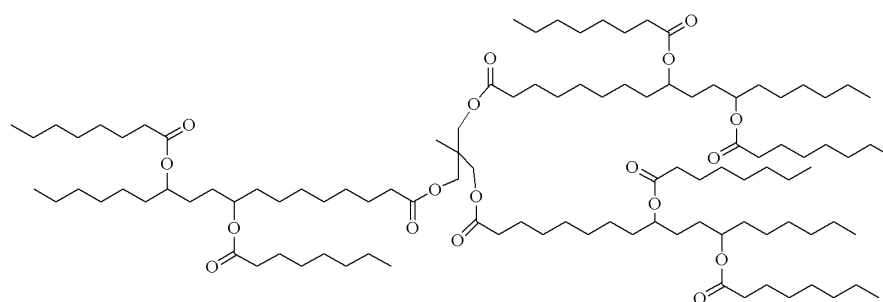
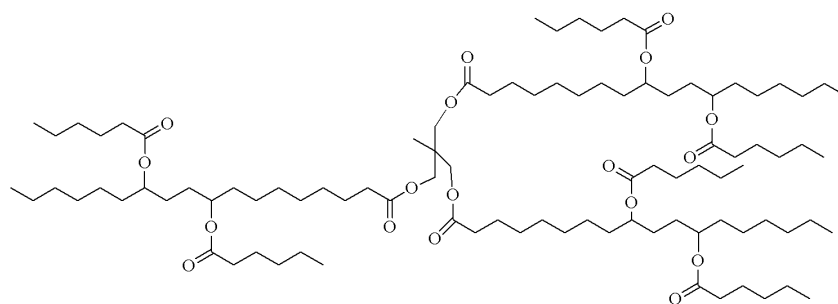


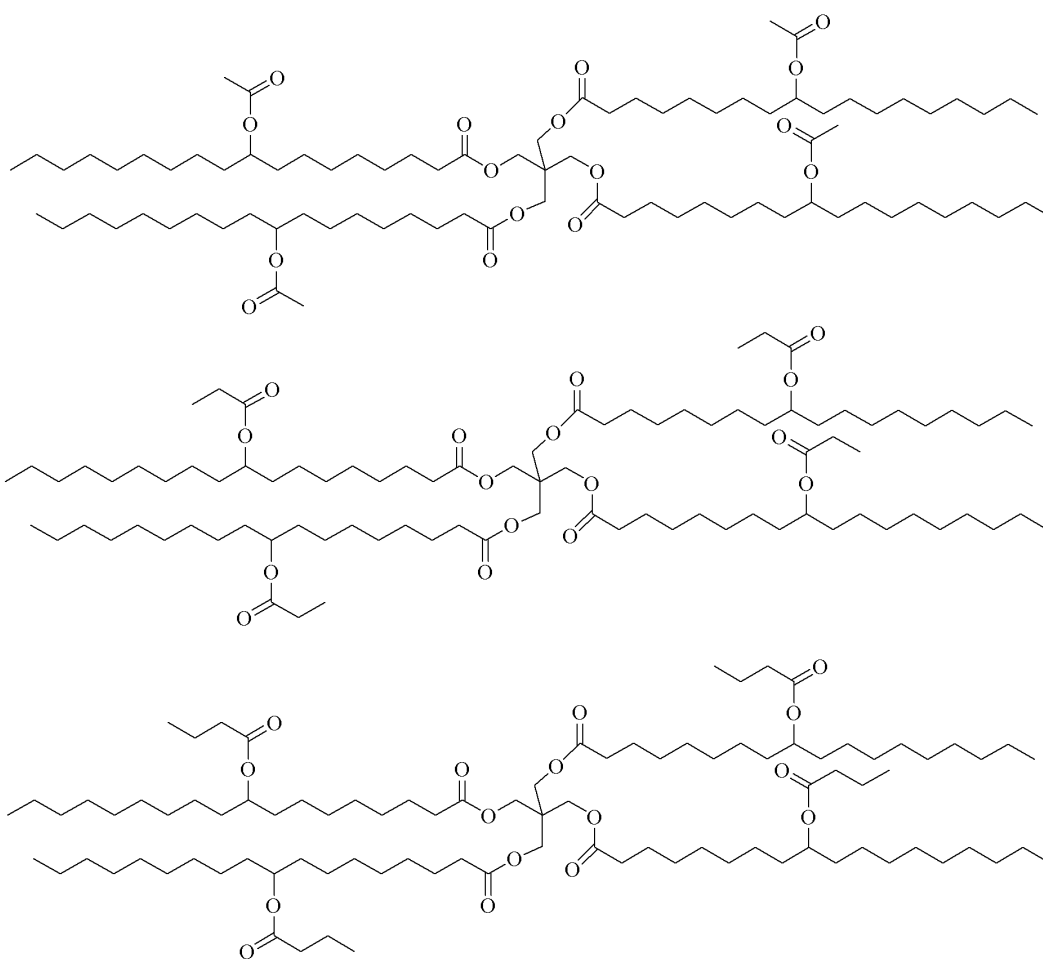


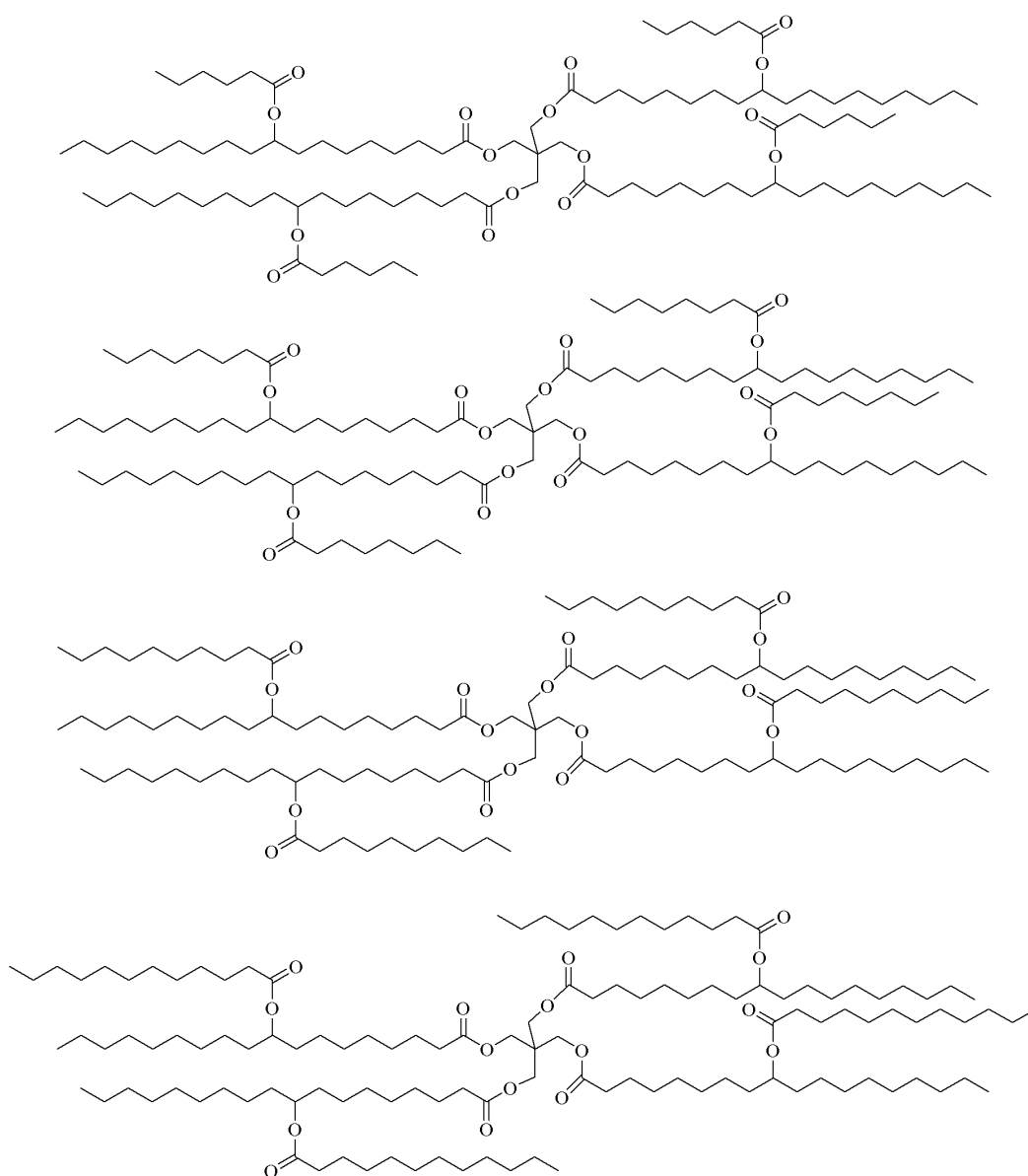


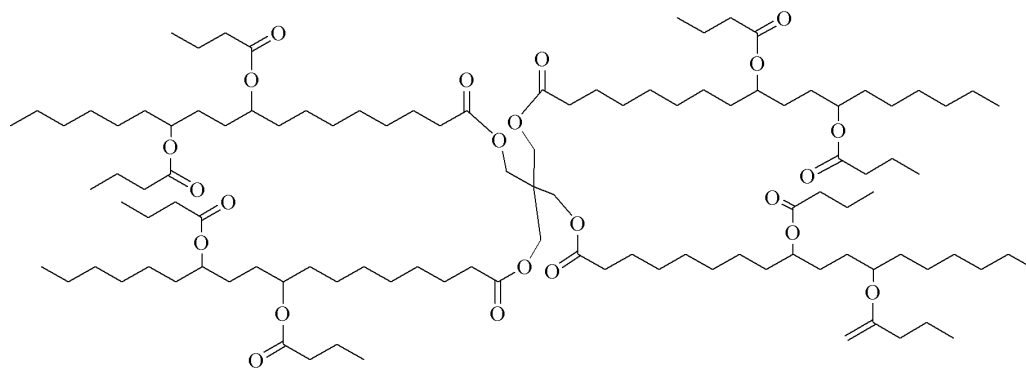
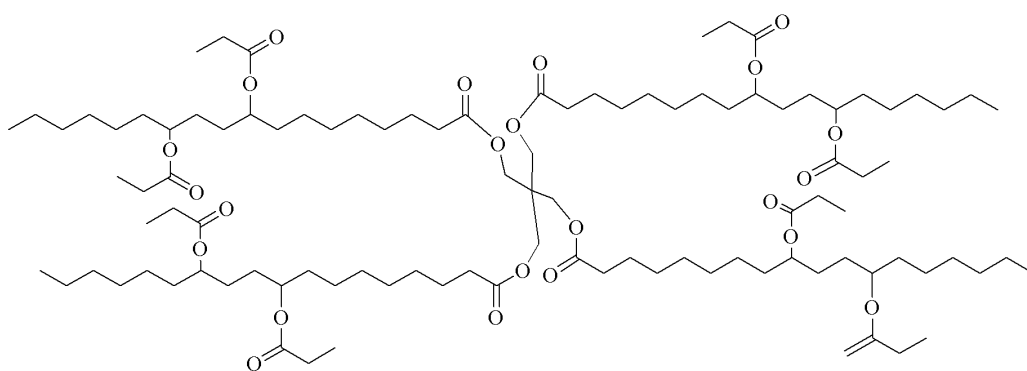
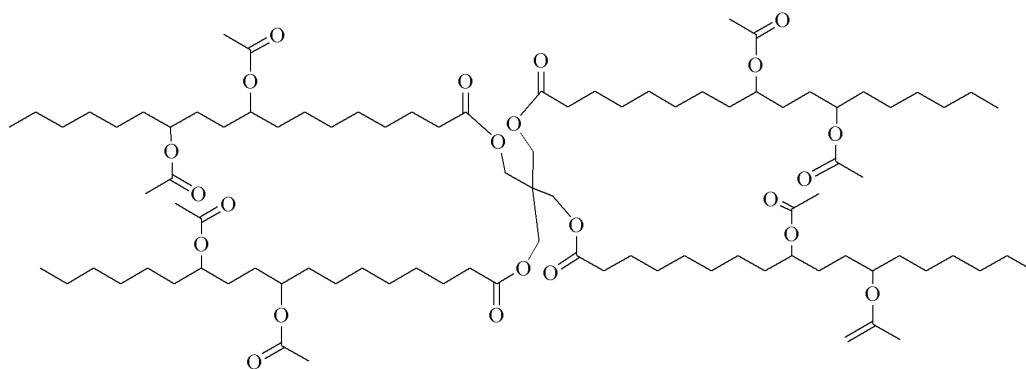


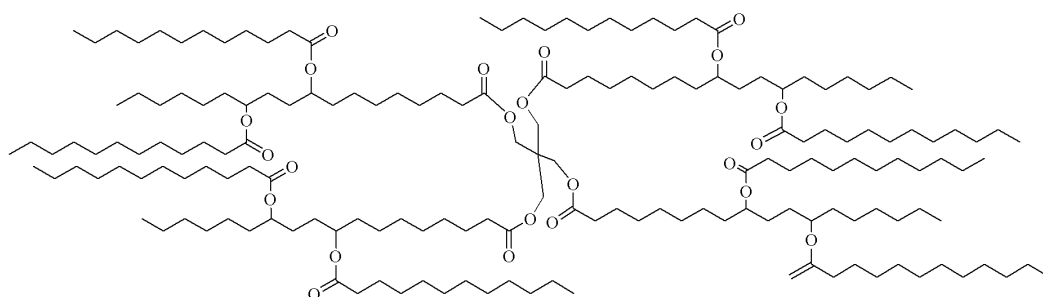
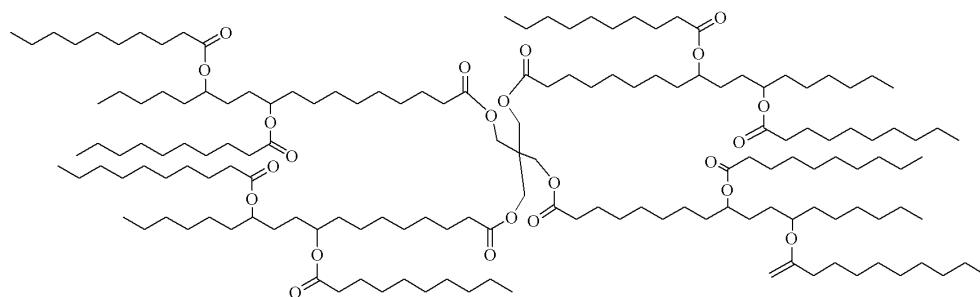
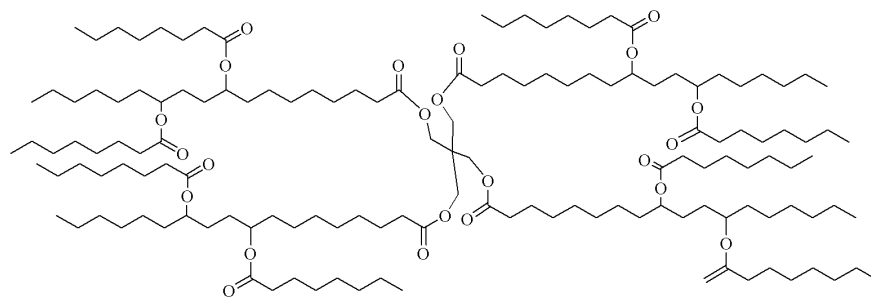
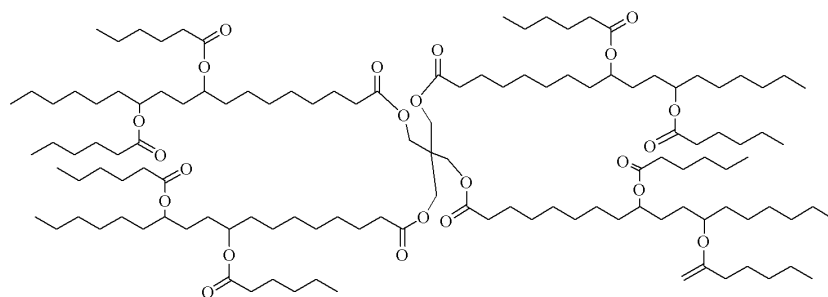


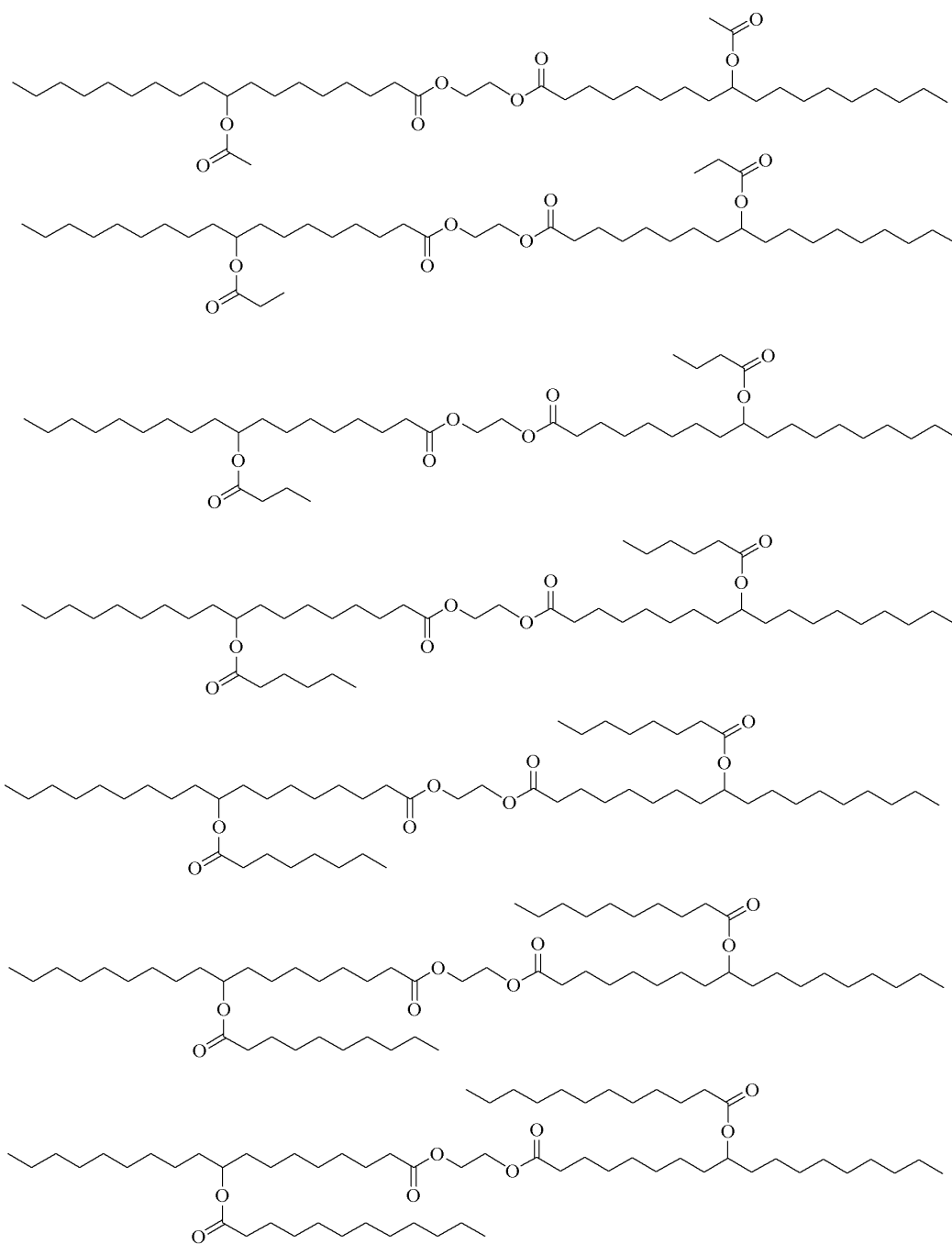


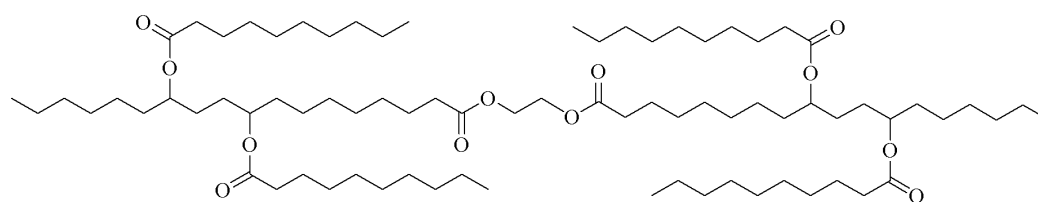
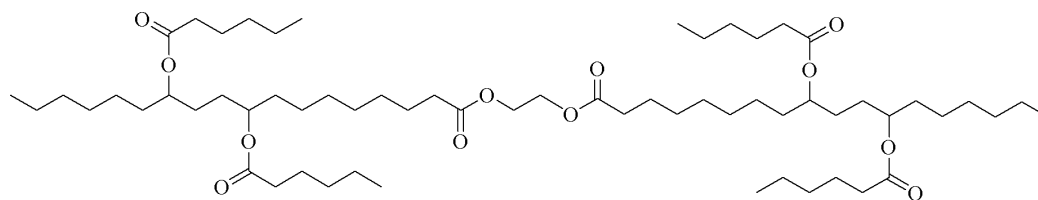
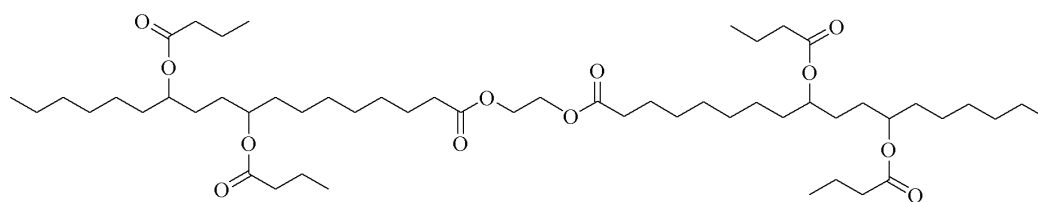
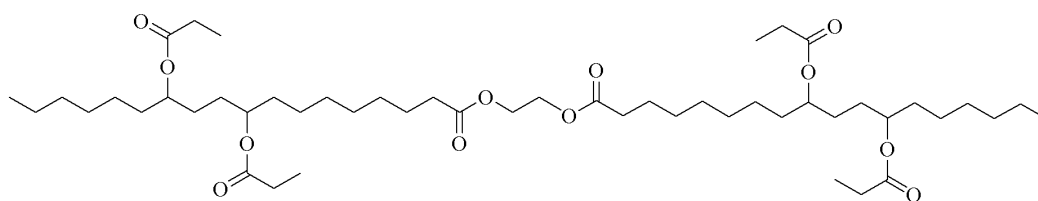
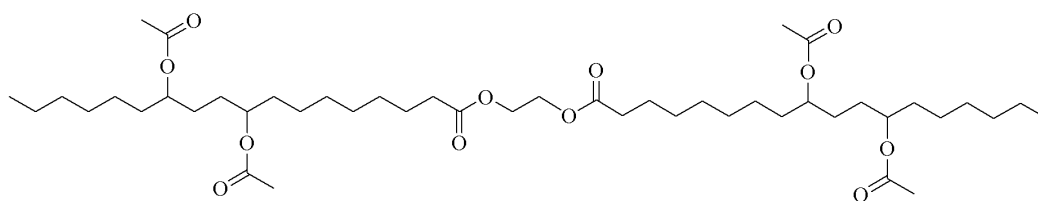


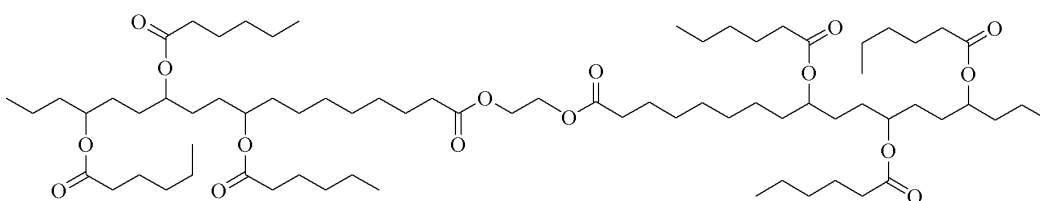


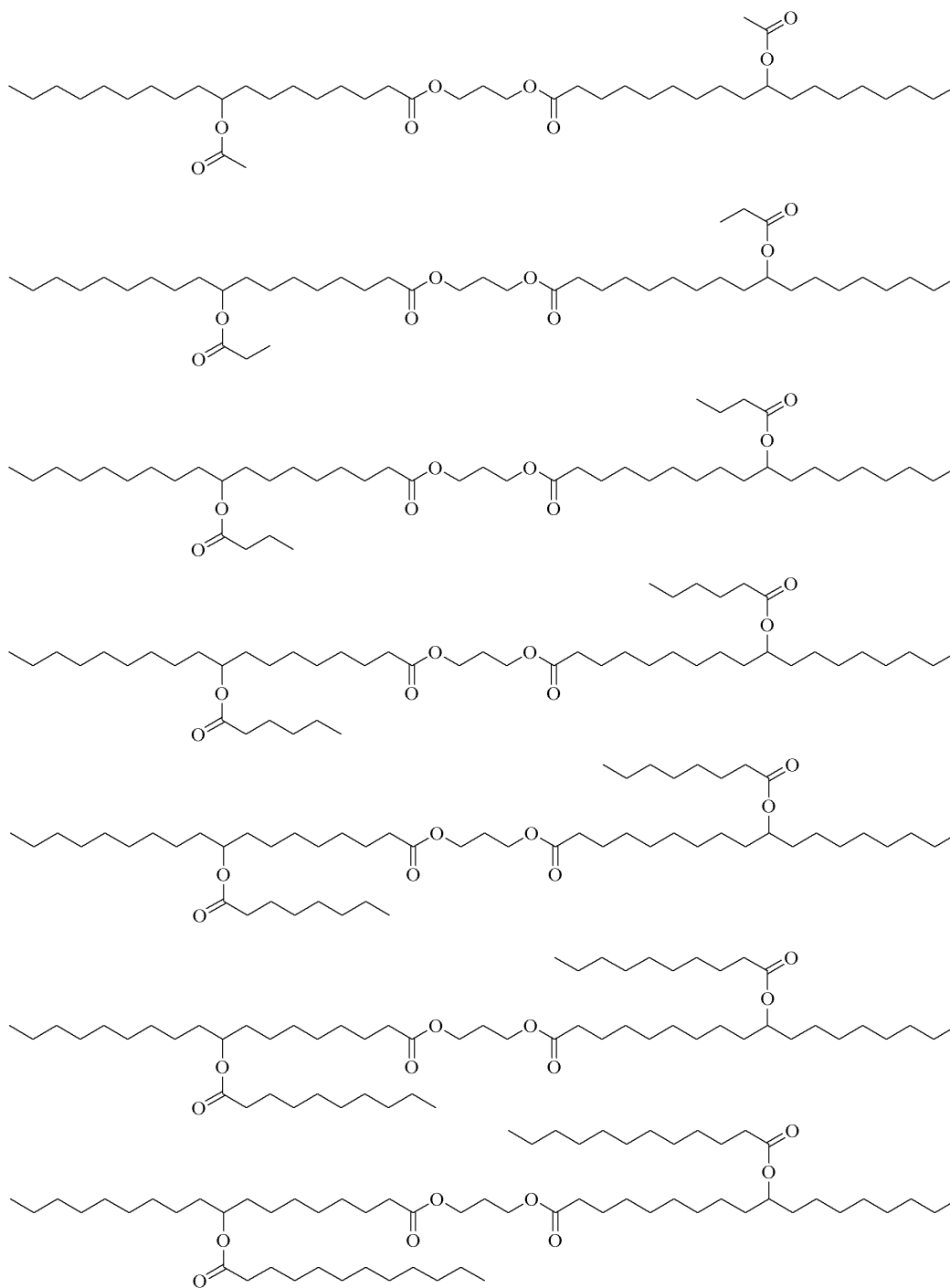


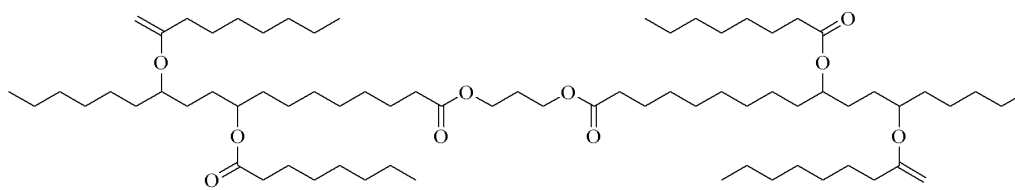
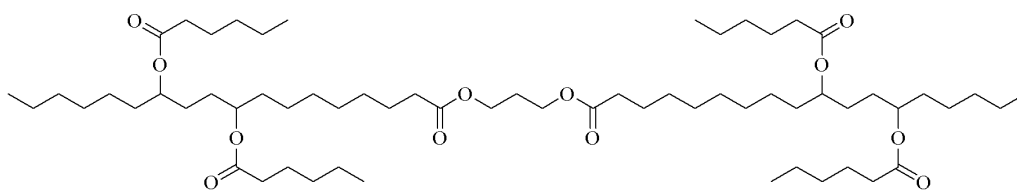
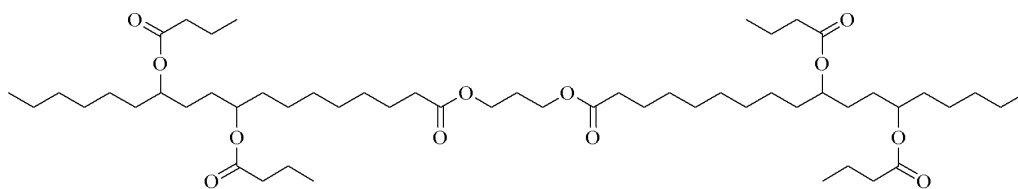
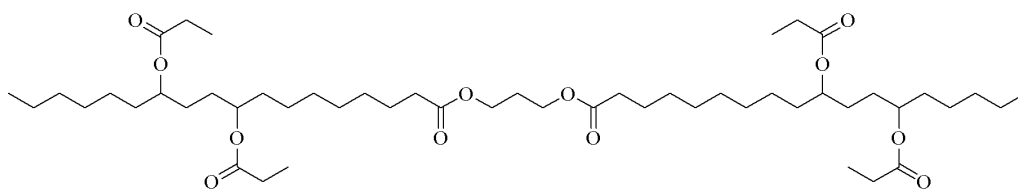
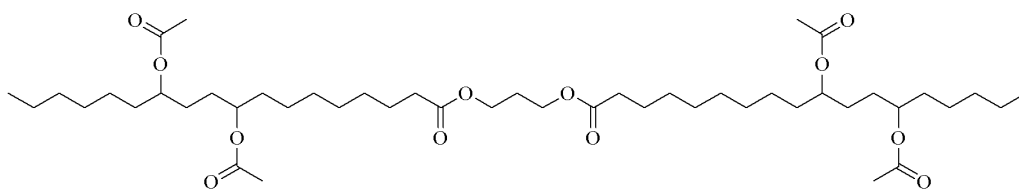


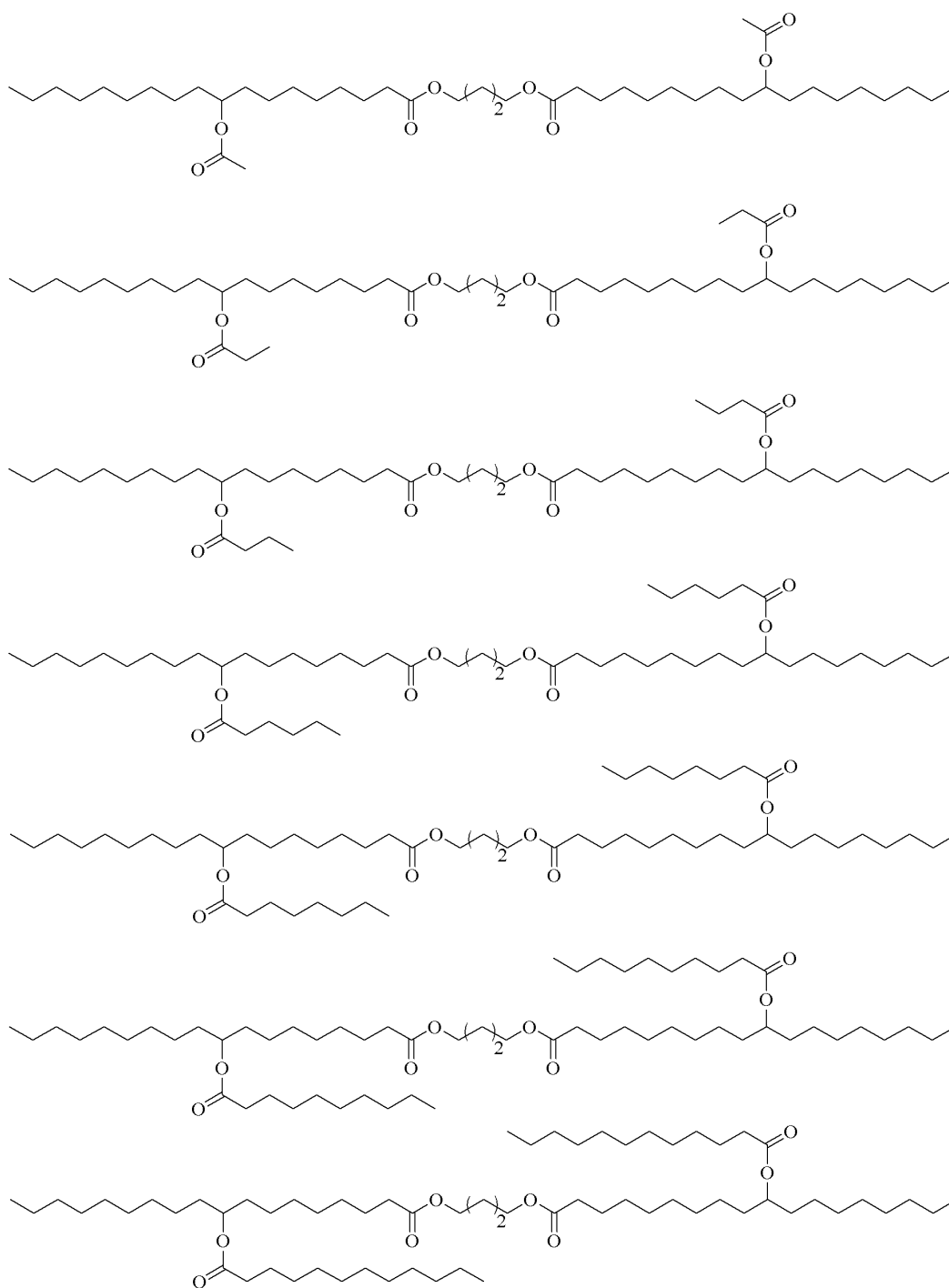


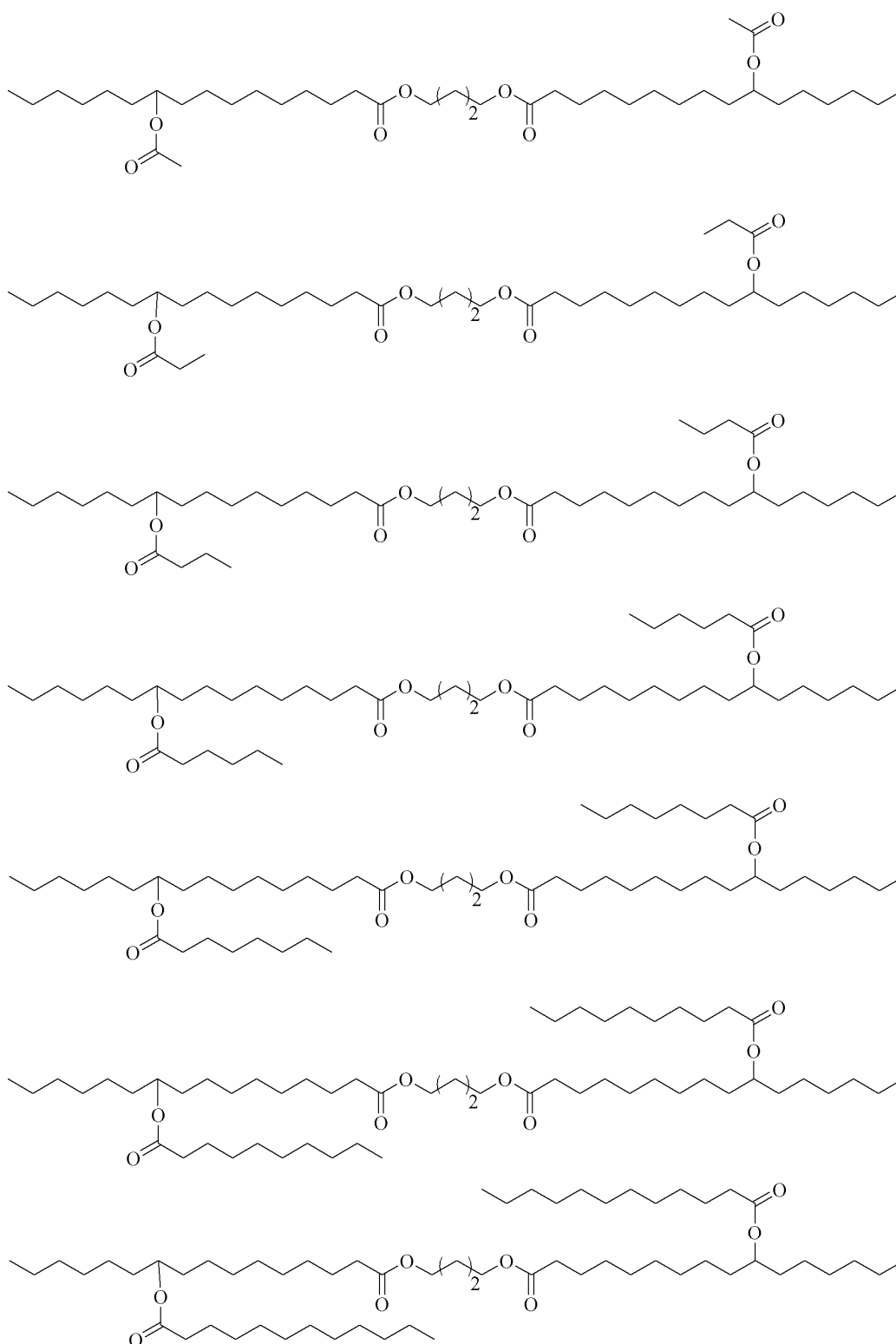


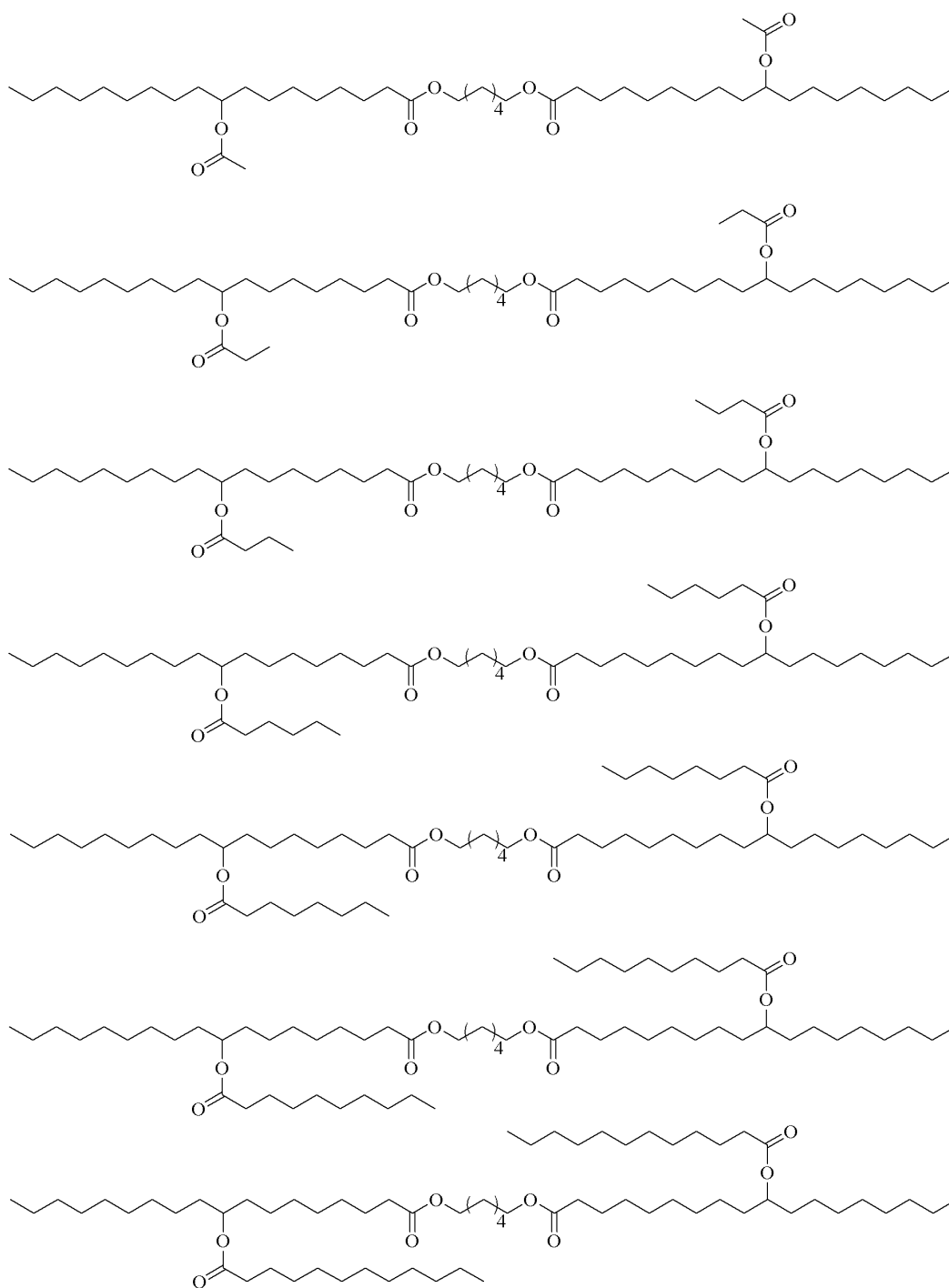


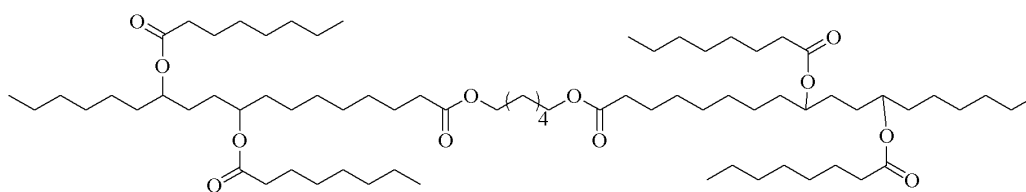
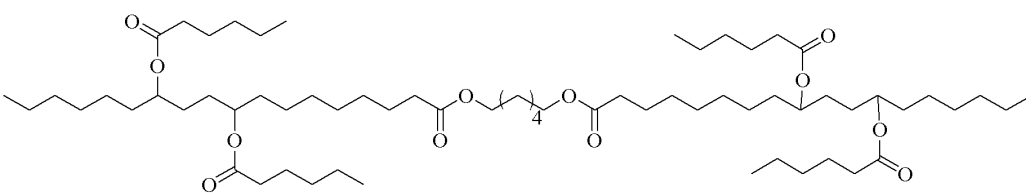
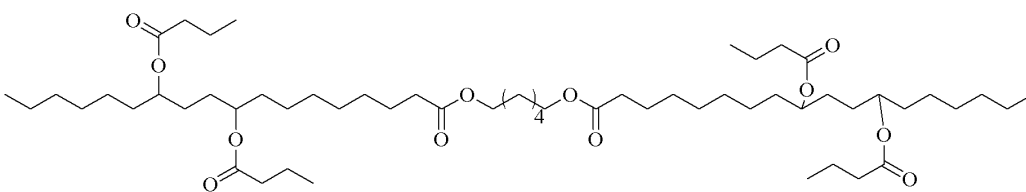
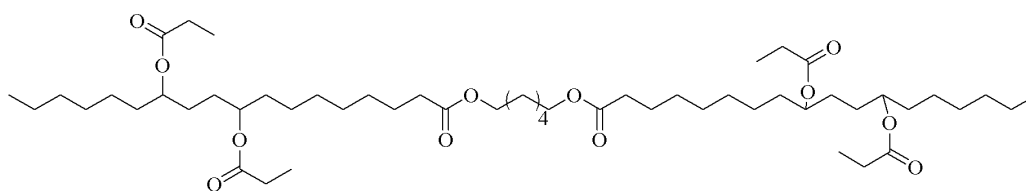
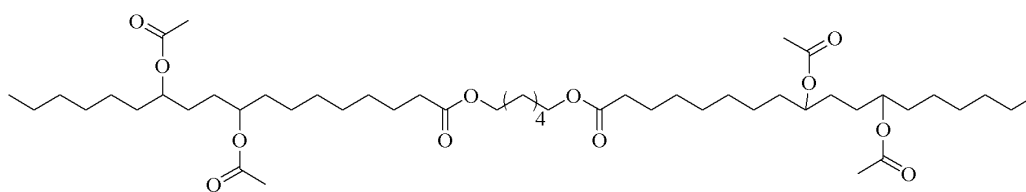


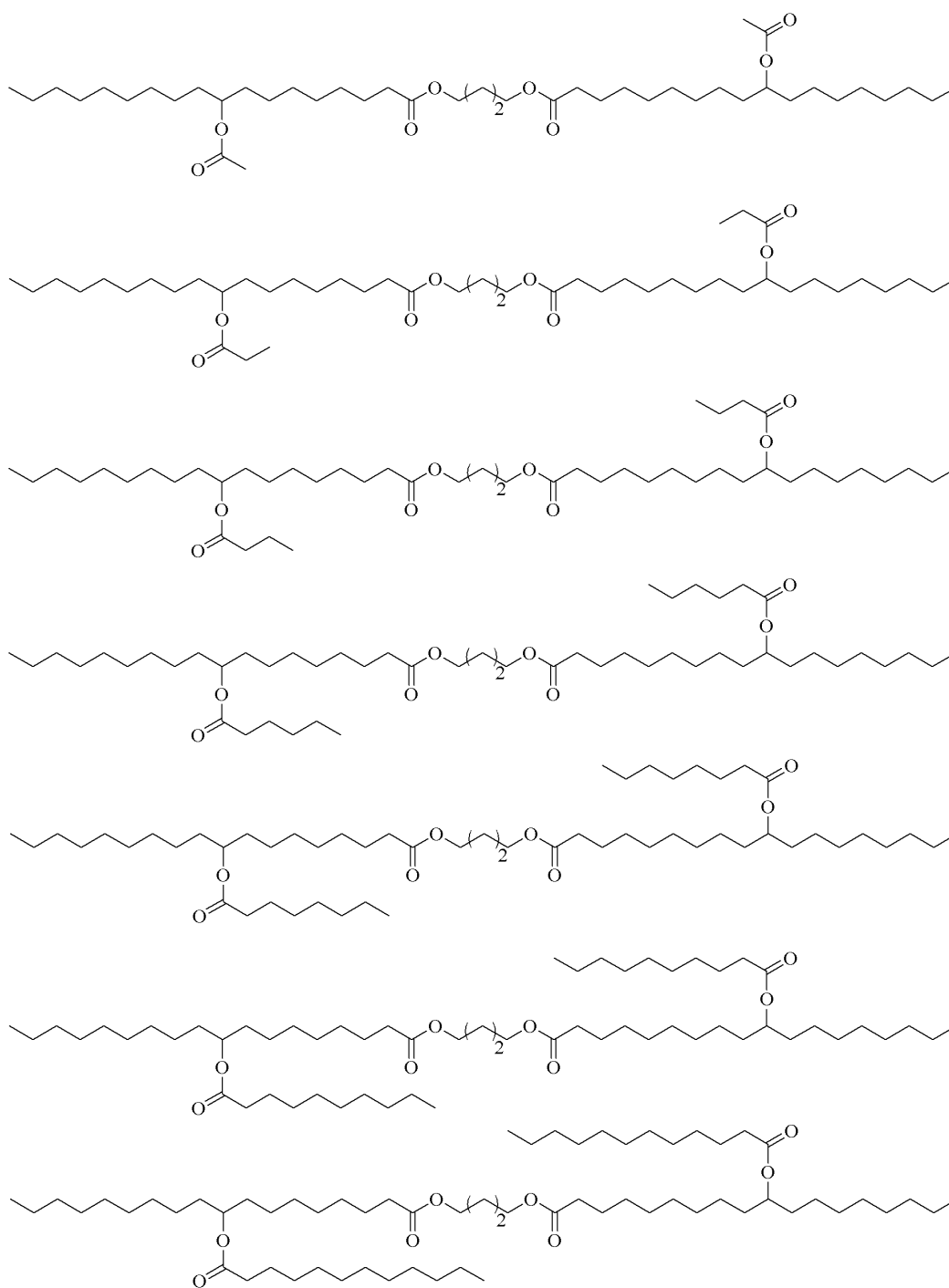


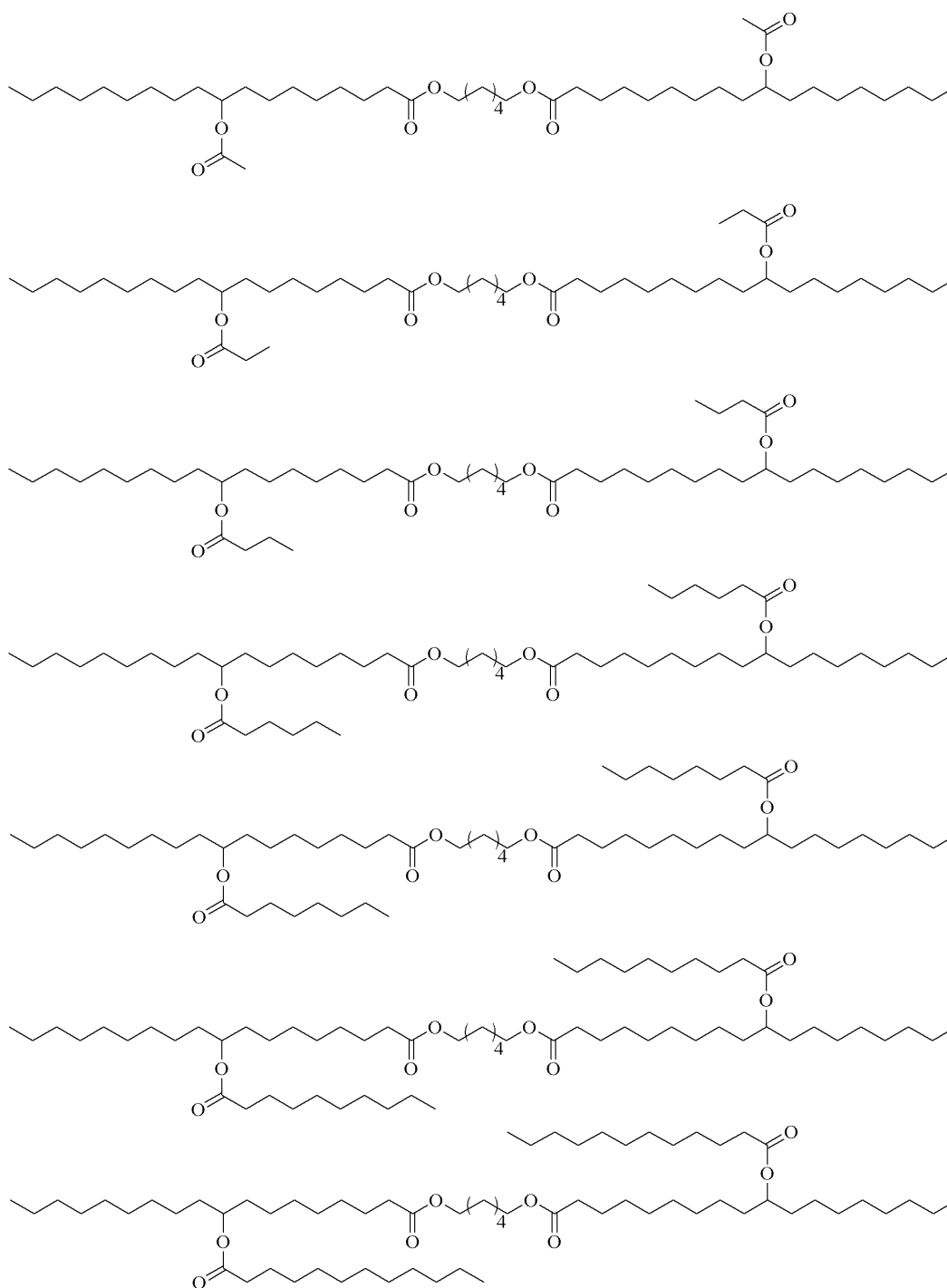


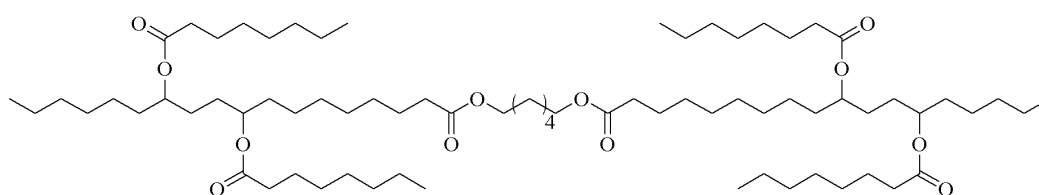
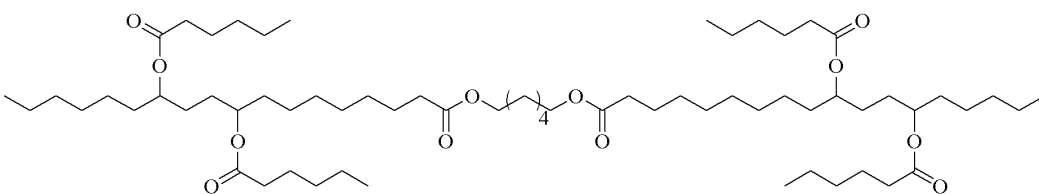
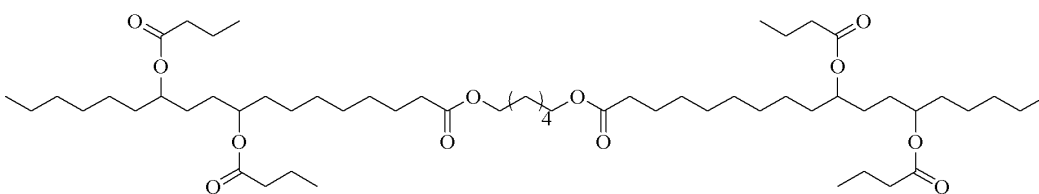
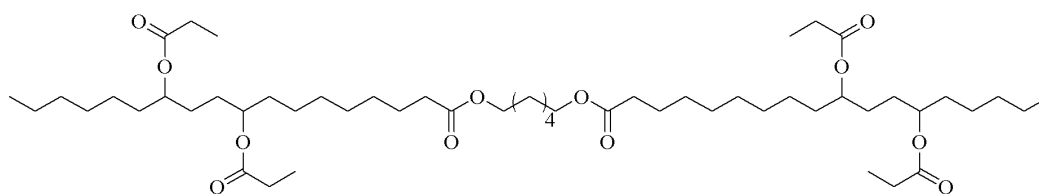
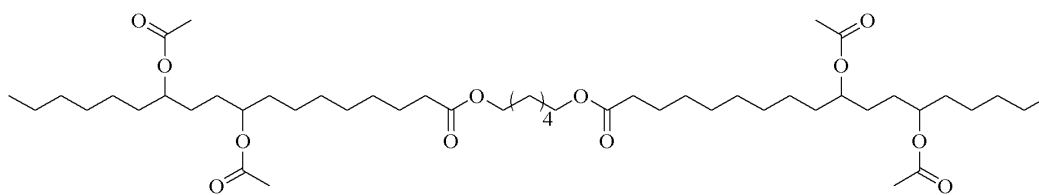


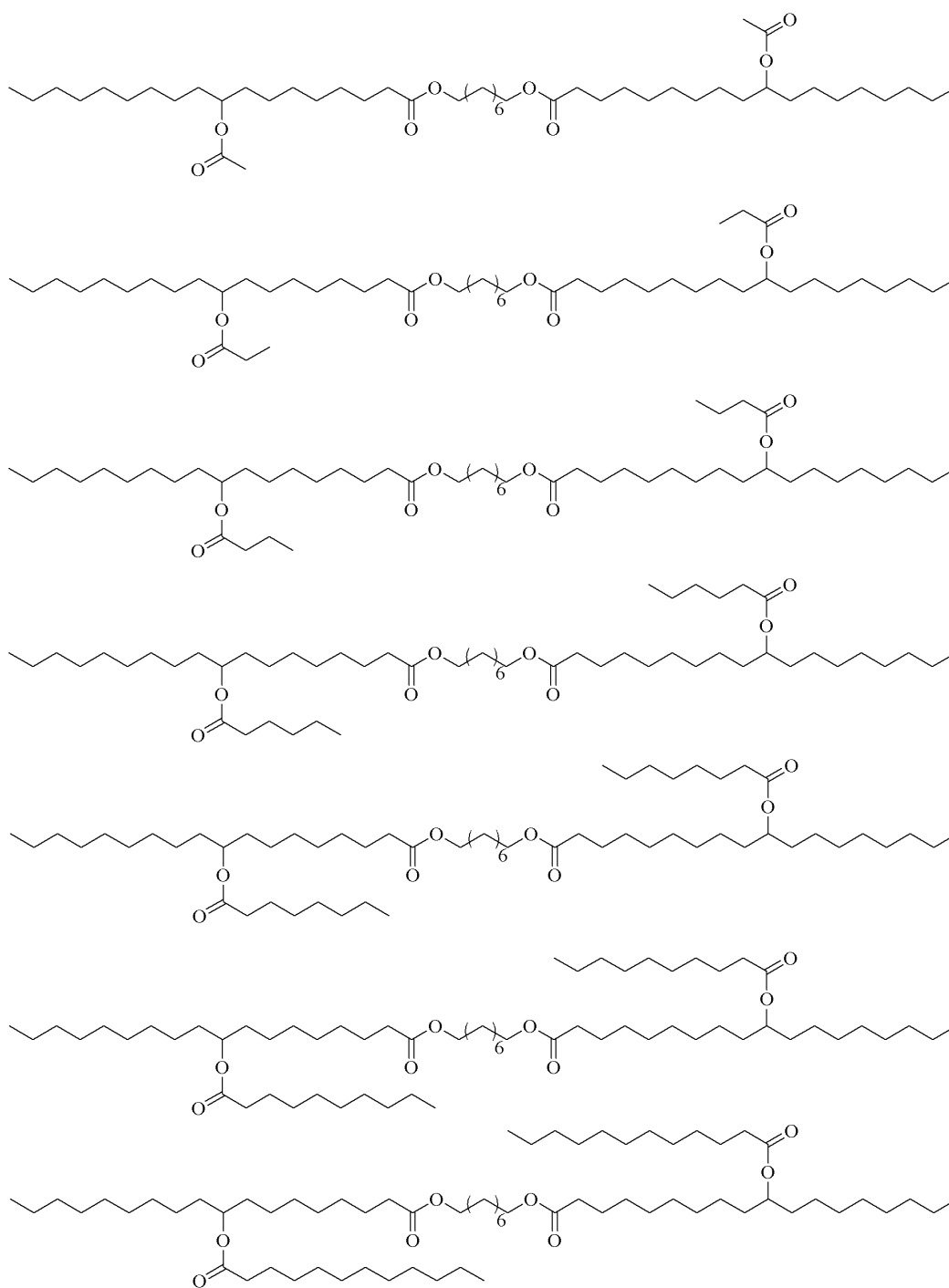


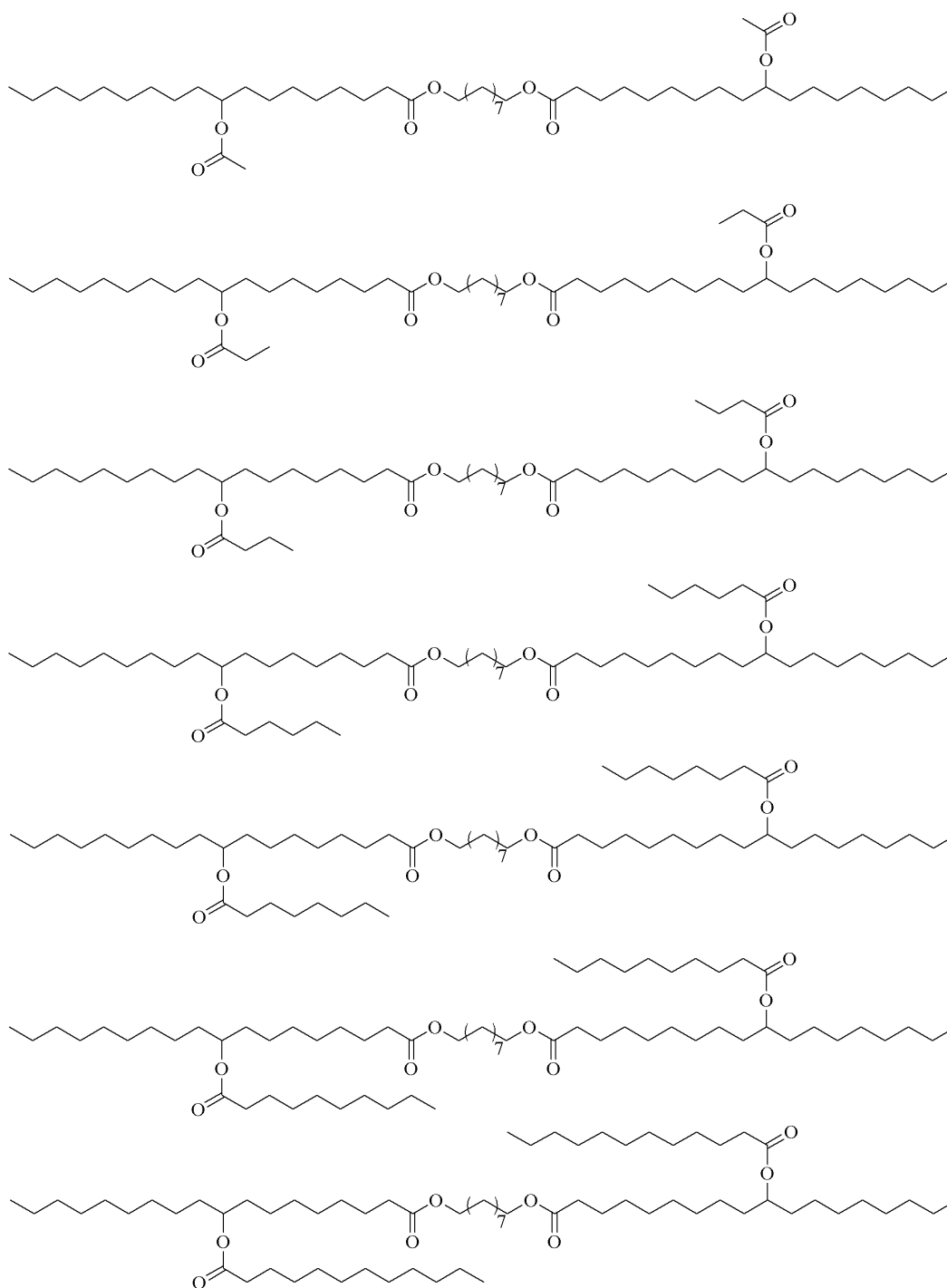




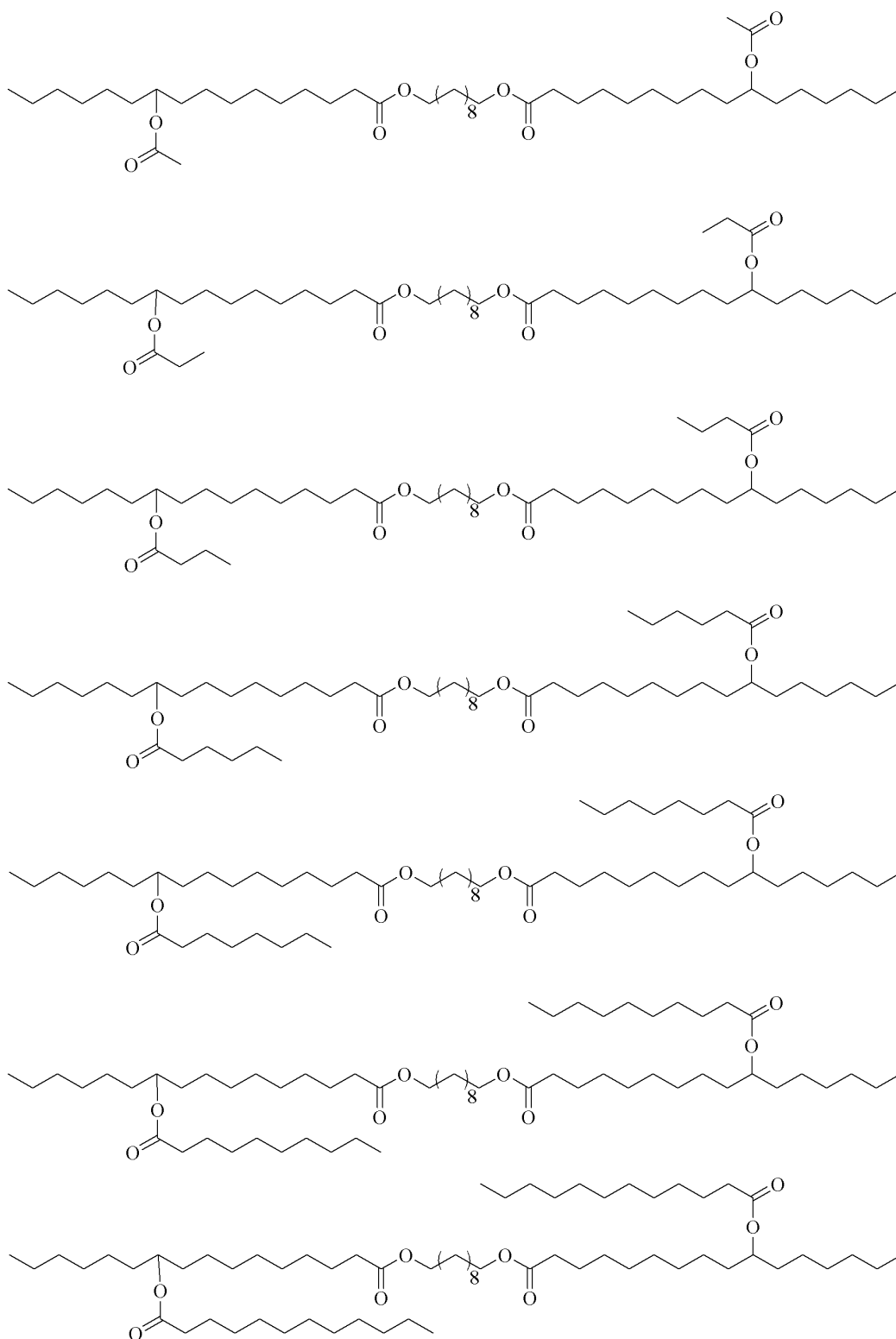


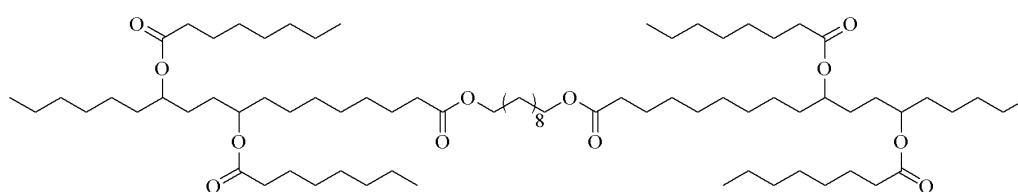
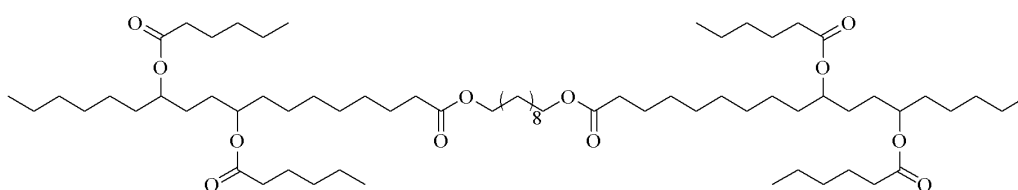
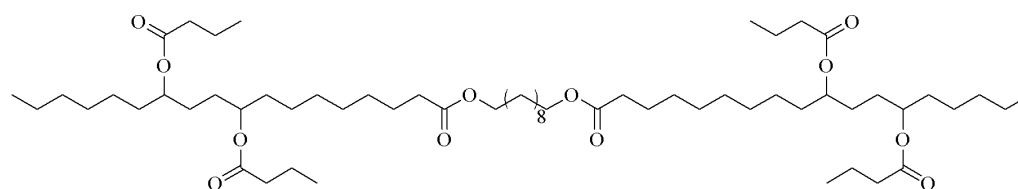
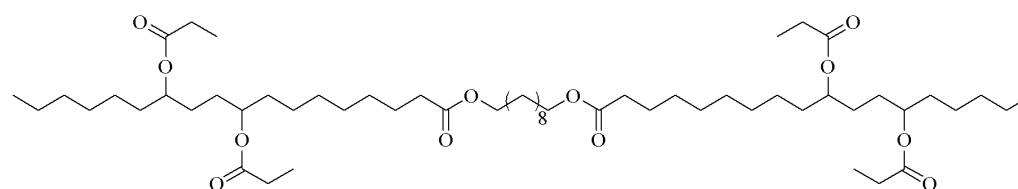
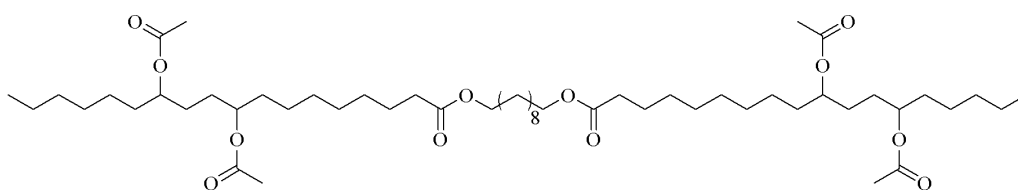


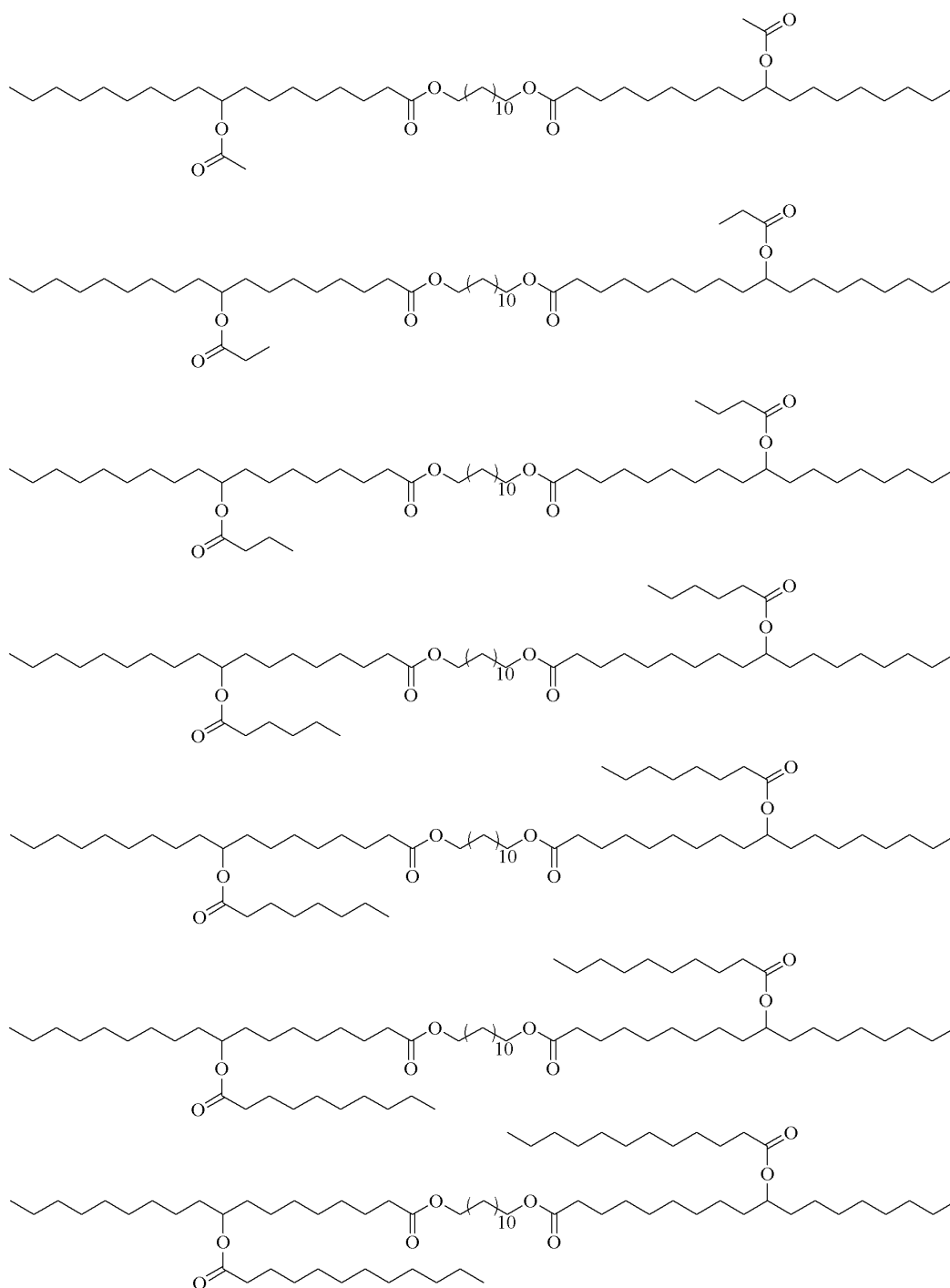


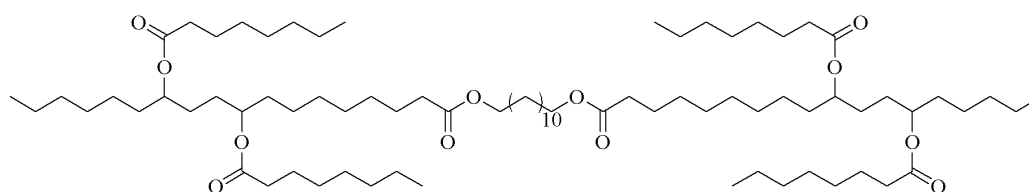
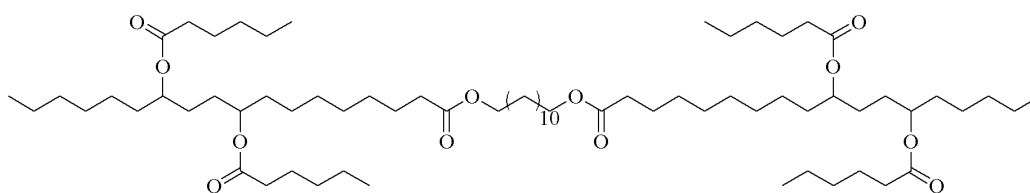
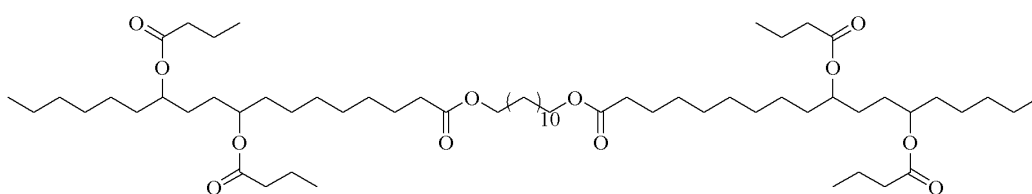
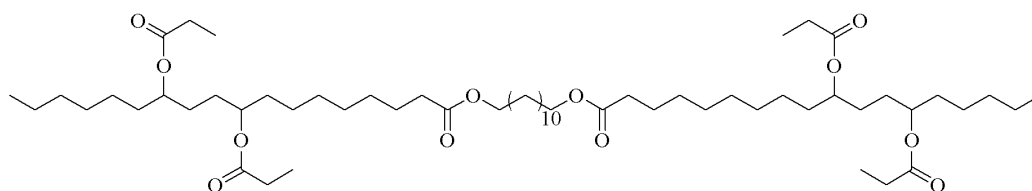
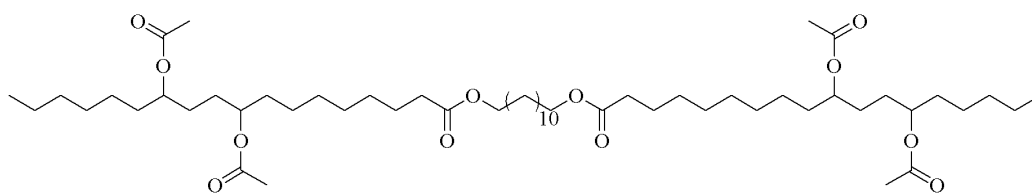


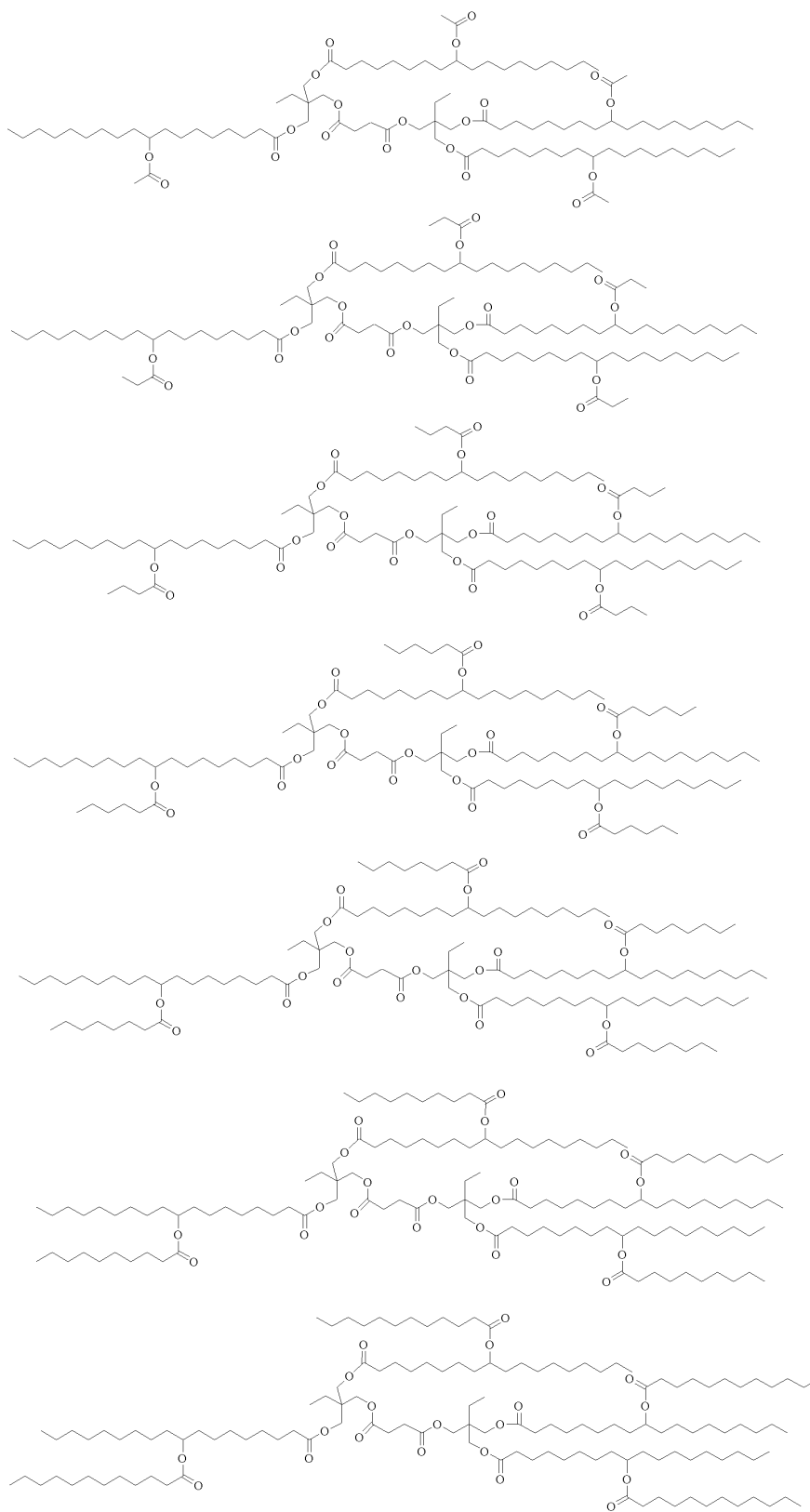


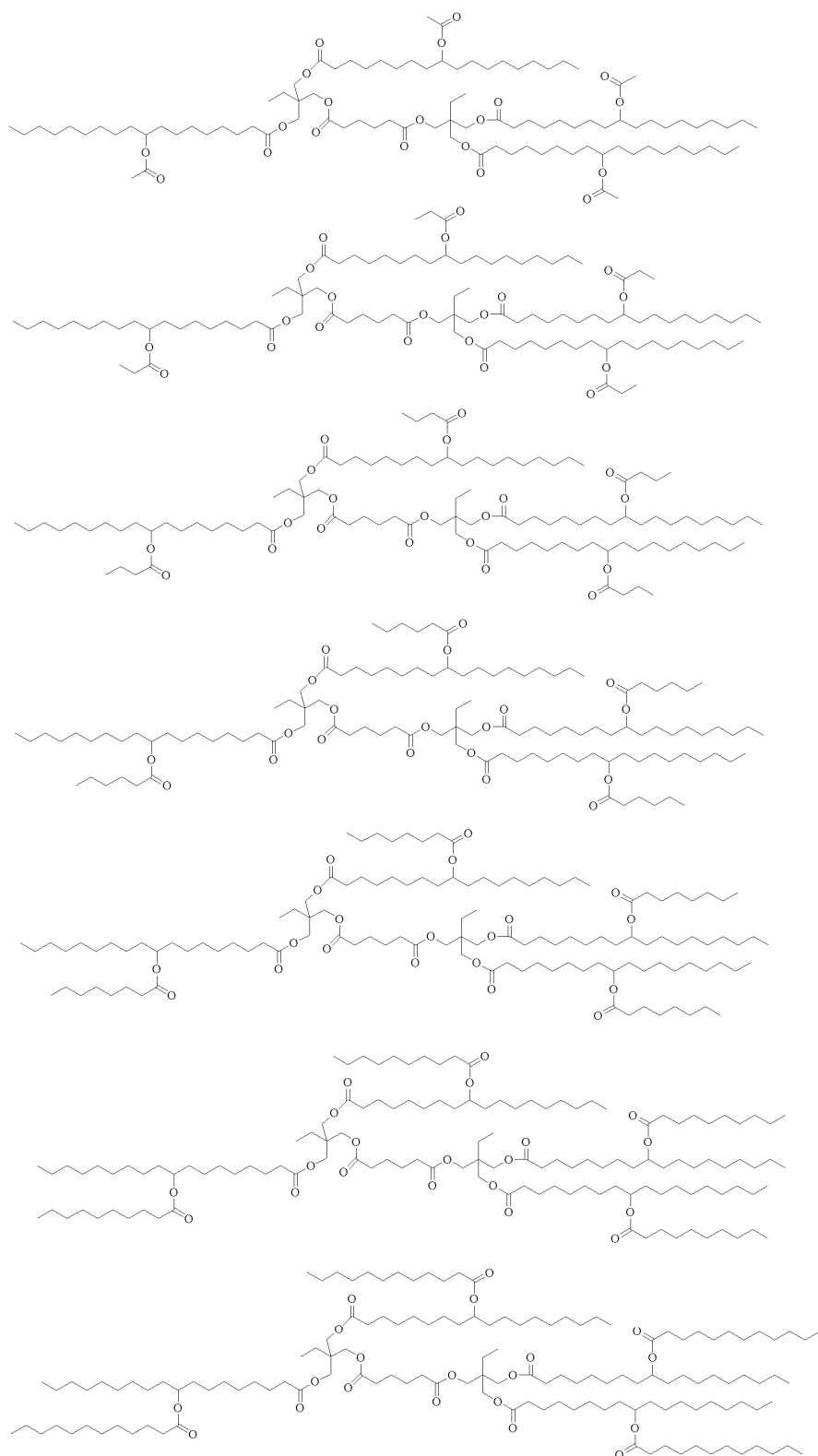


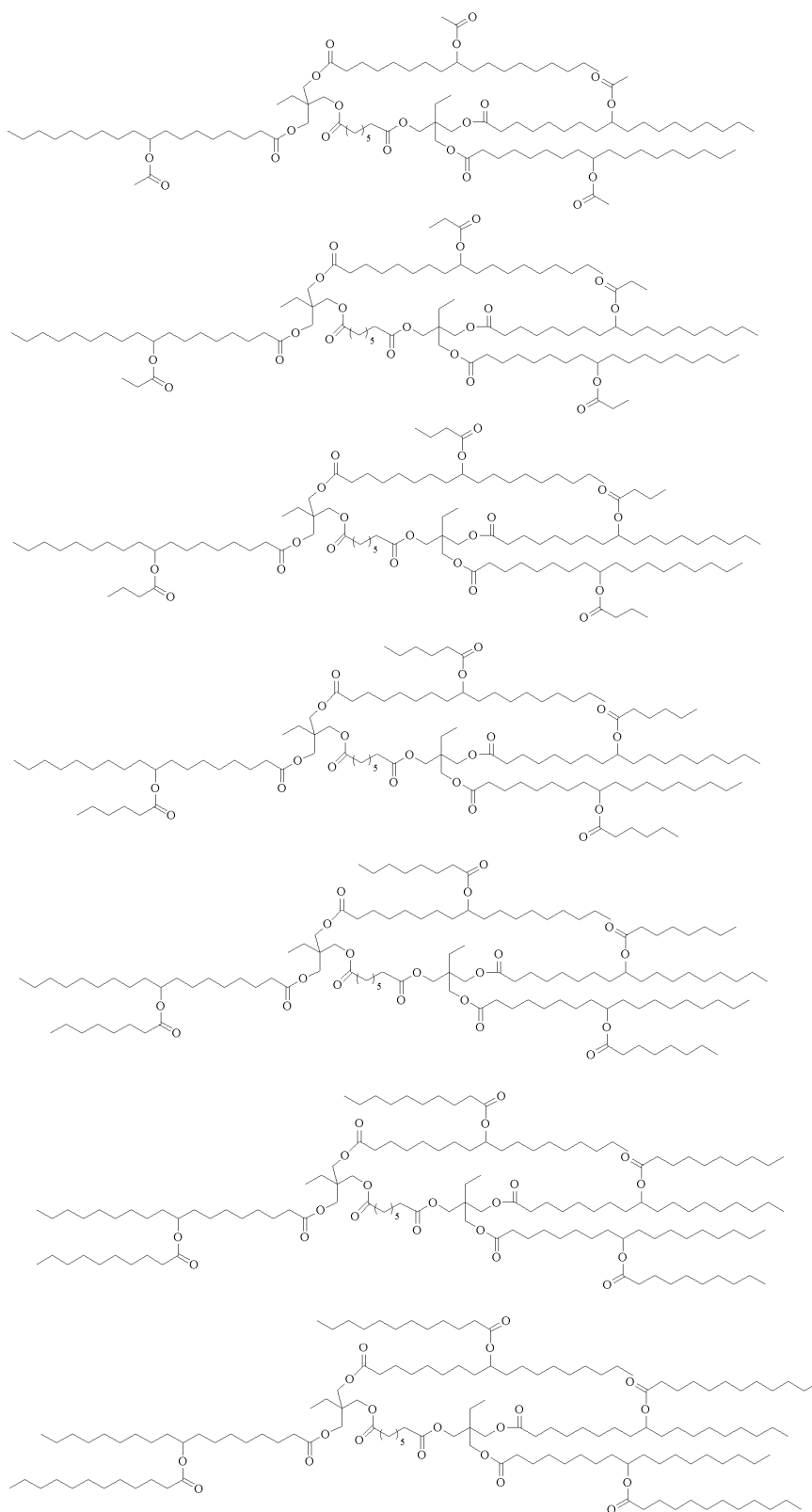


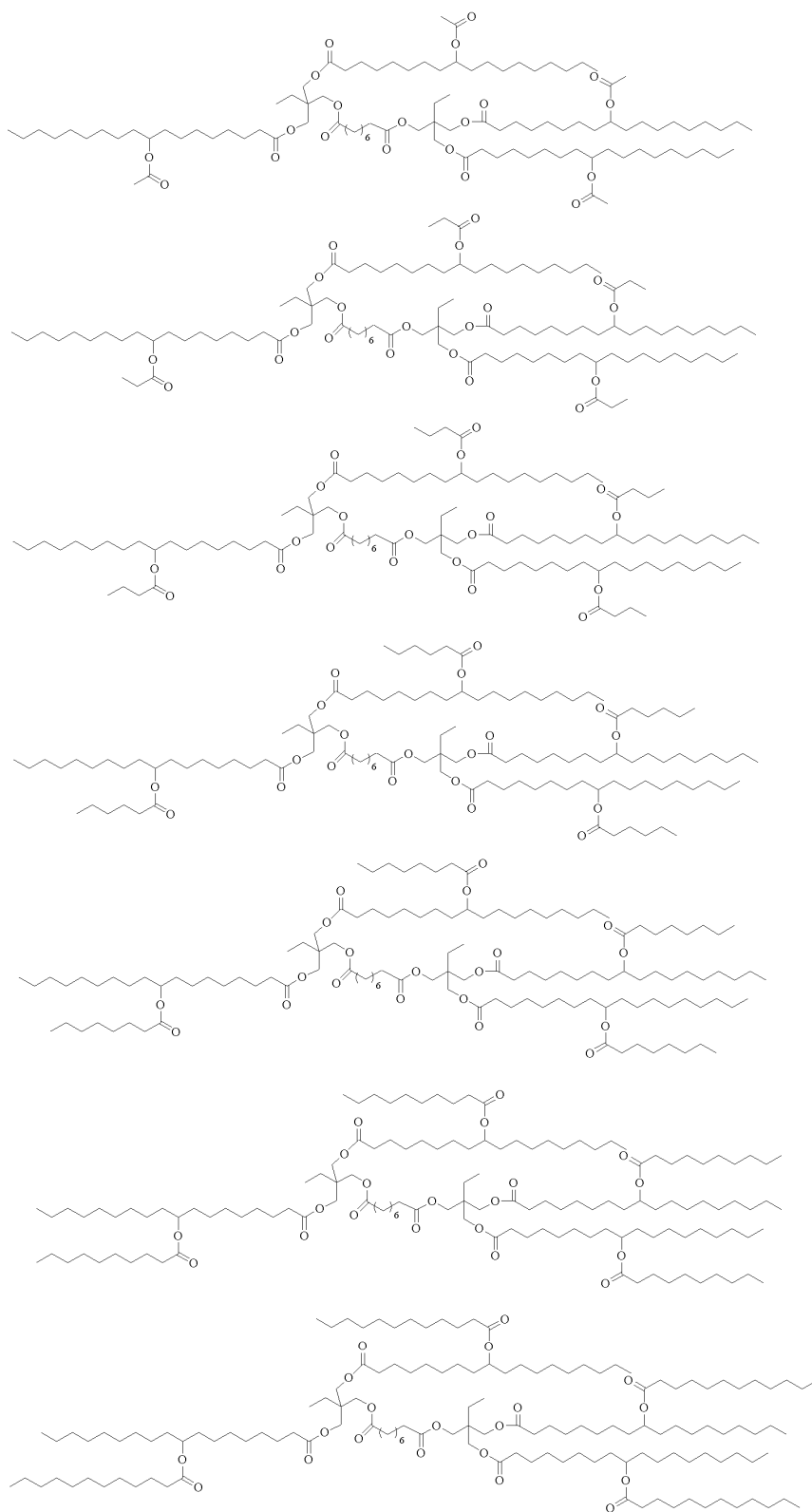


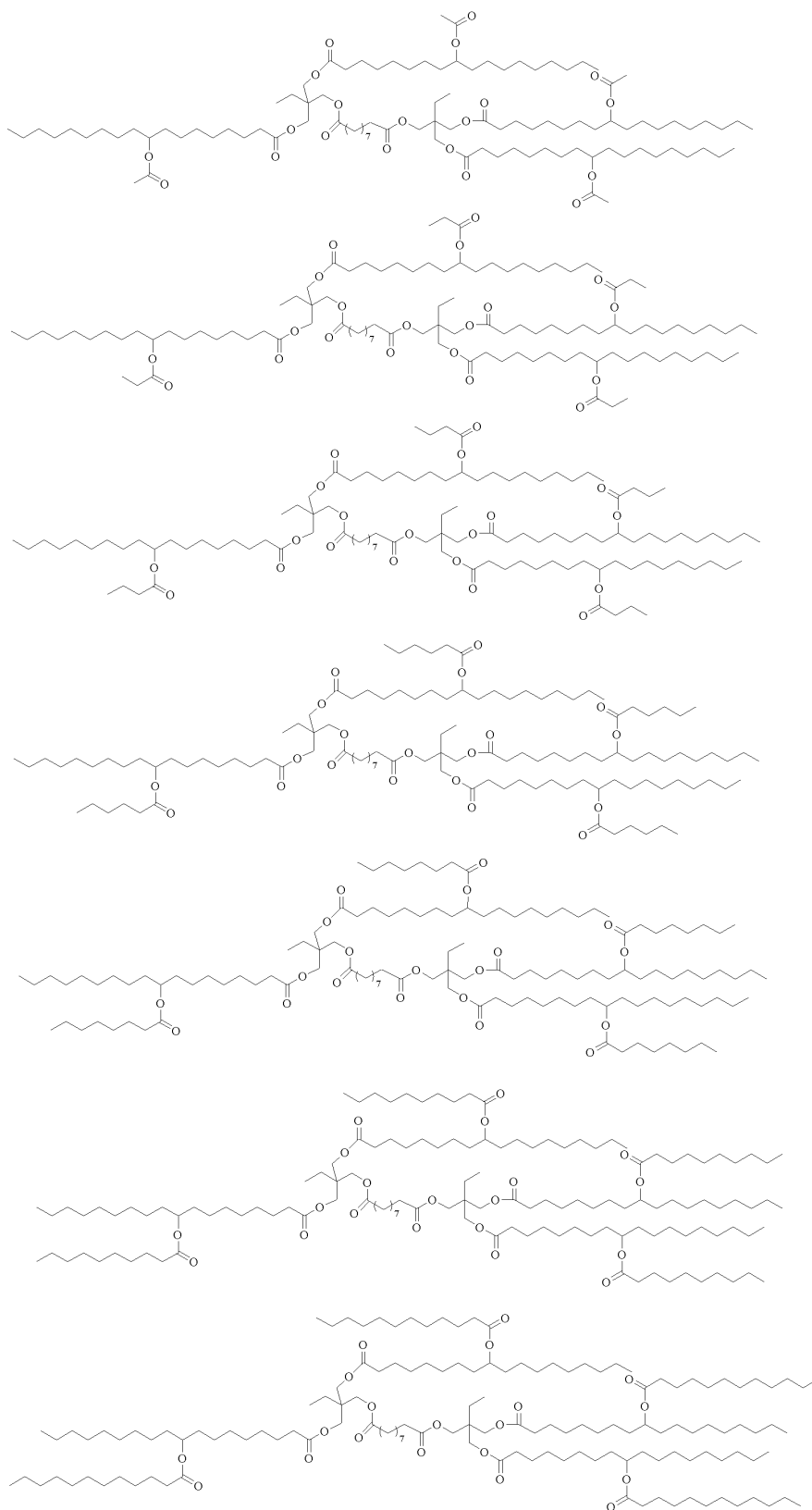


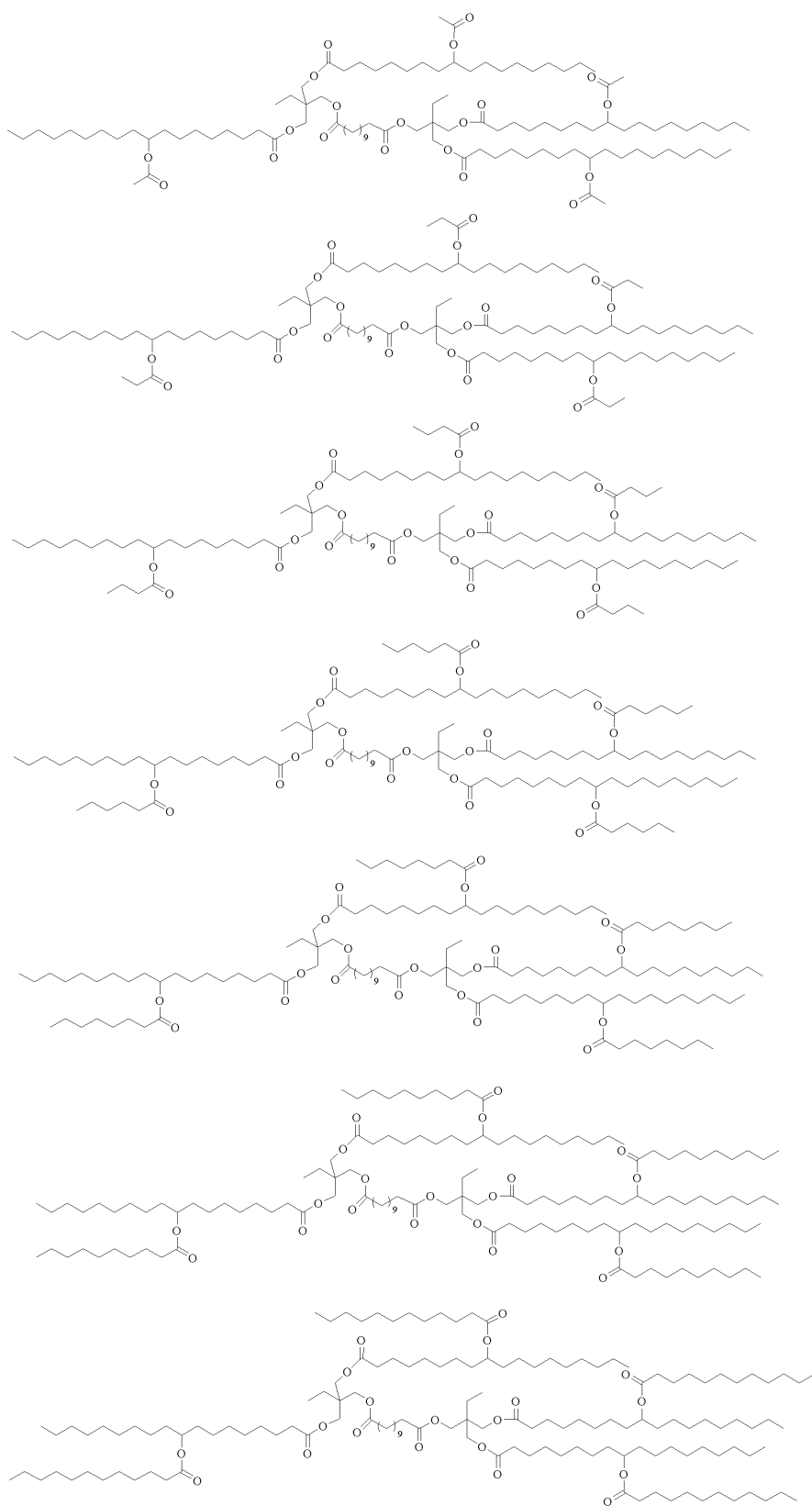


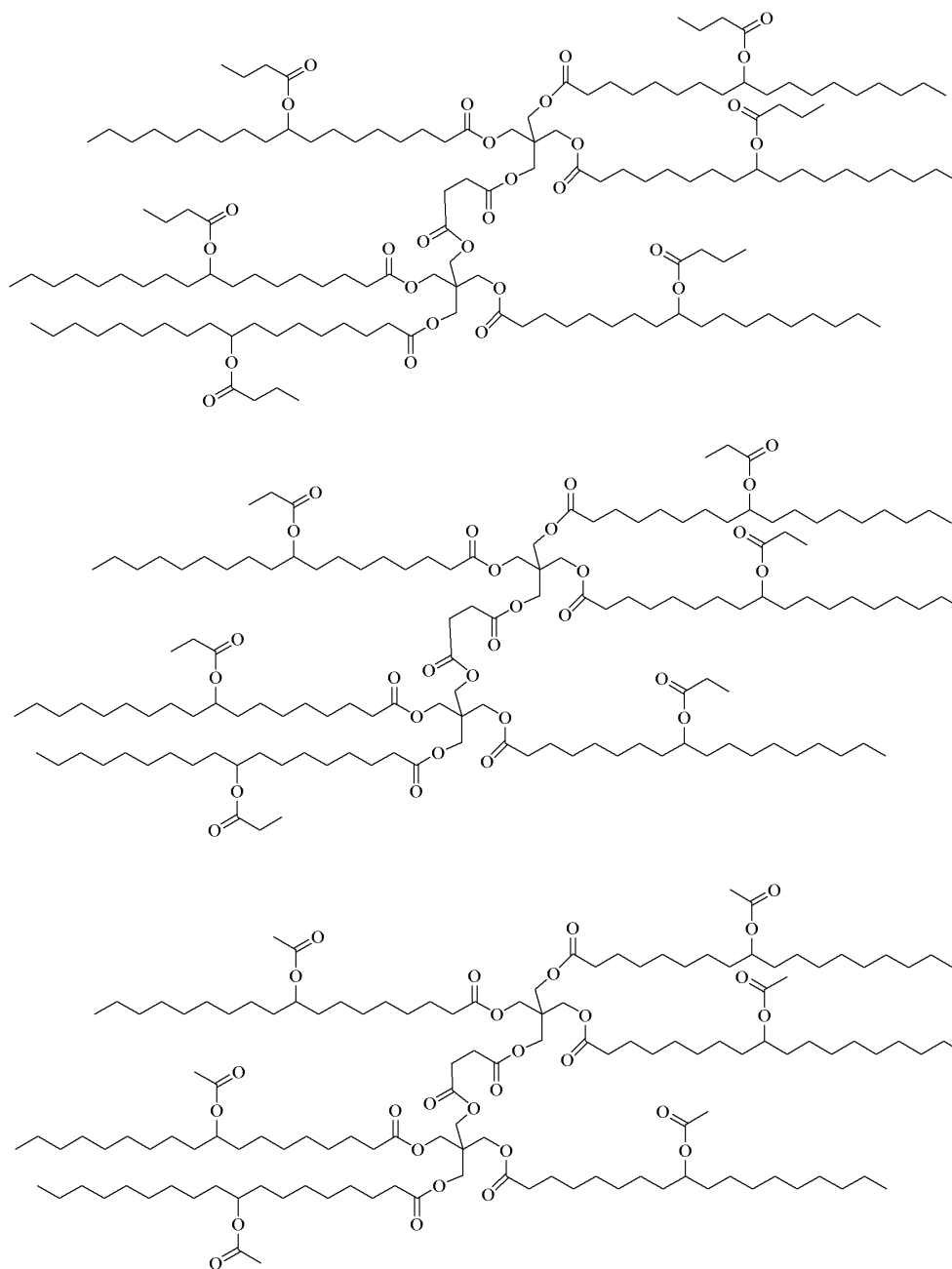


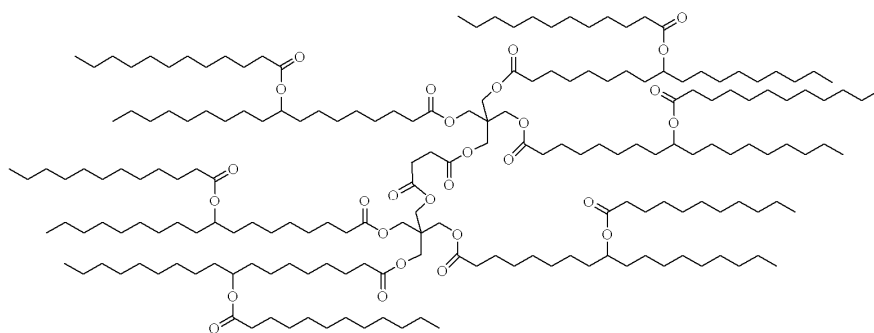
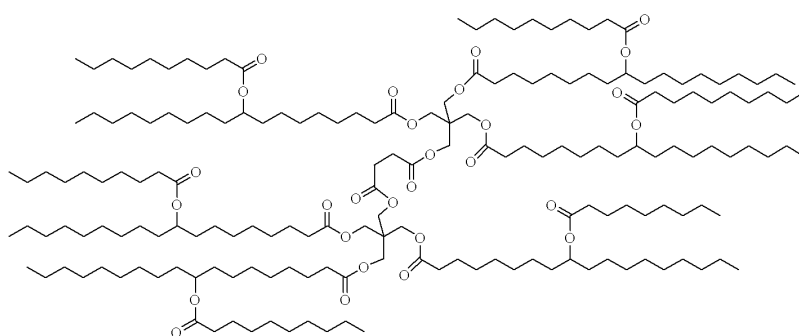
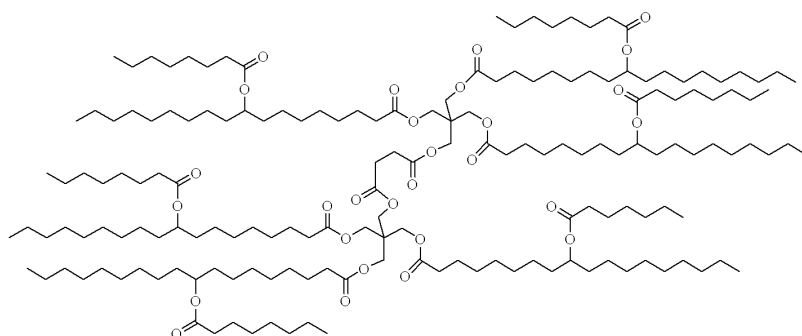
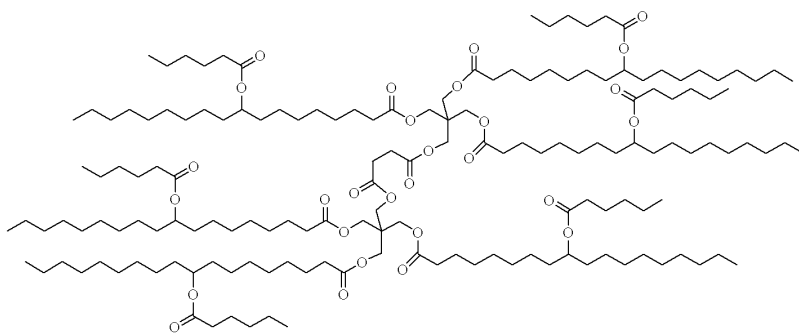


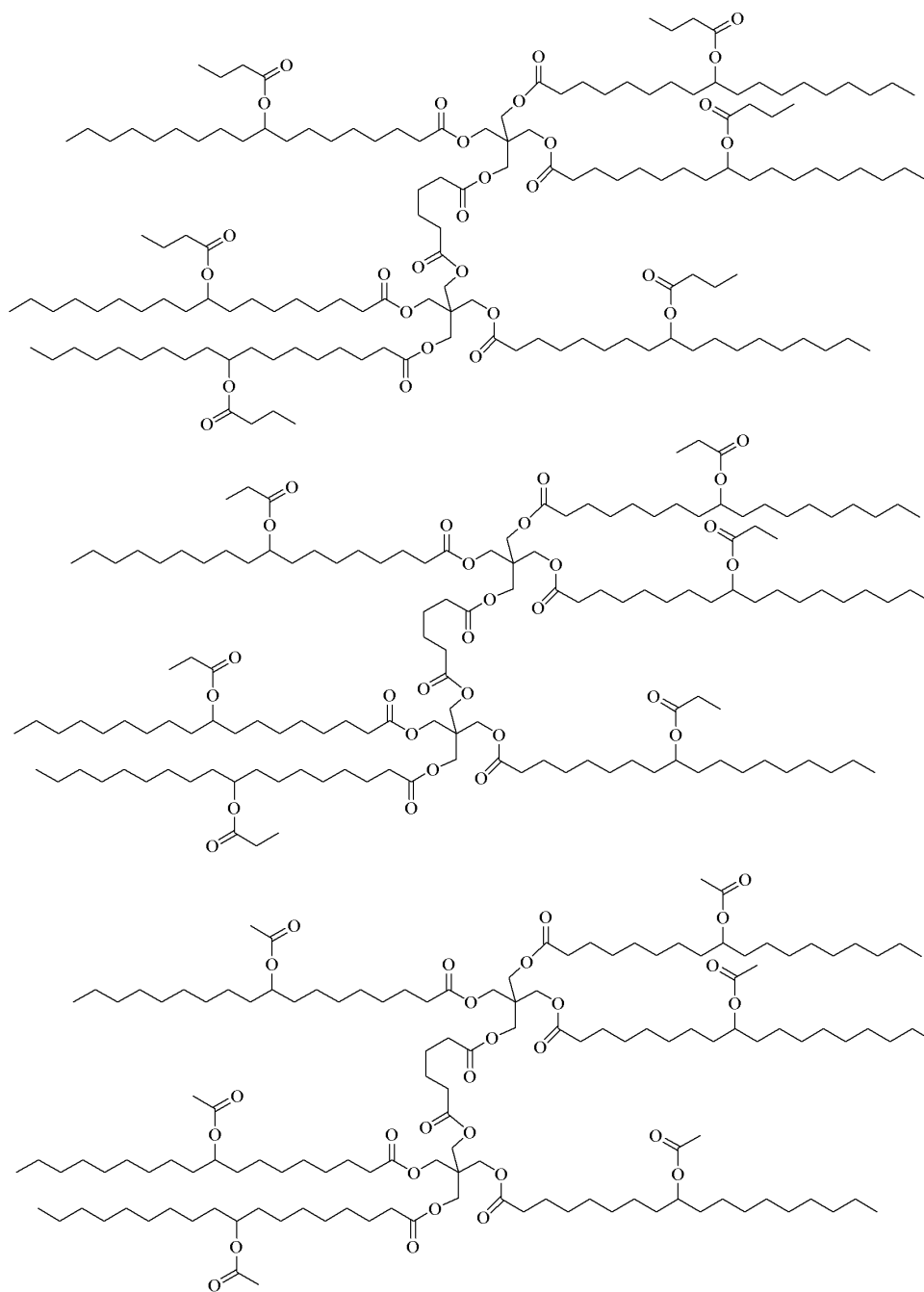


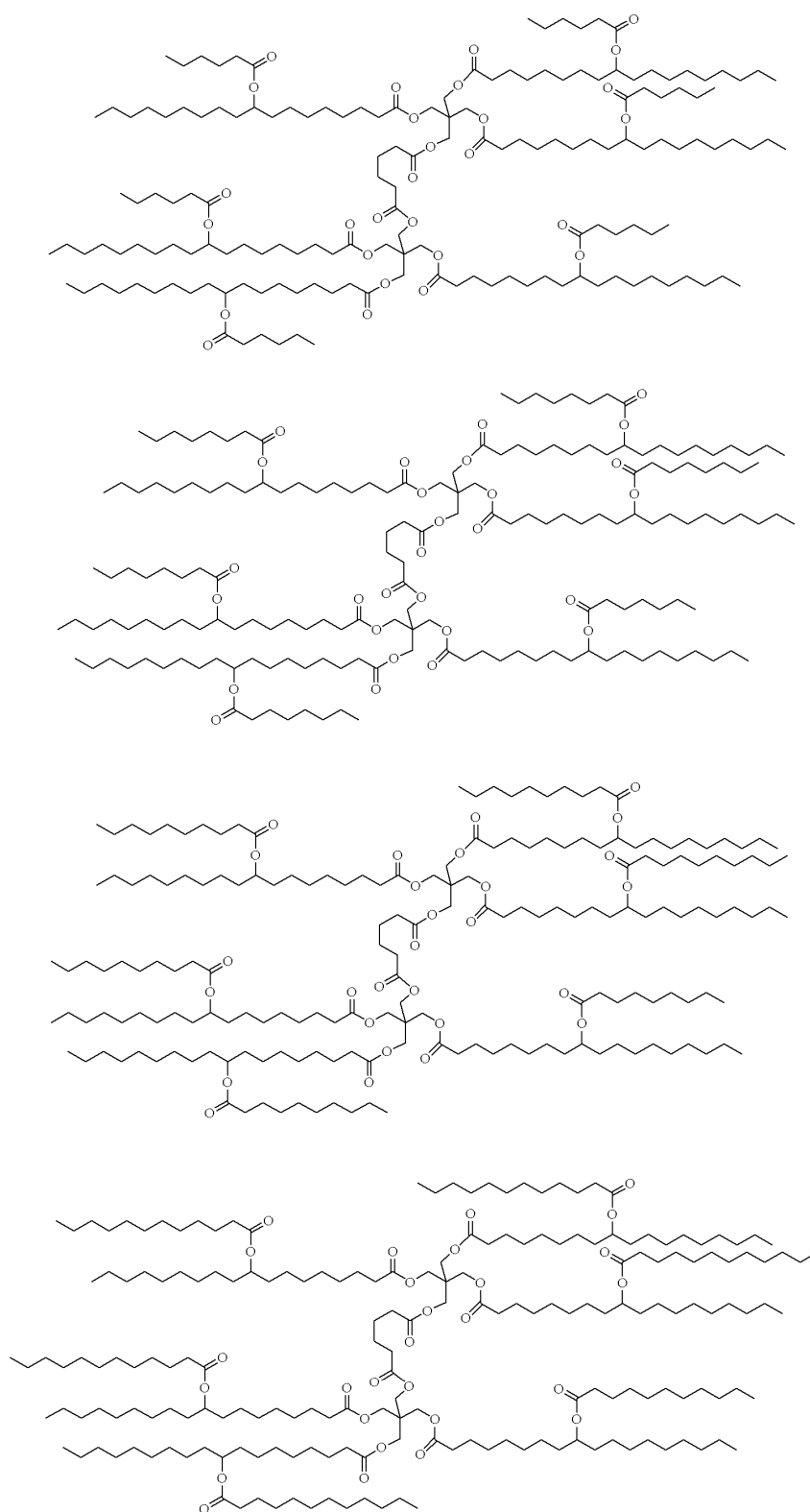


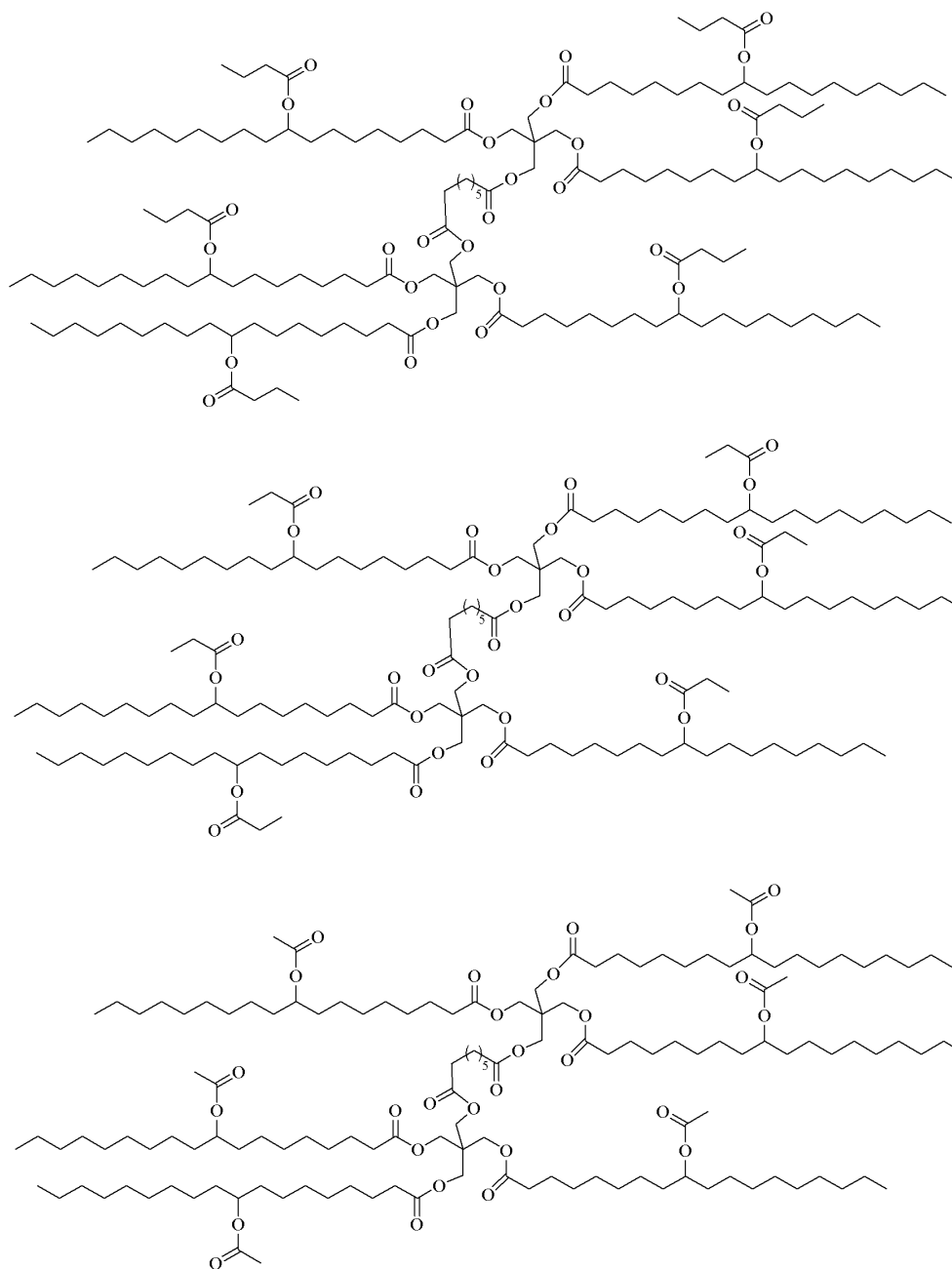


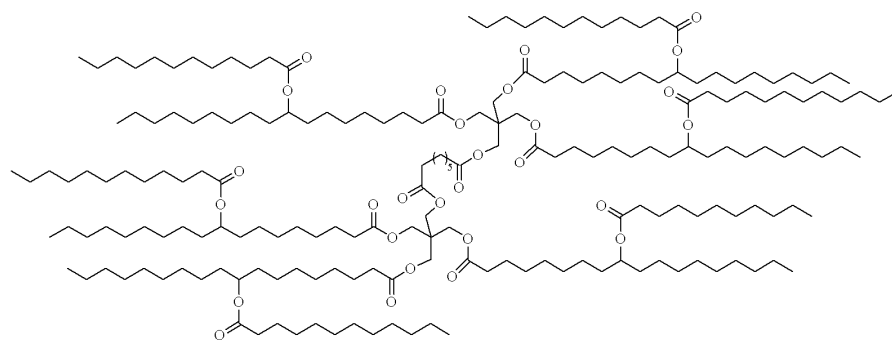
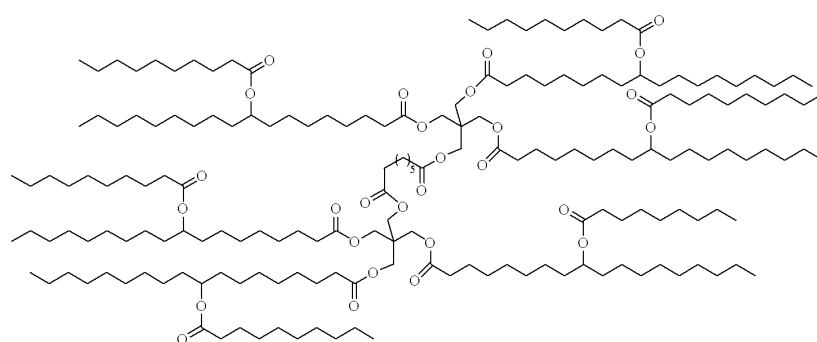
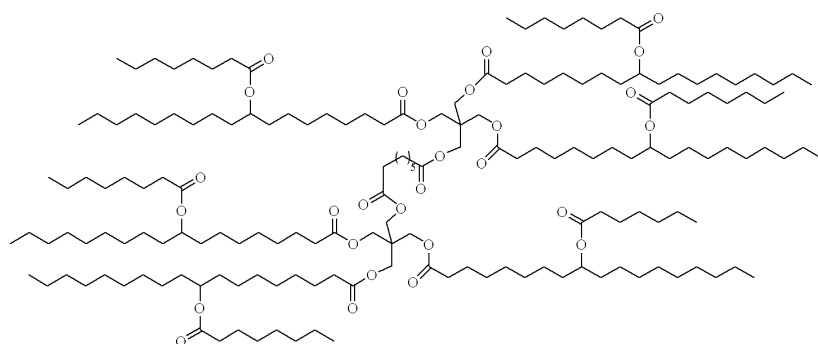
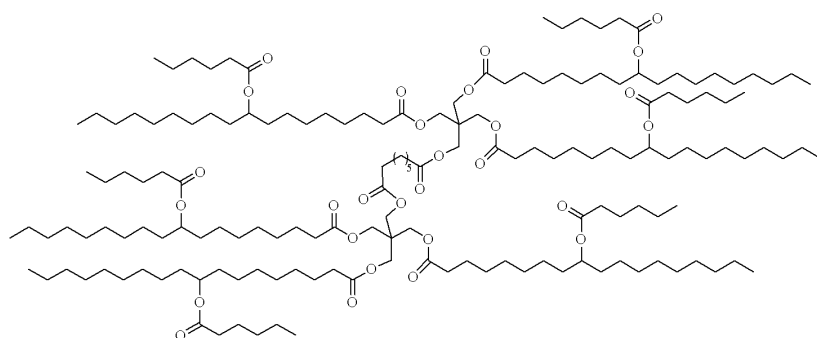


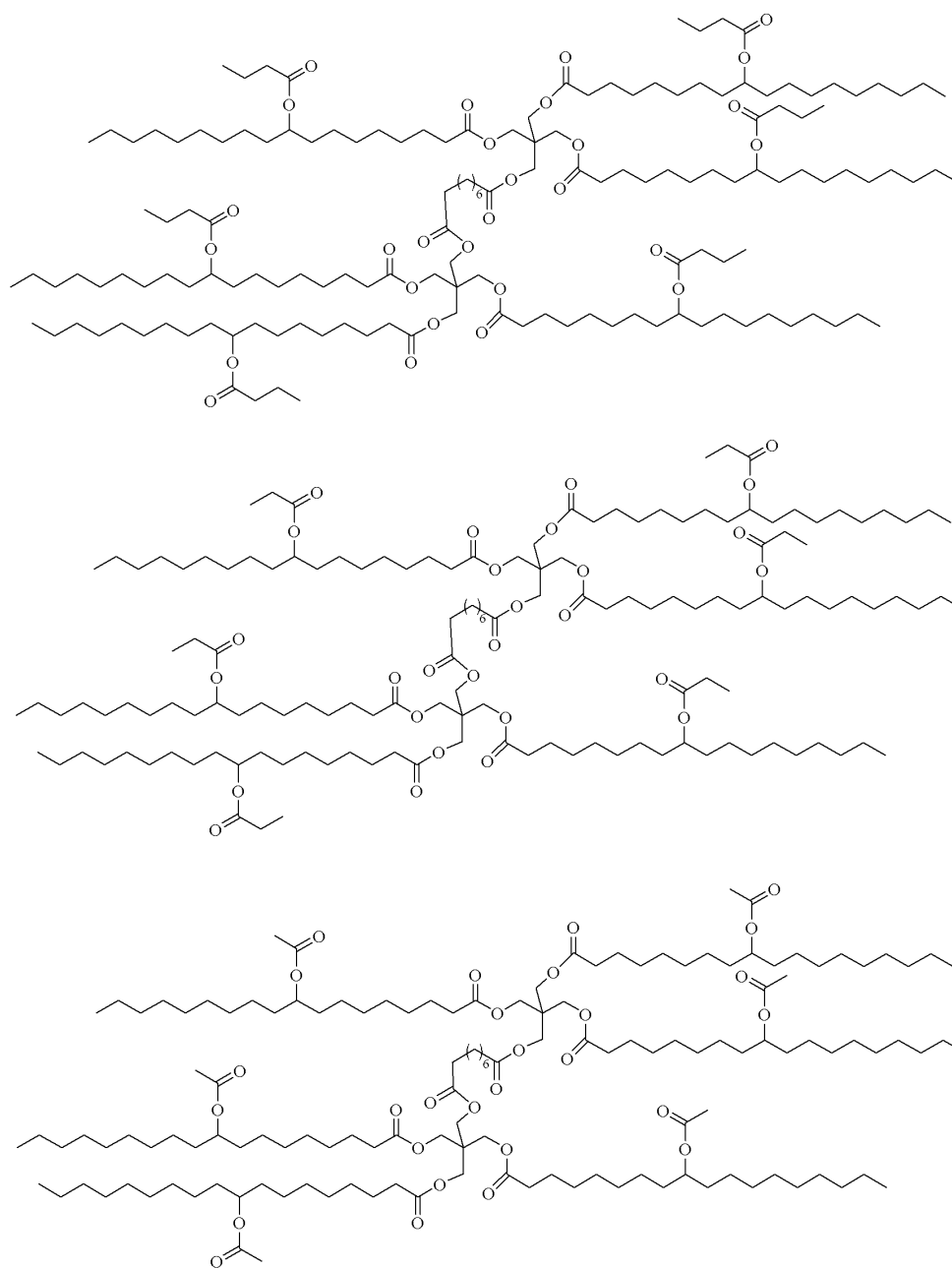


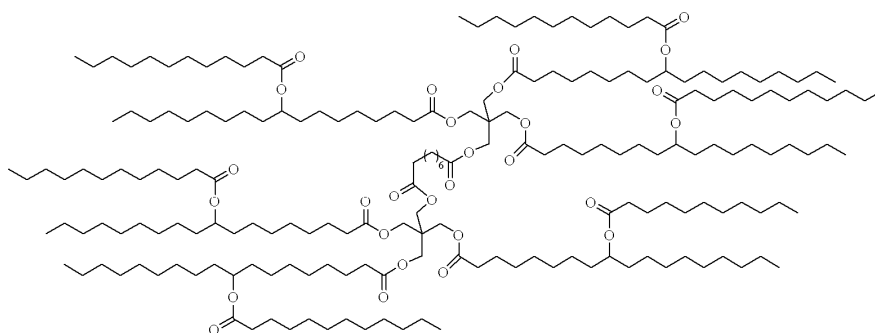
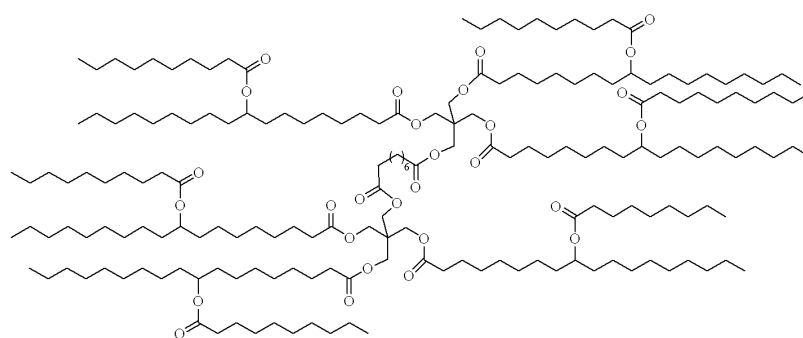
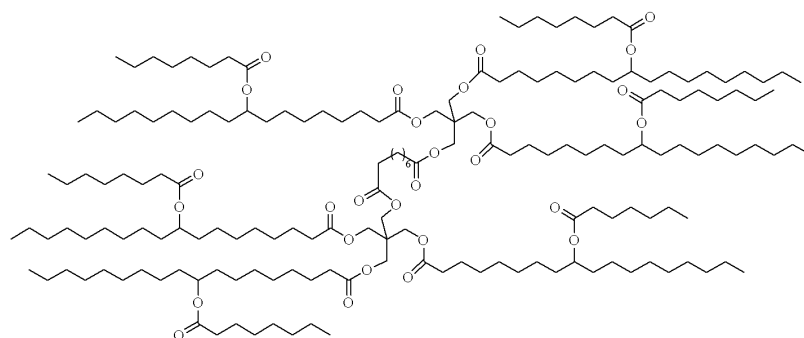
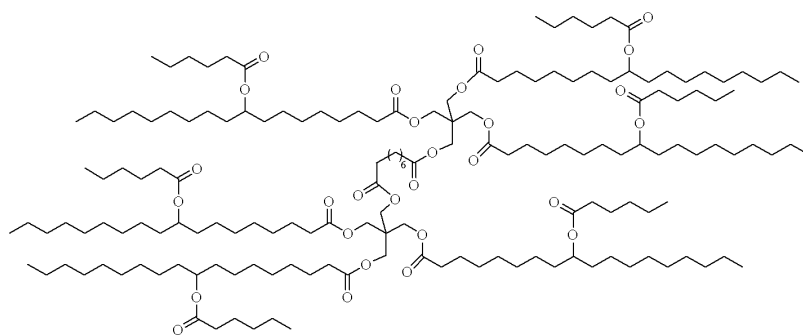


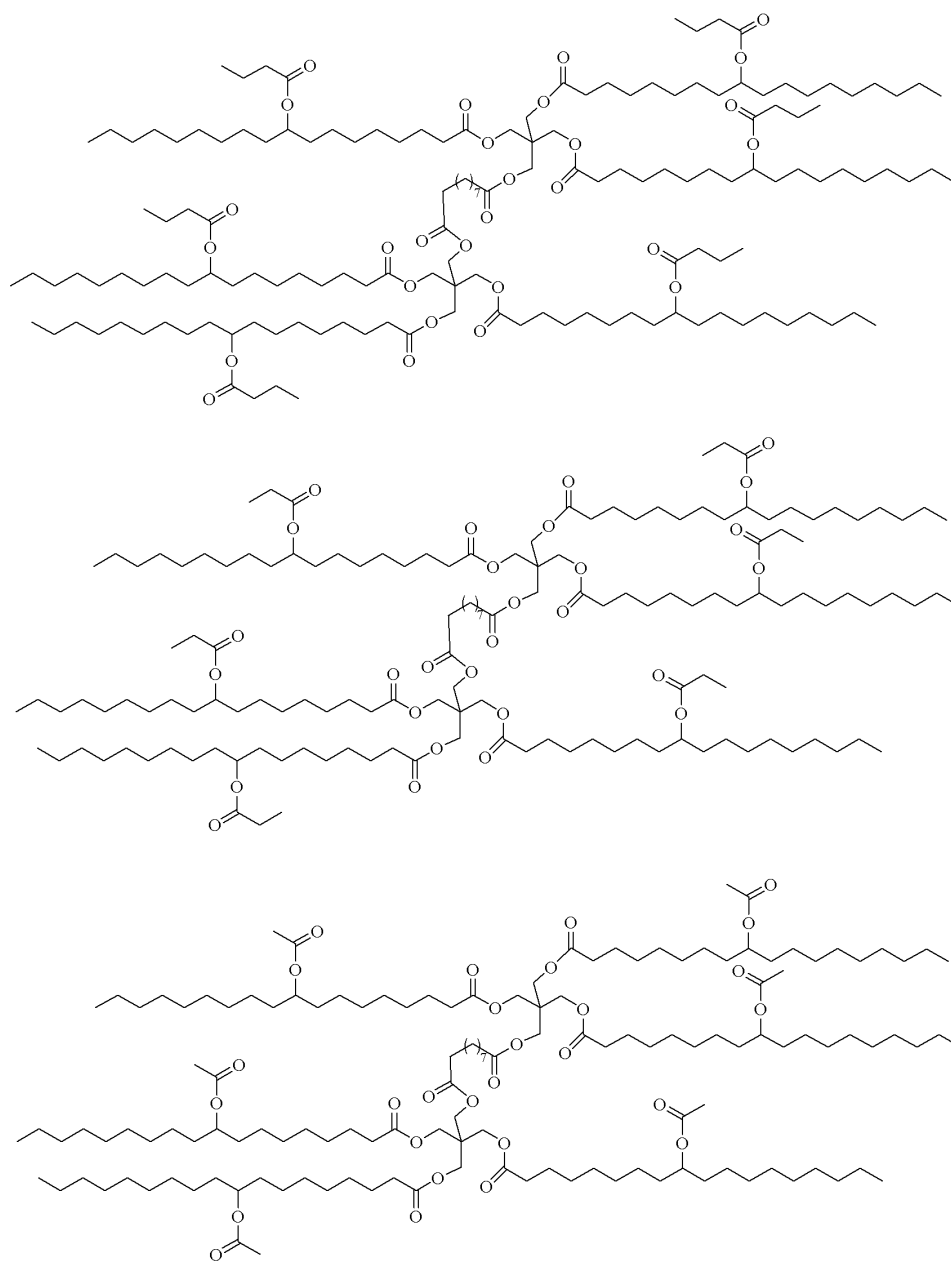


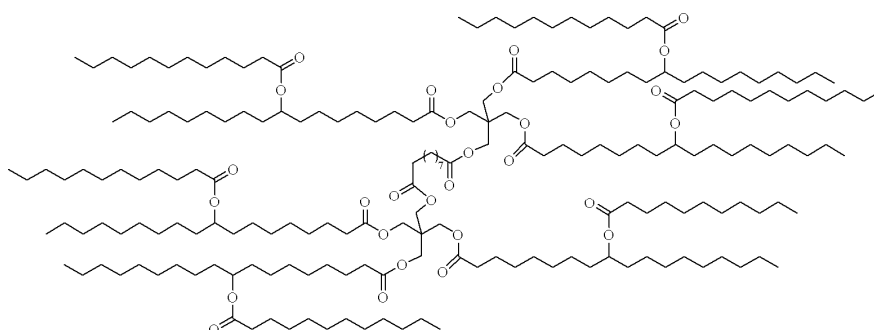
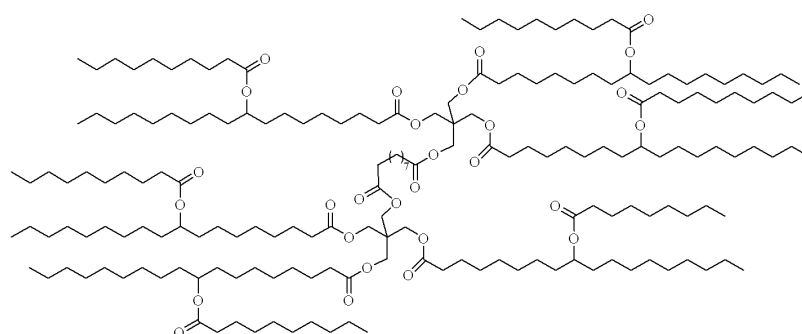
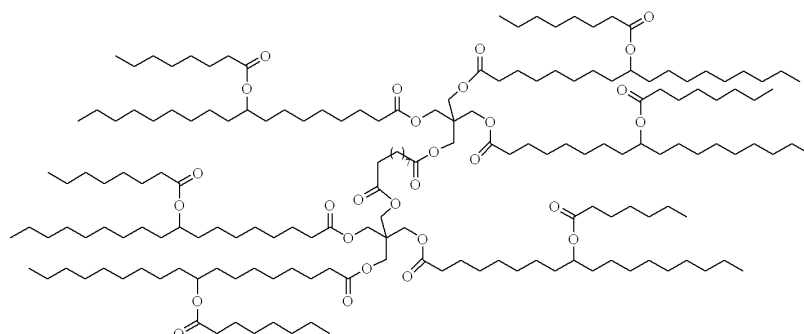
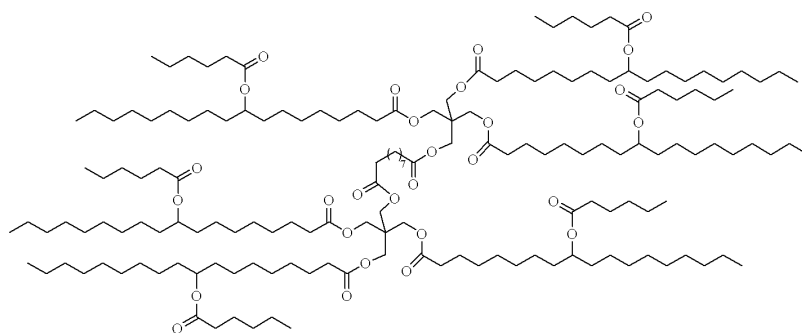


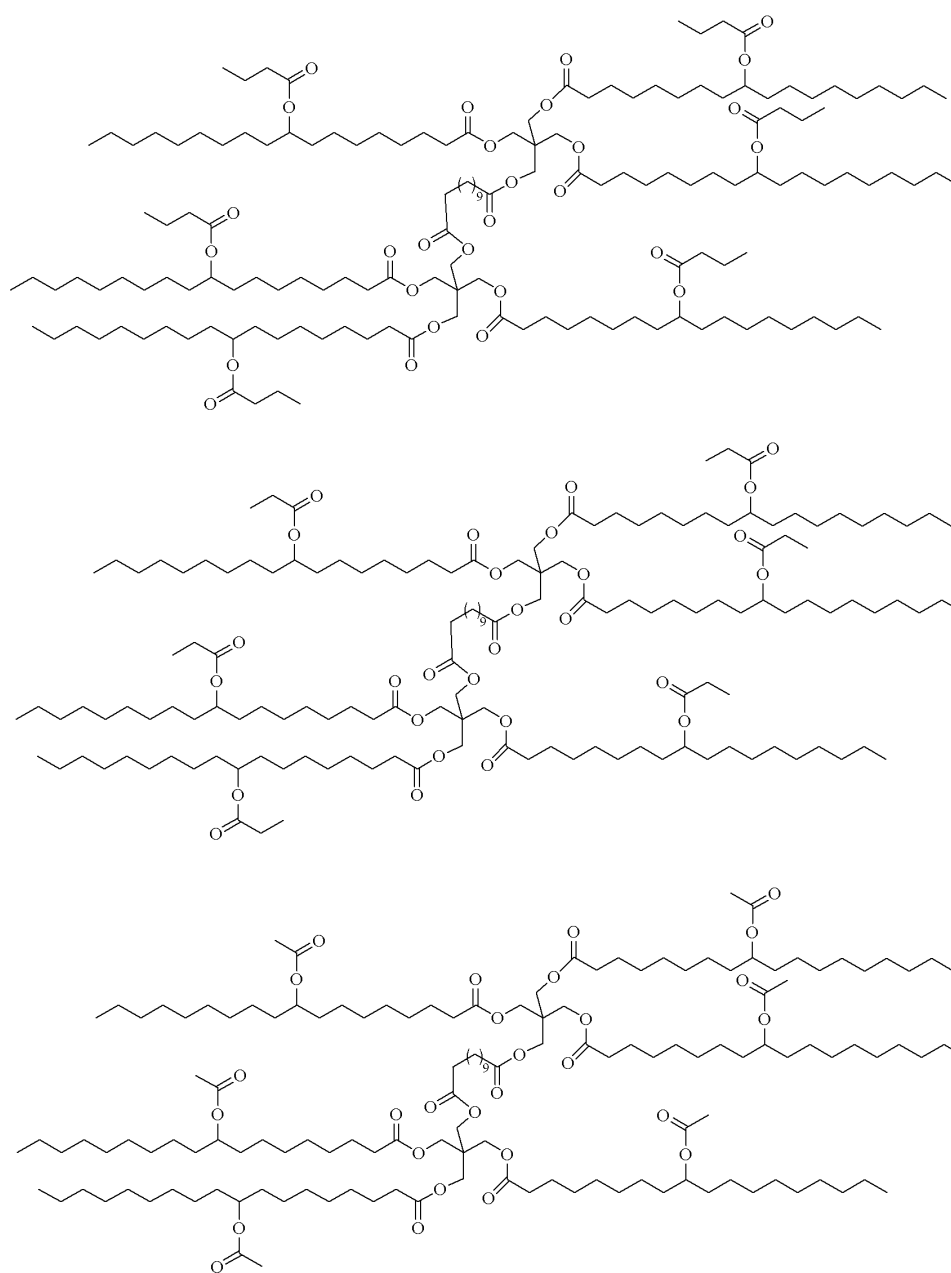


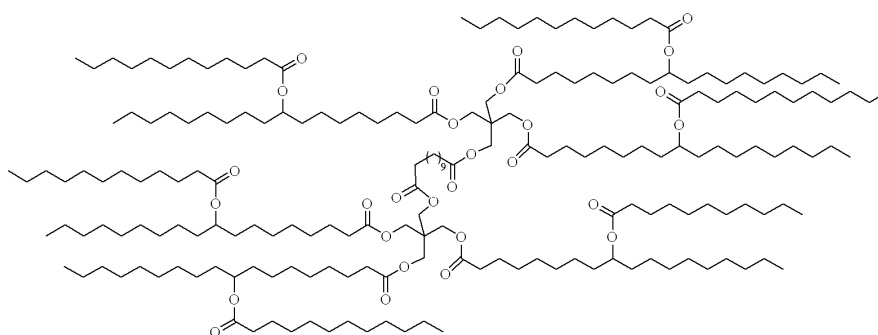
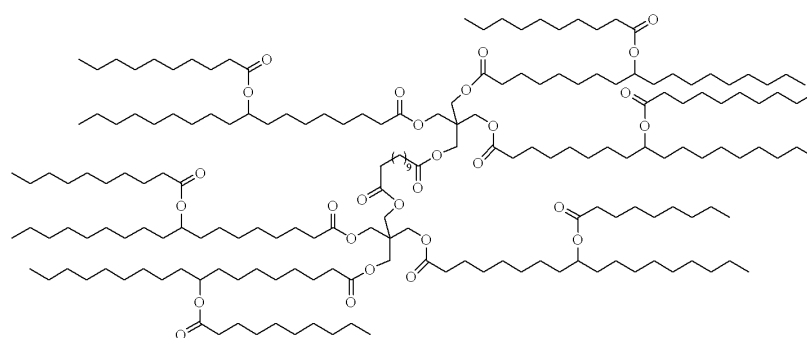
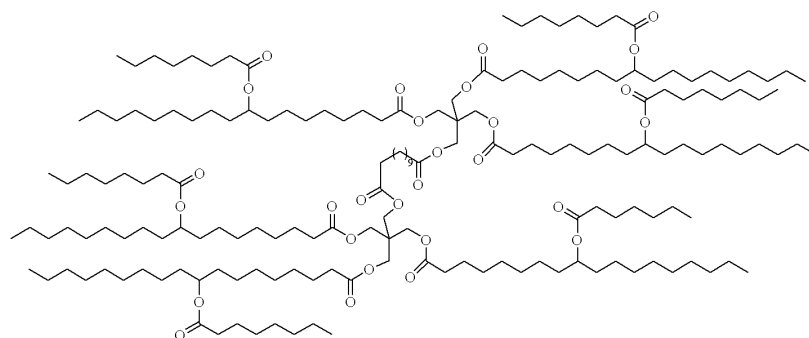
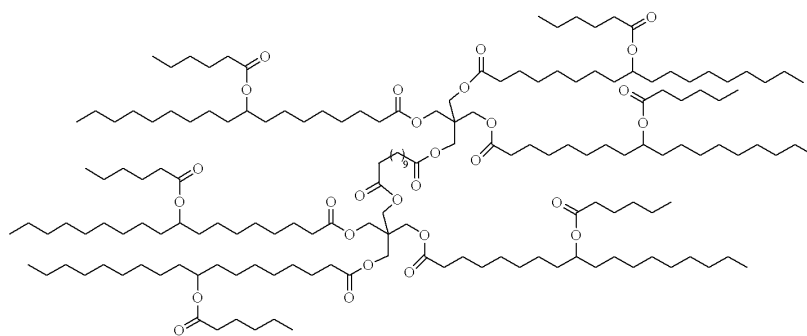


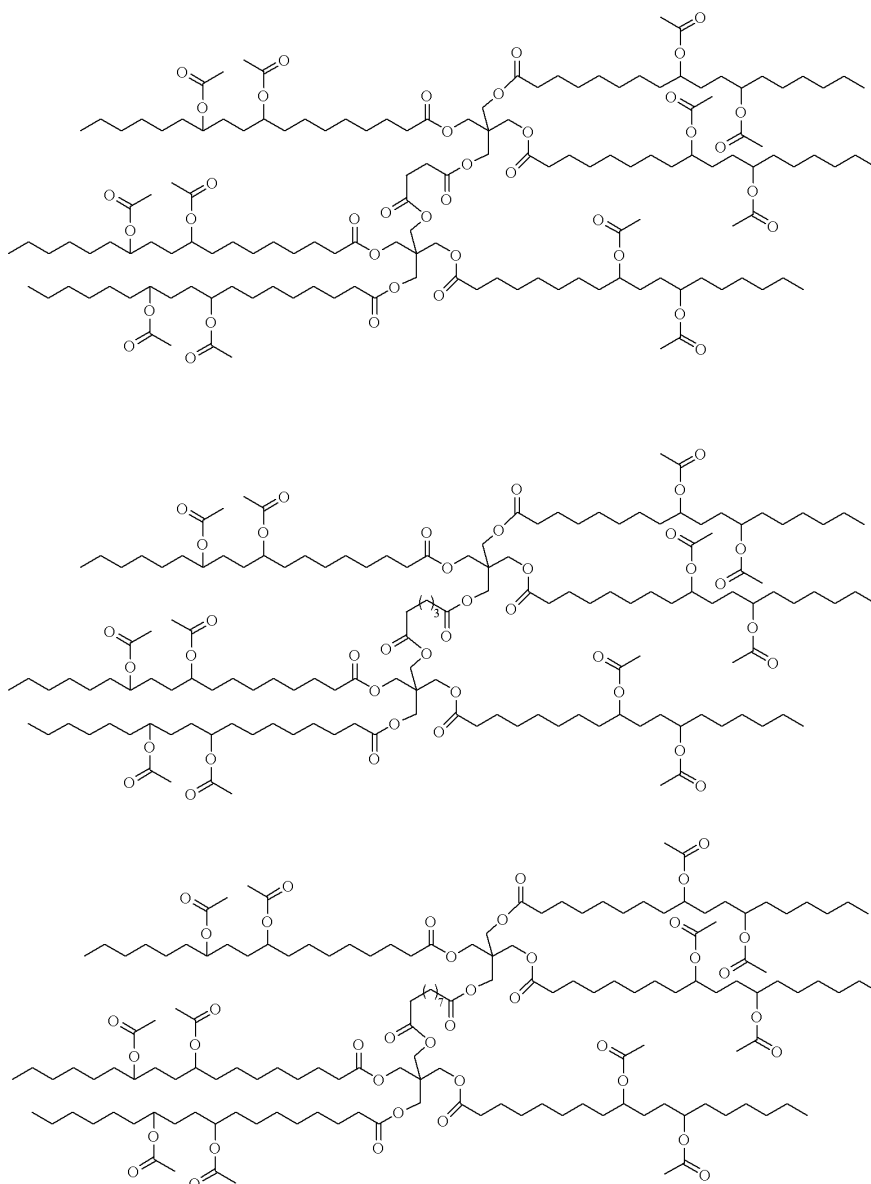






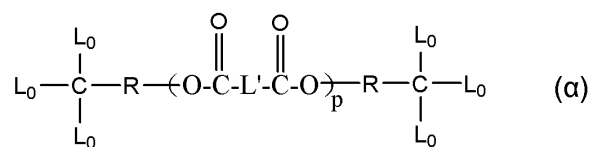


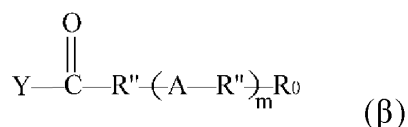




本发明的第一发明提供一种酯类化合物的制备方法，其包括以下步骤：

步骤(1) 使式(α)所示化合物、式(β)所示化合物发生反应的步骤，



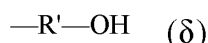


在式(α)中, 各个 L'基团彼此相同或不同, 各自独立地选自 C₁₋₁₆ 直链或支链亚烷基(优选 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烷基);

各个 R 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、C₁₋₅₀ 直链或支链亚烷基(优选 C₁₋₂₀ 直链或支链亚烷基, 更优选 C₁₋₆ 直链或支链亚烷基);

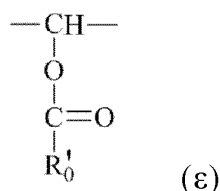
p 为 0~10 之间的整数(优选 0~5 之间的整数, 更优选 0、1、2 或 3);

各个 L₀ 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自氢原子、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基、式(δ)所示的基团(优选选自任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基、式(δ)所示的基团), 其中, 至少两个 L₀ 基团为选自式(δ)所示的基团,



在式(δ)中, R'基团选自单键、C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基(优选单键、C₁₋₆ 直链或支链亚烷基), 且键合 L₀ 的碳原子最多与一个氧原子直接键合,

在式(β)中, 各个 R''基团彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、C₁₋₁₀ 亚烷基(优选 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基, 更优选 C₁₋₆ 直链或支链亚烷基); R₀ 基团选自 H、任选取代的 C₁₋₁₀ 烷基(优选任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基, 更优选任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基); m 为 1~10 之间的整数(优选 1~6 之间的整数, 更优选 1~5 之间的整数); m 个 A 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自式(ε)所示的基团、—C=C—、亚甲基和亚乙基, 且至少一个 A 基团选自式(ε)所示的基团;

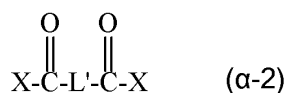
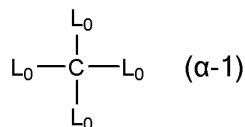
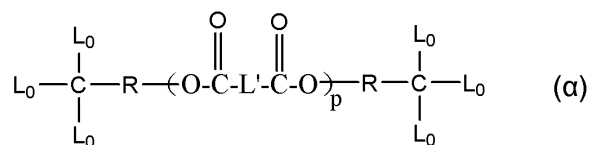


R'₀基团每次出现时, 各自独立地选自任选取代的 C₁₋₁₇ 烷基(优选任选取代的 C₁₋₁₅ 直链或支链烷基, 更优选任选取代的 C₁₋₁₁ 直链或支链烷基);

Y 基团选自 OH、F、Cl、Br 或 I(优选 OH、Cl 或 Br),

所述任选取代的取代基选自卤素原子、羟基、氨基、C₁₋₆ 直链或支链烷基、C₆₋₁₀ 芳基、C₃₋₁₀ 环烷基。

在本发明的一个实施方式中, 当 p 不为 0 时, 所述制备方法进一步包括步骤(2): 通过使式(α-1)所示的化合物与式(α-2)所示的化合物反应制备所述式(α)所示的化合物, 其中步骤(2)在步骤(1)之前进行,

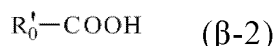
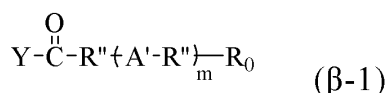


式(α-1)中, 各个 L₀ 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自氢原子、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基、式(δ)所示的基团(优选选自任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基、式(δ)所示的基团), 其中, 至少三个 L₀ 基团为选自式(δ)所示的基团, 式(α-2)中, 各个 X 彼此相同或不同, 各自独立地选自 OH、F、Cl、Br 或 I(优选 OH、Cl 或 Br)。

在本发明的一个实施方式中, 所述式(α)所示化合物为选自以下的一种或多种: 三羟甲基丙烷、三羟乙基丙烷、季戊四醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十一烷基二醇、十二烷基二醇、十三烷基二醇、十四烷基二醇、十五烷基二醇。在本发明的一个实施方式中, 所述式(α-1)所示化合物为选自以下的一种或多种: 三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟乙基丙烷、三羟乙基乙烷、三羟丙基丙烷、季戊四醇。在本发明的一个实施方式中, 所述式(α-2)所示化合物选自以下的一种或多种: 乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷基二酸、十二烷基二酸、十三烷基二酸、十四烷基二酸、十五烷基二酸。

在本发明的一个实施方式中, 式(β)所示化合物是使式(β-1)所示化

合物与式(β-2)所示化合物反应而得，



在式(β-1)中，m 个 A'基团彼此相同或不同，各自独立地选自式
5 $-\text{C}=\text{C}-$ 、亚甲基、亚乙基，且至少一个 A'基团为 $-\text{C}=\text{C}-$ 。

在式(β-2)中，R₀'为任选取代的 C₁₋₁₇ 烃基(优选任选取代的 C₁₋₁₅ 直链或支链烷基，更优选任选取代的 C₁₋₁₁ 直链或支链烷基)。

在本发明的一个实施方式中，所述式(β-1)所示化合物(以 $-\text{C}=\text{C}-$ 计)与式(β-2)所示化合物(以羧基计)之间的反应摩尔当量比为 0.05 ~ 20:
10 1(优选为 0.1 ~ 10: 1); 所述反应的温度为 0 ~ 200℃(优选 50 ~ 160℃); 反应时间为 0.5 ~ 72 小时(优选 3 ~ 48 小时)。

在本发明的一个实施方式中，在所述式(β-1)所示化合物与式(β-2)所示化合物的反应中加入催化剂(所述催化剂可以为无机酸、有机酸、固体酸、杂多酸、酸性离子液体、酸性树脂、酸性分子筛、金属氯化
15 物和金属氧化物中的一种或多种，例如可以选用硫酸、高氯酸、AlCl₃、氯化锡、正丁基氧化锡、二丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂、磷钨杂多酸、酸性离子液体和酸性分子筛中的一种或多种，优选高氯酸、氯化锡、正丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂和磷钨杂多酸中的一种或多种)。所述催化剂的加入量优选所述式(β-1)所示化合物质量的
20 0.1%~10%。

在本发明的一个实施方式中，在所述式(β-1)所示化合物与式(β-2)所示化合物的反应中可以加入溶剂，也可以不加入溶剂，优选加入溶剂。所述溶剂优选烃类溶剂，优选烷烃、芳烃和醚中的一种或多种，更优选烷烃溶剂，例如可以选用己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环
25 己烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷、环癸烷、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、丙苯、乙醚、丙醚、异丙醚和丁醚中的一种或多种。所述溶剂的加入量以促进反应顺利进行为宜，并没有特别的限定。

在本发明的一个实施方式中，所述式(β-1)所示化合物选自以下化合物中的一种或多种：二十烯酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、十六烯酸、
30 十四烯酸、十二烯酸、十一烯酸、十烯酸、辛烯酸；所述式(β-2)所示化合物选自以下化合物中的一种或多种：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、

戊酸、己酸、辛酸、壬酸、癸酸、十二酸、十四酸、十六酸、十八酸、二十酸、二十烯酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、十六烯酸、十四烯酸、十二烯酸、十一烯酸、十烯酸、辛烯酸。

在本发明的一个实施方式中，所述式(α)所示化合物(以 OH 计)与式
5 (β)所示化合物(以 Y 计)之间的反应摩尔当量比为 0.1 ~ 10: 1(优选为 0.2 ~ 5: 1); 所述反应的温度为 70 ~ 250℃(优选 90 ~ 200℃); 反应时间为 0.5 ~ 24 小时(优选 2 ~ 15 小时)。在本发明的一个实施方式中，在所述式(α)所示化合物与式(β)所示化合物的反应中加入催化剂(所述催化
10 剂可以为无机酸、有机酸、固体酸、杂多酸、酸性离子液体、酸性树脂、酸性分子筛、金属氯化物和金属氧化物中的一种或多种，例如可以选用硫酸、高氯酸、AlCl₃、氯化锡、正丁基氧化锡、二丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂、磷钨杂多酸、酸性离子液体和酸性分子筛中的一种或多种，优选硫酸、氯化锡、正丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂和磷钨杂多酸中的一种或多种)。所述催化剂的加入量优选所述
15 式(β)所示化合物质量的 0.1%~10%。所述催化剂可以通过本领域已知的方法去除(例如碱洗水洗的方法)，并没有特别的限定。

在本发明的一个实施方式中，在所述式(α)所示化合物与式(β)所示化合物的反应中，优选利用溶剂对反应产物进行洗涤、提纯操作，可以进行洗涤的溶剂优选烃类溶剂。所述溶剂可通过干燥、蒸发、蒸馏
20 等常规技术手段去除。

在本发明的一个实施方式中，所述式(α)所示化合物与式(β)所示化合物的反应可以在反应釜、固定床、流动床、微通道反应器等连续或间歇的反应设备中进行。

在本发明的一个实施方式中，在所述式(α)所示化合物与式(β)所示
25 化合物的反应中可以加入溶剂，也可以不加入溶剂，优选加入溶剂。所述溶剂优选烃类溶剂，优选烷烃、芳烃和醚中的一种或多种，更优选烷烃溶剂，例如可以选用己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷、环癸烷、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、丙苯、乙醚、丙醚、异丙醚和丁醚中的一种或多种。所述溶剂的加入量以促进
30 反应顺利进行为宜，并没有特别的限定。所述溶剂亦可以起到携水剂的作用，以促进反应的顺利进行。

在本发明的一个实施方式中，进行步骤(1)和步骤(2)时，所述式(α -2)

所示化合物(以 X 计)与式(α -1)所示化合物(以 OH 计)、式(β)所示化合物(以 Y 计)之间的反应摩尔当量比为 1: 0.8~2: 0.5~10(优选为 1: 1~2: 1~6); 所述反应的温度为 70 ~ 250℃(优选 90 ~ 200℃)。反应时间通常越长越好, 一般来说可以为 0.5 ~ 24 小时, 优选为 2 ~ 15 小时。

5 在本发明的一个实施方式中, 根据本发明的制备方法, 在式(α -2)所示化合物、式(α -1)所示化合物和式(β)所示化合物的反应产物中有时可能包含多种酯类化合物, 可以将这些酯类化合物通过常规方法分离为单一结构的化合物, 也可以将这些酯类化合物直接作为产品使用而不必将其分离开来。

10 在本发明的一个实施方式中, 使式(α -2)所示化合物、式(α -1)所示化合物和式(β)所示化合物一起发生反应; 或者先使式(α -2)所示化合物与式(α -1)所示化合物发生反应、再使其产物与式(β)所示化合物发生反应; 或者使式(α -1)所示化合物和式(β)所示化合物发生反应、再使其产物与式(α -2)所示化合物发生反应。

15 在本发明的一个实施方式中, 在所述式(α -2)所示化合物与式(α -1)所示化合物、式(β)所示化合物的反应中可以加入溶剂, 也可以不加入溶剂, 优选加入溶剂。所述溶剂优选烃类溶剂, 优选烷烃、芳烃和醚中的一种或多种, 更优选烷烃溶剂, 例如可以选用己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷、环癸烷、苯、甲苯、
20 二甲苯、乙苯、丙苯、乙醚、丙醚、异丙醚和丁醚中的一种或多种。所述溶剂的加入量以促进反应顺利进行为宜, 并没有特别的限定。所述溶剂亦可以起到携水剂的作用, 以促进反应的顺利进行。

 在本发明的一个实施方式中, 先使式(α -2)所示化合物与式(α -1)所示化合物发生反应、再使其产物与式(β)所示化合物发生反应; 其中,
25 反应温度均为 0 ~ 300℃(优选 50 ~ 260℃); 反应时间均为 0.5 ~ 72 小时(优选 3 ~ 48 小时)。

 在本发明的一个实施方式中, 在所述式(α -2)所示化合物与式(α -1)所示化合物、式(β)所示化合物的反应中, 可以加入催化剂, 也可以不加入催化剂。作为所述催化剂(所述催化剂可以为无机酸、有机酸、固
30 体酸、杂多酸、酸性离子液体、酸性树脂、酸性分子筛、金属氯化物和金属氧化物中的一种或多种, 例如可以选用硫酸、高氯酸、 AlCl_3 、氯化锡、正丁基氧化锡、二丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂、磷

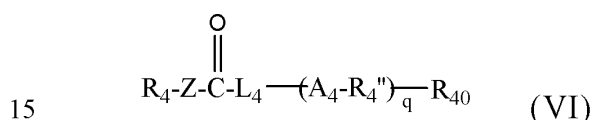
钨杂多酸、酸性离子液体和酸性分子筛中的一种或多种, 优选高氯酸、氯化锡、正丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂和磷钨杂多酸中的一种或多种)。所述催化剂的加入量优选所述式(β)所示化合物质量的0.1%~10%。所述催化剂可以通过本领域已知的方法去除(例如碱洗水洗、
5 过滤的方法), 并没有特别的限定。

在本发明的一个实施方式中, 在所述式(α-2)所示化合物与式(α-1)所示化合物、式(β)所示化合物的反应中, 优选利用溶剂对反应产物进行洗涤、提纯操作, 可以进行洗涤的溶剂优选烃类溶剂。所述溶剂可通过干燥、蒸发、蒸馏等常规技术手段去除。

10 根据本发明的制备方法, 所述式(α-2)所示化合物与式(α-1)所示化合物、式(β)所示化合物的反应可以在反应釜、固定床、流动床、微通道反应器等连续或间歇的反应设备中进行。

第二发明

本发明的第二发明提供一种酯类化合物, 其结构如下式(VI)所示,



其中,

R_4 基团选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基、 $-\text{L}_4'\text{-(OH)}_n$ 、H(优选选自任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、 $-\text{L}_4'\text{-(OH)}_n$ 、H, 更优选选自任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基、 $-\text{L}_4'\text{-(OH)}_n$ 、H), 其中的 n 为 1~10 的整数(优选 1~6 之间的整数, 更优选 1、2 或 3), L_4' 基团为 $(n+1)$ 价的 C_{1-15} 直链或支链烷基(优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-10} 直链或支链烷基, 更优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-6} 直链或支链烷基, 进一步优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-3} 直链或支链烷基);

Z 表示 O 原子或 NR_z , R_z 选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基(优选选自 H、 C_{1-3} 直链或支链烷基);

25 L_4 基团选自单键、 C_{1-30} 直链或支链亚烷基(优选选自 C_{1-20} 直链或支链亚烷基, 更优选选自 C_{1-10} 直链或支链亚烷基);

q 为 1~12 之间的整数(优选 1~8 之间的整数, 更优选 1~5 之间的整

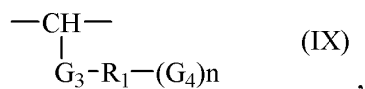
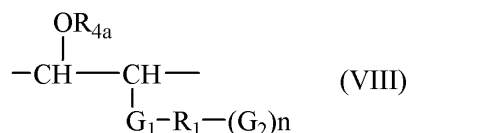
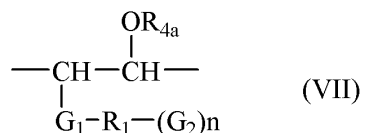
数);

R₄"基团彼此相同或不同,各自独立地选自单键、C₁₋₁₀直链或支链亚烷基(优选 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基、更优选 C₁₋₆ 直链或支链亚烷基,更优选 C₁₋₃ 直链或支链亚烷基);

- 5 R₄₀基团选自 H、任选取代的 C₁₋₁₀ 烃基(优选任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基、更优选任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基,更优选任选取代的 C₁₋₃ 直链或支链烷基);

各个 A₄基团彼此相同或不同,各自独立地选自式(VII)所示的基团、

- 式(VIII)所示的基团、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}-\text{CH}-$ 、亚乙基、亚丙基,并
10 且至少一个 A 基团选自式(VII)所示的基团、式(VIII)所示的基团,或者至少两个 A 基团选自式(IX)所示的基团;



在上述各式中, R_{4a}独立地选自 H、任选取代的 C₁₋₁₀ 烃基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_7$

- 15 (优选 H、任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_7$, 更优选 H、任选取代的 C₁₋₃ 直链或支链烷基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_7$), R₇各自独立地选自 H、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基(优选选自任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基,更优选选自任选取代的 C₁₋₃ 直链或支链烷基);

- 20 各个 G₁基团各自独立地选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_6)-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_6)-\text{C}(=\text{O})-$ (其中羰基碳与 R₁基团连接), R₆基团各自独立地选自 H、任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基、任选取代的 C₃₋₁₀ 环烷基、任选取代的 C₆₋₁₅ 芳基、任选取代的 C₇₋₁₅ 烷基芳基(优选选自 H、任选取代的 C₁₋₃ 直链或支链烷

基、任选取代的 C₃₋₆ 环烷基、任选取代的 C₆₋₁₀ 芳基、任选取代的 C₇₋₁₂ 烷基芳基);

R₁ 选自单键、(n+1)价的任选取代的 C₁₋₁₇ 烃基(优选选自(n+1)价的 C₁₋₁₅ 直链或支链烷基、(n+1)价的任选取代的 C₃₋₁₀ 环烷基、(n+1)价的任
5 选取代的 C₆₋₁₅ 芳基、(n+1)价的任选取代的 C₇₋₁₅ 烷基芳基, 更优选选自 (n+1)价的任选取代的 C₁₋₁₁ 直链或支链烷基、(n+1)价的任选取代的 C₃₋₆ 环烷基、(n+1)价的任选取代的 C₆₋₁₀ 芳基、(n+1)价的任选取代的 C₇₋₁₂ 烷基芳基);

各个 G₂ 基团各自独立地选自 —OR₂、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}_3$ 、—N(R₅)₂, 其中的各
10 个 R₂ 各自独立地选自 H、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基(优选选自 H、任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基, 更优选选自 H、任选取代的 C₁₋₃ 直链或支链烷基), 各个 R₃ 各自独立地选自 OH、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷氧基、任选取代的 C₃₋₁₀ 环烷基、任选取代的 C₆₋₁₅ 芳基、任选取代的 C₇₋₁₅ 烷基芳基(优选选自 OH、
15 任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基、任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷氧基、任选取代的 C₃₋₆ 环烷基、任选取代的 C₆₋₁₀ 芳基、任选取代的 C₇₋₁₂ 烷基芳基); 各个 R₅ 基团各自独立地选自 H、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基(优选选自 H、任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基, 更优选选自 H、任选取代的 C₁₋₃ 直链或支链烷基);

20 n 为 0~10 的整数(优选 0~6 之间的整数, 更优选 0、1、2 或 3);

G₃ 基团选自 $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ (其中羰基碳与 R₁ 基团连接); G₄ 基团各自独

立地选自 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}_3$;

所述化合物中至少存在一个 —C(O)—O— 基团,

所述任选取代的取代基选自卤素原子、羟基、氨基、C₁₋₆ 直链或支
25 链烷基、C₆₋₁₀ 芳基、C₃₋₁₀ 环烷基。

在本发明的一个实施方式中, 在上式(VI)中, Z 表示 O 原子, R_{4a} 独立地选自 H、任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基(更优选 H、任选取代的 C₁₋₃ 直链或支链烷基); 各个 G₁ 基团各自独立地选自 —O—; R₁ 选自

(n+1)价的任选取代的 C₁₋₁₅ 直链或支链烷基、(n+1)价的任选取代的 C₃₋₁₀ 环烷基、(n+1)价的任选取代的 C₆₋₁₅ 芳基、(n+1)价的任选取代的 C₇₋₁₅ 烷基芳基, n 表示 1~6 之间的整数; 各个 G₂ 基团各自独立地选自 —OR₂, 其中的各个 R₂ 各自独立地选自 H、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基。

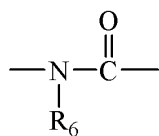
- 5 在本发明的一个实施方式中, 在上式(VI)中, Z 表示 O 原子, R_{4a} 独立地选自 H、任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基(更优选 H、任选取代

的 C₁₋₃ 直链或支链烷基); 各个 G₁ 基团各自独立地选自 $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$; R₁ 选自(n+1)价的任选取代的 C₁₋₁₅ 直链或支链烷基、(n+1)价的任选取代的 C₃₋₁₀ 环烷基、(n+1)价的任选取代的 C₆₋₁₅ 芳基、(n+1)价的任选取代的 C₇₋₁₅ 烷基芳基, n 表示 1~6 之间的整数; 各个 G₂ 基团各自独立地选自 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}_3$, 各个 R₃ 各自独立地选自 OH、任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链基。

在本发明的一个实施方式中, 在上式(VI)中, R_{4a} 独立地选自 H、

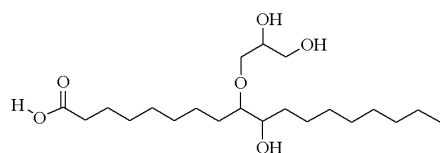
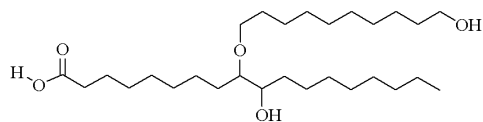
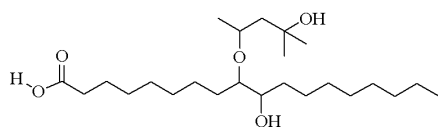
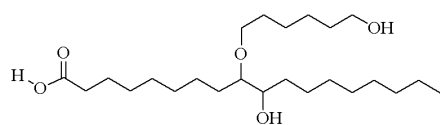
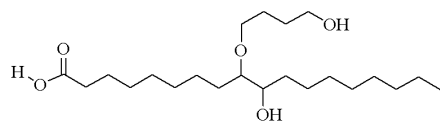
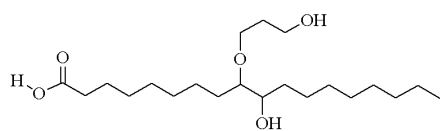
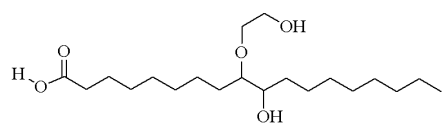
- 任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基; 各个 G₁ 基团各自独立地选自 $\text{—}\overset{\text{—N—}}{\underset{\text{R}_6}{|}}\text{—}$,
 15 R₆ 基团各自独立地选自 H、任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基、任选取代的 C₃₋₁₀ 环烷基、任选取代的 C₆₋₁₅ 芳基、任选取代的 C₇₋₁₅ 烷基芳基; R₁ 选自(n+1)价的任选取代的 C₁₋₁₅ 直链或支链烷基、(n+1)价的任选取代的 C₃₋₁₀ 环烷基、(n+1)价的 C₆₋₁₅ 芳基、(n+1)价的任选取代的 C₇₋₁₅ 烷基芳基, n 表示 0-6 的整数; 各个 G₂ 基团各自独立地选自 —OR₂、—N(R₅)₂,
 20 各个 R₂ 各自独立地选自 H、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基, 各个 R₅ 各自独立地选自 H、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基。

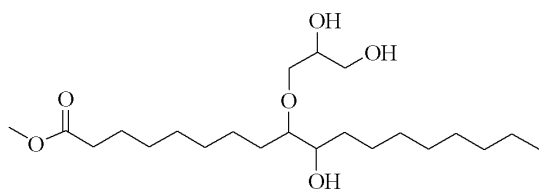
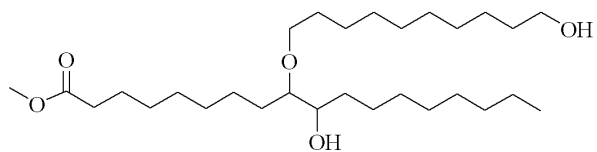
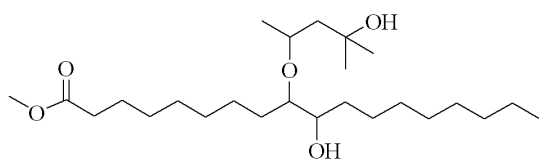
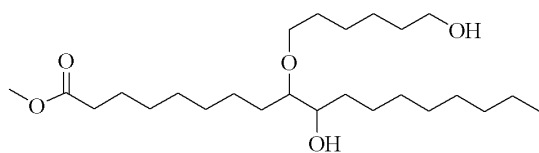
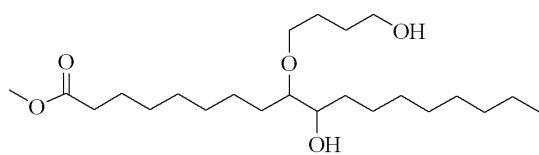
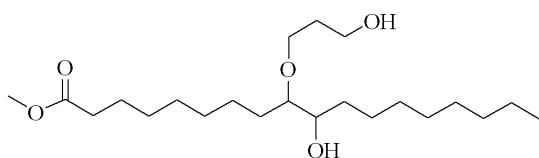
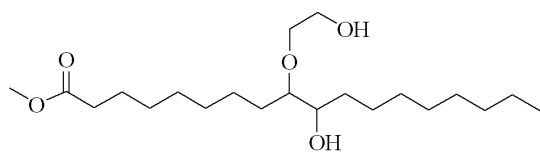
在本发明的一个实施方式中, 在上式(VI)中, R_{4a} 独立地选自 H、任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基; 各个 G₁ 基团各自独立地选自

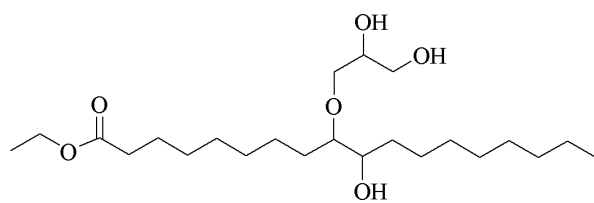
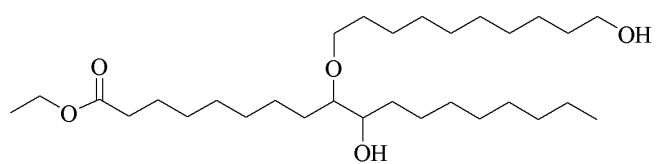
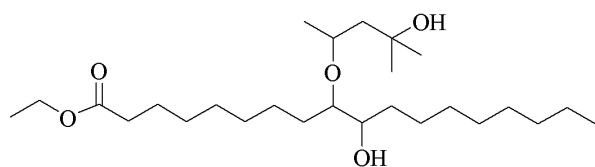
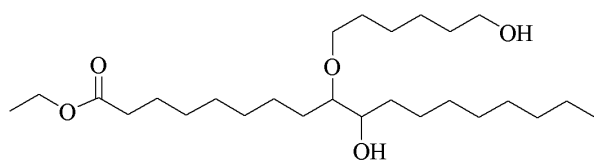
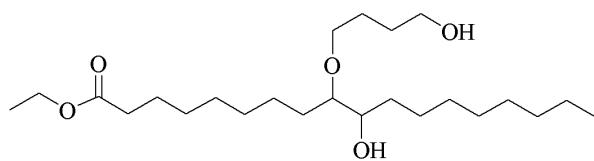
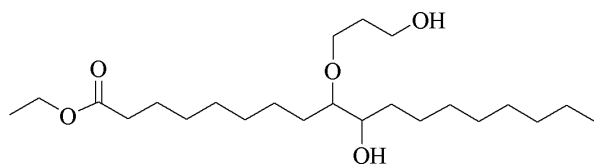
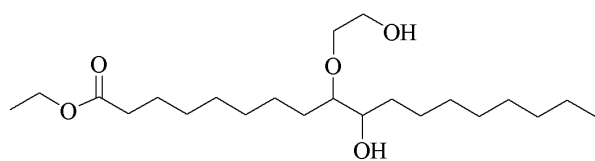


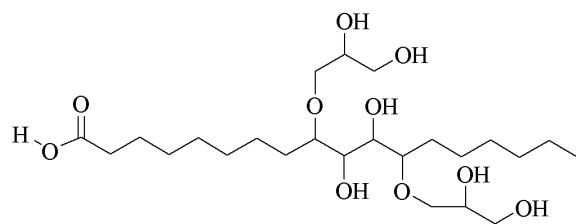
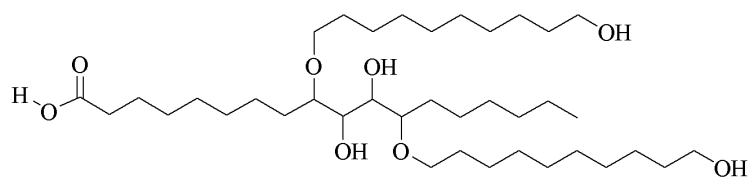
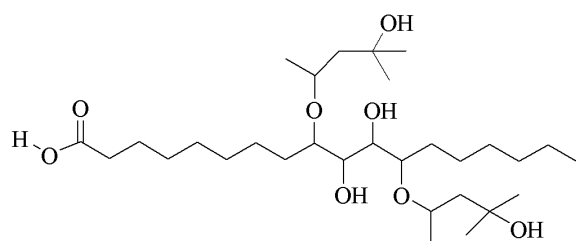
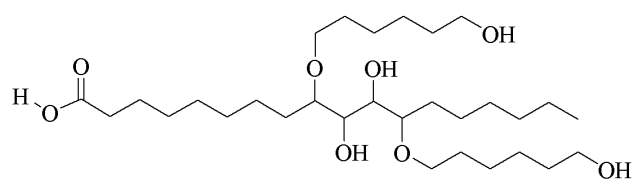
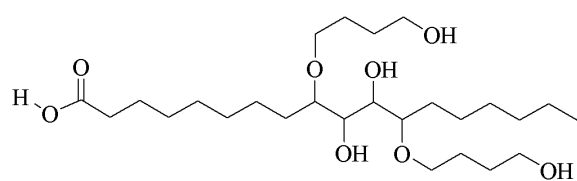
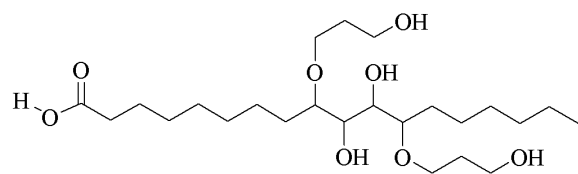
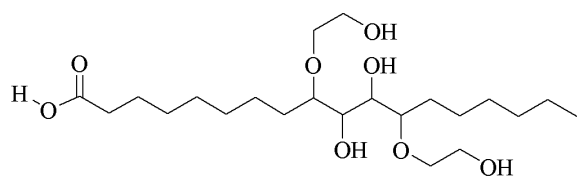
， R_6 基团各自独立地选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{3-10} 环烷基、任选取代的 C_{6-15} 芳基、任选取代的 C_{7-15} 烷基芳基； R_1 选自 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{1-15} 直链或支链烷基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{3-10} 环烷基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{6-15} 芳基、 $(n+1)$ 5 价的任选取代的 C_{7-15} 烷基芳基， n 表示 0。

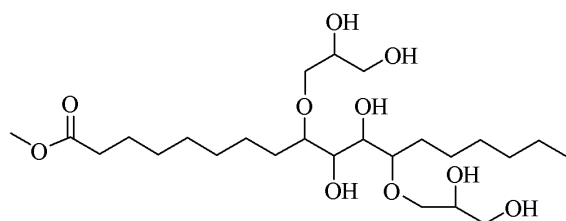
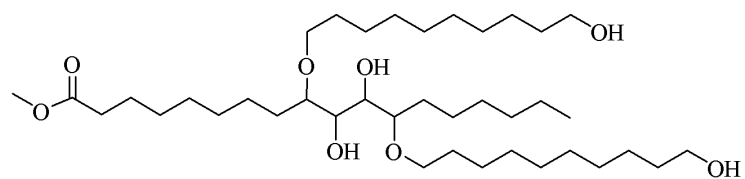
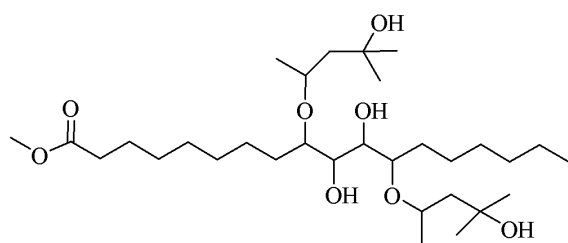
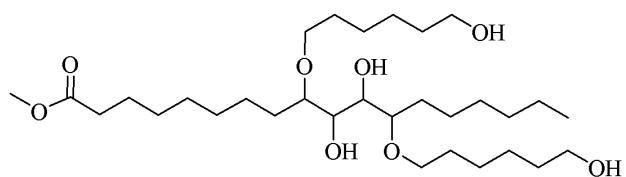
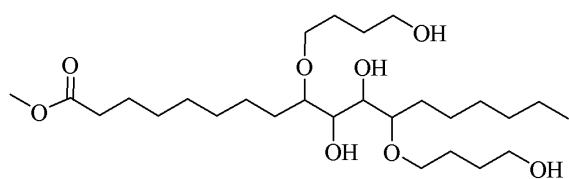
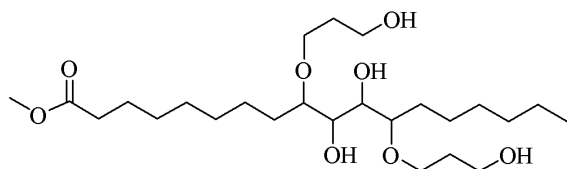
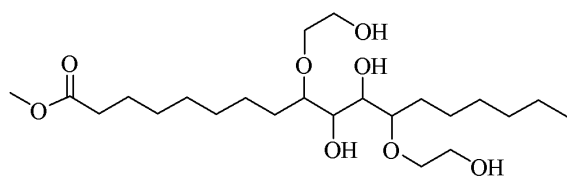
在本发明的一个实施方式中，所述酯类化合物为选自以下化合物中的一种或多种：

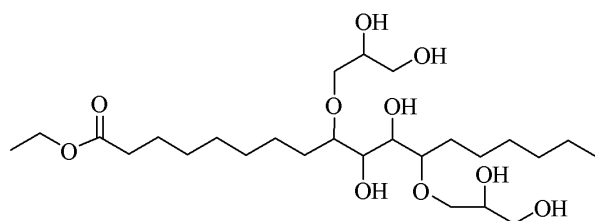
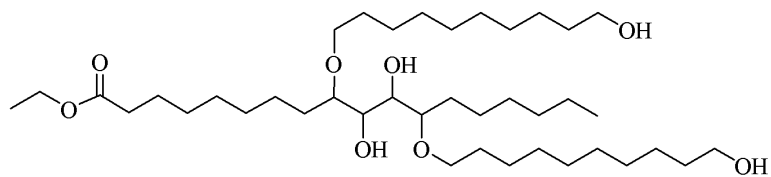
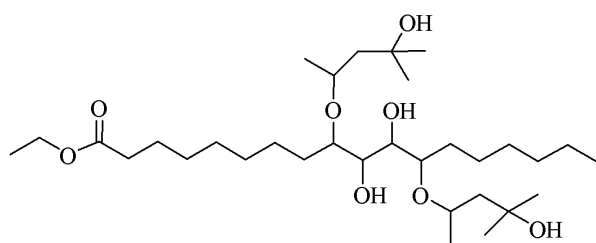
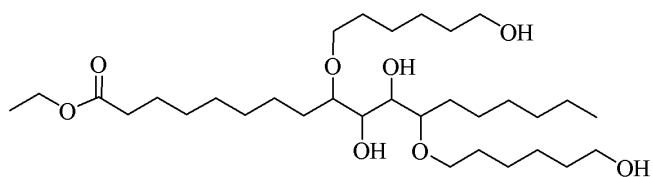
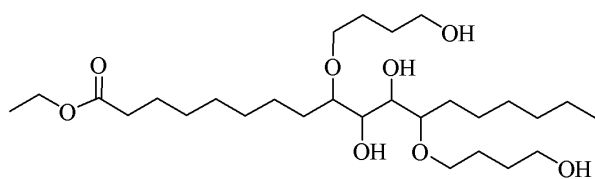
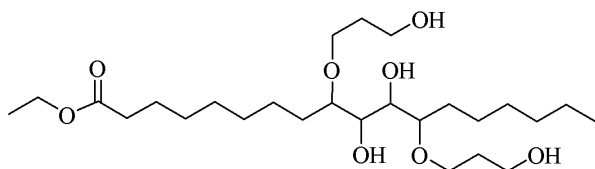
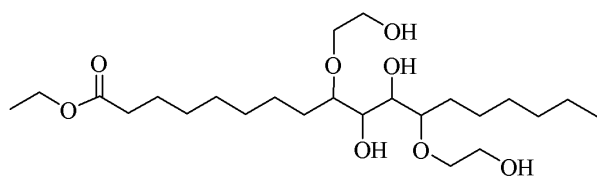


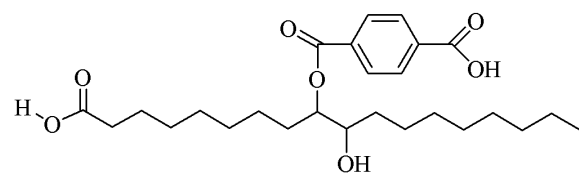
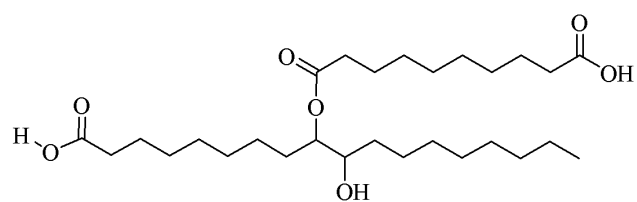
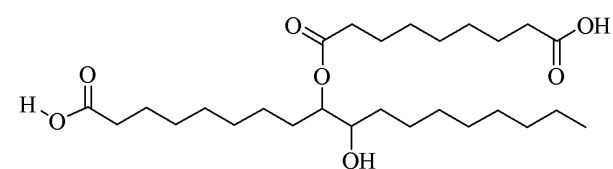
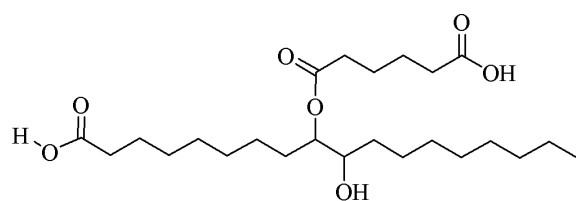
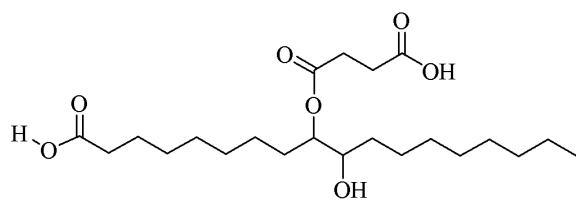
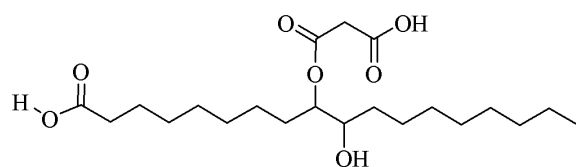
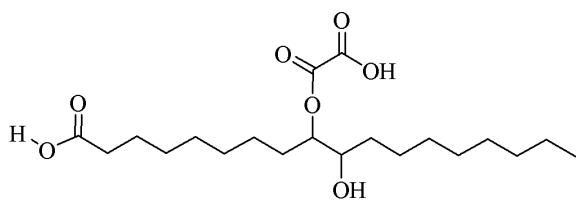


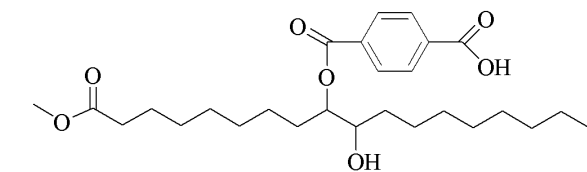
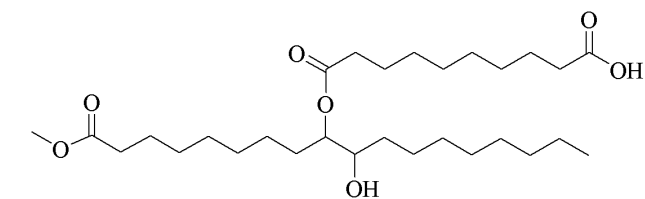
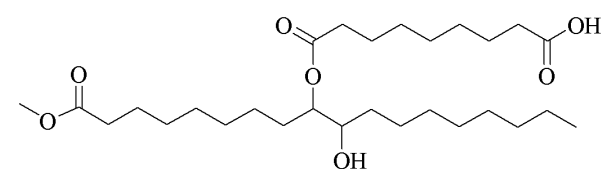
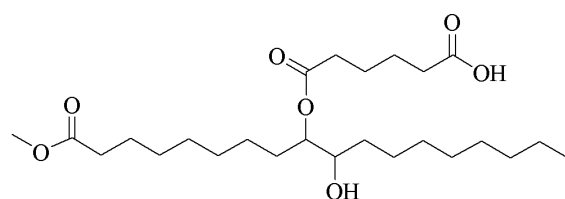
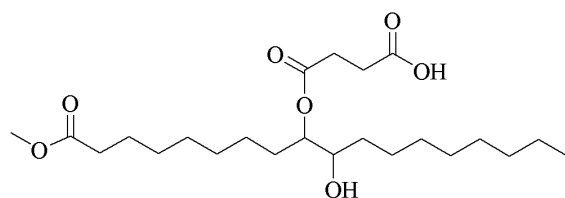
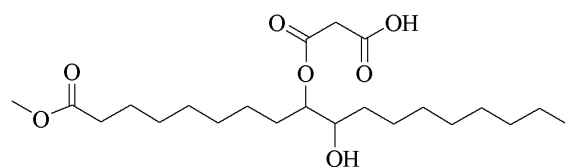
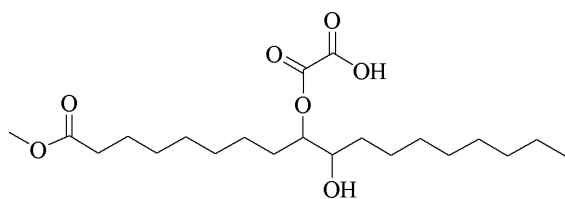


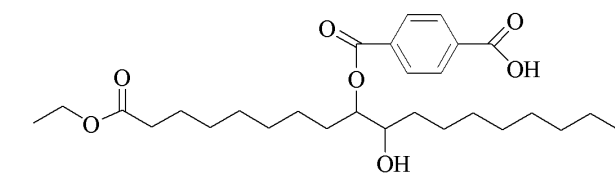
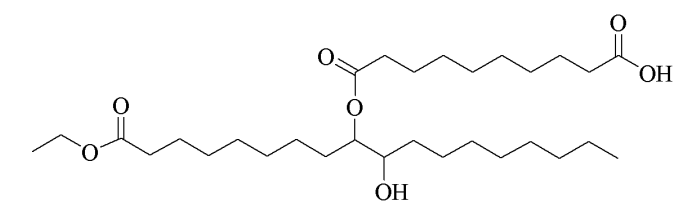
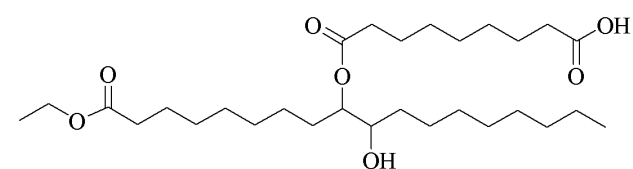
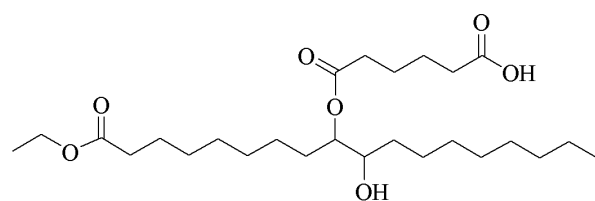
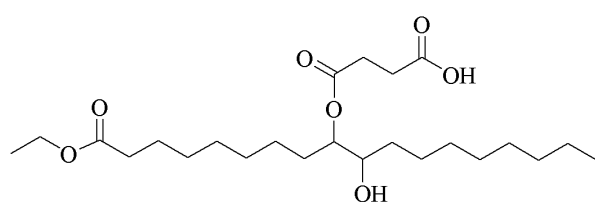
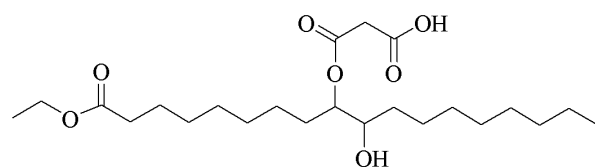
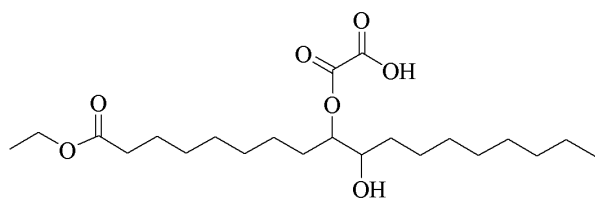


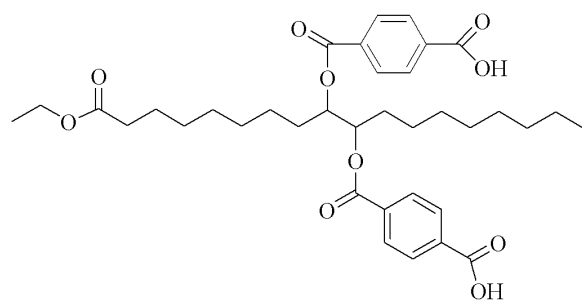
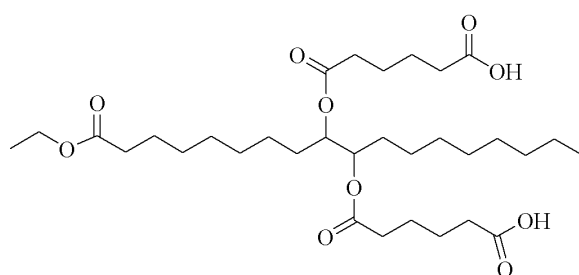
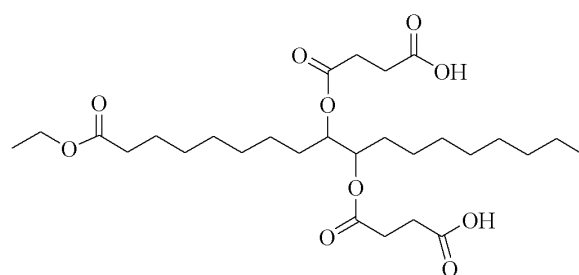
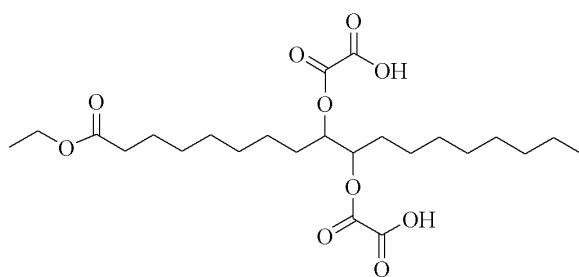


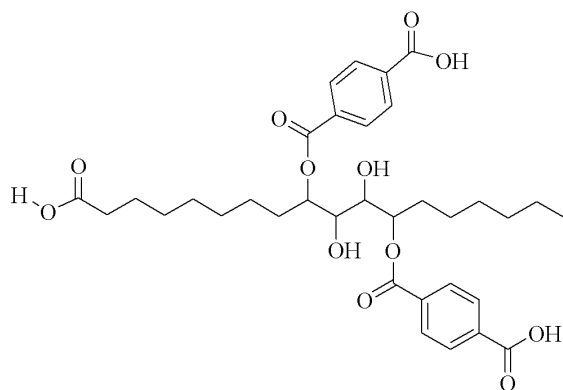
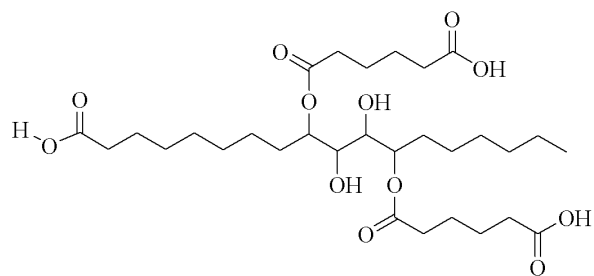
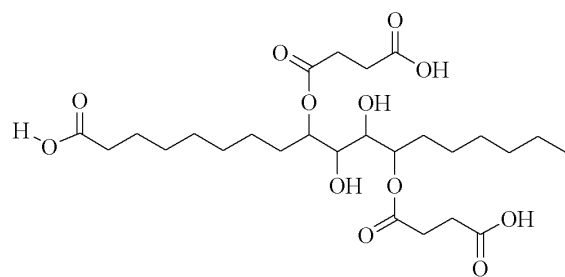
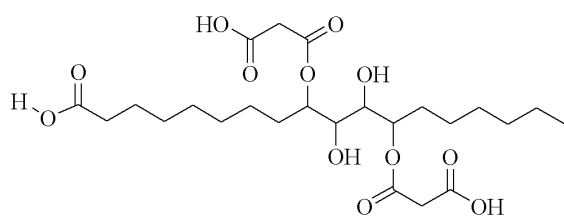
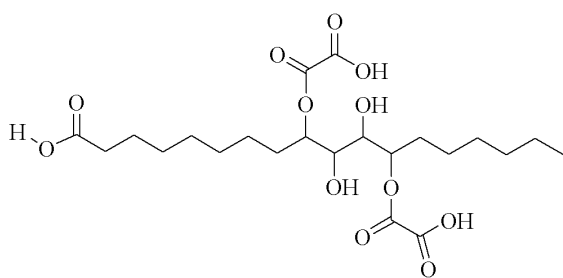


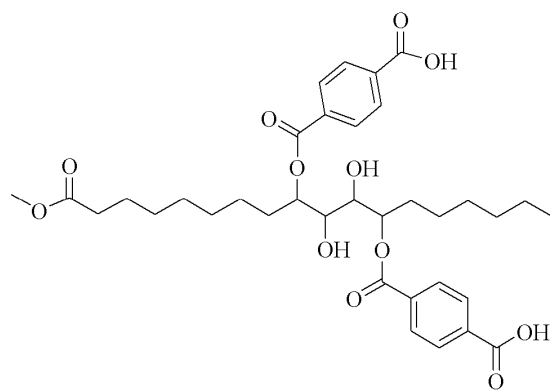
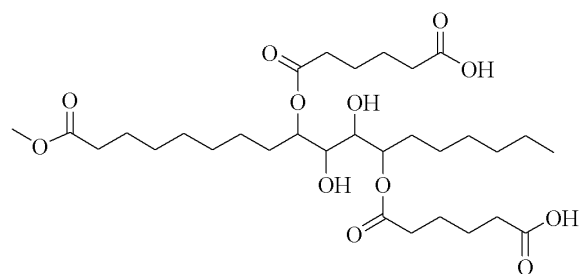
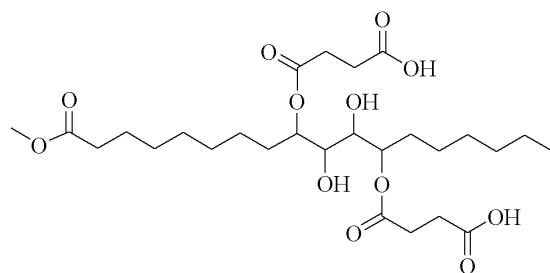
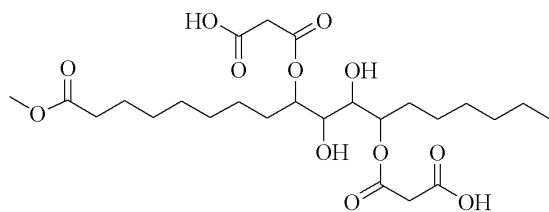
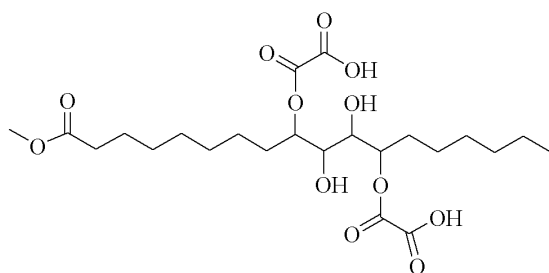


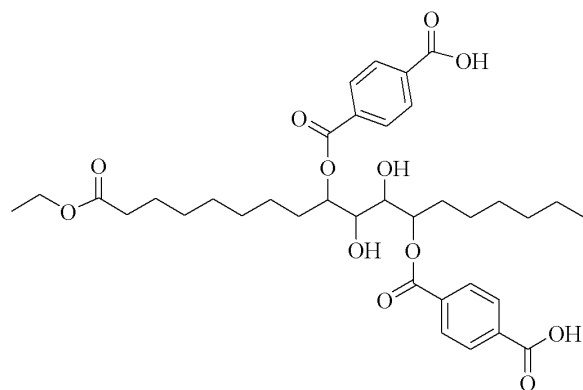
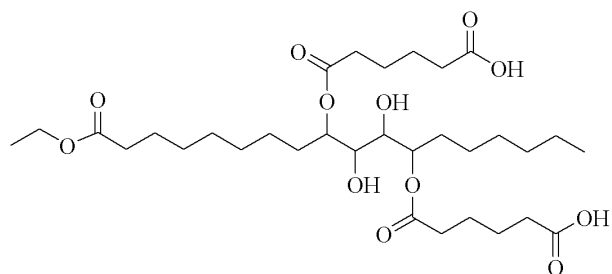
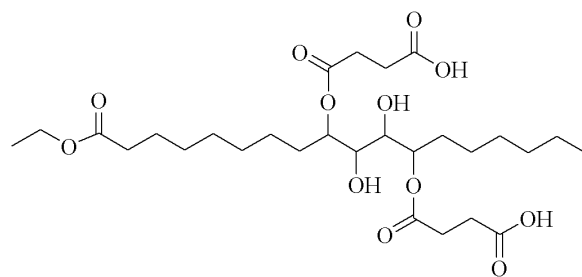
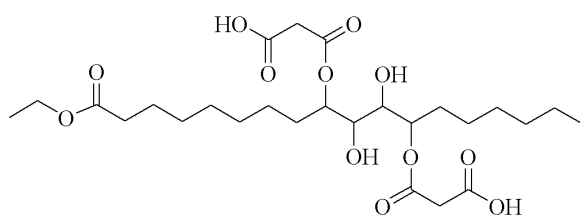
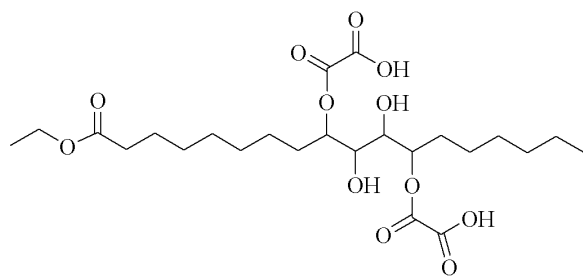


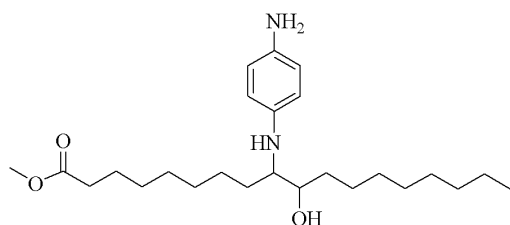
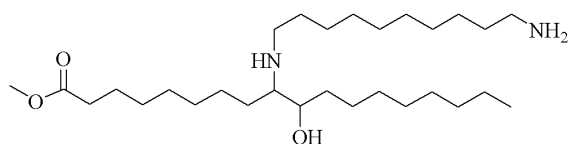
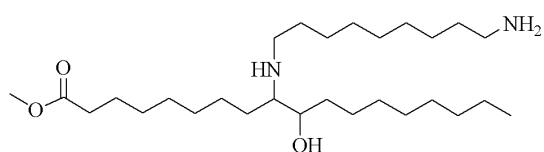
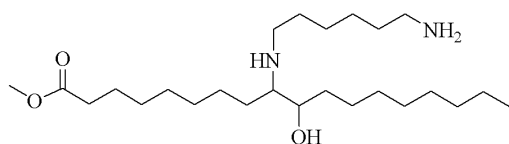
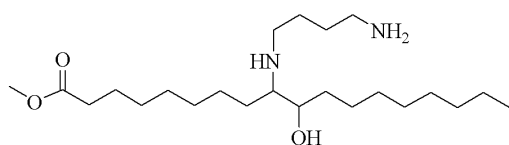
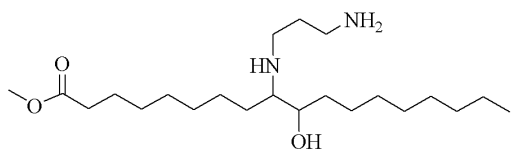
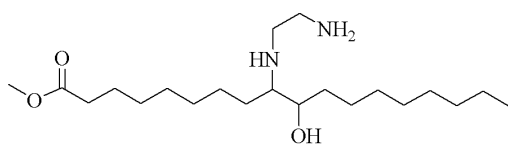


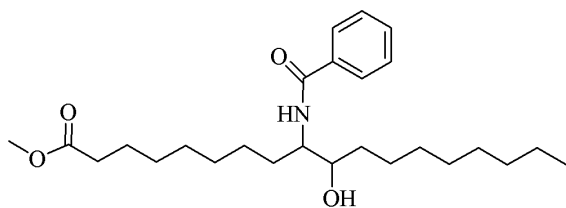
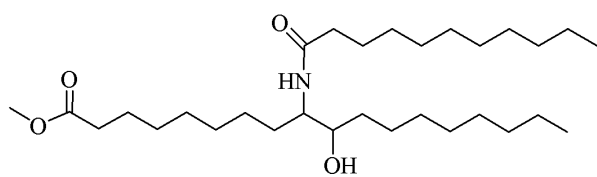
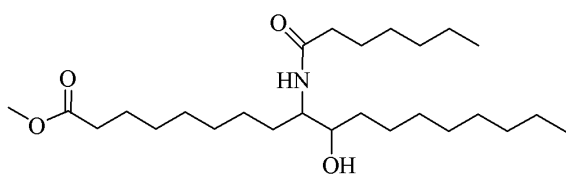
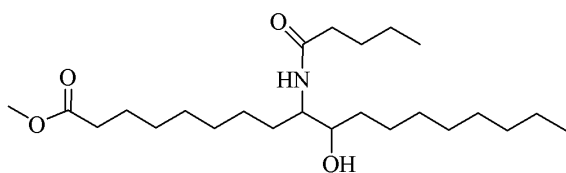
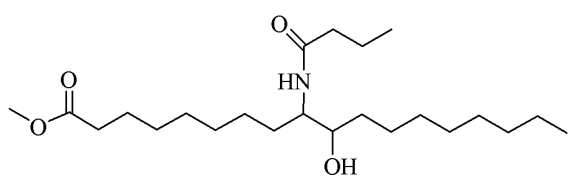
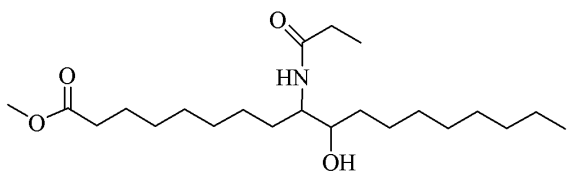
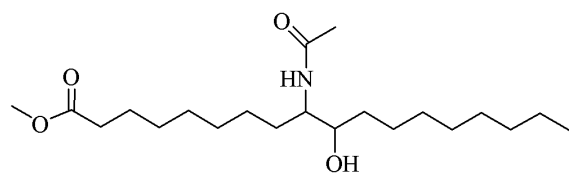


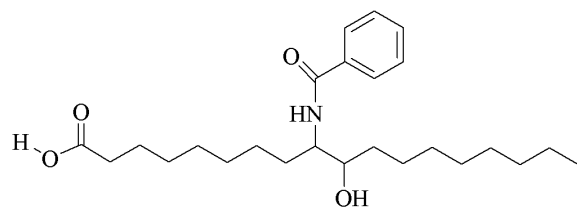
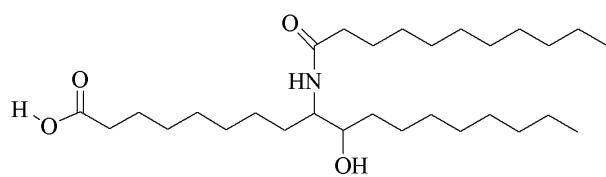
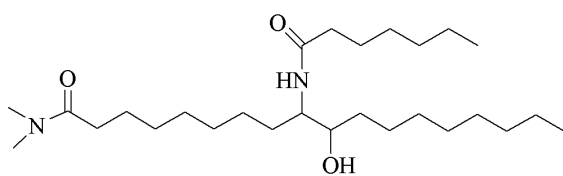
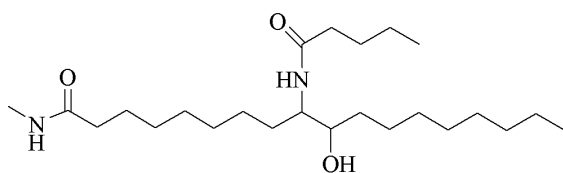
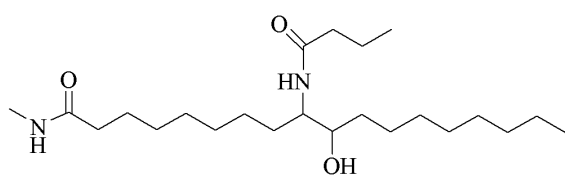
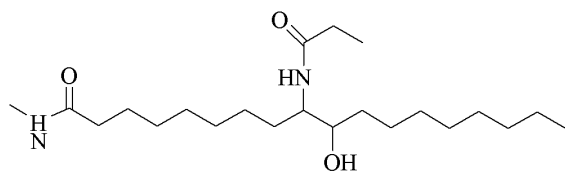
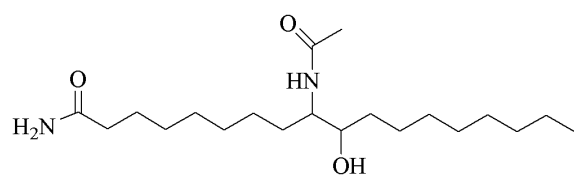


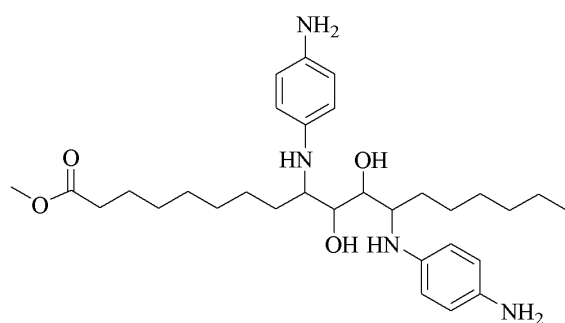
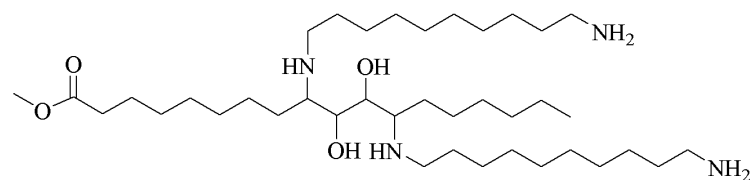
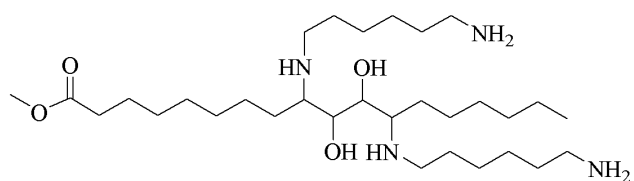
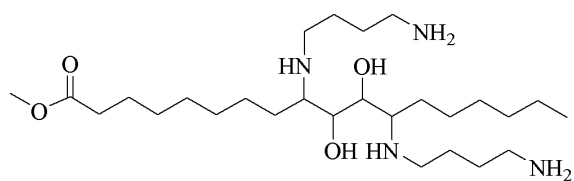
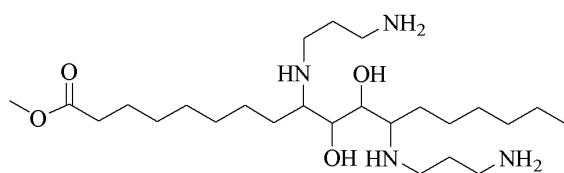
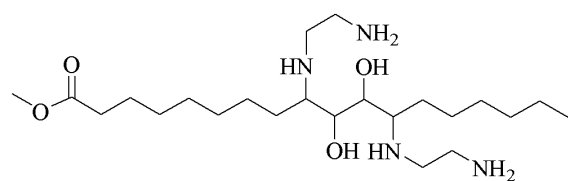


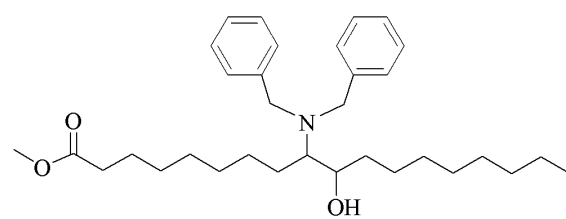
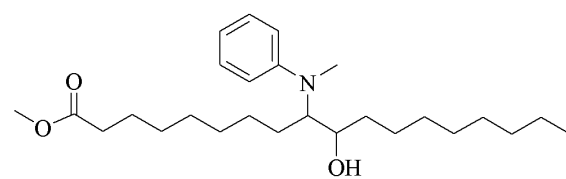
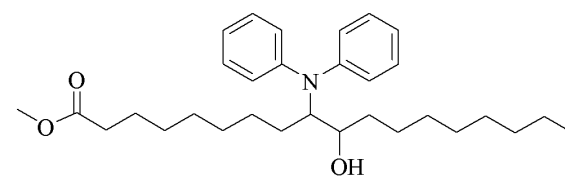
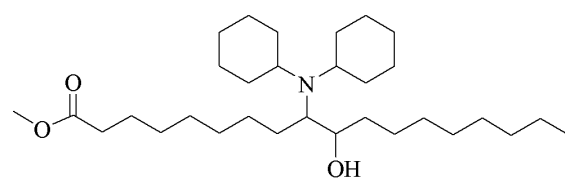
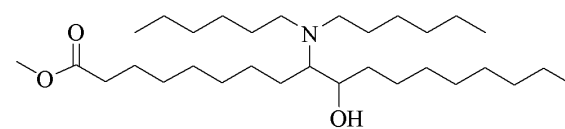
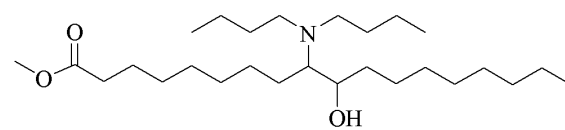
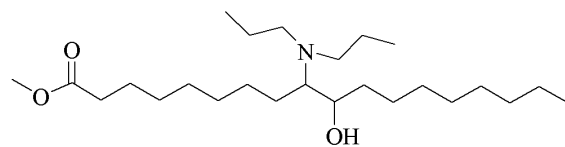
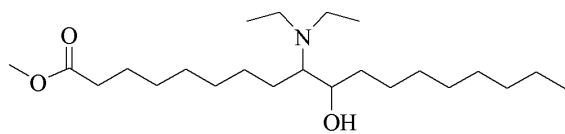


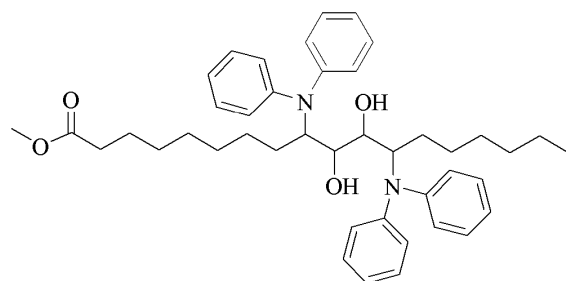
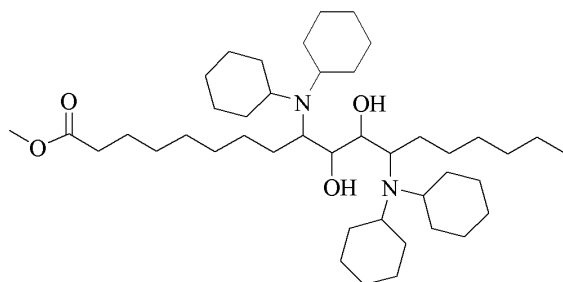
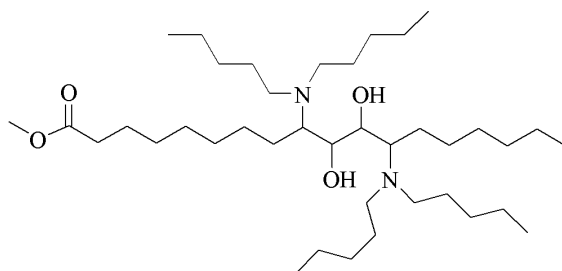
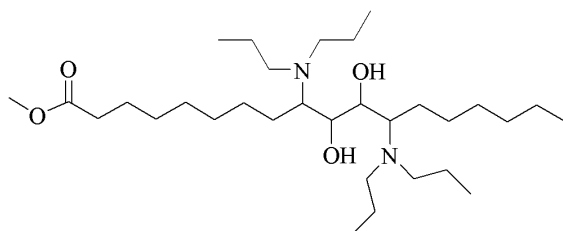
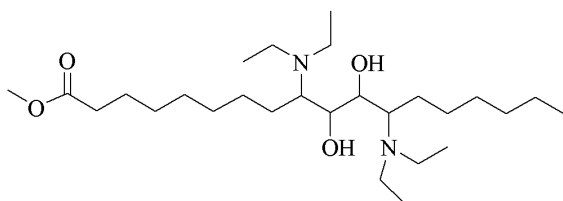


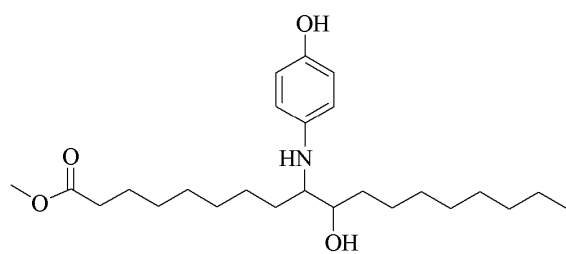
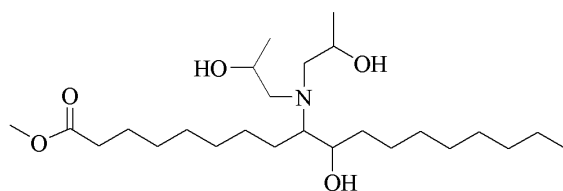
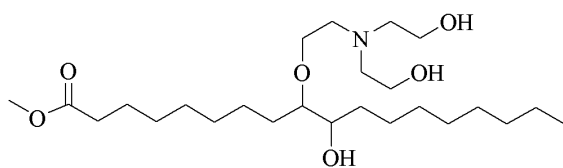
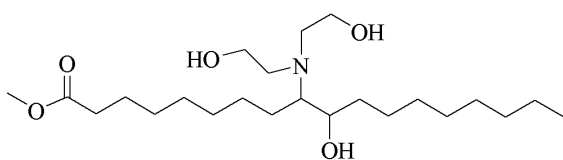
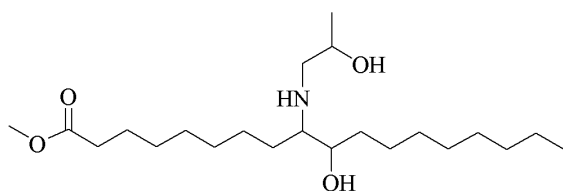
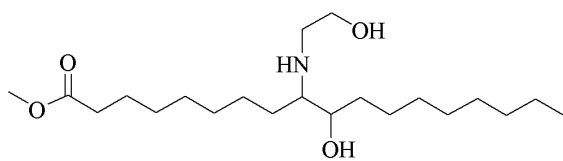


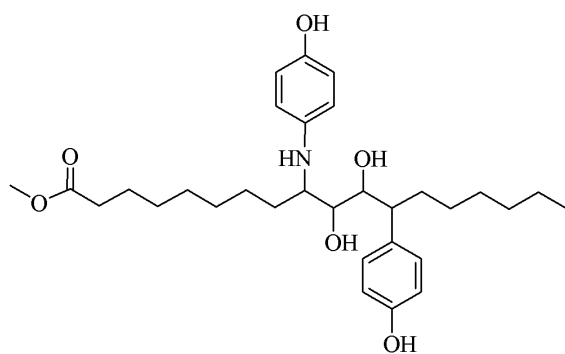
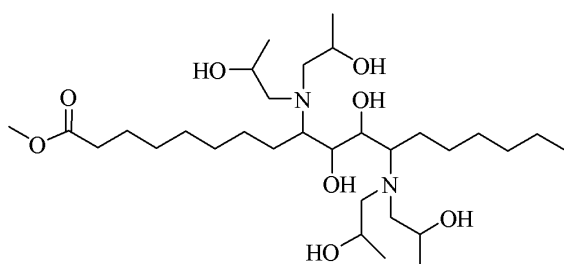
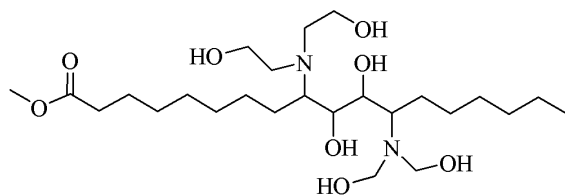
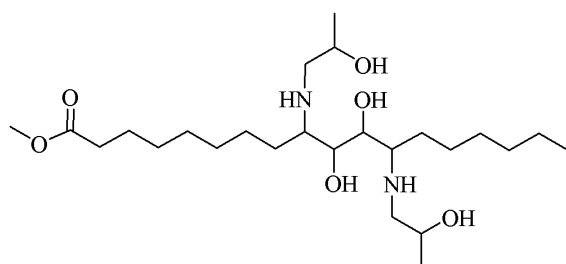
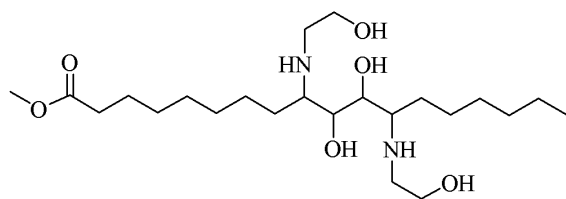






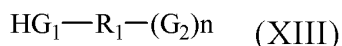
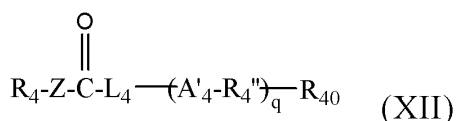






本发明的第二发明提供一种酯类化合物的制备方法，其包括
(1) 使式(XII)所示化合物中的至少一个烯键发生环氧化反应，和

(2) 使第(1)步的产物与式(XIII)所示化合物发生反应;



R_4 基团选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基、 $-\text{L}_4'\text{-(OH)}_n$ 、H(优选

5 选自任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、 $-\text{L}_4'\text{-(OH)}_n$ 、H, 更优选选自任选

取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基、 $-\text{L}_4'\text{-(OH)}_n$ 、H), 其中的 n 为 1~10 的整数(优选 1~6 之间的整数, 更优选 1、2 或 3), L_4' 基团($n+1$)价的 C_{1-15} 直链或支链烷基(优选为($n+1$)价的 C_{1-10} 直链或支链烷基, 更优选为($n+1$ 价)的 C_{1-6} 直链或支链烷基, 进一步优选为($n+1$ 价)的 C_{1-3} 直链或支链烷基);

10 Z 表示 O 原子或 NR_z , R_z 选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基(优选选自 H、任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基);

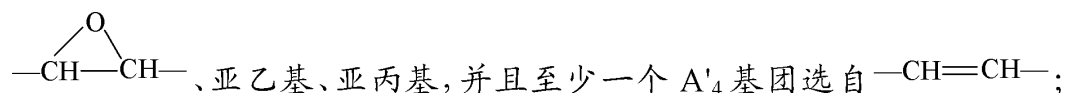
L_4 基团选自单键、 C_{1-30} 直链或支链亚烃基(优选选自 C_{1-20} 直链或支链亚烷基, 更优选选自 C_{1-10} 直链或支链亚烷基);

q 为 1~12 之间的整数(优选 1~8 之间的整数, 更优选 1~5 之间的整
15 数);

R_4'' 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、 C_{1-10} 直链或支链亚烃基(优选 C_{1-10} 直链或支链亚烷基、更优选 C_{1-6} 直链或支链亚烷基, 更优选 C_{1-3} 直链或支链亚烷基);

R_{40} 基团选自 H、任选取代的 C_{1-10} 烃基(优选任选取代的 C_{1-10} 直链
20 或支链烷基、更优选任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基, 更优选任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基);

各个 A'_4 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、



G_1 基团选自 $-O-$ 、 $-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ 、 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{N}-R_6$ 、 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ (其中羰基碳与 R_1 基团连接), R_6 基团选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{3-10} 环烷基、任选取代的 C_{6-15} 芳基、任选取代的 C_{7-15} 烷基芳基(优选选自 H、任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{3-6} 环烷基、
 5 任选取代的 C_{6-10} 芳基、任选取代的 C_{7-12} 烷基芳基);

R_1 选自单键、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{1-17} 烃基(优选选自 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{1-15} 直链或支链烷基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{3-10} 环烷基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{6-15} 芳基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{7-15} 烷基芳基, 更优选选自 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{1-11} 直链或支链烷基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{3-6} 环烷基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{6-10} 芳基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{7-12} 烷基芳基);
 10

G_2 基团选自 $-OR_2$ 、 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_3$ 、 $-N(R_5)_2$, 其中 R_2 选自 H、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基(优选选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基, 更优选选自 H、任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基), R_3 选自 OH、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷氧基、任选取代的 C_{3-10} 环烷基、任选取代的 C_{6-15} 芳基、任选取代的 C_{7-15} 烷基芳基(优选选自 OH、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷氧基、任选取代的 C_{3-6} 环烷基、任选取代的 C_{6-10} 芳基、任选取代的 C_{7-12} 烷基芳基); 各个 R_5 基团各自独立地选自 H、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基(优选选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基, 更优选选自 H、任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基);
 15
 20

n 为 0~10 的整数(优选 0~6 之间的整数, 更优选 0、1、2 或 3);

任选地, 在第(1)步和第(2)步之间, 进行第(1')步, 其中, 使 $R'_{4a}-OH$ 与第(1)步的产物反应, 在第(2)步中, 使第(1')步的产物与式(XIII)所示
 25 化合物发生反应;

R'_{4a} 选自任选取代的 C_{1-10} 烃基、 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_7$ (优选任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_7$, 更优选任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基、
 或支链烷基、 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_7$, 更优选任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基、

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_7 \end{array}$), R_7 各自独立地选自 H、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基(优选选自任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基, 更优选选自任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基),

所述任选取代的取代基选自卤素原子、羟基、氨基、 C_{1-6} 直链或支链烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{3-10} 环烷基。

在本发明的一个实施方式中, 所述式(XII)所示化合物选自以下化合物中的一种或多种: 二十烯酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、十六烯酸、十四烯酸、十二烯酸、十一烯酸、十烯酸、辛烯酸、二十烯酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、十六烯酸甲酯、十四烯酸甲酯、十二烯酸甲酯、十一烯酸甲酯、十烯酸甲酯、辛烯酸甲酯、二十烯酸酰胺、油酸酰胺、亚油酸酰胺、亚麻酸酰胺、十六烯酸酰胺、十四烯酸酰胺、十二烯酸酰胺、十一烯酸酰胺、十烯酸酰胺、辛烯酸酰胺; 或者这些化合物自身或相互间的缩合产物。

在本发明的一个实施方式中, 式(XIII)所示化合物选自以下化合物中的一种或多种: 乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、壬二醇、癸二醇、十一烷基二醇、十二烷基二醇、十三烷基二醇、十四烷基二醇、十五烷基二醇、苯酚、苯甲酚、苯二酚、叔丁基苯二酚、苯三酚、萘二酚、丙三醇、三羟甲基丙烷、三羟乙基丙烷、季戊四醇、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷基二酸、十二烷基二酸、十三烷基二酸、十四烷基二酸、十五烷基二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、苯二胺、壬二胺、癸二胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、二异丁胺、二戊胺、二己胺、二辛胺、二异辛胺、乙醇胺、二乙醇胺, 正丙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺、2-氨基-1-丁醇、6-氨基-1-己醇、8-氨基-1-辛醇; 或者这些化合物自身或相互间的缩合产物。

在本发明的一个实施方式中, 使式(XII)所示化合物与氧化剂发生环氧化反应。所述氧化剂能够使式(XII)所示化合物中的至少一个烯键发生环氧化反应(烯基转化为环氧基团)。所述氧化剂包括有机过氧化物和/或无机过氧化物, 具体可以为以下化合物中的一种或多种: 过氧化氢、叔丁基过氧化氢、乙苯基过氧化氢、异丙苯基过氧化氢。所述式(XII)

所示化合物(以 $-\text{C}=\text{C}-$ 计)与氧化剂之间的反应当量比优选为 1: 1~5, 更优选 1: 1~3; 反应温度优选为 0~200℃, 更优选 30~100℃。所述环氧化反应的时间以所述环氧化反应顺利进行为宜, 一般来说, 反应时间越长越好, 优选 0.5~24h, 更优选 1~10h。所述式(XII)所示化合物的环氧化反应可以采用常规相转移反应, 例如使过氧化氢与甲酸发生原位反应生成过氧酸, 再与烯键完成氧原子转移反应, 也可以在所述式(XII)所示化合物的环氧化反应中加入催化剂。所述催化剂可以为含钛、钨、钼、铈和铝中的一种或多种金属的催化剂和/或酸催化剂, 具体可以选用钛硅材料、钨杂多酸盐、含钼配合物、甲基三氧化铈、硫酸铝、硫酸、盐酸、硝酸或磷酸中的一种和多种。所述催化剂的量优选为式(XII)所示化合物质量的 0.01%~10%。

在本发明的一个实施方式中, 使式(XII)所示化合物与氧化剂发生环氧化反应(所述氧化剂优选包括有机过氧化物和/或无机过氧化物)所述式(XII)所示化合物(以 $-\text{C}=\text{C}-$ 计)与氧化剂之间的反应当量比为 1: 1~5(优选 1: 1~3); 反应温度为 0~200℃(优选 30~100℃)。

在本发明的一个实施方式中, 所述式(XII)所示化合物中的至少一个烯键发生环氧化反应后生成式(XII)所示化合物的环氧化产物。所述式(XII)所示化合物的环氧化产物可以提纯后进行下一步反应, 也可以不经提纯直接进行下一个反应。所述式(XII)所示化合物的环氧化产物再与式(XIII)所示化合物反应后得到本发明的酯类化合物。所述酯类化合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。对于不同结构化合物的混合物, 有时可以将其分离为单一结构的化合物, 有时也可以将所述不同结构化合物的混合物直接使用, 而不必将其分离为单一结构的化合物。

在本发明的一个实施方式中, 使式(XII)所示化合物的环氧化产物(以环氧基团的量计)与式(XIII)所示化合物(以 G_1H 部分的量计)之间的反应摩尔当量比为 1: 0.1~100(优选 1: 0.2~10); 反应温度为 20~200℃(优选 40~150℃)。所述反应的时间以所述反应顺利进行为宜, 一般来说, 反应时间越长越好, 优选 0.5~24h, 更优选 2~16h。

在本发明的一个实施方式中, 在所述式(XII)所示化合物的环氧化产物与式(XIII)所示化合物的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。所述催化剂可以为无机酸、有机酸、固体酸、

杂多酸、酸性离子液体、酸性树脂、酸性分子筛、金属氯化物和金属氧化物中的一种或多种，例如可以选用硫酸、高氯酸、 AlCl_3 、氯化锡、正丁基氧化锡、二丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂、磷钨杂多酸、酸性离子液体和酸性分子筛中的一种或多种，优选硫酸、氯化锡、正丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂和磷钨杂多酸中的一种或多种)。
 所述催化剂的加入量优选所述式(XII)所示化合物质量的 0.1%~10%。

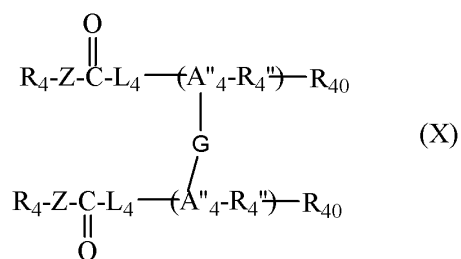
在本发明的一个实施方式中，在所述式(XII)所示化合物的环氧化反应，式(XIII)所示化合物的环氧化产物与式(XIII)所示化合物的反应中可以加入溶剂，也可以不加入溶剂，优选加入溶剂。所述溶剂优选烃类溶剂，优选烷烃、芳烃和醚中的一种或多种，更优选烷烃溶剂，例如可以选用己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷、环癸烷、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、丙苯、乙醚、丙醚、异丙醚和丁醚中的一种或多种。所述溶剂的加入量以促进反应顺利进行为宜，并没有特别的限定。所述溶剂可以通过公知方法除去，例如蒸馏、精馏等方法，并没有特别的限定。

在本发明的一个实施方式中，在所述式(XII)所示化合物的环氧化反应，式(XII)所示化合物的环氧化产物与式(XIII)所示化合物的反应中，优选利用溶剂对反应产物进行洗涤、提纯操作，可以进行洗涤的溶剂优选烃类溶剂。所述溶剂可通过干燥、蒸发、蒸馏等常规技术手段去除。

在本发明的一个实施方式中，所述式(XII)所示化合物的环氧化反应，式(XII)所示化合物的环氧化产物与式(XIII)所示化合物的反应可以在反应釜、固定床、流动床、微通道反应器等连续或间歇的反应设备中进行。

第三发明

本发明的第三发明提供一种酯类化合物，其结构如下式(X)所示，



其中, G 基团表示 $^{*}\text{---}(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{L}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O})_p^{*}$, L_3 基团选自单键、 C_{1-30} 直链或支链亚烷基(优选单键、 C_{1-20} 直链或支链亚烷基、 C_{3-20} 亚环烷基、 C_{6-20} 亚芳基、 C_{7-15} 亚烷基芳基; 更优选单键、 C_{1-10} 直链或支链亚烷基、 C_{5-10} 亚环烷基、 C_{6-10} 亚芳基、 C_{7-12} 亚烷基芳基), p 为 1~10 之间的整数(优选 1~5 之间的整数, 更优选 1、2 或 3);

R_4 基团独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基、 $-\text{L}_4'-(\text{OH})_n$ 、 H (优选选自任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、 $-\text{L}_4'-(\text{OH})_n$ 、 H , 更优选选自任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基、 $-\text{L}_4'-(\text{OH})_n$ 、 H), 其中的 n 为 1~10 的整数(优选 1~6 之间的整数, 更优选 1、2 或 3), L_4' 基团为 $(n+1)$ 价的 C_{1-15} 直链或支链烷基(优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-10} 直链或支链烷基, 更优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-6} 直链或支链烷基, 进一步优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-3} 直链或支链烷基);

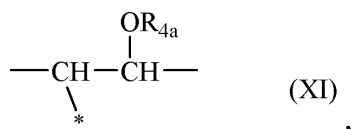
Z 独立地表示 O 原子或 NR_Z , R_Z 选自 H 、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基(优选选自 H 、任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基);

L_4 基团独立地选自单键、 C_{1-30} 直链或支链亚烷基(优选选自 C_{1-20} 直链或支链亚烷基, 更优选选自 C_{1-10} 直链或支链亚烷基);

R_4'' 独立地选自单键、 C_{1-10} 直链或支链亚烷基(优选 C_{1-10} 直链或支链亚烷基、更优选 C_{1-6} 直链或支链亚烷基, 更优选 C_{1-3} 直链或支链亚烷基);

R_{40} 基团选自 H 、任选取代的 C_{1-10} 烷基(优选任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基、更优选任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基, 更优选任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基);

A''_4 基团独立地选自式(XI)所示的基团;



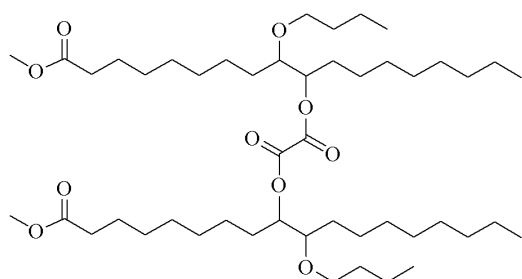
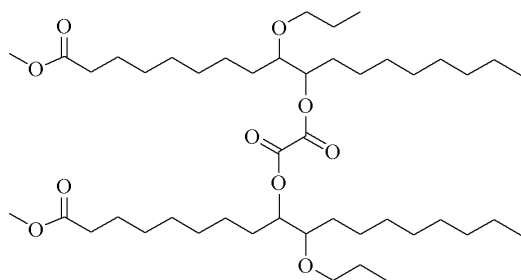
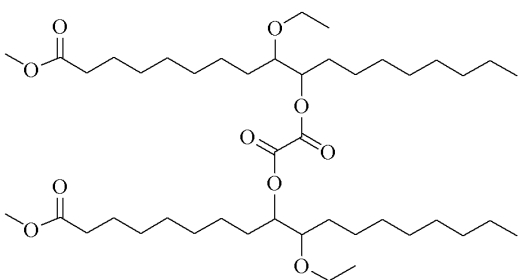
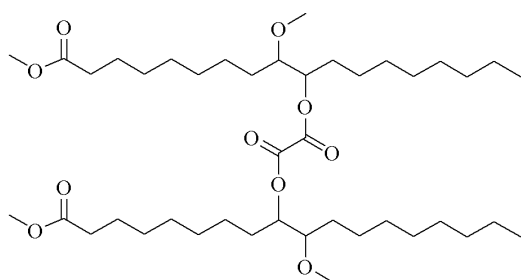
R_{4a} 独立地选自 H、任选取代的 C_{1-10} 烃基、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}R_7$ (优选 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}R_7$, 更优选 H、任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}R_7$), R_7 各自独立地选自 H、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基(优选选自任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基, 更优选选自任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基);

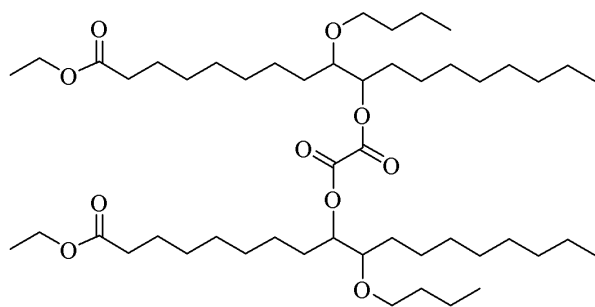
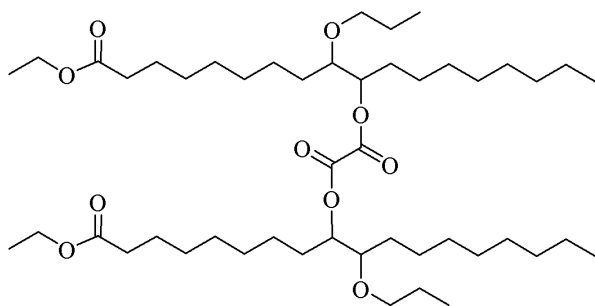
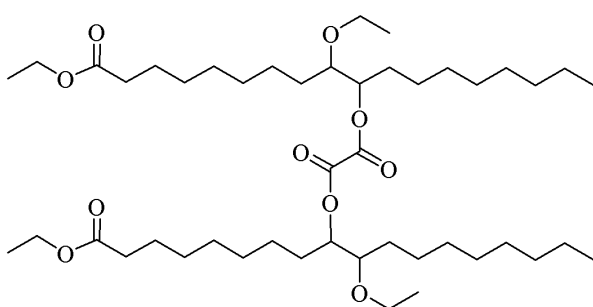
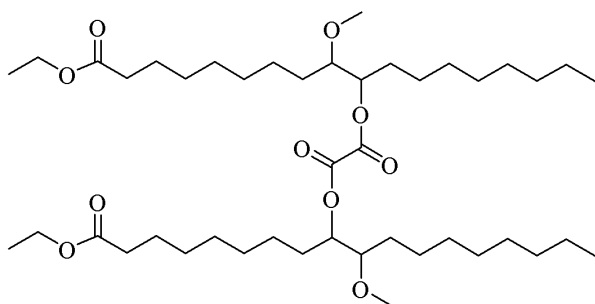
*是 G 基团与 A''_4 基团键合位点,

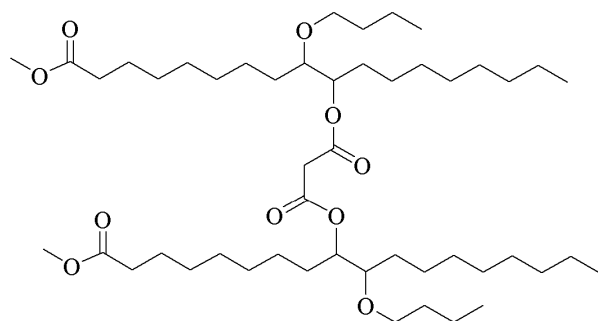
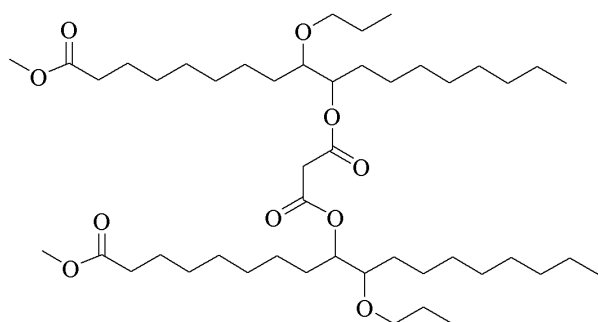
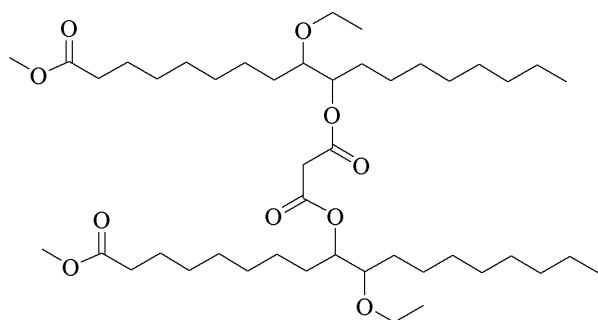
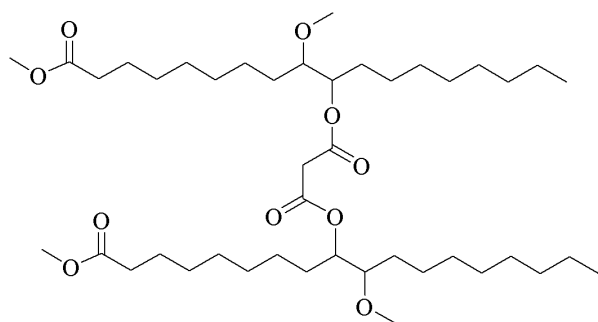
所述任选取代的取代基选自卤素原子、羟基、氨基、 C_{1-6} 直链或支链烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{3-10} 环烷基。

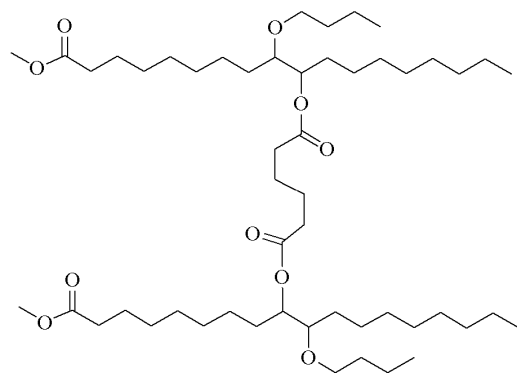
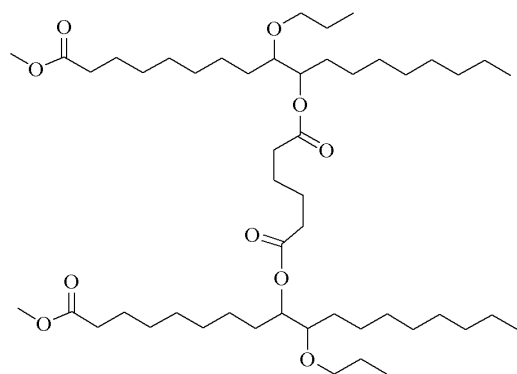
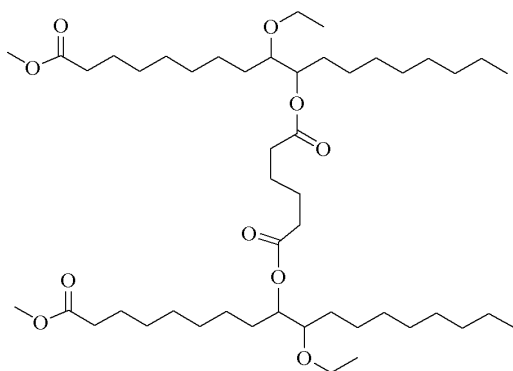
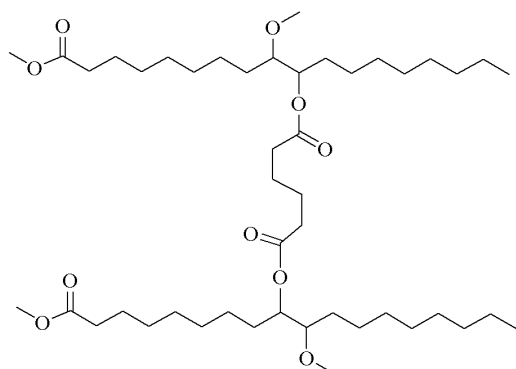
本发明的一个实施方式中, 上式(X)中, p 为 1, R_4 基团为任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基, Z 表示 O, R_{4a} 独立地选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}R_7$, R_7 各自独立地选自任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基。

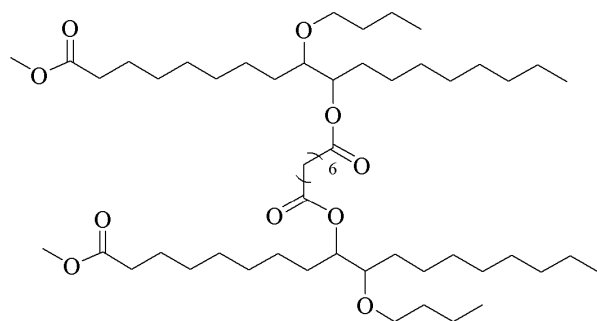
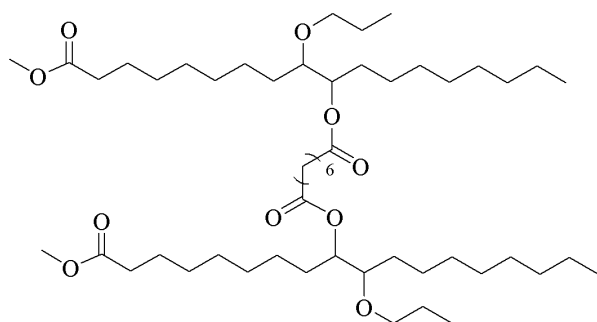
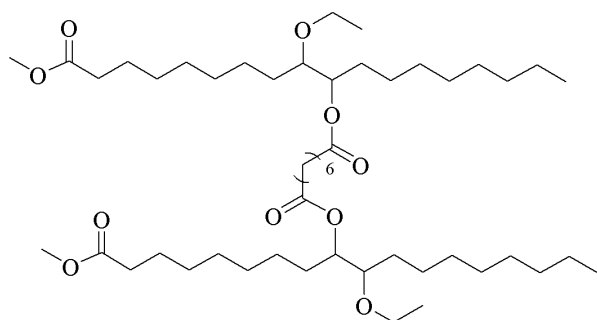
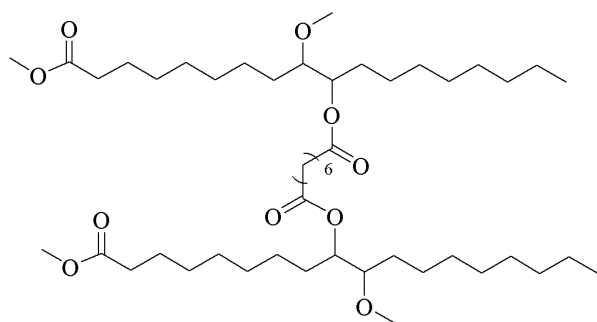
本发明的一个实施方式中, 所述的酯类化合物为选自以下化合物中的一种或多种:

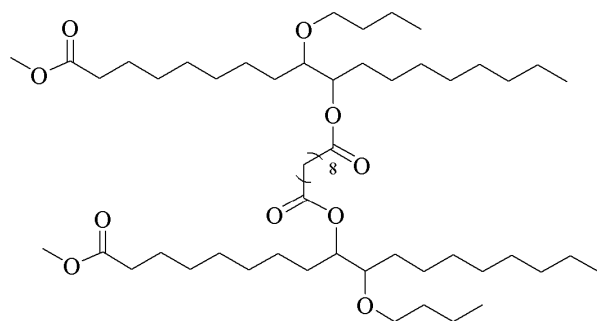
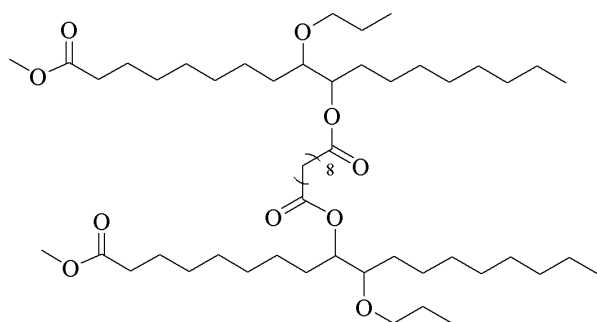
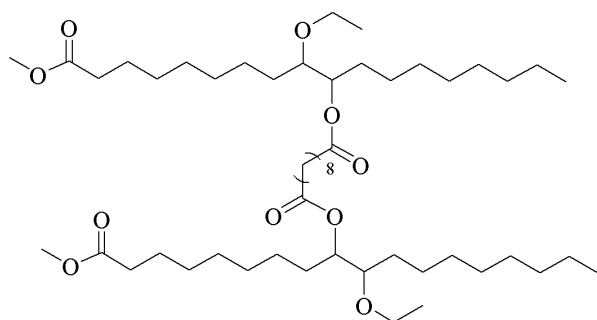
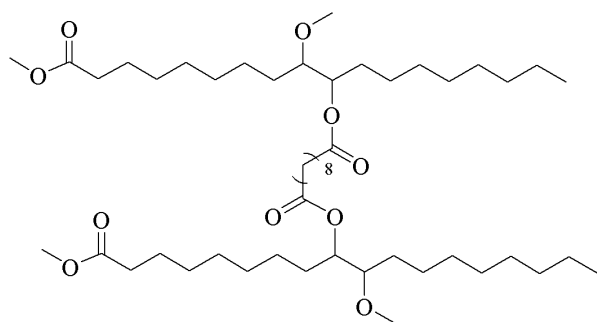


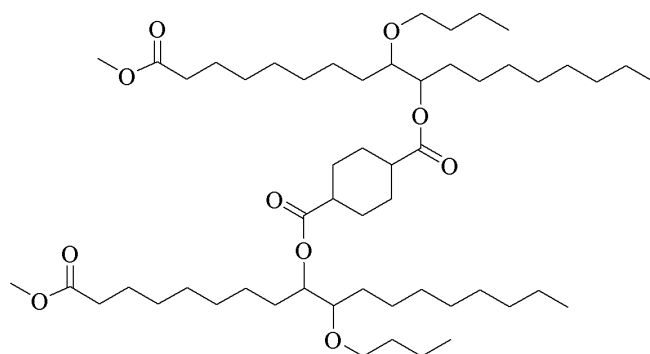
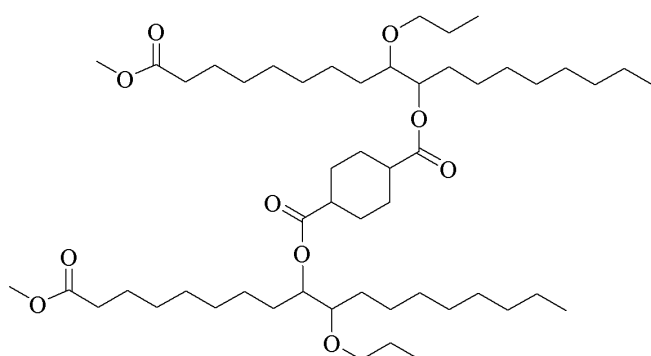
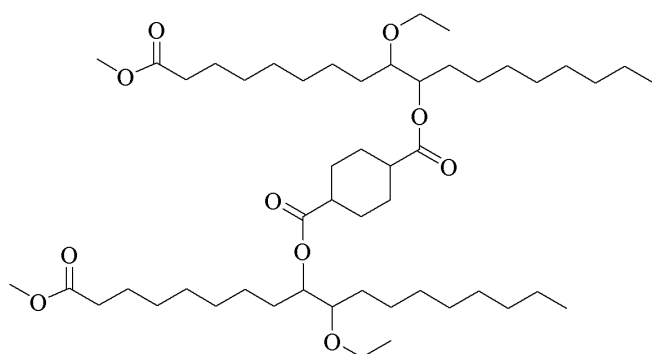
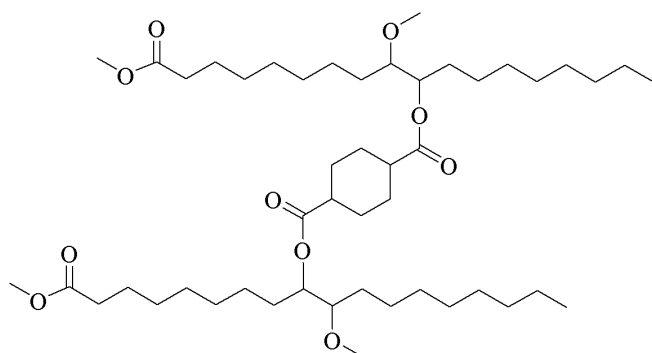


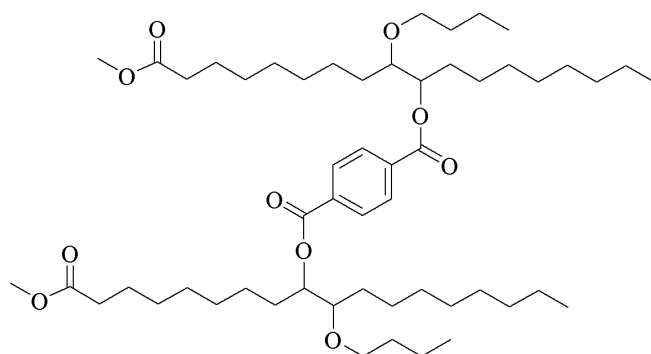
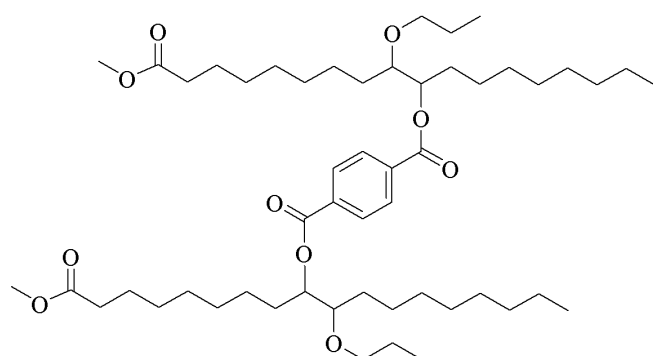
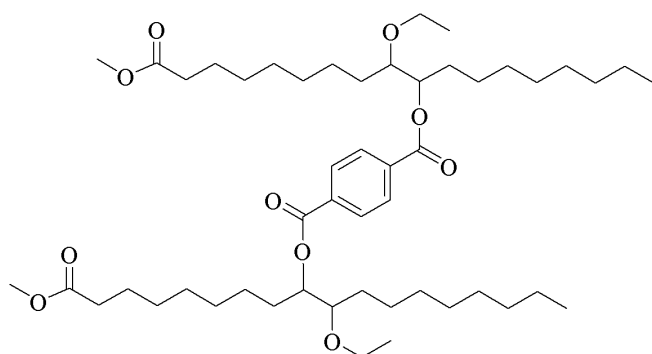
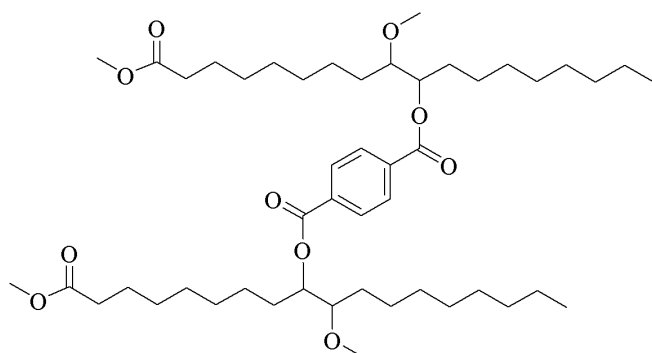


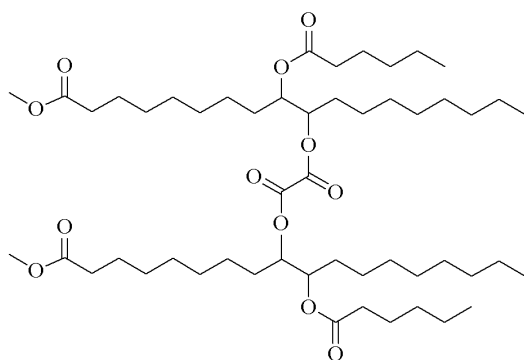
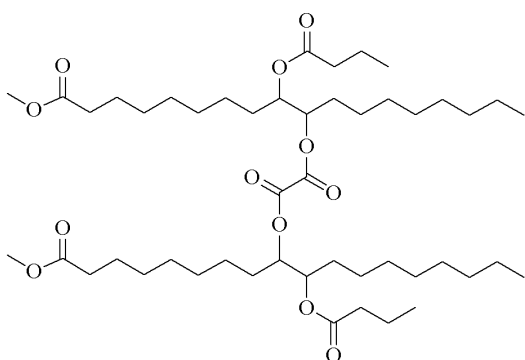
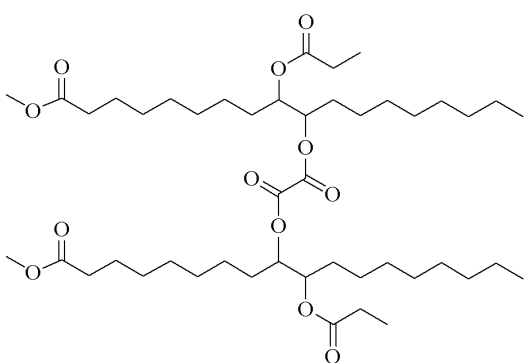
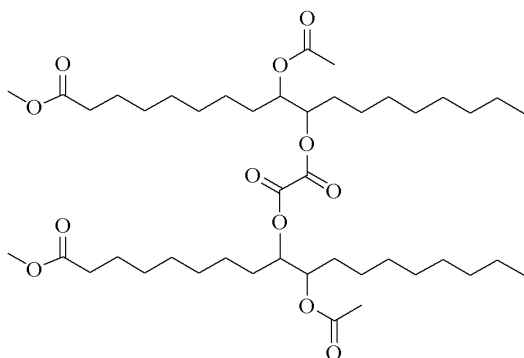


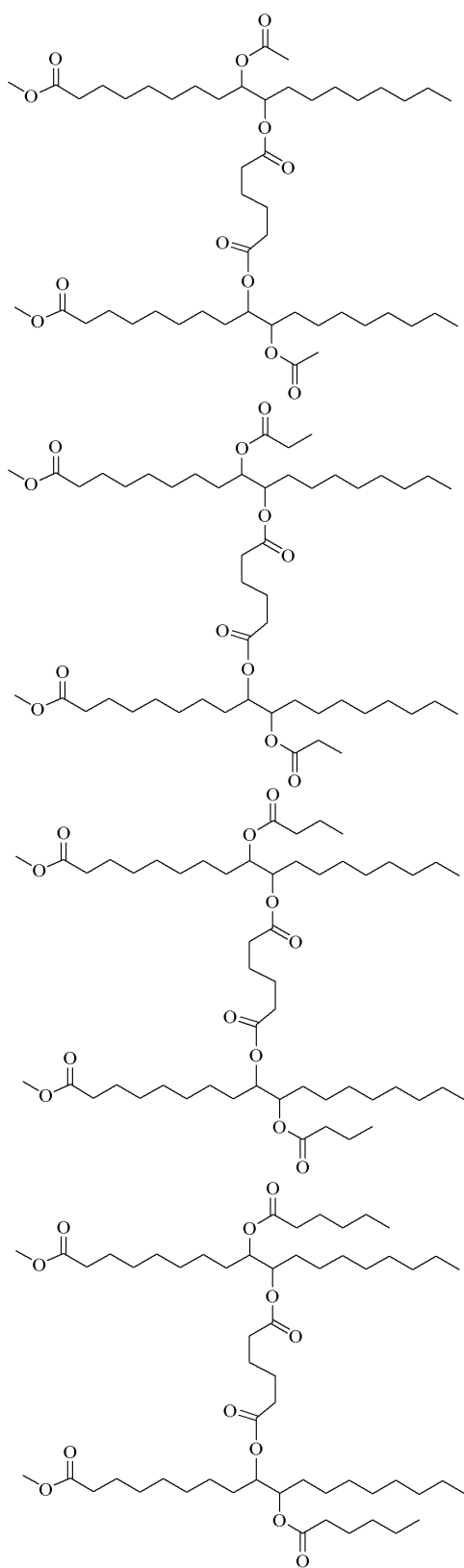


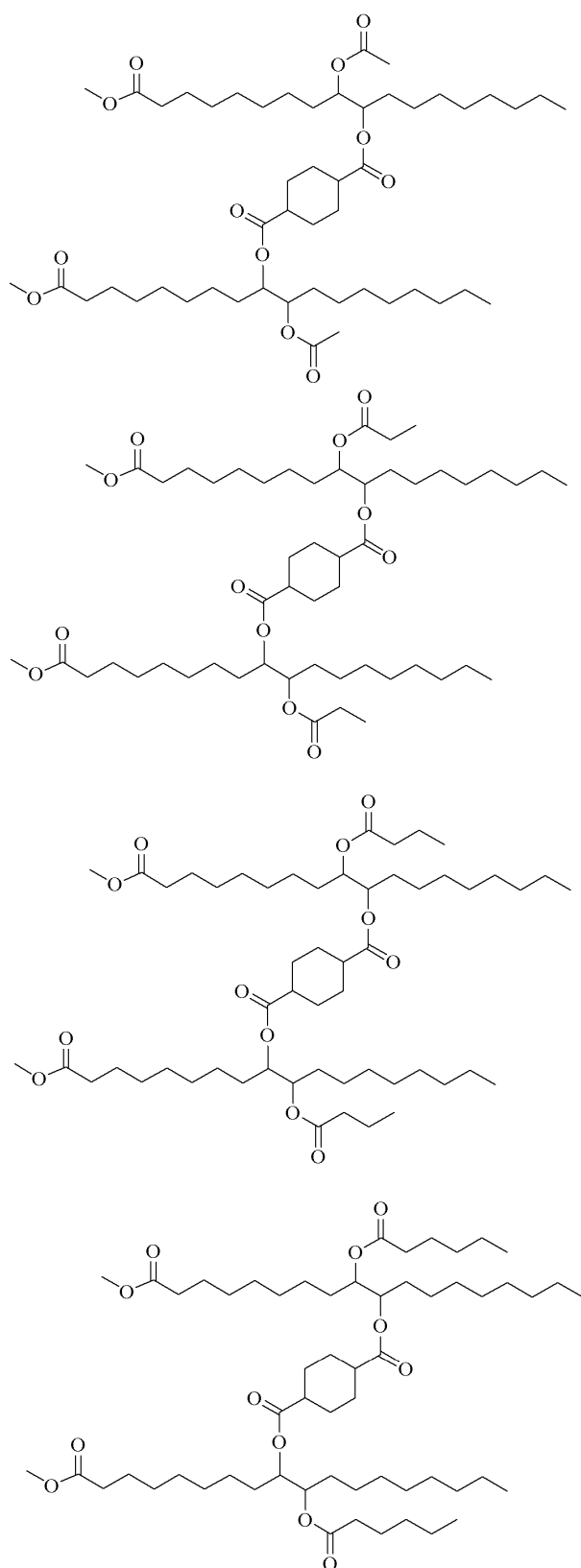


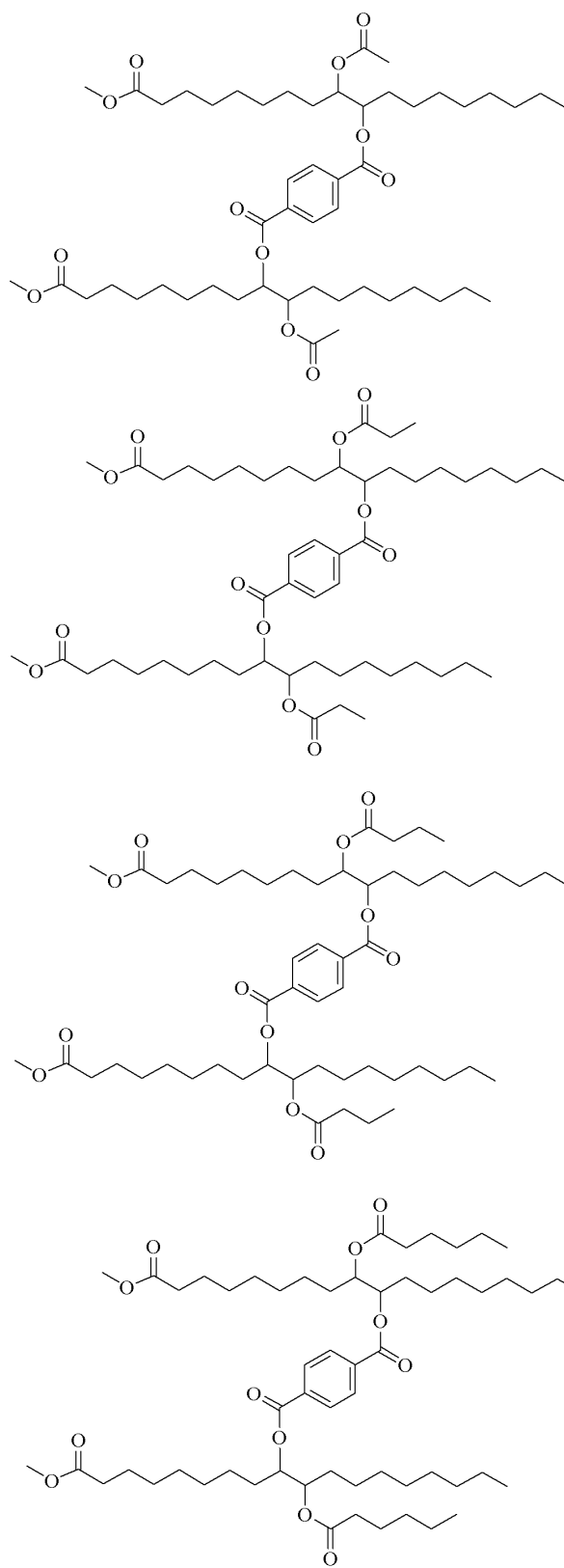






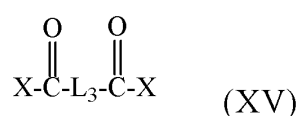
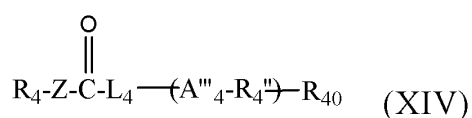






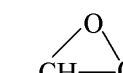
本发明的第三发明提供一种酯类化合物的制备方法，其包括以下步骤，

- (1) 使式(XIV)所示化合物中的至少一个烯键发生环氧化反应，
- (1') 使 R'_{4a} -OH 与第(1)步的产物反应，
- 5 (2) 第(1')步的产物与式(XV)所示化合物发生反应；



- R_4 基团选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基、 $-L_4'-(OH)_n$ 、H(优选选自任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、 $-L_4'-(OH)_n$ 、H，更优选选自任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基、 $-L_4'-(OH)_n$ 、H)，其中的 n 为 1~10 的整数(优选 1~6 之间的整数，更优选 1、2 或 3)， L_4' 基团为 $(n+1)$ 价的 C_{1-15} 直链或支链烷基(优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-10} 直链或支链烷基，更优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-6} 直链或支链烷基，进一步优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-3} 直链或支链烷基)；
- Z 表示 O 原子或 NR_z ， R_z 选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基(优选选自 H、任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基)；
- L_4 基团选自单键、 C_{1-30} 直链或支链亚烷基(优选选自 C_{1-20} 直链或支链亚烷基，更优选选自 C_{1-10} 直链或支链亚烷基)；
- R_4'' 基团彼此相同或不同，各自独立地选自单键、 C_{1-10} 直链或支链亚烷基(优选 C_{1-10} 直链或支链亚烷基、更优选 C_{1-6} 直链或支链亚烷基，更优选 C_{1-3} 直链或支链亚烷基)；
- R_{40} 基团选自 H、 C_{1-10} 烷基(优选任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基、更优选 C_{1-6} 直链或支链烷基，更优选 C_{1-3} 直链或支链烷基)；

各个 A''_4 基团彼此相同或不同，各自独立地选自 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、


 、亚乙基、亚丙基,并且至少一个 A^m₄ 基团选自 —CH=CH—;

R'_{4a} 选自任选取代的 C₁₋₁₀ 烃基、 (优选任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基、 —C—R₇, 更优选 C₁₋₃ 直链或支链烷基、 —C—R₇), R₇ 各自独立地选自 H、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基(优选选自任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基, 更优选选自任选取代的 C₁₋₃ 直链或支链烷基),

L₃ 基团选自单键、C₁₋₃₀ 直链或支链亚烃基(优选单键、C₁₋₂₀ 直链或支链亚烷基、C₃₋₂₀ 亚环烷基、C₆₋₂₀ 亚芳基、C₇₋₁₅ 亚烷基芳基; 更优选单键、C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基、C₅₋₁₀ 亚环烷基、C₆₋₁₀ 亚芳基、C₇₋₁₂ 亚烷基芳基),

X 选自 OH、F、Cl、Br 或 I(优选 OH、Cl 或 Br),

所述任选取代的取代基选自卤素原子、羟基、氨基、C₁₋₆ 直链或支链烷基、C₆₋₁₀ 芳基、C₃₋₁₀ 环烷基。

本发明的一个实施方式中, 式(XIV)所示化合物为选自以下化合物中的一种或多种: 二十烯酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、十六烯酸、十四烯酸、十二烯酸、十一烯酸、十烯酸、辛烯酸、二十烯酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、十六烯酸甲酯、十四烯酸甲酯、十二烯酸甲酯、十一烯酸甲酯、十烯酸甲酯、辛烯酸甲酯。

本发明的一个实施方式中, R'_{4a}-OH 所示化合物为选自以下化合物中的一种或多种: 甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、异丁醇、戊醇、己醇、环己醇、庚醇、辛醇、异辛醇、壬醇、癸醇、十二醇、十四醇、十六醇、十八醇、甲酸、乙酸、丙酸、异丙酸、正丁酸、叔丁酸、异丁酸、戊酸、己酸、庚酸、甲基环己酸、辛酸、异辛酸、苯甲酸、壬酸、癸酸、十二酸、十四酸、十六酸、十八酸。

本发明的一个实施方式中, 式(XV)所示化合物为选自以下化合物中的一种或多种: 乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、环己二甲基酸、壬二酸、癸二酸、十一烷基二酸、十二烷基二酸、十三烷基二酸、十四烷基二酸、十五烷基二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸。

根据本发明的制备方法, 可选地, 使式(XIV)所示化合物与氧化剂发生环氧化反应。所述氧化剂能够使式(XIV)所示化合物中的 —C=C— 转

化为 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C—C}}}\text{—}$ 。所述氧化剂包括有机过氧化物和无机过氧化物, 具体

可以为以下化合物中的一种或多种: 过氧化氢、叔丁基过氧化氢、乙
 5 苯基过氧化氢、异丙苯基过氧化氢。所述式(XIV)所示化合物(以 —C=C—
 计)与氧化剂之间的反应当量比优选为 1: 1~5, 更优选 1: 1~3; 反应
 温度优选为 0~200℃, 更优选 30~100℃。所述环氧化反应的时间以所
 述环氧化反应顺利进行为宜, 一般来说, 反应时间越长越好, 优选
 0.5~24h, 更优选 1~10h。所述式(XIV)所示化合物的环氧化反应可以采
 10 用常规相转移反应, 例如使过氧化氢与甲酸发生原位反应生成过氧酸,
 再与烯键完成氧原子转移反应, 也可以在所述式(XIV)所示化合物的环
 氧化反应中加入催化剂。所述催化剂可以为含钛、钨、钼、铈和铝中
 的一种或多种金属的催化剂和/或酸催化剂, 具体可以选用钛硅材料、
 钨杂多酸盐、含钼配合物、甲基三氧化铈、硫酸铝、硫酸、盐酸、硝
 15 酸或磷酸中的一种和多种。所述催化剂的量优选为式(XIV)所示化合物
 质量的 0.01%~10%。

本发明的一个实施方式中, 所述式(XIV)所示化合物中的烯键发生
 环氧化反应后生成式(XIV)所示化合物的环氧化产物。所述式(XIV)所示
 化合物的环氧化产物可以提纯后进行下一步反应, 也可以不经提纯直
 20 接进行下一步反应。

本发明的一个实施方式中, 使式(XIV)所示化合物的环氧化产物(以
 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C—C}}}\text{—}$ 的量计)与 $\text{R}'_{4a}\text{—OH}$ (以 —OH 量计)所示化合物之间的反应摩尔当
 量比为 1: 0.5~100(优选 1: 1~10); 反应温度为 0~200℃(优选 40~150
 25 ℃)。所述反应的时间以所述反应顺利进行为宜, 一般来说, 反应时间
 越长越好, 优选 1~24 小时, 更优选 2~10 小时。

本发明的一个实施方式中, 在所述式(XIV)所示化合物的环氧化产
 物与 $\text{R}'_{4a}\text{—OH}$ 所示化合物的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。所述催化剂可以为无机酸、有机酸、固体酸、
 杂多酸、酸性离子液体、酸性树脂、酸性分子筛、金属氯化物和金属
 30 氧化物中的一种或多种, 例如可以选用硫酸、高氯酸、 AlCl_3 、氯化锡、

正丁基氧化锡、二丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂、磷钨杂多酸、酸性离子液体和酸性分子筛中的一种或多种，优选高氯酸、氯化锡、正丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂和磷钨杂多酸中的一种或多种。所述催化剂的加入量优选所述式(XIV)所示化合物质量的 0.1%~10%所

5 述催化剂的加入量优选所述式(XIV)所示化合物质量的 0.1%~10%。

本发明的一个实施方式中，所述式(XIV)所示化合物的环氧化产物与 R'_{4a} -OH 所示化合物的反应产物可以提纯后进行下一步反应，也可以不经提纯直接进行下一步反应。

本发明的一个实施方式中，所述式(XV)所示化合物与步骤(1')反应

10 产物之间的摩尔比为 1: 1~10(优选 1: 1~6)；反应温度为 50~300℃(优选 70~280℃)，在所述式(XV)所示化合物与步骤(1')反应产物的反应中加入催化剂(所述催化剂优选选自硫酸、高氯酸、 $AlCl_3$ 、氯化锡、正丁基氧化锡、二丁基氧化锡、硫酸氢钠、对甲苯磺酸、酸性树脂、磷钨杂多酸、酸性离子液体和酸性分子筛中的一种或多种，更优选硫酸、

15 硫酸氢钠、氯化锡、正丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂和磷钨杂多酸中的一种或多种)。

本发明的一个实施方式中，在所述各个反应中可以加入溶剂，也可以不加入溶剂，优选加入溶剂。所述溶剂优选烃类溶剂，优选烷烃、芳烃和醚中的一种或多种，更优选烷烃溶剂，例如可以选用己烷、庚

20 烷、辛烷、壬烷、癸烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷、环癸烷、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、丙苯、乙醚、丙醚、异丙醚和丁醚中的一种或多种。所述溶剂的加入量以促进反应顺利进行为宜，并没有特别的限定。所述溶剂可以通过公知方法除去，例如蒸馏、精馏等方法，并没有特别的限定。

25 本发明的一个实施方式中，利用溶剂对反应产物进行洗涤、提纯操作，可以进行洗涤的溶剂优选烃类溶剂。所述溶剂可通过干燥、蒸发、蒸馏等常规技术手段去除。

本发明的一个实施方式中，所述各个反应可以在反应釜、固定床、流动床、微通道反应器等连续或间歇的反应设备中进行。

30 第四发明

本发明的第四发明提供一种润滑油组合物，所述润滑油组合物包括本发明上述的酯类化合物或按照本发明的方法制得的酯类化合物以及润滑油基础油。其中所述酯类化合物占所述润滑油组合物的质量分

数是 0.001%~100%，优选 0.005%~90%，更优选 0.01%~50%，进一步可选 0.05%~30%，进一步可选 0.1%~25%，进一步可选 0.5%~20%。

根据本发明，所述润滑油组合物还可以包含其它组分。作为所述其它组分，比如可以举出本领域在润滑油组合物中允许添加的各种添加剂，具体比如可以举出酚类、胺类或硫磷型抗氧化剂，羧酸盐、磺酸盐或烷基酚盐清净剂，丁二酰亚胺型无灰分散剂，聚酯、聚烯烃或烷基萘型降凝剂，甲基丙烯酸酯共聚物、乙丙共聚物、聚异丁烯、氢化苯乙烯/丁二烯共聚物型粘度指数改进剂，硫/磷型摩擦改进剂，含硫/磷、硼酸型极压剂，或者硅型、非硅型抗泡剂等。这些添加剂的种类和用量为本领域技术人员所公知，在此不作赘述。这些添加剂可以单独使用一种，或者以任意的比例组合使用多种。

本发明的第四发明提供所述的本发明上述的酯类化合物或按照本发明的方法制得的酯类化合物用作润滑油基础油、粘度指数改进剂、抗磨剂和/或减摩剂、摩擦性能改进剂中的一种或多种用途。

15 本发明的酯类化合物的黏温、低温、抗氧化、减摩等性能优异。

本发明的酯类化合物作为基础油具有优异的黏温性能和低温性能，作为粘度指数改进剂具有优异的黏温性能和低温性能，作为抗磨剂能够显著降低基础油的磨斑直径，作为摩擦改进剂能够显著降低基础油的摩擦系数。另外，本发明的酯类化合物的抗氧化性优异。

20 应予说明，根据本发明的制备方法制得的酯类化合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。对于不同结构化合物的混合物，有时可以将其分离为单一结构的化合物，有时也可以将所述不同结构化合物的混合物直接使用，而不必将其分离为单一结构的化合物。

25

实施例

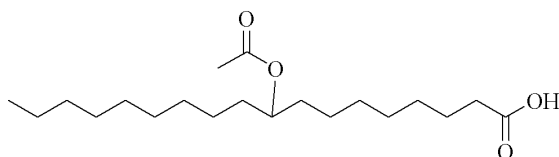
为了更好的理解本发明，以下结合实施例进一步阐述本发明的内容，但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

实施例 I-1：异构酸 I-A 的制备

30 反应在装有通气口、搅拌器和热电偶的高压反应釜中进行。将 565g 油酸逐渐泵送至装有 1200g 乙酸、10g 浓度为 70% 的高氯酸的反应釜中，在 70℃ 反应 24 小时，停止加热，反应结束，采用蒸馏的方式将剩余乙

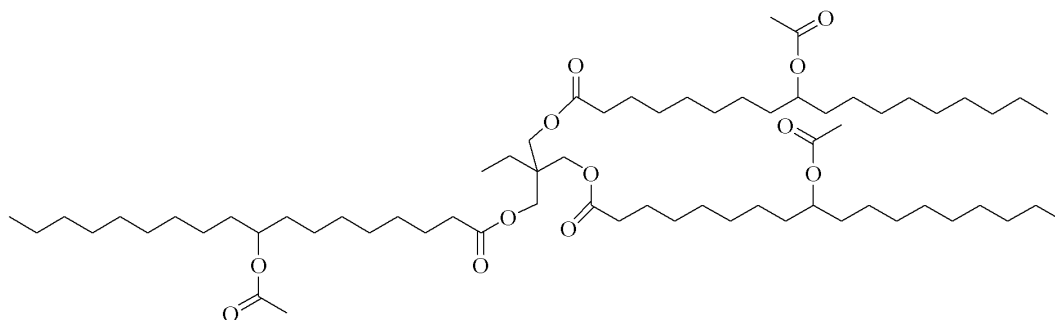
酸切除，冷却至室温，经碱洗、水洗和有机相用 pH=3.7 的磷酸二氢钾洗涤三次，经无水硫酸钠干燥、过滤等处理后，经分子蒸馏切除未反应的油酸，得到乙酸-油酸的加成产物异构酸 I-A，经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。

5



实施例 I-2: 酯类化合物 I-A-1 的制备

将 171g 异构酸 I-A、22g 三羟甲基丙烷和 1.8g 对甲苯磺酸催化剂及携水剂(90~120℃ 石油醚)加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中，加热至回流温度，利用分水器收集反应过程产生的 H_2O ，待实际出水量与理论值相同，停止反应。粗产物经碱洗除催化剂，水洗至中性后，脱除反应溶剂得到酯类化合物 I-A-1。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。

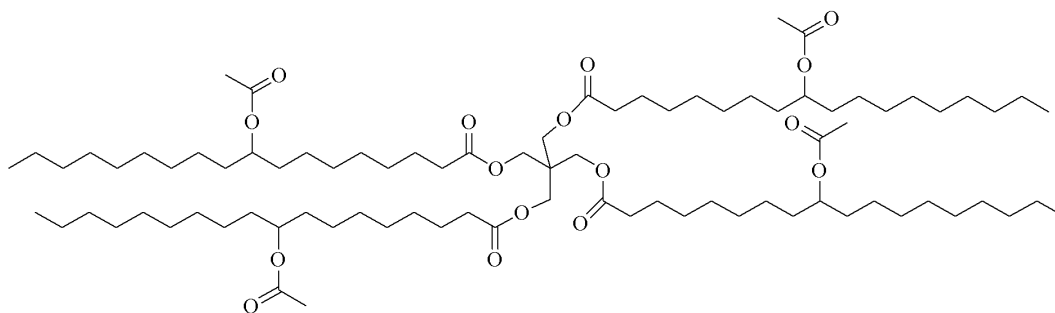


15

实施例 I-3: 酯类化合物 I-A-2 的制备

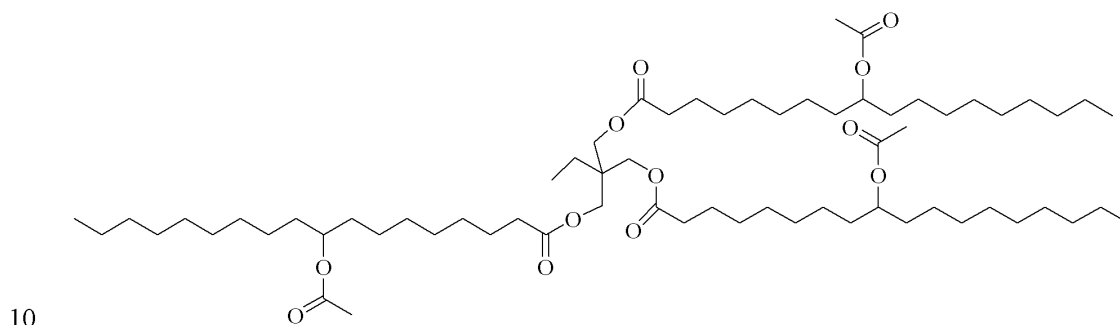
将 171g 异构酸 I-A、17g 季戊四醇和 1.8g 对甲苯磺酸催化剂及携水剂(90~120℃ 石油醚)加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中，加热至回流温度，利用分水器收集反应过程产生的 H_2O ，待实际出水量与理论值相同，停止反应。粗产物经碱洗除催化剂，水洗至中性后，脱除反应溶剂得到酯类化合物 I-A-2。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。

20



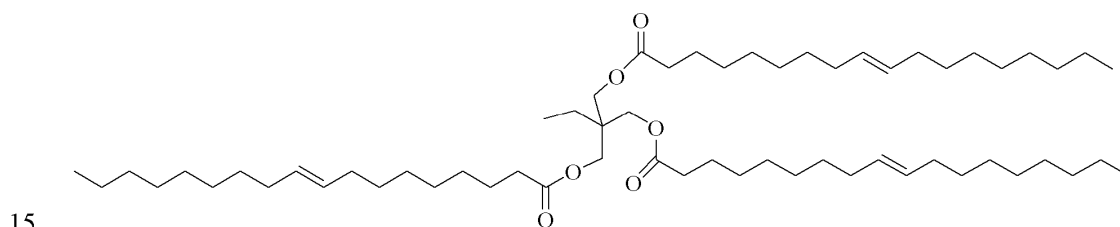
实施例 I-4: 酯类化合物 I-A-3 的制备

将 67g 三羟甲基丙烷和 0.5g 对甲苯磺酸催化剂及携水剂甲苯加入
5 到 500mL 三口玻璃烧瓶中, 加热至回流温度, 在 3h 内将 85g 异构酸
I-A 逐渐滴加至三口瓶中, 利用分水器收集反应过程产生的 H₂O, 待实
际出水量与理论值相同, 停止反应, 蒸馏去除过量三羟甲基丙烷。粗
产物经碱洗除催化剂, 水洗至中性后, 脱除反应溶剂得到酯类化合物
I-A-3。经 ¹H-NMR 确认, 存在以下结构。



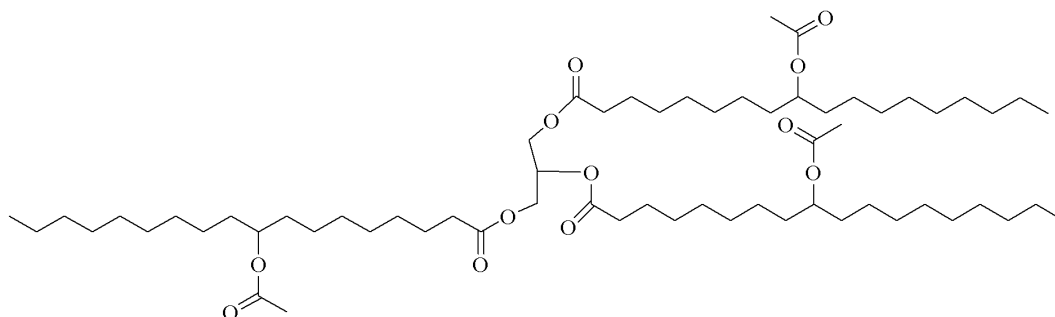
对比例 I-1: 酯类化合物 I-D-1 的制备

除将异构酸 A 替换为等摩尔的油酸外, I-D-1 的制备方法与实施例
I-2 相同。经 ¹H-NMR 确认, 存在以下结构。



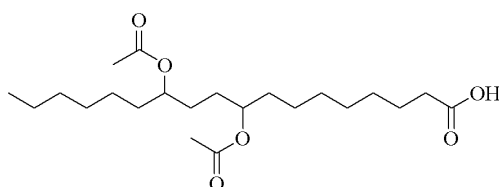
对比例 I-2: 酯类化合物 I-D-2 的制备

除将三羟甲基丙烷替换为等摩尔的丙三醇外，I-D-2 的制备方法与实施例 I-2 相同。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。



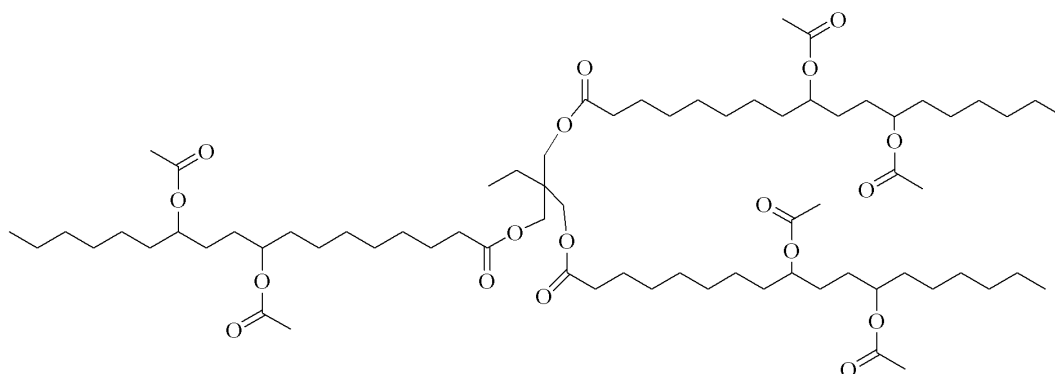
5 实施例 I-5: 异构酸 I-B 的制备

反应在装有通气口、搅拌器和热电偶的高压反应釜中进行。将 560g 亚油酸逐渐泵送至装有 1800g 乙酸、10g 浓度为 70% 的高氯酸的反应釜中，在 70℃ 反应 18 小时，停止加热，反应结束，采用蒸馏的方式将剩余乙酸切除，冷却至室温，经碱洗、水洗和有机相用 $\text{Ph}=3.7$ 的磷酸二氢钾洗涤三次，经无水硫酸钠干燥、过滤处理后，经分子蒸馏切除未反应的亚油酸，得到乙酸-亚油酸的加成产物异构酸 I-B，经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。



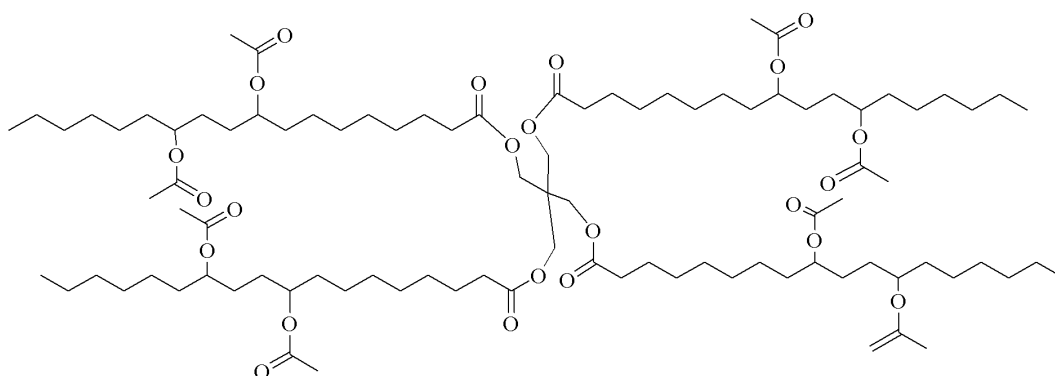
15 实施例 I-6: 酯类化合物 I-B-1 的制备

将 201g 异构酸 I-B、22g 三羟甲基丙烷和 3.2g 对甲苯磺酸催化剂及携水剂(90~120℃ 石油醚)加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中，加热至回流温度，利用分水器收集反应过程产生的 H_2O ，待实际出水量与理论值相同，停止反应。粗产物经碱洗除催化剂，水洗至中性后，脱除反应溶剂得到酯类化合物 I-B-1。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。



实施例 I-7: 酯类化合物 I-B-2 的制备

将 121g 异构酸 I-B、10g 季戊四醇和 2.5g 对甲苯磺酸催化剂及携水剂(90~120℃石油醚)加入到 250mL 三口玻璃烧瓶中, 加热至回流温度, 利用分水器收集反应过程产生的 H₂O, 待实际出水量与理论值相同, 停止反应。粗产物经碱洗除催化剂, 水洗至中性后, 脱除反应溶剂得到酯类化合物 I-B-2。经 ¹H-NMR 确认, 存在以下结构。

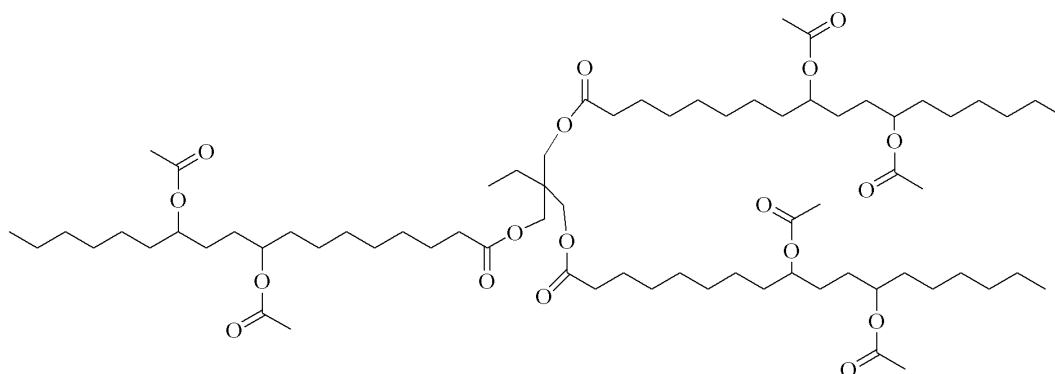


10

实施例 I-8: 酯类化合物 I-B-3 的制备

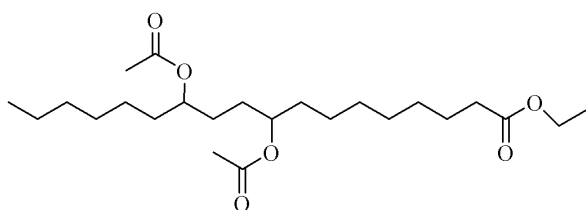
将 134g 三羟甲基丙烷和 2g 对甲苯磺酸催化剂及携水剂甲苯加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中, 加热至回流温度, 在 5h 内将 201g 异构酸 I-B 逐渐滴加至三口瓶中, 利用分水器收集反应过程产生的 H₂O, 待实际出水量与理论值相同, 停止反应, 蒸馏去除过量三羟甲基丙烷。粗产物经碱洗除催化剂, 水洗至中性后, 脱除反应溶剂得到酯类化合物 I-B-3。经 ¹H-NMR 确认, 存在以下结构。

15



对比例 I-3: 酯类化合物 I-DM-1 的制备

除将三羟甲基丙烷替换为等摩尔的乙醇外, I-DM-1 的制备方法与
5 实施例 I-6 相同, 得到酯类化合物 I-DM-1。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认, 存在以下结构。



考察酯类化合物 I-A-1 至 I-A-3、I-B-1 至 I-B-2、I-D-1、I-D-2 的理
10 化性能, 测定方法为 GB/T 265 石油产品运动粘度测定法和动力粘度计
算法, GB/T1995 石油产品粘度指数计算方法, GB/T 3535 石油产品倾
点测定法, SH/T0074 汽油机油薄层吸氧氧化安定性测试法, 测定结果
见表 I-1。

15 表 I-1

样品	运动粘度/(mm ² /s)		粘度指 数	倾点/℃	氧化诱导期 /min
	40℃	100℃			
I-A-1	59	11.2	189	-48	220
I-A-2	78	13.7	183	-36	215
I-A-3	33	6.3	150	-51	203
I-D-1	50	9.5	177	-30	140
I-D-2	49	9.8	191	-27	176

I-B-1	79	13.5	175	-42	198
I-B-2	90	15.1	179	-39	203

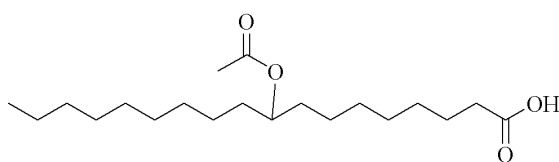
考察酯类化合物 I-A-3、I-B-3、I-DM-1 的抗磨性能, 测定方法为 SH/T0762 润滑油摩擦系数测定法(四球法), 测定结果见表 I-2。

5 表 I-2

样品	钢球磨斑直径/ μm
I-A-3	331
I-B-3	285
I-DM-1	585

实施例 II-1: 异构酸 II-A 的制备

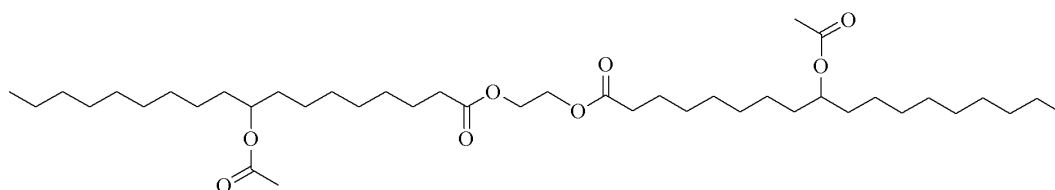
反应在装有通气口、搅拌器、热电偶和的高压反应釜中进行。将 565g 油酸逐渐泵送至装有 1000g 乙酸、10g 浓度为 70% 的高氯酸的反
10 反应釜中, 在 70℃ 反应 24 小时, 停止加热, 反应结束, 采用蒸馏的方式将剩余乙酸切除, 冷却至室温, 经碱洗、水洗和有机相用 pH=3.7 的磷酸二氢钾洗涤三次, 经无水硫酸钠干燥、过滤等处理后, 经分子蒸馏切除未反应的油酸, 得到乙酸-油酸的加成产物异构酸 II-A, 经 $^1\text{H-NMR}$ 确认, 存在以下结构。



15

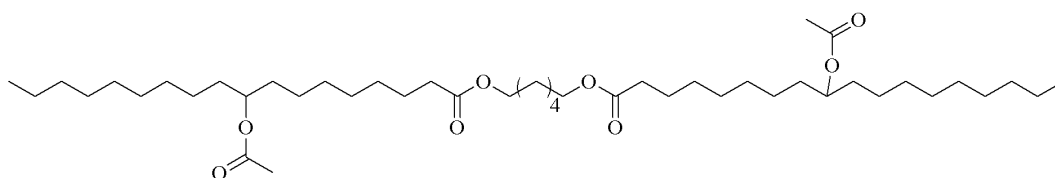
实施例 II-2: 酯类化合物 II-A-1 的制备

将 171g 异构酸 II-A、15.5g 乙二醇和 1.3g 浓硫酸催化剂及携水剂 (90~120℃ 石油醚) 加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中, 加热至回流温度,
20 利用分水器收集反应过程产生的 H_2O , 待实际出水量与理论值相同, 停止反应。粗产物经碱洗除催化剂, 水洗至中性后, 脱除反应溶剂得到酯类化合物 II-A-1。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认, 存在以下结构。



实施例 II-3: 酯类化合物 II-A-2 的制备

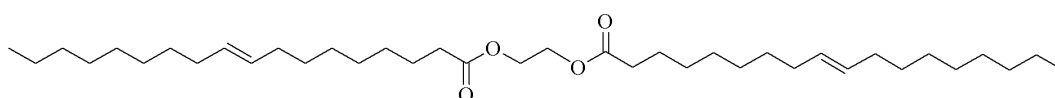
将 171g 异构酸 II-A、30g 己二醇和 2g 浓硫酸催化剂及携水剂
5 (90~120℃石油醚)加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中, 加热至回流温度, 利用分水器收集反应过程产生的 H_2O , 待实际出水量与理论值相同, 停止反应。粗产物经碱洗除催化剂, 水洗至中性后, 脱除反应溶剂得到酯类化合物 II-A-2。经 1H -NMR 确认, 存在以下结构。



10

对比例 II-1: 酯类化合物 II-D-1 的制备

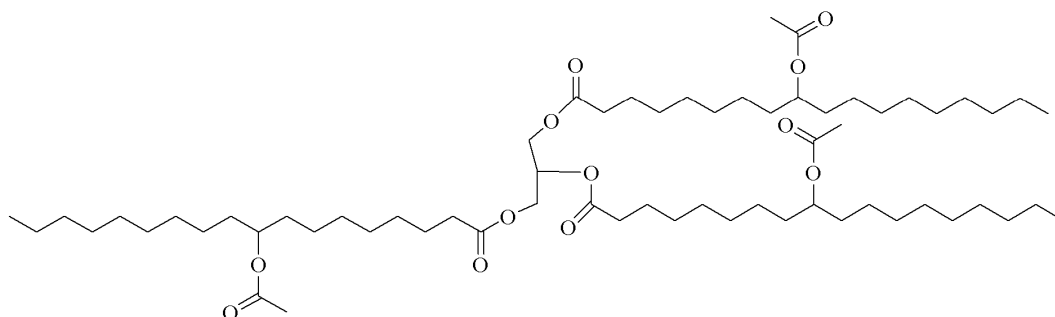
除将异构酸 II-A 替换为等摩尔的油酸外, II-D-1 的制备方法与实
施例 II-2 相同, 得到酯类化合物 II-D-1。经 1H -NMR 确认, 存在以下
结构。



15

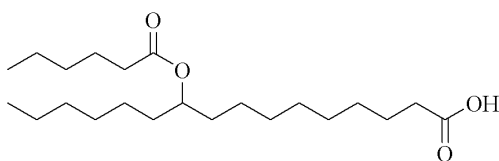
对比例 II-2: 酯类化合物 II-D-2 的制备

除将乙二醇替换为等摩尔的丙三醇外, II-D-2 的制备方法与实施
例 II-2 相同, 得到酯类化合物 II-D-2。经 1H -NMR 确认, 存在以下结构。

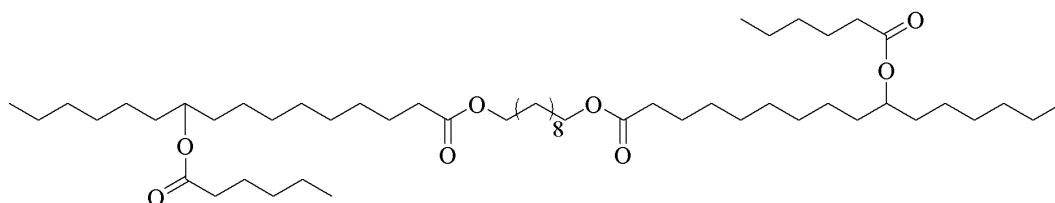


20

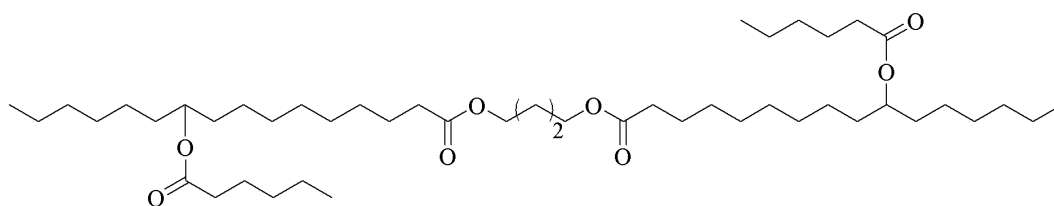
在固定床反应器中装有 10g HCl 洗涤处理过的强酸性离子交换树脂, 反应器温度控制在 60°C, 将称量好的十六碳烯酸、己酸(摩尔比 1: 20)进行预热至相同温度后泵送至反应器中, 空速为 0.4h⁻¹, 收集流出产物, 经初步蒸馏脱除剩余己酸, 并进一步通过分子蒸馏切除未反应的十六碳烯酸, 得到己酸-十六碳烯酸的加成产物异构酸 II-B, 经 ¹H-NMR 确认, 存在以下结构。



将 370g 异构酸 II-B、90g 癸二醇和 3g 浓硫酸催化剂及携水剂 (90~120℃ 石油醚) 加入到 1000mL 三口玻璃烧瓶中, 加热至回流温度, 利用分水器收集反应过程产生的 H_2O , 待实际出水量与理论值相同, 15 停止反应。粗产物经碱洗除催化剂, 水洗至中性后, 脱除反应溶剂得到酯类化合物 II-B-1。经 1H -NMR 确认, 存在以下结构。

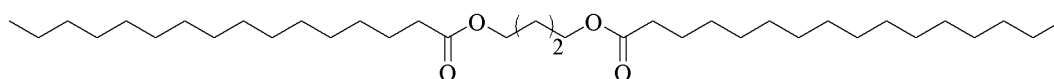


将 370g 异构酸 II-B、45g 丁二醇和 3g 浓硫酸催化剂及携水剂
20 (90~120℃石油醚)加入到 1000mL 三口玻璃烧瓶中，加热至回流温度，
利用分水器收集反应过程产生的 H₂O，待实际出水量与理论值相同，
停止反应。粗产物经碱洗除催化剂，水洗至中性后，脱除反应溶剂得
到酯类化合物 II-B-2。经 ¹H-NMR 确认，存在以下结构。



对比例 II-3: 酯类化合物 II-D-3 的制备

除将异构酸 II-B 替换为等摩尔的棕榈酸外, II-D-3 的制备方法同
5 实施例 II-6 相同, 得到酯类化合物 II-D-3。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认, 存在以下结构。



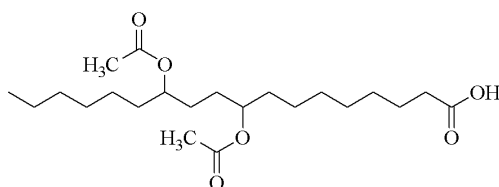
考察酯类化合物 II-A-1、II-A-2、II-D-1、II-D-2、II-B-1、II-B-2、
10 II-D-3 的理化性能, 测定方法为 GB/T 265 石油产品运动粘度测定法和
动力粘度计算法, GB/T1995 石油产品粘度指数计算方法, GB/T 3535
石油产品倾点测定法, SH/T0074 汽油机油薄层吸氧氧化安定性测试法,
SH/T0762 润滑油摩擦系数测定法(四球法), 测定结果见表 II-1。

表 II-1

样品	运动粘度/(mm ² /s)		粘度指数	倾点/℃	氧化诱导期/min
	40℃	100℃			
II-A-1	31	6.0	143	-51	223
II-A-2	33	6.3	150	-51	233
II-D-1	27	5.7	159	-27	114
II-D-2	49	9.8	191	-27	176
II-B-1	46	7.9	143	-54	214
II-B-2	35	6.4	136	-60	219
II-D-3	28	5.8	163	15	268

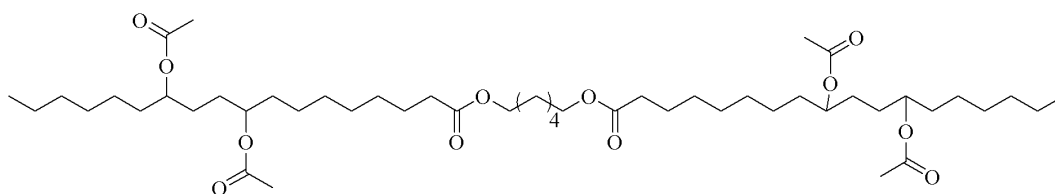
实施例 II-7: 异构酸 II-C 的制备

反应在装有通气口、搅拌器和热电偶的高压反应釜中进行。将 280g 亚油酸逐渐泵送至装有 600g 乙酸、5g 浓度为 70% 的高氯酸的反应釜中，在 70℃ 反应 18 小时，停止加热，反应结束，采用蒸馏的方式将剩余乙酸切除，冷却至室温，经碱洗、水洗和有机相用 pH=3.7 的磷酸二氢钾洗涤三次，无水硫酸钠干燥、过滤处理，最后经分子蒸馏切除未反应的亚油酸，得到乙酸-亚油酸的加成产物异构酸 II-C，经 ¹H-NMR 确认，存在以下结构。



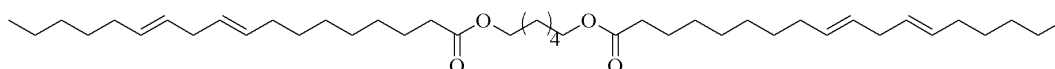
实施例 II-8: 酯类化合物 II-C-1 的制备

将 81g 异构酸 II-C、12g 己二醇和 1.4g 浓硫酸催化剂及携水剂 (90~120℃ 石油醚) 加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中，加热至回流温度，利用分水器收集反应过程产生的 H₂O，待实际出水量与理论值相同，停止反应。粗产物经碱洗除催化剂，水洗至中性后，脱除反应溶剂得到酯类化合物 II-C-1。经 ¹H-NMR 确认，存在以下结构。



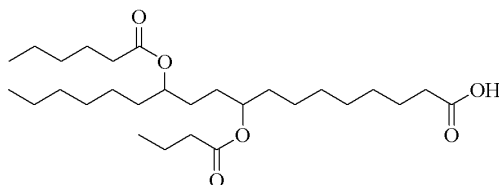
对比例 II-4: 酯类化合物 II-D-4 的制备

除将异构酸 II-C 替换为等摩尔的亚油酸外, II-D-4 的制备方法
5 实施例 II-8 相同, 得到酯类化合物 II-D-4。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认, 存在以下结构。



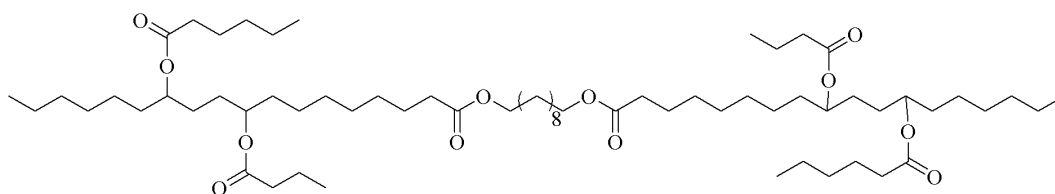
实施例 II-9: 异构酸 II-E 的制备

10 在固定床反应器中装有 10g HCl 洗涤处理过的强酸性离子交换树脂, 反应器温度控制在 65°C , 将称量好的亚油酸、己酸、丁酸(摩尔比 1:5:5)预热至相同温度后泵送至反应器中, 空速为 0.3h^{-1} , 收集流出产物, 经初步蒸馏脱除剩余己酸和丁酸, 并进一步通过分子蒸馏切除未反应的亚油酸, 得到己酸/丁酸-油酸的加成产物异构酸 II-E, 经 $^1\text{H-NMR}$
15 确认, 存在以下结构。



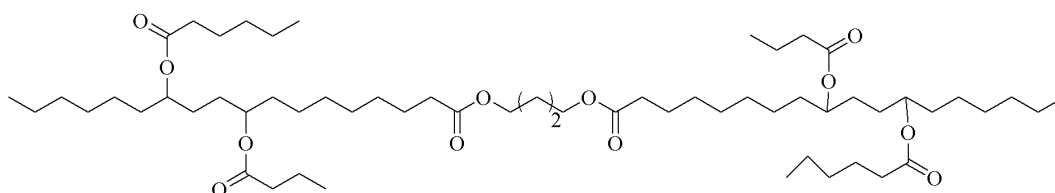
实施例 II-10: 酯类化合物 II-E-1 的制备

20 将 242g 异构酸 II-E、44g 癸二醇和 4.5g 浓硫酸催化剂及携水剂 (90~120 $^\circ\text{C}$ 石油醚) 加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中, 加热至回流温度, 利用分水器收集反应过程产生的 H_2O , 待实际出水量与理论值相同, 停止反应。粗产物经碱洗除催化剂, 水洗至中性后, 脱除反应溶剂得到酯类化合物 II-E-1。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认, 存在以下结构。



实施例 II-11: 酯类化合物 II-E-2 的制备

将 242g 异构酸 II-E、22.5g 丁二醇和 4.4g 浓硫酸催化剂及携水剂
5 (90~120℃ 石油醚) 加入到 1000mL 三口玻璃烧瓶中, 加热至回流温度, 利用分水器收集反应过程产生的 H_2O , 待实际出水量与理论值相同, 停止反应。粗产物经碱洗除催化剂, 水洗至中性后, 脱除反应溶剂得到酯类化合物 II-E-2。经 1H -NMR 确认, 存在以下结构。



10

考察酯类化合物 II-C-1、II-D-4、II-E-1、II-E-2 的理化性能, 测定结果见表 II-2。测定方法与表 II-1 中的测定方法相同。

表 II-2

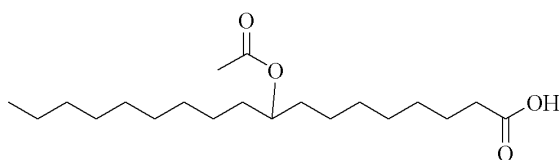
样品	运动粘度/(mm^2/s)		粘度指数	倾点/ $^{\circ}C$	氧化诱导期/min
	40 $^{\circ}C$	100 $^{\circ}C$			
II-C-3	36	6.6	145	-57	218
II-D-4	50	9.5	177	-30	140
II-E-1	51	8.4	139	-54	224
II-E-2	38	6.7	133	<-60	209

15

实施例 III-1: 制备异构酸 III-A

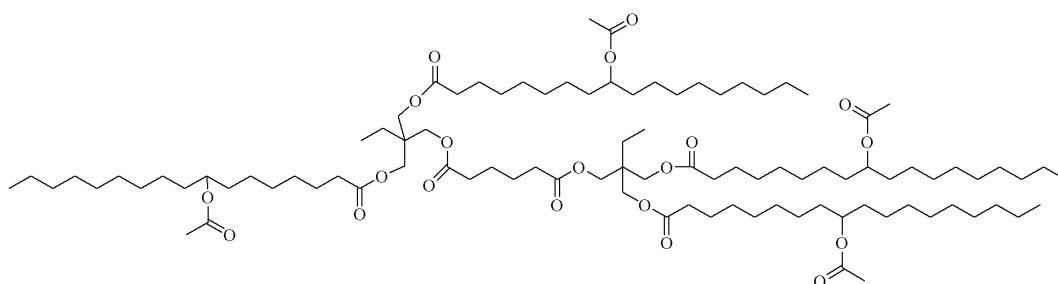
反应在装有通气口、搅拌器、热电偶的高压反应釜中进行。将 565g 油酸逐渐泵送至装有 1000g 乙酸、10g 浓度为 70% 的高氯酸的反应釜中, 在 70 $^{\circ}C$ 反应 24 小时, 停止加热, 反应结束, 采用蒸馏的方式将剩余乙
20 酸切除, 冷却至室温, 经碱洗、水洗和有机相用 pH=3.7 的磷酸二氢钾

洗涤三次，经无水硫酸钠干燥、过滤处理后，经分子蒸馏切除未反应的油酸，得到乙酸-油酸的加成产物异构酸 III-A，经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。



5 实施例 III-2: 制备酯类化合物 III-A-1

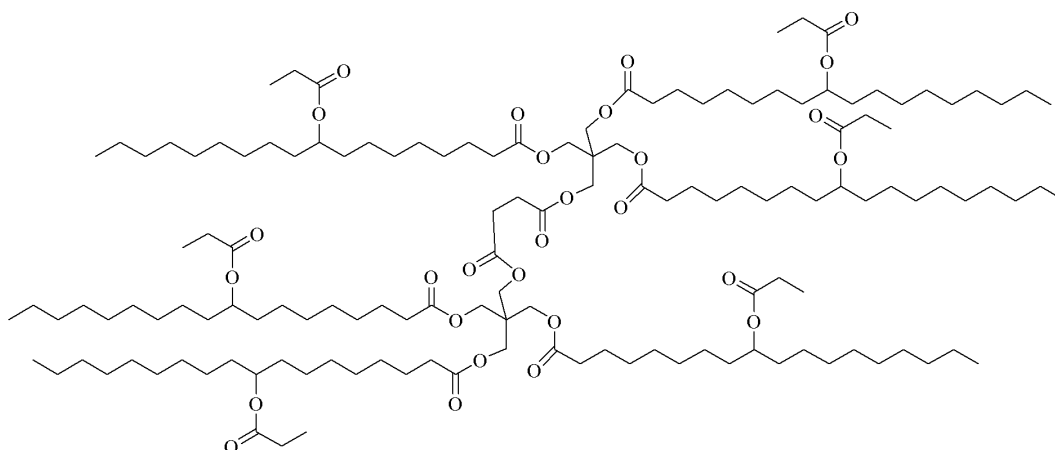
将 29.2g 己二酸、53.6g 三羟甲基丙烷和 0.3g 浓硫酸催化剂及携水剂(90~120℃石油醚)加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中,加热至回流温度,利用分水器收集反应过程产生的 H_2O ,待实际出水量与理论值相同,停止反应,得到复合多羟基化合物。粗产物不经处理,加入 274g 异构酸 III-A,加热至回流温度,利用分水器收集反应过程产生的 H_2O ,待实际出水量与理论值相同,停止反应。经碱洗除催化剂,水洗至中性后,脱除反应溶剂得到复合酯类化合物 III-A-1。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认,存在以下结构。



15

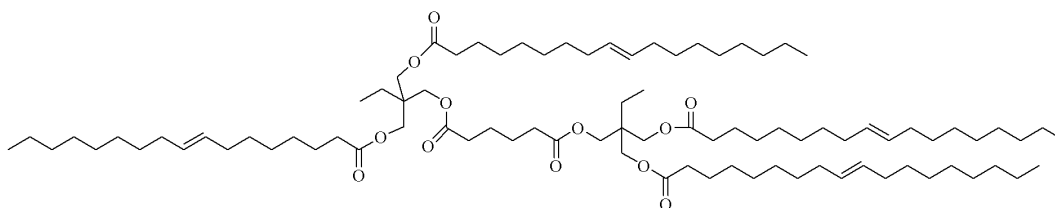
实施例 III-3: 制备酯类化合物 III-A-2

将 23.6g 丁二酸、40.8g 季戊四醇和 0.3g 浓硫酸催化剂及携水剂(90~120℃石油醚)加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中,加热至回流温度,利用分水器收集反应过程产生的 H_2O ,待实际出水量与理论值相同,停止反应,得到复合多羟基化合物。粗产物不经处理,加入 272g 异构酸 III-A,加热至回流温度,利用分水器收集反应过程产生的 H_2O ,待实际出水量与理论值相同,停止反应。经碱洗除催化剂、水洗至中性后,脱除反应溶剂得到复合酯类化合物 III-A-2。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认,存在以下结构。



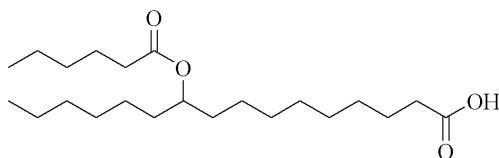
对比例 III-1: 制备酯类化合物 III-D-1

除将异构酸 III-A 替换为等摩尔的油酸外，酯类化合物 III-D-1 的
5 制备方法与实施例 III-2 相同，得到酯类化合物 III-D-1。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。



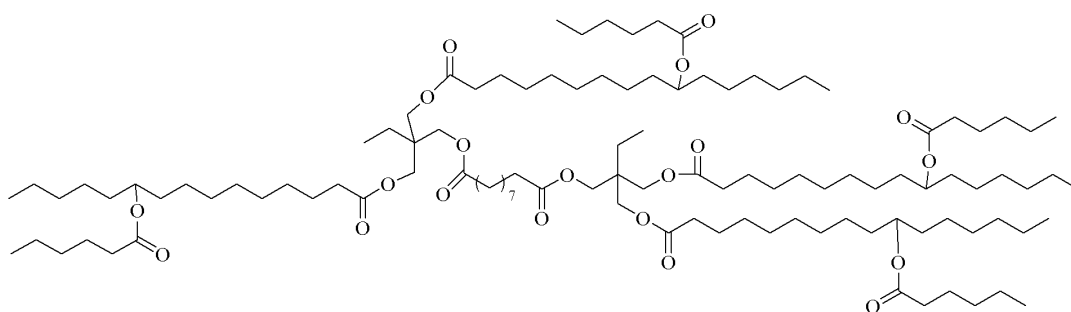
实施例 III-4: 制备异构酸 III-B

10 在固定床反应器中装有 10g 经 HCl 洗涤过的强酸性离子交换树脂，
反应器温度控制在 60°C ，将称量好的十六碳烯酸、己酸(摩尔比 1: 20)
进行预热至相同温度后泵送至反应器中，空速为 0.4h^{-1} ，收集流出产物，
经初步蒸馏脱除剩余己酸，并进一步通过分子蒸馏切除未反应的油酸，
得到己酸-油酸的加成产物异构酸 III-B，经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结
15 构。



实施例 III-5: 制备酯类化合物 III-B-1

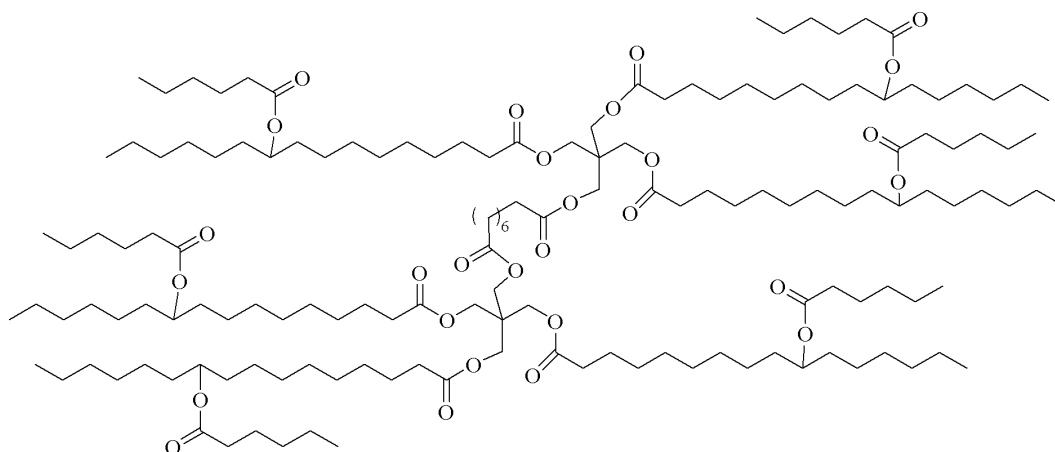
- 将 40.4 癸二酸、33.5g 三羟甲基丙烷和 0.5g 浓硫酸催化剂及携水剂(90~120℃石油醚)加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中,加热至回流温度,利用分水器收集反应过程产生的 H₂O,待实际出水量与理论值相同,
- 5 停止反应,得到复合多羟基化合物。粗产物不经处理,加入 129.5g 异构酸 III-B,加热至回流温度,利用分水器收集反应过程产生的 H₂O,待实际出水量与理论值相同,停止反应。经碱洗除催化剂、水洗至中性后,脱除反应溶剂得到复合酯类化合物 III-B-1。经 ¹H-NMR 确认,存在以下结构。



10

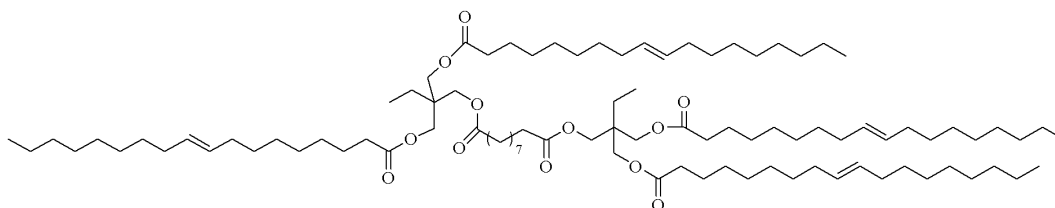
实施例 III-6: 制备酯类化合物 III-B-2

- 将 37.6 壬二酸和 27.2g 季戊四醇和 0.2g 浓硫酸催化剂及携水剂(90~120℃石油醚)加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中,加热至回流温度,利用分水器收集反应过程产生的 H₂O,待实际出水量与理论值相同,
- 15 停止反应,得到复合多羟基化合物。粗产物不经处理,加入 162g 异构酸 III-B,加热至回流温度,利用分水器收集反应过程产生的 H₂O,待实际出水量与理论值相同,停止反应。经碱洗除催化剂,水洗至中性后,脱除反应溶剂得到复合酯类化合物 III-B-2。经 ¹H-NMR 确认,存在以下结构。
- 20



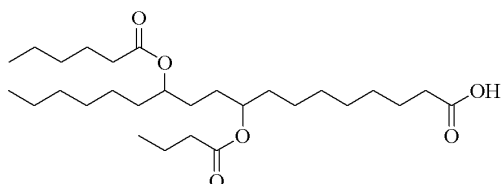
对比例 III-2: 制备酯类化合物 III-D-2

除将异构酸 III-B 替换为等摩尔的油酸外, 酯类化合物 III-D-2 的
5 制备方法与实施例 III-5 相同, 得到酯类化合物 III-D-2。经 $^1\text{H-NMR}$ 确
认, 存在以下结构。



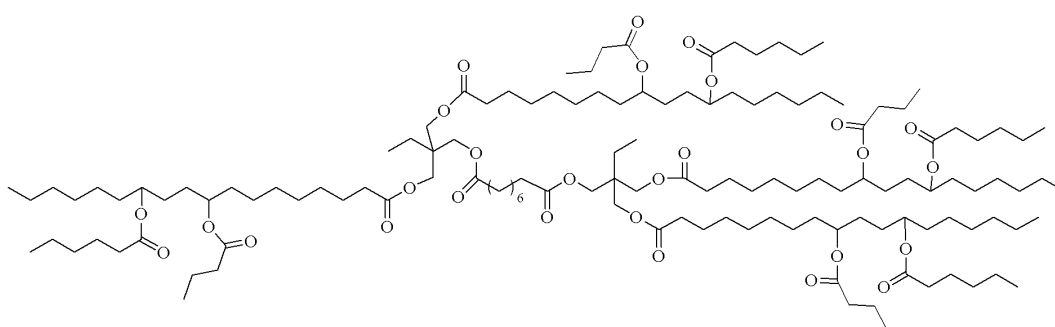
实施例 III-7: 制备异构酸 III-E

10 在固定床反应器中装有 10g 经 HCl 洗涤过的强酸性离子交换树脂,
反应器温度控制在 65°C , 将称量好的亚油酸、己酸、丁酸(摩尔比 1: 5:
5)预热至相同温度后泵送至反应器中, 空速为 0.3h^{-1} , 收集流出产物,
经初步蒸馏脱除剩余己酸和丁酸, 并进一步通过分子蒸馏切除未反应
的亚油酸, 得到丁酸/己酸-亚油酸的加成产物异构酸 III-E, 经 $^1\text{H-NMR}$
15 确认, 存在以下结构。



实施例 III-8: 制备酯类化合物 III-E-1

- 将 35.7g 壬二酸、26.8g 三羟甲基丙烷和 0.2g 浓硫酸催化剂及携水剂(90~120℃石油醚)加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中,加热至回流温度,利用分水器收集反应过程产生的 H₂O,待实际出水量与理论值相同,
- 5 停止反应,得到复合多羟基化合物。粗产物不经处理,加入 107g 异构酸 III-E,加热至回流温度,利用分水器收集反应过程产生的 H₂O,待实际出水量与理论值相同,停止反应。经碱洗除催化剂、水洗至中性后,脱除反应溶剂得到复合酯类化合物 III-E-1。经 ¹H-NMR 确认,存在以下结构。



10

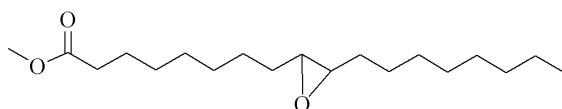
- 考察实施例 III-2-III-8 和对比例 III-1-III-2 的酯类化合物的理化性能,测定方法包括 GB/T 265 石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法、GB/T1995 石油产品粘度指数计算方法、GB/T 3535 石油产品倾点
- 15 测定法、SH/T0074 汽油机油薄层吸氧氧化安定性测试法,测定结果见表 III-1。

表 III-1

样品	运动粘度/(mm ² /s)		粘度指数	倾点/℃	氧化诱导期/min
	40℃	100℃			
III-A-1	65	11.2	169	-51	211
III-A-2	167	25.4	187	-48	223
III-D-1	119	18.7	177	-21	118
III-B-1	390	52.0	199	-39	204
III-B-2	756	94.8	217	-33	220
III-D-2	357	47.5	195	-18	132
III-E-1	9702	574.0	234	-18	199

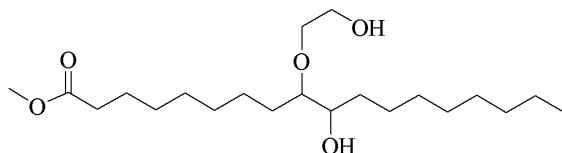
实施例 IV-1: 制备环氧油酸甲酯 IV-A

反应在装有通气口、搅拌器和热电偶的反应釜中进行。将 2000g 油酸甲酯、158g 甲酸、15g 硫酸加入至反应釜中,升温至 60℃,将 1150g 浓度为 30%的过氧化氢泵送至反应釜中,泵送时间为 6h,在反应结束后采用蒸馏的方式除去剩余的甲酸和水,冷却至室温,经去离子水洗
5 涤三次,得到环氧油酸甲酯 IV-A。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认,存在以下结构。



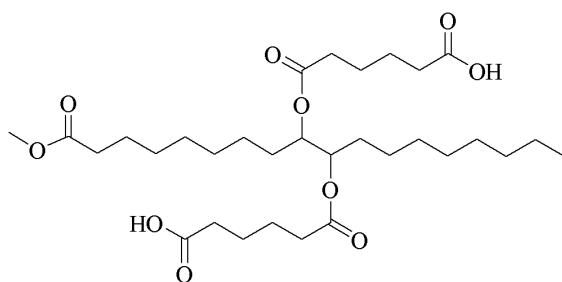
10 实施例 IV-2: 制备酯类化合物 IV-A-1

将 62g 乙二醇和 1.5g 对甲苯磺酸催化剂加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中,加热至 100℃,在 3h 内将 156g 环氧油酸甲酯 IV-A 逐渐滴加至三口烧瓶中,滴加结束后维持在 100℃继续反应 2h,蒸馏去除过量的乙二醇。粗产物经水洗除催化剂、洗至中性后,得到酯类化合物 IV-A-1,
15 经 $^1\text{H-NMR}$ 确认,存在以下结构。



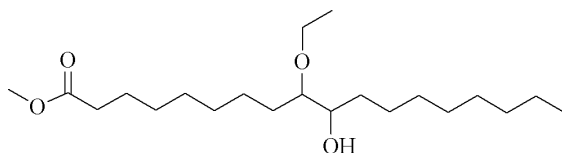
实施例 IV-3: 制备酯类化合物 IV-A-2

将 146g 己二酸和 1.5g 对甲苯磺酸催化剂加入到 500mL 三口玻璃
20 烧瓶中,加热至 150℃,在 3h 内将 156g 环氧油酸甲酯 IV-A 逐渐滴加至三口烧瓶中,利用分水器收集反应过程产生的 H_2O ,滴加结束后维持在 100℃继续反应 2h。粗产物经水洗除催化剂、洗至中性后,得到酯类化合物 IV-A-2,经 $^1\text{H-NMR}$ 确认,存在以下结构。



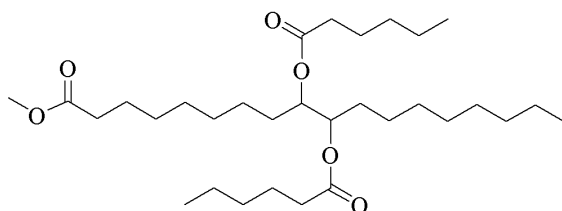
对比例 IV-1: 制备酯类化合物 IV-D-1

除将乙二醇替换为等摩尔的乙醇外, IV-D-1 的制备方法与实施例
5 IV-2 相同, 得到酯类化合物 IV-D-1。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认, 存在以下结构。



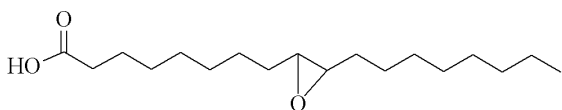
对比例 IV-2: 制备酯类化合物 IV-D-2

除将己二酸替换为等摩尔的己酸外, IV-D-2 的制备方法与实施例
10 IV-3 相同, 得到酯类化合物 IV-D-2。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认, 存在以下结构。



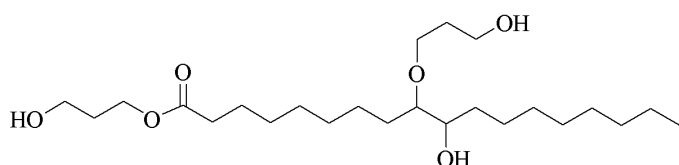
实施例 IV-4: 制备环氧油酸 IV-B

反应在装有通气口、搅拌器和热电偶的反应釜中进行。将 1900g
15 油酸、158g 甲酸、15g 硫酸加入至反应釜中, 升温至 60°C , 将 1150g
浓度为 30% 的过氧化氢泵送至反应釜中, 泵送时间为 6h, 反应结束后
采用蒸馏的方式除去剩余的甲酸和水, 冷却至室温, 经去离子水洗涤
三次, 得到环氧油酸 IV-B。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认, 存在以下结构。



实施例 IV-5: 制备酯类化合物 IV-B-1

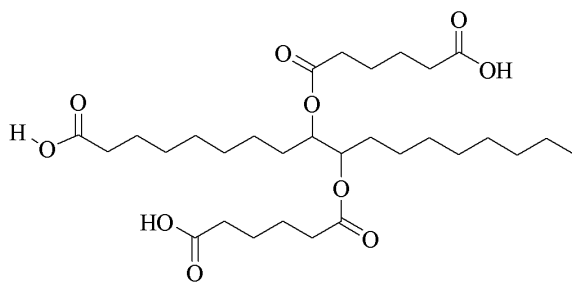
将 76g 1,3-丙二醇和 1.5g 对甲苯磺酸催化剂加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中, 加热至 120℃, 在 3h 内将 150g 环氧油酸 IV-B 逐渐滴加至三口烧瓶中, 利用分水器收集反应过程产生的 H₂O, 滴加结束后维持在 120℃ 继续反应 5h, 蒸馏去除过量的丙二醇。粗产物经水洗除催化剂、洗至中性后, 得到酯类化合物 IV-B-1, 经 ¹H-NMR 确认, 存在以下结构。



10

实施例 IV-6: 制备酯类化合物 IV-B-2

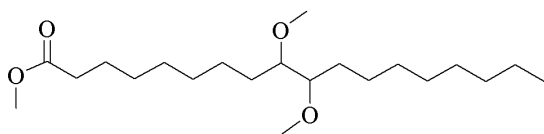
将 146g 己二酸和 1.5g 对甲苯磺酸催化剂加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中, 加热至 150℃, 在 3h 内将 150g 环氧油酸 IV-B 逐渐滴加至三口烧瓶中, 利用分水器收集反应过程产生的 H₂O, 滴加结束后维持在 150℃ 继续反应 2h。粗产物经水洗除催化剂、洗至中性后, 得到酯类化合物 IV-B-2, 经 ¹H-NMR 确认, 存在以下结构。



对比例 IV-3: 制备酯类化合物 IV-D-3

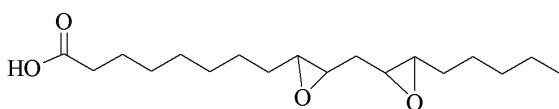
除将己二酸替换为等摩尔的甲醇、反应温度控制在 50℃ 以外, IV-D-3 的制备方法与实施例 IV-6 相同, 得到酯类化合物 IV-D-3。经 ¹H-NMR 确认, 存在以下结构。

20



实施例 IV-7: 制备环氧亚油酸 IV-C

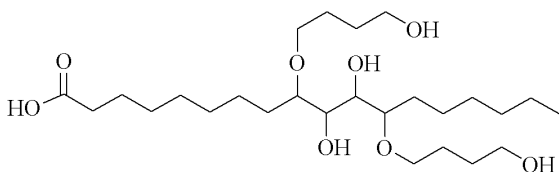
反应在装有通气口、搅拌器和热电偶的反应釜中进行。将 1900g 亚油酸、300g 甲酸、15g 硫酸加入至反应釜中，升温至 60℃，将 2300g 浓度为 30% 的过氧化氢泵送至反应釜中，泵送时间为 6h，反应结束后采用蒸馏的方式除去剩余的甲酸和水，冷却至室温，经去离子水洗涤三次，得到环氧亚油酸 IV-C。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。



10

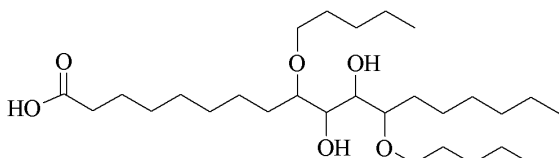
实施例 IV-8: 制备酯类化合物 IV-C-1

将 180g 丁二醇和 1.5g 对甲苯磺酸催化剂加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中，加热至 120℃，在 3h 内将 156g 环氧亚油酸 IV-C 逐渐滴加至三口烧瓶中，滴加结束后维持在 120℃ 继续反应 5h，蒸馏去除过量的丁二醇。粗产物经水洗除催化剂、洗至中性后，得到酯类化合物 IV-C-1。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。



对比例 IV-4: 制备酯类化合物 IV-D-4

除将丁二醇替换为等摩尔的丁醇外，IV-D-4 的制备方法与实施例 IV-8 相同，得到酯类化合物 IV-D-4。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。



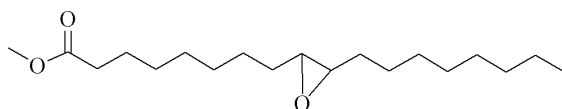
分别考察实施例 IV-2-IV-8、对比例 IV-2-IV-4 中的酯类化合物的摩擦磨损性能,在柴油中润滑性能的评定依据是 ISO12156-1 方法,采用高频往复试验机(HFRR)进行,在润滑油中的滑性能的评定依据是 SH/T0762 润滑油摩擦系数测定法(四球法)。测定结果见表 IV-1。

5 表 IV-1

样品	钢球磨斑直径/ μm	平均摩擦系数
IV-A-1	301	0.065
IV-A-2	254	0.062
IV-D-1	531	0.089
IV-D-2	483	0.087
IV-B-1	267	0.064
IV-B-2	229	0.059
IV-D-3	610	0.095
IV-C-1	289	0.061
IV-D-4	459	0.079

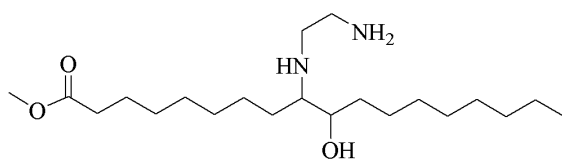
实施例 V-1: 制备环氧油酸甲酯 V-A

反应在装有通气口、搅拌器和热电偶的反应釜中进行。将 2000g 油酸甲酯、158g 甲酸、15g 硫酸加入至反应釜中,升温至 60°C ,将 1150g 浓度为 30%的过氧化氢泵送至反应釜中,泵送时间为 6h,在反应结束后采用蒸馏的方式除去剩余的甲酸和水,冷却至室温,经去离子水洗
10 涤三次,得到环氧油酸甲酯 V-A。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认,存在以下结构。



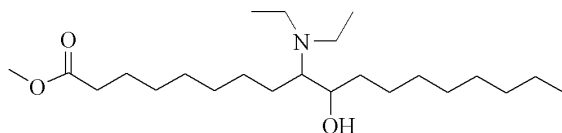
15 实施例 V-2: 制备酯类化合物 V-A-1

将 60g 乙二胺和 150g 环氧油酸甲酯 V-A 加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中,加热至 80°C ,维持在 80°C 反应 6h,蒸馏去除过量的乙二胺。粗产物经水洗至中性后,得到酯类化合物 V-A-1,经 $^1\text{H-NMR}$ 确认,存在以下结构。



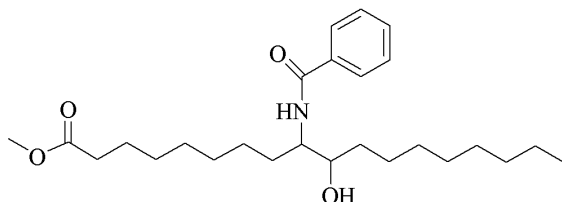
实施例 V-3: 制备酯类化合物 V-A-2

将 37g 二乙胺和 150g 环氧油酸甲酯 V-A 加入到 500mL 高压反应
5 釜中, 加热至 70℃, 维持在 70℃ 继续反应 5h, 蒸馏去除过量的二乙胺。
粗产物经水洗至中性后, 得到酯类化合物 V-A-2, 经 $^1\text{H-NMR}$ 确认,
存在以下结构。



10 实施例 V-4: 制备酯类化合物 V-A-3

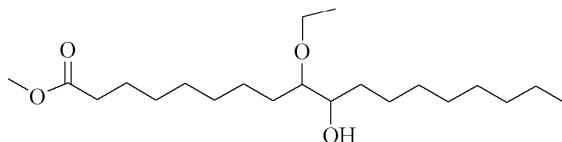
将 60g 苯甲酰胺、2g 乙醇钠和 150g 环氧油酸甲酯 V-A 加入到
500mL 反应釜中, 加热至 100℃, 维持在 100℃ 继续反应 7h, 蒸馏去除
过量的苯甲酰胺。粗产物经水洗至中性后, 得到酯类化合物 V-A-3, 经
 $^1\text{H-NMR}$ 确认, 存在以下结构。



15

对比例 V-1: 制备酯类化合物 V-D-1

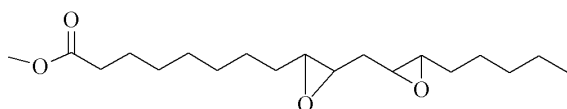
除将乙二胺替换为等摩尔的乙醇外, V-D-1 的制备方法与实施例
V-2 相同, 得到酯类化合物 V-D-1。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认, 存在以下结构。



20

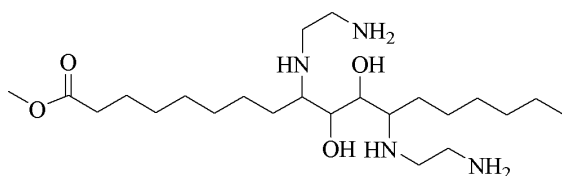
实施例 V-5: 制备环氧亚油酸 V-B

反应在装有通气口、搅拌器和热电偶的反应釜中进行。将 1900g 亚油酸甲酯、300g 甲酸、15g 硫酸加入至反应釜中，升温至 60℃，将 2300g 浓度为 30% 的过氧化氢泵送至反应釜中，泵送时间为 6h，反应结束后采用蒸馏的方式除去剩余的甲酸和水，冷却至室温，经去离子水洗涤三次，得到环氧亚油酸甲酯 V-B。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。



10 实施例 V-6: 制备酯类化合物 V-B-1

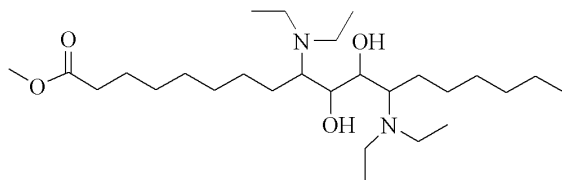
将 90g 乙二胺和 156g 环氧亚油酸甲酯 V-B 加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中，加热至 80℃，维持在 80℃ 反应 6h，蒸馏去除过量的乙二胺。粗产物经水洗至中性后，得到酯类化合物 V-B-1，经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。



15

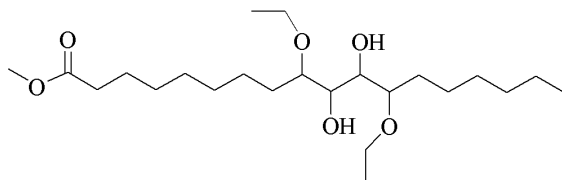
实施例 V-7: 制备酯类化合物 V-B-2

将 37g 二乙胺和 156g 环氧亚油酸甲酯 V-B 加入到 500mL 高压反应釜中，加热至 70℃，维持在 70℃ 继续反应 5h，蒸馏去除过量的二乙胺。粗产物经水洗至中性后，得到酯类化合物 V-B-2，经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。



对比例 V-2: 制备酯类化合物 V-D-2

除将二乙胺替换为等摩尔的乙醇外，V-D-2 的制备方法与实施例 V-7 相同，得到酯类化合物 V-D-2。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。



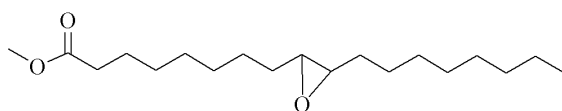
- 5 分别考察实施例 V-2-V-7、对比例 V-1-V-2 中的酯类化合物的摩擦磨损性能，在柴油中润滑性能的评定依据是 ISO12156-1 方法，所用设备为高频往复试验机(HFRR)，在润滑油中滑性能的评定依据是 SH/T0762 润滑油摩擦系数测定法(四球法)。测定结果见表 V-1。

10 表 V-1

样品	钢球磨斑直径/ μm	平均摩擦系数
V-A-1	221	0.061
V-A-2	237	0.063
V-A-3	259	0.067
V-D-1	531	0.089
V-D-2	465	0.080
V-B-1	202	0.060
V-B-2	219	0.061

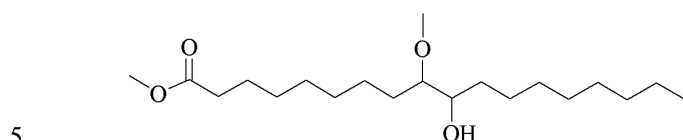
实施例 VI-1: 制备环氧油酸甲酯 VI-A

- 反应在装有通气口、搅拌器和热电偶的反应釜中进行。将 2000g 油酸甲酯、158g 甲酸、15g 硫酸加入至反应釜中，升温至 60°C ，将 1150g 浓度为 30% 的过氧化氢泵送至反应釜中，泵送时间为 6h，在反应结束后采用蒸馏的方式除去剩余的甲酸和水，冷却至室温，经去离子水洗涤三次，得到环氧油酸甲酯 VI-A。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。



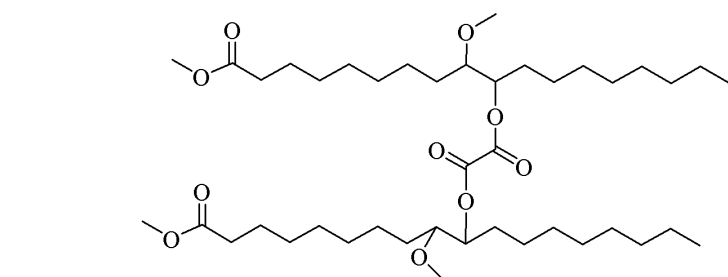
20 实施例 VI-2: 开环化合物 VI-A-1

将 480g 甲醇、624g 环氧油酸甲酯 VI-A 和 5g 对甲苯磺酸催化剂加入到 2000mL 三口玻璃烧瓶中，加热至 100℃，维持在 100℃ 反应 5h，蒸馏去除过量的甲醇。粗产物经水洗除催化剂、洗至中性后，得到开环化合物 VI-A-1，经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。



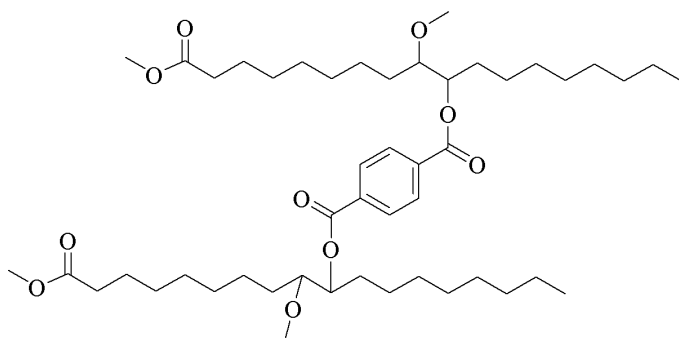
实施例 VI-3: 制备酯类化合物 VI-A-2

将 207g 开环化合物 VI-A-1 和 3g 对甲苯磺酸催化剂加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中，加热至 100℃，在 3h 内将 27g 乙二酸逐渐滴加至三口烧瓶中，利用分水器收集反应过程产生的 H_2O ，滴加结束后维持在 100℃ 继续反应 4h。粗产物经水洗除催化剂、洗至中性后，得到酯类化合物 VI-A-2，经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。



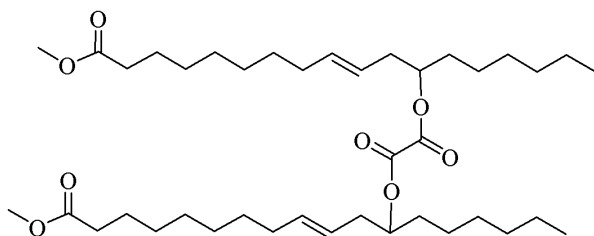
实施例 VI-4: 制备酯类化合物 VI-A-3

将 207g 开环化合物 VI-A-1 和 3.5g 对甲苯磺酸催化剂加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中，加热至 130℃，在 3h 内将 50g 对苯二甲酸和 100g 二甲苯溶液的混合物逐渐滴加至三口烧瓶中，利用分水器收集反应过程产生的 H_2O ，滴加结束后维持在 130℃ 继续反应 4h。粗产物经水洗除催化剂、洗至中性后，蒸馏二甲苯得到酯类化合物 VI-A-3，经 $^1\text{H-NMR}$ 确认，存在以下结构。



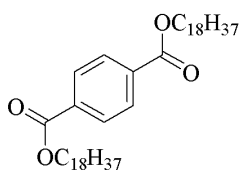
对比例 VI-1: 制备酯类化合物 VI-D-1

除将 VI-A-1 替换为等摩尔的蓖麻油酸甲酯外, VI-D-1 的制备方法
5 与实施例 VI-3 相同, 得到酯类化合物 VI-D-1。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认, 存在以下结构。



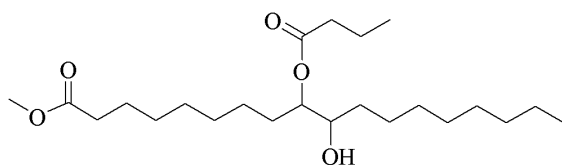
对比例 VI-2: 制备酯类化合物 VI-D-2

10 除将 VI-A-1 替换为等摩尔的十八醇外, VI-D-2 的制备方法与实施例 VI-4 相同, 得到酯类化合物 VI-D-2。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认, 存在以下结构。



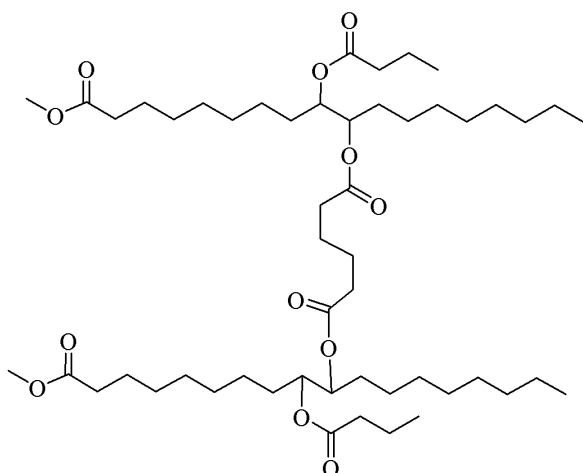
15 实施例 VI-5: 制备开环化合物 VI-B-1

将 624g 环氧油酸甲酯 VI-A 和 5g 对甲苯磺酸催化剂加入到 2000mL 三口玻璃烧瓶中, 加热至 100°C , 在 3h 内将 880g 丁酸逐渐滴加至三口烧瓶中, 维持在 100°C 反应 5h。粗产物经水洗除催化剂、洗至中性后, 得到开环化合物 VI-B-1, 经 $^1\text{H-NMR}$ 确认, 存在以下结构。



实施例 VI-6: 制备酯类化合物 VI-B-2

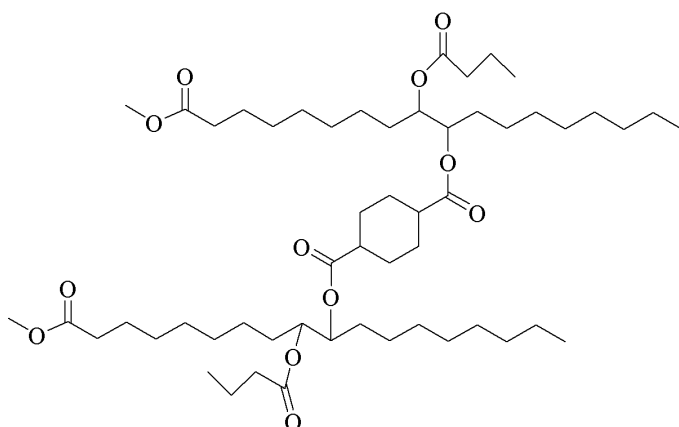
将 241g 酯类化合物 VI-B-1 和 5g 对甲苯磺酸催化剂加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中, 加热至 110℃, 在 3h 内将 44g 己二酸和 100g 甲苯溶剂混合物逐渐滴加至三口烧瓶中, 利用分水器收集反应过程产生的 H₂O, 滴加结束后维持在 130℃ 继续反应 3h。粗产物经水洗除催化剂、洗至中性后, 得到酯类化合物 VI-B-2, 经 ¹H-NMR 确认, 存在以下结构。



10

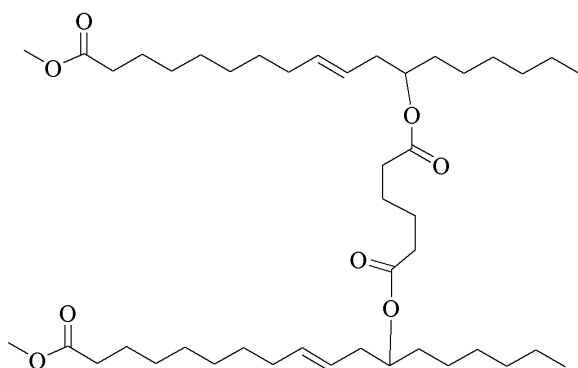
实施例 VI-7: 制备酯类化合物 VI-B-3

将 241g 酯类化合物 VI-B-1 和 1.5g 对甲苯磺酸催化剂加入到 500mL 三口玻璃烧瓶中, 加热至 110℃, 在 3h 内将 52g 1,4 环己二酸逐渐滴加至三口烧瓶中, 利用分水器收集反应过程产生的 H₂O, 滴加结束后维持在 110℃ 继续反应 3h。粗产物经水洗除催化剂、洗至中性后, 得到酯类化合物 VI-B-3, 经 ¹H-NMR 确认, 存在以下结构。



对比例 VI-3: 制备酯类化合物 VI-D-3

除将 VI-B-1 替换为等摩尔的蓖麻油酸甲酯外, VI-D-3 的制备方法
5 与实施例 VI-6 相同, 得到酯类化合物 VI-D-3。经 $^1\text{H-NMR}$ 确认, 存在
以下结构。



考察实施例 VI-3-VI-7 和对比例 VI-1-VI-3 的酯类化合物的理化性
10 能, 测定方法包括 GB/T 265 石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算
法、GB/T1995 石油产品粘度指数计算方法、GB/T 3535 石油产品倾点
测定法、SH/T0074 汽油机油薄层吸氧氧化安定性测试法, 测定结果见
表 VI-1。

表 VI-1

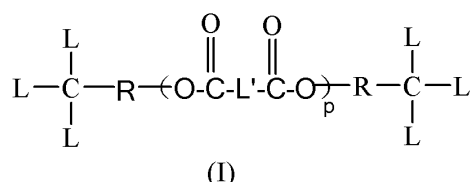
样品	运动粘度/(mm ² /s)		粘度指 数	倾点/℃	氧化诱导期 /min
	40℃	100℃			
VI-A-2	77	12.2	158	-39	215
VI-A-3	85	13.9	168	-42	198

VI-D-1	71	12.0	166	-24	183
VI-D-2	63	11.5	179	18	227
VI-B-2	78	13.1	172	-42	229
VI-B-3	80	13.3	169	-45	241
VI-D-3	73	12.4	169	-27	199

以上实施例仅用以说明本公开的实施例的技术方案，而非对其进行限制；尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本公开各实施例技术方案的精神和范围。

权 利 要 求

1. 酯类化合物，其结构如式(I)所示：

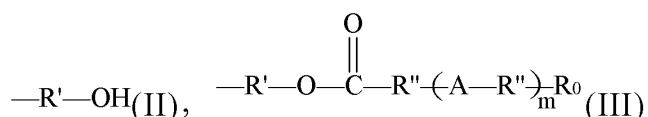


5 其中，各个 L' 基团彼此相同或不同，各自独立地选自 C₁₋₁₆ 直链或支链亚烷基(优选 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烷基)；

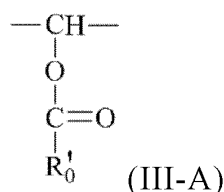
各个 R 基团彼此相同或不同，各自独立地选自单键、C₁₋₅₀ 直链或支链亚烷基(优选 C₁₋₂₀ 直链或支链亚烷基，更优选 C₁₋₆ 直链或支链亚烷基)；

10 p 为 0~10 之间的整数(优选 0~5 之间的整数，更优选 0、1、2 或 3)；

各个 L 基团彼此相同或不同，各自独立地选自氢原子、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基、式(II)所示的基团、式(III)所示的基团(优选选自任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基、式(II)所示的基团、式(III)所示的基团)，其中，至少两个 L 基团为选自式(III)所示的基团，



在式(II)和式(III)中，R' 基团选自单键、C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基(优选单键、C₁₋₆ 直链或支链亚烷基)，且键合 L 的碳原子最多与一个氧原子直接键合，各个 R'' 基团彼此相同或不同，各自独立地选自单键、C₁₋₁₀ 亚烷基(优选 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基，更优选 C₁₋₆ 直链或支链亚烷基)；R₀ 基团选自 H、任选取代的 C₁₋₁₀ 烷基(优选任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基，更优选任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基)；m 为 1~10 之间的整数(优选 1~6 之间的整数，更优选 1~5 之间的整数)；m 个 A 基团彼此相同或不同，各自独立地选自式(III-A)所示的基团、—C≡C—、亚甲基和亚乙基，且至少一个 A 基团选自式(III-A)所示的基团；



R'_0 基团每次出现时,各自独立地选自任选取代的 C_{1-17} 烃基(优选任选取代的 C_{1-15} 直链或支链烷基,更优选任选取代的 C_{1-11} 直链或支链烷基),

- 5 所述任选取代的取代基选自卤素原子、羟基、氨基、 C_{1-6} 直链或支链烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{3-10} 环烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的酯类化合物,其特征在于,在 p 不为 0 时,各个 L 基团彼此相同或不同,各自独立地选自式(III)所示的基团。

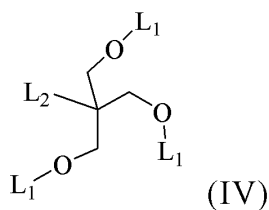
3. 根据权利要求 1 所述的酯类化合物,其特征在于,在一个末端
10 碳原子上连接的三个 L 基团均不为式(III)或式(II)所示的基团时,另一个末端的碳原子上连接的三个 L 基团均各自独立地选自式(III)所示的基团。

4. 根据权利要求 1 所述的酯类化合物,其特征在于,在各末端碳
15 原子上连接的三个 L 基团中,两个 L 均不为式(III)所示的基团时,剩余一个 L 各自独立地选自式(III)所示的基团。

5. 根据权利要求 1 所述的酯类化合物,其特征在于,在 p 不为 0 时,在各末端碳原子上连接的三个 L 基团中,至少存在一个 L 基团为选自任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基。

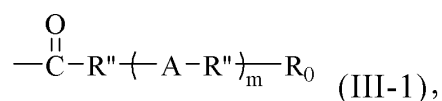
6. 根据权利要求 1 所述的酯类化合物,其特征在于,在 p 不为 0
20 时,在各末端碳原子上连接的三个 L 基团中,至少存在一个 L 基团为选自任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基,其它的 L 基团彼此相同或不同,各自独立地选自式(III)所示的基团。

7. 根据权利要求 1 所述的酯类化合物,其特征在于,其结构如下式(IV)所示



25

其中, L_1 为氢原子或下式(III-1)所示的基团

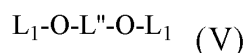


并且, 至少两个 L_1 为式(III-1)所示的基团;

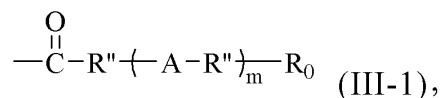
L_2 为任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基或(III-1)所示的基团;

- 5 优选的是, L_1 为式(III-1)所示的基团, m 为 1、2 或 3, 各个 R'' 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、优选 C_{1-10} 直链或支链亚烷基, R_0 基团为任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基, A 基团选自式(III-A)所示的基团, R_0' 基团独立地选自任选取代的 C_{1-11} 直链或支链烷基。

8. 根据权利要求 1 所述的酯类化合物, 其特征在于, 其结构如下
10 式(V)所示,



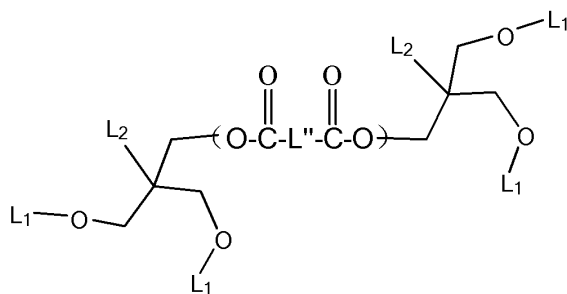
其中, L_1 为下式(III-1)所示的基团



- L'' 基团为 C_{2-100} 亚烃基(优选 C_{2-50} 直链或支链亚烷基, 更优选 C_{2-20} 直
15 链或支链亚烷基),

- 优选的是, L'' 基团为 C_{2-20} 直链或支链亚烷基, m 为 1、2 或 3, 各个 R'' 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、优选 C_{1-10} 直链或支链亚烷基, R_0 基团为任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基, A 基团选自式(III-A)所示的基团, R_0' 基团独立地选自任选取代的 C_{1-11} 直链或支链
20 基。

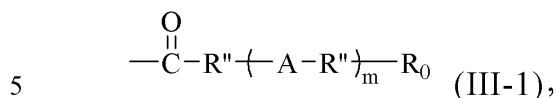
9. 根据权利要求 1 所述的酯类化合物, 其特征在于, 其结构如下式(I-1)所示,



(I-1)

其中, L''基团为 C₂₋₁₀₀ 亚烷基(优选 C₂₋₅₀ 直链或支链亚烷基, 更优选 C₂₋₂₀ 直链或支链亚烷基),

L₁ 为氢原子或下式(III-1)所示的基团



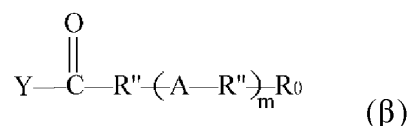
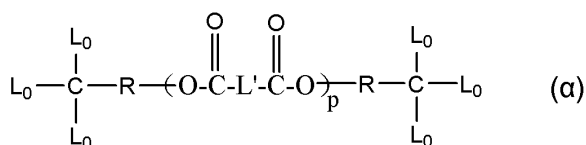
并且, 至少两个 L₁ 为式(III-1)所示的基团;

L₂ 为任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基或(III-1)所示的基团;

优选的是, L''基团为 C₂₋₂₀ 直链或支链亚烷基, L₁ 为式(III-1)所示的基团, m 为 1、2 或 3, 各个 R''基团彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、优选 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基, R₀ 基团为任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基, A 基团选自式(III-A)所示的基团, R₀'基团独立地选自任选取代的 C₁₋₁₁ 直链或支链烷基。

10. 一种酯类化合物的制备方法, 其包括以下步骤:

步骤(1) 使式(α)所示化合物、式(β)所示化合物发生反应的步骤,



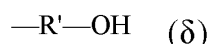
在式(α)中, 各个 L'基团彼此相同或不同, 各自独立地选自 C₁₋₁₆ 直链或支链亚烷基(优选 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烷基);

各个 R 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、C₁₋₅₀ 直链或

支链亚烷基(优选 C₁₋₂₀ 直链或支链亚烷基, 更优选 C₁₋₆ 直链或支链亚烷基);

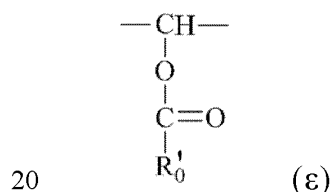
p 为 0~10 之间的整数(优选 0~5 之间的整数, 更优选 0、1、2 或 3);

- 5 各个 L₀ 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自氢原子、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基、式(δ)所示的基团(优选选自任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基、式(δ)所示的基团), 其中, 至少两个 L₀ 基团为选自式(δ)所示的基团,



- 10 在式(δ)中, R'基团选自单键、C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基(优选单键、C₁₋₆ 直链或支链亚烷基), 且键合 L₀ 的碳原子最多与一个氧原子直接键合,

- 15 在式(β)中, 各个 R''基团彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、C₁₋₁₀ 亚烷基(优选 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基, 更优选 C₁₋₆ 直链或支链亚烷基); R₀ 基团选自 H、任选取代的 C₁₋₁₀ 烷基(优选任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基, 更优选任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基); m 为 1~10 之间的整数(优选 1~6 之间的整数, 更优选 1~5 之间的整数); m 个 A 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自式(ε)所示的基团、—C=C—、亚甲基和亚乙基, 且至少一个 A 基团选自式(ε)所示的基团;

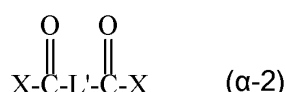
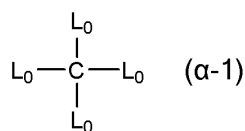
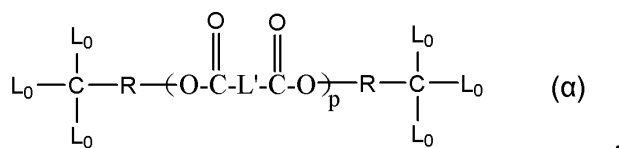


R₀'基团每次出现时, 各自独立地选自任选取代的 C₁₋₁₇ 烷基(优选任选取代的 C₁₋₁₅ 直链或支链烷基, 更优选任选取代的 C₁₋₁₁ 直链或支链烷基);

Y 基团选自 OH、F、Cl、Br 或 I(优选 OH、Cl 或 Br),

- 25 在 p 不为 0 时, 进一步包括以下步骤:

步骤(2) 任选地通过使式(α-1)所示的化合物与式(α-2)所示的化合物反应制备所述式(α)所示的化合物, 其中步骤(2)在步骤(1)之前进行,

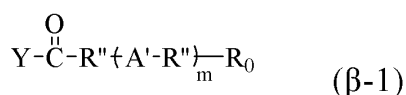


- 式(α-1)中,各个 L_0 基团彼此相同或不同,各自独立地选自氢原子、
 5 任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基、式(δ)所示的基团(优选选自任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、式(δ)所示的基团),其中,至少三个 L_0 基团为选自式(δ)所示的基团,式(α-2)中,各个 X 彼此相同或不同,各自独立地选自 OH、F、Cl、Br 或 I(优选 OH、Cl 或 Br),

所述任选取代的取代基选自卤素原子、羟基、氨基、 C_{1-6} 直链或支
 10 链烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{3-10} 环烷基。

11. 根据权利要求 10 所述的制备方法,其特征在于,所述式(α)所示化合物为选自以下的一种或多种:三羟甲基丙烷、三羟乙基丙烷、季戊四醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十一烷基二醇、十二烷基二醇、十三烷基二
 15 醇、十四烷基二醇、十五烷基二醇;所述式(α-1)所示化合物为选自以下的一种或多种:三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟乙基丙烷、三羟乙基乙烷、三羟丙基丙烷、季戊四醇,所述式(α-2)所示化合物选自以下的一种或多种:乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷基二酸、十二烷基二酸、十
 20 三烷基二酸、十四烷基二酸、十五烷基二酸。

12. 根据权利要求 10 所述的制备方法,其特征在于,式(β)所示化合物是使式(β-1)所示化合物与式(β-2)所示化合物反应而得,



- 25 在式(β-1)中, m 个 A' 基团彼此相同或不同,各自独立地选自式

—C=C—、亚甲基、亚乙基，且至少一个 A' 基团为 —C=C—，所述式(β-1)所示化合物(以 —C=C— 计)与式(β-2)所示化合物(以羧基计)之间的反应摩尔当量比为 0.05 ~ 20: 1(优选为 0.1 ~ 10: 1)；所述反应的温度为 0 ~ 200℃(优选 50 ~ 160℃)；反应时间为 0.5 ~ 72 小时(优选 3 ~ 48 小时)，

5 优选的是，在所述式(β-1)所示化合物与式(β-2)所示化合物的反应中加入催化剂(所述催化剂可以为无机酸、有机酸、固体酸、杂多酸、酸性离子液体、酸性树脂、酸性分子筛、金属氯化物和金属氧化物中的一种或多种，例如可以选用硫酸、高氯酸、AlCl₃、氯化锡、正丁基氧化锡、二丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂、磷钨杂多酸、酸性

10 离子液体和酸性分子筛中的一种或多种，优选高氯酸、氯化锡、正丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂和磷钨杂多酸中的一种或多种)，

优选的是，所述式(β-1)所示化合物选自以下化合物中的一种或多种：二十烯酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、十六烯酸、十四烯酸、十二烯酸、十一烯酸、十烯酸、辛烯酸；所述式(β-2)所示化合物选自以下

15 化合物中的一种或多种：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、壬酸、癸酸、十二酸、十四酸、十六酸、十八酸、二十酸、二十烯酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、十六烯酸、十四烯酸、十二烯酸、十一烯酸、十烯酸、辛烯酸。

13. 根据权利要求 10 所述的制备方法，其特征在于，所述式(α)所示化合物(以 OH 计)与式(β)所示化合物(以 Y 计)之间的反应摩尔当量比为 0.1 ~ 10: 1(优选为 0.2 ~ 5: 1)；所述反应的温度为 70 ~ 250℃(优选 90 ~ 200℃)；反应时间为 0.5 ~ 24 小时(优选 2 ~ 15 小时)，在所述式(α)所示化合物与式(β)所示化合物的反应中加入催化剂(所述催化剂可以为无机酸、有机酸、固体酸、杂多酸、酸性离子液体、酸性树脂、酸性

25 分子筛、金属氯化物和金属氧化物中的一种或多种，例如可以选用硫酸、高氯酸、AlCl₃、氯化锡、正丁基氧化锡、二丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂、磷钨杂多酸、酸性离子液体和酸性分子筛中的一种或多种，优选硫酸、氯化锡、正丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂和磷钨杂多酸中的一种或多种)。

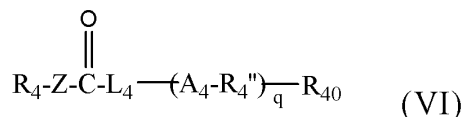
30 14. 根据权利要求 10 所述的制备方法，其特征在于，进行步骤(1)和步骤(2)时，所述式(α-2)所示化合物(以 X 计)与式(α-1)所示化合物(以 OH 计)、式(β)所示化合物(以 Y 计)之间的反应摩尔当量比为 1:0.8~2:

0.5~10(优选为 1: 1~2: 1~6); 所述反应的温度为 70 ~ 250℃(优选 90 ~ 200℃)。

15 15. 根据权利要求 10 所述的制备方法, 其特征在于, 使式(α -2)所示化合物、式(α -1)所示化合物和式(β)所示化合物一起发生反应; 或者先使式(α -2)所示化合物与式(α -1)所示化合物发生反应、再使其产物与式(β)所示化合物发生反应; 或者使式(α -1)所示化合物和式(β)所示化合物发生反应、再使其产物与式(α -2)所示化合物发生反应,

10 优选的是, 先使式(α -2)所示化合物与式(α -1)所示化合物发生反应、再使其产物与式(β)所示化合物发生反应; 其中, 反应温度均为 0 ~ 300℃(优选 50 ~ 260℃); 反应时间均为 0.5 ~ 72 小时(优选 3 ~ 48 小时), 所述催化剂(所述催化剂可以为无机酸、有机酸、固体酸、杂多酸、酸性离子液体、酸性树脂、酸性分子筛、金属氯化物和金属氧化物中的一种或多种, 例如可以选用硫酸、高氯酸、 AlCl_3 、氯化锡、正丁基氧化锡、二丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂、磷钨杂多酸、酸性离子液体和酸性分子筛中的一种或多种, 优选高氯酸、氯化锡、正丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂和磷钨杂多酸中的一种或多种)。

16. 一种酯类化合物, 其结构如下式(VI)所示,



其中,

20 R_4 基团选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基、 $-\text{L}_4'\text{-(OH)}_n$ 、H(优选

选自任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、 $-\text{L}_4'\text{-(OH)}_n$ 、H, 更优选选自任选

取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基、 $-\text{L}_4'\text{-(OH)}_n$ 、H), 其中的 n 为 1~10 的整数(优

选 1~6 之间的整数, 更优选 1、2 或 3), L_4' 基团为 $(n+1)$ 价的 C_{1-15} 直链或支链烷基(优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-10} 直链或支链烷基, 更优选为 $(n+1)$ 价

25 的 C_{1-6} 直链或支链烷基, 进一步优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-3} 直链或支链烷基);

Z 表示 O 原子或 NR_z , R_z 选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基(优选选自 H、 C_{1-3} 直链或支链烷基);

L_4 基团选自单键、 C_{1-30} 直链或支链亚烃基(优选选自 C_{1-20} 直链或支链亚烷基, 更优选选自 C_{1-10} 直链或支链亚烷基);

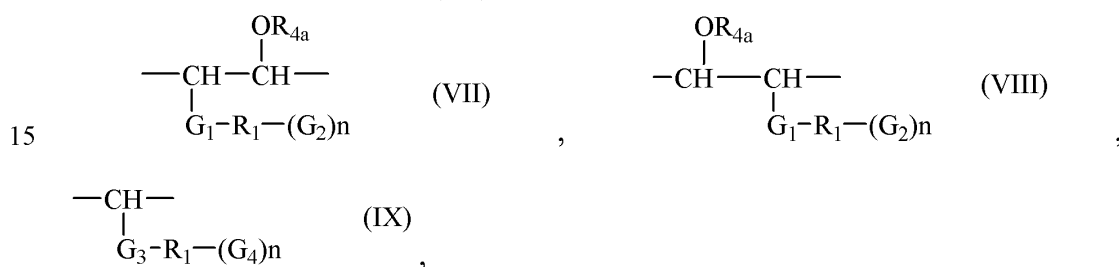
q 为 1~12 之间的整数(优选 1~8 之间的整数, 更优选 1~5 之间的整数);

- 5 R_4 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、 C_{1-10} 直链或支链亚烃基(优选 C_{1-10} 直链或支链亚烷基、更优选 C_{1-6} 直链或支链亚烷基, 更优选 C_{1-3} 直链或支链亚烷基);

- R_{40} 基团选自 H、任选取代的 C_{1-10} 烃基(优选任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基、更优选任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基, 更优选任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基);

各个 A_4 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自式(VII)所示的基团、

式(VIII)所示的基团、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}-\text{CH}-$ 、亚乙基、亚丙基, 并且至少一个 A 基团选自式(VII)所示的基团、式(VIII)所示的基团, 或者至少两个 A 基团选自式(IX)所示的基团;



在上述各式中, R_{4a} 独立地选自 H、任选取代的 C_{1-10} 烃基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_7$

(优选 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_7$, 更优选 H、任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_7$), R_7 各自独立地选自 H、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基(优选选自任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基, 更优选选自任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基);

- 20 各个 G_1 基团各自独立地选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_6)-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_6)-\text{C}(=\text{O})-$

(其中羰基碳与 R_1 基团连接), R_6 基团各自独立地选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{3-10} 环烷基、任选取代的 C_{6-15} 芳基、任选取代的 C_{7-15} 烷基芳基(优选选自 H、任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{3-6} 环烷基、任选取代的 C_{6-10} 芳基、任选取代的 C_{7-12} 烷基芳基);

R_1 选自单键、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{1-17} 烷基(优选选自 $(n+1)$ 价的 C_{1-15} 直链或支链烷基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{3-10} 环烷基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{6-15} 芳基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{7-15} 烷基芳基, 更优选选自 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{1-11} 直链或支链烷基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{3-6} 环烷基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{6-10} 芳基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{7-12} 烷基芳基);

各个 G_2 基团各自独立地选自 $-OR_2$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_3$ 、 $-N(R_5)_2$, 其中的各个 R_2 各自独立地选自 H、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基(优选选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基, 更优选选自 H、任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基), 各个 R_3 各自独立地选自 OH、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷氧基、任选取代的 C_{3-10} 环烷基、任选取代的 C_{6-15} 芳基、任选取代的 C_{7-15} 烷基芳基(优选选自 OH、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷氧基、任选取代的 C_{3-6} 环烷基、任选取代的 C_{6-10} 芳基、任选取代的 C_{7-12} 烷基芳基; 各个 R_5 基团各自独立地选自 H、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基(优选选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基, 更优选选自 H、任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基);

n 为 0~10 的整数(优选 0~6 之间的整数, 更优选 0、1、2 或 3);

G_3 基团选自 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ (其中羰基碳与 R_1 基团连接); G_4 基团各自独立地选自 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_3$;

所述化合物中至少存在一个 $-C(O)-O-$ 基团,

所述任选取代的取代基选自卤素原子、羟基、氨基、 C_{1-6} 直链或支链烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{3-10} 环烷基。

17. 根据权利要求 16 所述的酯类化合物, 其中, Z 表示 O 原子, R_{4a} 独立地选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基(更优选 H、任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基); 各个 G_1 基团各自独立地选自 $-O-$; R_1 选自 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{1-15} 直链或支链烷基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{3-10} 环烷基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{6-15} 芳基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{7-15} 烷基芳基, n 表示 1~6 之间的整数; 各个 G_2 基团各自独立地选自 $-OR_2$, 其中的各个 R_2 各自独立地选自 H、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基。

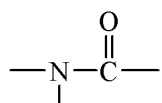
18. 根据权利要求 16 所述的酯类化合物, 其中, Z 表示 O 原子, R_{4a} 独立地选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基(更优选 H、任选取

代的 C_{1-3} 直链或支链烷基); 各个 G_1 基团各自独立地选自 $-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$; R_1 选自 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{1-15} 直链或支链烷基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{3-10} 环烷基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{6-15} 芳基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{7-15} 烷基芳基, n 表示 1~6 之间的整数; 各个 G_2 基团各自独立地选自 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_3$, 各个 R_3 各自独立地选自 OH、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基。

19. 根据权利要求 16 所述的酯类化合物, 其中, R_{4a} 独立地选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基; 各个 G_1 基团各自独立地选自 $-\overset{\text{N}}{\overset{|}{R_6}}-$, R_6 基团各自独立地选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{3-10} 环烷基、任选取代的 C_{6-15} 芳基、任选取代的 C_{7-15} 烷基芳基; R_1 选自 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{1-15} 直链或支链烷基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{3-10} 环烷基、 $(n+1)$ 价的 C_{6-15} 芳基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{7-15} 烷基芳基, n 表示 0-6 的整数; 各个 G_2 基团各自独立地选自 $-OR_2$ 、 $-N(R_5)_2$, 各个 R_2 各自独立地选自 H、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基, 各个 R_5 各自独立地选自 H、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基;

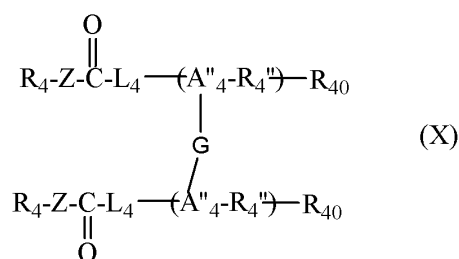
或者

R_{4a} 独立地选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基；各个 G_1 基团



- 各自独立地选自 R_6 ， R_6 基团各自独立地选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{3-10} 环烷基、任选取代的 C_{6-15} 芳基、
5 任选取代的 C_{7-15} 烷基芳基； R_1 选自 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{1-15} 直链或支链烷基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{3-10} 环烷基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{6-15} 芳基、 $(n+1)$ 价的任选取代的 C_{7-15} 烷基芳基， n 表示 0。

20. 一种酯类化合物，其结构如下式(X)所示，



- 10 其中， G 基团表示 $^*-(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{L}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O})_p^*$ ， L_3 基团选自单键、 C_{1-30} 直链或支链亚烃基(优选单键、 C_{1-20} 直链或支链亚烷基、 C_{3-20} 亚环烷基、 C_{6-20} 亚芳基、 C_{7-15} 亚烷基芳基；更优选单键、 C_{1-10} 直链或支链亚烷基、 C_{5-10} 亚环烷基、 C_{6-10} 亚芳基、 C_{7-12} 亚烷基芳基)， p 为 1~10 之间的整数(优选 1~5 之间的整数，更优选 1、2 或 3)；

- 15 R_4 基团独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基、 $-\text{L}_4'-(\text{OH})_n$ 、
H(优选选自任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、 $-\text{L}_4'-(\text{OH})_n$ 、H，更优选选自任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基、 $-\text{L}_4'-(\text{OH})_n$ 、H)，其中的 n 为 1~10 的整数(优选 1~6 之间的整数，更优选 1、2 或 3)， L_4' 基团为 $(n+1)$ 价的 C_{1-15} 直链或支链烷基(优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-10} 直链或支链烷基，更优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-6} 直链或支链烷基，进一步优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-3} 直链或支链烷基)；
20

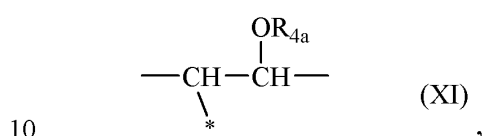
Z 独立地表示 O 原子或 NR_Z , R_Z 选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基(优选选自 H、任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基);

L_4 基团独立地选自单键、 C_{1-30} 直链或支链亚烷基(优选选自 C_{1-20} 直链或支链亚烷基, 更优选选自 C_{1-10} 直链或支链亚烷基);

5 R_4'' 独立地选自单键、 C_{1-10} 直链或支链亚烷基(优选 C_{1-6} 直链或支链亚烷基, 更优选 C_{1-3} 直链或支链亚烷基);

R_{40} 基团选自 H、任选取代的 C_{1-10} 烷基(优选任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基, 更优选任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基);

A''_4 基团独立地选自式(XI)所示的基团;



R_{4a} 独立地选自 H、任选取代的 C_{1-10} 烷基、 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---R}_7$ (优选 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---R}_7$, 更优选 H、任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基、 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---R}_7$), R_7 各自独立地选自 H、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基(优选选自任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基, 更优选选自
15 任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基);

*是 G 基团与 A''_4 基团键合位点,

所述任选取代的取代基选自卤素原子、羟基、氨基、 C_{1-6} 直链或支链烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{3-10} 环烷基。

21. 根据权利要求 20 所述的酯类化合物, 其中, p 为 1, R_4 基团
20 为任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基, Z 表示 O, R_{4a} 独立地选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---R}_7$, R_7 各自独立地选自任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基。

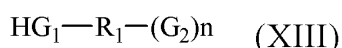
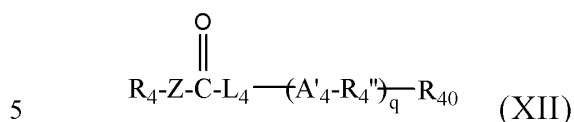
22. 根据权利要求 20 所述的酯类化合物, 其中, p 为 1, R_4 基团
为任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基, Z 表示 O, R_{4a} 为任选取代的 C_{1-6}
25 直链或支链烷基、 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---R}_7$, R_7 各自独立地选自任选取代的 C_{1-6} 直链或

支链烷基。

23. 一种酯类化合物的制备方法，其包括

(1) 使式(XII)所示化合物中的至少一个烯键发生环氧化反应，和

(2) 使第(1)步的产物与式(XIII)所示化合物发生反应；



R_4 基团选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基、 $-\text{L}_4'\text{-(OH)}_n$ 、H(优选

选自任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、 $-\text{L}_4'\text{-(OH)}_n$ 、H，更优选选自任选

取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基、 $-\text{L}_4'\text{-(OH)}_n$ 、H)，其中的 n 为 1~10 的整数(优

10 选 1~6 之间的整数，更优选 1、2 或 3)， L_4' 基团为 $(n+1)$ 价的 C_{1-15} 直链或支链烷基(优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-10} 直链或支链烷基，更优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-6} 直链或支链烷基，进一步优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-3} 直链或支链烷基)；

Z 表示 O 原子或 NR_z ， R_z 选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基(优选选自 H、任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基)；

15 L_4 基团选自单键、 C_{1-30} 直链或支链亚烃基(优选选自 C_{1-20} 直链或支链亚烷基，更优选选自 C_{1-10} 直链或支链亚烷基)；

q 为 1~12 之间的整数(优选 1~8 之间的整数，更优选 1~5 之间的整数)；

20 R_4'' 基团彼此相同或不同，各自独立地选自单键、 C_{1-10} 直链或支链亚烃基(优选 C_{1-10} 直链或支链亚烷基、更优选 C_{1-6} 直链或支链亚烷基，更优选 C_{1-3} 直链或支链亚烷基)；

R_{40} 基团选自 H、任选取代的 C_{1-10} 烃基(优选任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基、更优选任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基，更优选任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基)；

25 各个 A'_4 基团彼此相同或不同，各自独立地选自 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、

—CH—CH—、亚乙基、亚丙基,并且至少一个 A'₄ 基团选自 —CH=CH—;

G₁ 基团选自 —O—、 $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ 、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N—R}_6$ 、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N—C—}$ (其中羰基碳与 R₁ 基团连接), R₆ 基团选自 H、任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基、任选取代的 C₃₋₁₀ 环烷基、任选取代的 C₆₋₁₅ 芳基、任选取代的 C₇₋₁₅ 烷基芳基(优选选自 H、任选取代的 C₁₋₃ 直链或支链烷基、任选取代的 C₃₋₆ 环烷基、任选取代的 C₆₋₁₀ 芳基、任选取代的 C₇₋₁₂ 烷基芳基);

R₁ 选自单键、(n+1)价的任选取代的 C₁₋₁₇ 烃基(优选选自(n+1)价的任选取代的 C₁₋₁₅ 直链或支链烷基、(n+1)价的任选取代的 C₃₋₁₀ 环烷基、(n+1)价的任选取代的 C₆₋₁₅ 芳基、(n+1)价的任选取代的 C₇₋₁₅ 烷基芳基,更优选选自(n+1)价的任选取代的 C₁₋₁₁ 直链或支链烷基、(n+1)价的任选取代的 C₃₋₆ 环烷基、(n+1)价的任选取代的 C₆₋₁₀ 芳基、(n+1)价的任选取代的 C₇₋₁₂ 烷基芳基);

G₂ 基团选自 —OR₂、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}_3$ 、—N(R₅)₂, 其中 R₂ 选自 H、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基(优选选自 H、任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基,更优选选自 H、任选取代的 C₁₋₃ 直链或支链烷基), R₃ 选自 OH、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷氧基、任选取代的 C₃₋₁₀ 环烷基、任选取代的 C₆₋₁₅ 芳基、任选取代的 C₇₋₁₅ 烷基芳基(优选选自 OH、任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基、任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷氧基、任选取代的 C₃₋₆ 环烷基、任选取代的 C₆₋₁₀ 芳基、任选取代的 C₇₋₁₂ 烷基芳基); 各个 R₅ 基团各自独立地选自 H、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基(优选选自 H、任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基,更优选选自 H、任选取代的 C₁₋₃ 直链或支链烷基);

n 为 0~10 的整数(优选 0~6 之间的整数,更优选 0、1、2 或 3);

任选地,在第(1)步和第(2)步之间,进行第(1')步,其中,使 R'_{4a}-OH 与第(1)步的产物反应,在第(2)步中,使第(1')步的产物与式(XIII)所示化合物发生反应;

R'_a 选自任选取代的 C₁₋₁₀ 烃基、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}_7$ (优选任选取代的 C₁₋₆ 直链

或支链烷基、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—R}_7$ ，更优选任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—R}_7$ ）， R_7 各自独立地选自 H、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基(优选选自任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基，更优选选自任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基)，

- 5 所述任选取代的取代基选自卤素原子、羟基、氨基、 C_{1-6} 直链或支链烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{3-10} 环烷基。

24. 根据权利要求 23 所述的制备方法，其中，所述式(XII)所示化合物选自以下化合物中的一种或多种：二十烯酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、十六烯酸、十四烯酸、十二烯酸、十一烯酸、十烯酸、辛烯酸、
 10 二十烯酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、十六烯酸甲酯、十四烯酸甲酯、十二烯酸甲酯、十一烯酸甲酯、十烯酸甲酯、辛烯酸甲酯、二十烯酸酰胺、油酸酰胺、亚油酸酰胺、亚麻酸酰胺、十六烯酸酰胺、十四烯酸酰胺、十二烯酸酰胺、十一烯酸酰胺、十烯酸酰胺、辛烯酸酰胺；或者或者这些化合物自身或相互间的缩合产物；

- 15 式(XIII)所示化合物选自以下化合物中的一种或多种：乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、壬二醇、癸二醇、十一烷基二醇、十二烷基二醇、十三烷基二醇、十四烷基二醇、十五烷基二醇、苯酚、苯甲酚、苯二酚、叔丁基苯二酚、苯三酚、萘二酚、丙三醇、三羟甲基丙烷、三羟乙基丙烷、季戊四醇、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、
 20 己二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷基二酸、十二烷基二酸、十三烷基二酸、十四烷基二酸、十五烷基二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、苯二胺、壬二胺、癸二胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、二异丁胺、二戊胺、二己胺、二辛胺、二异辛胺、乙醇胺、二乙醇胺，正丙醇胺、异
 25 丙醇胺、二异丙醇胺、2-氨基-1-丁醇、6-氨基-1-己醇、8-氨基-1-辛醇；或者这些化合物自身或相互间的缩合产物。

25. 根据权利要求 23 所述的制备方法，其中，使式(XII)所示化合物与氧化剂发生环氧化反应(所述氧化剂优选包括有机过氧化物和/或无机过氧化物)所述式(XII)所示化合物(以 —C=C— 计)与氧化剂之间的反应
 30 当量比为 1: 1 ~ 5(优选 1: 1~3)；反应温度为 0~200℃(优选 30~100℃)。

26. 根据权利要求 23 所述的制备方法, 其中, 使式(XII)所示化合物的环氧化产物(以环氧基团的量计)与式(XIII)所示化合物(以 G_1H 部分的量计)之间的反应摩尔当量比为 1: 0.1 ~ 100(优选 1: 0.2 ~ 10); 反应温度为 20~200℃(优选 40~150℃)。

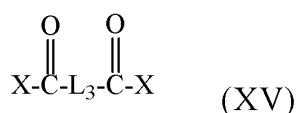
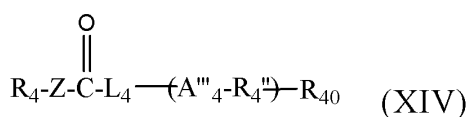
5 27. 根据权利要求 23 所述的制备方法, 其中, 在所述式(XII)所示化合物的环氧化产物与式(XIII)所示化合物的反应中加入催化剂(所述催化剂可以为无机酸、有机酸、固体酸、杂多酸、酸性离子液体、酸性树脂、酸性分子筛、金属氯化物和金属氧化物中的一种或多种, 例如可以选用硫酸、高氯酸、 $AlCl_3$ 、氯化锡、正丁基氧化锡、二丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂、磷钨杂多酸、酸性离子液体和酸性分子筛中的一种或多种, 优选硫酸、氯化锡、正丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂和磷钨杂多酸中的一种或多种)。

28. 一种酯类化合物的制备方法, 其包括以下步骤,

(1) 使式(XIV)所示化合物中的至少一个烯键发生环氧化反应,

15 (1') 使 $R'_{4a}-OH$ 与第(1)步的产物反应,

(2) 第(1')步的产物与式(XV)所示化合物发生反应;



R_4 基团选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基、 $-L_4'-(OH)_n$ 、H(优选
20 选自任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基、 $-L_4'-(OH)_n$ 、H, 更优选选自任选取代的 C_{1-3} 直链或支链烷基、 $-L_4'-(OH)_n$ 、H), 其中的 n 为 1~10 的整数(优选 1~6 之间的整数, 更优选 1、2 或 3), L_4' 基团为 $(n+1)$ 价的 C_{1-15} 直链或支链烷基(优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-10} 直链或支链烷基, 更优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-6} 直链或支链烷基, 进一步优选为 $(n+1)$ 价的 C_{1-3} 直链或支链烷基);
25 Z 表示 O 原子或 NR_z , R_z 选自 H、任选取代的 C_{1-6} 直链或支链烷基

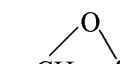
基(优选选自 H、任选取代的 C₁₋₃ 直链或支链烷基);

L₄ 基团选自单键、C₁₋₃₀ 直链或支链亚烃基(优选选自 C₁₋₂₀ 直链或支链亚烷基, 更优选选自 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基);

R₄"基团彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、C₁₋₁₀ 直链或支链
5 亚烃基(优选 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基、更优选 C₁₋₆ 直链或支链亚烷基, 更优选 C₁₋₃ 直链或支链亚烷基);

R₄₀基团选自 H、C₁₋₁₀ 烃基(优选任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基、更优选 C₁₋₆ 直链或支链烷基, 更优选 C₁₋₃ 直链或支链烷基);

各个 A^m₄ 基团彼此相同或不同, 各自独立地选自 —CH=CH—、

10  —CH—CH—、亚乙基、亚丙基, 并且至少一个 A^m₄ 基团选自 —CH=CH—;

R'_{4a} 选自任选取代的 C₁₋₁₀ 烃基、—R₇ (优选任选取代的 C₁₋₆ 直链

或支链烷基、—R₇, 更优选 C₁₋₃ 直链或支链烷基、—R₇), R₇
各自独立地选自 H、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基(优选选自任选取
代的 C₁₋₆ 直链或支链烷基, 更优选选自任选取代的 C₁₋₃ 直链或支链烷
15 基),

L₃ 基团选自单键、C₁₋₃₀ 直链或支链亚烃基(优选单键、C₁₋₂₀ 直链或
支链亚烷基、C₃₋₂₀ 亚环烷基、C₆₋₂₀ 亚芳基、C₇₋₁₅ 亚烷基芳基; 更优选
单键、C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基、C₅₋₁₀ 亚环烷基、C₆₋₁₀ 亚芳基、C₇₋₁₂ 亚
烷基芳基),

20 X 选自 OH、F、Cl、Br 或 I(优选 OH、Cl 或 Br),

所述任选取代的取代基选自卤素原子、羟基、氨基、C₁₋₆ 直链或支
链烷基、C₆₋₁₀ 芳基、C₃₋₁₀ 环烷基。

29. 根据权利要求 28 所述的制备方法, 其中, 式(XIV)所示化合物
为选自以下化合物中的一种或多种: 二十烯酸、油酸、亚油酸、亚麻
25 酸、十六烯酸、十四烯酸、十二烯酸、十一烯酸、十烯酸、辛烯酸、
二十烯酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、十六烯酸甲酯、
十四烯酸甲酯、十二烯酸甲酯、十一烯酸甲酯、十烯酸甲酯、辛烯酸
甲酯; R'_{4a}-OH 所示化合物为选自以下化合物中的一种或多种: 甲醇、

乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、异丁醇、戊醇、己醇、环己醇、庚醇、辛醇、异辛醇、壬醇、癸醇、十二醇、十四醇、十六醇、十八醇、甲酸、乙酸、丙酸、异丙酸、正丁酸、叔丁酸、异丁酸、戊酸、己酸、庚酸、甲基环己酸、辛酸、异辛酸、苯甲酸、壬酸、癸酸、
 5 十二酸、十四酸、十六酸、十八酸；式(XV)所示化合物为选自以下化合物中的一种或多种：乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、环己二甲基酸、壬二酸、癸二酸、十一烷基二酸、十二烷基二酸、十三烷基二酸、十四烷基二酸、十五烷基二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸。

10 30. 根据权利要求 28 所述的制备方法，其中，使式(XIV)所示化合物与氧化剂发生环氧化反应(所述氧优选化剂包括有机过氧化物和无机过氧化物，更优选以下化合物中的一种或多种：过氧化氢、叔丁基过氧化氢、乙苯基过氧化氢、异丙苯基过氧化氢)，所述式(XIV)所示化合物(以 $-\text{C}=\text{C}-$ 计)与氧化剂之间的反应当量比为 1: 1~5(优选 1: 1~3)；
 15 反应温度为 0~200℃(优选 30~100℃)。

31. 根据权利要求 28 所述的制备方法，其中，使式(XIV)所示化合物的环氧化产物(以 $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}-$ 的量计)与 $\text{R}'_{4a}-\text{OH}$ (以 $-\text{OH}$ 量计)之间的反应摩尔当量比为 1: 0.5~100(优选 1: 1~10)；反应温度为 0~200℃(优选 40~150℃)，在所述式(XIV)所示化合物的环氧化产物与式(XV)所示
 20 化合物的反应中加入催化剂(催化剂优选选自无机酸、有机酸、固体酸、杂多酸、酸性离子液体、酸性树脂、酸性分子筛、金属氯化物和金属氧化物中的一种或多种，例如可以选用硫酸、高氯酸、 AlCl_3 、氯化锡、正丁基氧化锡、二丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂、磷钨杂多酸、酸性离子液体和酸性分子筛中的一种或多种，优选高氯酸、氯化锡、
 25 正丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂和磷钨杂多酸中的一种或多种)。

32. 根据权利要求 28 所述的制备方法，其中，所述式(XV)所示化合物与步骤(1')反应产物之间的摩尔比为 1: 1~10(优选 1: 1~6)；反应温度为 50~300℃(优选 70~280℃)，在所述式(XV)所示化合物与步骤(1')
 30 反应产物的反应中加入催化剂(所述催化剂优选选自硫酸、高氯酸、 AlCl_3 、氯化锡、正丁基氧化锡、二丁基氧化锡、硫酸氢钠、对甲苯磺酸、酸性树脂、磷钨杂多酸、酸性离子液体和酸性分子筛中的一种或

多种，更优选硫酸、硫酸氢钠、氯化锡、正丁基氧化锡、对甲苯磺酸、酸性树脂和磷钨杂多酸中的一种或多种)。

33. 权利要求 1-9、16-22 任一项所述的酯类化合物或者根据权利要求 10-15、23-32 任一项所述的制备方法制得的酯类化合物用作润滑基础油或润滑油添加的用途，优选所述润滑油添加剂为粘度指数改进剂、抗磨剂和/或减摩剂、或摩擦性能改进剂。

34. 一种润滑油组合物，其包括权利要求 1-9、16-22 任一项所述的酯类化合物或者根据权利要求 10-15、23-32 任一项所述的制备方法制得的酯类化合物，以及润滑基础油，相对于润滑油组合物总质量，所述酯类化合物的含量为 0.01%~50%，进一步可选 0.05%~30%，进一步可选 0.1%~25%，进一步可选 0.5%~20%。