

有机磷化合物及其制备方法、用途

技术领域

本发明涉及一种有机磷化合物，尤其涉及适用于极压抗磨剂的有机磷化合物、其制备方法及其用途；本发明还涉及包含该有机磷化合物的润滑油/润滑脂。

背景技术

在现有技术中，公知的是，润滑一般分为流体润滑和边界润滑，在边界润滑状态下极压抗磨剂是必不可少的添加剂。通常在油品中添加极压抗磨剂，极压抗磨剂可以吸附在金属表面或与金属表面反应，形成吸附膜或反应膜，以防止金属表面的擦伤、卡咬甚至融焊，由此，可以改善油品的润滑性和抗磨性。现有的极压抗磨剂主要包括含硫极压抗磨剂、含氯极压抗磨剂、含磷极压抗磨剂、含氮极压抗磨剂、金属盐极压抗磨剂、含硼极压抗磨剂等。其中，对于同时含有硫、磷的硫磷系极压抗磨剂，因为其具有承载能力高、配伍性好、多效性好等特点被广泛地应用。

含磷极压抗磨剂中，目前被广泛用于润滑油领域的极压抗磨剂有磷酸三甲酚酯(T306)、硫代磷酸铵盐(T307)、硫代磷酸酯(IRGALUBE 353)、磷酸铵盐(IRGALUBE 349)等，但是它们的抗磨、减摩性能仍存在令人难以满意之处。

CN 106317109A 公开了一种硫代磷酸酯型极压抗磨剂，其作为液压油或润滑油添加剂，表现出较好的防锈性能及较好的抗磨性能、热稳定性、过滤性和水解稳定性，但是其抗磨、减摩性能并未优于现有技术中的极压抗磨剂。

CN 102260572B 公开了一种磷-氮型极压抗磨剂，其具有较好的抗氧、防锈、防腐蚀性能和极压抗磨性能，可以作为液压油、齿轮油以及各种工业润滑油的多功能添加剂，但其仅仅是作为硫磷复合极压抗磨剂的补充。

CN 101724492B 公开了一种硫磷酸锌型极压抗磨剂，其与 T405 相比，具有更好的承载能力、抗氧化稳定性以及抗磨性能，但是其比较的 T405 添加剂属于油性剂，并不具备极压抗磨剂的承载能力以及抗磨

性能，因此无法衡量该硫磷酸锌型极压抗磨剂真实的抗磨减磨性能及承载能力，另外，此发明为有机金属盐，与润滑油添加剂无灰化的发展趋势不符。

5 腰果酚是腰果壳油的主要成分，是一种天然酚类化合物，是腰果生产中的重要农副产品，来源广泛，储量巨大。采用该类来源丰富且低成本的天然化合物为原料合成性能优于现有产品的摩擦改进剂，符合绿色化学的要求以及可持续发展的战略要求，同时可以提供性能更为优异的极压抗磨剂。

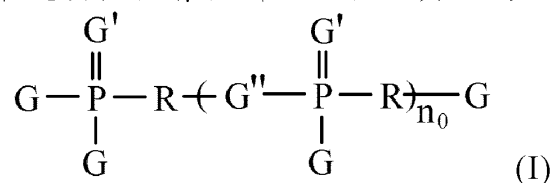
10 因此，现有技术中，亟需一种极压抗磨性能比现有的极压抗磨剂更为优异的极压抗磨剂。另外，如果可以使用上述的腰果酚作为起始原料来合成极压抗磨剂，则无疑更加提高了极压抗磨剂生产的环境友好性。

发明内容

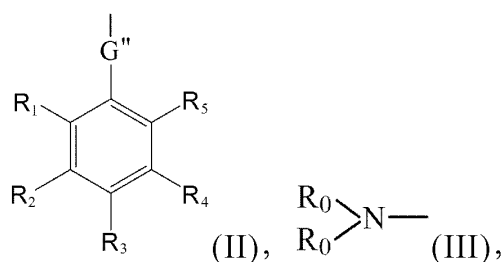
15 本发明的发明人经过深入地研究，结果发现，通过使用本发明的特定结构的有机磷化合物，可以提供极为优异的极压抗磨性能，从而完成了本发明。另外，本发明发明人发现，本发明的极压抗磨剂可以使用腰果酚作为起始原料进行合成，由此，可以实现作为副产品的腰果酚的有效利用。

20 本发明提供一种有机磷化合物及其制备方法、用途，以及包含该有机磷化合物的润滑油/润滑脂。

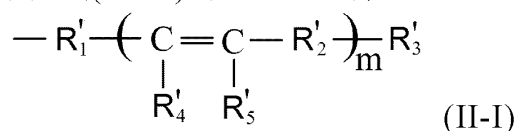
具体而言，本发明提供有机磷化合物，其结构如通式(I)所示：



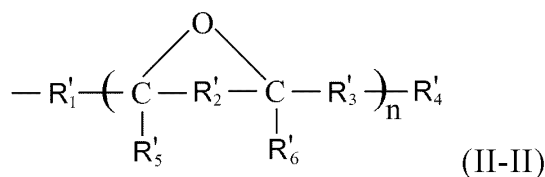
25 在通式(I)中，各个基团 G 彼此相同或不同，各自独立地选自 H、C₁ ~ C₃₀ 直链或支链烷基、C₁ ~ C₃₀ 直链或支链烷氧基、C₆ ~ C₂₀ 芳基、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基 C₆ ~ C₂₀ 芳基、式(II)所示的基团和式(III)所示的基团(优选各自独立地选自 H、C₁ ~ C₁₀ 直链或支链烷基、C₁ ~ C₁₀ 直链或支链烷氧基、C₆ ~ C₁₀ 芳基、C₁ ~ C₁₄ 烷基苯基、式(II)所示的基团和式(III)所示的基团)，其中至少一个 G 为式(II)所示的基团；



在通式(II)中, 各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自 H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷氧基、式(II-I)所示的基团、式(II-II)所示的基团和式(II-III)所示的基团, 各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 中的至少一个基团为选自式(II-I)所示的基团、式(II-II)所示的基团和式(II-III)所示的基团;

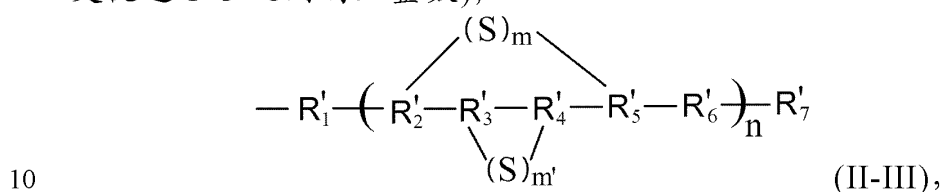


在通式(II-I)中, 基团 R'_1 选自单键和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链的亚烷基 (优选选自单键和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链的亚烷基); m 个重复单元中的基团 R'_2 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链的亚烷基 (优选各自独立地选自单键和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链的亚烷基); 基团 R'_3 选自氢和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基 (优选选自氢和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链烷基); m 个重复单元中的基团 R'_4 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基 (优选各自独立地选自氢和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链烷基); m 个重复单元中的基团 R'_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基 (优选各自独立地选自氢和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链烷基); m 为整数 (优选 0~10 之间的整数, 更优选 1~3 之间的正整数);



在通式(II-II)中, 基团 R'_1 选自单键和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链的亚烷基 (优选选自单键和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R'_2 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链的亚烷基 (优选各自独立地选自单键和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链的亚烷基); n 个重

- 复单元中的基团 R_3' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基); 基团 R_4' 选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自氢和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R_5' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R_6' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 为正整数(优选 1~10 之间的正整数, 更优选 1~3 之间的正整数);



- 在通式(II-III)中, 基团 R_1' 选自单键和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R_2' 彼此相同或不同, 各自独立地为 2 价、3 价或 4 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地为 2 价、3 价或 4 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R_3' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键和 2 价或 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键和 2 价或 3 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R_4' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键和 2 价或 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键和 2 价或 3 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R_5' 彼此相同或不同, 各自独立地为 2 价、3 价或 4 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地为 2 价、3 价或 4 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R_6' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链亚烷基(优选各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链亚烷基); 基团 R_7' 选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自氢和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 为 1~10 之间的整数(优选 1~3 之间的整数); n 个重复单元中的 m 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0~10 之间的整数(优选 0~5 之间的整数); n 个重复单元中的 m' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0~10 之间的整数(优选 0~5 之间的整数); 在式(II-III)的每个重复单元中, 当 m 大于 0 时, m 个 S

原子形成的连接基团与基团 R_2' 、 R_5' 键合；当 m' 大于 0 时， m' 个 S 原子形成的连接基团与基团 R_3' 、 R_4' 键合；在式(II-III)的每个重复单元中，当基团 R_3' 为单键时， m' 个 S 原子形成的连接基团的连接于基团 R_3' 的一端与基团 R_2' 键合，当基团 R_4' 为单键时， m' 个 S 原子形成的连接基团的连接于基团 R_4' 的一端与基团 R_5' 键合；

在通式(III)中，各基团 R_0 各自独立地选自 H、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基和 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自苯基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基)；

在通式(I)中存在的基团 G' 彼此相同或不同，各自独立地选自 O、S 和 NR_0' 或不存在(基团 G' 为不存在是指 P 为三价 P 原子)，其中的 R_0' 选自 H、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基和 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基(优选选自苯基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基)；

在通式(I)和通式(II)中存在的基团 G'' 彼此相同或不同，各自独立地选自单键、O、S 和 NR_0' ，其中的 R_0' 选自 H、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基和 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基(优选选自苯基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基)；

在通式(I)中的基团 R 独立地选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链亚烷基和 $C_6 \sim C_{20}$ 亚芳基(优选选自单键、 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链亚烷基、 $C_6 \sim C_{10}$ 亚芳基)；

在通式(I)中的 n_0 为 0~10 之间的整数，优选 0~5 之间的整数，更优选 0、1、2、3 或 4。

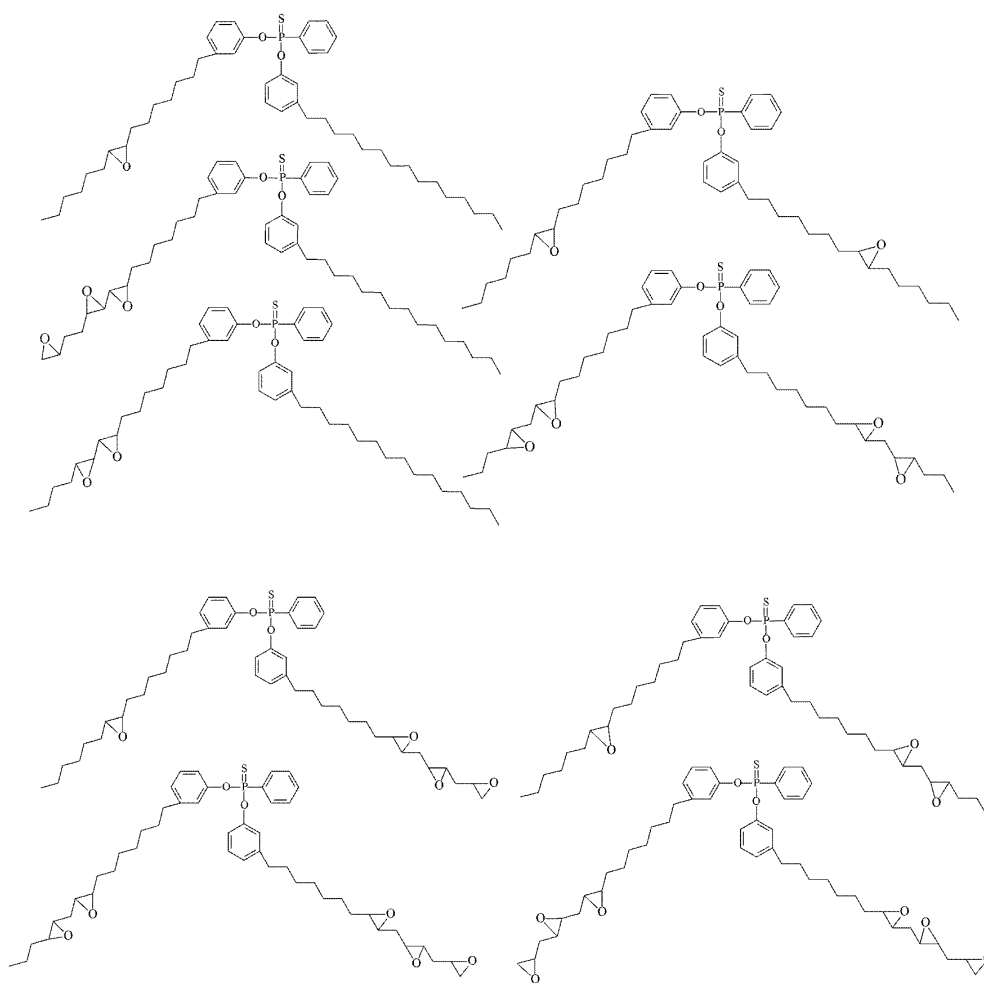
根据本发明，优选地，在通式(II)中，基团 R_1 、 R_3 、 R_5 各自独立地选自 H 和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基；基团 R_2 、 R_4 各自独立地选自 H、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、式(II-I)所示的基团、式(II-II)所示的基团和式(II-III)所示的基团，其中至少一个基团为选自式(II-I)所示的基团、式(II-II)所示的基团和式(II-III)所示的基团。

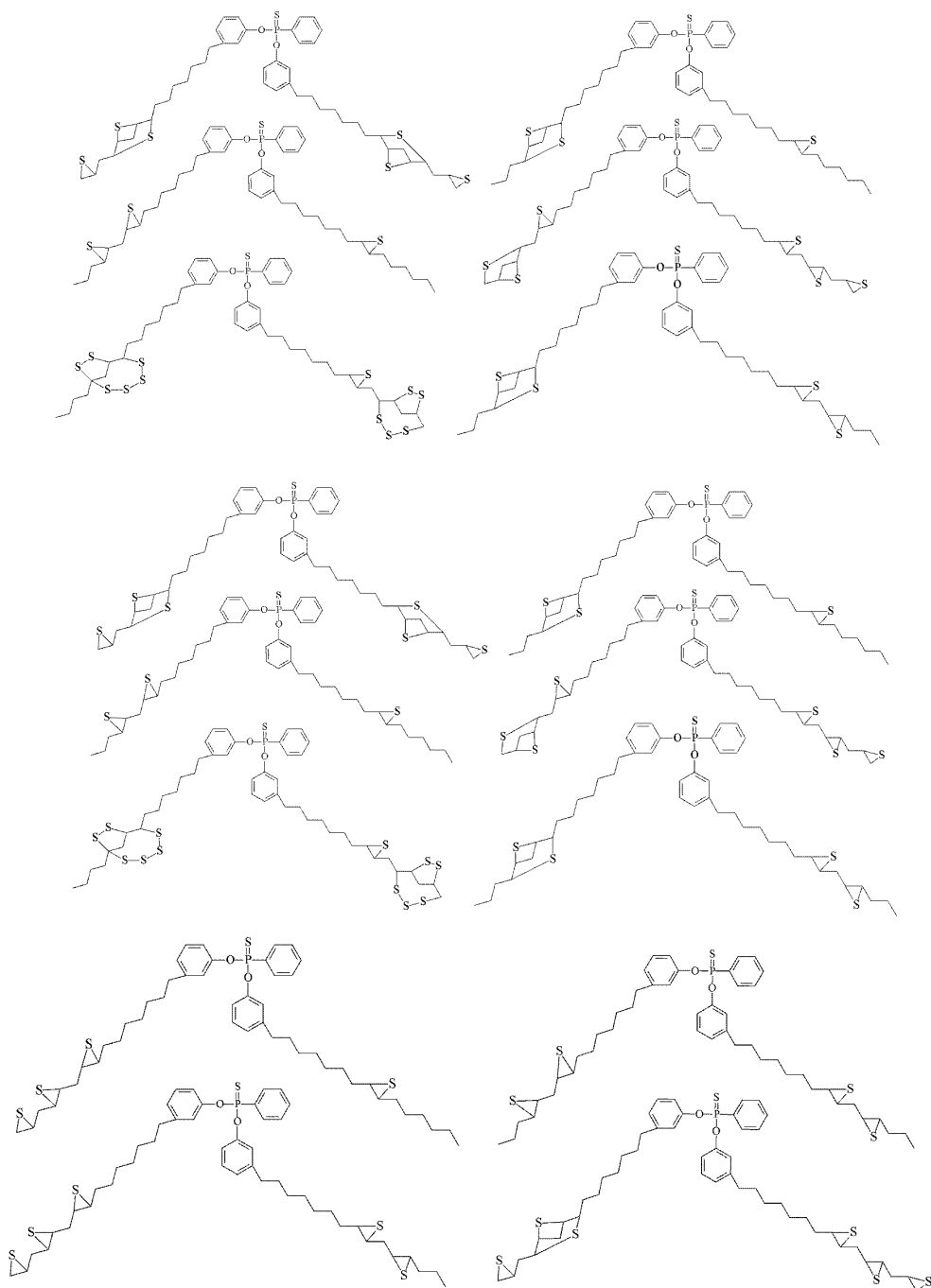
根据本发明，优选地，在通式(II)中，基团 R_1 、 R_3 、 R_5 各自独立地选自 H、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基；基团 R_2 、 R_4 中的一个基团为式(II-I)所示的基团、式(II-II)所示的基团或式(II-III)所示的基团，另一个为 H。

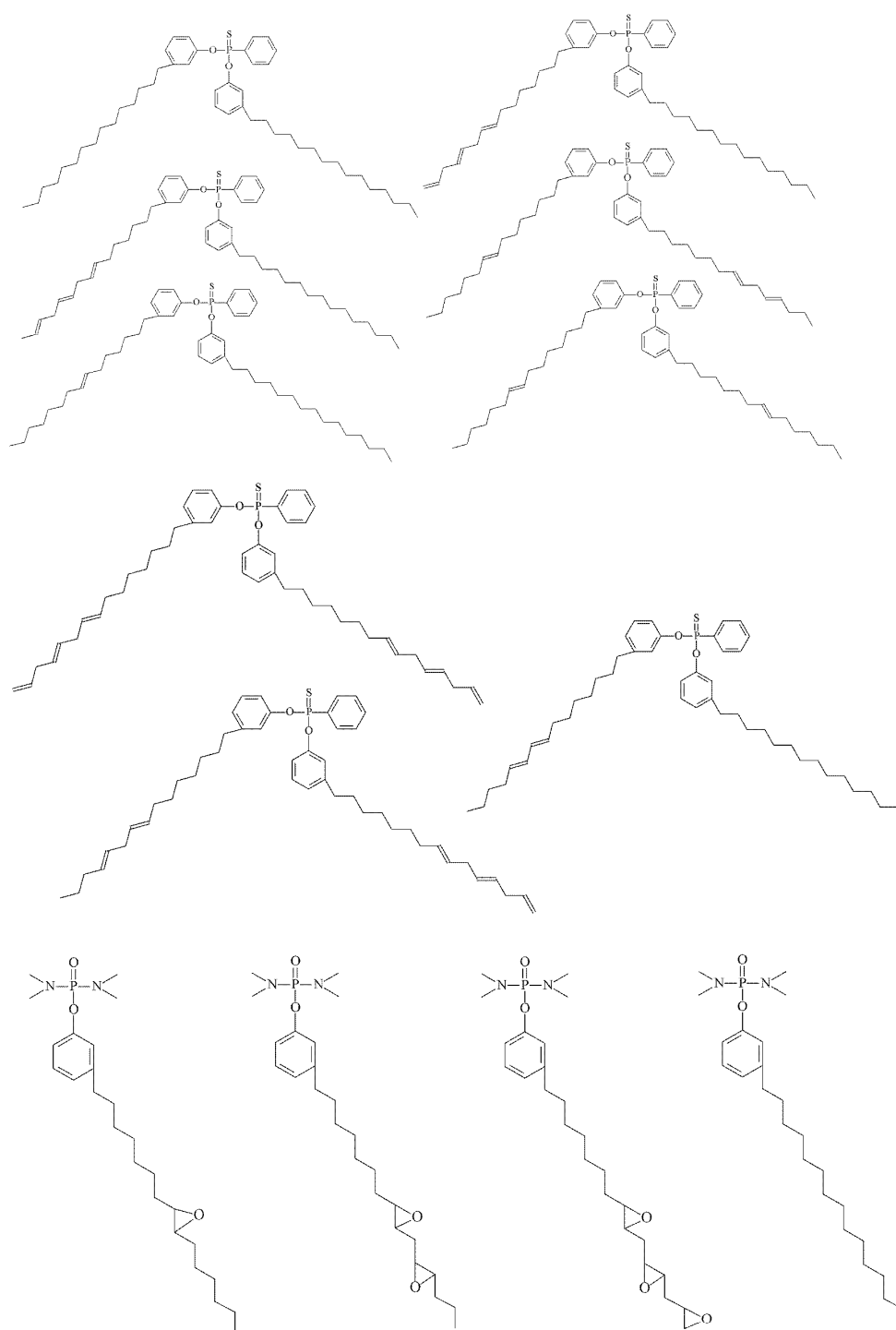
根据本发明，优选地，式(II-I)所示的基团的总碳数为 2~30，优选

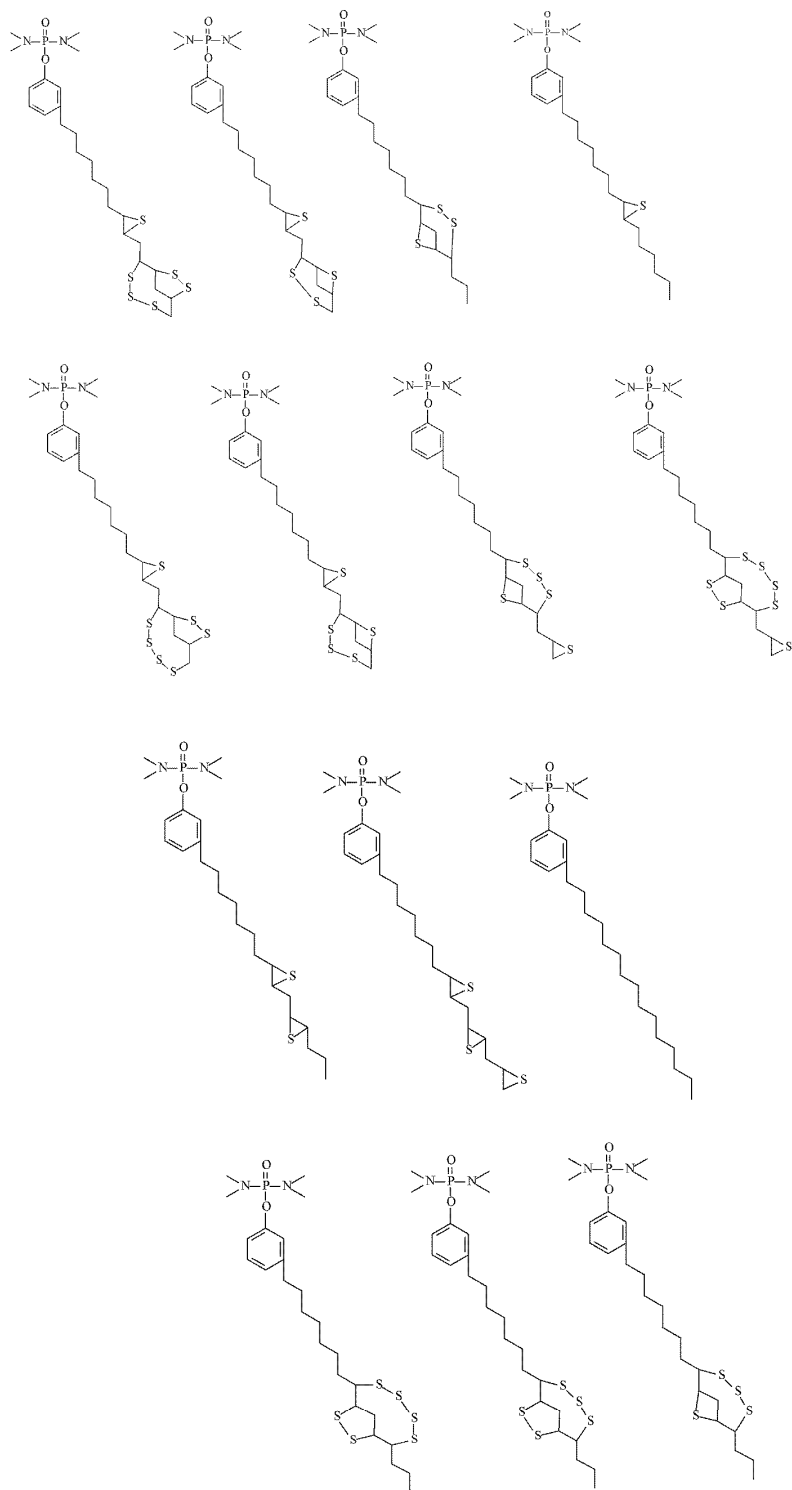
6~20, 更优选 10~18; 式(II-II)所示的基团的总碳数为 2~30, 优选 6~20, 更优选 10~18; 式(II-III)所示的基团的总碳数为 2~30, 优选 6~20, 更优选 10~18。

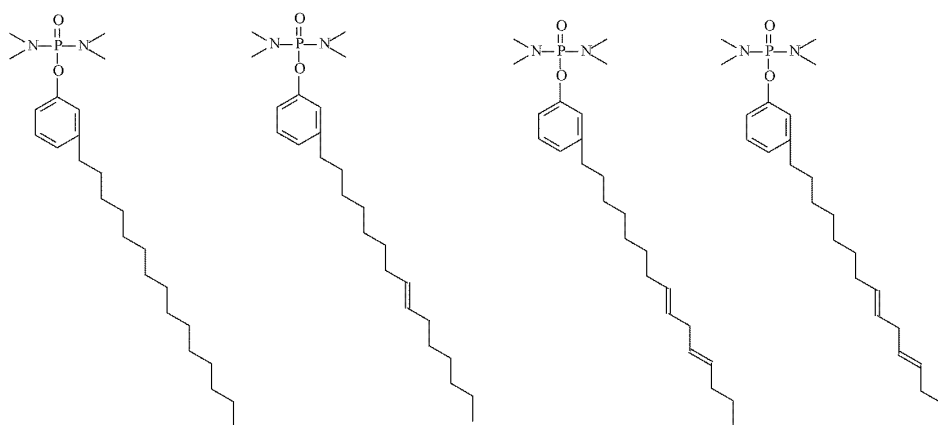
本发明的有机磷化合物可以选自以下的具体化合物或其任意比例
5 的混合物:







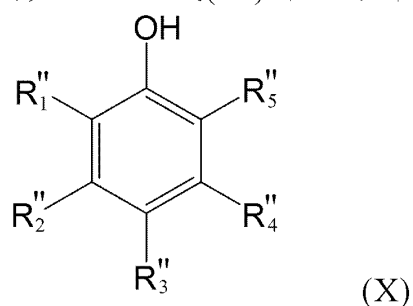




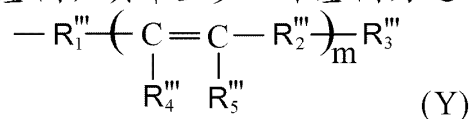
本发明提供有机磷化合物的制备方法，其包括以下步骤：

使通式(X)所示的酚化合物发生环氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应的 A 步骤；和

5 使 A 步骤中所得的产物与通式(X')所示的磷化合物反应的 B 步骤；



通式(X)中，各基团 R_1'' 、 R_2'' 、 R_3'' 、 R_4'' 、 R_5'' 彼此相同或不同，各自独立地选自 H、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷氧基和通式(Y)所示的基团，其中至少一个基团为通式(Y)所示的基团；

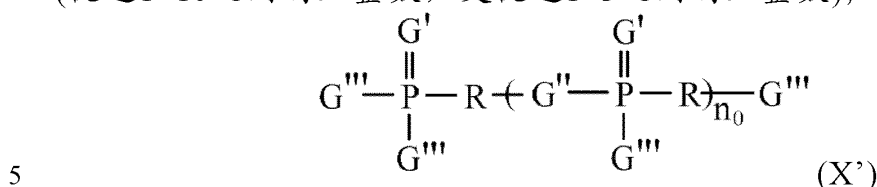


10

其中基团 R_1''' 选自单键和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基)；m个重复单元中的基团 R_2''' 彼此相同或不同，各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基)；基团 R_3''' 选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自氢和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基)；m个重复单元中的基团 R_4''' 彼此相同或不同，各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支

15

链烷基(优选各自独立地选自氢和C₁~C₄直链或支链烷基); m个重复单元中的基团R₅^{'''}彼此相同或不同,各自独立地选自氢和C₁~C₂₀直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C₁~C₄直链或支链烷基); m为正整数(优选1~10之间的正整数,更优选1~3之间的正整数);



在通式(X')中存在的基团G'彼此相同或不同,各自独立地选自O、S和NR₀'或不存在(基团G'为不存在是指P为三价P原子),其中的R₀'选自H、C₆~C₂₀芳基、C₁~C₂₀直链或支链烷基、C₆~C₂₀芳基和C₁~C₃₀直链或支链烷基(优选选自苯基、C₁~C₁₄烷基苯基和C₁~C₂₀直链或支链烷基);

在通式(X')中存在的基团G''彼此相同或不同,各自独立地选自单键、O、S和NR₀',其中的R₀'选自H、C₆~C₂₀芳基、C₁~C₂₀直链或支链烷基、C₆~C₂₀芳基和C₁~C₃₀直链或支链烷基(优选选自苯基、C₁~C₁₄烷基苯基和C₁~C₂₀直链或支链烷基);

在通式(X')中的基团R独立地选自单键、C₁~C₂₀直链或支链亚烷基和C₆~C₂₀亚芳基(优选选自单键、C₁~C₁₀直链或支链亚烷基、C₆~C₁₀亚芳基);

在通式(X')中存在的基团G'''彼此相同或不同,各自独立地选自A、-N(R₀')₂和R_Z; , 其中的各个R_Z各自独立地选自H、C₁~C₃₀直链或支链烷基、C₁~C₃₀直链或支链烷氧基、C₆~C₂₀芳基、C₁~C₂₀直链或支链烷基、C₆~C₂₀芳基(优选各自独立地选自H、C₁~C₁₀直链或支链烷基、C₁~C₁₀直链或支链烷氧基、C₆~C₁₀芳基、C₁~C₁₄烷基苯基), 各个R₀'各自独立地选自H、C₆~C₂₀芳基、C₁~C₂₀直链或支链烷基、C₆~C₂₀芳基和C₁~C₃₀直链或支链烷基(优选各自独立地选自苯基、C₁~C₁₄烷基苯基和C₁~C₂₀直链或支链烷基), 其中的各个A各自独立地选自F、Cl、Br、I和OH(优选各自独立地选自Cl和Br), 其中至少一个基团G'''为A;

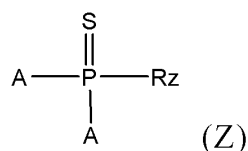
在通式(X')中的n₀为0~10之间的整数, 优选0~5之间的整数, 更优选0、1、2、3或4。

根据本发明的制备方法，在通式(X)中，优选地，基团R₁"、R₃"、R₅"彼此相同或不同，各自独立地选自氢和C₁~C₄直链或支链烷基；基团R₂"、R₄"彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C₁~C₂₀直链或支链烷基和通式(Y)所示的基团，其中至少一个基团为通式(Y)所示的基团。

5 根据本发明的制备方法, 在通式(X)中, 进一步优选地, 基团R₁"、R₃"、R₅"彼此相同或不同, 各自独立地选自H、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基; 基团R₂"、R₄"中的一个基团选自通式(Y)所示的基团, 另一个基团选自氢。

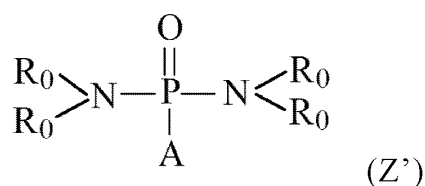
根据本发明的制备方法, 通式(X')所示的磷化合物优选选自硫磷酰
10 化剂和/或磷氮化剂。

根据本发明的制备方法，优选地，所述硫磷酰化剂的结构如式(Z)所示：



其中的R_z选自H、C₁~C₃₀直链或支链烷基、C₁~C₃₀直链或支链烷氧基、C₆~C₂₀芳基、C₁~C₂₀直链或支链烷基C₆~C₂₀芳基(优选各自独立地选自H、C₁~C₁₀直链或支链烷基、C₁~C₁₀直链或支链烷氧基、C₆~C₁₀芳基、C₁~C₁₄烷基苯基);基团A各自独立地选自F、Cl、Br、I和OH(优选各自独立地选自Cl和Br)。

根据本发明的制备方法，优选地，所述磷氮化剂的结构如式(Z')
20 所示：



其中的各个R₀各自独立地选自H、C₆~C₂₀芳基、C₁~C₂₀直链或支链烷基C₆~C₂₀芳基和C₁~C₃₀直链或支链烷基(优选各自独立地选自苯基、C₁~C₁₄烷基苯基和C₁~C₂₀直链或支链烷基); 基团A各自独立地选自F、Cl、Br、I、H和OH(优选各自独立地选自Cl和Br)。

根据本发明的制备方法，可以使通式(X)所示的酚化合物先进行环

氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应的A步骤、再进行A步骤产物与通式(X')所示的磷化合物反应的B步骤;也可以使通式(X)所示的酚化合物先进行与通式(X')所示的磷化合物反应的B步骤,再进行B步骤产物发生环氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应的A步骤。

5 即,在本发明中,通式(X)所示的酚化合物或上述B步骤的产物可以进行环氧化反应,可以进行硫化反应,还可以进行任选的氢化反应。本发明可以包括上述反应中的至少一者。若包括任选的氢化反应,则可以进行氢化反应,也可以不进行氢化反应,即此时本发明的制备方法仅包括B步骤。

10 根据本发明的制备方法,所述环氧化反应是将通式(X)所示的酚化合物或通式(X)所示的酚化合物与通式(X')所示的磷化合物进行反应的B步骤的产物(以下,有时也简称为B步骤的产物)与环氧化剂发生反应。所述环氧化反应是环氧化剂与碳碳双键(烯键)发生亲电加成反应,以生成环氧基团。当分子内有1个碳碳双键时产生单环氧基团,当分子中有
15 2个以上碳碳双键时,根据反应条件、反应物的摩尔比等可以产生单环氧基团和/或2个以上的环氧基团,这种情况下,所生成的环氧化物可以是单环氧基团位于不同位置的环氧化物的混合物,也可以是分子中具有不同数目的环氧基团的环氧化物的混合物,还可以是以上两种情况的混合物。

20 根据本发明的制备方法,所述硫化反应包括使通式(X)所示的酚化合物或通式(X)所示的酚化合物与通式(X')所示的磷化合物进行反应的B步骤的产物(以下,有时也简称为B步骤的产物)与硫化剂发生反应的步骤。所述硫化反应是硫化剂与碳碳双键(烯键)发生亲电加成反应,以生成硫环基团。当分子内有1个碳碳双键时产生单硫环基团,分子中有
25 2个以上碳碳双键时,根据反应条件、反应物的摩尔比等可以生成单硫环基团和/或2个以上硫环基团。这种情况下,所生成的硫环化物可以是单硫环基团位于不同位置的硫环化物的混合物,也可以是分子中具有不同数目的硫环基团的硫环化物的混合物,还可以是以上两种情况的混合物。

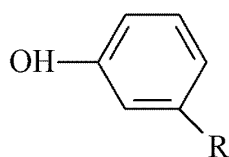
30 根据本发明的制备方法,氢化反应步骤为任选的步骤,即,可以进行氢化反应,也可以不进行氢化反应。在进行氢化反应时,通式(X)所示的酚化合物或者通式(X)所示的酚化合物与通式(X')所示的磷化合

物进行反应的B步骤的产物中的碳碳双键被加氢，其可以是部分加氢，也可以是完全加氢。

根据本发明的制备方法，在不进行氢化反应步骤时，本发明的制备方法可以只包括B步骤，即，通式(X)所示的酚化合物与通式(X')所示的磷化合物进行反应。

根据本发明的制备方法，优选地，通式(X')所示的磷化合物选自硫磷酰化剂和/或磷氮化剂。可以使通式(X)所示的酚化合物先进行环氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应的A步骤、再进行A步骤产物与硫磷酰化剂和/或磷氮化剂发生硫磷酰化反应和/或磷氮化反应的B步骤，也可以使通式(X)所示的酚化合物先进行与硫磷酰化剂和/或磷氮化剂发生硫磷酰化反应和/或磷氮化反应的B步骤，再进行B步骤产物发生环氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应的A步骤。

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



其中，R为 $C_{15}H_{(31+x)}$ ，x为0，-2，-4或-6。在本发明的一个实施方式中，R的长链上不含有不饱和双键。在本发明的一个实施方式中，R的长链上含有1个不饱和双键。在本发明的一个实施方式中，R的长链上含有2个不饱和双键。在本发明的一个实施方式中，R的长链上含有3个不饱和双键。

本发明的有机磷化合物可以用作极压抗磨剂。

本发明的有机磷化合物可以用于润滑油、润滑脂中。本发明的润滑油包括基础油和本发明的上述有机磷化合物。本发明的润滑脂包括基础油和本发明的上述有机磷化合物。

发明效果

本发明的有机磷化合物的制备方法简单、操作方便，产物收率高、纯度高。另外，本发明中可以使用腰果酚作为原料，原料绿色、易得。

另外，通过本发明的特定结构的有机磷化合物，表现出突出的承

载能力以及优良的抗磨、减磨性能。

附图说明

- 图 1 为实施例 1-3 产物的红外谱图。
- 5 图 2 为实施例 2-3 产物的红外谱图。
- 图 3 为实施例 3-3 产物的红外谱图。
- 图 4 为实施例 6-3 产物的红外谱图。

具体实施方式

- 10 下面结合实施例，对本发明作进一步说明，但不构成对本发明的限制。即，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。
- 15

- 当本说明书以词头“本领域技术人员公知”、“本领域公知”、“现有技术”或其同义词来导出材料、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。
- 20

- 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。
- 25

- 在没有明确指明的情况下，本说明书内所提到的所有百分数、份数、比率等都是重量为基准的，除非以重量为基准时不符合本领域技术人员的常规认识。
- 30

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

在本说明书中，在基团的定义中有时使用术语“单键”。所谓“单键”，指的是该基团不存在。举例而言，假定结构式-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-CH₂-CH₃。

5 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，优选是指从该结构所含的碳原子(优选饱和碳原子和/或非同一个碳原子)上除去该数字所代表的数量的氢原子后获得的基团。举例而言，“3 价直链或支链烷基”指的是从直链或支链烷烃(即该直链或支链烷基所对应的基础结构)上除去 3 个氢原子而获得的基团，“2 价直链或支链杂烷基”则指的是从直链或支链杂烷烃(优选从该杂烷烃所含的碳原子，或者更进一步，从非同一个碳原子)上除去 2 个氢原子而获得的基团。举例来说，2 价丙基可以

为 $*-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-*$ 、
$$\begin{array}{c} *-\text{CH}_2-\text{CH}-* \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
，3 价丙基可以为 $*-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-*$ 、

15
$$\begin{array}{c} *-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{|}{\text{C}}}-* \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
、
$$\begin{array}{c} * \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-* \\ | \quad | \\ * \quad * \end{array}$$
、
$$\begin{array}{c} * \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-* \\ | \\ * \end{array}$$
，4 价丙基可以为

$$\begin{array}{c} * \\ | \\ *-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-* \\ | \\ * \end{array}$$
、
$$\begin{array}{c} * \quad * \\ | \quad | \\ *-\text{CH}-\text{C}-* \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
、
$$\begin{array}{c} * \\ | \\ *-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{|}{\text{C}}}-* \\ | \\ * \end{array}$$
，其中*代表在该基团中可以与其它基团键合的结合端。

在本发明的上下文中，所述直链或支链烃基可以为直链或支链烷基，也可以为包含一个或多个(例如 1~5 个、1~4 个、1~3 个、1~2 个)碳碳双键的直链或支链烯基，也可以为包含一个或多个(例如 1~5 个、1~4 个、1~3 个、1~2 个)碳碳叁键的直链或支链炔基，也可以为包含一个或多个(例如 1~5 个、1~4 个、1~3 个、1~2 个)碳碳双键和碳碳叁键

的直链或支链烷基。

在本说明书的上下文中，烷基表示从烷烃中，在不违反化合价的情况下，去除一个氢原子而得的基团，优选从烷烃的一个末端碳原子上去除一个氢原子而成的基团。本发明中，烷基可以为 $C_1 \sim C_{300}$ 直链或支链烷基， $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基， $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基， $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链烷基， $C_1 \sim C_6$ 直链或支链烷基， $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基。作为这些烷基的具体例，可以列举甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基和它们的异构体等，但不限于此。

在本说明书的上下文中，亚烷基表示从烷烃中，在不违反化合价的情况下，去除两个氢原子而得的基团，优选的是从不同的两个碳原子上分别去除一个氢原子而成的基团，更优选从烷烃的两个末端碳原子上分别去除一个氢原子而成的基团。本发明中，亚烷基可以为 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基， $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链的亚烷基， $C_1 \sim C_6$ 直链或支链的亚烷基， $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基， $C_1 \sim C_3$ 直链或支链的亚烷基。作为这些烷基的具体例，可以列举从上述烷基的具体例的基团中再去除一个氢原子而得的基团，但不限于此。

在本说明书的上下文中，芳基表示从芳烃中，在不违反化合价的情况下，去除一个氢原子而得的基团。本发明的芳基可以为 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基， $C_6 \sim C_{16}$ 芳基， $C_6 \sim C_{10}$ 芳基。作为这些芳基的具体例，可以列举苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基、蒎基等，但不限于此。

在本说明书的上下文中，亚芳基表示从芳烃中，在不违反化合价的情况下，去除两个氢原子而得的基团。本发明的亚芳基可以为 $C_6 \sim C_{20}$ 亚芳基， $C_6 \sim C_{16}$ 亚芳基， $C_6 \sim C_{10}$ 亚芳基。作为这些亚芳基的具体例，可以列举亚苯基、亚联苯基、亚萘基、亚蒽基、亚菲基、亚蒎基等，但不限于此。

在本说明书的上下文中，烷基芳基(芳烷基)表示从烷基芳烃中，在不违反化合价的情况下，去除一个氢原子而得的基团。其可以从烷基芳烃的芳基部分去除一个氢原子而得的基团，由此可以形成烷基芳基(即通过烷基与其他基团连接)；也可以是从烷基芳烃的烷基部分去除一个氢原子而得的基团，由此可以形成芳基烷基(即通过芳基与其他基

团连接)。即,本发明的烷基芳基可以是烷基芳基—*,也可以是芳基烷基—*(其中*代表在该基团中可以与其它基团键合的结合端)。优选的是从芳烷烃的烷基部分去除一个氢原子而得的基团。其中的烷基部分可以是直链烷基。本发明中,烷基芳基可以是上述任意烷基被上述任意芳基取代而得的基团,也可以是上述任意芳基被上述任意烷基取代而得的基团。此时,烷基的碳原子数和芳基的碳原子数分别独立表示。例如, $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基表示 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基和 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基键合而成的基团, $C_1 \sim C_{14}$ 直链或支链烷基苯基表示 $C_1 \sim C_{14}$ 直链或支链烷基和苯基键合而成的基团。作为烷基芳基的具体例,可以列举苄基、苯乙基、苯丙基、二甲苯基、萘甲基、萘乙基等,但不限于此。

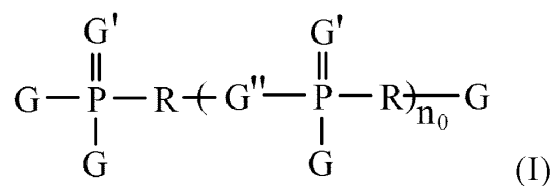
在本说明书的上下文中,亚烷基芳基(亚芳烷基)表示从烷基芳烃中,在不违反化合价的情况下,去除两个氢原子而得的基团。优选的是从不同的两个碳原子上分别去除一个氢原子而成的基团,更优选的是从芳烷烃的烷基部分的两个碳原子上分别去除一个氢原子而成的基团。本发明中,亚烷基芳基可以为从上述烷基芳基(芳烷基)中再去除一个氢原子而得的基团。作为亚烷基芳基的具体例,可以列举亚苯基甲基、亚苯基乙基、亚苯基丙基等基团,但不限于此。

在本说明书的上下文中,烷氧基表示上述烷基部分与“-O-”连接而得的基团。本发明中,烷氧基可以为 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷氧基, $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷氧基, $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链烷氧基, $C_1 \sim C_6$ 直链或支链烷氧基, $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷氧基。作为这些烷氧基的具体例,可以列举甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基和它们的异构体等,但不限于此。

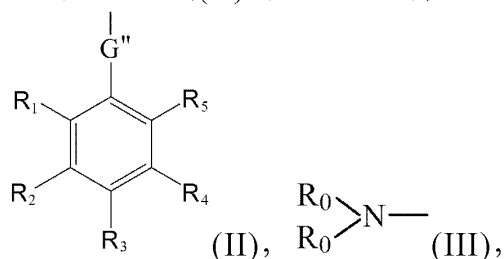
本发明的整数可以为0以上整数,其还可以为0-30的整数,具体而言,其可以是0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20;优选为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10;更优选为0、1、2、3、4、5。

[有机磷化合物]

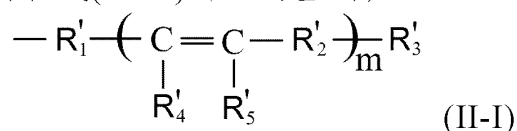
本发明提供一种有机磷化合物,其结构如通式(I)所示:



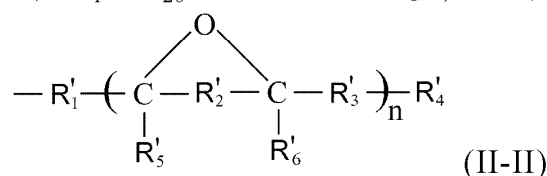
在通式(I)中, 各个基团 G 彼此相同或不同, 各自独立地选自 H、
 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 直链或支链烷基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 直链或支链烷氧基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳基、
 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳基、式(II)所示的基团和式(III)所示
 5 的基团, 其中至少一个 G 为式(II)所示的基团;



在通式(II)中, 各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 彼此相同或不同, 各自
 独立地选自 H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷氧基、
 式(II-I)所示的基团、式(II-II)所示的基团和式(II-III)所示的基团, 各基
 10 团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 中的至少一个基团为选自式(II-I)所示的基团、
 式(II-II)所示的基团和式(II-III)所示的基团;

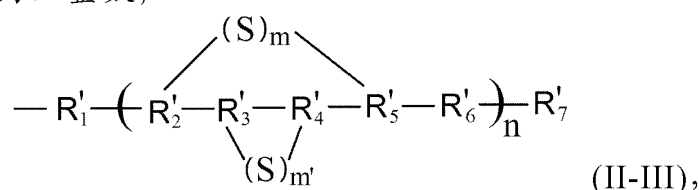


在通式(II-I)中, 基团 R'_1 选自单键和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链的亚烷基;
 m 个重复单元中的基团 R'_2 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键和
 15 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链的亚烷基; 基团 R'_3 选自氢和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷
 基; m 个重复单元中的基团 R'_4 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢和
 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基; m 个重复单元中的基团 R'_5 彼此相同或不同,
 各自独立地选自氢和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基; m 为整数;



20 在通式(II-II)中, 基团 R'_1 选自单键和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链的亚烷基;

n 个重复单元中的基团 R_2' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基; n 个重复单元中的基团 R_3' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基; 基团 R_4' 选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基; n 个重复单元中的基团 R_5' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基; n 个重复单元中的基团 R_6' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基; n 为正整数;



在通式(II-III)中, 基团 R_1' 选自单键和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基; n 个重复单元中的基团 R_2' 彼此相同或不同, 各自独立地为 2 价、3 价或 4 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基; n 个重复单元中的基团 R_3' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键和 2 价或 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基; n 个重复单元中的基团 R_4' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键和 2 价或 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基; n 个重复单元中的基团 R_5' 彼此相同或不同, 各自独立地为 2 价、3 价或 4 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基; n 个重复单元中的基团 R_6' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链亚烷基; 基团 R_7' 选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基; n 为 1~10 之间的整数; n 个重复单元中的 m 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0~10 之间的整数; n 个重复单元中的 m' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0~10 之间的整数; 在式(II-III)的每个重复单元中, 当 m 大于 0 时, m 个 S 原子形成的连接基团与基团 R_2' 、 R_5' 键合; 当 m' 大于 0 时, m' 个 S 原子形成的连接基团与基团 R_3' 、 R_4' 键合; 在式(II-III)的每个重复单元中, 当基团 R_3' 为单键时, m' 个 S 原子形成的连接基团的连接于基团 R_3' 的一端与基团 R_2' 键合, 当基团 R_4' 为单键时, m' 个 S 原子形成的连接基团的连接于基团 R_4' 的一端与基团 R_5' 键合;

在通式(III)中, 各基团 R_0 各自独立地选自 H、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基和 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基;

在通式(I)中存在的基团 G' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 O、S

和 NR_0' 或不存在(基团 G' 为不存在是指 P 为三价 P 原子), 其中的 R_0' 选自 H 、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 直链或支链烷基;

在通式(I)和通式(II)中存在的基团 G' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、 O 、 S 和 NR_0' , 其中的 R_0' 选自 H 、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 直链或支链烷基;

在通式(I)中的基团 R 独立地选自单键、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链亚烷基和 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 亚芳基;

在通式(I)中的 n_0 为 $0 \sim 10$ 之间的整数。

10 在本发明的一个实施方式中, 各个基团 G 优选各自独立地选自 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 直链或支链烷基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 直链或支链烷氧基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{14}$ 烷基苯基、式(II)所示的基团和式(III)所示的基团

在本发明的一个实施方式中, 在通式(II-I)中, 基团 R_1' 和 R_2' 优选选自单键和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链的亚烷基。在本发明的一个实施方式中, 15 在通式(II-I)中, 基团 R_3' 、 R_4' 和 R_5' 优选选自 H 和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链的烷基。在本发明的一个实施方式中, 在通式(II-I)中, m 优选为 0 、 1 、 2 、 3 、 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 、 10 。

在本发明的一个实施方式中, 在通式(II-II)中, 基团 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 优选选自单键和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链的亚烷基。在本发明的一个实施方式中, 20 在通式(II-II)中, 基团 R_4' 、 R_5' 和 R_6' 优选选自 H 和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链的烷基。在本发明的一个实施方式中, 在通式(II-II)中, n 优选为 1 、 2 、 3 、 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 、 10 。

在本发明的一个实施方式中, 在通式(II-III)中, 基团 R_1' 、 R_6' 优选选自单键和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链的亚烷基。在本发明的一个实施方式中, 25 在通式(II-III)中, 基团 R_2' 、 R_5' 优选各自独立地为 2 价、 3 价或 4 价的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链烷基。在本发明的一个实施方式中, 在通式(II-III)中, 基团 R_3' 、 R_4' 优选各自独立地选自单键和 2 价或 3 价的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链烷基。在本发明的一个实施方式中, 在通式(II-III)中, 基团 R_7' 优选选自 H 和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链的烷基。在本发明的一个实施方式中, 30 在通式(II-III)中, n 优选为 $1 \sim 3$ 之间的整数。在本发明的一个实施方式中, 在通式(II-III)中, m 优选 $0 \sim 5$ 之间的整数。在本发明的一个实施方式中, 在通式(II-III)中, m' 优选 $0 \sim 5$ 之间的整数。

在本发明的一个实施方式中，在通式(III)中， R_0 优选各自独立地选自苯基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基。

在本发明的一个实施方式中，通式(I)中， G' 不存在，此时， P 为三价 P 。在本发明的一个实施方式中，通式(I)中， R_0' 优选选自苯基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基。

在本发明的一个实施方式中，通式(I)和通式(II)中，基团 G'' 优选选自苯基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基。

在本发明的一个实施方式中，在通式(I)中，基团 R 优选选自单键、 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链亚烷基、 $C_6 \sim C_{10}$ 亚芳基。

在本发明的一个实施方式中，在通式(I)中， n_0 优选为 0~5 之间的整数，更优选 0、1、2、3 或 4。

在本发明的一个实施方式中，在通式(II)中，基团 R_1 、 R_3 、 R_5 各自独立地选自 H 和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基。在本发明的一个实施方式中，在通式(II)中，基团 R_1 、 R_3 、 R_5 各自独立地选自 H 、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基。

在本发明的一个实施方式中，在通式(II)中，基团 R_2 、 R_4 各自独立地选自 H 、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、式(II-I)所示的基团、式(II-II)所示的基团和式(II-III)所示的基团，其中至少一个基团为选自式(II-I)所示的基团、式(II-II)所示的基团和式(II-III)所示的基团。在本发明的一个实施方式中，在通式(II)中，基团 R_2 、 R_4 中的一个基团为式(II-I)所示的基团、式(II-II)所示的基团或式(II-III)所示的基团，另一个为 H 。

在本发明的一个实施方式中，式(II-I)所示的基团的总碳数为 2~30，优选 6~20，更优选 10~18。在本发明的一个实施方式中，式(II-II)所示的基团的总碳数为 2~30，优选 6~20，更优选 10~18。在本发明的一个实施方式中，式(II-III)所示的基团的总碳数为 2~30，优选 6~20，更优选 10~18。根据本发明，在式(II-III)的每个重复单元中，当 m 大于 0 时， m 个 S 原子形成的连接基团与基团 R_2' 、 R_5' 键合；当 m' 大于 0 时， m' 个 S 原子形成的连接基团与基团 R_3' 、 R_4' 键合；在式(II-III)的每个重复单元中，当基团 R_3' 为单键时， m' 个 S 原子形成的连接基团的连接于基团 R_3' 的一端与基团 R_2' 键合，当基团 R_4' 为单键时， m' 个 S 原子形成的连接基团的连接于基团 R_4' 的一端与基团 R_5' 键合。根据本发明，在式(II-III)的每个重复单元中，当 m 为 0 时，没有 S 原子与基团 R_2' 、 R_5'

键合；当 m' 为 0 时，没有 S 原子与基团 R_3' 、 R_4' 键合。在式(II-III)的每个重复单元中，当基团 R_3' 非单键、 m' 大于 0 时时， m' 个 S 原子形成的连接基团与基团 R_3' 键合；当基团 R_4' 非单键时、 m' 大于 0 时， m' 个 S 原子形成的连接基团与基团 R_4' 键合。

- 5 根据本发明，在式(II-III)的每个重复单元中，基团 $(S)_m$ 、 $(S)_{m'}$ 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 符合成键规则。

在本发明的一个实施方式中， m 个 S 原子与基团 R_2' 、 R_5' 键合指的是 m 个 S 原子形成的连接基团的端部 S 原子(或仅存的一个 S 原子)与基团 R_2' 、 R_5' 键合(当 m 为 1 时，仅存在一个 S 原子，此时这个 S 原子与基团 R_2' 、 R_5' 键合)； m' 个 S 原子与基团 R_3' 、 R_4' 键合指的是 m' 个 S 原子形成的连接基团的端部 S 原子(或仅存的一个 S 原子)与基团 R_3' 、 R_4' 键合(当 m' 为 1 时，仅存在一个 S 原子，此时这个 S 原子与基团 R_3' 、 R_4' 键合)。

在本发明的一个实施方式中，在式(II-III)的每个重复单元中，在基团 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 之间相互成键时，可以通过基团 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 中的任一个结合端形成共价键。在本发明的一个实施方式中，在式(II-III)的每个重复单元中，在基团 $(S)_m$ 或 $(S)_{m'}$ 与 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 之间相互成键时，可以与基团 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 中的任一个结合端形成共价键。

20 在本发明的一个实施方式中，在式(II-III)的每个重复单元中，当基团 R_3' 、 R_4' 非单键、 m' 大于 0 时， m' 个 S 原子形成的连接基团与基团 R_3' 、 R_4' 键合， R_3' 、 R_4' 各自独立地选自 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 3 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基)；当基团 R_3' 、 R_4' 非单键、 m' 为 0 时，没有 S 原子与基团 R_3' 、 R_4' 键合， R_3' 、 R_4' 各自独立地选自 2 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 2 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基)。

在本发明的一个实施方式中，在式(II-III)的每个重复单元中，当基团 R_3' 、 R_4' 非单键、 m 大于 0 时， R_2' 、 R_5' 各自独立地选自 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 3 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基)；当基团 R_3' 、 R_4' 非单键、 m 为 0 时， R_2' 、 R_5' 各自独立地选自 2 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 2 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基)。

在本发明的一个实施方式中,在式(II-III)的每个重复单元中,当基团 R_3' 为单键、 R_4' 非单键、 m' 大于 0 时, m' 个 S 原子形成的连接基团与基团 R_2' 、 R_4' 键合, R_4' 选自 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 3 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); 当基团 R_3' 为单键、 R_4' 非单键、 m' 为 0 时, 没有 S 原子与基团 R_3' 、 R_4' 键合, R_4' 选自 2 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 2 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基)。

在本发明的一个实施方式中,在式(II-III)的每个重复单元中,当基团 R_3' 为单键、 R_4' 非单键、 m 大于 0、 m' 大于 0 时, R_2' 选自 4 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自 4 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基), R_5' 选自 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自 3 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); 当基团 R_3' 为单键、 R_4' 非单键、 m 为 0、 m' 大于 0 时, R_2' 选自 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自 3 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基), R_5' 选自 2 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自 2 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基)。

在本发明的一个实施方式中,在式(II-III)的每个重复单元中,当基团 R_3' 非单键、 R_4' 为单键、 m' 大于 0 时, m' 个 S 原子形成的连接基团与基团 R_3' 、 R_5' 键合, R_3' 选自 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 3 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); 当基团 R_3' 非单键、 R_4' 为单键、 m' 为 0 时, 没有 S 原子与基团 R_3' 、 R_4' 键合, R_3' 选自 2 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 2 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基)。

在本发明的一个实施方式中,在式(II-III)的每个重复单元中,当基团 R_3' 非单键、 R_4' 为单键、 m 大于 0、 m' 大于 0 时, R_2' 选自 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自 3 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基), R_5' 选自 4 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自 4 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); 当基团 R_3' 非单键、 R_4' 为单键、 m 为 0、 m' 大于 0 时, R_2' 选自 2 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自 2 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基), R_5' 选自 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自 3 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基)。

在本发明的一个实施方式中,在式(II-III)的每个重复单元中,当基团 R_3' 、 R_4' 均为单键、 m' 大于 0 时, m' 个 S 原子形成的连接基团与基团

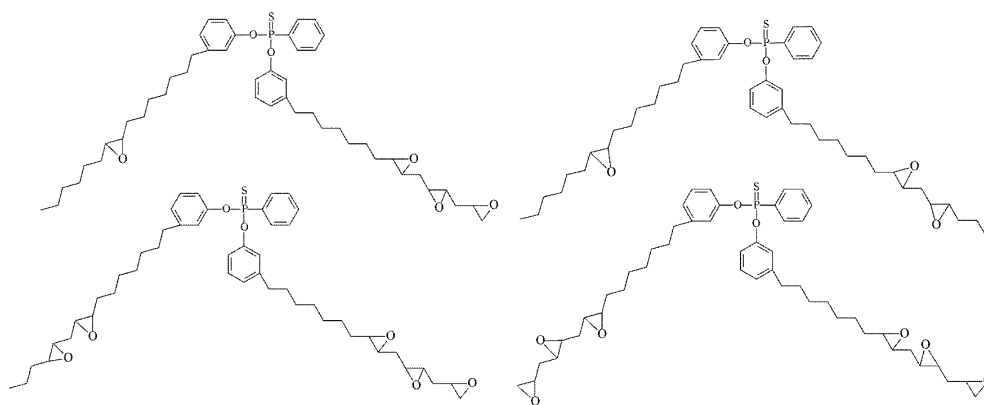
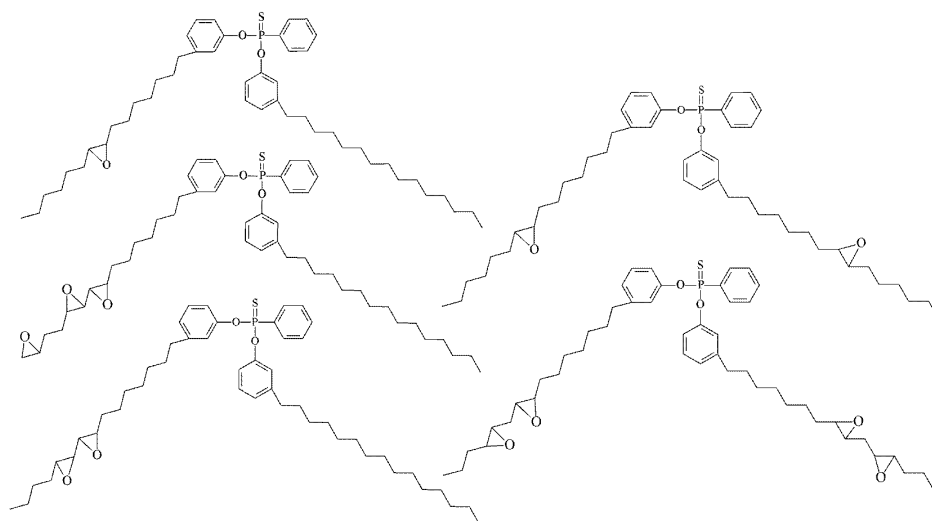
R_2' 、 R_5' 键合,此时当 m 大于 0 时, R_2' 、 R_5' 各自独立地选自 4 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 4 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基),此时当 m 为 0 时, R_2' 、 R_5' 各自独立地选自 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 3 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基)。

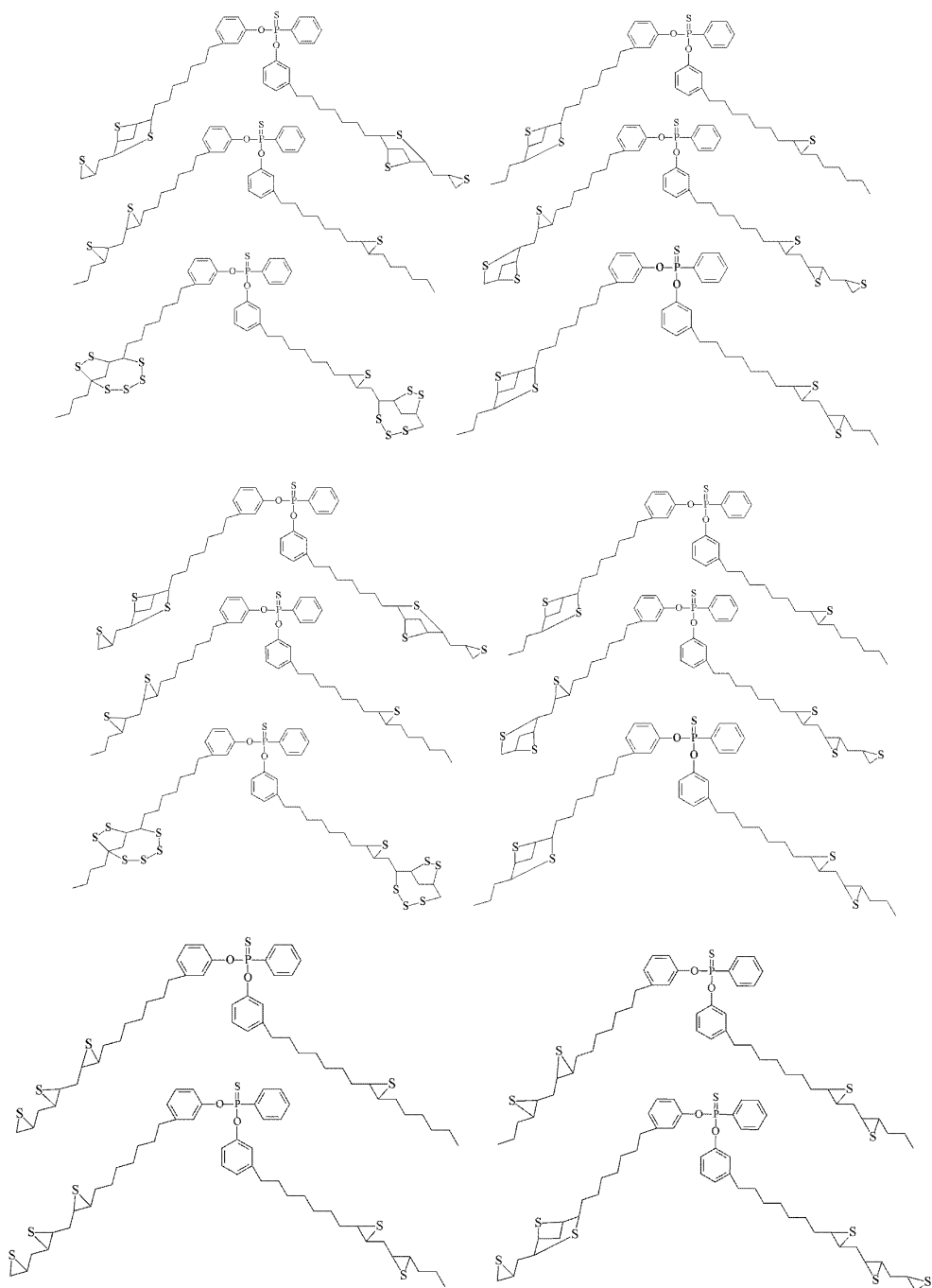
- 5 在本发明的一个实施方式中,在式(II-III)的每个重复单元中,当基团 R_3' 、 R_4' 均为单键、 m' 为 0、 m 大于 0 时, R_2' 、 R_5' 各自独立地选自 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 3 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基);当基团 R_3' 、 R_4' 均为单键、 m' 为 0、 m 为 0 时, R_2' 、 R_5' 各自独立地选自 2 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 2 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基)。

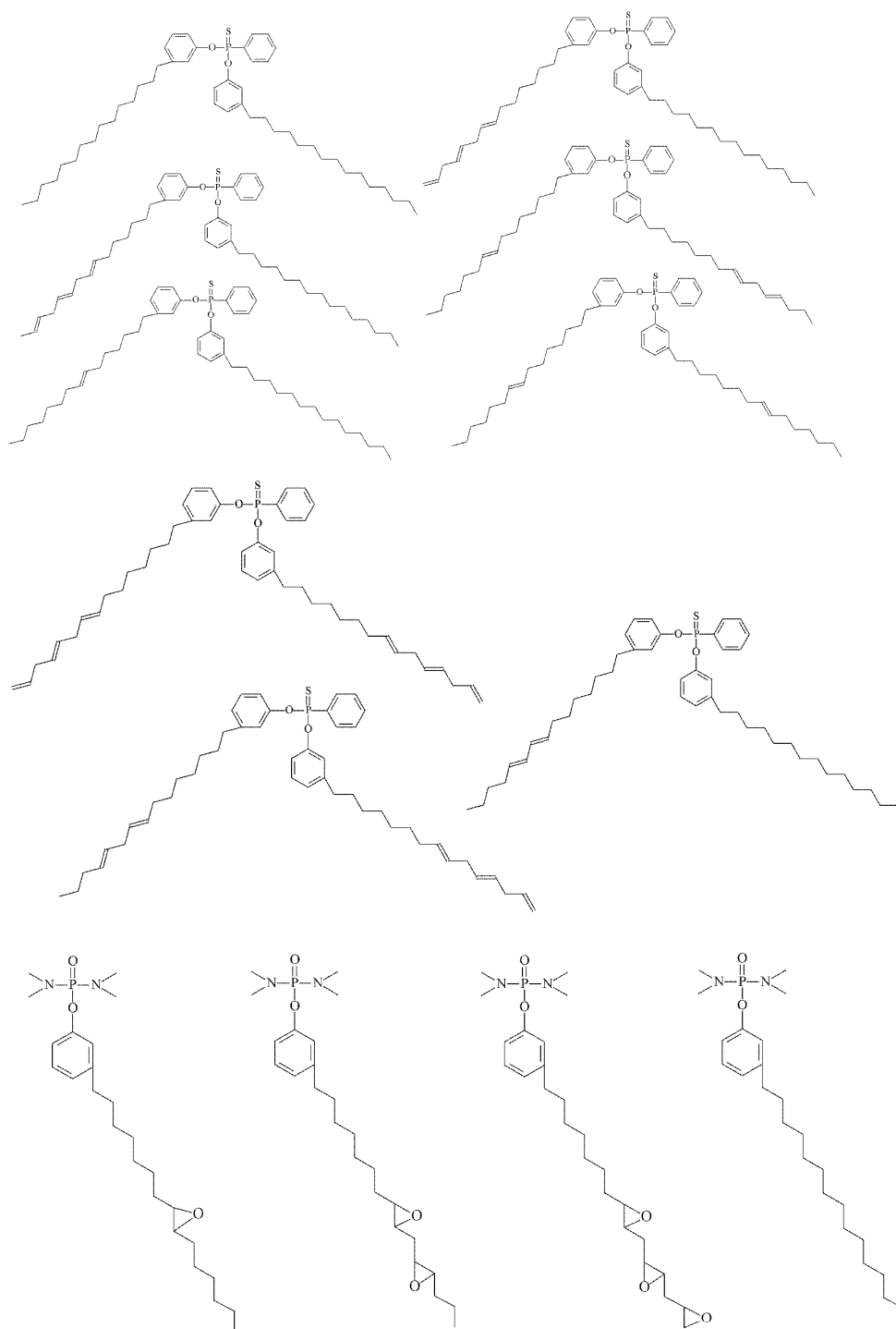
根据本发明,在式(II-III)的每个重复单元中,举例来说,可以形成

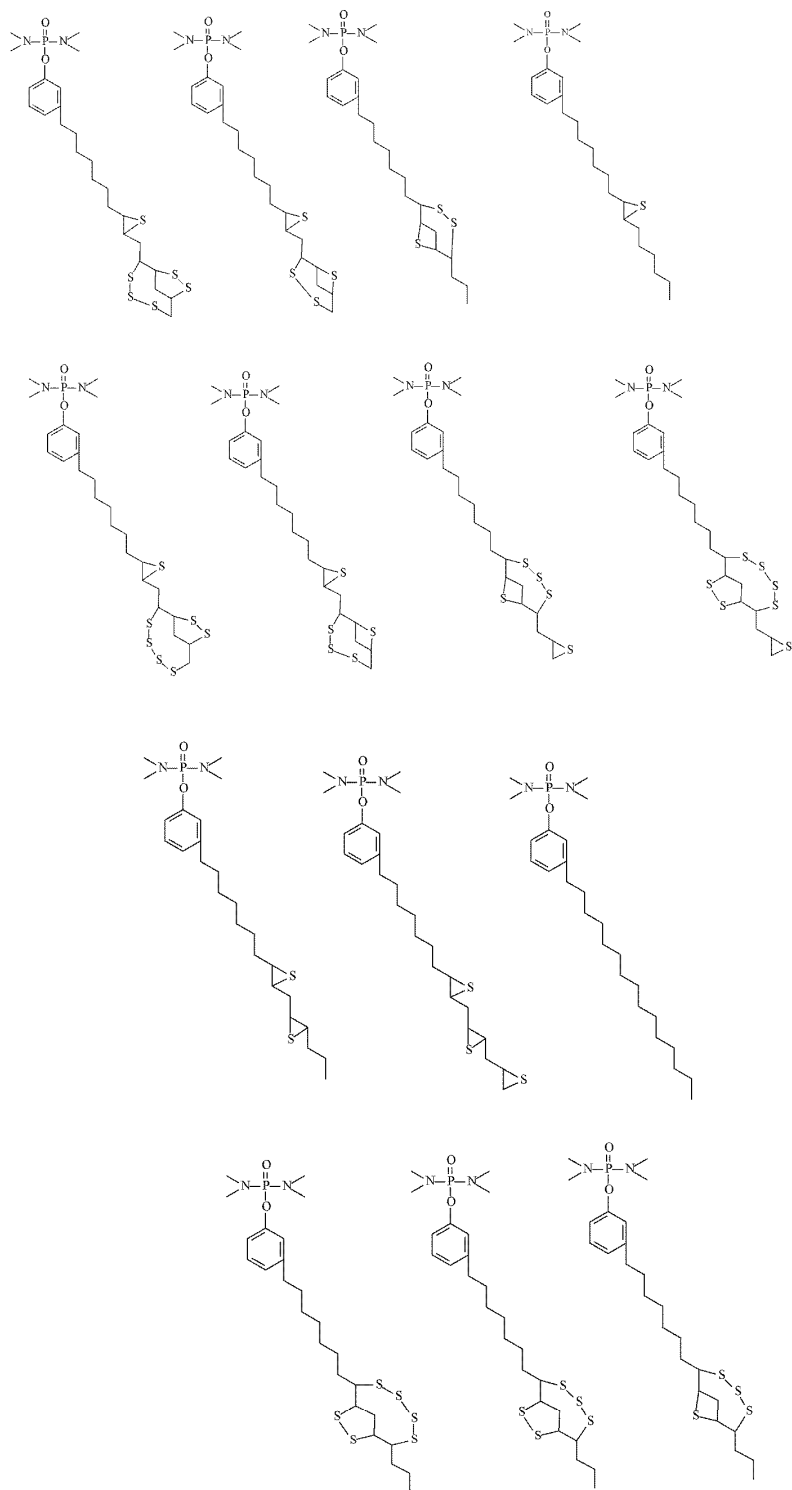
的结构包括: $*-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-*$ 、 $*-CH_2-\overset{(S)_m}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{CH}}-CH_2-CH_2-CH-*$ 、
 $*-CH_2-\overset{(S)_m}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{CH}}-CH_2-\overset{(S)_{m'}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{CH_2}}-CH-*$ 、
 $*-CH_2-\overset{(S)_m}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{C}}-CH_2-\overset{(S)_{m'}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{CH}}-CH-*$ 、
 $*-CH_2-\overset{(S)_m}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{C}}-CH_2-\overset{(S)_{m'}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{CH_2}}-C-*$ 。但并不限于此。

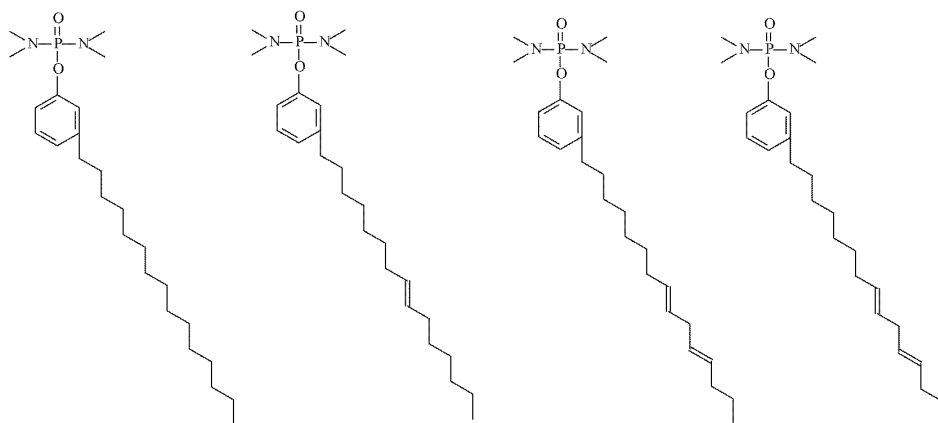
- 15 在本发明的一个实施方式中,本发明的有机磷化合物为选自以下的至少一种化合物,





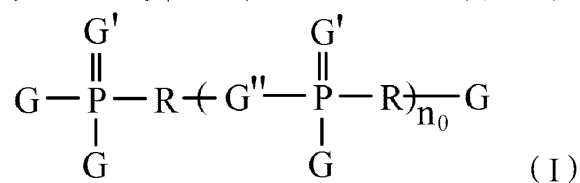






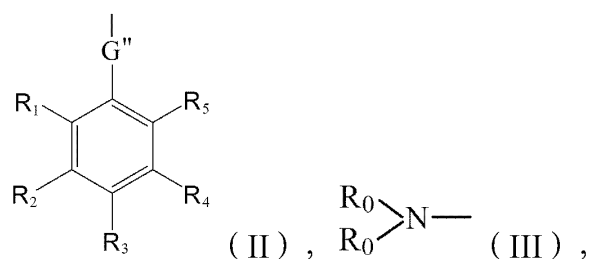
本发明有机磷化合物可以是单一的有机磷化合物，也可以是符合上述通式(I)的多种有机磷化合物任意比例的混合物。这种情况下，不论是单一化合物，还是化合物的混合物都包含在本发明的范围之内。

5 在本发明的一个实施方式中，膦酸酯化合物，其结构如通式 (I) 所示：



在通式 (I) 中，各个基团 G 彼此相同或不同，各自独立地选自 H、C₁~C₁₀ 直链或支链烷基、C₁~C₁₀ 直链或支链烷氧基、C₆~C₁₀ 芳基、式 (II) 所示的基团、式 (III) 所示的基团，其中至少一个 G 选自式 (II)

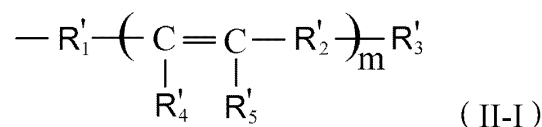
10 所示的基团；



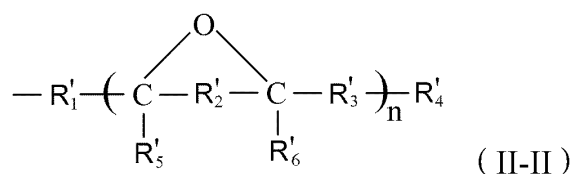
在通式 (II) 中，各基团 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 彼此相同或不同，各自独立地选自 H、C₁~C₂₀ 直链或支链烷基、C₁~C₂₀ 直链或支链烷氧基、式 (II-I) 所示的基团、式 (II-II) 所示的基团和式 (II-III) 所示的基团，各

15 基团 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 中的至少一个基团为式 (II-I) 所示的基团、式

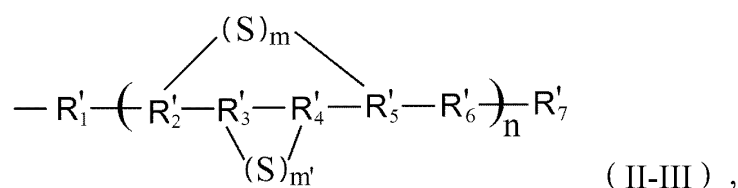
(II-II) 所示的基团或式 (II-III) 所示的基团;



在通式 (II-I) 中, 基团 R'_1 选自单键、 C_{1-20} 直链或支链的亚烷基 (优选选自单键和 C_{1-4} 直链或支链的亚烷基); m 个重复单元中的基团 R'_2 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、 C_{1-20} 直链或支链的亚烷基 (优选各自独立地选自单键、 C_{1-4} 直链或支链的亚烷基); 基团 R'_3 选自氢、 C_{1-20} 直链或支链烷基 (优选选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基); m 个重复单元中的基团 R'_4 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 C_{1-20} 直链或支链烷基 (优选各自独立地选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基); m 个重复单元中的基团 R'_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 C_{1-20} 直链或支链烷基 (优选各自独立地选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基); m 为正整数 (优选 0~10 之间的正整数, 更优选 1~3 之间的正整数);



在通式 (II-II) 中, 基团 R'_1 选自单键、 C_{1-20} 直链或支链的亚烷基 (优选选自单键和 C_{1-4} 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R'_2 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、 C_{1-20} 直链或支链的亚烷基 (优选各自独立地选自单键、 C_{1-4} 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R'_3 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、 C_{1-20} 直链或支链的亚烷基 (优选各自独立地选自单键、 C_{1-4} 直链或支链的亚烷基); 基团 R'_4 选自氢、 C_{1-20} 直链或支链烷基 (优选选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 C_{1-20} 直链或支链烷基 (优选各自独立地选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'_6 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 C_{1-20} 直链或支链烷基 (优选各自独立地选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基); n 为正整数 (优选 1~10 之间的正整数, 更优选 1~3 之间的正整数);



在通式 (II-III) 中, 基团 R'_1 选自单键、 C_{1-20} 直链或支链的亚烷基 (优选选自单键和 C_{1-4} 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R'_2 彼此相同或不同, 各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 C_{1-20} 直链或支链烷基 (优选各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 C_{1-4} 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'_3 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 C_{1-20} 直链或支链烷基 (优选各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 C_{1-4} 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'_4 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 C_{1-20} 直链或支链烷基 (优选各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 C_{1-4} 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 C_{1-20} 直链或支链烷基 (优选各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 C_{1-4} 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'_6 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、 C_{1-20} 直链或支链亚烷基 (优选各自独立地选自单键、 C_{1-4} 直链或支链亚烷基); 基团 R'_7 选自氢、 C_{1-20} 直链或支链烷基 (优选选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基); n 为 1~10 之间的整数 (优选 1~3 之间的整数); n 个重复单元中的 m 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0~10 之间的整数 (优选 0~5 之间的整数); n 个重复单元中的 m' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0~10 之间的整数 (优选 0~5 之间的整数); 在式 (II-III) 的每个重复单元中, 当 m 大于 0 时, m 个 S 原子与基团 R'_2 、 R'_5 键合; 当 m' 大于 0 时, m' 个 S 原子与基团 R'_3 、 R'_4 键合; 在式 (II-III) 的每个重复单元中, 当基团 R'_3 为单键时, m' 个 S 原子与基团 R'_2 键合, 当基团 R'_4 为单键时, m' 个 S 原子与基团 R'_5 键合;

在通式 (III) 中, 各基团 R_0 选自 H、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 直链或支链烷基 (优选苯基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{14}$ 烷基苯基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基);

在通式 (I) 中存在的基团 G' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 O、S、 NR_0 或不存在 (基团 G' 为不存在是指与之相对的 P 为三价 P 原子), 其

中的 R_0' 选自 H、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基（优选苯基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基）；

在通式 (I) 和通式 (II) 中存在的基团 G'' 彼此相同或不同，各自独立地选自单键、O、S、 NR_0' ，其中的 R_0' 选自 H、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷氧基（优选苯基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基）；

在通式 (I) 中的各个基团 R 各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链亚烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 亚芳基；

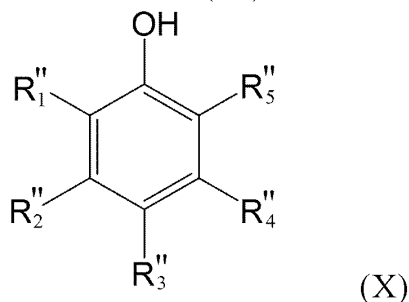
在通式 (I) 中的 n_0 为 0~10 之间的整数，优选 0~5 之间的整数，更优选 0、1、2、3 或 4。

[有机磷化合物的制备方法]

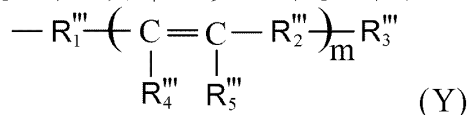
本发明提供一种有机磷化合物的制备方法，其包括以下步骤：

使通式(X)所示的酚化合物发生环氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应的 A 步骤；和

使 A 步骤中所得的产物与通式(X')所示的磷化合物反应的 B 步骤；

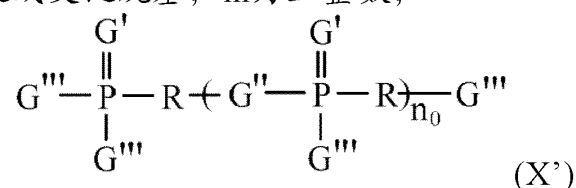


通式(X)中，各基团 R_1'' 、 R_2'' 、 R_3'' 、 R_4'' 、 R_5'' 彼此相同或不同，各自独立地选自 H、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷氧基和通式(Y)所示的基团，其中至少一个基团为通式(Y)所示的基团；



其中基团 R_1''' 选自单键和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基；m 个重复单元中的基团 R_2''' 彼此相同或不同，各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基；基团 R_3''' 选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基；m 个重复单元中的基团 R_4''' 彼此相同或不同，各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支

链烷基；m个重复单元中的基团 R_5''' 彼此相同或不同，各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基；m为正整数；



在通式(X')中存在的基团 G' 彼此相同或不同，各自独立地选自O、S和 NR_0' 或不存在，其中的 R_0' 选自H、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基和 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基；

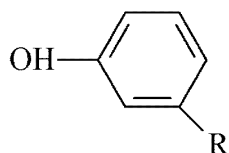
在通式(X')中存在的基团 G'' 彼此相同或不同，各自独立地选自单键、O、S和 NR_0' ，其中的 R_0' 选自H、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基和 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基；

在通式(X')中的基团R独立地选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链亚烷基和 $C_6 \sim C_{20}$ 亚芳基；

在通式(X')中存在的基团 G''' 彼此相同或不同，各自独立地选自A、 $-N(R_0')_2$ 和 R_Z ；，其中的各个 R_Z 各自独立地选自H、 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷氧基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基，各个 R_0' 各自独立地选自H、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基和 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基，其中的各个A各自独立地选自F、Cl、Br、I和OH，其中至少一个基团 G''' 为A；

在通式(X')中的 n_0 为0~10之间的整数。

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



其中，R为 $C_{15}H_{(31+x)}$ ，x为0，-2，-4或-6。在本发明的一个实施方式中，R为 $C_{15}H_{(31+x)}$ 的长链上不含有不饱和双键。在本发明的一个实施方式中，R为 $C_{15}H_{(31+x)}$ 的长链上含有1个不饱和双键。在本发明的一个实施方式中，R为 $C_{15}H_{(31+x)}$ 的长链上含有2个不饱和双键。在

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

- 5 本发明的一个实施方式中，在式(Y)中， R_1''' 和 R_2''' 优选各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基。本发明的一个实施方式中，在式(Y)中， R_3''' 、 R_4''' 和 R_5''' 优选各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基。

10 本发明的一个实施方式中，在式(Y)中，m 优选 1~10 之间的正整数，更优选 1~3 之间的正整数。

本发明的一个实施方式中，在式(X')中，G'为不存在，即 P 为三价 P 原子。

15 本发明的一个实施方式中，在式(X')中，基团 G'、基团 G''和基团 G'''中的 R_0' 优选选自苯基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基。

本发明的一个实施方式中，在式(X')中，基团 R 优选选自单键、 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链亚烷基、 $C_6 \sim C_{10}$ 亚芳基。

20 本发明的一个实施方式中，在式(X')中，基团 G'''中的 R_z 优选各自独立地选自 H、 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链烷氧基、 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基。

本发明的一个实施方式中，在式(X')中，A 优选各自独立地选自 Cl 和 Br。

本发明的一个实施方式中，在式(X')中， n_0 优选为 0~5 之间的整数，更优选 0、1、2、3 或 4。

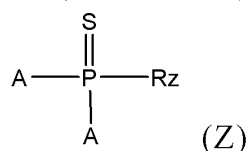
25 本发明的一个实施方式中，在通式(X)中，基团 R_1'' 、 R_3'' 、 R_5'' 彼此相同或不同，各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基。本发明的一个实施方式中，在通式(X)中，基团 R_1'' 、 R_3'' 、 R_5'' 彼此相同或不同，各自独立地选自 H、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基。

30 本发明的一个实施方式中，在通式(X)中，基团 R_2'' 、 R_4'' 彼此相同或不同，各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基和通式(Y)所示的基团，其中至少一个基团为通式(Y)所示的基团。本发明的一个实施方

式中, 在通式(X)中, 基团 R_2'' 、 R_4'' 中的一个基团选自通式(Y)所示的基团, 另一个基团选自氢。

在本发明的一个实施方式中, 通式(X')所示的磷化合物选自硫磷酰化剂和/或磷氮化剂。

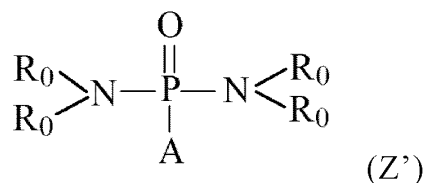
5 在本发明的一个实施方式中, 所述硫磷酰化剂的结构如式(Z)所示:



其中的 R_z 选自H、 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷氧基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基(优选各自独立地选自H、 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链烷氧基、 $C_6 \sim$
10 C_{10} 芳基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基); 基团A各自独立地选自F、Cl、Br、I和OH(优选各自独立地选自Cl和Br)。

在本发明的一个实施方式中, 所述硫磷酰化剂可以选自硫代磷酰氯、硫代磷酰二氯、 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基硫代磷酰二氯、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基苯基硫代磷酰二氯和苯基硫代磷酰二氯中的一种或多
15 种(优选苯基硫代磷酰二氯)。

在本发明的一个实施方式中, 所述磷氮化剂的结构如式(Z')所示:



其中的各个 R_0 各自独立地选自H、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基和 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自苯
20 基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基); 基团A各自独立地选自F、Cl、Br、I、H和OH(优选各自独立地选自Cl和Br)。

在本发明的一个实施方式中, 所述磷氮化剂可以选自氨基磷酰氯、 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基氨基磷酰氯、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基苯基氨基磷酰氯和苯基氨基磷酰氯中的一种或多种, 优选 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基氨基磷酰氯。

25 根据本发明的制备方法, 可以使通式(X)所示的酚化合物先进行环氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应的A步骤、再进行A步骤产物与

通式(X')所示的磷化合物反应的B步骤;也可以使通式(X)所示的酚化合物先进行与通式(X')所示的磷化合物反应的B步骤,再进行B步骤产物发生环氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应的A步骤。

即,在本发明中,通式(X)所示的酚化合物或上述B步骤的产物可以5 以进行环氧化反应,可以进行硫化反应,还可以进行任选的氢化反应。本发明可以包括上述反应中的至少一者。若包括任选的氢化反应,则可以进行氢化反应,也可以不进行氢化反应,即此时本发明的制备方法仅包括B步骤。

根据本发明的制备方法,所述环氧化反应是将通式(X)所示的酚化合物或通式(X)所示的酚化合物与通式(X')所示的磷化合物进行反应的10 B步骤的产物(以下,有时也简称为B步骤的产物)与环氧化剂发生反应。所述环氧化反应是环氧化剂与碳碳双键(烯键)发生亲电加成反应,以生成环氧基团。当分子内有1个碳碳双键时产生单环氧基团,当分子中有2个以上碳碳双键时,根据反应条件、反应物的摩尔比等可以产生单环氧基团和/或2个以上的环氧基团,这种情况下,所生成的环氧化物可以是单环氧基团位于不同位置的环氧化物的混合物,也可以是分子中具有不同数目的环氧基团的环氧化物的混合物,还可以是以上两种情况的混合物。

根据本发明的制备方法,所述环氧化剂可以使用本领域中公知的20 可用于环氧化反应的环氧化剂。所述环氧化剂优选过氧化物,例如可以是选自双氧水、过氧化甲酸、过氧乙酸、过氧磺酸、间氯过氧苯甲酸、叔丁基过氧化氢、过氧乙酸叔丁酯、过氧化甲基乙基酮、过氧化二苯甲酰和过氧化环己酮中的一种或多种。

根据本发明的制备方法,在环氧化反应中,所述通式(X)所示的酚化合物或B步骤的产物与环氧化剂的反应摩尔比根据所要形成的环氧基团的数目而异,优选为1: 1~10,更优选1: 2~5。所述环氧化反应的条件可以是本领域公知的环氧化条件,例如反应温度为0℃~100℃,优选10℃~80℃。通常来说,反应时间越长,转化率越高,综合反应的转化率与反应的经济性,反应的时间一般为0.5~10h,优选3~5h。

30 根据本发明的制备方法,在所述环氧化反应中可以加入催化剂,也可以不加入催化剂,优选加入催化剂。所述催化剂可以使用本领域中公知的可用于环氧化反应的催化剂,所述催化剂优选无机酸,例如

可以是选自硫酸、盐酸、磷酸、硝酸、杂多酸和固体酸中的一种或多种。所述催化剂的质量没有特别限定，通常为通式(X)所示的酚化合物或B步骤的产物质量的0.01%~3%，优选0.2%~0.6%。

根据本发明的制备方法，在所述环氧化反应结束后，可以使用本领域中公知的方法对反应产物进行提纯处理，提纯处理的方法包括水洗、蒸馏、过滤、干燥和重结晶方法中的一种或多种，并没有特别的限定。当在环氧化反应中加入了无机酸催化剂后，提纯处理的方法可以包括碱洗、水洗、蒸馏、过滤、干燥和重结晶方法中的一种或多种。

根据本发明的制备方法，所述硫化反应包括使通式(X)所示的酚化合物或通式(X)所示的酚化合物与通式(X')所示的磷化合物进行反应的B步骤的产物(以下，有时也简称为B步骤的产物)与硫化剂发生反应的步骤。所述硫化反应是硫化剂与碳碳双键(烯键)发生亲电加成反应，以生成硫环基团。当分子内有1个碳碳双键时产生单硫环基团，分子中有2个以上碳碳双键时，根据反应条件、反应物的摩尔比等可以生成单硫环基团和/或2个以上硫环基团。这种情况下，所生成的硫环化物可以是单硫环基团位于不同位置的硫环化物的混合物，也可以是分子中具有不同数目的硫环基团的硫环化物的混合物，还可以是以上两种情况的混合物。

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

根据本发明的制备方法，在所述硫化反应中，所述通式(X)所示的酚化合物或B步骤的产物与硫化剂反应的摩尔比根据所要形成的硫环基团的数目而异，优选为1: 1~6，更优选1: 2~4。所述硫化反应的条件可以是本领域公知的硫化条件，例如反应温度为 100°C ~ 240°C ，优选 140°C ~ 190°C 。通常来说，反应时间越长，转化率越高，综合反应的转化率与反应的经济性，反应的时间一般为0.5~10h，优选3~5h。

根据本发明的制备方法，在所述硫化反应中可以加入催化剂，也

可以不加入催化剂，优选加入催化剂。所述催化剂可以使用本领域中公知的可用于硫化反应的催化剂，所述催化剂优选选自C₁~C₆的有机胺和无机碱，例如可以是选自甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、丁胺、戊胺、己胺、氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锌、氧化钠、氧化钾、氧化锌、碳酸钠、碳酸钾和碳酸锌中的一种或多种。所述催化剂的质量没有特别限定，通常为通式(X)所示的酚化合物或B步骤的产物质量的0.01%~10%，优选0.1%~5%。

根据本发明的制备方法，在所述硫化反应结束后，可以使用本领域中公知的方法对反应产物进行提纯处理，提纯处理的方法包括水洗、蒸馏、过滤、干燥和重结晶方法中的一种或多种，并没有特别的限定。当在硫化反应中加入了有机胺和/或无机碱催化剂后，提纯处理的方法可以包括酸洗、水洗、蒸馏、过滤、干燥和重结晶方法中的一种或多种。

根据本发明的制备方法，氢化反应步骤为任选的步骤，即，可以进行氢化反应，也可以不进行氢化反应。在进行氢化反应时，通式(X)所示的酚化合物或者通式(X)所示的酚化合物与通式(X')所示的磷化合物进行反应的B步骤的产物中的碳碳双键被加氢，其可以是部分加氢，也可以是完全加氢。

根据本发明的制备方法，在不进行氢化反应步骤时，本发明的制备方法可以只包括B步骤，即，通式(X)所示的酚化合物与通式(X')所示的磷化合物进行反应。

根据本发明的制备方法，所述任选的氢化反应步骤的工艺条件可以使用本领域中公知的氢化反应条件，优选为：氢压1.0~6.0MPa(优选3.0~4.0Mpa)，温度60℃~260℃(优选180℃~220℃)，时间0.5~10h(优选3~5h)。优选地，在所述氢化反应过程中加入加氢催化剂。所述加氢催化剂可以为本领域所公知的加氢催化剂，并没有特别的限定。所述加氢催化剂优选过渡金属或载体负载过渡金属催化剂，例如可以选自钨碳催化剂、雷尼镍。所述加氢催化剂的加入量优选为通式(X)所示的酚化合物或B步骤的产物的质量的0.1%~10%，更优选为0.5%~5%。

根据本发明的制备方法，所述通式(X)所示的酚化合物或通式(X)所示的酚化合物进行环氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应所得的A步骤的产物(以下有时也称为A步骤产物)与通式(X')所示的磷化合物

发生反应的条件为：所述通式(X')所示的磷化合物与通式(X)所示的酚化合物或 A 步骤的产物之间的摩尔比为 1: 1~10(优选 1: 1~5)；反应温度为 50℃~150℃(优选 60℃~100℃)。一般来说，反应时间越长，转化率越高，通常反应时间为 0.5h~10h(优选 3h~5h)。

- 5 根据本发明的制备方法，在通式(X)所示酚化合物或 A 步骤的产物与通式(X')所示的磷化合物的反应中，可以加入催化剂，也可以不加入催化剂，优选加入催化剂。所述催化剂优选 C₁~C₁₀的有机胺和无机铵，例如可以是选自甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、丁胺、二丁胺和氨中的一种或多种。所述催化
10 剂的加入量优选为通式(X)所示酚化合物或 A 步骤的产物质量的 0.1%~60%，更优选 10%~40%。

- 在通式(X)所示酚化合物或 A 步骤的产物与通式(X')所示的磷化合物的反应中，可以加入溶剂，也可以不加入溶剂，优选加入溶剂。所述溶剂优选甲苯、二甲苯、石油醚和环己烷中的一种或多种，例如可
15 以选自甲苯和/或二甲苯。所述溶剂的用量为通式(X)所示酚化合物或 A 步骤的产物质量的 50%~500%(优选 100%~300%)。反应结束后，可以通过本领域公知的方法进行纯化，所述催化剂、溶剂可以通过包括酸洗、水洗、蒸馏、过滤、干燥和重结晶方法中的一种或多种除去，并没有特别的限定。

- 20 根据本发明的制备方法，优选地，通式(X')所示的磷化合物选自硫磷酰化剂和/或磷氮化剂。可以使通式(X)所示的酚化合物先进行环氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应的A步骤、再进行A步骤产物与硫磷酰化剂和/或磷氮化剂发生硫磷酰化反应和/或磷氮化反应的B步骤，也可以使通式(X)所示的酚化合物先进行与硫磷酰化剂和/或磷氮化剂发
25 生硫磷酰化反应和/或磷氮化反应的B步骤，再进行B步骤产物发生环氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应的A步骤。

- 根据本发明的制备方法，优选地，所述通式(X)所示的酚化合物或通式(X)所示的酚化合物进行环氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应所得的 A 步骤产物(以下有时也称为 A 步骤产物)与硫磷酰化剂发生反
30 应的条件可以采用本领域公知的磷酰化反应的条件，例如可以为：所述硫磷酰化剂与通式(X)所示的酚化合物或 A 步骤产物之间的摩尔比为 1: 1~10(优选 1: 1~5)；反应温度为 50℃~150℃(优选 60℃~100℃)；一

般来说，反应时间越长，转化率越高，通常反应时间为 0.5h~10h(优选 3h~5h)。

在所述硫磷酰化反应中，可以加入催化剂，也可以不加入催化剂，优选加入催化剂。所述催化剂优选 $C_1 \sim C_{10}$ 的有机胺和无机铵，例如可以是选自甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、丁胺、二丁胺和氨中的一种或多种。所述催化剂的加入量优选为通式(X)所示的酚化合物或 A 步骤的产物质量的 0.1%~60%，更优选 10%~40%。

在通式(X)所示酚化合物或 A 步骤产物与硫磷酰化反应中，可以加入溶剂，也可以不加入溶剂，优选加入溶剂。所述溶剂优选甲苯、二甲苯、石油醚和环己烷中的一种或多种，例如可以选自甲苯和/或二甲苯。所述溶剂的用量为通式(X)所示酚化合物或 A 步骤的产物质量的 50%~500% (优选 100%~300%)。所述催化剂、溶剂可以通过包括酸洗、水洗、蒸馏、过滤、干燥和重结晶方法中的一种或多种除去，并没有特别的限定。

根据本发明的制备方法，在所述硫磷酰化反应结束后，可以使用本领域中公知的方法对反应产物进行提纯处理，提纯处理的方法包括水洗、蒸馏、过滤、干燥和重结晶方法中的一种或多种，并没有特别的限定。

根据本发明的制备方法，优选地，所述通式(X)所示的酚化合物或通式(X)所示的酚化合物进行环氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应所得的 A 步骤的产物(以下有时也称为 A 步骤产物)与磷氮化剂发生磷氮化反应的条件可以采用本领域公知的磷酰化反应的条件，例如可以为：所述磷氮化剂与通式(X)所示酚化合物或其硫化产物之间的摩尔比为 1: 1~10(优选 1: 1~3)；反应温度为 50℃~150℃(优选 60℃~100℃)；一般来说，反应时间越长，转化率越高，通常反应时间为 0.5h~10h(优选 3h~5h)。

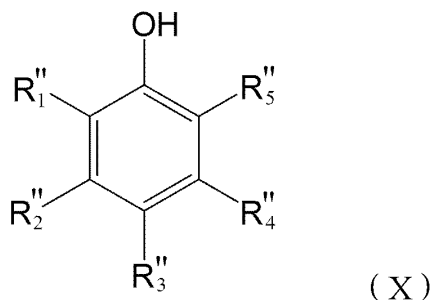
在通式(X)所示酚化合物或 A 步骤产物与磷氮化剂的反应中，可以加入催化剂，也可以不加入催化剂，优选加入催化剂。所述催化剂优选 $C_1 \sim C_{10}$ 的有机胺和无机铵，例如可以是选自甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、丁胺、二丁胺和氨中的一种或多种。所述催化剂的加入量优选为通式(X)所示酚化合物或

A 步骤的产物质量的 0.1%~60%，更优选 10%~40%。

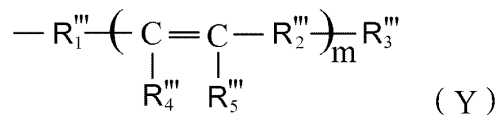
在通式(X)所示酚化合物或 A 步骤产物与磷氮化剂的反应中，可以加入溶剂，也可以不加入溶剂，优选加入溶剂。所述溶剂优选甲苯、二甲苯、石油醚和环己烷中的一种或多种，例如可以选自甲苯和/或二甲苯。所述溶剂的用量为通式(X)所示酚化合物或 A 步骤的产物质量的 50%~500% (优选 100%~300%)。所述催化剂、溶剂可以通过包括酸洗、水洗、蒸馏、过滤、干燥和重结晶方法中的一种或多种除去，并没有特别的限定。

根据本发明的制备方法，在所述通式(X)所示酚化合物或 A 步骤的产物与磷氮化剂的反应结束后，可以使用本领域中公知的方法对反应产物进行提纯处理，提纯处理的方法包括水洗、蒸馏、过滤、干燥和重结晶方法中的一种或多种，并没有特别的限定。

在本发明的一个实施方式中，麟酸酯化化合物的制备方法，包括使通式(X)所示的酚化合物发生环氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应的 A 步骤、与通式(X')所示的磷化合物反应的 B 步骤；



通式(X)中，各基团 R_1'' 、 R_2'' 、 R_3'' 、 R_4'' 、 R_5'' 彼此相同或不同，各自独立地选自 H、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基和通式(Y)所示的基团，其中至少一个基团选自通式(Y)所示的基团；

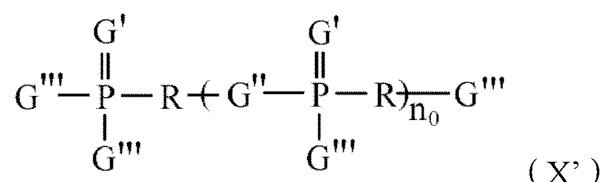


20

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

25

- 不同，各自独立地选自氢、C₁₋₂₀直链或支链烷基（优选各自独立地选自氢、C₁₋₄直链或支链烷基）；m个重复单元中的基团R₅^{'''}彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C₁₋₂₀直链或支链烷基（优选各自独立地选自氢、C₁₋₄直链或支链烷基）；m为正整数（优选1~10之间的正整数，更优选1~3之间的正整数）；



- 在通式(X')中存在的基团G'彼此相同或不同，各自独立地选自O、S、NR₀'或不存在（基团G'为不存在是指与之相对的P为三价P原子），其中的R₀'选自H、C₆~C₂₀芳基、C₁~C₃₀直链或支链烷基（优选苯基、C₁~C₁₄烷基苯基、C₁~C₂₀直链或支链烷基）；

在通式(X')中存在的基团G''彼此相同或不同，各自独立地选自单键、O、S、NR₀'，其中的R₀'选自H、C₆~C₂₀芳基、C₁~C₃₀直链或支链烷基、C₁~C₃₀直链或支链烷氧基（优选苯基、C₁~C₁₄烷基苯基、C₁~C₂₀直链或支链烷基）；

- 在通式(X')中的各个基团R各自独立地选自单键、C₁~C₂₀直链或支链亚烷基、C₆~C₂₀亚芳基（优选单键、C₁~C₁₀直链或支链亚烷基、亚苯基、C₆~C₁₀亚芳基）；

- 在通式(X')中存在的基团G'''彼此相同或不同，各自独立地选自—此相、—相、—相同或—₀'₂和R₀'，其中的各个R₀'各自独立地选自H、C₆~C₂₀芳基、C₁~C₃₀直链或支链烷基（优选苯基、C₁~C₁₄烷基苯基、C₁~C₂₀直链或支链烷基），其中的各个A选自F、Cl、Br、I、OH（优选Cl、Br）；

在通式(X')中的n₀为0~10之间的整数，优选0~5之间的整数，更优选0、1、2、3或4。

- 根据本发明，在所述有机磷化合物的制备方法中，反应产物可以是结构单一的一种有机磷化合物，也可以是包含多种结构的有机磷化合物的混合物。这些反应产物都是本发明所预期的，其存在形式的不

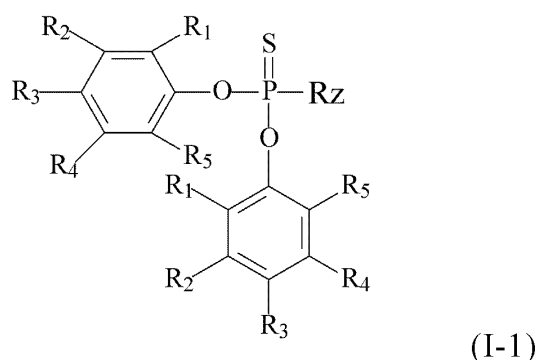
同并不影响本发明效果的实现。因此，本说明书上下文中不加区分地将这些反应产物均统称为本发明的有机磷化合物。特别是，对于腰果酚而言，在腰果酚的 R 为 15 个碳的碳链中，在 8 位、11 位和 14 位上分别可能出现烯键，腰果酚中饱和与不饱和腰果酚所占的比例分别为：三个烯键的腰果酚约 41%，两个烯键的腰果酚约占 22%，一个烯键的腰果酚约占 34%，其余为饱和腰果酚。鉴于此，根据本发明，并不存在进一步纯化反应产物，或者从这些反应产物中进一步分离出某一特定结构的有机磷化合物的绝对必要性。当然，该纯化或分离对于本发明预期效果的进一步提升而言有时是优选的，但于本发明而言并不必需。虽然如此，作为所述纯化或分离方法，比如可以举出通过洗涤、过滤、蒸馏、重结晶、柱层析、制备色谱等方法对所述反应产物进行纯化或分离等。

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

以下，对于本发明的优选的有机磷化合物及其制备方法进行说明。需要说明的是，该优选的有机磷化合物及其制备方法只是本发明具体列举的实施方式，其并不限定本发明。

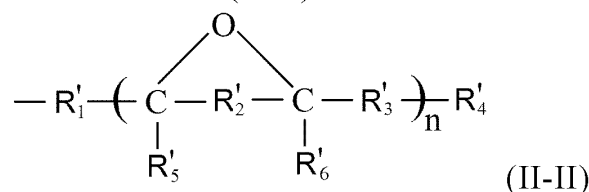
20 第一实施方式

根据本发明的第一实施方式，优选地，所述有机磷化合物的结构如通式(I-1)所示：



在通式(I-1)中，基团 RZ 选自 H、C₁ ~ C₃₀ 直链或支链烷基、C₁ ~

- C₃₀ 直链或支链烷氧基、C₆ ~ C₂₀ 芳基、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基 C₆ ~ C₂₀ 芳基(优选各自独立地选自 H、C₁ ~ C₁₀ 直链或支链烷基、C₁ ~ C₁₀ 直链或支链烷氧基、C₆ ~ C₁₀ 芳基、C₁ ~ C₁₄ 烷基苯基); 各基团 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 彼此相同或不同, 各自独立地选自 H、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基、
- 5 C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷氧基和式(II-II)所示的基团, 各基团 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 中的至少一个基团为式(II-II)所示的基团;



- 在通式(II-II)中, 基团 R₁'选自单键、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 C₁ ~ C₄ 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团
- 10 R₂'彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键、C₁ ~ C₄ 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R₃'彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键、C₁ ~ C₄ 直链或支链的亚烷基); 基团 R₄'选自氢、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基(优选选自氢、C₁ ~ C₄
- 15 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R₅'彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、C₁ ~ C₄ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R₆'彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、C₁ ~ C₄ 直链或支链烷基); n 为正整数(优选 1~10 之间的正整数, 更优选 1~3
- 20 之间的正整数)。

根据本发明的第一实施方式, 优选地, 在通式(I-1)中, 各基团 R₁、R₅ 各自独立地选自 H、C₁ ~ C₄ 直链或支链烷基; 各基团 R₂、R₄ 各自独立地选自氢、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基和式(II-II)所示的基团, 其中至少一个基团为通式(II-II)所示的基团; R₃ 各自独立地选自 H 和 C₁ ~ C₂₀ 直

25 链或支链烷基。

根据本发明的第一实施方式, 优选地, 在通式(I-1)中, 各基团 R₁、R₅ 各自独立地选自 H、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基; 各基团 R₂ 和 R₄ 中的至少一个基团为式(II-II)所示的基团, R₃ 各自独立地选自 H 和 C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基。

根据本发明的第一实施方式, 优选地, 在通式(I-1)中, 各基团 R_1 、 R_5 各自独立地选自 H、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基; 各基团 R_2 中至少一个基团为式(II-II)所示的基团, 各基团 R_4 中至少一个基团为式(II-II)所示的基团, R_3 各自独立地选自 H 和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基。

根据本发明的第一实施方式, 优选地, 在通式(I-1)中, 各基团 R_1 、 R_5 各自独立地选自 H、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基; 与同一苯环连接的基团 R_2 、 R_4 中的一个基团为式(II-II)所示的基团, 另一个为 H; R_3 各自独立地选自 H 和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基。

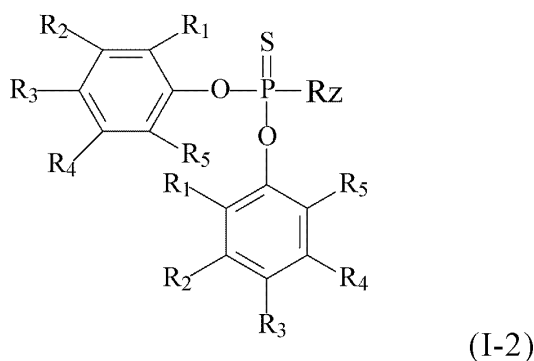
根据本发明的第一实施方式, 本发明的式(I-1)所示的有机磷化合物可以通过以下的制备方法来制备, 所述制备方法包括使通式(X)所示的酚化合物发生环氧化反应的步骤、和与式(Z)所示的硫磷酰化剂发生硫磷酰化反应的步骤。这两个反应步骤的顺序没有限制。

根据本发明的第一实施方式, 在通式(X)中, 优选地, 基团 R_1'' 、 R_5'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基; 基团 R_3'' 各自独立地选自 H 和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基; 基团 R_2'' 、 R_4'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基和通式(Y)所示的基团, 其中至少一个基团选自通式(Y)所示的基团。

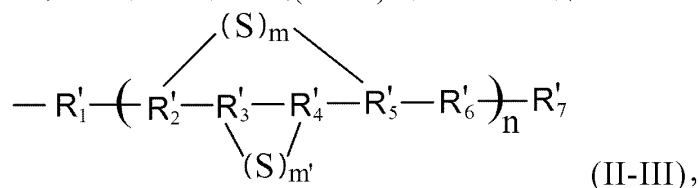
根据本发明的第一实施方式, 在通式(X)中, 进一步优选地, 基团 R_1'' 、 R_5'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基; 基团 R_3'' 各自独立地选自 H 和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基; 基团 R_2'' 、 R_4'' 中的一个基团为通式(Y)所示的基团, 另一个基团为氢。

第二实施方式

根据本发明的第二实施方式, 优选地, 所述有机磷化合物的结构如通式(I-2)所示:



在通式(I-2)中, 基团 RZ 选自 H、C₁ ~ C₃₀ 直链或支链烷基、C₁ ~ C₃₀ 直链或支链烷氧基、C₆ ~ C₂₀ 芳基、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基 C₆ ~ C₂₀ 芳基(优选各自独立地选自 H、C₁ ~ C₁₀ 直链或支链烷基、C₁ ~ C₁₀ 直链或支链烷氧基、C₆ ~ C₁₀ 芳基、C₁ ~ C₁₄ 烷基苯基); 各基团 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 彼此相同或不同, 各自独立地选自 H、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷氧基和式(II-III)所示的基团, 各基团 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 中的至少一个基团为式(II-III)所示的基团;



在通式(II-III)中, 基团 R₁'选自单键、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 C₁ ~ C₄ 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R₂'彼此相同或不同, 各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 C₁ ~ C₄ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R₃'彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 C₁ ~ C₄ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R₄'彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 C₁ ~ C₄ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R₅'彼此相同或不同, 各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 C₁ ~ C₄ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R₆'彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链亚烷基(优选各自独立

地选自单键、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链亚烷基); 基团 R_7' 选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 为 1~10 之间的整数(优选 1~3 之间的整数); n 个重复单元中的 m 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0~10 之间的整数(优选 0~5 之间的整数); n 个重复单元中的 m' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0~10 之间的整数(优选 0~5 之间的整数); 在式(II-III)的每个重复单元中, 当 m 大于 0 时, m 个 S 原子与基团 R_2' 、 R_5' 键合; 当 m' 大于 0 时, m' 个 S 原子与基团 R_3' 、 R_4' 键合; 在式(II-III)的每个重复单元中, 当基团 R_3' 为单键时, m' 个 S 原子与基团 R_2' 键合, 当基团 R_4' 为单键时, m' 个 S 原子与基团 R_5' 键合。

10 根据本发明的第二实施方式, 优选地, 在通式(I-2)中, 各基团 R_1 、 R_3 、 R_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基; 各基团 R_2 、 R_4 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基和通式(II-III)所示的基团, 其中至少一个基团为通式(II-III)所示的基团。

15 根据本发明的第二实施方式, 优选地, 在通式(I-2)中, 各基团 R_1 、 R_3 、 R_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基; 各基团 R_2 、 R_4 中的至少一个为通式(II-III)所示的基团。

根据本发明的第二实施方式, 进一步优选地, 在通式(I-2)中, 各基团 R_1 、 R_3 、 R_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基; 与同一苯环连接的基团 R_2 、 R_4 中的一个基团选自通式(II-III)所示的基团, 另一个基团选自氢。

20 根据本发明的第二实施方式, 本发明的式(I-2)所示的有机磷化合物可以通过以下的制备方法来制备, 所述制备方法包括使通式(X)所示的酚化合物发生硫化反应的步骤、和与式(Z)所示的硫磷酰化剂发生硫磷酰化反应的步骤。这两个反应步骤的顺序没有限制。

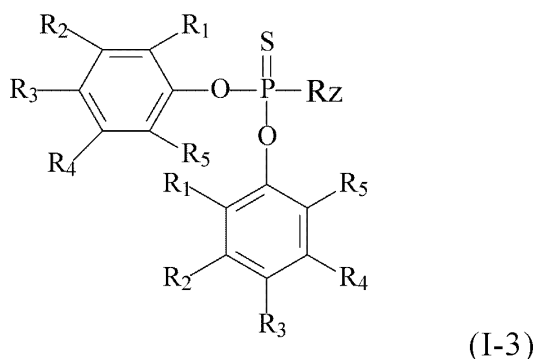
25 根据本发明的第二实施方式, 在通式(X)中, 各基团 R_1'' 、 R_3'' 、 R_5'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基; 各基团 R_2'' 、 R_4'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基和通式(Y)所示的基团, 其中至少一个基团为通式(Y)所示的基团。

30 根据本发明的第二实施方式, 进一步优选地, 在通式(X)中, 各基团 R_1'' 、 R_3'' 、 R_5'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基; 基团 R_2'' 、 R_4'' 中的一个基团为通式(Y)所示的基团, 另一个

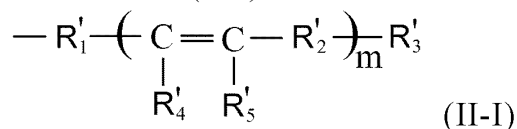
基团为氢。

第三实施方式

根据本发明的第三实施方式，优选地，所述有机磷化合物的结构如通式(I-3)所示：



在通式(I-3)中，基团 R_Z 选自 H、C₁ ~ C₃₀ 直链或支链烷基、C₁ ~ C₃₀ 直链或支链烷氧基、C₆ ~ C₂₀ 芳基、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基 C₆ ~ C₂₀ 芳基(优选各自独立地选自 H、C₁ ~ C₁₀ 直链或支链烷基、C₁ ~ C₁₀ 直链或支链烷氧基、C₆ ~ C₁₀ 芳基、C₁ ~ C₁₄ 烷基苯基)；各基团 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 彼此相同或不同，各自独立地选自 H、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷氧基和式(II-I)所示的基团，各基团 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 中的至少一个基团为式(II-I)所示的基团；



在通式(II-I)中，基团 R₁'选自单键、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 C₁ ~ C₄ 直链或支链的亚烷基)；m 个重复单元中的基团 R₂'彼此相同或不同，各自独立地选自单键、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键、C₁ ~ C₄ 直链或支链的亚烷基)；基团 R₃'选自氢、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基(优选选自氢、C₁ ~ C₄ 直链或支链烷基)；m 个重复单元中的基团 R₄'彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、C₁ ~ C₄ 直链或支链烷基)；m 个重复单元中的基团 R₅'彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、C₁ ~ C₄ 直链或支链烷基)；m 为整数(优选 0~10 之间的整数，更优选 1~3 之间的正整数)。

根据本发明的第三实施方式, 优选地, 在通式(I-3)中, 各基团 R_1 、 R_5 各自独立地选自 H、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基; 各基团 R_2 、 R_4 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基和式(II-I)所示的基团, 其中至少一个基团为通式(II-I)所示的基团; R_3 各自独立地选自 H 和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基。

根据本发明的第三实施方式, 优选地, 在通式(I-3)中, 各基团 R_1 、 R_5 各自独立地选自 H、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基; 各基团 R_2 和 R_4 中的至少一个基团为式(II-I)所示的基团; R_3 各自独立地选自 H 和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基。

10 根据本发明的第三实施方式, 优选地, 在通式(I-3)中, 各基团 R_1 、 R_5 各自独立地选自 H、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基; 各基团 R_2 中至少一个基团为式(II-I)所示的基团, 各基团 R_4 中至少一个基团为式(II-I)所示的基团, R_3 各自独立地选自 H 和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基。

15 根据本发明的第三实施方式, 优选地, 在通式(I-3)中, 各基团 R_1 、 R_5 各自独立地选自 H、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基; 与同一苯环连接的基团 R_2 、 R_4 中的一个基团为式(II-I)所示的基团, 另一个为 H; R_3 各自独立地选自 H 和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基。

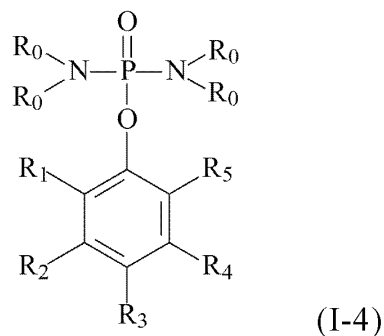
20 根据本发明的第三实施方式, 优选地, 本发明的式(I-3)所示的有机磷化合物可以通过以下的制备方法来制备, 所述制备方法包括使通式(X)所示的酚化合物与式(Z)所示的硫磷酰化剂发生反应的步骤和任选的氢化反应步骤。这两个反应步骤的顺序没有限制。

根据本发明的第三实施方式, 在通式(X)中, 优选地, 基团 R_1'' 、 R_5'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基; 基团 R_3'' 各自独立地选自 H 和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基; 基团 R_2'' 、 R_4'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基和通式(Y)所示的基团, 其中至少一个基团选自通式(Y)所示的基团。

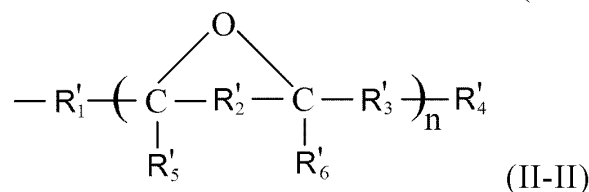
根据本发明的第三实施方式, 在通式(X)中, 进一步优选地, 基团 R_1'' 、 R_5'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基; 基团 R_3'' 各自独立地选自 H 和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基; 基团 R_2'' 、 R_4'' 中的一个基团为通式(Y)所示的基团, 另一个基团为氢。

第四实施方式

根据本发明的第四实施方式, 优选地, 所述有机磷化合物的结构如通式(I-4)所示:



- 5 在通式(I-4)中, 各个基团 R_0 各自独立地选自 H 、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自苯基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{14}$ 烷基苯基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基); 各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷氧基或支链烷基和式(II-II)所示的基团, 各
- 10 基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 中的至少一个基团为式(II-II)所示的基团;



- 在通式(II-II)中, 基团 R'_1 选自单键、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R'_2 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R'_3 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链的亚烷基); 基团 R'_4 选自氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'_6 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链烷基); n 为正整数(优选 $1 \sim 10$ 之间的正整数, 优选 $1 \sim 3$
- 15
- 20

之间的正整数)。

根据本发明的第四实施方式, 优选地, 在通式(I-4)中, 基团 R_1 、 R_3 、 R_5 各自独立地选自 H、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基; 基团 R_2 、 R_4 各自独立地选自 H、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基和式(II-II)所示的基团, 其中至少一个基团为式(II-II)所示的基团。

根据本发明的第四实施方式, 优选地, 在通式(I-4)中, 各基团 R_1 、 R_3 、 R_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基; 各基团 R_2 、 R_4 中的至少一个为通式(II-II)所示的基团。

根据本发明的第四实施方式, 优选地, 在通式(I-4)中, 基团 R_1 、 R_3 、 R_5 各自独立地选自 H、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基; 基团 R_2 、 R_4 中的一个基团为式(II-II)所示的基团, 另一个为 H。

根据本发明的第四实施方式, 优选地, 在通式(I)中, 式(II-II)所示基团的总碳数为 2~30, 优选 6~20, 更优选 10~18。

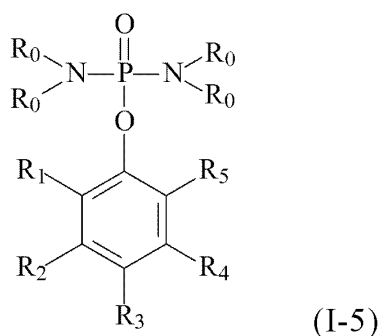
根据本发明的第四实施方式, 优选地, 所述式(I-4)所示的有机磷化合物可以通过以下的制备方法来制备, 所述制备方法包括使通式(X)所示的酚化合物发生环氧化反应的步骤、和与式(Z')所示的磷氮化剂发生反应的步骤。这两个反应步骤的顺序没有限制。

根据本发明的第四实施方式, 在通式(X)中, 各基团 R_1'' 、 R_3'' 、 R_5'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基; 各基团 R_2'' 、 R_4'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基和通式(Y)所示的基团, 其中至少一个基团为通式(Y)所示的基团。

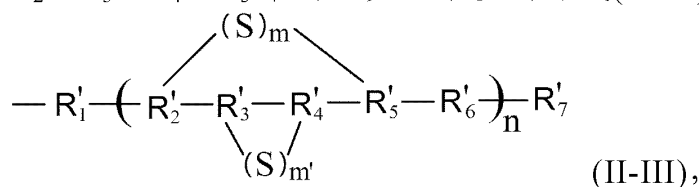
根据本发明的第四实施方式, 进一步优选地, 在通式(X)中, 各基团 R_1'' 、 R_3'' 、 R_5'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基; 基团 R_2'' 、 R_4'' 中的一个基团为通式(Y)所示的基团, 另一个基团为氢。

第五实施方式

根据本发明的第五实施方式, 优选地, 所述有机磷化合物的结构如通式(I-5)所示:



在通式(I-5)中,各个基团 R_0 各自独立地选自 H 、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基和 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自苯基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基); 各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 彼此相同或不同,各自独立地选自 H 、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷氧基和式(II-III)所示的基团,各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 中的至少一个基团为式(II-III)所示的基团;



在通式(II-III)中,基团 R'_1 选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R'_2 彼此相同或不同,各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'_3 彼此相同或不同,各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'_4 彼此相同或不同,各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'_5 彼此相同或不同,各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'_6 彼此相同或不同,各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链亚烷基(优选各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链亚烷基); 基团 R'_7 选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 为 1~10 之间

的整数(优选 1~3 之间的整数); n 个重复单元中的 m 彼此相同或不同,各自独立地选自 0~10 之间的整数(优选 1~5 之间的整数); n 个重复单元中的 m'彼此相同或不同,各自独立地选自 0~10 之间的整数(优选 0~5 之间的整数); 在式(II-III)的每个重复单元中,当 m 大于 0 时, m 个 S 原子与基团 R₂'、R₅'键合; 当 m'大于 0 时, m'个 S 原子与基团 R₃'、R₄'键合; 在式(II-III)的每个重复单元中,当基团 R₃'为单键时, m'个 S 原子与基团 R₂'键合,当基团 R₄'为单键时, m'个 S 原子与基团 R₅'键合。

根据本发明的第五实施方式,优选地,在通式(I-5)中,基团 R₁、R₃、R₅各自独立地选自 H、C₁~C₄直链或支链烷基;基团 R₂、R₄彼此相同或不同,各自独立地选自 H、C₁~C₂₀直链或支链烷基和式(II-III)所示的基团,其中至少一个基团为式(II-III)所示的基团。

根据本发明的第五实施方式,优选地,在通式(I-5)中,各基团 R₁、R₃、R₅彼此相同或不同,各自独立地选自氢、C₁~C₄直链或支链烷基;各基团 R₂、R₄中的至少一个为通式(II-III)所示的基团。

根据本发明的第五实施方式,优选地,在通式(I-5)中,基团 R₁、R₃、R₅各自独立地选自 H、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基;基团 R₂、R₄中的一个基团为式(II-III)所示的基团,另一个为 H。

根据本发明的第五实施方式,优选地,在通式(I-5)中,式(II-III)所示基团的总碳数为 2~30,优选 6~20,更优选 10~18。

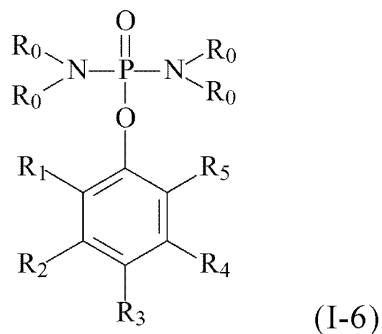
根据本发明的第五实施方式,优选地,所述式(I-5)所示的有机磷化合物可以通过以下有机磷化合物的制备方法来制备,所述制备方法包括使通式(X)所示的酚化合物发生硫化反应的步骤、和与式(Z')所示的磷氮化剂发生反应的步骤。这两个反应步骤的顺序没有限制。

根据本发明的第五实施方式,在通式(X)中,各基团 R₁"、R₃"、R₅"彼此相同或不同,各自独立地选自氢和 C₁~C₄直链或支链烷基;各基团 R₂"、R₄"彼此相同或不同,各自独立地选自氢、C₁~C₂₀直链或支链烷基和通式(Y)所示的基团,其中至少一个基团为通式(Y)所示的基团。

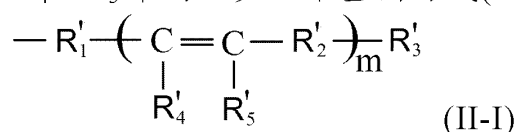
根据本发明的第四实施方式,进一步优选地,在通式(X)中,各基团 R₁"、R₃"、R₅"彼此相同或不同,各自独立地选自氢、C₁~C₄直链或支链烷基;基团 R₂"、R₄"中的一个基团为通式(Y)所示的基团,另一个基团为氢。

第六实施方式

根据本发明的第六实施方式, 优选地, 所述有机磷化合物的结构如通式(I-6)所示:



- 5 在通式(I-6)中, 各个基团 R_0 各自独立地选自 H、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基和 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自苯基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基); 各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自 H、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷氧基和式(II-I)所示的基团, 各
- 10 基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 中的至少一个基团为式(II-I)所示的基团;



- 在通式(II-I)中, 基团 R'_1 选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基); m 个重复单元中的基团 R'_2 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基); 基团 R'_3 选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); m 个重复单元中的基团 R'_4 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); m 个重复单元中的基团 R'_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); m 为整数(优选 0~10 之间的整数, 更优选 1~3 之间的正整数)。
- 15
- 20

根据本发明的第六实施方式, 优选地, 在通式(I-6)中, 基团 R_1 、 R_3 、 R_5 各自独立地选自 H、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基; 基团 R_2 、 R_4 各自独立地选自 H、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基和式(II-I)所示的基团, 其中至

少一个基团为式(II-I)所示的基团。

根据本发明的第六实施方式，优选地，在通式(I-6)中，各基团 R_1 、 R_3 、 R_5 彼此相同或不同，各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基；各基团 R_2 、 R_4 中的至少一个为通式(II-I)所示的基团。

- 5 根据本发明的第六实施方式，优选地，在通式(I-6)中，基团 R_1 、 R_3 、 R_5 各自独立地选自 H、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基；基团 R_2 、 R_4 中的一个基团为式(II-I)所示的基团，另一个为 H。

- 10 根据本发明的第六实施方式，优选地，在通式(I)中，式(II-I)所示基团的总碳数为 2~30，优选 6~20，更优选 10~18。

根据本发明的第六实施方式，优选地，所述式(I-6)所示的有机磷化合物可以通过以下有机磷化合物的制备方法来制备，所述制备方法包括使通式(X)所示的酚化合物与式(Z')所示的磷氮化剂发生反应的步骤和任选的氢化反应步骤。这两个反应步骤的顺序没有限制。

- 15 根据本发明的第六实施方式，在通式(X)中，各基团 R_1'' 、 R_3'' 、 R_5'' 彼此相同或不同，各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基；各基团 R_2'' 、 R_4'' 彼此相同或不同，各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基和通式(Y)所示的基团，其中至少一个基团为通式(Y)所示的基团。

- 20 根据本发明的第六实施方式，进一步优选地，在通式(X)中，各基团 R_1'' 、 R_3'' 、 R_5'' 彼此相同或不同，各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基；基团 R_2'' 、 R_4'' 中的一个基团为通式(Y)所示的基团，另一个基团为氢。

[润滑油/润滑脂]

本发明的有机磷化合物可以用作极压抗磨剂。

- 25 本发明的有机磷化合物可以用于润滑油、润滑脂中。本发明的润滑油包括基础油和本发明的上述有机磷化合物。本发明的润滑脂包括基础油和本发明的上述有机磷化合物。

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

作为矿物油，可列举出利用溶剂精制、氢化精制等通常的精制法得到的链烷烃基系矿物油、中间基系矿物油和环烷烃基系矿物油等；

利用费托工艺等制造的蜡(气制液(Gas to Liquid)蜡)、通过将矿物油系蜡等蜡异构化而制造的蜡异构化系油; 等。

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

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

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

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

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

[用途]

本发明的有机磷化合物可以用作极压抗磨剂。

本发明的有机磷化合物可以用作润滑油/润滑脂的极压抗磨剂。

实施例

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

实施例中所用原料均是常规的市售品, 将其部分列举如下:

腰果酚, 上海物竞化工科技有限公司, 工业品

30 浓硫酸, 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯

双氧水(30%), 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯

甲酸, 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯

碳酸氢钠，国药集团化学试剂有限公司，分析纯
苯基硫代膦酰二氯，国药集团化学试剂有限公司，分析纯
钨碳催化剂(金属钨负载在活性炭上)，陕西瑞科新材料有限公司，
钨含量为 5%。

- 5 双(二甲氨基)氯磷酸，国药集团化学试剂有限公司，分析纯
亚磷酸二丁酯，国药集团化学试剂有限公司，化学纯
N,N-二丁烯基亚甲基苯三唑，百灵威试剂公司，化学纯
三乙胺，国药集团化学试剂有限公司，分析纯
甲苯，国药集团化学试剂有限公司，分析纯
10 石油醚，国药集团化学试剂有限公司，分析纯
硫磺粉，国药集团化学试剂有限公司，分析纯
极压抗磨剂 T306(磷酸三甲酚酯)，石油化工科院研究院兴普公司，
工业品
极压抗磨剂 T307(硫代磷酸铵盐)，石油化工科院研究院兴普公司，
15 工业品
极压抗磨剂 IRGALUBE 353(硫代磷酸酯)，雅富顿公司，工业品
极压抗磨剂 IRGALUBE 349(磷酸铵盐)，雅富顿公司，工业品
产物纯度采用气相色谱分析，分析条件：气化室温度 320℃，柱温
280℃，程序升温 10℃/min。

20

实施例 1-1 环氧化腰果酚的制备

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

实施例 1-2 苯基硫代膦酸二环氧化腰果酚酯制备

- 30 将 22g 由实施例 1-1 制得的环氧化腰果酚、4g 三乙胺和 20g 甲苯
加入反应瓶中，开启加热搅拌，加入 7.5g 苯基硫代膦酰二氯，维持反
应温度为 70℃，反应 5 小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。

将反应产物用蒸馏水水洗至中性，将有机相在 100Pa、150℃ 条件下减压蒸馏 1h，除去水分及溶剂，得到 27.6g 棕黄色透明液体，反应转化率为 93.6%。

实施例 1-3 苯基硫代磷酸二环氧化腰果酚酯的制备

- 5 将 22g 由实施例 1-1 制得的环氧化腰果酚、8g 三乙胺和 50g 甲苯加入反应瓶中，开启加热搅拌，加入 5g 苯基硫代磷酸二氯，维持反应温度为 90℃，反应 4 小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物用蒸馏水水洗至中性，将有机相在 100Pa、150℃ 条件下减压蒸馏 1h，除去水分及溶剂，得到 25.6g 棕黄色透明液体，反应转化率为 95.1%。将制备的产物进行红外谱图分析，谱图见图 1，分析结果见表 1-1。

表 1-1 实施例 1-3 产物的红外分析结果

特征吸收峰 / cm^{-1}	吸收峰归属
2925.96, 2853.99	CH_3 , CH_2 中 C—H 的伸缩振动
1608.96, 1585.56, 1485.22	苯环骨架伸缩振动
1206.92	C—O—P 伸缩振动
1142.23	O—C 伸缩振动
959.7	O—P 伸缩振动
845.59	O—C—O 伸缩振动
753.38, 693.44	P = S 伸缩振动

- 15 实施例 1-4 苯基硫代磷酸二环氧化腰果酚酯的制备

- 20 将 22g 由实施例 1-1 制得的环氧化腰果酚、8g 三乙胺和 60g 甲苯加入反应瓶中，开启加热搅拌，加入 3.5g 苯基硫代磷酸二氯，维持反应温度为 80℃，反应 5 小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物用蒸馏水水洗至中性，将有机相在 100Pa、150℃ 条件下减压蒸馏 1h，除去水分及溶剂，得到 24.2g 棕黄色透明液体，反应转化率为 94.8%。

比较例 1-1

在氮气保护下，将 70.8g 二(2-乙基己基)二硫代磷酸、7.08g 对甲苯

磺酸倒入烧瓶中，将烧瓶置于恒温水浴槽中(温度控制在 100℃)，开启搅拌，1.5h 内逐滴加入总量为 31.2g 的衣康酸甲酯，在氮气保护下，持续搅拌反应 8h，反应结束后，用 10 % 碳酸氢钠溶液和石油醚萃取，对油相干燥、过滤、最后经减压蒸馏得到二异辛基二硫代磷酸-2-甲基丁二酸二甲酯。

5 实施例 1-5

分别将实施例 1-2、1-3、1-4 的产物、T306、T307、IRGALUBE 353、IRGALUBE 349 以及比较例 1-1 产物溶入矿物油 150SN 中，配成质量分数为 0.5 % 的组合物。对这些组合物进行抗磨性能测试，测试仪器为 SRV 振动摩擦试验机，测试条件为：100N、200N、300N，频率 50Hz，振幅 1mm，30℃，1h。测试结果见表 1-2。

表 1-2

组合物中 的抗磨剂	实施 例 1-2	实施 例 1-3	实施 例 1-4	T306	T307	IRGALUBE 353	IRGALUBE 349	比较 例 1-1
100N 摩擦系数 f	0.128	0.129	0.127	0.129	0.136	0.128	0.139	0.132
D, mm	0.39	0.40	0.38	0.41	0.38	0.41	0.41	0.42
200N 摩擦系数 f	0.111	0.108	0.110	0.113	0.117	0.109	0.124	0.115
D, mm	0.45	0.46	0.43	0.52	0.45	0.51	0.49	0.51
300N 摩擦系数 f	0.103	0.106	0.108	0.109	0.108	0.105	0.121	0.108
D, mm	0.51	0.50	0.52	0.56	0.52	0.58	0.52	0.53
极压/N	1700	1850	1900	900	900	1800	1300	1400

15 由表 1-2 可知，与非本发明结构的极压抗磨剂相比，本发明的硫化硫代磷酸酯具有突出的抗磨、减摩、极压性能。

实施例 2-1 硫化腰果酚的制备

20 将 62g 腰果酚(约 0.2mol)和 12.8g 硫磺粉(0.4mol)放入 250ml 三口反应烧瓶中，开启搅拌、加热。维持反应温度为 190℃，持续反应 3 小

时。反应结束后降温，过滤后得到 66.8g 深棕红色粘稠液体，即为硫化腰果酚，产物转化率为 89.3 %。

实施例 2-2 苯基硫代膦酸二腰果酚酯的制备

将 20g 腰果酚、4g 三乙胺和 20g 甲苯加入反应瓶中，开启加热搅拌，加入 7.5g 苯基硫代膦酰二氯，维持反应温度为 70℃，反应 5 小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物用蒸馏水水洗至中性，将有机相在 100Pa、150℃ 条件下减压蒸馏 1h，除去水分及溶剂，得到 26.1g 棕黄色透明液体，反应转化率为 94.8 %。

实施例 2-3 苯基硫代膦酸二硫化腰果酚酯的制备

将 25g 由实施例 2-1 制得的硫化腰果酚、8g 三乙胺和 50g 甲苯加入反应瓶中，开启加热搅拌，加入 5g 苯基硫代膦酰二氯，维持反应温度为 90℃，反应 4 小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物用蒸馏水水洗至中性，将有机相在 100Pa、150℃ 条件下减压蒸馏 1h，除去水分及溶剂，得到 28.5g 棕黄色透明液体，反应转化率为 95.1 %。将制备的产物进行红外谱图分析，谱图见图 2，分析结果见表 2-1。

表 2-1 实施例 2-3 产物的红外分析结果

特征吸收峰 / cm^{-1}	吸收峰归属
3060.19	苯环上 = C - H 伸缩振动
2924.96, 2833.36	CH_3 , CH_2 中 C-H 的伸缩振动
1608.34, 1583.92, 1484.92	苯环骨架伸缩振动
1232.53	C-O-P 伸缩振动
1141.17	O-C 伸缩振动
961.78	O-P 伸缩振动
752.63	P=S 伸缩振动
721.23	连续 4 个以上的 - CH_2 - 面内摇摆
691.48	S-C 伸缩振动

实施例 2-4 苯基硫代膦酸二硫化腰果酚酯的制备

将 25g 由实施例 2-1 制得的硫化腰果酚、8g 三乙胺和 60g 甲苯加

入反应瓶中，开启加热搅拌，加入 3.5g 苯基硫代膦酰二氯，维持反应温度为 80℃，反应 5 小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物用蒸馏水水洗至中性，将有机相在 100Pa、150℃条件下减压蒸馏 1h，除去水分及溶剂，得到 26.8g 棕黄色透明液体，反应转化率为 93.9%。

实施例 2-5 苯基硫代膦酸二硫化腰果酚酯的制备

将 65g 由实施例 2-2 制得的苯基硫代膦酸二腰果酚酯和 8.5g 硫磺粉放入 250ml 三口反应烧瓶中，开启搅拌、加热。维持反应温度为 190℃，持续反应 3 小时。反应结束后降温，过滤后得到 66.6g 棕红色粘稠液体，即为苯基硫代膦酸二硫化腰果酚酯，产物转化率为 90.6%。

比较例 2-1

在氮气保护下，将 70.8g 二(2-乙基己基)二硫代磷酸、7.08g 对甲苯磺酸倒入烧瓶中，将烧瓶置于恒温水浴槽中(温度控制在 100℃)，开启搅拌，1.5h 内逐滴加入总量为 31.2g 的衣康酸甲酯，在氮气保护下，持续搅拌反应 8h，反应结束后，用 10% 碳酸氢钠溶液和石油醚萃取，对油相干燥、过滤、最后经减压蒸馏得到二异辛基二硫代磷酸-2-甲基丁二酸二甲酯。

实施例 2-6

分别将实施例 2-3、2-4、2-5 的产物、T306、T307、IRGALUBE 353、IRGALUBE 349 以及比较例 2-1 产物溶入矿物油 150SN 中，配成质量分数为 0.5% 的组合物。对这些组合物进行抗磨性能测试，测试仪器为 SRV 振动摩擦试验机，测试条件为：100N、200N、300N，频率 50Hz，振幅 1mm，30℃，1h。测试结果见表 2-2。

表 2-2

组合物中的抗磨剂	实施例 2-2	实施例 2-3	实施例 2-4	T306	T307	IRGALUBE 353	IRGALUBE 349	比较例 2-1
100N 摩擦系数 f	0.119	0.122	0.119	0.129	0.136	0.128	0.139	0.132
D, mm	0.40	0.38	0.41	0.41	0.38	0.41	0.41	0.42
200N 摩擦系数 f	0.106	0.105	0.109	0.113	0.117	0.109	0.124	0.115

D, mm	0.46	0.45	0.45	0.52	0.45	0.51	0.49	0.51
300N								
摩擦系数 f	0.102	0.103	0.102	0.109	0.108	0.105	0.121	0.108
D, mm	0.51	0.52	0.50	0.56	0.52	0.58	0.52	0.53
极压/N	2100	1900	2000	900	900	1800	1300	1400

由表 2-2 可知, 与非本发明结构的极压抗磨剂相比, 本发明的硫化硫代磷酸酯具有突出的抗磨、减摩、极压性能。

5 实施例 3-1 间十五烷基酚的制备

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

实施例 3-2 苯基硫代磷酸二腰果酚酯制备

将 20g 腰果酚、4g 三乙胺和 20g 甲苯加入反应瓶中, 加热搅拌, 加入 7.5g 苯基硫代磷酸二氯, 维持反应温度为 70℃, 反应 5 小时。反应结束后降温, 得到棕红色透明液体。将反应产物用蒸馏水水洗至中性, 将有机相在 100Pa、150℃ 条件下减压蒸馏 1h, 除去水分及溶剂, 得到 26.6g 棕黄色透明液体, 转化率为 96.6%。

实施例 3-3 苯基硫代磷酸二(3-十五烷基)苯酚酯的制备

将 20g 由实施例 3-1 制得的间十五烷基酚、8g 三乙胺和 50g 甲苯加入反应瓶中, 加热搅拌, 加入 5g 苯基硫代磷酸二氯, 维持反应温度为 90℃, 反应 4 小时, 降温得到棕红色透明液体。水洗反应产物至中性, 将有机相在 100Pa、150℃ 条件下减压蒸馏 1h, 除去水分及溶剂, 得到 23.9g 棕黄色透明液体, 转化率为 95.8%。将制备的产物进行红外谱图分析, 谱图见图 3, 分析结果见表 3-1。

25

表 3-1 实施例 3-3 产物的红外分析结果

特征吸收峰 / cm^{-1}	吸收峰归属
3060.19	苯环上 $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动
2925.1, 2833.19	CH_3 , CH_2 中 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动
1607.38, 1581.23, 1481.61	苯环骨架伸缩振动
1233.46	$\text{C}-\text{O}-\text{P}$ 伸缩振动
1141.53	$\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动
961.78	$\text{O}-\text{P}$ 伸缩振动
753.04, 692.3	$\text{P}=\text{S}$ 伸缩振动
721.23	连续 4 个以上的 $-\text{CH}_2-$ 面内摇摆

实施例 3-4 苯基硫代膦酸二(3-十五烷基)苯酚酯的制备

将 20g 由实施例 3-1 制得的间十五烷基酚、8g 三乙胺和 60g 甲苯加入反应瓶中，开启加热搅拌，加入 3.5g 苯基硫代膦酰二氯，维持反应温度为 80°C ，反应 5 小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物用蒸馏水水洗至中性，将有机相在 100Pa、 150°C 条件下减压蒸馏 1h，除去水分及溶剂，得到 22g 棕黄色透明液体，反应转化率为 97.8%。

比较例 3-1

在氮气保护下，将 70.8g 二(2-乙基己基)二硫代磷酸、7.08g 对甲苯磺酸倒入烧瓶中，将烧瓶置于恒温水浴槽中(温度控制在 100°C)，开启搅拌，1.5h 内逐滴加入总量为 31.2g 的衣康酸甲酯，在氮气保护下，持续搅拌反应 8h，反应结束后，用 10% 碳酸氢钠溶液和石油醚萃取，对油相干燥、过滤、最后经减压蒸馏得到二异辛基二硫代磷酸-2-甲基丁二酸二甲酯。

实施例 3-5

分别将实施例 3-2、3-3、3-4 的产物、T306、T307、IRGALUBE 353、IRGALUBE 349 以及比较例 3-1 产物溶入矿物油 150SN 中，配成质量分数为 0.5% 的组合物。对这些组合物进行抗磨性能测试，测试仪器为 SRV 振动摩擦试验机，测试条件为：100N、200N、300N，频率 50Hz，振幅 1mm， 30°C ，1h。测试结果见表 3-2。

表 3-2

组合物中 的抗磨剂	实施例 3-2	实施 例 3-3	实施 例 3-4	T306	T307	IRGALUBE 353	IRGALUBE 349	比较 例 3-1
100N 摩擦系数 f	0.126	0.132	0.129	0.129	0.136	0.128	0.139	0.132
D, mm	0.40	0.38	0.40	0.41	0.38	0.41	0.41	0.42
200N 摩擦系数 f	0.109	0.108	0.108	0.113	0.117	0.109	0.124	0.115
D, mm	0.48	0.46	0.45	0.52	0.45	0.51	0.49	0.51
300N 摩擦系数 f	0.104	0.105	0.105	0.109	0.108	0.105	0.121	0.108
D, mm	0.53	0.52	0.51	0.56	0.52	0.58	0.52	0.53
极压/N	1900	1600	1800	900	900	1800	1300	1400

由表 3-2 可知, 与非本发明结构的极压抗磨剂相比, 本发明的硫代磷酸酯具有突出的抗磨、减摩、极压性能。

5

实施例 4-1 环氧化腰果酚的制备

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

实施例 4-2 双(二甲氨基)磷酸环氧化腰果酚酯的制备

15 将 22g 由实施例 4-1 制得的环氧化腰果酚、4g 三乙胺和 20g 甲苯
加入反应瓶中, 开启加热搅拌, 加入 12g 双(二甲氨基)氯磷酸, 维持反
应温度为 70℃, 反应 5 小时。反应结束后降温, 得到棕红色透明液体。
将反应产物用蒸馏水水洗至中性, 将有机相在 100Pa、150℃ 条件下减
压蒸馏 1h, 除去水分及溶剂, 得到 31.5g 棕黄色产物, 反应转化率为
20 92.5%。

实施例 4-3 双(二甲氨基)磷酸环氧化腰果酚酯的制备

将 22g 由实施例 4-1 制得的环氧化腰果酚、8g 三乙胺和 50g 甲苯加入反应瓶中，开启加热搅拌，加入 5.5g 双(二甲氨基)氯磷酸，维持反应温度为 90℃，反应 4 小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物用蒸馏水水洗至中性，将有机相在 100Pa、150℃条件下减压蒸馏 1h，除去水分及溶剂，得到 26.2g 棕黄色产物，反应转化率为 95.3%。

实施例 4-4 双(二甲氨基)磷酸环氧化腰果酚酯的制备

将 22g 由实施例 4-1 制得的环氧化腰果酚、8g 三乙胺和 60g 甲苯加入反应瓶中，开启加热搅拌，加入 4g 双(二甲氨基)氯磷酸，维持反应温度为 80℃，反应 5 小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物用蒸馏水水洗至中性，将有机相在 100Pa、150℃条件下减压蒸馏 1h，除去水分及溶剂，得到 22.4g 棕黄色产物，反应转化率为 93.5%。

比较例 4-1

将 19.4g 亚磷酸二丁酯、25.6g N,N-二丁烯基亚甲基苯三唑倒入烧瓶中，将烧瓶置于恒温水浴槽中(温度控制在 80℃)，开启搅拌，滴加 1.35g 的盐酸溶液，其中含 0.5gHCl，升温至 120℃，持续搅拌反应 2h，反应结束后，减压蒸馏得到(N-丁基-N-丁烯基)亚甲基苯三唑亚磷酸二丁酯。

实施例 4-5

分别将实施例 4-2、4-3、4-4 的产物、T306、T307、IRGALUBE 349 以及比较例 4-1 产物溶入矿物油 150SN 中，配成质量分数为 0.5% 的组合物。对这些组合物进行抗磨性能测试，测试仪器为 SRV 振动摩擦试验机，测试条件为：100N、200N、300N，频率 50Hz，振幅 1mm，30℃，1h。测试结果见表 4-1。

表 4-1

组合物中 的抗磨剂	实施例 4-2	实施例 4-3	实施例 4-4	T306	T307	IRGALUBE 349	比较例 4-1
100N 摩擦系数 f	0.127	0.128	0.128	0.129	0.136	0.139	0.138

D, mm	0.39	0.40	0.38	0.41	0.38	0.41	0.43
200N							
摩擦系数 f	0.113	0.112	0.112	0.113	0.117	0.124	0.126
D, mm	0.46	0.45	0.45	0.52	0.45	0.49	0.51
300N							
摩擦系数 f	0.109	0.110	0.109	0.109	0.108	0.121	0.119
D, mm	0.51	0.50	0.51	0.56	0.52	0.52	0.53
极压/N	1500	1550	1500	900	900	1300	1000

由表4-1可知，与非本发明结构的极压抗磨剂相比，本发明的有机磷化合物具有突出的抗磨、减摩、极压性能。

5 实施例 5-1 硫化腰果酚的制备

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

10 实施例 5-2 双(二甲氨基)磷酸腰果酚酯制备

将 20g 腰果酚、4g 三乙胺和 20g 甲苯加入反应瓶中，加热搅拌，加入 12g 双(二甲氨基)氯磷酸，维持反应温度为 70℃，反应 5 小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。水洗反应产物至中性，将有机相在 100Pa、150℃ 条件下减压蒸馏 1h，除去水分及溶剂，得到 29.2g 棕红色粘稠液体，反应转化率为 91.2%。

15 实施例 5-3 双(二甲氨基)磷酸硫化腰果酚酯的制备

将 25g 由实施例 5-1 制得的硫化腰果酚、8g 三乙胺和 50g 甲苯加入反应瓶中，加热搅拌，加入 5.5g 双(二甲氨基)氯磷酸，维持反应温度为 90℃，反应 4 小时，降温，得到棕红色透明液体。水洗反应产物至中性，将有机相在 100Pa、150℃ 条件下减压蒸馏 1h，除去水及溶剂，得到 28.4g 深棕红色产物，转化率为 93.1%。

20 实施例 5-4 双(二甲氨基)磷酸硫化腰果酚酯的制备

将 25g 由实施例 5-1 制得的硫化腰果酚、8g 三乙胺和 60g 甲苯加入反应瓶中，加热搅拌，加入 4g 双(二甲氨基)氯磷酸，维持反应温度

为 80℃，反应 5 小时。降温，得到棕红色透明液体。水洗反应产物至中性，将有机相在 100Pa、150℃ 条件下减压蒸馏 1h，除去水及溶剂，得到 27.4g 深棕红色产物，转化率为 92.9%。

实施例 5-5 双(二甲氨基)磷酸硫化腰果酚酯的制备

- 5 将 35g 由实施例 5-2 制得的双(二甲氨基)磷酸腰果酚酯和 8.5g 硫磺粉放入 250ml 三口反应烧瓶中，开启搅拌、加热。维持反应温度为 190℃，持续反应 3 小时。反应结束后降温，过滤后得到 31.2g 深棕红色产物，转化率为 90.1%。比较例 5-1

- 10 将 19.4g 亚磷酸二丁酯、25.6g N,N-二丁烯基亚甲基苯三唑倒入烧瓶中，将烧瓶置于恒温水浴槽中(温度控制在 80℃)，开启搅拌，滴加 1.35g 的盐酸溶液，其中含 0.5gHCl，升温至 120℃，持续搅拌反应 2h，反应结束后，减压蒸馏得到(N-丁基-N-丁烯基)亚甲基苯三唑亚磷酸二丁酯。

实施例 5-6

- 15 分别将实施例 5-3、5-4、5-5 的产物、T306、T307、IRGALUBE 349 以及比较例 5-1 产物溶入矿物油 150SN 中，配成质量分数为 0.5% 的组合物。对这些组合物进行抗磨性能测试，测试仪器为 SRV 振动摩擦试验机，测试条件为：100N、200N、300N，频率 50Hz，振幅 1mm，30℃，1h。测试结果见表 5-1。

20 表 5-1

组合物中的 抗磨剂	实施例 5-3	实施例 5-4	实施例 5-5	T306	T307	IRGALUBE 349	比较例 5-1
100N 摩擦系数 f	0.125	0.125	0.126	0.129	0.136	0.139	0.138
D, mm	0.39	0.38	0.39	0.41	0.38	0.41	0.43
200N 摩擦系数 f	0.113	0.112	0.113	0.113	0.117	0.124	0.126
D, mm	0.43	0.44	0.43	0.52	0.45	0.49	0.51
300N 摩擦系数 f	0.108	0.108	0.107	0.109	0.108	0.121	0.119
D, mm	0.50	0.52	0.51	0.56	0.52	0.52	0.53
极压/N	1800	1900	1800	900	900	1300	1000

由表 5-1 可知，与非本发明结构的极压抗磨剂相比，本发明的有机磷化合物具有突出的抗磨、减摩、极压性能。

5 实施例 6-1 间十五烷基酚的制备

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

实施例 6-2 双(二甲氨基)磷酸腰果酚酯制备

将 20g 腰果酚、4g 三乙胺和 20g 甲苯加入反应瓶中，开启加热搅拌，加入 12g 双(二甲氨基)氯磷酸，维持反应温度为 70℃，反应 5 小
15 时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物用蒸馏水水洗至中性，将有机相在 100Pa、150℃ 条件下减压蒸馏 1h，除去水分及溶剂，得到 29.2g 棕红色粘稠液体，反应转化率为 91.2%。

实施例 6-3 双(二甲氨基)磷酸(3-十五烷基)苯酚酯的制备

将 20g 由实施例 6-1 制得的间十五烷基酚、8g 三乙胺和 50g 甲苯
20 加入反应瓶中，开启加热搅拌，加入 5.5g 双(二甲氨基)氯磷酸，维持反应温度为 90℃，反应 4 小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物用蒸馏水水洗至中性，将有机相在 100Pa、150℃ 条件下减压蒸馏 1h，除去水分及溶剂，得到 23.7g 棕黄色产物，反应转化率为 92.8%。制备的产物进行红外谱图分析，谱图见图 4，分析见表
25 6-1。

表 6-1 实施例 6-3 产物的红外分析结果

特征吸收峰 / cm^{-1}	吸收峰归属
2927.35, 2851.86	CH_3 , CH_2 中 C—H 的伸缩振动
1590.71	苯环骨架伸缩振动
1257.20	P = O 伸缩振动
1150.35	O — C 伸缩振动

1037.54	P - N 伸缩振动
903.23, 861.44	P - O - C 伸缩振动

实施例 6-4 双(二甲氨基)磷酸(3-十五烷基)苯酚酯的制备

将 20g 由实施例 6-1 制得的间十五烷基酚、8g 三乙胺和 60g 甲苯加入反应瓶中，开启加热搅拌，加入 4g 双(二甲氨基)氯磷酸，维持反应温度为 80℃，反应 5 小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物用蒸馏水水洗至中性，将有机相在 100Pa、150℃条件下减压蒸馏 1h，除去水分及溶剂，得到 22.1g 棕黄色产物，反应转化率为 91.9%。

实施例 6-5 双(二甲氨基)磷酸(4-十二烷基)苯酚酯的制备

将 20g 对十二烷基苯酚、8g 三乙胺和 60g 甲苯加入反应瓶中，开启加热搅拌，加入 4g 双(二甲氨基)氯磷酸，维持反应温度为 80℃，反应 5 小时。反应结束后降温，得到棕红色透明液体。将反应产物用蒸馏水水洗至中性，将有机相在 100Pa、150℃条件下减压蒸馏 1h，除去水分及溶剂，得到 22.8g 棕黄色产物，反应转化率为 94.8%。

比较例 6-1

将 19.4g 亚磷酸二丁酯、25.6g N,N-二丁烯基亚甲基苯三唑倒入烧瓶中，将烧瓶置于恒温水浴槽中(温度控制在 80℃)，开启搅拌，滴加 1.35g 的盐酸溶液，其中含 0.5gHCl，升温至 120℃，持续搅拌反应 2h，反应结束后，减压蒸馏得到(N-丁基-N-丁烯基)亚甲基苯三唑亚磷酸二丁酯。

实施例 6-6

分别将实施例 6-2、6-3、6-4、6-5 的产物、T306、T307、IRGALUBE 349 以及比较例 6-1 产物溶入矿物油 150SN 中，配成质量分数为 0.5% 的组合物。对这些组合物进行抗磨性能测试，测试仪器为 SRV 振动摩擦试验机，测试条件为：100N、200N、300N，频率 50Hz，振幅 1mm，30℃，1h。测试结果见表 6-2。

表 6-2

组合物中的抗磨剂	实施例 6-2	实施例 6-3	实施例 6-4	实施例 6-5	T306	T307	IRGALUBE 349	比较例 6-1
100N								
摩擦系数 f	0.126	0.127	0.128	0.129	0.129	0.136	0.139	0.138
D, mm	0.40	0.38	0.40	0.40	0.41	0.38	0.41	0.43
200N								
摩擦系数 f	0.113	0.113	0.114	0.115	0.113	0.117	0.124	0.126
D, mm	0.45	0.44	0.44	0.45	0.52	0.45	0.49	0.51
300N								
摩擦系数 f	0.106	0.107	0.106	0.108	0.109	0.108	0.121	0.119
D, mm	0.49	0.50	0.49	0.51	0.56	0.52	0.52	0.53
极压/N	1500	1500	1500	1300	900	900	1300	1000

由表 6-2 可知，与非本发明结构的极压抗磨剂相比，本发明的氨基磷酸酯具有突出的抗磨、减摩、极压性能。

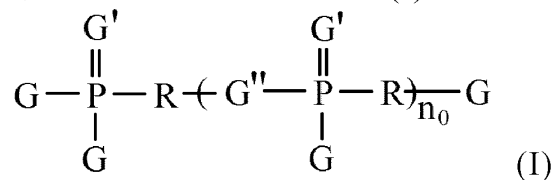
5 以上虽然已结合实施例对本发明的具体实施方式进行了详细的说明，但是需要指出的是，本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制。本领域技术人员可在不脱离本发明的技术思想和主旨的范围内对这些实施方式进行适当的变更，而这些变更后的实施方式显然也包括在本发明的保护范围之内。

10 产业实用性

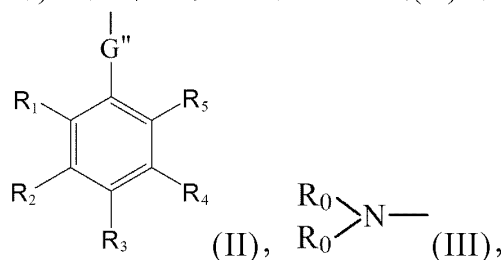
本发明提供特定结构的有机磷化合物，本发明的有机磷化合物可以用作极压抗磨剂，其表现出优异的抗磨、减摩、极压性能。并且，本发明的有机磷化合物可以通过作为农业副产品的腰果酚得到，因此，可以通过环境友好地低成本方式制备得到本发明的有机磷化合物。

权 利 要 求

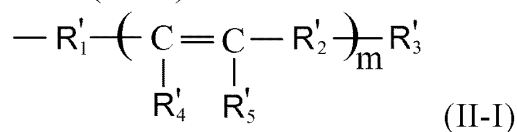
1. 一种有机磷化合物，其结构如通式(I)所示：



5 在通式(I)中，各个基团 G 彼此相同或不同，各自独立地选自 H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 直链或支链烷基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 直链或支链烷氧基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳基、式(II)所示的基团和式(III)所示的基团(优选各自独立地选自 H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 直链或支链烷基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 直链或支链烷氧基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{14}$ 烷基苯基、式(II)所示的基团
10 和式(III)所示的基团)，其中至少一个 G 为式(II)所示的基团；

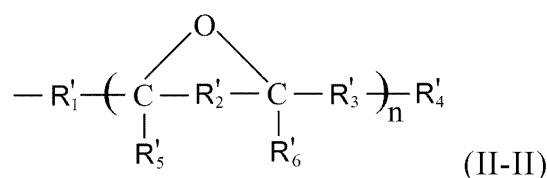


在通式(II)中，各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 彼此相同或不同，各自独立地选自 H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷氧基、式(II-I)所示的基团、式(II-II)所示的基团和式(II-III)所示的基团，各基
15 团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 中的至少一个基团为选自式(II-I)所示的基团、式(II-II)所示的基团和式(II-III)所示的基团；

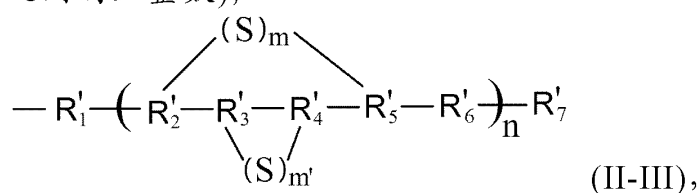


在通式(II-I)中，基团 R_1' 选自单键和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链的亚烷基)；m 个重复单元中的基
20 团 R_2' 彼此相同或不同，各自独立地选自单键和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链的亚烷基)；基团 R_3' 选自氢和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自氢和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直链或支链烷基)；m 个重复单元中的基团 R_4' 彼此相同或不同，各自独立地选

自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); m 个重复单元中的基团 R_5' 彼此相同或不同,各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); m 为整数(优选 $0 \sim 10$ 之间的整数,更优选 $1 \sim 3$ 之间的正整数);



在通式(II-II)中,基团 R'_1 选自单键和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R'_2 彼此相同或不同,各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R'_3 彼此相同或不同,各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基);基团 R'_4 选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自氢和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'_5 彼此相同或不同,各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'_6 彼此相同或不同,各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 为正整数(优选 $1 \sim 10$ 之间的正整数,更优选 $1 \sim 3$ 之间的正整数);



20

在通式(II-III)中,基团 R'_1 选自单键和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R'_2 彼此相同或不同,各自独立地为 2 价、3 价或 4 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地为 2 价、3 价或 4 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'_3 彼此相同或不同,各自独立地选自单键和 2 价或 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键和 2

25

价或 3 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R_4' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键和 2 价或 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键和 2 价或 3 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R_5' 彼此相同或不同, 各自独立地为 2 价、
5 3 价或 4 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地为 2 价、3 价或 4 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R_6' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链亚烷基(优选各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链亚烷基); 基团 R_7' 选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自氢和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 为 1~10 之间的整数(优选 1~3 之间的整数); n 个重复单元中的 m 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0~10 之间的整数(优选 0~5 之间的整数); n 个重复单元中的 m' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0~10 之间的整数(优选 0~5 之间的整数); 在式(II-III)的每个重复单元中, 当 m 大于 0 时, m 个 S 原子形成的连接基团与基团 R_2' 、 R_5' 键合; 当 m' 大于 0 时, m' 个 S 原子形成的连接基团与基团 R_3' 、 R_4' 键合; 在式(II-III)的每个重复单元中, 当基团 R_3' 为单键时, m' 个 S 原子形成的连接基团的连接于基团 R_3' 的一端与基团 R_2' 键合, 当基团 R_4' 为单键时, m' 个 S 原子形成的连接基团的连接于基团 R_4' 的一端与基团 R_5' 键合;

在通式(III)中, 各基团 R_0 各自独立地选自 H、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基和 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自苯基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基);

在通式(I)中存在的基团 G' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 O、S 和 NR_0' 或不存在(基团 G' 为不存在是指 P 为三价 P 原子), 其中的 R_0' 选自 H、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基和 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基(优选选自苯基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基);

在通式(I)和通式(II)中存在的基团 G'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、O、S 和 NR_0' , 其中的 R_0' 选自 H、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基和 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基(优选选自苯基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基);

在通式(I)中的基团 R 独立地选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链亚烷基和 $C_6 \sim C_{20}$ 亚芳基(优选选自单键、 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链亚烷基、 $C_6 \sim C_{10}$

亚芳基);

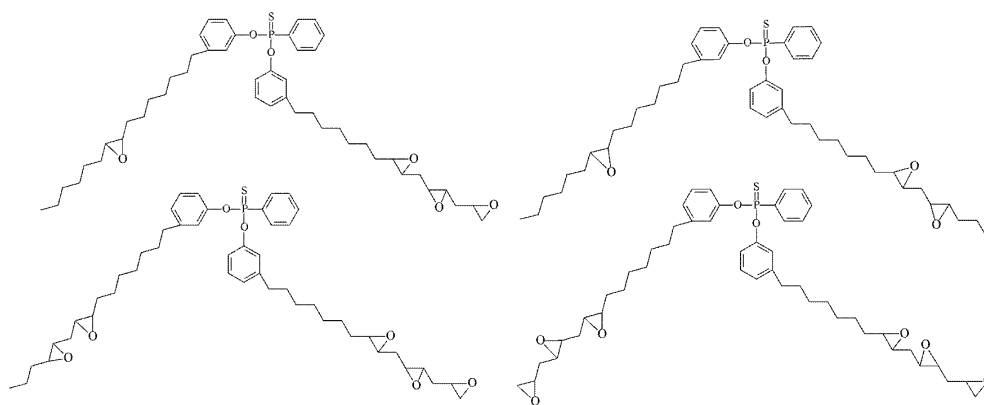
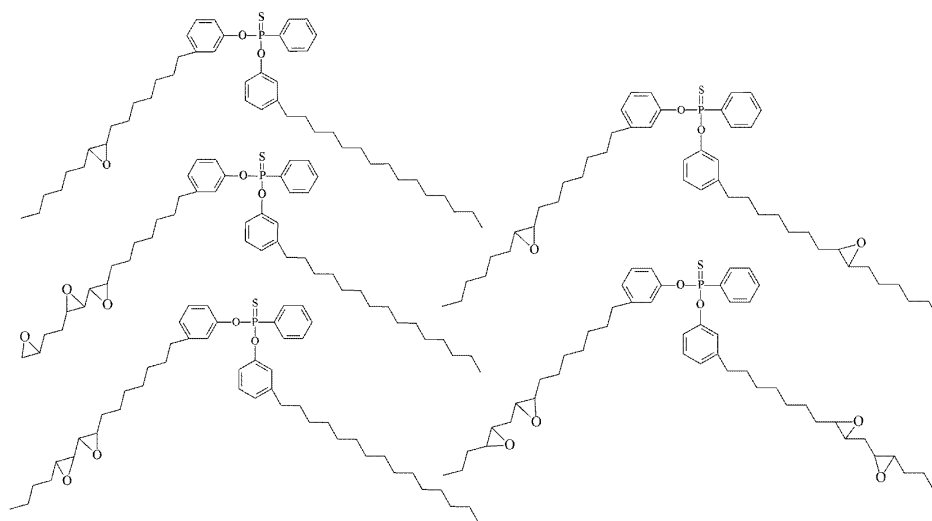
在通式(I)中的 n_0 为 0~10 之间的整数, 优选 0~5 之间的整数, 更优选 0、1、2、3 或 4。

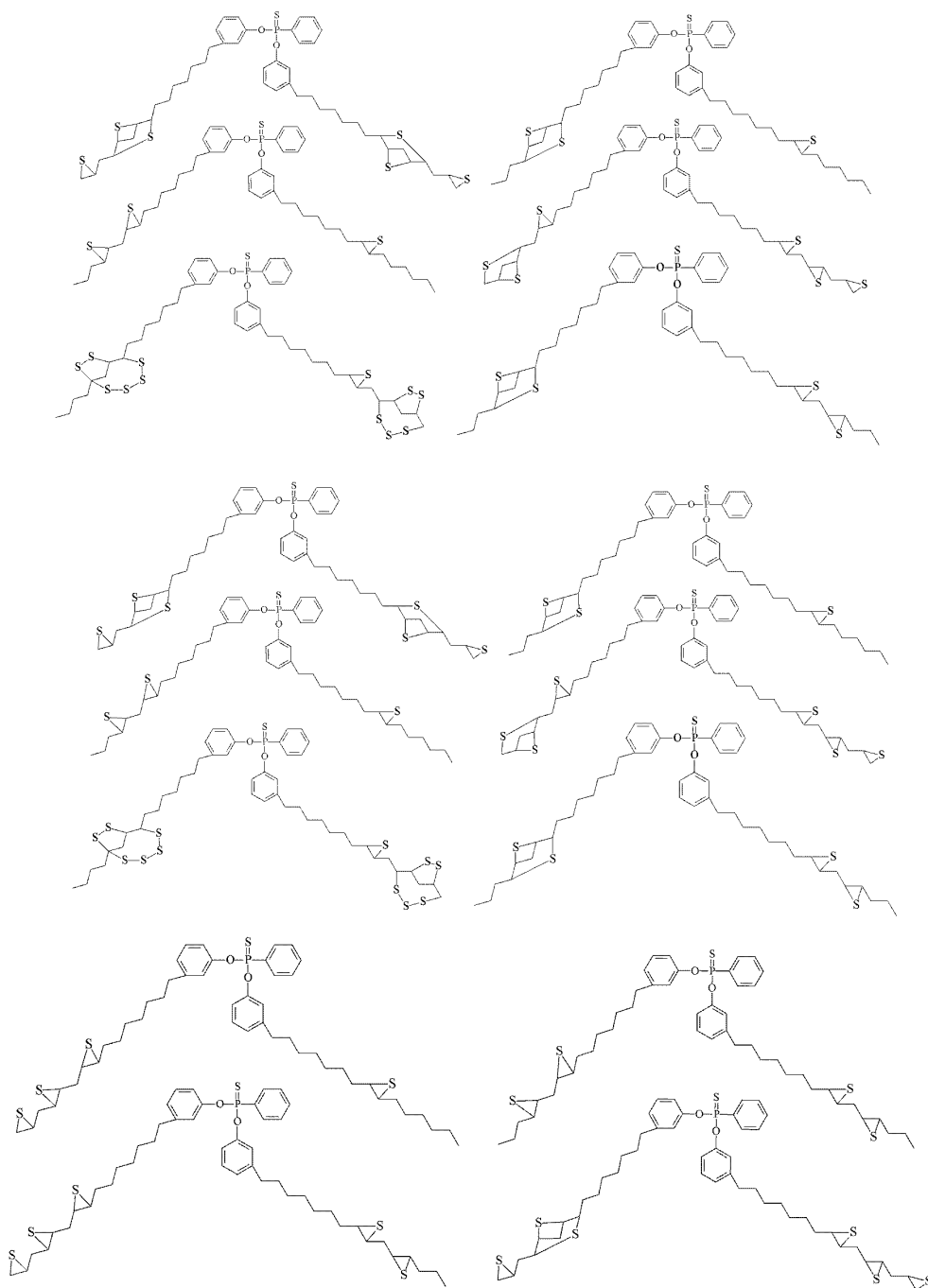
2. 根据权利要求 1 所述的有机磷化合物, 其特征在于, 在通式(II) 5 中, 基团 R_1 、 R_3 、 R_5 各自独立地选自 H 和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基; 优选的是, 在通式(II)中, 基团 R_1 、 R_3 、 R_5 各自独立地选自 H、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基。

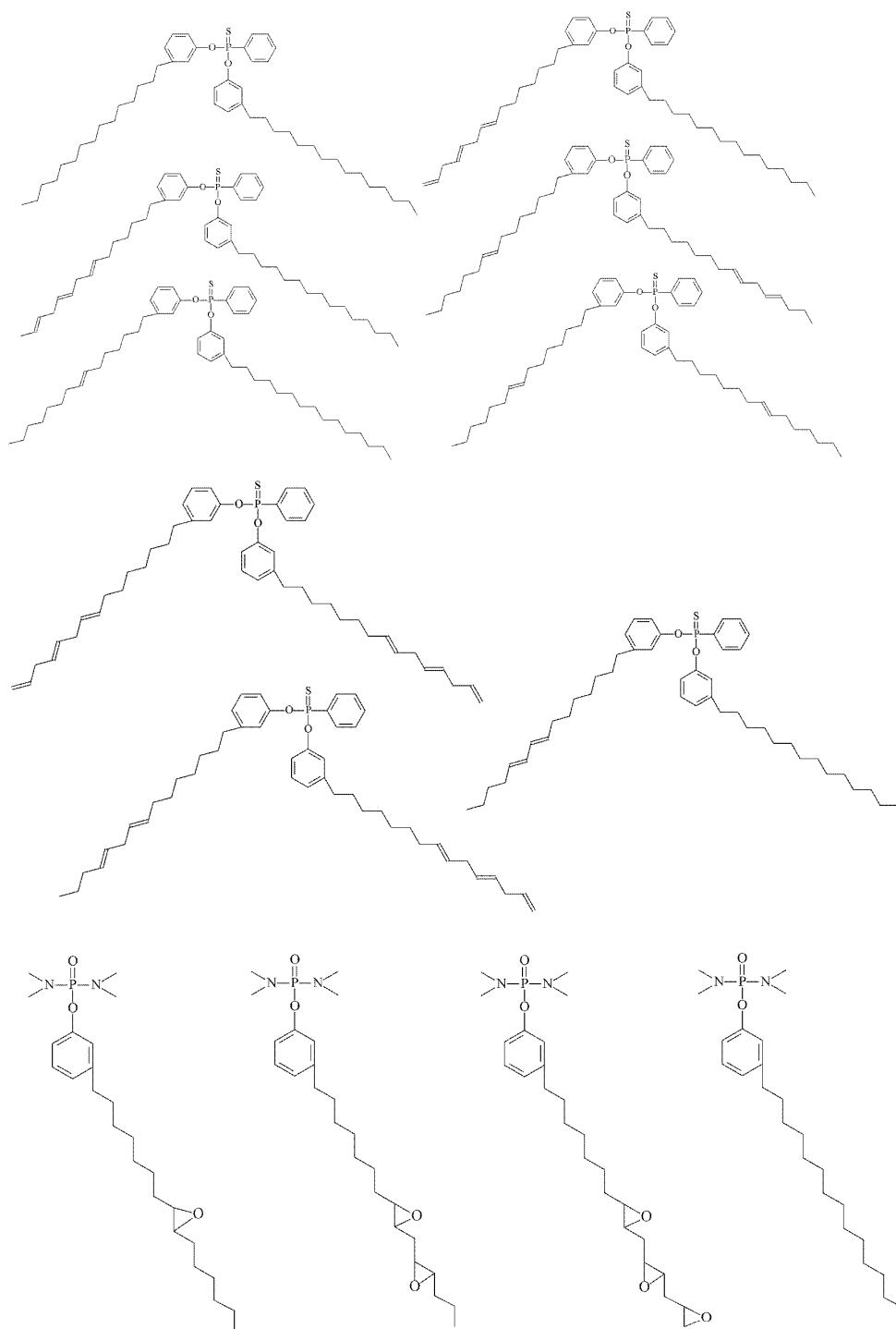
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机磷化合物, 其特征在于, 在通式(II)中, 基团 R_2 、 R_4 各自独立地选自 H、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、 10 式(II-I)所示的基团、式(II-II)所示的基团和式(II-III)所示的基团, 其中至少一个基团为选自式(II-I)所示的基团、式(II-II)所示的基团和式(II-III)所示的基团; 优选的是, 一个基团为式(II-I)所示的基团、式(II-II)所示的基团或式(II-III)所示的基团, 另一个为 H。

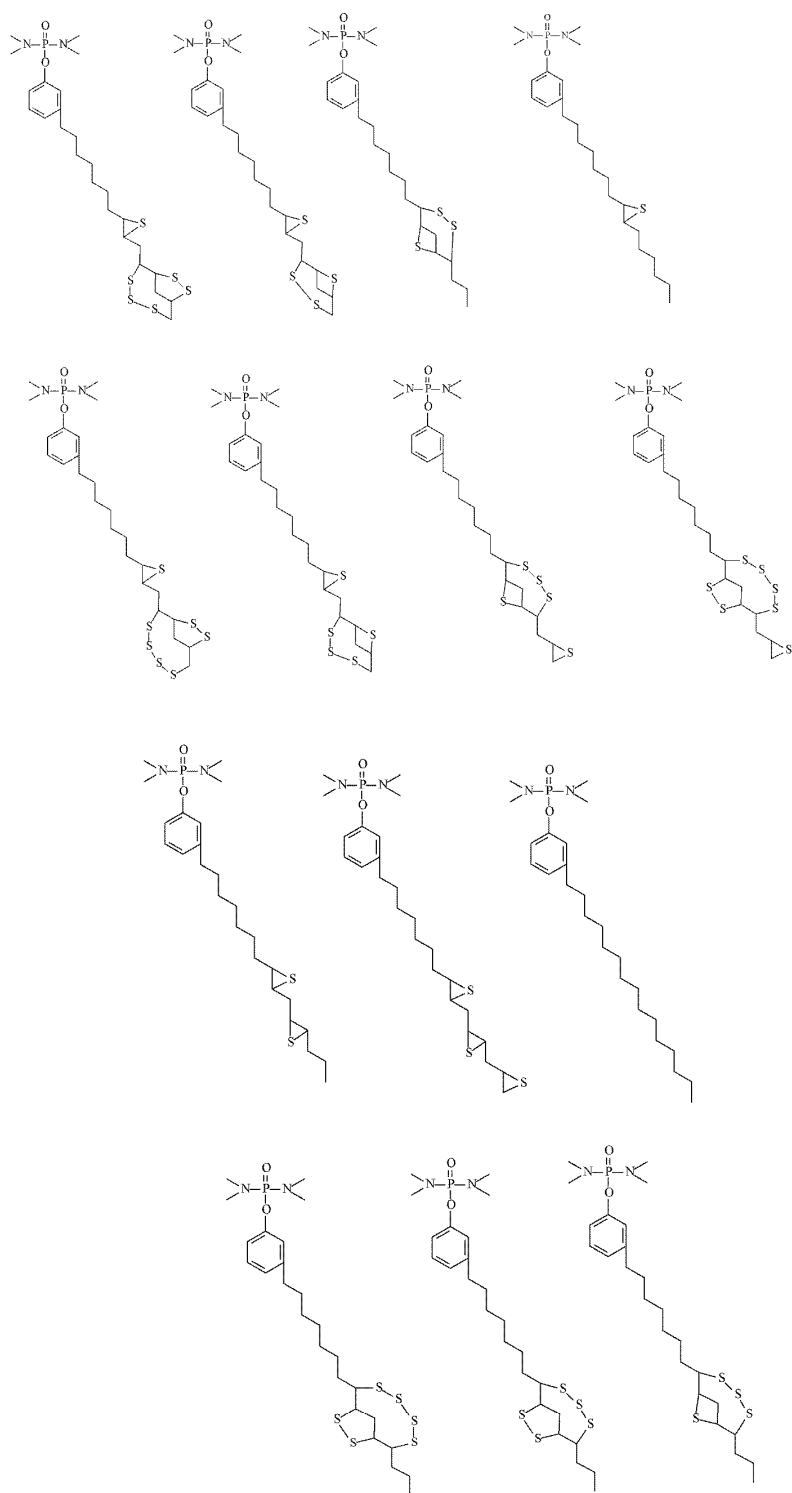
4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的有机磷化合物, 其特征在于, 15 式(II-I)所示的基团的总碳数为 2~30(优选 6~20, 更优选 10~18); 式(II-II)所示的基团的总碳数为 2~30(优选 6~20, 更优选 10~18); 式(II-III)所示的基团的总碳数为 2~30(优选 6~20, 更优选 10~18)。

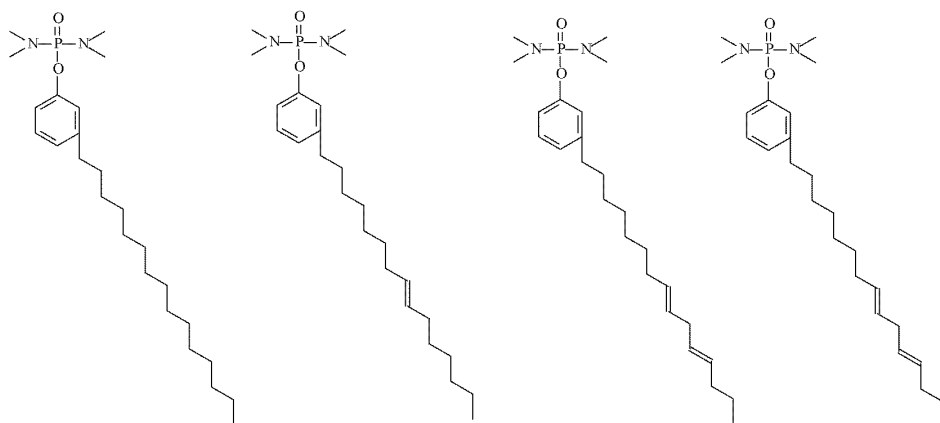
5. 根据权利要求 1-4 所述的有机磷化合物, 其特征在于, 所述有机磷化合物选自以下的具体化合物或其任意比例的混合物:







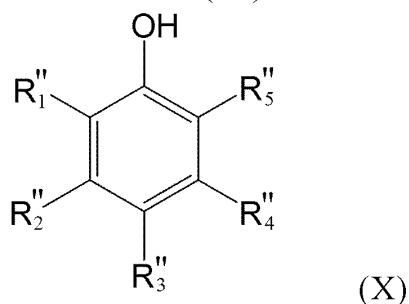




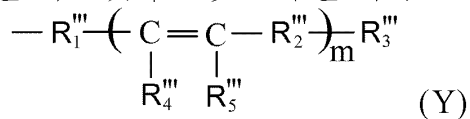
6. 有机磷化合物的制备方法，其包括以下步骤：

使通式(X)所示的酚化合物发生环氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应的 A 步骤；和

5 使 A 步骤中所得的产物与通式(X')所示的磷化合物反应的 B 步骤；



通式(X)中，各基团 R_1'' 、 R_2'' 、 R_3'' 、 R_4'' 、 R_5'' 彼此相同或不同，各自独立地选自 H、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷氧基和通式(Y)所示的基团，其中至少一个基团为通式(Y)所示的基团；

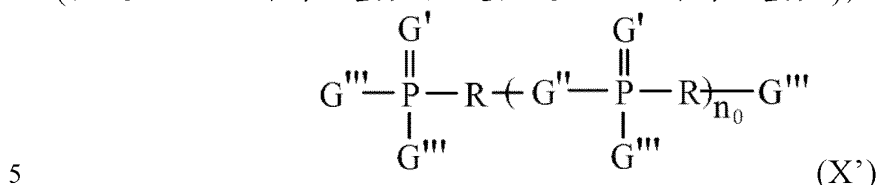


10

其中基团 R_1''' 选自单键和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基)；m个重复单元中的基团 R_2''' 彼此相同或不同，各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基)；基团 R_3''' 选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自氢和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基)；m个重复单元中的基团 R_4''' 彼此相同或不同，各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支

15

链烷基(优选各自独立地选自氢和C₁~C₄直链或支链烷基); m个重复单元中的基团R₅^{'''}彼此相同或不同,各自独立地选自氢和C₁~C₂₀直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢和C₁~C₄直链或支链烷基); m为正整数(优选1~10之间的正整数,更优选1~3之间的正整数);



在通式(X')中存在的基团 G'彼此相同或不同,各自独立地选自 O、S 和 NR₀'或不存在(基团 G'为不存在是指 P 为三价 P 原子),其中的 R₀'选自 H、C₆~C₂₀ 芳基、C₁~C₂₀ 直链或支链烷基 C₆~C₂₀ 芳基和 C₁~C₃₀ 直链或支链烷基(优选选自苯基、C₁~C₁₄ 烷基苯基和 C₁~C₂₀ 直链或支链烷基);

在通式(X')中存在的基团 G''彼此相同或不同,各自独立地选自单键、O、S 和 NR₀', 其中的 R₀'选自 H、C₆~C₂₀ 芳基、C₁~C₂₀ 直链或支链烷基 C₆~C₂₀ 芳基和 C₁~C₃₀ 直链或支链烷基(优选选自苯基、C₁~C₁₄ 烷基苯基和 C₁~C₂₀ 直链或支链烷基);

在通式(X')中的基团 R 独立地选自单键、C₁~C₂₀ 直链或支链亚烷基和 C₆~C₂₀ 亚芳基(优选选自单键、C₁~C₁₀ 直链或支链亚烷基、C₆~C₁₀ 亚芳基);

在通式(X')中存在的基团 G'''彼此相同或不同,各自独立地选自 A、-N(R₀')₂ 和 R_Z; , 其中的各个 R_Z 各自独立地选自 H、C₁~C₃₀ 直链或支链烷基、C₁~C₃₀ 直链或支链烷氧基、C₆~C₂₀ 芳基、C₁~C₂₀ 直链或支链烷基 C₆~C₂₀ 芳基(优选各自独立地选自 H、C₁~C₁₀ 直链或支链烷基、C₁~C₁₀ 直链或支链烷氧基、C₆~C₁₀ 芳基、C₁~C₁₄ 烷基苯基), 各个 R₀'各自独立地选自 H、C₆~C₂₀ 芳基、C₁~C₂₀ 直链或支链烷基 C₆~C₂₀ 芳基和 C₁~C₃₀ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自苯基、C₁~C₁₄ 烷基苯基和 C₁~C₂₀ 直链或支链烷基), 其中的各个 A 各自独立地选自 F、Cl、Br、I 和 OH(优选各自独立地选自 Cl 和 Br), 其中至少一个基团 G'''为 A;

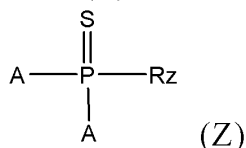
在通式(X')中的n₀为0~10之间的整数, 优选0~5之间的整数, 更优选0、1、2、3或4。

7. 根据权利要求6所述的制备方法, 其特征在于, 在通式(X)中, 基团 R_1'' 、 R_3'' 、 R_5'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基; 优选的是, 基团 R_1'' 、 R_3'' 、 R_5'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自H、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基。

5 8. 根据权利要求6或7所述的制备方法, 其特征在于, 在通式(X)中, 基团 R_2'' 、 R_4'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基和通式(Y)所示的基团, 其中至少一个基团为通式(Y)所示的基团; 优选的是, 基团 R_2'' 、 R_4'' 中的一个基团选自通式(Y)所示的基团, 另一个基团选自氢。

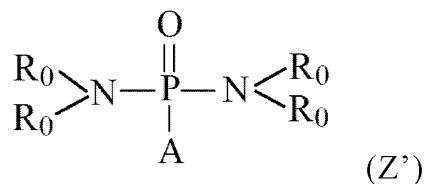
10 9. 根据权利要求6-8任一项所述所述的制备方法, 其特征在于, 通式(X')所示的磷化合物选自硫磷酰化剂和/或磷氮化剂。

10. 根据权利要求9所述的制备方法, 其特征在于, 所述硫磷酰化剂的结构如式(Z)所示:



15 其中的 R_z 选自H、 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷氧基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基(优选各自独立地选自H、 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链烷氧基、 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基); 基团A各自独立地选自F、Cl、Br、I和OH(优选各自独立地选自Cl和Br);

20 所述磷氮化剂的结构如式(Z')所示:



25 其中的各个 R_0 各自独立地选自H、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基和 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自苯基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基); 基团A各自独立地选自F、Cl、Br、I、H和OH(优选各自独立地选自Cl和Br)。

11. 根据权利要求9或10所述的制备方法, 其特征在于, 所述硫磷

酰化剂选自硫代磷酰氯、硫代磷酰二氯、 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基硫代磷酰二氯、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基苯基硫代磷酰二氯和苯基硫代磷酰二氯中的一种或多种(优选苯基硫代磷酰二氯);所述磷氮化剂选自氨基磷酰氯、 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基氨基磷酰氯、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基苯基氨基磷酰氯和苯基氨基磷酰氯中的一种或多种,优选 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基氨基磷酰氯。

12. 根据权利要求6-11任一项所述的制备方法,其特征在于,使通式(X)所示的酚化合物先进行环氧化反应或硫化反应或任选的氯化反应的A步骤、再进行A步骤产物与通式(X')所示的磷化合物反应的B步骤;也可以使通式(X)所示的酚化合物先进行与通式(X')所示的磷化合物反应的B步骤,再进行B步骤产物发生环氧化反应或硫化反应或任选的氯化反应的A步骤。

13. 根据权利要求6-12任一项所述的制备方法,其特征在于,所述环氧化反应是将通式(X)所示的酚化合物或通式(X)所示的酚化合物与通式(X')所示的磷化合物进行反应的B步骤的产物与环氧化剂发生反应,优选的是,所述环氧化剂是过氧化物,更优选的是所述环氧化剂是选自双氧水、过氧化甲酸、过氧乙酸、过氧磺酸、间氯过氧苯甲酸、叔丁基过氧化氢、过氧乙酸叔丁酯、过氧化甲基乙基酮、过氧化二苯甲酰和过氧化环己酮中的一种或多种。

14. 根据权利要求6-13任一项所述的制备方法,其特征在于,所述通式(X)所示的酚化合物与环氧化剂的摩尔比为1: 1~10(优选1: 2~5);所述环氧化反应的温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ (优选 $10^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$)。

15. 根据权利要求6-14任一项所述的制备方法,其特征在于,在所述环氧化反应中加入催化剂,优选的是,所述催化剂是选自无机酸,更优选硫酸、盐酸、磷酸、硝酸、杂多酸和固体酸中的一种或多种。

16. 根据权利要求6-12任一项所述的制备方法,其特征在于,所述硫化反应包括使通式(X)所示的酚化合物或通式(X)所示的酚化合物与通式(X')所示的磷化合物进行反应的B步骤的产物与硫化剂发生反应的步骤,优选的是,所述硫化剂为无机硫化剂和/或有机硫化剂,更优选的是所述无机硫化剂是选自硫磺、 Na_2S 、 K_2S 、 ZnS 、 H_2S 和 SCl 中的一种或多种;所述有机硫化剂可以是选自二叔丁基硫化物(DBPS)、二甲基二硫化物(DMDS)、二甲基硫化物(DMS)、乙基硫醇(EM)、正丁基硫醇(NBM)和叔壬基多硫化物(TNPS)中的一种或多种。

17. 根据权利要求6-12、16任一项所述的制备方法，其特征在于，在所述硫化反应中，所述通式(X)所示的酚化合物或B步骤产物与硫化剂的摩尔比为1: 1~6(优选1: 2~4)；所述硫化反应的温度为100℃~240℃(优选140℃~190℃)。

5 18. 根据权利要求6-12、16-17任一项所述的制备方法，其特征在于，在所述硫化反应中加入催化剂，优选的是，所述催化剂选自C₁~C₆的有机胺和无机碱，更优选的是所述催化剂是选自甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、丁胺、戊胺、己胺、氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锌、氧化钠、氧化钾、氧化锌、碳酸钠、
10 碳酸钾和碳酸锌中的一种或多种。

19. 根据权利要求6-12任一项所述的制备方法，其特征在于，所述任选的氢化反应的条件为：氢压1.0~6.0MPa(优选3.0~4.0Mpa)，温度60℃~260℃(优选180℃~220℃)，时间0.5~10h(优选3~5h)。

20. 根据权利要求6-12、19任一项所述的制备方法，其特征在于，
15 在所述氢化反应过程中加入加氢催化剂。

21. 根据权利要求 6-20 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述通式(X)所示的酚化合物或通式(X)所示的酚化合物进行环氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应所得的 A 步骤的产物与通式(X')所示的磷化合物发生反应的条件为：所述通式(X')所示的磷化合物与通式(X)
20 所示的酚化合物或 A 步骤的产物之间的摩尔比为 1:1~10(优选 1:1~5)；反应温度为 50℃~150℃(优选 60℃~100℃)。

22. 根据权利要求 21 所述的制备方法，其特征在于，在通式(X)所示酚化合物或 A 步骤产物与通式(X')所示的磷化合物的反应中加入催化剂，优选的是，所述催化剂为 C₁~C₁₀的有机胺和无机胺，更优选
25 的是选自甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、丁胺、二丁胺和氨中的一种或多种。

23. 根据权利要求 9~22 任一项所述的制备方法，其特征在于，使通式(X)所示的酚化合物先进行环氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应的 A 步骤、再进行 A 步骤产物与硫磷酰化剂和/或磷氮化剂发生硫磷
30 酰化反应和/或磷氮化反应的 B 步骤，也可以使通式(X)所示的酚化合物先进行与硫磷酰化剂和/或磷氮化剂发生硫磷酰化反应和/或磷氮化反应的 B 步骤，再进行 B 步骤产物发生环氧化反应或硫化反应或任选的

氢化反应的 A 步骤。

24. 根据权利要求 23 所述的制备方法, 其特征在于, 所述通式(X)所示的酚化合物或通式(X)所示的酚化合物进行环氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应所得的 A 步骤产物与硫磷酰化剂发生反应的条件为: 所述硫磷酰化剂与通式(X)所示的酚化合物之间的摩尔比为 1: 1~10(优选 1: 1~5); 反应温度为 50℃~150℃(优选 60℃~100℃)。

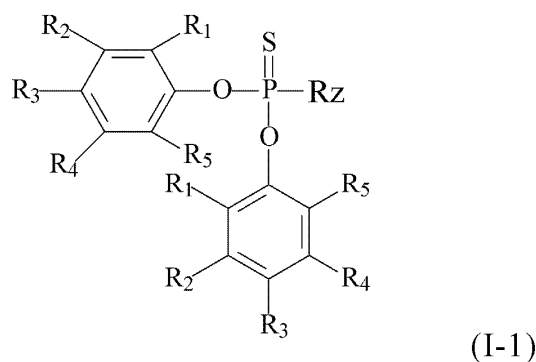
25. 根据权利要求 24 所述的制备方法, 其特征在于, 在所述硫磷酰化反应中加入催化剂, 优选的是, 所述催化剂选自 C₁~C₁₀ 的有机胺和无机铵, 更优选的是, 所述催化剂是选自甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、丁胺、二丁胺和氨中的一种或多种。

26. 根据权利要求 23 所述的制备方法, 其特征在于, 所述通式(X)所示的酚化合物或通式(X)所示的酚化合物进行环氧化反应或硫化反应或任选的氢化反应所得的 A 步骤的产物与磷氮化剂发生反应的条件为: 所述磷氮化剂与通式(X)所示酚化合物或其硫化产物之间的摩尔比为 1: 1~10(优选 1: 1~3); 反应温度为 50℃~150℃(优选 60℃~100℃)。

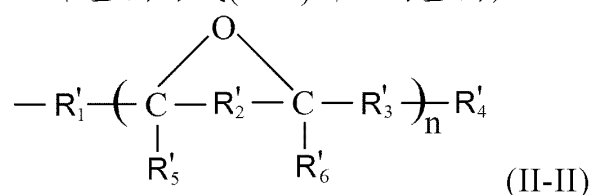
27. 根据权利要求 26 所述的制备方法, 其特征在于, 在所述磷氮化反应中加入催化剂, 优选的是, 所述催化剂选自 C₁~C₁₀ 的有机胺和无机铵, 更优选的是, 所述催化剂是选自甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、丁胺、二丁胺和氨中的一种或多种。

28. 根据权利要求 6~27 任一项所述的制备方法, 其特征在于, 通式(X)所示的酚化合物来源于天然植物腰果。

29. 权利要求 1 所述的有机磷化合物, 其结构如通式(I-1)所示:

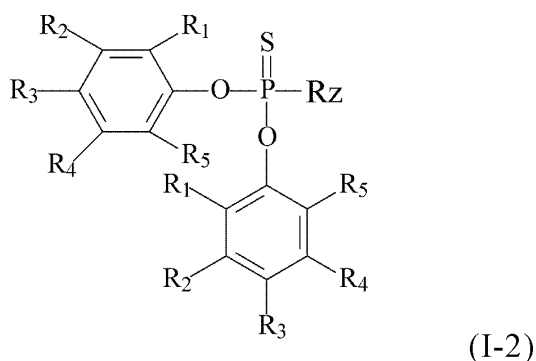


- 在通式(I-1)中, 基团 R_z 选自 H 、 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷氧基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基(优选各自独立地选自 H 、 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链烷氧基、 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基); 各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自 H 、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷氧基和式(II-II)所示的基团, 各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 中的至少一个基团为式(II-II)所示的基团;

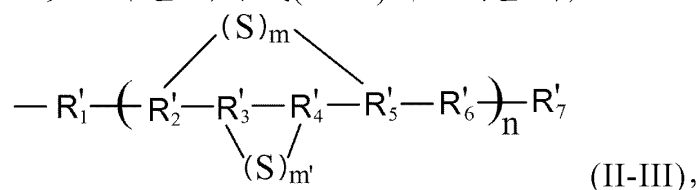


- 在通式(II-II)中, 基团 R'_1 选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R'_2 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R'_3 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基); 基团 R'_4 选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'_6 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 为正整数(优选 1~10 之间的正整数, 更优选 1~3 之间的正整数)。

30. 权利要求 1 所述的有机磷化合物, 其结构结构如通式(I-2)所示:

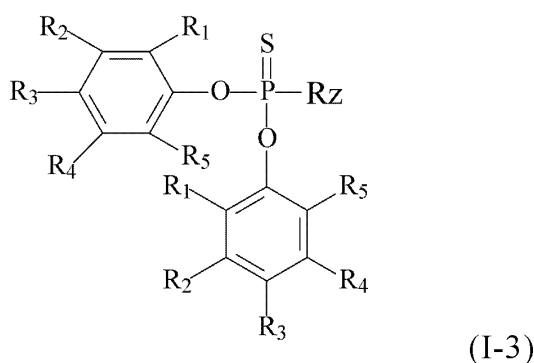


在通式(I-2)中, 基团 RZ 选自 H、C₁ ~ C₃₀ 直链或支链烷基、C₁ ~ C₃₀ 直链或支链烷氧基、C₆ ~ C₂₀ 芳基、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基 C₆ ~ C₂₀ 芳基(优选各自独立地选自 H、C₁ ~ C₁₀ 直链或支链烷基、C₁ ~ C₁₀ 直链或支链烷氧基、C₆ ~ C₁₀ 芳基、C₁ ~ C₁₄ 烷基苯基); 各基团 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 彼此相同或不同, 各自独立地选自 H、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷氧基和式(II-III)所示的基团, 各基团 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 中的至少一个基团为式(II-III)所示的基团;

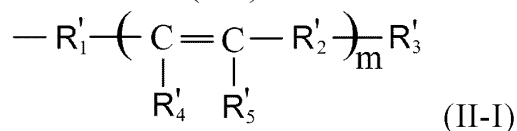


在通式(II-III)中, 基团 R'₁ 选自单键、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 C₁ ~ C₄ 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R'₂ 彼此相同或不同, 各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 C₁ ~ C₄ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'₃ 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 C₁ ~ C₄ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'₄ 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 C₁ ~ C₄ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'₅ 彼此相同或不同, 各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 C₁ ~ C₂₀ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 C₁ ~ C₄ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R'₆ 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、C₁ ~ C₂₀ 直链或支链亚烷基(优选各自独立

- 地选自单键、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链亚烷基); 基团 R_7' 选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 为 1~10 之间的整数(优选 1~3 之间的整数); n 个重复单元中的 m 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0~10 之间的整数(优选 0~5 之间的整数); n 个重复单元中的 m' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0~10 之间的整数(优选 0~5 之间的整数); 在式(II-III)的每个重复单元中, 当 m 大于 0 时, m 个 S 原子与基团 R_2' 、 R_5' 键合; 当 m' 大于 0 时, m' 个 S 原子与基团 R_3' 、 R_4' 键合; 在式(II-III)的每个重复单元中, 当基团 R_3' 为单键时, m' 个 S 原子与基团 R_2' 键合, 当基团 R_4' 为单键时, m' 个 S 原子与基团 R_5' 键合。
31. 权利要求 1 所述的有机磷化合物, 其结构如通式(I-3)所示:



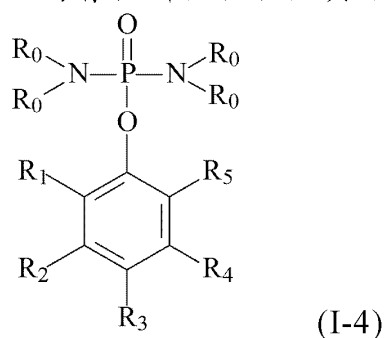
- 在通式(I-3)中, 基团 R_z 选自 H、 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷氧基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基(优选各自独立地选自 H、 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链烷氧基、 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基); 各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自 H、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷氧基和式(II-I)所示的基团, 各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 中的至少一个基团为式(II-I)所示的基团;



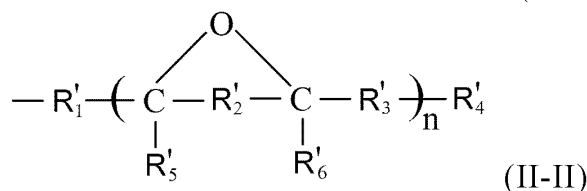
- 在通式(II-I)中, 基团 R'_1 选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基); m 个重复单元中的基团 R'_2 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基); 基团 R'_3

- 选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); m 个重复单元中的基团 R_4' 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); m 个重复单元中的基团 R_5' 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); m 为整数(优选 0~10 之间的整数,更优选 1~3 之间的正整数)。

32. 权利要求 1 所述的有机磷化合物,其结构如通式(I-4)所示:



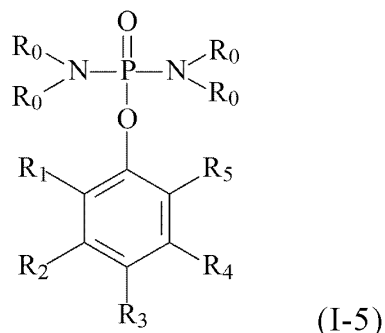
- 在通式(I-4)中,各个基团 R_0 各自独立地选自 H、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基和 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自苯基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基); 各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 彼此相同或不同,各自独立地选自 H、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷氧基或支链烷基和式(II-II)所示的基团,各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 中的至少一个基团为式(II-II)所示的基团;



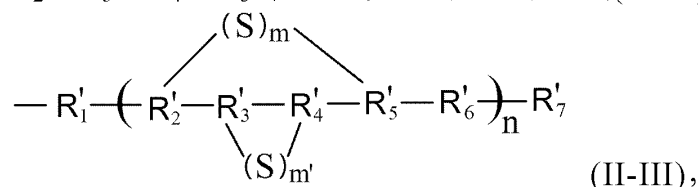
- 在通式(II-II)中,基团 R_1' 选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R_2' 彼此相同或不同,各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R_3' 彼此相同或不同,各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基); 基团 R_4' 选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R_5' 彼此相同或不同,各自独

立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R_6' 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 为正整数(优选 1~10 之间的正整数, 优选 1~3 之间的正整数)。

33. 权利要求 1 所述的有机磷化合物, 其结构如通式(I-5)所示:



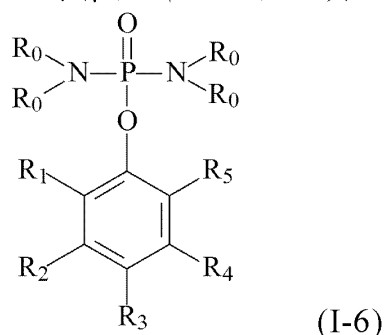
在通式(I-5)中, 各个基团 R_0 各自独立地选自 H、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基和 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自苯基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基); 各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自 H、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷氧基和式(II-III)所示的基团, 各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 中的至少一个基团为式(II-III)所示的基团;



在通式(II-III)中, 基团 R_1' 选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基); n 个重复单元中的基团 R_2' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R_3' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R_4' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自单键、2 价或 3 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基);

n 个重复单元中的基团 R_5' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自 2 价、3 价或 4 价的 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 个重复单元中的基团 R_6' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链亚烷基(优选各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链亚烷基); 基团 R_7' 选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); n 为 1~10 之间的整数(优选 1~3 之间的整数); n 个重复单元中的 m 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0~10 之间的整数(优选 1~5 之间的整数); n 个重复单元中的 m' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0~10 之间的整数(优选 0~5 之间的整数); 在式(II-III)的每个重复单元中, 当 m 大于 0 时, m 个 S 原子与基团 R_2' 、 R_5' 键合; 当 m' 大于 0 时, m' 个 S 原子与基团 R_3' 、 R_4' 键合; 在式(II-III)的每个重复单元中, 当基团 R_3' 为单键时, m' 个 S 原子与基团 R_2' 键合, 当基团 R_4' 为单键时, m' 个 S 原子与基团 R_5' 键合。

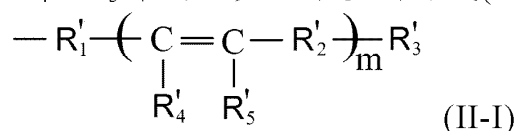
34. 权利要求 1 所述的有机磷化合物, 其结构如通式(I-6)所示:



15

在通式(I-6)中, 各个基团 R_0 各自独立地选自 H、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基和 $C_1 \sim C_{30}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自苯基、 $C_1 \sim C_{14}$ 烷基苯基和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基); 各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自 H、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷氧基和式(II-I)所示的基团, 各基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 中的至少一个基团为式(II-I)所示的基团;

20



在通式(II-I)中, 基团 R_1' 选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选选自单键和 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基); m 个重复单元中的基团

R_2' 彼此相同或不同,各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链的亚烷基(优选各自独立地选自单键、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链的亚烷基);基团 R_3' 选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); m 个重复单元中的基团 R_4' 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、
5 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); m 个重复单元中的基团 R_5' 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选各自独立地选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 直链或支链烷基); m 为整数(优选0~10之间的整数,更优选1~3之间的正整数)。

35. 组合物,其包含权利要求 1-5、29-34 任一项所述的有机磷化合物或根据权利要求 6-28 任一项所述的制备方法制备的有机磷化合物。
10

36. 润滑油,其包含基础油和权利要求 1-5、29-34 任一项所述的有机磷化合物或根据权利要求 6-28 任一项所述的制备方法制备的有机磷化合物。

15 37. 润滑脂,其包含基础油和权利要求 1-5、29-34 任一项所述的有机磷化合物或根据权利要求 6-28 任一项所述的制备方法制备的有机磷化合物。

38. 权利要求 1-5、29-34 任一项所述的有机磷化合物或根据权利要求 6-28 任一项所述的制备方法制备的有机磷化合物作为极压抗磨
20 剂,优选作为润滑油/润滑脂用极压抗磨剂的用途。