

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

C08L 101/06 (2006.01)

C08K 5/524 (2006.01)

C07C 317/00 (2006.01)

专利号 ZL 200610141648.6

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 100584891C

[22] 申请日 2002.3.26

[21] 申请号 200610141648.6

分案原申请号 02807796.2

[30] 优先权

[32] 2001.4.6 [33] CH [31] 659/2001

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 H·-R·梅尔 G·克诺布洛克

P·罗塔-格拉兹奥斯 S·埃文斯

P·杜布斯 M·格尔斯特

[56] 参考文献

US5258433A 1993.11.2

US4021468A 1977.5.3

US4287320A 1981.9.1

审查员 黄 姗

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 赵苏林

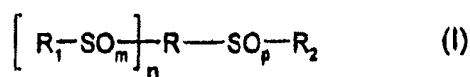
权利要求书 4 页 说明书 65 页

[54] 发明名称

接枝于聚合物的亚砷或砷

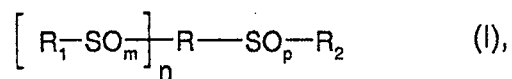
[57] 摘要

用式 I 化合物接枝的聚合物, (见右式) 其中通用符号如权利要求 1 中的定义, 式 I 化合物具有突出的防止发生氧化、热、动力学、光诱发和/或臭氧诱发的降解的稳定性。



1. 一种组合物, 其含有

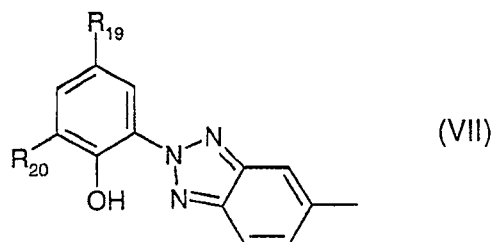
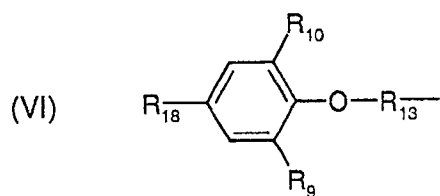
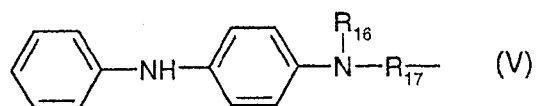
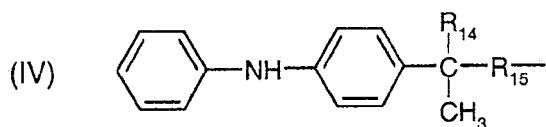
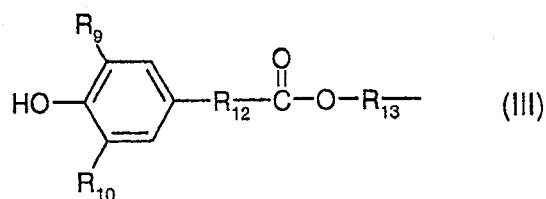
a) 聚合物, 其易发生氧化、热、动力学、光诱发和/或臭氧诱发的降解并且用式 I 的化合物接枝,

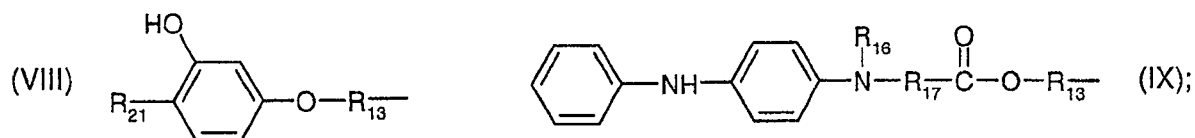


其中, 当 n 是 0 时,

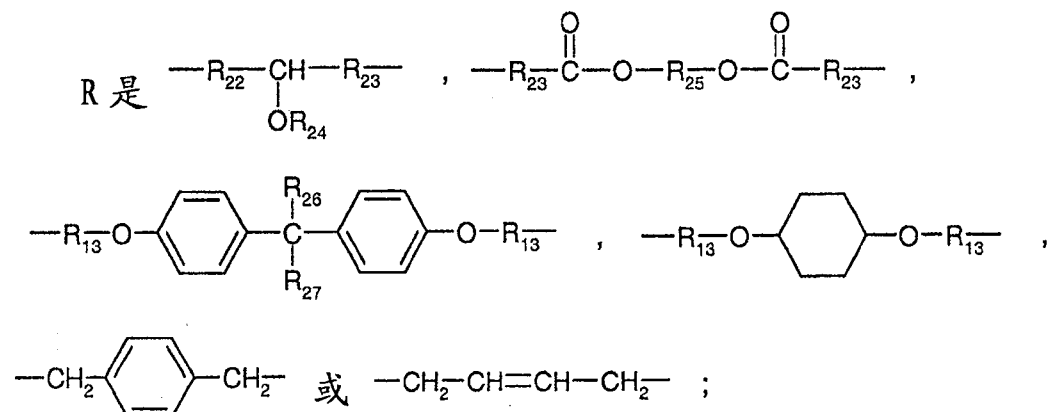
R 是 $\begin{array}{c} OR_6 \\ | \\ -R_5-Si-OR_7 \\ | \\ OR_8 \end{array}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$ 或是式 III、IV、V、VI、VII、VIII

或 IX 的基团:

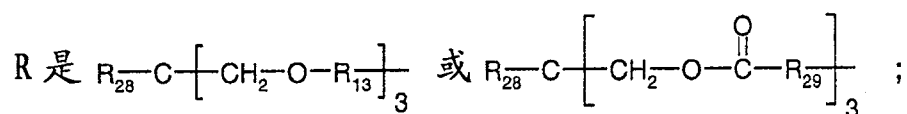




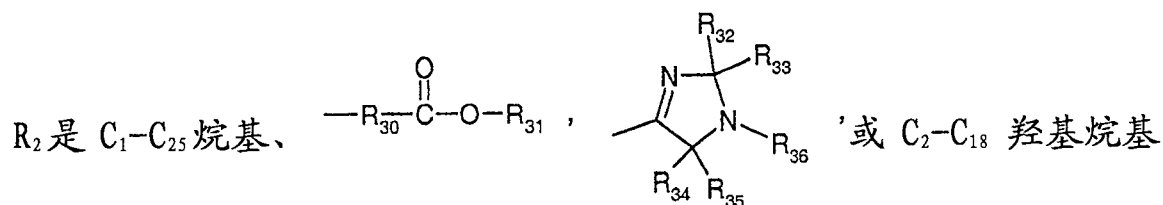
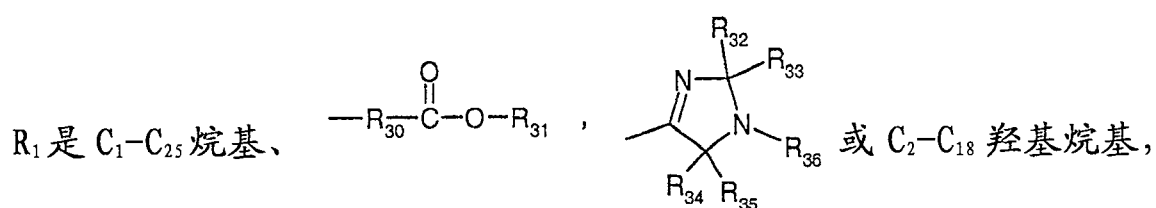
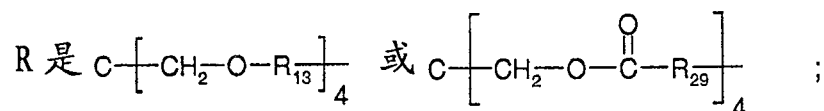
当 n 是 1 时,



当 n 是 2 时,



当 n 是 3 时,



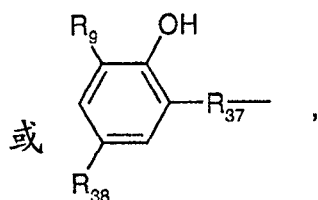
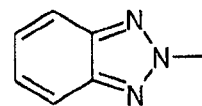
或式 III 或 IX 的基团,

R₅ 是 C₁-C₁₂ 亚烷基、或被氧间隔的 C₂-C₁₂ 亚烷基,

R₆、R₇ 和 R₈ 各自独立地是氢、C₁-C₁₂ 烷基、被氧或硫间隔的 C₂-C₁₂ 烷基;
 或 C₃-C₁₂ 烯基,

R_9 是氢、 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_8 环烷基、 C_7-C_9 苯基烷基或苯基，

R_{10} 是 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_8 环烷基、 C_7-C_9 苯基烷基、苯基、



R_{12} 是直接键或未取代或 C_1-C_4 烷基取代的 C_1-C_8 亚烷基，

R_{13} 是 C_1-C_8 亚烷基或 $\text{---}R_{22}\text{---}\underset{\text{OR}_{24}}{\text{CH}}\text{---}R_{23}\text{---}$ ，

R_{14} 是氢或 C_1-C_4 烷基，

R_{15} 是 C_1-C_4 亚烷基，

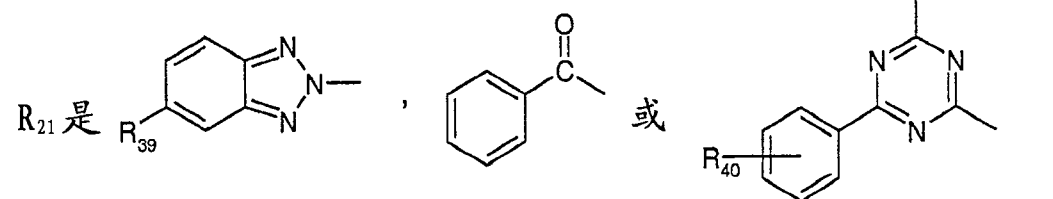
R_{16} 是氢、环己基或 C_3-C_{12} 烷基，

R_{17} 是 C_1-C_8 亚烷基或 $\text{---}R_{22}\text{---}\underset{\text{OR}_{24}}{\text{CH}}\text{---}R_{23}\text{---}$ ，

R_{18} 是氢、 C_1-C_{12} 烷基或式 II 的基团，

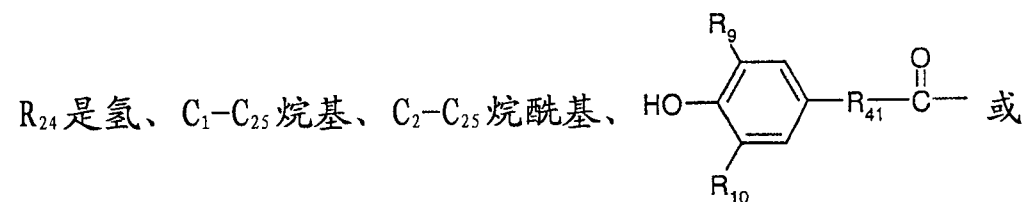
R_{19} 是 C_1-C_{12} 烷基或 C_7-C_9 苯基烷基，

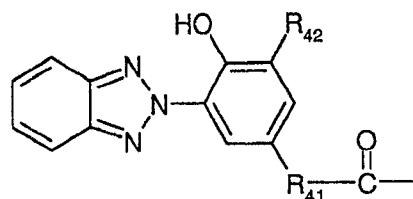
R_{20} 是 C_1-C_{12} 烷基或 C_7-C_9 苯基烷基，



R_{22} 是直接键或 C_1-C_8 亚烷基，

R_{23} 是 C_1-C_8 亚烷基，





R_{25} 是被氧或硫间隔的 C_2-C_{18} 亚烷基或 C_2-C_{18} 亚烷基,

R_{26} 和 R_{27} 各自独立地是氢、 CF_3 、 C_1-C_{12} 烷基或苯基, 或者 R_{26} 和 R_{27} 与和它们键合的碳原子一起形成 C_5-C_8 环烷叉基环, 该环是未取代的或被 1 至 3 个 C_1-C_4 烷基取代,

R_{28} 是 C_1-C_8 烷基,

R_{29} 是 C_1-C_{12} 亚烷基,

R_{30} 是 C_1-C_8 亚烷基,

R_{31} 是 C_1-C_{25} 烷基,

R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 和 R_{35} 各自独立地是 C_1-C_8 烷基; 或者基团 R_{32} 和 R_{33} 或基团 R_{34} 和 R_{35} 与和它们键合的碳原子一起形成 C_5-C_{12} 环烷叉基环,

R_{36} 是氢、 C_1-C_{18} 烷基、 C_3-C_6 烯基、 C_3-C_6 炔基、 C_7-C_{12} 苯基烷基、 C_1-C_8 酰基、 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_1-C_{18} 羟基烷氧基、 C_2-C_{18} 链烯氧基或 C_5-C_{12} 环烷氧基,

R_{37} 是 C_1-C_4 亚烷基、硫或 C_2-C_8 烷叉基,

R_{38} 是氢、 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_8 环烷基或苯基,

R_{39} 是氢、卤素、 $-SO-C_1-C_{25}$ 烷基或 $-SO_2-C_1-C_{25}$ 烷基,

R_{40} 是氢、 C_1-C_8 烷基或苯基,

R_{41} 是直接键或未取代或 C_1-C_4 烷基取代的 C_1-C_8 亚烷基,

R_{42} 是氢、 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_8 环烷基或 C_7-C_9 苯基烷基,

m 是 0、1 或 2,

n 是 0、1、2 或 3, 和

p 是 1 或 2, 和

b) 作为添加剂的选自以下物质的至少一种化合物: 颜料、染料、填料、流动改进剂、分散剂、增塑剂、硫化活化剂、硫化促进剂、硫化剂、电荷控制剂、助粘剂、抗氧化剂和光稳定剂。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中组分 (b) 中的抗氧化剂选自酚型抗氧化剂、胺型抗氧化剂、有机亚磷酸酯或亚膦酸酯和/或硫代增效化合物。

3. 权利要求 1 的组合物, 其中组分 (b) 的存在量是基于组分 (a) 的重量的 0.01-10 %。

接枝于聚合物的亚砷或砷

本申请是申请日为2002年3月26日,申请号为02807796.2的发明专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及接枝于聚合物的亚砷或砷,并涉及含这种新的接枝聚合物和其它添加剂的组合物。本发明也涉及新的亚砷和砷,并涉及使用亚砷或砷稳定聚合物以防氧化、热、动力学、光诱发的和/或臭氧诱发的降解的方法,而且涉及将亚砷或砷接枝到聚合物上的方法。

背景技术

对聚合物及其性质进行稳定和改性的常规方法是反应性挤出(reactive extrusion)。在该方法中,在挤出过程中将添加剂加入热塑性聚合物,以便对聚合物的性质进行改性。这可通过例如将不饱和化合物接枝到聚合物上而实现。通常通过结合使用不饱和化合物和作为自由基形成物的过氧化物来实施这种反应性接枝方法。当用官能单体例如马来酸酐对聚合物进行改性时,获得了可用作相容剂(compatibiliser)(相容性促进剂)或助粘剂的共聚物。

然而,现行方法存在重要的缺陷,这可归因于使用了过氧化物作为自由基形成物。当不希望的副反应影响聚合物的加工性能(取决于所用聚合物的类型,可发生例如交联/凝胶形成或聚合物降解)时,过氧化物和过氧化物残基的反应产物引起聚合物的长期稳定性劣化。此外,在加入过氧化物进行聚合物加工的情况下不得不采取相当多的安全措施。

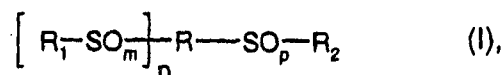
WO-A-97/14678 公开了具体的一组也可包含亚砷基团的 N-酰化化合物。那些化合物适于接枝于包含自由双键的底物上(第4页,第15行)。

已知的接枝剂不能在各个方面满足对接枝剂所希望的高要求,特别是考虑到储藏稳定性、吸水率、水解敏感性、加工过程中的稳定性、长期的稳定性、色彩特性、挥发性、迁移性、相容性和光稳定性。因此,仍需要有效的接枝剂,以用于对氧化、热、动力学、光诱发和/或臭氧诱发的降解敏感的聚合物。

发明内容

现已发现一组特定的亚砷或砷特别适合作为接枝剂，以用于对氧化、热、动力学、光诱发和/或臭氧诱发的降解敏感的聚合物。

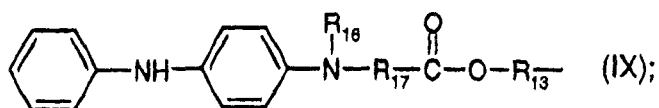
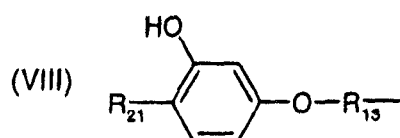
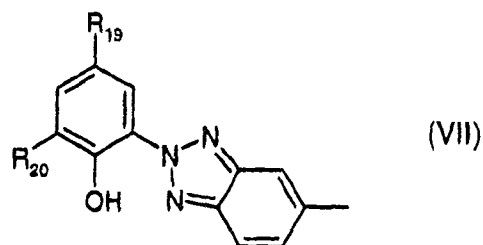
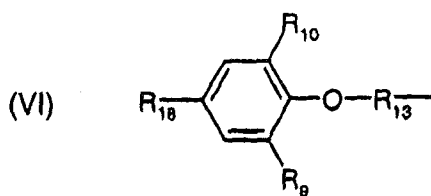
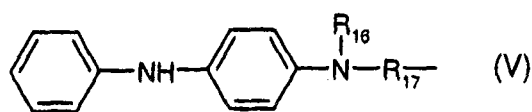
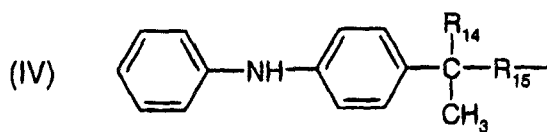
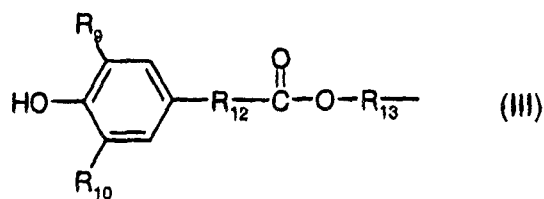
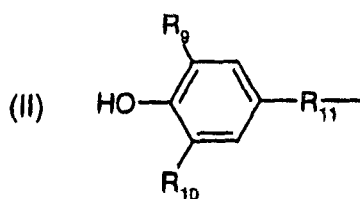
因此，本发明涉及用式 I 化合物接枝的聚合物：



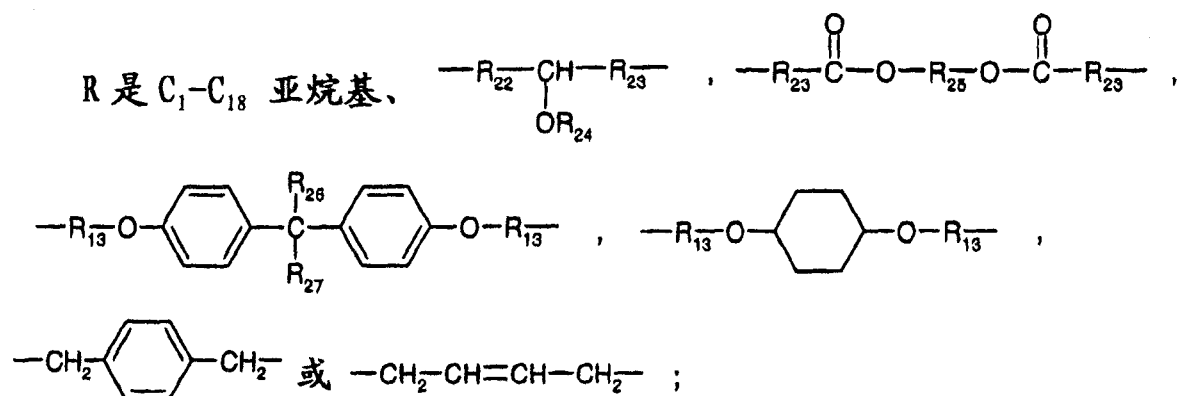
其中，当 n 是 0 时，

R 是 C₁-C₂₅ 烷基、C₂-C₁₈ 羟基烷基、 $-R_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_4$ ， $-R_5-\overset{\text{OR}_6}{\underset{\text{OR}_8}{\text{Si}}}-\text{OR}_7$ ，

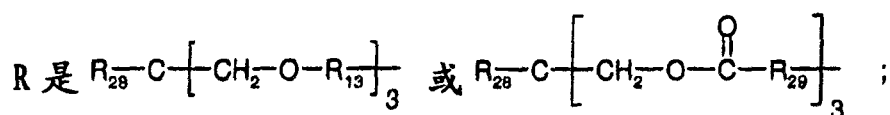
$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$ ，或是式 II、III、IV、V、VI、VII、VIII 或 IX 的基团：



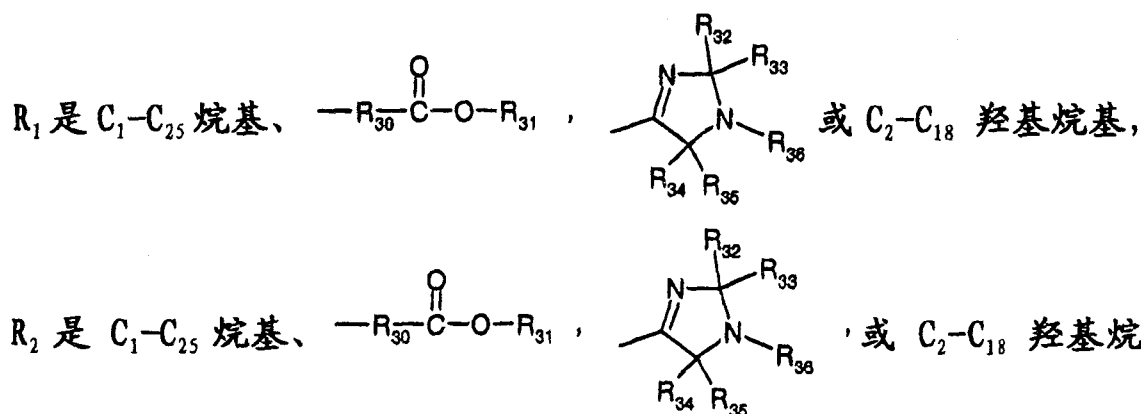
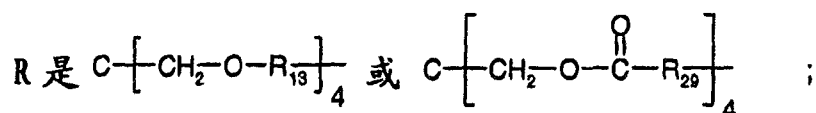
当 n 是 1 时,



当 n 是 2 时,



当 n 是 3 时,



基或式 III 或 IX 的基团,

R_3 是 C_1-C_{18} 亚烷基、或被氧或硫间隔的 C_2-C_{18} 亚烷基,

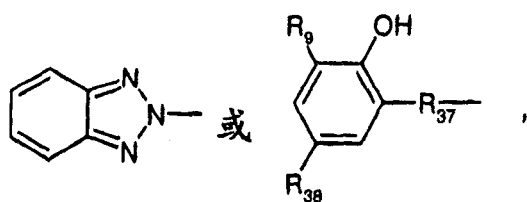
R_4 是羟基、 C_1-C_{18} 烷氧基、或被氧或硫间隔的 C_3-C_{18} 烷氧基,

R_5 是 C_1-C_{12} 亚烷基、或被氧间隔的 C_2-C_{12} 亚烷基,

R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地是氢、 C_1-C_{12} 烷基、被氧或硫间隔的 C_2-C_{12} 烷基; 或 C_3-C_{12} 烯基,

R_9 是氢、 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_8 环烷基、 C_7-C_9 苯基烷基或苯基,

R_{10} 是 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_8 环烷基、 C_7-C_9 苯基烷基或苯基,



R_{13} 是 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 亚烷基或 $\text{—R}_{22}\text{—CH(R}_{24}\text{)—R}_{23}\text{—}$,

R_{14} 是氢或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基,

R_{15} 是 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 亚烷基,

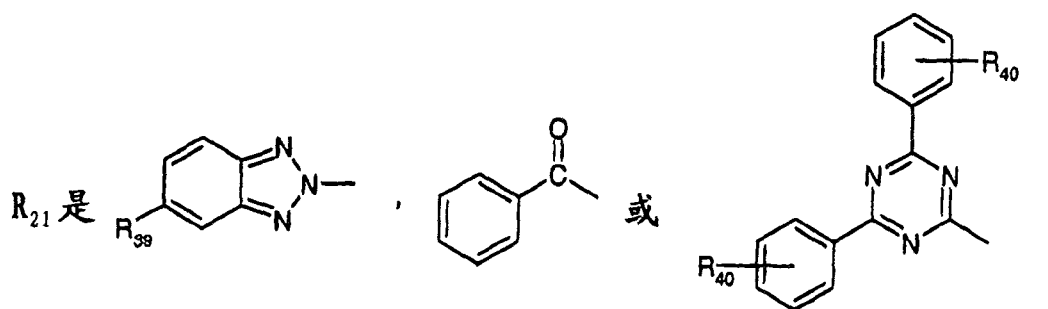
R_{16} 是氢、环己基或 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 烷基,

R_{17} 是 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 亚烷基或 $\text{—R}_{22}\text{—CH(R}_{24}\text{)—R}_{23}\text{—}$,

R_{18} 是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基或式 II 的基团,

R_{19} 是 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基或 $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基,

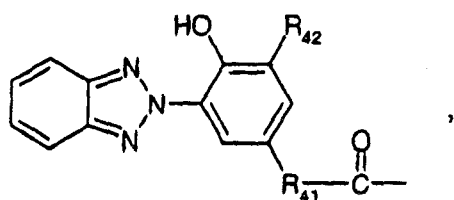
R_{20} 是 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基或 $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基,



R_{22} 是直接的键或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 亚烷基,

R_{23} 是 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 亚烷基,

R_{24} 是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 烷酰基、 $\text{HO—R}_9\text{—R}_{10}\text{—R}_{41}\text{—C(=O)—}$ 或



R_{25} 是被氧或硫间隔的 C_2-C_{18} 亚烷基或 C_2-C_{18} 亚烷基,

R_{26} 和 R_{27} 各自独立地是氢、 CF_3 、 C_1-C_{12} 烷基或苯基, 或者 R_{26} 和 R_{27} 与它们键合的碳原子一起形成 C_5-C_8 环亚烷基环, 该环是未取代的或被 1 至 3 个 C_1-C_4 烷基取代,

R_{28} 是 C_1-C_8 烷基,

R_{29} 是 C_1-C_{12} 亚烷基,

R_{30} 是 C_1-C_8 亚烷基,

R_{31} 是 C_1-C_{25} 烷基,

R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 和 R_{35} 各自独立地是 C_1-C_8 烷基; 或者基团 R_{32} 和 R_{33} 或基团 R_{34} 和 R_{35} 与它们键合的碳原子一起形成 C_5-C_{12} 环亚烷基环,

R_{36} 是氢、 C_1-C_{18} 烷基、 C_3-C_6 烯基、 C_3-C_6 炔基、 C_7-C_{12} 苯基烷基、 C_1-C_8 酰基、 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_1-C_{18} 羟基烷氧基、 C_2-C_{18} 链烯氧基或 C_5-C_{12} 环烷氧基,

R_{37} 是 C_1-C_4 亚烷基、硫或 C_2-C_8 次烷基,

R_{38} 是氢、 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_8 环烷基或苯基,

R_{39} 是氢、卤素、 $-SO-C_1-C_{25}$ 烷基或 $-SO_2-C_1-C_{25}$ 烷基,

R_{40} 是氢、 C_1-C_8 烷基或苯基,

R_{41} 是直接的键或未取代或 C_1-C_4 烷基取代的 C_1-C_8 亚烷基,

R_{42} 是氢、 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_8 环烷基或 C_7-C_9 苯基烷基,

m 是 0、1 或 2,

n 是 0、1、2 或 3, 和

p 是 1 或 2.

包含高达 25 个碳原子的烷基是支化或非支化的基团, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、异辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、正壬基、叔壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、正十二烷基、叔十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基或二十烷基。

包含 2-18 个碳原子的羟基烷基是支化或非支化的基团, 优选包含 1-3 个、特别是 1 或 2 个羟基, 例如羟基乙基、3-羟基丙基、2-羟基丙基、4-

羟基丁基、3-羟基丁基、2-羟基丁基、5-羟基戊基、4-羟基戊基、3-羟基戊基、2-羟基戊基、6-羟基己基、5-羟基己基、4-羟基己基、3-羟基己基、2-羟基己基、7-羟基庚基、6-羟基庚基、5-羟基庚基、4-羟基庚基、3-羟基庚基、2-羟基庚基、8-羟基辛基、7-羟基辛基、6-羟基辛基、5-羟基辛基、4-羟基辛基、3-羟基辛基、2-羟基辛基、9-羟基壬基、10-羟基癸基、11-羟基十一烷基、12-羟基-十二烷基、13-羟基十三烷基、14-羟基十四烷基、15-羟基十五烷基、16-羟基十六烷基、17-羟基十七烷基、18-羟基十八烷基或 20-羟基二十烷基。优选的 R 的含义是 C_2-C_{12} 羟基烷基，特别是 C_2-C_8 羟基烷基，例如羟基乙基。

优选包含 1-3 个、特别是 1 或 2 个支化或非支化的烷基的未取代或 C_1-C_4 烷基取代的 C_1-C_{18} 亚烷基是支化或非支化的基团，例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、十亚甲基、十二亚甲基或十八亚甲基。

被氧或硫间隔的 C_2-C_{18} 亚烷基是，例如 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2-S-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2-$ 、 $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2-$ 。

包含高达 18 个碳原子的烷氧基是支化或非支化的基团，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、戊氧基、异戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基、十四烷氧基、十六烷氧基、或十八烷氧基。优选包含 1-12 个、特别是 1-8 个例如 1-6 个碳原子的烷氧基。

被氧或硫间隔的 C_2-C_{18} 烷氧基是，例如 $CH_3-O-CH_2CH_2O-$ 、 $CH_3-S-CH_2CH_2O-$ 、 $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2O-$ 、 $CH_3-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2CH_2O-$ 、 $CH_3-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2CH_2O-$ 或 $CH_3-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2O-$ 。

被氧或硫间隔的 C_2-C_{12} 烷基是，例如 CH_3-O-CH_2- 、 $CH_3CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 CH_3-S-CH_2- 、 $CH_3CH_2-S-CH_2CH_2-$ 、 $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2-$ 、 $CH_3CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $CH_3-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2-$ 、 $CH_3CH_2-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2CH_2-$ 、 $CH_3-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2-$ 、 $CH_3-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2-$ 或 $CH_3CH_2-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2-$ 。

包含 3-12 个碳原子的烯基是支化或非支化的基团，例如丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、异丁烯基、正 2,4-戊二烯基、3-甲基-2-丁烯基、

正 2-辛烯基、正 2-十二碳烯基或异十二碳烯基。

C_5-C_8 环烷基是例如环戊基、环己基、环庚基或环辛基。优选环己基。

C_7-C_{12} 苯基烷基是例如苄基、 α -甲基苄基、 α, α -二甲苄基、2-苯乙基、3-苯丙基、4-苯丁基、5-苯戊基或 6-苯己基。优选苄基和 α, α -二甲苄基。

包含 2-25 个碳原子的烷酰基是支化或非支化的基团，例如乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基、庚酰基、辛酰基、壬酰基、癸酰基、十一烷酰基、十二烷酰基、十三烷酰基、十四烷酰基、十五烷酰基、十六烷酰基、十七烷酰基、十八烷酰基、二十烷酰基或二十二烷酰基。

优选包含 1-3 个、特别是 1 或 2 个支化或非支化的烷基的未取代或 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环亚烷基环是，例如环亚戊基、甲基环亚戊基、二甲基环亚戊基、环亚己基、甲基环亚己基、二甲基环亚己基、三甲基环亚己基、叔丁基环亚己基、环亚庚基或环亚辛基。优选环亚己基。

包含 3-6 个碳原子的炔基是支化或非支化的基团，例如丙炔基 ($-CH_2-C\equiv CH$)、2-丁炔基、3-丁炔基或正 2-己炔基。

包含高达 8 个碳原子的酰基是支化或非支化的基团，例如甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基氧、庚酰基或辛酰基。

包含 1-18 个碳原子的羟基烷氧基是优选包含 1-3 个、特别是 1 或 2 个羟基的支化或非支化的基团，例如羟基乙氧基、3-羟基丙氧基、2-羟基丙氧基、4-羟基丁氧基、3-羟基丁氧基、2-羟基丁氧基、5-羟基戊氧基、4-羟基戊氧基、3-羟基戊氧基、2-羟基戊氧基、6-羟基己氧基、5-羟基己氧基、4-羟基己氧基、3-羟基己氧基、2-羟基己氧基、7-羟基庚氧基、6-羟基庚氧基、5-羟基庚氧基、4-羟基庚氧基、3-羟基庚氧基、2-羟基庚氧基、8-羟基辛氧基、7-羟基辛氧基、6-羟基辛氧基、5-羟基辛氧基、4-羟基辛氧基、3-羟基辛氧基、2-羟基辛氧基、9-羟基壬氧基、10-羟基癸氧基、11-羟基十一烷氧基、12-羟基十二烷氧基、13-羟基十三烷氧基、14-羟基十四烷氧基、15-羟基十五烷氧基、16-羟基十六烷氧基、17-羟基十七烷氧基或 18-羟基十八烷基。

包含 2-18 个碳原子的链烯氧基是支化或非支化的基团，例如乙烯氧基、丙烯氧基、2-丁烯氧基、3-丁烯氧基、异丁烯氧基、正 2,4-戊二烯氧基、3-甲基-2-丁烯氧基、正 2-辛烯氧基、正 2-十二碳烯氧基、异十二碳烯氧基、十八碳烯氧基、正 2-十八碳烯氧基或正 4-十八碳烯氧基。

优选包含 3-18 个、特别是 3-12 个例如 3-6 个、更特别是 3 或 4 个碳原子的链烯氧基。

C_5-C_{12} 环烷氧基是, 例如环戊氧基、环己氧基、环庚氧基、环辛氧基、环壬氧基、环癸氧基、环十一烷氧基或环十二烷氧基。优选环己氧基。

包含 2-8 个碳原子的亚烷基是, 例如亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、4-甲基亚戊基、亚庚基、亚辛基、亚十三烷基、1-甲基亚乙基、1-乙基亚丙基或 1-乙基亚戊基。

卤素是, 例如氯、溴或碘。优选氯。

有价值的是用其中 m 或 p 是 1 的式 I 化合物接枝的聚合物。

优选用如下的式 I 化合物接枝的聚合物, 其中,

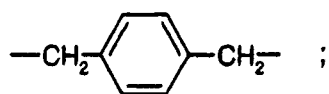
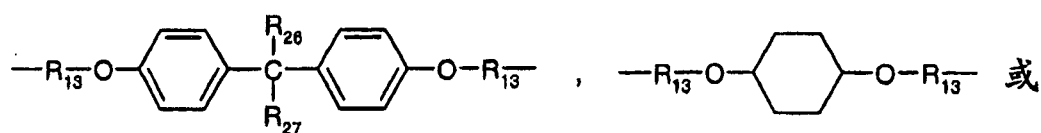
当 n 是 0 时,

R 是 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{12} 羟基烷基、 $-R_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_4$, $-R_5-\overset{\text{OR}_6}{\underset{\text{OR}_8}{\text{Si}}}-\text{OR}_7$ 或是式

II、III、IV、V、VI、VII、VIII 或 IX 的基团;

当 n 是 1 时,

R 是 C_1-C_{12} 亚烷基、 $-\text{R}_{22}-\underset{\text{OR}_{24}}{\text{CH}}-\text{R}_{23}$, $-\text{R}_{23}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\text{O}-\text{R}_{25}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\text{R}_{23}$,

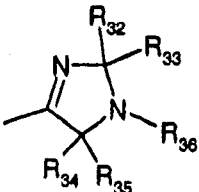


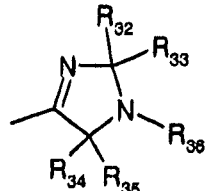
当 n 是 2 时,

R 是 $\text{R}_{26}-\text{C}-\left[\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_{13}\right]_3$ 或 $\text{R}_{26}-\text{C}-\left[\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\text{R}_{29}\right]_3$;

当 n 是 3 时,

R 是 $\text{C}-\left[\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_{13}\right]_4$ 或 $\text{C}-\left[\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\text{R}_{29}\right]_4$;

R_1 是 C_1-C_{18} 烷基、 $-R_{30}-C(=O)-O-R_{31}$ ， 或 C_2-C_{12} 羟基烷基，

R_2 是 C_1-C_{18} 烷基、 $-R_{30}-C(=O)-O-R_{31}$ ，，或 C_2-C_{12} 羟基烷

基或式 III 或 IX 的基团，

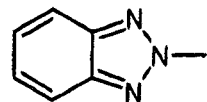
R_3 是 C_1-C_{12} 亚烷基、或被氧间隔的 C_2-C_{12} 亚烷基，

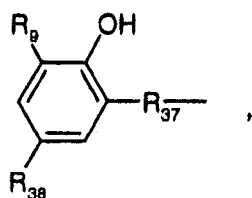
R_4 是 C_1-C_{12} 烷氧基、或被氧间隔的 C_3-C_{12} 烷氧基，

R_5 是 C_1-C_8 亚烷基、或被氧间隔的 C_2-C_8 亚烷基，

R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地是氢、 C_1-C_8 烷基、被氧间隔的 C_2-C_8 烷基；或 C_3-C_8 烯基，

R_9 是氢、 C_1-C_8 烷基、环己基、 C_7-C_9 苯基烷基或苯基，

R_{10} 是 C_1-C_8 烷基、环己基、 C_7-C_9 苯基烷基、苯基、 或



R_{11} 是直接的键或 C_1-C_8 亚烷基，

R_{12} 是直接的键或 C_1-C_8 亚烷基，

R_{13} 是 C_1-C_8 亚烷基或 $-R_{22}-CH(R_{23})-OR_{24}$ ，

R_{14} 是氢或 C_1-C_4 烷基，

R_{15} 是 C_1-C_4 亚烷基，

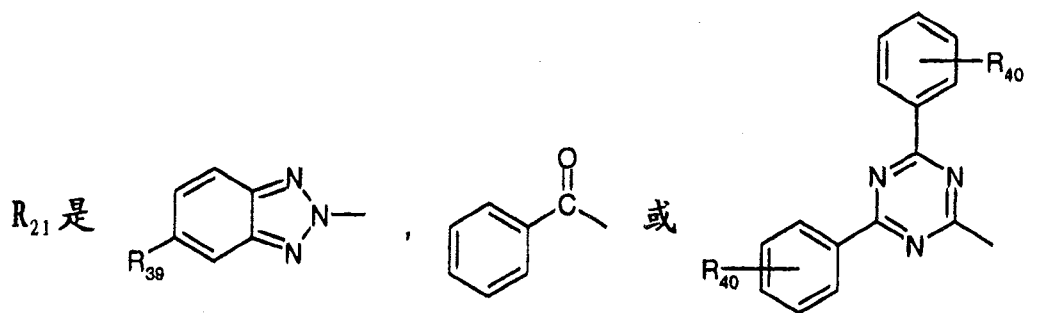
R_{16} 是氢或 C_3-C_{12} 烷基，

R_{17} 是 C_1-C_8 亚烷基或 $-R_{22}-CH(R_{23})-OR_{24}$ ，

R_{18} 是氢、 C_1-C_8 烷基或式 II 的基团，

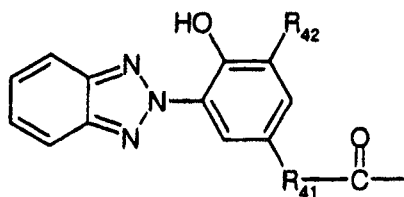
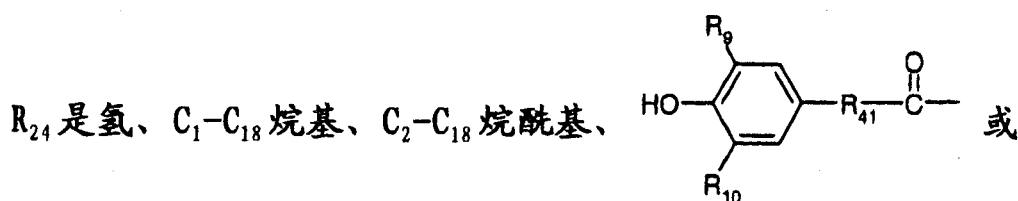
R_{19} 是 C_1-C_8 烷基或 C_7-C_9 苯基烷基，

R_{20} 是 C_1-C_8 烷基或 C_7-C_9 苯基烷基,



R_{22} 是直接的键或 C_1-C_6 亚烷基,

R_{23} 是 C_1-C_6 亚烷基,



R_{25} 是 C_2-C_{13} 亚烷基或被氧间隔的 C_2-C_{12} 亚烷基,

R_{26} 和 R_{27} 各自独立地是氢或 C_1-C_8 烷基, 或者 R_{26} 和 R_{27} 与和它们键合的碳原子一起形成 C_5-C_8 环亚烷基环,

R_{28} 是 C_1-C_4 烷基,

R_{29} 是 C_1-C_8 亚烷基,

R_{30} 是 C_1-C_4 亚烷基,

R_{31} 是 C_2-C_{18} 烷基,

R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 和 R_{35} 各自独立地是 C_1-C_4 烷基; 或者基团 R_{32} 和 R_{33} 或基团 R_{34} 和 R_{35} 与和它们键合的碳原子一起形成 C_5-C_{12} 环亚烷基环,

R_{36} 是氢、 C_1-C_{12} 烷基、 C_3-C_6 烯基、苄基、 C_1-C_8 酰基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_1-C_{12} 羟基烷氧基、 C_2-C_{12} 链烯氧基或 C_5-C_8 环烷氧基,

R_{37} 是 C_1-C_4 亚烷基、硫或 C_2-C_4 次烷基,

R_{38} 是氢、 C_1-C_6 烷基、环己基或苯基,

R_{39} 是氢、氯、溴、 $-SO-C_1-C_{18}$ 烷基或 $-SO_2-C_1-C_8$ 烷基,

R_{40} 是氢、 C_1-C_6 烷基或苯基,

R_{41} 是直接的键或 C_1-C_8 亚烷基,

R_{42} 是氢、 C_1-C_8 烷基、环己基或 C_7-C_9 苯基烷基,

m 是 0、1 或 2,

n 是 0、1、2 或 3, 和

p 是 1 或 2.

也优选用如下的式 I 化合物接枝的聚合物, 其中,

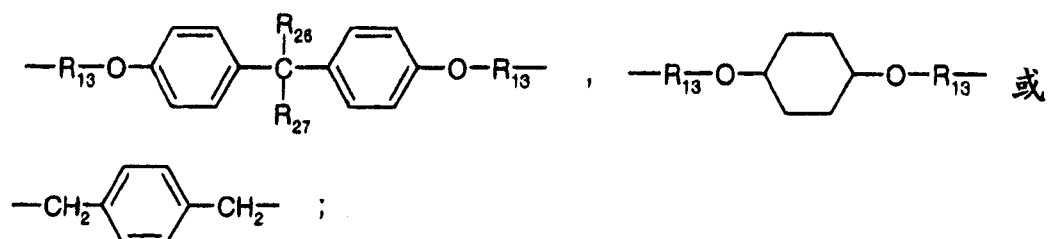
当 n 是 0 时,

R 是 C_1-C_{12} 烷基、 C_2-C_8 羟基烷基、 $-R_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_4$, $-R_5-\overset{\text{OR}_6}{\underset{\text{OR}_8}{\text{Si}}}-\text{OR}_7$ 或是式 II、

III、IV、V、VI、VII、VIII 或 IX 的基团;

当 n 是 1 时,

R 是 C_1-C_8 亚烷基、 $-\overset{\text{OR}_{24}}{\underset{\text{OR}_{24}}{\text{CH}}}-R_{23}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_{23}-O-R_{25}-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_{23}$,

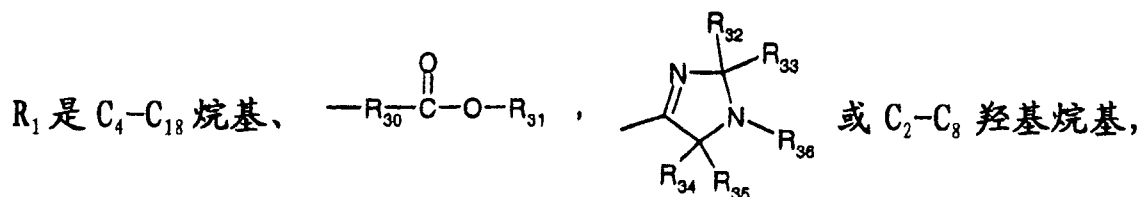


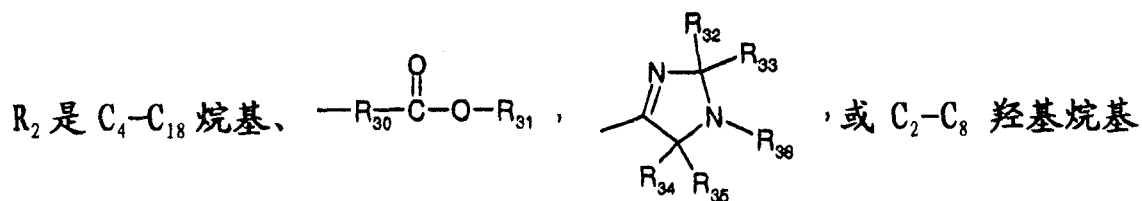
当 n 是 2 时,

R 是 $R_{28}-C\left[CH_2-O-R_{13}\right]_3$ 或 $R_{28}-C\left[CH_2-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_{29}\right]_3$;

当 n 是 3 时,

R 是 $C\left[CH_2-O-R_{13}\right]_4$ 或 $C\left[CH_2-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_{29}\right]_4$;





或式 III 或 IX 的基团,

R_3 是 C_1-C_8 亚烷基,

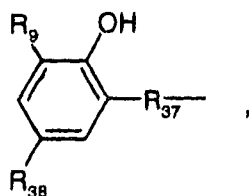
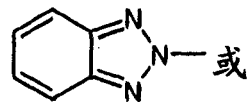
R_4 是 C_1-C_8 烷氧基,

R_5 是 C_1-C_8 亚烷基,

R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地是氢、 C_1-C_8 烷基或 C_3-C_8 烯基,

R_9 是 C_1-C_8 烷基、环己基或 C_7-C_9 苯基烷基,

R_{10} 是 C_1-C_8 烷基、环己基、 C_7-C_9 苯基烷基、



R_{11} 是 C_1-C_8 亚烷基,

R_{12} 是 C_1-C_8 亚烷基,

R_{13} 是 C_1-C_8 亚烷基或 $-R_{22}-\underset{\text{OR}_{24}}{\underset{|}{\text{CH}}}-R_{23}$,

R_{14} 是 C_1-C_4 烷基,

R_{15} 是 C_1-C_4 亚烷基,

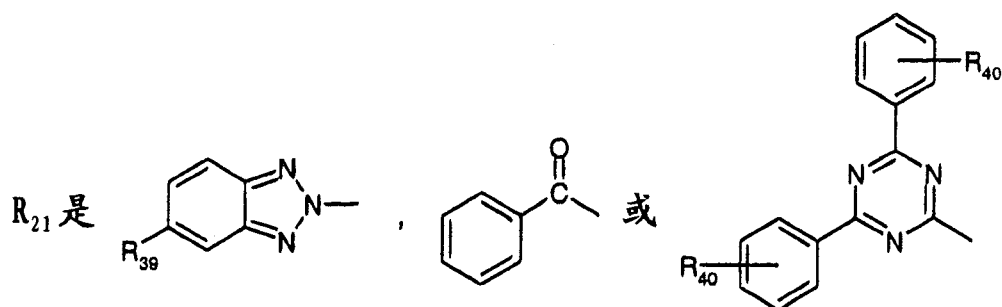
R_{16} 是 C_3-C_8 烷基,

R_{17} 是 C_1-C_8 亚烷基或 $-R_{22}-\underset{\text{OR}_{24}}{\underset{|}{\text{CH}}}-R_{23}$,

R_{18} 是氢或 C_1-C_8 烷基,

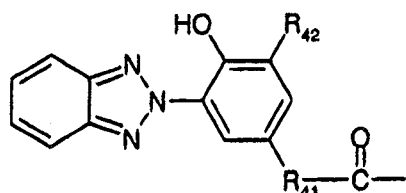
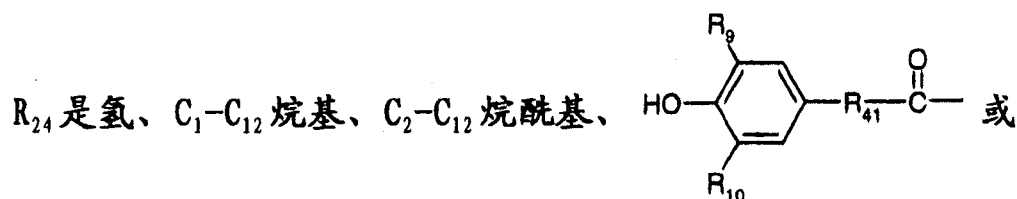
R_{19} 是 C_1-C_8 烷基或 C_7-C_9 苯基烷基,

R_{20} 是 C_1-C_8 烷基或 C_7-C_9 苯基烷基,



R_{22} 是 C_1-C_6 亚烷基,

R_{23} 是 C_1-C_6 亚烷基,



R_{25} 是 C_2-C_8 亚烷基,

R_{26} 和 R_{27} 各自独立地是氢或 C_1-C_4 烷基, 或者 R_{26} 和 R_{27} 与和它们键合的碳原子一起形成环亚己基环,

R_{28} 是 C_1-C_4 烷基,

R_{29} 是 C_1-C_4 亚烷基,

R_{30} 是 C_1-C_4 亚烷基,

R_{31} 是 C_4-C_{18} 烷基,

R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 和 R_{35} 各自独立地是 C_1-C_4 烷基; 或者基团 R_{32} 和 R_{33} 或基团 R_{34} 和 R_{35} 与和它们键合的碳原子一起形成环亚己基环,

R_{36} 是氢、 C_1-C_8 烷基、苄基、 C_1-C_8 酰基、 C_1-C_8 烷氧基、 C_2-C_8 羟基烷氧基、 C_3-C_8 链烯氧基或环己氧基,

R_{37} 是 C_1-C_4 亚烷基或 C_2-C_4 次烷基,

R_{38} 是氢、 C_1-C_4 烷基或环己基,

R_{39} 是氢、氯、 $-SO-C_1-C_{12}$ 烷基或 $-SO_2-C_1-C_{12}$ 烷基,

R_{40} 是氢或 C_1-C_4 烷基,

R_{41} 是 C_1-C_8 亚烷基,

R_{42} 是 C_1-C_8 烷基、环己基或 C_7-C_9 苯基烷基,

m 是 0、1 或 2,

n 是 0、1、2 或 3, 和

p 是 1 或 2。

例如, 通过使用过氧化物氧化相应的硫化物而制备式 I 的化合物。有时从文献中得知相应的硫化物, 或者可能以类似于例如 U.S. 3954839 中给出的实施例的方法来制备相应的硫化物。

使用过氧化物的氧化反应优选在适合的质子溶剂或非质子溶剂例如丙酮存在下进行。

反应在例如 0-60℃, 特别是室温至 45℃ 的温度下进行。

适合且特别优选的氧化剂是例如过氧化氢。

使用氧化剂如过氧化氢氧化硫化物也可能产生亚砷或砷, 当 $n = 1$ 时其仅仅在一个硫上发生氧化, 由此产生或者在所述的硫上发生氧化或者没在所述的硫上发生氧化的化合物的混合物。可能有任何想得到的变化。那些混合物同样适合作为用于聚合物的接枝剂, 用于防止聚合物发生氧化、热、动力学、光诱发和/或臭氧诱发的降解。

可以用式 I 化合物接枝的适合的聚合物是, 例如:

1. 单和二烯烃的聚合物, 例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基戊烯-1、聚乙烯基环己烷、聚异戊二烯或聚丁二烯, 以及环烯烃的聚合产物, 例如环戊烯或降冰片烯的聚合产物; 以及聚乙烯(其可以任选是交联的), 例如高密度聚乙烯(HDPE)、高分子量的高密度聚乙烯(HDPE-HMW)、超高分子量的高密度聚乙烯(HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE) 以及线性低密度聚乙烯(LLDPE)、(VLDPE) 和 (ULDPE)。

聚烯烃, 即单烯烃的聚合物(如前段中举例提到的那些), 特别是聚乙烯和聚丙烯可用不同的方法制备, 特别是用下列方法制备:

- a) 通过自由基聚合(通常在高压和高温下进行);
- b) 借助于催化剂, 该催化剂通常包含一种或多种 IVb、Vb、VIb 或 VIII 族的金属。这种金属通常具有一个或多个配体, 如氧化物、卤化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基、烯基和/或芳基, 其可以是 π -或 σ -配位的。这种金属络合物可以是游离的或固定在载体上, 例如固定在活化的氯化镁、氯化钛(III)、氧化铝或二氧化硅上。这种催化剂可以在聚合介质中溶解或不溶

解。催化剂本身在聚合中是活化的,或者可使用其它的活化剂,例如烷基金属、金属氢化物、烷基金属卤化物、烷基金属氧化物或烷基金属噁烷,所述金属是 Ia、IIa 和/或 IIIa 族的元素。可以用例如其它的酯、醚、胺或甲硅烷基醚基团对所述活化剂进行改性。这种催化剂体系通常被称为 Philips、Standard Oil Indiana、Ziegler (-Natta)、TNZ (DuPont)、茂金属或 Single Site Catalysts (SSC)。

2. 1) 中提到的聚合物的混合物,例如聚丙烯与聚异丁烯的混合物、聚丙烯与聚乙烯的混合物(例如 PP/HDPE、PP/LDPE)以及不同类型的聚乙烯的混合物(例如 LDPE/HDPE)。

3. 单和二烯烃彼此的共聚物或与其它乙烯基单体的共聚物,例如乙烯/丙烯共聚物、线性低密度聚乙烯(LLDPE)及其与低密度聚乙烯(LDPE)的混合物、丙烯/丁烯-1 共聚物、丙烯/异丁烯共聚物、乙烯/丁烯-1 共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基戊烯共聚物、乙烯/庚烯共聚物、乙烯/辛烯共聚物、乙烯/乙烯基环己烷共聚物、乙烯/环烯烃共聚物,例如乙烯/降冰片烯(COC)、乙烯/1-烯烃共聚物,其中 1-烯烃就地制备、丙烯/丁二烯共聚物、异丁烯/异戊二烯共聚物、乙烯/乙烯基环己烯共聚物、乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物及其盐(离聚物),以及乙烯与丙烯和二烯如己二烯、双环戊二烯或亚乙基降冰片烯的三元共聚物;以及这种共聚物彼此的混合物和其与 1) 中提到的聚合物的混合物,例如聚丙烯-乙烯/丙烯共聚物、LDPE-乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、LDPE-乙烯/丙烯酸共聚物、LLDPE-乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、LLDPE-乙烯/丙烯酸共聚物,以及交替或无规结构的聚烯烃-一氧化碳共聚物及其与其它聚合物例如聚酰胺的混合物。

4. 烃类树脂(例如 C_5-C_9), 包括其氢化改性物(例如增粘剂树脂)以及聚烯烃和淀粉的混合物。

1.)-4.) 的均聚物和共聚物可具有间规、等规立构、半等规立构或无规的立体结构;优选无规聚合物。也包括立体嵌段聚合物。

5. 聚苯乙烯、聚(对甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)。

6. 衍生自乙烯基-芳族单体的芳族均聚物和共聚物,所述乙烯基-芳族单体例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、所有乙烯基甲苯异构体例如对乙烯

基甲苯、所有乙基苯乙烯异构体、丙基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基萘、乙烯基蒽及其混合物；均聚物和共聚物可具有间规、等规立构、半等规立构或无规的立体结构；优选无规聚合物。也包括立体嵌段聚合物。

6a. 包含已经提到的乙烯基-芳族单体和选自以下物质的共聚单体的共聚物：乙烯、丙烯、二烯、腈、酸、马来酸酐、马来酸酰胺、乙酸乙烯酯、氯乙烯和丙烯酸衍生物及其混合物，例如苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/乙烯(互聚物)、苯乙烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/马来酸酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯；由苯乙烯共聚物和另一种聚合物例如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三元共聚物组成的高冲击强度混合物；以及苯乙烯的嵌段共聚物，例如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯、苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯。

6b. 通过氢化 6.) 中提到的聚合物而制备的氢化芳族聚合物，特别是聚环己基乙烯 (PCHE)，其也常被称作聚乙烯基环己烷 (PVCH)，它是通过氢化无规聚苯乙烯而制备的。

6c. 通过氢化 6a.) 中提到的聚合物而制备的氢化芳族聚合物。

均聚物和共聚物可具有间规、等规立构、半等规立构或无规的立体结构；优选无规聚合物。也包括立体嵌段聚合物。

7. 乙烯基-芳族单体的接枝共聚物，例如苯乙烯在聚丁二烯上的接枝共聚物、苯乙烯在聚丁二烯/苯乙烯或聚丁二烯/丙烯腈共聚物上的接枝共聚物、苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)在聚丁二烯上的接枝共聚物；苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯在聚丁二烯上的接枝共聚物；苯乙烯和马来酸酐在聚丁二烯上的接枝共聚物；苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酸酐亚胺在聚丁二烯上的接枝共聚物；苯乙烯和马来酸酐亚胺在聚丁二烯上的接枝共聚物、苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯在聚丁二烯上的接枝共聚物、苯乙烯和丙烯腈在乙烯/丙烯/二烯三元共聚物上的接枝共聚物、苯乙烯和丙烯腈在聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上的接枝共聚物、苯乙烯和丙烯腈在丙烯酸酯/丁二烯共聚物上的接枝共聚物，及其与 6) 中提到的共聚物的混合物，如已知的那些，例如所谓的 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物。

8. 含卤素的聚合物，例如氯丁橡胶、氯化橡胶、异丁烯/异戊二烯的氯化或溴化共聚物(卤丁橡胶)、氯化或氯磺化聚乙烯、乙烯和氯化乙

烯的共聚物、表氯醇均聚物和共聚物，特别是含卤素乙烯基化合物的聚合物，例如聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏氟乙烯；及其共聚物，如氯乙烯/偏氯乙烯、氯乙烯/乙酸乙烯酯或偏氯乙烯/乙酸乙烯酯。

9. 衍生自 α ， β -不饱和酸及其衍生物的聚合物，如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯，以及用丙烯酸丁酯进行抗冲击改性的聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈。

10. 9)中提到的单体彼此的共聚物或与其它不饱和单体的共聚物，例如丙烯腈/丁二烯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷基酯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷基酯共聚物、丙烯腈/乙烯基卤化物共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯三元共聚物。

11. 衍生自不饱和醇和胺或它们的酰基衍生物或缩醛的聚合物，如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、硬脂酸酯、苯甲酸酯或马来酸酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙酯、聚烯丙基三聚氰胺；以及其与第一点中提到的烯烃的共聚物。

12. 环醚的均聚物和共聚物，如聚烷二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或其与二缩水甘油醚的共聚物。

13. 聚缩醛，如聚甲醛，以及包含共聚单体例如环氧乙烷的那些聚甲醛；用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或MBS改性的聚缩醛。

14. 聚苯氧和聚苯硫及其与聚苯乙烯或聚酰胺的混合物。

15. 衍生自聚醚、聚酯和聚丁二烯的聚氨酯以及它们的起始产物，其既具有末端羟基又具有脂族或芳族的聚异氰酸酯。

16. 衍生自二胺以及二羧酸和/或衍生自氨基酸或相应的内酰胺的聚酰胺和共聚酰胺，如聚酰胺4、聚酰胺6、聚酰胺6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、聚酰胺11、聚酰胺12，衍生自间二甲苯、二胺和己二酸的芳族聚酰胺；从己二胺和间苯二甲酸和/或对苯二甲酸以及任选的作为改性剂的弹性体制备的聚酰胺，例如聚2,4,4-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺或聚间亚苯基间苯二甲酰胺；上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或化学键合或接枝的弹性体的嵌段共聚物，或与聚醚例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇的嵌段共聚物；以及用EPDM或ABS改性的聚酰胺或共聚酰胺；以及在加工过程中缩合的聚酰胺（“RIM聚酰胺体系”）。

17. 聚脲、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚乙内酰脲和聚苯并咪唑。

18. 衍生自二羧酸和二醇和/或衍生自羟基羧酸或相应的内酯的聚酯, 如聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚-1,4-二羟甲基环己烷对苯二甲酸酯、聚苯二甲酸烷二醇酯(PAN)和聚羟基苯甲酸酯, 以及衍生自带有羟基端基的聚醚的嵌段聚醚酯; 以及用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

20. 聚酮。

21. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

22. 衍生自一方面为醛和另一方面为酚、脲或三聚氰胺的交联聚合物, 如酚醛树脂、脲醛树脂和三聚氰胺-甲醛树脂。

23. 干性和非干性的醇酸树脂。

24. 衍生自饱和和不饱和二羧酸与多元醇以及作为交联剂的乙烯化化合物的共聚酯的不饱和聚酯树脂, 及其不易燃的含卤素的改性物。

25. 衍生自取代的丙烯酸酯的可交联的丙烯酸树脂, 例如衍生自环氧丙烯酸酯、尿烷丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。

26. 醇酸树脂、聚酯树脂和丙烯酸酯树脂, 其与三聚氰胺树脂、尿素树脂、异氰酸酯、异氰脲酸酯、聚异氰酸酯或环氧树脂交联。

27. 衍生自脂族、环脂族、杂环或芳族缩水甘油基化合物的交联的环氧树脂, 例如双酚 A 的二缩水甘油醚、双酚 F 的二缩水甘油醚的产物, 可使用常规的硬化剂例如酸酐或胺在有或者没有加速剂的情况下对它们进行交联。

28. 天然聚合物, 如纤维素、天然橡胶、明胶及其同种聚合物(polymer-homologously)化学改性的衍生物, 如乙酸纤维素、丙酸纤维素和丁酸纤维素, 以及纤维素醚如甲基纤维素; 以及松香树脂和衍生物。

29. 前述聚合物的混合物(高聚物混体), 例如 PP/EPDM、聚酰胺/EPDM 或 ABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/丙烯酸酯、POM/热塑性 PUR、PC/热塑性 PUR、POM/丙烯酸酯、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA 6.6 和共聚物、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

30. 天然和合成的有机物, 其是纯单体化合物或其混合物, 例如矿物油、动物或植物脂肪、油和蜡, 或基于合成酯(例如邻苯二甲酸酯、己二酸酯、磷酸酯或偏苯三酸酯)的油、蜡和脂肪, 合成酯与矿物油以任何

重量比的混合物,其例如通过旋涂制备出就直接使用,以及其水乳液。

31. 天然或合成橡胶的水乳液,例如天然橡胶胶乳或羧酸化苯乙烯/丁二烯共聚物的胶乳。

特别使人感兴趣的是天然、半合成或合成的聚合物,例如聚烯烃、苯乙烯共聚物以及弹性体。

特别优选的聚烯烃是聚乙烯和聚丙烯。

应理解弹性体为大分子物质,其在室温下在低应力下进行相当的变形后能迅速恢复到几乎是它们的原样。也参见 Hans-Georg Elias, "An Introduction to Polymer Science", 12 章. "Elastomers", 388-393 页, 1997, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany; 或 "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume A 23", 221-440 页(1993)。

将式 I 的化合物加入待接枝的聚合物,其加入量有利地是基于待接枝聚合物的重量的 0.05-10 %, 例如 0.1-5 %, 优选 0.5-3.0 %。

未接枝或接枝的聚合物可以另外包含其它添加剂,例如下列添加剂:

1. 抗氧化剂

1.1. 烷基化一元酚,例如 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2-丁基-4,6-二甲苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-正丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚、2,6-二环戊基-4-甲基苯酚、2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲苯酚、2,6-双十八烷基-4-甲基苯酚、2,4,6-三环己基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚,直链壬基酚或在侧链有支链的壬基酚,例如 2,6-二壬基-4-甲基苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一烷-1'-基)-苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)-苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)-苯酚及其混合物。

1.2. 烷基硫代甲苯酚,例如 2,4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛基硫代甲基-6-甲苯酚、2,4-二辛基硫代甲基-6-乙基苯酚、2,6-双十二烷基硫代甲基-4-壬基苯酚。

1.3. 氢醌和烷基化氢醌,例如 2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,5-二叔丁基氢醌、2,5-二叔戊基氢醌、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、2,6-二叔丁基氢醌、2,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基硬脂酸酯、二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)己二酸酯。

1.4. 生育酚, 例如 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚及其混合物(维生素E)。

1.5. 羟基化硫代二苯醚, 例如2,2'-硫代二(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-硫代二(4-辛基苯酚)、4,4'-硫代二(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代二(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4,4'-硫代二(3,6-二仲戊基苯酚)、4,4'-二(2,6-二甲基-4-羟苯基)二硫化物。

1.6. 次烷基双酚、例如2,2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-亚甲基二[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚]、2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-环己基苯酚)、2,2'-亚甲基二(6-壬基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基二(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基二(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基二(6-叔丁基-4-异丁基苯酚)、2,2'-亚甲基二[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基二[6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚]、4,4'-亚甲基二(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基二(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、1,1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)丁烷、2,6-二(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚、1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)丁烷、1,1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)-3-正十二烷基巯基丁烷、乙二醇二[3,3-二(3'-叔丁基-4'-羟苯基)丁酸酯]、二(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)-二环戊二烯、二[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苄基]对苯二甲酸酯、1,1-二(3,5-二甲基-2-羟苯基)丁烷、2,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙烷、2,2-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)-4-正十二烷基-巯基丁烷、1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)戊烷。

1.7. O-、N-和 S-苄基化合物, 例如3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苄醚、十八烷基-4-羟基-3,5-二甲基苄基巯基乙酸酯、十三烷基-4-羟基-3,5-二叔丁基苄基巯基乙酸酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺、二(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫代对苯二甲酸酯、二(3,5-二叔丁基-4-羟基-苄基)硫化物、异辛基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸酯。

1.8. 羟基苄基化丙二酸酯, 例如双十八烷基 2,2-二(3,5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸酯、双十八烷基 2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸酯、双十二烷基巯基乙基 2,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯、二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苄基]2,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟

基苄基)丙二酸酯。

1.9. 羟基苄基芳族化合物, 例如 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲苯、1,4-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲苯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚。

1.10. 三嗪化合物, 例如 2,4-二辛基巯基-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基乙基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。

1.11. 苄基膦酸酯, 例如二甲基 2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯、二乙基 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯、双十八烷基 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯、双十八烷基 5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸单乙酯的钙盐。

1.12. 酰胺基苯酚, 例如 4-羟基月桂酸 N-酰基苯胺、4-羟基硬脂酸 N-酰基苯胺、N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)氨基甲酸辛酯。

1.13. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸与单或多元醇的酯, 例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八碳醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟乙基)草酸二酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷的酯。

1.14. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基)丙酸与单或多元醇的酯, 例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八碳醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟乙基)草酸二酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷、3,9-二[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷的酯。

1.15. β -(3,5-二环己基-4-羟苯基)丙酸与单或多元醇的酯,例如与甲醇、乙醇、辛醇、十八碳醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、N,N'-二(羟乙基)草酸二酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷的酯。

1.16. 3,5-二叔丁基-4-羟基苯乙酸与单或多元醇的酯,例如与甲醇、乙醇、辛醇、十八碳醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、N,N'-二(羟乙基)草酸二酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷的酯。

1.17. β -(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸的酰胺,例如N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰基)六亚甲基二酰胺、N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰基)三亚甲基二酰胺、N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰基)酰肼)、N,N'-二[2-(3-[3,5-二叔丁基-4-羟苯基]-丙酰氧基)乙基]-草酰胺(Naugard® XL-1, 来自 Uniroyal)。

1.18. 抗坏血酸(维生素C)。

1.19. 胺类抗氧化剂,例如N,N'-二异丙基-对苯二胺、N,N'-二仲丁基-对苯二胺、N,N'-二(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-二(1-乙基-3-甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-二(1-甲基庚基)-对苯二胺、N,N'-二环己基-对苯二胺、N,N'-二苯基对苯二胺、N,N'-二(2-萘基)-对苯二胺、N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基对苯二胺、N-环己基-N'-苯基对苯二胺、4-(对甲苯亚磺酰氨基)-二苯胺、N,N'-二甲基-N,N'-二仲丁基-对苯二胺、二苯胺、N-烯丙基二苯胺、4-异丙氧基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-(4-叔辛基苯基)-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、辛基化二苯胺,例如对,对'-二叔辛基-二苯胺、4-正丁基氨基酚、4-丁酰基氨基酚、4-壬酰基氨基酚、4-十二烷酰基氨基酚、4-十八酰基氨基酚、二(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二叔丁基-4-二甲基氨基甲基酚、2,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯甲烷、N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷、1,2-二[(2-甲基苯基)氨基]乙烷、1,2-二(苯基氨基)丙烷、(邻甲苯基)-二胍、二[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺、

叔辛基化 N-苯基-1-萘胺、单和二烷基化叔丁基-/叔辛基-二苯胺的混合物、单和二烷基化壬基二苯胺的混合物、单和二烷基化十二烷基二苯胺的混合物、单和二烷基化异丙基-/异己基-二苯胺的混合物、单和二烷基化叔丁基二苯胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、单和二烷基化叔丁基-/叔辛基-吩噻嗪的混合物、单和二烷基化叔辛基吩噻嗪的混合物、N-烯丙基吩噻嗪或 N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯。

2. 紫外吸收剂和光稳定剂

2.1. 2-(2'-羟基苯基)-苯并三唑，例如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-苯并三唑、2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)-苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)-苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二叔戊基-2'-羟基苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二(α , α -二甲基苄基)-2'-羟基苯基)-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)-苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)-苯基)-苯并三唑、2,2'-亚甲基二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基-苯酚]；2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟基苯基]-苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换产物； $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ -其中 R = 3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基-苯基；2-[2'-羟基-3'-(α , α -二甲基苄基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯基]-苯并三唑；2-[2'-羟基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-5'-(α , α -二甲基苄基)-苯基]-苯并三唑。

2.2. 2-羟基二苯酮，例如 4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄氧基、4,2',4'-三羟基或 2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

2.3. 未取代或取代的苯甲酸的酯, 例如 4-叔丁基-苯基水杨酸酯、水杨酸苯酯、辛基苯基水杨酸酯、二苯甲酰间苯二酚、二(4-叔丁基苯甲酰)间苯二酚、苯甲酰间苯二酚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2,4-二叔丁基苯酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-甲基-4,6-二叔丁基苯酯。

2.4. 丙烯酸酯, 例如 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙酯或异辛酯、 α -甲氧基羰基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基对甲氧基肉桂酸甲酯或丁酯、 α -甲氧基羰基-对甲氧基肉桂酸甲酯、N-(β -甲氧基羰基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

2.5. 镍化合物, 例如 2,2'-硫代-二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]的镍络合物, 如 1:1 或 1:2 的络合物, 任选是与另外的配体如正丁胺、三乙醇胺或 N-环己基二乙醇胺的镍络合物; 二丁基二硫代氨基甲酸镍; 4-羟基-3,5-二叔丁基苄基膦酸单烷基酯的镍盐, 如其甲酯或乙酯的镍盐; 酮肟的镍络合物, 如 2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮肟的镍络合物; 1-苯基-4-月桂酰-5-羟基吡啶的镍络合物, 任选是与另外的配体的镍络合物。

2.6. 位阻胺, 例如二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯、二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯、1-羟乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合产物、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二胺和 4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线型或环缩合产物、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氨基三醋酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁四酸酯、1,1'-(1,2-乙二基)二(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)、4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸酯、3-辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二胺和 4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线型或环缩合产物、2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶

基)-1, 3, 5-三嗪和 1, 2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合产物、2-氯-4, 6-二(4-正丁基氨基-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)-1, 3, 5-三嗪和 1, 2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合产物、8-乙酰基-3-十二烷基-7, 7, 9, 9-四甲基-1, 3, 8-三氮杂螺[4. 5]癸烷-2, 4-二酮、3-十二烷基-1-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2, 5-二酮、3-十二烷基-1-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2, 5-二酮、4-十六烷氧基-和 4-硬脂氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的混合物、N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)己二胺和 4-环己基氨基-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的缩合产物、1, 2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷和 2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪和 4-丁基氨基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的缩合产物(CAS 登记号[136504-96-6]); 1, 6-二氨基己烷和 2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪以及 N, N'-二丁胺和 4-丁基氨基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的缩合产物(CAS 登记号[192268-64-7]); N-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-正十二烷基琥珀酰亚胺、N-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)-正十二烷基琥珀酰亚胺、2-十一烷基-7, 7, 9, 9-四甲基-1-氧杂-3, 8-二氮杂-4-氧-螺[4. 5]癸烷、7, 7, 9, 9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3, 8-二氮杂-4-氧-螺[4. 5]癸烷和表氯醇的反应产物、1, 1-二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶氧基羰基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烯、N, N'-二甲酰基-N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)己二胺、4-甲氧基亚甲基丙二酸与 1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-羟基哌啶的二酯、聚[甲基丙基-3-氧-4-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)]硅氧烷、马来酸酐 α -烯烃共聚物和 2, 2, 6, 6-四甲基-4-氨基哌啶或 1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-氨基哌啶的反应产物。

2. 7. 草酸二酰胺, 例如 4, 4'-二辛氧基 N, N'-草酰二苯胺、2, 2'-二乙氧基 N, N'-草酰二苯胺、2, 2'-二辛氧基-5, 5'-二叔丁基 N, N'-草酰二苯胺、2, 2'-双十二烷基-5, 5'-二叔丁基 N, N'-草酰二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基 N, N'-草酰二苯胺、N, N'-二(3-二甲基氨基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基 N, N'-草酰二苯胺以及其与 2-乙氧基-2'-乙基-5, 4'-二叔丁基 N, N'-草酰二苯胺的混合物、邻和对甲氧基-以及邻和对乙氧基-二取代的 N, N'-草酰二苯胺的混合物。

2. 8. 2-(2-羟基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 例如 2, 4, 6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-(2, 4-二羟基苯基)-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2, 4-二(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三

噻、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-二(4-甲基苯基)-1,3,5-三噻、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三噻、2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三噻、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三噻、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三噻、2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三噻、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三噻、2-(2-羟基-4-己氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三噻、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三噻、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1,3,5-三噻、2-(2-羟苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三噻、2-[2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧)-2-羟基丙氧基]苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三噻。

3. 金属钝化剂, 例如 N,N'-二苯基草酸二酰胺、N-水杨醛-N'-水杨酰肼、N,N'-二(水杨酰)肼、N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰基)肼、3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑、二(亚苄基)草酸二酰肼、N,N'-草酰二苯胺、间苯二酸二酰肼、癸二酸二苯基酰肼、N,N'-二乙酰基己二酸二酰肼、N,N'-二水杨酰基草酸二酰肼、N,N'-二水杨酰基硫代丙酸二酰肼。

4. 亚磷酸酯和亚膦酸酯, 例如亚磷酸三苯酯、二苯基烷基亚磷酸酯、苯基二烷基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三月桂基亚磷酸酯、三(十八烷基)亚磷酸酯、二硬脂酰-季戊四醇二亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4-二异丙苯基苯基)-季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二异癸氧基-季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4,6-三叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂酰山梨糖醇三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-二亚苯基二亚膦酸酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂 phosphocine、二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂 phosphocine、2,2',2''-次氨基[三乙基-三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-二苯基-2,2'-二基)-亚磷酸酯]、2-乙基己基-(3,3',5,5'-四叔

丁基-1,1'-二苄基-2,2'-二基)亚磷酸酯、5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三叔丁基苯氧基)-1,3,2-二氧杂 phosphirane。

5. 羟胺,例如 N,N-二苄基羟胺、N,N-二乙基羟胺、N,N-二辛基羟胺、N,N-二月桂基羟胺、N,N-双十四烷基羟胺、N,N-双十六烷基羟胺、N,N-双十八烷基羟胺、N-十六烷基-N-十八烷基羟胺、N-十七烷基-N-十八烷基羟胺、来自氢化牛油脂肪胺的 N,N-二烷基羟胺。

6. 硝酮,例如 N-苄基- α -苄基硝酮、N-乙基- α -甲基硝酮、N-辛基- α -庚基硝酮、N-月桂基- α -十一烷基硝酮、N-十四烷基- α -十三烷基硝酮、N-十六烷基- α -十五烷基硝酮、N-十八烷基- α -十七烷基硝酮、N-十六烷基- α -十七烷基硝酮、N-十八烷基- α -十五烷基硝酮、N-十七烷基- α -十七烷基硝酮、N-十八烷基- α -十六烷基硝酮、衍生自从氢化牛油脂肪胺制备的 N,N-二烷基羟胺的硝酮。

7. 硫代增效化合物,例如硫代二丙酸二月桂基酯或硫代二丙酸二硬脂酰酯。

8. 破坏过氧化物的化合物,例如 β -硫代二丙酸的酯,例如月桂基、硬脂酰、十四烷基或十三烷基酯,巯基苯并咪唑、2-巯基苯并咪唑的锌盐、二丁基二硫代氨基甲酸锌、双十八烷基二硫化物、季戊四醇四(β -十二烷基巯基)丙酸。

9. 聚酰胺稳定剂,例如铜盐与碘化物和/或磷化合物以及二价锰盐结合使用。

10. 碱性共稳定剂,例如三聚氰胺、聚乙烯吡咯烷酮、双氰胺、氰脲酸三烯丙酯、脲衍生物、胍衍生物、胺、聚酰胺、聚氨酯、高级脂肪酸的碱金属和碱土金属盐,例如硬脂酸钙、硬脂酸锌、山萘酸镁、硬脂酸镁、蓖麻醇酸钠、棕榈酸钾、焦儿茶酸锑或焦儿茶酸锌。

11. 成核剂,例如无机物,例如滑石、金属氧化物如二氧化钛或氧化镁、(优选的)碱土金属的磷酸盐、碳酸酯或硫酸盐;有机化合物,如单或多羧酸及其盐,例如 4-叔丁基苯甲酸、己二酸、二苄基乙酸、琥珀酸钠或苯甲酸钠;聚合物,例如离子共聚物(“离聚物”)。特别优选 1,3:2,4-二(3',4'-二甲基亚苄基)山梨糖醇、1,3:2,4-二(对甲基二亚苄基)山梨糖醇和 1,3:2,4-二(亚苄基)山梨糖醇。

12. 填料和增强剂,例如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃珠、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和金属氢氧化物、炭黑、石墨、

木粉以及其它天然物的粉末和纤维、合成纤维。

13. 其它添加剂, 例如增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变学添加剂、催化剂、流动改进剂、荧光增白剂、阻燃剂、防静电剂、起泡剂。

14. 苯并呋喃酮和二氢吡喃酮, 例如以下文献中描述的: U.S. 4 325 863; U.S. 4 338 244; U.S. 5 175 312, U.S. 5 216 052; U.S. 5 252 643; DE-A-4 316 611; DE-A-4 316 622; DE-A-4 316 876; EP-A-0 589 839 或 EP-A-0 591 102, 或者 3-[4-(2-乙酰氧基乙氧基)苯基]-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮、5,7-二叔丁基-3-[4-(2-硬脂酰氧乙氧基)苯基]苯并呋喃-2-酮、3,3'-二[5,7-二叔丁基-3-(4-[2-羟基乙氧基]苯基)苯并呋喃-2-酮]、5,7-二叔丁基-3-(4-乙氧基苯基)苯并呋喃-2-酮、3-(4-乙酰氧基-3,5-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮、3-(3,5-二甲基-4-新戊酰氧基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮、3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮、3-(2,3-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮。

因此, 本发明也涉及含以下物质的组合物: a) 聚合物, 其易发生氧化、热、动力学、光诱发和/或臭氧诱发的降解, 并且其已经与式 I 的化合物接枝, 和 b) 至少一种选自以下物质的作为添加剂的化合物: 颜料、染料、填料、流动改进剂、分散剂、增塑剂、硫化活化剂、硫化促进剂、硫化剂、电荷控制剂、助粘剂、抗氧化剂和光稳定剂。

本发明组合物中的优选添加剂是, 例如抗氧化剂, 例如酚类抗氧化剂(列表的第 1.1-1.17 点)或胺类抗氧化剂(列表的第 1.19 点)、有机亚磷酸酯或亚膦酸酯(列表的第 4 点)和/或硫代增效化合物(列表的第 7 点)。

加入另外的添加剂, 例如其浓度为基于聚合物总重的 0.01-10 %。

根据已知的方法对聚合物进行接枝以及根据需要向该聚合物中加入其它添加剂, 例如在内部(Banbury)混合器中混合的过程中进行, 在混合滚轧机上进行或在混合挤压机中进行, 在成型或硫化(就弹性体来说)之前或过程中进行, 或者也可通过将溶解或分散的式 I 化合物应用到聚合物来进行, 这时适宜随后蒸发溶剂。式 I 的化合物以及根据需要使用的其它添加剂还可以以包含它们的母炼胶的形式加入待接枝的聚合物, 其在母炼胶中的浓度为例如 2.5-25 wt %。

式 I 的化合物以及根据需要使用的其它添加剂还可以在聚合物聚合之前或聚合期间加入。就粗橡胶来说, 式 I 的化合物可与其它各组分例

如作为填料的炭黑和/或补充剂油一起在交联过程中加入。

式 I 的化合物在加工条件(混合、硫化等)下与聚合体链化学键合(接枝)。式 I 的化合物对于萃取是稳定的,即它们在底物接触到高强度萃取后仍具有优良的保护作用。由从聚合物中迁移或萃取所引起的式 I 化合物的损失非常小。

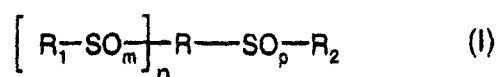
此外,用式 I 化合物接枝的弹性体显示出明显改善的、希望的光泽性,这意味着根据本发明接枝的弹性体的表面光泽在暴露于臭氧的作用后比没稳定的弹性体的表面光泽或根据先有技术稳定的弹性体的表面光泽强得多。

式 I 的化合物以及根据需要使用的其它添加剂可以以纯物质形式或包封在蜡、油或聚合物中的形式加入接枝的聚合物。

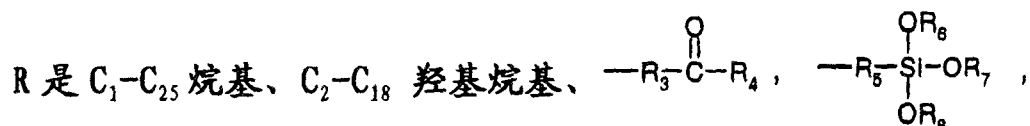
式 I 的化合物以及根据需要使用的其它添加剂还可以喷雾到发生接枝的聚合物上。它们能够稀释其它添加剂(例如上述常规添加剂)或其熔融物,这样它们还可以与那些添加剂一起喷雾到发生接枝的聚合物上。

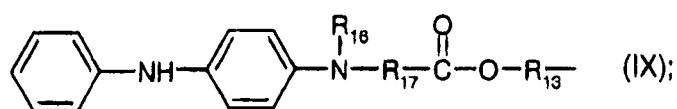
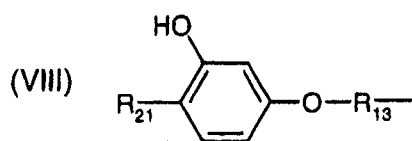
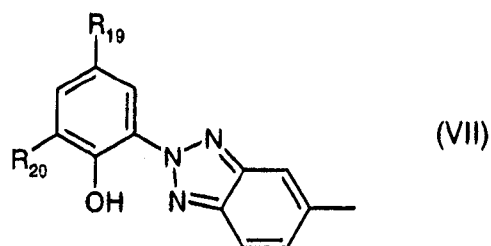
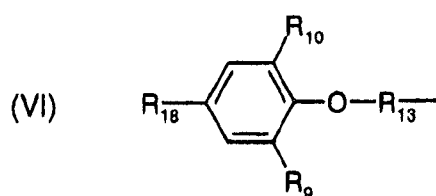
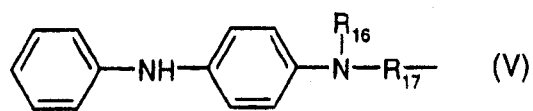
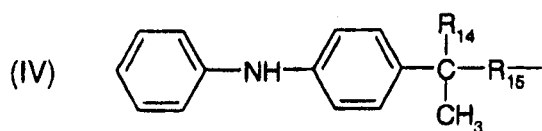
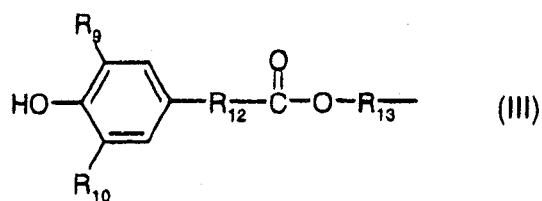
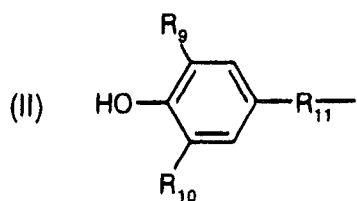
以这种方式接枝的聚合物可以以非常多的形式使用,例如作为小条带、塑制材料、型面、传送带或轮胎。

本发明也涉及新的式 I 化合物:

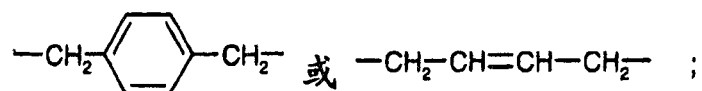
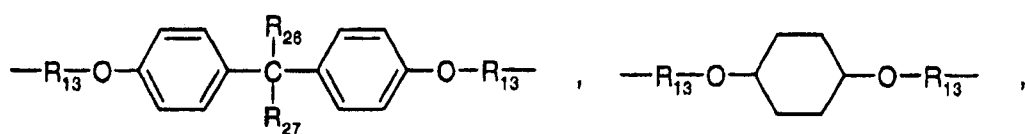
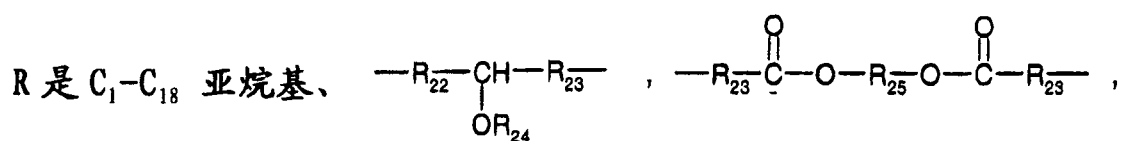


其中,当 n 是 0 时,

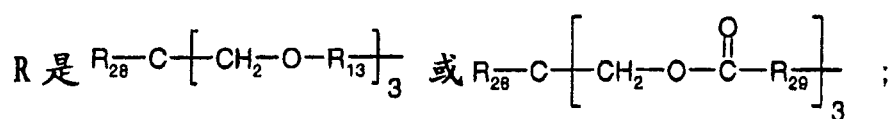




当 n 是 1 时,

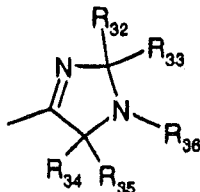


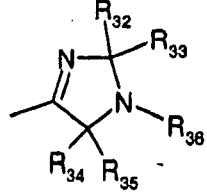
当 n 是 2 时,



当 n 是 3 时,

R 是 $\text{C}-\left[\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_{13}\right]_4$ 或 $\text{C}-\left[\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{29}\right]_4$;

R_1 是 C_1-C_{25} 烷基、 $-\text{R}_{30}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_{31}$,  或 C_2-C_{18} 羟基烷基,

R_2 是 C_1-C_{25} 烷基、 $-\text{R}_{30}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_{31}$,  , 或 C_2-C_{18} 羟基烷

基或式 III 或 IX 的基团,

R_3 是 C_1-C_{18} 亚烷基、或被氧或硫间隔的 C_2-C_{18} 亚烷基,

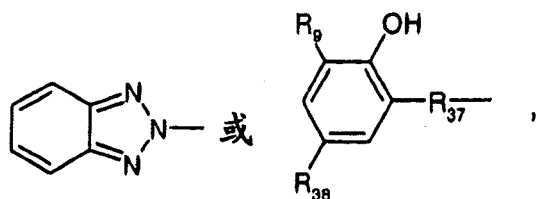
R_4 是羟基、 C_1-C_{18} 烷氧基、或被氧或硫间隔的 C_3-C_{18} 烷氧基,

R_5 是 C_1-C_{12} 亚烷基、或被氧间隔的 C_2-C_{12} 亚烷基,

R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地是氢、 C_1-C_{12} 烷基、被氧或硫间隔的 C_2-C_{12} 烷基; 或 C_3-C_{12} 烯基,

R_9 是氢、 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_8 环烷基、 C_7-C_9 苯基烷基或苯基,

R_{10} 是 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_8 环烷基、 C_7-C_9 苯基烷基或苯基,



R_{11} 是直接的键或未取代或 C_1-C_4 烷基取代的 C_1-C_8 亚烷基,

R_{12} 是直接的键或未取代或 C_1-C_4 烷基取代的 C_1-C_8 亚烷基,

R_{13} 是 C_1-C_8 亚烷基或 $-\text{R}_{22}-\underset{\text{OR}_{24}}{\text{CH}}-\text{R}_{23}-$,

R_{14} 是氢或 C_1-C_4 烷基,

R_{15} 是 C_1-C_4 亚烷基,

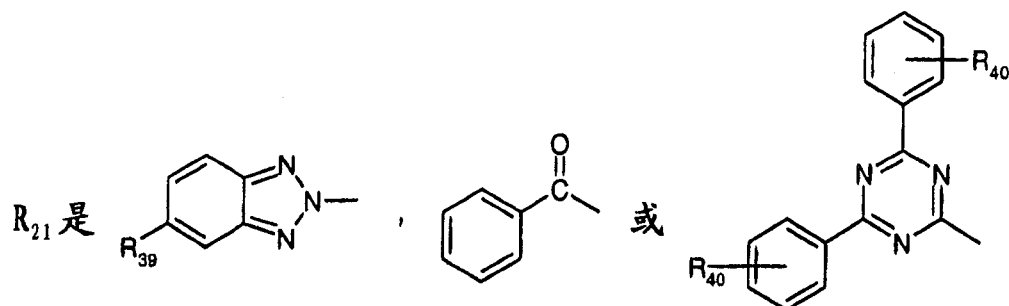
R_{16} 是氢、环己基或 C_3-C_{12} 烷基,

R_{17} 是 C_1-C_8 亚烷基或 $-\text{R}_{22}-\underset{\text{OR}_{24}}{\text{CH}}-\text{R}_{23}-$,

R_{18} 是氢、 C_1-C_{12} 烷基或式 II 的基团,

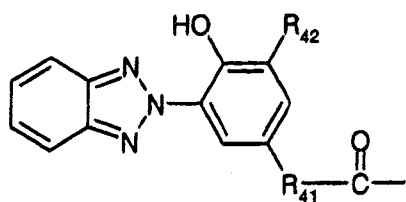
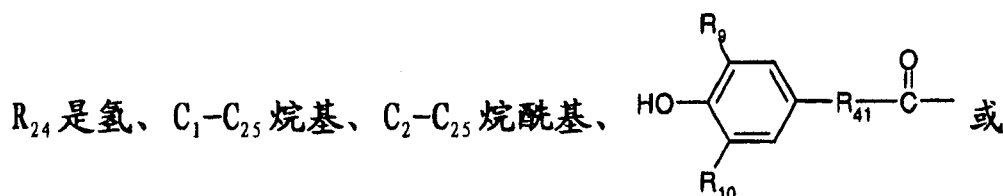
R_{19} 是 C_1-C_{12} 烷基或 C_7-C_9 苯基烷基,

R_{20} 是 C_1-C_{12} 烷基或 C_7-C_9 苯基烷基,



R_{22} 是直接的键或 C_1-C_8 亚烷基,

R_{23} 是 C_1-C_8 亚烷基,



R_{25} 是被氧或硫间隔的 C_2-C_{18} 亚烷基或 C_2-C_{18} 亚烷基,

R_{26} 和 R_{27} 各自独立地是氢、 CF_3 、 C_1-C_{12} 烷基或苯基, 或者 R_{26} 和 R_{27} 与和它们键合的碳原子一起形成 C_5-C_8 环亚烷基环, 该环是未取代的或被 1 至 3 个 C_1-C_4 烷基取代,

R_{28} 是 C_1-C_8 烷基,

R_{29} 是 C_1-C_{12} 亚烷基,

R_{30} 是 C_1-C_8 亚烷基,

R_{31} 是 C_1-C_{25} 烷基,

R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 和 R_{35} 各自独立地是 C_1-C_8 烷基; 或者基团 R_{32} 和 R_{33} 或基团 R_{34} 和 R_{35} 与和它们键合的碳原子一起形成 C_5-C_{12} 环亚烷基环,

R_{36} 是氢、 C_1-C_{18} 烷基、 C_3-C_6 烯基、 C_3-C_6 炔基、 C_7-C_{12} 苯基烷基、 C_1-C_8 酰基、 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_1-C_{18} 羟基烷氧基、 C_2-C_{18} 链烯氧基或 C_5-C_{12} 环烷氧基,

R_{37} 是 C_1-C_4 亚烷基、硫或 C_2-C_8 次烷基,

R_{38} 是氢、 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_8 环烷基或苯基,

R_{39} 是氢、卤素、 $-SO-C_1-C_{25}$ 烷基或 $-SO_2-C_1-C_{25}$ 烷基,

R_{40} 是氢、 C_1-C_8 烷基或苯基,

R_{41} 是直接的键或未取代或 C_1-C_4 烷基取代的 C_1-C_8 亚烷基,

R_{42} 是氢、 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_8 环烷基或 C_7-C_9 苯基烷基,

m 是 0、1 或 2,

n 是 0、1、2 或 3, 和

p 是 1 或 2.

条件是, 当 n 是 0 时, R 是式 V 的基团, R_{17} 是 $\begin{array}{c} -R_{22}-CH-R_{23}- \\ | \\ OR_{24} \end{array}$

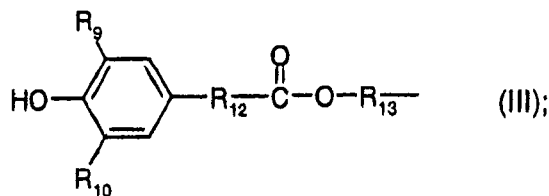
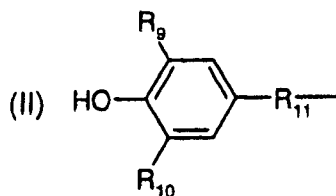
R_{22} 和 R_{23} 是亚甲基, 而 R_{24} 不是氢.

优选类型的新型式 I 化合物相应于以上关于聚合物接枝表示的优选项。

受到特别关注的式 I 化合物是, 其中

当 n 是 0 时,

R 是式 II 或 III 的基团:



当 n 是 1 时,

R 是 $\begin{array}{c} -R_{22}-CH-R_{23}- \\ | \\ OR_{24} \end{array}$;

R_1 是 C_8-C_{12} 烷基或 $-R_{30}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R_{31}$,

R_2 是 C_8-C_{12} 烷基、 $-R_{30}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R_{31}$ 或式 III 的基团,

R_9 是叔丁基,

R_{10} 是 C_1-C_4 烷基,

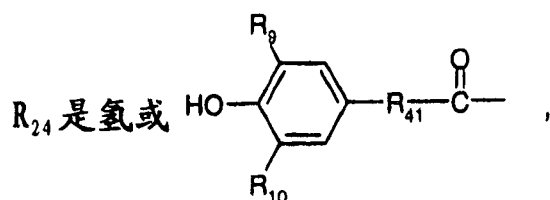
R_{11} 是亚甲基或亚乙基,

R_{12} 是亚乙基,

R_{13} 是亚乙基,

R_{22} 是亚甲基,

R_{23} 是亚甲基,



R_{30} 是亚甲基,

R_{31} 是 C_8-C_{13} 烷基,

R_{41} 是亚乙基,

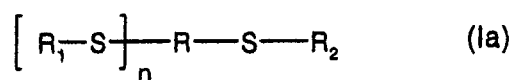
m 是 0、1 或 2,

n 是 0 或 1, 和

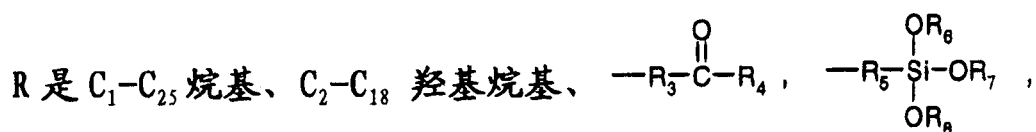
p 是 1 或 2.

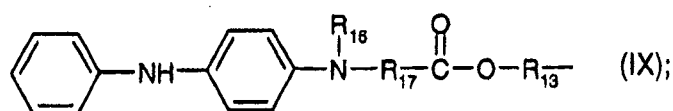
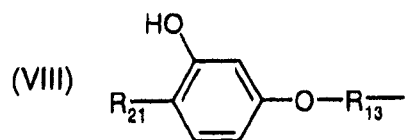
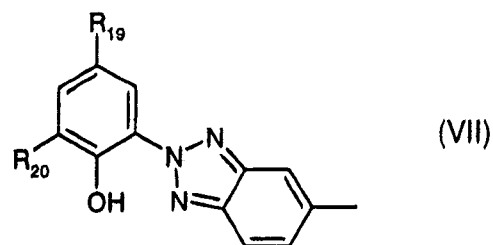
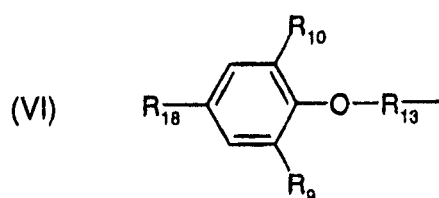
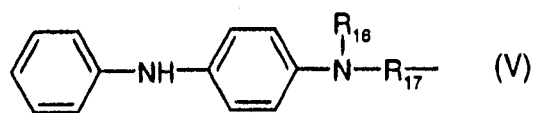
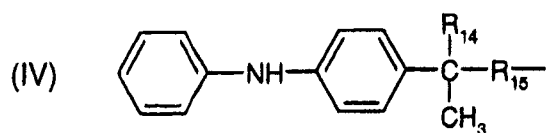
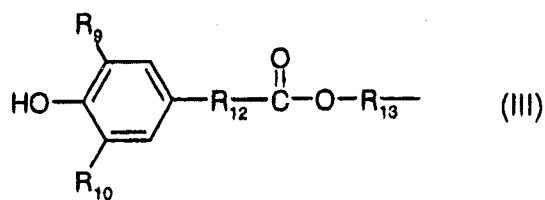
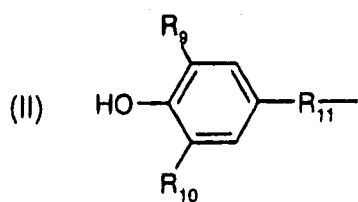
如已经提到的, 优选通过例如使用过氧化物氧化相应的硫化物来制备式 I 的化合物。那些硫化物中的许多在文献中没有描述。

因此, 本发明也涉及式 Ia 的化合物:

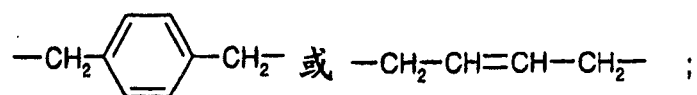
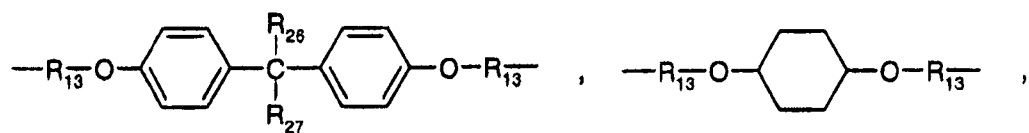
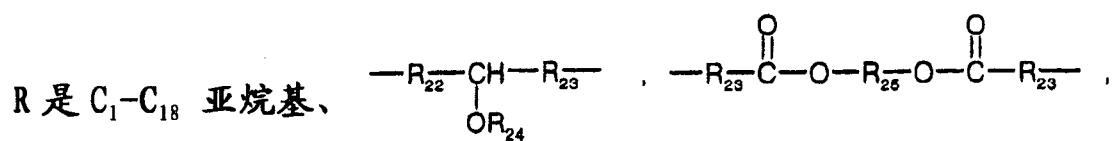


其中, 当 n 是 0 时,

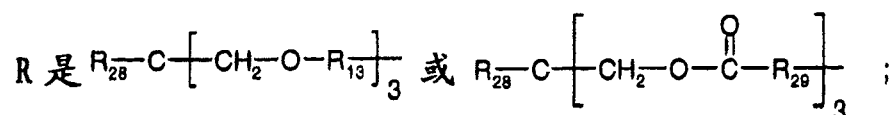




当 n 是 1 时,

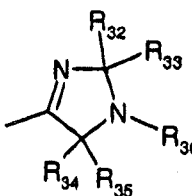


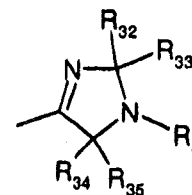
当 n 是 2 时,



当 n 是 3 时,

R 是 $\text{C} \left[\text{CH}_2 - \text{O} - \text{R}_{13} \right]_4$ 或 $\text{C} \left[\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{R}_{29} \right]_4$;

R_1 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{25}$ 烷基、 $-\text{R}_{30} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{R}_{31}$,  或 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ 羟基烷基,

R_2 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{25}$ 烷基、 $-\text{R}_{30} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{R}_{31}$,  , 或 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ 羟基烷

基或式 III 或 IX 的基团,

R_3 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ 亚烷基、或被氧或硫间隔的 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ 亚烷基,

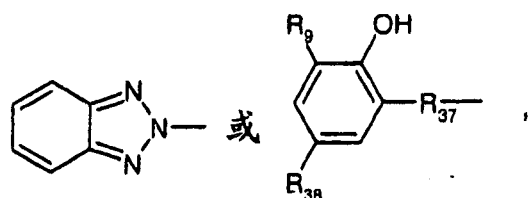
R_4 是羟基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ 烷氧基、或被氧或硫间隔的 $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ 烷氧基,

R_5 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 亚烷基、或被氧间隔的 $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ 亚烷基,

R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地是氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基、被氧或硫间隔的 $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ 烷基; 或 $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ 烯基,

R_9 是氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基、 $\text{C}_5 - \text{C}_8$ 环烷基、 $\text{C}_7 - \text{C}_9$ 苯基烷基或苯基,

R_{10} 是 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基、 $\text{C}_5 - \text{C}_8$ 环烷基、 $\text{C}_7 - \text{C}_9$ 苯基烷基或苯基,



R_{11} 是直接的键或未取代或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 亚烷基,

R_{12} 是直接的键或未取代或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 亚烷基,

R_{13} 是 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 亚烷基或 $-\text{R}_{22} - \underset{\text{OR}_{24}}{\text{CH}} - \text{R}_{23}$,

R_{14} 是氢或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基,

R_{15} 是 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 亚烷基,

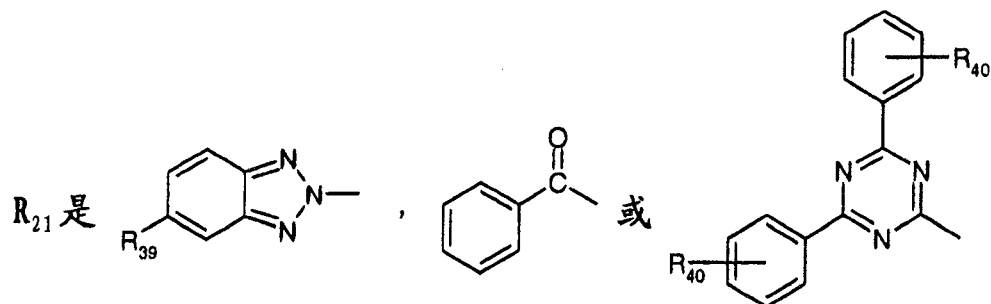
R_{16} 是氢、环己基或 $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ 烷基,

R_{17} 是 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 亚烷基或 $-\text{R}_{22} - \underset{\text{OR}_{24}}{\text{CH}} - \text{R}_{23}$,

R_{18} 是氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基或式 II 的基团,

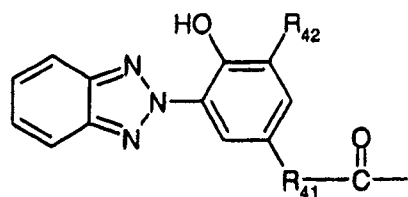
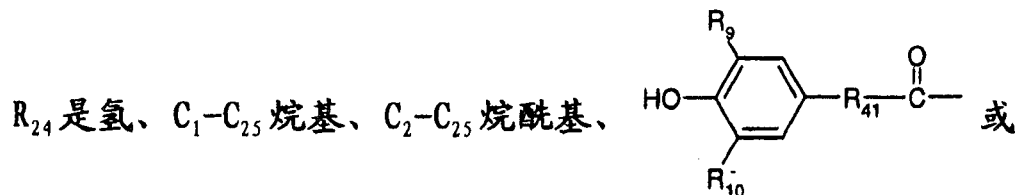
R_{19} 是 C_1-C_{12} 烷基或 C_7-C_9 苯基烷基,

R_{20} 是 C_1-C_{12} 烷基或 C_7-C_9 苯基烷基,



R_{22} 是直接的键或 C_1-C_8 亚烷基,

R_{23} 是 C_1-C_8 亚烷基,



R_{25} 是被氧或硫间隔的 C_2-C_{18} 亚烷基或 C_2-C_{18} 亚烷基,

R_{26} 和 R_{27} 各自独立地是氢、 CF_3 、 C_1-C_{12} 烷基或苯基, 或者 R_{26} 和 R_{27} 与和它们键合的碳原子一起形成 C_5-C_8 环亚烷基环, 该环是未取代的或被 1 至 3 个 C_1-C_4 烷基取代,

R_{28} 是 C_1-C_8 烷基,

R_{29} 是 C_1-C_{12} 亚烷基,

R_{30} 是 C_1-C_8 亚烷基,

R_{31} 是 C_1-C_{25} 烷基,

R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 和 R_{35} 各自独立地是 C_1-C_8 烷基; 或者基团 R_{32} 和 R_{33} 或基团 R_{34} 和 R_{35} 与和它们键合的碳原子一起形成 C_5-C_{12} 环亚烷基环,

R_{36} 是氢、 C_1-C_{18} 烷基、 C_3-C_6 烯基、 C_3-C_6 炔基、 C_7-C_{12} 苯基烷基、 C_1-C_8 酰基、 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_1-C_{18} 羟基烷氧基、 C_2-C_{18} 链烯氧基或 C_5-C_{12} 环烷氧基,

R_{37} 是 C_1-C_4 亚烷基、硫或 C_2-C_8 次烷基,

R_{38} 是氢、 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_8 环烷基或苯基,

R_{39} 是氢、卤素、 $-SO-C_1-C_{25}$ 烷基或 $-SO_2-C_1-C_{25}$ 烷基,

R_{40} 是氢、 C_1-C_8 烷基或苯基,

R_{41} 是直接的键或未取代或 C_1-C_4 烷基取代的 C_1-C_8 亚烷基,

R_{42} 是氢、 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_8 环烷基或 C_7-C_9 苯基烷基,

n 是 0、1、2 或 3,

条件是, 当 n 是 0 时, R 是式 V 的基团, R_{17} 是 $\begin{array}{c} -R_{22}-CH-R_{23}- \\ | \\ OR_{24} \end{array}$

R_{22} 和 R_{23} 是亚甲基, 而 R_{24} 不是氢。

优选类型的新型式 Ia 化合物相应于以上关于聚合物接枝表示的优选项。

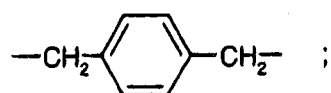
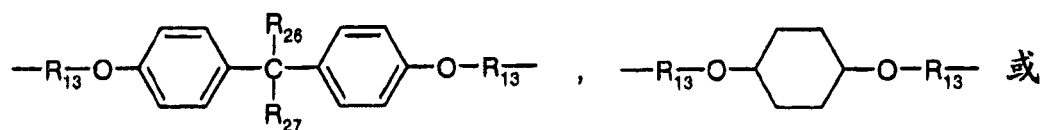
受到特别关注的式 Ia 化合物是, 其中

当 n 是 0 时,

R 是 C_1-C_{12} 烷基、 C_2-C_8 羟基烷基、 $-R_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_4$, $-R_5-\overset{\text{OR}_6}{\underset{\text{OR}_8}{\text{Si}}}-OR_7$ 或是式 II、III、IV、V、VI、VII、VIII 或 IX 的基团;

当 n 是 1 时,

R 是 C_1-C_8 亚烷基、 $\begin{array}{c} -R_{22}-CH-R_{23}- \\ | \\ OR_{24} \end{array}$, $-R_{23}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-R_{25}-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_{23}-$,

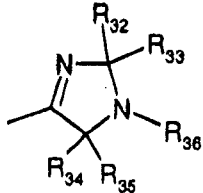


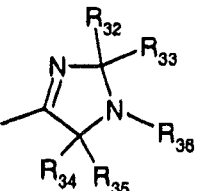
当 n 是 2 时,

R 是 $R_{28}-C\left[\text{CH}_2-O-R_{13}\right]_3$ 或 $R_{28}-C\left[\text{CH}_2-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_{29}\right]_3$;

当 n 是 3 时,

R 是 $C\left[\text{CH}_2-O-R_{13}\right]_4$ 或 $C\left[\text{CH}_2-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_{29}\right]_4$;

R_1 是 C_4-C_{18} 烷基、 $-\text{R}_{30}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{R}_{31}$,  或 C_2-C_8 羟基烷基,

R_2 是 C_4-C_{18} 烷基、 $-\text{R}_{30}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{R}_{31}$,  , 或 C_2-C_8 羟基烷基

或式 III 或 IX 的基团,

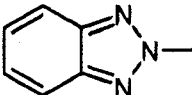
R_3 是 C_1-C_8 亚烷基,

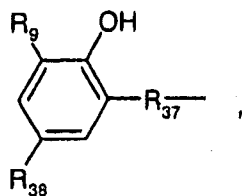
R_4 是 C_1-C_8 烷氧基,

R_5 是 C_1-C_8 亚烷基,

R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地是氢、 C_1-C_8 烷基或 C_3-C_8 烯基,

R_9 是 C_1-C_8 烷基、环己基或 C_7-C_9 苯基烷基,

R_{10} 是 C_1-C_8 烷基、环己基、 C_7-C_9 苯基烷基、 或



R_{11} 是 C_1-C_8 亚烷基,

R_{12} 是 C_1-C_8 亚烷基,

R_{13} 是 C_1-C_8 亚烷基或 $-\text{R}_{22}-\underset{\text{OR}_{24}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{R}_{23}-$,

R_{14} 是 C_1-C_4 烷基,

R_{15} 是 C_1-C_4 亚烷基,

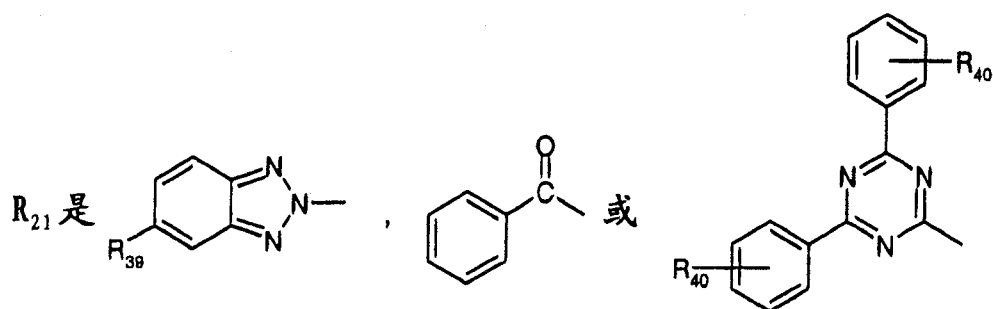
R_{16} 是 C_3-C_8 烷基,

R_{17} 是 C_1-C_8 亚烷基或 $-\text{R}_{22}-\underset{\text{OR}_{24}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{R}_{23}-$,

R_{18} 是氢或 C_1-C_8 烷基,

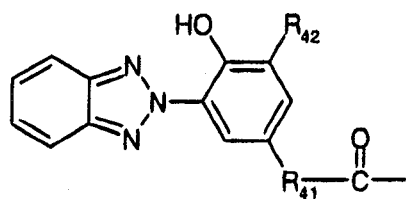
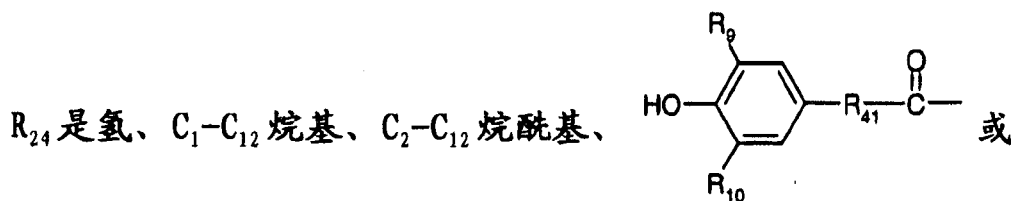
R_{19} 是 C_1-C_8 烷基或 C_7-C_9 苯基烷基,

R_{20} 是 C_1-C_8 烷基或 C_7-C_9 苯基烷基,



R_{22} 是 C_1-C_6 亚烷基,

R_{23} 是 C_1-C_6 亚烷基,



R_{25} 是 C_2-C_8 亚烷基,

R_{26} 和 R_{27} 各自独立地是氢或 C_1-C_4 烷基, 或者 R_{26} 和 R_{27} 与和它们键合的碳原子一起形成环亚己基环,

R_{28} 是 C_1-C_4 烷基,

R_{29} 是 C_1-C_4 亚烷基,

R_{30} 是 C_1-C_4 亚烷基,

R_{31} 是 C_4-C_{18} 烷基,

R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 和 R_{35} 各自独立地是 C_1-C_4 烷基; 或者基团 R_{32} 和 R_{33} 或基团 R_{34} 和 R_{35} 与和它们键合的碳原子一起形成环亚己基环,

R_{36} 是氢、 C_1-C_{18} 烷基、苄基、 C_1-C_8 酰基、 C_1-C_8 烷氧基、 C_2-C_8 羟基烷氧基、 C_3-C_8 链烯氧基或环己氧基,

R_{37} 是 C_1-C_4 亚烷基或 C_2-C_4 次烷基,

R_{38} 是氢、 C_1-C_4 烷基或环己基,

R_{39} 是氢、氯、 $-SO-C_1-C_{12}$ 烷基或 $-SO_2-C_1-C_{12}$ 烷基,

R_{40} 是氢或 C_1-C_4 烷基,

R_{41} 是 C_1-C_8 亚烷基,

R_{42} 是 C_1-C_8 烷基、环己基或 C_7-C_9 苯基烷基，和
 n 是 0、1、2 或 3。

因为式 1a 化合物缺少亚砷或砷基团，所以它们不适用于聚合物接枝。然而，已经意外地发现，式 Ia 的化合物非常适合作为稳定剂用于有机物质，以防氧化、热、动力学、光诱发和/或臭氧诱发的降解。

因此，本发明也涉及含有以下物质的组合物：

- a) 易于发生氧化、热、动力学、光诱发和/或臭氧诱发的降解的有机物质，和
- b) 至少一种式 Ia 的化合物。

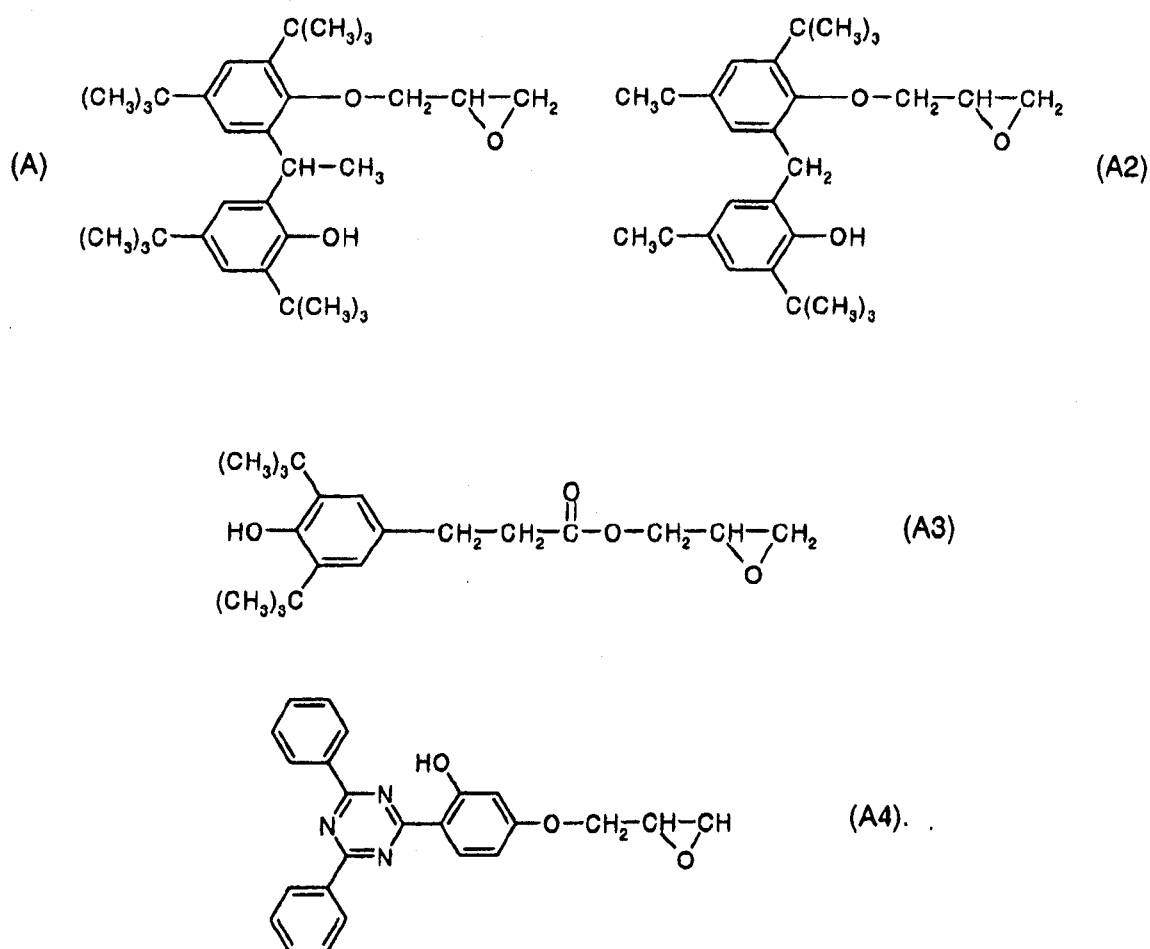
优选的有机物质与以上 1.-31. 部分中提到的聚合物相同。

式 Ia 化合物加入有机物质的量有利地是基于有机物质重量的 0.05-10 %，例如 0.1-5 %，优选 0.5-3.0 %。

该有机物质同样可以另外包含其它添加剂，例如以上提到的共稳定剂（抗氧化剂、UV 吸收剂和光稳定剂、金属钝化剂、亚磷酸酯和亚膦酸酯、苯并呋喃酮、羟胺、硝酮、硫代增效化合物、破坏过氧化物的化合物、聚酰胺稳定剂、碱性共稳定剂、成核剂、填料和增强剂、增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变学添加剂、催化剂、流动改进剂、荧光增白剂、阻燃剂、防静电剂或起泡剂）。

优选通过使用 mercaptene 将环氧化物开环来制备式 Ia 的化合物。那些环氧化物中的一些没有描述在文献中。

因此，本发明也涉及新的式 A、A2、A3 和 A4 的化合物。



例如，如实验部分所公开的，优选通过相应的苯酚与表氯醇或表溴醇进行反应来制备式 A、A2、A3 和 A4 的化合物。

本发明也涉及稳定聚合物以防发生氧化、热、动力学、光诱发和/或臭氧诱发的降解的方法，该方法包括用至少一种式 I 的化合物对那些聚合物进行接枝。

本发明也涉及一种将式 I 化合物接枝到聚合物上的方法，该方法包括在用于聚合物的加工设备中将聚合物和至少一种上述式 I 化合物的混合物加热到该聚合物的软化点以上，并且使它们彼此反应。

本发明的另一个实施方案是式 I 化合物作为聚合物稳定剂的用途，其用于阻止氧化、热、动力学、光诱发和/或臭氧诱发的降解。

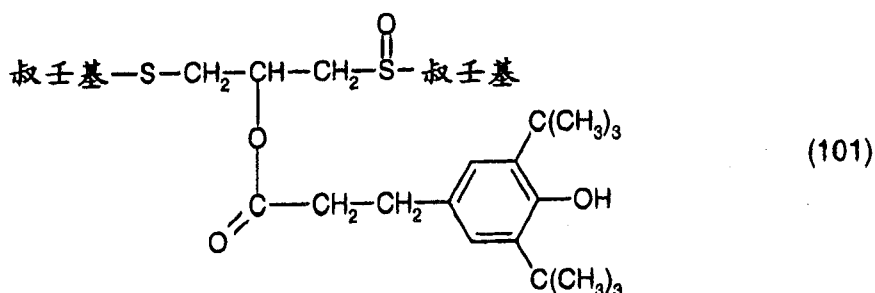
本发明的另一个实施方案是式 I 化合物作为聚合物的接枝剂的用途。

用于以上方法和用途的优选的式 I 化合物与以上关于聚合物接枝表示的优选项相同。

具体实施方式

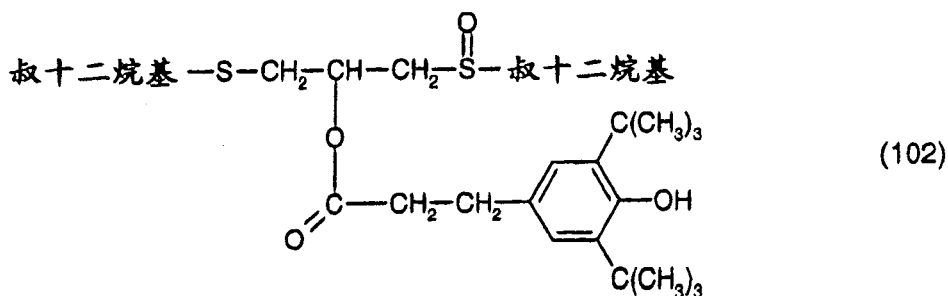
下列实施例进一步举例说明本发明。各份数或百分数都按重量计。

实施例 1: 制备 1-叔壬基硫代-3-叔壬基亚硫酰基-2-丙基-3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酸酯(化合物 101)。

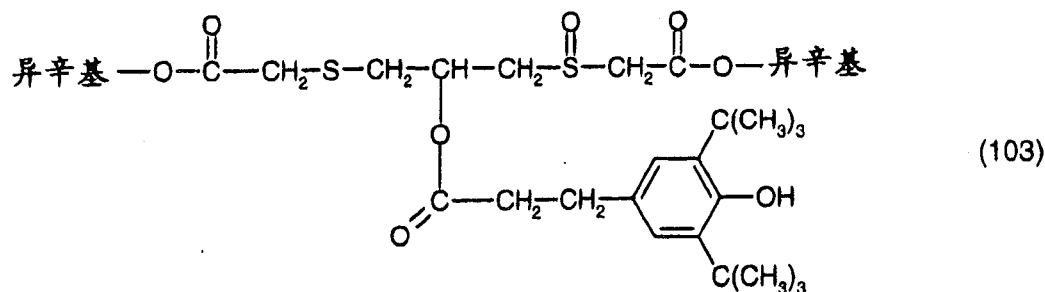


在室温下, 向在 40 ml 丙酮中的 23.3 g (0.036 mol) 1,3-二(叔壬基硫代)-2-丙基-3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酸酯[以类似于 U. S. 3 954 839 的方法从 1,3-二(叔壬基硫代)-2-丙醇和 3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰氯制备]中逐滴加入 7.3 g (0.073 mol) 35 % 的过氧化氢水溶液。在室温下搅拌反应混合物 24 小时; 然后将其用水稀释并使用真空旋转蒸发器除去丙酮。用乙酸乙酯萃取含水的残余物。分离出有机相, 用硫酸钠干燥并使用真空旋转蒸发器浓缩。使用流动相乙酸乙酯/己烷=1: 5 在硅胶上对油性残余物应用色谱法, 得到浅黄色油形式的化合物 (101), 其 R_F (乙酸乙酯/己烷=1: 5) 为 0.27。MS [化学电离 (CI)]: 653 (MH^+)。

类似于实施例 1, 使用 1,3-二(叔十二烷基硫代)-2-丙基-3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基丙酸酯代替 1,3-二(叔壬基硫代)-2-丙基-3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酸酯, 得到浅黄色油形式的化合物 (102), 其 R_F (乙酸乙酯/己烷=1: 5) 为 0.27。MS (CI): 737 (MH^+)。

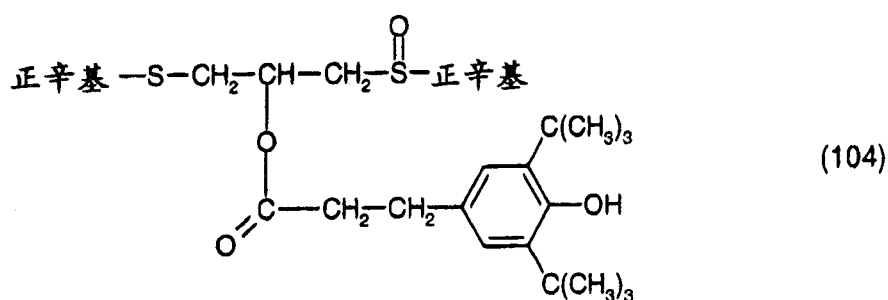


实施例 2: 制备 1-异辛氧基羰基甲基硫代-3-异辛氧基羰基甲基亚硫酸基-2-丙基-3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酸酯(化合物 103)。



类似于实施例 1, 用 1,3-二(异辛氧基羰基甲基硫代)-2-丙基-3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酸酯代替 1,3-二(叔壬基硫代)-2-丙基-3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酸酯与 35 % 的过氧化氢水溶液一起在 45℃ 下搅拌 12 小时。类似于实施例 1 加工反应混合物。使用流动相己烷/丙酮=3: 2 在硅胶上对残余物应用色谱法, 得到浅黄色油形式的化合物(103), 其 R_f (己烷/丙酮=3: 2) 为 0.54。MS (CI): 740 (MH⁺)。

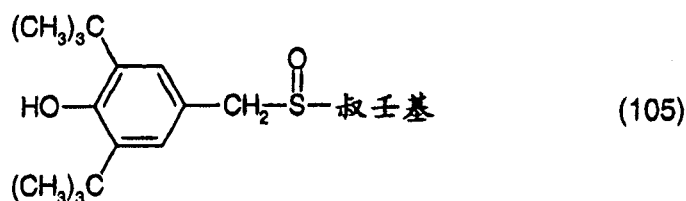
实施例 3: 制备 1-正辛基硫代-3-正辛基亚硫酸基-2-丙基-3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酸酯(化合物 104)。



在室温下, 向在 10 ml 丙酮中的 6.1 g (0.01 mol) 1,3-二(正辛基硫代)-2-丙基-3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酸酯[以类似于 U. S. 3 954 839 的方法, 通过在 0.5 % Fascat 4200(RTM) 存在下进行酯交换而从 1,3-二(正辛基硫代)-2-丙醇和 3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酸甲酯制备]中逐滴加入 2.0 g (0.02 mol) 35 % 的过氧化氢水溶液。在 45℃ 下搅拌反应混合

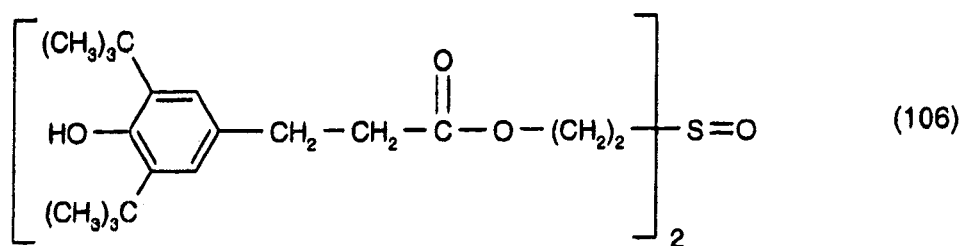
物 8 小时, 冷却至室温并用水稀释; 使用真空旋转蒸发器除去丙酮。用乙酸乙酯萃取含水的残余物。分离出有机相, 用硫酸钠干燥并使用真空旋转蒸发器浓缩。使用流动相乙酸乙酯/己烷=1: 1 在硅胶上对油性残余物应用色谱法, 得到浅黄色油形式的化合物(104), 其 R_f (乙酸乙酯/己烷=1: 1) 为 0.65。MS (CI): 624 (MH^+)。

实施例 4: 制备 3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基叔壬基亚砷(化合物 105)。



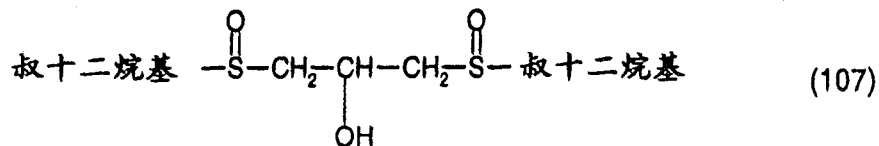
类似于实施例 1, 使用 2, 6-二叔丁基-4-(叔壬基硫代甲基)苯酚代替 1, 3-二(叔壬基硫代)-2-丙基-3, 5-二叔丁基-4-羟苄基丙酸酯, 得到浅黄色油形式的化合物(105), 其 R_f (二氯甲烷/乙酸乙酯= 19: 1) 为 0.31。

实施例 5: 制备 3-硫杂-3-氧-戊烷-1, 5-二基-二[3-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯](化合物 106)。



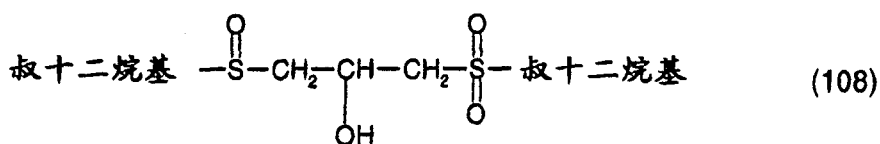
向在 40 ml 乙酸中的 6.4 g (0.01 mol) 3-硫杂戊烷-1, 5-二基-二[3-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯] [Irganox 1035 (RTM), Ciba SC] 中加入 1.7 g (0.01 mol) 3-氯过苯甲酸。在室温下搅拌 4 小时后, 再加入 0.85 g (0.005 mol) 3-氯过苯甲酸, 然后再在室温下搅拌 4 小时。将反应混合物倾倒入水上并用二乙醚萃取。用水冲洗有机相, 用硫酸钠干燥并使用真空旋转蒸发器浓缩。从己烷中结晶残余物, 得到化合物(106), m. p. 92-94°C, 其 R_f (氯仿/甲醇= 49: 1) 为 0.61。MS (CI): 659 (MH^+)。

实施例 6: 制备 1,3-二(叔十二烷基亚硫酰基)-2-丙醇(化合物 107)。



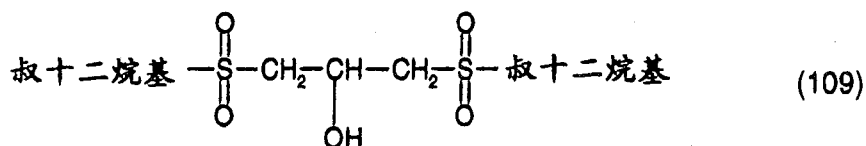
在大约 5℃ 下, 向 18.4 g (0.04 mol) 1,3-二(叔十二烷基硫代)-2-丙醇在 20 ml 丙酮中的溶液中逐滴加入 8 g (0.08 mol) 35 % 的过氧化氢水溶液。在室温下搅拌反应混合物 24 小时, 然后用水稀释; 使用真空旋转蒸发器除去丙酮。用乙酸乙酯萃取含水的残余物。分离出有机相, 用硫酸钠干燥并使用真空旋转蒸发器浓缩。使用流动相乙酸乙酯/己烷=1:1 在硅胶上对油性残余物应用色谱法, 得到浅黄色油形式的化合物 (107), 其 R_f (乙酸乙酯) 为 0.43。MS (CI): 493 (MH^+)。

实施例 7: 制备 1-叔十二烷基亚硫酰基-3-叔十二烷基磺酰基-2-丙醇(化合物 108)。



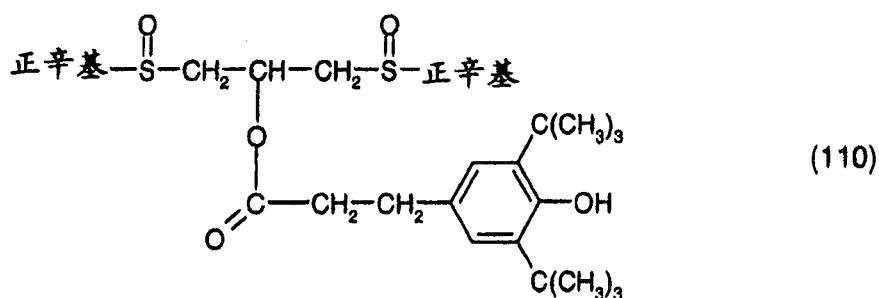
在室温下, 向 46.0 g (0.10 mol) 1,3-二(叔十二烷基硫代)-2-丙醇在 50 ml 丙酮中的溶液中逐滴加入 40 g (0.40 mol) 35 % 的过氧化氢水溶液。在 50℃ 下搅拌反应混合物 24 小时, 然后用水稀释; 使用真空旋转蒸发器除去丙酮。用乙酸乙酯萃取含水的残余物。分离出有机相, 用硫酸钠干燥并使用真空旋转蒸发器浓缩。使用流动相乙酸乙酯/己烷=1:1 在硅胶上对油性残余物应用色谱法, 得到浅黄色油形式的化合物 (108), 其 R_f (乙酸乙酯/己烷=1:1) 为 0.10。MS (CI): 509 (MH^+)。

实施例 8: 制备 1,3-二(叔十二烷基磺酰基)-2-丙醇(化合物 109)。



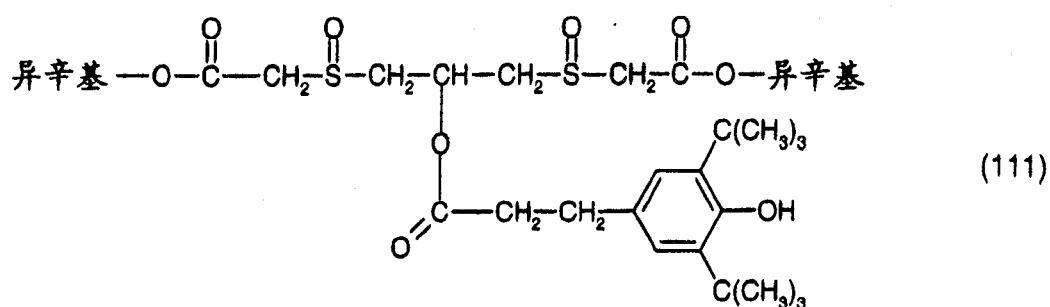
根据实施例 7 在制备化合物 (108) 时, 在其它色谱法级分中得到浅黄色油形式的化合物 (109), 其 R_F (乙酸乙酯/己烷 = 1: 1) 为 0.44。MS (CI): 525 (MH^+)。

实施例 9: 制备 1, 3-二(正辛基亚硫酰基)-2-丙基-3, 5-二叔丁基-4-羟苯基丙酸酯(化合物 110)。



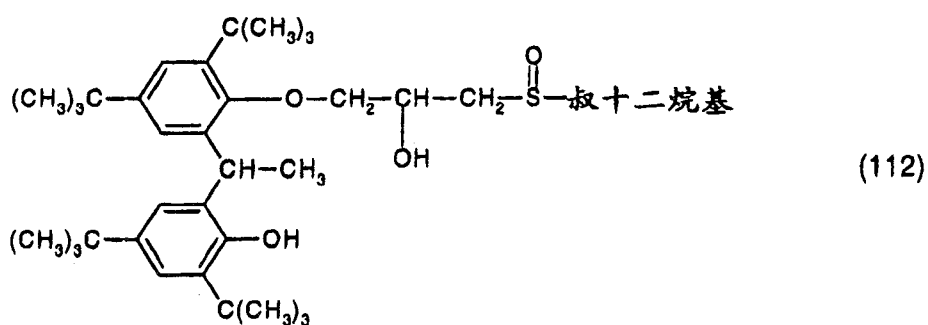
在室温下, 向在 10 ml 丙酮中的 6.1 g (0.01 mol) 1, 3-二(正辛基硫代)-2-丙基-3, 5-二叔丁基-4-羟苯基丙酸酯[以类似于 U. S. 3 954 839 的方法, 通过在 0.5 % Fascat 4200(RTM) 存在下进行酯交换而从 1, 3-二(正辛基硫代)-2-丙醇和 3, 5-二叔丁基-4-羟苯基丙酸甲酯制备]中逐滴加入 4.0 g (0.04 mol) 35 % 的过氧化氢水溶液。在 45℃ 下搅拌反应混合物 8 小时, 冷却至室温并用水稀释; 使用真空旋转蒸发器除去丙酮。用乙酸乙酯萃取含水的残余物。分离出有机相, 用硫酸钠干燥并使用真空旋转蒸发器浓缩。使用流动相乙酸乙酯/己烷 = 1: 1 在硅胶上对油性残余物应用色谱法, 得到化合物 (110), m. p. 95-99℃。MS (CI): 640 (MH^+)。

实施例 10: 制备 1, 3-二(异辛氧基羰基甲基亚硫酰基)-2-丙基-3, 5-二叔丁基-4-羟苯基丙酸酯(化合物 111)。

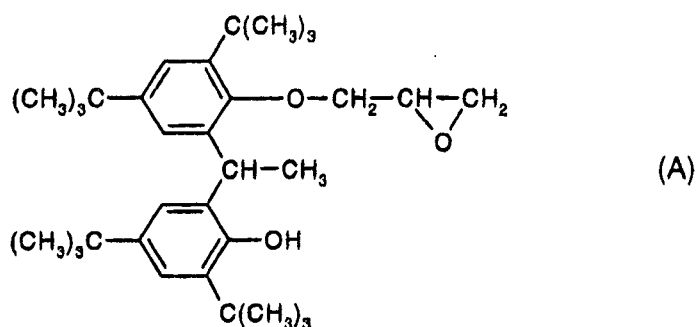


类似于实施例 9, 用 1, 3-二(异辛氧基羰基甲基硫代)-2-丙基-3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸酯代替 1, 3-二(正辛基硫代)-2-丙基-3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸酯与 35 % 的过氧化氢水溶液一起在 45℃ 下搅拌 12 小时。类似于实施例 9 加工反应混合物。使用流动相己烷/丙酮=3: 2 在硅胶上对残余物应用色谱法, 得到无色的树脂形式的化合物 (111), 其 R_f (己烷/丙酮=3: 2) 为 0.32。MS (CI): 756 (MH^+)。

实施例 11: 制备 1-叔十二烷基亚硫酸基-3-[2, 4-二叔丁基-6-(3, 5-二叔丁基-2-羟基- α 甲基苄基) 苯氧基]-2-丙醇 (化合物 112)。

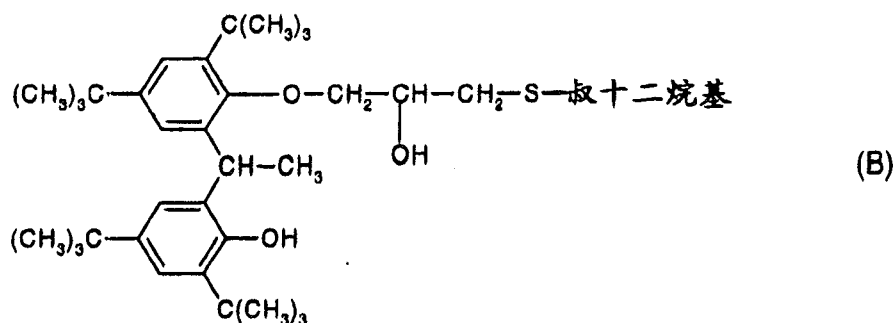


a) 制备式 A 的环氧化物。



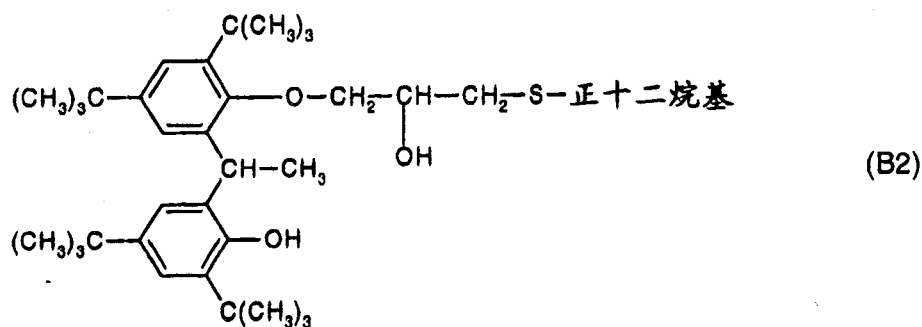
在 25℃ 下, 在 2 小时中向 131.6 g 的 2,2-亚乙基-二-4,6-二叔丁基酚和 300 ml 表氯醇中加入 33.7 g 的叔丁酸钾, 将混合物维持在 60℃ 下 4 小时。用水/甲苯萃取反应混合物后, 分离出有机相并通过蒸除溶剂而浓缩, 得到 98.7 g (67 %) 无色粉末形式的式 A 化合物, m. p. 133℃。

b) 制备式 B 的化合物。



将 494 mg 式 A 的环氧化物[根据实施例 11a 制备]、242 mg 叔十二烷基硫醇(同分异构的混合物)和 1.66 g 碳酸钾在 3 ml 二甲基甲酰胺中的混合物在 110℃ 下搅拌 8 小时。用己烷萃取并按常规加工有机相, 在分离和干燥后得到 0.56 g (80 %) 式 B 的化合物, 浅黄色油, MS (EI): 696 (M⁺)。

类似于实施例 11b, 使用正十二烷基硫醇代替叔十二烷基硫醇, 得到式 B2 化合物, m. p. 90℃。MS (EI): 683 (M⁺)。

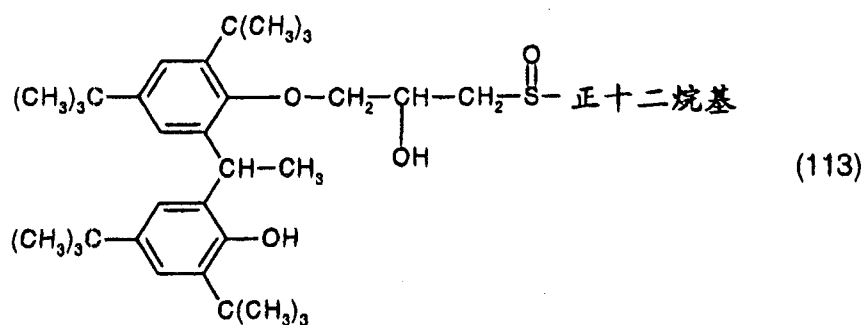


c) 制备化合物 112。

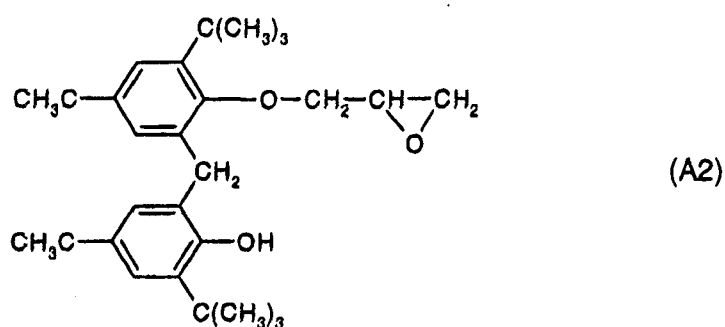
将 16.8 g 式 B 化合物[根据实施例 11b 制备]溶于 50 ml 丙酮, 并且加入 4.7 g 的 35 % 过氧化氢水溶液; 在 45℃ 下搅拌混合物 36 小时。然后将水加入反应混合物。用乙酸乙酯萃取产物。常规的加工后, 得到 15.4

g (90 %) 化合物 112, 白色粉末, m. p. 72 °C. MS (CI): 713 (MH⁺).

类似于实施例 11c, 使用式 B2 的化合物代替式 B 的化合物, 得到化合物 113, m. p. 198 °C. MS (CI): 713 (MH⁺).



类似于实施例 11b 和 11c, 使用环氧化物 A2 代替环氧化物 A 制备化合物 B3-B9 和 114-120.



结果列在表 1 中。

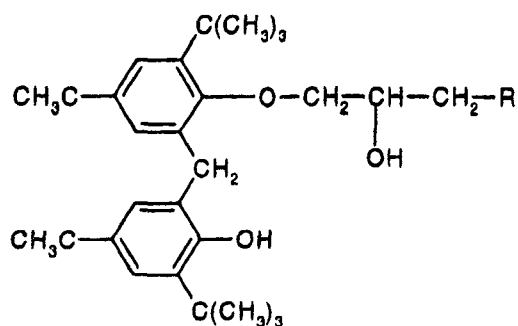
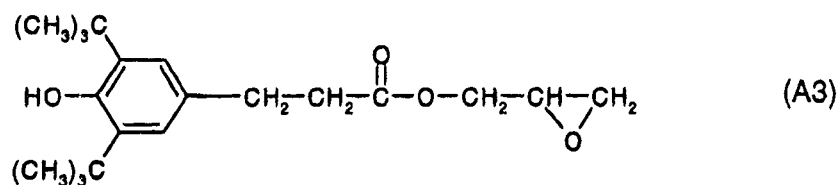


表 1:

化合物	R	m. p. (°C)
B3	-S-正十二烷基	60
B4	-S-叔十二烷基	油
B5	-S-正辛基	黄色树脂
B6	-S-叔壬基	黄色树脂
B7	-S-正十八烷基	70
B8	-S-CH ₂ -CO ₂ -异辛基	黄色油
B9	-S-CH ₂ CH ₂ -CO ₂ -异辛基	棕色油
114	-S(0)-正十二烷基	105
115	-S(0)-叔十二烷基	黄色树脂
116	-S(0)-正辛基	黄色树脂
117	-S(0)-叔壬基	黄色树脂
118	-S(0)-正十八烷基	94-96
119	-S(0)-CH ₂ -CO ₂ -异辛基	黄色树脂
120	-S(0)-CH ₂ CH ₂ -CO ₂ -异辛基	黄色油

类似于实施例 11b 和 11c, 使用环氧化物 A3 代替环氧化物 A 制备化合物 B10-B13 和 121-124



结果列在表 2 中。

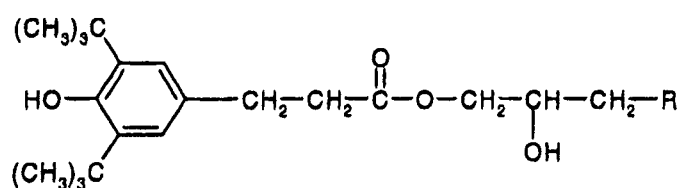


表 2:

化合物	R	m. p. (°C)
B10	-S-正十二烷基	黄色油
B11	-S-叔十二烷基	油
B12	-S-CH ₂ -CO ₂ -异辛基	黄色油
B13	-S-CH ₂ CH ₂ -CO ₂ -异辛基	黄色油
121	-S(0)-正十二烷基	黄色油
122	-S(0)-叔十二烷基	黄色油
123	-S(0)-CH ₂ -CO ₂ -异辛基	橙色油
124	-S(0)-CH ₂ CH ₂ -CO ₂ -异辛基	黄色油

实施例 12: 制备化合物 B14、B15、125 和 126 (表 3)。

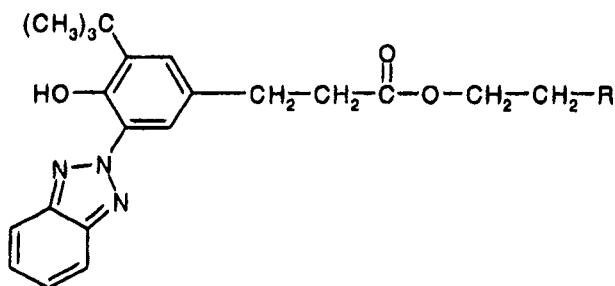


表 3:

化合物	R	m. p. (°C)
B14	-S-正十二烷基	无色油
B15	-S-叔十二烷基	黄色油
125	-S(0)-正十二烷基	61
126	-S(0)-叔十二烷基	黄色树脂

将 37.36 g 的 3-[3-(2-苯并三唑基)-5-叔丁基-4-羟苯基]丙酸甲酯、26.05 g 的 2-正十二烷基硫代乙醇和 0.19 g 的 Fascat 4200 在 165°C 下保持 24 小时。将反应混合物冷却, 使用流动相体系 (己烷/乙酸乙酯=19:1) 在硅胶上对其应用色谱法, 得到 56.25 g (94 %) 化合物 B14 (表 3), 无

色油, MS(EI): 267 (M^+)。

将 50 g 化合物 B14(表 3)溶于 50 ml 丙酮, 并使用 17.13 g 的 35 % 过氧化氢水溶液根据常规步骤在 45℃ 下对其进行氧化, 形成亚砷, 得到 52 g (100%) 化合物 125(表 3), m. p. 61℃, MS(CI) 584 (MH^+)。

以类似的方式, 使用 2-叔十二烷基硫代乙醇代替 2-正十二烷基硫代乙醇得到化合物 B15 和 126(表 3)。

实施例 13: 制备化合物 B16、127 和 128(表 4)。

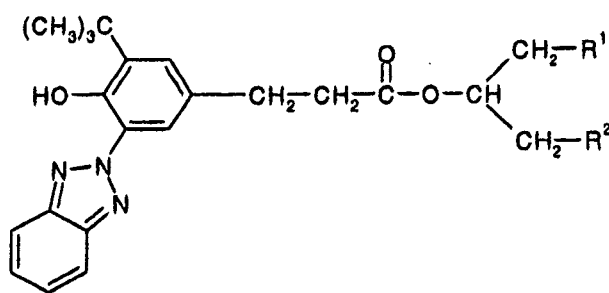


表 4:

化合物	R1	R2	m. p. (°C)
B16	-S-正辛基	-S-正辛基	52
127	-S(O)-正辛基	-S-正辛基	124 ^{a)}
128	-S(O)-正辛基	-S(O)-正辛基	124 ^{a)}

^{a)} 化合物 127 和 128 的混合物

将 30 g 的 3-[3-(2-苯并三唑基)-5-叔丁基-4-羟苯基]丙酸甲酯、29.6 g 的 1,3-二辛基硫代-2-丙醇和 0.15 g 的 Fascat 4200 维持在 170-175℃ 下 20 小时。冷却反应混合物, 使用流动相体系己烷/乙酸乙酯= 4: 1 在硅胶上对其应用色谱法, 得到 40.55 g (71 %) 的化合物 B16(表 4), m. p. 52℃, MS(CI): 670 (MH^+)。

将 30 g 的化合物 B16(表 4)溶于 40 ml 丙酮, 并且根据常规步骤在 45℃ 下使用 8.71 g 的 35 % 过氧化氢水溶液对其进行氧化 2 小时, 形成亚砷, 得到化合物 127 和 128 的混合物(表 4), 没有对其应用色谱法分离。产率 100 %, m. p. 124℃, MS(CI): 702 和 686 (MH^+)。

实施例 14: 制备化合物 B17-B19 和 129-131 (表 5)。

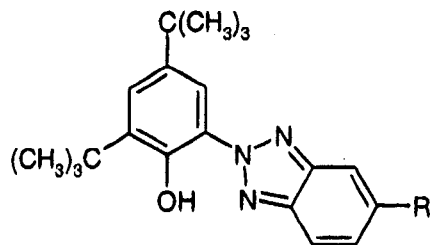


表 5:

化合物	R	m. p. (°C)
B17	-S-正十二烷基	63
B18	-S-叔十二烷基	黄色油
B19	-S-CH ₂ CH ₂ -CO ₂ -异辛基	黄色油
129	-S(O)-正十二烷基	黄色油
130	-S(O)-叔十二烷基	黄色树脂
131	-S(O)-CH ₂ CH ₂ -CO ₂ -异辛基	黄色树脂

以类似于 U. S. 6, 040, 455 中描述的步骤制备表 5 的化合物。

实施例 15: 制备化合物 B20-B30 和 132-142 (表 6)。

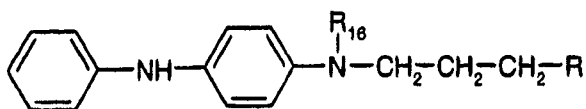


表 6:

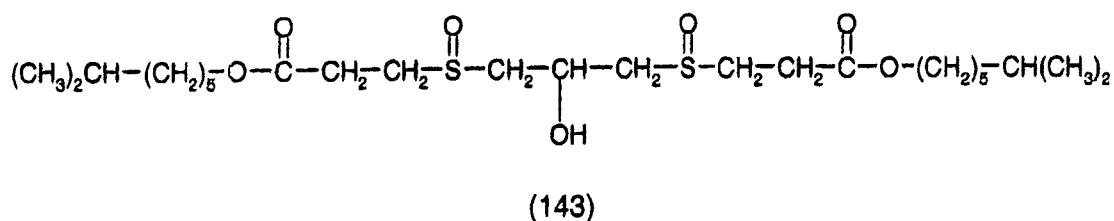
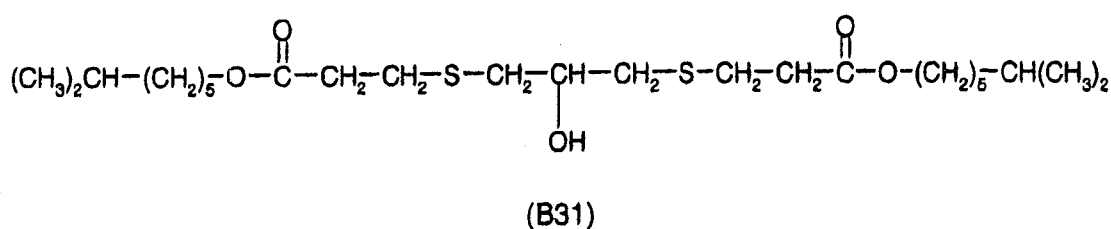
化合物	R ₁₆	R	m. p. (°C)
B20	异丙基	-S-正十二烷基	56
B21	异丙基	-S-叔十二烷基	浅棕色油
B22	异丙基	-S-CH ₂ CH ₂ -CO ₂ -异辛基	深色油
B23	异丙基	-S-CH ₂ -CO ₂ -异辛基	深色油
B24	异丙基	-S-正十八烷基	
B25	1,3-二甲基丁基	-S-叔十二烷基	
B26	1,3-二甲基丁基	-S-正十二烷基	
B27	1,3-二甲基丁基	-S-CH ₂ CH ₂ -CO ₂ -异辛基	
B28	1,3-二甲基丁基	-S-CH ₂ -CO ₂ -异辛基	
B29	2-辛基	-S-叔十二烷基	
B30	环己基	-S-叔十二烷基	
132	异丙基	-S(0)-正十二烷基	56
133	异丙基	-S(0)-叔十二烷基	棕色树脂
134	异丙基	-S(0)-CH ₂ CH ₂ -CO ₂ -异辛基	深色油
135	异丙基	-S(0)-CH ₂ -CO ₂ -异辛基	深色油
136	异丙基	-S(0)-正十八烷基	
137	1,3-二甲基丁基	-S(0)-叔十二烷基	
138	1,3-二甲基丁基	-S(0)-正十二烷基	
139	1,3-二甲基丁基	-S(0)-CH ₂ CH ₂ -CO ₂ -异辛基	
140	1,3-二甲基丁基	-S(0)-CH ₂ -CO ₂ -异辛基	
141	2-辛基	-S(0)-叔十二烷基	
142	环己基	-S(0)-叔十二烷基	

将 17.0 g 的 N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺、29.8 g 的 3-氯十二烷基硫代丙烷和 0.5 g 的碘化钾在 50 ml 二甲基甲酰胺中的混合物在 115°C 下搅拌 26 小时。将反应混合物冷却至室温，用水稀释并且用乙酸乙酯萃取。用水冲洗有机相，用硫酸钠干燥并使用真空旋转蒸发器浓缩。使用流动相体系 乙酸乙酯/己烷=1:9 在硅胶上对残余物应用色谱法，得到 15.9

g (45 %) 的化合物 B20 (表 6), m. p. 56 °C, MS (C1): 469 (MH⁺)。类似于实施例 13, 将化合物 B20 氧化形成相应的亚砷化合物 132 (表 6), m. p. 56 °C, MS (C1): 485 (MH⁺)。

类似于上述步骤, 使用适宜的苯二胺和适宜的硫醚以及化合物 B21-B30, 随后使用过氧化氢进行氧化的结果是得到了化合物 133-142 (表 6)。

实施例 16: 制备化合物 B31 和 143。



在 30 分钟内, 在 60 °C 下将 13.7 g 的缩水甘油基-(异辛氧基羰基乙基)硫醚逐滴加入 10.9 g 的 3-巯基丙酸异辛基酯, 然后在 60 °C 下再搅拌 1 小时, 得到浅黄色油形式的化合物 B31。MS (C1): 493 (MH⁺)。

类似于实施例 13, 使用过氧化氢氧化化合物 B31, 形成相应的二亚砷化合物 143。MS (C1): 525 (MH⁺)。

实施例 17: 制备化合物 144-160 (表 7)。

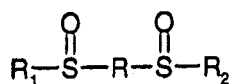


表 7:

化合物	R	R ₁ 和 R ₂	MS (MH ⁺)
144	-CH ₂ -	叔十二烷基	449
145	-CH ₂ -	叔壬基	365
146	-CH ₂ -	-CH ₂ -CO ₂ -异辛基	453
147	-CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -CO ₂ -异辛基	480
148	-(CH ₂) ₂ -	正辛基	351
149	-(CH ₂) ₂ -	正十二烷基	463
150	-(CH ₂) ₂ -	叔十二烷基	463
151	-(CH ₂) ₂ -	叔壬基	379
152	-(CH ₂) ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -CO ₂ -异辛基	495
153	-(CH ₂) ₃ -	-CH ₂ CH ₂ -CO ₂ -异辛基	509
154	-(CH ₂) ₄ -	叔十二烷基	491
155	-(CH ₂) ₆ -	叔十二烷基	519
156	-(CH ₂) ₆ -	-CH ₂ -CO ₂ -异辛基	523
157	-(CH ₂) ₆ -	-CH ₂ CH ₂ -CO ₂ -异辛基	551
158	-(CH ₂) ₈ -	叔十二烷基	547
159		正十二烷基	539
160		叔十二烷基	539

制备化合物 144-160(表 7)的一般步骤: 在 50℃下, 向适宜的双硫醚在乙酸中的悬浮液中逐滴加入 220 mol %的 35 %过氧化氢水溶液。然后在此温度下再搅拌 1-3 小时。有时, 将产物直接从反应溶液中沉淀出来; 否则, 用乙酸乙酯进行萃取并且按常规方式进行加工。

实施例 18: 制备化合物 B32、B33、161 和 162(表 8)。

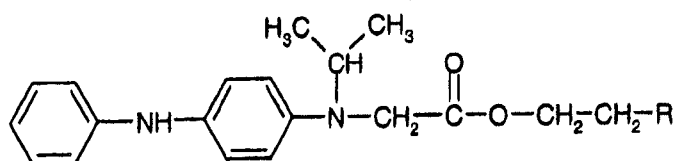


表 8:

化合物	R	MS (MH ⁺)
B32	-S-正十二烷基	513
B33	-S-叔十二烷基	513
161	-S(O)-正十二烷基	529
162	-S(O)-叔十二烷基	529

将 15.4 g 的 N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺、25 g 的溴乙酸 2-正十二烷基硫代乙酯和 47 g 的碳酸钾在 50 ml 二甲基甲酰胺中的混合物在 80 °C 下搅拌 8 小时。使用流动相体系己烷/乙酸乙酯= 1: 1 在硅胶上对反应混合物应用色谱法, 得到 26.4 g (75 %) 的化合物 B32 (表 8), m. p. 51 °C, MS (CI): 513 (MH⁺)。

向 13.2 g 的化合物 B32 (表 8) 在 150 ml 丙酮中的溶液中加入 5 g 的 35 % 过氧化氢水溶液, 并且在 45 °C 下搅拌 8.5 小时。然后将水加入反应混合物。用乙酸乙酯萃取产物。常规加工后得到 12.5 g (92 %) 的化合物 161, 为粘性油。MS (CI): 529 (MH⁺)。

类似于上述步骤, 使用溴乙酸 2-叔十二烷基硫代乙酯代替溴乙酸 2-正十二烷基硫代乙酯并使用化合物 B33, 随后使用过氧化氢进行氧化的结果是得到化合物 162 (表 8)。

实施例 19: 制备化合物 B34、B35、B36、163、164 和 165 (表 9)。

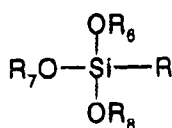


表 9:

化合物	R ₆ 、R ₇ 和 R ₈	R	MS (MH ⁺)
B34	甲基	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -S-正辛基	308
B35	乙基	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -S-正辛基	350
B36	甲基	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -S-叔十二烷基	365
163	甲基	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -S(O)-正辛基	324
164	乙基	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -S(O)-正辛基	366
165	甲基	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -S(O)-叔十二烷基	381

在 0-25℃下, 向 2.47 g 氢氧化钠在 20 ml 己烷中的悬浮液中逐滴加入 9.49 g 的正辛烷硫醇。氢完全放出后, 加入在 20 ml 己烷中的 15 g 的 3-溴丙基-三甲氧基硅烷。将该白色悬浮液在 70℃下搅拌 10 小时。将反应混合物冷却至室温并过滤, 使用真空旋转蒸发器浓缩滤液。在 Kugelrohr 烘箱 (b. p. 110℃/0.1 毫巴) 中蒸馏残余物, 得到 15.6 g (66 %) 化合物 B34 (表 9), 为无色液体, MS (C1): 308 (MH⁺)。

以类似方式使用 3-溴丙基三乙氧基硅烷代替 3-溴丙基-三甲氧基硅烷得到化合物 B35 (表 9)。MS (C1): 350 (MH⁺)。

同样地, 以类似方式使用叔十二烷基硫醇代替正辛烷硫醇得到化合物 B36 (表 9)。MS (C1): 365 (MH⁺)。

类似于实施例 13, 使用过氧化氢氧化化合物 B34、B35 和 B36, 形成相应的亚砷化合物 163、164 和 165。表 9 中给出了测量的分子量。

实施例 20: 制备化合物 B37-B41 和 166-170 (表 10)。

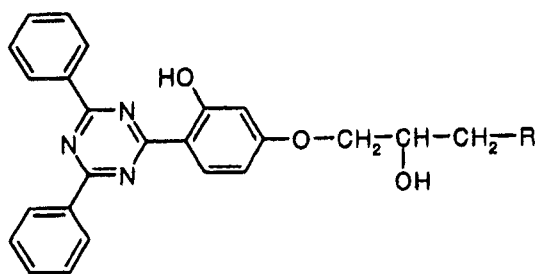
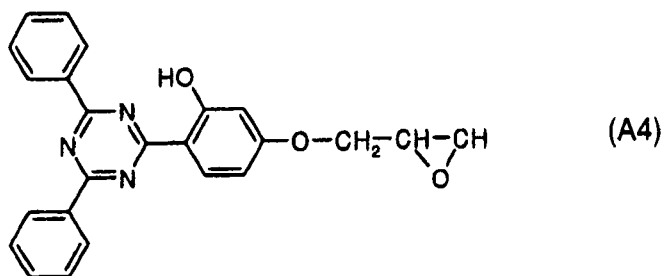


表 10:

化合物	R	MS (MH ⁺)
B37	-S-正十二烷基	600
B38	-S-CH ₂ CH ₂ -CO ₂ -异辛基	615
B39	-S-叔十二烷基	599
B40	-S-正十八烷基	671
B41	-S-正辛基	552
166	-S(O)-正十二烷基	616
167	-S(O)-CH ₂ CH ₂ -CO ₂ -异辛基	631
168	-S(O)-叔十二烷基	615
169	-S(O)-正十八烷基	687
170	-S(O)-正辛基	568

a) 制备式 A4 的环氧化物



在 80℃ 下, 向 200 g 的 2,4-二苯基-6-(2,4-二羟基苯基)-1,3,5-三嗪和 138 g 的无水碳酸钾在 2 升甲苯中的悬浮液中加入 176.6 g 表溴醇。将反应混合物在此温度下再搅拌 14 小时, 然后趁热过滤并随后冷却。滤出沉淀的产物并在干燥箱中干燥, 得到 123 g (53%) 式 A4 的环氧化物, 为淡黄色粉末, m. p. 186℃, MS (Cl): 398 (MH⁺)。

b) 制备硫化物 B37-B41 (表 10)。

将 9.95 g 式 A4 的环氧化物 [根据实施例 20a 制备] 和 6.1 g 的正十二烷基硫醇在 10 ml 二甲基甲酰胺中的溶液在 110℃ 下搅拌 44 小时。冷却反应混合物并用水稀释; 滤出沉淀的产物并干燥残余物, 得到 14.2 g (95

%) 化合物 B37 (表 10), 为黄色粉末, m. p. 80℃, MS (C1): 600 (MH⁺)。

类似于实施例 20b, 使用 2-异辛氧基羰基乙基硫醇、叔十二烷基硫醇、正十八烷基硫醇和正辛基硫醇代替正十二烷基硫醇得到化合物 B38-B41 (表 10)。

c) 制备亚砷 166-170 (表 10)。

在 45℃ 下, 向 4 g 化合物 B37 [根据实施例 20c 制备] 在 10 ml 冰醋酸中的悬浮液中加入 0.45 g 的 35 % 过氧化氢水溶液。然后在此温度下将反应混合物再搅拌 7 小时。加入水后沉淀出产物。滤出沉淀物用水冲洗, 然后在干燥箱中干燥, 得到 3.0 g (76 %) 化合物 166 (表 10), 为黄色粉末, m. p. 99℃, MS (C1): 616 (MH⁺)。

以类似方式, 氧化化合物 B38-B41, 形成亚砷 167-170 (表 10)。

实施例 21: 制备化合物 B42-B45 和 171-174 (表 11)。

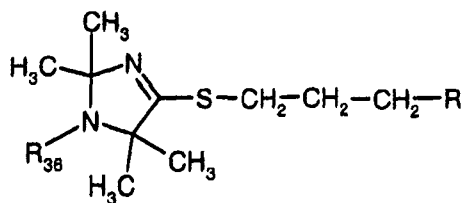


表 11:

化合物	R ₃₆	R	MS (MH ⁺)
B42	H	-S-叔十二烷基	401
B43	H	-S-正十二烷基	401
B44	甲基	-S-叔十二烷基	415
B45	甲基	-S-正十二烷基	415
171	H	-S (0) -叔十二烷基	417
172	H	-S (0) -正十二烷基	417
173	甲基	-S (0) -叔十二烷基	431
174	甲基	-S (0) -正十二烷基	431

a) 制备化合物 B42 和 B43 (表 11)。

在 120℃ 下, 将 27.9 g 的 3-氯丙基-叔十二烷基硫醚 [类似于 U. S. 3

038 944 的实施例 IV 制备]和 15.8 g 的 2, 2, 5, 5-四甲基-2, 5-二氢-3H-咪唑-4-硫酮在 50 ml 甲苯中的溶液搅拌 24 小时。冷却反应混合物, 加入含 4 g 氢氧化钠的 50 ml 的水, 用乙酸乙酯萃取。用水冲洗有机相, 用硫酸钠干燥并使用真空旋转蒸发器浓缩。在 Kugelrohr 烘箱中蒸馏残余物(b. p. 130°C/0.02 巴), 得到 24.5 g (63 %) 化合物 B42 (表 11), 为黄色油, MS (CI): 401 (MH⁺)。

类似于实施例 21a, 使用 3-氯丙基-正十二烷基硫醚代替 3-氯丙基-叔十二烷基硫醚, 得到化合物 B43 (表 11), 为黄色油, MS (CI): 401 (MH⁺)。

b) 制备化合物 B44 和 B45 (表 11)。

将 7.93 g 化合物 B42 [根据实施例 21a 制备]、0.7 g 多聚甲醛和 1 g 甲酸在 12 ml 甲苯和 3 ml 水中的混合物维持在 75°C 下一小时。使用真空旋转蒸发器浓缩反应混合物。使用稀氢氧化钠溶液碱化残余物并用甲苯萃取。用水冲洗有机相, 用硫酸钠干燥并使用真空旋转蒸发器浓缩, 得到 7.9 g (96 %) 化合物 B44 (表 11), 为略带红色的油, MS (CI): 415 (MH⁺)。

类似于实施例 21 b, 使用化合物 B43 [根据实施例 21 a 制备]得到化合物 B45 (表 11), 产率 82 %, 为橙色的油, MS (CI): 415 (MH⁺)。

c) 制备亚砷 171-174 (表 11)。

类似于实施例 13, 使用过氧化氢氧化化合物 B42-B45, 形成相应的亚砷化合物 171-174。表 11 中给出了测量的分子量。

实施例 22: 聚丁二烯的接枝

将列在表 12 上的本发明的接枝剂加入使用 0.2 % Irganox 1520 (RTM) [4, 6-二(辛基硫代甲基)-2-甲基酚]预稳定的聚丁二烯 [低-顺式 BR BUNA CB 529 T (RTM), 来自 Bayer]。实际接枝是通过在 Brabender Plasticorder (160°C, 40 转/分) 中捏合橡胶 15 分钟来完成。然后在热压机中在 90°C 下压塑橡胶 10 分钟, 形成 2 毫米厚的板。在索格利特萃取器中, 用丙酮在室温下萃取这些板。借助于对硫的测定和 ¹H-NMR (CDCl₃) 确定接枝剂加入橡胶的比率。结果列在表 12 中。

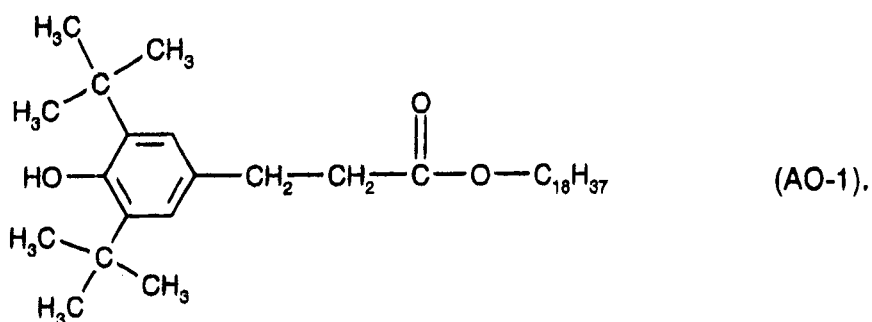
表 12:

实施例	接枝剂	硫加入量 (重量%)	抗氧化剂加入量 (重量%)
22a ^{a)}	—	—	—
22b ^{a)}	1% Irganox 1076 (RTM) ^{c)}	—	—
22c ^{b)}	1% 化合物 101	48	50
22d ^{b)}	1% 化合物 102	38	50
22e ^{b)}	1% 化合物 112	50	
22f ^{b)}	1% 化合物 113	26	
22g ^{b)}	1% 化合物 121	33	
22h ^{b)}	1% 化合物 122	47	
22i ^{b)}	1% 化合物 124	46	
22j ^{b)}	1% 化合物 126		52
22k ^{b)}	1% 化合物 134		42
22l ^{b)}	1% 化合物 162		48

a) 对比实施例。

b) 本发明实施例。

c) Irganox 1076 (RTM) [Ciba Spezialität enchemie AG] 是式 AO-1 的化合物。



对比实施例 22a 清楚地显示, 同样包含硫的碱性稳定剂 Irganox 1520 (RTM) 不发生接枝, 并且完全被丙酮从橡胶中萃取出来。

借助于 a) 炉内老化、b) 在硅油中老化以及 c) DSC 测量来确定用丙酮萃取后的橡胶板的热氧化稳定性。在 70℃ 下在甲苯中进行炉内老化, 将

凝胶的形成作为时间的函数来测量。形成凝胶花的时间越长，则橡胶被稳定得越好。在硅油中的老化是在 140℃ 下进行 30 分钟。然后按重量%计量凝胶含量。在进行 DSC 测量的情况下，测量直到出现放热曲线峰值的时间(分钟)。该时间越长，则橡胶越稳定。结果列在表 13 中。

表 13:

实施例	炉内老化所示天数后的凝胶重量%			硅油内老化，凝胶重量%	直到峰值的分钟数
	1	2	6		
22b ^{a)}	81			94	1.8
22c ^{b)}	0.2	0.2	43	0.17	17.5
22d ^{b)}	0.3	0.3	6	0.24	12.6
22h ^{b)}				0.70	
22i ^{b)}				0.20	

a) 对于脚注 a)、b) 和 c)，参见表 12 结尾处。

表 12 和 13 的结果清楚地显示，本发明的接枝剂不仅用分析法证明对于萃取是稳定的，而且在接枝的状态下发挥出显著的抗氧化作用。

实施例 23: 聚丁二烯的硫化。

在试验中，在混合辊压机中在 60℃ 下将接枝剂(硫化剂)以 2 重量%的浓度加入橡胶[低-顺式 BR BUNA CB 529 T(RTM)，来自 Bayer]。使用那些样品，在 180℃ 下在振动电流计中测量振子处发生的扭矩的变化和作为时间函数的损耗模量 $\tan \delta$ 。扭矩的增大和 $\tan \delta$ 的减小分别显示交联的增加和从可塑状态至弹性状态的变化。另外，在 25℃ 下在甲苯中测定特性粘度。在特性粘度和分子量之间存在直接的关系。特性粘度增大显示分子量增大，因此说明交联增加。结果列在表 14 中。

表 14:

实施例	接枝剂 (硫化剂)	扭矩	$\tan \delta$	特性粘度(mg/g)
23a ^{a)}	—	1.1	0.96	219
23b ^{b)}	2% 化合物 108	1.8	0.65	256
23c ^{b)}	2% 化合物 109	1.3	0.80	248

a) 对比实施例。

b) 本发明实施例。

表 14 的结果显示, 本发明的接枝剂(硫化剂)在所述条件下引发交联。

实施例 24: 聚丁二烯的交联

在试验中, 在混合辊压机中在 60℃下将接枝剂(硫化剂)152(表 7)以 3 重量%的浓度加入橡胶[低-顺式 BR BUNA CB 539 T(RTM), 来自 Bayer]。混入后, 在室温下在甲苯中测量的凝胶含量为 0.20 %。当聚丁二烯样品维持在 200℃下 15 分钟时, 其凝胶含量升至 74 %。这说明凝胶含量的增加是由化合物 152(表 7)所引起的化学交联的结果。