



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101283030 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200680037638. 6

(22) 申请日 2006. 10. 02

(30) 优先权数据

05109439. 9 2005. 10. 11 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 04. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/066953 2006. 10. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02007/042418 EN 2007. 04. 19

(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 M·格斯特 H·-R·迈耶

G·诺布洛克 P·罗塔-格拉佐西

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 吕彩霞 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08K 5/00 (2006. 01)

C08K 5/42 (2006. 01)

C08K 5/372 (2006. 01)

C07C 317/48 (2006. 01)

C07C 323/52 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1379796 A, 2002. 11. 13, 说明书第 1 — 29 页.

US 4124565, 1978. 11. 07, 说明书第 1 — 2 栏、第 5 栏.

US 2002/0006994 A1, 2002. 01. 17, 说明书第 1 — 98 段.

审查员 赵同音

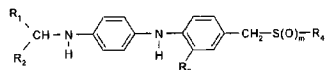
权利要求书 4 页 说明书 29 页

(54) 发明名称

用于硫化高弹体的无污染抗降解剂

(57) 摘要

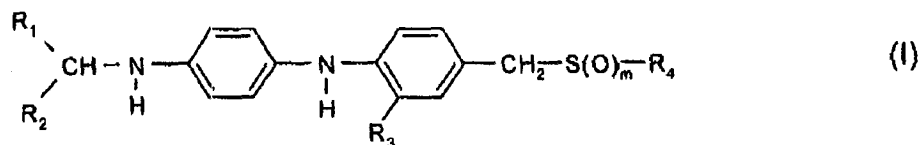
本发明公开一种防止与高弹体接触的基体接触变色并且稳定高弹体以防止氧化、热、动态、光诱导和 / 或臭氧诱导降解的方法, 该方法包括将至少一种式 I 化合物混入高弹体或施加其上,

(I) 其中 R₁ 为

C₁-C₁₂烷基; R₂为 C₁-C₁₂烷基, 或 R₁和 R₂与和其连接的碳原子一起形成未取代的或 C₁-C₄烷基取代的 C₅-C₁₂环烷基环; R₃为氢或 -CH₂-S(O)_m-R₅, R₄和 R₅彼此独立地为未取代或氰基取代的 C₅-C₁₈烷基; C₇-C₉苯基烷基, 未取代的或用卤素、羟基、氰基、或 C₁-C₄烷基取代的苯基或萘基; 苯并噻唑基或 -R₆-CO₂-R₇; R₆为 C₁-C₁₈亚烷基; R₇为 C₁-C₁₈烷基, 而且 m 为 0、1 或 2。本发明还公开了新颖的式 I 化合物, 新的式 I 化合物的混合物及其在高弹体中的组合物。

1. 一种防止与高弹体接触的基体接触变色并且稳定高弹体以防止氧化、热、动态、光诱导和 / 或臭氧诱导降解的方法, 该方法包括将包含下列物质的混合物混入高弹体或施加其上,

a) 至少一种式 I 化合物



其中

R_1 为 C_1 - C_{12} 烷基,

R_2 为 C_1 - C_{12} 烷基, 或 R_1 和 R_2 与和其连接的碳原子一起形成未取代的或 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基环;

R_3 为氢,

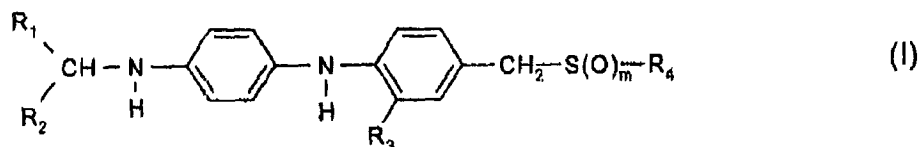
R_4 为未取代或氰基取代的 C_5 - C_{18} 烷基; C_7 - C_9 苯基烷基, 未取代的或用卤素、羟基、氰基、或 C_1 - C_4 烷基取代的苯基或萘基; 苯并噻唑基或 $-\text{R}_6-\text{CO}_2-\text{R}_7$,

R_6 为 C_1 - C_{18} 亚烷基,

R_7 为 C_1 - C_{18} 烷基, 而且

m 为 0、1 或 2, 和

b) 至少一种式 I 化合物



其中

R_1 为 C_1 - C_{12} 烷基;

R_2 为 C_1 - C_{12} 烷基, 或 R_1 和 R_2 与和其连接的碳原子一起形成未取代的或 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基环;

R_3 为 $-\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})_m-\text{R}_5$,

R_4 和 R_5 彼此独立地为未取代或氰基取代的 C_5 - C_{18} 烷基; C_7 - C_9 苯基烷基, 未取代的或用卤素、羟基、氰基、或 C_1 - C_4 烷基取代的苯基或萘基;

苯并噻唑基或 $-\text{R}_6-\text{CO}_2-\text{R}_7$;

R_6 为 C_1 - C_{18} 亚烷基;

R_7 为 C_1 - C_{18} 烷基, 而且

m 为 0、1 或 2。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其中

R_1 为 C_1 - C_8 烷基,

R_2 为 C_1 - C_8 烷基, 或 R_1 和 R_2 与和其连接的碳原子一起形成未取代的或 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_7 环烷基环;

R_4 和 R_5 彼此独立地为未取代或氰基取代的 C_5 - C_{12} 烷基; C_7 - C_9 苯基烷基, 未取代的或用卤素、氰基、或 C_1 - C_4 烷基取代的苯基或萘基; 或 $-\text{R}_6-\text{CO}_2-\text{R}_7$,

R_6 为 C_1-C_{12} 亚烷基,

R_7 为 C_1-C_{12} 烷基, 而且

m 为 0、1 或 2。

3. 如权利要求 1 所述的方法, 其中

R_4 和 R_5 彼此独立地为 C_8-C_{12} 烷基; 苄基、苯基或 $-R_6-CO_2-R_7$,

R_6 为 C_1-C_3 亚烷基,

R_7 为 C_1-C_4 烷基, 而且

m 为 0、1 或 2。

4. 如权利要求 1 所述的方法, 其中

R_1 为 C_3-C_5 烷基,

R_2 为 C_1-C_3 烷基, 或 R_1 和 R_2 与和其连接的碳原子一起形成环己基环;

R_4 和 R_5 彼此独立地为 C_8-C_{12} 烷基; 苄基、苯基或 $-R_6-CO_2-R_7$,

R_6 为 C_1-C_3 亚烷基,

R_7 为 C_1-C_4 烷基, 而且

m 为 0、1 或 2。

5. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述高弹体为天然或合成橡胶或其共混物或由其制备的硫化橡胶。

6. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述高弹体是共轭二烯烃的硫化的聚合物、含卤素聚二烯烃硫化橡胶、聚二烯烃共聚物硫化橡胶或乙烯-丙烯三元共聚物硫化橡胶。

7. 如权利要求 1 所述的方法, 其中式 I 化合物的存在量为基于高弹体重量的 0.01-10%。

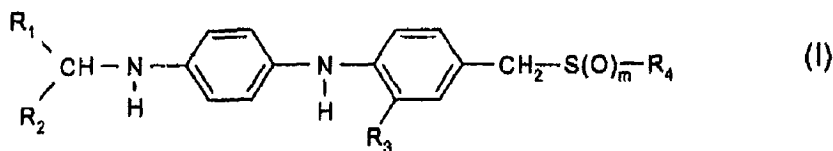
8. 如权利要求 1 所述的方法, 包括加入或施加其它的添加剂。

9. 如权利要求 8 所述的方法, 其中包含一种或多种选自下述的组分作为其它添加剂: 颜料、染料、填料、流平助剂、分散剂、增塑剂、硫化活化剂, 硫化促进剂、硫化剂、电荷控制剂、粘合增进剂、抗氧化剂和光稳定剂。

10. 如权利要求 8 所述的方法, 其中包含下述组分作为其它添加剂: 酚类抗氧化剂、胺类抗氧化剂、有机亚磷酸酯或亚膦酸酯、含硫增效剂和 / 或苯并呋喃酮。

11. 一种混合物, 其包含

a) 至少一种式 I 化合物



其中

R_1 为 C_1-C_{12} 烷基;

R_2 为 C_1-C_{12} 烷基, 或 R_1 和 R_2 与和其连接的碳原子一起形成未取代的或 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基环;

R_3 为氢;

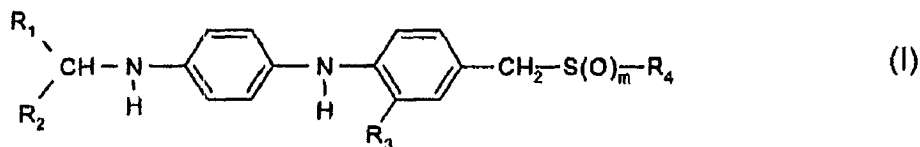
R_4 为未取代或氰基取代的 C_5-C_{18} 烷基 ; C_7-C_9 苯基烷基,未取代的或用卤素、羟基、氰基、或 C_1-C_4 烷基取代的苯基或萘基 ;苯并噻唑基或 $-R_6-CO_2-R_7$;

R_6 为 C_1-C_{18} 亚烷基 ;

R_7 为 C_1-C_{18} 烷基 ;而且

m 为 0、1 或 2 ;和

b) 至少一种式 I 化合物



其中

R_1 为 C_1-C_{12} 烷基 ;

R_2 为 C_1-C_{12} 烷基,或 R_1 和 R_2 与和其连接的碳原子一起形成未取代的或 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基环 ;

R_3 为 $-CH_2-S(O)_m-R_5$,

R_4 和 R_5 彼此独立地为未取代或氰基取代的 C_5-C_{18} 烷基 ; C_7-C_9 苯基烷基,未取代的或用卤素、羟基、氰基、或 C_1-C_4 烷基取代的苯基或萘基 ;

苯并噻唑基或 $-R_6-CO_2-R_7$;

R_6 为 C_1-C_{18} 亚烷基 ;

R_7 为 C_1-C_{18} 烷基,而且

m 为 0、1 或 2。

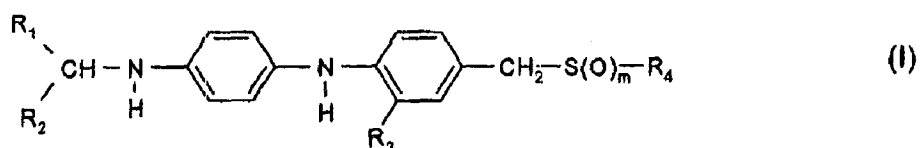
12. 一种组合物,其包含

a) 容易被氧化、热、动态、光诱导和 / 或臭氧诱导降解的高弹体,和

b) 至少一种权利要求 11 所述的混合物作为稳定剂。

13. 如权利要求 12 所述的组合物,其中除组分 (a) 和 (b) 之外,另外包含其它添加剂。

14. 一种式 I 化合物,



其中

R_1 为 C_1-C_{12} 烷基 ;

R_2 为 C_1-C_{12} 烷基,或 R_1 和 R_2 与和其连接的碳原子一起形成未取代的或 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基环 ;

R_3 为 $-CH_2-S(O)_m-R_5$,

R_4 和 R_5 彼此独立地为未取代或氰基取代的 C_5-C_{18} 烷基 ; C_7-C_9 苯基烷基,未取代的或用卤素、羟基、氰基、或 C_1-C_4 烷基取代的苯基或萘基 ;

苯并噻唑基或 $-R_6-CO_2-R_7$;

R_6 为 C_1-C_{18} 亚烷基 ;

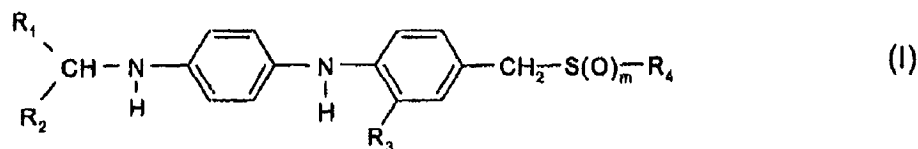
R_7 为 C_1-C_{18} 烷基,而且

m 为 0、1 或 2。

15. 一种组合物,其包含

- a) 容易被氧化、热、动态、光诱导和 / 或臭氧诱导降解的高弹体,和
- b) 至少一种权利要求 14 所述的式 I 化合物作为稳定剂。

16. 一种改进的制备式 I 化合物的方法,



其中

R₁ 为 C₁-C₁₂ 烷基,

R₂ 为 C₁-C₁₂ 烷基,或 R₁ 和 R₂ 与和其连接的碳原子一起形成未取代的或 C₁-C₄ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烷基环;

R₃ 为氢或 -CH₂-S(O)_m-R₅-,

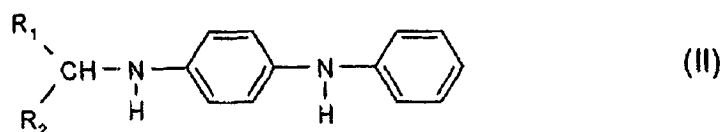
R₄ 和 R₅ 彼此独立地为未取代或氰基取代的 C₅-C₁₈ 烷基;C₇-C₉ 苯基烷基,未取代的或用卤素、羟基、氰基、或 C₁-C₄ 烷基取代的苯基或萘基;苯并噻唑基或 -R₆-CO₂-R₇,

R₆ 为 C₁-C₁₈ 亚烷基,

R₇ 为 C₁-C₁₈ 烷基,而且

m 为 0;

其包括使式 II 化合物



其中

R₁ 为 C₁-C₁₂ 烷基,

R₂ 为 C₁-C₁₂ 烷基,或 R₁ 和 R₂ 与和其连接的碳原子一起形成未取代的或 C₁-C₄ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烷基环;

与甲醛和式 III 和 / 或 IV 的硫醇在溶剂和无机酸存在下反应,

(III) R₄SH R₅SH(IV)

其中

R₄ 和 R₅ 彼此独立地为未取代或氰基取代的 C₅-C₁₈ 烷基;C₇-C₉ 苯基烷基,未取代的或用卤素、羟基、氰基、或 C₁-C₄ 烷基取代的苯基或萘基;

苯并噻唑基或 -R₆-CO₂-R₇,

R₆ 为 C₁-C₁₈ 亚烷基,以及

R₇ 为 C₁-C₁₈ 烷基;

条件是,式 II、III、IV 的化合物不和甲醛等摩尔量使用。

17. 如权利要求 16 所述的方法,其中所述的溶剂为 1,4-二噁烷。

18. 一种可通过如权利要求 16 所述方法获得的产物。

用于硫化高弹体的无污染抗降解剂

[0001] 本发明涉及一种防止与高弹体接触的基体接触变色并且稳定高弹体以防止氧化、热、动力、或光和 / 或臭氧诱导降解的方法, 该方法包括将至少一种对 - 或对 - 和邻 - 硫代甲基取代的二苯胺类型的化合物混入高弹体, 或施加其上。这些化合物多数是新型的。

[0002] 与所有的聚合物相同, 橡胶产物 (硫化橡胶) 容易被氧化、热、动态或光诱导降解。导致二烯烃橡胶硫化橡胶损坏的具体因素是臭氧。臭氧侵蚀碳 - 碳双键, 其中许多仍保留在橡胶 (硫化橡胶) 中, 并且, 通过称为臭氧分解的机理, 导致通常表现为表面裂纹的损坏, 并且使橡胶产物失效。当橡胶产物处于动态应力下所述损害尤其严重。

[0003] 为了防止臭氧损害, 通常将选自对苯二胺类的抗臭氧剂加入硫化橡胶。这些化合物具有非常好的保护作用, 特别是在动态条件下, 但是产生强烈的内在颜色 (变色), 而且, 作为高移动速率的结果, 这些化合物产生严重的接触变色 (污染), 即在直接接触过程中染料转移到其它基体 / 产物中。这意味着现有技术中使用的稳定剂不可用作无炭黑或 “非黑色” 橡胶产物的稳定剂, 而且它们也不适用于包含炭黑并且意欲与淡颜色产物接触的 (黑) 橡胶产物。

[0004] U. S. 4, 124, 565 披露 N, N' - 二取代的对苯二胺在橡胶化合物中用作抗氧化剂和抗臭氧剂。

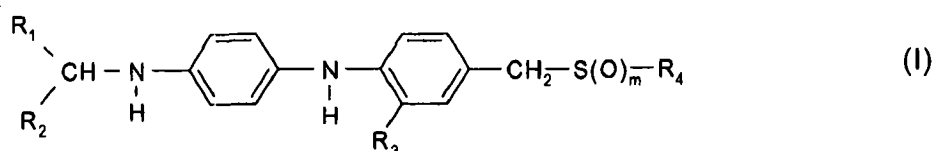
[0005] WO-A-01/29126 披露了包含容易被氧化、热、动态或光 - 和 / 或臭氧诱导降解的高弹体和作为稳定剂的至少一种 S- 取代的 4-(3- 巯基 / 亚硫酰基 -2- 羟丙基氨基) 二苯胺类型化合物的组合物, 以及公开了所述稳定剂用于防止与高弹体接触的基体的接触变色以及作为高弹体抗臭氧剂防止氧化、热、动态或光 - 和 / 或臭氧诱导降解的用途。

[0006] 因此, 仍存在着对能够防止橡胶产物、特别是浅颜色橡胶产物臭氧损害的颜色稳定的稳定剂的需求。同时还存在着对下述稳定剂的需求: 尽管其可能具有内在色彩, 但是不会, 例如因与橡胶链的化学键接而将颜色转移到其它产物。

[0007] 已经发现对 - 或对 - 和邻 - 硫代甲基取代的二苯胺类型的化合物特别适合防止与高弹体接触的基体的接触变色, 同时稳定高弹体以防止氧化、热、动力、或光 - 和 / 或臭氧 - 诱导降解。

[0008] 因此, 本发明提供一种防止与高弹体接触的基体的接触变色并稳定高弹体以防止氧化、热、动力、或光 - 和 / 或臭氧 - 诱导的降解的法, 该方法包括将至少一种式 I 化合物混入高弹体, 或施加其上,

[0009]



[0010] 其中

[0011] R_1 为 C_1 - C_{12} 烷基;

[0012] R_2 为 C_1 - C_{12} 烷基, 或 R_1 和 R_2 与和其连接的碳原子一起形成未取代的或 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基环;

[0013] R_3 为氢或 $-\text{CH}_2-\text{S}(0)_m-\text{R}_5$,

[0014] R_4 和 R_5 彼此独立地为未取代或氰基取代的 C_5-C_{18} 烷基; C_7-C_9 苯基烷基, 未取代的或用卤素、羟基、氰基、或 C_1-C_4 烷基取代的苯基或萘基; 苯并噻唑基或 $-\text{R}_6-\text{CO}_2-\text{R}_7$,

[0015] R_6 为 C_1-C_{18} 亚烷基;

[0016] R_7 为 C_1-C_{18} 烷基, 而且

[0017] m 为 0、1 或 2。

[0018] 具有最多 18 个碳原子的烷基为支化或未支化基团, 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、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、1,1,3,6,6-五甲基-4-庚基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基或十八烷基。

[0019] 未取代的或用 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基环为例如、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环十二烷基、4-甲基环己基、4-乙基环己基、4-丙基环己基、4-正丁基环己基、4-叔丁基环己基、2,4-二甲基环庚基或 3,4-二甲基环己基。环己基为优选。

[0020] 氰基取代的 C_5-C_{18} 烷基为支化或未支化基团, 其优选包含 1-3 个, 特别是 1 或 2 个取代基, 具体为, 例如 5-氰基戊基、4-氰基戊基、3-氰基戊基、2-氰基戊基、6-氰基己基、5-氰基己基、4-氰基己基、3-氰基己基、2-氰基己基、7-氰基庚基、8-氰基辛基、9-氰基壬基、10-氰基癸基、11-氰基十一烷基或 12-氰基十二烷基。

[0021] C_7-C_9 苯基烷基为, 例如苄基、 α -甲基苄基、 α , α -二甲基苄基或 2-苯基乙基。

[0022] 未取代或用卤素、羟基、氰基或 C_1-C_4 烷基取代的苯基或萘基(其优选包含 1-3 个, 特别是 1 或 2 个取代基)为, 例如邻-、间-、或对-甲基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2-甲基-6-乙基苯基、4-叔丁基苯基、2-乙基苯基、2,6-二乙基苯基、邻-、间-或对-氯苯基、邻-、间-或对-氰基苯基; 或邻-、间-或对-羟基苯基、2-甲基萘基、1-甲基萘基、4-甲基萘基、6-甲基萘基、4-氯萘基、6-氯萘基或 6-氰基萘基。

[0023] 卤素取代基便利地为氯、溴或碘。氯为优选。

[0024] C_1-C_{18} 亚烷基为支化或未支化基团, 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、十八亚甲基、1-甲基亚乙基 2-甲基亚丙基或 1-甲基亚甲基。

[0025] 令人感兴趣的方法包括式 I 化合物, 其中

[0026] R_1 为 C_1-C_8 烷基,

[0027] R_2 为 C_1-C_8 烷基, 或 R_1 和 R_2 与和其连接的碳原子一起形成未取代的或 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_7 环烷基环;

[0028] R_3 为氢或 $-\text{CH}_2-\text{S}(0)_m-\text{R}_5$,

[0029] R_4 和 R_5 彼此独立地为未取代或氰基取代的 C_5-C_{12} 烷基; C_7-C_9 苯基烷基, 未取代的或用卤素、氰基、或 C_1-C_4 烷基取代的苯基或萘基; 或

[0030] $-\text{R}_6-\text{CO}_2-\text{R}_7$,

[0031] R_6 为 C_1-C_{12} 亚烷基,

- [0032] R_7 为 C_1 - C_{12} 烷基, 而且
- [0033] m 为 0、1 或 2。
- [0034] 优选的方法包含式 I 化合物, 其中
- [0035] R_3 为氢或 $-\text{CH}_2-\text{S}(O)_m-R_5$,
- [0036] R_4 和 R_5 彼此独立地为 C_8 - C_{12} 烷基; 苄基、苯基或 $-R_6-\text{CO}_2-R_7$,
- [0037] R_6 为 C_1 - C_3 亚烷基,
- [0038] R_7 为 C_1 - C_4 烷基, 而且
- [0039] m 为 0、1 或 2。
- [0040] 还优选一种包含式 I 化合物的方法, 其中
- [0041] R_1 为 C_3 - C_5 烷基,
- [0042] R_2 为 C_1 - C_3 烷基, 或 R_1 和 R_2 与和其连接的碳原子一起形成环己基环;
- [0043] R_3 为氢或 $-\text{CH}_2-\text{S}(O)_m-R_5$,
- [0044] R_4 和 R_5 彼此独立地为 C_8 - C_{12} 烷基; 苄基、苯基或 $-R_6-\text{CO}_2-R_7$,
- [0045] R_6 为 C_1 - C_3 亚烷基,
- [0046] R_7 为 C_1 - C_4 烷基, 而且
- [0047] m 为 0、1 或 2。
- [0048] 式 I 化合物适用于稳定高弹体以防止氧化、热、动态或光 - 和 / 或臭氧 - 诱导降解并且防止与高弹体接触的基体发生接触变色。
- [0049] 橡胶 (高弹体) 应理解为指大分子材料, 其在室温小负载下显著变形后迅速恢复到接近其原始形状的状态。参见下述文献: Hans-Georg Elias, "An Introduction to Polymer Science", Section 12. "Elastomers", pp. 388-393, 1997, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany 或 "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, fifth, completely revised edition, Volume A 23", pp. 221-440 (1993)。
- [0050] 可存在于本发明方法的橡胶实例为如下材料:
- [0051] 1. 共轭二烯烃聚合物, 例如聚丁二烯或聚异戊二烯。
- [0052] 2. 单和二烯烃彼此之间或与其它乙烯基单体的共聚物, 例如丙烯 - 异丁烯共聚物、丙烯 - 丁二烯共聚物、异丁烯 - 异戊二烯共聚物、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、丙烯腈 - 丁二烯共聚物, 以及乙烯与丙烯和二烯烃如己二烯、二环戊二烯或亚乙基降冰片烯的三元共聚物。
- [0053] 3. 苯乙烯或 α - 甲基苯乙烯与二烯烃或丙烯酸衍生物的共聚物, 例如苯乙烯 - 丁二烯、苯乙烯 - 丁二烯 - 异戊二烯、苯乙烯 - 丁二烯 - 丙烯酸烷基酯和苯乙烯 - 丁二烯 - 甲基丙烯酸烷基酯; 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 - 苯乙烯和苯乙烯 - 乙烯丁烯 - 苯乙烯。
- [0054] 4. 含卤素的聚合物, 例如聚氯丁二烯、氯化橡胶、氯化或溴化的异丁烯 - 异戊二烯共聚物 (卤代丁基橡胶)、异丁烯和对甲基苯乙烯卤代的共聚物。
- [0055] 5. 天然橡胶。
- [0056] 6. 天然或合成橡胶的水性乳液, 例如天然橡胶胶乳或羧化苯乙烯 - 丁二烯共聚物胶乳。

[0057] 特别令人感兴趣的高弹体是天然或合成橡胶或其共混物或由其制备的硫化橡胶。

[0058] 优选地,所述橡胶组分基于高度不饱和橡胶如,例如,天然橡胶和 / 或苯乙烯-丁二烯橡胶和 / 或丁二烯橡胶。本发明实践中可采用的高度不饱和聚合物的代表为二烯烃橡胶。这样的橡胶通常具有约 20- 约 450 的碘价,但是具有更高或更低碘价(例如 50-100)的高度不饱和橡胶也可以使用。可以使用的二烯烃橡胶的代表为基于共轭二烯的聚合物如,例如,1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯等,以及此类共轭二烯烃与单体如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙炔的共聚物,例如乙烯基乙炔、丙烯腈、甲基丙烯酸酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、乙酸乙烯酯等。优选的高度不饱和橡胶包括天然橡胶、顺式-聚异戊二烯、聚丁二烯、聚(苯乙烯-丁二烯)、苯乙烯-异戊二烯共聚物、异戊二烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元聚合物、聚氯丁二烯、氯-异丁烯-异戊二烯、腈-氯丁二烯、苯乙烯-氯丁二烯和聚(丙烯腈-丁二烯)。此外,两种或多种高度不饱和橡胶与具有较低不饱和度的高弹体如 EPDM、EPR、丁基或卤代丁基橡胶的混合物也在本发明的考虑之内。

[0059] 要保护的高弹体优选是硫化的高弹体。特别优选的是共轭二烯烃的硫化的聚合物、含卤素的聚二烯烃硫化橡胶、聚二烯烃共聚物硫化橡胶,特别是苯乙烯-丁二烯共聚物硫化橡胶,或乙烯-丙烯三元共聚物硫化橡胶。

[0060] 式 I 化合物以下述量有效地添加到要稳定的高弹体中:基于要稳定的高弹体重量的 0.01-10%,例如 0.1-5%,优选 0.5-3.0%。

[0061] 除式 I 化合物之外,本发明方法可包含其它添加剂,如下述各类:

[0062] 1. 抗氧化剂

[0063] 1.1. 烷基化一元酚,例如 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚、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)-4,6-二甲基-苯酚、2,6-二十八烷基-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,侧链为直链或支化的壬基苯酚,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)苯酚和它们的混合物。

[0064] 1.2. 烷基硫甲基苯酚,例如,2,4-二辛基硫甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛基硫甲基-6-甲基苯酚、2,4-二辛基硫甲基-6-乙基苯酚、2,6-二-十二烷基硫甲基-4-壬基苯酚、2,4-十二烷基硫甲基-6-甲基苯酚、2-(α , α -二甲基苄基)-4,6-二辛基硫甲基苯酚。

[0065] 1.3. 对苯二酚和烷基化的对苯二酚,例如 2,6-二叔丁基-4-甲氧基-苯酚、2,5-二-叔丁基对苯二酚、2,5-二-叔戊基对苯二酚、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、2,6-二-叔丁基对苯二酚、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。

[0066] 1.4. 生育酚,例如 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚和它们的混合物(维生素 E)。

[0067] 1.5. 羟基化的硫代二苯基醚,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-羟基苯基)二硫化物。

[0068] 1.6. 亚烷基二或多酚,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-甲基苯基)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-甲基苯基)丁烷、1,1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正-十二烷基巯基丁烷、乙二醇二[3,3-二(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯]、二(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苯基)二环戊二烯、二[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二甲酸酯、1,1-二-(3,5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷、2,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-二-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正-十二烷基巯基丁烷、1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷、对甲酚与二环戊二烯的丁基化反应产物。

[0069] 1.7. 0-、N-和S-苄基化合物,例如 3,5,3',5'-四-叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚、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-羟基苄基巯基乙酸酯。

[0070] 1.8. 羟基苄基化的丙二酸酯,例如二-十八烷基-2,2-二(3,5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸酯、二-十八烷基-2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸酯、二-十二烷基巯基乙基-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)苯基]-2,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯。

[0071] 1.9. 芳族羟基苄基化合物,例如 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基-苄基)-2,4,6-三甲基苯、1,4-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚。

[0072] 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-苯胺)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺)-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(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。

[0073] 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、二-十八烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯、二-十八烷基-5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸单乙基酯的钙盐。

[0074] 1.12. 酰氨基酚,例如 4-羟基月桂酰苯胺(lauranilide)、4-羟基硬脂酰苯胺、N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸辛酯。

[0075] 1.13. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与单-或多元醇的酯类,所述醇为例如甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、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、二乙二醇(evelinlene glycol)、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一醇、3-硫杂十五醇、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。

[0076] 1.14. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与与单-或多元醇的酯类,所述醇为例如甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、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)草酰胺、3-硫杂十一醇、3-硫杂十五醇、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-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷。

[0077] 1.15. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与单-或多元醇的酯类,所述醇为例如甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、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)草酰胺、3-硫杂十一醇、3-硫杂十五醇、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。

[0078] 1.16. 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸与单-或多元醇的酯类,所述醇为例如甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、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)草酰胺、3-硫杂十一醇、3-硫杂十五醇、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。

[0079] 1.17. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺,例如N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二酰胺、N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基丙酰基)三亚甲基二酰胺、N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)酰肼、N,N'-二[2-(3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酰氧基)乙基]草酰胺。

[0080] 1.18. 抗坏血酸(维生素C)

[0081] 1.19. 胺类(aminic)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(1,4-二甲基苯基)-对苯二胺、N,N'-二(1-乙基-3-甲基苯基)-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-(对甲苯氨磺酰基)二苯基胺、N,N'-二甲基-N,N'-二-仲丁基-对苯二胺、二苯基胺、N-烯丙基二苯基胺、4-异丙氧基二苯基胺、N-苯基-1-萘基胺、N-(4-叔辛基苯基)-1-萘基胺、N-苯基-2-萘基胺,辛基化的二苯胺,例如对,对'-二-叔辛基二苯基胺、4-正丁基氨基苯酚、4-丁酰基氨基苯酚、4-壬酰基氨基苯酚、4-十二酰基氨基苯酚、4-十八酰基氨基苯酚、二(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二-叔丁基-4-二-甲氨基甲酚、2,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基

甲烷、N, N, N', N' - 四甲基 -4, 4' - 二氨基二苯基甲烷、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) 双胍、二 [4-(1', 3' - 二甲基丁基) 苯基] 胺、叔辛基化的 N- 苯基 -1- 萘基胺、一 - 和二烷基化的叔丁基 / 叔辛基二苯胺的混合物、一 - 和二烷基化的壬基二苯胺的混合物、一 - 和二烷基化的十二烷基二苯胺的混合物、一 - 和二烷基化的异丙基 / 异己基二苯胺的混合物、一 - 和二烷基化的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、酚噻嗪、一 - 和二烷基化的叔丁基 / 叔辛基酚噻嗪混合物、一 - 和二烷基化的叔辛基酚噻嗪混合物、N- 烯丙基吩噻嗪、N, N, N', N' - 四苯基 -1, 4- 二氨基丁 -2- 烯。

[0082] 1. 20. 喹啉衍生物, 例如聚合的 2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉、6- 乙氧基 -2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉。

[0083] 2. UV 吸收剂和光稳定剂

[0084] 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- 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' - 叔丁基 -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] -2H- 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。

[0085] 2. 2. 2- 羟基二苯甲酮, 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' - 三羟基和 2' - 羟基 -4, 4' - 二甲氧基衍生物。

[0086] 2. 3. 取代的和未取代的苯甲酸的酯类, 例如水杨酸 4- 叔丁基苯基酯、水杨酸苯基酯、水杨酸辛基苯基酯、二苯甲酰间苯二酚、二 (4- 叔丁基苯甲酰) 间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、3, 5- 二叔丁基 -4- 羟基苯甲酸 -2, 4- 二 - 叔丁基苯基酯、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 - 叔丁基苯基酯。

[0087] 2. 4. 丙烯酸酯, 例如 α - 氰基 - β, β - 二苯基丙烯酸乙酯、α - 氰基 - β, β - 二苯基丙烯酸异辛酯、α - 甲氧甲酰基肉桂酸甲酯、α - 氰基 - β - 甲基 - 对甲氧基肉桂酸甲

酯、 α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸丁酯、 α -甲氧甲酰基-对甲氧基肉桂酸甲酯和N-(β -甲氧甲酰基- β -氰基乙烯基)-2-甲基吡啶。

[0088] 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]的镍配合物,例如1:1或1:2配合物,具有或不具有附加配体如正丁胺、三乙醇胺或N-环己基二乙醇胺、二丁基二硫代氨基甲酸镍,单烷基酯,例如4-羟基-3,5-二-叔丁基苄基膦酸的甲基或乙基酯的镍盐,酮肟,例如2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮肟的镍配合物,具有或不具有附加配体的1-苯基-4-月桂酰基-5-羟基吡啶的镍配合物。

[0089] 2.6. 空间位阻胺,例如二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)琥珀酸酯、二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯、1-(2-羟基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶与琥珀酸的缩合物、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线型或环状缩合物、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氨基三乙酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、1,1'-(1,2-乙二亚甲基)-二(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)、4-苯甲酰-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-正辛基-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)六亚甲基二胺与4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线型或环状缩合物、2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪与1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物、2-氯-4,6-二-(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪与1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物、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-与4-十八烷氧基-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)六亚甲基二胺与4-环己氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物、1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶(CAS登记号[136504-96-6])的缩合物、1,6-己二胺与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及N,N-二丁基胺与4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶(CAS登记号[192268-64-7])的缩合物、N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-正十二烷基琥珀酰胺、N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-正十二烷基琥珀酰胺、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]癸烷与表氯醇的反应产物、1,1-二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶氧基羰基)-2-(4-甲氧基苄基)乙烯、N,N'-二-甲酰基-N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺、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 -烯烃共聚物与2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶或1,2,2,6,6-五甲基-4-胺基哌啶的反应产物、2,4-二[N-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-N-丁基氨基]-6-(2-羟基乙基)氨基-1,3,5-三嗪、1-(2-羟基-2-甲

基丙氧基)-4-十八酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶,5-(2-乙基己酰基)氧甲基-3,3,5-三甲基-2-吗啉酮、Sanduvor(Clariant;CAS 登记号 106917-31-1)、5-(2-乙基己酰基)氧甲基-3,3,5-三甲基-2-吗啉酮、2,4-二[(1-环己氧基-2,2,6,6-哌啶-4-基)丁基氨基]-6-氯-s-三嗪与N,N'-二(3-氨基丙基)乙二胺)的反应产物、1,3,5-三(N-环己基-N-(2,2,6,6-四甲基哌啶-3-酮-4-基)氨基)-s-三嗪、1,3,5-三(N-环己基-N-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-3-酮-4-基)氨基)-s-三嗪。

[0090] 2.7. 草酰胺,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'-十二烷氧基-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-2-取代的-N,N'-草酰二苯胺的混合物和邻-和对-乙氧基-2-取代的-N,N'-草酰二苯胺的混合物。

[0091] 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)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-二(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、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)-1,3,5-三嗪、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)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、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)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪、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)-1,3,5-三嗪。

[0092] 3. 金属去活化剂,例如 N,N'-二苯基草酰胺、N-水杨醛基-N'-水杨酰基肼、N,N'-二(水杨酰基)肼、N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰)肼、3-水杨酰基氨基-1,2,4-三唑、二(亚苄基)草酰二酰肼、N,N'-草酰二苯胺、间苯二酰基二酰肼、癸二酰二苯基二酰肼、N,N'-二乙酰基己二酰二酰肼、N,N'-二(水杨酰基)草酰基二酰肼、N,N'-二(水杨酰基)硫代丙酰基二酰肼。

[0093] 4. 亚磷酸酯和亚膦酸酯,例如三苯基亚磷酸酯、二苯基烷基亚磷酸酯、苯基二烷基亚膦酸酯、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、二硬脂基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-枯基苯基)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

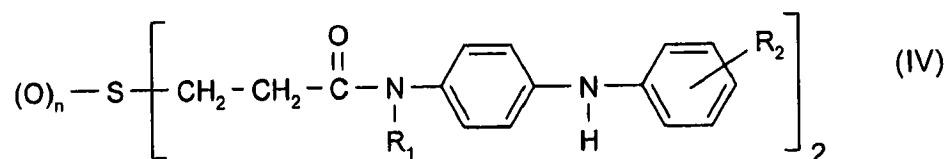
(叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂基山梨糖醇三亚磷酸酯、四(2,4-二-叔丁基苯基)-4,4'-二亚苯基二亚磷酸酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四-叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧磷杂八环(dioxaphosphocin)、二(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯、6-氟-2,4,8,10-四-叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧磷杂八环、2,2',2''-次氮基-[三乙基三(3,3',5,5'-四-叔丁基-1,1'-二苯基-2,2'-二基)亚磷酸酯]、2-乙基己基(3,3',5,5'-四-叔丁基-1,1'-二苯基-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-dioxaphosphirane。

[0094] 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-二-十四烷基羟胺、N,N-二-十六烷基羟胺、N,N-二-十八烷基羟胺、N-十六烷基-N-十八烷基羟胺、N-十七烷基-N-十八烷基羟胺、由氢化牛油脂肪胺衍生的 N,N-二烷基羟胺。

[0095] 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、由衍生自氢化牛油脂肪胺的 N,N-二烷基羟胺衍生的硝酮。

[0096] 7. 含硫增效化合物,例如硫代二丙酸二月桂酯或硫代二丙酸二硬脂酸酯或式 IV 化合物,

[0097]



[0098] 其中

[0099] R_1 为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、环己基、苯基或苄基,

[0100] R_2 为氢或 C_1 - C_4 烷基,而且

[0101] n 为数字 0、1 或 2。

[0102] 8. 过氧化物清除剂,例如 β -硫代二丙酸的酯,例如月桂基、硬脂基、十四烷基或十三烷基酯,巯基苯并咪唑或 2-巯基-苯并咪唑的锌盐、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二(十八烷基)二硫化物、季戊四醇-四(β -十二烷基巯基)丙酸酯。

[0103] 9. 碱性辅助稳定剂,例如三聚氰胺、聚乙烯吡咯烷酮、二氰胺、三烯丙基氰脲酸酯、脲衍生物、胍衍生物、胺、聚酰胺、聚氨酯、高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐,例如硬脂酸钙、硬脂酸锌、山萘酸镁、硬脂酸镁、蓖麻醇酸钠、和棕榈酸钾、邻苯二酚锑或邻苯二酚锌。

[0104] 10. 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、金属氧化物和氢氧化物、炭黑、石墨、木粉和其它天然产物的粉或纤维、合成纤维。

[0105] 11. 其它添加剂,例如增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变添加剂、催化剂、流动控制剂、荧光增白剂、阻燃剂、抗静电剂和发泡剂。

[0106] 12. 苯并呋喃酮和吡啶满酮,例如 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-4316611;DE-A-4316622;

DE-A-4316876 ;EP-A-0589839 ;EP-A-0591102 或 EP-A-1291384 公开的那些,或 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-硬脂酰氧基乙氧基)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-酮或 3-(2-乙酰基(actyl)-5-异辛基苯基)-5-异辛基苯并呋喃-2-酮。

[0107] 本发明的优选方法包含一种或多种选自下述的组分作为其它添加剂:颜料,染料,填料,流平助剂,分散剂,增塑剂,硫化活化剂,硫化促进剂,硫化剂,电荷控制剂,粘合增进剂,光稳定剂或抗氧化剂如酚类抗氧化剂(列表内的第 1.1-1.18 项)或胺类抗氧化剂(列表内的第 1.19 项),有机亚磷酸酯或亚膦酸酯(列表内的第 4 项),含硫增效剂(列表内的第 7 项)和/或苯并呋喃酮(列表内的第 12 项)。

[0108] 这些其它添加剂的添加浓度实例为基于要稳定的高弹体重量的 0.01-10%。

[0109] 式 I 化合物以及,如果期望的话,其它添加剂在硫化之前一步或多步混入橡胶,例如在具有撞锤的密闭式混合机(Banbury)的混合过程中,在混合辊或混合挤出机中。当加入橡胶时,式 I 化合物和,如果期望的话,其它添加剂还可以例如包含浓度为 2.5-25 重量%的这些组分的母炼胶形式加入。

[0110] 式 I 化合物和,如果期望的话,其它添加剂还可以在合成高弹体生产过程中或在交联前的化合过程中加入,它们还可以包含其它的组分,例如作为填料的炭黑和/或增量油。

[0111] 在加工条件下(混合、硫化等),式 I 化合物与聚合物链部分地化学链接。式 I 化合物是抗提取的,即在基体置于强烈的提取后它们连续提供良好的保护作用。式 I 化合物通过迁移或提取由高弹体的损失是极其低的。

[0112] 用式 I 化合物稳定的高弹体还显示出显著改善且期望的光泽。这意味着,在暴露于臭氧之后,依照本发明稳定的高弹体的表面光泽显著优于未稳定的高弹体或依照现有技术稳定的高弹体。

[0113] 式 I 化合物和,如果期望的话,其它添加剂在混入要稳定的高弹体时可以纯形式或蜡、油或聚合物中的胶囊形式加入。

[0114] 式 I 化合物和,如果期望的话,其它添加剂还可以喷到要稳定的高弹体上。它们能够稀释其它添加剂(例如,上述传统添加剂)或它们的熔体,因此它们也可以与这些添加剂一起喷到要稳定的高弹体上。

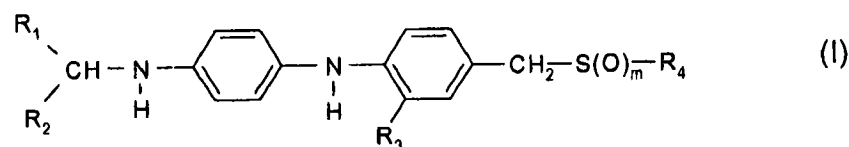
[0115] 所获得的稳定的高弹体可以各种形式应用,例如带、模塑组合物、型材、运输带或轮胎。

[0116] 其中特别令人感兴趣的也是新的式 I 化合物混合物,在其中的一种式 I 化合物中, R_3 为氢或 C_1-C_{12} 烷基;而其它式 I 化合物中, R_3 为 $-CH_2-S(O)_m-R_5$,其中 m 为 0,1 或 2; R_5 为未取代的或氰基取代的 C_5-C_{18} -烷基; C_7-C_9 苯基烷基,未取代的或用卤素、羟基、氰基或 C_1-C_4 烷基取代的苯基;或 $-R_6-CO_2-R_7$; R_6 为 C_1-C_{18} 亚烷基; R_7 为 C_1-C_{18} 烷基。

[0117] 因此,本发明涉及一种混合物,其包含

[0118] a) 至少一种式 I 化合物

[0119]



[0120] 其中

[0121] R_1 为 C_1 - C_{12} 烷基；

[0122] R_2 为 C_1 - C_{12} 烷基, 或 R_1 和 R_2 与和其连接的碳原子一起形成未取代的或 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基环；

[0123] R_3 为氢；

[0124] R_4 为未取代或氰基取代的 C_5 - C_{18} 烷基； C_7 - C_9 苯基烷基, 未取代的或用卤素、羟基、氰基、或 C_1 - C_4 烷基取代的苯基或萘基；苯并噻唑基或 $-R_6-\text{CO}_2-R_7$ ；

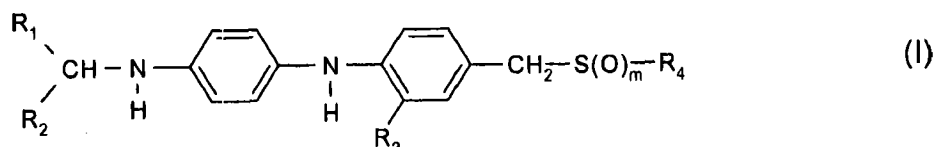
[0125] R_6 为 C_1 - C_{18} 亚烷基；

[0126] R_7 为 C_1 - C_{18} 烷基, 而且

[0127] m 为 0、1 或 2；和

[0128] b) 至少一种式 I 化合物

[0129]



[0130] 其中

[0131] R_1 为 C_1 - C_{12} 烷基；

[0132] R_2 为 C_1 - C_{12} 烷基, 或 R_1 和 R_2 与和其连接的碳原子一起形成未取代的或 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基环；

[0133] R_3 为 $-\text{CH}_2-\text{S(O)}_m-R_5$ ；

[0134] R_4 和 R_5 彼此独立地为未取代或氰基取代的 C_5 - C_{18} 烷基； C_7 - C_9 苯基烷基, 未取代的或用卤素、羟基、氰基、或 C_1 - C_4 烷基取代的苯基或萘基；苯并噻唑基或 $-R_6-\text{CO}_2-R_7$ ；

[0135] R_6 为 C_1 - C_{18} 亚烷基；

[0136] R_7 为 C_1 - C_{18} 烷基, 而且

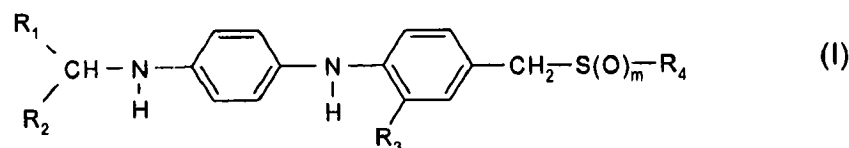
[0137] m 为 0、1 或 2。

[0138] 对混合物优选的基团与所述方法中的那些相同。

[0139] 其中特别令人感兴趣的是一种混合物, 其包含

[0140] a) 至少一种式 I 化合物

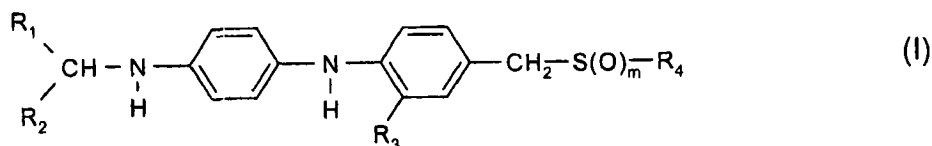
[0141]



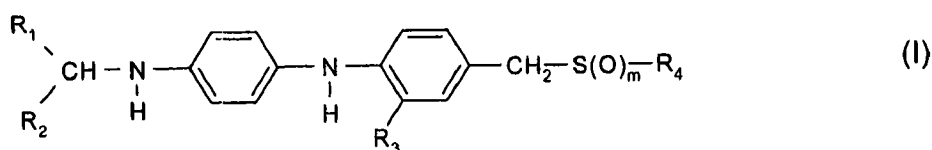
[0142] 其中

[0143] R_1 为 C_3 - C_5 烷基；

- [0144] R_2 为 C_1-C_3 烷基, 或 R_1 和 R_2 与和其连接的碳原子一起形成环己基环 ;
 [0145] R_3 为氢 ;
 [0146] R_4 为 C_8-C_{18} 烷基、苄基、苯基或 $-R_6-CO_2-R_7$;
 [0147] R_6 为 C_1-C_3 亚烷基 ;
 [0148] R_7 为 C_1-C_4 烷基, 而且
 [0149] m 为 0、1 或 2 ; 和
 [0150] b) 至少一种式 I 化合物
 [0151]

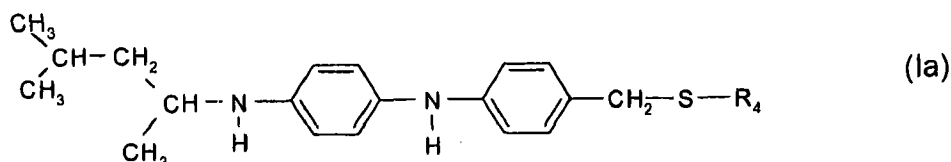


- [0152] 其中
 [0153] R_1 为 C_3-C_5 烷基 ;
 [0154] R_2 为 C_1-C_3 烷基, 或 R_1 和 R_2 与和其连接的碳原子一起形成环己基环 ;
 [0155] R_3 为 $-CH_2-S(O)_m-R_5$,
 [0156] R_4 和 R_5 彼此独立地为 C_8-C_{12} 烷基、苄基、苯基或 $-R_6-CO_2-R_7$;
 [0157] R_6 为 C_1-C_3 亚烷基 ;
 [0158] R_7 为 C_1-C_4 烷基, 而且
 [0159] m 为 0、1 或 2。
 [0160] 本发明还提供一种组合物, 其包含
 [0161] a) 容易被氧化、热、动态、光诱导和 / 或臭氧诱导降解的高弹体, 和
 [0162] b) 至少一种如上概述的新型式 I 化合物的混合物作为稳定剂。
 [0163] 优选的高弹体与对所述新方法优选的高弹体相同。除组分 (a) 和 (b) 之外, 所述新组合物可包含其它添加剂。优选的其它添加剂与关于新方法所述的相同。
 [0164] 多数式 I 化合物是新型的。因此, 本发明的另一种实施方案是式 I 化合物,
 [0165]



- [0166] 其中
 [0167] R_1 为 C_1-C_{12} 烷基 ;
 [0168] R_2 为 C_1-C_{12} 烷基, 或 R_1 和 R_2 与和其连接的碳原子一起形成未取代的或用 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基环 ;
 [0169] R_3 为氢或 $-CH_2-S(O)_m-R_5$,
 [0170] R_4 和 R_5 彼此独立地为未取代的或用氰基取代的 C_5-C_{18} 烷基 ; C_7-C_9 苯基烷基, 未取代或用卤素、羟基、氰基或 C_1-C_4 烷基取代的苯基或萘基 ; 苯并噻唑基或 $-R_6-CO_2-R_7$;
 [0171] R_6 为 C_1-C_{18} 亚烷基 ;
 [0172] R_7 为 C_1-C_{18} 烷基, 而且
 [0173] m 为 0、1 或 2 ; 条件是排除其中 R_4 为 C_8 烷基、 C_{12} 烷基或苯基的式 Ia 化合物。

[0174]

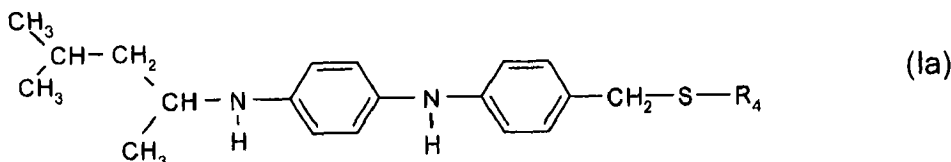


[0175] 所述排除将 U. S. 4, 124, 565 中明确公开的三种化合物排除在外。

[0176] 其中特别令人感兴趣的是新型式 I 化合物, 其中

[0177] R₁ 为 C₃-C₅ 烷基,[0178] R₂ 为 C₁-C₃ 烷基, 或 R₁ 和 R₂ 与和其连接的碳原子一起形成环己基环,[0179] R₃ 为氢或 -CH₂-S(O)_m-R₅,[0180] R₄ 和 R₅ 彼此独立地为 C₈-C₁₂ 烷基、苄基、苯基或 -R₆-CO₂-R₇,[0181] R₆ 为 C₁-C₃ 亚烷基[0182] R₇ 为 C₁-C₄ 烷基, 而且[0183] m 为 0、1 或 2; 条件是排除其中 R₄ 为 C₈ 烷基、C₁₂ 烷基或苯基的式 Ia 化合物,

[0184]



[0185] 本发明还提供一种组合物, 其包含

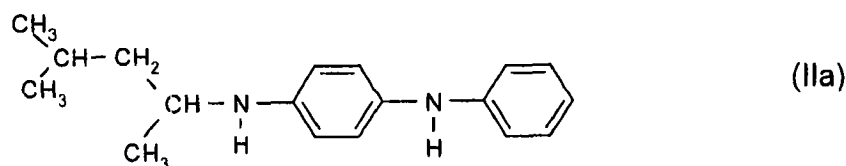
[0186] a) 容易被氧化、热、动态、光诱导和 / 或臭氧诱导降解的高弹体, 和

[0187] b) 至少一种如上概述的新型式 I 化合物作为稳定剂。

[0188] 优选的高弹体与对所述新方法优选的高弹体相同。除组分 (a) 和 (b) 之外, 所述新组合物可包含其它添加剂。优选的其它添加剂与关于新方法所述的相同。

[0189] m 为 0 的式 I 化合物的制备可, 例如依照与 U. S. 4, 124, 565 实施例 1 公开类似的程序进行制备, 其包括式 IIa 化合物

[0190]



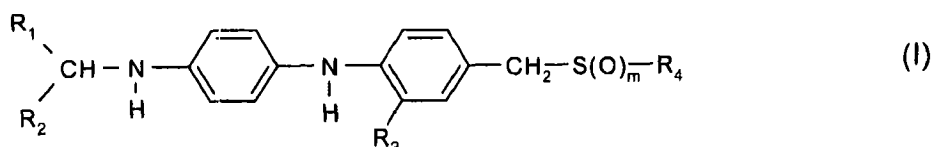
[0191] 与福尔马林和正十二烷基硫醇在乙醇和盐酸存在下反应。

[0192] 我们发现该程序具有下述缺点: 产物收率不是很高, 而且产物包含 32% (GLC) 的起始材料 [式 IIa 化合物] 和超过 6% 的未反应的正十二烷基硫醇 (GLC) [另外参见本申请实验部分的实施例 6b]。

[0193] 我们惊奇地发现, 当 m 为 0 时, 通过使用另外的起始化合物摩尔比和 / 或通过利用其它溶剂, 即极性、质子惰性溶剂如 1,4-二噁烷, 和 / 或利用另外的酸如硫酸替代盐酸, 可显著提高式 I 化合物的收率。

[0194] 因此, 本发明还涉及一种改进的制备式 I 化合物的方法,

[0195]



[0196] 其中

[0197] R_1 为 C_1 - C_{12} 烷基；

[0198] R_2 为 C_1 - C_{12} 烷基，或 R_1 和 R_2 与和其连接的碳原子一起形成未取代的或 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基环；

[0199] R_3 为氢或 $-\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})_m-\text{R}_5-$ ；

[0200] R_4 和 R_5 彼此独立地为未取代或氰基取代的 C_5 - C_{18} 烷基； C_7 - C_9 苯基烷基，未取代的或用卤素、羟基、氰基、或 C_1 - C_4 烷基取代的苯基或萘基；苯并噻唑基或 $-\text{R}_6-\text{CO}_2-\text{R}_7$ ；

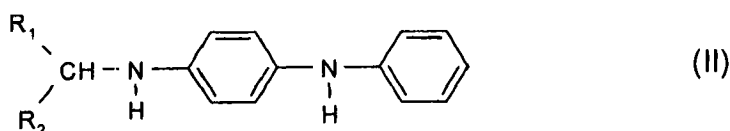
[0201] R_6 为 C_1 - C_{18} 亚烷基；

[0202] R_7 为 C_1 - C_{18} 烷基，而且

[0203] m 为 0；

[0204] 其包括式 II 化合物

[0205]



[0206] 其中

[0207] R_1 为 C_1 - C_{12} 烷基，

[0208] R_2 为 C_1 - C_{12} 烷基，或 R_1 和 R_2 与和其连接的碳原子一起形成未取代的或 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基环；

[0209] 与甲醛和式 III 和 / 或 IV 的硫醇在溶剂和无机酸存在下反应，

[0210] (III) R_4SH R_5SH (IV)

[0211] 其中

[0212] R_4 和 R_5 彼此独立地为未取代或氰基取代的 C_5 - C_{18} 烷基； C_7 - C_9 苯基烷基，未取代的或用卤素、羟基、氰基、或 C_1 - C_4 烷基取代的苯基或萘基；苯并噻唑基或 $-\text{R}_6-\text{CO}_2-\text{R}_7$ ，

[0213] R_6 为 C_1 - C_{18} 亚烷基，并且

[0214] R_7 为 C_1 - C_{18} 烷基；

[0215] 条件是，式 II、III、IV 的化合物和甲醛不以等摩尔量使用。

[0216] 优选的 m 为 0 的式 I 化合物，在所述的对其制备的改进制备方法中与上述用于防止与高弹体接触的基体接触变色和稳定高弹体以防止氧化、热、动态、光诱导和 / 或臭氧诱导降解的方法中概述的相同。

[0217] 优选的溶剂为，例如，醇类如乙醇；或环醚类如四氢呋喃或二噁烷。其中特别感兴趣的是 1,4-二噁烷。

[0218] 根据所用的甲醛和式 III 和 / 或 IV 化合物的摩尔量，亲电取代反应可产生可能的异构式 I 化合物，如仅对位取代的、邻-和对-取代的和少量的其它异构体的混合物。

[0219] 令人感兴趣的无机酸为，例如盐酸、硫酸或磷酸。特别感兴趣的是盐酸或硫酸，特

别是硫酸。

[0220] 优选地,无机酸的使用浓度为 20-50%,特别是 20-30%,例如 30%。

[0221] 优选地,式 III 和 / 或 IV 的硫醇、甲醛和无机酸以相对起始胺(式 II 化合物)102-150 摩尔%、尤其是 110-125 摩尔%,例如 115 摩尔%的摩尔过量使用。

[0222] 所述反应优选在 20-120℃,特别是 20℃ - 回流温度下进行。便利地,反应混合物回流 2-6 小时或简单隔夜。

[0223] 优选地,依照改进方法制备的式 I 化合物的异构混合物(其中 m 为 0)不分离为纯的异构体。

[0224] 因此,本发明还涉及可通过上述新改进的制备其中 m 为 0 的式 I 化合物的方法获得的产物。

[0225] 其中 m 为 1(亚砷)或 m 为 2(砷)的式 I 化合物可通过公知方法获得,例如,由 m 为 0(硫醚)的式 I 化合物通过氧化获得。合适且特别优选的氧化剂的实例为过氧化氢。

[0226] 硫醚利用氧化剂如过氧化氢的氧化还可以产生亚磺酰化合物,该化合物在其中 R_3 为 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}_5$ 且 R_5 为如上公开的含意的前提下仅在一个硫发生氧化。能够想象的所有置换都是可能的。这些混合物同样适合用作良好的高弹体稳定剂以防止它们因氧化、热、动态或光 - 和 / 或臭氧 - 诱导降解,和 / 或用作稳定剂以防止与高弹体接触的基体的接触变色。

[0227] 式 II、III 和 IV 的化合物可从文献获知并且,在某些情况下可商业获得。

[0228] 本发明的另一实施方案是式 I 化合物的下述用途:用作高弹体的稳定剂以防止与该高弹体接触的基体的接触变色和用作高弹体的稳定剂以防止氧化、热、动态、光诱导和 / 或臭氧诱导降解。

[0229] 下述实施例进一步阐述本发明。以份或百分比表示的数据基于重量。所制备的式 I 化合物总结于表 1-6。

[0230] 表 1:硫化物

[0231]

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	m
101	CH ₃	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇	0
102	CH ₃	CH ₃	H	n-C ₁₂ H ₂₅	0
103	CH ₃	CH ₃	H	叔-C ₁₂ H ₂₅	0
104	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	0
105	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇	0
106	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	n-C ₁₂ H ₂₅	0
107	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	叔-C ₉ H ₁₉	0
108	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	叔-C ₁₂ H ₁₉	0
109	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ CH ₃	0
110	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	CH ₂ -苯基	0
111	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	苯基	0
112	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	H	n-C ₁₂ H ₂₅	0
113	环己基		H	n-C ₁₂ H ₂₅	0
114	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	0
115	CH ₃	CH ₃	H	叔-C ₉ H ₁₉	0
116	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ -苯基	0
117	CH ₃	CH ₃	H	叔-C ₈ H ₁₇	0

[0232] 表2:亚砷

[0233]

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	m
201	CH ₃	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇	1
202	CH ₃	CH ₃	H	n-C ₁₂ H ₂₅	1
203	CH ₃	CH ₃	H	叔-C ₁₂ H ₂₅	1
204	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	1
205	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇	1
206	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	n-C ₁₂ H ₂₅	1
207	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	叔-C ₉ H ₁₉	1
208	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	叔-C ₁₂ H ₁₉	1
209	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ CH ₃	1
210	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	CH ₂ -苯基	1
211	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	苯基	1
212	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	H	n-C ₁₂ H ₂₅	1
213	环己基		H	n-C ₁₂ H ₂₅	1
214	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	1
215	CH ₃	CH ₃	H	叔-C ₉ H ₁₉	1
216	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ -苯基	1
217	CH ₃	CH ₃	H	叔-C ₈ H ₁₇	1

[0234] 表3:二硫化物

[0235]

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄ 和 R ₅	m
301	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	C ₈ H ₁₇	0
302	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	0
303	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	叔 -C ₁₂ H ₂₅	0
304	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	0
305	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	C ₈ H ₁₇	0
306	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	0
307	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	叔 -C ₉ H ₁₉	0
308	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	叔 -C ₁₂ H ₁₉	0
309	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₃	0
310	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ -苯基	0
311	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	苯基	0
312	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	0
313	环己基		-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	0
314	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	0
315	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	叔 -C ₉ H ₁₉	0
316	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ -苯基	0
317	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	叔 -C ₈ H ₁₇	0

[0236] 表 4 : 二亚砷

[0237]

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄ 和 R ₅	m
401	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	C ₈ H ₁₇	1
402	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	1
403	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	叔 -C ₁₂ H ₂₅	1
404	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	1
405	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	C ₈ H ₁₇	1
406	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	1
407	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	叔 -C ₉ H ₁₉	1
408	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	叔 -C ₁₂ H ₁₉	1
409	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₃	1
410	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ -苯基	1
411	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	苯基	1
412	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	1
413	环己基		-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	1
414	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	1
415	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	叔 -C ₉ H ₁₉	1
416	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ -苯基	1
417	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	叔 -C ₈ H ₁₇	1

[0238] 表 5 : 砒

[0239]

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	m
501	CH ₃	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇	2
502	CH ₃	CH ₃	H	n-C ₁₂ H ₂₅	2
503	CH ₃	CH ₃	H	叔-C ₁₂ H ₂₅	2
504	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	2
505	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇	2
506	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	n-C ₁₂ H ₂₅	2
507	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	叔-C ₉ H ₁₉	2
508	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	叔-C ₁₂ H ₁₉	2
509	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ CH ₃	2
510	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	CH ₂ -苯基	2
511	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	苯基	2
512	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	H	n-C ₁₂ H ₂₅	2
513	环己基		H	n-C ₁₂ H ₂₅	2
514	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	2
515	CH ₃	CH ₃	H	叔-C ₉ H ₁₉	2
516	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ -苯基	2
517	CH ₃	CH ₃	H	叔-C ₈ H ₁₇	2

[0240] 表6:二砜

[0241]

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄ 和 R ₅	m
601	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	C ₈ H ₁₇	2
602	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	2
603	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	叔-C ₁₂ H ₂₅	2
604	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	2
605	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	C ₈ H ₁₇	2
606	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	2
607	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	叔-C ₉ H ₁₉	2
608	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	叔-C ₁₂ H ₁₉	2
609	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₃	2
610	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ -苯基	2
611	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	苯基	2
612	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	2
613	环己基		-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	2
614	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	2
615	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	叔-C ₉ H ₁₉	2
616	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ -苯基	2
617	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	叔-C ₈ H ₁₇	2

[0242] 实施例 1:制备化合物 101(表 1)

[0243] 将 18.08g(80mmol)N-异丙基-4-苯基氨基苯胺、13.5g(92mmol)辛硫醇、6.9ml(92mmol)甲醛(36.5%)、40ml 甲醇和 15.2g(184mmol)浓 HCl 混合并在回流下加热 3 小时。冷却后,利用 10%氢氧化钠溶液将反应混合物的 pH 调整为 9。反应混合物用乙酸乙酯萃取。分离有机相,用水清洗、合并、通过硫酸钠干燥并且蒸发,获得 30.3g(98%)深色油状的化合物 101。粗产物可通过以乙酸乙酯和己烷混合物为洗脱剂的二氧化硅闪蒸色谱进一步提纯。¹H- 和 ¹³C-NMR- 光谱与化合物 101 一致。MS(Cl)⁺:385(MH⁺)。

[0244] 实施例 2:制备化合物 102(表 1)。

[0245] 将 22.63g(100mmol)N-异丙基-4-苯基氨基苯胺溶于 50ml 1,4-二噁烷。然后加入 11.3g(115mmol)浓硫酸与 26.3ml 蒸馏水的混合物。利用滴液漏斗加入 23.3g(115mmol)十二烷基硫醇、8.6ml(115mmol)甲醛(36.5%),并且于 88℃回流下加热该混合物 6 小时。冷却后,利用 10%氢氧化钠溶液将反应混合物的 pH 调整为 9。反应混合物用乙酸乙酯萃取。

分离有机相,用水清洗、合并、通过硫酸钠干燥并且蒸发,获得 30.5g(69%) 深色油状的化合物 102。MS(CI):441(MH⁺)。

[0246] 实施例 3:制备化合物 103(表 1)。

[0247] 与实施例 1 相似,混合 30.8g(136mmol)N-异丙基-4-苯基氨基苯胺、28.4g(136mmol)叔十二烷基硫醇、11.2g 甲醛(36.5%)、100ml 乙醇和 27.2g(272mmol)浓 HCl 的混合物并且在 25℃下搅拌 2 小时,然后在回流下加热 3 小时。进行如实施例 1 所述的标准处理,获得 41.1g(69%) 棕色液体的化合物 103。光谱性能与化合物 103 一致。

[0248] 实施例 4:制备化合物 104(表 1)。

[0249] 混合 20.5g(90mmol)N-异丙基-4-苯基氨基苯胺、10.8g(90mmol)巯基乙酸乙酯、7.44g 甲醛(36.5%)、80ml 乙醇和 18.1g(180mmol)浓 HCl 并且在 25℃下搅拌 2 小时,然后在回流下加热 3 小时。进行如实施例 1 所述的标准处理,在通过二氧化硅过滤后获得 40g(100%) 棕色液体的化合物 104。MS(CI):359(MH⁺)。

[0250] 实施例 5:制备化合物 105(表 1)

[0251] a)HCl/乙醇法

[0252] 25℃下,在 27.0g(184mmol)辛硫醇、13.8ml(184mmol)甲醛(36.5%)和 30ml 乙醇的混合物中加入 43.0g(160mmol)N-(4-甲基-2-苯基)-4-苯基-氨基苯胺、50ml 乙醇和 22.8g(276mmol)浓 HCl 的混合物。该反应混合物在 25℃下搅拌 2 小时,然后在回流下加热 22 小时。进行如实施例 1 所述的标准处理,获得 67.5g(99%) 深色油状的化合物 105。MS(CI):427(MH⁺)。

[0253] b) 硫酸/二噁烷法

[0254] 在 21.5g(80mmol)N-(4-甲基-2-苯基)-4-苯基-氨基苯胺、40ml 1,4-二噁烷、9.0g(92mmol)浓硫酸和 21ml 蒸馏水的混合物中,加入 13.5g(92mmol)辛硫醇和 6.9ml(92mmol)甲醛(36.5%)的混合物,然后在回流下加热反应混合物 3 小时。进行如实施例 1 所述的标准处理,获得 34.0g(100%) 深色油状的化合物 105。其光谱性能与化合物 105 一致。

[0255] 实施例 6:制备化合物 106(表 1)

[0256] a)HCl/乙醇法 [115 摩尔%正十二烷基硫醇,115 摩尔%甲醛,100 摩尔%N-(4-甲基-2-苯基)-4-苯基-氨基苯胺]

[0257] 25℃下,在 9.3g(46mmol)十二烷基硫醇、3.5ml(46mmol)甲醛(36.5%)和 12ml 乙醇的混合物中,加入 10.7g(40mmol)N-(4-甲基-2-苯基)-4-苯基-氨基苯胺、8ml 乙醇和 6.7g(80mmol)浓 HCl 的混合物。该反应混合物在 25℃下搅拌 2 小时,然后在回流下加热 22 小时。进行如实施例 1 所述的标准处理,获得 20g(~100%) 深色油状的化合物 106。MS(CI):483(MH⁺)。GLC 纯度:48%。

[0258] b) 依照 U. S. 4, 124, 565 的 HCl/乙醇法(实施例 1,化合物 7)[等摩尔量组分]

[0259] 严格按照 U. S. 4, 124, 565 实施例 1 的步骤,并且采用规定的量和反应条件,获得 97.7g(~100%) 深色油状的化合物 106,其检验纯度仅 29%(GLC)。原料包含 32%(GLC)的起始材料 [N-(4-甲基-2-苯基)-苯基氨基苯胺] 和超过 6%的未反应正十二烷基硫醇(GLC)。

[0260] c) 硫酸/二噁烷法

[0261] 25℃下,在 21.5g(80mmol)N-(4-甲基-2-苯基)-4-苯基-氨基苯胺、40ml 1,4-二噁烷、9.0g(92mmol)浓硫酸和 21ml 蒸馏水的混合物中,加入 18.6g(92mmol)正十二烷基硫醇和 6.9ml(92mmol)甲醛(36.5%)的混合物。然后反应混合物在回流下加热 3 小时。进行如实施例 1 所述的标准处理,获得 40g(~100%)深色油状的化合物 106。光谱性能与化合物 106 一致。GLC 纯度:85%。

[0262] d) 硫酸/二噁烷法

[0263] 38℃下,在溶于 2.5 升 1,4-二噁烷的 1342g(5mol)N-(4-甲基-2-苯基)-4-苯基氨基苯胺中加入 1880g(5.75mol)30%硫酸。在 43℃下,向该溶液加入 480g(5.75mol)36%甲醛溶液与 1164g(5.75mol)正十二烷基硫醇的混合物。加热该反应混合物至 93℃回流 4 小时。然后在 88℃下加入 2267g 30% NaOH 水溶液。分离两相并且用 2 升甲苯稀释有机相。在用 2 升份的水清洗后,过滤有机相并且通过蒸馏除去溶剂。在 90℃/0.1 毫巴下干燥,获得 2427g(100%)深色油状的化合物 106。纯度:91.2%(GLC,面积百分比);起始化合物[N-(4-甲基-2-苯基)-苯基氨基苯胺]含量低于 1%。

[0264] e) 硫酸/乙醇法

[0265] 25℃下,在 21.5g(80mmol)N-(4-甲基-2-苯基)-4-苯基-氨基苯胺、40ml 乙醇、11.8g(120mmol)浓硫酸和 27.5ml 蒸馏水的混合物中加入 18.6g(92mmol)正十二烷基硫醇和 6.9ml(92mmol)甲醛(36.5%)的混合物。然后反应混合物在回流下加热 4 小时。进行如实施例 1 所述的标准处理,获得 39.5g(~100%)深色油状的化合物 106。其光谱性能与化合物一致。GLC 纯度:83%。

[0266] f) HCl/二噁烷法

[0267] 在 25℃下,在 21.5g(80mmol)N-(4-甲基-2-苯基)-4-苯基-氨基苯胺、40ml 1,4-二噁烷、7.67ml(92mmol)浓盐酸的混合物中加入 18.6g(92mmol)正十二烷基硫醇和 6.9ml(92mmol)甲醛(36.5%)的混合物。然后反应混合物在回流下加热 5 小时。进行如实施例 1 所述的标准处理,获得 39.9g(~100%)深色油状的化合物 106。其光谱性能与化合物 106 一致。GLC 纯度:77%。

[0268] 实施例 7:制备化合物 107(表 1)

[0269] 在 25℃下,在 43.0g(160mmol)N-(4-甲基-2-苯基)-4-苯基氨基苯胺、80ml 1,4-二噁烷、18.0g(184mmol)浓硫酸和 42ml 蒸馏水的混合物中加入 29.5g(184mmol)叔壬基硫醇和 13.8ml(184mmol)甲醛(36.5%)的混合物。该反应混合物在回流下加热 6 小时。进行如实施例 1 所述的标准处理,获得 61.9g(88%)深色油状的化合物 107。MS(CI):441(MH⁺)。

[0270] 实施例 8:制备化合物 108(表 1)

[0271] 在 25℃下,在 43.0g(160mmol)N-(4-甲基-2-苯基)-4-苯基-氨基苯胺、80ml 1,4-二噁烷、9.0g(92mmol)浓硫酸和 21ml 蒸馏水的混合物中加入 18.6g(92mmol)叔十二烷基硫醇与 6.9ml(92mmol)甲醛(36.5%)的混合物。该反应混合物在 25℃下搅拌 2 小时,然后在回流下加热 22 小时。进行如实施例 1 所述的标准处理,获得 40g(~100%)深色油状的化合物 108。MS(CI):483(MH⁺)。

[0272] 实施例 9:制备化合物 109(表 1)

[0273] 25℃下,在 19.5g(184mmol)巯基乙酸甲酯和 13.8ml(184mmol)甲醛(36.5%)

的混合物中加入 42.9g(160mmol)N-(4-甲基-2-苯基)-4-苯基-氨基苯胺、80ml 甲醇和 26.6g(320mmol)浓 HCl 的混合物。该反应混合物在 25℃下搅拌 2 小时,然后在回流下加热 22 小时。进行如实施例 1 所述的标准处理,获得 79.7g(>100%)深色粘稠油状的化合物 109。MS(CI):387(MH⁺)。

[0274] 实施例 10:制备化合物 110(表 1)

[0275] 25℃下,在 26.9g(100mmol)N-(4-甲基-2-苯基)-4-苯基氨基苯胺、40ml 1,4-二噁烷、9.8g(100mmol)浓硫酸和 21ml 蒸馏水的混合物中加入 12.4g(100mmol)苄基硫醇和 8.0ml(100mmol)甲醛(36.5%)的混合物。该反应混合物在 88℃回流下加热 16 小时。进行如实施例 1 所述的标准处理,获得 37.4g(92%)深色油状的化合物 110。MS(CI):405(MH⁺)。

[0276] 实施例 11:制备化合物 111(表 1)

[0277] 25℃下,在 26.9g(100mmol)N-(4-甲基-2-苯基)-4-苯基氨基苯胺、40ml 1,4-二噁烷、9.8g(100mmol)浓硫酸和 21ml 蒸馏水混合物中加入 11.0g(100mmol)苯硫酚和 8.0ml(100mmol)甲醛(36.5%)的混合物。该反应混合物在 88℃回流下加热 6 小时。进行如实施例 1 所述的标准处理,获得 37.4g(92%)粘性油状化合物 111。提纯过的化合物 111 结晶。熔点 51-53℃。MS(CI):391(MH⁺)。

[0278] 实施例 12:制备化合物 112(表 1)

[0279] 25℃下,在 29.7g(100mmol)N-(2-辛基)-4-苯基氨基苯胺、50ml 1,4-二噁烷、11.3g(115mmol)浓硫酸和 26.3g 蒸馏水的混合物中加入 23.3g(115mmol)正十二烷基硫醇和 8.6ml(115mmol)甲醛(36.5%)的混合物。该反应混合物在 25℃下搅拌 2 小时,然后在 88℃回流下加热 22 小时。进行如实施例 1 所述的标准处理,获得 51g(100%)深色油状的化合物 112。MS(CI):511(MH⁺)。

[0280] 实施例 13:制备化合物 113(表 1)

[0281] 25℃下,在 26.5g(100mmol)N-环己基-4-苯基氨基苯胺、50ml 1,4-二噁烷、11.3g(115mmol)浓硫酸和 26.3g 蒸馏水的混合物中加入 23.3g(115mmol)正十二烷基硫醇和 8.6ml(115mmol)甲醛(36.5%)的混合物。该反应混合物在 25℃下搅拌 2 小时,然后在 88℃回流下加热 22 小时。进行如实施例 1 所述的标准处理,获得 46.3g(97%)深色油状的化合物 113。MS(CI):481(MH⁺)。

[0282] 与实施例 13 相似,用相应的起始材料制备下述化合物 114[用 N-(4-甲基-2-苯基)-4-苯基氨基苯胺和巯基乙酸乙酯替代 N-环己基-4-苯基氨基苯胺和正十二烷基硫醇];115[用 N-异丙基-4-苯基氨基苯胺和叔-壬基硫醇替代 N-环己基-4-苯基氨基苯胺和正十二烷基硫醇];116[用 N-异丙基-4-苯基氨基苯胺和苄基硫醇替代 N-环己基-4-苯基氨基苯胺和正十二烷基硫醇];和 117[用 N-异丙基-4-苯基氨基苯胺和叔辛基硫醇替代 N-环己基-4-苯基氨基苯胺和正十二烷基硫醇]。

[0283] 实施例 14:制备化合物 201(表 2)

[0284] 40℃下,在 6.03g(19mmol)H₂O₂-脲加合物(30% H₂O₂)和 65ml 乙醇的混合物中加入 9.2g(24mmol)硫化物[化合物 101,依照实施例 1 制备]于 25ml 乙醇的溶液。该反应混合物在 40℃下搅拌 4 小时。蒸发溶剂,通过添加二氯甲烷并且过滤分离形成的脲。由滤出液蒸发溶剂并且以 1:1 乙酸乙酯/己烷进行二氧化硅色谱处理,获得 8.8g(92%)黄色固体状的化合物 201, m.p 104℃。MS(CI):373(MH⁺)。

[0285] 实施例 15 :制备化合物 203(表 2)

[0286] 在 5.4g(17mmol)H₂O₂-脲加合物(30 % H₂O₂)和 60ml 乙醇的混合物中加入 9.2g(22mmol)硫化物[化合物 103,依照实施例 3 制备]于 30ml 乙醇的溶液。该反应混合物在 40℃下搅拌 4 小时。进行如实施例 14 所述的处理并且以 1 : 1 乙酸乙酯/己烷进行二氧化硅色谱处理,获得 7.4g(92%)棕色树脂状的化合物 203。

[0287] 实施例 16 :制备化合物 204(表 2)

[0288] 在 4.1g(13mmol)H₂O₂-脲加合物(30 % H₂O₂)和 45ml 乙醇的混合物中加入 5.8g(16mmol)硫化物[化合物 104,依照实施例 4 制备]于 25ml 乙醇的溶液。该反应混合物在 40℃下搅拌 4 小时。蒸发溶剂,通过加入二氯甲烷且过滤分离脲。由滤出液蒸发溶剂并且以 3 : 1 的乙酸乙酯/己烷进行二氧化硅色谱处理,获得 4.2g(69%)黄棕色树脂状的化合物 204。

[0289] 实施例 17 :制备化合物 205(表 2)

[0290] 在 9.2g(29mmol)H₂O₂-脲加合物(30 % H₂O₂)和 70ml 乙醇的混合物中加入 12.5g(29mmol)硫化物[化合物 105,依照实施例 5 制备]于 25ml 乙醇的溶液。该反应混合物在 40℃下搅拌 4 小时。加入 50ml 蒸馏水,蒸发乙醇,加入乙酸乙酯并且用焦亚硫酸钠溶液和蒸馏水清洗,对有机相进行如实施例 1 所述的标准处理,获得 11.6g(89%)棕色树脂状的化合物 205。通过以 3 : 1 的乙酸乙酯/己烷的二氧化硅闪蒸色谱进行提纯,获得 8.5g 灰白色树脂。MS(Cl) :443(MH⁺)。

[0291] 实施例 18 :制备化合物 206(表 2)

[0292] a) 在 10.1g(32mmol)H₂O₂-脲加合物(30 % H₂O₂)和 70ml 乙醇的混合物中加入 12.5g(29mmol)硫化物[化合物 106,依照实施例 6 制备]于 25ml 乙醇的溶液。该反应混合物在 40℃下搅拌 4 小时。加入 50ml 蒸馏水,蒸发乙醇,加入乙酸乙酯并且用焦亚硫酸钠溶液和蒸馏水清洗,对有机相进行如实施例 1 所述的标准处理,获得 13.9g(87%)棕色树脂状的化合物 206。MS(Cl) :498(M⁺)。

[0293] b) 30.0g(62mmol)硫化物[化合物 106,依照实施例 6 制备]、31ml 丙酮和 12.1g(124mmol)H₂O₂水溶液(35% H₂O₂) 在 25℃下混合。该反应混合物在 45℃下加热 6 小时。然后加入 100ml 蒸馏水和 150ml 乙酸乙酯。分离有机相,用水和焦亚硫酸钠溶液清洗,通过硫酸钠干燥并且蒸发,获得 31.1g(100%)棕色树脂状的化合物 206。MS(Cl) :498(M⁺)。

[0294] c) 30.0g(62mmol)硫化物[化合物 106,依照实施例 6 制备]、31ml 2-丁酮和 12.1g(124mmol)H₂O₂水溶液(35% H₂O₂) 在 25℃下混合。该反应混合物在 45℃下加热 4 小时,然后加入 100ml 蒸馏水和 150ml 乙酸乙酯。分离有机相,用水和焦亚硫酸钠溶液清洗,通过硫酸钠干燥并且蒸发,获得 31.1g(100%)黑色固体状的化合物 206。MS(Cl) :498(M⁺)。该产物可通过 SiO₂ 色谱柱进一步提纯(洗脱剂,己烷/乙酸乙酯 1 : 1)。所获得的棕色粉末具有的熔点为 94℃。

[0295] 实施例 19 :制备化合物 208(表 2)

[0296] 在 7.3g(23mmol)H₂O₂-脲加合物(30 % H₂O₂)和 70ml 乙醇的混合物中加入 12.5g(29mmol)硫化物[化合物 108,依照实施例 8 制备]并且在 40℃下搅拌该混合物 4 小时。加入 50ml 蒸馏水,蒸馏乙醇,加入乙酸乙酯并且用焦亚硫酸钠和蒸馏水清洗,对有机相进行如实施例 1 所述的标准处理,获得 11.6g(89%)棕色树脂状的化合物 208。通过以

1 : 1 的乙酸乙酯 / 己烷的二氧化硅闪蒸色谱进行提纯, 获得 8.5g 灰白色树脂。MS(CI) : 499(MH⁺)。

[0297] 与实施例 19 相似, 由相应的硫化物 (化合物 102, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116 和 117) 制备化合物 202, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216 和 217。

[0298] 实施例 20 : 制备化合物 301 (表 3)

[0299] 将 18.08g(80mmol) N- 异丙基 -4- 苯基氨基苯胺、27.0g(184mmol) 正辛烷硫醇、13.8ml(184mmol) 甲醛 (36.5%)、40ml 乙醇和 15.2g(184mmol) 浓 HCl 混合, 然后在 15℃ 下搅拌 3 小时。然后反应混合物在回流下加热 4 小时。冷却后, 利用 10% 氢氧化钠溶液将该反应混合物的 pH 调整为 9。对有机相用乙酸乙酯萃取并且进行如实施例 1 所述的标准处理, 获得 43.9g(98%) 深色油状的化合物 301。该粗产物可通过以乙酸乙酯和己烷混合物为洗脱剂的二氧化硅闪蒸色谱进一步提纯, 获得 7g(16%) 棕色油状的化合物 301。¹H- 和 ¹³C-NMR- 色谱和元素分析与化合物 301 一致。MS(CI) : 543(MH⁺)。

[0300] 与实施例 20 相似, 化合物 302-317 可由相应的胺和化合物 102-117 的制备中所披露的硫醇来制备。

[0301] 实施例 21 : 制备化合物 106 (表 1) 和 306 (表 3) 的混合物

[0302] 25℃ 下, 在 21.5g(80mmol) N-(4- 甲基 -2- 苯基) -4- 苯基氨基苯胺、40ml 1,4- 二噁烷、9.0g(92mmol) 浓硫酸和 21ml 蒸馏水的混合物中加入 18.6g(92mmol) 正十二烷基硫醇和 6.9ml(92mmol) 甲醛 (36.5%) 的混合物。然后反应混合物在回流下加热 2 小时。冷却后, 在 25℃ 加入 8.1g(40mmol) 正十二烷基硫醇和 3.0ml(40mmol) 甲醛 (36.5%) 的混合物。在回流下再次加热该反应混合物 3 小时。冷却后, 利用 10% 氢氧化钠溶液将该反应混合物的 pH 调整为 9。对有机相用己烷萃取并且进行如实施例 1 所述的标准处理, 分离且干燥后获得 45.3g 深色油。通过 HPLC 和 GLC 分析, 显示组成为 : 75.7% 的化合物 106 和 15.0% 的化合物 306 (HPLC) ; 起始胺 [N-(4- 甲基 -2- 苯基) -4- 苯基氨基苯胺] 的含量低于 0.1% (GLC)。

[0303] 实施例 22 : 稳定黑色硫化橡胶

[0304] 将 40.0 重量份 Buna CB 10 (RTM) [聚丁二烯, BAYER] 与 60.0 重量份天然橡胶和 55.0 重量份炭黑 (N 330)、6.0 重量份 Ingralen 450 (RTM) [增量油]、5.0 重量份氧化锌 [硫化活化剂]、2.0 重量份硬脂酸 [硫化活化剂]、0.2 重量份 IRGANOX 1520 (RTM) [加工稳定剂, Ciba SpecialtyChemicals]、2.0 重量份硫 [硫化剂]、0.6 重量份 Vulkacit MOZ (RTM) [硫化促进剂, BAYER] 和表 7 规定重量份的待测试稳定剂一起于 60℃ 下在混炼机中处理以获得均匀混合物, 直到混炼过程结束时加入硫化体系 [硫和 Vulkacit MOZ (RTM)]。该混合物于电加热压机中在 150℃ 下硫化直到达到流变曲线的 T95, 以形成厚 2mm、长 21cm、宽 8.0cm 的高弹体片。将该 2mm 的橡胶片的段放置在铺在下面的白纸板上, 并且在循环空气柜中于 50℃ 下贮存 5 天。然后对接触面或其边缘进行接触变色 (污染) 视觉评估 : 0 = 无变色 (或相对无变色, 其中无 A0 存在) 和 5 = 最高变色程度。接触变色越轻, 稳定效果越好。结果列于表 7。

[0305] 表 7 :

[0306]

实施例	稳定剂 (以 phr ^e) 表示的量)	接触变色 (视觉)
22a ^{a)}	—	0
22b ^{a)}	2.0phr of Vulkanox 4020(RTM) ^{d)}	7
22c ^{a)}	4.0phr of Vulkanox 4020(RTM) ^{d)}	> 7
22d ^{a)}	3.6phr 化合物 106 ^{e)}	6
22e ^{b)}	3.2phr 化合物 105 ^{f)}	1
22f ^{b)}	3.2phr 化合物 105 ^{g)}	0.5
22g ^{b)}	3.6phr 化合物 106 ^{h)}	0
22h ^{b)}	3.6phr 化合物 106 ⁱ⁾	0.5
22i ^{b)}	2.8phr 化合物 109	0
22k ^{b)}	3.0phr 化合物 110	0
22l ^{b)}	3.6phr 化合物 208	0
22m ^{b)}	4.0phr 化合物 301	0
22n ^{b)}	3.6phr 化合物 106/306 ^{j)}	0

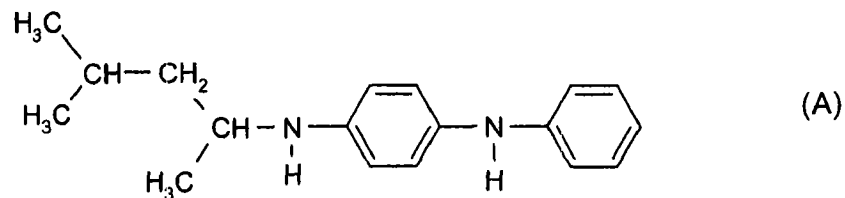
[0307] a) 对比例

[0308] b) 本发明实施例

[0309] c) Phr 为每 100 份基体中的份数。

[0310] d) Vulkanox4020 (RTM) [Bayer] 为式 A 的 4-[1,3-二甲基丁基]氨基二苯胺,

[0311]



[0312] e) 依照 U. S. 4, 124, 565 (实施例 I, 化合物 7) 制备的化合物 106 [见本发明实施例 6b],

[0313] f) 依照实施例 5a 制备的化合物 105。

[0314] g) 依照实施例 5b 制备的化合物 105。

[0315] h) 依照实施例 6a 制备的化合物 106。

[0316] i) 依照实施例 6c 制备的化合物 106。

[0317] j) 依照实施例 21 制备的化合物 106 与 306 的混合物 [75.7% 化合物 106 和 15.0% 化合物 306]。

[0318] 实施例 23 :抗疲劳试验

[0319] 使用 Wallace-MRPRA 疲劳试验仪。该疲劳试验仪测量处于受控测试条件下的橡胶的耐疲劳性。橡胶环试样垂直安装在自由转动的滑轮上。每个试样以每分钟 300 循环的频率反复拉伸直到破坏。驱动机构使运动滑轮产生正弦曲线移动。驱动机构产生的摆幅可逐步改变,每次代表从 0 到最大 300% 之间的 12.5% 应变变形。固定试样的滑轮的位置可逐步改变,每次代表 12.5% 的应变变形。对于每个测试试样都提供独立电气操作的计数器。该计数器最高可读取 999999,代表循环数 x100。计数器的每次立即停止,表示试样破坏。预应变和全应变设定:预应变设定为 50%,全应变设定为 150%。

[0320] 计数系统:每个试验台都具有自己的计数器,而且当其试样破坏时计数器将停止。其遵循如果没有放置试样,计数器将不会运转。计数器受测试试样施加在滑轮上的力驱动。如果该力小于 400g,计数器不运转或间歇运转。当所有计数器停止计数时,机械本身将自动停止。其遵循如果没有放置试样机械不会运转。所述试验用 NR/BR 橡胶环试样实施,破坏前的大的循环次数值意味着稳定后的橡胶耐疲劳性良好,循环次数少说明耐疲劳性差。

[0321] 与利用 Vulkanox 4020 (RTM) [见表 7 底部的脚注 d)] 获得的结果相比,式 I 化合物在该抗疲劳试验中显示出优异的结果。