

申請日期	8.7.7
案號	8/113502
類別	C07D ^{279/20} , 279/36, C07C ^{279/60}

A4
C4

530053

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	製備烷化吩噻嗪及二苯胺之混合物的方法
	英文	<u>Process for the preparation of a mixture of alkylated phenothiazines and diphenylamines</u>
二、發明人	姓名	(1)山姆爾.依文斯 (2)史帝芬.亞倫巴屈 (3)保羅.杜布斯
	國籍	(1)英國 (2)(3)瑞士
	住、居所	(1)瑞士,1723 馬利,喬邦尼瑞斯路 17 號 (2)瑞士,4334 希瑟倫,伯登內克街 17c 號 (3)瑞士,6330 喬門,貝格爾街 21 號
三、申請人	姓名 (名稱)	汽巴特用化學品控股公司
	國籍	瑞士
	住、居所 (事務所)	瑞士 4057 巴賽爾城,克律貝街 141 號
	代表人 姓名	(1)漢斯-培特·威特林 (2)妮可爾·科克

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

瑞士 國(地區) 申請專利，申請日期：1999.7.9. 案號：1280/99 , ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： , 寄存日期： , 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

本發明係有關一種製備烷化吩噻嗪及二苯胺之混合物的新穎且技術上有利之方法。

添加劑係經摻加以改進許多種有機產品的性能性質，該等有機產品在技術方面具有廣泛的應用範圍，例如潤滑劑、液壓油、金屬加工液體、燃料或聚合物。

液態胺抗氧化劑混合物使用於(特別是)在內燃機用的潤滑油中已有某些時間。從 US-2,433,658 可得知經由反應二苯胺和硫可製備吩噻嗪。EP-A-0 475 904 述及經由反應烷化二苯胺和硫而得烷化吩噻嗪之物質混合物的製備。該烷化二苯胺混合物係事先以 EP-A-0 149 422 所述方法，藉由用反應二苯胺和一作為烷化劑的烯烴例如二異丁烯而製得。該種烷化方法非常不具選擇性，因為其可得到具有不同烷化產物的混合物，例如 2,2'-，2,4'-，4-，4,4'-和 2,4,4'-烷化二苯胺的混合物。該等混合物隨後採用 EP-A-0 475 904 所述方法予以反應而產生低選擇性之對應烷化二苯胺和吩噻嗪之混合物。

本發明以其概括目的提供烷化二苯胺及吩噻嗪之混合物，其中具有增加的在 3-和 7-位置烷化之選擇性。EP-A-0 659 749 述及用烯烴，例如二異丁烯，對二苯胺和吩噻嗪混合物的選擇性烷化。但是，這種方法是沒有優點的，因為該合成係要求已存在的二苯胺和吩噻嗪之混合物作為起始物。

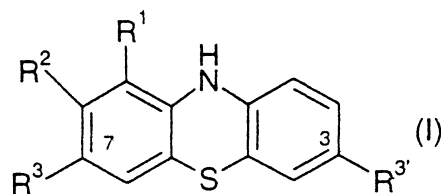
本發明具有更拘限之目的為-以純的二苯胺或萘胺作為唯一的起始物-製備在 3-和 7-位置的烷化選擇性增加之烷化

五、發明說明（一）

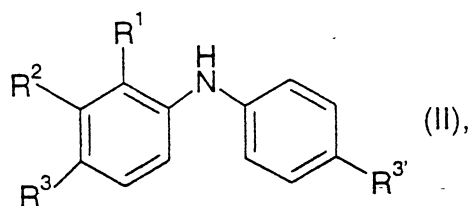
二苯胺和吩噻嗪的混合物。

藉由本發明可以達到上述目的，其係有關所謂之用於製備烷化吩噻嗪和二苯胺混合物的一鍋法。

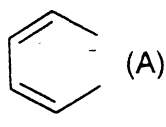
本發明係有關一種製備包括下式的烷化吩噻嗪：



和相當的下式之經取代二苯胺之混合物的方法：



其中 R^1 和 R^2 為氫或一起為下列基：



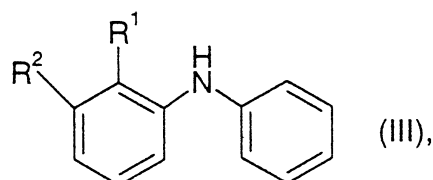
R^3 和 $R^{3'}$ 之一為氫，另一為 C_2-C_{30} 烷基，環- C_5-C_{12} 烷基- C_2-C_4 烷基， α - C_1-C_2 烷基苄基或 α, α -二甲基苄基；

或如果 R^1 和 R^2 都是氫，則 R^3 和 $R^{3'}$ 兩者都是 C_2-C_{30} 烷基，環- C_5-C_{12} 烷基- C_2-C_4 烷基， α - C_1-C_2 烷基苄基或 α, α -二甲基苄基；或

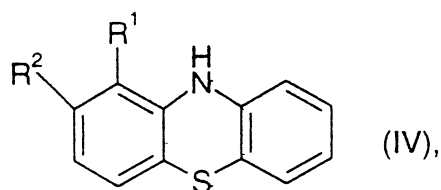
如果 R^1 和 R^2 一起為 A 基，則 R^3 為氫，且 $R^{3'}$ 為 C_2-C_{30} 烷基，環- C_5-C_{12} 烷基- C_2-C_4 烷基， α - C_1-C_2 烷基苄基或 α, α -二甲基苄基；

五、發明說明 (3)

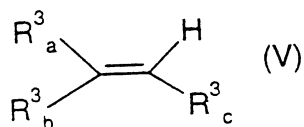
該方法包括在選自包括碘、溴化鋁、氯化鋁、氯化鐵-III、氯化銻、碘化銅和碘化硫的縮合催化劑存在下反應下式之二苯胺：



其中 R^1 和 R^2 具有對式(1)所給的意義；與元素硫，並將所得二苯胺(III)和下式吩噻嗪的物質混合物：



其中 R^1 和 R^2 具有對式(1)所給的意義；與下式(V)烯烴：



其含有 R^3 或 $R^{3'}$ 中的碳原子數，其中 R^3_a 、 R^3_b 和 R^3_c 之一為環-C₅-C₁₂ 烷基或苯基且其他基為氫或甲基，或 R^3_a 、 R^3_b 和 R^3_c 彼此獨立地為氫或 C₁-C₂₈ 烷基；

於酸催化劑存在下原位 (*in situ*) 進行反應並分離出式(I)和式(II)化合物的混合物。

於本發明一特佳實施例中，該兩程序步驟係以一鍋法進行。

定義為 C₂-C₃₀ 烷基的 R^3 和 $R^{3'}$ 較佳為 C₂-C₂₀ 烷基，更佳者為 C₄-C₁₂ 烷基，例如直鏈或支鏈(由 3 個碳原子起)烷基，

五、發明說明(中)

典型為乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、正己基、2-乙基-正丁基、1-甲基-正戊基、1,3-二甲基丁基、正庚基、異庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基-己基、2-甲基己基、正辛基、異辛基、1,4,4-三甲基-2-戊基、1-甲基庚基、正壬基、1,1,3-三甲基己基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、1-甲基十一烷基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基或正二十烷基。

環-C₅-C₁₂ 烷基-C₂-C₄ 烷基為，例如，環戊基-1,1-乙基，環己基-1,1-乙基，環戊基-1,2-乙基，環己基-1,2-乙基，環戊基-1,2-丙基或環己基-1,2-丙基。

α -C₁-C₂ 烷基苄基為，例如，甲基苄基(=1,1-苯乙基)。

於本發明方法之一較佳實施例中，反應是使用約 0.5 到 200 莫耳%的元素硫，在約 0.001 到 10 莫耳%由下列選出自包括下列的縮合催化劑：碘、溴化鋁、氯化鋁、氯化鐵-III、氯化銻、碘化銅和碘化硫之存在下，於約 80° 到 250°C 的溫度下進行。

在本發明方法的另一較佳實施例中，該反應是使用 10 到 150 莫耳%，較佳為 15 到 100 莫耳%，的元素硫進行。

本發明方法的較佳實施例包括使用 0.001 到 1.0 莫耳%縮合催化劑的反應。

於本發明方法的一特佳實施例中是使用 0.001 到 0.01 莫耳%的元素碘進行反應。

五、發明說明（5）

反應溫度在大約 80° 到 250°C ，較佳從 120° 到 190°C 之範圍，在反應過程中會形成硫化氫(H_2S)。由於這種氣體的毒性和難聞的氣味，要將其從反應容器中排除掉，並引到一鹼金屬氫氧化物水溶液中。所形成的鹼金屬硫化物可以輕易地處理掉。

於第一程序步驟中，反應時間可為，例如，約 1 到 15 小時，有用的反應時間為 2 到 4 小時，而較佳為約 1 到 2 小時。

該反應可經由將(適當地溶解在一種上述溶劑中)的二苯胺(III)加到硫和催化劑中而進行。將此混合物加熱並攪拌到所述溫度。可經由硫化氫的形成觀察反應的過程。在指定的反應時間之後，或如果經分析不再顯示出任何游離的硫，則該第一程序步驟的反應即可以結束，例如，經由將反應容器冷卻到大約 100°C 。

於第二程序步驟中，可以使用莫耳比大約 95:5 到 5:95，較佳為 30:70 到 70:30 的化合物(III)和(IV)之混合物。

於本發明方法的一較佳變異形式中，於其第二程序步驟中係使用莫耳比為約 30:70 到 5:95，特佳為 20:80 到 10:90 的化合物(III)和化合物(IV)。

在第二程序步驟中係使用每莫耳化合物(III)和(IV)的混合物，約 0.5 到 4.0 莫耳，較佳為 1.0 到 3.0 莫耳，更佳為 1.0 到 2.0 莫耳的莫耳比之烯烴(V)。

烯烴(V)中的碳原子數相當於 R^3 和 $\text{R}^{3'}$ 中的碳原子數。如果 R^3 和 $\text{R}^{3'}$ 是第三辛基或 1,4,4-三甲基-2-戊基，則使用二

五、發明說明（6）

異丁烯作為烯烴(V)。其他適用的烯烴為，例如，乙烯，丙烯，異丁烯，2-甲基-戊烯，三聚丙烯，四聚丙烯，苯乙烯或甲基苯乙烯。

適合的酸催化劑為質子供體(所謂的布忍斯特(Brønsted)酸)、電子受體化合物(所謂的路易士(Lewis)酸)，陽離子交換劑樹脂，矽酸鋁或或天然發生或經改質的片狀矽酸鹽。

適合的質子供體(所謂的布忍斯特酸)為，例如，形成鹽之無機酸或有機酸，例如，礦物酸如鹽酸、硫酸或磷酸，羧酸，例如乙酸或磺酸，如甲烷磺基酸，苯磺酸或對-甲苯磺酸。對-甲苯磺酸是特別適用者。

適用的電子受體化合物(所謂的路易士酸)為，例如四氯化錫，氯化鋅，氯化鋁，或三氟化硼的醚合物。四氯化錫和氯化鋁是特別適用者。

適用的陽離子交換劑樹脂為，例如，具有離子交換劑功能的含磺酸基之苯乙烯-二乙烯基苯共聚物，例如已知的產品，Rohm and Haas 的 Amberlite®和 Amberlyst®，又如 Dow Chemicals 的 AMBERLITE 200 或 Dowex® 50，全氟化離子交換劑樹脂，例如 DuPont 的 Nafion® H，或其他超酸離子交換樹脂，如由 T. Yamaguchi 在 *Applied Catalysis* 61, 1-25(1990)或 M.Hino 等人，在 *J. Chem. Soc., Chemical Comm*, 1980, 851-852 中所述者。

適合的鋁矽酸鹽為，例如，含有約 10-30% 二氧化矽和約 70-90% 氧化鋁且為用在石油化學中之非晶態鋁矽酸鹽，

五、發明說明 (7)

例如鋁矽酸鹽 HA-HPV®或 Ketjen (Akzo)，或結晶態鋁矽酸鹽，例如所謂的沸石者，該等可仕為無機陽離子交換劑，所謂的分子篩使用，或用在石油化學中所謂的裂化觸媒者，例如 Union Carbide 的八面沸石，如 Zeolith R®，Zeolith Y®和超穩定的沸石；美孚石油的 Zeolith Beta®和 Zeolith ZSM-12®，或 Norton 的 Zeolith Mordenit®。

適合的天然發生型片狀矽酸鹽也稱為酸土且為，例如微晶高嶺石(montmorillonites)，其係經諸如硫酸和/或鹽酸等礦物酸活化，且其較佳具有小於 10%，較佳者小於 5% 的濕含量，例如稱為 Fuller 型的土，例如商業上可得的名為 Fulcat®的類型者，如 20，20A，22B 和 40 類型(以硫酸活化的氧化鋁)，名為 Fulmont® (Laporte Industries)的類型，如 XMP-4，XMP-3，700C 和 237 類型，或 Südchemie 的型號 K0 和 K10 (用鹽酸活化)，KS 和 KSF(以硫酸活化)，或 KSFO(以鹽酸和硫酸活化)的酸土，以及基於膨潤土的土，例如型號 Filtrol®或 Retrol® (Engelhard Corp.)的產品。

本發明方法的一特佳實施例為包括使用 Fulcat®22B，一種含有 4%游離濕度和 20 毫克 KOH/克的酸滴定度之酸活化微晶高嶺石。

改質片狀矽酸鹽也稱為柱狀粘土且為從上述天然片狀矽酸鹽衍生得到者，其在矽酸鹽層之間包含有鋅、鐵、鋅、鎳、鉻、鈷或鎂，或稀土元素的氧化物。改質層狀矽酸鹽(特別是)揭述於，例如，J. Clark 等人 *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1989, 1353-1354 中。特佳的改質層狀矽酸鹽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

爲，例如，Contract Chemicals 生產的 Envirocut® EPZ-10，EPZG 或 EPIC 等產品。

酸催化劑的添加量爲，例如 1-50，較佳爲 5-25，特佳爲 5-20，重量%，或若該酸催化劑爲布忍斯特酸或路易士酸，則以 0.002 到 10 莫耳%，較佳爲 0.1 到 5.0 莫耳%。

在該第二程序步驟中的反應溫度爲約 60° 到 250°C，較佳爲 110° 到 200°C，特佳爲 160° 到 195°C。

在兩個反應步驟中的反應可在有或，較佳者，沒有溶劑或稀釋劑之下進行。如果使用溶劑，則其必須在所給反應條件下爲惰性的，並且應具有適當的高沸點。合適的溶劑爲，例如，視情況經鹵化的碳氫化合物，極性非質子型溶劑，液體醯胺和醇類。可提及的例子爲：石油醚餾分，較佳爲較高沸點者，甲苯、三甲苯、二氯苯、四氫呋喃 (THF)、二甲基甲醯胺 (DMF)、二甲基乙醯胺 (DMA)、六甲基磷酸三醯胺 (HMPTA)、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甲亞砜 (DMSO)、四甲基脲 (TMU)、醇類，例如丁醇或乙二醇。

該等程序步驟之順序可爲，例如，下面所闡述者：

經由與二異丁烯反應製備烷化二苯胺和吩噻嗪之混合物：

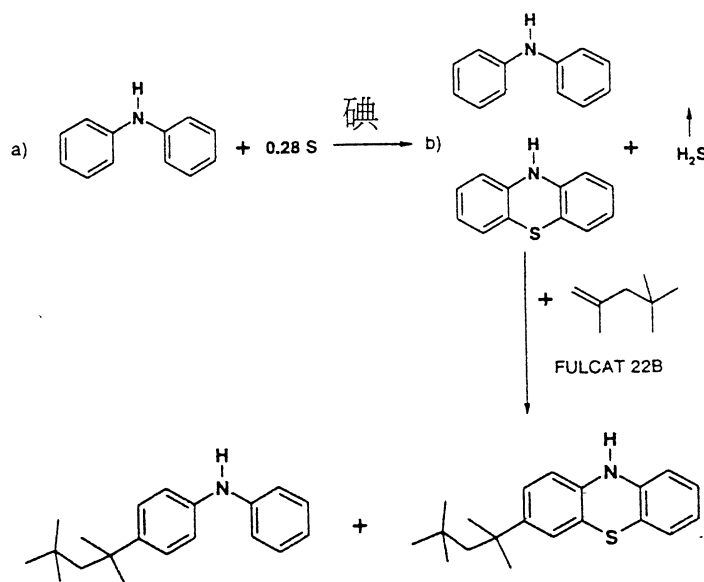
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)



本發明較佳是有關一種製備烷化吩噻嗪(I)和二苯胺(II)之混合物的方法，其包括在選自包括下列的縮合催化劑：碘、溴化鋁、氯化鋁、氯化鐵-III、氯化銻、碘化銅和碘化硫之存在下反應二苯胺(III)和元素硫，以及將所得二苯胺(III)和吩噻嗪(IV)的物質混合物與含有 R³ 或 R^{3'} 之碳原子數，其中 R^{3_a}、R^{3_b} 和 R^{3_c} 具有上述意義的烯烴(V)於酸催化劑存在下原位(*in situ*)進行反應並分離出式(I)和式(II)化合物的混合物。

本發明特佳為有關一種製備烷化吩噻嗪(I)和二苯胺(II)之混合物的方法，其包括在以碘作為縮合催化劑之存在下，反應二苯胺(III)和元素硫以及將所得二苯胺(III)和吩噻嗪(IV)的物質混合物與含有 R³ 或 R^{3'} 之碳原子數，其中 R^{3_a}、R^{3_b} 和 R^{3_c} 具有上述意義的烯烴(V)於酸催化劑存在下原位(*in situ*)進行反應並分離出式(I)和式(II)化合物的混合物。

五、發明說明（10）

另一較佳實施例是有關一種製備烷化吩噻嗪(I)和二苯胺(II)之混合物的方法，其中 R^1 和 R^2 為氫， R^3 和 $R^{3'}$ 之一為氫，另一者為 1,4,4-三甲基-2-戊基或壬基，或 R^3 和 $R^{3'}$ 兩者皆為 1,4,4-三甲基-2-戊基或壬基，該方法包括在以碘作為縮合催化劑之存在下將其中 R^1 和 R^2 為氫的二苯胺(III)與元素硫反應以及將所得二苯胺(III)和吩噻嗪(IV)的物質混合物與二異丁烯或三聚丙烯於酸催化劑存在下原位(*in situ*)進行反應並分離出式(I)和式(II)化合物的混合物。

依照這些方法可取得的烷化吩噻嗪(I)和二苯胺(II)的混合物適合於用來安定機化合物以抗光誘發、熱和/或氧化之降解。特別者，該混合物可與適當基質組合如作為合成、半合成或天然聚合物，特別是熱塑性塑膠材料和彈性體，以及功能性液體，特別者潤滑劑，金屬加工液體和液壓油的安定劑。

上列功能性液體例如潤滑劑組成物，如油脂、齒輪油、金屬加工液體和液壓油，可以另外含有經加入以進一步改進他們的基本性質之其他添加劑。這些添加劑包括：抗氧化劑、金屬去活化劑、防銹劑、粘度指數改良劑，料點抑制劑(stock point depressant)、分散劑、洗滌劑、高壓添加劑和抗磨損添加劑。該等添加劑是以各為約 0.01 到 10.0 重量%的個別習用量添加。

上述諸成分可按本身為已知的方式摻合到潤滑劑內。也可以製備成濃縮物或所謂的添加劑摻合物，其可根據相應的潤滑劑所用消耗濃度予以稀釋。

五、發明說明（11）

經如此改良的礦物和合成潤滑油、潤滑脂、液壓油和彈性體具有極好的抗氧化性質，該性質顯示於被保護的部件之大幅減輕的老化上。該等混合物特別有利於用在潤滑油中，於此該等顯示出極好的抗氧化和抗腐蝕效應，而不會形成酸渣或油渣。

於預定用於個別應用的材料中的摻合可經由，例如，將以習知方法摻合或施加由這些方法所得到的混合物以及選用的其他添加劑而進行。

下列實施例係用以闡述本發明：

實施例 1

- 1.1 將 507.7 克(3.0 莫耳)的二苯胺和 26.75 克(0.834 莫耳)的硫放進經加熱到 195°C 的油浴中。於內溫度約 100°C 時，加進 0.1g(0.0016 莫耳)的碘，並將溫度進一步升高。在反應進行 15 分鐘後，溫度達到 175°C，此時，硫化氫開始分離出，經由導至 5% 的氫氯化鈉水溶液中將其分解。將溫度恒溫地控制在 185°C 達 45 分鐘。薄層層析譜(DC)顯示出在褐色反應混合物內再也發現不到任何的硫。
- 1.2 將該程序步驟 1.1 的批料冷卻到約 100°C。加進 132 克(1.176 莫耳)的二異丁烯和 50 克的 FULCAT 22B，並再將批料放在水分離器中加熱，一直到強烈回流，約有 9 毫升分離掉。在反應進行 30 分鐘後，浴內溫度上升到 184°C。然後逐滴地加入另外 396.5 克(3.534 莫耳)的二異丁烯，使溫度不降到 165°C 以下(逐滴添加的時間為：5

五、發明說明 (12)

1/2 小時)。然後讓混合物在恒溫條件(170°C-175°C)下反應 2 小時至完全。

- 1.3 將批料冷卻到大約 50°C，然後用 400 毫升的己烷稀釋。過濾除去催化劑，並將黃色濾液置於一旋轉蒸發器中濃縮。在 10^{-2} 毫巴的真空和 150°C 浴溫經 3 小時即從黃色油狀物蒸餾掉未反應的二苯胺。如此產生 867.3 克的淡黃棕色清澈油狀物。

定性

元素分析：4.25% N，1.29% S；在氣相層析譜中的混合物之組成見下表。

實施例 2

經由添加較大量的硫，可以製備具有較高吩噻嗪含量的混合物。程序與實施例 1 相似，使用 48.1 克(1.5 莫耳)的硫。如此產生 893 克淡黃棕色清澈油狀物。

定性

元素分析：4.38% N；2.75% S；在氣相層析譜中的混合物之組成見下表。

實施例 3

加進較多的硫並採用較多的二異丁烯進行烷基化，可以製得具有較高吩噻嗪含量和較高烷化度的混合物。其程序與實施例 1 相似，使用 144.3 克(4.5 莫耳)的硫和 150 克的二異丁烯。如此產生 928 克淡黃棕色清澈油狀物。

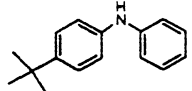
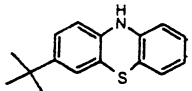
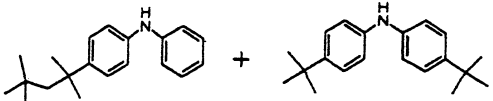
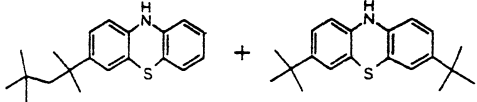
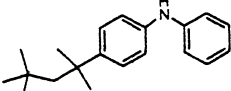
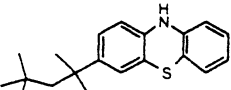
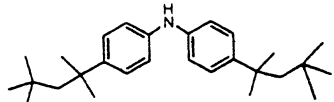
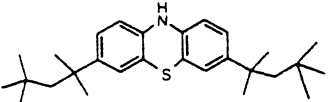
定性

元素分析：4.19% N，7.07% S；在氣相層析譜中的混

五、發明說明 (13)

合物之組成見下表。

表：根據氣相層析譜分析的組成¹⁾

混合物中的成分 ²⁾	含量，重量%		
	實施例 1	實施例 2	實施例 3
二苯胺	0.8	0.7	1.4
吩噻嗪	0.6	1.7	3.3
	5.8	6.5	1.3
	1.2	2.1	4.0
	28.2	30.6	9.6
	5.9	9.4	26.9
	15.2	11.1	3.1
	2.4	3.7	10.1
	33.5	24.1	10.2
	5.9	8.1	30.3

¹⁾GC 層析譜：儀器：HP 5890，系列 2；管柱：Macherey-Nagel, Optima-5 胺，30 x 0.32，1 微米。²⁾蒸餾掉二苯胺之後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (14)

實施例 4

- 4.1 將 338.45 克(2.0 莫耳)的二苯胺和 96.2 克(3 莫耳)的硫放進經加熱到 195℃ 的油浴內。於浴內溫度為約 100℃ 時，加入 0.1 克(0.0016 莫耳)的碘，並將浴內溫度進一步升高。在反應進行 40 分鐘後，溫度達到 175℃，此時硫化氫開始分離，將硫化氫引入 5% 的氫氧化鈉水溶液中予以破壞。將溫度恆溫地控制在 185℃ 達 45 分鐘。
- 4.2 使程序步驟 1.1 中得到的批料冷卻到約 100℃。然後加進 250 克的三聚丙烯(壬烯)和 35 克的 FULCAT 22B，並將批料再次在水分離器中加熱直到強烈回流，分離掉約 9 毫升的水。在反應進行 30 分鐘後，浴內溫度升高到 164℃。隨後，於 3 小時期間，逐滴地加入 760 克三聚丙烯。溫度下降到 143℃。在恒定溫度條件下(143-145℃)6 個小時使反應進行到完全。
- 4.3 使批料冷卻到約 50℃，然後用 400 毫升的已烷稀釋。過濾除去催化劑，並將黃色濾液置於旋轉蒸發器中濃縮。於一旋轉蒸發器內從黃色濾液中除掉未反應的三聚丙烯。在 10^{-2} 毫巴的真空和 80℃ 的浴溫下，乾燥該褐色油狀物 3 小時，產生 721.6 克的褐色清澈油狀物。

定性

元素分析：4.28% N；6.56% S。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

製備烷化吩噻嗪及二苯胺之混合物的方法

本發明係有關一種製備烷化吩噻嗪及二苯胺之混合物的新穎且技術上有利之方法。以二苯胺為起始物，將其與元素硫在碘存在中反應，並用烯烴在酸催化劑存在中處理二苯胺和吩噻嗪之物質混合物。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

Process for the preparation of a mixture of alkylated phenothiazines and diphenylamines

This invention relates to a novel, technically advantageous process for the preparation of a mixture of alkylated phenothiazines and diphenylamines. Starting from diphenylamine, this is reacted with elemental sulfur in the presence of iodine, and the substance mixture of diphenylamine and phenothiazine is treated with an olefin in the presence of an acid catalyst.

請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄

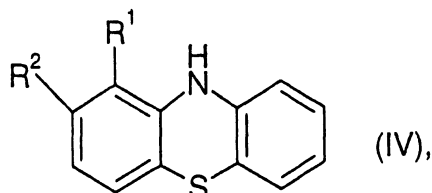
裝

訂

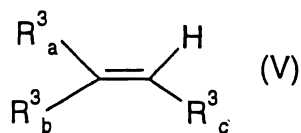
線

六、申請專利範圍

其中 R^1 和 R^2 具有如式(I)所給的意義；與元素硫，且將所得二苯胺(III)和式(IV)吩噻嗪的物質之混合物：



其中 R^1 和 R^2 具有如式(I)所給的意義；與式(V)烯烴：



其含有 R^3 或 $R^{3'}$ 的碳原子數，其中 R^{3a} 、 R^{3b} 和 R^{3c} 之一為環- C_5 - C_{12} 烷基或苯基且其他基為氫或甲基，或 R^{3a} 、 R^{3b} 和 R^{3c} 彼此獨立地為氫或 C_1 - C_{28} 烷基；

於酸催化劑存在下原位(*in situ*)進行反應並分離出式(I)和式(II)化合物的混合物。

2.如申請專利範圍第 1 項之製備烷化吩噻嗪(I)和二苯胺(II)之混合物的方法，其包括在以碘作為縮合催化劑之存在下，反應二苯胺(III)和元素硫以及將所得二苯胺(III)和吩噻嗪(IV)的物質混合物與含有 R^3 或 $R^{3'}$ 之碳原子數，其中 R^{3a} 、 R^{3b} 和 R^{3c} 具有上述意義的烯烴(V)於酸催化劑存在下原位(*in situ*)進行反應並分離出式(I)和式(II)化合物的混合物。

3.如申請專利範圍第 1 項之製備烷化吩噻嗪(I)和二苯胺(II)之混合物的方法，其中 R^1 和 R^2 為氫， R^3 和 $R^{3'}$ 之一為氫，另一為 1,4,4-三甲基-2-戊基或壬基，或 R^3 和 $R^{3'}$ 兩者皆

六、申請專利範圍

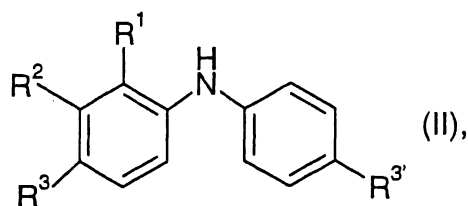
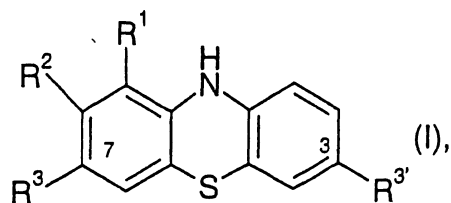
為 1,4,4-三甲基-2-戊基或壬基，該方法包括在以碘作為縮合催化劑存在下反應其中 R^1 和 R^2 為氫的二苯胺(III)與元素硫以及將所得二苯胺(III)和吩噻嗪(IV)的物質混合物與二異丁烯或三聚丙烯於酸催化劑存在下原位(*in situ*)進行反應並分離出式(I)和式(II)化合物的混合物。

4.如申請專利範圍第 1 項之製備烷化吩噻嗪(I)和二苯胺(II)之混合物的方法，其中 R^1 和 R^2 為氫， R^3 和 $R^{3'}$ 之一為氫，另一為 1,4,4-三甲基-2-戊基或壬基，或 R^3 和 $R^{3'}$ 兩者皆為 1,4,4-三甲基-2-戊基或壬基，該方法包括在以碘作為縮合催化劑存在下反應 R^1 和 R^2 為氫的二苯胺(III)與元素硫以及將所得二苯胺(III)和吩噻嗪(IV)的物質混合物與二異丁烯或三聚丙烯於基於片狀矽酸鹽，微晶高嶺石，或基於膨潤土的土的活性催化劑之存在下原位(*in situ*)進行反應並分離出式(I)和式(II)化合物的混合物。

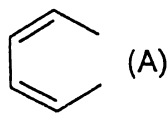
5.如申請專利範圍第 1 項之製備烷化吩噻嗪(I)和二苯胺(II)之混合物的方法，其包括以一鍋法(one-pot processes)進行該兩程序步驟。

六、申請專利範圍

1. 一種製備包括下式(I)的烷化吩噻嗪和相當的下式(II)經取代二苯胺之混合物的方法，



其中 R^1 和 R^2 為氫或一起為下列基，



R^3 和 $R^{3'}$ 之一為氫，另一為 C_2-C_{30} 烷基，環- C_5-C_{12} 烷基- C_2-C_4 烷基， α - C_1-C_2 烷基苄基或 α, α -二甲基苄基；或若 R^1 和 R^2 都是氫，則 R^3 和 $R^{3'}$ 兩者都是 C_2-C_{30} 烷基，環- C_5-C_{12} 烷基- C_2-C_4 烷基， α - C_1-C_2 烷基苄基或 α, α -二甲基苄基；或若 R^1 和 R^2 一起為 A 基，則 R^3 為氫，且 $R^{3'}$ 為 C_2-C_{30} 烷基，環- C_5-C_{12} 烷基- C_2-C_4 烷基， α - C_1-C_2 烷基苄基或 α, α -二甲基苄基；

該方法包括在選自包括碘、溴化鋁、氯化鋁、氯化鐵-III、氯化銻、碘化銅和碘化硫的縮合催化劑存在下反應下式二苯胺：

