

N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺及其合成方法

技术领域

本发明属于对苯二胺类防老剂领域，具体涉及 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺及其合成方法。

背景技术

对苯二胺类防老剂是一类性能优异的橡胶防老化剂，在轮胎、胶带以及其它工业橡胶制品中具有非常广泛的应用。

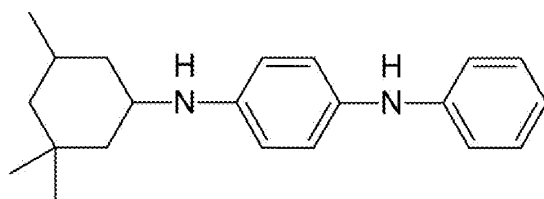
防老剂 6PPD，即 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺，是一种在轮胎等橡胶制品中应用广泛的对苯二胺类防老剂，能赋予轮胎等橡胶制品良好的原始物性、耐屈挠性能和耐动态疲劳性能，但胶料的硫化速度、烧焦时间和耐热氧老化性能有待提升。

因此，本领域需要一种能够加快胶料的硫化速度、缩短烧焦时间、提升耐热氧老化性能的防老剂。

发明内容

针对上述问题，本发明提供了一种含环烷基结构的新型对苯二胺类橡胶防老剂——N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺及其合成方法。该橡胶防老剂能加快胶料的硫化速度，缩短焦烧时间，提升橡胶的耐热氧老化性能，同时保持良好的原始物性、耐屈挠性能和耐动态疲劳性能。

具体而言，本发明的一个方面提供具有下式所示结构的化合物（N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺）：



本发明的另一个方面提供制备 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺的方法，所述方法包括使化合物 A、4-氨基二苯胺和氢气在催化剂存在下进行缩合加氢反应，其中，所述化合物 A 选自 3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮、3,3,5-三甲基环己酮和 3,3,5-三甲基环己醇中的一种或多种。

在一个或多个实施方案中，所述方法包括使用固定床反应器、例如滴流床反应器连续进行所述缩合加氢反应。

在一个或多个实施方案中，所述催化剂选自 Pd/C 催化剂、Pt/C 催化剂、Pt-S/C 催化剂和 Pb/C 催化剂中的一种或多种。

在一个或多个实施方案中，所述 Pd/C 催化剂的 Pd 含量为 0.1wt%~0.5wt%，所述 Pt/C 催化剂和 Pt-S/C 催化剂的 Pt 含量为 0.5wt%~3wt%，所述 Pb/C 催化剂的 Pb 含量为 1wt%~5wt%。

在一个或多个实施方案中，反应温度为 100°C~140°C。

在一个或多个实施方案中，反应压力为 1MPa~3MPa。

在一个或多个实施方案中，氢气的进气流速为 30mL/min~100mL/min。

在一个或多个实施方案中，化合物 A 和 4-氨基二苯胺的摩尔比为 2:1~5:1。

在一个或多个实施方案中，化合物 A 和 4-氨基二苯胺的总进料速度为 0.2mL/min~1.5mL/min。

本发明还提供一种橡胶组合物，所述橡胶组合物包含 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺。

本发明还提供一种橡胶制品，所述橡胶制品含有本文任一实施方案所述的橡胶组合物；优选地，所述橡胶制品为轮胎。

本发明还提供一种橡胶防老剂，所述橡胶防老剂包含 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺。

本发明还提供 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺在加快橡胶组合物的硫化速度、缩短橡胶组合物的焦烧时间和/或提升橡胶组合物的耐热氧老化性能中的用途。

附图说明

图 1 为实施例 1 和对照例的硫化胶片的耐屈挠性能对比图。

图 2 为实施例 1 和对照例的硫化胶片的耐拉伸疲劳性能对比图。

具体实施方式

为使本领域技术人员可了解本发明的特点及效果，以下仅就说明书及权利要求书中提及的术语及用语进行一般性的说明及定义。除非另有指明，否则文中使用的所有技术及科学上的字词，均为本领域技术人员对于本发明所了解的通常意义，当有冲突情形时，应以本说明书的定义为准。

本文描述和公开的理论或机制，无论是对或错，均不应以任何方式限制本发明的范围，即本发明内容可以在不为任何特定的理论或机制所限制的情况下实施。

本文中，所有以数值范围或百分比范围形式界定的特征如数值、数量、含量与浓度仅是为了简洁及方便。据此，数值范围或百分比范围的描述应视为已涵盖且具体公开所有可能的次级范围及范围内的个别数值（包括整数与分数）。

本文中，组合物各组分的百分含量之和为 100%。

本文中，为使描述简洁，未对各个实施方案或实施例中的各个技术特征的所有可能的组合都进行描述。因此，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，各个实施方案或实施例中的各个技术特征可以进行任意的组合，所有可能的组合都应当认为是本说明书记载的范围。

本发明发现 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺可以用作橡胶防老剂。相比防老剂 6PPD，N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺能够加快胶料的硫化速度，缩短焦烧时间，提升橡胶的耐热氧老化性能，同时保持

良好的原始物性、耐屈挠性能和耐动态疲劳性能。此外，相比防老剂 4010 (N-环己基-N'-苯基对苯二胺)，N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺在橡胶中有更大的溶解度，更好的相容性，更强的抗臭氧能力，易分散，不易迁移，不易喷霜，特别适用于天然胶及合成胶。

N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺可以通过使化合物 A、4-氨基二苯胺和氢气在催化剂存在下进行缩合加氢反应而制得。本发明中，化合物 A 选自 3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮、3,3,5-三甲基环己酮和 3,3,5-三甲基环己醇中的一种或多种。

在一些实施方案中，本发明以化合物 A 与 4-氨基二苯胺为原料，在催化剂存在条件下，在固定床反应器中连续缩合加氢反应，得到 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺。与釜式间歇反应相比，利用固定床连续生产 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺更适合推广工业应用。可用的固定床反应器包括但不限于滴流床反应器。

可用的催化剂包括选自 Pd/C 催化剂、Pt/C 催化剂、Pt-S/C 催化剂和 Pb/C 催化剂中的一种或多种。Pd/C 催化剂的 Pd 含量可以为 0.1wt%~0.5wt%，例如 0.2wt%、0.25wt%、0.3wt%、0.35wt%、0.4wt%，Pt/C 催化剂和 Pt-S/C 催化剂的 Pt 含量可以为 0.5wt%~3wt%，例如 0.5wt%、1wt%、1.5wt%、2wt%、3wt%。Pb/C 催化剂的 Pb 含量可以为 1wt%~5wt%，例如 2wt%、3wt%、4wt%。适用于本发明的 Pd/C 催化剂、Pt/C 催化剂、Pt-S/C 催化剂和 Pb/C 催化剂市售可得。

制备 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺的反应中，反应温度可以为 100℃~140℃，例如 115℃、120℃、130℃、140℃。反应压力可以为 1MPa~3MPa，例如 1MPa、1.2MPa、1.5MPa、2MPa、2.5MPa、3MPa。氢气的进气流速可以为 30mL/min~100mL/min，例如 30mL/min、60mL/min、80mL/min、90mL/min、100mL/min。化合物 A 和 4-氨基二苯胺的摩尔比可以为 2:1~5:1，例如 2.5:1、3:1、4:1。化合物 A 和 4-氨基二苯胺的总进料速度可以为 0.2mL/min~1.5mL/min，例如 0.2mL/min、0.25mL/min、0.42mL/min、1.5mL/min。反应时间可以是反应料液的液体空速达到 2h^{-1} ~ 4h^{-1} ，例如 2h^{-1} 、

3h⁻¹、3.3h⁻¹、3.5h⁻¹、4h⁻¹。

本发明提供的制备 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺的方法可以取得以下有益效果：

(1) 本发明的制备方法提高了原料利用率，生产能耗低，产品含量高，改善了现有固定床工艺反应压力高、温度高、产品储运过程易结块等缺陷；

(2) 本发明的制备方法所采用的 Pt/C 催化剂负载量低，可以在低温、低压下反应，避免了釜式间歇反应需高温、高压，一方面减少装置固定资产投资，另一方面增加了安全性；避免铜系催化剂因破碎在产品中残留，产品应用范围更加广泛；产品初熔点高、不易结块，特别是酮加氢生成相应醇的副反应得到有效抑制；

(3) 本发明的制备方法所采用的 Pt-S/C 催化剂活性高，选择性好，可以连续化生产。

(4) 本发明的制备方法降低了原料酮胺比，由于酮胺比的降低，也就降低了能源消耗，同时也降低了后处理的负荷，生产成本显著降低。

本发明还提供一种橡胶组合物，其含有 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺作为防老剂。

橡胶组合物的原料通常包括二烯弹性体、增强填料、防老剂和交联剂。本文中，橡胶组合物包括未硫化胶和硫化橡胶。未硫化胶经过硫化（固化）可制得硫化橡胶。

本发明的橡胶组合物的原料包括二烯弹性体、增强填料、防老剂和交联剂，其中，以二烯弹性体的含量为 100 重量份计，增强填料的含量可以为 30-70 重量份，防老剂的含量可以为 0.1-8 重量份，交联剂的含量可以为 0.5-3 重量份，所述防老剂包括 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺。本文中，若无特别说明，橡胶组合物原料中各成分的重量份是指相对于 100 重量份二烯弹性体而言的重量份。

本文中，二烯弹性体是指单体包含二烯烃（如丁二烯、异戊二烯）的弹性体。适用于本发明的二烯弹性体可以是本领域已知的各种二烯弹性体，包括但不限于选自天然橡胶（NR）、顺丁橡胶（BR）、异戊橡胶、丁苯橡胶（SBR）、

氯丁橡胶 (CR)、丁腈橡胶 (NBR)、异戊二烯/丁二烯共聚物、异戊二烯/苯乙烯共聚物和异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物中的一种或多种。在某些实施方案中,本发明的橡胶组合物的原料中,二烯弹性体包含天然橡胶和顺丁橡胶,或由天然橡胶和顺丁橡胶组成;天然橡胶和顺丁橡胶的质量比可以为 1: 9 到 9: 1、2: 8 到 8: 2、3: 7 到 7: 3、4: 6 到 6: 4、4.5: 5.5 到 5.5: 4.5、或 1: 1。天然橡胶的实例包括 SCR5。顺丁橡胶的实例包括 BR9000。

本发明的橡胶组合物通常包括 0.1-8 重量份、优选 1-5 重量份、例如 2 重量份、2.5 重量份、3 重量份、3.5 重量份、4 重量份的防老剂。本发明的橡胶组合物的特点在于所含的防老剂包括 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺。本发明的橡胶组合物可以包括 0.1-8 重量份、优选 1-5 重量份、例如 2 重量份、2.5 重量份、3 重量份、3.5 重量份、4 重量份的 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺。本发明的橡胶组合物还可以含有其他防老剂,例如防老剂 TMQ (2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物)。在一些实施方案中,本发明的橡胶组合物所含的防老剂包括 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺和防老剂 TMQ,或由 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺和防老剂 TMQ 组成。适用于本发明的防老剂 TMQ 优选为防老剂 S-TMQ,即 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉的二、三聚体总量 $\geq 70\%$ 的防老剂 TMQ。组合使用 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺和防老剂 TMQ 能够加快胶料的硫化速度,缩短焦烧时间,提升橡胶的耐热氧老化性能,同时保持良好的原始物性、耐屈挠性能和耐动态疲劳性能。当橡胶组合物所含的防老剂为 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺与其他防老剂的组合物时,N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺与其他防老剂(例如防老剂 TMQ)的质量比可以为 1:5 到 5:1,优选为 1:1 到 5:1,例如 2:1、5:2、3:1。

适用于本发明的增强填料可以是常规用于橡胶组合物的增强填料,包括但不限于选自炭黑、氧化钛、氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、氢氧化铝、氢氧化镁、粘土和滑石中的一种或多种。在一些实施方案中,本发明的橡胶组合物中,增强填料为炭黑。橡胶组合物的原料通常包含 30-70 重量份、优选 40-60 重量份、更优选 45-55 重量份的增强填料。在一些实施方案中,本发明的橡胶组合物的

原料包含 30-70 重量份、优选 40-60 重量份、更优选 45-55 重量份、例如 50 ± 2 重量份的炭黑。

交联剂可以是硫磺。橡胶组合物的原料通常包含 0.5-3 重量份、优选 1-3 重量份、更优选 1-2 重量份的交联剂。在一些实施方案中，本发明的橡胶组合物的原料包含 0.5-3 重量份、优选 1-3 重量份、更优选 1-2 重量份、例如 1.5 ± 0.2 重量份、 1.5 ± 0.1 重量份的硫磺。

本发明的橡胶组合物的原料还可包括其它常用于橡胶组合物的成分，包括但不限于助剂和促进剂中的一种或多种。助剂和促进剂各自的用量可以是本领域的常规用量。

助剂可以包括为了改善加工性等性能而使用的软化剂。软化剂可以包括石油类软化剂（操作油），如环烷油、芳烃油、加工油、润滑油、石蜡、液体石蜡、石油沥青和凡士林等，也可以包括脂肪油类软化剂，如硬脂酸、蓖麻油、亚麻籽油、菜籽油、椰子油、蜡（如蜂蜡、巴西棕榈蜡和羊毛脂）、妥尔油、亚油酸、棕榈酸和月桂酸等。助剂还可以包括活性剂，例如氧化锌，可以起到加快硫化速度、提高橡胶导热性、耐磨性、耐撕裂性等作用。助剂还可以包括防护蜡，起到物理防老、延长使用寿命的作用。通常，每 100 重量份的二烯弹性体使用总计 2-20 质量份的助剂。在一些实施方案中，本发明的橡胶组合物的原料包括石油类软化剂，如环烷油。本发明的橡胶组合物的原料可以包含 0-20 重量份、优选 1-10 重量份、更优选 2-8 重量份、例如 5 ± 2 重量份、 5 ± 1 重量份的石油类软化剂，如环烷油。在一些实施方案中，本发明的橡胶组合物的原料包括脂肪油类软化剂，例如硬脂酸。本发明的橡胶组合物的原料可以包含 0-5 重量份、优选 0.5-4 重量份、更优选 1-3 重量份、例如 2 ± 0.5 重量份、 2 ± 0.2 重量份的脂肪油类软化剂，例如硬脂酸。在一些实施方案中，本发明的橡胶组合物的原料包括活性剂，例如氧化锌。本发明的橡胶组合物的原料可以包含 0-10 重量份、优选 2-8 重量份、更优选 3-7 重量份、例如 5 ± 1 重量份的活性剂，例如氧化锌。在一些实施方案中，本发明的橡胶组合物的原料包括防护蜡。本发明的橡胶组合物的原料可以包含 0-5 重量份、优选 1-3 重量份、例如 1.5 ± 0.5 重量份的防护蜡。在一些实施方案中，本发明的橡胶组合物的原料包括石油类软化剂、

脂肪油类软化剂、活性剂和防护蜡，其中石油类软化剂、脂肪油类软化剂、活性剂和防护蜡各自的用量可以如前所述。

促进剂通常为硫化促进剂，可以为选自磺胺类硫化促进剂、噻唑类硫化促进剂、秋兰姆类硫化促进剂、硫脲类硫化促进剂、胍类硫化促进剂、二硫代氨基甲酸盐类硫化促进剂、醛胺类硫化促进剂、醛氨类硫化促进剂、咪唑啉类硫化促进剂和黄原酸类硫化促进剂中的一种或多种。例如，促进剂可以是促进剂 NS (N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺)。在一些实施方案中，本发明的橡胶组合物的原料包括促进剂，例如促进剂 NS。本发明的橡胶组合物的原料可以包含 0-1.5 重量份、优选 0.5-1.5 重量份、更优选 0.5-1.2 重量份、例如 0.8 ± 0.2 重量份、 0.8 ± 0.1 重量份的促进剂，例如促进剂 NS。

另外，在需要时，橡胶组合物中还可使用增塑剂，例如 DMP (邻苯二甲酸二甲酯)、DEP (邻苯二甲酸二乙酯)、DBP (邻苯二甲酸二丁酯)、DHP (邻苯二甲酸二庚酯)、DOP (邻苯二甲酸二辛酯)、DINP (邻苯二甲酸二异壬酯)、DIDP (邻苯二甲酸二异癸酯)、BBP (邻苯二甲酸丁基苄基酯)、DWP (邻苯二甲酸二月桂酯) 和 DCHP (邻苯二甲酸二环己酯) 等。增塑剂的用量可以为本领域的常规用量。

在一些优选的实施方案中，本发明的橡胶组合物的原料包括：100 重量份计的二烯弹性体，40-60 重量份、优选 45-55 重量份的增强填料，1-3 重量份、优选 1-2 重量份的硫磺，2-5 重量份、优选 2.5-4.5 重量份的防老剂，2-8 重量份、优选 3-7 重量份的活性剂，0.5-4 重量份、优选 1-3 重量份的脂肪油类软化剂，1-10 重量份、优选 2-8 重量份的石油类软化剂，0.5-5 重量份、优选 1-3 重量份的防护蜡，和 0.5-1.5 重量份、优选 0.5-1.2 重量份的促进剂；其中，所述二烯弹性体优选包括质量比为 4: 6 到 6: 4、优选为 4.5: 5.5 到 5.5: 4.5 的天然橡胶和顺丁橡胶；增强填料优选为炭黑；所述防老剂包括 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺，任选地还可包括防老剂 TMQ；活性剂优选为氧化锌；脂肪油类软化剂优选为硬脂酸；石油类软化剂优选为环烷油；促进剂优选为促进剂 NS。

可采用常规的橡胶混炼方法制备本发明的未硫化胶，例如采用两段混炼方式进行制备：一段密炼机混炼，混合二烯弹性体、增强填料、助剂和防老剂，排胶温度在 110℃ 以上；二段开炼机混炼，混炼一段得到的胶与交联剂和促进剂。通常，先向热机械混合器（如密炼机）中加入二烯弹性体，捏合一定时间后，加入增强填料、助剂、防老剂，继续捏合直至混合均匀，增强填料、助剂、防老剂可以分批加入，捏合期间温度控制在 110℃ 至 190℃ 之间，例如在 130℃ 至 140℃ 之间；然后，将混合物冷却至 100℃ 以下，加入交联剂和促进剂，再次捏合，捏合期间温度控制在 110℃ 以下，例如 50±5℃，得到未硫化胶。

可采用常规的硫化方法对本发明的未硫化胶进行硫化，得到硫化橡胶；硫化温度通常为 130℃-200℃，例如 140-150℃、145±2℃；硫化时间取决于硫化温度、硫化体系和硫化动力学，通常为 15-60 分钟，例如 20-30 分钟、25±2 分钟。在硫化前可先对捏合得到的未硫化胶进行常规的压片。

在一些实施方案中，本发明采用以下方法制备本发明的橡胶组合物：

（1）使用热机械混合器（例如密炼机）将二烯弹性体、增强填料、助剂和防老剂混合均匀，优选地，排胶温度在 110℃ 以上、例如 135±5℃；

（2）使用热机械混合器（例如开炼机）将第（1）步得到的胶料、硫化剂和促进剂混合均匀，优选地，出片温度在 110℃ 以下，例如在 50±5℃，得到未硫化胶。

在一些实施方案中，制备本发明的橡胶组合物的方法还包括：

（3）任选地对未硫化胶进行压片后，对未硫化胶进行硫化，得到硫化橡胶。优选地，硫化温度为 130℃-200℃、例如 140-150℃，优选地，硫化时间为 15-60 分钟，例如 20-30 分钟。

本发明的橡胶组合物用于橡胶制品、尤其橡胶轮胎中能够加快胶料的硫化速度，缩短焦烧时间，提升橡胶的耐热氧老化性能，同时保持良好的原始物性、耐屈挠性能和耐动态疲劳性能。

因此，本发明还提供一种橡胶制品，所述橡胶制品含有本文所述的橡胶组合物。橡胶制品可以是轮胎、胶鞋、密封条、隔音板、止震垫等。在某些实施方案中，橡胶制品为轮胎，例如轮胎的胎面、带束层和胎侧。轮胎的带束层，

除本发明的橡胶组合物外，还可含有本领域常规使用的增强材料。

下文将以具体实施例的方式阐述本发明。应理解，这些实施例仅仅是阐述性的，并非意图限制本发明的范围。实施例和对比例中所用到的方法、试剂和材料，除非另有说明，否则为本领域常规的方法、试剂和材料。实施例和对比例中的原料均可通过市售途径购得。

制备例 1

向滴流床反应器中装填一定量的 Pd/C 催化剂(上海讯凯科技 N3001 催化剂, Pd 含量为 0.35%), 使催化剂的床层填充高度为 40cm, 打开氢气钢瓶置换空气 6 次, 加热反应装置, 待温度达到 100℃后, 通入氢气并放尾气, 氢气压力为 1.5MPa, 尾气流速为 30mL/min, 用恒流泵以 0.25 mL/min 的速度将 3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮和 4-ADPA 的混合液(4:1 摩尔比)泵入系统。系统压力为 1.5MPa, 反应温度为 115℃, 待反应料液达到液体空速 3h⁻¹后取样, 并用 GC 进行分析。4-ADPA 转化率为 99.14%, N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺的选择性为 98.52%。

制备例 2

向滴流床反应器中装填一定量的 Pt/C 催化剂(上海讯凯科技 N4001 催化剂, Pt 含量为 0.5%), 使催化剂的床层填充高度为 40cm, 打开氢气钢瓶置换空气 6 次, 加热反应装置, 待温度达到 90℃后, 通入氢气并放尾气, 氢气压力为 1.0MPa, 尾气流速为 60mL/min, 用恒流泵以 0.20 mL/min 的速度将 3,5,5-三甲基-环己酮和 4-ADPA 的混合液(3:1 摩尔比)泵入系统。系统压力为 1.0MPa, 反应温度为 120℃, 待反应料液达到液体空速 4h⁻¹后取样, 并用 GC 进行分析。4-ADPA 转化率为 99.95%, N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺的选择性为 98.82%。

制备例 3

向滴流床反应器中装填一定量的 Pt-S/C 催化剂（上海讯凯 N4002 催化剂，Pt 含量为 1.5%），使催化剂的床层填充高度为 40cm，打开氢气钢瓶置换空气 6 次，加热反应装置，待温度达到 95℃后，通入氢气并放尾气，氢气压力为 1.2MPa，尾气流速为 100mL/min，用恒流泵以 0.42 mL/min 的速度将 3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮和 4-ADPA 的混合液（2.5:1 摩尔比）泵入系统。系统压力为 1.2MPa，反应温度为 130℃，待反应料液达到液体空速 2h^{-1} 后取样，并用 GC 进行分析。4-ADPA 转化率为 99.2%，N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺的选择性为 98.02%。

制备例 4

向滴流床反应器中装填一定量的 Pt/C 催化剂（上海讯凯科技 N4003 催化剂，Pt 含量为 3%），使催化剂的床层填充高度为 40cm，打开氢气钢瓶置换空气 6 次，加热反应装置，待温度达到 100℃后，通入氢气并放尾气，氢气压力为 2.5MPa，尾气流速为 60mL/min，用恒流泵以 0.25 mL/min 的速度将 3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮和 4-ADPA 的混合液（4:1 摩尔比）泵入系统。系统压力为 2.5MPa，反应温度为 120℃，待反应料液达到液体空速 3.3h^{-1} 后取样，并用 GC 进行分析。4-ADPA 转化率为 99.5%，N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺的选择性为 70.6%。

制备例 5

向滴流床反应器中装填一定量的 Pt-S/C 催化剂（上海讯凯科技 N4003s 催化剂，Pt 含量为 3%），使催化剂的床层填充高度为 40cm，打开氢气钢瓶置换空气 6 次，加热反应装置，待温度达到 140℃后，通入氢气并放尾气，氢气压力为 3.0MPa，尾气流速为 90mL/min，用恒流泵以 1.5 mL/min 的速度将 3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮和 4-ADPA 的混合液（3:1 摩尔比）泵入系统。系统压力为 3.0MPa，反应温度为 140℃，待反应料液达到液体空速 3.3h^{-1} 后取样，并用 GC 进行分析。4-ADPA 转化率为 99.9%，N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺的选择性为 98%。

制备例 6

向滴流床反应器中装填一定量的 Pb/C 催化剂(上海讯凯科技 N3002 催化剂, Pb 含量为 3%), 使催化剂的床层填充高度为 40cm, 打开氢气钢瓶置换空气 6 次, 加热反应装置, 待温度达到 140℃后, 通入氢气并放尾气, 氢气压力为 3.0MPa, 尾气流速为 90mL/min, 用恒流泵以 1.5 mL/min 的速度将 3,5,5-三甲基-2-环己醇和 4-ADPA 的混合液(3:1 摩尔比)泵入系统。系统压力为 3.0MPa, 反应温度为 140℃, 待反应料液达到液体空速 3.3h⁻¹后取样, 并用 GC 进行分析。4-ADPA 转化率为 98.5%, N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺的选择性为 98.2%。

实施例和对照例: 硫化胶片的制备

根据表 1 所述的配方, 采用两段混炼工艺制备实施例 1 和对照例的橡胶组合物, 具体包含如下步骤:

1、一段密炼机混炼: 向密炼机中加入天然胶(NR)、合成胶 BR9000、炭黑 N550、氧化锌、硬脂酸(SA)、防护蜡、操作油和防老剂, 混合均匀, 排胶温度 135℃;

2、二段开炼机混炼: 向开炼机中加入一段混炼得到的胶料、硫磺(S)和促进剂 NS, 混合均匀, 出片温度 50℃;

3、硫化: 将二段混炼得到的胶料压延成厚度为 2mm 的未硫化胶片, 在 145℃、25min 的条件下进行硫化, 得到硫化胶片。

实施例和对照例中所用的原料的来源如下:

NR: 西双版纳中化橡胶有限公司 SCR5;

BR9000: 南京扬子石化橡胶有限公司 合成胶 BR9000;

N550: 卡博特公司 炭黑 N550;

氧化锌: 上海泰坦科技股份有限公司 通用试剂 氧化锌(AR);

硬脂酸: 上海泰坦科技股份有限公司 通用试剂 硬脂酸(AR);

防护蜡：山东阳谷华泰 H2830；
环烷油：新疆克炼 昆仑环烷油 KL4006；
防老剂 6PPD：圣奥化学科技有限公司；
防老剂 MZG6：N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺；
防老剂 S-TMQ：圣奥化学科技有限公司；
促进剂 NS：圣奥化学科技有限公司；
S：国药集团化学试剂公司 升华硫（AR）。

表 1：橡胶组合物的配方（单位：质量份）

	对照例	实施例 1
NR	50	50
BR9000	50	50
N550	50	50
ZnO	5	5
SA	2	2
防护蜡	1.5	1.5
环烷油	5	5
防老剂 6PPD	2.5	
防老剂 MZG6		2.5
防老剂 S-TMQ	1.0	1.0
促进剂 NS	0.8	0.8
S	1.5	1.5
共计	169.3	169.3

测试例 1：硫化速度和硫化程度

按照 GB/T16584-1996 橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性，采用硫变仪（145℃*60min）测量胶料的硫化速度和硫化程度，结果如表 2 所示。

表 2：胶料的硫化速度和硫化程度

	对照例	实施例 1
t ₁₀ /min	8.02	7.34
t ₉₀ /min	16.58	14.95
MH-ML/dNm	12.5	12.3

表 2 中，“MH-ML”表示硫化程度，对胶料的物性有直接影响。从表 2 可以看出，相比防老剂 6PPD，含 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺的实施例 1 胶料的硫化速度提升了 10%左右，硫化程度处于同一水平。

测试例 2：烧焦时间

按照 GB/T1233-2008 未硫化橡胶初期硫化特性的测定，采用门尼仪（120℃，t₅）测定胶料的烧焦时间，结果如表 3 所示。

表 3：胶料的烧焦时间

	对照例	实施例 1
t ₅ /min	36.66	32.78
t ₃₅ /min	40.71	35.69

从表 3 可以看出，相比防老剂 6PPD，含 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺的实施例 1 胶料的烧焦时间缩短了 10%左右，对于胶料门尼的影响一致。

测试例 3：原始物性和耐热氧化性能

按照以下橡胶测试标准对实施例 1 和对照例的硫化胶片的原始物性和耐热氧化性能进行测试，测试结果如表 4 所示：

拉伸强度、断裂伸长率：GB/T 528-2009 硫化胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定；

撕裂强度：GB/T 529-2008 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定；

硬度：GB/T 531.1-2008 硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法；
耐热氧老化：GB/T 3512-2001 硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验。

表 4：胶料的原始物性和耐热氧老化性能

	对照例	实施例 1
原始物性		
拉伸强度/MPa	19.2	18.7
断裂伸长率/%	572	574
撕裂强度/N·mm ⁻¹	38.5	41.4
硬度/SHA	57	57
耐热氧老化性能（100℃*48 小时）		
物性保持率/%	54	61
物性保持率/%	39	43

从表 4 可以看出，相比防老剂 6PPD，含 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺的实施例 1 胶料具有相对略高的撕裂强度、同时拉伸强度略低一些，断裂伸长率和硬度基本一致。N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺提供的耐热氧老化性能要优于 6PPD，性能优势达到 5%以上。

测试例 4：耐屈挠性能

按照 GB/T13934-2006 硫化橡胶或热塑性橡胶屈挠龟裂和裂口增长的测定（德墨西亚型），对实施例 1 和对照例的硫化胶片的耐屈挠性能进行测试，测试结果如表 5 和图 1 所示。

测试例 5：耐拉伸疲劳性能

按照 GB/ T1688-2008 硫化橡胶 伸张疲劳的测定对实施例 1 和对照例的硫化胶片的耐拉伸疲劳性能进行测试，测试结果如表 5 和图 2 所示。

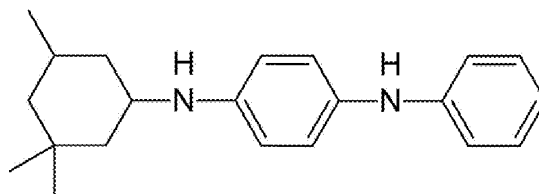
表 5：胶料的耐屈挠性能和耐拉伸疲劳性能

	对照例	实施例 1
达到等级 6 时疲劳次数/万次	100	107
拉断次数/万次	153	149

从表 5 可以看出，含 6PPD 与含 N-(3,5,5-三甲基环己基)-N'-苯基对苯二胺的胶料的耐屈挠性能和耐拉伸疲劳性能基本处于同一水平。

权 利 要 求 书

1. 具有下式所示结构的化合物：



2. 一种制备权利要求 1 所述的化合物的方法，其特征在于，所述方法包括使化合物 A、4-氨基二苯胺和氢气在催化剂存在下进行缩合加氢反应，其中，所述化合物 A 选自 3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮、3,3,5-三甲基环己酮和 3,3,5-三甲基环己醇中的一种或多种。

3. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述方法包括使用固定床反应器、例如滴流床反应器连续进行所述缩合加氢反应。

4. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述催化剂选自 Pd/C 催化剂、Pt/C 催化剂、Pt-S/C 催化剂和 Pb/C 催化剂中的一种或多种。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述 Pd/C 催化剂的 Pd 含量为 0.1wt%~0.5wt%，所述 Pt/C 催化剂和 Pt-S/C 催化剂的 Pt 含量为 0.5wt%~3wt%，所述 Pb/C 催化剂的 Pb 含量为 1~5wt%。

6. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述方法具有以下一项或多项特征：

反应温度为 100°C~140°C；

反应压力为 1MPa~3MPa；

氢气的进气流速为 30mL/min~100mL/min；

化合物 A 和 4-氨基二苯胺的摩尔比为 2:1~5:1；

化合物 A 和 4-氨基二苯胺的总进料速度为 0.2mL/min~1.5mL/min。

7. 一种橡胶组合物，其特征在于，所述橡胶组合物包含权利要求 1 所述的化合物。

8. 一种橡胶制品，其特征在于，所述橡胶制品含有权利要求 7 所述的

橡胶组合物；优选地，所述橡胶制品为轮胎。

9. 一种橡胶防老剂，其特征在于，所述橡胶防老剂包含权利要求 1 所述的化合物。

10. 权利要求 1 所述的化合物在加快橡胶组合物的硫化速度、缩短橡胶组合物的焦烧时间和/或提升橡胶组合物的耐热氧老化性能中的用途。