

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 995 157**

51 Int. Cl.:

C07D 251/70 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2020** **PCT/CN2020/125100**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2021** **WO21088721**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2020** **E 20884942 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2024** **EP 4056561**

54 Título: **Compuesto que tiene efectos antienvjecimiento y de resistencia a la decoloración y método de preparación del mismo**

30 Prioridad:

04.11.2019 CN 201911066120

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.02.2025

73 Titular/es:

SENNICS CO., LTD. (100.00%)
Room 2304, No. 1200, Pudong Avenue
China (Shanghai) Pilot Free Trade Zone 200120,
CN

72 Inventor/es:

GUO, XIANGYUN;
XING, JINGUO;
LIU, YANXIANG;
LI, HUI;
GAO, YANG;
TANG, ZHIMIN;
ZHU, HAIBO y
QI, QI

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 995 157 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Compuesto que tiene efectos antienviejimiento y de resistencia a la decoloración y método de preparación del mismo

CAMPO TÉCNICO

- 5 La presente invención se refiere a un aditivo de caucho, particularmente a un compuesto con efectos antienviejimiento y de resistencia a la decoloración y a su método de preparación.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 En la actualidad, los artículos de caucho, especialmente los artículos de neumáticos suelen utilizar compuestos de p-fenilendiamina como antidegradantes. Entre ellos, se utilizan ampliamente derivados como dialquil-p-fenilendiaminas, alquilaril-p-fenilendiaminas y diaril-p-fenilendiaminas, incluyendo N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (denominada 6PPD o 4020), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (denominada IPPD), N,N'-bis-(1,4-dimetilamil)-p-fenilendiamina (denominada 77PD), mezcla de difenil-p-fenilendiamina (denominada antidegradante 3100 o DTPD), etc.

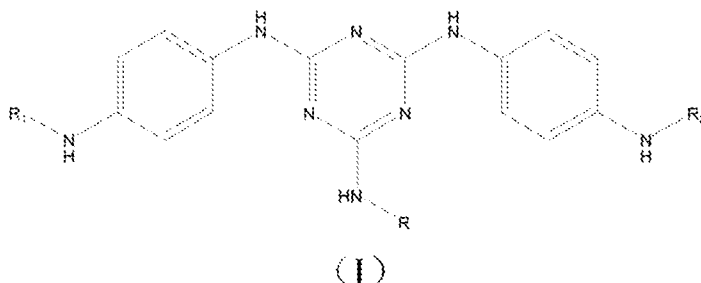
- 15 Aunque los productos antidegradantes existentes tienen un efecto relativamente significativo en los aspectos antienviejimiento de los neumáticos y otros campos, los antidegradantes en artículos de caucho o neumáticos migrarán rápidamente a la superficie de los artículos de caucho o neumáticos debido a su propia decoloración durante el uso, lo que conduce a contaminación, decoloración y daño en la superficie de los artículos de caucho o neumáticos; al mismo tiempo, debido a que los antidegradantes migran a la superficie de los productos de caucho como los neumáticos demasiado rápido, lo que da como resultado una rápida reducción en el contenido de antidegradantes en el producto, su rendimiento de protección duradera será relativamente deficiente.

- 20 En los últimos años, con la mejora de los requisitos de desarrollo económico verde y sostenible, los usuarios están prestando cada vez más atención a cuestiones como la resistencia al envejecimiento y la decoloración de la superficie de los neumáticos. Por lo tanto, existe una necesidad más urgente de desarrollar un producto antidegradante con propiedades antienviejimiento más duraderas que los productos antidegradantes y resistentes a la decoloración existentes. El documento JPS6381145 describe derivados de triazina utilizados como agentes antienviejimiento en cauchos.

SUMARIO DE LA INVENCION

- 30 Basándose en los problemas anteriormente mencionados existentes en la técnica anterior, la presente invención proporciona una serie de compuestos con funciones antienviejimiento y de resistencia a la decoloración y un método de preparación de los mismos. El compuesto de la presente invención tiene una resistencia al envejecimiento más duradera y tiene resistencia a la decoloración, se puede utilizar como un antidegradante en artículos de caucho, especialmente neumáticos de caucho, y puede prevenir el envejecimiento y el deterioro de artículos de caucho o neumáticos de caucho debido a la luz, el calor, el oxígeno, la fatiga, etc. durante el uso.

- 35 Específicamente, la presente invención proporciona un compuesto representado por la siguiente fórmula (I)



en donde:

R es alquilo C3-C16, alquilo C3-C16 sustituido con cicloalquilo C3-C10, cicloalquilo C3-C10 o cicloalquilo C3-C10 sustituido con alquilo C3-C16;

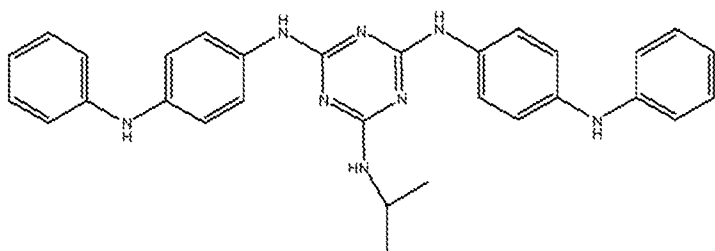
- 40 R₁ y R₂ son idénticos o diferentes, y cada uno se selecciona independientemente de entre alquilo C3-C10, cicloalquilo C3-C10 o alquilo C3-C10 sustituido con arilo C6-C14, cicloalquilo

C3-C10, cicloalquilo C3-C10 sustituido con alquilo C3-C10, arilo C6-C14 y arilo C6-C14 sustituido con alquilo C3-C10.

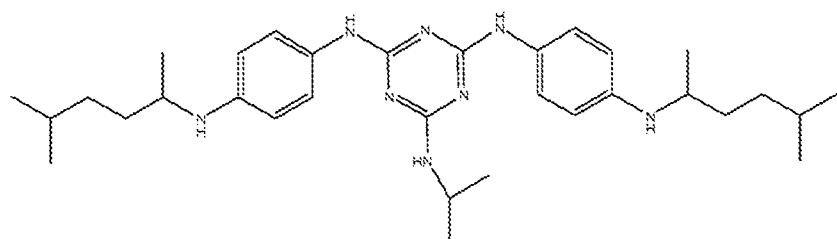
5 En una o más realizaciones de la presente invención, R es alquilo C3-C10 o cicloalquilo C3-C10, preferiblemente alquilo C3-C10 de cadena ramificada o cicloalquilo C3-C10, más preferiblemente isopropilo, grupo terc-butilo, terc-octilo o ciclohexilo.

En una o más realizaciones de la presente invención, R₁ y R₂ son idénticos o diferentes, siendo cada uno independientemente alquilo C3-C10 o fenilo, preferiblemente siendo cada uno independientemente alquilo C3-C10 de cadena ramificada o fenilo, más preferiblemente siendo cada uno independientemente isopropilo, 1,4-dimetilpentilo o fenilo.

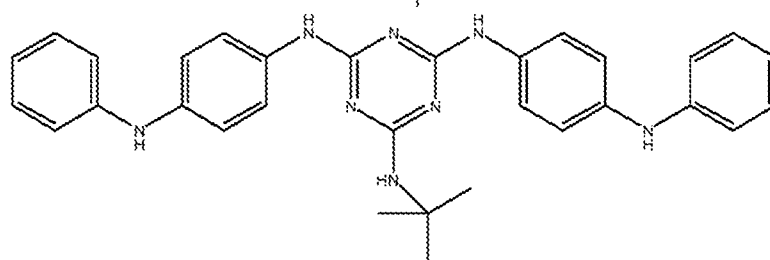
10 En una o más realizaciones de la presente invención, el compuesto se selecciona de



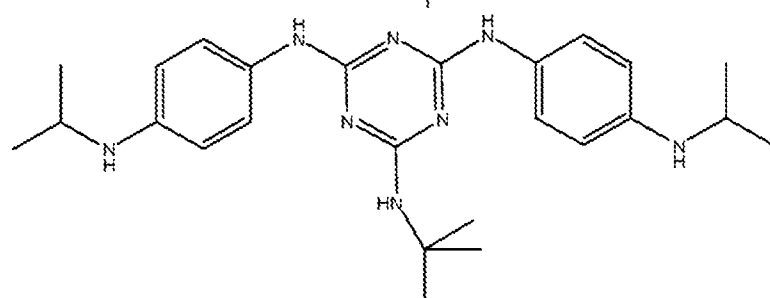
(I-1).



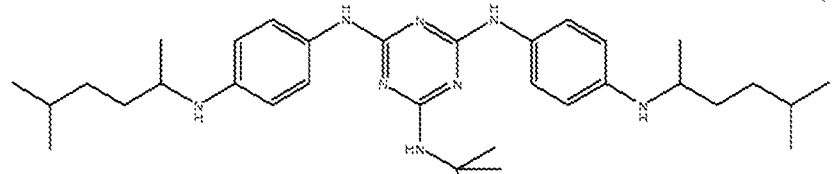
(I-2),



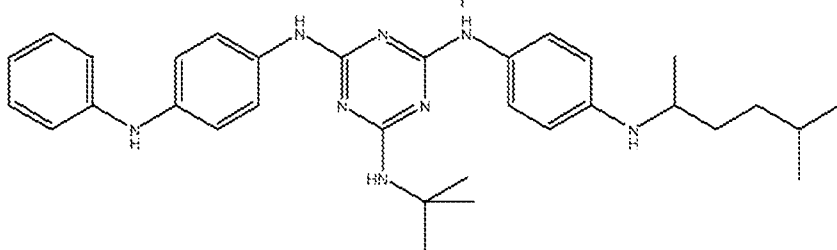
(I-3),



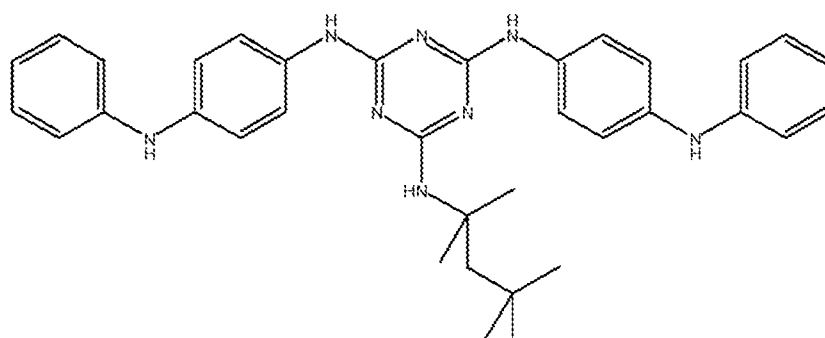
(I-4),



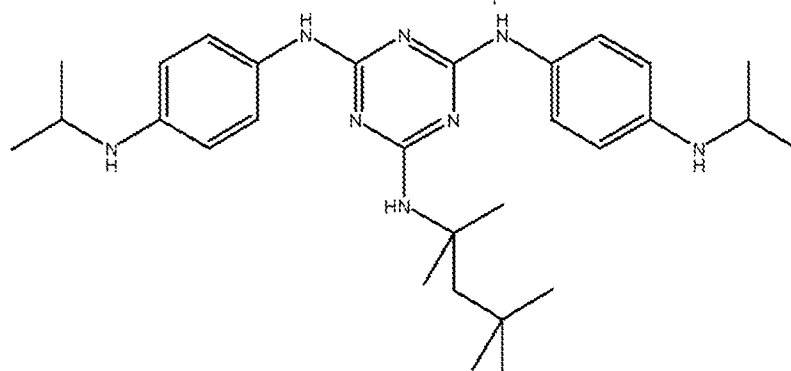
(I-5),



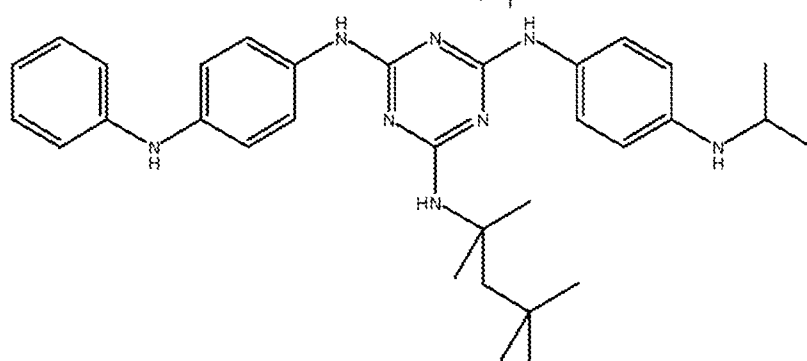
(I-6),



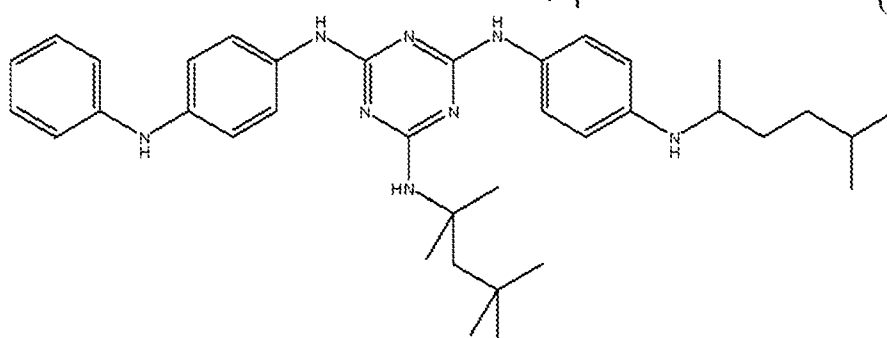
(I-7),



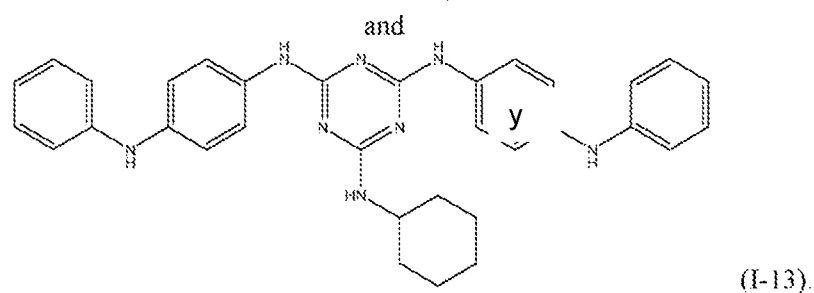
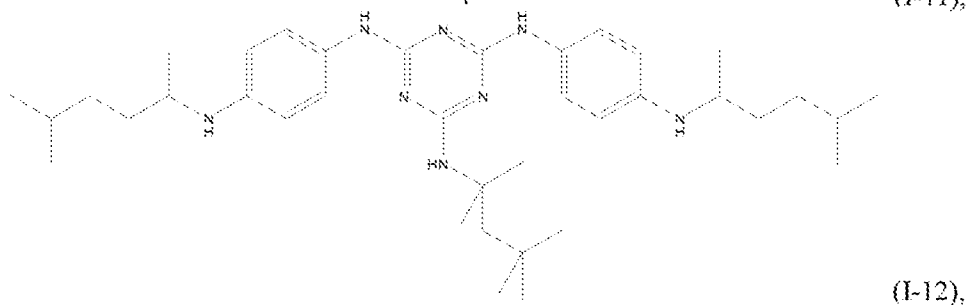
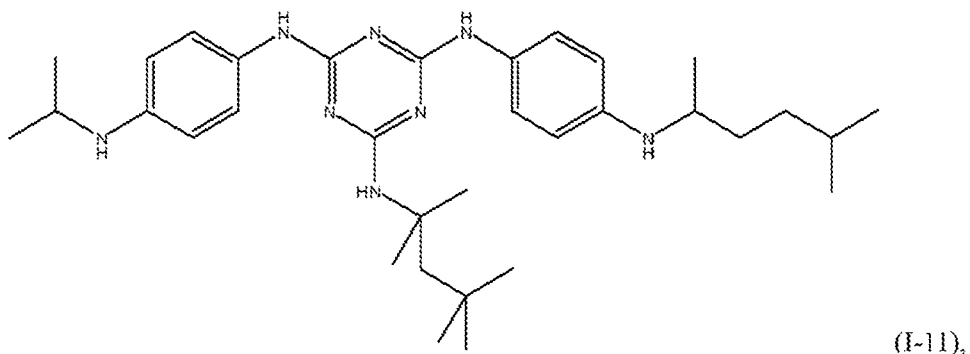
(I-8),



(I-9),

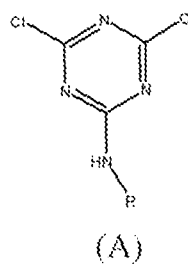


(I-10),

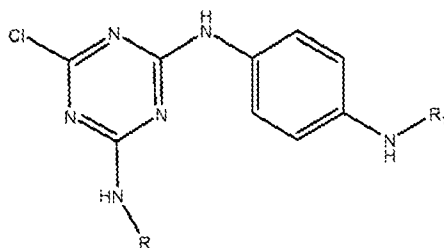


La presente invención también proporciona un método para preparar el compuesto de cualquier realización de la presente invención, que comprende:

- 5 (1) hacer que el cloruro cianúrico y NH_2R reaccionen para preparar el intermedio A que se muestra en la siguiente fórmula:

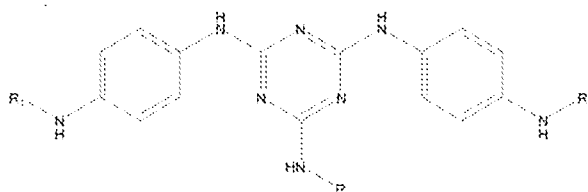


- (2) hacer que el intermedio A y N-R₁-p-fenilendiamina reaccionen para preparar el intermedio B representado por la siguiente fórmula:



(B)

(3) hacer que el intermedio B y N-R₂-p-fenilendiamina reaccionen para preparar el compuesto de fórmula (I):



(I)

en donde, R, R₁ y R₂ en los compuestos de fórmula A, fórmula B y fórmula (I) son como se definen en cualquier realización de la presente invención.

En una o más realizaciones de la presente invención, en la reacción de la etapa (1), se añade polvo sólido alcalino y la temperatura de reacción es de 0 a 35 °C.

En una o más realizaciones de la presente invención, en la reacción de la etapa (2), se añade líquido alcalino y la temperatura de reacción es de 50 a 100 °C.

En una o más realizaciones de la presente invención, la temperatura de reacción de la etapa (3) es de 80 a 180 °C.

En una o más realizaciones de la presente invención, R₁ y R₂ son idénticos, y la etapa (2) y la etapa (3) se combinan en la etapa (2'): hacer que el intermedio A y la N-R₁-p-fenilendiamina reaccionen para preparar el compuesto de fórmula (I).

En una o más realizaciones de la presente invención, en la reacción de la etapa (2'), se añade una solución alcalina, y la reacción se lleva a cabo primero a una temperatura de 50 a 100 °C, y luego se lleva a cabo a una temperatura de 80 a 180 °C.

La presente invención también proporciona una composición de caucho que comprende el compuesto según cualquier realización de la presente invención.

La presente invención también proporciona un artículo de caucho, que se prepara utilizando la composición de caucho según cualquier realización de la presente invención como un componente de caucho; preferiblemente, el producto de caucho es un neumático.

La presente invención también proporciona el uso del compuesto según cualquier realización de la presente invención para mejorar las propiedades antienviejimiento y/o la resistencia a la decoloración de un caucho o un producto de caucho; preferiblemente, el producto de caucho es un neumático.

DESCRIPCION DETALLADA

Para permitir que los expertos en la materia comprendan las características y efectos de la presente invención, a continuación se proporcionan únicamente descripciones y definiciones generales sobre los términos y términos mencionados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones. A menos que se especifique lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en el presente documento tendrán los significados habituales que entienden los expertos en la materia para la presente invención. En caso de conflicto, prevalecerá la definición en la memoria descriptiva.

La teoría o el mecanismo descritos y divulgados en el presente documento sean correctos o incorrectos, no deberían limitar el alcance de la presente invención de ninguna manera, es decir, el contenido de la presente invención puede implementarse sin estar restringido por ninguna teoría o mecanismo específico.

En la presente invención, todas las características tales como valor numérico, cantidad, contenido y concentración definidas en forma de intervalo numérico o intervalo porcentual se definen únicamente por razones de brevedad y conveniencia. Por consiguiente, se considerará que la descripción del intervalo numérico o intervalo porcentual ha cubierto y divulgado específicamente todos los subintervalos posibles y valores individuales (incluidos números enteros y fracciones) dentro del intervalo.

En el presente documento, para que la descripción sea concisa, no se describen todas las combinaciones posibles de las diversas características técnicas en cada realización o realización. Por lo tanto, siempre que no exista ninguna contradicción en la combinación de estas características técnicas, las diversas características técnicas en las distintas realizaciones o ejemplos se pueden combinar de forma arbitraria, y todas las combinaciones posibles deben considerarse dentro del alcance de esta memoria descriptiva.

En el presente documento, alquilo se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado monovalente de cadena lineal o ramificada, que normalmente contiene de 1 a 16 átomos de carbono (alquilo C1-C16), que contiene preferiblemente de 3 a 16 átomos de carbono (alquilo C3-C16). Los ejemplos de grupos alquilo incluyen, entre otros, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, 1,4-dimetilpentilo y terc-octilo. En el presente documento, el grupo alquilo puede estar opcionalmente sustituido con arilo o cicloalquilo, y normalmente el número de sustituyentes es uno. Los ejemplos de grupos alquilo sustituidos incluyen, entre otros, ciclohexilmetilo, bencilo y fenetilo.

En el presente documento, alquileo se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado divalente de cadena lineal o ramificada, que normalmente contiene de 1 a 16 átomos de carbono (alquileo C1-C16), preferiblemente que contiene de 3 a 16 átomos de carbono (alquileo C3-C16). Los ejemplos de grupos alquileo incluyen, entre otros, metileno, etileno y 1,3-propileno.

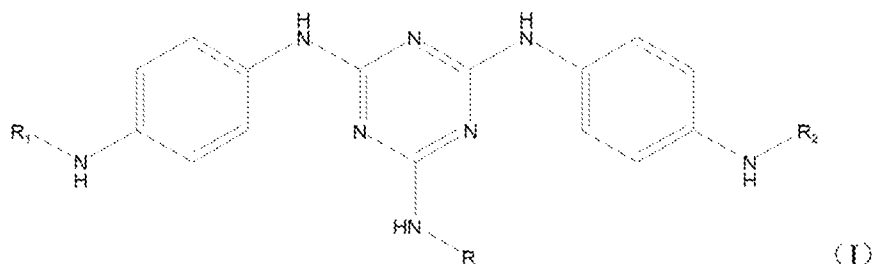
En el presente documento, cicloalquilo se refiere a un anillo hidrocarbonado saturado monovalente que contiene de 3 a 10 átomos de carbono, que contiene preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen, entre otros, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo y adamantilo. En el presente documento, cicloalquilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo. El número de sustituyentes puede ser uno o dos. Los ejemplos de cicloalquilo sustituido incluyen, entre otros, metilciclohexilo.

En el presente documento, cicloalquileo se refiere a un anillo hidrocarbonado saturado divalente que contiene de 3 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de cicloalquileo incluyen, entre otros, 1,2-ciclopentanodiilo y 1,2-ciclohexanodiilo.

En el presente documento, el grupo arilo se refiere a un grupo monovalente que queda después de eliminar un átomo de hidrógeno de un carbono del núcleo aromático de una molécula de hidrocarburo aromático. El número de átomos de carbono del anillo del grupo arilo es normalmente de 6 a 14. Los grupos arilo ilustrativos incluyen fenilo y naftilo. Los grupos arilo pueden estar opcionalmente sustituidos con alquilo.

El número de sustituyentes suele ser uno o dos. Ejemplos de grupos arilo sustituidos se incluyen, entre otros, el 2-metilfenilo.

La presente invención encuentra que el compuesto que tiene la estructura mostrada en la fórmula (I) puede proporcionar mejor resistencia a la intemperie, durabilidad y resistencia a la decoloración que los antidegradantes convencionales, y su estructura específica es la siguiente:



en donde, R es alquilo C3-C16, alquilo C3-C16 sustituido con cicloalquilo C3-C10, cicloalquilo C3-C10 o cicloalquilo C3-C10 sustituido con alquilo C3-C16;

R_1 y R_2 son idénticos o diferentes, cada uno se selecciona independientemente de alquilo C3-C10, alquilo C3-C10 sustituido con arilo C6-C14 o cicloalquilo C3-C10, cicloalquilo C3-C10, cicloalquilo C3-C10 sustituido con alquilo C3-C10, arilo C6-C14 y arilo C6-C14 sustituido con alquilo C3-C10.

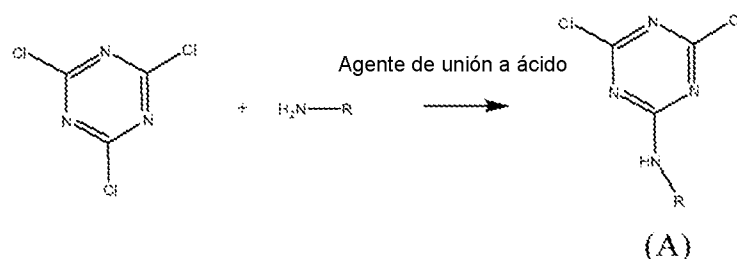
- 5 R preferido es alquilo C3-C10 o cicloalquilo C3-C10. En algunas realizaciones, R es un grupo alquilo C3-C10, preferiblemente un grupo alquilo de cadena ramificada de C3-C10 o un grupo cicloalquilo C3-C10, como isopropilo, terc-butilo, terc-octilo o ciclohexilo.

R_1 y R_2 preferidos son cada uno independientemente alquilo C3-C10 o fenilo. En una realización preferida, R_1 y R_2 son cada uno independientemente alquilo C3-C10 de cadena ramificada o fenilo. En algunas realizaciones, R_1 y R_2 son cada uno independientemente isopropilo, 1,4-dimetilpentilo o fenilo.

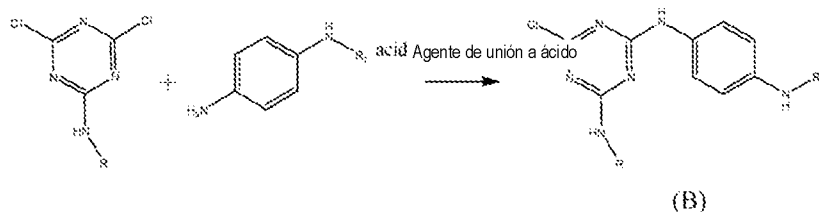
- 10 En algunas realizaciones de la presente invención, R es terc-butilo o terc-octilo, y R_1 y R_2 son cada uno independientemente 1,4-dimetilpentilo o fenilo.

El compuesto de la estructura representada por la fórmula (I) de la presente invención se puede preparar en tres etapas:

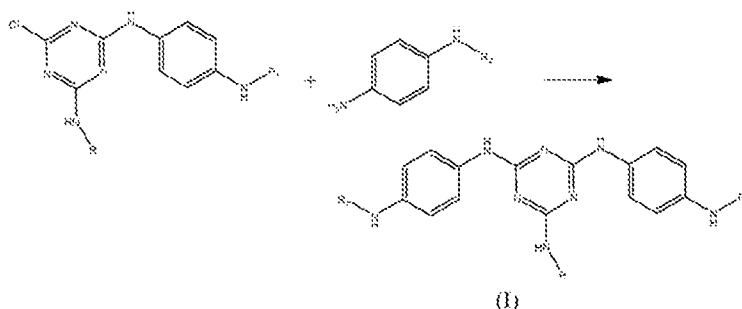
- 15 En la primera etapa, el intermedio A se prepara utilizando cloruro cianúrico (TCT) y NH_2R como materias primas de reacción, donde, R es alquilo C3-C16, alquilo C3-C16 sustituido con cicloalquilo C3-C10, cicloalquilo C3-C10 o cicloalquilo C3-C10 sustituido con alquilo C3-C16;



- 20 En la segunda etapa, el intermedio A se hace reaccionar con $N-R_1$ -p-fenilendiamina para preparar el intermedio B, en donde, R_1 es alquilo C3-C10, alquilo C3-C10 sustituido con arilo C6-C14 o cicloalquilo C3-C10, cicloalquilo C3-C10, cicloalquilo C3-C10 sustituido con alquilo C3-C10, arilo C6-C14 o arilo C6-C14 sustituido con alquilo C3-C10;



- 25 En la tercera etapa, el intermedio B se hace reaccionar nuevamente con $N-R_2$ -p-fenilendiamina para preparar el compuesto de producto objetivo de fórmula (I), en donde, R_2 es alquilo C3-C10, alquilo C3-C10 sustituido con arilo C6-C14 o cicloalquilo C3-C10, cicloalquilo C3-C10, cicloalquilo C3-C10 sustituido con alquilo C3-C10, arilo C6-C14 o arilo C6-C14 sustituido con alquilo C3-C10;



en donde R , R_1 y R_2 preferidos en el intermedio A, el intermedio B y el compuesto de fórmula (I) pueden ser como se describe en cualquier realización de la presente memoria.

En la primera etapa, para mejorar la tasa de conversión del cloruro cianúrico, se puede utilizar un exceso de NH_2R . En comparación con el cloruro cianúrico, el NH_2R puede ser generalmente superior que 10 % o inferior. En algunas realizaciones de la presente invención, el exceso de NH_2R es igual o inferior que 8 % o igual o inferior que 5 %. En el presente documento, a menos que se especifique lo contrario, un exceso de una determinada sustancia significa que la cantidad añadida de la sustancia es mayor que la cantidad añadida de cloruro cianúrico. El valor porcentual del exceso en la presente memoria se basa en la cantidad de sustancia. Por ejemplo, cuando se utiliza 1 mol de cloruro cianúrico, el exceso de NH_2R igual que o inferior a 10 % significa que se puede utilizar de 1 mol a 1,1 mol de NH_2R .

En la reacción de la primera etapa, se utiliza habitualmente un polvo sólido alcalino como agente de unión a ácido para neutralizar el HCl generado durante la reacción. El polvo sólido alcalino adecuado para la presente invención no está particularmente limitado, por ejemplo, puede ser uno o más de carbonato de sodio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, óxido de calcio, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, etc. Por lo general, para neutralizar mejor el HCl, se puede añadir un exceso de polvo sólido básico en la reacción del primer paso. En comparación con el cloruro cianúrico, el valor de exceso del polvo sólido básico no está particularmente limitado, por ejemplo, el valor de exceso puede ser igual que o inferior a 80%.

La temperatura de reacción en la primera etapa se controla normalmente de 0 a 35 °C. La reacción de la primera etapa se lleva a cabo normalmente en un disolvente no polar, como tolueno, xileno, trimetilbenceno, clorobenceno, metilciclohexano, diclorobenceno, triclorobenceno, dimetilciclohexano, trimetilbenceno, etc. El tiempo de reacción de la primera etapa se puede determinar detectando el progreso de la reacción. En este caso, el método para detectar el progreso de la reacción puede ser conocido en la técnica, como detectar si el cloruro cianúrico ha reaccionado completamente mediante cromatografía de gases (GC) o cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). Después de la reacción, el sólido se filtra para obtener una solución del intermedio A.

En la segunda etapa, para mejorar la tasa de conversión del intermedio A, se puede utilizar un exceso de N-R₁-p-fenilendiamina. En comparación con el cloruro cianúrico, el exceso de N-R₁-p-fenilendiamina puede ser generalmente igual que o menor que el 20%. En algunas realizaciones de la presente invención, el exceso de N-R₁-p-fenilendiamina es igual o menor que el 10%.

En la reacción de la segunda etapa, se utiliza habitualmente un líquido alcalino como agente de unión a ácido. En la segunda etapa, se suele añadir una cantidad excesiva de líquido alcalino, por ejemplo, el álcali en el líquido alcalino puede ser en exceso igual o inferior a 20% o igual o inferior a 10% en comparación con el cloruro cianúrico. El líquido alcalino adecuado para la presente invención no está particularmente limitado, por ejemplo, puede ser uno o más de los siguientes: solución de hidróxido de sodio, solución de hidróxido de potasio, trietilamina, triisopropilamina, N-isopropildietilamina, N,N-diisopropiletilamina, etc. En la presente invención, cuando el líquido alcalino es una solución acuosa de un álcali inorgánico (como solución de hidróxido de sodio, solución de hidróxido de potasio), su concentración no está particularmente limitada, siendo habitualmente del 10% en peso al 50% en peso, por ejemplo, puede ser del 25% en peso.

La temperatura de reacción de la segunda etapa se controla normalmente entre 50 y 100 °C. La reacción de la segunda etapa se lleva a cabo normalmente en un disolvente no polar, como tolueno, xileno, trimetilbenceno, clorobenceno, metilciclohexano, diclorobenceno, triclorobenceno, dimetilciclohexano, trimetilciclohexano, etc. El tiempo de reacción de la segunda etapa se puede determinar detectando el progreso de la reacción, por ejemplo, utilizando GC o HPLC para detectar si el contenido de N-R₁-p-fenilendiamina continúa disminuyendo. Después de la reacción, a través de la purificación (por ejemplo, reposo, eliminación de la fase acuosa o lavado con agua), se obtiene una solución del intermedio B.

En la tercera etapa, para mejorar la tasa de conversión del intermedio B, se puede utilizar un exceso de N-R₂-p-fenilendiamina. En comparación con el cloruro cianúrico, el exceso de N-R₂-p-fenilendiamina puede ser generalmente igual o menor que el 20%. En algunas realizaciones de la presente invención, el exceso de N-R₂-p-fenilendiamina es igual o menor que el 10%.

La temperatura de reacción de la tercera etapa se controla normalmente entre 80 y 180 °C. La reacción de la tercera etapa se lleva a cabo normalmente en un disolvente no polar, como tolueno, xileno, trimetilbenceno, clorobenceno, metilciclohexano, diclorobenceno, triclorobenceno, dimetilciclohexano, trimetilciclohexano, etc. El tiempo de reacción de la tercera etapa se puede determinar detectando el progreso de la reacción, por ejemplo, utilizando GC o HPLC para detectar si el contenido de N-R₂-p-fenilendiamina continúa disminuyendo. Una vez completada la reacción, se añade un líquido alcalino (como una solución de hidróxido de sodio, una solución de hidróxido de potasio, etc.) para neutralizar y eliminar el HCl. Después de la neutralización, a través de la purificación (por ejemplo, eliminando la fase acuosa, lavando la fase orgánica con agua, destilando el disolvente de la sustancia orgánica para obtener un producto crudo, recristalizando y purificando el producto crudo y secando) para obtener el compuesto de fórmula (I).

Cuando R_1 y R_2 del compuesto de fórmula (I) son idénticos, la segunda etapa y la tercera etapa del método de preparación anterior se pueden combinar en una sola etapa, es decir, el compuesto de fórmula (I) se prepara haciendo reaccionar el intermedio A con N- R_1 -p-fenilendiamina.

5 En la realización en donde la segunda etapa y la tercera etapa se combinan en una sola etapa (en adelante denominada reacción combinada), la adición de N- R_1 -p-fenilendiamina añadida en la reacción combinada es normalmente la suma de las adiciones de N- R_1 -p-fenilendiamina en las reacciones mencionadas anteriormente de la segunda etapa y de la tercera etapa. La reacción combinada se lleva a cabo normalmente en forma de control de temperatura por etapas, es decir, la reacción se lleva a cabo primero a una temperatura de 50 a 100 °C y, a continuación, a una temperatura de 10 80 a 180 °C. El momento de cambio de la temperatura de reacción se puede determinar detectando el progreso de la reacción, por ejemplo, cuando se detecta mediante cromatografía de gases (GC) o HPLC que el contenido de

N- R_1 -p-fenilendiamina se ha reducido a la mitad de la cantidad añadida, la temperatura se cambia de 50 a 100 °C a 80 a 180 °C. La reacción combinada se lleva a cabo normalmente en un disolvente no polar, como tolueno, 15 xileno, trimetilbenceno, clorobenceno, metilciclohexano, diclorobenceno, triclorobenceno, dimetilciclohexano, trimetilciclohexano, etc. El tiempo total de la reacción combinada se puede determinar detectando el progreso de la reacción, como mediante GC o HPLC para detectar si el contenido de N- R_1 -p-fenilendiamina continúa disminuyendo. En la reacción combinada, normalmente se utiliza un líquido alcalino (como una o más soluciones de hidróxido de sodio, solución de hidróxido de potasio, trietilamina, triisopropilamina, N-isopropildietilamina, N,N-diisopropiletilamina, etc.) como agente de unión a ácido. Una vez completada la 20 reacción, se puede añadir líquido alcalino para neutralizar y eliminar el HCl, y después de la purificación (por ejemplo, eliminando la fase acuosa, lavando la fase orgánica con agua, destilando el solvente de la sustancia orgánica para obtener un producto crudo, recristalizando y purificando el producto crudo, y secando) para obtener el compuesto de fórmula (I).

25 Los compuestos de la presente invención pueden proporcionar una resistencia mejorada al envejecimiento y a la decoloración para composiciones de caucho. Por consiguiente, la presente invención también proporciona una composición de caucho que comprende uno o más de los compuestos de fórmula I descritos en el presente documento. Normalmente, la composición de caucho también comprende un elastómero diénico, un relleno de refuerzo y un reticulante.

30 Un elastómero de dieno se refiere a un elastómero con sus monómeros que comprenden un dieno (como butadieno e isopreno). Los elastómeros de dieno adecuados para la presente invención son conocidos en el campo, incluyendo, entre otros, uno o más seleccionados entre caucho natural (NR), caucho de butadieno (BR), caucho de isopreno, caucho de estireno butadieno (SBR), caucho de cloropreno (CR), caucho de nitrilo butadieno (NBR), copolímero de isopreno/butadieno, copolímero de isopreno/estireno y copolímero de 35 isopreno/butadieno/estireno. En algunas realizaciones, en la composición de caucho de la presente invención, el elastómero de dieno consiste en caucho natural (tal como SCR5) y caucho de butadieno (tal como BR9000), y la relación de masa del caucho natural al caucho de butadieno puede estar en los intervalos de 1:9 a 9:1, de 2:8 a 8:2, de 3:7 a 7:3, de 4:6 a 6:4, de 4,5:5,5 a 5,5:4,5, o 1:1.

40 Por lo general, en base a 100 partes en masa de elastómero de dieno, en la composición de caucho, la cantidad del compuesto de fórmula I es de 0,1-5 partes en masa, tal como 1 a 5 partes en masa, 1,5-3,5 partes en masa o 2-3 partes en masa.

La composición de caucho también puede comprender otros componentes utilizados convencionalmente, incluidos, entre otros, cargas de refuerzo, adyuvantes, reticulantes y promotores, etc. Las cantidades de cargas de refuerzo, adyuvantes, reticulantes y promotores pueden ser cantidades convencionales en la técnica.

45 Las cargas de refuerzo pueden ser negro de carbón, óxido de titanio, óxido de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcilla, talco, etc. Generalmente, los cargas de refuerzo se utilizan en una cantidad de 40 a 60 partes en peso por cada 100 partes en peso de elastómero diénico.

50 Los adyuvantes pueden incluir suavizantes utilizados para mejorar la procesabilidad y otras propiedades. Los suavizantes pueden incluir suavizantes derivados del petróleo, como aceite aromático, aceite de procesamiento, aceite lubricante, parafina, parafina líquida, asfalto de petróleo y vaselina, etc., y/o suavizantes de aceite graso, como aceite de ricino, aceite de linaza, aceite de colza, aceite de coco, cera (por ejemplo, cera de abejas, cera de carnauba y lanolina), aceite de resina, ácido linoleico, ácido palmítico, ácido esteárico y ácido láurico, etc. Los adyuvantes también pueden incluir activadores, como óxido de zinc, que pueden acelerar 55 la velocidad de vulcanización y mejorar la conductividad térmica, la resistencia al desgaste y la resistencia al desgarro del caucho. Por lo general, se utilizan de 5 a 20 partes en masa de coadyuvantes por cada 100 partes en masa de elastómero diénico, por ejemplo, se utilizan de 2 a 8 partes en masa de aceite aromático, de 2 a 8 partes en masa de óxido de zinc y de 1 a 4 partes en masa de ácido esteárico.

Un agente de reticulación puede ser azufre. Generalmente, los agentes de reticulación se utilizan en una cantidad de 1 a 3 partes en peso por cada 100 partes en peso de elastómero diénico.

Los promotores son generalmente aceleradores de vulcanización, que pueden seleccionarse entre al menos uno de los siguientes: sulfonamida, tiazol, tiuram, tiourea, guanidina, ditiocarbamato, aldmina, aldehído amoniaco, imidazolina y ácido xántico. Por ejemplo, el promotor puede ser N-terc-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (NS). Generalmente, los promotores se utilizan en una cantidad de 0,5 a 1,5 partes en peso por cada 100 partes en peso de elastómero diénico.

Además, cuando sea necesario, se puede utilizar un plastificante en la composición de caucho de la presente invención, que incluye, pero no se limita a, ftalato de dimetilo (DMP), ftalato de dietilo (DEP), ftalato de dibutilo (DBP), ftalato de diheptilo (DHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de diisononilo (DINP), ftalato de diisodecilo (DIDP), ftalato de butilbencilo (BBP), ftalato de dilauroilo (DWP) y ftalato de dicitclohexilo (DCHP), etc. El plastificante se puede utilizar en una cantidad convencional que se conoce en la técnica.

El producto de caucho de la presente invención se puede preparar mediante métodos convencionales. Por ejemplo, se puede preparar mediante un método de mezcla en dos etapas, como se indica a continuación: en la primera etapa, se utiliza un mezclador interno para mezclar elastómeros diénicos, cargas de refuerzo, coadyuvantes y antidegradantes, y la temperatura de descarga del caucho es de 110 °C o superior; en la segunda etapa, se utiliza un molino abierto para mezclar el caucho con azufre y promotores.

Generalmente, se añade un elastómero de dieno a un mezclador termomecánico, como por ejemplo un mezclador interno, en primer lugar. Después de amasar durante un tiempo, se añaden un relleno de refuerzo, un coadyuvante y un antidegradante y se sigue amasando la mezcla hasta que la mezcla sea homogénea. El relleno de refuerzo, el coadyuvante y el antidegradante se pueden añadir en tandas. La temperatura durante el amasado se controla entre 110 °C y 190 °C, preferiblemente entre 150 °C y 160 °C. A continuación, la mezcla se enfría a 100 °C o menos. Se añaden un reticulante y un promotor a la mezcla y se realiza un segundo amasado durante el cual la temperatura se controla a 110 °C o menos, por ejemplo 70 °C, y se obtiene un caucho no vulcanizado. Se puede realizar un prensado de comprimidos sobre la composición de caucho amasada antes de la vulcanización. El caucho no vulcanizado de la presente invención se puede vulcanizar mediante un método de vulcanización convencional para obtener un caucho vulcanizado. La temperatura de vulcanización (curado) es generalmente de 130 °C a 200 °C, como por ejemplo 145 °C. El tiempo de vulcanización depende de la temperatura de vulcanización, el sistema de vulcanización y la cinética de vulcanización, y es generalmente de 15 minutos a 60 minutos, como por ejemplo 30 minutos.

Cuando el compuesto de la presente invención se utiliza en artículos de caucho, especialmente neumáticos de caucho, puede hacer que los artículos de caucho o neumáticos de caucho tengan propiedades antienviejecimiento más excelentes; además, en comparación con los productos antidegradantes existentes, los artículos de caucho o neumáticos de caucho que comprenden el compuesto de la presente invención no son fáciles de provocar contaminación superficial y decoloración, y tienen una excelente resistencia a la decoloración. Por lo tanto, la presente invención también proporciona un artículo de caucho preparado mediante el uso de la composición de caucho descrita en el presente documento como un componente de caucho. El artículo de caucho puede ser un neumático, una cubierta de caucho, una tira de sellado, un panel acústico o una almohadilla antichoque. En algunas realizaciones, el artículo de caucho es un neumático, como una banda de rodadura, una capa de cinturón y una pared lateral de un neumático. Como capa de cinturón de un neumático, el artículo de caucho puede comprender además un material de refuerzo utilizado convencionalmente en la técnica además de la composición de caucho de la presente invención. La presente invención también proporciona el uso de las composiciones de caucho descritas en el presente documento para mejorar la resistencia al envejecimiento y/o la resistencia a la decoloración de un caucho o un artículo de caucho.

La presente invención se ilustra mediante ejemplos específicos a continuación. Debe entenderse que estos ejemplos son meramente explicativos y no pretenden limitar el alcance de la presente invención. A menos que se especifique lo contrario, los métodos, reactivos y materiales utilizados en los ejemplos son convencionales en la técnica. Las formulaciones utilizadas en los ejemplos están disponibles comercialmente.

Ejemplo de preparación 1: Preparación de 2-isopropilamina-4,6-bis(4-anilinoanilina)-1,3,5-triazina (Compuesto I-1)

(1) Síntesis de Nivel intermedio Al

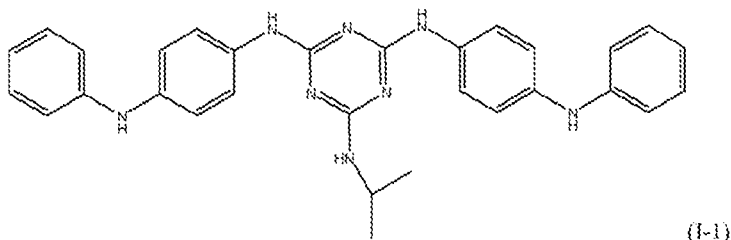
Se disuelven 118,1 g de cloruro cianúrico (0,64 mol) en 360 g de tolueno, se añaden 74,2 g de carbonato de sodio en polvo sólido, se añaden gota a gota 39,6 g de solución de isopropilamina en tolueno (0,67 mol de isopropilamina + 80 g de tolueno) bajo agitación vigorosa a 10 °C durante 1,5 h y la reacción continúa durante 1,5 h después de añadir gota a gota. Se toman muestras para detección por cromatografía de gases y, cuando no se puede detectar cloruro cianúrico, se detiene la reacción. El sólido se filtra y se obtiene una solución incolora y transparente de intermedio Al.

(2) Síntesis de B11 intermedio

Se disuelven 142,6 g de N-fenil-p-fenilendiamina (0,77 mol) en 180 g de tolueno, se calienta la solución a 65 °C, se añade gota a gota la solución de tolueno del intermedio A1 obtenido en la etapa (1) con agitación vigorosa, al mismo tiempo se añaden gota a gota 112,6 g de solución de hidróxido de sodio (25 % en peso) durante 1-2 h, y se mantiene la temperatura durante 1 h. Se toman muestras para detección por GC, y cuando el contenido de N-fenil-p-fenilendiamina ya no disminuye, se detiene la reacción y se deja reposar. Se retira la fase acuosa para obtener una solución de tolueno que contiene el intermedio B11.

(3) Síntesis del compuesto I-1

Se añaden 132,5 g de N-fenil-p-fenilendiamina (0,72 mol) a la solución de tolueno del intermedio B11 obtenido en la etapa (2), y la mezcla se calienta a 80 °C para la reacción. Se realiza la detección por GC y, cuando el contenido de N-fenil-p-fenilendiamina ya no disminuye, se baja la temperatura y se detiene la reacción. Se añaden 112,6 g de solución de hidróxido de sodio (25 % en peso) para la neutralización, se elimina la fase acuosa, se lava la fase orgánica con agua y, a continuación, se destila tolueno para obtener un producto crudo. A continuación, el producto crudo se recrystaliza con éter de petróleo y se seca para obtener 289,2 g (rendimiento del 90 %) de 2-isopropilamina-4,6-bis(4-anilinoanilina)-1,3,5-triazina (compuesto I-1).



Propiedad del compuesto I-1: sólido azul.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-D₆, δ ppm): 8,71 (s, 2H), 7,93 (s, 2H), 7,64 (br, 4H), 7,17 (t, 4H), 6,99 (q, 8H), 6,73 (t, 2H), 6,31 (s, 1H), 1 (s, 6 horas)

Ejemplo de preparación 2: preparación de 2-isopropilamina-4, 6-bis(4-(1,4-dimetilpentilamino)anilina)-1,3,5-triazina (Compuesto I-2)

(1) Síntesis de Nivel intermedio A1

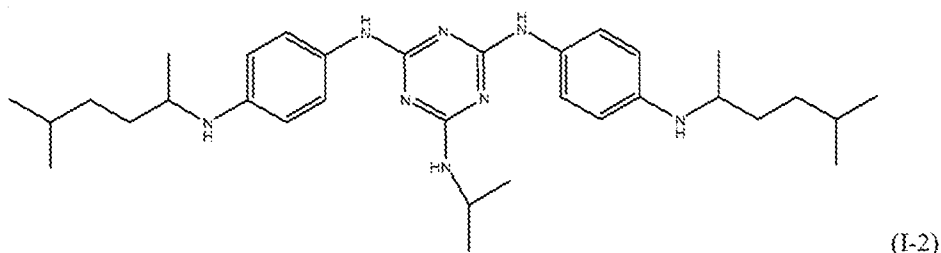
Se disuelven 118,1 g de cloruro cianúrico (0,64 mol) en 360 g de xileno, se añaden 71,2 g de polvo sólido de carbonato de calcio ultrafino, se añaden gota a gota 38,4 g de solución de isopropilamina en xileno (0,65 mol de isopropilamina + 80 g de xileno) bajo agitación vigorosa a 10 °C durante 1,5 h y la reacción continúa durante 1,5 h después de añadir gota a gota. Se toman muestras para detección por cromatografía de gases y, cuando no se puede detectar cloruro cianúrico, se detiene la reacción. El sólido se filtra y se obtiene una solución intermedia de A1 incolora y transparente.

(2) Síntesis de B12 intermedio

Se disuelven 152,4 g de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina (0,74 mol) en 180 g de xileno, se calienta la solución a 70 °C, se añade gota a gota la solución de xileno del intermedio A1 obtenido en la etapa (1) con agitación vigorosa, al mismo tiempo se añaden gota a gota 157,6 g de solución de hidróxido de potasio (25 % en peso) durante 1-2 h, y se mantiene la temperatura durante 1 h. Se toman muestras para detección por GC, y cuando el contenido de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina ya no se reduce, se detiene la reacción y se deja reposar. Se retira la fase acuosa para obtener una solución de xileno que contiene el intermedio B12.

(3) Síntesis del compuesto I-2

Se añaden 152,5 g de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina (0,74 mol) a la solución de xileno del intermedio B12 obtenido en la etapa (2), y la mezcla se calienta a 110 °C para la reacción. Se realiza la detección por GC y, cuando el contenido de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina ya no disminuye, se baja la temperatura y se detiene la reacción. Se añaden 112,6 g de solución de hidróxido de sodio (25 % en peso) para la neutralización, la fase orgánica se lava con agua y luego se destila el xileno para obtener un producto crudo. Luego, el producto crudo se recrystaliza con éter de petróleo y se seca para obtener 283 g (rendimiento 81 %) de 2-isopropilamina-4,6-bis(4-(1,4-dimetilpentilamino)anilina)-1,3,5-triazina (compuesto I-2).



Propiedad del compuesto I-2: sólido de color marrón púrpura.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- D_6 , δ ppm): 8,39(s, 2H), 7,32(d, 4H), 6,48(d, 4H), 6,09(s, 1H), 4,92(t, 3H), 3,31-3,21(m, 2H), 1,56-1,43(m, 4H), 1,42-1,13(m, 12H), 1,06(d, 6H), 0,85(q, 12H).

5 **Ejemplo de preparación 3:** Preparación de 2-terc-butilamina-4,6-bis(4-anilinoanilina)-1,3,5-triazina (Compuesto I-3)

(1) Síntesis del intermedio A2

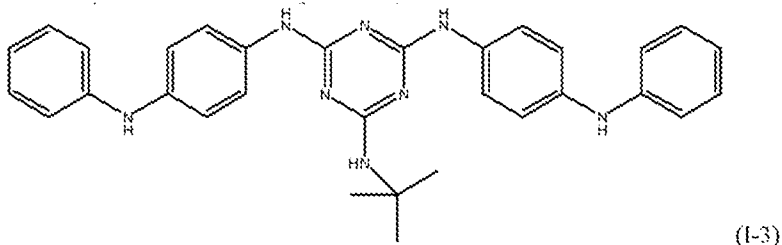
10 Se disuelven 118,1 g de cloruro cianúrico (0,64 mol) en 360 g de trimetilbenceno, se añaden 71,2 g de polvo sólido de carbonato de magnesio ultrafino, se añaden gota a gota 49,1 g de solución de trimetilbenceno de terc-butilamina (0,67 mol de terc-butilamina + 80 g de tolueno) bajo agitación vigorosa a 15 °C durante 1,5 h y la reacción continúa durante 1,5 h después de añadir gota a gota. Se toman muestras para detección por cromatografía de gases y, cuando no se puede detectar cloruro cianúrico, se detiene la reacción. El sólido se filtra y se obtiene una solución incolora y transparente del intermedio A2.

(2) Síntesis de Intermedio B21

15 Se disuelven 131,5 g de N-fenil-p-fenilendiamina (0,71 mol) en 180 g de trimetilbenceno, se calienta la solución a 65 °C, se añade gota a gota la solución de trimetilbenceno del intermedio A2 obtenido en la etapa (1) con agitación vigorosa, al mismo tiempo se añaden gota a gota 71,1 g de trietilamina durante 1-2 h y se mantiene la temperatura durante 1 h. Se toman muestras para detección por GC y, cuando el contenido de N-fenil-p-fenilendiamina ya no disminuye, se detiene la reacción. Después de lavar con agua, se obtiene una solución de trimetilbenceno que contiene el intermedio B21.

(3) Síntesis de Compuesto I-3

25 Se añaden 123,3 g de N-fenil-p-fenilendiamina (0,67 mol) a la solución de trimetilbenceno del intermedio B21 obtenido en la etapa (2), y la mezcla se calienta a 105 °C para la reacción. Se realiza la detección por GC y, cuando el contenido de N-fenil-p-fenilendiamina ya no disminuye, se baja la temperatura y se detiene la reacción. Se añaden 71,1 g de trietilamina para la neutralización y, después de lavar con agua, se destila el trimetilbenceno para obtener un producto crudo. A continuación, el producto crudo se recrystaliza con éter de petróleo y se seca para obtener 280 g (rendimiento del 85 %) de 2-terc-butilamina-4,6-bis(4-anilinoanilina)-1,3,5-triazina (compuesto I-3).



30 Propiedad del compuesto I-3: sólido azul oscuro.

$^1\text{H-RMN}$ (400MHz, DMSO- D_6 , δ ppm): 8,71(s, 2H), 7,93(s, 2H), 7,64(br, 4H), 7,17(t, 1H), 1,41(s, 9H).

35 **Ejemplo de preparación 4:** Preparación de 2-ter-butilamina-4,6bis(4-isopropilaminoanilina)-1,3,5-triazina (Compuesto I-4)

(1) Síntesis del intermedio A2

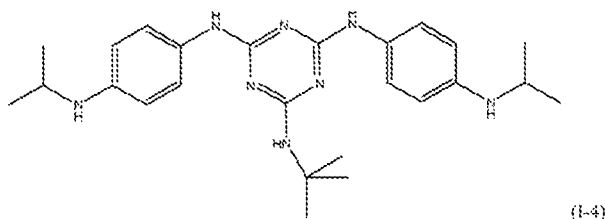
Se disuelven 118,1 g de cloruro cianúrico (0,64 mol) en 360 g de clorobenceno, se añaden 64 g de polvo sólido de óxido de calcio, se añaden gota a gota 49,1 g de solución de tolueno de terc-butilamina (0,67 mol de terc-butilamina + 80 g de clorobenceno) bajo agitación vigorosa a 15 °C durante 1,5 h y la reacción continúa durante 1,5 h después de añadir gota a gota. Se toman muestras para detección por cromatografía de gases y, cuando no se puede detectar cloruro cianúrico, se detiene la reacción. El sólido se filtra y se obtiene una solución incolora y transparente del intermedio A2.

(2) Síntesis de Intermedio B22

Se disuelven 105 g de N-isopropil-p-fenilendiamina (0,7 mol) en 180 g de clorobenceno, se calienta la solución a 60 °C, se añade gota a gota la solución de clorobenceno del intermedio A2 obtenido en la etapa (1) con agitación vigorosa, al mismo tiempo se añaden gota a gota 100,5 g de triisopropilamina durante 1-2 h y se mantiene la temperatura durante 1 h. Se toman muestras para detección por GC y, cuando el contenido de N-isopropil-p-fenilendiamina ya no disminuye, se detiene la reacción y se deja reposar. Se retira la fase acuosa para obtener una solución de clorobenceno que contiene el intermedio B22.

(3) Síntesis de Compuesto I-4

Se añaden 114 g de N-isopropil-p-fenilendiamina (0,76 mol) a la solución de clorobenceno del intermedio B22 obtenido en la etapa (2), y la mezcla se calienta a 80 °C para la reacción. Se realiza la detección por GC y, cuando el contenido de N-isopropil-p-fenilendiamina ya no disminuye, se baja la temperatura y se detiene la reacción. Se añaden 112,6 g de solución de hidróxido de sodio (25 % en peso) para la neutralización, la fase orgánica se lava con agua y luego se destila el clorobenceno para obtener un producto crudo. Luego, el producto crudo se recristaliza con éter de petróleo y se seca para obtener 258 g (rendimiento del 90 %) de 2-terc-butilamina-4,6-bis(4-isopropilaminoanilina)-1,3,5-triazina (compuesto I-4).



Propiedad del compuesto I-4: sólido de color marrón púrpura.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-D6, δ ppm): 8,29(s, 2H), 7,33(d, 4H), 6,44(d, 4H), 6,02(s, 1H), 4,92(d, 2H), 3,4(d, 2H), 1,42-1,13(m, 9H), 0,85(q, 12H).

Ejemplo 5: 2-terc-butilamina-4,6-bis(4-(1,4-dimetilpentilamino)anilina)-1,3,5-triazina (Compuesto I-5)

(1) Síntesis de Intermedio A2

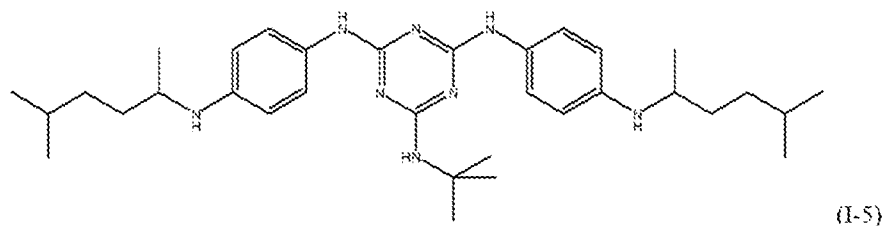
Se disuelven 118,1 g de cloruro cianúrico (0,64 mol) en 360 g de diclorobenceno, se añaden 38,4 g de polvo sólido de óxido de magnesio ultrafino, se añaden gota a gota 51,3 g de solución de terc-butilamina en diclorobenceno (0,7 mol de terc-butilamina + 80 g de diclorobenceno) bajo agitación vigorosa a 20 °C durante 1,5 h y la reacción continúa durante 1,5 h después de añadir gota a gota. Se toman muestras para detección por cromatografía de gases y, cuando no se puede detectar cloruro cianúrico, se detiene la reacción. El sólido se filtra y se obtiene una solución incolora y transparente del intermedio A2.

(2) Síntesis de Intermedio B23

Se disuelven 144,2 g de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina (0,7 mol) en 180 g de diclorobenceno, se calienta la solución a 70 °C, se añade la solución de diclorobenceno del intermedio A2 obtenido en la etapa (1) con agitación vigorosa, al mismo tiempo se añaden gota a gota 157,6 g de solución de hidróxido de potasio (25 % en peso) durante 1-2 h, y se mantiene la temperatura durante 1 h. Se toman muestras para detección por cromatografía de gases y, cuando el contenido de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina ya no disminuye, se detiene la reacción y se deja reposar. Se elimina la fase acuosa para obtener una solución de diclorobenceno que contiene el intermedio B 23. (3) Síntesis del compuesto I-5

Se añaden 148,4 g de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina (0,72 mol) a la solución de diclorobenceno del intermedio B23 obtenido en la etapa (2), y la mezcla se calienta a 150 °C para la reacción. Se realiza la detección por GC y, cuando el contenido de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina ya no disminuye, se baja la temperatura y se detiene la reacción. Se añaden 112,6 g de solución de hidróxido de sodio (25 % en peso) para la neutralización para obtener un producto crudo. A continuación, el producto crudo se recristaliza con éter

de petróleo y se seca para obtener 286,7 g (rendimiento del 80 %) de 2-terc-butilamina-4,6-bis(4-(1,4-dimetilpentilamino)anilina)-1,3,5-triazina (compuesto I-5).



Propiedad del compuesto I-5: sólido de color púrpura oscuro.

- 5 ¹H-RMN (400MHz, DMSO-D₆, δ ppm): 8,29(s, 2H), 7,33(d, 4H), 6,44(d, 4H), 6,02(s, 1H), 4,92(d, 2H), 3,31-3,21(m, 2H), 1,56-1,43(m, 4H), 1,42-1,13(m, 15H), 1,06(d, 6H), 0,85(q, 12H).

Ejemplo de preparación 6: 2-terc-butilamina-4-(4-anilinoanilina)-6-(4-(1,4-dimetilpentilamino)anilina)-1,3,5-triazina (Compuesto I-6)

(1) Síntesis de Intermedio A2

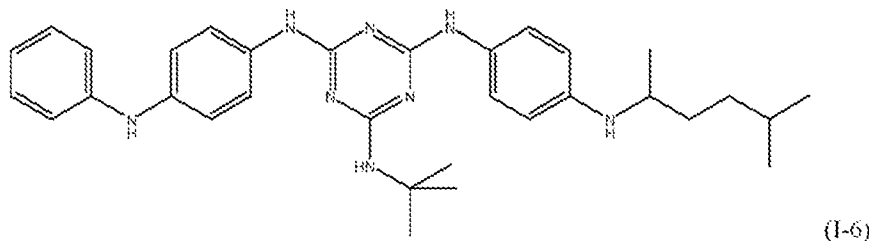
- 10 Se disuelven 118,1 g de cloruro cianúrico (0,64 mol) en 360 g de metilciclohexano, se añaden 71,2 g de polvo sólido de hidróxido de magnesio ultrafino, se añaden gota a gota 49,1 g de solución de metilciclohexano de terc-butilamina (0,67 mol de terc-butilamina + 80 g de metilciclohexano) bajo agitación vigorosa a 20 °C durante 1,5 h y la reacción continúa durante 1,5 h después de añadir gota a gota. Se toman muestras para detección por cromatografía de gases y, cuando no se puede detectar cloruro cianúrico, se detiene la reacción. El sólido se filtra y se obtiene una solución incolora y transparente del intermedio A2.
- 15

(2) Síntesis de Intermedio B21

- Se disuelven 124,0 g de N-fenil-p-fenilendiamina (0,67 mol) en 180 g de metilciclohexano, se calienta la solución a 50 °C, se añade gota a gota la solución de metilciclohexano del intermedio A2 obtenido en la etapa (1) con agitación vigorosa, al mismo tiempo se añaden gota a gota 157,6 g de solución de hidróxido de potasio (25 % en peso) durante 1-2 h, y se mantiene la temperatura durante 1 h. Se toman muestras para detección por GC, y cuando el contenido de N-fenil-p-fenilendiamina permanece inalterado, se detiene la reacción. Después de lavar con agua, se obtiene una solución de metilciclohexano que contiene el intermedio B21.
- 20

(3) Síntesis de Compuesto I-6

- Se añaden 131,9 g de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina (0,64 mol) a la solución de metilciclohexano del intermedio B21 obtenido en la etapa (2) y la mezcla se calienta a 160 °C para la reacción. Se realiza la detección por cromatografía de gases y, cuando el contenido de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina ya no se reduce, se baja la temperatura y se detiene la reacción. Se añaden 112,6 g de hidróxido de sodio (25 % en peso) para la neutralización. Después de lavar con agua, se destila el metilciclohexano para obtener un producto crudo. Luego, el producto crudo se recrystaliza con éter de petróleo y se seca para obtener 261,7 g (rendimiento 76%) de 2-terc-butilamina-4-(4-anilinoanilina)-6-(4-(1,4-dimetilpentilamino)anilina)-1,3,5-triazina (compuesto I-6).
- 25
- 30



Propiedad del compuesto I-6: sólido de color púrpura oscuro.

- 35 ¹H-RMN (400MHz, DMSO-D₆, δ ppm): 8,56(d, 2H), 7,90(s, 1H), 7,68(d, 2H), 7,39(d, 2H), 7,21(t, 2H), 7,02 (t, 4H), 6,79(t, 1H), 6,52(d, 2H), 6,22(s, 1H), 5,0 (d, 1H), 3,37(m, 1H), 1,6-1,45(m, 2H), 1,43(s, 9H), 1,31-1,18(m, 3H), 1,11(d, 3H), 0,89(q, 6H).

Ejemplo 7: 2-terc-octilamina-4,6-bis(4-anilinoanilina)-1,3,5-triazina (Compuesto I-7)

(1) Síntesis de Intermedio A3

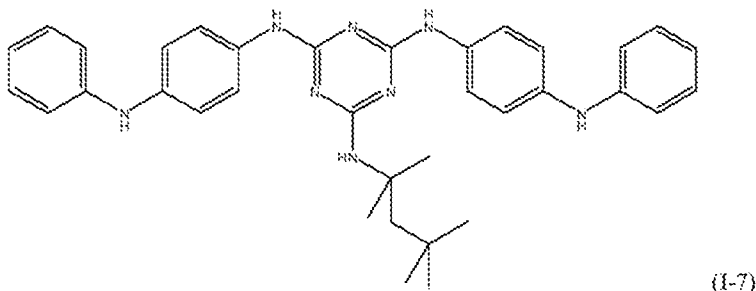
Se disuelven 118,1 g de cloruro cianúrico (0,64 mol) en 360 g de triclorobenceno, se añaden 71,2 g de carbonato de sodio en polvo sólido, se añaden gota a gota 86,5 g de solución de triclorobenceno de terc-octilamina (0,67 mol de terc-octilamina + 80 g de triclorobenceno) bajo agitación vigorosa a 30 °C durante 1,5 h y la reacción continúa durante 1,5 h después de gotear. Se toman muestras para detección por cromatografía de gases y, cuando no se puede detectar cloruro cianúrico, se detiene la reacción. El sólido se filtra y se obtiene una solución incolora y transparente del intermedio A3.

(2) Síntesis de Intermedio B31

Se disuelven 129,6 g de N-fenil-p-fenilendiamina (0,7 mol) en 180 g de triclorobenceno, se calienta la mezcla a 70 °C, se añade gota a gota con agitación vigorosa la solución de triclorobenceno del intermedio A3 obtenido en la etapa (1), al mismo tiempo se añaden gota a gota 157,6 g de hidróxido de potasio (25 % en peso) durante 1-2 h y se mantiene la temperatura durante 1 h. Se toman muestras para detección por GC y, cuando el contenido de N-fenil-p-fenilendiamina ya no disminuye, se detiene la reacción y se deja reposar. Se elimina la fase acuosa para obtener una solución de triclorobenceno que contiene el intermedio B31.

(3) Síntesis de Compuesto I-7

Se añaden 136,2 g de N-fenil-p-fenilendiamina (0,74 mol) a la solución de triclorobenceno del intermedio B31 obtenido en la etapa (2), la mezcla se calienta a 105 °C para la reacción. Se realiza la detección por GC y, cuando el contenido de N-fenil-p-fenileno ya no disminuye, se baja la temperatura y se detiene la reacción. Se añaden 112,6 g de solución de hidróxido de sodio (25 % en peso) para la neutralización, se elimina la fase acuosa, se destila la fase orgánica para eliminar el triclorobenceno y se obtiene un producto crudo. El producto crudo se recrystaliza con éter de petróleo y se seca para obtener 322,1 g (rendimiento 88 %) de 2-terc-octilamina-4,6-bis(4-anilinoanilina)-1,3,5-triazina (compuesto I-7).



Propiedad del compuesto I-7: sólido de color marrón azulado.

¹H-RMN (400MHz, DMSO-D₆, δ ppm): 8,6 (d, 2H), 7,95 (s, 2H), 7,63 (s, 4H), 7,16 (t, 4H), 6,99 (q, 8H), 6,72 (t, 2H), 6,17 (br, 1H), 1,9 (s, 2H), 1,42 (s, 6H), 0,96 (s, 9H).

Ejemplo 8: 2-terc-octilamina-4,6-bis(4-isopropilaminoanilina)-1,3,5-triazina (Compuesto I-8)

(1) Síntesis de Intermedio A3

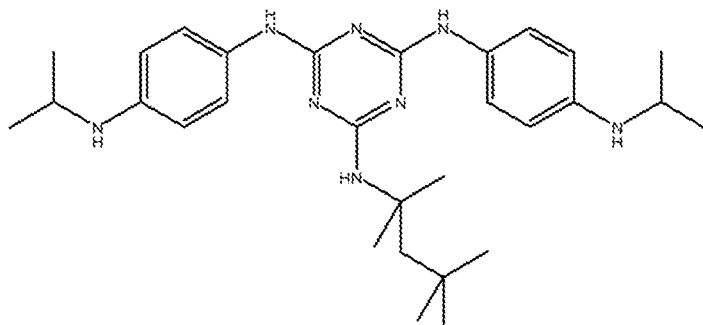
Se disuelven 118,1 g de cloruro cianúrico (0,64 mol) en 360 g de dimetilciclohexano, se añaden 71,2 g de polvo sólido de carbonato de sodio ultrafino, se añaden gota a gota 86,5 g de solución de dimetilciclohexano de terc-octilamina (0,67 mol de terc-octilamina + 80 g de dimetilciclohexano) bajo agitación vigorosa a 30 °C durante 1,5 h y se continúa la reacción durante 1,5 h después de añadir gota a gota. Se toman muestras para la detección por GC y, cuando no se puede detectar cloruro cianúrico, se detiene la reacción. El sólido se filtra y se obtiene una solución transparente incolora del intermedio A3.

(2) Síntesis de Intermedio B32

Se disuelven 105 g de N-isopropil-p-fenilendiamina (0,7 mol) en 180 g de dimetilciclohexano, se calienta la solución a 65 °C, se añade gota a gota con agitación vigorosa la solución de dimetilciclohexano del intermedio A3 obtenido en la etapa (1), al mismo tiempo se añaden gota a gota 112,6 g de solución de hidróxido de sodio (25 % en peso) durante 1-2 h, y se mantiene la temperatura durante 1 h. Se toman muestras para detección por GC, y cuando el contenido de N-isopropil-p-fenilendiamina ya no disminuye, se detiene la reacción y se deja reposar. Se retira la fase acuosa para obtener una solución de dimetilciclohexano que contiene el intermedio B32.

(3) Síntesis de Compuesto I-8

Se añaden 108 g de N-isopropil-p-fenilendiamina (0,72 mol) a la solución de dimetilciclohexano del intermedio B32 obtenido en la etapa (2), y la mezcla se calienta a 90 °C para la reacción. Se realiza la detección por GC y, cuando el contenido de propil-p-fenilendiamina ya no disminuye, se baja la temperatura y se detiene la reacción. Se añaden 112,6 g de solución de hidróxido de sodio (25 % en peso) para la neutralización, la fase orgánica se lava con agua y luego se destila dimetilciclohexano para obtener un producto crudo. Luego, el producto crudo se recristaliza con éter de petróleo y se seca para obtener 293,5 g (rendimiento del 91 %) de 2-terc-octilamina-4,6-bis(4-isopropilaminoanilina)-1,3,5-triazina (Compuesto I-8).



(I-8)

Propiedad del compuesto I-8: sólido de color marrón púrpura.

- 10 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- D_6 , δ ppm): 8,29(s,2H), 7,33(d,4H), 6,44(d,4H), 6,02(s,1H), 4,92(d,2H), 3,4(d,2H), 1,9(s,2H), 1,42-1,13 (m,18H), 6(s,9H).

Ejemplo 9: 2-terc-octilamina-4-(4-anilinoanilina)-6-(4-isopropilaminoanilina)-1,3,5-triazina (Compuesto I-9)

(1) Síntesis de Intermedio A3

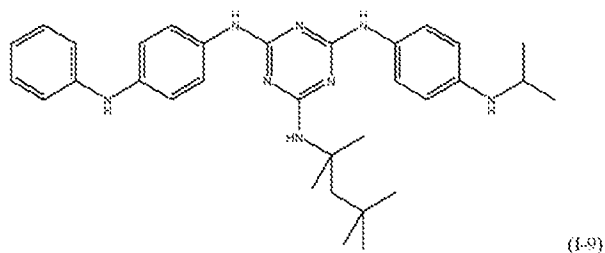
- 15 Se disuelven 118,1 g de cloruro cianúrico (0,64 mol) en 360 g de trimetilciclohexano, se añaden 71,2 g de carbonato de sodio en polvo sólido, se añaden gota a gota 86,5 g de solución de trimetilciclohexano de terc-octilamina (0,67 mol de terc-octilamina + 80 g de trimetilciclohexano) bajo agitación vigorosa a 35 °C durante 1,5 h y la reacción continúa durante 1,5 h después de añadir gota a gota. Se toman muestras para detección por GC y, cuando no se puede detectar cloruro cianúrico, se detiene la reacción. El sólido se filtra y se obtiene una solución incolora y transparente del intermedio A3.

20 (2) Síntesis de Intermedio B31

- 25 Se disuelven 129,6 g de N-fenil-p-fenilendiamina (0,7 mol) en 180 g de trimetilciclohexano, se calienta la solución a 70 °C, se añade gota a gota la solución de trimetilciclohexano del intermedio A3 obtenido en la etapa (1) bajo agitación vigorosa, al mismo tiempo se añaden gota a gota 157,6 g de hidróxido de potasio (25 % en peso) durante 1-2 h, y se mantiene la temperatura durante 1 h. Se toman muestras para detección por GC, y cuando el contenido de N-fenil-p-fenilendiamina ya no disminuye, se detiene la reacción y se deja reposar. Se retira la fase acuosa para obtener una solución de trimetilciclohexano que contiene el intermedio B31.

(3) Síntesis del compuesto I-9

- 30 Se añaden 105 g de N-isopropil-p-fenilendiamina (0,7 mol) a la solución de trimetilciclohexano del intermedio B31 obtenido en la etapa (2), y la mezcla se calienta a 100 °C para la reacción. Se realiza la detección por GC y, cuando el contenido de propil-p-fenilendiamina ya no disminuye, se baja la temperatura y se detiene la reacción. Se añaden 112,6 g de solución de hidróxido de sodio (25 % en peso) para la neutralización y, después de lavar con agua, se destila el trimetilciclohexano para obtener un producto crudo. A continuación, el producto crudo se recristaliza con éter de petróleo y se seca para obtener 296,7 g (rendimiento del 85 %) de 2-terc-octilamina-4-(4-anilinoanilina)-6-(4-isopropilaminoanilina)-1,3,5-triazina (compuesto I-9).



Propiedad del compuesto I-9: sólido de color marrón púrpura.

¹H-NMR(400MHz, DMSO-D₆, δ ppm): 8,47(q, 2H), 7,93(s, 1H), 7,6 (s, 2H), 7,38(s, 2H), 7,17(t, 2H), 6,9 (t, 4H), 6,77(t, 1H), 6,45(d, 2H), 6,14(d, 1H), 4,95 (d, 1H), 3,29(m, 1H), 1,50(m, 2H), 1,41-1,31(m, 12H), 0,95(s, 9H).

5 **Ejemplo 10:** 2-terc-octilamina-4-(4-anilinoanilina)-6-(4-(1,4-dimetilamilamino)anilina)-1,3,5-triazina (Compuesto I-10)

(1) Síntesis del intermedio A3

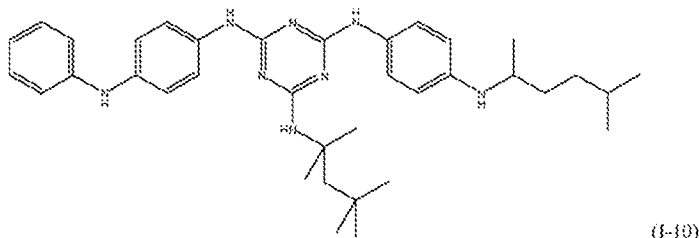
Se disuelven 118,1 g de cloruro cianúrico (0,64 mol) en 360 g de xileno, se añaden 71,2 g de carbonato de sodio en polvo sólido, se añaden gota a gota 86,5 g de solución de xileno de terc-octilamina (0,67 mol de terc-octilamina + 80 g de xileno) bajo agitación vigorosa a 35 °C durante 1,5 h y la reacción continúa durante 1,5 h después de añadir gota a gota. Se toman muestras para detección por cromatografía de gases y, cuando no se puede detectar cloruro cianúrico, se detiene la reacción. El sólido se filtra y se obtiene una solución incolora y transparente del intermedio A3.

(2) Síntesis de Intermedio B31

15 Se disuelven 129,6 g de N-fenil-p-fenilendiamina (0,7 mol) en 180 g de xileno, se calienta la solución a 80 °C, se añade gota a gota la solución de xileno del intermedio A3 obtenido en la etapa (1) con agitación vigorosa, al mismo tiempo se añaden gota a gota 157,6 g de hidróxido de potasio (25 % en peso) durante 1-2 h y se mantiene la temperatura durante 1 h. Se toman muestras para la detección por HPLC y, cuando no se puede detectar el intermedio A3, se detiene la reacción. Después de lavar con agua, se obtiene una solución de xileno que contiene el intermedio B31.

(3) Síntesis de Compuesto I-10

25 Se añaden 131,9 g de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina (0,64 mol) a la solución de xileno del intermedio B31 obtenido en la etapa (2) y la mezcla se calienta a 110 °C para la reacción. Se realiza la detección por cromatografía de gases y, cuando el contenido de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina ya no disminuye, se baja la temperatura y se detiene la reacción. Se añaden 112,6 g de solución de hidróxido de sodio (25 % en peso) para la neutralización. Después de lavar con agua, el xileno se destila para obtener un producto crudo. Luego, el producto crudo se recrystaliza con éter de petróleo y se seca para obtener 288,9 g (rendimiento 76%) de 2-terc-octilamina-4-(4-anilinoanilina)-6-(4-(1,4-dimetilpentilamino)anilina)-1,3,5-triazina (compuesto I-10).



30 Propiedad del compuesto I-10: sólido de color púrpura oscuro.

¹H-RMN (400MHz, DMSO-D₆, δ ppm): 8,49 (q, 2H), 7,91 (s, 1H), 7,64 (s, 2H), 7,34 (s, 2H), 7,17 (t, 2H), 6,98 (t, 4H), 6,73 (t, 1H), 6,48 (d, 2H), 6,04 (d, 1H), 4,95 (d, 1H), 3,29 (m, 1H), 1,89 (s, 1H), 1,50 (m, 2H), 1,40 (s, 6H), 1,31-1,18 (m, 4H), 1,07 (d, 3H), 0,95 (s, 9H), 0,86 (q, 6H).

35 **Ejemplo 11:** 2-terc-octilamina-4-(4-isopropilaminoanilina)-6-(4-(1,4-dimetilpentilamino)anilina)-1,3,5-triazina (Compuesto I-11)

(1) Síntesis de Intermedio A3

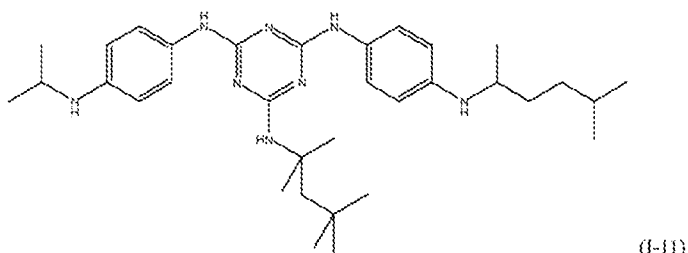
Se disuelven 118,1 g de cloruro cianúrico (0,64 mol) en 360 g de xileno, se añaden 71,2 g de carbonato de sodio en polvo sólido, se añaden gota a gota 86,5 g de solución de xileno de amina terc-octil (0,67 mol de amina terc-octil + 80 g de xileno) bajo agitación vigorosa a 35 °C durante 1,5 h y la reacción continúa durante 1,5 h después de añadir gota a gota. Se toman muestras para detección por cromatografía de gases y, cuando no se puede detectar cloruro cianúrico, se detiene la reacción. El sólido se filtra y se obtiene una solución incolora y transparente del intermedio A3.

(2) Síntesis de Intermedio B32

Se disuelven 105 g de N-isopropil-p-fenilendiamina (0,7 mol) en 180 g de xileno, se calienta la solución a 65 °C, se añade gota a gota la solución de xileno del intermedio A3 obtenido en la etapa (1) con agitación vigorosa, al mismo tiempo se añaden gota a gota 112,6 g de solución de hidróxido de sodio (25 % en peso) durante 1-2 h, y se mantiene la temperatura durante 1 h. Se toman muestras para detección por GC, y cuando no se puede detectar el intermedio A3, se detiene la reacción y se deja reposar. Se retira la fase acuosa para obtener una solución de xileno que contiene el intermedio B32.

(3) Síntesis de Compuesto I-11

Se añaden 144,2 g de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina (0,7 mol) a la solución de xileno del intermedio B32 obtenido en la etapa (2) y la mezcla se calienta a 120 °C para la reacción. Se realiza la detección por GC y, cuando el contenido de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina ya no disminuye, se baja la temperatura y se detiene la reacción. Se añaden 112,6 g de solución de hidróxido de sodio (25 % en peso) para la neutralización, la fase orgánica se lava con agua y el xileno se destila para obtener un producto crudo. Luego, el producto crudo se recrystaliza con éter de petróleo y se seca para obtener 286,7 g (rendimiento 80%) de 2-terc-octilamina-4-(4-isopropilaminoanilina)-6-(4-(1,4-dimetilpentilamino)anilina)-1,3,5-triazina (compuesto I-11).



Propiedad del compuesto I-11: sólido viscoso de color marrón púrpura.

¹H-NMR (400 DMSO-D₆, δ ppm): 8,32 (d, 2H), 7,39 (s, 4H), 6,49 (d, 4H), 6,04 (br, 1H), 4,99 (t, 3H), 3,21-3,32 (m, 2H), 1,36-1,15 (m, 15H), 1,08-1,13 (d, 6H), 1,02 (s, 9H), 0,91 (q, 6H).

Ejemplo 12: 2-terc-octilamina-4,6-bis(4-(1,4-dimetilpentilamino)anilina)-1,3,5-triazina (Compuesto I-12)

(1) Síntesis de Intermedio A3

Se disuelven 118,1 g de cloruro cianúrico (0,64 mol) en 360 g de xileno, se añaden 71,2 g de carbonato de sodio en polvo sólido, se añaden gota a gota 86,5 g de solución de xileno de terc-octilamina (0,67 mol de terc-octilamina + 80 g de xileno) bajo agitación vigorosa a 25 °C durante 1,5 h y la reacción continúa durante 1,5 h después de añadir gota a gota. Se toman muestras para detección por cromatografía de gases y, cuando no se puede detectar cloruro cianúrico, se detiene la reacción. El sólido se filtra y se obtiene una solución incolora y transparente del intermedio A3.

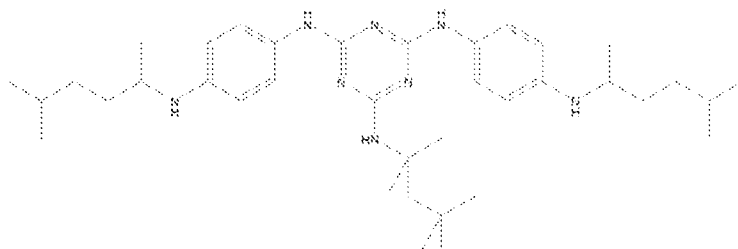
(2) Síntesis de Intermedio B33

Se disuelven 144,2 g de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina (0,7 mol) en 180 g de xileno, se calienta la solución a 90 °C, se añade gota a gota la solución de xileno del intermedio A3 obtenido en la etapa (1) con agitación vigorosa, al mismo tiempo se añaden gota a gota 112,6 g de solución de hidróxido de sodio (25 % en peso) durante 1-2 h, y se mantiene la temperatura durante 1 h. Se toman muestras para detección por GC, y cuando no se puede detectar el intermedio A3, se detiene la reacción y se deja reposar. Se retira la fase acuosa para obtener una solución de xileno que contiene el intermedio B33.

(3) Síntesis de Compuesto I-12

Se añaden 152,4 g de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina (0,74 mol) a la solución de xileno del intermedio B33 obtenido en la etapa (2) y la mezcla se calienta a 180 °C para la reacción. Se realiza la detección por GC y,

cuando el contenido de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina ya no disminuye, se baja la temperatura y se detiene la reacción. Se añaden 112,6 g de solución de hidróxido de sodio (25 % en peso) para la neutralización, la fase orgánica se lava con agua y el xileno se destila para obtener un producto crudo. Luego, el producto crudo se recristaliza con éter de petróleo y se seca para obtener 295,6 g (rendimiento 75%) de 2-terc-octilamina-4,6-bis(4-(1,4- dimetilpentilamino)anilina)-1,3,5-triazina (compuesto I-12).



(I-12)

Propiedad del compuesto I-12: líquido viscoso de color púrpura oscuro.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMS O-D6, δ ppm): 8,3 0(d,2H), 7,38(s,4H), 6,51(d,4H), 5,94(br,1H), 4,99(d, 2H), 3,21-3,32(m, 2H), 1,91(s,2H), 1,58-1,44(m,4H), 1,38(s,6H), 1,36-1,15(m,6H), 1,08-1,13(d,6H), 0,99(s,9H), 0,91(q, 12H).

Ejemplo 13: 2-ciclohexilamina-4,6-bis(4-anilinoanilina)-1,3,5-triazina (Compuesto I 13)

(1) Síntesis de A4 intermedio

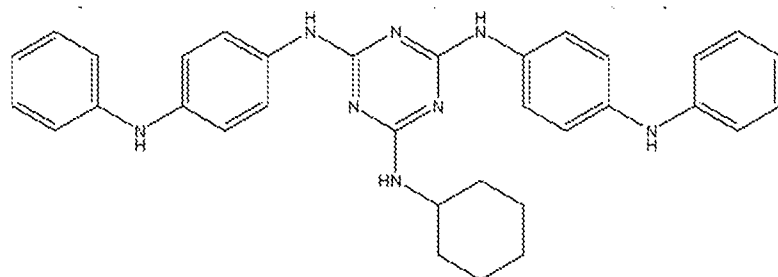
Se disuelven 118,1 g de cloruro cianúrico (0,64 mol) en 360 g de tolueno, se añaden 71,2 g de carbonato de sodio en polvo sólido, se añaden gota a gota 66,4 g de solución de ciclohexilamina en tolueno (0,67 mol de ciclohexilamina + 80 g de tolueno) bajo agitación vigorosa a 25 °C durante 1,5 h y la reacción continúa durante 1,5 h después de añadir gota a gota. Se toman muestras para detección por cromatografía de gases y, cuando no se puede detectar cloruro cianúrico, se detiene la reacción. El sólido se filtra y se obtiene una solución incolora y transparente del intermedio A4.

(2) Síntesis de Intermedio B43

Se disuelven 128,8 g de N-fenil-p-fenilendiamina (0,7 mol) en 180 g de tolueno, se calienta la solución a 100 °C, se añade gota a gota la solución de tolueno del intermedio A4 obtenido en la etapa (1) con agitación vigorosa, al mismo tiempo se añaden gota a gota 112,6 g de solución de hidróxido de sodio (25 % en peso) durante 1-2 h, y se mantiene la temperatura durante 1 h. Se toman muestras para detección por GC, y cuando no se puede detectar el intermedio A4, se detiene la reacción y se deja reposar. Se retira la fase acuosa para obtener una solución de tolueno que contiene el intermedio B43.

(3) Síntesis de Compuesto I-13

Se añaden 132,5 g de N-fenil-p-fenilendiamina (0,72 mol) a la solución de tolueno del intermedio B43 obtenido en la etapa (2), y la mezcla se calienta a 140 °C para la reacción. Se realiza la detección por GC y, cuando el contenido de N-fenil-p-fenilendiamina ya no disminuye, se baja la temperatura y se detiene la reacción. Se añaden 112,6 g de solución de hidróxido de sodio (25 % en peso) para la neutralización, la fase orgánica se lava con agua y luego se destila tolueno para obtener un producto crudo. Luego, el producto crudo se recristaliza con éter de petróleo y se seca para obtener 277,5 g (rendimiento 80 %) de 2-ciclohexilamina-4,6-bis(4-anilinoanilina)-1,3,5-triazina (compuesto I-13).



(I-13)

Propiedad del compuesto I-13: sólido de color marrón oscuro.

¹H-RMN (400MHz, DMSO-D6, δ ppm): 8,63(s, 2H), 7,82(s, 2H), 7,64(br, 4H), 7,19(t, 4H), 6,89(q, 8H), 6,65(t, 2H), 6,21(s, 1H), 3,2-3,4(m, 5H), 2,41(br, 6H).

Ejemplo de ensayo:

5 Las composiciones de caucho de los ejemplos de ensayo 1 a 6 se preparan según la fórmula que se muestra en la Tabla 1 mediante un método que comprende específicamente los siguientes pasos:

1. Se añaden caucho natural SCR5 y caucho sintético BR a un mezclador interno. Después de amasar durante un tiempo, se añaden negro de carbono N550, aceite aromático, óxido de zinc, ácido esteárico y antidegradantes (6PPD, compuesto I-5, compuesto I-3, compuesto I-6, compuesto I-10 o compuesto I-12) y se sigue amasando hasta que la mezcla sea homogénea. La temperatura durante el amasado se controla entre 150 °C y 160 °C;

2. Toda la mezcla se enfría a 100 °C o menos, luego se agrega un sistema de reticulación (azufre S y un promotor NS), seguido de amasar toda la mezcla mientras se controla la temperatura a 110 °C o menos;

3. Las composiciones de caucho resultantes se calandran en forma de láminas (de 2 a 3 mm de espesor) y luego se vulcanizan. La temperatura de vulcanización es de 145 °C y el tiempo es de 30 minutos.

15 Las fuentes de los materiales de la Tabla 1 son las siguientes:

SCR5: Xishuangbanna Sinochem Rubber Co., Ltd., caucho natural SCR5;

BR: Nanjing Yangzi Petrochemical Rubber Co., Ltd., caucho sintético BR9000;

N550: Cabot Corporation, negro de carbono N550;

Aceite aromático: Shanghai Titan Technology Co., Ltd., reactivo general;

20 Ácido esteárico: Shanghai Titan Scientific Co., Ltd., reactivo general, ácido esteárico (AR);

Óxido de zinc: Shanghai Titan Technology Co., Ltd. reactivo general, óxido de zinc (AR);

NS: Sennics Technology Co., Ltd., acelerador de vulcanización NS;

S: Sinopharm Chemical Reagent Company, azufre sublimado (AR);

6PPD: Sennics Technology Co., Ltd., antidegradante SIRANTOX 6PPD;

25 Compuesto I-5: el compuesto sintetizado en el Ejemplo 5;

Compuesto I-3: el compuesto sintetizado en el Ejemplo 3;

Compuesto I-6: el compuesto sintetizado en el Ejemplo 6;

Compuesto I-10: el compuesto sintetizado en el Ejemplo 10;

Compuesto I-12: el compuesto sintetizado en el Ejemplo 12.

30 Tabla 1: Formulación de composiciones de caucho (unidad: partes en masa)

Recetas	Ejemplo 1 de ensayo	Ejemplo 2 de ensayo	Ejemplo 3 de ensayo	Ejemplo 4 de ensayo	Ejemplo 5 de ensayo	Ejemplo 6 de ensayo
SCR	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
ES	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
N550	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Aromático aceite	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Óxido de zinc	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
6PPD	2,5					

ES 2 995 157 T3

Compuesto I-5		2,5				
Compuesto I-3			2,5			
Compuesto I-6				2,5		
Compuesto I-10					2,5	
Compuesto I-12						2,5
NS	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
S	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Total	166,8	166,8	166,8	166,8	166,8	166,8

La resistencia al ozono y la resistencia a la decoloración de las láminas de caucho vulcanizado de los ejemplos de ensayo 1 a 6 se evalúan según los siguientes métodos, y los resultados se muestran en la Tabla 3.

(1) Método de evaluación del rendimiento de resistencia al ozono

- 5 En condiciones de temperatura de 40 °C, concentración de ozono de 50 pphm y elongación del 20 %, las láminas de ensayo de diversas composiciones de caucho se someten a un ensayo de deterioro por ozono. Después de 39 horas, se examina el estado de deterioro de la lámina de ensayo. El grado de resistencia al ozono se basa en la densidad de grietas formadas y se juzga por:

0: sin grietas

- 10 1: Pocas grietas (densidad de grietas <10 grietas por cm)
 2: Muchas grietas (10 grietas por cm ≤ densidad de grietas < 40 grietas por cm)
 3: Muchas grietas (densidad de grietas > 40 grietas por cm)

(2) Método de evaluación de la resistencia a la decoloración.

- 15 La lámina de caucho vulcanizado se envasa en una bolsa con cierre hermético, se presiona contra la bolsa y se observa el cambio de color de la bolsa después de dos semanas de exposición al aire libre. Los criterios de evaluación del grado de resistencia a la decoloración se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Descripción de Grado de decoloración

Calificación	Descripción
0	Sin cambio de color
1	Ligera decoloración de un área pequeña, que solo se puede detectar mediante una comparación cuidadosa
2	Ligera decoloración de una zona grande o de toda ella, que se puede detectar fácilmente después de la comparación
3	Decoloración grave de un área pequeña, que se puede detectar directamente
4	Decoloración grave de un área extensa o de toda ella, que se puede detectar directamente

Tabla 3: Resultados de los ensayos de resistencia al ozono y a la decoloración del caucho

	Ejemplo 1 de ensayo	Ejemplo 2 de ensayo	Ejemplo 3 de ensayo	Ejemplo 4 de ensayo	Ejemplo 5 de ensayo	En Ejemplo 6 de ensayo
Antidegradante	6PPD	Compuesto I-5	Compuesto I-3	Compuesto I-6	Compuesto I-10	Compuesto I-12

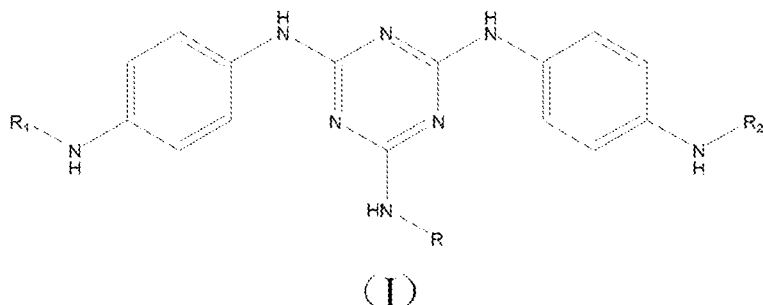
Resistencia al ozono	2	1	2	2	2	2
Resistencia a la decoloración	4	1	1	2	2	1

Se puede observar en la Tabla 1 y la Tabla 2 que, en comparación con la composición de caucho que contiene un antidegradante convencional, las composiciones de caucho que comprenden los compuestos de la presente invención tienen la misma o mejor resistencia al ozono, y la decoloración de las composiciones de caucho que comprenden los compuestos de la presente invención se suprime obviamente.

5

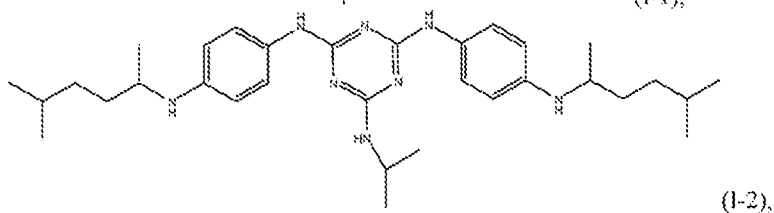
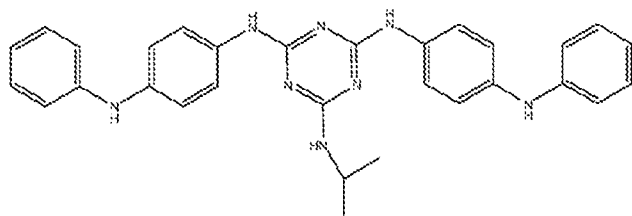
REIVINDICACIONES

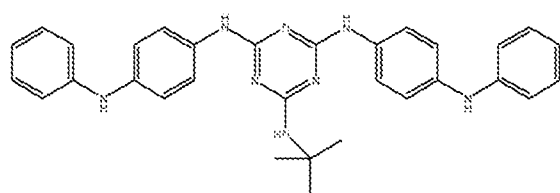
1. Un compuesto representado por la siguiente fórmula (I):



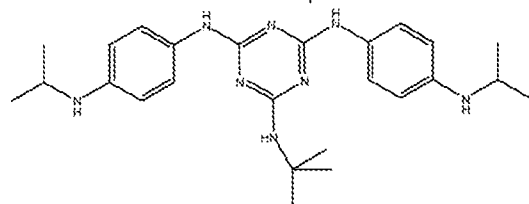
en donde:

- 5 R es alquilo C3-C16, alquilo C3-C16 sustituido con cicloalquilo C3-C10, cicloalquilo C3-C10 o cicloalquilo C3-C10 sustituido con alquilo C3-C16;
- R₁ y R₂ son idénticos o diferentes, cada uno se selecciona independientemente de alquilo C3-C10, alquilo C3-C10 sustituido con cicloalquilo C3-C10 o arilo C6-C14, cicloalquilo C3-C10, cicloalquilo C3-C10 sustituido con alquilo C3-C10, arilo C6-C14 y arilo C6-C14 sustituido con alquilo C3-C10.
- 10 2. El compuesto de la reivindicación 1, en donde R es alquilo C3-C10 o cicloalquilo C3-C10, preferiblemente alquilo C3-C10 ramificado o cicloalquilo C3-C10, más preferiblemente isopropilo, terc-butilo, terc-octilo o ciclohexilo.
3. El compuesto de la reivindicación 1, en donde R₁ y R₂ son idénticos o diferentes, siendo cada uno independientemente alquilo C3-C10 o fenilo, preferiblemente siendo cada uno independientemente alquilo C3-C10 ramificado o fenilo, más preferiblemente siendo cada uno independientemente isopropilo, 1,4-dimetilpentilo o fenilo.
- 15 4. El compuesto según la reivindicación 1, en donde el compuesto se selecciona del grupo que consiste en:

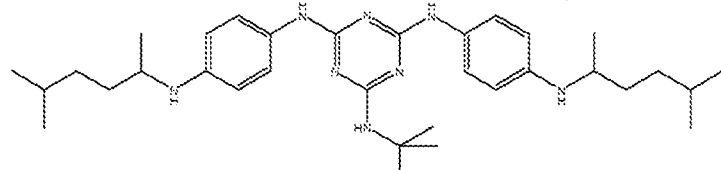




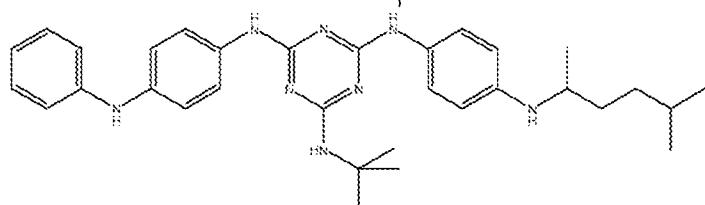
(I-3),



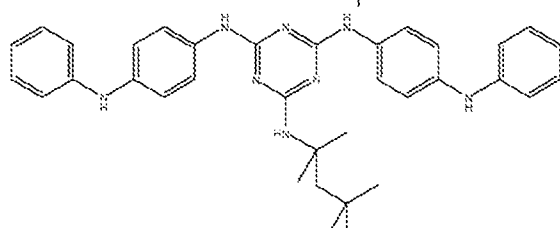
(I-4),



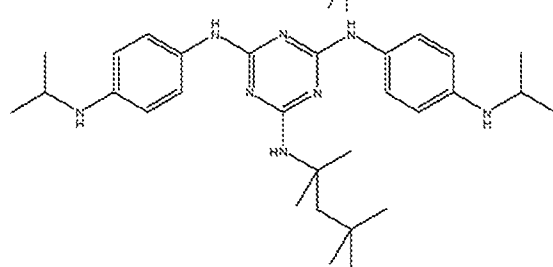
(I-5),



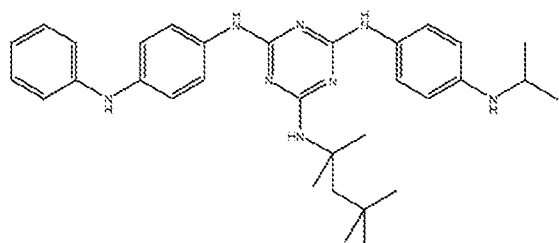
(I-6),



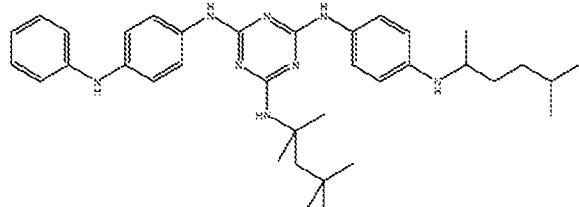
(I-7),



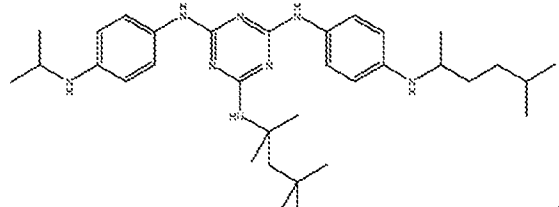
(I-8),



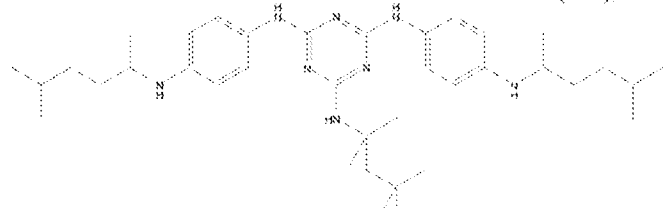
(I-9),



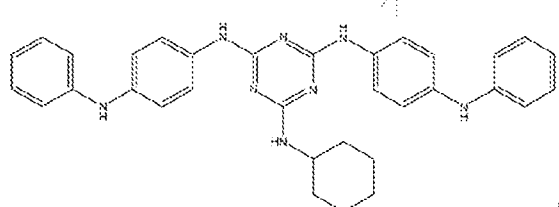
(I-10),



(I-11),



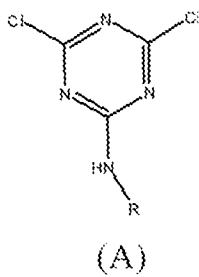
(I-12), and γ



(I-13).

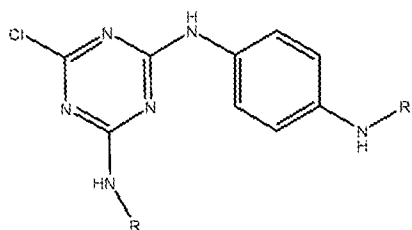
5. Un método para preparar el compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende:

(1) hacer que el cloruro cianúrico y NH_2R reaccionen para preparar el intermedio A que se muestra en la siguiente fórmula:



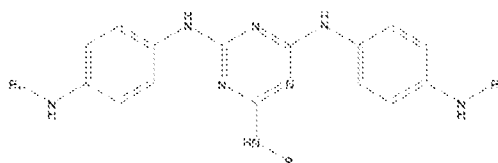
5

(2) hacer que el intermedio A y N-R₁-p-fenilendiamina reaccionen para preparar el intermedio B que se muestra en la siguiente fórmula:



(B)

(3) hacer que el intermedio B y N-R₂-p-fenilendiamina reaccionen para preparar el compuesto de fórmula (I):



(I)

en donde R, R₁ y R₂ en el intermedio A, el intermedio B y el compuesto de fórmula (I) son como se definen según cualquiera de las reivindicaciones 1-4.

6. El método según la reivindicación 5, en donde el método tiene una o más de las siguientes características:

(A) en la reacción de la etapa (1) se añade polvo sólido alcalino y la temperatura de reacción es de 0 a 35°C;

(B) en la reacción de la etapa (2) se añade líquido alcalino y la temperatura de reacción es de 50 a 100°C; y

(C) la temperatura de reacción de la etapa (3) es de 80 a 180°C.

7. El método según la reivindicación 5, en donde R₁ y R₂ son idénticos, y la etapa (2) y la etapa (3) se combinan en la etapa (2'): hacer que el intermedio A y N-R₁-p-fenilendiamina reaccionen para preparar el compuesto de fórmula (I);

preferiblemente, en la reacción de la etapa (1), se añade polvo sólido alcalino y la temperatura de reacción es de 0 a 35°C;

preferiblemente, en la reacción de la etapa (2'), se añade líquido alcalino, y la reacción se lleva a cabo primero a una temperatura de 50 a 100 °C, y luego se lleva a cabo a una temperatura de 80 a 180 °C.

8. Una composición de caucho que comprende el compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4.

9. Un artículo de caucho preparado utilizando la composición de caucho de la reivindicación 8 como un componente de caucho; preferiblemente, el artículo de caucho es un neumático.

10. Un método para mejorar la propiedad antienviejimiento y/o la propiedad de resistencia a la decoloración de un caucho o un artículo de caucho, que comprende aplicar el compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 a un caucho o un artículo de caucho; preferiblemente, el artículo de caucho es un neumático.