

ANTIDEGRADANTE DE CAUCHO DE ACCIÓN PROLONGADA Y COMPOSICIÓN DE CAUCHO QUE LO COMPRENDE PARA NEUMÁTICOS

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

- 5 La presente solicitud reivindica la prioridad sobre la solicitud china No. CN201810619457.9 presentada el 12 de junio de 2018. El contenido y la materia de la solicitud de prioridad china se incorporan en la presente a modo de referencia.

CAMPO DE LA INVENCION

- 10 La presente invención se refiere a un antidegradante de caucho y una composición de caucho para neumáticos, en particular, un antidegradante caucho compuesto que es novedoso y tiene un efecto de acción prolongada, y la composición de caucho que lo comprende para neumáticos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 15 Un neumático es un componente importante de un automóvil moderno, que generalmente se usa en condiciones complejas y severas en las que soporta diversas formas de deformación, cargas, fuerzas y acciones de alta o baja temperatura durante la marcha. Sus rendimientos tienen una influencia directa en la economía y la seguridad de un automóvil en marcha.

- 20 La capa cinturón y la pared lateral de un neumático son dos partes importantes del neumático, y ambas requieren una durabilidad extraordinariamente alta. La capa cinturón está compuesta de caucho y material de refuerzo. Como la parte de la capa cinturón se comprime a cierta frecuencia cuando el neumático está rodando, se requiere que la composición de caucho de la capa cinturón tenga una resistencia extremadamente alta a la propagación de grietas y al envejecimiento termo-oxidativo. Para resistir el agrietamiento y el envejecimiento termo-oxidativo, se debe utilizar un antidegradante efectivo y de acción prolongada para asegurar su durabilidad a largo plazo. La pared lateral del neumático es otra parte clave que determina el
- 25 rendimiento del neumático, particularmente para un neumático radial. La pared lateral del neumático está sujeta a daños a largo plazo por la luz solar, la lluvia, las altas temperaturas, el ozono, etc., y el neumático se deflexiona periódicamente durante el funcionamiento. Para garantizar la utilidad a largo plazo del neumático, se requiere que la composición de caucho de la pared lateral tenga una excelente resistencia a la deflexión, al envejecimiento termo-oxidativo y al envejecimiento por ozono. Por lo tanto, se debe seleccionar un antidegradante de alto
- 30 rendimiento y acción prolongada para su uso en la composición de caucho.

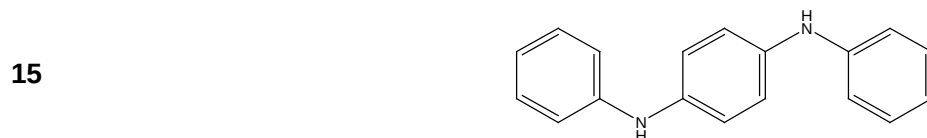
- 35 Durante mucho tiempo se han seleccionado anti-degradantes en la categoría de p-fenilendiamina, por ejemplo, N,N'-bis-(1,4-dimetilamil)-p-fenilendiamina ("77PD", por sus siglas en inglés), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina ("IPPD", por sus siglas en inglés), N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilendiamina (6PPD", por sus siglas en inglés), y una mezcla de difenil xilil p-fenilendiamina y fenil tolil p-fenilendiamina (3100), para su uso en composiciones de caucho para neumáticos, particularmente en composiciones de caucho para capas cinturones

y paredes laterales. Estos antidegradantes de p-fenilendiamina protegen las composiciones de caucho tanto del envejecimiento termo-oxidativo como del envejecimiento por ozono, pero no exhiben una buena persistencia.

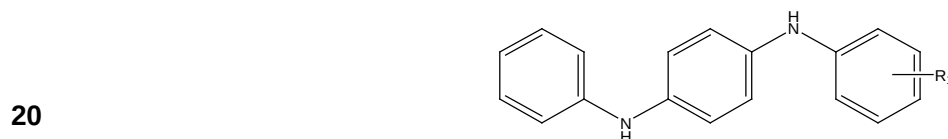
BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5 La presente invención describe un antidegradante de caucho y una composición de caucho que lo comprende. La composición de caucho de la presente invención exhibe una resistencia a largo plazo mejorada al envejecimiento termo-oxidativo y al envejecimiento por ozono, y es particularmente útil para una matriz de caucho total o parcial de un neumático.

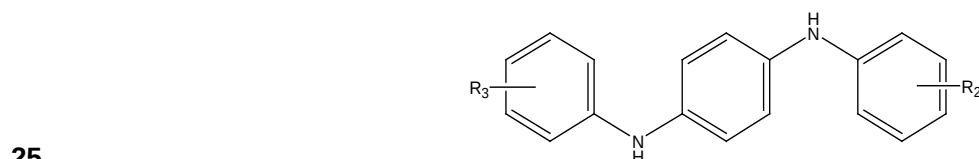
10 El antidegradante de la presente invención comprende al menos dos compuestos, y cada uno de los compuestos se selecciona de un compuesto de Fórmula I, un compuesto de Fórmula II, un compuesto de Fórmula III-a, o un compuesto de Fórmula III-b, los compuestos seleccionados tienen fórmulas diferentes, y los compuestos seleccionados no son compuestos de Fórmulas III-a y III-b al mismo tiempo si sólo hay dos compuestos en el antidegradante:



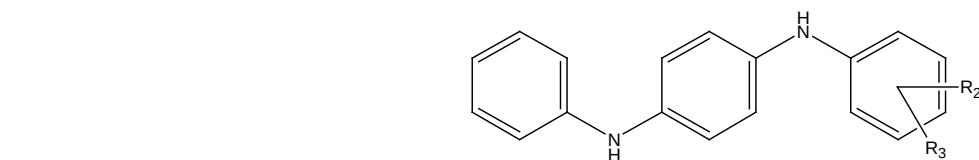
I



II



III-a



III-b

en donde R₁ es un alquilo C1-C12 o cicloalquilo C3-C8; y R₂ y R₃ son idénticos o diferentes, seleccionándose cada uno independientemente entre un alquilo C1-C12 y un cicloalquilo C3-C8.

35 En la presente invención, R₁ puede estar en una posición orto o para. Además, en la presente invención, R₁ puede ser un cicloalquilo C3-C8 o un alquilo C1-C12 en la posición para,

o un alquilo C1-C12 en la posición orto. Preferiblemente, R₁ es metilo o butilo en la posición orto, o metilo, ciclohexilo o 2,4,6-trimetilooctilo en la posición para.

En la presente invención, R₂ puede estar en una posición orto y R₃ puede estar en una posición meta o para; y tanto R₂ como R₃ pueden ser un alquilo C1-C6, idéntico o diferente.

5 En el compuesto de Fórmula III-a de la presente invención, R₂ puede ser un alquilo C1-C4 en la posición orto, y R₃ puede ser un alquilo C1-C4 en la posición meta. Preferiblemente, R₂ es metilo en la posición orto y R₃ es metilo o etilo en la posición meta en la Fórmula III-a.

En el compuesto de Fórmula III-b de la presente invención, R₂ puede ser un alquilo C1-C4 en la posición orto y R₃ puede ser un alquilo C1-C6 en la posición para. Preferiblemente, R₂ es metilo o etilo en la posición orto y R₃ es etilo, isobutilo o 1,3-dimetilbutilo en la posición para.

10 En una modalidad de la presente invención, el antidegradante comprende un compuesto de Fórmula I y un compuesto de Fórmula II, en donde la relación en masa del compuesto de Fórmula I al compuesto de Fórmula II es de 1:3 a 3:1, y preferiblemente de 1:2 a 2:1.

En otra modalidad de la presente invención, el antidegradante comprende un compuesto de Fórmula II y un compuesto de Fórmula III-a o III-b, en donde la relación en masa del compuesto de Fórmula II al compuesto de Fórmula III-a o III-b es de 1:3 a 3:1, y preferiblemente 1:2 a 2:1.

En otra modalidad de la presente invención, el antidegradante comprende un compuesto de Fórmula I y un compuesto de Fórmula III-a, en donde la relación en masa del compuesto de Fórmula I al compuesto de Fórmula III-a es de 1:3 a 3:1 y preferiblemente 1:2 a 2:1.

En otra modalidad de la presente invención, el antidegradante comprende un compuesto de Fórmula I, un compuesto de Fórmula II y un compuesto de Fórmula III-a o III-b, en donde el porcentaje en masa del compuesto de Fórmula I es 5-20%, el porcentaje en masa del compuesto de Fórmula II es 45-85%, y el porcentaje en masa del compuesto de Fórmula III-a o III-b es 5-45%, con base en la masa total de los compuestos de Fórmulas I, II y III-a o III-b.

En otra modalidad de la presente invención, el antidegradante comprende un compuesto de Fórmula I, un compuesto de Fórmula II y un compuesto de Fórmula III-a o III-b, en donde el porcentaje en masa del compuesto de Fórmula I es 8-18%, el porcentaje en masa del compuesto de Fórmula II es 48-82%, y el porcentaje en masa del compuesto de Fórmula III-a o III-b es 8-42%, con base en la masa total de los compuestos de Fórmulas I, II y III-a o III-b.

En otra modalidad de la presente invención, el antidegradante comprende un compuesto de Fórmula I, un compuesto de Fórmula II y un compuesto de Fórmula III-b, en donde el porcentaje en masa del compuesto de Fórmula I es 10-17%, el porcentaje en masa del compuesto de Fórmula II es 50-80%, y el porcentaje en masa del compuesto de Fórmula III-b es 10-40%, con base en la masa total de los compuestos de Fórmula I, II y III-b.

En otra modalidad de la presente invención, el antidegradante comprende un compuesto de Fórmula I, un compuesto de Fórmula II y un compuesto de Fórmula III-b, en donde R₁ es un alquilo C1-C4 en una posición orto o para en el compuesto de Fórmula II, y R₃ es un alquilo C1-C6 en una posición meta o para en el compuesto de Fórmula III-b.

5 En otra modalidad de la presente invención, el antidegradante comprende un compuesto de Fórmula I, un compuesto de Fórmula II y un compuesto de Fórmula III-b, en donde R₁ es metilo en una posición orto, o metilo o butilo en una posición para en el compuesto de Fórmula II, y R₃ es etilo o isobutilo en una posición para, o 1,3-dimetilbutilo en una posición meta en el compuesto de Fórmula III-b.

10 En la presente invención, el antidegradante puede comprender además un antidegradante que es un antidegradante p-fenilendiamina, por ejemplo, N,N'-bis-(1,4-dimetilamil)-p-fenilendiamina (77PD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilendiamina (6PPD), o una mezcla de difenil xilil p-fenilendiamina y fenil tolil p-fenilendiamina (3100).

15 La presente invención proporciona además una composición de caucho que comprende el antidegradante de la presente invención. La composición de caucho de la presente invención puede comprender además un elastómero de dieno, un relleno de refuerzo y un reticulante. El antidegradante puede usarse en la composición de caucho de la presente invención en una cantidad de 0.1 a 5 partes en masa con base en 100 partes en masa del elastómero de dieno.

20 La presente invención proporciona además un artículo de caucho preparado usando la composición de caucho de la presente invención como un ingrediente de caucho. El artículo de caucho de la presente invención puede ser un neumático. Particularmente, el artículo de caucho de la presente invención puede ser una capa cinturón y una pared lateral de un neumático.

La presente invención proporciona además el uso del antidegradante de la presente invención para promover la resistencia de un caucho al envejecimiento termo-oxidativo y al envejecimiento por ozono.

25

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

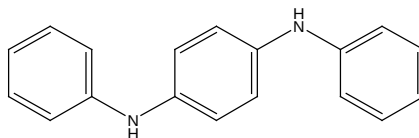
Se debe entender que, en el alcance de la presente invención, las características técnicas de la presente invención descritas anteriormente y las características técnicas que se describirán en detalle a continuación (por ejemplo, en los ejemplos) se pueden combinar entre sí para formar soluciones técnicas preferidas.

30

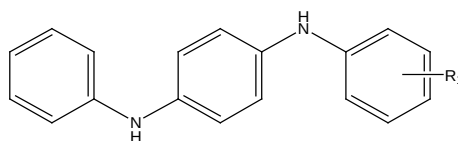
La presente invención proporciona una composición de elastómero de dieno y un antidegradante usado en la composición para protección anti-envejecimiento. Más particularmente, la presente invención proporciona una composición de elastómero de dieno para la fabricación de una matriz de caucho total o parcial de un neumático, particularmente para una composición de caucho de pared lateral y una composición de caucho de capa cinturón para el neumático.

35

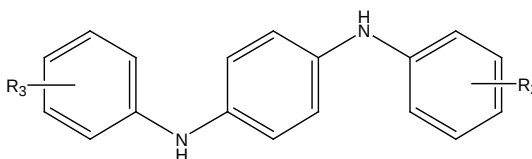
El antidegradante de la presente invención comprende al menos dos compuestos, cada uno de los compuestos se selecciona de un compuesto de Fórmula I, un compuesto de Fórmula II, un compuesto de Fórmula III-a, o un compuesto de Fórmula III-b, siempre que los compuestos seleccionados tengan fórmulas diferentes y cuando sólo haya dos compuestos en el antidegradante, los dos compuestos no sean compuestos de Fórmulas III-a y III-b al mismo tiempo:



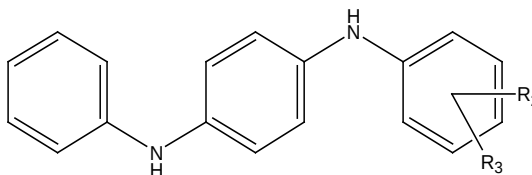
I



II



III-a



III-b

en donde R_1 , R_2 y R_3 son idénticos o diferentes, seleccionándose cada uno independientemente entre un alquilo C1-C12 y un cicloalquilo C3-C8. El antidegradante puede no ser un antidegradante que consiste en un compuesto de Fórmula I, un compuesto de Fórmula II y un compuesto de Fórmula III-a, en donde R_1 es un metilo en una posición orto, y R_2 y R_3 son cada uno un metilo en una posición orto.

Un alquilo usado en la presente invención puede ser un alquilo lineal o ramificado. El alquilo usado en la presente invención puede tener una longitud de 1 a 12 átomos de carbono. Por ejemplo, el alquilo es un alquilo C1-C6 lineal o ramificado. Para otros ejemplos, el alquilo puede ser metilo, etilo, n-butilo, iso-butilo, 1,3-dimetilbutilo o 2,4,6-trimetiloctilo. Los ejemplos de cicloalquilo usados en la presente invención incluyen ciclobutilo, cicloamilo, ciclohexilo, etc.

En el compuesto de Fórmula II de la presente invención, R_1 puede estar en una posición orto, meta o para. El R_1 adecuado puede ser un alquilo C1-C12 o un cicloalquilo C3-C8. Por ejemplo, R_1 puede ser metilo, butilo, 2,4,6-trimetiloctilo o ciclohexilo. Para otro ejemplo, R_1

puede ser un alquilo C1-C6 (preferiblemente alquilo C1-C4) en una posición orto, o un alquilo C1-C12 o un cicloalquilo C3-C8 en la posición para. Para otros ejemplos más, R₁ puede ser metilo en una posición orto, ciclohexilo en la posición para, metilo en una posición para, 2,4,6-trimetiloctilo en una posición para, o butilo en una posición orto.

5 En los compuestos de Fórmula III-a y III-b, R₂ y R₃ pueden estar cada uno en una posición orto, meta o para, respectivamente. En algunas modalidades, R₂ y R₃ son cada uno independientemente un alquilo C1-C6. Se entiende que R₂ y R₃ están unidos a diferentes átomos de carbono en la Fórmula III-b. Además, R₂ puede ser un alquilo C1-C4. En algunas modalidades, R₂ está en una posición orto y R₃ está en una posición meta o para.

10 En el compuesto de Fórmula III-a, R₂ puede ser un alquilo C1-C4 en una posición orto y R₃ puede ser un alquilo C1-C4 en una posición meta. Preferiblemente, R₂ es metilo en una posición orto y R₃ es metilo o etilo en una posición meta.

En el compuesto de Fórmula III-b, R₂ puede ser un alquilo C1-C4 en una posición orto y R₃ puede ser un alquilo C1-C6 en una posición meta o para. Por ejemplo, R₂ es metilo en una posición orto y R₃ es isobutilo en una posición para. Para otro ejemplo, R₂ es metilo en una posición orto y R₃ es 1,3-dimetilbutilo en una posición meta. Para otro ejemplo más, R₂ es etilo en una posición orto y R₃ es etilo en una posición para.

15 En una modalidad de la presente invención, el antidegradante comprende un compuesto de Fórmula I y un compuesto de Fórmula II. Preferiblemente, R₁ en el compuesto de Fórmula II es un cicloalquilo C3-C8 y, más preferiblemente, ciclohexilo. Preferiblemente, la relación en masa del compuesto de Fórmula I al compuesto de Fórmula II en el antidegradante es de 1:3 a 3:1, y más preferiblemente de 1:2 a 2:1.

En otra modalidad de la presente invención, el antidegradante comprende un compuesto de Fórmula I y un compuesto de Fórmula III-a. Preferiblemente, la relación en masa del compuesto de Fórmula I al compuesto de Fórmula III-a en el antidegradante es de 1:3 a 3:1, y más preferiblemente de 1:2 a 2:1.

20 En otra modalidad más de la presente invención, el antidegradante comprende un compuesto de Fórmula II y uno o ambos compuestos de Fórmula III-a y III-b. Por ejemplo, el antidegradante comprende un compuesto de Fórmula II y un compuesto de Fórmula III-b. En la modalidad, preferiblemente, R₁ es un alquilo C1-C12, y más preferiblemente, 2,4,6-trimetiloctilo, en el compuesto de Fórmula II. En el compuesto de Fórmula III-a, R₂ es un alquilo C1-C4 en una posición orto, y preferiblemente, metilo, y R₃ es un alquilo C1-C4 en una posición meta, y preferiblemente, etilo. En el compuesto de Fórmula III-b, R₂ es un alquilo C1-C4 en una posición orto y R₃ es un alquilo C1-C6 en una posición meta o para. En una modalidad preferida del antidegradante de la presente invención, R₁ es 2,4,6-trimetiloctilo en una posición para en el compuesto de Fórmula II; y en el compuesto de Fórmula III-b, R₂ es metilo en una posición orto y R₃ es isobutilo en una posición para; o R₂ es metilo en una posición orto y R₃ es 1,3-

dimetilbutilo en una posición meta; o R₂ es etilo en una posición orto y R₃ es etilo en una posición orto. Preferiblemente, la relación en masa del compuesto de Fórmula II al compuesto de Fórmula III-a o III-b es de 1:3 a 3:1, y preferiblemente 1:2 a 2:1.

En otra modalidad más de la presente invención, el antidegradante comprende un compuesto de Fórmula I, un compuesto de Fórmula II y uno o ambos compuestos de Fórmula III-a y III-b. Preferiblemente, R₁ es un alquilo C1-C4 en posición orto en el compuesto de Fórmula II, por ejemplo, un metilo; en el compuesto de Fórmula III-a, R₂ es un alquilo C1-C4, por ejemplo, metilo, en una posición orto, y R₃ es un alquilo C1-C4, por ejemplo, etilo, en una posición meta; en el compuesto de Fórmula III-b, R₂ es un alquilo C1-C4 en una posición orto y R₃ es un alquilo C1-C6 en una posición meta o para. En la modalidad, el antidegradante de la presente invención puede comprender un compuesto de Fórmula I, un compuesto de Fórmula II y un compuesto de Fórmula III-b, en donde R₁ es metilo en una posición orto, mientras que R₂ es metilo en una posición orto y R₃ es isobutilo en una posición para; o R₂ es metilo en una posición orto y R₃ es 1,3-dimetilbutilo en una posición meta; o R₂ es etilo en una posición orto y R₃ es etilo en una posición orto. En modalidades preferidas del antidegradante de la presente invención, con base en la masa total del compuesto de Fórmula I, el compuesto de Fórmula II y el compuesto de Fórmula III-a y/o III-b, el compuesto de Fórmula I tiene un porcentaje en masa de 5-20%, el compuesto de Fórmula II tiene un porcentaje en masa de 45-85%, el compuesto de Fórmula III-a y/o el compuesto de Fórmula III-b tiene un porcentaje en masa (una suma de sus porcentajes en masa cuando ambos están presentes) de 5-45%. Preferiblemente, el compuesto de Fórmula I tiene un porcentaje en masa de 8-18%, el compuesto de Fórmula II tiene un porcentaje en masa de 48-82%, el compuesto de Fórmula III-a o Fórmula III-b tiene un porcentaje en masa de 8-42%. Preferiblemente, el antidegradante comprende un compuesto de Fórmula I, un compuesto de Fórmula II y un compuesto de Fórmula III-b, en donde el compuesto de Fórmula I tiene un porcentaje en masa del 10-17%, el compuesto de Fórmula II tiene un porcentaje en masa del 50-80%, y el compuesto de Fórmula III-b tiene un porcentaje en masa del 10-40%, con base en la masa total del compuesto de Fórmula I, el compuesto de Fórmula II y el compuesto de Fórmula III-b.

Como un compuesto antidegradante novedoso, el antidegradante de la presente invención difiere del antidegradante 3100 conocido en la técnica. Sin embargo, el antidegradante de la presente invención puede comprender además un antidegradante adicional conocido en la técnica, tal como un anti-degradante de p-fenilendiamina, por ejemplo, N,N'-bis-(1,4-dimetilamil)-p-fenilendiamina (77PD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilendiamina (6PPD) y una mezcla de difenil xilil p-fenilendiamina y fenil tolil p-fenilendiamina (3100). Estos antidegradantes conocidos se pueden añadir al antidegradante de la presente invención en una cantidad convencional. En particular, la cantidad generalmente cumple con el siguiente requisito de modo que cuando una composición

antidegradante de la presente invención que comprende el antidegradante conocido se incorpora a una composición de caucho, el antidegradante conocido adicional es de 0.1 a 1.5 partes en masa por 100 partes en masa de un elastómero de dieno.

El antidegradante de la presente invención proporciona una composición de caucho con mejor resistencia a largo plazo al envejecimiento termo-oxidativo y al envejecimiento por ozono. Como tal, la presente invención proporciona además una composición de caucho que comprende el antidegradante de la presente invención. Generalmente, la composición de caucho comprende además un elastómero de dieno, un relleno de refuerzo y un reticulante. Generalmente, con base en 100 partes en masa del elastómero de dieno, la cantidad de antidegradante en la composición de caucho es de 0.1-5 partes en masa, por ejemplo, 0.1-2.0 partes en masa, o 1.2-5.0 partes en masa.

La composición de caucho puede comprender además otros ingredientes convencionales, incluyendo, entre otros, rellenos, coadyuvantes de procesamiento, cera microcristalina, azufre, promotores, etc.

Los rellenos pueden ser óxido de titanio, óxido de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcilla, talco, etc. Generalmente, un relleno se usa en una cantidad de 40-60 partes en peso por 100 partes en peso de un caucho crudo.

Un coadyuvante de procesamiento puede ser, por ejemplo, un suavizante utilizado para mejorar la procesabilidad. Los suavizantes pueden ser suavizantes de petróleo, tales como aceite de procesamiento, lubricante, parafina, parafina líquida, asfalto de petróleo y vaselina; suavizantes de aceite graso, tales como aceite de ricino, aceite de linaza, aceite de colza y aceite de coco, cera (por ejemplo, cera de abeja, cera de carnauba y lanolina), así como aceite de resina, ácido linoleico, ácido palmico, ácido esteárico y ácido láurico, etc. Generalmente, se usa un coadyuvante de procesamiento en una cantidad de 10-18 partes en peso por 100 partes en peso de caucho crudo.

Generalmente, el azufre se usa en una cantidad de 1-3 partes en peso por 100 partes en peso de caucho crudo.

Los promotores son generalmente aceleradores de vulcanización, que pueden ser al menos uno de entre sulfonamida, tiazol, tiuram, tiourea, guanidina, ditiocarbamato, aldimina, amoniaco aldehído, imidazolina y aceleradores de vulcanización con ácido xántico. Generalmente, se usa un promotor en una cantidad de 0.5 a 1.3 partes en peso por 100 partes en peso de caucho crudo.

Además, cuando sea necesario, se puede utilizar un plastificante en un caucho de tipo contaminante, por ejemplo, ftalato de dimetilo ("DMP", por sus siglas en inglés), ftalato de dietilo ("DEP", por sus siglas en inglés), ftalato de dibutilo ("DBP", por sus siglas en inglés), diheptil ftalato ("DHP", por sus siglas en inglés), ftalato de dioctilo ("DOP", por sus siglas en inglés),

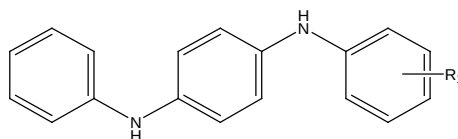
ftalato de di-isononilo (DINP", por sus siglas en inglés), ftalato de diisodécilo ("DIDP", por sus siglas en inglés), ftalato de butilbencilo ("BBP", por sus siglas en inglés), ftalato de dilaúrico ("DWP", por sus siglas en inglés) y ftalato de dicitclohexilo ("DCHP", por sus siglas en inglés), etc. Se usa un plastificante en una cantidad convencional en la técnica.

- 5 El artículo de caucho de tipo contaminante de la presente invención se puede preparar usando un método convencional. Por ejemplo, se puede utilizar un proceso de mezcla de dos etapas para la preparación. El mezclado de la primera etapa se realiza en un mezclador interno, en donde se mezclan un caucho crudo, un relleno, un coadyuvante de procesamiento y un antidegradante, y el caucho se descarga a una temperatura de 130°C o más. El mezclado de la
- 10 segunda etapa se realiza en un molino abierto, en donde el caucho mixto de la primera etapa se mezcla con azufre y un promotor, y una lámina se descarga a una temperatura de 70°C. La condición de vulcanización: 145°C×30 min.

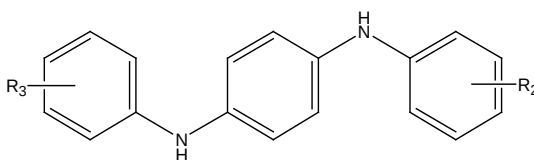
- La presente invención proporciona además un artículo de caucho preparado usando la composición de caucho de la presente invención como un ingrediente de caucho. Por ejemplo,
- 15 el artículo de caucho puede ser un neumático, por ejemplo, un neumático completo o parcial. En algunas modalidades, el artículo de caucho es una capa cinturón y una pared lateral de un neumático. Como una capa cinturón de un neumático, el artículo de caucho puede comprender además un material de refuerzo usado convencionalmente en la técnica además de la composición de caucho.

- 20 La presente invención proporciona además el uso del antidegradante de la presente invención para promover la resistencia de un caucho al envejecimiento termo-oxidativo y al envejecimiento por ozono. La presente invención proporciona además el uso de la composición de caucho de la presente invención para fabricar o recauchutar neumáticos.

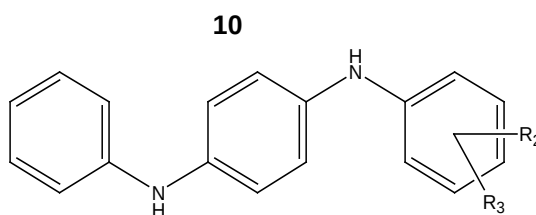
- La presente invención proporciona además los compuestos de fórmulas II, III-a y III-b, y
- 25 el uso de los mismos en la preparación de antidegradantes. En particular, la presente invención incluye los compuestos de Fórmulas II, III-a y III-b:



II



III-a



5

en donde R₁, R₂ y R₃ se describen anteriormente con referencia a cualquier modalidad.

Preferiblemente, el compuesto de Fórmula II excluye compuestos en los que R₁ es un metilo en posición orto. Por ejemplo, en el compuesto de Fórmula II, R₁ es un cicloalquilo C3-C8 o un alquilo C1-C12 en la posición para, o un alquilo C2-C4 en la posición orto.

10

Preferiblemente, en el compuesto de Fórmula III-a, R₂ y R₃ no son metilo en una posición orto al mismo tiempo. Por ejemplo, en algunas modalidades, en el compuesto de Fórmula III-a, R₂ es un alquilo C1-C4 en una posición orto, y R₃ es un alquilo C1-C4 en una posición meta.

Preferiblemente, en el compuesto de Fórmula III-b, R₂ y R₃ están enlazados a diferentes átomos de carbono, R₂ es un alquilo C1-C4 en una posición orto y R₃ es un alquilo C1-C6 en una posición meta o un alquilo C1-C4 en una posición para.

15

La presente invención proporciona además una composición que comprende compuestos de Fórmulas II, III-a y/o III-b, por ejemplo, un antidegradante.

Los compuestos de Fórmulas I, II, III-a y III-b se pueden preparar con referencia a los métodos descritos por CN106608827A que se incorpora en su totalidad en la presente a modo de referencia. Por ejemplo, R'-NHC₆H₄NH₂ se puede hacer reaccionar con ciclohexanona y/o ciclohexanona sustituida con alquilo o cicloalquilo en presencia de un aceptor de hidrógeno y un catalizador. Por ejemplo, el método descrito en el Ejemplo 1 en CN106608827A puede utilizarse para preparar un compuesto de Fórmula I en la presente invención; y se puede utilizar el método descrito en el Ejemplo 6 en CN106608827A para preparar N-fenil-N'-tolil p-fenilendiamina. Cuando R₁, R₂ y R₃ son sustituyentes diferentes en los compuestos de Fórmulas I, II, III-a y III-b, los compuestos de la presente invención pueden prepararse usando las materias primas y los aceptores de hidrógeno correspondientes en las mismas condiciones o condiciones similares.

20

25

La presente invención se ilustra adicionalmente con referencia a ejemplos específicos. Estos ejemplos son sólo ilustrativos, sin intención de limitar el alcance de la presente invención. A menos que se indique lo contrario, los métodos y materiales usados en los ejemplos son métodos y materiales convencionales en la técnica.

30

Ejemplo 1: Preparación de la composición de caucho.

Las composiciones de caucho se preparan a partir de las recetas enumeradas en la Tabla 1 utilizando los siguientes pasos en particular:

35

1. Un relleno de refuerzo (negro carbón N375), agentes de activación (óxido de zinc, ácido esteárico) y un sistema anti-envejecimiento (3100, 6PPD, antidegradante (I),

11

antidegradante (II), antidegradante (III)) se añaden a un elastómero de dieno (caucho natural, “NR”, por sus siglas en inglés) en un mezclador (por ejemplo, un mezclador interno) y toda la mezcla se amasa termomecánicamente en una o más etapas hasta que se alcanza una temperatura máxima entre 110°C y 190°C.

5 2. Toda la mezcla se enfría a una temperatura por debajo de 100°C y se añade un sistema de reticulación (azufre y un promotor DZ), seguido de amasar toda la mezcla hasta que se alcanza una temperatura más alta por debajo de 110°C.

3. La composición final así obtenida se calandra en forma de lámina (2-3 mm de espesor) para medir las propiedades físicas o mecánicas.

10 Las condiciones de vulcanización son las siguientes: la temperatura de vulcanización es de 145°C y el tiempo es de 30 minutos.

Tabla 1

	No. de composición	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12
15	NR(SCR5)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Carbón negro (N375)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	3100	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6PPD	0	1.5	0	0	0	0	0	0	0	1.4	0	0
20	Antidegradante (I)	0	0	1.5	0	0	0.5	0	0.15	0.25	0.1	0.5	0.5
	Antidegradante (II)	0	0	0	1.5	0	1.0	1.0	1.2	1.0	0	2.5	0
	Antidegradante (III)	0	0	0	0	1.5	0	0.5	0.15	0.25	0	2	1.0
	Óxido de zinc	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
25	Ácido esteárico	2.0	2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	Azufre	5.0	5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Promotor DZ	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

30 Notas: (1) R₁ en el antidegradante (II) en C-4 es un sustituyente metilo en una posición orto;

(2) El antidegradante (III) en C-5 es III-a, en donde R₂ es un sustituyente metilo en una posición orto y R₃ es un sustituyente etilo en una posición meta;

35 (3) R₁ en el antidegradante (II) en C-6 es un sustituyente ciclohexilo en una posición para;

(4) R₁ en el antidegradante (II) en C-7 es un sustituyente 2,4,6-trimetiloctilo en una posición para; y el antidegradante (III) es III-b, en donde R₂ es un sustituyente metilo en una posición orto y R₃ es un sustituyente isobutilo en una posición para;

5 (5) R₁ en el antidegradante (II) en C-8 es un sustituyente metilo en una posición orto; y el antidegradante (III) es III-b, en donde R₂ es un sustituyente metilo en una posición orto y R₃ es un sustituyente isobutilo en una posición para;

(6) R₁ en el antidegradante (II) en C-9 es un sustituyente metilo en una posición para; y el antidegradante (III) es III-b, en donde R₂ es un sustituyente metilo en una posición orto, y R₃ es un sustituyente 1,3-dimetilbutilo en una posición meta, opuesto a R₂;

10 (7) R₁ en el antidegradante (II) en C-11 es un sustituyente butilo en una posición orto; y el antidegradante (III) es III-b, en donde R₂ y R₃ son ambos grupos etilo, en una posición orto y una posición para, respectivamente;

(8) El antidegradante (III) en C-12 es III-a, en donde R₂ es un sustituyente metilo en una posición orto y R₃ es un sustituyente metilo en una posición meta.

15 **Ejemplo 2: Análisis de propiedades**

1. Ensayo de propiedades para caucho no vulcanizado

Las propiedades de los materiales de caucho antes de la vulcanización se analizan de acuerdo con GB/T 16584-1996 "Caucho - Medición de las características de vulcanización con un curómetro sin rotor".

20 2. Análisis de propiedades para caucho vulcanizado

Las propiedades de tracción de los materiales de caucho después de la vulcanización se miden de acuerdo con GB/T 528-2009 "Medición de la tensión de tracción y las propiedades de deformación del caucho vulcanizado o caucho termoplástico". Los resultados de los análisis de propiedades de tracción antes del envejecimiento se muestran en la Tabla 2.

25 Los materiales de caucho vulcanizado se someten a análisis de envejecimiento por aire caliente de acuerdo con GB/T 3512-2014 "Prueba de envejecimiento acelerado por aire caliente y resistencia al calor de caucho vulcanizado o caucho termoplástico". Los resultados de las pruebas de propiedades de tracción después del envejecimiento se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

30	No. de composición	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12
	Propiedades antes de la vulcanización												
	t ₁₀ (min.sec)	2.08	2.06	1.55	2.07	2.16	2.10	2.12	2.08	2.11	2.07	1.31	2.09
	t ₉₀ (min.sec)	17.40	18.00	17.53	18.05	18.18	18.03	18.11	17.40	18.09	17.55	16.25	17.98
35	Propiedades de tracción antes del envejecimiento												
	MA100 (MPa)	6.3	5.9	6.6	6.4	6.2	6.3	6.5	6.5	6.4	6.0	6.5	6.4

5	MA300 (MPa)	19.9	19.7	20.8	20.0	19.9	20.1	20.0	20.2	20.1	20.0	20.7	20.1
	Alargamiento a la rotura (%)	328	335	318	327	315	320	319	323	330	331	320	322
	Resistencia a la tracción (MPa)	21.3	22.0	21.5	21.6	22.5	22.3	22.2	22.4	22.5	22.1	21.9	22.1
	Propiedades de tracción después del envejecimiento (100°C, 72 horas)												
	Alargamiento a la rotura (%)	95	92	105	101	104	103	109	115	110	94	120	105
10	Resistencia a la tracción (MPa)	9.5	8.5	10.2	10.2	10.6	10.1	10.3	10.8	10.7	9.0	11.2	10.4

Como se ve en el ejemplo, las propiedades físicas de las diversas composiciones son similares a las de las muestras de referencia antes del envejecimiento, pero después del envejecimiento termo-oxidativo a 100°C durante 72 horas, las composiciones de caucho que comprenden los sistemas anti-envejecimiento de la presente invención exhiben mejores propiedades de tracción y mejor resistencia a largo plazo al envejecimiento termo-oxidativo.

Ejemplo 3: Prueba de ozono

La resistencia al ozono de los materiales de caucho se prueba en una cámara de prueba de envejecimiento por ozono de acuerdo con ISO 1431-1:2004 "Caucho, vulcanizado o termoplástico - Resistencia al agrietamiento por ozono". La concentración por volumen de ozono es 50 pphm, la temperatura es $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ y la humedad es $(60 \pm 5)\%$. En las pruebas estáticas, el alargamiento previo es del 20% y la prueba se realiza de forma continua durante 80 horas para observar el agrietamiento de la muestra. En las pruebas dinámicas, el alargamiento previo es del 10%, la frecuencia es de 0.5 Hz y la prueba se ejecuta de forma continua durante 60 horas para observar el agrietamiento de la muestra.

Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 4 a continuación.

Tabla 3: Resultados de análisis estático

30	No. de composición	Agrietamiento
	C-1	Obvio
	C-2	Obvio
	C-3	Leve
	C-4	Leve
	C-5	Leve
	C-6	Leve
35	C-7	Leve

5

No. de composición	Agrietamiento
C-8	No
C-9	No
C-10	Leve
C-11	No
C-12	Leve

Tabla 4: Resultados de análisis dinámico

10

15

20

No. de composición	Agrietamiento
C-1	Obvio
C-2	Obvio
C-3	Leve
C-4	Leve
C-5	Leve
C-6	Leve
C-7	Leve
C-8	No
C-9	No
C-10	Leve
C-11	No
C-12	Leve

25

De acuerdo con lo indicado por el análisis de envejecimiento por ozono dinámico/estático, las composiciones de caucho que comprenden los sistemas anti-envejecimiento de la presente invención exhiben una mejor resistencia a largo plazo al envejecimiento por ozono dinámico/estático que las muestras de referencia C-1 y C-2.

30

Las pruebas anteriores demuestran que las composiciones de caucho que comprenden los sistemas anti-envejecimiento de la presente invención muestran una durabilidad mejorada en comparación con las composiciones de caucho de control que utilizan antidegradantes convencionales.

35