

AGENTE ANTIEVEJECIMIENTO DE POLIALQUIL P-FENILENDIAMINA, E INTERMEDIO DEL MISMO Y MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL MISMO

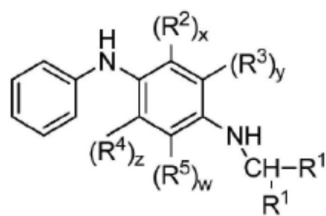
CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención pertenece al campo de los antidegradantes de p-fenilendiamina, específicamente, un antidegradante de polialquil p-fenilendiamina, sus intermedios y un método de preparación de los mismos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- En la actualidad, los antidegradantes de p-fenilendiamina, que se utilizan ampliamente en
- 10 productos de caucho, especialmente en llantas, tienen un rendimiento eficiente de protección contra el ozono, un muy buen efecto de protección contra el envejecimiento por flexión y el envejecimiento general, como el oxígeno y el calor, así como un buen efecto de protección contra metales dañinos como el cobre y el manganeso. Por ejemplo, el antidegradante 6PPD con el nombre químico de N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, es un antidegradante
- 15 de caucho altamente eficaz.

La publicación de solicitud de patente china CN113072741A describe un antidegradante de p-fenilendiamina amigable con el medio ambiente y un método de preparación del mismo. La estructura del antidegradante de p-fenilendiamina amigable con el



- medio ambiente descrito en la presente es la siguiente:
- 20 antidegradante no se convertirá en compuestos de quinona después del envejecimiento cuando se cumplan las siguientes condiciones específicas: al menos uno de x y w es 1, al menos uno de y y z es 1, y si x y z son 1 al mismo tiempo, y y w no son 0 al mismo tiempo. El proceso de preparación proporcionado por la solicitud de patente es el siguiente: en primer lugar, la anilina y el p-bromonitrobenzénico con el grupo o grupos sustituyentes
- 25 correspondientes experimentan una reacción de acoplamiento C-N. El producto de acoplamiento obtenido de la reacción se somete a una reacción de reducción en condiciones catalíticas en una atmósfera de hidrógeno para obtener un intermedio de reacción. El

intermedio de reacción y un aldehído o una cetona experimentan una reacción de aminación reductora en condiciones catalíticas para obtener el antidegradante de p-fenilendiamina. En el proceso, se requiere el uso de costosos catalizadores complejos de bromuro y organofósforo de metales preciosos, la tasa de conversión y el rendimiento de la reacción no son altos, la separación y purificación son complicadas y se generan aguas residuales que contienen sales de bromuro metálico, lo que no es adecuado para la producción industrial.

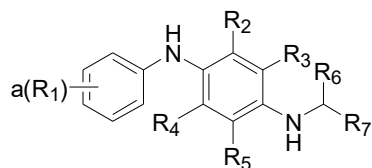
La 4-aminodifenilamina es un intermedio importante para la fabricación de antidegradantes de p-fenilendiamina, que se genera por condensación y reducción de anilina o sus derivados y nitrobenceno en condiciones alcalinas. Además, también se puede preparar sometiendo anilina y nitrobenceno p-halogenado a una reacción de acoplamiento C-N bajo la acción de paladio coordinado con trifenilfósforo como catalizador para preparar anilino nitrobenceno, y luego reduciendo el anilino nitrobenceno por hidrogenación.

Por lo tanto, existe la necesidad de un antidegradante de p-fenilendiamina con una estructura novedosa y un método de preparación verde para preparar el mismo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Para superar los problemas de la tecnología actual, la presente invención proporciona un antidegradante de p-fenilendiamina con una estructura novedosa, que tiene buena resistencia al envejecimiento oxidativo térmico y resistencia al envejecimiento ultravioleta. La presente invención también proporciona un método para preparar el antidegradante de p-fenilendiamina, que tiene las ventajas de ser ecológico y respetuoso con el medio ambiente y de no descargar residuos. La presente invención también proporciona un intermedio para preparar el antidegradante de p-fenilendiamina.

Específicamente, la presente invención proporciona un compuesto de la Fórmula I:



(I)

en donde cada R₁ se selecciona independientemente y cada uno es H, un grupo hidrocarburo de cadena C1-C18 o un grupo hidrocarburo alicíclico C3-C18; a es un número

entero en el intervalo de 1 a 5;

R_2 , R_3 , R_4 , R_5 se seleccionan cada uno independientemente y cada uno es H, un grupo hidrocarburo de cadena C1-C18 o un grupo hidrocarburo alicíclico C3-C18, y al menos uno de R_2 , R_3 , R_4 , R_5 no es H;

- 5** R_6 , R_7 se seleccionan cada uno independientemente y cada uno es un grupo hidrocarburo de cadena C1-C18, un grupo hidrocarburo alicíclico C3-C18 o R_6 forma un anillo alifático C3-C18 con R_7 .

En una o más modalidades, en la Fórmula I, cada R_1 es independientemente H o un alquilo C1-C8.

- 10** En una o más modalidades, en la Fórmula I, a en la fórmula I puede ser 1 o 2.

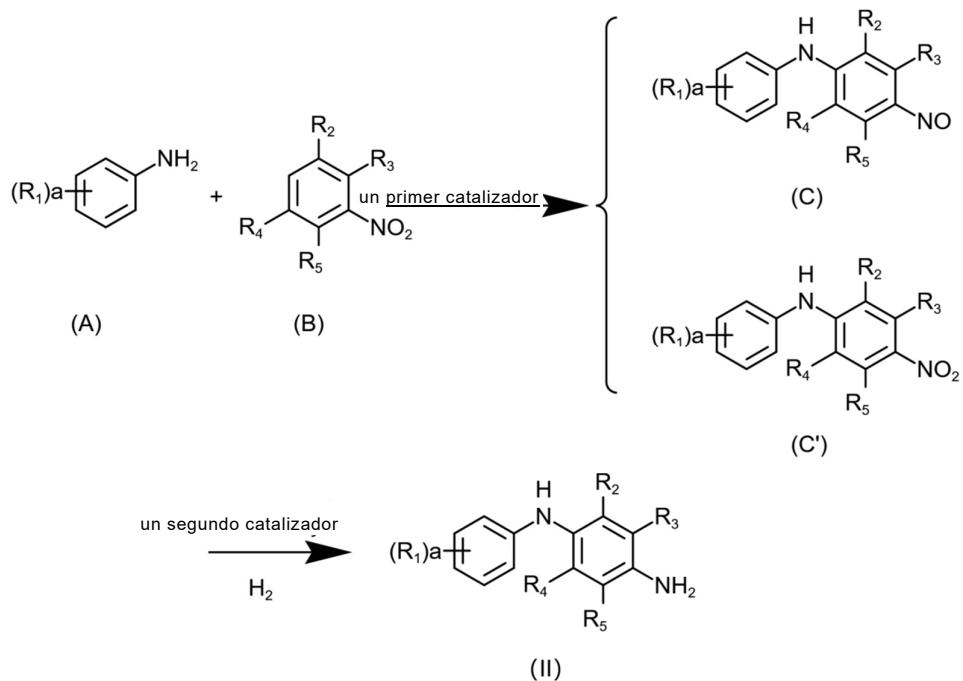
En una o más modalidades, en la Fórmula I, cada uno de R_2 , R_3 , R_4 y R_5 es independientemente H o un alquilo C1-C8.

En una o más modalidades, en la Fórmula I, dos o tres de R_2 , R_3 , R_4 , R_5 son H.

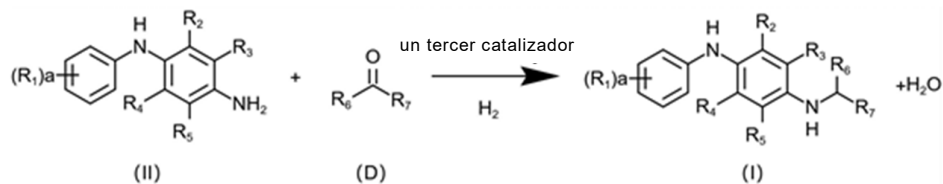
- 15** En una o más modalidades, en la Fórmula I, R_6 y R_7 son cada uno independientemente un alquilo C1-C8 o un cicloalquilo C3-C8, o R_6 forma un anillo alifático C3-C8 con R_7 .

La presente invención proporciona además un método para preparar el compuesto de la Fórmula I, que comprende los siguientes pasos:

- 20** (1) hacer reaccionar un compuesto de la Fórmula A y un compuesto de la Fórmula B en una reacción de condensación en presencia de un primer catalizador para obtener un condensado que comprende un compuesto de la Fórmula C, un compuesto de la Fórmula C' o ambos, y luego reducir el condensado en presencia de H_2 y un segundo catalizador para obtener un compuesto de la Fórmula II;



(2) hacer reaccionar el compuesto de la Fórmula II con un compuesto de la Fórmula D en una reacción de alquilación reductora en presencia de H₂ y un tercer catalizador para obtener el compuesto de la Fórmula I;



5

en donde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ en las Fórmulas A, B, C, C', D, II e I son como se definen en cualquiera de las modalidades de la presente.

10

En una o más modalidades, el primer catalizador se selecciona de uno o más de un hidróxido de metal alcalino, un alcóxido de metal alcalino, una base de amonio cuaternario, una combinación de un hidróxido de metal alcalino y un haluro de tetraalquil amonio.

En una o más modalidades, el segundo catalizador es un catalizador de metal poroso o un catalizador de metal soportado. Preferentemente, el catalizador metálico poroso es uno o más de níquel Raney, cobalto Raney o cobre Raney; el metal en el catalizador metálico

soportado es uno o más de níquel, cobalto, cobre, platino, paladio, rutenio o rodio; y el soporte en el catalizador metálico soportado es uno o más de carbono, alúmina, gel de sílice o tamiz molecular.

En una o más modalidades, el tercer catalizador es un catalizador de metal soportado.

- 5** Preferentemente, el metal en el catalizador metálico soportado es uno o más de níquel, cobalto, cobre, platino, paladio, rutenio o rodio; y el soporte en el catalizador metálico soportado es uno o más de carbono, alúmina, gel de sílice o tamiz molecular.

En una o más modalidades, en el paso (1), la proporción molar del compuesto de la Fórmula A al compuesto de la Fórmula B es de 2:1 a 15:1, y preferentemente de 4:1 a 10:1.

- 10** En una o más modalidades, en el paso (1), la temperatura de la reacción de condensación está en un intervalo de 40 a 90°C, y preferentemente de 65 a 85°C; y el grado de vacío está en un intervalo de -0,09 a -0,99MPa.

En una o más modalidades, en el paso (1), la temperatura en la reacción del condensado y H₂ está en un intervalo de 40 a 120°C, y preferentemente de 60 a 90°C; y la

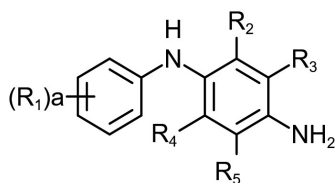
- 15** presión de hidrógeno está en un intervalo de 0,5 a 5 MPa, y preferentemente de 0,5 a 2,5 MPa.

En una o más modalidades, en el paso (2), la proporción molar del compuesto de la Fórmula D al compuesto de la Fórmula II es de 1:1 a 15:1.

En una o más modalidades, en el paso (2), la temperatura de reacción está en un

- 20** intervalo de 40 a 150°C; y la presión de reacción está en un intervalo de 0,5 a 5 MPa.

La presente invención también proporciona un compuesto de la Fórmula II:



(II)

en donde cada R_1 se selecciona independientemente y cada uno es H, un grupo hidrocarburo de cadena C1-C18 o un grupo hidrocarburo alicíclico C3-C18; a es un número entero en el intervalo de 1 a 5;

- 25**

R_2, R_3, R_4, R_5 se seleccionan cada uno independientemente y cada uno es H, un grupo hidrocarburo de cadena C1-C18 o un grupo hidrocarburo alicíclico C3-C18, y al menos uno de R_2, R_3, R_4, R_5 no es H.

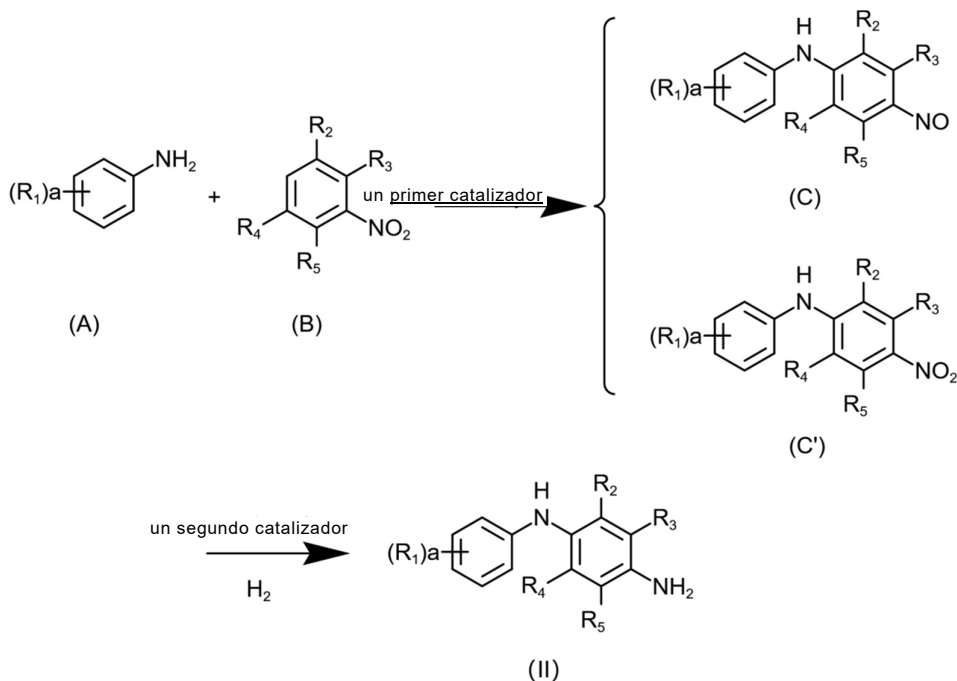
En una o más modalidades, en la Fórmula II, cada R_1 es independientemente H o un alquilo C1-C8.

En una o más modalidades, en la Fórmula II, a es 1 o 2.

En una o más modalidades, en la Fórmula II, R_2, R_3, R_4 y R_5 son cada uno independientemente H o un alquilo C1-C18.

En una o más modalidades, en la Fórmula II, dos a tres de R_2, R_3, R_4 y R_5 son H.

La presente invención proporciona además un método para preparar el compuesto de la Fórmula II, que comprende los pasos de hacer reaccionar el compuesto de la Fórmula A y el compuesto de la Fórmula B en una reacción de condensación en presencia de un primer catalizador para obtener un condensado que comprende el compuesto de la Fórmula C, el compuesto de la Fórmula C', o ambos, y luego reducir el condensado en presencia de H_2 y un segundo catalizador para obtener un compuesto de la Fórmula II;



en donde R_1, R_2, R_3, R_4 y R_5 en las Fórmulas A, B, C, C' y II son como se definen en

cualquiera de las modalidades de la presente.

En una o más modalidades, el primer catalizador se selecciona de uno o más de un hidróxido de metal alcalino, un alcóxido de metal alcalino, una base de amonio cuaternario, una combinación de un hidróxido de metal alcalino y un haluro de tetraalquil amonio.

- 5** En una o más modalidades, el segundo catalizador es un catalizador de metal poroso o un catalizador de metal soportado. Preferentemente, el catalizador metálico poroso es uno o más de níquel Raney, cobalto Raney o cobre Raney; el metal en el catalizador metálico soportado es uno o más de níquel, cobalto, cobre, platino, paladio, rutenio o rodio; y el soporte en el catalizador metálico soportado es uno o más de carbono, alúmina, gel de sílice o tamiz molecular.
- 10**

En una o más modalidades, el tercer catalizador es un catalizador de metal soportado. Preferentemente, el metal en el catalizador metálico soportado es uno o más de níquel, cobalto, cobre, platino, paladio, rutenio o rodio; y el soporte en el catalizador metálico soportado es uno o más de carbono, alúmina, gel de sílice o tamiz molecular.

- 15** En una o más modalidades, en el paso (1), la proporción molar del compuesto de la Fórmula A al compuesto de la Fórmula B es de 2:1 a 15:1, y preferentemente de 4:1 a 10:1.

En una o más modalidades, en el paso (1), la temperatura de la reacción de condensación está en un intervalo de 40 a 90°C, y preferentemente de 65 a 85°C; y el grado de vacío está en un intervalo de -0,09 a -0,99MPa.

- 20** En una o más modalidades, en el paso (1), la temperatura en la reacción del condensado y H₂ está en un intervalo de 40 a 120°C, y preferentemente de 60 a 90°C; y la presión de hidrógeno está en un intervalo de 0,5 a 5 MPa, y preferentemente de 0,5 a 2,5 MPa.

- 25** La presente invención proporciona además una composición de caucho, que comprende un compuesto de la Fórmula I como se describe.

La presente invención proporciona además un producto de caucho que comprende la composición de caucho y, preferentemente, el producto de caucho es una llanta.

- 30** La presente invención también proporciona un método para mejorar la resistencia al envejecimiento térmico oxidativo y/o la resistencia al envejecimiento ultravioleta del caucho o productos de caucho, que comprende el paso de agregar un compuesto de la Fórmula I de la

presente invención al caucho o productos de caucho.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5 Con el fin de permitir que los expertos en la técnica entiendan las características y efectos de la presente invención, los términos y expresiones mencionados en la descripción y las reivindicaciones se describen y definen en general a continuación. A menos que se especifique lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en el texto tienen sus significados habituales tal como los entienden los expertos en la técnica con respecto a la presente invención. En caso de conflicto, prevalecerán las definiciones de esta especificación.

10 Las teorías o mecanismos descritos y divulgados en la presente ya sean verdaderos o falsos, no deben limitar el alcance de la invención de ninguna manera, es decir, la invención puede implementarse sin limitarse a ninguna teoría o mecanismo específico.

En la presente invención, "comprende", "incluye", "contiene" y términos similares abarcan los significados de "que consiste esencialmente en" y "que consiste en", por ejemplo, 15 cuando se describe en la presente que "A incluye B y C", "A consiste esencialmente en B y C" y "A consiste en B y C" se considerará que se ha descrito en la presente.

En la presente invención, todas las características tales como valores numéricos, cantidades, contenidos y concentraciones definidas en forma de intervalos numéricos o intervalos porcentuales son solo por brevedad y conveniencia. En consecuencia, se 20 considerará que las descripciones de intervalos numéricos o porcentuales cubren y divulgan específicamente todos los posibles subintervalos y valores individuales dentro de los intervalos (incluidos números enteros y fracciones).

En la presente invención, a menos que se especifique lo contrario, el porcentaje se refiere al porcentaje en masa, y la proporción se refiere a la proporción en masa.

25 En la presente invención, al describir modalidades o ejemplos, debe entenderse que no se pretende limitar la presente invención a estas modalidades o ejemplos. Por el contrario, todos los sustitutos, modificaciones y equivalentes de los métodos y materiales descritos en la presente invención pueden estar cubiertos dentro del alcance de las reivindicaciones.

En la presente invención, en aras de la concisión, no se describen todas las 30 combinaciones posibles de cada característica técnica en cada modalidad o ejemplo. Por lo

tanto, siempre que no haya contradicción en la combinación de estas características técnicas, cada característica técnica en cada modalidad o ejemplo puede combinarse arbitrariamente, y todas las combinaciones posibles deben considerarse dentro del alcance de la memoria descriptiva.

5 En la presente invención, un grupo hidrocarburo de cadena es un grupo hidrocarburo saturado lineal o ramificado o un grupo hidrocarburo insaturado, que generalmente contiene de 1 a 18 átomos de carbono (un grupo hidrocarburo de cadena C1-C18). Los ejemplos de un grupo hidrocarburo de cadena incluyen, de modo no taxativo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-hexilo, isohexilo, 1,3-dimetilbutilo, 1,4-dimetilpentilo, terc-octilo, **10** vinilo, propenilo y etinilo.

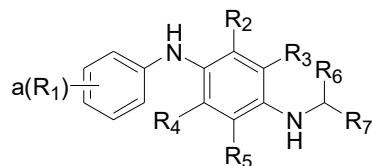
En la presente invención, un grupo hidrocarburo alicíclico es un grupo de átomos de carbono unidos en una forma cíclica, que generalmente contiene de 3 a 18 átomos de carbono (un grupo hidrocarburo alicíclico C3-C18). Los ejemplos de un grupo hidrocarburo alicíclico incluyen, de modo no limitativo, isobornilo, ciclohexilo, norbornanilo, norbornenilo, **15** dicitropentadienilo, etinilciclohexanilo y etinilciclohexenilo.

En la presente invención, un grupo alquilo es un grupo hidrocarburo saturado monovalente lineal o ramificado, que normalmente contiene de 1 a 18 átomos de carbono (alquilo C1-C18), por ejemplo, que contiene de 1 a 8 átomos de carbono (alquilo C1-C8). Los ejemplos de un grupo alquilo incluyen, de modo no limitativo, metilo, etilo, propilo, 1- **20** metilpropilo, isobutilo y 1,3-dimetilbutilo.

En la presente invención, un grupo cicloalquilo es un anillo de hidrocarburo saturado monovalente que contiene de 3 a 18 átomos de carbono, preferentemente que contiene de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de un grupo cicloalquilo incluyen, de modo no limitativo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo y adamantilo.

25 Compuesto de la Fórmula I

El compuesto de polialquil-p-fenilendiamina que tiene una estructura representada por la Fórmula I (denominado compuesto de la Fórmula I) en la presente invención se puede usar como un antidegradante de caucho. En comparación con el antidegradante 6PPD, confiere al caucho una mejor resistencia al envejecimiento térmico oxidativo y al envejecimiento **30** ultravioleta. La estructura es la siguiente:



(I)

en donde cada R_1 es independientemente H, un grupo hidrocarburo de cadena C1-C18 o un grupo hidrocarburo alicíclico C3-C18, y a es un número entero de 1 a 5;

5 R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son cada uno independientemente H, un grupo hidrocarburo de cadena C1-C18 o un grupo hidrocarburo alicíclico C3-C18, y al menos uno de R_2 , R_3 , R_4 y R_5 no es H;

R_6 y R_7 son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo de cadena C1-C18 o un grupo hidrocarburo alicíclico C3-C18, o R_6 forma un anillo alifático C3-C18 con R_7 .

En algunas modalidades preferidas, cada R_1 es independientemente H o alquilo C1-C8. En algunas modalidades, cada R_1 es independientemente H, metilo o etilo. En algunas modalidades, cada R_1 es independientemente H o metilo. En algunas modalidades, a es 1 o 2. Cuando a es 1, R_1 se encuentra preferentemente en la posición orto o para del grupo -NH-. Cuando a es 2, preferentemente, dos R_1 s están en las posiciones orto y meta del grupo -NH-, respectivamente, y los dos R_1 s son adyacentes entre sí.

15 En algunas modalidades preferidas, cada R_1 es independientemente un alquilo C1-C8. En algunas modalidades, cada R_1 es independientemente un alquilo C1-C4. En algunas modalidades, cada R_1 es metilo. En algunas modalidades, a es 1 o 2. Cuando a es 1, R_1 se encuentra preferentemente en la posición orto o para del grupo -NH-. Cuando a es 2, preferentemente, dos R_1 s están en las posiciones orto y meta del grupo -NH-, respectivamente, y los dos R_1 s son adyacentes entre sí.

25 En algunas modalidades preferidas, R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son cada uno independientemente H o un alquilo C1-C8, y más preferentemente, dos a tres de R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son H. En algunas modalidades, R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son cada uno independientemente H o un alquilo C1-C4. En algunas modalidades, R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son cada uno independientemente H o metilo. Cuando tres de R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son H, R_2 preferiblemente no es H. Cuando dos de R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son H, preferiblemente, R_2 y R_4 no son H, o R_2 y R_3 no son H.

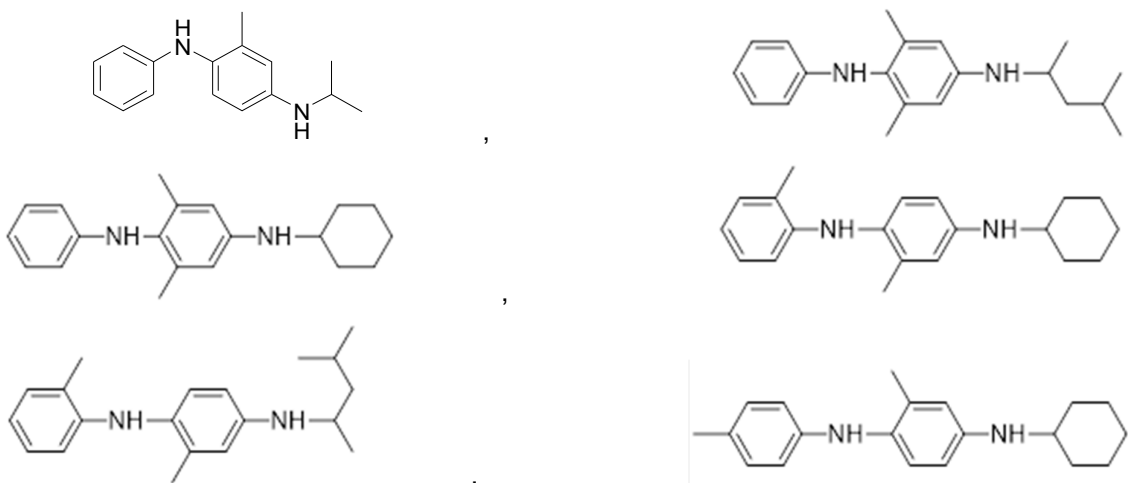
En algunas modalidades preferidas, R_6 y R_7 son cada uno independientemente un

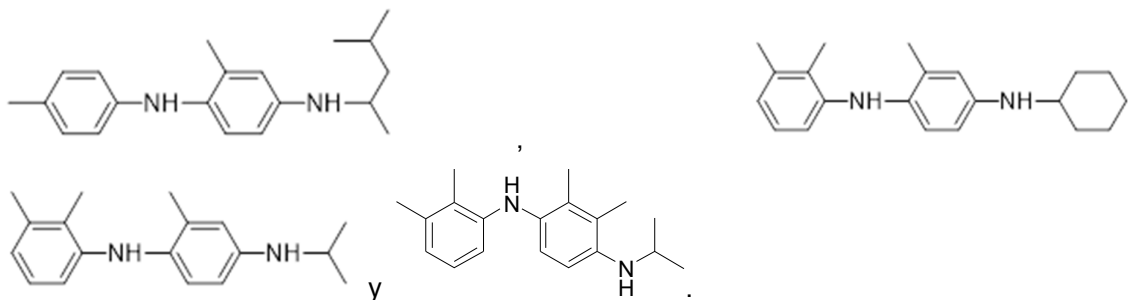
alquilo C1-C8 o un cicloalquilo C3-C8, o R₆ forma un anillo alifático C3-C8 con R₇. En algunas modalidades, R₆ y R₇ son cada uno independientemente un alquilo C1-C6, por ejemplo, un alquilo C1-C4, o R₆ forma un anillo alifático C5-C7, por ejemplo, un anillo alifático C6, con R₇. En algunas modalidades, R₆ es un alquilo C1-C2, tal como metilo, y R₇ es un alquilo C1-C6, por ejemplo, un alquilo C1-C4, o R₆ forma un anillo alifático C5-C7, por ejemplo, un anillo alifático C6, con R₇. Preferentemente, el anillo alifático formado por R₆ y R₇ es un anillo alifático saturado.

- 5 En algunas modalidades, cada R₁ es independientemente H o un alquilo C1-C4, o cada R₁ es independientemente un alquilo C1-C4; a es 1 o 2; R₂, R₃, R₄ y R₅ son cada uno independientemente H o un alquilo C1-C4, y preferentemente, dos a tres de R₂, R₃, R₄ y R₅ son H; R₆ y R₇ son cada uno independientemente un alquilo C1-C6, por ejemplo, un alquilo C1-C4, o R₆ forma un anillo alifático C5-C7, por ejemplo, un anillo alifático C6, con R₇.

- 15 En algunas modalidades, cada R₁ es independientemente H o un alquilo C1-C4, preferentemente H o metilo, o cada R₁ es independientemente un alquilo C1-C4, por ejemplo, metilo; a es 1; R₁ está preferentemente en la posición orto del grupo -NH; R₂, R₃, R₄ y R₅ son cada uno independientemente H o un alquilo C1-C4, preferentemente H y metilo, y más preferentemente, dos a tres de R₂, R₃, R₄ y R₅ son H y entre los cuales R₂ no es H, o R₂ y R₃ no son H; R₆, R₇ son cada uno independientemente un alquilo C1-C6, por ejemplo, un alquilo C1-C4, o R₆ forma un anillo alifático C5-C7, por ejemplo, un anillo alifático C6, con R₇.

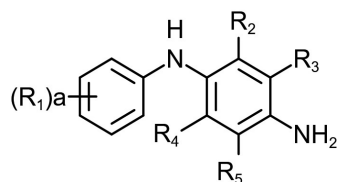
- 20 En algunas modalidades, el compuesto de la Fórmula I es uno de los siguientes compuestos:





Compuesto de la Fórmula II

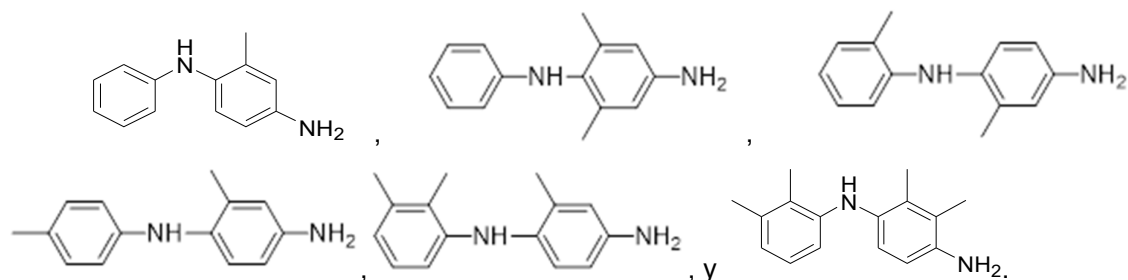
- 5 La presente invención también proporciona un compuesto de la Fórmula II que se puede usar como un intermedio para preparar el compuesto de la Fórmula I de la siguiente manera:



(II)

- 10 I. en donde R_1 , a , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son como se definen para el compuesto de la Fórmula

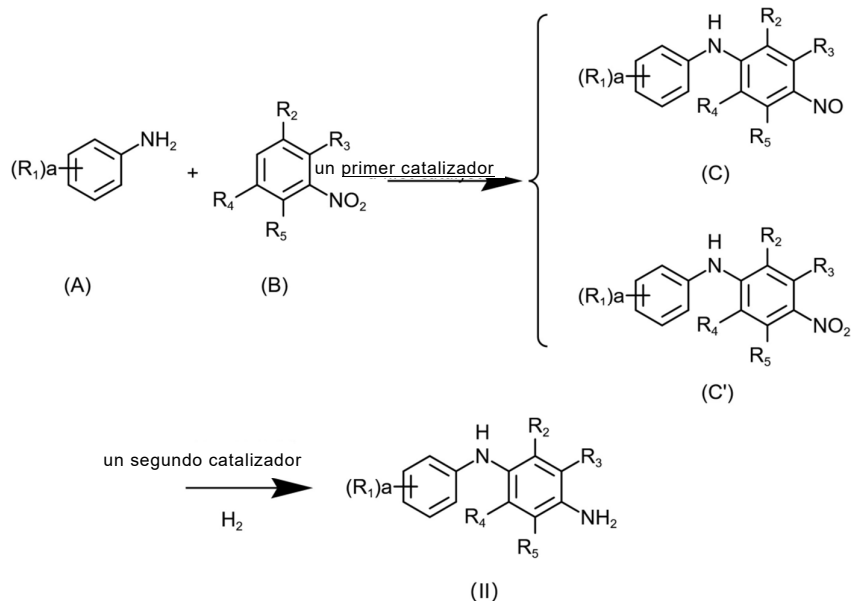
En algunas modalidades, el compuesto de la Fórmula II es uno de los siguientes compuestos:



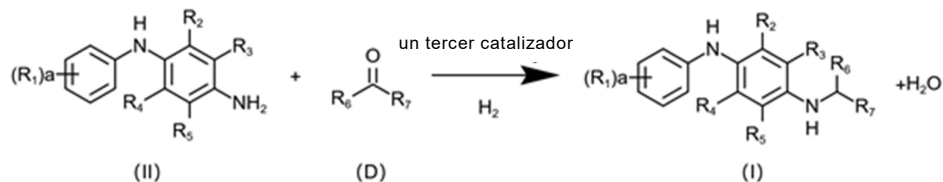
- 15 Método para preparar el compuesto de la fórmula I y el compuesto de la fórmula II

El método para preparar el compuesto de la Fórmula I y el compuesto de la Fórmula II de la presente invención comprende los siguientes pasos:

- (1) hacer reaccionar un compuesto de la Fórmula A y un compuesto de la Fórmula B en una reacción de condensación en presencia de un primer catalizador para obtener un condensado que comprende un compuesto de la Fórmula C, un compuesto de la Fórmula C' o ambos, y reducir el condensado en presencia de H₂ y un segundo catalizador para obtener un compuesto de la Fórmula II;



- (2) hacer reaccionar el compuesto de la Fórmula II con un compuesto de la Fórmula D en alquilación reductora en presencia de H₂ y un tercer catalizador para obtener el compuesto de la Fórmula I;



10

en donde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ en las Fórmulas A, B, C, C', D, II e I son como se definen en cualquiera de las modalidades de la presente.

- El primer catalizador utilizado en el paso (1) puede ser uno o más de un hidróxido de metal alcalino, un alcóxido de metal alcalino, una base de amonio cuaternario o una combinación de un hidróxido de metal alcalino y un haluro de tetraalquilamonio. Los hidróxidos

15

de metales alcalinos adecuados para la presente invención incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de litio. Los alcóxidos de metales alcalinos adecuados para la presente invención incluyen metóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de sodio, etóxido de potasio, terc-butóxido de sodio, terc-butóxido de potasio, terc-pentóxido de sodio y

5 terc-pentóxido de potasio. Las bases de amonio cuaternario son compuestos que tienen la fórmula general de $(R)_4NOH$, donde R es cuatro grupos hidrocarburo alifáticos idénticos o diferentes (tales como alquilo) o grupos aromáticos. En algunas modalidades, cada grupo R en la base de amonio cuaternario es un alquilo, por ejemplo, cada R puede ser independientemente metilo, etilo, propilo o butilo. Los ejemplos de bases de amonio

10 cuaternario adecuadas para la presente invención incluyen hidróxidos de tetraalquilamonio, por ejemplo, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio e hidróxido de tetrabutilamonio. El primer catalizador también puede ser una combinación de hidróxidos de metales alcalinos y un haluro de tetraalquilamonio. El haluro de tetraalquilamonio tiene la fórmula general $(R)_4NX$, donde R es cuatro grupos hidrocarbonados alifáticos o grupos

15 aromáticos idénticos o diferentes, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, etc., y X es un átomo de halógeno, tal como flúor, cloro, bromo, yodo. Los ejemplos de la combinación de hidróxidos de metales alcalinos y haluros de tetraalquilamonio incluyen hidróxido de sodio y bromuro de tetrabutilamonio. En algunas modalidades, el primer catalizador es una base de amonio cuaternario, tal como hidróxido de tetraalquilamonio. La proporción molar del primer

20 catalizador al compuesto de la Fórmula A puede ser 0.1: 1 a 2: 1, preferiblemente 0.1: 1 a 0.5: 1, como 0.2:1, 0.3:1 y 0.4:1.

En algunas modalidades, en el paso (1), el compuesto de la Fórmula A reacciona en primer lugar con el primer catalizador para formar una sal, y luego el compuesto de la Fórmula B se agrega gota a gota para la reacción de condensación.

25 En el paso (1), el condensado obtenido mediante la reacción de condensación del compuesto de la Fórmula A y el compuesto de la Fórmula B en presencia del primer catalizador puede ser uno o ambos de los nitrocompuestos representados por la la Fórmula C y los nitroso-compuestos representados por la Fórmula C', y también puede contener compuestos de azobenceno. La proporción molar del compuesto de la Fórmula A al

30 compuesto de la Fórmula B puede ser de 2:1 a 15:1, preferentemente de 4:1 a 10:1, y más preferentemente de 5:1 a 8:1, tal como 6:1 o 7:1.

En el paso (1), la reacción de condensación puede llevarse a cabo en un intervalo de 40 a 90°C, preferentemente de 65 a 85°C, por ejemplo, la temperatura de reacción puede ser

de 60°C, 70°C, 75°C u 80 °C. La reacción de condensación debe llevarse a cabo al vacío con una presión en el intervalo de -0,09 a -0,99MPa.

El segundo catalizador en el paso (1) puede ser un catalizador metálico poroso o un catalizador metálico soportado. Los catalizadores metálicos porosos también se conocen como catalizadores de metal esponja. Los catalizadores metálicos porosos adecuados para la presente invención incluyen níquel Raney (también conocido como níquel de esqueleto), cobalto Raney y cobre Raney. Los catalizadores de metales soportados incluyen metales que actúan como centros de actividad catalítica y soportes que se utilizan para soportar metales. El metal en el catalizador metálico soportado adecuado para la presente invención puede ser níquel, cobalto, cobre, platino, paladio, rutenio o rodio. El soporte puede ser carbono, alúmina, gel de sílice o tamiz molecular. El carbón como soporte puede ser carbón activado. En algunas modalidades, el segundo catalizador es un catalizador de metal poroso, tal como níquel Raney. La proporción molar del metal en el segundo catalizador al condensado puede ser de 0.0001:1 a 0.2:1.

En el paso (1), el condensado generado por la reacción de condensación se somete a una reducción de hidrogenación en presencia de un segundo catalizador para generar el compuesto de la Fórmula II. En el paso (1), la reacción de reducción se puede llevar a cabo a 40 a 120 °C, preferiblemente 60 a 90°C, por ejemplo, la temperatura de reacción puede ser 70 °C, 75 °C y 80 °C. La presión de hidrógeno en la reacción de reducción puede ser de 0,5 a 5 MPa, preferentemente de 0,5 a 2,5 MPa, tal como 1 MPa, 1,5 MPa, 2 MPa y 2,5 MPa.

En el paso (1), el Compuesto C también se puede usar como disolvente, alternativamente, se pueden usar disolventes tales como tolueno o xileno. Al final de la reacción en el paso (1), después de que la solución de reacción se filtra para recuperar el segundo catalizador y la fase aceite-agua se separa para recuperar el primer catalizador, la fase orgánica se destila para eliminar los componentes ligeros para obtener el compuesto de la Fórmula II.

El tercer catalizador utilizado en el paso (2) puede ser el catalizador metálico soportado mencionado anteriormente, tal como Pt/C. La proporción molar del metal en el tercer catalizador al compuesto de la Fórmula II puede ser de 0,0001:1 a 0,2:1.

En el paso (2), el compuesto de la Fórmula II y el compuesto de la Fórmula D experimentan una reacción de alquilación hidro-reductora en presencia de un tercer catalizador para generar el compuesto de la Fórmula I. Después de la reacción, el átomo de

carbono del carbonilo en el compuesto de la Fórmula D se une al átomo de nitrógeno del amino en el compuesto de la Fórmula II. Por lo tanto, el compuesto apropiado de la Fórmula D se puede seleccionar para la reacción de acuerdo con los grupos R_6 , R_7 en el compuesto de la Fórmula I que se va a preparar. La proporción molar del compuesto de la Fórmula D al compuesto de la Fórmula II puede ser de 1:1 a 15:1, tal como 2:1, 3:1, 5:1, 8:1, 10:1 y 14:1. La temperatura de reacción del paso (2) puede estar en un intervalo de 40 a 150°C, preferentemente de 50 a 120°C, tal como 50°C, 70°C, 80°C, 100°C y 120°C. La presión de hidrógeno en el paso (2) puede ser de 0,5 a 5 MPa, preferentemente de 0,5 a 2,5 MPa, tal como 1 MPa, 1,5 MPa, 2 MPa y 2,5 MPa.

10 En el paso (2), el compuesto de la Fórmula D como material de partida para la reacción también se puede usar como disolvente. Al final de la reacción en el paso (2), el líquido de reacción se filtra para recuperar el tercer catalizador y se destila a presión reducida para eliminar los componentes ligeros para obtener el compuesto de la Fórmula I.

15 En la presente invención, se puede usar cromatografía líquida (LC) o cromatografía de gases (GC) para determinar si cada paso de la reacción alcanza el punto final, determinando así el tiempo de reacción apropiado.

20 El método para preparar el compuesto de Fórmula I y el compuesto de la Fórmula II de acuerdo con la presente invención es ecológico y respetuoso con el medio ambiente, sin sustancialmente aguas residuales durante la preparación del compuesto intermedio de la Fórmula II. No hay necesidad de usar bromuro costoso, y los catalizadores se pueden reciclar y reutilizar.

Composiciones de caucho y productos de caucho

25 La presente invención también proporciona una composición de caucho, que comprende el compuesto de la Fórmula I de la presente invención como un antidegradante. En lo sucesivo, el compuesto de la Fórmula I se denomina antidegradante de la presente invención.

30 Las materias primas de la composición de caucho comprenden típicamente elastómeros de dieno, cargas de refuerzo, antidegradantes y agentes de reticulación. En la presente invención, la composición de caucho comprende caucho no vulcanizado y caucho vulcanizado. El caucho vulcanizado se puede preparar vulcanizando (curando) caucho no vulcanizado.

Las materias primas de la composición de caucho de la presente invención comprenden 100 partes en peso de un elastómero de dieno, 30 a 70 partes en peso de un relleno de refuerzo, 0,1 a 8 partes en peso de un antioxidante y 0,5 a 3 partes en peso de un agente de reticulación. En la presente invención, a menos que se especifique lo contrario, la parte en peso se basa en 100 partes en peso del elastómero de dieno contenido en la materia prima de la composición de caucho.

En la presente invención, los elastómeros de dieno se refieren a elastómeros cuyos monómeros comprenden diolefinas (tales como butadieno, isopreno). Los elastómeros de dieno adecuados para la presente invención pueden ser diversos elastómeros de dieno conocidos en la técnica, que incluyen, de modo no taxativo, uno o más de caucho natural (NR), caucho de cis-butadieno (BR), caucho de isopreno, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de cloropreno (CR), caucho de nitrilo (NBR), copolímero de isopreno/butadieno, copolímero de isopreno/estireno y copolímero de isopreno/butadieno/estireno. En algunas modalidades, en la materia prima de la composición de caucho de la presente invención, el elastómero de dieno comprende caucho natural y caucho de cis-butadieno, o consiste en caucho natural y caucho de cis-butadieno. La proporción en masa de caucho natural y caucho de cis-butadieno puede ser de 1:9 a 9:1, 2:8 a 8:2, 3:7 a 7:3, 4:6 a 6:4, 4.5:5.5 a 5.5:4.5 o 1:1. En algunas modalidades, el elastómero de dieno es caucho natural.

Las materias primas de la composición de caucho de la presente invención comprenden típicamente de 0,1 a 8 partes en peso, preferentemente de 1 a 5 partes en peso, y más preferentemente $2 \pm 0,5$ partes en peso del antioxidante. La composición de caucho de la presente invención se caracteriza porque el antioxidante en ella es el antioxidante de la presente invención. En la presente invención, el antioxidante de acuerdo con la presente invención puede representar no menos del 50 %, no menos del 60 %, no menos del 80 %, no menos del 90 % o el 100 % de la masa total del antioxidante contenido en la composición de caucho.

El relleno de refuerzo adecuado para la presente invención puede ser un relleno de refuerzo usado convencionalmente en una composición de caucho, que incluye, de modo no taxativo, uno o más seleccionados de negro de carbón, óxido de titanio, óxido de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcilla o talco. En algunas modalidades, en la composición de caucho de la presente invención, el relleno de refuerzo es negro de carbón. La materia prima de la composición de caucho comprende típicamente de 30 a 70 partes en peso, preferentemente de 40 a 60 partes en

peso, y más preferentemente de 45 a 55 partes en peso del relleno reforzado. En algunas modalidades, la materia prima de la composición de caucho de la presente invención comprende de 30 a 70 partes en peso, preferentemente de 40 a 60 partes en peso, más preferentemente de 45 a 55 partes en peso, tal como 50 ± 2 partes en peso de negro de carbón.

- 5** El agente de reticulación puede ser azufre. La materia prima de la composición de caucho generalmente comprende de 0.5 a 3 partes en peso, preferentemente de 1 a 3 partes en peso del agente de reticulación. En algunas modalidades, la materia prima de la composición de caucho de la presente invención comprende 0,5 a 3 partes en peso, preferentemente 1 a 3 partes en peso, tal como $2,5 \pm 0,5$ partes en peso, $2,5 \pm 0,2$ partes en peso del agente de reticulación, tal como azufre.
- 10**

Las materias primas de la composición de caucho de la presente invención también pueden incluir otros componentes comúnmente utilizados en composiciones de caucho, que incluyen, de modo no limitativo, uno o más aditivos y aceleradores. La cantidad respectiva de aditivos y aceleradores puede ser una cantidad rutinaria conocida en la técnica.

- 15** Los aditivos pueden incluir suavizantes utilizados para mejorar propiedades tales como la procesabilidad. Los suavizantes pueden incluir suavizantes a base de petróleo (aceites operativos) tales como aceites nafténicos, aceites aromáticos, aceites de procesamiento, aceites lubricantes, parafinas, parafinas líquidas, betún de petróleo y vaselina, y también pueden incluir suavizantes a base de aceites grasos tales como ácido esteárico, aceite de ricino, aceite de linaza, aceite de colza, aceite de coco, ceras (tales como cera de abejas, cera de carnauba y lanolina), taloil, ácido linoleico, ácido palmítico y ácido láurico, etc. Los aditivos también pueden incluir agentes activadores, como el óxido de zinc, que pueden acelerar la velocidad de vulcanización, mejorar la conductividad térmica, la resistencia al desgaste y la resistencia al desgarro del caucho. Típicamente, se usa un total de 2 a 20 partes en peso de aditivos por 100 partes en peso de elastómero de dieno. En algunas modalidades, la materia prima de la composición de caucho de la presente invención comprende suavizantes a base de aceite graso, tales como ácido esteárico. Las materias primas de la composición de caucho de la presente invención pueden comprender 0-5 partes en peso, preferentemente 0,5 a 4 partes en peso, más preferentemente 1 a 3 partes en peso, tal como $2 \pm 0,5$ partes en peso, $2 \pm 0,2$ partes en peso del suavizante a base de aceite graso, tal como ácido esteárico. En algunas modalidades, la materia prima de la composición de caucho de la presente invención comprende un agente de activación, tal como óxido de zinc. La materia prima de la composición de caucho de la presente invención puede comprender de 0 a 10 partes en peso,
- 20**
- 25**
- 30**

preferentemente de 2 a 8 partes en peso, más preferentemente de 3 a 7 partes en peso, tal como 5 ± 1 partes en peso del agente activo, tal como óxido de zinc. En algunas modalidades, las materias primas de la composición de caucho de la presente invención incluyen suavizantes a base de aceite graso y agentes activadores. La cantidad respectiva de suavizantes a base de aceite graso y agentes activadores puede ser como se describió anteriormente.

El acelerador suele ser un acelerador de vulcanización, que puede ser uno o más aceleradores de vulcanización de sulfonamida, aceleradores de vulcanización de tiazol, aceleradores de vulcanización de tiuram, aceleradores de vulcanización de tiourea, aceleradores de vulcanización de guanidina, aceleradores de vulcanización de ditiocarbamato, aceleradores de vulcanización de aldehído amina, aceleradores de vulcanización de aldehído amoníaco, aceleradores de vulcanización de imidazolina o aceleradores de vulcanización de ácido xantónico. Por ejemplo, el acelerador puede ser el acelerador CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida). En algunas modalidades, las materias primas de la composición de caucho de la presente invención comprenden un acelerador, tal como el acelerador CBS. La materia prima de la composición de caucho de la presente invención puede comprender de 0 a 1,5 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 1 parte en peso, tal como $0,6 \pm 0,2$ partes en peso, $0,6 \pm 0,1$ partes en peso del acelerador, tal como el acelerador CBS.

Además, si se requiere, las composiciones de caucho pueden comprender además plastificantes tales como DMP (ftalato de dimetilo), DEP (ftalato de dietilo), DBP (ftalato de dibutilo), DHP (ftalato de diheptilo), DOP (ftalato de dioctilo), DINP (ftalato de diisononilo), DIDP (ftalato de diisodecilo), BBP (ftalato de butil bencilo), DWP (ftalato de dilaurilo) y DCHP (ftalato de dicitclohexilo). La cantidad de plastificante puede ser una cantidad rutinaria en la técnica.

El caucho no vulcanizado de la presente invención se puede preparar mediante un método de mezcla de caucho convencional, por ejemplo, se puede preparar mediante un método de mezcla de dos etapas, que comprende mezclar en mezclador en una primera etapa que comprende mezclar elastómeros de dieno, rellenos de refuerzo, aditivos y antioxidantes para obtener una mezcla madre, y mezclar en molino en una segunda etapa que comprende mezclar la mezcla madre obtenida en la primera etapa con un agente de reticulación y un acelerador para obtener un caucho no vulcanizado.

El caucho no vulcanizado de la presente invención puede vulcanizarse mediante un método de vulcanización convencional para obtener un caucho vulcanizado. La temperatura

de vulcanización suele ser de 130°C a 200°C, como de 140 a 160°C, 150±5°C. El tiempo de vulcanización depende de la temperatura de vulcanización, el sistema de vulcanización y la cinética de vulcanización, y generalmente es de 10 a 60 minutos, como 15±5 minutos o 15±2 minutos. Antes de la vulcanización, se puede realizar una formación de comprimidos convencional en el caucho no vulcanizado amasado.

5

La presente invención también proporciona un producto de caucho, que comprende la composición de caucho de acuerdo con cualquier modalidad de la presente invención. Los productos de caucho pueden ser llantas, zapatos de caucho, tiras de sellado, paneles de aislamiento acústico o almohadillas amortiguadoras. En algunas modalidades, el producto de caucho es una llanta, tal como bandas de rodadura, capas de cinturón o paredes laterales de una llanta. La capa de cinturón de la llanta, además de la composición de caucho de la presente invención, también puede comprender un material de refuerzo utilizado convencionalmente en la técnica.

10

La presente invención también proporciona un método para usar el compuesto de la Fórmula I para mejorar la resistencia al envejecimiento térmico oxidativo y/o la resistencia al envejecimiento ultravioleta del caucho o productos de caucho. Preferentemente, el producto de caucho es una llanta. El método de uso comprende agregar al caucho o productos de caucho el compuesto de la Fórmula I de la presente invención como un antidegradante.

15

La presente invención se describe en los siguientes ejemplos. Estos ejemplos son meramente ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la presente invención. Los métodos, reactivos y materiales utilizados en los ejemplos, a menos que se indique lo contrario, son métodos, reactivos y materiales convencionales en la técnica. Las materias primas utilizadas en los ejemplos están disponibles comercialmente.

20

Ejemplo 1: Síntesis del Compuesto I-1(N-isopropil-N'-fenil-2-metil-1,4-fenilendiamina).

25

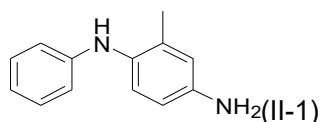
(1) Síntesis del Compuesto II-1

Se agregan 139,7 g (1,5 mol) de anilina y 91 g (0,25 mol) de solución acuosa al 25 % de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) en un matraz de cuatro bocas de 500 mL con agitación y la temperatura se eleva a 40 a 55°C. El TMAOH y la anilina se forman en sales por destilación y deshidratación a presión reducida. Durante el proceso, el color del líquido de reacción cambia gradualmente de amarillo a rojo oscuro. La temperatura se eleva gradualmente a 72°C. Cuando la cantidad de fracción es de alrededor de 46 mL, la destilación

30

a vacío de 72°C (-0.098MPa) y la adición gota a gota de 34,3 g (0,25mol) de 3-metil nitrobenceno se realizan al mismo tiempo con el tiempo de adición gota a gota de alrededor de 3 horas. Después de la adición gota a gota, la temperatura se mantiene durante 1 hora. La reacción se monitorea mediante cromatografía LC hasta que el 3-metil nitrobenceno reacciona completamente. Se obtiene un líquido condensado.

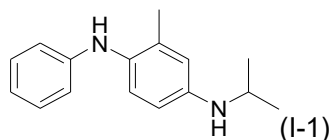
- 5 El líquido condensado anterior se transfiere a un reactor de acero inoxidable de 500 ml, al que se agregan 50 g de agua desionizada y 40 g de catalizador de níquel de esqueleto. La atmósfera se reemplaza con hidrógeno tres veces, la temperatura se eleva a 75°C y se introduce hidrógeno para elevar la presión a 1,5 MPa para la reacción de hidro-reducción. La
- 10 reacción se monitorea por LC hasta que los nitrocompuestos y los nitroso-compuestos se reducen por completo. El líquido de reacción se filtra y se separa para obtener una fase orgánica, y la fase orgánica se lava con agua y se destila a presión reducida (-0,1MPa, 160°C) para eliminar la anilina y los subproductos de los componentes ligeros. Finalmente, el producto de reducción se rectifica para obtener 42,6 g del Compuesto II-1, que se enfría y solidifica en
- 15 un sólido amarillo. El rendimiento es de aproximadamente 86 % y su contenido es >99 % por detección GC.



- ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,22 – 7,15 (m, 2H), 7,03 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H), 6,79 – 6,74 (m, 1H), 6,68 (dt, *J* = 8,8, 1.7 Hz, 2H), 6,61 (d, *J* = 2,6 Hz, 1H), 6,54 (dd, *J* = 8,3, 2,7 Hz, 1H),
- 20 5,15 (s, 1H), 3,56 (s, 2H), 2,17 (s, 3H).

(2) Síntesis del Compuesto I-1

- 40 g (0.2 mol) del Compuesto II-1, 162,4 g (2,8 mol) de acetona y 0,5 g de Pt/C se colocan en un reactor. La atmósfera se reemplaza con hidrógeno tres veces. La temperatura se eleva a 70°C, y se introduce hidrógeno para elevar la presión a 1,5 MPa para la reacción.
- 25 Cuando el contenido del Compuesto II-1 es <0,1 % por detección de GC, la reacción se detiene. La temperatura se enfría. El catalizador se elimina por filtración, y los componentes ligeros se eliminan por destilación a presión reducida de -0,1MPa y a 180°C para obtener 48,3 g de Compuesto I-1 (rendimiento a alrededor de 99,4 %), y su contenido es >98 % por detección de GC. Después de enfriarse y solidificarse, es un sólido rosa claro.



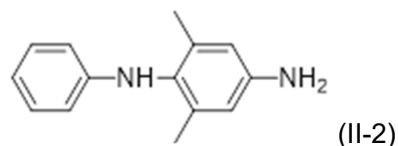
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,20 – 7,11 (m, 2H), 7,03 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 6,77 – 6,70 (m, 1H), 6,65 (dt, J = 8,8, 1,7 Hz, 2H), 6,50 (d, J = 2,7 Hz, 1H), 6,44 (dd, J = 8,4, 2,7 Hz, 1H), 5,13 (s, 1H), 3,71 – 3,43 (m, 1H), 3,34 (br s, 1H), 2,17 (s, 3H), 1,23 (d, J = 6,3 Hz, 6H).

5 Ejemplo 2: Síntesis del Compuesto I-2(N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-2,6-dimetil-1,4-fenilendiamina).

(1) Síntesis del Compuesto II-2

Se agregan 186,2 g (2 mol) de anilina y 91 g (0,25 mol) de solución acuosa al 25 % de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) en un matraz de cuatro bocas de 500 mL con agitación y la temperatura se eleva a 40 a 55°C. El TMAOH y la anilina se forman en sales por destilación y deshidratación a presión reducida. Durante el proceso, el color del líquido de reacción cambia gradualmente de amarillo a rojo oscuro. La temperatura se eleva gradualmente a 72°C. Cuando la cantidad de fracción es de aproximadamente 46 mL, la destilación a vacío de 72°C (-0,098MPa) y la adición gota a gota de 37,8 g (0,25mol) de 3,5-dimetil nitrobenzono se realizan al mismo tiempo con el tiempo de adición gota a gota de aproximadamente 3 horas. Después de la adición gota a gota, la temperatura se mantiene durante 1 hora. La reacción se monitorea mediante cromatografía LC hasta que el 3,5-dimetil nitrobenzono reacciona completamente. Se obtiene un líquido condensado.

El líquido condensado anterior se transfiere a un reactor de acero inoxidable de 500 ml, al que se agregan 50 g de agua desionizada y 50 g de catalizador de níquel de esqueleto. La atmósfera se reemplaza con hidrógeno tres veces, la temperatura se eleva a 75°C y se introduce hidrógeno para elevar la presión a 1,5 MPa para la reacción de hidro-reducción. La reacción se monitorea por LC hasta que los nitrocompuestos y los nitroso-compuestos se reducen por completo. El líquido de reacción se filtra y se separa para obtener una fase orgánica, y la fase orgánica se lava con agua y se destila a presión reducida (-0,1MPa, 160°C) para eliminar la anilina y los subproductos de los componentes ligeros. Finalmente, el producto de reducción se rectifica para obtener 44,3 g del Compuesto II-2, que se enfría y solidifica en un sólido verde claro. El rendimiento es de aproximadamente 82 % y su contenido es >98 % por detección GC.

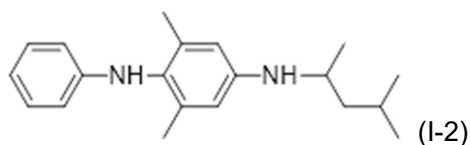


^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,15 (dd, $J = 17,7, 10,1$ Hz, 2H), 6,70 (t, $J = 7,3$ Hz, 1H), 6,49 (s, 2H), 6,47 (d, $J = 5,7$ Hz, 2H), 4,98 (s, 1H), 3,55 (s, 2H), 2,14 (s, 6H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 147,62, 144,52, 138,11, 129,47, 129,33, 117,47, 115,09, 112,85, 18,44.

(2) Síntesis del Compuesto I-2

43,2 g (0,2 mol) del Compuesto II-2, 160,3 g (1,6 mol) de 4-metil-2-pentanona y 0,5 g de Pt/C se colocan en un reactor. La atmósfera se reemplaza con hidrógeno tres veces. La temperatura se eleva a 90°C , y se introduce hidrógeno para elevar la presión a 1,5 MPa para la reacción. Cuando el contenido del Compuesto II-2 es $<0,1\%$ por detección de GC, la reacción se detiene. La temperatura se enfría. El catalizador se elimina por filtración, y los componentes ligeros se eliminan por destilación a presión reducida de -0,1 MPa y a 180°C para obtener 59,5 g de Compuesto I-2 (rendimiento a alrededor de 99,5 %), y su contenido es $>98,2\%$ por detección de GC. Es un líquido de color rojo oscuro a temperatura ambiente.



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,13 (dd, $J = 8,4, 7,4$ Hz, 2H), 6,68 (t, $J = 7,3$ Hz, 1H), 6,48 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 6,36 (s, 2H), 4,97 (s, 1H), 3,62 – 3,39 (m, 1H), 3,28 (s, 1H), 2,14 (s, 6H), 1,87 – 1,71 (m, 1H), 1,45-1,52 (m, 1H), 1,35 – 1,23 (m, 1H), 1,18 (d, $J = 6,2$ Hz, 3H), 0,97 (d, $J = 6,6$ Hz, 3H), 0,95 (d, $J = 6,6$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 147,86, 145,96, 138,07, 129,25, 127,83, 117,21, 112,81, 112,73, 47,15, 46,71, 25,21, 23,07, 22,71, 21,28, 18,61.

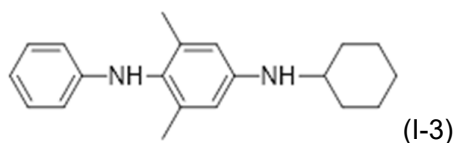
Ejemplo 3: Síntesis del Compuesto I-3 (N-ciclohexil-N'-fenil-2,6-dimetil-1,4-fenilendiamina).

(1) Síntesis del Compuesto II-2

La síntesis del Compuesto II-2 es la misma que la del Ejemplo 2.

(2) Síntesis del Compuesto I-3

43.2 g (0,2 mol) del Compuesto II-2, 156,8 g (1,6 mol) de ciclohexanona y 0,5 g de catalizador de Pt/C se colocan en un reactor. La atmósfera se reemplaza con hidrógeno tres veces. La temperatura se eleva a 100°C, y se introduce hidrógeno para elevar la presión a 1,5 MPa para la reacción. Cuando el contenido del Compuesto II-2 es <0,1 % por detección de GC, la reacción se detiene. La temperatura se enfría. El catalizador se elimina por filtración, y los componentes ligeros se eliminan por destilación a -0,1MPa y 180°C para obtener 59,6 g de Compuesto I-3 (rendimiento a alrededor de 99,5 %), y su contenido es >98,2 % por detección de GC. Es un líquido de color rojo oscuro a temperatura ambiente.



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.16 (dd, *J* = 8,4, 7,4 Hz, 2H), 6,71 (t, *J* = 7,3 Hz, 1H), 6,50 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H), 6,41 (s, 2H), 4,99 (s, 1H), 3,50 (s, 1H), 3,38 – 3,18 (m, 1H), 2,17 (s, 6H), 2,16 – 2,06 (m, 2H), 1,89 – 1,76 (m, 2H), 1,76 – 1,64 (m, 1H), 1,51 – 1,36 (m, 2H), 1,35 – 1,09 (m, 3H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 147,83, 145,62, 138,02, 129,21, 127,87, 117,18, 112,87, 112,69, 51,86, 33,69, 26,01, 25,11, 18,56.

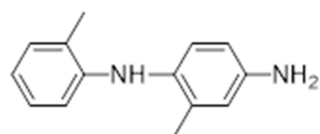
Ejemplo 4: Síntesis del Compuesto I-4 (N-ciclohexil-N'-2-metilfenil-2-metil-1,4-fenilendiamina).

(1) Síntesis del Compuesto II-4

Se agregan 160,5 g (1,5 mol) de 2-metilanilina y 91 g (0,25 mol) de solución acuosa al 25 % de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) en un matraz de cuatro bocas de 500 mL con agitación y la temperatura se eleva a 40 a 50°C. TMAOH y 2-metilanilina se forman en sales por destilación y deshidratación a presión reducida. Durante el proceso, el color del líquido de reacción cambia gradualmente de amarillo a rojo oscuro. La temperatura se eleva gradualmente a 72°C. Cuando la cantidad de fracción es alrededor de 50 % de la cantidad de alimentación de solución de hidróxido de tetrametilamonio al 25 % como catalizador, se realizan al mismo tiempo una destilación a vacío de 72°C (-0,098 MPa) y la adición gota a gota

de 34,3 g (0,25mol) de 3-metil nitrobencono con un tiempo de adición gota a gota de alrededor de 3 h. Después de la adición gota a gota, la temperatura se mantiene durante 1 hora. La reacción se monitorea mediante cromatografía LC hasta que el 3-metil nitrobencono reacciona completamente. Se obtiene un líquido condensado.

- 5 El líquido condensado anterior se transfiere a un reactor de acero inoxidable de 500 ml, al que se agregan 50 g de agua desionizada y 40 g de catalizador de níquel de esqueleto. La atmósfera se reemplaza con hidrógeno tres veces, la temperatura se eleva a 75°C y se introduce hidrógeno para elevar la presión a 1,5 MPa para la reacción. La reacción se monitorea por LC hasta que los nitrocompuestos y los nitroso-compuestos se reducen por
- 10 completo. El líquido de reacción se filtra, se lava con agua y se separa para obtener una fase orgánica, y la fase orgánica se destila a presión reducida (-0,1MPa, 170 °C) para eliminar los componentes ligeros para obtener 42,8 g del Compuesto II-4. El rendimiento es de alrededor de 80 % y su contenido es >98 % por detección GC. Es un sólido de color amarillo claro a temperatura ambiente.



(II-4)

15

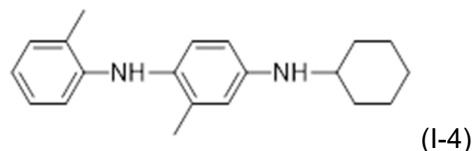
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,09 (d, $J = 7,3$ Hz, 1H), 6,99 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H), 6,91 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 6,69 (t, $J = 7,3$ Hz, 1H), 6,55 (s, 1H), 6,49 (dd, $J = 14,3, 5,2$ Hz, 2H), 4,91 (s, 1H), 3,48 (br s, 2H), 2,23 (s, 3H), 2,11 (s, 3H).

- ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 144,96, 143,28, 134,47, 131,88, 130,36, 126,83, 126,36,
- 20 123,02, 118,25, 117,60, 113,65, 113,07, 17,90, 17,62.

(2) Síntesis del Compuesto I-4

- 42,8 g (0,2 mol, pureza al 99 %) del Compuesto II-4, 156,8 g (1,6 mol) de ciclohexanona y 0,5 g de catalizador de Pt/C se colocan en un reactor. La atmósfera se reemplaza con hidrógeno tres veces. La temperatura se eleva a 100°C, y se introduce
- 25 hidrógeno para elevar la presión a 1,5 MPa para la reacción. Cuando el contenido del Compuesto II-4 es <0,1 % por detección de GC, la reacción se detiene. La temperatura se enfría. El catalizador se elimina por filtración, y los componentes ligeros se eliminan por destilación a -0,1MPa y 180°C para obtener 59,6 g de Compuesto I-4 (rendimiento a alrededor de 99,5 %), y su contenido es >98,2 % por detección de GC. Es un líquido de color marrón

oscuro a temperatura ambiente.



5 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,17 (d, $J = 7,3$ Hz, 1H), 7,10 – 7,04 (m, 1H), 7,02 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 6,76 (td, $J = 7,3, 0,9$ Hz, 1H), 6,60 – 6,56 (m, 2H), 6,51 (dd, $J = 8,4, 2,7$ Hz, 1H), 4,99 (s, 1H), 3,51 (s, 1H), 3,37 – 3,23 (m, 1H), 2,33 (s, 3H), 2,21 (s, 3H), 2,18 – 2,10 (m, 2H), 1,90 – 1,80 (m, 2H), 1,78 – 1,69 (m, 1H), 1,52 – 1,39 (m, 2H), 1,37 – 1,16 (m, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 145,36, 144,83, 134,97, 130,30, 130,26, 127,05, 126,85, 122,56, 117,88, 115,60, 112,70, 111,64, 52,10, 33,64, 26,00, 25,10, 18,12, 17,63.

10 Ejemplo 5: Síntesis del Compuesto I-5 (N-1,3-dimetilbutil-N'-2-metilfenil-2-metil-1,4-fenilendiamina).

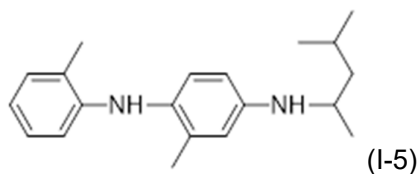
(1) Síntesis del Compuesto II-4

La síntesis del Compuesto II-4 es la misma que la del Ejemplo 4.

(2) Síntesis del Compuesto I-5

15 43,2 g (0.2 mol, pureza: 98 %) El Compuesto II-4, 160,3 g (1,6 mol) de 4-metil-2-pentanona y 0,5 g de catalizador de Pt/C se colocan en un reactor. La atmósfera se reemplaza con hidrógeno tres veces. La temperatura se eleva a 100°C, y se introduce hidrógeno para elevar la presión a 1,5 MPa para la reacción. Cuando el contenido del Compuesto II-4 es <0,1 % por detección de GC, la reacción se detiene. La temperatura se enfría. El catalizador se elimina por filtración, y los componentes ligeros se eliminan por destilación a -0,1MPa y 180°C

20 para obtener 59,6 g de Compuesto I-5 (rendimiento a alrededor de 99,5 %), y su contenido es >98,2 % por detección de GC. Es un líquido de color rojo oscuro a temperatura ambiente.



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,15 (d, $J = 7,3$ Hz, 1H), 7,08 – 7,03 (m, 1H), 7,01 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 6,74 (td, $J = 7,3, 1,0$ Hz, 1H), 6,59 – 6,53 (m, 2H), 6,49 (dd, $J = 8,4, 2,7$ Hz, 1H),

4,97 (s, 1H), 3,65 – 3,51 (m, 1H), 3,21 (br s, 1H), 2,31 (s, 3H), 2,19 (s, 3H), 1,90 – 1,75 (m, 1H), 1,59 – 1,47 (m, 1H), 1,38 – 1,28 (m, 1H), 1,22 (d, $J = 6,2$ Hz, 3H), 1,01 (d, $J = 6,6$ Hz, 3H), 0,99 (d, $J = 6,6$ Hz, 3H).

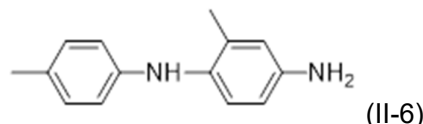
¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 145,40, 145,20, 135,03, 130,35, 130,23, 127,11, 126,90,
5 122,60, 117,92, 115,55, 112,76, 111,53, 47,09, 46,93, 25,19, 23,08, 22,68, 21,23, 18,18, 17,67.

Ejemplo 6: Síntesis del Compuesto I-6 (N-ciclohexil-N'-4-metilfenil-2-metil-1,4-fenilendiamina).

(1) Síntesis del Compuesto II-6

Se agregan 160,5 g (1.5 mol) de 4-metilanilina y 100,1 g (0,275 mol) de solución
10 acuosa al 25 % de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) en un matraz de cuatro bocas de 500 mL con agitación y la temperatura se eleva a 40 a 50°C. TMAOH y 4-metilanilina se forman en sales por destilación y deshidratación a presión reducida. Durante el proceso, el color del líquido de reacción cambia gradualmente de amarillo a rojo oscuro. La temperatura se eleva gradualmente a 72°C. Cuando la cantidad de fracción es alrededor de 50 % de la cantidad de
15 alimentación de solución de hidróxido de tetrametilamonio al 25 % como catalizador, se realizan al mismo tiempo una destilación a vacío de 72°C (-0,098 MPa) y la adición gota a gota de 34,3 g (0,25mol) de 3-metil nitrobenzeno con un tiempo de adición gota a gota de alrededor de 3 h. Después de la adición gota a gota, la temperatura se mantiene durante 1 hora. La reacción se monitorea mediante cromatografía LC hasta que el 3-metil nitrobenzeno reacciona
20 completamente. Se obtiene un líquido condensado.

El líquido condensado anterior se transfiere a un reactor de acero inoxidable de 500 ml, al que se agregan 50 g de agua desionizada y 40 g de catalizador de níquel de esqueleto. La atmósfera se reemplaza con hidrógeno tres veces, la temperatura se eleva a 75°C y se introduce hidrógeno para elevar la presión a 1,5 MPa para la reacción. La reacción se
25 monitorea por LC hasta que los nitrocompuestos y los nitroso-compuestos se reducen por completo. El líquido de reacción se filtra, se lava con agua y se separa para obtener una fase orgánica, y la fase orgánica se destila a presión reducida (-0,1MPa, 170 °C) para eliminar los componentes ligeros para obtener 46,1 g del Compuesto II-6. El rendimiento es de alrededor de 86 % y su contenido es >98 % por detección GC. Es un sólido de color amarillo claro a
30 temperatura ambiente.

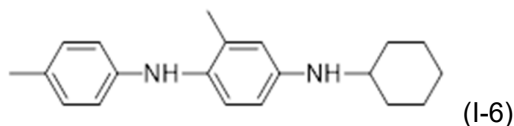


^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,01 (t, J = 6,6 Hz, 3H), 6,67 – 6,63 (m, 2H), 6,62 (d, J = 2,5 Hz, 1H), 6,55 (dd, J = 8,3, 2,6 Hz, 1H), 5,02 (s, 1H), 3,38 (s, 2H), 2,29 (s, 3H), 2,19 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 144,36, 142,87, 133,94, 132,41, 129,72, 127,73, 125,32, 117,69, 114,90, 113,67, 20,47, 17,99.

(2) Síntesis del Compuesto I-6

42,8 g (0,2 mol, pureza: 99 %) El Compuesto II-6, 156,8 g (1,6 mol) de ciclohexanona y 0,5 g de catalizador de Pt/C se colocan en un reactor. La atmósfera se reemplaza con hidrógeno tres veces. La temperatura se eleva a 100°C, y se introduce hidrógeno para elevar la presión a 1,5 MPa para la reacción. Cuando el contenido del Compuesto II-6 es <0,1 % por detección de GC, la reacción se detiene. La temperatura se enfría. El catalizador se elimina por filtración, y los componentes ligeros se eliminan por destilación a -0,1MPa y 180°C para obtener 59,6 g de Compuesto I-6 (rendimiento a alrededor de 99,5 %), y su contenido es >98,2 % por detección de GC. Es un líquido de color marrón oscuro a temperatura ambiente.



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6,99 (t, J = 8,2 Hz, 3H), 6,60 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 6,51 (d, J = 2,5 Hz, 1H), 6,45 (dd, J = 8,4, 2,7 Hz, 1H), 5,04 (s, 1H), 3,40 (s, 1H), 3,29 – 3,17 (m, 1H), 2,26 (s, 3H), 2,17 (s, 3H), 2,12 – 2,04 (m, 2H), 1,83 – 1,75 (m, 2H), 1,72 – 1,61 (m, 1H), 1,51 – 1,31 (m, 2H), 1,28 – 1,13 (m, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 144,85, 144,56, 134,52, 130,81, 129,71, 127,39, 126,12, 115,71, 114,54, 111,69, 52,22, 33,70, 26,03, 25,12, 20,48, 18,22.

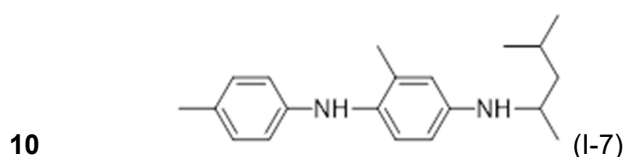
Ejemplo 7: Síntesis del Compuesto I-7 (N-1,3-dimetilbutil-N'-4-metilfenil-2-metil-1,4-fenilendiamina).

(1) Síntesis del Compuesto II-6

La síntesis del Compuesto II-6 es la misma que la del Ejemplo 6.

(2) Síntesis del Compuesto I-7

- 5 43,2 g (0,2 mol, pureza: 98 %) El Compuesto II-6, 160,3 g (1,6 mol) de 4-metil-2-pentaona y 0,5 g de catalizador de Pt/C se colocan en un reactor. La atmósfera se reemplaza con hidrógeno tres veces. La temperatura se eleva a 100°C, y se introduce hidrógeno para elevar la presión a 1,5 MPa para la reacción. Cuando el contenido del Compuesto II-6 es <0,1 % por detección de GC, la reacción se detiene. La temperatura se enfría. El catalizador se elimina por filtración, y los componentes ligeros se eliminan por destilación a -0,1MPa y 180°C para obtener 59,6 g de Compuesto I-7 (rendimiento a alrededor de 99,5 %), y su contenido es >98,2 % por detección de GC. Es un líquido de color rojo oscuro a temperatura ambiente.



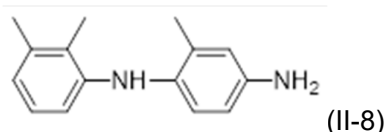
- ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6,96 (dd, *J* = 9,8, 8,6 Hz, 3H), 6,57 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 6,46 (d, *J* = 2,3 Hz, 1H), 6,40 (dd, *J* = 8,4, 2,5 Hz, 1H), 4,98 (s, 1H), 3,58 – 3,40 (m, 1H), 3,25 (br s, 1H), 2,22 (s, 3H), 2,14 (s, 3H), 1,82 – 1,68 (m, 1H), 1,52 – 1,36 (m, 1H), 1,31 – 1,19 (m, 1H), 1,15 (d, *J* = 6,2 Hz, 3H), 0,94 (d, *J* = 6,6 Hz, 3H), 0,92 (d, *J* = 6,6 Hz, 3H),
- 15 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 144,92, 134,61, 130,72, 129,74, 127,34, 126,24, 115,60, 114,55, 111,51, 47,13, 46,99, 25,21, 23,10, 22,71, 21,26, 20,52, 18,27.

Ejemplo 8: Síntesis del Compuesto I-8 (N-ciclohexil-N'-2,3-dimetilfenil-2-metil-1,4-fenilendiamina).

- (1) Síntesis del Compuesto II-8 181,5g (1,5 mol) 2,3-dimetilanilina y 100,1g (0,275 mol)
- 20 25 % de solución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) se agregan en un matraz de cuatro bocas de 500mL con agitación y la temperatura se eleva a 40 a 50°C. TMAOH y 2,3-dimetilanilina se forman en sales por destilación y deshidratación a presión reducida. Durante el proceso, el color del líquido de reacción cambia gradualmente de amarillo a rojo oscuro. La temperatura se eleva gradualmente a 72°C. Cuando la cantidad de fracción es alrededor de
- 25 50 % de la cantidad de alimentación de solución de hidróxido de tetrametilamonio al 25 % como catalizador, se realizan al mismo tiempo una destilación a vacío de 72°C (-0,098 MPa) y la adición gota a gota de 34,3 g (0,25mol) de 3-metil nitrobenceno con un tiempo de adición gota a gota de alrededor de 3 h. Después de la adición gota a gota, la temperatura se mantiene durante 1 hora. La reacción se monitorea mediante cromatografía LC hasta que el 3-metil

nitrobenceno reacciona completamente. Se obtiene un líquido condensado.

- El líquido condensado anterior se transfiere a un reactor de acero inoxidable de 500 ml, al que se agregan 50 g de agua desionizada y 40 g de catalizador de níquel de esqueleto. La atmósfera se reemplaza con hidrógeno tres veces, la temperatura se eleva a 75°C y se introduce hidrógeno para elevar la presión a 1,5 MPa para la reacción. La reacción se monitorea por LC hasta que los nitrocompuestos y los nitroso-compuestos se reducen por completo. El líquido de reacción se filtra, se lava con agua y se separa para obtener una fase orgánica, y la fase orgánica se destila a presión reducida (-0,1MPa, 180 °C) para eliminar los componentes ligeros para obtener 46,6 g del Compuesto II-8. El rendimiento es de alrededor de 80 % y su contenido es >97 % por detección GC. Después de enfriar, es un sólido amarillo claro.

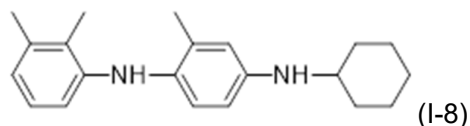


- ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6,93 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H), 6,88 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 6,68 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H), 6,62 (d, $J = 2,1$ Hz, 1H), 6,58 – 6,50 (m, 1H), 6,46 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 4,95 (s, 1H), 3,53 (s, 2H), 2,33 (s, 3H), 2,19 (s, 3H), 2,16 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 144,73, 142,86, 137,04, 133,81, 132,84, 125,97, 125,55, 122,39, 120,95, 117,73, 113,75, 112,33, 20,72, 17,98, 12,99.

(2) Síntesis del Compuesto I-8

- 46.6 g (0,2 mol) del Compuesto II-8, 156,8 g (1,6 mol) de ciclohexanona y 0,5 g de catalizador de Pt/C se colocan en un reactor. La atmósfera se reemplaza con hidrógeno tres veces. La temperatura se eleva a 100°C, y se introduce hidrógeno para elevar la presión a 1,5 MPa para la reacción. Cuando el contenido del Compuesto II-8 es <0,1 % por detección de GC, la reacción se detiene. La temperatura se enfría. El catalizador se elimina por filtración, y los componentes ligeros se eliminan por destilación a -0,1MPa y 180°C para obtener 65,9 g de Compuesto I-8 (rendimiento a alrededor de 99,5 %), y su contenido es >97,6 % por detección de GC. Es un líquido rojo a temperatura ambiente.



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,02 – 6,86 (m, 2H), 6,68 (d, J = 7,4 Hz, 1H), 6,54 (d, J = 2,6 Hz, 1H), 6,51 – 6,41 (m, 2H), 4,96 (s, 1H), 3,51 (br s, 1H), 3,39 – 3,07 (m, 1H), 2,35 (s, 3H), 2,22 (s, 3H), 2,18 (s, 3H), 2,16 – 2,05 (m, 2H), 1,88 – 1,76 (m, 2H), 1,75 – 1,64 (m, 1H), 1,49 – 1,34 (m, 2H), 1,34 – 1,11 (m, 3H).

5 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 145,18, 144,54, 136,88, 134,42, 131,08, 126,40, 125,95, 121,69, 120,48, 115,72, 111,74, 52,21, 33,70, 26,04, 25,13, 20,71, 18,16, 12,90.

Ejemplo 9: Síntesis del Compuesto I-9 (N-isopropil-N'-4-metilfenil-2-metil-1,4-fenilendiamina).

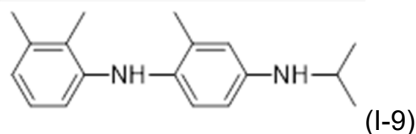
(1) Síntesis del Compuesto II-8

10 La síntesis del Compuesto II-8 es la misma que la del Ejemplo 8.

(2) Síntesis del Compuesto I-9

15 46.6 g (0,2 mol) del Compuesto II-8, 162,4 g (2,8 mol) de acetona y 0,5 g de catalizador de Pt/C se colocan en un reactor. La atmósfera se reemplaza con hidrógeno tres veces. La temperatura se eleva a 70°C, y se introduce hidrógeno para elevar la presión a 1,5 MPa para la reacción. Cuando el contenido del Compuesto II-8 es <0,1 % por detección de GC, la reacción se detiene. La temperatura se enfría. El catalizador se elimina por filtración, y los componentes ligeros se eliminan por destilación a -0,1MPa y 180°C para obtener 54,9 g de Compuesto I-9 (rendimiento a alrededor de 99,5 %), y su contenido es >97 % por detección de GC. Es un sólido gris-blanco a temperatura ambiente.

20



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,01 – 6,93 (m, 2H), 6,71 (d, J = 7,4 Hz, 1H), 6,57 (d, J = 2,6 Hz, 1H), 6,50 (dd, J = 8,3, 2,8 Hz, 2H), 4,99 (br s, 1H), 3,78 – 3,56 (m, 1H), 3,13 (br s, 1H), 2,38 (s, 3H), 2,24 (s, 3H), 2,21 (s, 3H), 1,28 (d, J = 6,3 Hz, 6H).

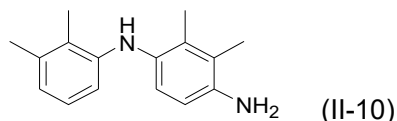
25 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 145,10, 144,59, 136,85, 134,30, 131,20, 126,28, 125,92, 121,71, 120,29, 115,81, 111,81, 111,78, 44,66, 23,15, 20,68, 18,13, 12,88.

Ejemplo 10: Síntesis del Compuesto I-10 (N-isopropil-N'-2,3-dimetilfenil-2,3-dimetil-1,4-fenilendiamina).

(1) Síntesis del Compuesto II-10

Se agregan 181,5 g (1,5 mol) de 2,3-dimetilanilina y 100,1 g (0,275 mol) de solución acuosa al 25 % de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) en un matraz de cuatro bocas de 500 mL con agitación y la temperatura se eleva a 40 a 50°C. TMAOH y 2,3-dimetilanilina se forman en sales por destilación y deshidratación a presión reducida. Durante el proceso, el color del líquido de reacción cambia gradualmente de amarillo a rojo oscuro. La temperatura se eleva gradualmente a 72°C. Cuando la cantidad de fracción es aproximadamente el 50 % de la cantidad de alimentación de solución de hidróxido de tetrametilamonio al 25 % como catalizador, la destilación al vacío a 72°C (-0,098 MPa) y la adición gota a gota de 37.8 g (0,25mol) de 2,3-dimetil nitrobenzeno se realizan al mismo tiempo con el tiempo de adición gota a gota de alrededor de 3 h. Después de la adición gota a gota, la temperatura se mantiene durante 2 horas. La reacción se monitorea mediante cromatografía LC hasta que el 2,3-dimetil nitrobenzeno reacciona completamente. Se obtiene un líquido condensado.

El líquido condensado anterior se transfiere a un reactor de acero inoxidable de 500 ml, al que se agregan 50 g de agua desionizada y 40 g de catalizador de níquel de esqueleto. La atmósfera se reemplaza con hidrógeno tres veces, la temperatura se eleva a 75°C y se introduce hidrógeno para elevar la presión a 1,5 MPa para la reacción. La reacción se monitorea por LC hasta que los nitrocompuestos y los nitroso-compuestos se reducen por completo. El líquido de reacción se filtra, se lava con agua y se separa para obtener una fase orgánica, y la fase orgánica se destila a presión reducida (-0,1MPa, 180 °C) para eliminar los componentes ligeros para obtener 47,5 g del Compuesto II-10. El rendimiento es de alrededor de 76 % y su contenido es >96 % por detección GC. Después de enfriar, es un líquido amarillo claro.

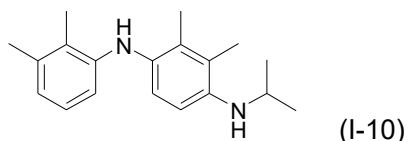


¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6,91 (t, *J* = 7,9 Hz, 1H), 6,87 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H), 6,67 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H), 6,58 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 6,27 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 4,93 (s, 1H), 3,52 (s, 2H), 2,35 (s, 3H), 2,21 (s, 3H), 2,18 (s, 3H), 2,16 (s, 3H).

(2) Síntesis del Compuesto I-10

37.5 g (0,15 mol) del Compuesto II-10, 162,4 g (2,8 mol) de acetona y 0,5 g de catalizador de Pt/C se colocan en un reactor. La atmósfera se reemplaza con hidrógeno tres

veces. La temperatura se eleva a 70°C, y se introduce hidrógeno para elevar la presión a 1,5 MPa para la reacción. Cuando el contenido del Compuesto II-10 es <0,1 % por detección de GC, la reacción se detiene. La temperatura se enfría. El catalizador se elimina por filtración, y los componentes ligeros se eliminan por destilación a -0,1MPa y 180°C para obtener 43,7 g de Compuesto I-10 (rendimiento a alrededor de 99,4 %), y su contenido es >96 % por detección de GC. Es un sólido gris-blanco a temperatura ambiente.



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6,90 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H), 6,84 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 6,57 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H), 6,55 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H), 6,23 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H), 4,95 (s, 1H), 3,76 – 3,53 (m, 1H), 3,12 (s, 1H), 2,35 (s, 3H), 2,21 (s, 3H), 2,17 (s, 6H), 1,29 (d, *J* = 6,2 Hz, 6H).

Ejemplo de prueba

Las existencias de caucho 1-4 se preparan de acuerdo con la formulación que se muestra en la Tabla 1 utilizando los siguientes pasos:

1. El caucho natural SCR5 se agrega a un mezclador y se amasa durante un período de tiempo. Se agregan negro de carbón N330, aceite aromático, óxido de zinc, ácido esteárico y un antioxidante (6PPD, Compuesto I-1, Compuesto I-2 o Compuesto I-4) y se amasan continuamente hasta que se mezclan uniformemente. La temperatura se controla entre 150°C y 160°C durante el amasado;

2. Toda la mezcla se enfría por debajo de 100°C, y luego se agrega un sistema de reticulación (azufre S y un acelerador CBS) para amasar toda la mezcla. La temperatura durante el amasado se controla para que no sea superior a 110°C;

3. La composición de caucho obtenida se calandra en láminas (espesor de 2-3 mm), se vulcaniza a una temperatura de vulcanización de 150°C durante 15 minutos.

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

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

N330: Cabot Corporation, Negro de Carbono N330;

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

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

5 CBS es el acelerador de vulcanización CBS fabricado por Sennics Co., Ltd.;

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

6PPD es el antidegradante SIRANTOX 6PPD fabricado por Sennics Co., Ltd.;

El compuesto I-1 es el compuesto sintetizado en el Ejemplo 1;

Compuesto I-2: el compuesto sintetizado en el Ejemplo 2;

10 Compuesto I-4: el compuesto sintetizado en el Ejemplo 4.

Tabla 1: Formulación de la pasta de caucho (unidad: parte en masa)

Formulación	Pasta de caucho 1	Pasta de caucho 2	Pasta de caucho 3	Pasta de caucho 4
SCR5	100,0	100,0	100,0	100,0
N330	50,0	50,0	50,0	50,0
Óxido de zinc	5,0	5,0	5,0	5,0
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0
6PPD	2,5			
Compuesto I-1		2,5		

Compuesto I-2			2,5	
Compuesto I-4				2,5
CBS	0,6	0,6	0,6	0,6
S	2,5	2,5	2,5	2,5
Total	162,6	162,6	162,6	162,6

- La prueba de envejecimiento antiultravioleta de las existencias de caucho 1-4 se realiza de acuerdo con el caucho GB/T 16585, método de prueba vulcanizada de resistencia a la intemperie artificial (lámpara UV fluorescente). Las condiciones, parámetros y pasos de la prueba se muestran en la Tabla 2, y los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 3.

Las propiedades físicas (resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura) de los materiales de caucho 1-4 se determinan de acuerdo con la determinación de caucho GB/T 528-2009, vulcanizado o termoplástico de las propiedades de tensión-deformación por tracción, y los resultados se muestran en la Tabla 3.

- La prueba de envejecimiento térmico oxidativo de las existencias de caucho 1-4 se realiza de acuerdo con la prueba de resistencia al calor y envejecimiento de caucho GB/T 3512-2014, vulcanizado o termoplástico acelerado. Condiciones de prueba: 100°C * 48 horas, y los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 3.

- Tabla 2: Parámetros de prueba de resistencia al envejecimiento UV y procedimientos de prueba

Modelo de lámpara: UVA-340 Tiempo total de envejecimiento:168 horas					
Paso	de	Función	Intensidad de luz UV	Temperatura	Tiempo (hora)

prueba		(W/m ²)	(°C)	
1	ultravioleta	0,89	60	8
2	condensación	N/A	50	4
3	Pase al paso 1			

Tabla 3: Propiedades físicas originales y posteriores al envejecimiento del caucho vulcanizado

	Elemento de prueba	Pasta de caucho 1	Pasta de caucho 2	Pasta de caucho 3	Pasta de caucho 4
Propiedades físicas originales	Resistencia a la tracción/MPa	25,5	25,4	25,3	25,7
	Alargamiento a la rotura/%	485	480	483	472
	Producto de tracción	12367	12192	12220	12130
Propiedades físicas después del envejecimiento térmico oxidativo	Resistencia a la tracción /MPa	21,1	22,0	22,1	21,8
	Alargamiento a la rotura/%	331	365	375	355
	Producto de tracción	6984	8030	8288	7739
	Retención de propiedad física/%	56,4	65,8	67,8	63,8

	Elemento de prueba	Pasta de caucho 1	Pasta de caucho 2	Pasta de caucho 3	Pasta de caucho 4
propiedades físicas después del envejecimiento UV	Resistencia a la tracción /MPa	24,3	24,6	24,9	24,7
	Alargamiento a la rotura/%	435	452	456	450
	Producto de tracción	10571	11119	11354	11115
	Retención de propiedad física/%	85,5	91,2	92,9	91,6

Los resultados de la prueba en la Tabla 3 muestran que la resistencia al envejecimiento oxidativo térmico y la resistencia al envejecimiento UV de las materias primas de caucho 2-4 que contienen los antidegradantes de la presente invención son mejores que la materia prima de caucho 1 que contiene 6PPD. En términos de resistencia al envejecimiento térmico oxidativo después del envejecimiento a 100 °C*48 horas, la tasa de retención de propiedades físicas de las existencias de caucho 2-4 aumenta en aproximadamente un 10 % en comparación con la materia prima de caucho 1. En términos de resistencia al envejecimiento UV, después de 168 horas de envejecimiento de acuerdo con los parámetros de prueba en la Tabla 2, la tasa de retención de propiedades físicas de los materiales de caucho 2-4 aumenta en no menos del 5 % en comparación con el material de caucho 1.