

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038342**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.08.11

(21) Номер заявки
201891808

(22) Дата подачи заявки
2017.03.08

(51) Int. Cl. **C07D 233/62** (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)

(54) ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ ТРИСАМИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

(31) **62/305,547; 62/308,892**

(32) **2016.03.09; 2016.03.16**

(33) **US**

(43) **2019.01.31**

(86) **PCT/US2017/021321**

(87) **WO 2017/156099 2017.09.14**

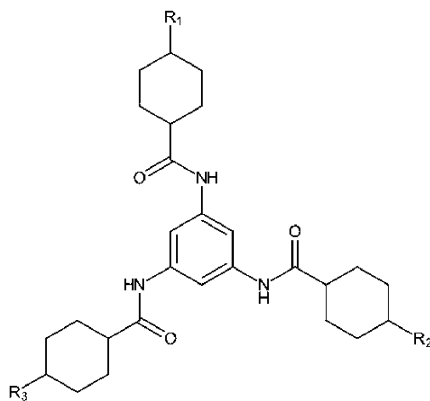
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
МИЛЛИКЕН ЭНД КОМПАНИ (US)

(72) Изобретатель:
**Шмидт Ханс-Вернер, Кремер Даниэль
(DE)**

(74) Представитель:
**Гизатуллина Е.М., Глухарёва А.О.,
Строкова О.В., Угрюмов В.М. (RU)**

(56) **WO-A1-2008122525
WO-A2-2004072168
EP-B1-1507825**

(57) Представлена термопластичная полимерная композиция, содержащая: (а) трисамидное соединение общей формулы (III)



(III),

где R₁, R₂ и R₃ независимо выбраны из группы, состоящей из C₁-C₂₀-алкильных групп, незамещенных или замещенных одним или несколькими гидрокси; C₂-C₂₀-алкенильных групп, незамещенных или замещенных одним или несколькими гидрокси; C₂-C₂₀-алкильных групп, прерванных атомом кислорода или серы; C₁-C₂₀-алкильных групп, замещенных одним или несколькими атомами галогена; триметилсилила и циано; и (b) термопластичный полимер, где: (i) композиция содержит трисамидное соединение общей формулы (III), в котором каждый из R₁, R₂ и R₃ находится в цис положении относительно связи с карбонильным атомом углерода, присоединенным к циклогександиильному кольцу; и (ii) 33,4% или менее групп R₁, R₂ и R₃ трисамидного соединения общей формулы (III) в композиции находится в транс положении относительно связи с карбонильным атомом углерода, присоединенным к циклогександиильному кольцу.

B1

038342

038342

B1

Область техники, к которой относится изобретение

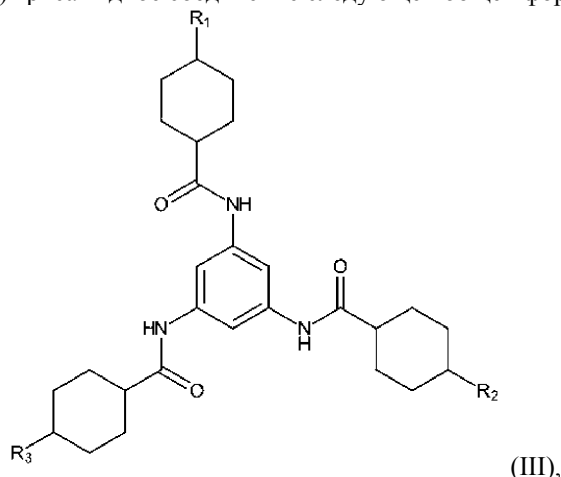
Настоящая заявка относится к трисамидным соединениям и композициям, содержащим их.

Предшествующий уровень техники изобретения

Полимерные смолы являются широко применимыми в различных областях, например, благодаря превосходной способности к обработке, механическим свойствам, в особенности на основе относительной массы, или электрическим свойствам и т.п. Несмотря на то что полимеры сами по себе могут обладать благоприятными свойствами, добавки могут быть использованы для дополнительного усиления таких свойств и/или уменьшения недостатков.

Краткое описание изобретения

Согласно первому варианту осуществления изобретение относится к термопластичной полимерной композиции, содержащей (а) трисамидное соединение следующей общей формулы (III)



где R_1 , R_2 и R_3 независимо выбраны из группы, состоящей из C_1 - C_{20} -алкильных групп, незамещенных или замещенных одним или несколькими гидроксигруппами; C_2 - C_{20} -алкенильных групп, незамещенных или замещенных одним или несколькими гидроксигруппами; C_2 - C_{20} -алкильных групп, прерванных атомом кислорода или серы; C_1 - C_{20} -алкильных групп, замещенных одним или несколькими атомами галогена; триметилсилила и циано; и

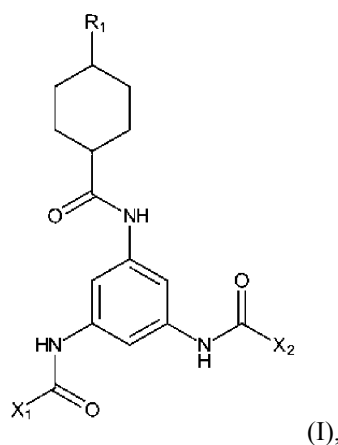
(b) термопластичный полимер,

где (i) композиция содержит трисамидное соединение общей формулы (III), в котором каждый из R_1 , R_2 и R_3 находится в цис-положении относительно связи с карбонильным атомом углерода, присоединенным к циклогександиильному кольцу; и

(ii) 33,4% или менее групп R_1 , R_2 и R_3 трисамидного соединения общей формулы (III) в композиции находится в транс-положении относительно связи с карбонильным атомом углерода, присоединенным к циклогександиильному кольцу.

Подробное описание изобретения

Согласно одному из вариантов осуществления изобретение относится к трисамидному соединению следующей общей формулы (I):



где R_1 , X_1 и X_2 каждый представляет собой одновалентные группы.

Согласно предпочтительному варианту осуществления R_1 представляет собой одновалентную группу, отличную от водорода. Согласно более конкретному предпочтительному варианту осуществления R_1 представляет собой одновалентную группу, выбранную из группы, состоящей из: C_1 - C_{20} -алкильных групп или C_1 - C_{20} -алкильных групп, замещенных одним или несколькими гидроксигруппами; C_2 - C_{20} -

алкенильных групп, незамещенных или замещенных одним или несколькими гидрокси; C_2 - C_{20} -алкильных групп, прерванных атомом кислорода или серы; C_1 - C_{20} -алкильных групп, замещенных одним или несколькими атомами галогена; атомов галогена; триметилсилила и циано.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления R_1 представляет собой одновалентную группу, выбранную из группы, состоящей из: C_1 - C_6 -алкильных групп; разветвленных C_3 - C_{20} -алкильных групп, незамещенных или замещенных одним или несколькими гидрокси; C_1 - C_{12} -алкильных групп, замещенных одним или несколькими атомами галогена; атомов галогена; триметилсилила и циано.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления R_1 представляет собой одновалентную группу, выбранную из группы, состоящей из: C_1 - C_3 -алкильных групп; разветвленных C_3 - C_{12} -алкильных групп; фтора (F), хлора (Cl); и триметилсилила.

Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления R_1 представляет собой одновалентную группу, выбранную из группы, состоящей из разветвленных C_3 - C_5 -алкильных групп.

В соединениях формулы (I) заместители, присоединенные к циклогександиильному кольцу, могут быть расположены в любом подходящем положении относительно друг друга. Согласно одному варианту осуществления R_1 находится в цис положении относительно связи с карбонильным атомом углерода. Или, иными словами, атомы водорода при 1- и 4-положениях на циклогександиильном кольце находятся в цис положении относительно друг друга. Согласно другому варианту осуществления R_1 находится в транс положении относительно связи с карбонильным атомом углерода. Или, иными словами, атомы водорода при 1- и 4-положениях на циклогександиильном кольце находятся в транс положении относительно друг друга.

Как отмечено выше, X_1 и X_2 представляют собой одновалентные группы. X_1 и X_2 могут быть одинаковыми или разными и могут быть любой из подходящих одновалентных групп. Согласно предпочтительному варианту осуществления X_1 и X_2 представляют собой одновалентные группы, независимо выбранные из группы, состоящей из:

- C_1 - C_{20} -алкильных групп, незамещенных или замещенных одним или несколькими гидрокси;
- C_2 - C_{20} -алкенильных групп, незамещенных или замещенных одним или несколькими гидрокси;
- C_2 - C_{20} -алкильных групп, прерванных атомом кислорода или серы;
- C_3 - C_5 -циклоалкильных групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами;
- C_6 циклоалкильных групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами в 1, 2, 3, 5 или 6 положении;
- C_7 - C_{12} -циклоалкильных групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами;
- (C_3 - C_{12} -циклоалкил)- C_1 - C_{10} -алкильных групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами;
- бис[C_3 - C_{12} -циклоалкил]- C_1 - C_{10} -алкильных групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами;
- бициклических или трициклических углеводородных групп с 5-20 атомами углерода, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами;
- фенила, незамещенного или замещенного одной или несколькими группами, выбранными из C_1 - C_{20} -алкильных групп, C_1 - C_{20} -алкоксигрупп, C_1 - C_{20} -алкиламиногрупп, ди(C_1 - C_{20} -алкил)аминогрупп, гидрокси и нитро;
- фенил- C_1 - C_{20} -алкильных групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими группами, выбранными из C_1 - C_{20} -алкильных групп, C_3 - C_{12} -циклоалкильных групп, фенила, C_1 - C_{20} -алкоксигрупп и гидрокси;
- фенилэтенила, незамещенного или замещенного одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами;
- бифенил(C_1 - C_{10} -алкил) групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами;
- нафтила, незамещенного или замещенного одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами;
- нафтил- C_1 - C_{20} -алкильных групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами;
- нафтоксиметила, незамещенного или замещенного одной или несколькими C_1 - C_2 -алкильными группами;
- бифениленила, флуоренила, антрила;
- 5-6-членных гетероциклических групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами;
- C_1 - C_{20} -углеводородных групп, содержащих один или несколько атомов галогена; и
- три(C_1 - C_{10} -алкил)силил(C_1 - C_{10} -алкил) групп.

Согласно более предпочтительному варианту осуществления по меньшей мере один из X_1 и X_2 представляет собой одновалентную группу, выбранную из группы, состоящей из: C_1 - C_{20} -алкильных групп; C_2 - C_{20} -алкенильных групп; C_3 - C_5 -циклоалкильных групп, незамещенных или замещенных одной

из C_1 - C_{10} -алкильных групп; C_6 циклоалкильных групп, незамещенных или замещенных одной C_1 - C_{10} -алкильной группой в 1, 2 или 3 положении; C_7 - C_{12} -циклоалкильных групп, незамещенных или замещенных одной C_1 - C_{10} -алкильной группой; (C_3 - C_{12} -циклоалкил)- C_1 - C_{10} -алкильных групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами; фенила, незамещенного или замещенного одной группой, выбранной из C_1 - C_{10} -алкильных групп, C_1 - C_{10} -алкоксигрупп, C_1 - C_{10} -алкиламиногрупп, ди(C_1 - C_{10} -алкил)аминогрупп; и бифенил(C_1 - C_{10} -алкил) групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами;

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления по меньшей мере один из X_1 и X_2 представляет собой одновалентную группу, выбранную из группы, состоящей из C_1 - C_{10} -алкильных групп, C_3 - C_5 -циклоалкильных групп, незамещенных или замещенных одной C_1 - C_4 -алкильной группой, и C_7 - C_{10} -циклоалкильных групп, незамещенных или замещенных одной C_1 - C_4 -алкильной группой.

Согласно более предпочтительному варианту осуществления по меньшей мере один из X_1 и X_2 представляет собой одновалентную группу, выбранную из группы, состоящей из C_1 - C_{10} -алкильных групп. Согласно другому предпочтительному варианту осуществления по меньшей мере один из X_1 и X_2 представляет собой одновалентную группу, выбранную из группы, состоящей из разветвленных C_3 - C_{10} -алкильных групп, содержащих третичный или четвертичный атом С в положении 1, например $-C(CH_3)_2$ -Н и $-C(CH_3)_2$ -(C_1 - C_7 -алкил).

Примеры C_1 - C_{20} -алкильных групп (например, разветвленных C_3 - C_{20} -алкильных групп), незамещенных или замещенных одним или несколькими гидрокси (например, 1, 2 или 3 гидрокси), подходящих для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения этил, н-пропил, 1-метилэтил, н-бутил, 2-метилпропил, 1-метилпропил, трет-бутил, пентил, 1-метилбутил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, 1,1-диметилпропил, 1-этилпропил, трет-бутилметил, гексил, 1-метилпентил, гептил, изогептил, 1-этилгексил, 2-этилпентил, 1-пропилбутил, октил, нонил, изононил, неонил, 2,4,4-триметилпентил, ундецил, тридецил, пентадецил, гептадецил, гидроксиметил и 1-гидроксиэтил.

Примеры C_2 - C_{20} -алкенильных групп, незамещенных или замещенных одним или несколькими гидрокси (например, 1, 2 или 3 гидрокси), подходящих для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения 9-деценил, 8-гептадеценил и 11-гидрокси-8-гептадеценил.

Примеры C_2 - C_{20} -алкильных групп, прерванных атомом кислорода, подходящих для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения трет-бутоксиметил, трет-бутоксипропил и трет-бутоксипентил.

Примеры C_2 - C_{20} -алкильных групп, прерванных атомом серы, подходящие для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения $(H_3C)_3C-S-CH_2-$, $(H_3C)_3C-S-C_2H_4-$, $(H_3C)_3C-S-C_3H_6-$ и $(H_3C)_3C-S-C_4H_8-$.

Примеры C_3 - C_5 -циклоалкильных групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами (например, 1, 2, 3 или 4 C_1 - C_4 -алкильными группами), подходящих для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения циклопропил, 3-метилциклопропил, 2,2,3,3-тетраметилциклопропил, циклобутил и циклопентил.

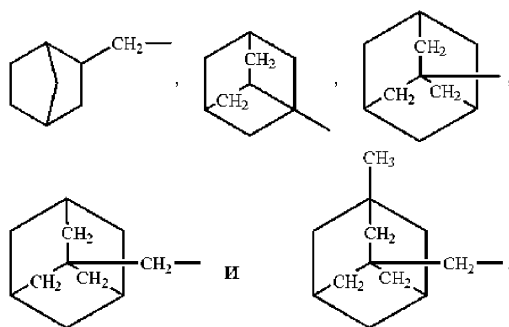
Примеры циклогексильных групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами в 1, 2 или 3 положениях (например, 1, 2 или 3 C_1 - C_4 -алкильными группами), подходящих для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения циклогексил, 1,2,3-триметилциклогексил и 2,3-диметилциклогексил.

Примеры C_7 - C_{12} -циклоалкильных групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами (например, 1, 2, 3 или 4 C_1 - C_4 -алкильными группами), подходящих для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения циклогептил, 1,2,3-триметилциклогептил и 2,3-диметилциклогептил.

Примеры (C_3 - C_{12} -циклоалкил)- C_1 - C_{10} -алкильных групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами (например, 1, 2 или 3 C_1 - C_4 -алкильными группами), подходящих для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения циклопентилметил, 2-циклопентилэтил, циклогексилметил, 2-циклогексилэтил, 3-циклогексилпропил, 4-циклогексилбутил и (4-метилциклогексил)метил.

Примеры бис[C_3 - C_{12} -циклоалкил]- C_1 - C_{10} -алкильных групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами (например, 1, 2 или 3 C_1 - C_4 -алкильными группами), подходящих для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения дициклогексилметил.

Примеры бициклических или трициклических углеводородных групп с 5-20 атомами углерода, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами (например, 1, 2 или 3 C_1 - C_4 -алкильными группами), подходящих для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения группы, обладающие представленными ниже структурами:



Примеры фенила, незамещенного или замещенного одной или несколькими группами, например 1, 2 или 3 группами, выбранными из C_1 - C_{20} -алкильных групп, C_1 - C_{20} -алкоксигрупп, C_1 - C_{20} -алкиламиногрупп, ди(C_1 - C_{20} -алкил)аминогрупп, гидрокси и нитро (например, C_1 - C_4 -алкильных групп, C_1 - C_4 -алкоксигрупп, C_1 - C_4 -алкиламиногрупп, ди(C_1 - C_4 -алкил)аминогрупп, гидрокси и нитро), подходящего для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения фенил, 3-метилфенил, 3-метоксифенил, 4-метилфенил, 4-этилфенил, 4-пропилфенил, 4-изопропилфенил, 4-трет-бутилфенил, 4-изопропоксифенил, 2,3-диметоксифенил, 2-нитрофенил, 3-метил-6-нитрофенил, 4-диметиламинофенил, 2,3-диметилфенил, 2,6-диметилфенил, 2,4-диметилфенил, 3,4-диметилфенил, 3,5-диметилфенил, 3,5-ди-трет-бутилфенил, 2,4,6-диметилфенил и 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил.

Примеры фенил- C_1 - C_{20} -алкильных групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими группами (например, 1, 2 или 3 группами), выбранными из C_1 - C_{20} -алкильных групп, C_3 - C_{12} -циклоалкильных групп, фенила, C_1 - C_{20} -алкоксигрупп и гидрокси (например, C_1 - C_4 -алкильных групп, C_3 - C_6 -циклоалкильных групп, фенила, C_1 - C_4 -алкоксигрупп и гидрокси), подходящих для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения бензил, [альфа]-циклогексилбензил, дифенилметил, 1-фенилэтил, [альфа]-гидроксibenзил, 2-фенилэтил, 2-фенилпропил, 3-фенилпропил, 3-метилбензил, 3,4-диметоксibenзил и 2-(3,4-диметоксифенил)этил.

Примеры фенилэтенила, незамещенного или замещенного одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами (например, 1, 2 или 3 C_1 - C_4 -алкильными группами), подходящего для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения 2-(4-метилфенил)этилен.

Примеры бифенил(C_1 - C_{10} -алкил) групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами (например, 1, 2 или 3 C_1 - C_4 -алкильными группами), подходящих для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения 4-бифенилметил.

Примеры нафтильных групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами (например, 1, 2 или 3 C_1 - C_4 -алкильными группами), подходящих для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения 1-нафтил и 2-нафтил.

Примеры нафтил- C_1 - C_{20} -алкильных групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами (например, 1, 2 или 3 C_1 - C_4 -алкильными группами), подходящих для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения 1-нафтилметил и 2-нафтилметил.

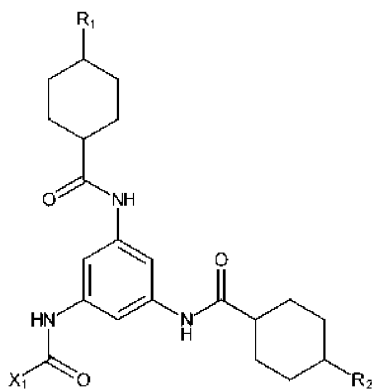
Примеры нафтоксиметильных групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами (например, 1, 2 или 3 C_1 - C_4 -алкильными группами), подходящих для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения 1-нафтоксиметил.

Примеры бифениленильных, флуоренильных или антрильных групп, подходящих для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения 2-бифениленил, 9-флуоренил, 1-флуоренил и 9-антрил соответственно.

Примеры 5-6-членных гетероциклических групп, незамещенных или замещенных одной или несколькими C_1 - C_{20} -алкильными группами (например, 1, 2 или 3 C_1 - C_4 -алкильными группами), подходящих для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения 3-пиридинил, 4-пиридинил, 2-гидроксипиридин-3-ил, 3-хинолинил, 4-хинолинил, 2-фурил, 3-фурил и 1-метил-2-пирроил.

Примеры C_1 - C_{20} -углеводородных групп, содержащих один или несколько атомов галогена (например, 1, 2, 3, 4, 5 или 6 атомов фтора, хлора, брома или йода), подходящих для соединений настоящего изобретения, включают в себя без ограничения 1-бром-2-метилпропил, дихлорметил, пентафторэтил, 3,5-бис[трифторметил]фенил, 2,3,5,6-тетрафтор-пара-толил, 2,3-дихлорфенил, 3,4-дихлорфенил и 2,4-бис[фторметил]фенил.

Согласно более конкретным вариантам осуществления соединений формулы (I) настоящее изобретение относится к трисамидному соединению следующей общей формулы (II)

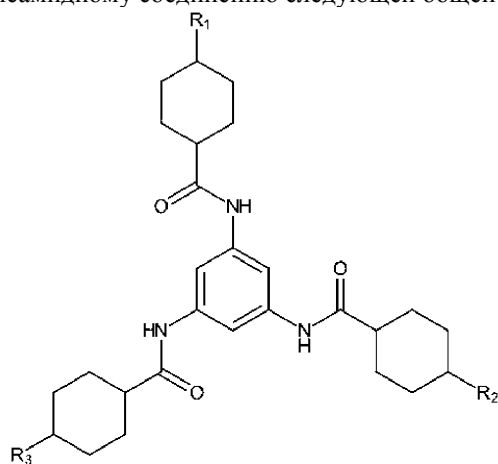


(II),

где R_1 и X_1 представляют собой одновалентные группы, независимо выбранные из групп, описанных выше, в связи с формулой (I), и R_2 представляет собой одновалентную группу, независимо выбранную из групп, описанных выше для R_1 , в связи с формулой (I).

В соединениях формулы (II) заместители, присоединенные к каждому циклогександиильному кольцу, могут быть расположены в любом подходящем положении относительно друг друга. Согласно одному варианту осуществления R_1 и R_2 каждый находится в транс положении относительно связи с карбонильным атомом углерода, присоединенным к циклогександиильному кольцу. Или, иначе говоря, атомы водорода при 1- и 4-положениях каждого циклогександиильного кольца находятся в транс положении относительно друг друга. Согласно другому варианту осуществления R_1 и R_2 каждый находится в цис положении относительно связи с карбонильным атомом углерода, присоединенным к циклогександиильному кольцу. Или, иначе говоря, атомы водорода при 1- и 4-положениях каждого циклогександиильного кольца находятся в цис положении относительно друг друга. Согласно другому варианту осуществления один из R_1 и R_2 находится в цис положении относительно связи с карбонильным атомом углерода, присоединенным к циклогександиильному кольцу, а другой находится в транс положении относительно связи с карбонильным атомом углерода, присоединенным к циклогександиильному кольцу. Или, иначе говоря, атомы водорода при 1- и 4-положениях одного циклогександиильного кольца находятся в цис положении относительно друг друга, а атомы водорода при 1- и 4-положениях другого циклогександиильного кольца находятся в транс положении относительно друг друга.

Согласно другому более конкретному варианту осуществления соединений формулы (I) настоящее изобретение относится к трисамидному соединению следующей общей формулы (III):



(III),

где R_1 представляет собой одновалентную группу, выбранную из групп, описанных выше, в связи с формулой (I), и R_2 и R_3 представляют собой одновалентные группы, независимо выбранные из групп, описанных выше для R_1 , в связи с формулой (I).

В соединениях формулы (III) заместители, присоединенные к каждому циклогександиильному кольцу, могут быть расположены в любом подходящем положении относительно друг друга. Согласно одному варианту осуществления каждый из R_1 , R_2 и R_3 находится в транс положении относительно связи с карбонильным атомом углерода, присоединенным к циклогександиильному кольцу. Или, иначе говоря, атомы водорода при 1- и 4-положениях каждого циклогександиильного кольца находятся в транс положении относительно друг друга. Согласно другому варианту осуществления каждый из R_1 , R_2 и R_3 находится в цис положении относительно связи с карбонильным атомом углерода, присоединенным к циклогександиильному кольцу. Или, иначе говоря, атомы водорода при 1- и 4-положениях каждого циклогександиильного кольца находятся в цис положении относительно друг друга. Согласно еще одному вари-

цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино-3,5-бис[2-метилпропилкарбониламино]бензола

[illegible]

[illegible]

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящее изобретение относится по меньшей мере к одному трисамидному соединению формулы (III), выбранному из группы, состоящей из 1,3,5-трис[цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола;

транс-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино-3,5-бис[цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола;
 цис-4-трет-бутил циклогексилкарбониламино-3,5-бис[транс-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола;
 1,3,5-трис[транс-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола;
 транс-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино-3,5-бис[цис-4-изопропилциклогексилкарбониламино]бензола;
 цис-4-трет-бутил циклогексилкарбониламино-3,5-бис[транс-4-изопропилциклогексилкарбониламино]бензола;
 транс-4-изопропилциклогексилкарбониламино-3,5-бис[цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола и
 цис-4-изопропилциклогексилкарбониламино-3,5-бис[транс-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления изобретение относится по меньшей мере к одному трисамидному соединению формулы (III), выбранному из группы, состоящей из

1,3,5-трис[дис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола;

транс-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино-3,5-бис[цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола;

цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино-3,5-бис[транс-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола и

1,3,5-трис[транс-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения трисамидное соединение выбрано из группы, состоящей из

1,3,5-трис[цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола;

транс-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино-3,5-бис[цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола;

цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино-3,5-бис[транс-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола;

1,3,5-трис[транс-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола и их смесей.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения трисамидное соединение представляет собой 1,3,5-трис[цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензол.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения трисамидное соединение представляет собой транс-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино-3,5-бис[цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензол.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения трисамидное соединение представляет собой цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино-3,5-бис[транс-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензол.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения трисамидное соединение представляет собой 1,3,5-трис[транс-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензол.

Как отмечено выше, настоящее изобретение также относится к композиции, содержащей по меньшей мере одно трисамидное соединение формулы (I-III), такое как соединение формулы (III). Композиция по настоящему изобретению может содержать любое подходящее вещество в дополнение к трисамидному(ым) соединению(ям), описанному(ым) выше. Согласно предпочтительному варианту осуществления композиция дополнительно содержит полимер. Полимером, присутствующим в композиции, может быть любой подходящий полимер. Предпочтительно, полимером является термопластичный полимер, такой как полиолефин, синтетический сложный полиэфир, полиамид, полимолочная кислота, поликарбонат, акриловый полимер или их смесь. Более предпочтительно, полимером является полиолефиновый полимер, такой как полипропиленовый полимер, полиэтиленовый полимер, полиметилпентеновый полимер (например, поли(4-метил-1-пентен)), полибутиленовый полимер, поли(винилциклогексан) полимер и их смеси. Согласно предпочтительному варианту осуществления полимером является полипропиленовый полимер. Более предпочтительно, полимер в композиции выбран из группы, состоящей из полипропиленовых гомополимеров (например, атактический полипропиленовый гомополимер, изотактический полипропиленовый гомополимер и синдиотактический полипропиленовый гомополимер), полипропиленовых сополимеров (например, полипропиленовые статистические сополимеры), полипропиленовых ударопрочных сополимеров и их смесей. Подходящие полипропиленовые сополимеры включают в себя без ограничения статистические сополимеры, полученные из полимеризации пропилена в присутствии сомомера, выбранные из группы, состоящей из этилена, бут-1-ена (т.е. 1-бутена) и гекс-1-ена (т.е. 1-гексена). В таких полипропиленовых статистических сополимерах сомономер может присутствовать в любом подходящем количестве, но обычно присутствует в количестве менее чем приблизительно 10 мас.% (например, от приблизительно 1 до приблизительно 7 мас.%). Подходящие полипропиленовые ударопрочные сополимеры включают в себя без ограничения такие сополимеры, полученные путем добавления сополимера, выбранного из группы, состоящей из этилен-пропиленового каучука (EPR), этиленпропилен-диенового мономера (EPDM), полиэтилена и пластимеров, к полипропиленовому гомополимеру или полипропиленовому статистическому сополимеру. В таких полипропиленовых ударопрочных сополимерах сополимер может присутствовать в любом подходящем количестве, но обычно он присутствует в количестве от приблизительно 5 до приблизительно 25 мас.%.

Композиция по настоящему изобретению может содержать любое подходящее количество трисамидного(ых) соединения(й), описанного(ых) в настоящем изобретении. Согласно предпочтительному варианту осуществления композиция содержит относительно общей массы композиции по меньшей мере 0,001 мас.% трисамидного соединения формулы (I-III). Согласно другому предпочтительному варианту осуществления композиция содержит относительно общей массы композиции по меньшей мере 0,01 мас.% трисамидного соединения формулы (I-III). Согласно другому предпочтительному варианту осуществления композиция содержит по меньшей мере 0,05 мас.%, по меньшей мере 0,1 мас.%, по меньшей мере 0,3 мас.%, по меньшей мере 0,5 мас.%, по меньшей мере 1 мас.%, по меньшей мере 5 мас.% или по меньшей мере 10 мас.% трисамидного соединения формулы (I-III). Согласно другому варианту осуществления композиция содержит относительно общей массы композиции менее чем 99 мас.% трисамидного соединения формулы (I-III). Согласно другому предпочтительному варианту осуществления композиция

содержит менее чем 95 мас.%, менее чем 80 мас.%, менее чем 50 мас.%, менее чем 25 мас.%, менее чем 10 мас.%, менее чем 5 мас.%, менее чем 2 мас.%, менее чем 1 мас.%, менее чем 0,5 мас.%, менее чем 0,2 мас.%, менее чем 0,1 мас.% или менее чем 0,07 мас.% трисамидного соединения формулы (I-III). Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления композиция содержит относительно общей массы композиции от 0,001 мас.% до 0,5 мас.% (например, от 0,01 до 0,5 мас.% или от 0,05 до 0,5 мас.%), от 0,001 мас.% до приблизительно 0,2 мас.% (например, от 0,01 до 0,2 мас.% или от 0,05 до 0,2 мас.%), от 0,001 до 0,1 мас.% (например, от 0,01 до 0,1 мас.% или от 0,05 до 0,1 мас.%) или от 0,001 до 0,07 мас.% (например, от 0,01 до 0,07 мас.%) по меньшей мере одного трисамидного соединения формулы (I-III). Как отмечено выше, композиция по настоящему изобретению может включать в себя более одного трисамидного соединения формулы (I-III). В тех вариантах осуществления, в которых композиция содержит не более одного такого трисамидного соединения, каждое трисамидное соединение может присутствовать в количестве, попадающем в пределы одного из упомянутых выше диапазонов, или общее количество всех трисамидных соединений может попадать в пределы одного из упомянутых выше диапазонов.

Трисамидные соединения по настоящему изобретению могут быть синтезированы с применением любого подходящего процесса или способа. Например, соединения формул (I) и (II) могут быть синтезированы согласно способам, описанным в публикации патента США № 2007/0149663, что включена в настоящее описание посредством ссылки в своей полноте. Соединения формулы (III) могут быть синтезированы, например, гидрированием 1,3,5-тринитробензола, 3,5-динитроанилина или 1,3-диамино-5-нитробензола водородом и соответствующим металлическим катализатором в соответствующем органическом растворителе. Полученный таким образом 1,3,5-триаминобензол может быть выделен или необязательно превращен в соответствующий гидрохлорид и очищен в любой форме перекристаллизацией из соответствующего растворителя. Также является возможным использование раствора неочищенного трисамина или выделенного неочищенного трисамина (с или без удаления воды, образованной при гидрировании) для последующей реакции ацилирования. Применимые катализаторы для гидрирования включают в себя без ограничения Pd, PtO₂, никель Ренея и т.п., предпочтительно коммерчески доступные варианты на углеродном носителе. Гидрирование может быть проведено при нормальном давлении или при повышенном давлении при температурах от, например, 20 до 120°C, хотя также могут быть использованы другие процедуры. Соответствующие растворители для гидрирования включают в себя без ограничения тетрагидрофуран (THF), THF/метанол, диметилформамид (DMF) или N-метилпирролидон (NMP). Альтернативной процедурой гидрирования 1,3,5-тринитробензола, 3,5-динитроанилина или 1,3-диамино-5-нитробензола является восстановление никелем Ренея и гидразином в качестве источника водорода (см., например, Organikum, Chapter 8.1, Reduktion von Nitroverbindungen und Nitrosoverbindungen, Berlin, 1970), или другие известные стандартные восстановления.

Перекристаллизация 1,3,5-триаминобензола или его гидрохлорида может быть проведена, например, при помощи метанола, этанола или других спиртов.

Свободный амин (или амин, полученный из гидрохлорида и соответствующего основания) может быть ацилирован со стехиометрическим количеством или избытком соответствующего хлорангидрида, предпочтительно в присутствии органического или неорганического не взаимодействующего основания, такого как триэтиламин, трибутиламин или пиридин. Альтернативно, свободный амин (или амин, полученный из гидрохлорида и соответствующего основания) может быть ацилирован со стехиометрическим количеством или избытком ангидрида карбоновой кислоты в качестве ацилирующего средства; в этом случае необходимо небольшое количество основания или его не нужно вообще. Реакцию проводили при отсутствии или предпочтительно в присутствии растворителя. Предпочтительная температура реакции зависит от природы ацилирующих средств (например, 0-100°C). Выделение/очистка конечного продукта могут быть проведены осаждением/перекристаллизацией/промытием соответствующей смесью, например, воды/органического растворителя или органического растворителя/органического растворителя или чистым растворителем, таким как DMF/вода, NMP/вода, этанол, метанол и т.п.

Цис- или транс 4-замещенные-циклогексанкарбоновые кислоты, используемые для получения соответствующих хлорангидридов, могут быть получены, например, как раскрыто в публикации патента США № 2004/0209858 и R.D. Stollow, J. Am. Chem. Soc., 1959, 81 (21), pp. 5806-5811 (обе ссылки включены в настоящее описание посредством ссылки в своей полноте).

В случае бензолтрисамидов на основе 1,3,5-трисаминабензола различные активированные или не активированные карбоновые кислоты в различных соотношениях могут быть использованы в статистическом синтезе с получением смесей настоящих соединений. Один или несколько изомеров могут быть экстрагированы из изомерной смеси растворением одного или нескольких изомеров в подходящем растворителе или отгонкой, таким образом остается по меньшей мере один изомер.

Смеси соединений согласно настоящему изобретению могут быть получены, среди других протоколов, например, следующими способами:

- a) смешивание двух или более порошкообразных соединений (порошок-порошок-смесь соединений);
- b) растворов двух или более соединений в типичном растворителе и последующее выпаривание растворителя с получением смеси соединений (смесь соединений при помощи раствора);

с) растворение одного или нескольких соединений в дисперсии, содержащей одно или несколько соединений, и последующее выпаривание растворителя с получением смеси соединений (смесь соединений при помощи дисперсии);

д) в случае бензолтрисамидов на основе 1,3,5-трисаминобензола различные активированные или не активированные карбоновые кислоты при различных соотношениях могут быть использованы в статистическом синтезе с получением смеси соединений (смесь соединений при помощи синтеза); и

е) экстракция одного или нескольких соединений из статистических смесей соединений, например, как получено в d), например, селективным растворением или отгонкой.

Трисамидные соединения по настоящему изобретению могут быть использованы в качестве функциональных веществ для применения с широким спектром веществ, включая стеклообразные и полукристаллические полимеры, эластомеры, смолы, термореактивные вещества и т.п. Трисамидные соединения могут быть использованы сами по себе или в комбинации с другими функциональными веществами для усиления, например, термальных, оптических, электрических, косметических и, среди прочих характеристик, механических свойств веществ, к которым они могут быть добавлены, или в качестве вспомогательного средства при изготовлении пригодных объектов из таких веществ. Примеры включают в себя органогелирующие вещества, нуклеаторы, электрентные добавки, нуклеаторы для вспененных полимеров, модификаторы вязкости расплава или раствора или модификаторы текучести, добавки против слипания, носители для катализаторов, прекурсоры для молекулярных сит, носитель для доставки лекарственного средства, супрамолекулярное нановолокно для применения при фильтрации и т.п.

Следующие примеры дополнительно иллюстрируют обсуждаемый выше объект изобретения, но, разумеется, их не следует рассматривать как каким-либо образом ограничивающие его объем.

Следующие общие процедуры использовали в примерах, если не отмечено иное.

Термогравиметрический анализ (TGA), дифференциальный термический анализ (DTA).

Автоматизированный Mettler Toledo (RTM) TGA/SDTA 851e, работающий в атмосфере азота, использовали для анализа термостойкости и температуры плавления. Приблизительно 10 мг образца помещали в тигель с оксидом алюминия и нагревали от 30 до 700°C при скорости 10°C/мин. Перечисленные значения температуры разложения являются значениями температуры, при которых потерю массы 5 мас.% определяли анализом TGA.

Температуры плавления (TM).

Автоматизированный Mettler Toledo DSC 2, работающий в атмосфере азота, использовали для определения значений температуры плавления соединений. Таким образом, от приблизительно 2 до 10 мг соединения взвешивали в тигеле многократного применения под высоким давлением (сталь) с золотой печатью и нагревали от 50 до 365°C при скорости 10°C/мин. Максимум пика эндотермического перехода регистрировали как температуру плавления соединения.

¹H-ЯМР (определение цис/транс-соотношения).

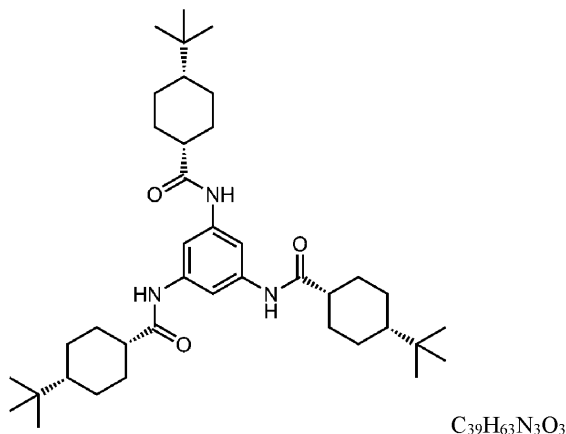
Bruker Avance Ultrashield 300 использовали для регистрации ЯМР спектров соединений для определения цис/транс-соотношения соединений.

Масс-спектропия.

Прибор для масс-спектропии FINNIGAN MAT8500 с системой данных MASPEC II использовали с получения масс-спектропических (MS-EI) данных.

Пример А.

В этом примере представлено получение 1,3,5-трис[цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола



а) Получение 1,3,5-триаминобензола.

6 г (33 ммоль) 3,5-динитроанилина растворяли в смеси 50 мл метанола и 300 мл тетрагидрофурана. Смесь помещали в стеклянный реактор Вюеши и добавляли 0,6 г палладия 10 мас.% на активированном угле. Реактор закрывали и при перемешивании 3 раза продували азотом и 3 раза водородом. Гидрирова-

ние проводили при 35°C и при водородном давлении 3 бар в течение 12 ч. Реакционную смесь переносили в инертную атмосферу в колбу и фильтровали над 40 г оксида алюминия (Alox N) с удалением активированного угля, катализатора и воды.

б) Получение 1,3,5-трис[цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола: 1,76 г (14,3 ммоль) 1,3,5-триаминобензола и 0,1 г сухого LiCl добавляли в инертной атмосфере к 100 мл сухого N-метилпирролидона (NMP) и 30 мл сухого пиридина и охлаждали до 5°C. Добавляли 9,55 г (47 ммоль) цис-4-трет-бутилциклогексилкарбонилхлорида.

Реакционную смесь нагревали до 80°C и перемешивали всю ночь. Через 12 ч реакционную смесь добавляли к 1500 мл ледяной воды. Осадок отфильтровывали и сушили. Традиционной обработкой (перекристаллизацией из N,N-диметилформамида (DMF)) получали требуемый продукт в виде белого порошка.

Транс-содержание: 0% (согласно ¹H-ЯМР).

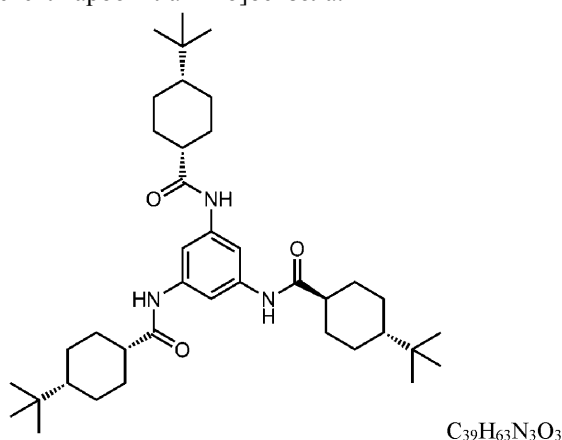
Точка плавления: 349°C.

MS(EI): 621 (M⁺).

Температура разложения: 398°C.

Пример В.

В этом примере представлено получение транс-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино-3,5-бис[цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола.



а) транс-4-трет-Бутилциклогексилкарбониламино-3,5-динитробензол получали из 1,11 г (6,1 ммоль) 3,5-динитроанилина, 1,47 г (7,3 ммоль) транс-4-трет-бутилциклогексилкарбонилхлорида, 5 мл пиридина, 50 мл сухого THF и 0,1 г LiCl. Ацилирование проводили как изложено в примере А.

б) 1,70 г (4,8 ммоль) продукта, полученного на стадии а), гидрировали в 200 мл THF ч.д.а. и 50 мл MeOH с 0,1 г Pd/C(10 мас.%) при 35°C аналогично примеру А. Реакционную смесь переносили в инертной атмосфере в колбу и фильтровали над 40 г оксида алюминия (Alox N) с удалением активированного угля, катализатора и воды.

с) 1,38 г (13,8 ммоль) транс-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино-3,5-диаминобензола и 0,1 г сухого LiCl добавляли в инертной атмосфере к 100 мл сухого N-метилпирролидона (NMP) и 30 мл сухого пиридина и охлаждали до 5°C. Добавляли 2,23 г (11 ммоль) цис-4-трет-бутилциклогексилкарбонилхлорида.

Реакционную смесь нагревали до 70°C и перемешивали всю ночь. Через 12 ч реакционную смесь добавляли к 1500 мл ледяной воды. Остаток отфильтровывали и сушили. Традиционной обработкой (кипячение в 500 мл метанола дважды) получали требуемый продукт в виде белого порошка.

Транс-содержание: 33,4% (согласно ¹H-ЯМР).

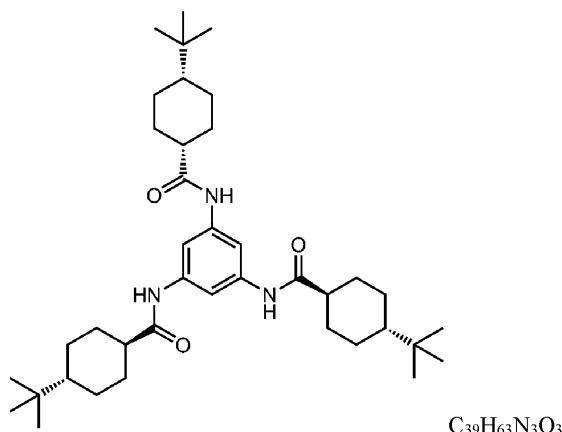
Точка плавления: 297°C.

MS(EI): 621 (M⁺).

Температура разложения: 394°C.

Пример С.

В этом примере представлено получение цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино-3,5-бис[транс-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола



а) *цис*-4-*трет*-бутилциклогексилкарбониламино-3,5-динитробензол получали из 5 г (27,3 ммоль) 3,5-динитроанилина, 6,6 (32,8 ммоль) *цис*-4-*трет*-бутилциклогексилкарбонилхлорида, 5 мл пиридина, 200 мл сухого THF и 0,1 г LiCl. Ацилирование проводили как изложено в примере А.

б) 6,5 г (18,6 ммоль) продукта, полученного на стадии а), гидрировали в 200 мл THF ч.д.а. и 40 мл MeOH с 0,6 г Pd/C (10 мас.%) при 35°C аналогично примеру А. Реакционную смесь переносили в инертной атмосфере в колбу и фильтровали над 40 г оксида алюминия (Alox N) с удалением активированного угля, катализатора и воды.

с) 3,3 г (11,4 ммоль) *цис*-4-*трет*-бутилциклогексилкарбониламино-3,5-диаминобензола и 0,1 г сухого LiCl добавляли в инертной атмосфере к 200 мл сухого N-метилпирролидона (NMP) и 30 мл сухого пиридина и охлаждали до 5°C. Добавляли 5,3 г (26,2 ммоль) *транс*-4-*трет*-бутилциклогексилкарбонилхлорида.

Сначала реакционную смесь нагревали до 100°C и перемешивали в течение 2 ч. Впоследствии реакционную смесь охлаждали до 70°C и перемешивали всю ночь. Через 12 ч реакционную смесь добавляли к 1500 мл ледяной воды. Остаток отфильтровывали и сушили. Традиционной обработкой (перекристаллизация в этаноле) получали требуемый продукт в виде белого порошка.

Транс-содержание: 66,6% (согласно ^1H -ЯМР).

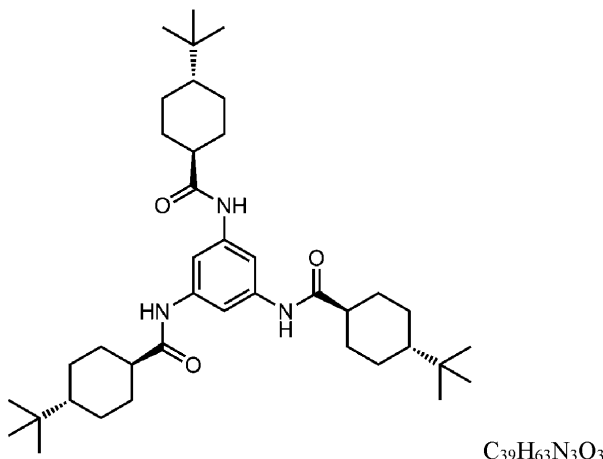
Точка плавления: 320°C.

MS(EI): 621 (M^+).

Температура разложения: 389°C.

Пример D.

В этом примере представлено получение 1,3,5-трис[*транс*-4-*трет*-бутилциклогексилкарбонил-амино]бензола



1,7 г (13,8 ммоль) 1,3,5-триаминобензола (см. пример А) и 0,1 г сухого LiCl добавляли в инертной атмосфере к 100 мл сухого N-метилпирролидона (NMP) и 30 мл сухого пиридина и охлаждали до 5°C. Добавляли 9,4 г (46 ммоль) *транс*-4-*трет*-бутилциклогексилкарбонилхлорида.

Реакционную смесь нагревали до 80°C и перемешивали всю ночь. Через 12 ч реакционную смесь добавляли к 1500 мл ледяной воды. Остаток отфильтровывали и сушили. Традиционной обработкой (перекристаллизация из ацетона) получали требуемый продукт в виде белого порошка.

Транс-содержание: 100%. (согласно ^1H -ЯМР).

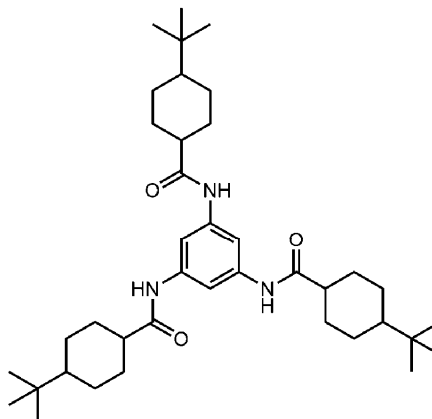
Точка плавления: 320°C.

MS(EI): 621 (M^+).

Температура разложения: 402°C.

Пример Е.

В этом примере представлено получение 1,3,5-трис[4-трет-бутилциклогексилкарбонилами-но]бензола



(смесь четырех изомеров) - $C_{39}H_{63}N_3O_3$

1,65 г (13,4 ммоль) 1,3,5-триаминобензола (см. пример А) и 0,1 г сухого LiCl добавляли в инертной атмосфере к 100 мл сухого N-метилпирролидона (NMP) и 30 мл сухого пиридина и охлаждали до 5°C. Добавляли 8,9 г (44 ммоль) цис/транс смеси (70%/30%) 4-трет-бутилциклогексилкарбонилхлорида.

Реакционную смесь нагревали до 80°C и перемешивали всю ночь. Через 12 ч реакционную смесь добавляли к 1000 мл ледяной воды. Остаток отфильтровывали и сушили. Для традиционной обработки продукт кипятили в метаноле и впоследствии проводили горячее фильтрование. Нерастворенный остаток кипятили в 2 л метанола в течение 2 ч, охлаждали до комнатной температуры и фильтровали с получением продукта в виде белого порошка. Продукт состоял из четырех различных изомеров.

Транс-содержание: 7,3% (согласно 1H -ЯМР).

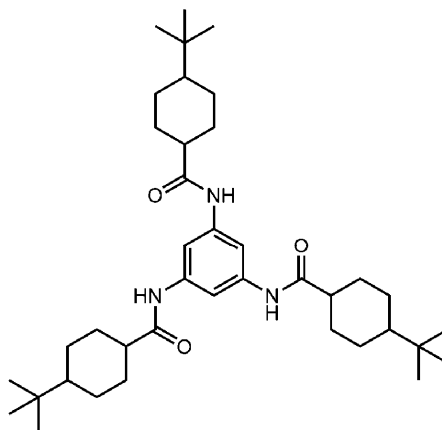
Точка плавления: 329°C.

MS(EI): 621 (M^+).

Температура разложения: 381°C.

Пример F.

В этом примере представлено получение 1,3,5-трис[4-трет-бутилциклогексилкарбонилами-но]бензола



(смесь двух изомеров) - $C_{39}H_{63}N_3O_3$

1,73 г (14,1 ммоль) 1,3,5-триаминобензола (см. пример А) и 0,1 г сухого LiCl добавляли в инертной атмосфере к 100 мл сухого N-метилпирролидона (NMP) и 30 мл сухого пиридина и охлаждали до 5°C. Добавляли 9,42 г (46,6 ммоль) цис/транс смеси (50%/50%) 4-трет-бутилциклогексилкарбонилхлорида.

Реакционную смесь нагревали до 80°C и перемешивали всю ночь. Через 12 ч реакционную смесь добавляли к 1000 мл ледяной воды. Остаток отфильтровывали и сушили. После этого продукт кипятили в 1000 мл метанола. Для традиционной обработки слегка желтый порошок сублимировали (градиент температур 290-110-25°C) в течение 12 ч с получением продукта в виде белого порошка.

Продукт состоял из четырех различных изомеров.

Транс-содержание: 6,5% (согласно 1H -ЯМР).

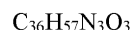
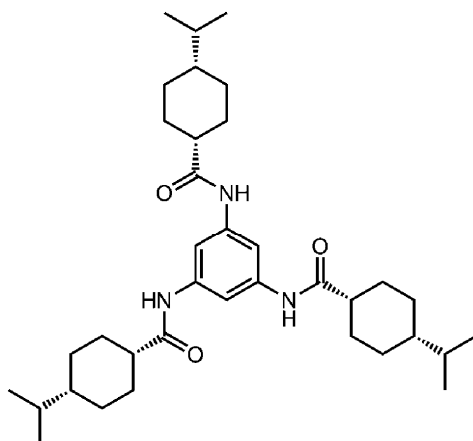
Точка плавления: 338°C.

MS(EI): 621 (M^+).

Температура разложения: 381°C.

Пример G.

В этом примере представлено получение 1,3,5-трис[цис-4-изопропилциклогексилкарбонилами-но]бензола



1,08 г (8,7 ммоль) 1,3,5-триаминобензола (см. пример А) и 0,1 г сухого LiCl добавляли в инертной атмосфере к 100 мл сухого тетрагидрофурана (THF) и 10 мл сухого триэтиламина и охлаждали до 5°C. Добавляли 5,47 г (29,0 ммоль) цис-4-изопропилциклогексилкарбонилхлорида.

Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником и перемешивали всю ночь.

Через 12 ч растворитель выпаривали, а остаток добавляли к воде и перемешивали в течение 15 мин. После этого остаток кипятили в 500 мл метанола. Остаток отфильтровывали и сушили. Традиционной обработкой (перекристаллизация из ацетона) получали требуемый продукт в виде белого порошка.

Транс-содержание: 0% (согласно ^1H -ЯМР).

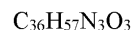
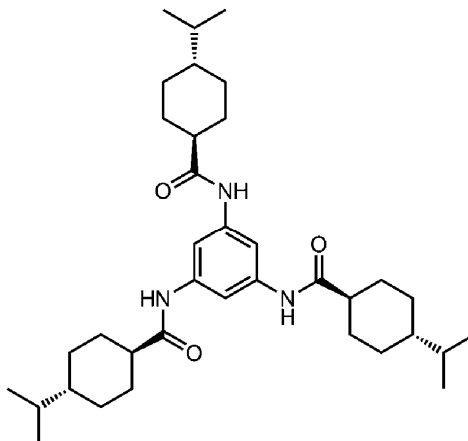
Точка плавления: 265°C.

MS(EI): 579 (M^+).

Температура разложения: 401°C.

Пример Н.

В этом примере представлено получение 1,3,5-трис[транс-4-изопропилциклогексилкарбонилами-но]бензола



1,83 г (14,8 ммоль) 1,3,5-триаминобензола (см. пример А) и 0,1 г сухого LiCl добавляли в инертной атмосфере к 200 мл сухого тетрагидрофурана (THF) и 15 мл сухого триэтиламина и охлаждали до 5°C. Добавляли 10,24 г (54,3 ммоль) транс-4-изопропилциклогексилкарбонилхлорида.

Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником и перемешивали всю ночь.

Через 12 ч растворитель выпаривали и остаток добавляли к воде и перемешивали в течение 15 мин. После этого остаток кипятили в 500 мл гексана. Остаток отфильтровывали и сушили. Традиционной обработкой (перекристаллизация из пара-ксилола и осаждение в метаноле/воде) получали требуемый продукт в виде белого порошка.

Транс-содержание: 100% (согласно ^1H -ЯМР).

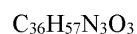
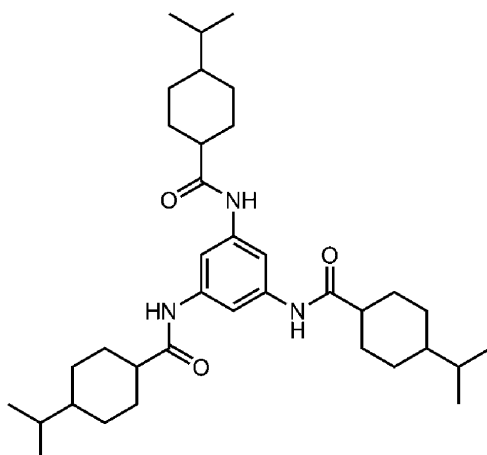
Точка плавления: 274°C.

MS(EI): 579 (M^+).

Температура разложения: 396°C.

Пример I.

В этом примере представлено получение 1,3,5-трис[4-изопропилциклогексилкарбонилами-но]бензола



1,7 г (13,8 ммоль) 1,3,5-триаминобензола (см. пример А) и 0,1 г сухого LiCl добавляли в инертной атмосфере к 250 мл сухого тетрагидрофурана (THF) и 15 мл сухого триэтиламина и охлаждали до 5°C. Добавляли 8,6 г (45,5 ммоль) цис/транс смеси (50%/50%) 4-изопропилциклогексилкарбонилхлорида.

Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником и перемешивали всю ночь.

Через 12 ч растворитель выпаривали и остаток добавляли к воде и перемешивали в течение 15 мин. После этого остаток кипятили в 300 мл гексана. Остаток отфильтровывали и сушили. После этого остаток добавляли к 400 мл DMF/воды (1/10), отфильтровывали и сушили, в результате чего получали требуемый продукт в виде белого порошка.

Транс-содержание: 18,4% (согласно ^1H -ЯМР).

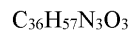
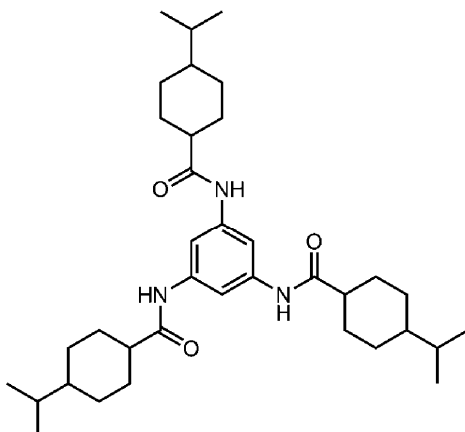
Точка плавления: 244°C.

MS(EI): 579 (M^+).

Температура разложения: 390°C.

Пример J.

В этом примере представлено получение цис-обогащенного 1,3,5-трис[4-изопропилциклогексилкарбониламино]бензола



0,5 г продукта примера Н перемешивали в 200 мл изопропанола ч.д.а. при комнатной температуре в течение 2 ч. Остаток отфильтровывали и сушили с получением цис-обогащенного продукта в виде белого порошка.

Транс-содержание: 7,7% (согласно ^1H -ЯМР).

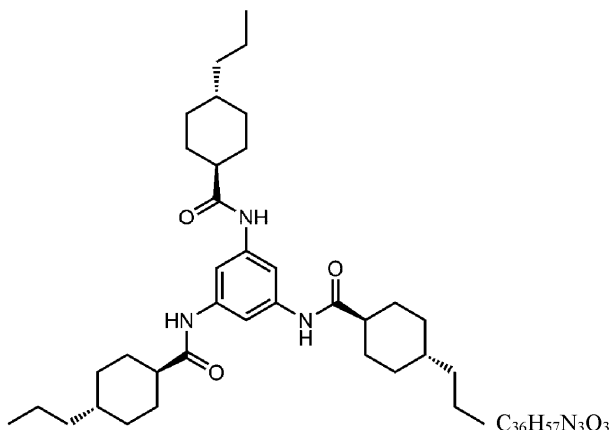
Точка плавления: 247°C.

MS(EI): 579(M^+).

Температура разложения: 390°C.

Пример К.

В этом примере представлено получение 1,3,5-трис[транс-4-н-пропилциклогексилкарбониламино]бензола



1,83 г (14,8 ммоль) 1,3,5-триаминобензола (см. пример А) и 0,1 г сухого LiCl добавляли в инертной атмосфере к 200 мл сухого тетрагидрофурана (THF) и 15 мл сухого триэтиламина и охлаждали до 5°C. Добавляли 10,24 г (54,3 ммоль) транс-4-н-пропилциклогексилкарбонилхлорида.

Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником и перемешивали всю ночь.

Через 12 ч растворитель выпаривали и остаток добавляли к воде и перемешивали в течение 15 мин. После этого остаток кипятили в 500 мл гексана. Остаток отфильтровывали и сушили. Традиционной обработкой (перекристаллизация из пара-ксилола и остатка в метаноле/воде) получали требуемый продукт в виде белого порошка.

Транс-содержание: 100% (согласно ^1H -ЯМР).

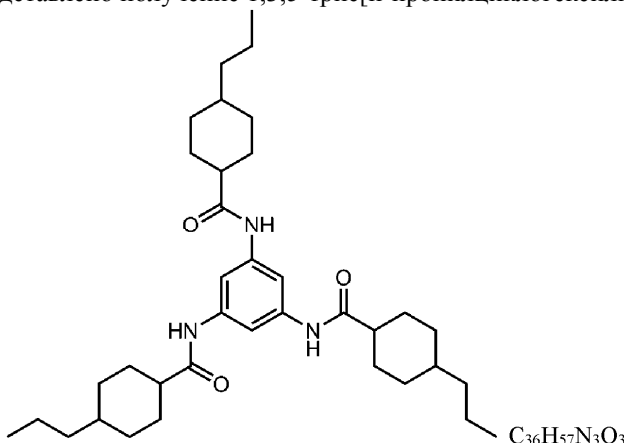
Точка плавления: 241°C.

MS(EI): 579 (M^+).

Температура разложения: 391°C.

Пример L.

В этом примере представлено получение 1,3,5-трис[н-пропилциклогексилкарбониламино]бензола



1,7 г (13,8 ммоль) 1,3,5-триаминобензола (см. пример А) и 0,1 г сухого LiCl добавляли в инертной атмосфере к 250 мл сухого тетрагидрофурана (THF) и 15 мл сухого триэтиламина и охлаждали до 5°C. Добавляли 8,6 г (45,5 ммоль) цис/транс смеси (50%/50%) 4-н-пропилциклогексилкарбонилхлорида.

Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником и перемешивали всю ночь.

Через 12 ч растворитель выпаривали и остаток добавляли к воде и перемешивали в течение 15 мин. После этого остаток кипятили в 500 мл воды. Остаток отфильтровывали и сушили. Традиционной обработкой (очистка методом колоночной хроматографии с гексаном/этилацетатом 10:1) получали требуемый продукт в виде белого порошка.

Транс-содержание: 38,5% (согласно ^1H -ЯМР).

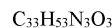
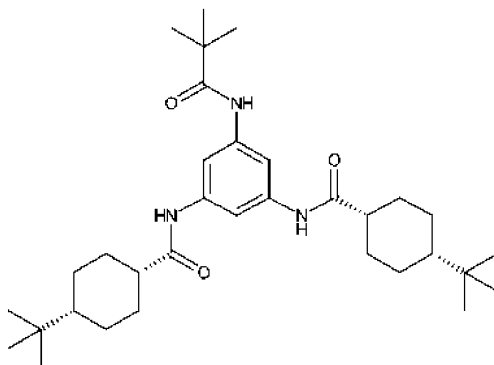
Точка плавления: 216°C.

MS(EI): 579 (M^+).

Температура разложения: 354°C.

Пример M.

В этом примере представлено получение трет-бутилкарбониламино-3,5-бис[цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензола



а) 15,0 г (81,9 ммоль) 3,5-динитроанилина и сухой LiCl на кончике шпателя добавляли в инертной атмосфере к тетрагидрофурану (THF). Добавляли 10 мл сухого пиридина и раствор охлаждали до 5°C. После этого добавляли 10,86 г (90,1 ммоль) пивалоилхлорида.

Реакционную смесь нагревали до 80°C и перемешивали всю ночь. Через 12 ч реакцию смесь добавляли к ледяной воде. Остаток отфильтровывали и сушили.

б) 20,19 г (75,0 ммоль) продукта, полученного на стадии а), гидрировали в 300 мл THF ч.д.а. и 50 мл MeOH с 2,0 г Pd/C(10 мас.%) при 35°C аналогично примеру А. Реакционную смесь переносили в инертной атмосфере в колбу и фильтровали над 40 г оксида алюминия (Alox N) с удалением активированного угля, катализатора и воды.

с) 9,17 г (44,2 ммоль) трет-бутилкарбониламино-3,5-диаминобензола и 0,1 г сухого LiCl добавляли в инертной атмосфере к 200 мл сухого NMP, 13 мл сухого пиридина и 9,60 г (88,4 ммоль) триметилхлорсилана и охлаждали до 5°C. Добавляли 19,74 г (97,3 ммоль) цис-4-трет-бутилциклогексилкарбонилхлорида. Реакционную смесь нагревали до 70°C и перемешивали всю ночь. Через 12 ч реакцию смесь добавляли к 2000 мл ледяной воды. Остаток отфильтровывали и сушили. Традиционной обработкой (кипячение в метанол) получали требуемый продукт в виде белого порошка.

Транс-содержание: < 3% (согласно ^1H -ЯМР).

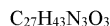
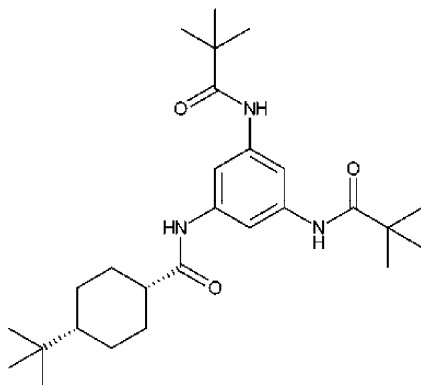
Точка плавления: 288°C.

MS(EI): 539 (M⁺).

Температура разложения: 382°C.

Пример N.

В этом примере представлено получение цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино-3,5-бис[4-трет-бутилкарбониламино]бензола



а) 12,4 г (67,5 ммоль) 3,5-динитроанилина и сухой LiCl на кончике шпателя добавляли в инертной атмосфере к тетрагидрофурану (THF). Добавляли 10 мл сухого пиридина и раствор охлаждали до 5°C. После этого добавляли 15,0 г (74,2 ммоль) цис-4-трет-бутилциклогексилкарбонилхлорида. Реакционную смесь нагревали до 80°C и перемешивали всю ночь. Через 12 ч реакцию смесь добавляли к ледяной воде. Остаток отфильтровывали и сушили.

б) 22,0 г (63,0 ммоль) продукта, полученного на стадии а), гидрировали в 500 мл THF ч.д.а. и 50 мл MeOH с 2,2 г Pd/C(10 мас.%) при 35°C аналогично примеру А. Реакционную смесь переносили в инертной атмосфере в колбу и фильтровали над 40 г оксида алюминия (Alox N) с удалением активированного угля, катализатора и воды.

с) 7,88 г (26,4 ммоль) цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино-3,5-диаминобензола и 0,1 г сухого LiCl добавляли в инертной атмосфере к 100 мл сухого NMP и 5 мл сухого пиридина и охлаждали до 5°C. Добавляли 7,00 г (58,0 ммоль) пивалоилхлорида. Реакционную смесь нагревали до 70°C и перемешивали всю ночь. Через 12 ч реакцию смесь добавляли к 2000 мл ледяной воды. Остаток отфильтровывали и сушили. Традиционной обработкой (кипячение в метаноле) получали требуемый продукт в

виде белого порошка.

Транс-содержание: < 3% (согласно ^1H -ЯМР).

Точка плавления: 312°C.

MS(EI): 457 (M+).

Температура разложения: 357°C.

Пример О.

В этом примере показана нуклеация полипропилена соединениями согласно изобретению.

Порошковый полимер (пропиленовый статистический сополимер (racoRD208CF - Borealis)) с индексом текучести расплава 8 г/мин (измеряли при 230°C и 2,16 кг) интенсивно смешивали с достаточным количеством соответственного трисамидного соединения, таким образом получали смеси полимер-добавка, которые содержат 0,01-1 мас.% добавки. Серии смесей с различными концентрациями получали разбавлением начальных партий, обычно содержащих от 0,01 до 1 мас.% добавки, добавлением определенного количества чистого полимера и добавки, содержащей начальную партию.

Приготовление составов проводили при 230°C (температура плавления) на вращающемся в одном направлении лабораторном двухшнековом экструдере, таком как Xplore Micro Compounder, 15 мл, от DSM(RTM), в течение приблизительно 5 мин. Образцы экструдированных нитей использовали для определения температуры кристаллизации полимера методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC).

Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC).

Прибор Perkin-Elmer DSC (RTM) (Diamond DSC), работающий в атмосфере сухого азота, использовали для анализа кристаллизационных свойств различных смесей и контрольных образцов согласно стандартным процедурам. От приблизительно 5 до 10 мг образца запаивали в алюминиевой чаше, нагревали от 50 до 250°C при скорости 10°C/мин, поддерживали при 250°C в течение 5 мин, а затем после этого охлаждали при скорости 10°C/мин до 50°C. Данные, представленные как температура кристаллизации полимеров, T_c , являются максимальной температурой экзотермического эффекта в термограммах, которые регистрировали после охлаждения.

Концентрация трисамидного соединения и температуры кристаллизации
для иллюстративных полимерных композиций

Образец	Трисамидное соединение	Концентрация трисамидного соединения (масс.%)	Температура кристаллизации (°C)
Контроль	--	--	95,6
1	Прим. А	0,05	114,2
2	Прим. G	0,2	115,2
3	Прим. В	0,2	102,3
4	Прим. С	0,02	98,4
5	Прим. D	0,2	106,4
6	Прим. E	0,06	114,0
7	Прим. F	0,06	113,0
8	Прим. H	0,2	105,1
9	Прим. I	0,2	100,3
10	Прим. J	0,2	111,9
11	Прим. K	0,2	101,2
12	Прим. L	0,2	100,4
13	Прим. M	0,2	106,7
14	Прим. N	0,2	101,8

Как видно из данных таблицы, полимерные композиции, содержащие трисамидное соединение согласно настоящему изобретению (т.е. образцы 1-14), проявляют более высокие температуры кристаллизации, чем безъядерный полимер (т.е. контроль). Более того, некоторые из трисамидных соединений по настоящему изобретению обеспечивают существенное увеличение температуры кристаллизации полимеров при концентрациях до (0,02 мас.%) (см., например, образец 4). Более того, некоторые из трисамидных соединений по настоящему изобретению повышают температуру кристаллизации полимера на 7°C или более (см., например, образцы 1, 2, 6 и 7). Эти данные демонстрируют, что трисамидные соеди-

нения по настоящему изобретению являются эффективными нуклеоторами для полимеров.

Все ссылки, включая публикации, патентные заявки и патенты, цитируемые в настоящем описании, включены при помощи ссылки в той же степени, как если бы каждая ссылка была отдельно и конкретно обозначена как включенная при помощи ссылки, и они были изложены в своей полноте.

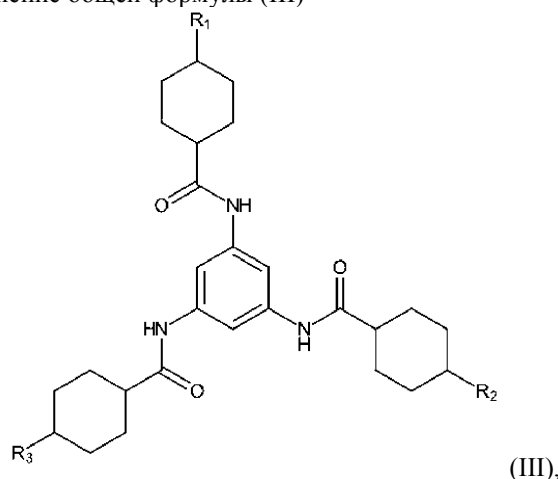
Применение форм единственного числа и подобных ссылок в контексте, в котором описан объект изобретения настоящей заявки (главным образом в контексте следующей формулы изобретения), подразумевает охват как форм единственного числа, так и множественного, если не отмечено иное или прямо не противоречит контексту. Термины "включающий", "имеющий", "включающий в себя" и "содержащий" рассматриваются как неограничивающие термины (т.е. означающие "включающий в себя без ограничения"), если не отмечено иное. Перечисление диапазонов значений в настоящем описании предусмотрено только для того, чтобы служить сокращенным способом отсылки отдельно к каждому отдельному значению, попадающему в диапазон, если не отмечено иное, и каждое отдельное значение включено в описание, как если бы оно было отдельно цитируемо в настоящем описании. Все описанные в настоящем документе способы могут быть выполнены в любом подходящем порядке, если не отмечено иное или иным образом прямо не противоречит контексту. Применение любого и всех примеров или представленной иллюстративной формулировки (например, "так как") предусмотрено только для лучшего освещения объекта изобретения настоящей заявки и не задает ограничение на объем объекта изобретения, если не заявлено иное. Никакие формулировки в настоящем описании не должны рассматриваться как обозначающие любой не заявленный элемент как основной для практического осуществления описанного в настоящем документе объекта изобретения.

Предпочтительные варианты осуществления объекта изобретения настоящей заявки описаны в документе, включая лучший вариант, известный изобретателям для осуществления заявленной сущности изобретения. Варианты таких предпочтительных вариантов осуществления могут становиться очевидными специалистам настоящей области техники после прочтения представленного выше описания. Изобретатели ожидают, что специалисты настоящей области будут использовать такие варианты соответствующим образом и изобретатели для описанного в настоящем документе объекта изобретения предусматривают осуществление, отличное от конкретно описанного в настоящем документе. Соответственно, настоящее раскрытие включает в себя все модификации и эквиваленты объекта изобретения, перечисленные в прилагаемой формуле изобретения, как разрешено существующим законодательством. Более того, любая комбинация вышеописанных элементов во всех возможных их вариациях охватывается настоящим раскрытием, если не отмечено иное или иным образом прямо не противоречит контексту.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Термопластичная полимерная композиция, содержащая:

(a) трисамидное соединение общей формулы (III)



(III),

где R₁, R₂ и R₃ независимо выбраны из группы, состоящей из C₁-C₂₀-алкильных групп, незамещенных или замещенных одним или несколькими гидрокси; C₂-C₂₀-алкенильных групп, незамещенных или замещенных одним или несколькими гидрокси; C₂-C₂₀-алкильных групп, прерванных атомом кислорода или серы; C₁-C₂₀-алкильных групп, замещенных одним или несколькими атомами галогена; триметилсила и циано; и

(b) термопластичный полимер,

где (i) композиция содержит трисамидное соединение общей формулы (III), в котором каждый из R₁, R₂ и R₃ находится в цис положении относительно связи с карбонильным атомом углерода, присоединенным к циклогександиильному кольцу; и

(ii) 33,4% или менее групп R₁, R₂ и R₃ трисамидного соединения общей формулы (III) в композиции находится в транс положении относительно связи с карбонильным атомом углерода, присоединенным к

циклогександиильному кольцу.

2. Композиция по п.1, в которой термопластичный полимер представляет собой полиолефиновый полимер.

3. Композиция по п.2, в которой термопластичный полимер представляет собой полипропиленовый полимер.

4. Композиция по любому из пп.1-3, причем трисамидное соединение присутствует в композиции в количестве по меньшей мере 0,05 мас.% относительно общей массы термопластичной полимерной композиции.

5. Композиция по п.1, где R_1 , R_2 и R_3 независимо выбраны из группы, состоящей из C_1 - C_6 -алкильных групп; разветвленных C_3 - C_{20} -алкильных групп, незамещенных или замещенных одним или несколькими гидрокси; C_1 - C_{12} -алкильных групп, замещенных одним или несколькими атомами галогена; триметилсилила и циано.

6. Композиция по п.1, где R_1 , R_2 и R_3 независимо выбраны из группы, состоящей из C_1 - C_3 -алкильных групп; разветвленных C_3 - C_{12} -алкильных групп; и триметилсилила.

7. Композиция по п.1, где R_1 , R_2 и R_3 независимо выбраны из группы, состоящей из разветвленных C_3 - C_5 -алкильных групп.

8. Композиция по п.1, содержащая 1,3,5-трис[цис-4-трет-бутилциклогексилкарбониламино]бензол.

9. Композиция по п.1, где указанная композиция не содержит трисамидных соединений общей формулы (III), в которых одна или более групп, выбранных из R_1 , R_2 и R_3 , находится в транс положении относительно связи с карбонильным атомом углерода, присоединенным к циклогександиильному кольцу.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
