

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202291103** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.08.17

(51) Int. Cl. *C07D 251/70* (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.10.30

(54) СОЕДИНЕНИЕ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩЕЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕДЛЕНИЯ СТАРЕНИЯ И СОПРОТИВЛЕНИЯ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЮ, И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(31) 201911066120.0

(32) 2019.11.04

(33) CN

(86) PCT/CN2020/125100

(87) WO 2021/088721 2021.05.14

(71) Заявитель:
СЕННИКС КО., ЛТД. (CN)

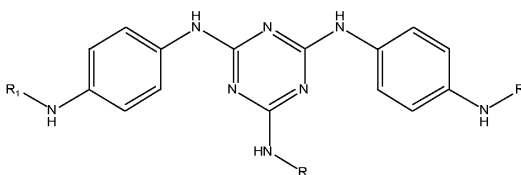
(72) Изобретатель:

Гуо Сянъюнь, Син Цзиньгуо, Лю
Яньсян, Ли Хуэй, Гао Ян, Тан
Чжиминь, Чжу Хайбо, Ци Ци (CN)

(74) Представитель:

Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)

(57) Изобретение относится к соединению, обеспечивающему эффекты замедления старения и сопротивления обесцвечиванию, и к способу его получения. Соединение имеет структуру, представленную приведенной ниже формулой (I), где R, R₁ и R₂ имеют значения, указанные в настоящем описании. По сравнению с существующими замедлителями старения, описанное соединение обеспечивает более длительную эффективность замедления старения и обеспечивает сопротивление обесцвечиванию. Кроме того, соединение может быть применено в качестве замедлителя старения в резиновых изделиях, в частности резиновых шинах, и может предотвращать старение и разрушение резиновых изделий или резиновых шин в результате воздействия света, тепла, кислорода, усталостных напряжений и т.д., которые воздействуют на изделия в процессе их эксплуатации.



A1

202291103

202291103

A1

СОЕДИНЕНИЕ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩЕЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕДЛЕНИЯ СТАРЕНИЯ И СОПРОТИВЛЕНИЯ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЮ, И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к добавке к резине, в частности, к соединению, обеспечивающему эффекты замедления старения и сопротивления обесцвечиванию, и к способу его получения.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

В настоящее время в резиновые изделия, в частности, в комплектующие шин, в качестве замедлителей старения обычно добавляют соединения на основе пара-фенилендиамин. Среди этих соединений следует отметить такие широко применяемые производные пара-фенилендиамин, как диалкил-пара-фенилендиамин, алкиларил-пара-фенилендиамин и диарил-пара-фенилендиамин, примеры которых включают N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-пара-фенилендиамин (называемый 6PPD или 4020), N-изопропил-N'-фенил-пара-фенилендиамин (называемый IPPD), N,N'-бис-(1,4-диметиламил)-пара-фенилендиамин (называемый 77PD), смесь дифенил-пара-фенилендиаминов (называемая замедлителем старения 3100 или DTPD) и т.д.

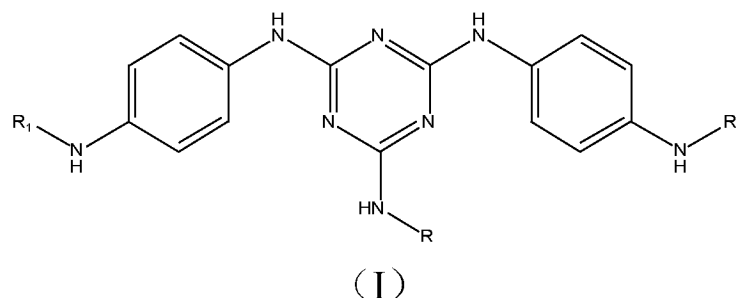
Несмотря на то, что существующие замедлители старения оказывают заметное влияние на замедление старения шин, а также относительно эффективны в других областях, из-за обесцвечивания резиновых изделий или шин в процессе их эксплуатации, замедлители старения, содержащиеся в резиновых изделиях или шинах, быстро мигрируют на поверхность резиновых изделий или шин, что приводит к выбросам в окружающую среду, а также к обесцвечиванию и повреждению поверхностей резиновых изделий или шин; в то же время, из-за того, что слишком быстрая миграция замедлителей старения к поверхности резиновых изделий, таких как шины, приводит к быстрому уменьшению содержания замедлителей старения в изделии, длительность их защитного действия относительно невелика.

В последнее время в результате усиления требований к развитию “зеленой” и возобновляемой экономики, пользователи уделяют все больше внимания таким аспектам, как сопротивление старению и поверхностное обесцвечивание шин. Таким образом, имеется насущная необходимость создания замедлителя старения с более длительным эффектом замедления старения и сопротивления обесцвечиванию, чем у существующих замедлителей старения.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Для устранения упомянутых выше проблем предшествующего уровня техники, настоящим изобретением предоставлен ряд соединений, обеспечивающих функции замедления старения и сопротивления обесцвечиванию, а также способ их получения. Соединение согласно настоящему изобретению обеспечивает более длительное сопротивление старению и сопротивление обесцвечиванию, может быть применено в качестве замедлителя старения для резиновых изделий, в частности, резиновых шин, и может предотвращать старение и разрушение резиновых изделий или резиновых шин в результате воздействия света, тепла, кислорода, усталостных напряжений и т.д., которые воздействуют на изделия в процессе их эксплуатации.

В частности, настоящее изобретение относится к соединению, представленному следующей формулой (I):



где:

R представляет собой C3-C16 алкил, C3-C16 алкил, замещенный C3-C10 циклоалкилом, C3-C10 циклоалкил или C3-C10 циклоалкил, замещенный C3-C16 алкилом;

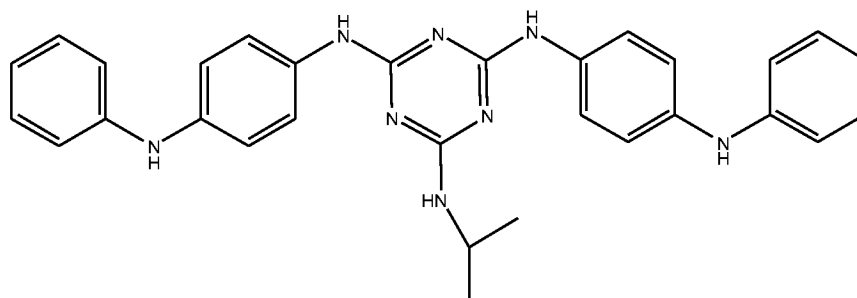
R₁ и R₂ одинаковы или различны, и каждый из них независимо выбран из C3-C10 алкила, C3-C10 циклоалкила или C6-C14 арила, замещенного C3-C10 алкилом, C3-C10 циклоалкила, C3-C10 алкила, замещенного C3-C10 циклоалкилом, C6-C14 арила и C3-C10 алкила, замещенного C6-C14 арилом.

В одном или более воплощениях настоящего изобретения R представляет собой C3-C10 алкил или C3-C10 циклоалкил, предпочтительно C3-C10 разветвленный алкил или C3-C10 циклоалкил, более предпочтительно изопропильную, трет-бутильную, трет-октильную или циклогексильную группу.

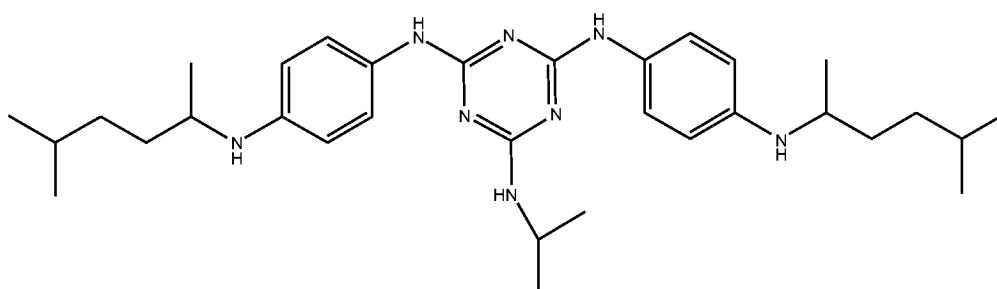
В одном или более воплощениях настоящего изобретения R₁ и R₂ одинаковы или различны, и каждый из них независимо представляет собой C3-C10 алкил или фенил, предпочтительно каждый из них независимо представляет собой C3-C10 разветвленный

алкил или фенил, более предпочтительно каждый из них независимо представляет собой изопропил, 1,4-диметилпентил или фенил.

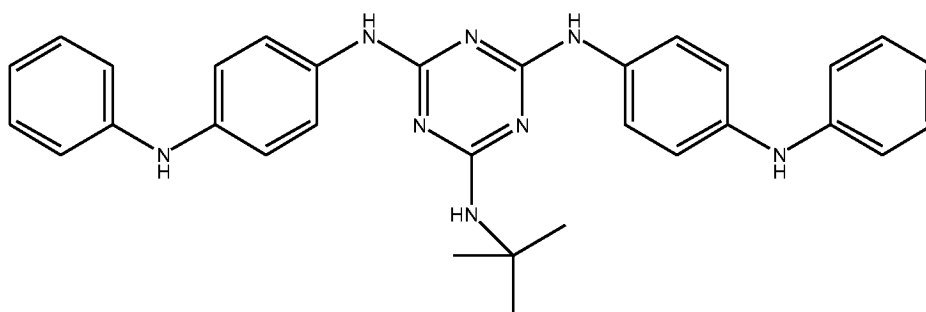
В одном или более воплощениях настоящего изобретения соединение выбрано из:



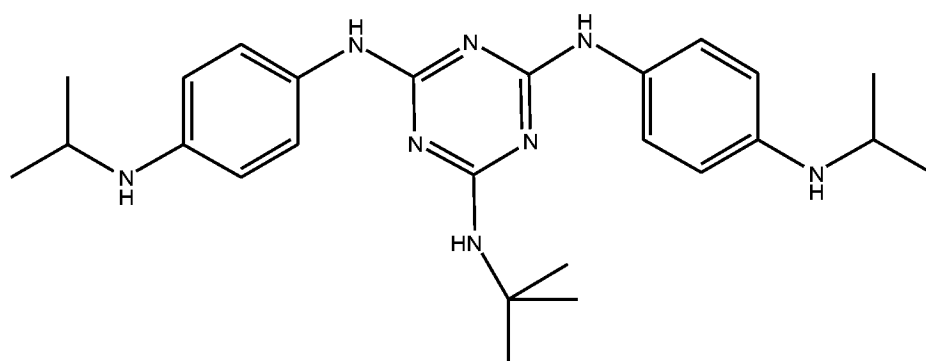
(I-1),



(I-2),

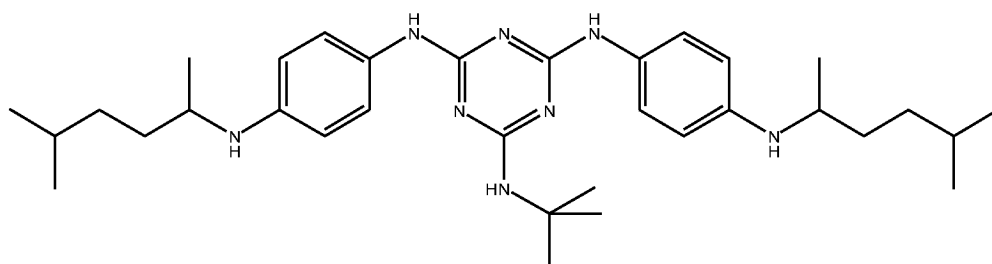


(I-3),

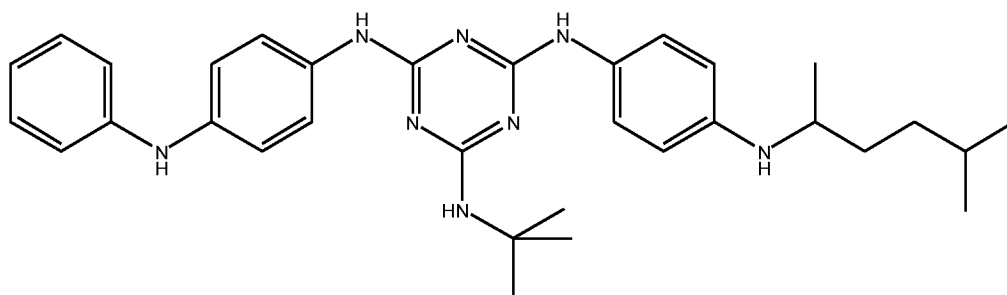


(I-4),

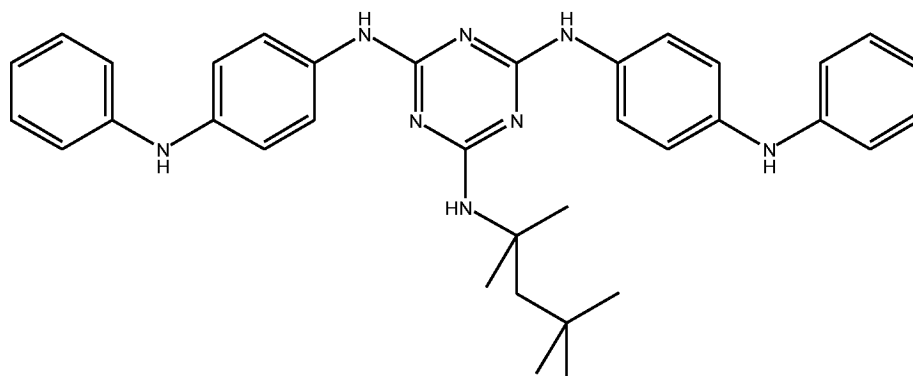
4



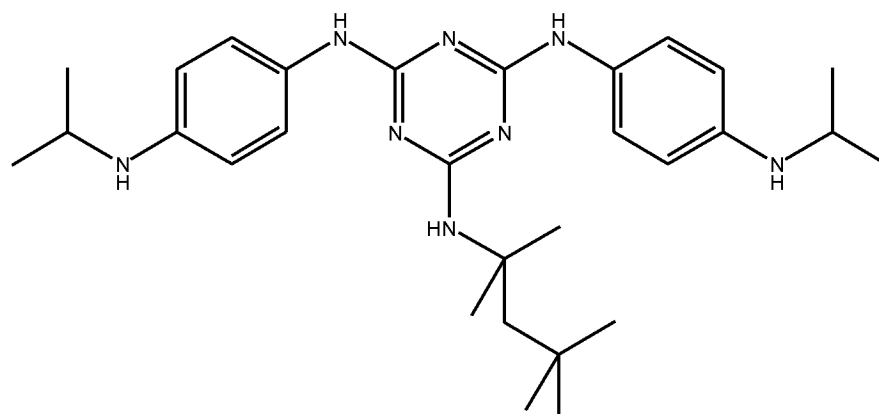
(I-5),



(I-6),

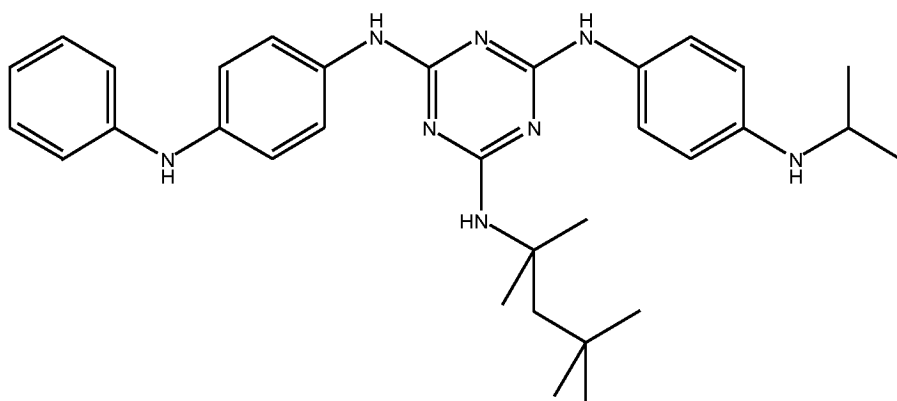


(I-7),

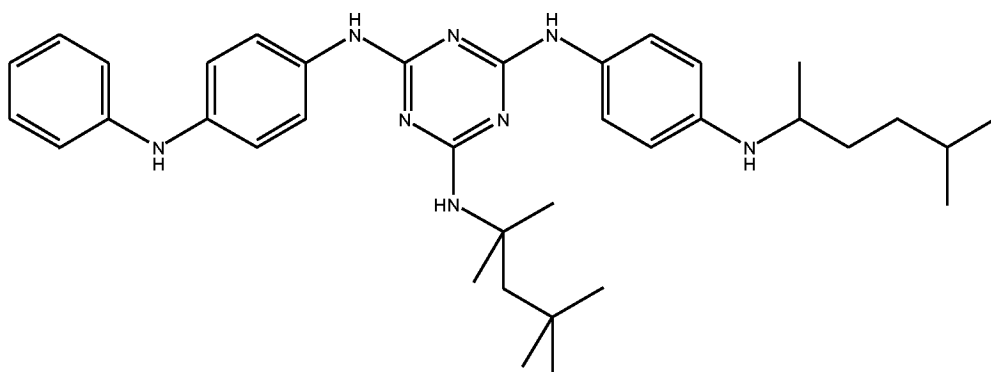


(I-8),

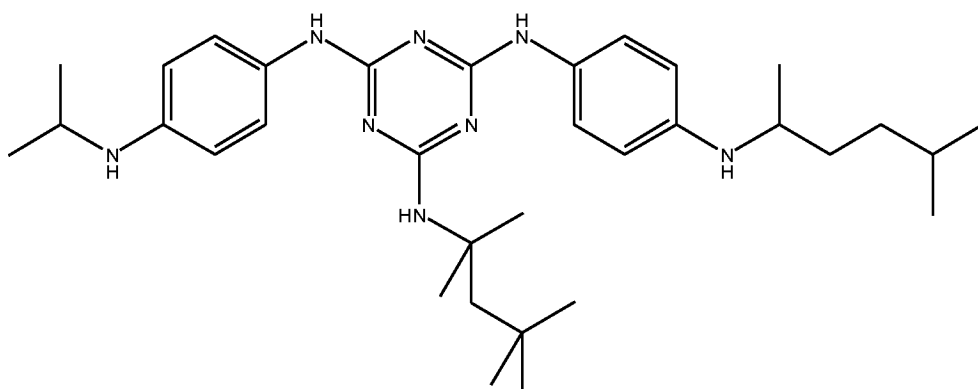
5



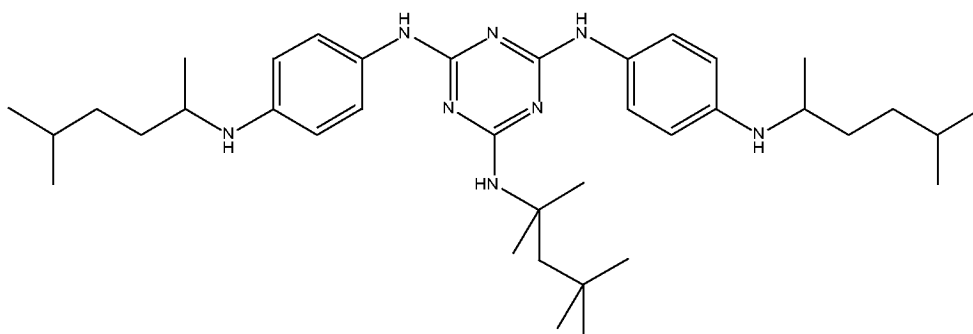
(I-9),



(I-10),

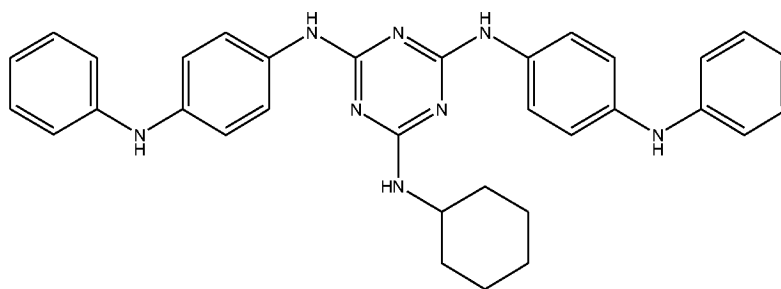


(I-11),



(I-12)

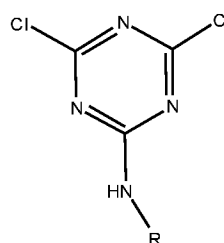
и



(I-13).

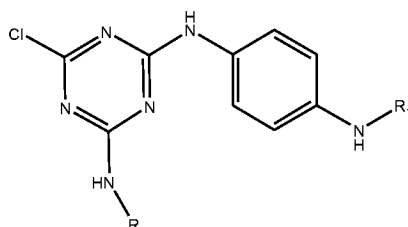
Настоящее изобретение также относится к способу получения соединения согласно любому из воплощений настоящего изобретения, где способ включает:

(1) введение цианурхлорида в реакцию с NH_2R с получением промежуточного соединения А, представленного следующей формулой:



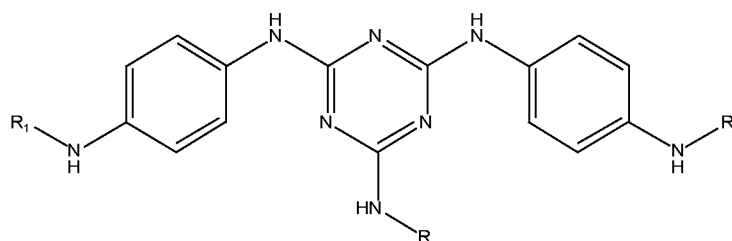
(A) ;

(2) введение промежуточного соединения А в реакцию с N- R_1 -пара-фенилендиамином с получением промежуточного соединения В, представленного следующей формулой:



(B) ;

(3) введение промежуточного соединения В в реакцию с N- R_2 -пара-фенилендиамином с получением соединения, имеющего формулу (I):



(I) ;

где R, R_1 и R_2 в соединениях, имеющих формулу А, формулу В и формулу (I), имеют значения, указанные в любом из воплощений настоящего изобретения.

В одном или более воплощениях настоящего изобретения в реакцию этапа (1) добавляют твердый щелочной порошок, и температура реакции составляет от 0 до 35°C.

В одном или более воплощениях настоящего изобретения в реакцию этапа (2) добавляют щелочную жидкость, и температура реакции составляет от 50 до 100°C.

В одном или более воплощениях настоящего изобретения температура реакции этапа (3) составляет от 80 до 180°C.

В одном или более воплощениях настоящего изобретения R_1 и R_2 одинаковы, и этап (2) и этап (3) объединены в этап (2'), который включает введение промежуточного соединения А в реакцию с N- R_1 -пара-фенилендиамином с получением соединения, имеющего формулу (I).

В одном или более воплощениях настоящего изобретения в реакцию этапа (2') добавляют раствор щелочи, и реакцию сначала проводят при температуре от 50 до 100°C, а затем проводят при температуре от 80 до 180°C.

Настоящее изобретение также относится к резиновой композиции, включающей соединение согласно любому из воплощений настоящего изобретения.

Настоящее изобретение также относится к резиновому изделию, которое получают с применением резиновой композиции согласно любому из воплощений настоящего изобретения в качестве резинового компонента; предпочтительно, резиновое изделие представляет собой шину.

Настоящее изобретение также относится к применению соединения согласно любому из воплощений настоящего изобретения для повышения способности замедления старения и/или сопротивления обесцвечиванию резины или резинового изделия; предпочтительно, резиновое изделие представляет собой шину.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

Для лучшего понимания специалистами в данной области техники характеристик и полезных эффектов настоящего изобретения ниже представлено только общее описание и определения терминов и выражений, употребляемых в настоящем описании и формуле изобретения. Если не указано иное, все употребляемые в настоящем описании технические и научные термины имеют свое обычное значение, известное специалистам в области техники, к которой относится настоящее изобретение. В случае конфликта приоритет имеет определение, приведенное в настоящем описании.

Какая-либо теория или механизм, описанные и рассмотренные в настоящем описании, независимо от их корректности, никоим образом не должны ограничивать

объем настоящего изобретения, то есть настоящее изобретение может быть воплощено без ограничений, накладываемых какой-либо конкретной теорией или механизмом.

Все параметры, указанные в настоящем описании в виде числового диапазона или процентного диапазона, такие как числовое значение, количество, содержание и концентрация, приведены лишь для краткости и удобства. Соответственно, упоминание числового диапазона или процентного диапазона должно рассматриваться как включающее и цитирующее все возможные поддиапазоны и индивидуальные величины (включая целые числа и дроби), содержащиеся в этом диапазоне.

Для более краткого изложения в каждом воплощении описаны не все возможные комбинации различных технических признаков или воплощений. Таким образом, при условии, что технические признаки в комбинации не являются взаимоисключающими, различные технические признаки в различных воплощениях или примерах могут быть скомбинированы произвольным образом, и все возможные комбинации должны быть включены в объем настоящего изобретения.

В настоящем описании алкилом называется неразветвленная (с прямой цепью) или разветвленная одновалентная насыщенная углеводородная группа, обычно содержащая от 1 до 16 атомов углерода (C1-C16 алкил), предпочтительно содержащая от 3 до 16 атомов углерода (C3-C16 алкил). Примеры алкильных групп включают, без ограничений: метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, 1,4-диметилпентил и трет-октил. В настоящем описании алкильная группа может быть необязательно замещена арилом или циклоалкилом, и обычно количество заместителей равно единице. Примеры замещенных алкильных групп включают, без ограничений: циклогексилметил, бензил и фенэтил.

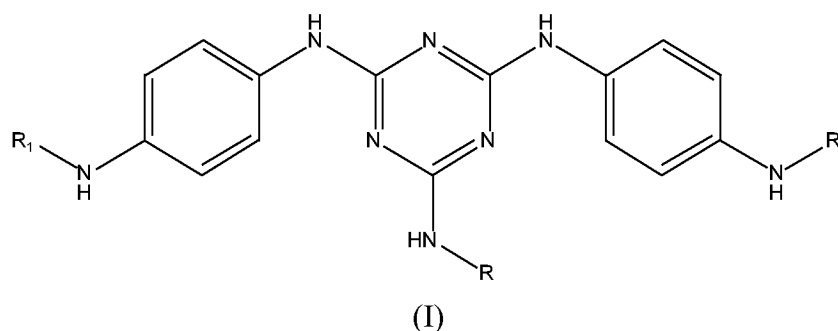
В настоящем описании алкиленом называется неразветвленная или разветвленная двухвалентная насыщенная углеводородная группа, обычно содержащая от 1 до 16 атомов углерода (C1-C16 алкилен), предпочтительно содержащая от 3 до 16 атомов углерода (C3-C16 алкилен). Примеры алкиленовых групп включают, без ограничений: метилен, этилен и 1,3-пропилен.

В настоящем описании циклоалкилом называется одновалентный насыщенный углеводородный цикл (кольцо), содержащий от 3 до 10 атомов углерода, предпочтительно содержащий от 3 до 8 атомов углерода. Примеры циклоалкильных групп включают, без ограничений: циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил и адамантил. В настоящем описании циклоалкил может быть необязательно замещен алкилом. Количество заместителей может быть равно одному или двум. Примером замещенного циклоалкила является, без ограничений, метилциклогексил.

В настоящем описании циклоалкиленом называется двухвалентный насыщенный углеводородный цикл, содержащий от 3 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 3 до 8 атомов углерода. Примеры циклоалкиленов включают, без ограничений, 1,2-циклопентандиил и 1,2-циклогександиил.

В настоящем описании арильной группой называется одновалентная группа, остающаяся после отщепления одного атома водорода от углерода ароматического ядра молекулы ароматического углеводорода. Количество атомов углерода в цикле арильной группы обычно составляет от 6 до 14. Примеры арильных групп включают фенил и нафтил. Арильные группы могут быть необязательно замещены алкильными, циклоалкильными и/или арильными группами. Количество заместителей обычно равно одному или двум. Примеры замещенных арильных групп включают, без ограничений: 2-метилфенил, 4-циклогексилфенил, 4-(2-метилциклогексил)фенил и 4-бифенил.

Согласно настоящему изобретению, было обнаружено, что соединение, имеющее структуру, представленную формулой (I), может обеспечивать улучшенную устойчивость к атмосферному воздействию, долговечность и сопротивление обесцвечиванию по сравнению с традиционными замедлителями старения; конкретно, соединение имеет следующую структуру:



где R представляет собой C3-C16 алкил, C3-C16 алкил, замещенный C3-C10 циклоалкилом, C3-C10 циклоалкил или C3-C10 циклоалкил, замещенный C3-C16 алкилом;

R₁ и R₂ одинаковы или различны, и каждый из них независимо выбран из C3-C10 алкила, C3-C10 алкила, замещенного C6-C14 арилом или C3-C10 циклоалкилом, C3-C10 циклоалкила, C3-C10 циклоалкила, замещенного C3-C10 алкилом, C6-C14 арила и C6-C14 арила, замещенного C3-C10 алкилом.

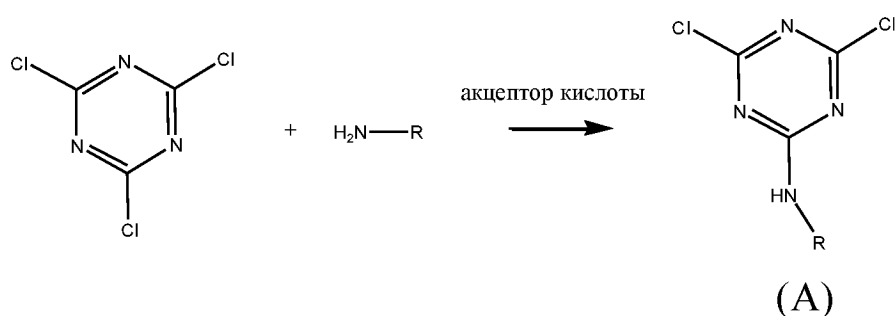
Предпочтительно R представляет собой C3-C10 алкил или C3-C10 циклоалкил. В некоторых воплощениях R представляет собой C3-C10 алкильную группу, предпочтительно C3-C10 разветвленную алкильную группу, или C3-C10 циклоалкильную группу, такую как изопропил, трет-бутил, трет-октил или циклогексил.

Предпочтительно каждый из R_1 и R_2 независимо представляет собой C3-C10 алкил или фенил. В одном из предпочтительных воплощений каждый из R_1 и R_2 независимо представляет собой C3-C10 разветвленный алкил или фенил. В некоторых воплощениях каждый из R_1 и R_2 независимо представляет собой изопропил, 1,4-диметилпентил или фенил.

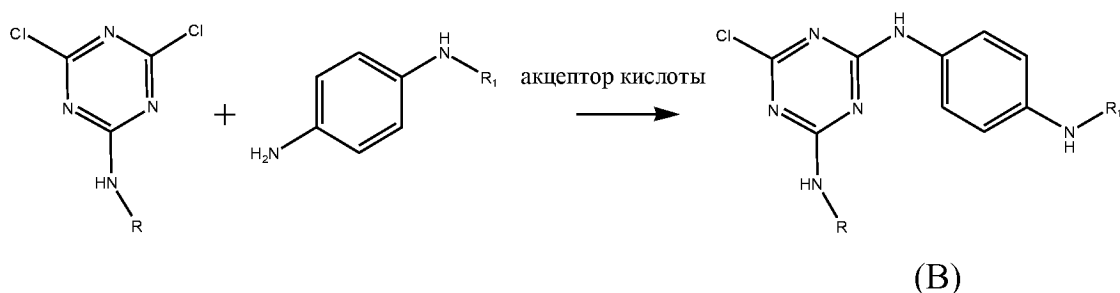
В некоторых воплощениях настоящего изобретения R представляет собой трет-бутил или трет-октил, а каждый из R_1 и R_2 независимо представляет собой 1,4-диметилпентил или фенил.

Соединение по настоящему изобретению, имеющее структуру, представленную формулой (I), может быть получено в три этапа.

На первом этапе, применяя в качестве исходных реагентов цианурхлорид (TCT) и NH_2R , получают промежуточное соединение A, в котором R представляет собой C3-C16 алкил, C3-C16 алкил, замещенный C3-C10 циклоалкилом, C3-C10 циклоалкил или C3-C10 циклоалкил, замещенный C3-C16 алкилом:

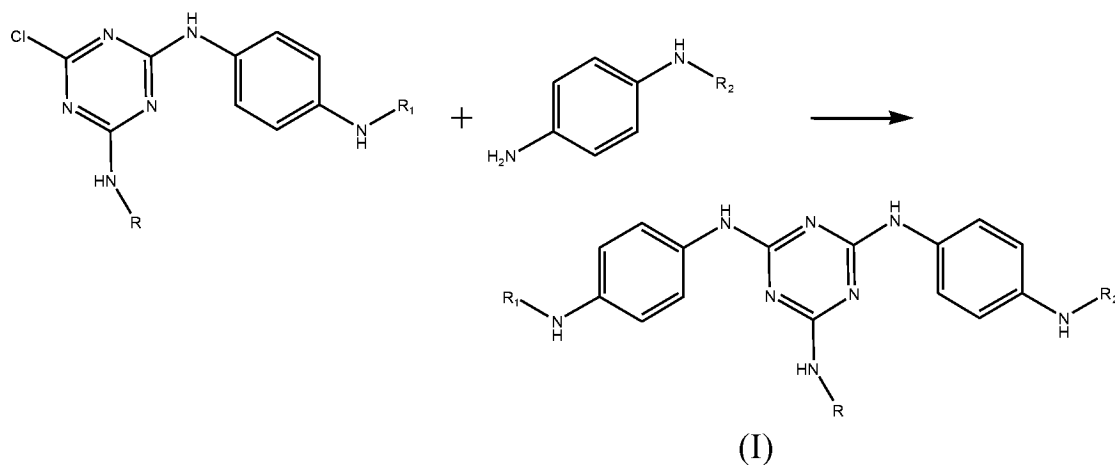


На втором этапе промежуточное соединение A вводят в реакцию с N- R_1 -пара-фенилендиамином, получая промежуточное соединение B, в котором R_1 представляет собой C3-C10 алкил, C3-C10 алкил, замещенный C6-C14 арилом или C3-C10 циклоалкилом, C3-C10 циклоалкил, C3-C10 циклоалкил, замещенный C3-C10 алкилом, C6-C14 арил или C6-C14 арил, замещенный C3-C10 алкилом:



На третьем этапе промежуточное соединение B вновь вводят в реакцию с N- R_2 -пара-фенилендиамином, получая целевой продукт, т.е. соединение, имеющее формулу (I),

в котором R_2 представляет собой C3-C10 алкил, C3-C10 алкил, замещенный C6-C14 арилом или C3-C10 циклоалкилом, C3-C10 циклоалкил, C3-C10 циклоалкил, замещенный C3-C10 алкилом, C6-C14 арил или C6-C14 арил, замещенный C3-C10 алкилом:



где предпочтительные R , R_1 и R_2 в промежуточном соединении А, промежуточном соединении В и соединении, имеющем формулу (I), могут представлять собой группы, описанные в любом из воплощений настоящего изобретения.

На первом этапе для повышения степени превращения цианурхлорида может быть применен избыток NH_2R . В общем, избыток NH_2R относительно цианурхлорида может составлять 10% или менее. В некоторых воплощениях настоящего изобретения избыток NH_2R меньше или равен 8% или меньше или равен 5%. Если не указано иное, то в настоящем описании избыток некоторого вещества означает, что добавляемое количество вещества превышает добавляемое количество цианурхлорида. В настоящем описании выраженное в процентах значение избытка рассчитывают, исходя из количества вещества. Например, если применяют 1 моль цианурхлорида, то избыток NH_2R , который меньше или равен 10%, означает, что может быть применено от 1 моль до 1,1 моль NH_2R .

В реакции первого этапа в качестве акцептора кислоты (вещества, связывающего кислоту) для нейтрализации HCl , образующейся во время реакции, обычно применяют твердый щелочной порошок. Выбор твердого щелочного порошка, подходящего для применения в настоящем изобретении, не имеет особых ограничений, например, он может представлять собой одно или более из следующих веществ: карбонат натрия, карбонат магния, карбонат кальция, оксид кальция, оксид магния, гидроксид магния и т.д. Обычно для более полной нейтрализации HCl в реакцию первого этапа может быть добавлен избыток твердого порошка основания. Выбор величины избытка твердого порошка основания относительно цианурхлорида не имеет особых ограничений, например, величина избытка может быть меньше или равна 80%.

Температуру реакции на первом этапе обычно регулируют в диапазоне от 0 до 35°C. Реакцию первого этапа обычно проводят в неполярном растворителе, таком как толуол, ксилол, триметилбензол, хлорбензол, метилциклогексан, дихлорбензол, трихлорбензол, диметилциклогексан, триметилбензол и т.д. Продолжительность реакции первого этапа может быть определена отслеживанием протекания реакции. В настоящем описании способ отслеживания протекания реакции может представлять собой способ, известный в данной области техники, например, определение того, полностью ли прореагировал цианурхлорид, посредством газовой хроматографии (ГХ) или высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). По завершении реакции твердое вещество отфильтровывают, получая раствор промежуточного соединения А.

При выполнении второго этапа для повышения степени превращения промежуточного соединения А может быть применен избыток N-R₁-пара-фенилендиамина. Избыток N-R₁-пара-фенилендиамина относительно цианурхлорида обычно может быть меньше или равен 20%. В некоторых воплощениях настоящего изобретения избыток N-R₁-пара-фенилендиамина меньше или равен 10%.

В реакции второго этапа в качестве акцептора кислоты обычно применяют щелочную жидкость. При выполнении второго этапа обычно добавляют избыточное количество щелочной жидкости; например, щелочь в щелочной жидкости может быть в избытке, составляющем 20% или менее или 10% или менее, относительно цианурхлорида. Выбор щелочной жидкости, подходящей для применения в настоящем изобретении, не имеет особых ограничений, например, она может представлять собой одно или более из следующих веществ: раствор гидроксида натрия, раствор гидроксида калия, триэтиламин, триизопропиламин, N-изопропилдиэтиламин, N,N-диизопропилэтиламин и т.д. Согласно настоящему изобретению, если щелочная жидкость представляет собой водный раствор неорганической щелочи (такой как раствор гидроксида натрия, раствор гидроксида калия), то выбор концентрации щелочи не имеет особых ограничений, и обычно она составляет от 10% масс. до 50% масс., например, она может составлять 25% масс.

Температуру реакции второго этапа обычно регулируют в диапазоне от 50 до 100°C. Реакцию второго этапа обычно проводят в неполярном растворителе, таком как толуол, ксилол, триметилбензол, хлорбензол, метилциклогексан, дихлорбензол, трихлорбензол, диметилциклогексан, триметилциклогексан и т.д. Продолжительность реакции второго этапа может быть определена отслеживанием протекания реакции, например, способами ГХ или ВЭЖХ, с помощью которых определяют постепенное убывание содержания N-R₁-пара-фенилендиамина. По завершении реакции, с помощью

очистки (например, отстаивания, удаления водной фазы или промывки водой) получают раствор промежуточного соединения В.

При выполнении третьего этапа для повышения степени превращения промежуточного соединения В может быть применен избыток N-R₂-пара-фенилендиамина. Избыток N-R₂-пара-фенилендиамина обычно может быть меньше или равен 20% относительно цианурхлорида. В некоторых воплощениях настоящего изобретения избыток N-R₂-пара-фенилендиамина меньше или равен 10%.

Температуру реакции третьего этапа обычно регулируют в диапазоне от 80 до 180°C. Реакцию третьего этапа обычно проводят в неполярном растворителе, таком как толуол, ксилол, триметилбензол, хлорбензол, метилциклогексан, дихлорбензол, трихлорбензол, диметилциклогексан, триметилциклогексан и т.д. Продолжительность реакции третьего этапа может быть определена отслеживанием протекания реакции, например, способами ГХ или ВЭЖХ, с помощью которых определяют постепенное убывание содержания N-R₂-пара-фенилендиамина. По завершении реакции, для нейтрализации и удаления HCl добавляют щелочную жидкость (такую как раствор гидроксида натрия, раствор гидроксида калия и т.д.). После нейтрализации и проведения очистки (например, удаления водной фазы, промывки органической фазы водой, отгонки растворителя из органического вещества с образованием неочищенного продукта, перекристаллизации и очистки неочищенного продукта и сушки) получают соединение, имеющее формулу (I).

Если R₁ и R₂ в соединении, имеющем формулу (I), одинаковы, то второй этап и третий этап описанного выше способа получения могут быть объединены в один этап, то есть соединение, имеющее формулу (I), получают посредством реакции промежуточного соединения А с N-R₁-пара-фенилендиамин.

В том воплощении, в котором второй этап и третий этап объединены в один этап (далее называемый объединенной реакцией), количество N-R₁-пара-фенилендиамина, добавляемого в объединенную реакцию обычно представляет собой сумму количеств N-R₁-пара-фенилендиамина, добавляемых в вышеуказанные реакции второго этапа и третьего этапа. Объединенную реакцию обычно проводят в режиме поэтапного регулирования температуры, то есть сначала реакцию проводят при температуре от 50 до 100°C, а затем – при температуре от 80 до 180°C. Момент изменения температуры реакции может быть определен посредством отслеживания протекания реакции; например, когда содержание N-R₁-пара-фенилендиамина, определяемое способом ГХ или ВЭЖХ, достигает половины от добавленного количества, температуру поднимают от диапазона от 50 до 100°C до диапазона от 80 до 180°C. Объединенную реакцию обычно

проводят в неполярном растворителе, таком как толуол, ксилол, триметилбензол, хлорбензол, метилциклогексан, дихлорбензол, трихлорбензол, диметилциклогексан, триметилциклогексан и т.д. Общая продолжительность объединенной реакции может быть определена отслеживанием протекания реакции, например, способами ГХ или ВЭЖХ, с помощью которых определяют постепенное убывание содержания N-R₁-парафенилендиамина. В объединенной реакции в качестве акцептора кислоты обычно применяют щелочную жидкость (такую как одно или более из следующих веществ: раствор гидроксида натрия, раствор гидроксида калия, триэтиламин, триизопропиламин, N-изопропилдиэтиламин, N,N-диизопропилэтиламин и т.д.). По завершении реакции, для нейтрализации и удаления HCl может быть добавлена щелочная жидкость, и после очистки (например, удаления водной фазы, промывки органической фазы водой, отгонки растворителя из органического вещества с получением неочищенного продукта, перекристаллизации и очистки неочищенного продукта и сушки) получают соединение, имеющее формулу (I).

Соединения по настоящему изобретению могут обеспечивать повышенное сопротивление старению и сопротивление обесцвечиванию резиновых композиций. Соответственно, настоящее изобретение также относится к резиновой композиции, включающей одно или более соединений, имеющих формулу I, описанных в настоящем описании. Обычно резиновая композиция также включает диеновый эластомер, армирующий наполнитель и сшивающий агент (вещество, участвующее в образовании поперечных связей).

Диеновым эластомером называется эластомер, мономеры которого включают диен (такой как бутадиен и изопрен). Диеновые эластомеры, подходящие для настоящего изобретения, известны в данной области техники, и их примеры включают, без ограничений, одно или более веществ, выбранных из натурального каучука (НК), бутадиенового каучука (БК), изопренового каучука, стирол-бутадиенового каучука (СБК), хлоропренового каучука (ХК), нитрил-бутадиенового каучука (НБК), сополимера изопрен/бутадиен, сополимера изопрен/стирол и сополимера изопрен/бутадиен/стирол. В некоторых воплощениях в резиновой композиции по настоящему изобретению диеновый эластомер состоит из натурального каучука (такого как SCR5) и бутадиенового каучука (такого как BR9000), и массовое отношение количества натурального каучука к количеству бутадиенового каучука может составлять от 1:9 до 9:1, от 2:8 до 8:2, от 3:7 до 7:3, от 4:6 до 6:4, от 4,5:5,5 до 5,5:4,5 или 1:1.

Обычно на 100 масс. частей диенового эластомера в резиновой композиции количество соединения, имеющего формулу I, составляет от 0,1 до 5 масс. частей, например, от 1 до 5 масс. частей, от 1,5 до 3,5 масс. частей или от 2 до 3 масс. частей.

Резиновая композиция также может включать другие традиционно применяемые компоненты, примеры которых включают, без ограничений, армирующие наполнители, технологические добавки, сшивающие агенты, промоторы и т.д. Количества армирующих наполнителей, технологических добавок, сшивающих агентов и промоторов могут соответствовать количествам, традиционно применяемым в данной области техники.

Армирующие наполнители могут представлять собой углеродную сажу, оксид титана, оксид магния, карбонат кальция, карбонат магния, гидроксид алюминия, гидроксид магния, глину, тальк и т.д. Обычно армирующие наполнители применяют в количестве, составляющем от 40 до 60 масс. частей на 100 масс. частей диенового эластомера.

Технологические добавки могут включать размягчители, применяемые для улучшения пригодности к обработке и других свойств. Размягчители могут включать нефтяные размягчители, такие как ароматическое масло, технологическое масло, смазочное масло, парафин, жидкий парафин, нефтяной битум, вазелин и т.д., и/или размягчители на основе жирных масел, такие как касторовое масло, льняное масло, рапсовое масло, кокосовое масло, воск (например, пчелиный воск, карнаубский воск и ланолин), талловое масло, линолевую кислоту, пальмитиновую кислоту, стеариновую кислоту, лауриновую кислоту и т.д. Технологические добавки также могут включать активаторы, такие как оксид цинка, которые могут повышать скорость вулканизации и повышать теплопроводность, износостойкость и сопротивление разрыву резины. Обычно на 100 масс. частей диенового эластомера применяют от 5 до 20 масс. частей технологических добавок, например, применяют от 2 до 8 масс. частей ароматического масла, от 2 до 8 масс. частей оксида цинка и от 1 до 4 масс. частей стеариновой кислоты.

Сшивающим агентом может быть сера. Обычно сшивающие агенты применяют в количестве, составляющем от 1 до 3 масс. частей на 100 масс. частей диенового эластомера.

Промоторы обычно представляют собой ускорители вулканизации, которые могут быть выбраны из по меньшей мере одного из следующих ускорителей вулканизации: сульфонамида, тиазола, тиурама (тетраметилтиурамдисульфида), тиомочевины, гуанидина, дитиокарбамата, альдимины, альдегид-аммиака, имидазолина и ксантановой кислоты. Например, промотор может представлять собой N-трет-бутилбензотиазол-2-

сульфенамид (NS). Обычно промоторы применяют в количестве, составляющем от 0,5 до 1,5 масс. части на 100 масс. частей диенового эластомера.

Кроме того, при необходимости в резиновую композицию по настоящему изобретению может быть добавлен пластификатор, примеры которого включают, без ограничений: диметилфталат (ДМФ), диэтилфталат (ДЭФ), дибутилфталат (ДБФ), дигептилфталат (ДГФ), диоктилфталат (ДОФ), диизононилфталат (ДИНФ), диизодецилфталат (ДИДФ), бутилбензилфталат (ББФ), дилаурилфталат (DWP), дициклогексилфталат (DCHP) и т.д. Пластификатор может быть добавлен в традиционном количестве, величина которого известна в данной области техники.

Резиновое изделие по настоящему изобретению может быть получено традиционными способами. Например, оно может быть получено способом двухстадийного смешивания следующим образом: на первой стадии для смешивания диеновых эластомеров, армирующих наполнителей, технологических добавок и замедлителей старения применяют закрытый смеситель, причем температура извлекаемой резины составляет 110°C или более; на второй стадии для смешивания резины с серой и промоторами применяют мельницу (смеситель) открытого типа (англ. open mill).

Обычно в термомеханический смеситель, такой как закрытый смеситель, сначала добавляют диеновый эластомер. После перемешивания в течение некоторого времени, добавляют армирующий наполнитель, технологическую добавку и замедлитель старения, и смесь продолжают перемешивать до гомогенного состояния. Армирующий наполнитель, технологическая добавка и замедлитель старения могут быть добавлены порциями. Во время перемешивания температуру поддерживают в диапазоне от 110°C до 190°C, предпочтительно от 150°C до 160°C. Затем смесь охлаждают до температуры 100°C или ниже. К смеси добавляют сшивающий агент и промотор, и производят второе перемешивание, во время которого температуру поддерживают на уровне 110°C или менее, например, 70°C, в результате чего получают невулканизованную резину. Перед вулканизацией перемешанная резиновая композиция может быть подвергнута таблетированию (англ. tablet pressing). Невулканизованная резина по настоящему изобретению может быть вулканизована традиционным способом вулканизации, в результате чего получают вулканизованную резину. Температура вулканизации (отверждения) обычно составляет от 130°C до 200°C, например, 145°C. Продолжительность вулканизации зависит от температуры вулканизации, вулканизационной системы и кинетики вулканизации и обычно составляет от 15 минут до 60 минут, например, 30 минут.

Добавление соединения по настоящему изобретению в резиновые изделия, в частности, в резиновые шины, может придавать резиновым изделиям или резиновым шинам свойства повышенного сопротивления старению; кроме того, по сравнению с изделиями, в которые добавлены существующие замедлители старения, резиновые изделия или резиновые шины, включающие соединение по настоящему изобретению, имеют меньшую склонность к поверхностным выбросам и обесцвечиванию и имеют высокое сопротивление обесцвечиванию. Таким образом, настоящее изобретение также относится к резиновому изделию, полученному с использованием в качестве резинового компонента резиновой композиции, описанной в настоящем описании. Резиновое изделие может представлять собой шину, резиновую галошу, уплотнительную ленту, акустическую (звукопоглощающую) панель или амортизирующую прокладку. В некоторых воплощениях резиновое изделие представляет собой часть шины, такую как протектор, брекер и боковина шины. Если резиновое изделие представляет собой брекер шины, то кроме резиновой композиции по настоящему изобретению оно может дополнительно включать армирующий материал, традиционно применяемый в данной области техники. Настоящее изобретение также относится к применению резиновых композиций, описанных в настоящем описании, для повышения сопротивления старению и/или сопротивления обесцвечиванию резины или резинового изделия.

Ниже приведены конкретные примеры, иллюстрирующие настоящее изобретение. Следует понимать, что эти примеры приведены лишь для иллюстрации и не ограничивают объем настоящего изобретения. Если не указано иное, способы, реагенты и материалы, применяемые в примерах, представляют собой способы, реагенты и материалы, традиционно применяемые в данной области техники. Применяемые в примерах композиции коммерчески доступны.

ПРИМЕРЫ

Препаративный пример 1

Получение 2-изопропиламин-4,6-бис(4-анилиноанилин)-1,3,5-триазина (Соединения I-1)

(1) Синтез промежуточного соединения A1

118,1 г цианурхлорида (0,64 моль) растворяют в 360 г толуола, добавляют 74,2 г твердого порошкообразного карбоната натрия, и при энергичном перемешивании при 10°C в течение 1,5 часа добавляют по каплям 39,6 г раствора изопропиламина в толуоле (0,67 моль изопропиламина + 80 г толуола); по завершении добавления по каплям реакцию продолжают еще в течение 1,5 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда цианурхлорид больше не обнаруживается,

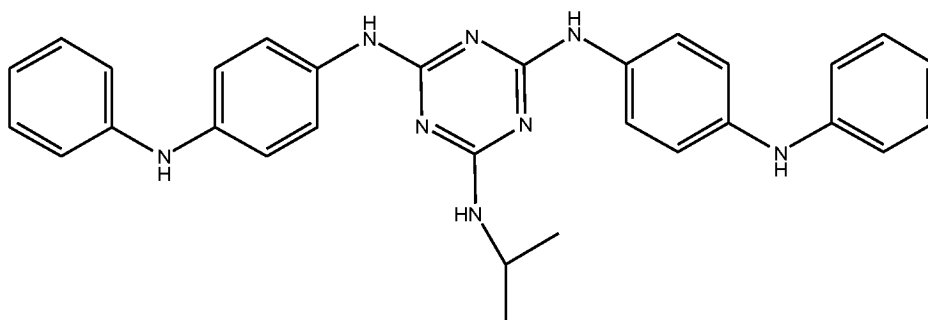
реакцию прекращают. Твердое вещество отфильтровывают, получая бесцветный и прозрачный раствор промежуточного соединения A1.

(2) Синтез промежуточного соединения B11

142,6 г N-фенил-пара-фенилендиамина (0,77 моль) растворяют в 180 г толуола, раствор нагревают до 65°C, при энергичном перемешивании добавляют по каплям полученный в этапе (1) раствор промежуточного соединения A1 в толуоле; в это же самое время добавляют по каплям в течение 1-2 часов 112,6 г раствора гидроксида натрия (25% масс.), и указанную температуру поддерживают еще в течение 1 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда содержание N-фенил-пара-фенилендиамина перестает снижаться, реакцию прекращают, и смесь оставляют отстаиваться. Водную фазу удаляют, получая раствор промежуточного соединения B11 в толуоле.

(3) Синтез соединения I-1

132,5 г N-фенил-пара-фенилендиамина (0,72 моль) добавляют в раствор промежуточного соединения B11 в толуоле, полученный в этапе (2), и смесь нагревают до 80°C для проведения реакции. Выполняют отслеживание протекания реакции способом ГХ, и когда содержание N-фенил-пара-фенилендиамина перестает снижаться, температуру понижают, и реакцию прекращают. Для нейтрализации добавляют 112,6 г раствора гидроксида натрия (25% масс.), водную фазу удаляют, органическую фазу промывают водой, и затем толуол отгоняют, получая неочищенный продукт. Затем неочищенный продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира и сушат, получая 289,2 г (выход 90%) 2-изопропиламин-4,6-бис(4-анилиноанилин)-1,3,5-триазина (соединения I-1).



(I-1)

Свойства соединения I-1: синее твердое вещество.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-D₆ (полностью дейтерированный диметилсульфоксид), δ м.д. (миллионные доли)): 8,71 (s, 2H), 7,93 (s, 2H), 7,64 (br, 4H), 7,17 (t, 4H), 6,99 (q, 8H), 6,73 (t, 2H), 6,31 (s, 1H), 3,4 (s, 1H), 1,41 (s, 6H).

Обозначения: s – синглет; br – уширенный сигнал; t – триплет; q – квадруплет.

Препаративный пример 2

Получение 2-изопропиламин-4,6-бис(4-(1,4-диметилпентиламино)анилин)-1,3,5-триазина
(Соединения I-2)

(1) Синтез промежуточного соединения A1

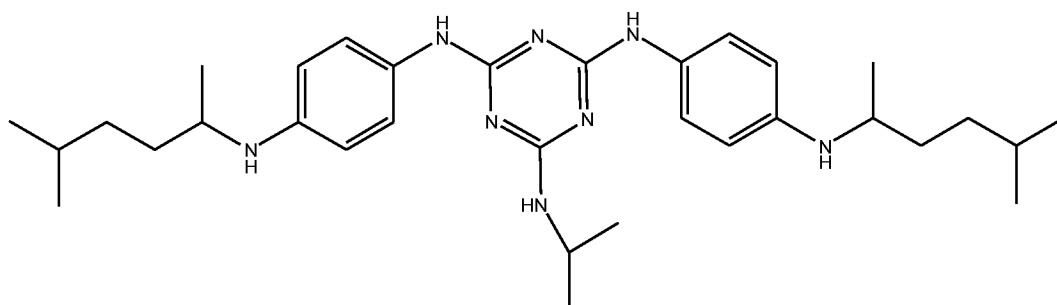
118,1 г цианурхлорида (0,64 моль) растворяют в 360 г ксилола, добавляют 71,2 г твердого мелкодисперсного порошкообразного карбоната кальция, и при энергичном перемешивании при 10°C в течение 1,5 часа добавляют по каплям 38,4 г раствора изопропиламина в ксилоле (0,65 моль изопропиламина + 80 г ксилола); по завершении добавления по каплям реакцию продолжают еще в течение 1,5 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда цианурхлорид больше не обнаруживается, реакцию прекращают. Твердое вещество отфильтровывают, получая бесцветный и прозрачный раствор промежуточного соединения A1.

(2) Синтез промежуточного соединения B12

152,4 г N-1,4-диметилпентил-пара-фенилендиамин (0,74 моль) растворяют в 180 г ксилола, раствор нагревают до 70°C, и при энергичном перемешивании добавляют по каплям полученный в этапе (1) раствор промежуточного соединения A1 в ксилоле; в это же самое время добавляют по каплям в течение 1-2 часов 157,6 г раствора гидроксида калия (25% масс.), и указанную температуру поддерживают еще в течение 1 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда содержание N-1,4-диметилпентил-пара-фенилендиамин перестает понижаться, реакцию прекращают, и смесь оставляют отстаиваться. Водную фазу удаляют, получая раствор промежуточного соединения B12 в ксилоле.

(3) Синтез соединения I-2

152,5 г N-1,4-диметилпентил-пара-фенилендиамин (0,74 моль) добавляют в полученный в этапе (2) раствор промежуточного соединения B12 в ксилоле, и смесь нагревают до 110°C для проведения реакции. Выполняют отслеживание протекания реакции способом ГХ, и когда содержание N-1,4-диметилпентил-пара-фенилендиамин перестает снижаться, температуру понижают, и реакцию прекращают. Для нейтрализации добавляют 112,6 г раствора гидроксида натрия (25% масс.), органическую фазу промывают водой, и затем ксилол отгоняют, получая неочищенный продукт. Затем неочищенный продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира и сушат, получая 283 г (выход 81%) 2-изопропиламин-4,6-бис(4-(1,4-диметилпентиламино)анилин)-1,3,5-триазина (соединения I-2).



(I-2)

Свойства соединения I-2: пурпурно-коричневое твердое вещество.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- D_6 , δ м.д.): 8,39 (s, 2H), 7,32 (d, 4H), 6,48 (d, 4H), 6,09 (s, 1H), 4,92 (t, 3H), 3,31-3,21 (m, 2H), 1,56-1,43 (m, 4H), 1,42-1,13 (m, 12H), 1,06 (d, 6H), 0,85 (q, 12H).

Обозначения: s – синглет; d – дублет; t – триплет; q – квадруплет; m – мультиплет.

Препаративный пример 3

Получение 2-трет-бутиламин-4,6-бис(4-анилиноанилин)-1,3,5-триазина (Соединения I-3)

(1) Синтез промежуточного соединения A2

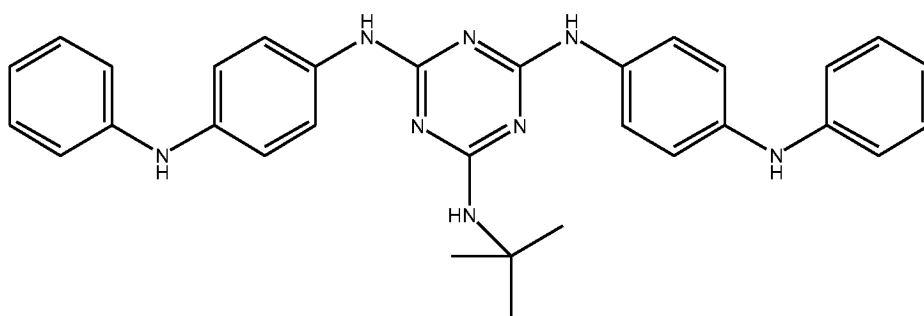
118,1 г цианурхлорида (0,64 моль) растворяют в 360 г триметилбензола, добавляют 71,2 г твердого мелкодисперсного порошкообразного карбоната магния, и при энергичном перемешивании при 15°C в течение 1,5 часа добавляют по каплям 49,1 г раствора трет-бутиламина в триметилбензоле (0,67 моль трет-бутиламина + 80 г толуола); по завершении добавления по каплям реакцию продолжают еще в течение 1,5 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда цианурхлорид больше не обнаруживается, реакцию прекращают. Твердое вещество отфильтровывают, получая бесцветный и прозрачный раствор промежуточного соединения A2.

(2) Синтез промежуточного соединения B21

131,5 г N-фенил-пара-фенилендиамин (0,71 моль) растворяют в 180 г триметилбензола, раствор нагревают до 65°C, и при энергичном перемешивании добавляют по каплям полученный в этапе (1) раствор промежуточного соединения A2 в триметилбензоле; в это же самое время добавляют по каплям в течение 1-2 часов 71,1 г триэтиламина, и указанную температуру поддерживают еще в течение 1 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда содержание N-фенил-пара-фенилендиамин перестает снижаться, реакцию прекращают. После промывки водой получают раствор промежуточного соединения B21 в триметилбензоле.

(3) Синтез соединения I-3

123,3 г N-фенил-пара-фенилендиамин (0,67 моль) добавляют в полученный в этапе (2) раствор промежуточного соединения В21 в триметилбензоле, и смесь нагревают до 105°C для проведения реакции. Выполняют отслеживание протекания реакции способом ГХ, и когда содержание N-фенил-пара-фенилендиамин перестает снижаться, температуру понижают и реакцию прекращают. Для нейтрализации добавляют 71,1 г триэтиламина, и после промывки водой отгоняют триметилбензол, получая неочищенный продукт. Затем неочищенный продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира и сушат, получая 280 г (выход 85%) 2-трет-бутиламин-4,6-бис(4-анилиноанилин)-1,3,5-триазина (соединения I-3).



(I-3)

Свойства соединения I-3: темно-синее твердое вещество.

^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$, δ м.д.): 8,71 (s, 2H), 7,93 (s, 2H), 7,64 (br, 4H), 7,17 (t, 4H), 6,99 (q, 8H), 6,73 (t, 2H), 6,31 (s, 1H), 1,41 (s, 9H).

Препаративный пример 4

Получение 2-трет-бутиламин-4,6-бис(4-изопропиламиноанилин)-1,3,5-триазина (Соединения I-4)

(1) Синтез промежуточного соединения А2

118,1 г цианурхлорида (0,64 моль) растворяют в 360 г хлорбензола, добавляют 64 г твердого порошкообразного оксида кальция, и затем при энергичном перемешивании при 15°C в течение 1,5 часа добавляют по каплям 49,1 г раствора трет-бутиламина в толуоле (0,67 моль трет-бутиламина + 80 г хлорбензола); по завершении добавления по каплям реакцию продолжают еще в течение 1,5 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда цианурхлорид больше не обнаруживается, реакцию прекращают. Твердое вещество отфильтровывают, получая бесцветный и прозрачный раствор промежуточного соединения А2.

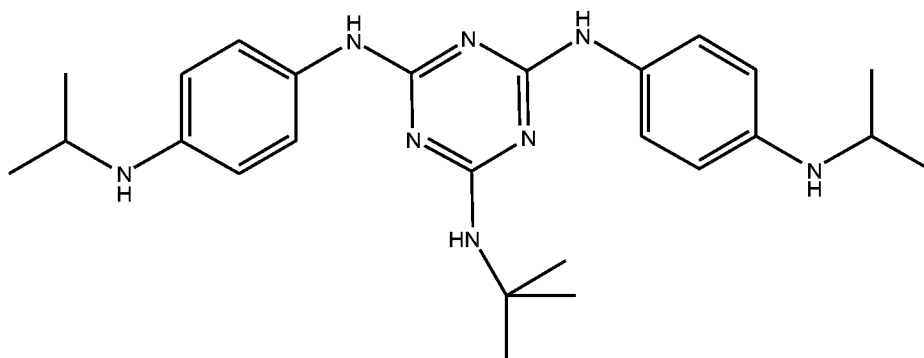
(2) Синтез промежуточного соединения В22

105 г N-изопропил-пара-фенилендиамин (0,7 моль) растворяют в 180 г хлорбензола, раствор нагревают до 60°C, и при энергичном перемешивании добавляют по

каплям полученный в этапе (1) раствор промежуточного соединения А2 в хлорбензоле; в это же самое время добавляют по каплям в течение 1-2 часов 100,5 г триизопропиламина, и указанную температуру поддерживают еще в течение 1 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда содержание N-изопропил-пара-фенилендиаминa перестает снижаться, реакцию прекращают, и смесь оставляют отстаиваться. Водную фазу удаляют, получая раствор промежуточного соединения В22 в хлорбензоле.

(3) Синтез соединения I-4

114 г N-изопропил-пара-фенилендиаминa (0,76 моль) добавляют в полученный в этапе (2) раствор промежуточного соединения В22 в хлорбензоле, и смесь нагревают до 80°C для проведения реакции. Выполняют отслеживание протекания реакции способом ГХ, и когда содержание N-изопропил-пара-фенилендиаминa перестает снижаться, температуру понижают и реакцию прекращают. Для нейтрализации добавляют 112,6 г раствора гидроксида натрия (25% масс.), органическую фазу промывают водой, и затем отгоняют хлорбензол, получая неочищенный продукт. Затем неочищенный продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира и сушат, получая 258 г (выход 90%) 2-трет-бутиламин-4,6-бис(4-изопропиламиноанилин)-1,3,5-триазина (соединения I-4).



(I-4)

Свойства соединения I-4: пурпурно-коричневое твердое вещество.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-D₆, δ м.д.): 8,29 (s, 2H), 7,33 (d, 4H), 6,44 (d, 4H), 6,02 (s, 1H), 4,92 (d, 2H), 3,4 (d, 2H), 1,42-1,13 (m, 9H), 0,85 (q, 12H).

Пример 5

2-трет-бутиламин-4,6-бис(4-(1,4-диметилпентиламино)анилин)-1,3,5-триазин
(Соединение I-5)

(1) Синтез промежуточного соединения А2

118,1 г цианурхлорида (0,64 моль) растворяют в 360 г дихлорбензола, добавляют 38,4 г твердого мелкодисперсного порошкообразного оксида магния, и затем при

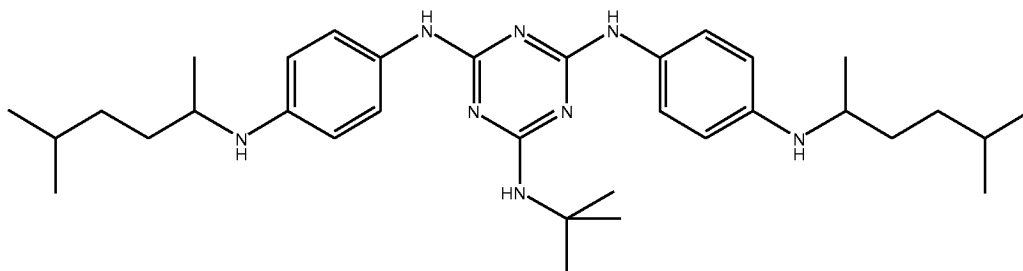
энергичном перемешивании при 20°C в течение 1,5 часа добавляют по каплям 51,3 г раствора трет-бутиламина в дихлорбензоле (0,7 моль трет-бутиламина + 80 г дихлорбензола); по завершении добавления по каплям реакцию продолжают еще в течение 1,5 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда цианурхлорид больше не обнаруживается, реакцию прекращают. Твердое вещество отфильтровывают, получая бесцветный и прозрачный раствор промежуточного соединения A2.

(2) Синтез промежуточного соединения B23

144,2 г N-1,4-диметилпентил-пара-фенилендиамин (0,7 моль) растворяют в 180 г дихлорбензола, раствор нагревают до 70°C, и при энергичном перемешивании добавляют полученный в этапе (1) раствор промежуточного соединения A2 в дихлорбензоле; в это же самое время добавляют по каплям в течение 1-2 часов 157,6 г раствора гидроксида калия (25% масс.), и указанную температуру поддерживают еще в течение 1 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда содержание N-1,4-диметилпентил-пара-фенилендиамин перестает снижаться, реакцию прекращают, и смесь оставляют отстаиваться. Водную фазу удаляют, получая раствор промежуточного соединения B23 в дихлорбензоле.

(3) Синтез соединения I-5

148,4 г N-1,4-диметилпентил-пара-фенилендиамин (0,72 моль) добавляют в полученный в этапе (2) раствор промежуточного соединения B23 в дихлорбензоле, и смесь нагревают до 150°C для проведения реакции. Выполняют отслеживание протекания реакции способом ГХ, и когда содержание N-1,4-диметилпентил-пара-фенилендиамин перестает снижаться, температуру понижают и реакцию прекращают. Для нейтрализации добавляют 112,6 г раствора гидроксида натрия (25% масс.), получая неочищенный продукт. Затем неочищенный продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира и сушат, получая 286,7 г (выход 80%) 2-трет-бутиламин-4,6-бис(4-(1,4-диметилпентиламино)анилин)-1,3,5-триазина (соединения I-5).



(I-5)

Свойства соединения I-5: темно-пурпурное твердое вещество.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- D_6 , δ м.д.): 8,29 (s, 2H), 7,33 (d, 4H), 6,44 (d, 4H), 6,02 (s, 1H), 4,92 (d, 2H), 3,31-3,21 (m, 2H), 1,56-1,43 (m, 4H), 1,42-1,13 (m, 15H), 1,06 (d, 6H), 0,85 (q, 12H).

Препаративный пример 6

2-трет-бутиламин-4-(4-анилиноанилин)-6-(4-(1,4-диметилпентиламино)анилин)-1,3,5-триазин (Соединение I-6)

(1) Синтез промежуточного соединения A2

118,1 г цианурхлорида (0,64 моль) растворяют в 360 г метилциклогексана, добавляют 71,2 г мелкодисперсного твердого порошкообразного гидроксида магния, и при энергичном перемешивании при 20°C в течение 1,5 часа добавляют по каплям 49,1 г раствора трет-бутиламина в метилциклогексане (0,67 моль трет-бутиламина + 80 г метилциклогексана); по завершении добавления по каплям реакцию продолжают еще в течение 1,5 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда цианурхлорид больше не обнаруживается, реакцию прекращают. Твердое вещество отфильтровывают, получая бесцветный и прозрачный раствор промежуточного соединения A2.

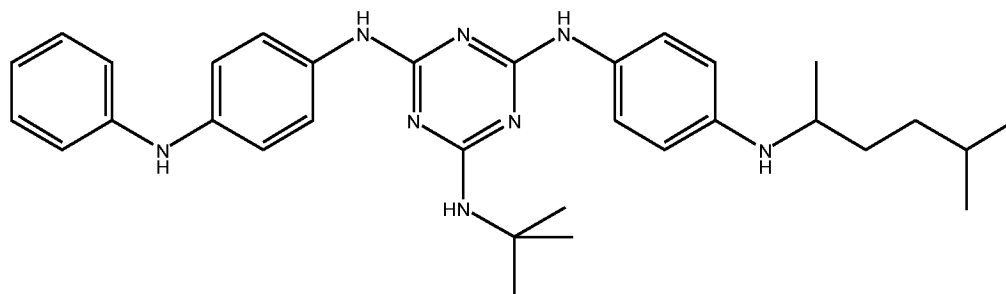
(2) Синтез промежуточного соединения B21

124,0 г N-фенил-пара-фенилендиамин (0,67 моль) растворяют в 180 г метилциклогексана, раствор нагревают до 50°C, и при энергичном перемешивании добавляют по каплям полученный в этапе (1) раствор промежуточного соединения A2 в метилциклогексане; в это же самое время добавляют по каплям в течение 1-2 часов 157,6 г раствора гидроксида калия (25% масс.), и указанную температуру поддерживают еще в течение 1 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда содержание N-фенил-пара-фенилендиамин остается неизменным, реакцию прекращают. После промывки водой получают раствор промежуточного соединения B21 в метилциклогексане.

(3) Синтез соединения I-6

131,9 г N-1,4-диметилпентил-пара-фенилендиамин (0,64 моль) добавляют в полученный в этапе (2) раствор промежуточного соединения B21 в метилциклогексане, и смесь нагревают до 160°C для проведения реакции. Выполняют отслеживание протекания реакции способом ГХ, и когда содержание N-1,4-диметилпентил-пара-фенилендиамин перестает понижаться, температуру понижают и реакцию прекращают. Для нейтрализации добавляют 112,6 г гидроксида натрия (25% масс.). После промывки водой, метилциклогексан отгоняют, получая неочищенный продукт. Затем неочищенный

продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира и сушат, получая 261,7 г (выход 76%) 2-трет-бутиламин-4-(4-анилиноанилин)-6-(4-(1,4-диметилпентиламино)анилин)-1,3,5-триазина (соединения I-6).



(I-6)

Свойства соединения I-6: темно-пурпурное твердое вещество.

^1H ЯМР (400 МГц, DMSO-D_6 , δ м.д.): 8,56 (d, 2H), 7,90 (s, 1H), 7,68 (d, 2H), 7,39 (d, 2H), 7,21 (t, 2H), 7,02 (t, 4H), 6,79 (t, 1H), 6,52 (d, 2H), 6,22 (s, 1H), 5,0 (d, 1H), 3,37 (m, 1H), 1,6-1,45 (m, 2H), 1,43 (s, 9H), 1,31-1,18 (m, 3H), 1,11 (d, 3H), 0,89 (q, 6H).

Пример 7

2-трет-октиламин-4,6-бис(4-анилиноанилин)-1,3,5-триазин (Соединение I-7)

(1) Синтез промежуточного соединения АЗ

118,1 г цианурхлорида (0,64 моль) растворяют в 360 г трихлорбензола, добавляют 71,2 г твердого порошкообразного карбоната натрия, при энергичном перемешивании при 30°C в течение 1,5 часа добавляют по каплям 86,5 г раствора трет-октиламина в трихлорбензоле (0,67 моль трет-октиламина + 80 г трихлорбензола), и по завершении добавления по каплям реакцию продолжают еще в течение 1,5 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда цианурхлорид больше не обнаруживается, реакцию прекращают. Твердое вещество отфильтровывают, получая бесцветный и прозрачный раствор промежуточного соединения АЗ.

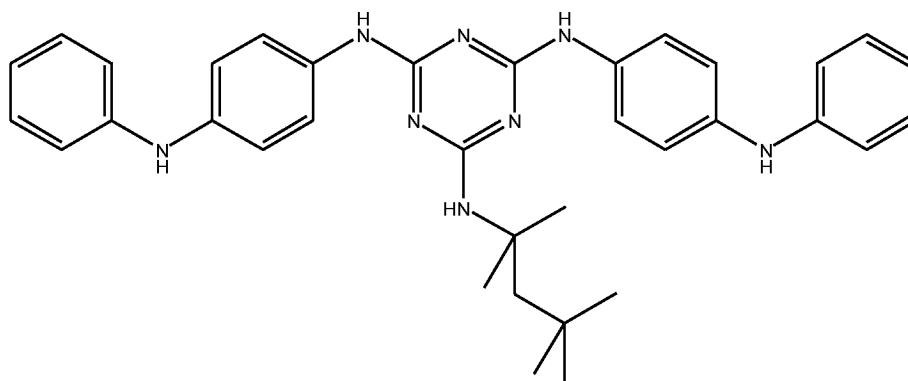
(2) Синтез промежуточного соединения ВЗ1

129,6 г N-фенил-пара-фенилендиамин (0,7 моль) растворяют в 180 г трихлорбензола, смесь нагревают до 70°C, и при энергичном перемешивании добавляют по каплям полученный в этапе (1) раствор промежуточного соединения АЗ в трихлорбензоле; в это же самое время добавляют по каплям в течение 1-2 часов 157,6 г гидроксида калия (25% масс.), и указанную температуру поддерживают еще в течение 1 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда содержание N-фенил-пара-фенилендиамин перестает снижаться, реакцию прекращают, и

смесь оставляют отстаиваться. Водную фазу удаляют, получая раствор промежуточного соединения В31 в трихлорбензоле.

(3) Синтез соединения I-7

136,2 г N-фенил-пара-фенилендиамин (0,74 моль) добавляют в полученный в этапе (2) раствор промежуточного соединения В31 в трихлорбензоле, и смесь нагревают до 105°C для проведения реакции. Выполняют отслеживание протекания реакции способом ГХ, и когда содержание N-фенил-пара-фенилендиамин перестает снижаться, температуру понижают и реакцию прекращают. Для нейтрализации добавляют 112,6 г раствора гидроксида натрия (25% масс.), водную фазу удаляют, органическую фазу отгоняют для удаления трихлорбензола, получая неочищенный продукт. Затем неочищенный продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира и сушат, получая 322,1 г (выход 88%) 2-трет-октиламин-4,6-бис(4-анилиноанилин)-1,3,5-триазина (соединения I-7).



(I-7)

Свойства соединения I-7: сине-коричневое твердое вещество.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-D₆, δ м.д.): 8,6 (d, 2H), 7,95 (s, 2H), 7,63 (s, 4H), 7,16 (t, 4H), 6,99 (q, 8H), 6,72 (t, 2H), 6,17 (br, 1H), 1,9 (s, 2H), 1,42 (s, 6H), 0,96 (s, 9H).

Пример 8

2-трет-октиламин-4,6-бис(4-изопропиламиноанилин)-1,3,5-триазин (Соединение I-8)

(1) Синтез промежуточного соединения А3

118,1 г цианурхлорида (0,64 моль) растворяют в 360 г диметилциклогексана, добавляют 71,2 г твердого мелкодисперсного порошкообразного карбоната натрия, при энергичном перемешивании при 30°C в течение 1,5 часа добавляют по каплям 86,5 г раствора трет-октиламина в диметилциклогексане (0,67 моль трет-октиламина + 80 г диметилциклогексана), и по завершении добавления по каплям реакцию проводят еще в течение 1,5 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда цианурхлорид больше не обнаруживается, реакцию прекращают. Твердое

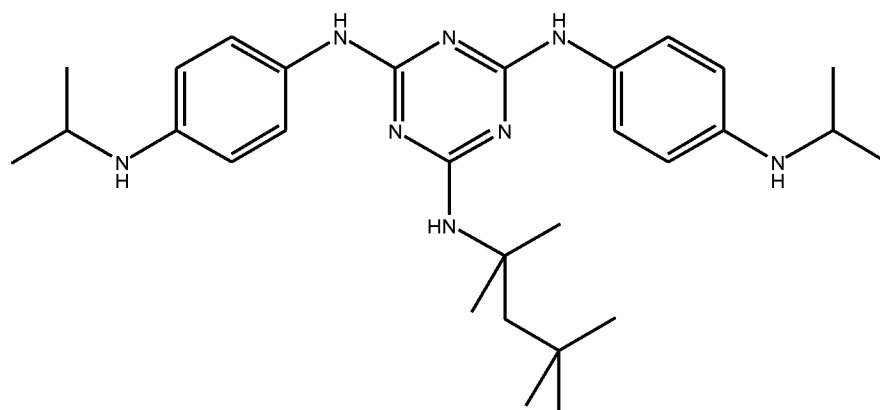
вещество отфильтровывают, получая бесцветный прозрачный раствор промежуточного соединения АЗ.

(2) Синтез промежуточного соединения В32

105 г N-изопропил-пара-фенилендиамина (0,7 моль) растворяют в 180 г диметилциклогексана, раствор нагревают до 65°C, и при энергичном перемешивании добавляют по каплям полученный в этапе (1) раствор промежуточного соединения АЗ в диметилциклогексане; в это же самое время добавляют по каплям в течение 1-2 часов 112,6 г раствора гидроксида натрия (25% масс.), и указанную температуру поддерживают еще в течение 1 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда содержание N-изопропил-пара-фенилендиамина перестает снижаться, реакцию прекращают, и смесь оставляют отстаиваться. Водную фазу удаляют, получая раствор промежуточного соединения В32 в диметилциклогексане.

(3) Синтез соединения I-8

108 г N-изопропил-пара-фенилендиамина (0,72 моль) добавляют в полученный в этапе (2) раствор промежуточного соединения В32 в диметилциклогексане, и смесь нагревают до 90°C для проведения реакции. Выполняют отслеживание протекания реакции способом ГХ, и когда содержание пропил-пара-фенилендиамина перестает снижаться, температуру понижают и реакцию прекращают. Для нейтрализации добавляют 112,6 г раствора гидроксида натрия (25% масс.), органическую фазу промывают водой, и затем диметилциклогексан отгоняют, получая неочищенный продукт. Затем неочищенный продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира и сушат, получая 293,5 г (выход 91%) 2-трет-октиламин-4,6-бис(4-изопропиламиноанилин)-1,3,5-триазина (соединения I-8).



(I-8)

Свойства соединения I-8: пурпурно-коричневое твердое вещество.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-D₆, δ м.д.): 8,29 (s, 2H), 7,33 (d, 4H), 6,44 (d, 4H), 6,02 (s, 1H), 4,92 (d, 2H), 3,4 (d, 2H), 1,9 (s, 2H), 1,42-1,13 (m, 18H), 0,96 (s, 9H).

Пример 9

2-трет-октиламин-4-(4-анилиноанилин)-6-(4-изопропиламиноанилин)-1,3,5-триазин
(Соединение I-9)

(1) Синтез промежуточного соединения АЗ

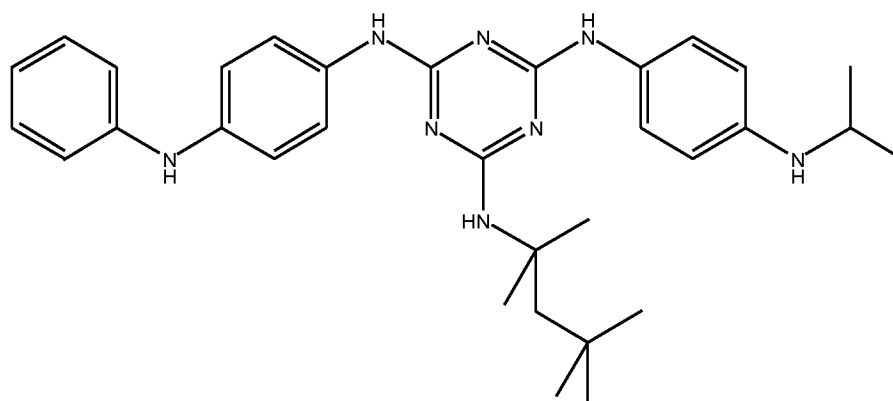
118,1 г цианурхлорида (0,64 моль) растворяют в 360 г триметилциклогексана, добавляют 71,2 г твердого порошкообразного карбоната натрия, при энергичном перемешивании при 35°C в течение 1,5 часа добавляют по каплям 86,5 г раствора трет-октиламина в триметилциклогексане (0,67 моль трет-октиламина + 80 г триметилциклогексана), и по завершении добавления по каплям реакцию продолжают еще в течение 1,5 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда цианурхлорид больше не обнаруживается, реакцию прекращают. Твердое вещество отфильтровывают, получая бесцветный и прозрачный раствор промежуточного соединения АЗ.

(2) Синтез промежуточного соединения В31

129,6 г N-фенил-пара-фенилендиамин (0,7 моль) растворяют в 180 г триметилциклогексана, раствор нагревают до 70°C, и при энергичном перемешивании добавляют по каплям полученный в этапе (1) раствор промежуточного соединения АЗ в триметилциклогексане; в это же самое время добавляют по каплям в течение 1-2 часов 157,6 г гидроксида калия (25% масс.), и указанную температуру поддерживают еще в течение 1 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда содержание N-фенил-пара-фенилендиамин перестает снижаться, реакцию прекращают, и смесь оставляют отстаиваться. Водную фазу удаляют, получая раствор промежуточного соединения В31 в триметилциклогексане.

(3) Синтез соединения I-9

105 г N-изопропил-пара-фенилендиамин (0,7 моль) добавляют в полученный в этапе (2) раствор промежуточного соединения В31 в триметилциклогексане, и смесь нагревают до 100°C для проведения реакции. Выполняют отслеживание протекания реакции способом ГХ, и когда содержание пропил-пара-фенилендиамин перестает снижаться, температуру понижают и реакцию прекращают. Для нейтрализации добавляют 112,6 г раствора гидроксида натрия (25% масс.), и после промывки водой триметилциклогексан отгоняют, получая неочищенный продукт. Затем неочищенный продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира и сушат, получая 296,7 г (выход 85%) 2-трет-октиламин-4-(4-анилиноанилин)-6-(4-изопропиламиноанилин)-1,3,5-триазина (соединения I-9).



(I-9)

Свойства соединения I-9: пурпурно-коричневое твердое вещество.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- D_6 , δ м.д.): 8,47 (q, 2H), 7,93 (s, 1H), 7,6 (s, 2H), 7,38 (s, 2H), 7,17 (t, 2H), 6,9 (t, 4H), 6,77 (t, 1H), 6,45 (d, 2H), 6,14 (d, 1H), 4,95 (d, 1H), 3,29 (m, 1H), 1,50 (m, 2H), 1,41-1,31 (m, 12H), 0,95 (s, 9H).

Пример 10

2-трет-октиламин-4-(4-анилиноанилин)-6-(4-(1,4-диметиламиламино)анилин)-1,3,5-триазин (Соединение I-10)

(1) Синтез промежуточного соединения АЗ

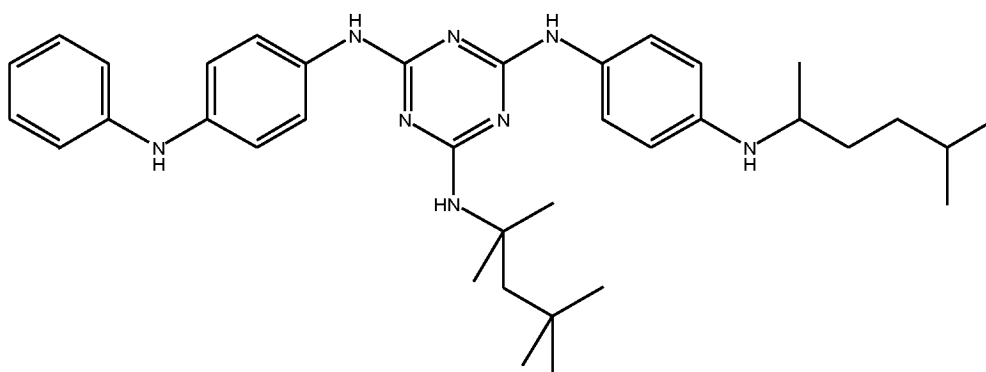
118,1 г цианурхлорида (0,64 моль) растворяют в 360 г ксилола, добавляют 71,2 г твердого порошкообразного карбоната натрия, и при энергичном перемешивании при 35°C в течение 1,5 часа добавляют по каплям 86,5 г раствора трет-октиламина в ксилоле (0,67 моль трет-октиламина + 80 г ксилола); по завершении добавления по каплям реакцию продолжают еще в течение 1,5 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда цианурхлорид больше не обнаруживается, реакцию прекращают. Твердое вещество отфильтровывают, получая бесцветный и прозрачный раствор промежуточного соединения АЗ.

(2) Синтез промежуточного соединения В31

129,6 г N-фенил-пара-фенилендиамин (0,7 моль) растворяют в 180 г ксилола, раствор нагревают до 80°C, и при энергичном перемешивании добавляют по каплям полученный в этапе (1) раствор промежуточного соединения АЗ в ксилоле; в это же самое время добавляют по каплям в течение 1-2 часов 157,6 г гидроксида калия (25% масс.), и указанную температуру поддерживают еще в течение 1 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ВЭЖХ отбирают образцы, и когда промежуточное соединение АЗ больше не обнаруживается, реакцию прекращают. После промывки водой получают раствор промежуточного соединения В31 в ксилоле.

(3) Синтез соединения I-10

131,9 г N-1,4-диметилпентил-пара-фенилендиамина (0,64 моль) добавляют в полученный в этапе (2) раствор промежуточного соединения В31 в ксилоле, и смесь нагревают до 110°C для проведения реакции. Выполняют отслеживание протекания реакции способом ГХ, и когда содержание N-1,4-диметилпентил-пара-фенилендиамина перестает снижаться, температуру понижают и реакцию прекращают. Для нейтрализации добавляют 112,6 г раствора гидроксида натрия (25% масс.). После промывки водой ксилол отгоняют, получая неочищенный продукт. Затем неочищенный продукт перекристаллизовывают из петroleйного эфира и сушат, получая 288,9 г (выход 76%) 2-трет-октиламин-4-(4-анилиноанилин)-6-(4-(1,4-диметилпентиламино)анилин)-1,3,5-триазина (соединения I-10).



(I-10)

Свойства соединения I-10: темно-пурпурное твердое вещество.

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

Пример 11

2-трет-октиламин-4-(4-изопропиламиноанилин)-6-(4-(1,4-диметилпентиламино)анилин)-1,3,5-триазин (Соединение I-11)

(1) Синтез промежуточного соединения А3

118,1 г цианурхлорида (0,64 моль) растворяют в 360 г ксилола, добавляют 71,2 г твердого порошкообразного карбоната натрия, и при энергичном перемешивании при 35°C в течение 1,5 часа добавляют по каплям 86,5 г раствора трет-октиламина в ксилоле (0,67 моль трет-октиламина + 80 г ксилола); по завершении добавления по каплям реакцию продолжают еще в течение 1,5 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда цианурхлорид больше не обнаруживается,

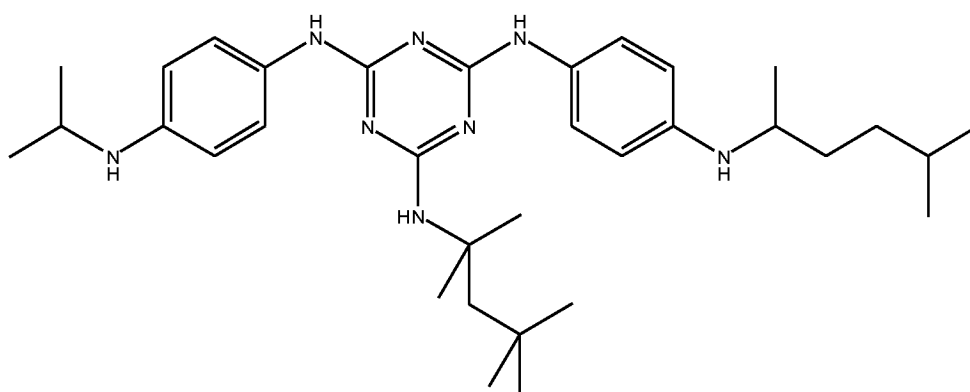
реакцию прекращают. Твердое вещество отфильтровывают, получая бесцветный и прозрачный раствор промежуточного соединения АЗ.

(2) Синтез промежуточного соединения В32

105 г N-изопропил-пара-фенилендиамина (0,7 моль) растворяют в 180 г ксилола, раствор нагревают до 65°C, и при энергичном перемешивании добавляют по каплям полученный в этапе (1) раствор промежуточного соединения АЗ в ксилоле; в это же самое время добавляют по каплям в течение 1-2 часов 112,6 г раствора гидроксида натрия (25% масс.), и указанную температуру поддерживают еще в течение 1 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда промежуточное соединение АЗ больше не обнаруживается, реакцию прекращают, и смесь оставляют отстаиваться. Водную фазу удаляют, получая раствор промежуточного соединения В32 в ксилоле.

(3) Синтез соединения I-11

144,2 г N-1,4-диметилпентил-пара-фенилендиамина (0,7 моль) добавляют в полученный в этапе (2) раствор промежуточного соединения В32 в ксилоле, и смесь нагревают до 120°C для проведения реакции. Выполняют отслеживание протекания реакции способом ГХ, и когда содержание N-1,4-диметилпентил-пара-фенилендиамина перестает снижаться, температуру понижают и реакцию прекращают. Для нейтрализации добавляют 112,6 г раствора гидроксида натрия (25% масс.), органическую фазу промывают водой, и отгоняют ксилол, получая неочищенный продукт. Затем неочищенный продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира и сушат, получая 286,7 г (выход 80%) 2-трет-октиламин-4-(4-изопропиламиноанилин)-6-(4-(1,4-диметилпентиламино)анилин)-1,3,5-триазина (соединения I-11).



(I-11)

Свойства соединения I-11: пурпурно-коричневое вязкое твердое вещество.

^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$, δ м.д.): 8,32 (d, 2H), 7,39 (s, 4H), 6,49 (d, 4H), 6,04 (br, 1H), 4,99 (t, 3H), 3,21-3,32 (m, 2H), 1,36-1,15 (m, 15H), 1,08-1,13 (d, 6H), 1,02 (s, 9H), 0,91 (q, 6H).

Пример 12

2-трет-октиламин-4,6-бис(4-(1,4-диметилпентиламино)анилин)-1,3,5-триазин
(Соединение I-12)

(1) Синтез промежуточного соединения АЗ

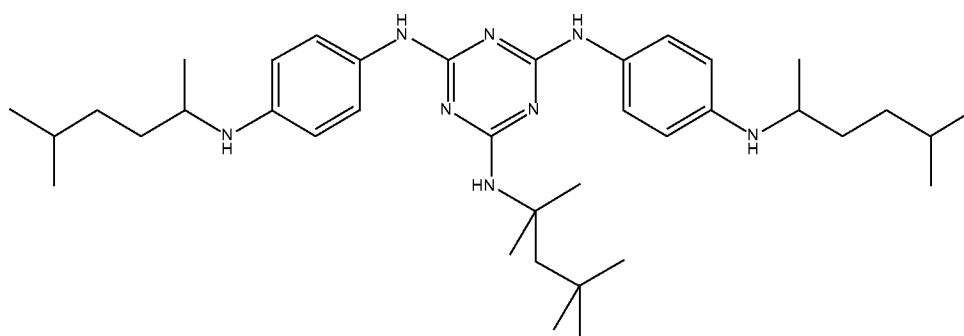
118,1 г цианурхлорида (0,64 моль) растворяют в 360 г ксилола, добавляют 71,2 г твердого порошкообразного карбоната натрия, и при энергичном перемешивании при 25°C в течение 1,5 часа добавляют по каплям 86,5 г раствора трет-октиламина в ксилоле (0,67 моль трет-октиламина + 80 г ксилола); по завершении добавления по каплям реакцию продолжают еще в течение 1,5 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда цианурхлорид больше не обнаруживается, реакцию прекращают. Твердое вещество отфильтровывают, получая бесцветный и прозрачный раствор промежуточного соединения АЗ.

(2) Синтез промежуточного соединения ВЗЗ

144,2 г N-1,4-диметилпентил-пара-фенилендиамин (0,7 моль) растворяют в 180 г ксилола, раствор нагревают до 90°C, и при энергичном перемешивании добавляют по каплям полученный в этапе (1) раствор промежуточного соединения АЗ в ксилоле; в это же самое время добавляют по каплям в течение 1-2 часов 112,6 г раствора гидроксида натрия (25% масс.), и указанную температуру поддерживают еще в течение 1 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда промежуточное соединение АЗ больше не обнаруживается, реакцию прекращают, и смесь оставляют отстаиваться. Водную фазу удаляют, получая раствор промежуточного соединения ВЗЗ в ксилоле.

(3) Синтез соединения I-12

152,4 г N-1,4-диметилпентил-пара-фенилендиамин (0,74 моль) добавляют к полученному в этапе (2) раствору промежуточного соединения ВЗЗ в ксилоле, и смесь нагревают до 180°C для проведения реакции. Выполняют отслеживание протекания реакции способом ГХ, и когда содержание N-1,4-диметилпентил-пара-фенилендиамин перестает снижаться, температуру понижают и реакцию прекращают. Для нейтрализации добавляют 112,6 г раствора гидроксида натрия (25% масс.), органическую фазу промывают водой, и отгоняют ксилол, получая неочищенный продукт. Затем неочищенный продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира и сушат, получая 295,6 г (выход 75%) 2-трет-октиламин-4,6-бис(4-(1,4-диметилпентиламино)анилин)-1,3,5-триазина (соединения I-12).



(I-12)

Свойства соединения I-12: темно-пурпурная вязкая жидкость.

^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-D_6 , δ м.д.): 8,30 (d, 2H), 7,38 (s, 4H), 6,51 (d, 4H), 5,94 (br, 1H), 4,99 (d, 2H), 3,21-3,32 (m, 2H), 1,91 (s, 2H), 1,58-1,44 (m, 4H), 1,38 (s, 6H), 1,36-1,15 (m, 6H), 1,08-1,13 (d, 6H), 0,99 (s, 9H), 0,91 (q, 12H).

Пример 13

2-циклогексиламин-4,6-бис(4-анилиноанилин)-1,3,5-триазин (Соединение I-13)

(1) Синтез промежуточного соединения А4

118,1 г цианурхлорида (0,64 моль) растворяют в 360 г толуола, добавляют 71,2 г твердого порошкообразного карбоната натрия, и при энергичном перемешивании при 25°C в течение 1,5 часа добавляют по каплям 66,4 г раствора циклогексиламина в толуоле (0,67 моль циклогексиламина + 80 г толуола); по завершении добавления по каплям реакцию продолжают еще в течение 1,5 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда цианурхлорид больше не обнаруживается, реакцию прекращают. Твердое вещество отфильтровывают, получая бесцветный и прозрачный раствор промежуточного соединения А4.

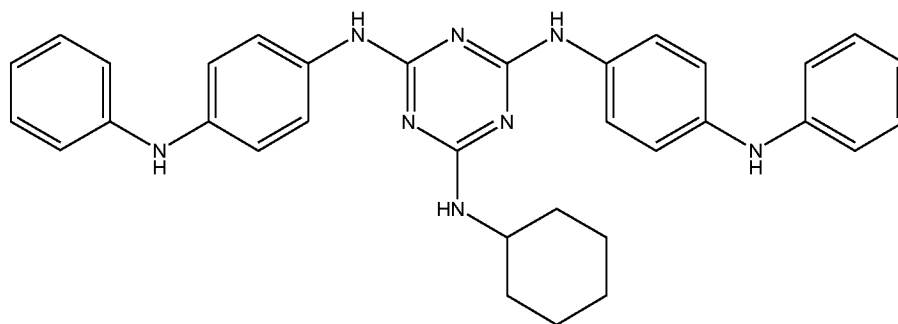
(2) Синтез промежуточного соединения В43

128,8 г N-фенил-пара-фенилендиамин (0,7 моль) растворяют в 180 г толуола, раствор нагревают до 100°C, и при энергичном перемешивании добавляют по каплям полученный в этапе (1) раствор промежуточного соединения А4 в толуоле; в это же самое время добавляют по каплям в течение 1-2 часов 112,6 г раствора гидроксида натрия (25% масс.), и указанную температуру поддерживают еще в течение 1 часа. Для отслеживания протекания реакции способом ГХ отбирают образцы, и когда промежуточное соединение А4 больше не обнаруживается, реакцию прекращают, и смесь оставляют отстаиваться. Водную фазу удаляют, получая раствор промежуточного соединения В43 в толуоле.

(3) Синтез соединения I-13

132,5 г N-фенил-пара-фенилендиамин (0,72 моль) добавляют в полученный в этапе (2) раствор промежуточного соединения В43 в толуоле, и смесь нагревают до 140°C

для проведения реакции. Выполняют отслеживание протекания реакции способом ГХ, и когда содержание N-фенил-пара-фенилендиамин перестает снижаться, температуру понижают и реакцию прекращают. Для нейтрализации добавляют 112,6 г раствора гидроксида натрия (25% масс.), органическую фазу промывают водой, и затем толуол отгоняют, получая неочищенный продукт. Затем неочищенный продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира и сушат, получая 277,5 г (выход 80%) 2-циклогексиламин-4,6-бис(4-анилиноанилин)-1,3,5-триазина (соединения I-13).



(I-13)

Свойства соединения I-13: темно-коричневое твердое вещество.

^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$, δ м.д.): 8,63 (s, 2H), 7,82 (s, 2H), 7,64 (br, 4H), 7,19 (t, 4H), 6,89 (q, 8H), 6,65 (t, 2H), 6,21 (s, 1H), 3,2-3,4 (m, 5H), 2,41 (br, 6H).

ПРИМЕР ИСПЫТАНИЯ

Резиновые композиции для Примеров испытания 1-6 получены согласно рецептурам, приведенным в Таблице 1, способом, в частности, включающим следующие этапы:

1. Натуральный каучук SCR5 и синтетический каучук БК (бутадиеновый каучук) добавляют в закрытый смеситель. После перемешивания в течение некоторого времени добавляют углеродную сажу N550, ароматическое масло, оксид цинка, стеариновую кислоту и замедлители старения (6PPD, соединение I-5, соединение I-3, соединение I-6, соединение I-10 или соединение I-12), и смесь продолжают вымешивать до достижения ее гомогенности. Во время перемешивания температуру поддерживают в диапазоне от 150°C до 160°C;

2. Всю смесь охлаждают до 100°C или менее, затем добавляют сшивающую систему (серу S и промотор NS), а затем всю смесь перемешивают при поддержании температуры при значении 110°C или ниже;

3. Полученные резиновые композиции раскатывают в виде листов (толщиной 2-3 мм), а затем подвергают вулканизации. Температура вулканизации составляет 145°C, а продолжительность вулканизации составляет 30 минут.

Материалы, указанные в Таблице 1, получены из следующих источников:

SCR5: Xishuangbanna Sinochem Rubber Co., Ltd., натуральный каучук SCR5;

БК: Nanjing Yangzi Petrochemical Rubber Co., Ltd., синтетический каучук BR9000;

N550: Cabot Corporation, углеродная сажа N550;

Ароматическое масло: Shanghai Titan Technology Co., Ltd., обычный реагент;

Стеариновая кислота: Shanghai Titan Scientific Co., Ltd., обычный реагент, стеариновая кислота (аналитически чистая, далее “АЧ” (англ. AR));

Оксид цинка: Shanghai Titan Technology Co., Ltd. обычный реагент, оксид цинка (АЧ);

NS: Sennics Technology Co., Ltd., ускоритель вулканизации NS;

S: Sinopharm Chemical Reagent Company, сублимированная сера (АЧ);

6PPD: Sennics Technology Co., Ltd., замедлитель старения SIRANTOX 6PPD;

Соединение I-5: соединение, синтезированное в Примере 5;

Соединение I-3: соединение, синтезированное в Примере 3;

Соединение I-6: соединение, синтезированное в Примере 6;

Соединение I-10: соединение, синтезированное в Примере 10;

Соединение I-12: соединение, синтезированное в Примере 12.

Таблица 1

Состав резиновых композиций (единицы: масс. части)

Состав	Пример испытания 1	Пример испытания 2	Пример испытания 3	Пример испытания 4	Пример испытания 5	Пример испытания 6
SCR5	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
БК	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
N550	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Ароматическое масло	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Оксид цинка	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеариновая кислота	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
6PPD	2,5					
Соединение I-5		2,5				

Соединение I-3			2,5			
Соединение I-6				2,5		
Соединение I-10					2,5	
Соединение I-12						2,5
NS	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
S	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Итого	166,8	166,8	166,8	166,8	166,8	166,8

Стойкость к воздействию озона и сопротивление обесцвечиванию листов из вулканизированной резины, применяемых в Примерах испытания 1-6, оценивали в соответствии со следующими способами, и полученные результаты представлены в Таблице 3.

(1) Способ оценки стойкости к воздействию озона

Испытуемые листы из различных резиновых композиций подвергали испытанию на разрушение в озоне в следующих условиях: температура 40°C, концентрация озона 50 частей на сто миллионов (англ. ppm), удлинение 20%. Спустя 39 часов, определяли степень разрушения испытуемого листа. Оценка стойкости к воздействию озона базировалась на плотности образовавшихся трещин в соответствии со следующими критериями:

0: трещин нет

1: мало трещин (плотность трещин < 10 трещин на см)

2: много трещин ($10 \text{ трещин на см} \leq \text{плотность трещин} < 40 \text{ трещин на см}$)

3: очень много трещин (плотность трещин ≥ 40 трещин на см)

(2) Способ оценки сопротивления обесцвечиванию

Лист вулканизированной резины помещают в пакет с застежкой-молнией, лист резины прижимают к пакету, и после двух недель хранения на открытом воздухе оценивают изменение цвета пакета. Критерии оценки степени сопротивления обесцвечиванию представлены в Таблице 2.

Таблица 2

Описание степени обесцвечивания

Оценка	Описание
0	Без изменения цвета
1	Малозаметное обесцвечивание небольшой площади, которое может быть обнаружено только при внимательном сравнении
2	Малозаметное обесцвечивание большой площади или всей площади, которое может быть легко обнаружено при сравнении
3	Серьезное обесцвечивание небольшой площади, которое может быть обнаружено непосредственно
4	Серьезное обесцвечивание большой площади или всей площади, которое может быть обнаружено непосредственно

Таблица 3

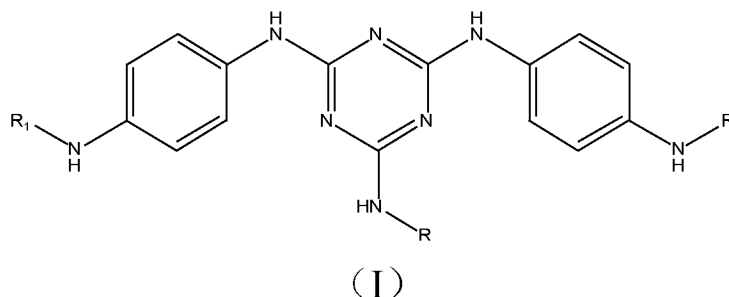
Результаты испытания резины на стойкость к воздействию озона и сопротивление обесцвечиванию

	Пример испытания 1	Пример испытания 2	Пример испытания 3	Пример испытания 4	Пример испытания 5	Пример испытания 6
Замедлитель старения	6PPD	Соединение I-5	Соединение I-3	Соединение I-6	Соединение I-10	Соединение I-12
Стойкость к воздействию озона	2	1	2	2	2	2
Сопротивление обесцвечиванию	4	1	1	2	2	1

Данные, приведенные в Таблице 1 и Таблице 2, показывают, что по сравнению с резиновой композицией, содержащей традиционный замедлитель старения, резиновые композиции, включающие соединения по настоящему изобретению, имеют такую же или более высокую стойкость к воздействию озона, и, как очевидно, обесцвечивание резиновых композиций, включающих соединения по настоящему изобретению, снижено в большей степени.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Соединение, представленное следующей формулой (I):



где:

R представляет собой C3-C16 алкил, C3-C16 алкил, замещенный C3-C10 циклоалкилом, C3-C10 циклоалкил или C3-C10 циклоалкил, замещенный C3-C16 алкилом;

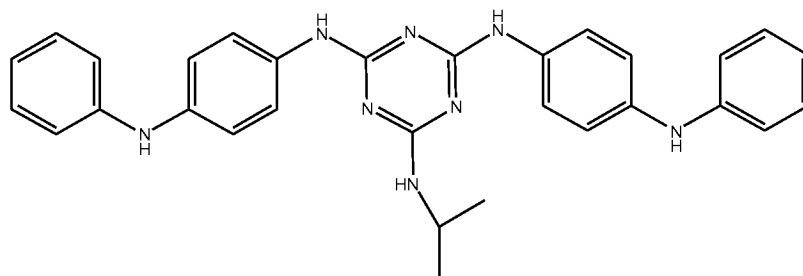
R₁ и R₂ одинаковы или различны, и каждый из них независимо выбран из C3-C10 алкила, C3-C10 алкила, замещенного C3-C10 циклоалкилом или C6-C14 арилом, C3-C10 циклоалкила, C3-C10 циклоалкила, замещенного C3-C10 алкилом, C6-C14 арила и C6-C14 арила, замещенного C3-C10 алкилом.

2. Соединение по п. 1, где R представляет собой C3-C10 алкил или C3-C10 циклоалкил, предпочтительно C3-C10 разветвленный алкил или C3-C10 циклоалкил, более предпочтительно изопропил, трет-бутил, трет-октил или циклогексил.

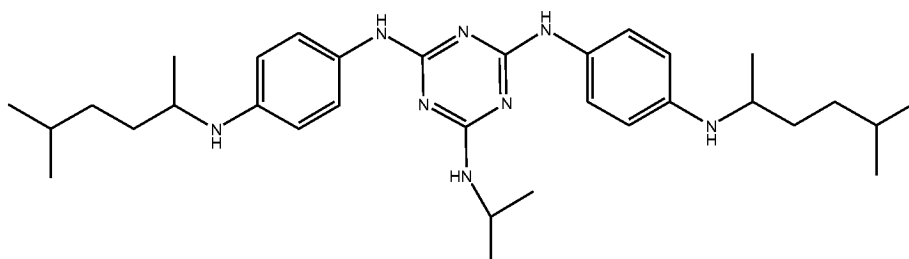
3. Соединение по п. 1, где R₁ и R₂ одинаковы или различны, и каждый из них независимо представляет собой C3-C10 алкил или фенил, предпочтительно каждый из них независимо представляет собой C3-C10 разветвленный алкил или фенил, более предпочтительно каждый из них независимо представляет собой изопропил, 1,4-диметилпентил или фенил.

4. Соединение по п. 1, где соединение выбрано из группы, состоящей из:

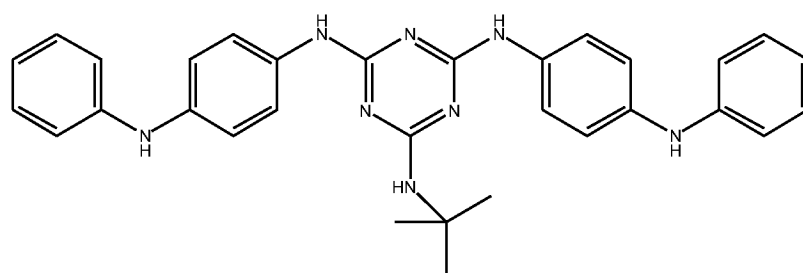
2



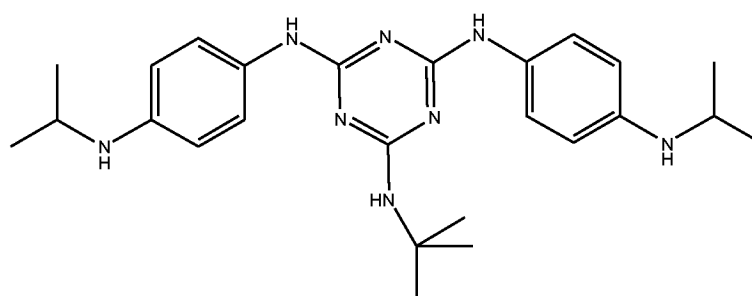
(I-1),



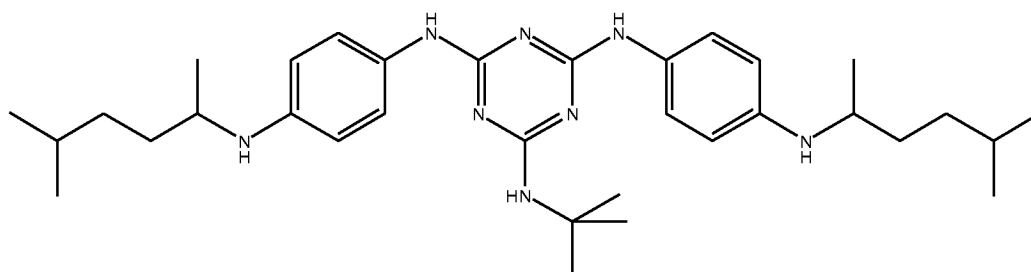
(I-2),



(I-3),

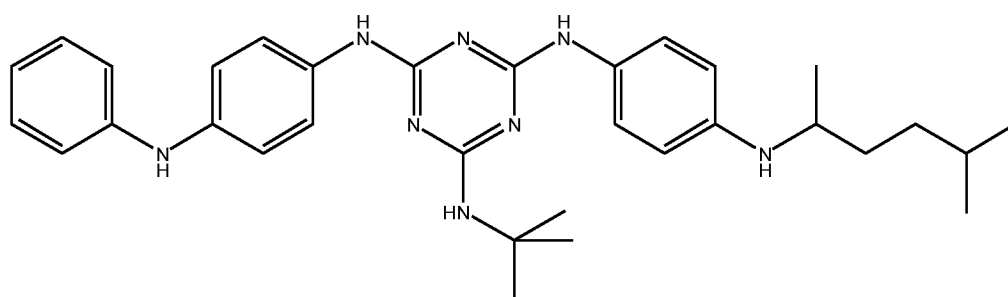


(I-4),

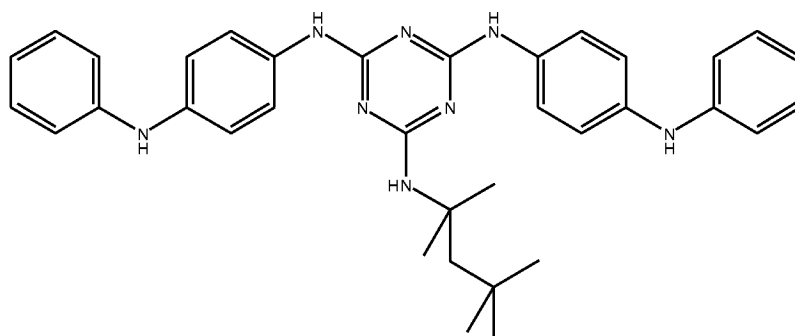


(I-5),

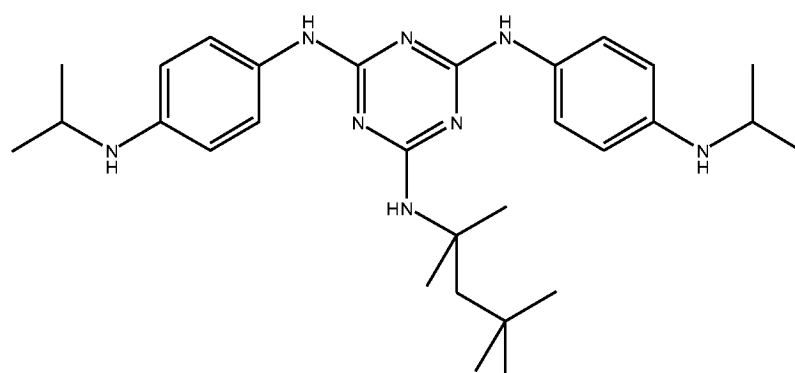
3



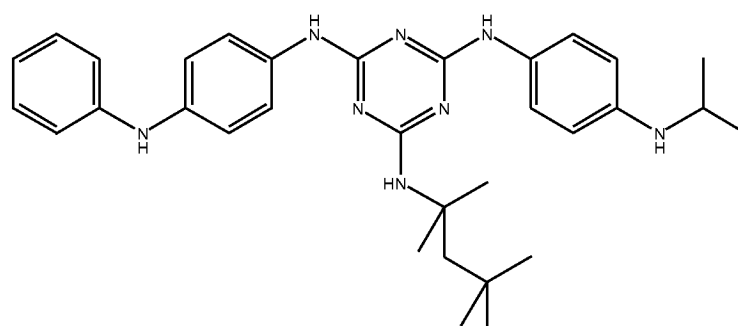
(I-6),



(I-7),

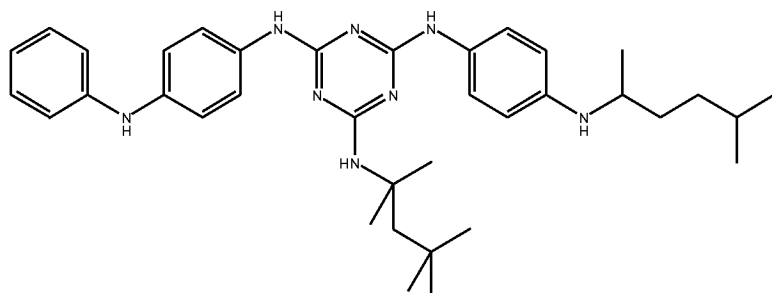


(I-8),

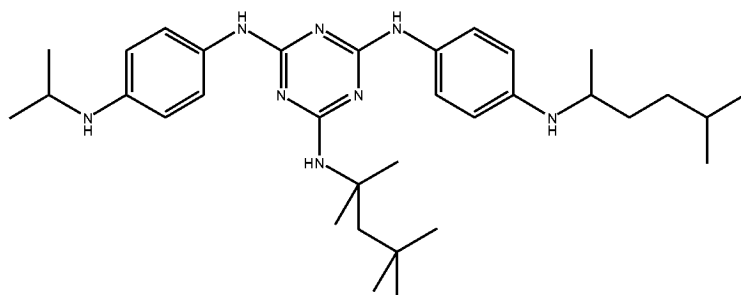


(I-9),

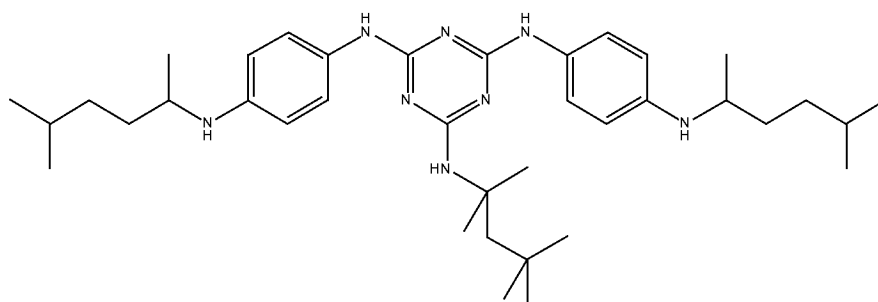
4



(I-10),

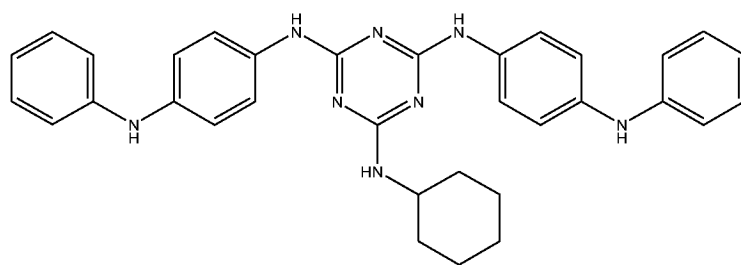


(I-11),



(I-12)

и

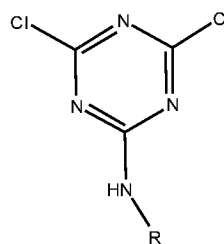


(I-13).

5. Способ получения соединения по любому из пп. 1-4, включающий:

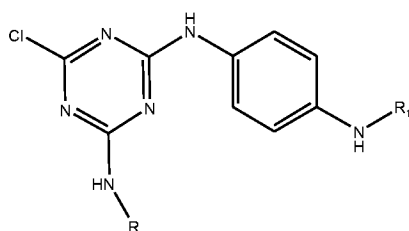
(1) введение цианурхлорида в реакцию с NH_2R с получением промежуточного соединения А, представленного следующей формулой:

5



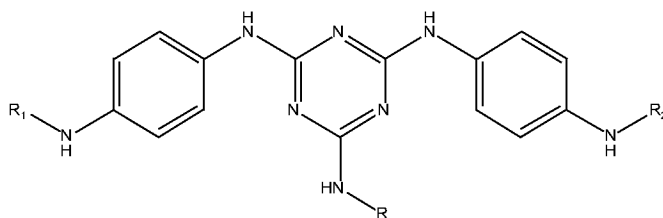
(A) ;

(2) введение промежуточного соединения А в реакцию с N-R₁-пара-фенилендиамином с получением промежуточного соединения В, представленного следующей формулой:



(B) ;

(3) введение промежуточного соединения В в реакцию с N-R₂-пара-фенилендиамином с получением соединения, имеющего формулу (I):



(I) ;

где R, R₁ и R₂ в промежуточном соединении А, промежуточном соединении В и соединении, имеющем формулу (I), определены в любом из пп. 1-4.

6. Способ по п. 5, где способ имеет одну или более из следующих характеристик:

(А) в реакцию этапа (1) добавляют твердый щелочной порошок, и температура реакции составляет от 0 до 35°C;

(В) в реакцию этапа (2) добавляют щелочную жидкость, и температура реакции составляет от 50 до 100°C; и

(С) температура реакции этапа (3) составляет от 80 до 180°C.

7. Способ по п. 5, где R_1 и R_2 одинаковы, и этап (2) и этап (3) объединены в этап (2'): введение промежуточного соединения А в реакцию с N- R_1 -пара-фенилендиаминном с получением соединения, имеющего формулу (I);

предпочтительно, в реакцию этапа (1) добавляют твердый щелочной порошок, и температура реакции составляет от 0 до 35°C;

предпочтительно, в реакцию этапа (2') добавляют щелочную жидкость, и реакцию сначала проводят при температуре от 50 до 100°C, а затем проводят при температуре от 80 до 180°C.

8. Резиновая композиция, включающая соединение по любому из пп. 1-4.

9. Резиновое изделие, полученное с применением резиновой композиции по п. 8 в качестве резинового компонента; предпочтительно, резиновое изделие представляет собой шину.

10. Способ повышения способности замедления старения и/или способности сопротивления обесцвечиванию резины или резинового изделия, включающий добавление соединения по любому из пп. 1-4 в резину или резиновое изделие; предпочтительно, резиновое изделие представляет собой шину.