

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 444**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08K 5/18** (2006.01)

**C08K 5/3492** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09789702 .9**

96 Fecha de presentación: **18.05.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2297241**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.03.2011**

54 Título: **COMPOSICIONES DE TRIAZINA SUSTITUIDA Y MÉTODOS PARA PRODUCIRLAS.**

30 Prioridad:  
**10.07.2008 US 170885**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.02.2012**

73 Titular/es:  
**Chemtura Corporation  
199 Benson Road  
Middlebury, CT 06749, US**

72 Inventor/es:  
**STIEBER, Joseph, F.;  
MADABUSI, Venkatramanan, K. y  
WHEELER, Edward, L.**

74 Agente: **Zea Checa, Bernabé**

ES 2 375 444 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de triazina sustituida y métodos para producirlas.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

## Campo de la invención

- 5 **[0001]** Esta invención se refiere a composiciones de triazina sustituida y, más específicamente, a composiciones de triazina sustituida que son líquidas, así como a métodos para producirlas.

## Discusión de la información antecedente

- 10 **[0002]** Es bien sabido que el ozono causa el agrietamiento superficial de vulcanizados de caucho altamente insaturado convencionales cuando un artículo elastomérico, tal como caucho, se pone bajo presión en un entorno de ozono. El deterioro más grave se produce cuando se forman un pequeño número de grietas que crecen rápidamente hacia fisuras profundas de ruptura. Estas grietas por ozono acortan seriamente la vida útil del artículo elastomérico.

- 15 **[0003]** Se han desarrollado agentes químicos antiozono que retrasan la formación de las grietas por ozono que se producen en condiciones estáticas y dinámicas. Los ejemplos de agentes antiozono de uso común incluyen: N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina; diaril-p-fenilendiaminas mixtas; N,N'-difenil-p-fenilendiamina; N,N'-di-beta-naftil-p-fenilendiamina; N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina; N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina; N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-p-toluenosulfonil-p-fenilendiamina y mezclas de estos materiales.

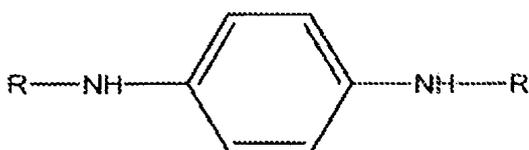
- 20 **[0004]** El uso de estos materiales de para-fenilendiamina (PPDA) bien conocidos ha mejorado la protección frente al ozono en condiciones tanto estáticas como dinámicas. Sin embargo, incluso los mejores de la clase descrita anteriormente tienen una tendencia muy fuerte tanto a teñir como a descolorar. El término "teñir" o "tinción" se usa en la presente memoria para describir la característica de un material, inaceptable en la mayoría de artículos de caucho, de difundir a través de un sustrato polimérico y descolorar la superficie adyacente. Esta tinción por difusión es altamente inaceptable en la mayoría de los artículos de caucho, particularmente artículos de color claro.

- 25 **[0005]** Durante mucho tiempo se han utilizado ceras para ocupar el agrietamiento por ozono en artículos bajo tensión en condiciones estáticas por incorporación de la cera en el compuesto de caucho antes de la vulcanización. La cera funciona migrando a la superficie del artículo de caucho para formar una película que actúa como barrera física al ataque del ozono. Sin embargo, durante la flexión dinámica, en servicio, la película de cera se agrieta o se rompe, y la tendencia es a que el artículo presente menos grietas y más graves por ozono que si no se hubiese incorporado cera. Por lo tanto, para muchas condiciones de servicio, el uso de cera es poco práctico debido a las  
30 condiciones dinámicas bajo las que se espera que funcione el artículo.

- [0006]** El uso de compuestos de triazina sustituida, tales como compuestos de tris(N-alkil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina, también ha sido eficaz en la protección frente a la ozonización, como se describe en las Patentes de Estados Unidos N° 4.794.134, 4.794.135, 4.946.881, 4.936.405, 4.972.010, 5.047.530 5.068.271, 5.118.807,  
35 5.120.779, 5.120.844, 5.126.385, 5.208.280 y 5.990.310, cuyas descripciones y contenido completo se incorporan en la presente memoria por referencia. Dichas triazinas sustituidas proporcionan protección frente al ozono en condiciones estáticas a niveles muy bajos y protegen al artículo de caucho durante condiciones de envejecimiento prolongadas frente a la ozonización. Sin embargo, debido a las características de bajo punto de fusión presentadas por dichas triazinas sustituidas, son difíciles de manipular debido a aglomeración (es decir, presentan  
40 apelmazamiento) durante el almacenamiento y el transporte. Estas propiedades son indeseables y dan como resultado un aumento de los costes de producción para elastómeros que contienen dichos agentes antiozono. Por lo tanto, es deseable proporcionar composiciones de triazina sustituida que no den como resultado aglomeración durante el almacenamiento.

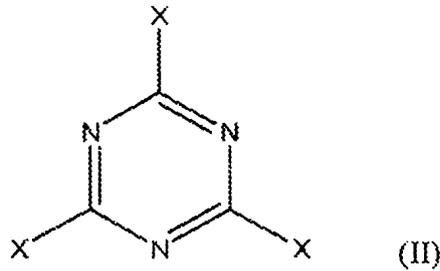
## DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCION

- 45 **[0007]** En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que comprende: un compuesto de estructura (1) que comprende:

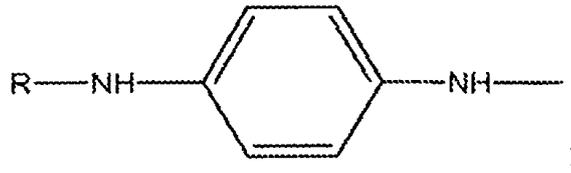


(1);

y un compuesto de estructura (II) que comprende:



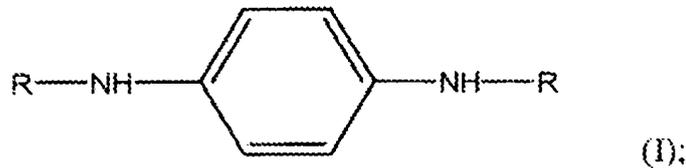
en la que X comprende la fórmula:



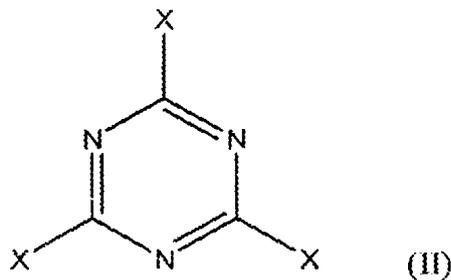
5 y

en la que R se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> y arilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>. En una realización, la composición es una composición líquida. Dichas composiciones líquidas tienen una viscosidad de Brookfield a 100°C de 10 a 20.000 cPs. Opcionalmente, R se selecciona del grupo que consiste en 1,4-dimetilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1-metilheptilo, ciclohexilo, difenilo y sec-butilo.

10 [0008] En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo resistente al ozono que comprende: un elastómero insaturado; y una composición para proteger al elastómero insaturado de la ozonización, que comprende: (a) un compuesto de estructura (I) que tiene la fórmula general:

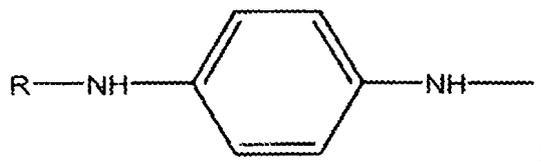


y (b) un compuesto de estructura (II) que tiene la fórmula general:



15

en la que X comprende la fórmula:



y

en la que R se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>. Dichos

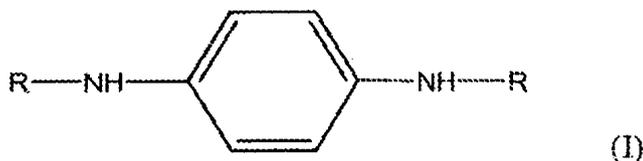
elastómeros insaturados pueden incluir elastómeros de dieno, polímeros insaturados, cauchos naturales y mezclas o combinaciones de los mismos.

- [0009]** En un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir una mezcla de agente antiozono, que comprende una triazina sustituida y una N-alquil-1,4-fenilendiamina, comprendiendo el método hacer reaccionar la N-alquil-1,4-fenilendiamina con cloruro cianúrico en presencia de una N,N'-dialquil-1,4-fenilendiamina para formar la mezcla de agente antiozono. Dicho método puede comprender además hacer reaccionar p-fenilendiamina y un aldehído o cetona para formar la N-alquil-1,4-fenilendiamina, en el que la reacción de la p-fenilendiamina y el aldehído o la cetona también forma la N,N'-dialquil-1,4-fenilendiamina.

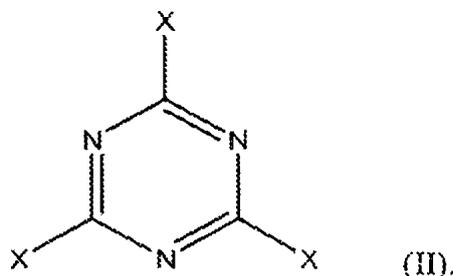
#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

- [0010]** La presente invención está relacionada en general con una composición líquida que comprende una para-fenilendiamina sustituida y una triazina sustituida. Como se usa en el presente documento, el término "líquida" significa una composición que tiene una viscosidad de Brookfield a 100°C de menos de 20.000 centipoise (cPs). La composición tiene una viscosidad de Brookfield a 100°C de 10 a 20.000 cPs, por ejemplo, de 100 a 10.000 cPs o de 200 a 5.000 cPs. Ventajosamente, las composiciones líquidas de la invención no están sujetas a aglomeración y todavía poseen propiedades de manipulación deseables a un amplio intervalo de temperaturas.

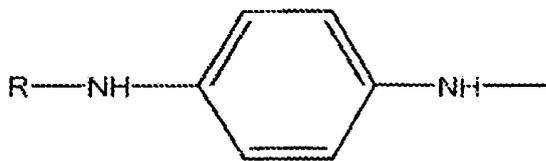
**[0011]** En una realización, la invención es para una composición líquida que preferentemente es adecuada para su uso como agentes antiozono. La composición comprende una mezcla de al menos dos compuestos, en concreto, un compuesto de para-fenilendiamina sustituida, preferentemente de estructura (I):



- 20 y un compuesto de triazina sustituida de estructura (II):



**[0012]** En una realización, X es la fórmula:



- R se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> sustituido o no sustituido y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> sustituido o no sustituido. Se prefieren grupos que tengan al menos seis carbonos para uno o más de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> sobre grupos que tengan cinco o menos carbonos.

- [0013]** Los grupos alquilo preferidos para R, así como los grupos alquilo usados a lo largo de toda la solicitud, incluyen aquellos con un carbono secundario en la posición alfa respecto al nitrógeno. En esta configuración, sin quedar ligado a teoría alguna, se cree que se potencia la actividad de agente antiozono de la composición líquida. Por lo tanto, los grupos alquilo son preferentemente grupos alquilo de cadena ramificada en los que el carbono alfa es un carbono secundario o terciario.

**[0014]** Si R es un grupo cicloalquilo o arilo, el cicloalquilo y el arilo pueden estar sustituidos con un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado. El cicloalquilo, arilo, cicloalquilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y arilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> proporcionan también una configuración de carbono alfa de este tipo.

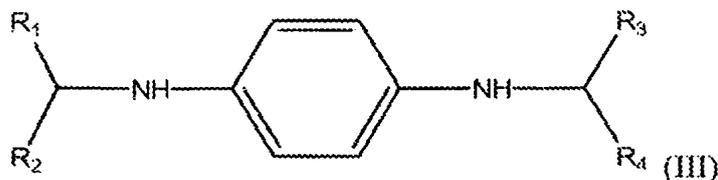
**[0015]** En una realización, R se selecciona del grupo que consiste en isopropilo, 1-sec-butilo, ciclohexilo, metil-ciclohexilo, etil-ciclohexilo, propil-ciclohexilo, 2,4-di-terc-butilciclohexilo, 2-sec-butilciclohexilo, fenilo, n-metilfenilo, naftilo, n-metilnaftilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 1,4-dimetilpentilo, 1,3-dimetilpentilo, 1,5-dimetilhexilo, 1,4-dimetilhexilo, 1,3-dimetilhexilo, 1-metilhexilo, 1-metilheptilo, 1,6-dimetilheptilo 1-metilheptilo, 1,7-dimetiloctilo, 1-metiloctilo, 1,8-dimetilnonilo, 1-metilnonilo, 1,9-dimetildecilo, 1-metildecilo, 1,10-dimetilundecilo, 1,11-dimetildodecilo, 1,12-dimetiltridecilo, 1,13-dimetiltetradecilo, 1,14-dimetilpentadecilo, 1,15-dimetilhexadecilo, 1-16-dimetilheptadecilo, y mezclas e isómeros de los mismos, y similares.

**[0016]** Los ejemplos representativos de grupos alquilo para su uso en la presente memoria para R, y grupos alquilo usados a lo largo de toda esta solicitud incluyen, por ejemplo, un radical de cadena de hidrocarburo lineal o ramificada que contiene de 3 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, isopropilo, 1-sec-butilo, ciclohexilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 1,4-dimetilpentilo, 1-metilhexilo, 1-metilheptilo, 1-metiloctilo, 1-metilnonilo y 1-metildecilo.

**[0017]** Los ejemplos representativos de grupos cicloalquilo para su uso en la presente memoria para R, y grupos cicloalquilo usados a lo largo de toda esta solicitud incluyen, por ejemplo, anillos sustituidos o no sustituidos que contienen de 3 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, n-metil-ciclohexilo, n-dimetil-ciclohexilo, n-etil-ciclohexi, cicloheptilo, ciclooctilo, etc., mezclas de los mismos, y similares.

**[0018]** Los ejemplos representativos de grupos arilo para su uso en la presente memoria para R, y grupos arilo usados a lo largo de toda la solicitud incluyen, por ejemplo, anillos aromáticos sustituidos o no sustituidos que contienen de 6 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, fenilo, n-metilfenilo, n-dimetilfenilo, n-etilfenilo, bencilo, naftilo, tetrahidronaftilo, indenilo, difenilo, etc., mezclas e isómeros de los mismos, y similares.

**[0019]** Como se ha indicado anteriormente, uno o más de los grupos R son preferentemente grupos alquilo de cadena ramificada en los que el carbono alfa respecto al grupo amina es un carbono secundario. Por ejemplo, en una realización, la composición líquida de la invención comprende una para-fenilendiamina sustituida de estructura (III):

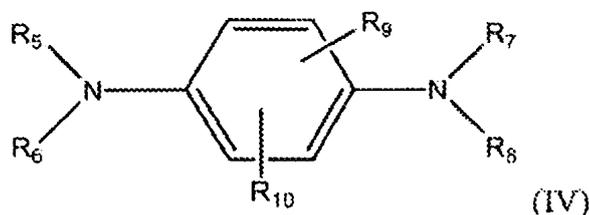


25

en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> sustituido o no sustituido y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> sustituido o no sustituido. El cicloalquilo puede estar sustituido con grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineales o ramificados. En una realización, R<sub>5</sub> y R<sub>7</sub> son grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineales y R<sub>4</sub> y R<sub>6</sub> son un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, un cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> sustituido o no sustituido o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> sustituido o no sustituido.

30

**[0020]** En otra realización, la composición líquida de la invención comprende una para-fenilendiamina sustituida de estructura (IV):



en la que R<sub>6</sub> se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> sustituido o no sustituido y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> sustituido o no sustituido; R<sub>8</sub> es hidrógeno, grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> lineal o ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo o fenilo alquilado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> son independientemente hidrógeno o grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado con tal de que al menos uno de R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> no sea hidrógeno; y R<sub>5</sub> y R<sub>7</sub> son independientemente hidrógeno, fenol, o grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> lineal o ramificado. En una realización, al menos uno de R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> no es hidrógeno.

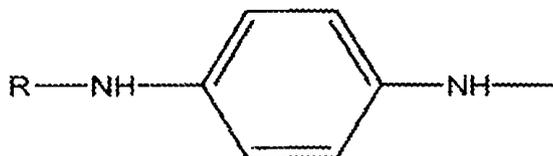
35

**[0021]** Las p-fenilendiaminas sustituidas adecuadas para su inclusión en la composición líquida de la invención incluyen, por ejemplo, N,N'-bis-(1,4-dimetilpentil)-1,4-fenilendiamina, N,N'-bis-(N-isopropil)-1,4-fenilendiamina, N,N'-bis-(N-ciclohexil)-1,4-fenilendiamina, N,N'-bis-(N-sec-butil)-1,4-fenilendiamina, N,N'-bis-(N-1,3-dimetilbutil)-1,4-fenilendiamina, N,N'-bis-(N-1-metilheptil)-1,4-fenilendiamina, N,N'-bis-(2,4-di-terc-butilciclohexil)-1,4-fenilendiamina,

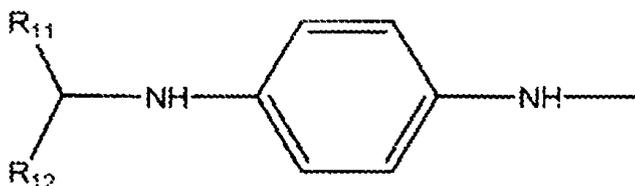
40

N,N'-bis-(N-2-sec-butilciclohexil)-1,4-fenilendiamina y N,N'-bis-(1-metildecil)-1,4-fenilendiamina. En una realización, la p-fenilendiamina comprende Flexzone™ 4L fabricado por Chemtura Corp. of Middlebury, Connecticut, Estados Unidos.

**[0022]** Como se ha indicado anteriormente, en algunas realizaciones, la composición líquida de la invención comprende una triazina sustituida de fórmula (II), anterior, en la que X es de la fórmula:

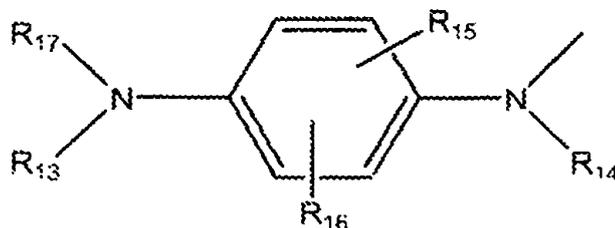


en la que R es como se ha definido anteriormente. En otra realización, X es de la fórmula:



en la que R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> sustituido o no sustituido y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> sustituido o no sustituido. El cicloalquilo puede estar sustituido con grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineales o ramificados. En una realización, R<sub>11</sub> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal y R<sub>12</sub> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, un cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> sustituido o no sustituido o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> sustituido o no sustituido.

**[0023]** En otra realización, X es de la fórmula:

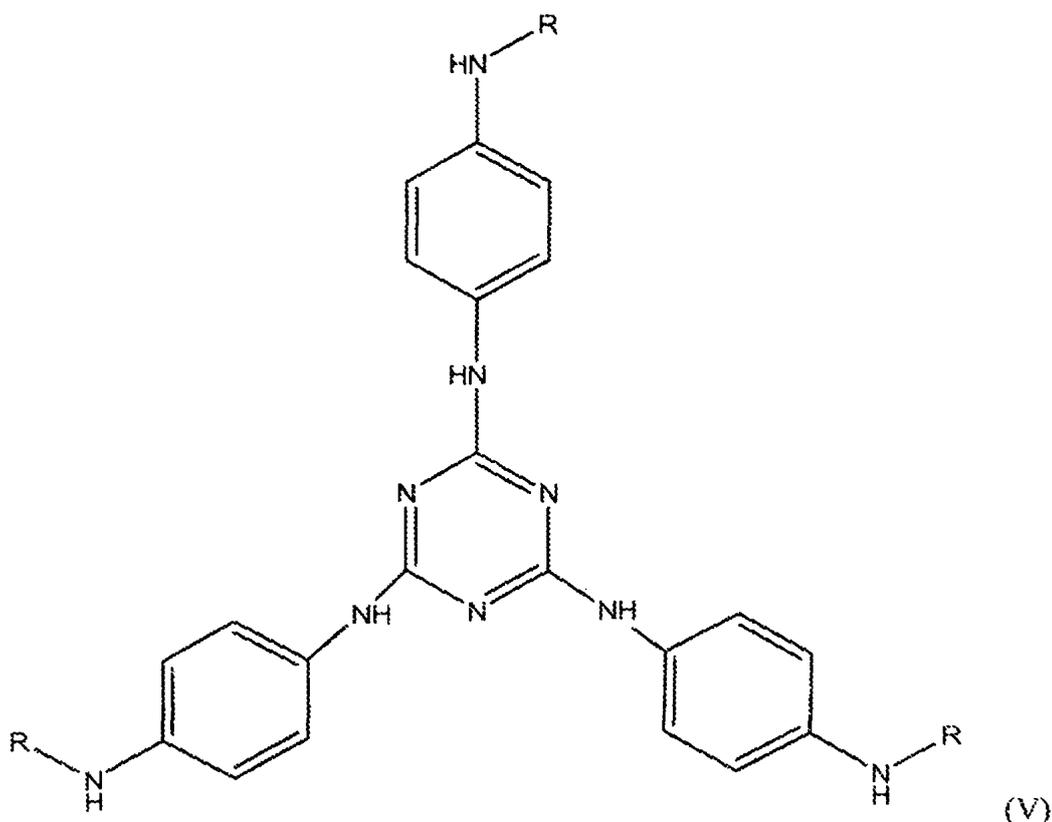


15

en la que R<sub>13</sub> se ha definido anteriormente como alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> sustituido o no sustituido y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> sustituido o no sustituido, R<sub>14</sub> es hidrógeno, grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> lineal o ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo o fenilo alquilado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sub>15</sub> y R<sub>16</sub> son independientemente hidrógeno o grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado, con tal de que al menos uno de R<sub>15</sub> y R<sub>16</sub> no sea hidrógeno; y R<sub>17</sub> es hidrógeno, fenilo o grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> lineal o ramificado. En una realización, al menos uno de R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> o R<sub>17</sub> no es hidrógeno.

**[0024]** En otras realizaciones, X se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; tiol; tioalquilo; hidroxil; alcoxi; cloro; fenoxil; acilo; morfolinilo; piperidilo; N-N'-dialquilditiocarbamil; benzotiazolil; bencimidazolil; anilino; tiazolidil; imidazolidil; oxazolidil; imidazolidilamino; oxazolidilamino; 4-hidroxianilino; 3,5-dialquil-4-hidroxianilino; dialquilamino; 2,5-dialquilo,4 hidroxifenoxil; 3,5-dialquilhidroxifenoxil; y 3,5-dialquilhidroxifenilpropionilo.

**[0025]** En algunas realizaciones, la composición líquida de la invención comprende un compuesto de triazina sustituida de estructura (V):

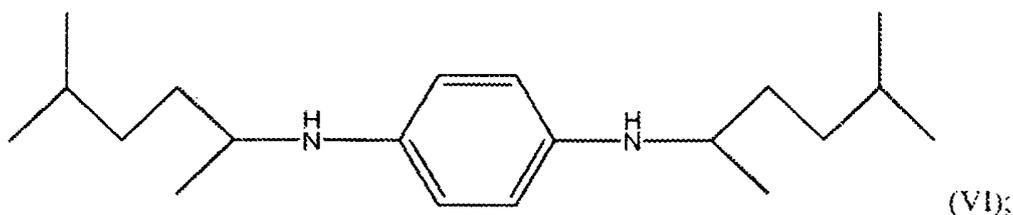


en la que R se ha definido anteriormente.

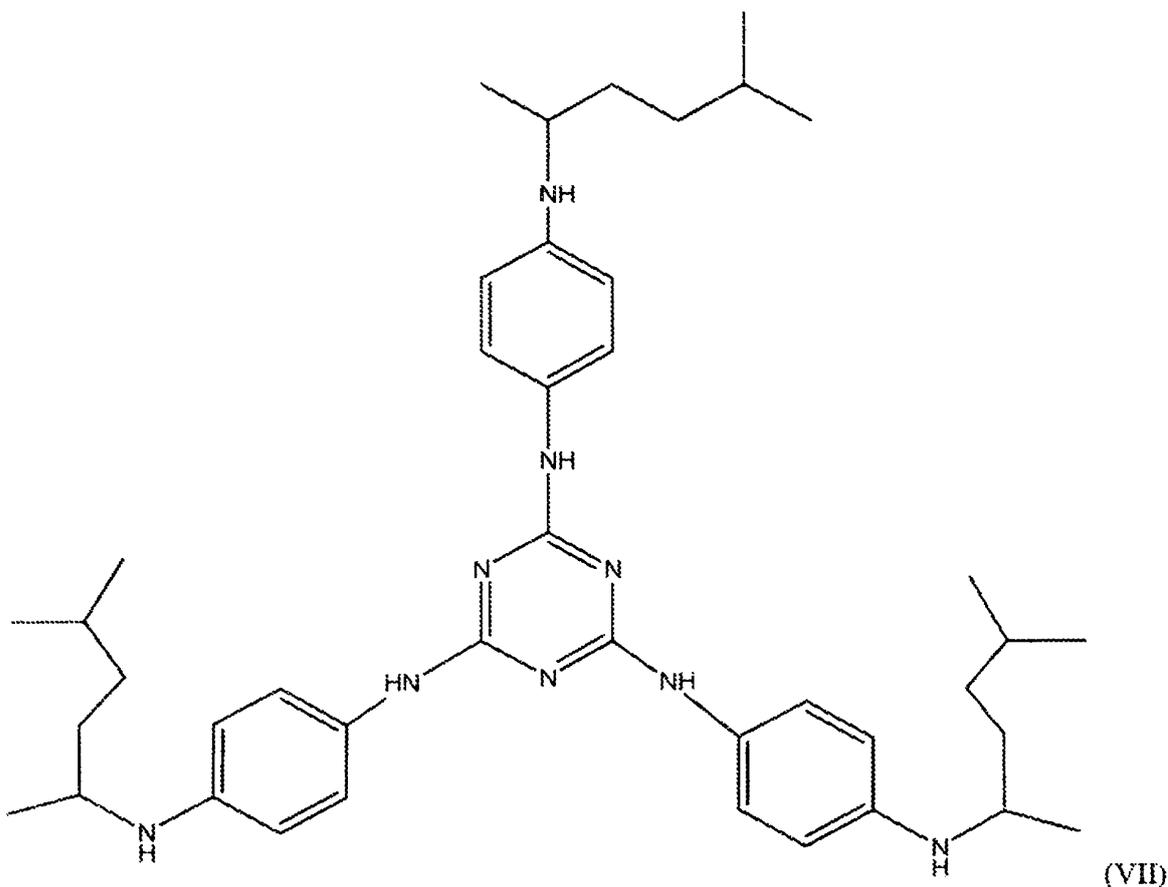
**[0026]** Las triazinas sustituidas adecuadas de estructuras (II) y (V) incluyen, por ejemplo, 2,4,6-tris(N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris(N-isopropil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris(N-ciclohexil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris(N-sec-butil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris(N-1,3-dimetilbutil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris(N-1-metilheptil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris(N-2,4-di-terc-butilciclohexil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris(N-2-sec-butilciclohexil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris(1-metildecil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(N-1,4-dimetilpentil-2-metil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris(N-1,4-dimetilpentil-2-etil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris(N-isopropil-2-etil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris(N-isopropil-2-metil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris[N,N'-bis(isopropil)-p-fenilendiamino]-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris[N,N'-bis(1,4-dimetil-pentil)-p-fenilendiamino]-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris(N'-2-isopropilfenil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina; 2-(N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamino)-4,6-bis(mercapto)-1,3,5-triazina; 1,6-bis[2-imino-4,6-bis(N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazino]hexano; 1,6-bis[2-imino-4,6-bis(N-fenil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazino]hexano; N,N'-bis[4,6-bis(N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazinil-2]]p-fenilendiamina; y N-1,4-dimetilpentil-N,N'-bis[4,6-bis(N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazinil-2]]p-fenilendiamina. Otras triazinas adecuadas pueden incluir las descritas en las Patentes de Estados Unidos N° 4.794.134, 4.794.135, 4.946.881, 4.956.405, 4.972.010, 5.047.530, 5.068.271, 5.118.807, 5.120.779, 5.120.844, 5.126.38.5, 5.208.280 y 5.990.310, cuyas descripciones y contenido completo se incorporan en la presente memoria por referencia. Una triazina preferida para su inclusión en las composiciones líquidas de la invención es 2,4,6-tris(N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina. En una realización, la triazina comprende Durazone™ 37 fabricado por Chemtura Corp.

**[0027]** En diversas realizaciones de la presente invención, los compuestos de para-fenilendiamina sustituida y triazina sustituida pueden seleccionarse de cualquiera de las estructuras mostradas anteriormente. En una realización ejemplar, la para-fenilendiamina sustituida y la triazina sustituida están cada una sustituidas con un sustituyente similar. Por ejemplo, un sustituyente similar puede incluir isómeros de un grupo hidrocarbilo en el que la diferencia en el número de átomos de carbono es inferior a 4, por ejemplo, inferior a 2 o es de 0. Dichos sustituyentes similares pueden ser el resultado del uso de los mismos materiales de partida usados para preparar tanto la para-fenilendiamina sustituida como la triazina sustituida que comprenden las composiciones líquidas de la presente invención.

**[0028]** En una realización, la composición líquida de la invención comprende una para-fenilendiamina sustituida de estructura (VI):



y una triazina sustituida de estructura (VII):

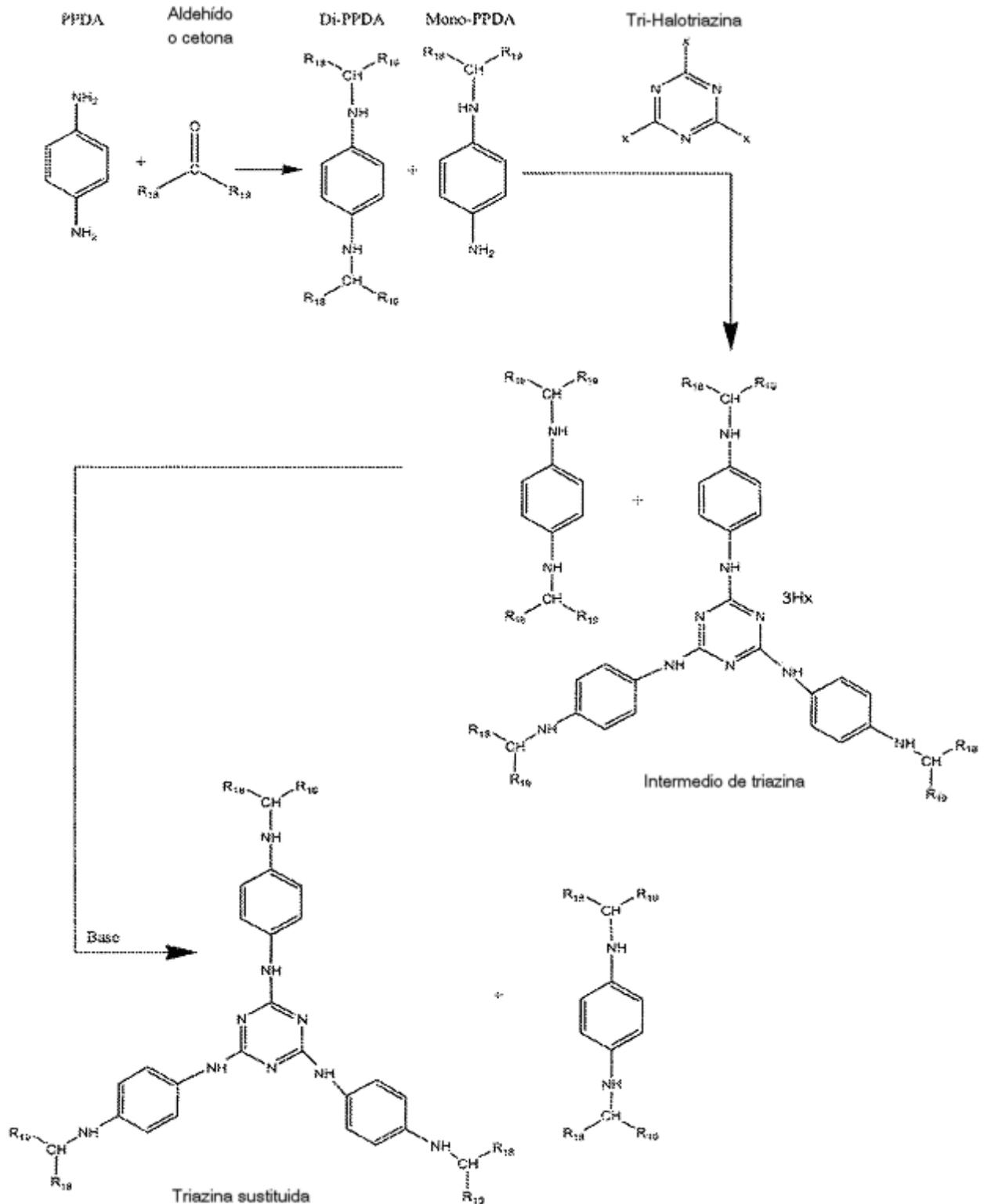


**[0029]** Las cantidades relativas del componente de triazina sustituida y del componente de para-fenilendiamina sustituida en las composiciones líquidas de la invención pueden variar ampliamente. En algunas realizaciones preferidas, la composición líquida comprende la para-fenilendiamina sustituida en una cantidad superior al 15 por ciento en peso (% en peso), por ejemplo, superior al 25% en peso, superior al 50% en peso o superior al 70% en peso, basándose en el peso total de la composición líquida. En términos de intervalos, la composición líquida comprende opcionalmente la para-fenilendiamina sustituida en una cantidad que varía del 15 al 75% en peso, por ejemplo, del 20 al 65% en peso, o del 40 al 60% en peso, basándose en el peso total de la composición líquida.

**[0030]** En algunas realizaciones preferidas, la composición líquida comprende la triazina sustituida en una cantidad superior al 15% en peso, por ejemplo, superior al 25% en peso, superior al 50% en peso o superior al 70% en peso, basándose en el peso total de la composición líquida. En términos de intervalos, la composición líquida comprende opcionalmente la triazina sustituida en una cantidad que varía del 15 al 75% en peso, por ejemplo, del 20 al 65% en peso, o del 35 al 65% en peso, basándose en el peso total de la composición líquida.

**[0031]** Las cantidades relativas de para-fenilendiamina sustituida contenidas en la composición líquida con respecto a la triazina pueden variar, pero deberían ser tales que la composición de la invención sea un líquido a temperatura ambiente, es decir, tenga una viscosidad de Brookfield inferior a 1.000 cPs a 100°C. Preferentemente, la proporción en peso de triazina sustituida respecto a para-fenilendiamina sustituida es de 0,67:1 a 3:1, por ejemplo, de 1:1 a 2,3:1. La para-fenilendiamina sustituida puede ser para-fenilendiamina residual, lo que significa que la para-fenilendiamina sustituida permanece en la composición después de la formación de la triazina sustituida, como se describe con mayor detalle a continuación.

**[0032]** Los compuestos de la presente invención se sintetizan ventajosamente mediante el método general siguiente. Aunque los reactivos pueden añadirse en un orden diferente como se muestra en algunos de los ejemplos, el método preferido implica generalmente alquilar una PPDA, es decir, una para-fenilendiamina no sustituida, con un aldehído o cetona para formar mono-PPDA, es decir, para-fenilendiamina mono-alquilada y di-  
5 PPDA, es decir, para-fenilendiamina di-alquilada. La mono-PPDA se hace reaccionar después con tri-halotriazina para formar un intermedio de triazina y un ácido conjugado, por ejemplo, HCl. De acuerdo con una realización de la invención, la mono-PPDA se hace reaccionar con la tri-halotriazina en presencia de la di-PPDA. El intermedio de triazina sustituida se neutraliza después, por ejemplo, con una base o carbonato sódico, para formar las composiciones de la presente invención, que comprenden la triazina sustituida y la parafenilendiamina sustituida, es  
10 decir, di-PPDA. El esquema general se proporciona a continuación. Como se muestra en el esquema general, la di-PPDA, una vez que se forma, permanece presente durante todas las etapas de reacción y no se aparta.



5 en el que R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub> se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> sustituido o no sustituido y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> sustituido o no sustituido; y x es un haluro seleccionado del grupo que consiste en F, Cl, Br o I. El cicloalquilo y el arilo pueden estar sustituidos con grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineales o ramificados. Se señala aquí que cualquier uso del término "alquilo", en el contexto de materiales de partida (por ejemplo, mono-PPDA o di-PPDA) o los compuestos de triazina sustituida finales, incluye también estructuras de cicloalquilo, arilo, cicloalquilo sustituido con alquilo y arilo sustituido con alquilo.

**[0033]** Inicialmente, la PPDA se alquila usando un aldehído o cetona. Las PPDA adecuadas para esta reacción pueden incluir parafenilendiaminas sustituidas o inadecuadas. Los aldehídos o cetonas adecuados incluyen aldehídos o cetonas C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> de cadena lineal o ramificada, y pueden incluir uno o más grupos cicloalquilo o arilo. En una realización, se prefieren cetonas porque el carbono secundario del grupo carbonilo se une fácilmente a los grupos amina de la parafenilendiamina. Una cetona adecuada incluye metilisoamilcetona (MIAK), metilisobutilcetona (MIBK), 2-octanona o metiletilcetona.

**[0034]** La reacción de alquilación se produce preferentemente en presencia de un catalizador. El catalizador es preferentemente un metal de los Grupos 10 y 11 de la Tabla Periódica de los Elementos, y más preferentemente, un metal noble tal como platino o paladio. En una realización, el catalizador comprende un catalizador soportado, por ejemplo, un catalizador soportado en partículas de sustrato, por ejemplo, carbono, alúmina, sílice, aluminosilicatos, etc.

**[0035]** La alquilación se lleva a cabo preferentemente en presencia de hidrógeno a una temperatura de, por ejemplo, 50-200°C, 100°C-130°C, por ejemplo, de 115°C a 125°C, y a una presión de menos de 5.000 psi (34,5 MPa), por ejemplo, menos de 1000 psi (6,9 MPa), menos de 500 psi (3,4 MPa), o menos de 250 psi (1,7 MPa). En términos de intervalos, la presión es opcionalmente de 150-250 psi (1,03-1,7 MPa), por ejemplo, 150-200 psi (1,03-1,4 MPa).

**[0036]** En otras realizaciones, la PPDA puede alquilarse usando un procedimiento de alquilación reductora, tal como los descritos en Abdel-Majid, A. F. et al., 61 J. ORG. CHEM. 3849-62 (1996), cuya descripción y contenido completo se incorpora por la presente por referencia. Los procedimientos de alquilación reductora pueden usar, por ejemplo, un aldehído o cetona y triacetoxiborohidruro de sodio (STAB-H) que se hace reaccionar con la PPDA. Pueden usarse otros agentes reductores de hidruro, tales como cianoborohidruro de sodio, borano-piridina, Ti(OiPr)<sub>4</sub>/NaBH<sub>3</sub>CN, Zn/AcOH, NaBH<sub>4</sub>/Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/ZnCl<sub>2</sub> y resinas de intercambio de borohidruro. El procedimiento de alquilación reductora se lleva a cabo en presencia de un disolvente tal como, por ejemplo, 1,2-dicloroetano, tetrahidrofurano o acetonitrilo. Además, puede usarse una solución catalizadora de ácido acético con cetonas.

**[0037]** Dicha reacción usando PPDA proporciona una mezcla de productos que incluye mono-PPDA, di-PPDA y PPDA sin reaccionar. En una realización, la mezcla de productos comprende mono-PPDA en una cantidad del 40 al 75% en peso, por ejemplo, del 45 al 60% en peso o del 49 al 55% en peso; di-PPDA en una cantidad del 40 al 75% en peso, del 45 al 60% en peso o del 49 al 55% en peso; y PPDA sin reaccionar en una cantidad del 0 al 10% en peso, del 0 al 5% en peso o del 0 al 2% en peso, basándose en el peso total de los tres compuestos en la mezcla de producto. Los procedimientos de esta realización de la presente invención son ventajosos en el sentido de que no es necesaria una etapa separada para eliminar la di-PPDA de la mezcla de producto. El procedimiento convencional buscaba eliminar la di-PPDA porque se consideraba que era un contaminante que afectaba perjudicialmente al rendimiento de la triazina sustituida. Se sabe que la di-PPDA descolora, incluso en pequeña cantidad, y causa tinción. Por lo tanto, el procedimiento convencional eliminaba la di-PPDA para evitar la tinción del producto final. Sin embargo, se ha descubierto ahora sorprendente e inesperadamente que el mantenimiento de la di-PPDA residual en la mezcla de producto durante todo el procedimiento posterior no reduce significativamente el rendimiento de la actividad de agente antiozono de la composición u obstaculiza la formación del compuesto de triazina sustituida deseado. La cantidad de di-PPDA residual debería ser superior al 1%, porque la composición presenta aglomeración cuando la di-PPDA residual es inferior al 1%. Por lo tanto, se mantiene un exceso de di-PPDA residual en composiciones de la presente invención para mantener la composición líquida.

**[0038]** En una realización preferida, el intermedio de triazina sustituida formado posteriormente no se separa de la di-PPDA y la di-PPDA permanece en la composición. Además, la PPDA y mono-PPDA residuales también pueden permanecer en la composición. Por lo tanto, no hay eliminación del intermedio de triazina sustituida usando filtración o destilación fraccionada al vacío como es común en los métodos anteriores. Dichos métodos incorporados son rentables y más productivos porque se evita ventajosamente la etapa de eliminación adicional.

**[0039]** En otras realizaciones más, la mono-PPDA y la di-PPDA pueden prepararse por separado por métodos conocidos por los expertos en la materia. Los compuestos separados pueden mezclarse para conseguir las proporciones en peso deseadas descritas anteriormente.

**[0040]** A continuación, la mono-PPDA se hace reaccionar en exceso con una tri-halotriazina en nitrógeno, argón o un entorno inerte de forma similar. La tri-halotriazina puede ser cloruro cianúrico, fluoruro cianúrico, bromuro cianúrico o yoduro cianúrico. En particular, una 2,4,6-tri-halogeno-1,3,5-triazina, tal como cloruro cianúrico, es una tri-halotriazina adecuada. En una realización, la proporción molar de N-alkil-p-fenilendiamina respecto a tri-halotriazina es de 2,5:1 a 5,0:1, por ejemplo, de 2,8:1 a 4,0:1, o de aproximadamente 3,0:1. Además, puede emplearse un disolvente de alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alcano C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> adecuado tal como isopropanol, hexanol, heptano y octanol. Además, la reacción puede producirse en presencia de di-PPDA, que puede actuar como disolvente. Preferentemente, la di-PPDA es el producto residual del primer procedimiento descrito anteriormente.

**[0041]** El control de la temperatura de la reacción entre la mono-PPDA y la tri-halotriazina es de cierta importancia. Es crítico que la tri-halotriazina se añada en pequeñas porciones a la mezcla de mono-PPDA en un disolvente a baja temperatura. Se prefiere que esta reacción tenga lugar por debajo de 30°C, por ejemplo, por debajo de 25°C o por debajo de 22°C. La adición de tri-halotriazina a la mono-PPDA da como resultado una reacción exotérmica que  
5 aumenta la temperatura y puede dar como resultado impurezas y subproductos indeseables si la temperatura aumenta demasiado. Además, la reacción de tri-halotriazina con mono-PPDA pierde regioselectividad a una temperatura por encima de 23°C, dando como resultado la formación de subproducto, el consumo en exceso de tri-halotriazina y la dificultad para establecer la estequiometría apropiada. Preferentemente, la tri-halotriazina y la mezcla de mono-PPDA, di-PPDA y PPDA sin reaccionar, si está presente, se ponen lentamente en contacto y,  
10 opcionalmente gota a gota, de modo que la temperatura de la mezcla de reacción no supere los 25°C. La temperatura de la reacción entre la tri-halotriazina y la mono-PPDA puede enfriarse, y opcionalmente enfriarse repetidamente entre adiciones si es necesario. Por ejemplo, en una realización se deja que la temperatura de la reacción aumente hasta 20°C y se enfría en 5-15°C, por ejemplo, 10-12°C, entre adiciones de tri-halotriazina. Una vez que la tri-halotriazina se ha añadido completamente a la mono-PPDA, o viceversa, la mezcla de reacción se calienta preferentemente en al menos 20°C, al menos 40°C o al menos 60°C para completar el desplazamiento de los átomos de halógeno. De nuevo, un calentamiento demasiado elevado de la mezcla de reacción puede dar como resultado impurezas y subproductos. La mezcla de reacción se mantiene preferentemente a de 60 a 80°C, por ejemplo, de 65 a 75 o de 69 a 72°C, preferentemente durante de 3 a 6 horas, por ejemplo, de 4 a 5 horas, para completar el desplazamiento. Sin quedar ligado a teoría alguna, se cree que los dos primeros átomos de halógeno  
20 de la tri-halotriazina se desplazan rápidamente cuando la tri-halotriazina se añade a la mono-PPDA, o viceversa. Se cree que el tercer átomo de halógeno se desplaza más lentamente. Por lo tanto, es deseable calentar la mezcla de reacción para facilitar el desplazamiento del tercer átomo de halógeno. Por supuesto, la selección de las temperaturas óptimas depende de la identidad de la PPDA de partida y del disolvente que se seleccione.

**[0042]** En procedimientos convencionales, el intermedio de triazina sustituida se separa de la mezcla de reacción  
25 después de la reacción de mono-PPDA y tri-halotriazina usando filtración o destilación fraccionada al vacío. En realizaciones de la presente invención, el intermedio de triazina sustituida no se separa, pero permanece en la mezcla de reacción, que también puede comprender di-PPDA.

**[0043]** En esta fase el intermedio de triazina sustituida puede no ser un líquido y puede que incluso no pueda agitarse a temperaturas de 80°C.

**[0044]** Por último, el intermedio de triazina sustituida se neutraliza, por ejemplo, con una base acuosa tal como hidróxido sódico o carbonato sódico. De forma similar al segundo procedimiento, el tercer procedimiento puede usar un disolvente de alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alcano C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> adecuado tal como isopropanol, hexanol, heptano u octanol. Además, la reacción puede producirse en presencia de di-PPDA. En una realización, la cantidad de di-PPDA presente puede ser del 15 al 60% en peso, por ejemplo, del 20 al 50% en peso o del 20 al 35% en peso. Preferentemente, la di-  
35 PPDA es residual del primer y segundo procedimientos.

**[0045]** Una vez neutralizadas, la triazina sustituida y la di-PPDA se eliminan y se lavan, repetidamente si es necesario, para eliminar cualquier sal o agente caústico restante. A continuación, el disolvente se elimina usando filtración al vacío, por ejemplo, a 10 mm (0,001 MPa) y 60°C durante aproximadamente 2 horas.

**[0046]** Opcionalmente, puede añadirse di-PPDA adicional a la composición de la triazina sustituida y la di-PPDA,  
40 de modo que la cantidad total de triazina sustituida sea del 40 al 75% en peso, por ejemplo del 50 al 70% en peso o, por ejemplo, del 60 al 70% en peso de la composición total. En una realización, el porcentaje en peso de triazina sustituida es superior al 75% en peso, por ejemplo, superior al 65% en peso o superior al 55% en peso, antes de la adición de di-PPDA adicional.

**[0047]** Dichas composiciones pueden añadirse a artículos que contienen elastómeros, incluyendo, pero sin limitación, cauchos, elastómeros insaturados y polímeros insaturados como se describen a continuación. Las composiciones de la presente invención pueden añadirse a artículos para hacer a esos artículos resistentes al ozono. Además, pueden usarse composiciones de la presente invención como modificador de la fricción sin un aceite lubricante.

**[0048]** Cuando se usan composiciones antiozono de la presente invención para proteger a elastómeros  
50 insaturados, tales como caucho o polímeros insaturados, pueden usarse de 0,1 a 3,0 partes de las composiciones de triazina sustituida de la presente invención, por ejemplo de 1,0 a 2,0 partes, por 100 partes del elastómero. En tales realizaciones, la proporción en peso de las composiciones de triazina sustituida respecto al elastómero insaturado es de 0,1:100 a 3,0:100, por ejemplo de 1,0:100 a 2,0:100.

**[0049]** Son representativos del elastómero que puede emplearse en los artículos de acuerdo con realizaciones de  
55 la presente invención elastómeros de dieno y cauchos naturales. Dichos elastómeros poseerán típicamente un índice de yodo de entre aproximadamente 100 y aproximadamente 400, aunque también pueden emplearse cauchos altamente insaturados que tengan un índice de yodo superior o inferior (es decir, de 50-100). Son

ilustrativos del elastómero de dieno que puede utilizarse polímeros basados en dienos conjugados tales como 1,3-butadieno; 2-metil-1,3-butadieno; 1,3-pentadieno; 2,3-dimetil-1,3-butadieno; y similares, así como copolímeros de dichos dienos conjugados con monómeros tales como estireno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metil acrilato, etil acrilato, metil metacrilato, etil metacrilato, acetato de vinilo y similares. Los cauchos altamente insaturados preferidos incluyen caucho natural, cis-poliisopreno, polibutadieno, poli(estirenobutadieno), policloropreno y poli(acrilonitrilo-butadieno). Los cauchos naturales adecuados incluyen Standard Malaysian Rubber (SMR) 5CV. El polibutadieno adecuado incluye Cisdene™ 1203 de American Synthetic Rubber. Además, también pueden emplearse mezclas de dos o más cauchos altamente insaturados. Además, también son muy útiles en artículos de la invención mezclas de los cauchos altamente insaturados con elastómeros que tienen una menor insaturación (índice de yodo de entre 10-100) tales como EPDM, EPR, cauchos de butilo o butilo halogenado.

**[0050]** Las superficies exteriores de los artículos son las áreas sujetas a degradación por ozono y, por lo tanto, es más ventajoso utilizar los compuestos en las capas elastoméricas exteriores del artículo que están expuestas al entorno. Los tipos de artículos elastoméricos en los que es más útil la invención son los sujetos a flexión dinámica seria durante los periodos de exposición a ozono. Artículos tales como cintas transportadoras, neumáticos, correas de transmisión de energía, mangas, resortes de fluido, membranas para techos, casquillos, juntas de dilatación, cajones de vibración, revestimiento de alambres y cables.

**[0051]** La Patente de Estados Unidos N° 4.645.793 describe polímeros de EPDM de alto peso molecular particularmente preferidos de esta clase de alto peso molecular que tienen una proporción en peso de etileno:propileno de aproximadamente 50:50 a aproximadamente 75:25, preferentemente de 60-40 a aproximadamente 75:25, y al menos aproximadamente el 6% en peso, y preferentemente al menos aproximadamente el 7,5% en peso, más preferentemente al menos aproximadamente el 9% en peso, y hasta aproximadamente el 15% en peso, unidos a dieno no conjugado basándose en el EPDM total. Dichos dienos no conjugados adecuados incluyen dienos cíclicos y de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno, etiliden norborneno, norbornadieno, metilen norborneno, dicitlopentadieno, 2-metil norbornadieno, 5-vinil 2 norborneno y similares. Es especialmente preferido entre dichos dienos el etiliden norborneno. Preferentemente, el EPDM tiene un contenido de dieno no conjugado del 7,5-15 por ciento en peso. Están bien documentados en la técnica métodos para la producción de dichos polímeros de EPDM. Preferentemente, la cantidad de polímero de EPDM en la composición elastomérica es de 15 a aproximadamente 40 partes en peso por 100 partes en peso de elastómeros totales.

**[0052]** Por la facilidad y eficacia de la mezcla de los polímeros, el polímero de EPDM de alto peso molecular se proporciona como un polímero diluido con aceite antes de la mezcla con los otros polímeros. El EPDM puede diluirse con aceite mediante los procedimientos bien conocidos de dilución con aceite de polímeros por adición de aceite a la solución de polímero desde los reactores de polimerización y recuperación del polímero diluido con aceite; el aceite se selecciona de los aceites nafténico o parafínico, en cantidades de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 partes en peso de aceite por 100 partes en peso de polímero de EPDM. Como alternativa, el aceite puede añadirse todo por separado al polímero de EPDM de alto peso molecular durante el procedimiento de mezcla de los polímeros.

**[0053]** El elastómero de etileno-propileno que es de uso preferido es un terpolímero de etileno-propileno-dieno que contiene una pequeña porción de un dieno seleccionado generalmente de entre etiliden norborneno, hexadieno-1,4, o, más excepcionalmente, de entre metilen norborneno, dicitlopentadieno y ciclo-octadieno-1,5. Es particularmente sorprendente que es ventajoso covulcanizar con peróxidos y terpolímero de etileno-propileno-dieno en el que se ha introducido un dieno para facilitar la vulcanización con azufre.

**[0054]** La cantidad de elastómero del tipo etileno-propileno que se usará está entre aproximadamente el 15 por ciento y aproximadamente el 60 por ciento en peso de los elastómeros totales, estando el equilibrio formado por elastómeros normales basados en dieno altamente insaturado. Puede usarse una menor cantidad —de aproximadamente el 20 por ciento a aproximadamente el 30 por ciento en peso constituye el intervalo preferible— con un terpolímero que tenga un alto contenido de macromoléculas de alto peso molecular, es decir, un terpolímero que tenga una plasticidad de Mooney M/L (1+8') de más de aproximadamente 100 a 100°C. La mejor proporción está entre aproximadamente el 30 por ciento y aproximadamente el 40 por ciento en peso para un terpolímero normal que contiene un número relativamente grande de macromoléculas de un peso molecular relativamente bajo, es decir, que tiene una plasticidad de Mooney de entre aproximadamente 50 y aproximadamente 100 a 100°C. El uso de un copolímero de etileno-propileno requiere una mayor proporción para la misma eficacia. Sin embargo, se puede usar dicho copolímero posiblemente mezclado con un terpolímero.

**[0055]** El sistema vulcanizante empleado cuando se utilizan mezclas de cauchos altamente insaturados y de menor insaturación es crítico para unas buenas propiedades físicas. Este sistema preferido comprende un componente de vulcanización que contiene azufre seleccionado de azufre o un compuesto donador de azufre, al menos un acelerador de la vulcanización con azufre y al menos un agente vulcanizante de peróxido orgánico.

**[0056]** Los compuestos donadores de azufre que pueden emplearse junto con o como alternativa al azufre son bien conocidos por los expertos en la materia de la preparación de caucho. Son ilustrativos de dichos compuestos

donadores de azufre 2-(4-morfolinilditio)benzotiazol, disulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram, hexasulfuro de dipentametilén tiuram, disulfuro de N,N'-caprolactam y similares.

**[0057]** Los aceleradores de la vulcanización con azufre que pueden emplearse incluyen tioureas, tales como N,N'-dibutiltiourea, 2-mercaptoimidazolina, tetrametiltiourea y similares; derivados de guanidina, tales como N,N'-difenilguanidina y similares; xantatos, tales como dibutilxantato de cinc y similares; ditiocarbamatos, tales como dimetilditiocarbamato de cinc, dietilditiocarbamato de cinc, dibutilditiocarbamato de cinc, dietilditiocarbamato de sodio, y similares; sulfuros de tiuram, tales como disulfuro de dipentametilentiuram, hexasulfuro de dipentametilentiuram, monosulfuro de tetrabutiltiuram, monosulfuro de tetrametiltiuram, monosulfuro de tetraetiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram y similares; heterocíclicos, tales como mercaptobencimidazol, mercaptobenzotiazol, disulfuro de 2,2'-dibenzotiazilo, 2-mercaptobenzotiazol de cinc y similares; y sulfonamidas, tales como N-oxidietilén-2-benzotiazilsulfonamida, N-t-butilbenzotiazilsulfonamida, N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfonamida, N,N'-diisopropil-2-benzotiazilsulfonamida y similares. Los óxidos de cinc adecuados usados como aceleradores de la vulcanización con azufre incluyen Kadox™ 911 preparado por la Zinc Corporation of America. Además, pueden emplearse mezclas de dos o más aceleradores de la vulcanización con azufre en la vulcanización, los aceleradores preferidos son tiazoles y sulfonamidas, prefiriéndose particularmente sulfonamidas.

**[0058]** Los peróxidos que pueden emplearse en esta invención tienen una temperatura de activación que está por debajo de la temperatura de descomposición de los cauchos empleados. Son ilustrativos de dichos peróxidos peróxido de benzoilo, peróxido de dibenzoilo, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno, peróxido de diacetilo, butil 4,4-bis(t-butilperoxi)valerato, peróxido de p-clorobenzoilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de t-butil cumilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxihexano, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peroxihex-3-ina, 4-metil-2,2-di-t-butilperoxipentano y similares. También pueden emplearse mezclas de dos o más peróxidos. Los peróxidos preferidos son peróxido de dicumilo y 2,5-dimetil-2,5-di-butilperoxihexano.

**[0059]** El otro agente antiozono que puede utilizarse incluye cualquiera de la clase de materiales de parafenilendiamina comúnmente reconocidos: N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina; diaril-p-fenilendiaminas mixtas; N,N'-difenil-p-fenilendiamina; N,N'-di-beta-naftil-p-fenilendiamina; N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina; N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina; N,N'-bis(1-metileptil)-p-fenilendiamina; N-fenil-N'-p-toluenosulfonil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-alquil-p-fenilendiamina; 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina; y dibutil ditiocarbamato de níquel.

**[0060]** Un agente antiozono más preferido que se usará en combinación con la composición de la presente invención es N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina.

**[0061]** Los polímeros altamente insaturados a proteger pueden formularse de forma convencional con los muchos ingredientes de preparación de compuestos habituales, por ejemplo, agentes vulcanizantes, aceleradores, activadores, retardantes, antioxidantes, plastificantes, suavizante, cargas, pigmentos de refuerzo y negros de humo. Los plastificantes o cargas adecuados pueden incluir Circosol™ 4240 preparado por Sun Oil Company, o CalSol™ 8240 preparado por Calumet Lubricants. Los suavizantes adecuados incluyen ácido esteárico. El ácido esteárico ejemplar incluye ácido esteárico T-22 producido por Monson Chemical y ácidos esteáricos EMERY™ de Cognis Oleochemicals. Los negros de humo adecuados incluyen N-326, N-339, N-550, N-650 y N-660. El negro de humo ejemplar incluye los producidos por Continental Carbon Company. Las ceras microcristalinas adecuadas incluyen Sunproof™ Improved preparada por Chemtura Corp.

**[0062]** En una realización, un artículo resistente al ozono adecuado comprende elastómero de dieno en una cantidad del 40 al 90% en peso, por ejemplo, del 50 al 85% en peso o del 60 al 75% en peso. Los componentes adicionales, sin están presentes, pueden incluir uno o más de los siguientes: sistema vulcanizante en una cantidad del 2,5 al 25% en peso, por ejemplo del 10 al 25% en peso o del 15 al 20% en peso, peróxidos en una cantidad del 2,5 al 25% en peso, por ejemplo, del 10 al 25% en peso o del 15 al 20% en peso, agentes vulcanizantes en una cantidad del 2,5 al 25% en peso, por ejemplo, del 10 al 25% en peso o del 15 al 20% en peso, activadores en una cantidad del 0,5 al 10% en peso, por ejemplo, del 1 al 5% en peso o del 2 al 5% en peso, retardantes en una cantidad del 0,5 al 10% en peso, por ejemplo, del 1 al 5% en peso o del 2 al 5% en peso, antioxidantes en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5% en peso o del 1 al 5% en peso, plastificante en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5% en peso o del 1 al 5% en peso, suavizantes en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5% en peso o del 1 al 5% en peso, cargas en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5% en peso o del 1 al 5% en peso, pigmentos de refuerzo en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5% en peso o del 1 al 5% en peso, negros de humo en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5% en peso o del 1 al 5% en peso, ceras microcristalinas en una cantidad del 0,1 al 5% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 3% en peso o del 1 al 2% en peso, y agentes antiozono en una cantidad del 0,05 al 5% en peso, por ejemplo, del 0,1 al 4% en peso o del 0,5 al 3% en peso.

**[0063]** En una realización, un artículo de resistencia al ozono adecuado comprende cauchos naturales en una

cantidad del 40 al 90% en peso, por ejemplo, del 50 al 85% en peso o del 60 al 75% en peso. Los componentes adicionales, si están presentes, pueden incluir uno o más de los siguientes: sistema vulcanizante en una cantidad del 2,5 al 25% en peso, por ejemplo, del 10 al 25% en peso o del 15 al 20% en peso, peróxidos en una cantidad del 2,5 al 25% en peso, por ejemplo, del 10 al 25% en peso o del 15 al 20% en peso, agentes vulcanizantes en una  
 5 cantidad del 2,5 al 25% en peso, por ejemplo, del 10 al 25% en peso o del 15 al 20% en peso, activadores en una cantidad del 0,5 al 10% en peso, por ejemplo, del 1 al 5% en peso o del 2 al 5% en peso, retardantes en una cantidad del 0,5 al 10% en peso, por ejemplo, del 1 al 5% en peso o del 2 al 5% en peso, antioxidantes en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5% en peso o del 1 al 5% en peso, plastificantes en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5% en peso o del 1 al 5% en peso, suavizantes en una  
 10 cantidad del 0,1 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5% en peso o del 1 al 5% en peso, cargas en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5% en peso o del 1 al 5% en peso, pigmentos de refuerzo en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5% en peso o del 1 al 5% en peso, negros de humo en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5% en peso o del 1 al 5% en peso, ceras microcristalinas en una cantidad del 0,1 al 5% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 3% en peso o del 1 al 2% en peso y agentes antiozono  
 15 en una cantidad del 0,05 al 5% en peso, por ejemplo, del 0,1 al 4% en peso o del 0,5 al 3% en peso.

**[0064]** En una realización, un artículo de resistencia al ozono adecuado comprende una mezcla de dos cauchos naturales, cada uno de los cauchos naturales en una cantidad del 40 al 90% en peso, por ejemplo, del 50 al 85% en peso o del 60 al 75% en peso. Los componentes adicionales, si están presentes, pueden incluir uno o más de los siguientes: sistema vulcanizante en una cantidad del 2,5 al 25% en peso, por ejemplo, del 10 al 25% en peso o del  
 20 15 al 20% en peso, peróxidos en una cantidad del 2,5 al 25% en peso, por ejemplo, del 10 al 25% en peso o del 15 al 20% en peso, agentes vulcanizantes en una cantidad del 2,5 al 25% en peso, por ejemplo, del 10 al 25% en peso o del 15 al 20% en peso, activadores en una cantidad del 0,5 al 10% en peso, por ejemplo, del 1 al 5% en peso o del 2 al 5% en peso, retardantes en una cantidad del 0,5 al 10% en peso, por ejemplo, del 1 al 5% en peso o del 2 al 5% en peso, antioxidantes en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5% en peso o al 5% en peso,  
 25 plastificantes en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5% en peso o del 1 al 5% en peso, suavizantes en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5% en peso o del 1 al 5% en peso, cargas en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5% en peso o del 1 al 5% en peso, pigmentos de refuerzo en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5% en peso o del 1 al 5% en peso, negros de humo en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5% en peso o del 1 al 5% en peso,  
 30 ceras microcristalinas en una cantidad del 0,1 al 5% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 3% en peso o del 1 al 2% en peso y agentes antiozono en una cantidad del 0,05 al 5% en peso, por ejemplo, del 0,1 al 4% en peso o del 0,5 al 3% en peso.

**[0065]** Debería entenderse, a menos que se indique otra cosa, que el % en peso de los artículos identificados anteriormente incluye el total de una mezcla de dos o más componentes. Por ejemplo, el % en peso de negro de  
 35 humo puede ser el % en peso total cuando dos o más negros de humo se mezclan entre sí en un artículo.

**[0066]** En una realización, pueden usarse composiciones de triazina sustituida de la presente invención como modificadores de la fricción que se aplicarán en las superficies deslizantes de un medio de grabación magnético de alta densidad tal como CD, DVD, HD-DVD, discos Blu-Ray y medios similares, o en miembros deslizantes o giratorios de micromáquinas. En dichas aplicaciones, las composiciones de triazina sustituida de la presente  
 40 invención son capaces de cubrir la superficie de fricción en una cantidad necesariamente más pequeña para reducir de este modo el coeficiente de fricción de las superficies deslizantes, y de modo que no sólo sea capaz de mejorar la resistencia al desgaste sino también de mantener dicho efecto tanto tiempo como sea posible. Las composiciones de triazina sustituida de la presente invención pueden reducir con éxito el envejecimiento, mejorar la resistencia al desgaste y mantener bajo el coeficiente de fricción incluso cuando se suministra sobre la superficie que se mueve  
 45 bajo una condición de fricción que es lo bastante fuerte para que el aceite lubricante o lubricante convencional tal como grasa cause la rotura de la película de aceite. En una realización, las composiciones de triazina sustituida de la presente invención presentan un efecto modificador de la fricción excelente incluso cuando se usa sin un aceite de base lubricante, y dichas triazinas pueden adoptarse con éxito en micromáquinas a las que no puede suministrarse una gran cantidad de lubricante.

**[0067]** Las composiciones de caucho de esta invención que comprenden agentes antiozono de la presente invención son particularmente útiles cuando se fabrican en artículos tales como, por ejemplo, neumáticos, bancadas de motor, casquillos de caucho, correas de transmisión de energía, rodillos de impresión, tacones y suelas de zapatos de caucho, baldosas de caucho, ruedas orientables, sellados y juntas elastoméricas, cubiertas de cintas transportadoras, fundas de batería de caucho duro, alfombrillas de automóviles, guardabarros de camiones,  
 50 revestimientos de molinos de bolas, rasquetas de limpiaparabrisas y similares, y también pueden usarse en artículos tales como botas para la industria nuclear y limpiaparabrisas.  
 55

### Ejemplos

**[0068]** Un matraz de fondo redondo con camisa de 2 litros, equipado con un termopar, un aparato condensador para calentamiento a reflujo, entrada de purga de nitrógeno, un agitador de paletas semicircular con un

accionamiento de motor eléctrico y un baño de circulación termostatzado para la camisa.

**[0069]** La purga de nitrógeno, un drenaje lento, se inició. Se cargó en el recipiente una mezcla de 500 gramos del 62,80% en peso de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina (PM 206, 314 gramos, 1,524 moles), el 36,87% en peso de Flexzone™ 4L (N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-para-fenilendiamina; PM 304, 184,6 gramos, 0,606 moles) y el 0,33% en peso de para-fenilendiamina (PM 108, 1,65 gramos, 0,015 moles) y 392,5 gramos de isopropanol anhidro (d = 0,785; 500 ml). La mezcla agitada se enfrió a 10°C (el punto de ajuste en la camisa se mantuvo a 5°C). Se añadió el cloruro cianúrico (PM 184,4, 94,7 gramos, 0,508 moles) en porciones de 20 gramos a la mezcla agitada, una cada 20 minutos. La temperatura aumentó a aproximadamente 20°C entre adiciones, y se dejó que cayera hasta 10-12°C antes de cada nueva porción de cloruro cianúrico. Es importante que la temperatura no aumente por encima de 25°C durante la adición de cloruro cianúrico.

**[0070]** Después de la última porción, se dejó que la temperatura aumentase hasta 25°C y se mantuvo ahí durante aproximadamente media hora. Después, el punto de ajuste se aumentó hasta 80°C durante 2 horas. Después de 2 horas a 80°C se tomaron muestras de la reacción para determinar su composición. La HPLC indicó una cantidad significativa de N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina residual, de modo que la mezcla se enfrió hasta 20°C y se añadieron 11,9 gramos (0,0645 moles) de cloruro cianúrico en porciones hasta que la N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina residual estaba por debajo del 1% respecto al intermedio de 2,4,6-tris(N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina en la mezcla de reacción. La mezcla se volvió muy espesa en la última parte de la adición de cloruro cianúrico hasta que se neutralizó. No se usó destilación fraccionada al vacío para eliminar el intermedio de 2,4,6-tris(N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina del Flexzone 4L.

**[0071]** Cuando se completó la reacción, la mezcla se enfrió hasta 50°C y se añadió una solución de NaOH al 15% (PM 40, 462,5 gramos, 1,73 moles) gota a gota durante una hora. Al final, el pH de la mezcla era de 12,6. La temperatura se aumentó de nuevo hasta 85°C y la agitación se detuvo para permitir que las fases se separasen. La fase de salmuera transparente inferior se drenó. La mezcla, todavía a 75-85°C, se lavó con porciones de 200 ml de agua fresca.

**[0072]** El producto lavado se separó en el evaporador rotatorio hasta que no destilaba más líquido, vacío completo, -5 mbar, baño a 100°C. Rendimiento = 491,5 gramos, Teoría = 543,4 gramos, 90,4%.

**[0073]** Los productos separados se analizaron para el componente de Durazone 37 (2,4,6-tris(N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina; PM 652) por HPLC. El componente de Durazone 37 era el 68% en el producto. Se añadió Flexzone 4L al producto de modo que la concentración final de Durazone 37 era del 63%. Las propiedades de la composición del Ejemplo 1 se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo comparativo A

**[0074]** En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 3 litros equipado con un termómetro, un agitador mecánico, un condensador y un embudo de polvo se puso una solución de 316,8 gramos (1,65 moles) de 4-amino-N-(1,3-dimetilbutil)anilina en 1500 ml de isopropanol. La temperatura de la solución se ajustó a 30°C y se añadieron 92,2 gramos (0,5 moles) de cloruro cianúrico a lo largo de un periodo de 1/2 hora manteniendo la temperatura entre 30 y 40°C. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 1 hora y 1/2. La reacción se siguió por cromatografía líquida a alta presión por observación de la desaparición de la amina de partida, y la conversión de los compuestos mono- y bis sustituidos intermedios en el producto trisustituido final. Se separó el trihaluro de 2,4,6-tris(N-1,3-dimetilbutil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina de la mezcla de reacción usando destilación fraccionada al vacío. Después de enfriar la mezcla de reacción hasta 60°C se añadieron 120 gramos (1,5 moles) de solución de hidróxido sódico al 50 por ciento gota a gota durante un periodo de 1 hora. El cloruro sódico se retiró por filtración a 40°C. El filtrado se cargó de nuevo en el matraz de reacción, y se añadieron 250 ml de agua gota a gota. El compuesto de Durazone 37 precipitó, y se retiró por filtración, M.P. 124-127°C. El rendimiento era del 82,6 por ciento. El espectro infrarrojo concordaba con la estructura. El análisis de HPLC de área relativa del producto demostró que era puro al 95,3 por ciento.

#### Ensayo de aglomeración

**[0075]** El ensayo de aglomeración se mide tomando una cantidad de muestra conocida (~10 g) en una unidad de aglomeración pequeña y poniendo la unidad en un horno mantenido a una temperatura preajustada (~40°C) durante un periodo de tiempo específico (16-24 horas) bajo una presión conocida de 2 psig (1,69 MPa). La aglomeración se cuantifica por la altura resultante de la compactación en mm.

**[0076]** El índice de aglomeración se basa en la escala siguiente: 1 - Suelto y fluido; 2 - Ligeramente compacto, fluye con un sondeo ligero; 3 - Compacto, pero se rompe fácilmente con un sondeo ligero; 4 Compacto, pero se rompe con esfuerzo; 5 - Compacto, no se romperá excepto con un esfuerzo extremo; 6 - Aglomerado, material de tipo roca.

**[0077]** La Tabla 1 ilustra los beneficios de las composiciones de los ejemplos 1-2 sobre compuestos de triazina

convencionales preparados mediante el procedimiento del ejemplo comparativo A. Flexamine™ G y Naugard™, ambos de Chemtura Corporation, se proporcionan para una comparación del índice de aglomeración con otros antioxidantes.

Composición %	Ejemplo 1	Ej. comp. A	Flexamine™ G*	Naugard™ Q**
N,-1,3-dimetilpentil-p-fenilendiamina (Flexzone 4L)	35%	0%	--	--
2,4,6-tris(N-1,3-dimetilbutil-p-fenilendiamino)-1,3,5-triazina (Durazone 37)	65%	100%		
Índice de aglomeración de propiedad física (mm)	Líquido no sujeto a aglomeración	Sólido 5 (14 mm)	Sólido 2 (6 mm)	Sólido 1 (1 mm)

\* Mezcla de producto de reacción de diarilamina-cetona (65%) y N,N'-difetil-p-fenilendiamina (35%)

\*\* 1,2-dihidro-2,2-trimetilquinolina polimerizada

5

#### Ejemplos 2 y 3/Ejemplos comparativos B-E

- [0078]** En los ejemplos 2 y 3 los artículos se prepararon en las cantidades mostradas en la Tabla 3. También se prepararon los ejemplos comparativos B-E en las cantidades en partes por cien de caucho (phr) mostradas en la Tabla 3. El procedimiento de mezcla general se proporciona de la forma siguiente. En un primer pase el caucho, dos tercios del negro de humo y el óxido de cinc se cargan en una mezcladora interna de laboratorio y se mezclan durante 1,5 minutos. El pistón se eleva y se realiza un barrido. Después, se añade el negro de humo restante, el aceite de procesamiento, el ácido esteárico, la cera y los agentes antiozono. El pistón se desciende y después los materiales se mezclan durante 1,5 minutos. El pistón se eleva y se realiza un barrido. El pistón se desciende y la mezcla continuaba hasta que el lote alcanza una temperatura de 150°C, cuando se descarga.
- 15 **[0079]** Para el segundo pase, la mitad del lote maestro mezclado en el primer pase se carga en la mezcladora. Se añaden los agentes vulcanizantes, el acelerador y el azufre, después la mitad restante del lote maestro. Los materiales se mezclan durante un minuto, después el pistón se eleva y se realiza un barrido. El pistón se desciende y la mezcla continuaba hasta que el lote alcanza una temperatura interna de 98°C cuando se descarga, se desciende un pistón y la mezcla continuaba hasta que el lote alcanza una temperatura interna de 104°C.

20

Componente	Ej. comp. B	Ej. 2	Ej. comp. C	Ej. comp. D	Ej. 3	Ej. comp. E
<b>Primer pase</b>						
SMR5CV	55	55	55	55	55	55
N-339 BLACK	30	30	30	30	30	30
N-660 BLACK	20	20	20	20	20	20
KADOX 911C	3	3	3	3	3	3
(IISDENE 1203	45	45	45	45	45	45
CIRCOSOL 4240	7	7	7	7	7	7
KADOX 911C	3	3	3	3	3	3
ÁCIDO ESTEÁRICO	1	1	1	1	1	1

ES 2 375 444 T3

Componente	Ej. comp. B	Ej. 2	Ej. comp. C	Ej. comp. D	Ej. 3	Ej. comp. E
SUN PROOF IMPROVED	2	2	2	2	2	2
FLEXZON E 7P*	2			3		
DURAZONE 37		1,4	2		2,1	3
FLEXZONE 4L		0,6			0,9	
Segundo pase						
DELAC NS**	1	1	1	1	1	1
CRYSTEXOT20	2	2	2	2	2	2

\* de Chemtura Corporation (N-1-3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilendiamina) PM 268.

\*\* de Chemtura Company (N-terc-butil-2-benzotiazolilsulfonamida, (TUBS))

**[0080]** Las propiedades de los ejemplos 2 y 3 y los ejemplos comparativos B-E se muestran en la Tabla 3. Obsérvese que en la Tabla 3, las características de vulcanización se determinaron usando un reómetro Monsanto ODR 2000 (1° ARC, 100 cpm): MH es el par de torsión máximo y ML es el par de torsión mínimo. La seguridad de Scorch ( $t_{s1}$ ) y ( $t_{s2}$ ) es el tiempo para las unidades 1 y 2, respectivamente, por encima del par de torsión mínimo (ML), el tiempo de vulcanización ( $t'50$ ) es el tiempo para el 50% del par de torsión delta por encima del mínimo y el tiempo de vulcanización ( $t'90$ ) es el tiempo para el 90% del par de torsión delta por encima del mínimo.

	Ej. comp. B	Ej. 2	Ej. comp. C	Ej. comp. D	Ej. 3	Ej. comp. E
Viscosidad de Mooney a 100°C (ASTM D3346-90) Mooney Scorch a 135°C	37	35	32	33,5	33	31,5
Tiempo de aumento 3 Pt, minutos	13,23	16,18	17,73	13,08	15,4	16,74
Tiempo de aumento 18 Pt, minutos	15,79	19,05	19,79	15-43	17,95	18,7
Propiedades de vulcanización - Reómetro a 160°C						
ML*, dNm	4,42	4,09	3,67	3,99	3,89	3,71
MH**, dNm	36,01	36,09	36,32	34,79	35,96	36,28
$t_{s1}$ , minutos	3,23	3,67	4,31	3,28	3,64	4,31
$t_{s2}$ , minutos	4,12	4,47	4,98	3,96	4,37	4,96
$t'50$ , minutos	6,06	6,16	6,32	5,55	5,91	6,26
$t'90$ , minutos	7,58	7,54	7,67	7,09	7,18	7,49
Tiempo para vulcanización a 160°C (minutos)	10	10	10	9	9	9
Tracción a temp. amb. MPa	19,8,5	21,05	18,71	21,12	20,15	19,62
% Elongación	520	556	500	566	543	531
M 100, MPa	1,88	1,94	1,98	1,72	1,92	1,95

## ES 2 375 444 T3

M 200, MPa	4,81	4,76	4,98	4,45	4,83	4,87
M 300, MPa	9,16	8,03	9,24	8,64	9	4,01
M 400, MPa	14,01	13,67	13,98	1,3,44	13,59	13,62
M 500, MPa	18,92	18,59		18,18	18,1	18,28
Dureza Shore A	54	55	55	52	55	55
Rotura troquel C, KN/m	3834	37,96	4,5,24	53,77	<u>42,07</u>	43,02

\* ML es el par de torsión mínimo.

\*\* MH es el par de torsión máximo.

**[0081]** La seguridad de Scorch de las composiciones que tienen las composiciones líquidas de triazina sustituida de los ejemplos 2 y 3 son equivalentes a las de los ejemplos comparativos B-E. Además, otras propiedades tales como resistencia a tracción, elongación, dureza y resistencia a rotura son similares. Por lo tanto, las composiciones 5 líquidas de triazina sustituida no sacrifican ninguna propiedad cuando se comparan con composiciones así que se ha demostrado que se aglomeran durante el almacenamiento y el transporte.

**[0082]** Las propiedades de ozono dinámicas y estáticas de los Ejemplos 2 y 3, así como de los Ejemplos comparativos B-E se muestran en la Tabla 4. Una clasificación de agrietamiento de 10 para el ensayo dinámico indica ausencia de grietas y un número de clasificación inferior indica un agrietamiento mayor. Para la clasificación de aspecto, RB se refiere a marrón rojizo, SL-RB se refiere a ligeramente marrón rojizo y DB se refiere a negro mate. Para el ensayo estático, OK indica ausencia de grietas. Los Ejemplos 2 y 3 tienen propiedades dinámicas y estáticas similares a las de los Ejemplos comparativos B-E.

**Tabla 4**

	Ej. comp. B	Ej. 2	Ej. comp. C	Ej. comp. D	Ej. 3	Ej. comp. E
<b>Ensayo de correa de ozono dinámico</b>						
<u>50 PPHM* Ozono a 40°C</u>						
24 horas	10	10	10	10	10	10
48 horas	10	10	10	10	10	10
72 horas	9	9	9	10	10	10
120 horas	9	8	7	9	10	8.5
168 horas	8	8	6	8.5	9	8
192 horas	7	6	5	8	8	7
216 horas	7	6	5	8	8	6
264 horas	7	6	5	8	8	6
336 horas	6	5	4	7	6	5
Aspecto	RB	SL.RB	DB	RB	SL.RB	DB
<b>Resistencia a agrietamiento por ozono estático</b>						
<u>50 PPHM Ozono a 40°C</u>						
2 horas	OK	OK	OK	OK	OK	OK

## ES 2 375 444 T3

4 horas	OK	OK	OK	OK	OK	OK
6 horas	OK	OK	OK	OK	OK	OK
8 horas	OK	OK	OK	OK	OK	OK
24 horas	OK	OK	OK	OK	OK	OK
48 horas	OK	OK	OK	OK	OK	OK
72 horas	OK	OK	OK	OK	OK	OK
120 horas	OK	OK	OK	OK	OK	OK
144 horas	OK	OK	OK	OK	OK	OK
216 horas	OK	OK	OK	OK	OK	OK
336 horas	OK	OK	OK	OK	OK	OK
384 horas	OK	OK	OK	OK	OK	OK
456 horas	OK	OK	OK	OK	OK	OK

---

\* partes por cien millones

---

**[0083]** En vista de los muchos cambios y modificaciones que pueden realizarse sin alejarse de los principios subyacentes a la presente invención, debería hacerse referencia a las reivindicaciones adjuntas para un entendimiento del alcance de la protección que se proporcionará a la invención.

5 **[0084]** Las descripciones de todas las patentes, artículos y otros materiales descritos en la presente memoria se incorporan por la presente en su totalidad en esta memoria descriptiva por referencia. Las composiciones descritas como "que comprenden" una pluralidad de componentes definidos deben interpretarse como que incluyen composiciones formadas por mezcla de la pluralidad definida de componentes definidos. Los principios, realizaciones preferidas y modos de funcionamiento de la presente invención se han descrito en la memoria  
 10 descriptiva anterior. Lo que los Solicitantes presentan es su invención, sin embargo, no debe interpretarse como limitada a las realizaciones particulares descritas, puesto que las realizaciones descritas se consideran ilustrativas más que limitantes. Los expertos en la materia pueden realizar cambios sin alejarse del espíritu de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

un compuesto de estructura (I) que comprende:

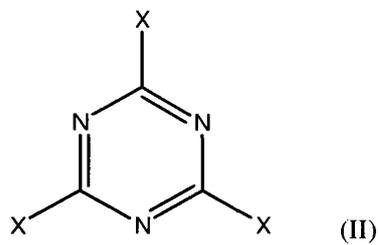


5

(I);

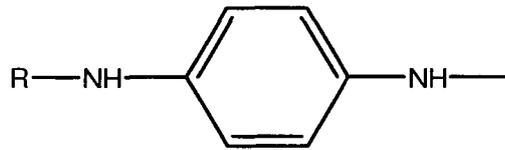
y

un compuesto de estructura (II) que comprende:



(II)

en la que X comprende la fórmula:



10

;

y

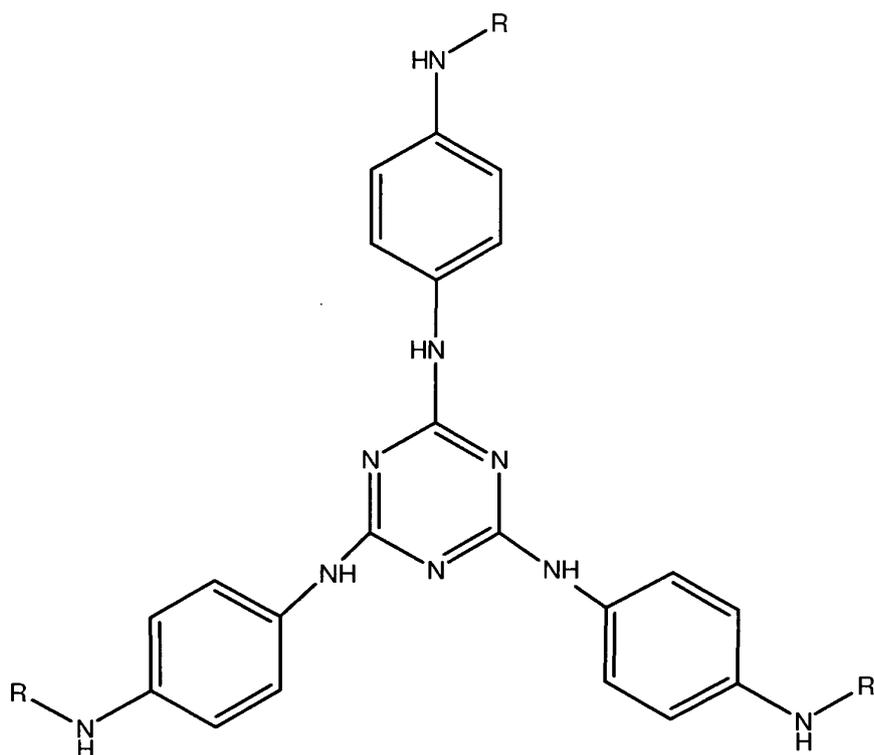
en la que R se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, en la que la composición tiene una viscosidad de Brookfield a 100°C de 10 a 20.000 cPs.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que R se selecciona del grupo que consiste en 1,4-dimetilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1-metilheptilo, ciclohexilo, difenilo y sec-butilo.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que el compuesto de estructura I está presente en una cantidad del 15 al 75 por ciento en peso basándose en la masa total de la composición.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que el compuesto de estructura II está presente en una cantidad del 15 al 75 por ciento en peso basándose en la masa total de la composición.

20 5. La composición de la reivindicación 1, en la que el compuesto de estructura II comprende:



en la que R se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>.

6. Un artículo resistente al ozono que comprende:

un elastómero insaturado; y

5 una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1-5.

7. El artículo de la reivindicación 6, en el que la proporción en peso de la composición respecto al elastómero insaturado es de 0,1:100 a 3,0:100.

8. Un método para producir una mezcla de agente antiozono, que comprende una triazina sustituida y una N-alkil-1,4-fenilendiamina, comprendiendo el método hacer reaccionar N-alkil-1,4-fenilendiamina con cloruro cianúrico en presencia de una N,N'-dialquil-1,4-fenilendiamina para formar la mezcla de agente antiozono.

9. El método de la reivindicación 8, que comprende además hacer reaccionar p-fenilendiamina y un aldehído o cetona para formar la N-alkil-1,4-fenilendiamina.

10. El método de la reivindicación 8, en la que la reacción de la p-fenilendiamina y el aldehído o la cetona también forma la N,N'-dialquil-1,4-fenilendiamina.

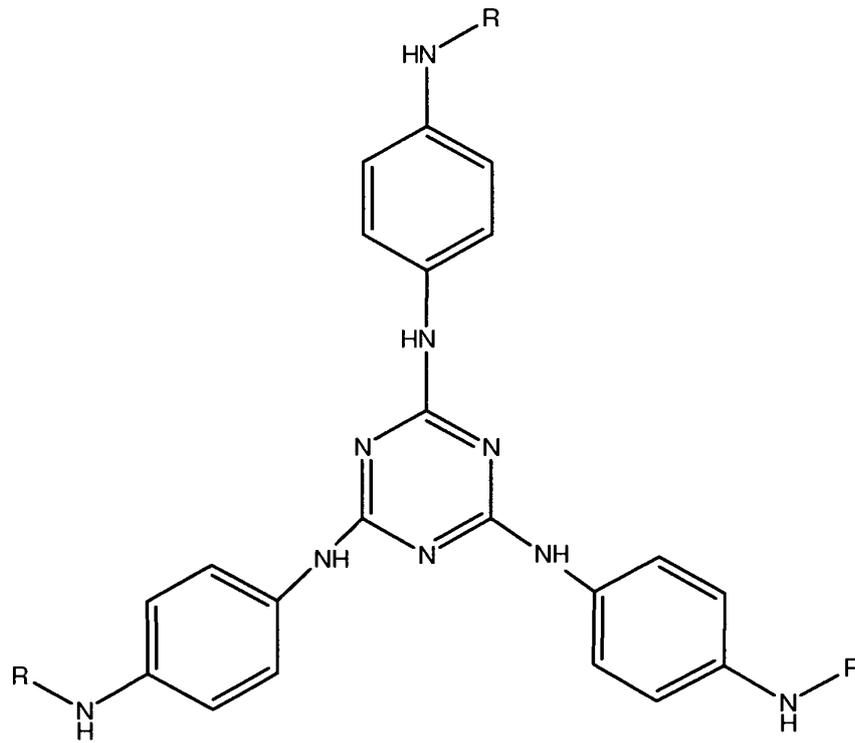
15 11. El método de la reivindicación 8, en el que el compuesto de N-alkil-1,4-fenilendiamina está en una cantidad del 15 al 75% basándose en la masa total de la mezcla de agente antiozono.

12. El método de la reivindicación 8, en el que el compuesto de triazina sustituida está en una cantidad del 15 al 75% basándose en la masa total de la mezcla de agente antiozono.

13. El método de la reivindicación 8, que comprende además añadir el cloruro cianúrico a la mezcla de N-alkil-1,4-fenilendiamina a una temperatura de 0 a 25°C.

14. El método de la reivindicación 8, en el que la mezcla de N-alkil-1,4-fenilendiamina se hace reaccionar con el cloruro cianúrico a una temperatura de 50 a 200°C.

15. El método de la reivindicación 8, en el que el compuesto de triazina sustituida tiene la fórmula general:



en la que R se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>.

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

*Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.*

5

**Documentos de patentes citados en la descripción**

- US 4794134 A [0006] [0026]
- US 4794135 A [0006] [0026]
- US 4946881 A [0006] [0026]
- US 4936405 A [0006]
- US 4972010 A [0006] [0026]
- US 5047530 A [0006] [0026]
- US 5068271 A [0006] [0026]
- US 5118807 A [0006] [0026]
- US 5120779 A [0006] [0026]
- US 5120844 A [0006] [0026]
- US 5126385 A [0006]
- US 5208280 A [0006] [0026]
- US 5990310 A [0006] [0026]
- US 4956405 A [0026]
- US 512638 A [0026]
- US 4645793 A [0051]

**Literatura diferente de patentes citadas en la descripción**

- **ABDEL-MAJID, A. F. et al. J. ORG. CHEM.**, 1996, vol. 61, 3849-62 [0036]