

409786

19 12 72



409786

P.- 52.677

PI/OT-PI

1237 KV

Clase: CO7D/CO8C
------------------

Fe. 21-9-75

M E M O R I A   D E S C R I P T I V A

para solicitar    PATENTE DE INVENCION    por 20 años

A nombre de    DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT  
VORMALS ROESSLER

entidad alemana

con domicilio en    Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main),  
República Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR PRODUCTOS VULCANIZADOS A BASE DE MEZCLAS VULCANIZABLES"

(Clase Internacional CO8d, CO7d)

409786

19 DEC 1972



5 El invento concierne a nuevos compuestos de 1,3,5-triazina, que tienen grupos feniléndiamino o derivados de feniléndiamino en calidad de ligandos, y a su utilización técnica, especialmente en calidad de agentes estabilizadores para artículos y productos que contienen cauchos.

10 Es sabido que los productos vulcanizados de caucho, al prolongarse la duración en servicio experimentan una modificación estructural, que conduce a una disminución de su valor para el uso. Es decisiva para esta modificación la influencia de oxígeno, ozono, luz y calor, por sí solos o en combinación entre ellos. Si al mismo tiempo se presenta una solicitud dinámica sobre los productos vulcanizados de caucho, se acrecienta la influencia de estos factores. Con el fin de estabilizar al caucho contra estas influencias menoscabadoras de la calidad se conocen toda una serie de sustancias que son recopiladas bajo los nombres "agentes protectores contra el envejecimiento" o "agentes protectores contra la fatiga". Muchos agentes protectores contra el envejecimiento no ofrecen ninguna protección contra la fatiga, especialmente los del grupo de los agentes no coloreadores.

25 Agentes protectores contra el envejecimiento conocidos para productos de caucho son aminas secundarias

12-12-72

409786



rias aromáticas tales como N-fenil- $\alpha$ - 6 - $\beta$ -naftilamina o para-fenilendiaminas sustituidas tales como por ejemplo N-ciclohexil-N'-fenil-para-fenilendiamina o N-isopropil-N'-fenil-para-fenilendiamina; otros agentes protectores contra el envejecimiento son :

5

N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-para-fenilendiamina,

N,N'-di-1,4-dimetil-pentil-para-fenilendiamina,

10

N,N'-di-1-metilheptil-para-fenilendiamina,

N,N'-di-fenil-para-fenilendiamina,

di- $\beta$ -naftil-para-fenilendiamina,

2,2,4-trimetil-1,2-dihidro-6-etoxi-quinoleína,

15

leína,

6-dodecil-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinoleína,

leína,

poli-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinoleína,

na,

20

4,4'-tio-bis-(2-ter-butil-5-metil-fenol),

4,4'-butiliden-bis-(2-ter-butil-5-metil-

-fenol),

2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-ter-butil-fenol),

nol),

25

2,6-di-ter-butil-para-cresol,

12-12-72

409786

19 012 1972  
DIEZ CTS

4,4'-dihidroxi-difenilo,  
2-mercapto-bencimidazol,  
la sal de zinc del 2-mercapto-bencimida-  
zol y

5 ceras protectoras contra el ozono;  
también derivados de difenilamina,  
mezclas de fenoles aralcoholados,  
mezclas de fenoles sustituidos por alcohi-  
lo y por aralcoholo,

10 derivados de benzofurano,  
bis-fenoles impedidos estéricamente así  
como ciertos  
productos de condensación de aldol y  $\alpha$ -  
-naftilamina,

15 productos de reacción de acetona y dife-  
nilamina, y

productos de reacción de 6-ter-butil-meta-  
-cresol y  $\text{SOCl}_2$  son utilizados como agentes protectores  
contra el envejecimiento, también en parte en mezclas  
20 entre ellos.

Los derivados de para-fenilendiamina pro-  
tegen a los productos de caucho contra la acción del  
ozono y contra la fatiga. No obstante, poseen la impor-  
tante desventaja de que no son estables frente a la luz  
25 y por consiguiente dan lugar a coloraciones en el pro-

409786



ducto de caucho. Esta desventaja influye de modo intenso especialmente en el caso de productos de caucho de colores claros o blancos. En productos con carga de negro de humo estas coloraciones son ocultadas, pero las coloraciones de materiales que están en contacto con los productos de caucho, tales como por ejemplo barnices, papeles o materiales sintéticos de colores claros, incluidos elastómeros, no pueden impedirse de este modo. Tales coloraciones por contacto son especialmente conocidas y temidas en la industria automovilística.

Tal como es sabido, también se han propuesto ya numerosos derivados de la 1,3,5-triazina para diferentes fines de utilización. Estos derivados de triazina poseen, por ejemplo, en las posiciones 2, 4 y/o 6 átomos de halógeno así como ligandos que contienen azufre y/o nitrógeno; se han propuesto entre otras cosas también para la utilización en calidad de estabilizadores para sustancias orgánicas, tales como por ejemplo polímeros (memorias de patente de los Estados Unidos 3.240.749, 3.245.992, 3.257.354, 3.418.272, 3.530.127, memoria de patente británica 977.589, memoria de patente francesa 675.785, etc.). En la memoria de patente de los Estados Unidos 3.257.354 se ha publicado por ejemplo que puede protegerse contra la degradación por oxidación a caucho natural o a cauchos sintéticos, tales como por

409786



19 de Mayo 1977

5 ejemplo cis-poliisopreno o caucho de estireno-butadieno, con aquellos compuestos de triazina que provienen de derivados que contienen grupos fenilo con grupos OH libres. La acción de estos productos está ligada evidentemente con la presencia de grupos fenol libres.

10 Existe además una serie de otros derivados de triazina, que se han utilizado especialmente para la protección de sustancias orgánicas contra la radiación ultravioleta (véanse las DAS 1.240.083 y 1.241.452). También estos compuestos contienen sustituyentes fenilo con grupos OH libres.

15 En la memoria de patente francesa arriba citada se han citado extremadamente numerosos derivados de la S-triazina con cualesquiera ligandos no definidos o no definibles con más detalle, pudiendo estos ligandos estar unidos bien sea directamente bien sea a través de los heteroátomos oxígeno, nitrógeno o azufre con el anillo de triazina. Entre los derivados de triazina que pueden derivarse de ello se encuentran muchísimos que no  
20 pueden producir ninguna protección contra el envejecimiento en productos vulcanizados de caucho. Ya en los pocos ejemplos se han citado derivados de triazina que - tal como puede observarse a partir de los valores de ensayo indicados - no permiten reconocer en los productos  
25 vulcanizados ninguna protección contra el envejeci-

1-2-12-72

409786

19 DIC. 1978



miento. En la memoria de patente francesa no se publica tampoco ninguna regla acerca de cuales son o pueden ser agentes protectores contra envejecimiento activos entre los numerosos y muy diferentes derivados de triazina citados.

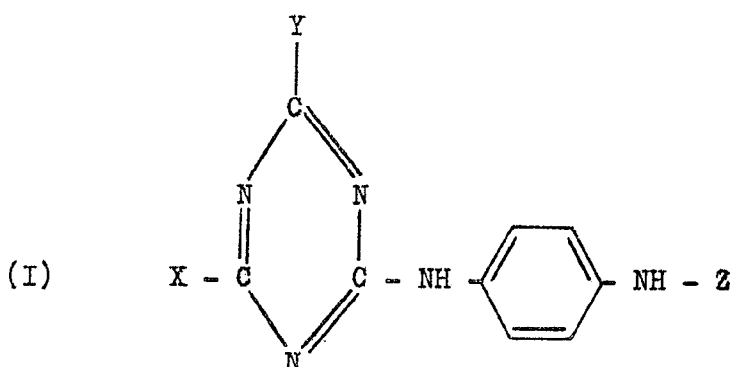
5

Del número extraordinariamente grande de derivados de triazina conocidos se ha efectuado ahora una selección y sorprendentemente se han encontrado derivados de la 1,3,5-triazina que en productos vulcanizados del caucho dan lugar a propiedades imprevisibles, valiosas y técnicamente sobresalientes.

10

Se reivindican derivados de 1,3,5-triazina de la fórmula general

15



en donde :

X e Y, iguales o diferentes, significan:

25

-SR<sup>1</sup> (R<sup>1</sup> = alcoholo con 1 a 12 átomos de

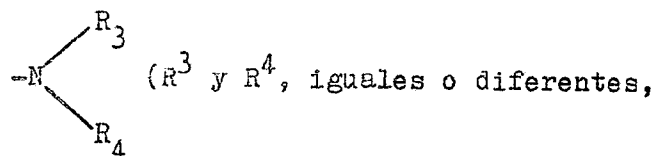
409786



carbono o arilo),

-OR<sup>2</sup> (R<sup>2</sup> = alcoholo con 1 a 12 átomos de  
carbono, arilo, alilo o metalilo),

5



10

significan hidrógeno, grupos alcoholo con 1 a 18 átomos de carbono, que eventualmente están sustituidos una o varias veces por OH, OR<sup>5</sup> (R<sup>5</sup> = alcoholo con 1 a 18 átomos de carbono) o -CN, además alilo, metalilo, cicloalcoholo con 5 a 8 átomos de carbono, arilo o bencilo; R<sub>3</sub> o R<sub>4</sub> significan:  $\alpha$ -naftilo o  $\beta$ -naftilo con la condición de que el otro radical sea hidrógeno; R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> están unidos a través del átomo de nitrógeno para formar un anillo con en total 5 a 8 átomos de carbono en el anillo, eventualmente sustituido una o dos veces por grupos alcoholo con 1 a 4 átomos de carbono, el cual además de grupos -CH<sub>2</sub> y el átomo de nitrógeno contiene eventualmente asimismo otro átomo de oxígeno u otro átomo de

15

20

25

12-12-72

409786

193



azufre o la agrupación  $-NR^6-$  ( $R^6 =$   
hidrógeno o alcoholo inferior));

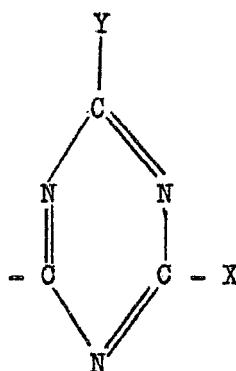
X = cloro

Z = hidrógeno, alcoholo con 1 a 8 átomos de carbono, ci  
5 cloalcoholo con 5 a 8 átomos de carbono, fenilo, ben  
cilo, grupos acilo de la fórmula  $-CO-R^7$  ( $R^7 =$  alco-  
hilo con 1 a 18 átomos de carbono, bencilo o fenilo)  
o radicales de la fórmula general

10

(II)

15



en la que X e Y tienen los significados indicados  
en la fórmula general I,

20 pudiendo todos los grupos alcoholo citados ser de cade-  
na recta o ramificada.

En el caso de la sustitución indicada de  
los grupos alcoholo, éstos están sustituidos preferible-  
mente una o dos veces, especialmente una sola vez. Ari-  
25 lo, en los significados para X e Y es especialmente fe-

409786

19 DIC. 1972



nilo, que eventualmente está sustituido por grupos alco-  
hilo inferior o por grupos metoxi. Grupos alcoholo infe-  
rior son los que tienen de uno a cinco átomos de carbono.  
Preferiblemente, los radicales X e Y de la agrupación de  
5 la fórmula II son los mismos que los radicales X e Y de  
la fórmula general I.

Los compuestos del tipo reivindicado son  
preparados de manera convencional. Como producto de par-  
tida para la síntesis sirve predominantemente cloruro  
10 cianúrico.

Si se emplea para-fenilendiamina como com-  
ponente amínico aromático se obtiene entonces en primer  
término siempre el producto de condensación con dos mo-  
les de cloruro cianúrico, a saber N,N'-bis-(4,6-dicloro-  
15 -1,3,5-triazin-2-il)-para-fenilendiamina. La sustitución  
adicional de los átomos de cloro por amoníaco, aminas,  
alcoholes y/o mercaptanos se efectúa de acuerdo con los  
métodos usuales.

Si se hace reaccionar con cloruro cianúri-  
20 co una para-fenilendiamina ya sustituida en un grupo  
-NH<sub>2</sub>, se obtienen siempre productos de condensación que  
por cada mol de triazina contienen 1 mol de para-fenil-  
endiamina. Las reacciones ulteriores en el anillo de  
triazina se realizan de acuerdo con métodos conocidos.

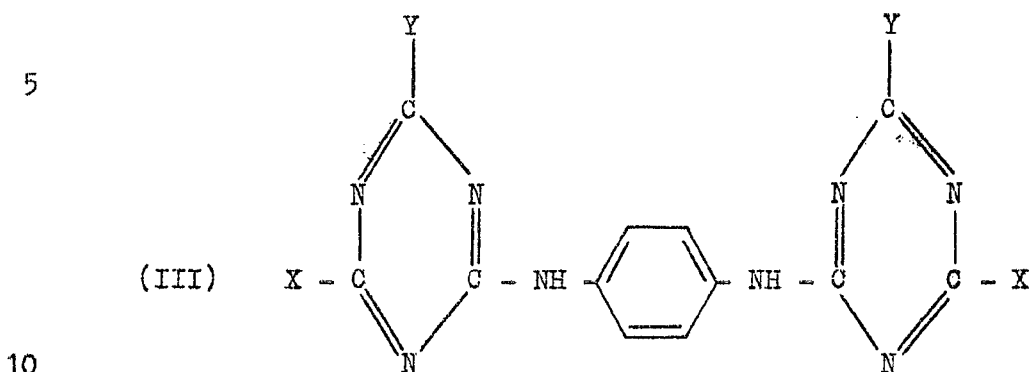
25 En las siguientes listas se especifican

409786



algunos compuestos representativos:

a) Compuestos de la fórmula general :



Sustituyentes		Punto de fusión °C	Aspecto
X	Y		
-Cl	-NH <sub>2</sub>	> 320°	Cristales blancos
-Cl	-NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	> 320°	Cristales blancos
-Cl	-NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	226 - 228°	Cristales blancos
-Cl	-NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	208 - 210°	Cristales blancos
-Cl	-NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -t	183 - 185°	Cristales blancos
-Cl	-NH-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	> 320°	Cristales blancos

15

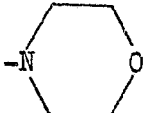
20

25

12-12-72

409786



Sustituyentes		Punto de fusión °C	Aspecto
X	Y		
-Cl	$-N(CH_2-CH=CH_2)_2$	213 - 214°	Cristales blancos
5			
-Cl	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\  \diagup \\  -NH-CH-CH_2-CH \\    \qquad \qquad \diagdown \\  \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3  \end{array}  $	148 - 150°	Cristales blancos
-Cl	$-NH-C_6H_{11}$	> 330°	Cristales blancos
10			
-Cl		> 330°	Cristales blancos
-OCH <sub>3</sub>	$-NHCH_2CH=CH_2$	216 - 218°	Cristales blancos
15			
-SC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\  \diagup \\  -NH-CH-CH_2-CH \\    \qquad \qquad \diagdown \\  \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3  \end{array}  $		Aceite amarillo
-Cl	$-NH-CH_2-CH_2-OH$	> 330°	Cristales blancos
20			
-Cl	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2-CH_2-OH \\  \diagup \\  -N \\  \diagdown \\  \text{CH}_2-CH_2-OH  \end{array}  $	> 330°	Cristales blancos
-Cl	$-NH-CH_2-C_6H_5$	> 330°	Cristales blancos
25			

409786

19 DEC. 1972



Sustituyentes		Punto de fusión °C	Aspecto
X	Y		
	-Cl	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	274 - 276° Cristales blancos
5	-Cl	-NH-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	210 - 212° Cristales blancos
	-Cl	-NH-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -n	182 - 183° Cristales blancos
10	-SC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-NH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	85 - 87° Cristales amarillos claros
	-SC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-NH-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	90 - 92° Cristales amarillos claros
15	-OCH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	-OCH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	> 330° Cristales blancos
	-Cl	-OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	> 330° Cristales blancos

20

25

12-12-72

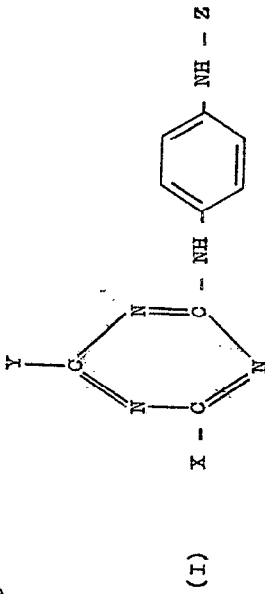
- 13 -



19 DIC. 1972

409786

b) Compuestos de la fórmula general



5

409786

10	Sustituyentes			Punto de fusión °C	Aspecto
	X	Y	Z		
	-Cl	-NH <sub>2</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	215 <sup>o</sup>	Cristales blancos
	-Cl	-NH-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	195 - 196 <sup>o</sup>	Cristales blancos
	-Cl	-NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -1	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	142 - 144 <sup>o</sup>	Cristales blancos
15	-Cl	-NH-CH-CH <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -1   CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	139 - 140 <sup>o</sup>	Cristales blancos
	-Cl	-NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-CH-CH-} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	> 330 <sup>o</sup>	Cristales rosas
20	-Cl	-NH-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-CH-CH}_2\text{-CH-} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	280 - 281 <sup>o</sup>	Cristales pardos claros
	-SCH <sub>3</sub>	-NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -1	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	93 - 95 <sup>o</sup>	Cristales amarillos claros
	-SO <sub>2</sub> H <sub>17</sub>	-NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -1	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		Aceite
25	-NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -1	-NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -1	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	184 - 186 <sup>o</sup>	Cristales blancos
	-OCH <sub>3</sub>	-NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -1	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	112 - 113 <sup>o</sup>	Cristales blancos.

409786

19



Otros compuestos de triazina de acuerdo con el invento representativos son : N,N'-bis-(4,6-diamino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N,N'-bis-(4,6-bis-mono- o -dimetilamino-, -dietilamino-, -dipropilamino-, etc., hasta -didodecilamino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N,N'-bis-(4-cloro-6-mono- o -dimetilamino-, -dietilamino-, -dipropilamino, -etc. hasta -dioctadecilamino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N,N'-bis-(4-cloro-6- $\alpha$ - o - $\beta$ -naftilamino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N,N'-bis-(4-mono- o -dialilamino- o -metililamino-6- $\alpha$ - o - $\beta$ -naftilamino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N,N'-bis-(4-metiltio-, -etiltio-, -n-propiltio-, -isopropiltio- etc. hasta -dodeciltio-6- $\alpha$ - o - $\beta$ -naftilamino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N,N'-bis-(4-amino-6- $\alpha$ - o - $\beta$ -naftilamino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N-metil-, N-etil-, N-fenil-, N-benzoil-, N-bencil- o N-acetil-N'-(4-cloro-6- $\alpha$ - o - $\beta$ -naftilamino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N-(4-alilamino-6- $\alpha$ - o - $\beta$ -naftilamino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N-(4-cloro-6- $\alpha$ - o - $\beta$ -naftilamino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N-metil-, N-etil-, N-fenil-, N-benzoil-, N-bencil- o N-acetil-N'-(4-alilamino-6- $\alpha$ - o - $\beta$ -naftilamino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N-metil-, N-etil-, N-fenil-, N-benzoil-, N-bencil- o N-ace-

409786

19 DIC 1972

5 til-N'-(4-amino-6- $\alpha$ - o - $\beta$ -naftilamino-1,3,5-triazinil-  
-2)-para-fenilendiamina, N,N'-bis-(4-cloro-6-mono- o -di-  
-3-cianopropil-amino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendia-  
mina, N,N'-bis- $\overline{4,6}$ -bis-(mono- o -di-3-cianopropil-amino)-  
10 -1,3,5-triazinil- $\overline{2}$ -para-fenilendiamina, N,N'-bis-(4-clo-  
ro-6-mono- o -dihidroximetil-, di-2-hidroxietyl-, -di-3-  
-hidroxipropil-, -di-4-hidroxibutil- etc, hasta -18-hi-  
droxi-octadecil-amino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendia-  
mina, N,N'-bis- $\overline{4,6}$ -bis-(mono- o -dihidroximetil-, -di-  
15 -2-hidroxietyl-, -di-3-hidroxipropil- etc., hasta -18-  
-hidroxi-octadecil-amino)-1,3,5-triazinil- $\overline{2}$ -para-fe-  
nilendiamina, N,N'-bis- $\overline{4}$ -cloro-6-mono- o -bis-(1,4-di-  
hidroxi-n-butil)-amino-1,3,5-triazinil- $\overline{2}$ -para-fenilen-  
diamina, N,N'-bis- $\{4,6$ -bis- $\overline{mono- o -bis-(1,4-dihidroxi-$   
20 -n-butil-, -1,6-dihidroxi-n-hexil- o 1,2,3-trihidroxi-  
propil)-amino $\overline{7}$ -1,3,5-triazinil- $\overline{2}$ }-para-fenilendiamina,  
N,N'-bis- $\overline{4}$ -cloro-6-mono- o -bis-(metoxietyl)-, -(3-  
-metoxipropil)-, -(3-etoxipropil)-, -(4-metoxi-n-butil)-,  
-(4-etoxi-n-butil)-, -(4-propoxi-n-butil)-, -(6-metoxi-  
25 -n-hexil)-, -(6-etoxi-n-hexil)-, -(6-propoxi-n-hexil)-,  
-(6-butoxi-n-hexil)-, -(3-dodeciloxi-propil)-, -(3-oc-  
tadeciloxi-propil)-, -(6-pentoxi-n-hexil)-, etc. hasta  
-(12-metoxidodecil)-amino-1,3,5-triazinil- $\overline{2}$ -para-fe-  
nilendiamina, N,N'-bis- $\{4,6$ -bis- $\overline{mono- o -bis-(metoxi-$   
metil)-, -(3-metoxipropil)-, -(3-etoxipropil)-, -(4-

409786



metoxi-n-butyl)-, -(4-etoxi-n-butyl)-, -(4-propoxi-n-butyl)-, -(6-metoxi-n-hexil)-, -(6-etoxi-n-hexil)-, -(6-propoxi-n-hexil)-, -(6-butoxi-n-hexil)-, -(6-pentoxi-n-hexil)-, etc. hasta -(12-metoxidodecil)-amino-  
5 -1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N,N'-bis-(4-cloro-6-metiltio-, -etiltio-, -n-propiltio-, -isopropiltio-, -n-butiltio-, -isobutiltio etc. hasta -dodeciltio-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N,N'-bis-  
-4,6-bis-(metiltio)-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendia-  
10 mina, N,N'-bis-4,6-bis-(etiltio)-, -(n-propiltio)-, -(isopropiltio)-, -(n-butiltio)-, -(isobutiltio)- etc. hasta -(dodeciltio)-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N,N'-bis-(4-metiltio-, -etiltio-, -n-propiltio-, -isopropiltio-, -n-butiltio-, -isobutiltio, etc. hasta  
15 -dodeciltio-6-mono- o -dimetil-, -dietil-, -dialil-, -dimetalil- -dipropil-dibutil-, -diisopropil-, -diisobutil- etc., hasta -didodecil-, -di-3-metoxipropil-, -di-3-cianopropil-, -di-3-hidroxi-  
-propil-amino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N,N'-bis-(4-cloro-6-  
20 -metoxi-, -etoxi-, -n-propoxi-, -iso-propoxi-, -n-butoxi-, -isobutoxi- etc., hasta -dodeciloxi-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N,N'-bis-(4,6-dimetoxi-, -dietoxi-, -di-n-propoxi-, -di-isopropoxi-, -di-n-butoxi-  
-diisobutoxi- etc. hasta -didodeciloxi-1,3,5-triazinil-  
25 -2)-para-fenilendiamina, N,N'-bis-(4-cloro-6-aliloxi- o

409786

19 DIC 1972



-6-metaliloxi- o -6-ciclopentiloxi- o -6-ciclohexiloxi-  
-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N,N'-bis-(4,6-  
-dialiloxi-, -dimetaliloxi-, -diciclopentiloxi-, -dici-  
ciclohexiloxi-, -dicicloheptiloxi- o -diciclooctiloxi-  
5 -1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N,N'-bis-(4-  
-metoxi-, -etoxi-, -n-propoxi-, -isopropoxi-, -n-butoxi-,  
-iso-butoxi- etc., hasta -dodeciloxi- así como -aliloxi-,  
-metaliloxi-, -ciclopentiloxi-, -ciclohexiloxi-, -ciclo-  
octiloxi-6-metiltio-, -etiltio-, -n-propiltio-, -isopro-  
10 -piltio-, -n-butiltio-isebutiltio-, etc. hasta -dodecil-  
tio-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N,N'-bis-(4-  
-cloro-6-morfolino-, -6-piperidino-, -6-pirrolidino- o  
-6-tiamorfolino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina,  
N,N'-bis-(4,6-bis-morfolino-, -piperidino-, -pirrolidi-  
15 no-, o -tiamorfolino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendia-  
mina, N,N'-bis-(4-mono- o -dimetil-amino-, -dietilamino-,  
-di-n-propilamino-, di-isopropilamino-, -di-n-butilamino-,  
-diisebutilamino-, etc. hasta -didodecilamino- así como  
4-mono- o -dialilamino-, -dimetalilamino-, -diciclopem-  
20 tilamino-, -diciclohexilamino-, -di-3-cianopropilamino-  
-di-3-metoxipropilamino-, -di-3-hidroxi-propilamino- o  
-bis-1,4-dihidroxidibutilamino-6-metiltio-, -etiltio-,  
-n-propiltio-, -isopropiltio-, -n-butiltio-, -isebutil-  
tio- etc., hasta -dodeciltio-1,3,5-triazinil-2)-para-fe-  
25 nilendiamina, N,N'-bis-(4-cloro-6-dialilamino- o -6-di-

409786



5 metalilamino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina,  
N,N'-bis-(4-cloro-6-alilamino- o -metalilamino-1,3,5-  
-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N,N'-bis-(4-cloro-6-  
-mono- o -diciclohexilamino-1,3,5-triazinil-2)-para-fe-  
nilendiamina, N,N'-bis-4,6-bis-(mono- o -dialil, -di-  
metalil- o -diciclohexilamino)-1,3,5-triazinil-2)-para-  
-fenilendiamina.

10 En esta enumeración y en la que sigue, así  
como para los compuestos que se publican en las dos lis-  
tas anteriores no se pretende de ningún modo que estén  
abarcados todos los compuestos posibles.

15 N-metil- o N-fenil- o N-benzoil-N'-(4-clo-  
ro-6-mono- o -dimetilamino-, -dietilamino-, di-n-propila-  
mino-, -di-isopropilamino-, -di-n-butilamino-, -di-iso-  
butilamino- etc., hasta -di-octadecilamino-1,3,5-triazi-  
nil-2)-para-fenilendiamina, N-(4-cloro-6-mono- o -dime-  
tilamino-, -dietilamino-, -di-n-propilamino-, -di-isopro-  
pilamino-, -di-n-butilamino-, -di-isobutilamino-, etc.  
20 hasta -didodecilamino- 1,3,5-triazinil-2)-para-fenilen-  
diamina, N-metil- o N-fenil- o N-benzoil-N'-(4-cloro-6-  
-alilamino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N-(4-  
-cloro-6-alilamino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiami-  
na, N-metil- o N-fenil- o N-benzoil-N-(4-cloro-6-mono-  
o -dialilamino-, -dimetalilamino-, -diciclopentilamino-,  
25 -diciclohexilamino- o -ciclooctilamino-1,3,5-triazinil-

409786

19 71 6.1972

-2)-para-fenilendiamina, N-(4-cloro-6-mono- o -dialila-  
mino-, -dimetalilamino-, -diciclo-pentilamino-, -diciclo-  
hexilamino-, o -diciclo-octilamino-1,3,5-triazinil-2)-pa-  
5 para-fenilendiamina, N-acetil-, N-propionil-, N-butiril-,  
N-pentanoil- etc., hasta N-nona-dodecanoil-N'-(4-cloro-  
-6-mono- o -dimetilamino-dietilamino-, -di-n-propilami-  
no-, -di-isopropilamino-, -di-n-butilamino-di-isobutila-  
mino- etc. hasta -didodecilamino-1,3,5-triazinil-2)-pa-  
10 para-fenilendiamina, N-metil-, N-etil-, N-isopropil-, N-  
-n-propil-, N-fenil-, N-benzoil-, o N-bencil-N'-[4,6-  
-bis-(mono- o -dimetil-, -dietil-, -di-n-propil-, -di-  
-isopropil-, -dialil-, -dimetalil-, -diciclohexil-, -di-  
-3-cianopropil-, -di-3-metoxipropil-, -di-3-hidroxi-prop-  
pil-, -di-n-butyl-di-isobutil- etc. hasta -di-octade-  
15 cilamino)-1,3,5-triazinil-2]-para-fenilendiamina, N-ace-  
til-, N-propionil-, N-butiril-, N-pentanoil- etc. hasta  
N-nonadecanoil-N'-[4,6-bis-(mono- o -dimetil-, -dietil-,  
-di-n-propil-, -di-isopropil-, -dialil-, -dimetalil-,  
-diciclohexil-, -di-3-cianopropil-, -di-3-metoxipropil-,  
20 -di-3-hidroxi-propil-, -di-n-butyl-, -di-isobutil-, etc.  
hasta -di-dodecil-amino)-1,3,5-triazinil-2]-para-fenil-  
endiamina, N-[4,6-bis-(mono- o -dimetil-, -dietil-, -di-  
-n-propil-, -di-isopropil-, -dialil-, -dimetalil-, -di-  
ciclohexil-, -di-3-cianopropil-, -di-3-metoxipropil-,  
25 -di-3-hidroxi-propil-, di-n-butyl-, -di-isobutil-, etc.

12-12-72

- 20 -

409786



5 hasta -di-dodecil-amino)-1,3,5-triazinil-2)-para-fenil-  
endiamina, N-metil-, N-etil-, N-fenil-, N-bencil-, o  
N-benzoil-N'-(4-mono- o -dimetilamino-, -dietilamino-,  
-di-n-propilamino-, di-isopropilamino-, etc. hasta -di-  
-dodecilamino- así como -dialilamino-, -dimetalilamino-,  
-diciclopentilamino-, -diciclohexilamino- o -ciclooctil-  
amino-6-metiltio-, -etiltio-, -n-propiltio-, -isopropil-  
tio- etc. hasta -dodeciltio-1,3,5-triazinil-2)-para-fe-  
nilendiamina, N-acetil-, N-propionil-, N-butiril-,  
10 N-pentanoil-, etc. hasta N-nonadecanoil-N'-(4-mono- o  
-dimetilamino-, -dietilamino-, -di-n-propilamino-, -di-  
-isopropilamino- etc., hasta -di-dodecilamino- así co-  
mo -dialilamino-, -dimetalilamino-, -di-ciclopentilami-  
no-, -diciclohexilamino- o -ciclooctilamino-6-metiltio,  
15 -etiltio-, n-propiltio-, -iso-propiltio- etc. hasta  
-dodeciltio-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina,  
N-(4-mono- o -dimetilamino-, -dietilamino-, -di-n-pro-  
pilamino-, -di-isopropilamino- etc. hasta -didodecila-  
mino- así como -di-alilamino-, -dimetalilamino-, -dici-  
20 clopentilamino-, -diciclohexilamino- o -ciclooctilami-  
no-6-metiltio, -etiltio-, -n-propiltio-, -isopropiltio-,  
etc. hasta -dodeciltio-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilen-  
diamina, N-metil-, N-etil-, N-isopropil-, N-n-propil-  
etc. hasta N-ctil- así como N-fenil-, N-bencil-, N-ben-  
25 zoil-, o N-ciclohexil-N'-(4,6-dimetiltio-, -dietiltio-,

409786



5 -di-n-propiltio-, -di-isopropiltio-, etc. hasta -dido-  
deciltio-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N-(4,6-  
-dimetiltio-, -dietiltio-, -di-n-propiltio-, -diisopro-  
piltio- etc. hasta -di-dodeciltio-1,3,5-triazinil-2)-pa-  
10 -ra-fenilendiamina, N-metil-, N-etil-, N-isopropil-, N-n-  
-propil- etc. hasta N-octil-, así como N-fenil-, N-ben-  
cil-, N-benzoil-, o N-ciclohexil-N'-(4-cloro-6-metoxi-,  
-etoxi-, -n-propoxi-, -isopropoxi-, -n-butoxi-, -isobu-  
toxi- etc. hasta -dodeciloxi-1,3,5-triazinil-2)-para-  
15 -fenilendiamina, N-(4-cloro-6-metoxi-, -etoxi- -n-propoxi-  
-xi-, n-butoxi-, isobutoxi- etc. hasta -dodeciloxi-1,3,5-  
-triazinil-2)-para-fenilendiamina, N-metil-, N-etil-,  
N-isopropil-, N-n-propil-, etc. hasta N-octil-, así como  
N-fenil-, N-bencil-, N-benzoil- o N-ciclohexil-N'-(4-  
-cloro-6-aliloxi- o -6-metaliloxi- o -6-ciclopentiloxi-  
o -6-ciclohexiloxi-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiami-  
na, N-metil-, N-etil-, N-isopropil-, N-n-propil- etc.,  
hasta N-octil-, así como N-fenil-, N-bencil-, N-benzoil-  
o N-ciclohexil-N'-(4-metoxi-, -etoxi-, -n-propoxi, -iso-  
20 propoxi-, -n-butoxi-, -isobutoxi- etc. hasta -dodeciloxi-  
así como -aliloxi-, -metaliloxi-, -ciclopentiloxi-, -ci-  
clohexiloxi-, -ciclooctiloxi-6-metiltio-, -etiltio-,  
-n-propiltio-, -isopropiltio-, -n-butiltio-, -isobutil-  
tio, etc. hasta -dodeciltio-1,3,5-triazinil-2)-para-fe-  
25 nilendiamina, N-metil-, N-etil-, N-isopropil-, N-n-pro-

409786



1972

pil-, etc. hasta N-octil-, así como N-fenil-, N-bencil-, N-benzoil- o N-ciclohexil-N'-(4-cloro-6-morfolino-, -6-piperidino-, -6-pirrolidino-, o -6-tiamorfolino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina.

5 En lo que sigue se describen a modo de ejemplo algunas posibilidades de preparación:

1.- Se disuelven 369 g de cloruro cianúrico en 1.500 ml de acetona y se vierte esta solución con  
10 intensa agitación sobre 1.000 g de hielo finamente pulverizado. A esta dispersión se añade entonces gota a gota a -10°C una solución de 108 g de para-fenilendiamina en 2 litros de acetona y a continuación, a la misma temperatura, una solución de 80 g de NaOH en 200 ml de agua.  
15 Luego se retira el enfriamiento y se añaden gota a gota nuevamente, con agitación, 114 g de alilamina y posteriormente además una solución de 80 g de NaOH en 200 ml de H<sub>2</sub>O. La temperatura al final de la reacción es de 45 a 50°C. Después de agitar durante 30 minutos la mezcla  
20 reacciona de modo neutro. Se vierte sobre 3 litros de agua, se filtra con succión, el producto de reacción se lava con agua y se seca a 100°C en vacío.

Resultan 433,5 g de bis-N,N'-(4-alil-amino-6-cloro-1,3,5-triazin-2-il)-para-fenilendiamina, un  
25 polvo blanco de punto de fusión mayor de 300°C. El ren-

409786



dimiento es de 97,5% de la teoría.

2.- 445 g de bis-N,N'-(4-alilamino-6-clo-  
ro-1,3,5-triazin-2-il)-para-fenilendiamina se incorporan  
5 en una solución de 108 g de metilato de sodio en 2 litros  
de metanol y a continuación se pone en ebullición a re-  
flujo durante 6 horas. Entonces la mezcla reacciona de  
modo neutro, se la vierte sobre 4 litros de agua y el pre-  
cipitado blanco formado se filtra con succión. El lavado  
10 y el secado de este precipitado se efectúan a 80 hasta  
90°C en vacío. Se obtiene la bis-N,N'-(4-alilamino-6-  
-metoxi-1,3,5-triazin-2-il)-para-fenilendiamina de punto  
de fusión 216 a 218°C con un rendimiento de 96,5% de la  
teoría (421,2 g).

15

3.- En un matraz de fondo redondo de 4 li-  
tros con mecanismo agitador se vierten 2 litros de to-  
lueno y 255 g de alcohol alílico. Con calentamiento se  
incorporan entonces en total 92 g de sodio. Luego se po-  
20 ne en ebullición hasta que ha desaparecido el metal y  
entonces se enfría a 40°C. Luego se incorporan 445 g de  
bis-N,N'-(4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)-para-fenilen-  
diamina sólida y se pone en ebullición a reflujo hasta  
que la mezcla reacciona de modo neutro, se enfría algo,  
25 se filtra y el producto filtrado se concentra por eva-

409786



poración en vacío. De este modo se forman 417,1 g de bis-N,N'-(4,6-aliloxi-1,3,5-triazin-2-il)-para-fenilendiamina de punto de fusión  $>330^{\circ}\text{C}$  y con un rendimiento de 85,3% de la teoría.

5

4.- 445 g de bis-N,N'-(4-alilamino-6-cloro-1,3,5-triazin-2-il)-para-fenilendiamina se incorporan en una solución de 340 g de octilmercaptida sódica en 2 litros de metanol, se añaden además 10 g de trimetilamina, disueltos en 100 ml de alcohol metílico y se agita durante 8 horas a 45 hasta  $50^{\circ}\text{C}$ . A continuación se neutraliza con ácido clorhídrico diluido y se vierte en 6 litros de agua. El precipitado blanco formado es filtrado con succión, lavado y secado en vacío a  $70^{\circ}\text{C}$ .

10

15

Se obtienen 491,3 g de bis-N,N'-(4-alilamino-6-octilmercapto-1,3,5-triazin-2-il)-para-fenilendiamina de punto de fusión  $85/87^{\circ}\text{C}$  con un rendimiento de 91,1% de la teoría.

20

5.- Se disuelven 184,5 g de cloruro cianúrico en 1 litro de acetona y la solución se vierte con agitación sobre 1 litro de agua helada. Luego se añade gota a gota una solución de 185 g de N-fenil-para-fenilendiamina, disueltos en 800 ml de acetona a  $-10^{\circ}\text{C}$  y a continuación se añade además una solución de 40,1 g de

25

409786



NaOH en 200 ml de agua.

Luego se añaden gota a gota con bastante rapidez 200 g de una solución acuosa al 40% de isopropilamina y de este modo se deja subir la temperatura hasta 45°C. La mezcla se hace neutra con rapidez. Entonces se vierte sobre 3 litros de agua, el producto de reacción resultante se filtra con succión, se lava con agua y se seca en vacío: consiste en cristales blancos de punto de fusión 142 a 144°C. El rendimiento de N-fenil-N'-(4-cloro-6-isopropilamino-1,3,5-triazin-2-il)-para-fenilendiamina es de 337,9 g; es decir 95,3% de la teoría.

6.- 354,5 g de N-fenil-N'-(4-cloro-6-isopropilamino-1,3,5-triazin-2-il)-para-fenilendiamina se incorporan juntamente con 200 g de una solución al 70% de isopropilamina y 1 litro de dioxano en un autoclave, se cierra éste y se calienta durante 6 horas a 140°C. El tratamiento proporciona 359,1 g de N-fenil-N'-(4,6-bis-isopropilamino-1,3,5-triazin-2-il)-para-fenilendiamina. Consiste en cristales blancos de punto de fusión 184 hasta 186°C. El rendimiento es de 82,2% de la teoría.

Las nuevas fenilendiaminotriazinas pueden ser utilizadas por ejemplo de modo ventajoso en la industria de elaboración del caucho como agentes protectores contra el envejecimiento y contra la fatiga muy eficientemente.

409786

19 DIC 1972



caces, que no colorean o que provocan sólo muy débiles variaciones de color.

Objeto del invento es además un procedimiento para la estabilización de productos vulcanizados a base de mezclas que contienen caucho vulcanizables, las cuales contienen eventualmente materiales de carga, por medio de compuestos que contienen grupos fenilendiamino, el cual procedimiento está caracterizado porque en calidad de agente estabilizador se emplea al menos una 1,3,5-triazina de la fórmula general I.

En calidad de cauchos entran en consideración todos los cauchos naturales y artificiales reticulables o sus mezclas, que pueden ser vulcanizadas o reticuladas, por ejemplo, con azufre y/o con compuestos que ceden azufre (tales como por ejemplo N,N'-ditiobismorfolina, tetrasulfuro de dipentametilentiuram, N,N'-ditiobishexahidro-2H-azepinona-(2), 2-benzoriazilditio- $\beta$ -morfolida) y sistemas conocidos de agentes aceleradores de vulcanización, eventualmente en presencia de materiales de carga, preferiblemente los llamados materiales de carga o mezclas de materiales de carga activos; especialmente se pueden citar cauchos de estireno-butadieno (SBR), caucho natural (NR), caucho de nitrilo (NBR), polibutadienos (BR), poliisoprenos (IR), policloroprenos (CR), polímeros conocidos a base de dos olefinas y

409786



eventualmente un hidrocarburo poliénico, especialmente hidrocarburos diénicos y trans-polipentanómeros (véase revista Kautschuk und Gummi, Kunststoffe 23, páginas 502 y siguientes (1970)). El empleo de mezclas de varias de las clases de cauchos citadas también se encuentra dentro del marco del invento.

En calidad de agentes de reticulación para cauchos y mezclas de cauchos apropiados entran en consideración eventualmente también óxidos de metales divalentes, tales como por ejemplo óxidos de magnesio, zinc o plomo.

En calidad de agentes aceleradores para la vulcanización con azufre pueden utilizarse tal como es sabido, por sí sólo o en combinaciones entre ellos, los siguientes: benzotiazoles (por ejemplo 2-mercaptobenzotiazol, disulfuro de dibenzotiazilo y sulfenamidas del 2-mercaptobenzotiazol), difenilguanidina, 2-mercaptoimidazolina, mercaptotriazinas (por ejemplo mono- y di-mercaptotriazinas o sus sulfenamidas, disulfuros y polisulfuros), tiurames (por ejemplo monosulfuro o disulfuro de tetraalcohiltiuram). Especialmente son bien apropiados los aceleradores a base de tiuram con el fin de ajustar al valor deseado la velocidad de vulcanización en los casos los cuales aparece un efecto retardador de la vulcanización.

409786



El azufre, los compuestos que ceden azufre, los agentes aceleradores y eventualmente los materiales de carga se emplean en cantidades usuales para la vulcanización. La vulcanización se realiza a las temperaturas usuales de aproximadamente 100 hasta aproximadamente 300°C, especialmente de 120 a 240°C y a lo largo de la duración de tiempo usual. Para ello pueden utilizarse todos los procedimientos y todos los dispositivos usuales en la técnica, por ejemplo calefacción con vapor de agua caliente, con aire caliente, con baño de sales, en lecho fluidificado, con frecuencia ultraalta y con tubos de vapor.

Los agentes aceleradores o combinaciones de agentes aceleradores pueden emplearse en caso deseado junto con óxido de zinc y/o ácido esteárico.

Objeto del invento son además agentes estabilizadores para productos vulcanizados a base de mezclas vulcanizables que contienen caucho, consistentes en al menos una 1,3,5-triazina de la fórmula general I, eventualmente en combinación con agentes estabilizadores o protectores contra el envejecimiento conocidos. Entre los últimos se cuentan los descritos al comienzo de la memoria descriptiva.

Finalmente, es también objeto del invento una mezcla vulcanizable a base de al menos un caucho, azu

409786

10-10-1972



fre y/o compuestos que ceden azufre así como al menos un agente que acelera la vulcanización o al menos un óxido de un metal divalente, eventualmente al menos un material de carga y eventualmente otros aditivos conocidos en la industria de elaboración del caucho, que  
5 contienen al menos una 1,3,5-triazina de la fórmula general I, eventualmente en combinación con agentes estabilizadores o protectores contra el envejecimiento conocidos. Estas mezclas pueden ser vulcanizadas o reticuladas y moldeadas.  
10

A las mezclas de partida pueden agregarse todos los aditivos usuales tales como plastificantes, aceites minerales, agentes que comunican pegajosidad, activadores aceleradores, tales como ácido esteárico y  
15 eventualmente óxido de zinc, ceras, agentes de expansión, colorantes, agentes protectores contra el ozono especiales, y pigmentos.

Se pueden incorporar en las mezclas vulcanizables materiales de carga, tales como los tipos de  
20 negros de humo utilizados en la industria de elaboración del caucho, además ácido silícico finamente dividido, especialmente ácido silícico obtenido en fase gaseosa o por precipitación a partir de soluciones de silicato de metal alcalino, y silicatos así como ácidos silícicos y  
25 silicatos hidrofobizados, además óxidos metálicos fina-



409786

mente divididos, incluidos óxidos mixtos y mezclas de óxidos, y además eventualmente gredas artificiales y naturales, caolines, gredas silíceas y similares.

Los nuevos agentes estabilizadores son utilizados en general en cantidades de 0,05 hasta 10 partes en peso, referido a 100 partes en peso del polímero; preferiblemente, se emplean, al mismo respecto, 0,1 hasta 5 partes en peso, a saber de uno sólo de ellos o en mezcla de varios entre sí. Estos agentes pueden ser combinados también con agentes antioxidantes o agentes protectores contra el envejecimiento conocidos. Tales sustancias son por ejemplo fenil- $\alpha$ -naftilamina (PAN), fenil- $\beta$ -naftilamina (PBN), N-fenil-N'-ciclohexil-para-fenilendiamina, N-fenil-N'-isopropil-para-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N-fenil-para-fenilendiamina, 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinoleína, 2,6-di-ter-butil-para-cresol, 4,4'-dioxidifenilo, así como otros agentes de los descritos al comienzo de la memoria descriptiva, por sí solos o varios conjuntamente.

Si a las mezclas de caucho se añade al menos un compuesto de la fórmula general I, estas sustancias actúan en los productos vulcanizados correspondientes como agentes estabilizadores, que comunican una elevada protección contra la fatiga en el caso de sollicitación dinámica y contra el envejecimiento - especialmente

409786



a temperaturas elevadas - . Además de ello, estos agentes protectores contra el envejecimiento ofrecen la ventaja, hasta ahora no lograda todavía, de la ausencia de coloración de los productos vulcanizados producidos con ellos bajo la acción de la luz o de una excelente protección contra la luz en unión con elevada protección contra la fatiga.

Estos hechos son demostrados experimentalmente en los siguientes Ejemplos:

10

Ejemplo I.

Se prepararon y ensayaron los siguientes productos vulcanizados, que contenían ocho diferentes agentes estabilizadores de acuerdo con el invento, y, en comparación con éstos, un buen agente protector contra el envejecimiento conocido:

	Componentes de la mezcla (en partes en peso).	
	Caucho de estireno-butadieno extendido en aceite con 23,5% de estireno combinado y 27,5% de aceite extendedor con elevado contenido de compuestos aromáticos (Buna Húls 1712)	96,5
20	Caucho de cis-polibutadieno (Buna CB 10)	30
25	Negro de humo HAF N 330 (Corax 3 de la firma Degussa)	75

409786



	Acido esteárico	1,2
	Oxido de zinc	4
5	Hidrocarburos con alto contenido de compues tos aromáticos como plastificantes (Nafto len ZD)	15
	Agentes estabilizadores (véase la siguiente enumeración)	3
	Benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida	1,2
	Azufre	1,6

10

Los siguientes agentes estabilizadores de acuerdo con el invento fueron empleados en la cantidad arriba indicada:

15	Cifra de referencia	Designación química
	IN 61	Bis-(4-cloro-6-anilino-triazinil-2)-para- -fenilendiamina
20	IN 58	Bis-(4-cloro-6-etilamino-triazinil-2)-pa- ra-fenilendiamina
	IN 63	Bis-(4-cloro-6-dialilamino-triazinil-2)- -para-fenilendiamina
	IN 62	Bis-(4-cloro-6-n-butilamino-triazinil-2)- -para-fenilendiamina

25

14-12-72

409786

19 DIC 1972



	Cifra de referencia	Designación química
	IN 59	Bis-(4-cloro-6-alilamino-triazinil-2)-para-fenilendiamina
5	IN 72	Bis-(4-cloro-6-isopropilamino-triazinil-2)-para-fenilendiamina
	IN 71	Bis-(4-cloro-6- $\gamma$ ,3-dimetilbutilamino $\gamma$ -triazinil-2)-para-fenilendiamina
10	IN 70	Bis-(4-cloro-6- $\alpha$ -naftilamino-triazinil-2)-para-fenilendiamina.

Se comparó con el mejor agente protector contra el envejecimiento conocido a base de para-fenilendiamina:

15

Designación abreviada	Designación química:
IPPD	N-isopropil-N'-fenil-para-fenilendiamina

20

El ensayo comparativo en cuanto al crecimiento de las grietas en el ensayo de flexión de acuerdo con De Mattia se efectuó después de la vulcanización a 160°C, en primer término sin envejecimiento. El citado ensayo en cuanto a la fatiga por flexión o formación de grietas de las probetas está descrito en la norma DIN

25

14-12-72

409786

19 D



53.522, Hoja 3 y corresponde a la norma ASTM D 813/1.965  
o a la Draft ISO- Recommendation N° 173. Se midió el nú-  
mero de las flexiones de las probetas que fueron neces-  
rias con el fin de provocar el crecimiento de las grietas  
5 resultantes desde una longitud de 4 mm hasta una de 8 mm.  
El número medido de las flexiones de las probetas, que  
contenían estabilizadores IN de acuerdo con el invento,  
fué puesto en comparación con el número de las flexiones  
de la probeta que contenía el agente protector contra el  
10 envejecimiento IPPD conocido; esta proporción del número  
de las flexiones IN al IPPD era, para:

	IN 61 a IPPD = 1,2	IN 59 a IPPD = 16,5
	IN 58 a IPPD = 2,0	IN 72 a IPPD = 2,4
	IN 63 a IPPD = 2,2	IN 71 a IPPD = 4,7
15	IN 62 a IPPD = 5,1	IN 70 a IPPD = 4,8

20 Cuando las probetas vulcanizadas fueron  
envejecidas luego durante varios días a 100°C en una es-  
tufa y después se llevaron a cabo los ensayos de fatiga  
por flexión de acuerdo con De Mattia arriba explicados,  
resultaron los siguientes índices de proporciones:

	Número de días del envejecimiento a 100°C	2	4	6
	IN 61 a IPPD =	0,9	0,9	1,2
	IN 58 a IPPD =	0,9	1,8	2,6
	IN 63 a IPPD =	2,8	3,0	4,9
25	IN 62 a IPPD =	2,8	3,3	3,4

409786

19 DIC 1972

	Número de días del envejecimiento a 100°C	2	4	6
	IN 59 a IPPD =	2,0	2,9	5,1
	IN 72 a IPPD =	1,9	2,5	4,0
	IN 71 a IPPD =	1,8	1,9	2,8
5	IN 70 a IPPD =	1,7	1,9	2,4

A partir de estos valores puede observarse el efecto, en parte considerablemente superior, de los ocho agentes estabilizadores de acuerdo con el invento que se han ensayado, en comparación con el derivado de para-fenilendiamina conocido hasta ahora como el agente más eficaz en la técnica del caucho: en el estado no envejecido de los productos vulcanizados, los compuestos IN 58, IN 59, IN 62, IN 63, IN 72, IN 71 e IN 70 ya proporcionan una protección contra el envejecimiento desde 10 doble hasta varias veces mayor que la del IPPD citado. Si las probetas son sometidas a un envejecimiento a temperatura elevada, se conserva la protección contra la 15 fatiga bajo la acción de los estabilizadores IN.

20 Ejemplo II

Los estabilizadores IN 61, IN 58, IN 63, IN 62, IN 59, IN 72, IN 71 e IN 70 de acuerdo con el invento, así como el agente IPPD arriba citado fueron incorporados en las mismas mezclas de caucho que en el 25 Ejemplo I y a partir de ellas se produjeron probetas

409786



por vulcanización a 160°C. Después de envejecimiento en  
aire caliente durante ocho días de los productos vulca-  
nizados a 100°C se comprobaron las siguientes modifica-  
ciones de los valores de medición de la resistencia a  
5 la tracción (RT) en porcentaje, del módulo de tracción  
con 200% de alargamiento (abreviadamente :  $\sigma_{200}$ ) en  
porcentaje, del alargamiento en la rotura (AR) en per-  
centaje y de la dureza Shore A (DS) en puntos, en compa-  
ración con los correspondientes valores de partida de  
10 las probetas en estado no envejecido:

	RT	$\sigma_{200}$	AR	DS
IPPD	- 20	+ 212	- 57	+ 13
(Estado conocido de la técnica)				
15 IN 61	- 5	+ 103	- 39	+ 5
IN 58	- 13	+ 136	- 47	+ 5
IN 63	- 12	+ 87	- 44	+ 7
IN 62	- 10	+ 170	- 52	+ 7
IN 59	+ 13	+ 120	- 31	+ 6
20 IN 72	- 27	+ 156	- 57	+ 9
IN 71	- 31	+ 149	- 58	+ 8
IN 70	- 10	+ 170	- 48	+ 10

Las determinaciones se efectuaron de acuer-  
do con las normas DIN 53.504 y 53.505.  
25

409786

19 D 15 1972

Los valores comparativos encontrados permiten reconocer las siguientes ventajas. Mediante una selección apropiada entre los estabilizadores de acuerdo con la fórmula I se puede reducir el aumento de la dureza Shore bajo la acción del aire caliente a aproximadamente la mitad del aumento que se produce en presencia de IPPD. El aumento del módulo de tracción con 200% de alargamiento, que al mismo tiempo es más pequeño, muestra que los productos vulcanizados, cuando se utilizan para-fenilendiamino-triazinas, se endurecen por la acción de calor y de oxígeno esencialmente menos que en el caso de protección mediante el IPPD. La reducción del endurecimiento está siendo buscada realizando grandes gastos por la industria de fabricación de artículos de caucho y de cubiertas de neumáticos, dado que el endurecimiento conduce a una disminución de la duración en uso de los artículos de caucho.

Los compuestos de acuerdo con el invento, que sólo contienen un anillo de triazina (véase fórmula I), poseen también sobresalientes propiedades como agentes protectores contra el envejecimiento y contra la fatiga.

En los siguientes Ejemplos se han ensayado los siguientes estabilizadores IN :

25

14-12-72

409786



Cifra de referencia	Designación química
IN 73 =	N-fenil-N'-(4-cloro-6-amino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina.
5 IN 74 =	N-fenil-N'-(4-cloro-6-alilamino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina
IN 75 =	N-fenil-N'-(4-cloro-6-isopropilamino-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina.
10 IN 76 =	N-fenil-N'-(4-cloro-6-(1,3-dimetilbutilamino)-1,3,5-triazinil-2)-para-fenilendiamina.

Ejemplo III.

15 Con estos agentes estabilizadores de acuerdo con el invento se produjeron probetas del mismo modo con utilización de la receta descrita en el Ejemplo I, y se sometieron a un ensayo en cuanto a la fatiga de acuerdo con De Mattia. Resultaron los siguientes índices de proporciones de IN a IPPD (N-isopropil-N'-fenil-para-fenilendiamina de acuerdo con el estado conocido de la técnica).

IN 73 a IPPD =	17,8
IN 74 a IPPD =	4,4
IN 75 a IPPD =	3,2
25 IN 76 a IPPD =	2,9

409786



Después de un envejecimiento de las probetas en aire caliente a 100°C durante un periodo hasta de 6 días resultaron los siguientes índices de proporciones:

	Número de días de envejecimiento	2	4	6
5	IN 73 a IPPD	2,9	2,7	3,1
	IN 74 a IPPD	2,7	2,9	3,5
	IN 75 a IPPD	2,0	1,9	1,9
	IN 76 a IPPD	1,9	1,7	2,3

10 A partir de estos valores se deduce que los agentes estabilizadores de acuerdo con el invento IN 73 hasta IN 76 comunican a los productos vulcanizados una protección contra el envejecimiento varias veces mayor comparada con el efecto del IPPD.

15 Ejemplo IV.

Productos vulcanizados con la composición citada en el Ejemplo I, que contenían los agentes estabilizadores IN 73 hasta IN 76, fueron envejecidos a 100°C en aire caliente durante 8 días de acuerdo con el modo de trabajo descrito en el Ejemplo II y la variación de las propiedades físicas se ensayó de igual manera que se describe en el Ejemplo II. Se encontraron las siguientes variaciones de los valores de medición:

25

409786

1931



	RT	6 200	AR	DS
IPPD	- 20	+ 212	- 57	+ 13
(Estado conocido de la técnica)				
5 IN 73	- 21	+ 150	- 56	+ 8
IN 74	- 20	+ 150	- 50	+ 10
IN 75	- 5	+ 153	- 42	+ 8
IN 76	- 26	+ 144	- 52	+ 9

10 De nuevo, se demostró sorprendentemente que la variación de las propiedades físicas de los productos vulcanizados bajo la influencia del calor y del oxígeno en el caso de utilización de los agentes protectores de acuerdo con el invento es menor que cuando  
15 se emplea el IPPD. Estos nuevos agentes protectores constituyen por lo tanto una combinación eficaz de agentes protectores contra el envejecimiento y contra la fatiga.

20 Los agentes protectores contra la fatiga y contra el envejecimiento de acuerdo con el invento poseen, no obstante, además la gran ventaja de que no aceleran bajo la acción de la luz a productos vulcanizados estabilizados con ellos.

25

409786



Ejemplo V.

Se prepararon productos vulcanizados a base de mezclas de caucho con las siguientes composiciones que son bien apropiadas para el ensayo en cuanto a la estabilidad frente a la luz, y fueron ensayados en cuanto a coloración bajo la acción de la luz. Se utilizaron los agentes estabilizadores IN 61, IN 58, IN 63, IN 62 e IN 59 ya descritos arriba.

10	Componentes de mezcla	Mezcla Nº (en partes en peso)					
		1	2	3	4	5	6
	Caucho natural ("primer crepé")	100	100	100	100	100	100
15	Greda natural	100	100	100	100	100	100
	Acido esteárico	1	1	1	1	1	1
	Oxido de zinc	5	5	5	5	5	5
	Oxido de titanio	5	5	5	5	5	5
	IPPD	3	-	-	-	-	-
20	IN 61	-	3	-	-	-	-
	IN 58	-	-	3	-	-	-
25	IN 63	-	-	-	3	-	-
14-12-72	IN 62	-	-	-	-	3	-
	IN 59	-	-	-	-	-	3

25

14-12-72

409786

19 D



Mezcla Nº (en partes en peso)

Componentes de mezcla	1	2	3	4	5	6
Disulfuro de di-						
5 benzotiazilo	1	1	1	1	1	1
Monosulfuro de te						
trametiltiuram	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Azufre	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2

10 La vulcanización se efectuó a 150°C y duró 20 minutos. Las probetas de producto vulcanizado fueron sometidas durante 96 horas a la iluminación en un aparato Xenotest 150, Sistema Casella, original Hanau (ayudándose de la norma DIN 53.388 o de la Draft Iso Recommendation 759). El ensayo de las probetas de producto vul-

15 canizado se efectuó a la temperatura ambiente con una humedad relativa del aire de 60 hasta 70%.

En las probetas se comprobaron las siguientes variaciones de color después de haberse efectuado el ensayo:

20

IPPD pardo oscuro intenso

(estado conocido

de la técnica)

IN 61 no coloreado

25 IN 58 no coloreado

409786



IN 63	no coloreado
IN 62	no coloreado
IN 59	no coloreado

5 Tomando como base este resultado, los agen  
tes protectores de acuerdo con el invento poseen la com-  
binación, hasta ahora jamás lograda, de propiedades como  
estabilizadores contra el crecimiento de las grietas,  
contra el envejecimiento por calor y por oxígeno, así  
10 como de coloración bajo la acción de la luz.

Algunos de los compuestos de fenilendiami-  
no-s-triazina de acuerdo con el invento se manifiestan  
también como eficaces agentes estabilizadores contra el  
crecimiento de las grietas bajo la influencia del ozono.

15

#### Ejemplo VI

Probetas a base de mezclas de caucho vul-  
canizadas con la composición indicada en el Ejemplo I  
fueron sometidas a la acción del ozono de acuerdo con  
20 la norma DIN 53.509. La concentración de ozono era de  
50 partes por millón de resina y la temperatura de en-  
sayo era de 25°C.

La formación de grietas fue evaluada des-  
pués de una duración de acción de 6, 24 y 48 horas res-  
pectivamente. Se ensayaron probetas que contenían los  
25

14-12-72

409786

19



estabilizadores IPPD (estado conocido de la técnica), IN 58, IN 63, IN 62, IN 59, IN 73, IN 71 e IN 70 en las cantidades indicadas en el Ejemplo I en la recopilación de mezclas.

5 El ensayo tuvo los siguientes resultados:

Duración de acción del ozono

	en horas	6	24	48
	IPPD	+	+	+
	Estado conocido de la técnica			
10	IN 58	++	+	0
	IN 63	++	0	+
	IN 62	+	0	0
	IN 59	++	++	+
	IN 73	++	+	+
15	IN 70	+	+	+
	IN 71	+	+	+

Los grados de evaluación significan:

- 0 = protección moderada contra el ozono
- 20 + = buena protección contra el ozono
- ++ = muy buena protección contra el ozono.

De este modo se proporciona la demostración de que los compuestos de triazina de acuerdo con el invento, que tienen como ligandos grupos de fenilendiami

409786



na o derivados de fenilendiamina, son agentes estabi-  
lizadores de cauchos nuevos en su género, que reúnen en  
sí una combinación hasta ahora no lograda de efectos en  
lo que se refiere a la protección contra la fatiga, a  
5 la protección contra el envejecimiento, a la ausencia  
de coloración y - con selección apropiada de los sus-  
tituyentes en el anillo de triazina- protección contra  
daños por ozono.

Estos estabilizadores nuevos en su géne-  
10 re pueden ser empleados con gran ventaja técnica en la  
producción de artículos técnicos que contienen negro  
de humo y de colores claros a base de todos los tipos  
de cauchos así como también en la producción de cubier-  
tas de neumáticos para vehículos de cualquier clase.

15

Ejemplo VII.

Los siguientes estabilizadores de acuer-  
do con el invento:

IN 70 N,N'-bis-(4-cloro-6- $\alpha$ -naftilamino-triazinil-2)-  
20 -para-fenilendiamina

IN 71 N,N'-bis-(4-cloro-6- $\gamma$ ,3-dimetilbutilamino $\gamma$ -tria-  
zinil-2)-para-fenilendiamina

IN 72 N,N'-bis-(4-cloro-6-isopropilamino-triazinil-2)-  
-para-fenilendiamina

25

409786



19 DIC 1972

- IN 83 N,N'-bis-(4-isopropilamino-6-amino-triazinil-2)-  
-para-fenilendiamina
- IN 93 N,N'-bis-(4-alilamino-6-metiltio-triazinil-2)-pa  
ra-fenilendiamina.
- 5 IN 94 N,N'-bis-(4-alilamino-6-dodeciltio-triazinil-2)-  
-para-fenilendiamina
- IN 95 N,N'-bis-(4-alilamino-6-metoxi-triazinil-2)-para  
-fenilendiamina
- IN 96 N,N'-bis-(4-cloro-6-ter-butilamino-triazinil-2)-  
-para-fenilendiamina
- 10 IN 114 N,N'-bis-(4-cloro-6-ciclohexilamino-triazinil-2)-  
-para-fenilendiamina
- IN 118 N,N'-bis-(4-cloro-6-isopropilamino-triazinil-2)-  
-para-fenilendiamina
- 15 IN 119 N,N'-bis-(4-alilamino-6-n-butoxi-triazinil-2)-  
-para-fenilendiamina
- IN 121 N,N'-bis-(4-alilamino-6- $\sqrt{2}$ -etoxi- $\sqrt{1}$ -triazinil-  
-2)-para-fenilendiamina
- IN 127 N,N'-bis-(4-etilamino-6-metoxi-triazinil-2)-pa  
ra-fenilendiamina
- 20 IN 134 N,N'-bis-(4- $\sqrt{4}$ -fenilamino-anilino $\sqrt{7}$ -6-metoxi-tria  
zinil-2)-para-fenilendiamina
- IN 73 N-fenil-N'-(4-cloro-6-amino-triazinil-2)-para-  
-fenilendiamina

25

14-12-72

409786



- IN 74 N-fenil-N<sup>o</sup>-(4-cloro-6-alilamino-triazinil-2)-pa-  
ra-fenilendiamina
- IN 75 N-fenil-N'-(4-cloro-6-isopropilamino-triazinil-  
-2)-para-fenilendiamina
- 5 IN 76 N-fenil-N'-(4-cloro-6- $\sphericalangle$ 1,3-dimetilbutilamino $\sphericalangle$ -  
-triazinil-2)-para-fenilendiamina
- IN 79 N-fenil-N'-(4-cloro-6-metiltio-triazinil-2)-pa-  
ra-fenilendiamina
- IN 87 N-1,3-dimetilbutil-N'-(4-cloro-6-isopropilamino-  
-triazinil-2)-para-fenilendiamina
- 10 IN 88 N-1,3-dimetilbutil-N'-(4-cloro-6-alilamino-tria-  
zinil-2)-para-fenilendiamina
- IN 102 N-fenil-N'-(4-amino-6-metoxi-triazinil-2)-para-  
-fenilendiamina
- 15 IN 104 N-fenil-N'-(4-amino-6-aliloxi-triazinil-2)-pa-  
ra-fenilendiamina
- IN 107 N-fenil-N'-(4-amino-6-dietilamino-triazinil-2)-  
-para-fenilendiamina.
- IN 108 N-fenil-N'-(4-amino-6-alilamino-triazinil-2)-  
-para-fenilendiamina
- 20 IN 113 N-fenil-N'-(4-cloro-6-ciclohexilamino-triazi-  
nil-2)-para-fenilendiamina
- IN 117 N-fenil-N'-(4-cloro-6- $\sphericalangle$ 2-oxi-propilamino $\sphericalangle$ -tria-  
zinil-2)-para-fenilendiamina

25

14-12-72

409786

19



IN 151 N-fenil-N'-(4-cloro-6-etilamino-triazinil-2)-  
-para-fenilendiamina

5 fueron empleados de acuerdo con el Ejemplo I para la  
preparación de productos vulcanizados a partir de la  
mezcla allí indicada, y estos productos vulcanizados  
fueron comparados con el producto vulcanizado que con-  
tenía el agente protector contra el envejecimiento  
IPPD (véase Ejemplo I), pero que por lo demás era igual.  
El ensayo comparativo en cuanto al crecimiento de las  
10 grietas desde una longitud de 4 mm hasta una de 8 mm  
se llevó a cabo con las probetas en el estado no en-  
vejecido y en el estado después de haber sido envejeci-  
das durante 6 días a 100°C; en este caso, nuevamente  
igual a como en el Ejemplo I, se determina el número  
15 de las flexiones que eran necesarias para lograr el  
crecimiento de las grietas, y se calculan los índices  
comparativos.

20

25

14-12-72

409786



	Proporción del número de las flexiones (crecimiento de las grietas desde 4 mm hasta 8 mm) IN a IPPD		Proporción del número de las flexiones (crecimiento de las grietas desde 4 mm hasta 8 mm) IN a IPPD			
	No envejecido	Envejecido: 6 días a 100°C	No envejecido	Envejecido: 6 días a 100°C		
5						
10	IN 70	3,7	1,8	IN 73	13,9	2,3
	IN 71	3,6	2,1	IN 74	3,4	2,6
	IN 72	1,9	2,9	IN 75	2,5	1,4
	IN 83	1,3	1,2	IN 76	2,2	1,7
15	IN 93	1,9	1,9	IN 79	1,4	1,9
	IN 94	1,8	2,3	IN 87	4,5	3,2
	IN 95	2,9	8,2	IN 88	2,6	1,5
	IN 96	3,7	2,3	IN 102	1,3	2,4
	IN 114	4,3	3,4	IN 104	1,7	3,3
20	IN 118	1,6	0,8	IN 107	1,2	2,9
	IN 119	1,8	4,2	IN 108	1,5	2,3
	IN 121	1,6	2,7	IN 113	1,5	1,7
	IN 127	1,3	1,9	IN 117	2,6	3,2
25	IN 134	1,6	1,5	IN 151	1,5	1,2

409786

19 10 1972



5 A partir de los datos numéricos arriba  
indicados se desprende el sobresaliente efecto de los  
estabilizadores de acuerdo con el invento en compara-  
ción con el efecto del derivado de para-fenilendiamina  
habitual, que es muy utilizado.

Ejemplo VIII.

10 Los mismos estabilizadores del Ejemplo VII  
de acuerdo con el invento así como, nuevamente como com-  
paración, el IPPD fueron incorporados en la mezcla de  
caucho asimismo igual (véase Ejemplo I), a partir de es-  
ta mezcla se produjeron cuerpos de probeta por moldeo  
así como por vulcanización a 160°C y con estos cuerpos  
de probeta se llevaron a cabo las mismas cuatro medicio-  
15 nes que en el Ejemplo II en el estado no envejecido (a)  
así como también después de 6 días de envejecimiento a  
100°C (b), estando reproducidos los valores de medición  
(b), también en el estado envejecido de los cuerpos de  
probeta, como variación con relación a los valores de  
20 medición (a) (en estado no envejecido).

25 En la columna derecha de la siguiente  
recopilación se indica la variación de color de cuer-  
pos de probeta después de iluminación con el aparato  
Xenotest, habiendo sido preparados y ensayados los  
cuerpos de probeta de acuerdo con el Ejemplo V. El

409786



IPPD provoca en las mismas condiciones una coloración muy intensa (de color pardo oscuro) del cuerpo de probeta.

5

	RT en kp/cm <sup>2</sup>	δ200 en kp/cm <sup>2</sup>	AR en %	DS	Coloración (Xenotest)
	IN 70 a) 158	30	665	60	Débilmente
	b) - 9	+140	- 44	+10	coloreado
10	IN 71 a) 153	33	610	62	Débilmente
	b) - 18	+121	- 47	+ 9	coloreado
	IN 72 a) 160	34	630	63	Débilmente
	b) - 11	+124	- 41	+ 7	coloreado
15	IN 83 a) 178	42	575	61	No colore <u>a</u>
	b) - 22	+131	- 50	+ 7	do
	IN 93 a) 175	27	690	57	No colo-
	b) - 13	+144	- 40	+ 8	reado
	IN 94 a) 184	27	690	54	No colo-
	b) - 20	+156	- 47	+ 9	reado
20	IN 95 a) 170	26	725	58	No colo-
	b) - 14	+108	- 34	+ 5	reado
	IN 96 a) 161	34	635	60	No colo-
	b) - 17	+127	- 47	+ 9	reado
25	IN 114 a) 146	33	635	61	No colo-
	b) - 18	+112	- 48	+ 6	reado

14-12-72

- 52 -

409786



	RT en kp/cm <sup>2</sup>	σ <sub>200</sub> en kp/cm <sup>2</sup>	AR en %	DS	Coloración (Xenotest)
5	IN 118 a) 144	38	515	58	Débilmente
	b) - 14	+155	- 50	+12	coloreado
	IN 119 a) 175	33	690	58	No colo-
	b) - 27	+130	- 51	-10	reado
	IN 121 a) 154	30	670	55	No colo-
	b) - 8	+167	- 43	+12	reado
10	IN 127 a) 169	35	615	59	No colo-
	b) - 20	+111	- 41	+ 9	reado
	IN 134 a) 178	37	655	59	No colo-
	b) - 17	+127	- 49	+11	reado
	IN 73 a) 149	32	650	62	Coloreado
	b) - 11	+125	- 47	+ 9	
15	IN 74 a) 171	34	655	62	Coloreado
	b) - 19	+121	- 45	+10	
	IN 75 a) 153	34	570	61	Coloreado
	b) - 16	+118	- 43	+ 6	
20	IN 76 a) 176	34	640	59	Coloreado
	b) - 12	+115	- 38	+ 8	
	IN 79 a) 169	38	605	62	Coloreado
	b) - 18	+ 90	- 40	+ 7	
25	IN 87 a) 160	31	690	60	Coloreado
	b) - 11	+139	- 46	+ 9	

409786

19 DIC 1972

	RT en kp/cm <sup>2</sup>	δ200 en kp/cm <sup>2</sup>	AR en %	DS	Coloración (Xenotest)	
5	IN 88 a)	161	36	630	62	Coloreado
	b)	- 7	+142	- 46	+ 9	
	IN 102 a)	175	36	630	62	Débilmente
	b)	- 21	+133	- 47	+ 8	coloreado
10	IN 104 a)	160	33	655	61	Coloreado
	b)	- 13	+155	- 47	+ 9	
	IN 107 a)	160	40	540	59	Coloreado
	b)	- 32	+123	- 55	+ 9	
15	IN 108 a)	142	37	545	63	Coloreado
	b)	- 27	+114	- 52	+ 7	
	IN 113 a)	147	38	540	60	Coloreado
	b)	- 26	+ 97	- 46	+ 7	
20	IN 117 a)	165	34	640	58	Débilmente
	b)	- 14	+153	- 46	+13	coloreado
25	IN 151 a)	172	39	600	61	Coloreado
	b)	- 20	+100	- 43	+ 5	
	como com paración IPFD (estado conocido de la técnica)	b) - 20	+212	- 57	+13	Muy intensa mente colo- reado

409786



De nuevo, considerado como resumen, se pone de manifiesto el superior efecto de los estabilizadores de acuerdo con el invento en la evaluación de la variación de las propiedades físicas de los productos vulcanizados bajo la influencia del calor y del oxígeno del aire en comparación con el efecto del IPPD. Además de ello, los agentes protectores contra el envejecimiento y contra la fatiga de acuerdo con el invento poseen una resistencia contra la coloración bajo la acción de la luz claramente mejor que con el IPPD. Además de ello, el grupo de los agentes protectores de acuerdo con el invento que tienen estructura simétrica (IN 83, 93, 94, 95, etc.) provoca un efecto protector contra la luz importante, toda vez que probetas con estos estabilizadores, incluso después de 6 días de iluminación en el aparato Xenotest, no manifiestan todavía prácticamente ninguna coloración.

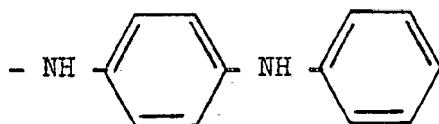
Además de las fenilendiamino-triazinas citadas en los Ejemplos VII y VIII, también los siguientes derivados de triazina son estabilizadores apropiados de acuerdo con el invento:

N,N'-bis-4-cloro-6-(4-fenilamino-anilino)-triazinil-2-para-fenilendiamina, pudiendo ser designado el grupo

25

14-12-72

409786



5

que se encuentra en posición 6 junto al anillo de tria-  
zina, también como grupo (4-fenilamino-fenilamino), y  
compuestos similares, que en lugar del cloro en posición  
4 pueden llevar los ligandos (Y) de acuerdo con las  
10 reivindicaciones, tales como por ejemplo -CN, -OH, -OR<sup>2</sup>  
o -SR<sup>1</sup>, es decir, por ejemplo, los compuestos N-fenil-  
-N'-(4-ciano-, 4-cloro- o 4-hidroxi-6-amino-triazinil-  
-2)-para-fenilendiaminas, la N-fenil-N'-[4,6-bis-(4-fe-  
nilamino-anilino)-triazinil-2]-para-fenilendiamina o  
15 las N-fenil-N'-[4-metoxi-, 4-cloro-, 4-metiltio-, 4-oc-  
tiltio-, o 4-dodeciltio-6-(4-fenilamino-anilino)-tria-  
zinil-2]-para-fenilendiaminas.

La presente solicitud, que corresponde a  
la presentada en la República Federal Alemana, el 27 de  
20 Diciembre de 1.971, bajo el N° P 21 64 800.0, se acoge  
a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto  
sobre Propiedad Industrial.

25

14-12-72

409786

30



- REIVINDICACIONES -

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para estabilizar productos vulcanizados a base de mezclas vulcanizables que contienen al menos un caucho y un sistema reticulador para éste, eventualmente materiales de carga y eventualmente otros aditivos conocidos en la industria de elaboración del caucho, mediante compuestos que contienen grupos feniléndiamino, caracterizado porque en  
15 calidad de agente estabilizador se incorpora en la mezcla de caucho y se distribuye uniformemente en ésta, en cantidades de 0,05 a 10 partes en peso por cada 100 partes en peso del caucho, eventualmente en combinación con agentes estabilizadores o protectores contra  
20 el envejecimiento en sí conocidos en cantidades usuales, al menos una 1,3,5-triazina de la fórmula general

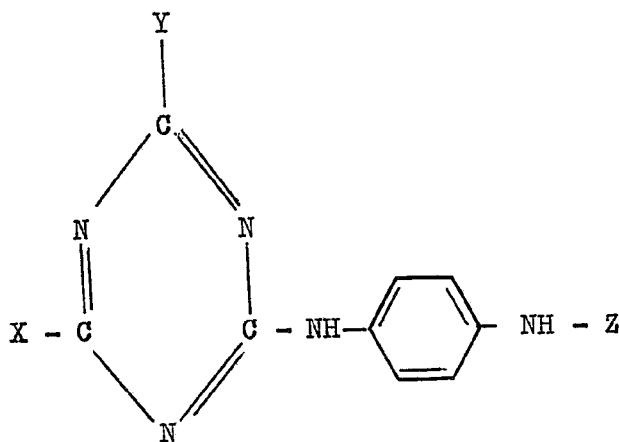
25

409786

30 MAY 1975

5

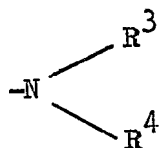
(I)



10

en donde X e Y, iguales o diferentes, significan:  
 $-SR^1$  ( $R^1$  = alcoholo con 1 a 12 átomos de carbono o  
 arilo);  $-OR^2$  ( $R^2$  = hidrógeno, alcoholo con 1 a 12  
 átomos de carbono, arilo, alilo o metalilo),  $(-CN)$ ,

15



( $R^3$  y  $R^4$ , iguales o diferentes, signi-

20

fican: hidrógeno, grupos alcoholo con 1 a 18 átomos  
 de carbono, que eventualmente pueden estar sustitui-  
 dos una o varias veces por  $-OH$ ,  $-OR^5$  ( $R^5$  = alcoholo  
 con 1 a 18 átomos de carbono) o  $-CN$ , además alilo,  
 metalilo, cicloalcoholo con 5 a 8 átomos de carbono,  
 arilo o bencilo;  $R^3$  o  $R^4$  significan  $\alpha$  - o  $\beta$  -naf-  
 tilo ó 4-fenilamino-fenilo con la condición de que  
 el otro radical sea hidrógeno;  $R^3$  y  $R^4$  están unidos

25

409786

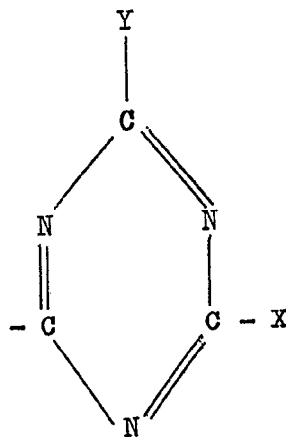
30 OCT 1955

a través del átomo de nitrógeno para formar un anillo con en total 5 a 8 átomos en el anillo eventualmente sustituido una o dos veces por grupos alcoholo con 1 a 4 átomos de carbono, que además de grupos: 5  
-CH<sub>2</sub>- y el átomo de nitrógeno contiene eventualmente además otro átomo de oxígeno u otro átomo de azufre o la agrupación -NR<sup>6</sup> (R<sup>6</sup> = hidrógeno o alcoholo inferior); X = cloro, Z = hidrógeno, alcoholo con 1 a 8 átomos de carbono, cicloalcoholo con 5 a 8 átomos 10  
de carbono, fenilo, bencilo, grupos acilo de la fórmula -CO-R<sup>7</sup> (R<sup>7</sup> = alcoholo con 1 a 18 átomos de carbono, bencilo o fenilo) o radicales de la fórmula general

15

(II)

20



25

en la que X e Y tienen los significados indicados en la fórmula general I, pudiendo todos los grupos

409786

30 MAYO 1975

5 alcoholo citados ser de cadena recta o ramificada, se transforma la mezcla de manera conocida a la forma deseada y mediante calentamiento se vulcaniza la mezcla conformada a una temperatura de 100 a 250°C en un tiempo que depende de la temperatura de vulcanización y que está comprendido entre 1 minuto y 3 horas.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de sistema reticulador se incorporan en la mezcla azufre y/o compuestos que ceden azufre, así como al menos un agente que acelera la vulcanización o al menos un óxido de un metal divalente o al menos un peróxido orgánico.

15 3ª.- Procedimiento para estabilizar productos vulcanizados a base de mezclas vulcanizables.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de sesenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 MAYO 1975  
P.A.

25

Alberto de Elizaburu  
Por Poderes



25-5-75  
ecv.