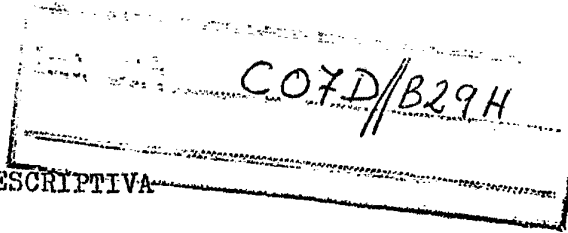


442804

19 NOV. 1975

P.- 61.758

43-51-0958A SP  
PHENYLENEDIA-  
MINES + THEIR  
MIXTURES



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

A nombre de MONSANTO COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis,  
Missouri 63166, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE  
DIALQUIL-p- FENILENDIAMINAS SIMETRICAS Y ASIMETRI  
CAS"

17 DIC. 1976

**CONCEDIDA**

Esta invención se refiere a dialquil-p-fenilendiaminas y mezclas de las mismas, a elastómeros diénicos conservados con las mismas y a la preparación de tales mezclas. Más particularmente, se refiere a dialquil-p-fenilendiaminas secundarias, asimétricas, a mezclas de dialquil-p-fenilendiaminas secundarias, simétricas y asimétricas, a procedimientos para su preparación y a composiciones de caucho en lo sucesivo de nominado "hule" conservadas con las mismas.

#### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las di(sec-alquil)-p-fenilendiaminas son anti-oxidantes y antiozonantes poderosos para la conservación del hule diénico. Los miembros superiores de grupos alquilo de 7 u 8 átomos de carbono que tienen propiedades antioxidantes y antiozonantes elevadas, baja volatilidad aceptable y bajo efecto de quemado de la piel se producen de cetonas de 7 u 8 átomos de carbono y han sido ampliamente aceptadas en la industria del hule. La actividad antidegradante elevada, la disponibilidad y la economía de los materiales de partida recomiendan los grupos alquilo inferiores. Sin embargo, los miembros inferiores de la serie son irritantes de la piel, volátiles, con el resultado de que no solamente se pierden rápidamente

del hule con pérdida resultante de la acción conser  
vadora, sino que causan serios incomidades a los tra  
bajadores. Desafortunadamente, las cetonas de 7 y 8  
átomos de carbono están limitadas en su suministro y  
5 son costosas. Además, el hule conservado con un com-  
puesto alquilo de 6 átomos de carbono, N,N'-di(1,4-di  
metilbutil)-p-fenilendiamina, de la más disponible,  
metil isobutil cetona, da evidencia de ser un sensi-  
bilizador de la piel. La habilidad de un agente para  
10 mostrar una irritación primaria en la piel es totalmen-  
te diferente de aquella de producir sensibilización de  
la piel. Además, el producto de la metilisobutilcetona  
es una mezcla de estereoisómeros que tiende a formar  
una masa semicristalina por reposo.

15                   Ciertas dialquil-p-fenilendiaminas asimétri-  
cas son conocidas. Por ejemplo, en la patente de los Es  
tados Unidos No. 3.504.032 se describen ciertas dial-  
quil-p-fenilendiaminas asimétricas en las cuales un gru  
po alquilo se deriva de un aldehído y el otro de una ce  
20 tona, y se describen resultados de prueba que indican  
que poseen actividad antidegradante para los elastóme-  
ros diénicos comparables a los de las N,N'-di(sec-alquil)-  
p--fenilendiaminas simétricas que tienen 7 u 8 átomos de  
carbono en cada grupo alquilo que han sido ampliamente  
25 aceptadas en la industria del hule. Sin embargo, la reac

5 ción con aldehidos es difícil de controlar y conduce a formación excesiva de subproducto. Además, los requerimientos de baja volatilidad y alto grado de seguridad para los trabajadores que se ponen en contacto ya sea con el antidegradante o el hule preservado, son limitadores severos de antidegradantes prácticamente utilizables.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

10 Se ha encontrado que la N-1,3-dimetilbutil-N'-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina y la N-isopropil-N'-5-metil-3-heptil-p-fenilendiamina son antidegradantes valiosos, mejorados, que presentan poco o ningún peligro para los trabajadores que se ponen en contacto con el hule que los contiene. Imparten una resistencia inusitadamente elevada a la degradación de los elastómeros diénicos por el ozono bajo condiciones tanto estáticas como dinámicas. Las ceras proveen una protección significativa contra el ozono bajo condiciones estáticas pero se requieren antidegradantes para suplementar la protección estática y proveer protección bajo condiciones en las cuales el elastómero es deformado o flexionado continuamente.

15

20

25 De conformidad con otra modalidad de esta invención, se ha encontrado que las composiciones de dial-

quil-p-fenilendiamina obtenibles de las mezclas de cetonas de 6 átomos de carbono con cetonas de 7 u 8 átomos de carbono, se caracterizan por una proporción inesperadamente elevada de dialquil-p-fenilendiamina asimétrica y son antidegradantes valiosos, seguros de usarse, que tienen propiedades físicas deseables. Las composiciones son antioxidantes para elastómeros diénicos, aquí designados como "hules", y otros materiales orgánicos que se deterioran por absorción de oxígeno de la atmósfera. Son también antiozonantes de hule potentes.

Las composiciones preferidas están caracterizadas por un contenido de N,N'-di(sec-hexil)-p-fenilendiamina menor que 50% en peso de la composición total, de dialquil-p-fenilendiamina asimétrica en una cantidad mayor que la N,N'-di(sec-hexil)-p-fenilendiamina y una proporción de N,N'-di(sec-alkil)-p-fenilendiamina asimétrica de 7 u 8 átomos de carbono en cada grupo alquilo. Dichas composiciones se forman directamente de la alquilación reductiva de p-nitro-anilina o p-fenilendiamina con una mezcla de una cetona de 6 átomos de carbono y por lo menos una cetona de 7 u 8 átomos de carbono. Se cree que las propiedades indeseables de la N,N'-di(sec-hexil)-p-fenilendiamina son suprimidas en las mezclas y que la alta proporción de dialquil-p-fenilendiamina

na asimétrica resulta de la influencia del monoalqui  
lato intermediario que favorece su formación, y de  
una relación de reactividad favorable entre los reac  
tivos de cetona. La reactividad se refiere a la reac  
5 · tividad total en la secuencia de reacciones involucra  
das en la alquilación reductiva. De tal manera, se  
apreciará que la formación de mezclas de producto que  
tienen las composiciones descritas depende de reactivi  
dades totales no predecibles que se encontró que con  
10 ducen a la formación de mezclas que tienen una alta pro  
porción de producto asimétrico. Las composiciones de hu  
le que contienen las mezclas exhiben poca o ninguna to  
xicidad para la piel humana.

La cetona de 6 átomos de carbono preferida es  
15 metil-isobutil-cetona y las cetonas de 7 y 8 átomos de  
carbono preferidas son metilisoamilcetona, 2-heptanona  
y 2-octanona. Pueden emplearse en su lugar otras ceto  
nas que tengan relaciones de reactividad total simila  
res. La cetona inferior está usualmente dentro de la  
20 escala de 0,5 a 3 moles por mol de la cetona superior  
que puede ser por sí misma una mezcla de cetonas, sien  
do particularmente deseable una relación molar de 1:1  
para producir composiciones que contienen menos de 20%  
de la di-sec-hexil-p-fenilendiamina simétrica.

25

#### DESCRIPCION DE MODALIDADES PREFERIDAS

En un hidrogenador se cargan en una cantidad de 90 partes en peso (0,5 proporciones moleculares) de N-isopropil-p-nitroanilina, 250 partes en peso (1,9 proporciones moleculares) de 5-metil-3-heptanona, 6 partes en peso de un cocatalizador de carbono ácido (patente de los Estados Unidos de Summers 3.414.616) y 10 partes en peso de catalizador de platino sobre carbono al 1%. La carga se somete a hidrógeno durante 30 minutos a 14,06-21,09 kg/cm<sup>2</sup> de presión de hidrógeno a una temperatura de 25-100°C. La presión de hidrógeno se eleva entonces a 28,1 kg/cm<sup>2</sup> y la temperatura a 120°C, y la reacción se continúa durante 3 horas. La mezcla de reacción se enfría a 50°C, se separa del hidrogenador, se filtra, y los constituyentes volátiles se separan por calentamiento al vacío a 185°C a una presión de mercurio de 3-4 mm. El residuo es de 23 partes en peso de N-isopropil-N'-5-metil-3-heptil-p-fenilendiamina, un líquido viscoso oscuro.

La N-1,3-dimetil-N'-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina es obtenible condensando metilisobutilcetona con p-nitroanilina para formar el intermediario de anil, reduciendo el anil a N-1,4-dimetilpentil-p-nitroanilina y condensándola con metil-isobutil-cetona bajo condiciones de alquilación reductiva. Para preparar el intermediario de N-1,4-dimetilpentil-p-nitroanilina, se cargan en un

reactor adecuado, 138 partes en peso (1 proporción molecular) de p-nitroanilina, 120 partes en peso (1,05 proporciones moleculares) de metil-isoamil-cetona, 7 partes en peso de un catalizador de negro de humo ácido (Summers, patente de los Estados Unidos No. 3.414.616) y aproximadamente 175 partes en peso de xileno, y la mezcla se calienta a la temperatura de reflujo (144-153°C) durante aproximadamente 2-1/2 horas, tiempo durante el cual se separa una porción del xileno y un poco de agua. Se añade después una parte en peso de ácido salicílico y el calentamiento se continúa a la temperatura de reflujo (153°C) durante aproximadamente 8 horas mientras se recogen 15 partes en peso de agua. Se añaden después 100 partes en peso de metil-isoamil-cetona y el calentamiento se continúa a 153°C hasta que se ha separado un total de 18 partes en peso del agua. La mezcla de reacción se separa del solvente, se añaden 240 partes en peso de alcohol y la solución resultante se agrega a un lodo de 28 partes en peso de borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) en aproximadamente 240 partes en peso de alcohol etílico a 50°C. Se forma una solución que se agita durante aproximadamente 3 horas a 30-50°C, se filtra y el solvente se separa del filtrado por destilación. Se añade xileno y la solución xilénica se lava con agua y la mayor parte del xileno se separa al vacío.

Para conducir el paso siguiente, se cargan en un reactor adecuado, 3 proporciones moleculares (300 partes en peso) de metil-isobutil-cetona, una proporción molecular de N-1,4-dimetilpentil-p-nitroanilina en xileno preparado como se describió anteriormente, 8 partes en peso de platino sobre carbono al 1% y 8 partes en peso de un cocatalizador de carbono ácido. La reducción del grupo nitro se efectúa a 110°C, 14,06 kg/cm<sup>2</sup> de presión de hidrógeno. La temperatura se incrementa después a aproximadamente 140°C y la presión de hidrógeno a 28,284 kg/cm<sup>2</sup>. Después de aproximadamente 2 horas, la presión se libera y la mezcla de reacción se enfría, se filtra, se separa el agua de filtrado por destilación y el residuo se fracciona al vacío recogiendo un líquido ámbar, p.e. 200-205°C a 2-3 mm. de mercurio de presión.

En otra modalidad preferida, la N-1,3-dimetilpentil-p-nitroanilina se prepara condensando p-nitroclorobenceno con 2-amino-5-metilhexano. En un autoclave se cargan 117 partes en peso (0,75 proporciones moleculares) de p-nitroclorobenceno, 258 partes en peso (2,25 proporciones moleculares) de 2-amino-5-metilhexano y 40 partes en peso (2,25 proporciones moleculares) de agua. La carga se calienta a 158-172°C durante aproximadamente 15 horas a una presión de 6,79-7,03 kg/cm<sup>2</sup>, hasta

que el p-nitroclorobenceno haya desaparecido esencialmente. La N-1,3-dimetilpentil-p-nitroanilina resultante se alquila después como sigue:

5 Se carga un hidrogenador con 116 partes en peso (0,5 proporciones moleculares) de N-1,3-dimetilpentil-p-nitroanilina, 200 partes en peso (2 proporciones moleculares) de metil-isobutil-cetona, 10 partes en peso de catalizador de paladio sobre carbono al 1% (50 de humedad) y 0,2 partes en peso de ácido acético. La carga se calienta a 100°C bajo 28,12 kg/cm<sup>2</sup> de presión de hidrógeno durante 4 horas, se filtra, y el filtrado se separa de los volátiles por calentamiento a 180°C/5 mm de Hg de presión. El residuo se destila recogiendo N-1,3-dimetilbutil-N'-1,4-dimetil-pentil-p-fenilendiamina, p.e. 175°C/1 mm de Hg de presión.

10

15

Las mezclas de dialquil-p-fenilendiaminas de la invención se preparan preferiblemente mediante alquilación reductiva de p-nitroanilina (PNA) con una mezcla de cetonas. La alquilación reductiva se refiere al procedimiento bien conocido de hacer reaccionar un cuerpo de amina n, nitro, un compuesto carbonílico, en este caso una cetona, e hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación. El ejemplo siguiente es ilustrativo:

20

25

En un autoclave equipado con una turbina de otro agitador adecuado, serpentín para calentamiento o enfriamiento, termocaja, ventilas, discos de ruptura, dispositivo de muestreo apropiado y filtro de acero inoxidable, se cargan 138 partes en peso (1 mol) de PNA, 120 partes en peso (1,2 moles) de metil-isobutil-cetona (MIBK), 137 partes en peso (1,2 moles) de metil-isoamil-cetona (MIAK), 6 partes en peso de platino sobre carbono al 1% y 6 partes en peso de cocatalizador de carbono ácido (Patente de los Estados Unidos de Summers 3.414.616). El sistema de reactor de autoclave se purga dos veces con nitrógeno y dos veces con hidrógeno, el agitador se arranca (600 rpm) y los contenidos de reactor se calientan a 95-100°C. Se alimenta hidrógeno al sistema (7,031 kg/cm<sup>2</sup>) y los contenidos del reactor se mantienen a 100-125°C por enfriamiento. Después de aproximadamente 20 minutos, la temperatura se eleva a 145-150°C y la presión se eleva a aproximadamente 29,8 kg/cm<sup>2</sup>. Se extrae una muestra después de 30 minutos y se analiza. Se toma una muestra cada 30 minutos después y el contenido de mono-alkil-p-fenilendiamina se gráfica contra el tiempo sobre papel semilogarítmico y la gráfica se extrapola o se interpola al tiempo requerido para alcanzar 2% de mono-N-alkil-p-fenilendiamina, dicho tiempo

siendo considerado como el punto final de la reacción. La carga completa se enfría y el autoclave se ventila, la presión de hidrógeno siendo utilizada para descargar los contenidos a través del filtro. El análisis del producto obtenido da un promedio de dos porciones de 18,6% de N,N'-di(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina, 30,6% de N,N'-di(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, y 50,2% de N-(1,3-dimetilbutil)-N'-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina.

Los resultados típicos de hacer reaccionar diferentes relaciones de MIBK/MIAC mediante el procedimiento anteriormente mencionado, se resumen en el cuadro siguiente. La carga de cetonas se basa sobre una carga de 138 partes en peso (1 mol) de PNA. La dosis del catalizador es de 6 a 7 partes en peso de platino sobre carbono al 1% y la misma cantidad de negro de humo ácido. Las hidrogenaciones se efectúan generalmente a 60-120°C y 7,14 kg/cm<sup>2</sup> (reducción nitro), después de lo cual la temperatura se incrementa a 145-180°C y la presión de hidrógeno a aproximadamente 28 kg/cm<sup>2</sup> para completar la alquilación. El punto final de la reacción se determina mediante la desaparición del producto monoalquilado. En el cuadro, "Dic-6" indica N,N'-di(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina, "Di C-7" indica N,N'-di(secalquil)-p-fenilendiamina simétrica que tiene 7 átomos de

5 carbono en cada grupo alquilo, por ejemplo N,N'-di  
 (1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina (de MIAK),  
 N,N'-di(2-heptil)-p-fenilendiamina (de 2-heptanona)  
 y N,N'-di(2-octil)-p-fenilendiamina (de 2-octanona)  
 y "mixtas" indica la N,N'-dialquil-p-fenilendiamina  
 asimétrica que tiene 1,3-dimetilbutilo como un alqui  
 lo y un grupo de 7 u 8 átomos de carbono, dependien  
 do del reactivo de cetona superior particular, como  
 el otro alquilo.

10

CUADRO I

Registro No. del producto	Cetona, par- tes en peso		% Molar de MIBK	Composición del producto, % en peso		
	MIBK	MIAK		Di C-6	Di C-7	Mixto
68035	86	196	33	4,2	54,0	41,8
71127	80	171	34	4,6	50,6	42,5
71125	115	121	50	16,7	28,5	52,6
71514	120	154 <sup>(1)</sup>	50	21,6	27,2	51,1
68034	130	148	50	15,8	31,3	52,9
71135	130	148 <sup>(2)</sup>	50	12,0	32,8	53,8
71134 <sup>(3)</sup>	150	171	50	14,6	29,6	56,1
71170	138	116	57,5	25,0	23,8	51,2
71128	150	91	65	35,9	11,0	49,3
68037	170	105	65	34,6	14,2	49,4
71171	168	82	70	44	10,0	45,9

25

(1) 2-octanona

(2) 2-heptanona

(3) Carga de catalizador de 7,6 partes en peso y carga de cocatalizador de 6 partes en peso.

5

10

15

20

25

Se apreciará que los componentes de los productos de reacción no totalizan necesariamente el 100% debido al error experimental en el análisis. Los productos Nos. 71125, 71127 y 71128 muestran que incrementando el por ciento molar de MIBK de 34 a 50 a 65% en un total de 2,3 moles de cetona, se incrementa el componente de Di C-6 únicamente a aproximadamente 36%. Los productos No. 68035, 68034 y 68037 muestran que un incremento similar del porcentaje molar de MIBK en un total de aproximadamente 2,6 moles de cetona incrementa el componente de Di C-6 únicamente en aproximadamente 35%. Los productos Nos. 71170 y 71171 muestran que el incremento del porcentaje molar de MIBK de 57,5 a 70 en un total de aproximadamente 2,4 moles de cetona produce un producto que contiene menos de 50% de Di C-6. Los productos Nos. 71514 de 2,4 moles de cetona en total y No. 71135 de 2,6 moles de cetona en total, muestran que la composición de los productos de 2-octanona y 2-heptanona es similar a la de los de MIAK. En cada caso, más del 40% del isómero mixto está presente y su proporción exce

de la del componente de Di C-6. Se prefieren las relaciones de las cetonas que producen no más de aproximadamente 25% del componente de Di C-6.

5                    Los datos de resistencia del hule al ozono para los productos de esta invención se ilustran mediante un método publicado por Decker and Wise, The Stress Relaxation Method for Measuring Ozone Cracking, (El método de relajamiento de esfuerzos para medir la degradación por ozono) Rubber World, Abril 1962, pág. 10                    66. El equipo comprende un horno que sirve como un gabinete de ozono llenado con un equipo generador de ozono y bastidores para prueba tanto estática como dinámica. Los bastidores estáticos manejan materiales a deformaciones de 5, 10, 20, 30 y 40%. El bastidor dinámico 15                    es un mecanismo recíproco que imparte una deformación de 25% a la pieza de prueba de hule por movimiento de una placa superior que se mueve verticalmente con respecto a una placa inferior estacionaria. El mecanismo es impulsado a una velocidad de 90 ciclos por minuto por 20                    un engrane montado sobre el exterior del gabinete. Las piezas de prueba son muestras T-50 (ASTM D599-55) de una longitud de 5 cm., troqueladas de láminas de prueba de esfuerzo-deformación normales (ASTM D15-57T). Se montan colocando los extremos en ranuras radiales troqueladas 25                    en los bordes de placa circulares de los bastidores. Los

extremos de oreja ajustan en muescas circunferencia-  
les maquinadas en las superficies externas de las pla-  
cas.

5 El método de relajamiento de esfuerzos está  
basado en el principio de que el área de sección trans-  
versal efectiva de una pieza de prueba pequeña de hule  
se reduce por desintegración con ozono. El grado de  
desintegración en una pieza de prueba es determinado  
10 midiendo las fuerzas requeridas para extender la pieza  
de prueba en 100% antes y después de exponerse al ozo-  
no. La concentración de ozono para la prueba es de 25  
partes de ozono/100 millones de parte de aire. A medi-  
da que la tira empieza a desintegrarse, el número de ca-  
denas de hule que soportan el esfuerzo disminuye y la  
15 fuerza requerida para extender la tira 100% se reduce.  
La relación de esta fuerza a la fuerza original se cal-  
cula a intervalos de aproximadamente 16 horas de exposi-  
ción al ozono. La gráfica de fuerza contra el tiempo es  
esencialmente una línea recta y el tiempo requerido pa-  
20 ra obtener un porcentaje predeterminado de la fuerza ori-  
ginal se determina de la gráfica. La capacidad del hule  
a resistir el ataque por el ozono se valora mediante com-  
paración de estos tiempos con los tiempos para que los con-  
troles adecuados alcancen un correspondiente porcentaje  
25 de la fuerza original. Los porcentajes de los módulos ori

5 ginales de las piezas de prueba de hule se listan como porcentaje de retención en el cuadro dado más adelante y los tiempos para alcanzar aquellas retenciones se registran. Los tiempos más prolongados indican mejor resistencia al ozono del material de hule. La prueba intermitente comprende ciclos de 2 horas durante los cuales las muestras se exponen dinámicamente 15% del tiempo y durante el resto del tiempo se exponen estáticamente a una deformación del 25%

10 Los materiales de prueba comprenden formulaciones típicas para componentes de llantas neumáticas. Sobre la base de 100 partes de hule, todas las partes están en peso y "SBR extendido con aceite" indica un hule de copolímero de estireno-butadieno que tiene aproximadamente 25% de aceite presente.

	SBR extendido con aceite	137,5
	Negro de humo de horno (ISAF)	65
	Oxido de zinc	3
20	Acido estéarico	1
	Aceite de tipo aromático	1,5
	Azufre	2
	ter-butil-2-benzotiazol-sulfonamida	1,2
	Antidegradante (cuando está presente)	2,0

25 El material 1 es un material de control que

no contiene antidegradante. El material 2 contiene un antidegradante, N,N'-di(5-metil-3-heptil)-p-fenilendiamina, y el material 3 contiene como antidegradante la N-isopropil-N'-5-metil-3-heptil-p-fenilendiamina. Los materiales circudan en una prensa y se hacen determinaciones sobre las muestras curadas, no añejadas y sobre muestras curadas, añejadas en un horno durante 24 horas a 100°C.

10

CUADRO II

		<u>Material</u>		
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	Resistencia dinámica al ozono, en estado no añejado:			
	80% de retención, horas.	17	59	57
15	Resistencia estática al ozono, en el estado no añejado:			
	80% de retención, horas.	14	69	>192
	Resistencia intermitente al ozono, en estado no añejado:			
	80% de retención, horas	6	48	64
20	Resistencia dinámica al ozono en estado añejado:			
	80% de retención, horas.	22	32	27
	Resistencia estática al ozono, en estado añejado:			
	80% de retención, horas	18	26	23
25	Resistencia intermitente al ozono, en estado añejado:			
	80% de retención, horas	22	30	26

La mejora en la resistencia estática al ozono en estado no añejado, del material 3 con respecto al material 2 es especialmente significativa debido a que los antidegradantes de dialquil-p-fenilendiamina se utilizan primariamente para protección estática de corto término. Estos emigran a la superficie de hule más rápidamente que los antidegradantes de N-alkuil-N'-aril-p-fenilendiamina y proveen excelente protección primaria al hule.

5	Otro material de prueba comprende:	
	Hule de copolímero de estireno-butadieno (SBR 1500)	100
	Negro de humo (HAF) (NHAE)	50
	Oxido de zinc	4
10	Acido estéarico	2
	Auxiliar de tratamiento de aceite de hidrocarburo	10
	Azufre	1,75
	Morfoeinotibenzotiazol	1
15	Antidegradante (cuando está presente)	2
20		

El material 4 es un material de control que no contiene antidegradante. El material 5 contiene N,N'-di-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina simétrica. El material 6 contiene la nueva N-1,3-dimetilbutil-N'-1,4-di-

5 metilpentil-p-fenilendiamina. El material 7 contiene una parte de cada una de N,N'-di(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina y N,N'-di(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina. El material 8 contiene N,N'-di(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina simétrica. Las pruebas estáticas al ozono de solo unos cuantos de los materiales caen a un nivel de 90%, de manera que los materiales no pueden ser comparados por el método anteriormente descrito.

10

CUADRO III

		<u>Material</u>				
		<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
15	Resistencia dinámica al ozono:					
	Retención de 90%, horas	5	33	36	32	32
	Retención de 80%, horas	10	47	49	47	44
	Retención de 70%, horas	16	58	60	58	55
20	Resistencia estática al ozono:					
	Retención de 90%, horas	3	>208	>208	>208	208
	Resistencia intermitente al ozono:					
	Retención de 90%, horas	2	29	33	31	28
	Retención de 80%, horas	7	42	46	44	41
25	Retención de 70%, horas,	11	54	57	56	52

El uso comercial se realiza generalmente junto con una cera. De tal manera, una formulación típica para la pared lateral de llantas neumáticas comprende:

	Hule de 4-cis-polibutadieno	30
5	SBR extendido con aceite	96
	Negro de horno para propósitos generales	50
	Oxido de zinc	3
	Acido esteárico	1
10	Cera	5
	Azufre	2,2
	N- <u>ter</u> -butil-2-benzotiazolsulfen <u>a</u> mida	1,2
	Antidegradante (cuando está presente)	2,0
15		

El material 9 es un material de control que no contiene antidegradante. El material 10 es otro material de control y contiene el antidegradante N,N'-di(1,4-dimetilpentil)-fenilendiamina. El material 11 contiene el producto No. 68034 y el material 12 contiene el producto No. 68035. Los materiales se curan en una prensa y se hacen determinaciones sobre las muestras curadas, no añejadas y sobre las muestras curadas, añejadas, en un horno durante 24 horas a 100°C.

CUADRO IV

		<u>Material</u>			
		<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
	Resistencia dinámica al ozono, en estado no añejado:				
5	Retención de 90%, horas	3	26	17	26
	Retención de 80%, horas	5	34	33	37
	Retención de 70%, horas	8	42	45	50
	Resistencia estática al ozono, en estado no añejado:				
10	Retención de 90%, horas	29	176	208	208
	Resistencia intermitente al ozono, en estado no añejado:				
	Retención de 90%, horas	6	67	69	69
15	Retención de 80%, horas	12	96	90	99
	Retención de 70%, horas	18	109	108	110
	Resistencia dinámica al ozono, en estado añejado:				
	Retención de 90%, horas	3	10	11	11
20	Retención de 80%, horas	8	19	21	21
	Retención de 70%, horas	11	27	28	29
	Resistencia estática al ozono, en estado añejado:				
	Retención de 90%, horas	120	168	166	179
	Resistencia intermitente al ozono, en estado añejado:				
25	Retención de 90%, horas	19	23	29	48
	Retención de 80%, horas,	29	67	61	71
	Retención de 70%, horas	40	93	86	96

13-11-75

La mejora notable en la resistencia estática al ozono en estado no añejado, exhibida por los materiales 11 y 12, es especialmente significativa debido a que las N,N'-dialquil-p-fenilendiaminas se utilizan primariamente para protección estática contra el ozono, de corto término. Alcanzan la superficie del hule más rápidamente que los antidegradantes de N-alkuil-N'-fenil-p-fenilendiamina y complementar el efecto de la cera. Las ceras proveen una barrera física al ozono que da protección estática considerable pero el grado de protección se considera como inadecuado en ausencia del antiozonante químico. Además, la cera sola es generalmente dañina para la protección dinámica.

Las pruebas sobre la piel, de composiciones de hule típicas de la invención, demuestran que son comparables a las composiciones de control conservadas con antiozonantes de p-fenilendiamina conocidos de una larga experiencia comercial como de utilización segura. Es una ilustración de las propiedades de las nuevas composiciones de esta invención, la seguridad a la piel humana observada de pruebas dermatíticas sobre individuos voluntarios humanos con hule preservado con las composiciones antidegradantes de la invención, de conformidad con un método de prueba de parche lace-

rante repetido, modificado, diseñado para correlacionarse con los resultados conforme a la experiencia comercial. Los individuos humanos no expuestos previamente a los materiales de prueba se someten a cuadros del material de prueba apropiado. Después de 24 horas, el cuadro se separa y los sitios se examinan para la reacción. Después de un período de reposo de 24 horas, se aplican los materiales de prueba. Después de 15 de tales aplicaciones, se permite un período de reposo de dos semanas, después de lo cual se hace una aplicación de ataque final a los mismos sitios. La composición de prueba comprende, estando todas las partes en peso:

5

10

15

20

25

Hule natural	50
Hule de 4-cis-polibutadieno	30
SBR extendido con aceite (aproximadamente 27% de aceite)	27,5
Negro de horno de alta abrasión	45
Aceite de tratamiento	5
Oxido de zinc	5
Acido estéarico	1
Cera	2
Azufre	1
N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida	1
Antidegradante (cuando está presente)	3

Los controles apropiados sin antidegradante y con antidegradantes de p-fenilendiamina conocidos, de seguridad establecida, se realizan al mismo tiempo. Los resultados con N-isopropil-N'-5-metil-3-heptil-p-fenilendiamina, N-1,3-dimetilbutil-N'-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina, producto No. 68034 y producto No. 68035, son comparables a los de los controles de p-fenilendiamina.

En general, los antidegradantes de esta invencción son valiosos para la conservación de los hules diénicos vulcanizables con azufre. Aquellos que contienen más de 50% de hidrocarburos diénicos son los que se prefieren. El grupo de hules incluyen hules naturales, hule de copolímero de estireno-butadieno y los varios dienos polimerizados, estereoespecíficos, por ejemplo, cis-polibutadieno y cis-poliisopreno. Las composiciones son también útiles en hules diénicos de baja in saturación, tales como hule butilo y hule de terpolímero de etileno-propileno-dieno (APDM). La cantidad que debe utilizarse variará dependiendo de la formulación particular y el propósito del formulador pero, en general, las cantidades caerán dentro de la escala de 0,1 a 5% del contenido de hule.

Se obtienen normalmente hules estereoespecíficos como cementos, y es importante agregar el antide-

gradante a la composición de solvente orgánico inmediatamente después de que se ha completado la polimerización, debido a que estos hules se deterioran rápidamente a menos que se protejan adecuadamente, en forma inmediata después de la polimerización. Los nuevos antidegradantes son también adecuados para agregarse a látex, por ejemplo, para proteger la fase de hule del hule de SBR.

Aunque la invención ha sido ilustrada por ejemplos típicos, no se limita a los mismos. Pueden hacerse cambios y modificaciones de los ejemplos de la invención aquí seleccionados para propósitos de descripción, que no constituyan un alejamiento del espíritu y alcance de la invención.

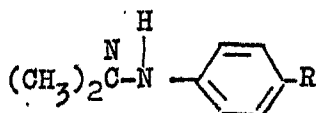
#### REIVINDICACIONES

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:

1ª.- Procedimiento para preparar una composición de dialquil-p-fenilendiaminas simétricas y asi-

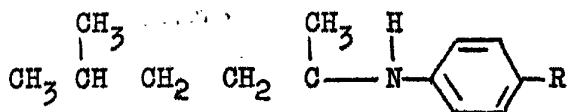
métricas que comprende alquilar de forma reductora el compuesto

5



con 5-metil-2-heptanona o

10



15

con metilisobutilcetona o  $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$  con una mezcla de metilisobutilcetona y una cetona seleccionada del grupo constituido por metilisoamilcetona, 2-heptanona y 2-octanona, teniendo dicha mezcla un contenido de metilisobutilcetona comprendido dentro del intervalo de aproximadamente 30-65% en moles, y siendo R amino o nitro.

20

25

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1ª que comprende alquilar de forma reductora p-nitro-anilina o p-fenilendiamina con una mezcla de metiliso-

butilcetona y una cetona seleccionada del grupo que  
consiste en metilisoamilcetona, 2-heptanona y 2-oc-  
tanona, teniendo dicha mezcla un contenido de metil-  
isobutilcetona dentro del intervalo de aproximadamente  
30 a 65% en moles.

5  
3a.- Procedimiento según la reivindicación  
2a, en el cual el contenido de metilisobutilcetona  
está dentro del intervalo de 33-50% en moles.

10  
4a.- Procedimiento según la reivindicación  
2a, en el cual el contenido de metilisobutilcetona es  
aproximadamente 50% en moles y la otra cetona es metil-  
isoamilcetona.

15  
5a.- Un procedimiento para preparar una com-  
posición de dialquil-p-fenilendiaminas simétricas y  
asimétricas.

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

Esta Memoria consta de veintiocho hojas es-  
critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 24.SET.1976

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder,

