



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0048739

(51)^{2021.01} C07D 251/70; C08K 5/3492

(13) B

(21) 1-2022-03437

(22) 30/10/2020

(86) PCT/CN2020/125100 30/10/2020

(87) WO 2021/088721 14/05/2021

(30) 201911066120.0 04/11/2019 CN

(45) 25/07/2025 448

(43) 25/08/2022 413A

(73) SENNICS CO., LTD. (CN)

Room 2304, No. 1200, Pudong Avenue, China (Shanghai) Pilot Free Trade Zone,
Shanghai 200120, P. R. China

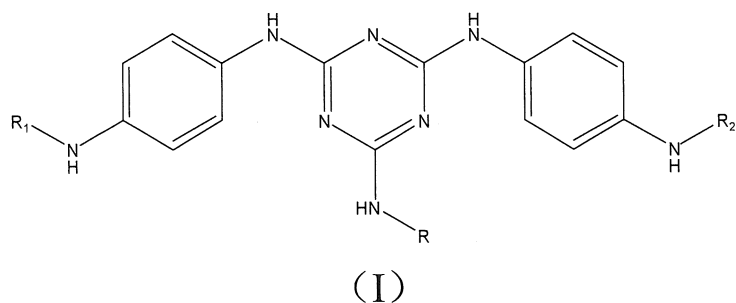
(72) GUO, Xiangyun (CN); XING, Jinguo (CN); LIU, Yanxiang (CN); LI, Hui (CN);
GAO, Yang (CN); TANG, Zhimin (CN); ZHU, Haibo (CN); QI, Qi (CN).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) HỢP CHẤT CÓ TÁC DỤNG CHỐNG LÃO HÓA VÀ CHỐNG BIẾN MÀU VÀ
PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ HỢP CHẤT NÀY

(21) 1-2022-03437

(57) Sáng chế đề cập đến hợp chất có tác dụng chống lão hóa và chống biến màu và phương pháp điều chế nó. Hợp chất này có cấu trúc được thể hiện bằng công thức (I) dưới đây, trong đó R, R₁ và R₂ là như được xác định trong bản mô tả. So với các sản phẩm chất chống lão hóa hiện có, hợp chất được mô tả này có tính năng chống lão hóa lâu dài hơn, và có khả năng chống biến màu. Ngoài ra, hợp chất này có thể được sử dụng làm chất chống lão hóa trong các sản phẩm cao su, đặc biệt là lốp cao su, và có thể ngăn ngừa sự lão hóa và phân hủy các sản phẩm cao su hoặc lốp cao su do ánh sáng, nhiệt, oxy, hiện tượng môi, và v.v.. trong quá trình sử dụng.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất phụ gia cao su, cụ thể là, hợp chất này có tác dụng chống lão hóa và chống biến màu và phương pháp điều chế nó.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hiện nay, các sản phẩm cao su, đặc biệt là các sản phẩm lốp xe, thường sử dụng các hợp chất p-phenylendiamin làm chất chống phân hủy. Trong số chúng, được sử dụng rộng rãi là các dẫn xuất như dialkyl-p-phenylendiamin, alkylaryl-p-phenylendiamin và diaryl-p-phenylendiamin, bao gồm N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin (được gọi là 6PPD hoặc 4020), N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (được gọi là IPPD), N,N'-bis-(1,4-dimethylamyl)-p-phenylendiamin (được gọi là 77PD), hỗn hợp diphenyl p-phenylendiamin (được gọi là chất chống phân hủy 3100 hoặc DTPD) và v.v..

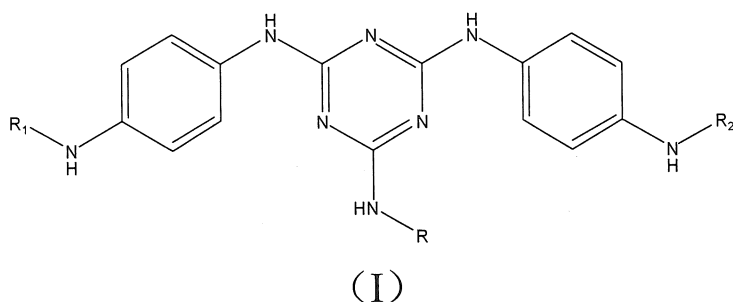
Mặc dù các sản phẩm chất chống phân hủy hiện có này có tác dụng tương đối đáng kể đối với các khía cạnh chống lão hóa của lốp xe và các lĩnh vực khác, các chất chống phân hủy trong các sản phẩm cao su hoặc lốp xe này sẽ di chuyển nhanh tới bề mặt của các sản phẩm cao su hoặc lốp xe do sự biến màu của chính chúng trong quá trình sử dụng, điều này dẫn tới sự ô nhiễm, biến màu và hư hỏng trên bề mặt của các sản phẩm cao su hoặc lốp xe; đồng thời, do chất chống phân hủy di chuyển tới bề mặt của các sản phẩm cao su như lốp xe quá nhanh, dẫn đến sự giảm nhanh hàm lượng của chất chống phân hủy trong sản phẩm, tính năng bảo vệ lâu dài của nó sẽ là tương đối kém.

Trong những năm gần đây, với việc nâng cao các yêu cầu phát triển kinh tế xanh và bền vững, người dùng ngày càng chú ý nhiều hơn đến các vấn đề như độ bền lão hóa và sự biến màu bề mặt của lốp xe. Do đó, có nhu cầu cấp thiết hơn để phát triển sản phẩm chất chống phân hủy có đặc tính chống lão hóa lâu dài hơn so với chất chống phân hủy hiện có và có khả năng chống biến màu.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Dựa trên các vấn đề nêu trên đang tồn tại trong lĩnh vực này, sáng chế đề xuất nhóm các hợp chất có chức năng chống lão hóa và chống biến màu và phương pháp điều chế nó. Hợp chất theo sáng chế có độ bền lão hóa lâu dài hơn và có khả năng chống biến màu, có thể được sử dụng làm chất chống phân hủy trong các sản phẩm cao su, đặc biệt là lốp cao su, và có thể ngăn ngừa sự lão hóa và hư hỏng của các sản phẩm cao su hoặc lốp cao su do ánh sáng, nhiệt, oxy, hiện tượng môi và v.v.. trong quá trình sử dụng.

Cụ thể, sáng chế đề xuất hợp chất được thể hiện bằng công thức chung (I) sau đây:



trong đó:

R là C3~C16 alkyl, C3~C16 alkyl được thế bằng C3~C10 xycloalkyl, C3~C10 xycloalkyl, hoặc C3~C10 xycloalkyl được thế bằng C3~C16 alkyl;

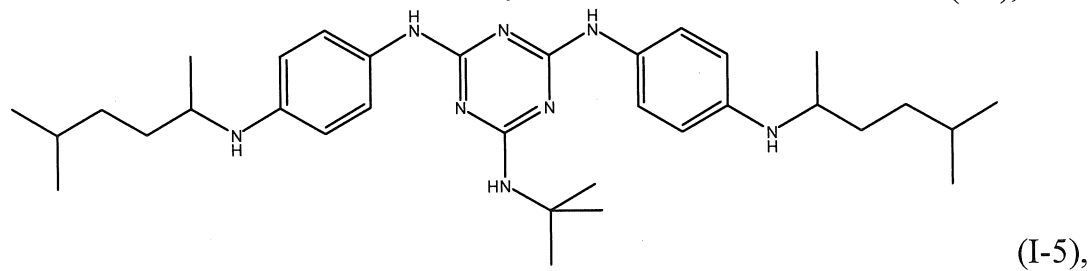
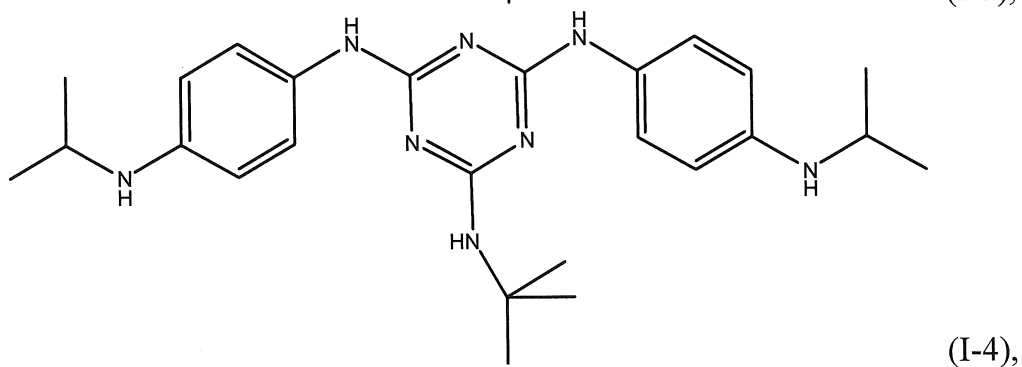
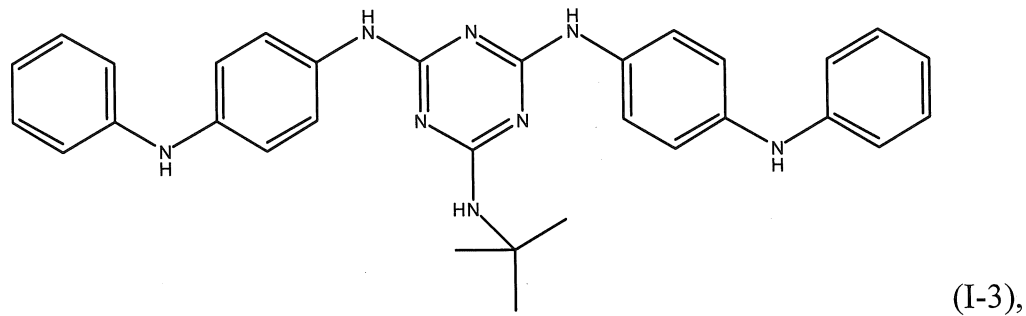
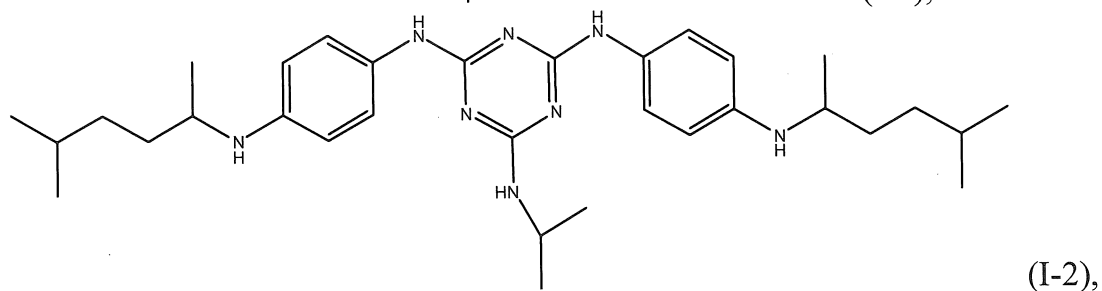
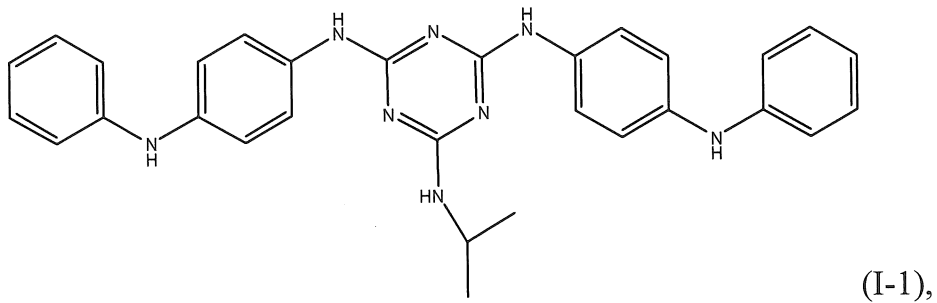
R₁ và R₂ là giống nhau hoặc khác nhau, mỗi nhóm độc lập được chọn từ C3~C10 alkyl, C3~C10 alkyl được thế C3~C10 xycloalkyl hoặc C6~C14 aryl, C3~C10 xycloalkyl, C3~C10 xycloalkyl được thế C3~C10 alkyl, C6~C14 aryl, và C6~C14 aryl được thế C3~C10 alkyl.

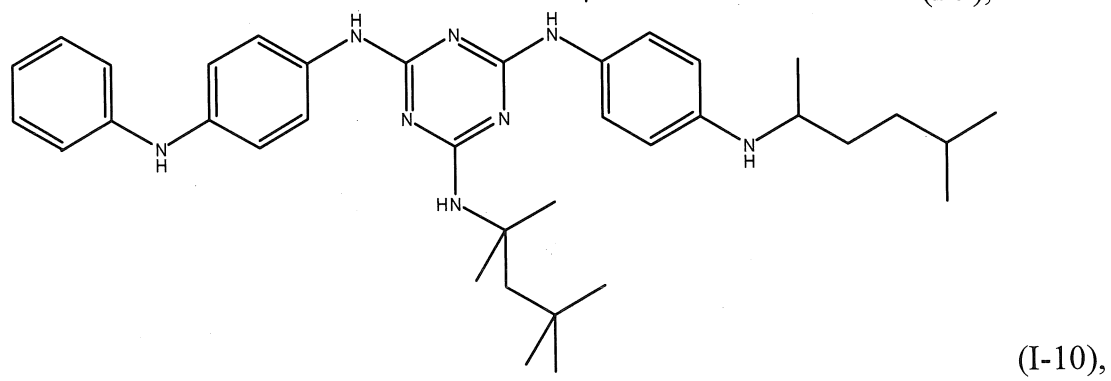
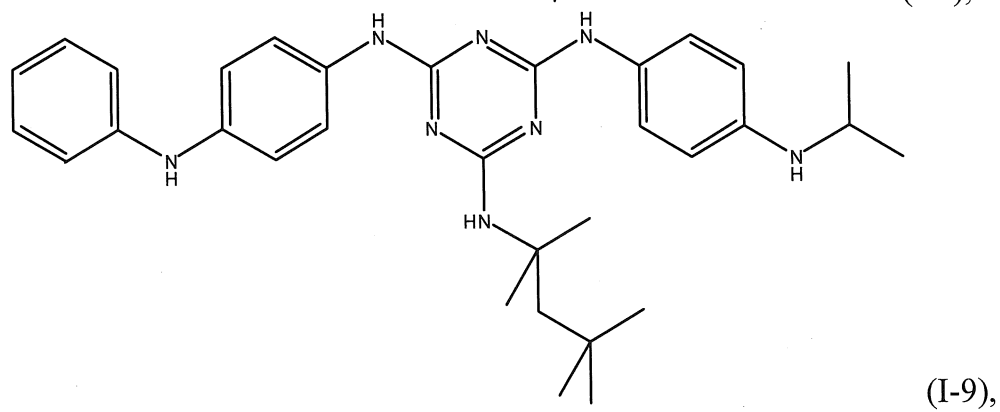
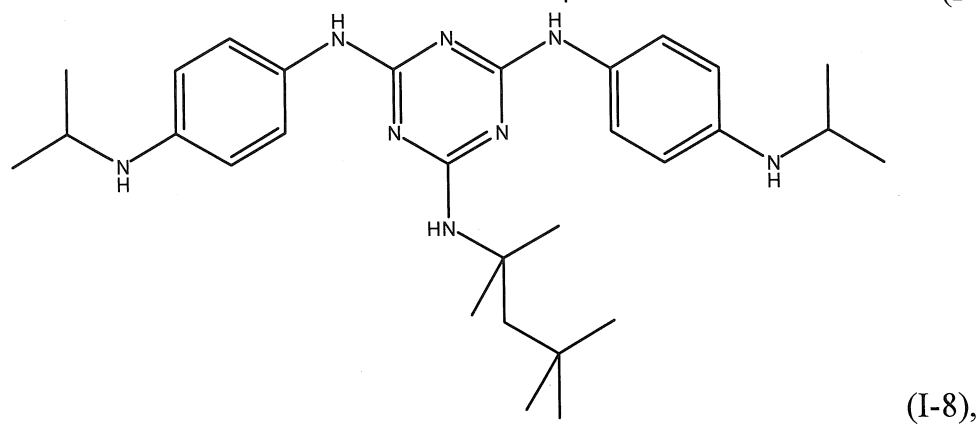
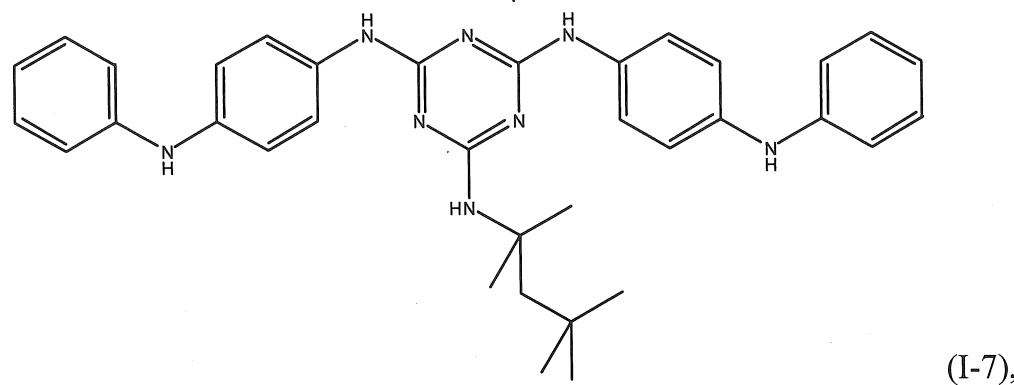
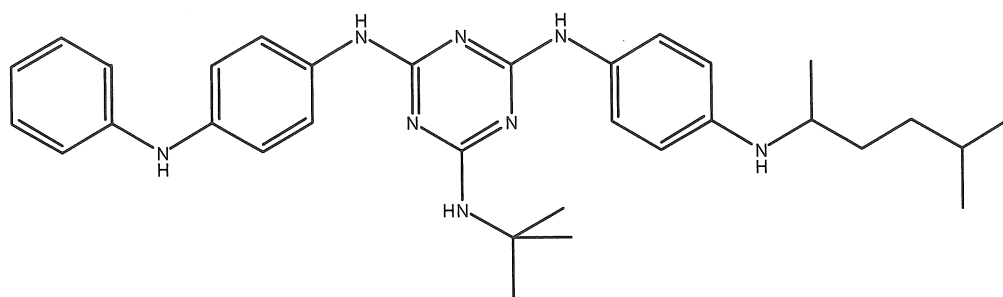
Theo một hoặc nhiều phương án của sáng chế, R là C3~C10 alkyl hoặc C3~C10 xycloalkyl, tốt hơn là C3~C10 alkyl mạch nhánh hoặc C3~C10 xycloalkyl, tốt hơn nữa là isopropyl, nhóm tert-butyl, tert-octyl hoặc xyclohexyl.

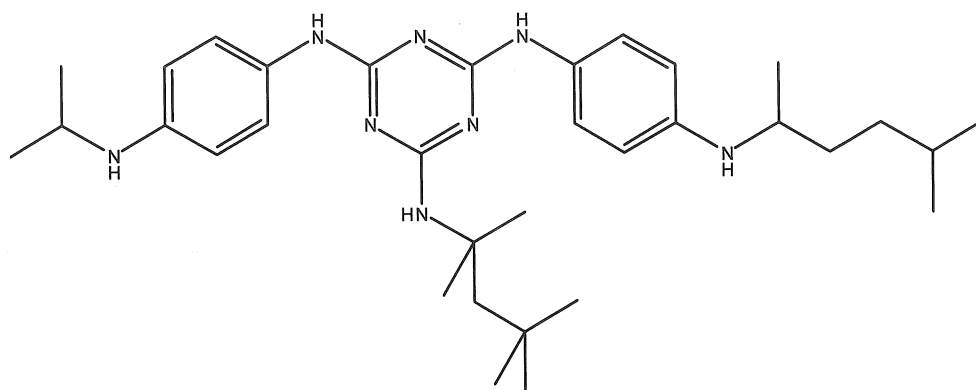
Theo một hoặc nhiều phương án của sáng chế, R₁ và R₂ là giống nhau hoặc khác nhau, mỗi nhóm độc lập là C3~C10 alkyl hoặc phenyl, tốt hơn là mỗi nhóm độc lập là C3~C10

alkyl mạch nhánh hoặc phenyl, tốt hơn nữa là mỗi nhóm độc lập là isopropyl, 1,4-dimethylpentyl hoặc phenyl.

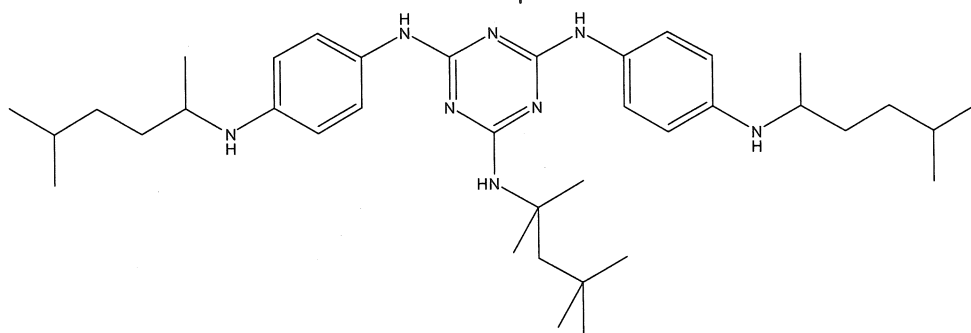
Theo một hoặc nhiều phương án của sáng chế, hợp chất này được chọn từ:



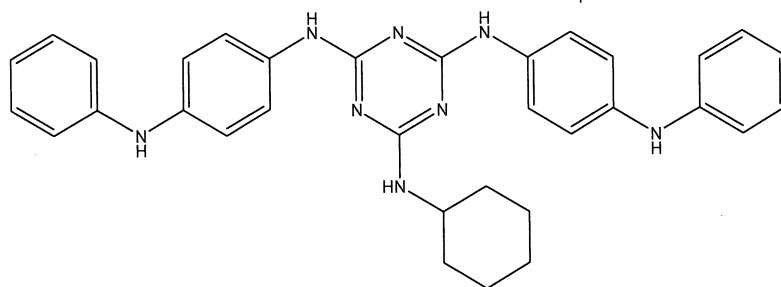




(I-11),



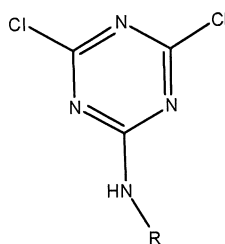
(I-12), và



(I-13).

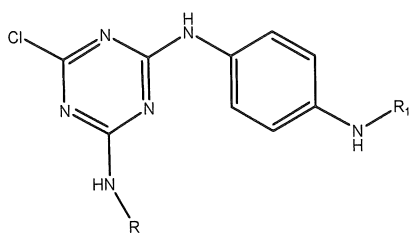
Sáng chế còn đề xuất phương pháp điều chế hợp chất theo phương án bất kỳ của sáng chế, bao gồm:

(1) cho clorua xyanuric và NH_2R phản ứng để điều chế hợp chất trung gian A được thể hiện trong công thức sau đây:



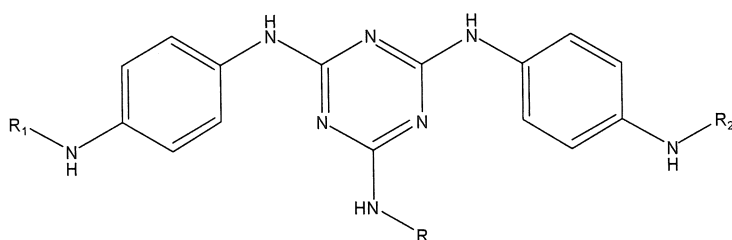
(A) ;

(2) cho hợp chất trung gian A và N- R_1 -p-phenylendiamin phản ứng để điều chế hợp chất trung gian B được thể hiện bằng công thức sau đây:



(B) ;

(3) cho hợp chất trung gian B và N-R₂-p-phenylendiamin phản ứng để điều chế hợp chất có công thức (I):



(I) ;

trong đó, R, R₁ và R₂ trong các hợp chất có công thức A, công thức B và công thức (I) là như được xác định trong phương án bất kỳ của sáng chế.

Theo một hoặc nhiều phương án của sáng chế, trong phản ứng của bước (1), bột kiềm rắn được bổ sung, và nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 0 đến 35°C.

Theo một hoặc nhiều phương án của sáng chế, trong phản ứng của bước (2), chất lỏng kiềm được bổ sung, và nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C.

Theo một hoặc nhiều phương án của sáng chế, nhiệt độ phản ứng của bước (3) nằm trong khoảng từ 80 đến 180°C.

Theo một hoặc nhiều phương án của sáng chế, R₁ và R₂ là giống nhau, và bước (2) và bước (3) được kết hợp thành bước (2'): cho hợp chất trung gian A và N-R₁-p-phenylendiamin phản ứng để điều chế hợp chất có công thức (I).

Theo một hoặc nhiều phương án của sáng chế, trong phản ứng của bước (2'), dung dịch kiềm được bổ sung, và phản ứng này trước hết được thực hiện ở 50 đến 100°C, và sau đó được thực hiện ở 80 đến 180°C.

Sáng chế còn đề xuất chế phẩm cao su bao gồm hợp chất theo phương án bất kỳ của sáng chế.

Sáng chế còn đề xuất sản phẩm cao su, sản phẩm này được tạo ra bằng cách sử dụng chế phẩm cao su theo phương án bất kỳ theo sáng chế làm thành phần cao su; tốt hơn nếu sản phẩm cao su là lốp xe.

Sáng chế còn đề xuất việc sử dụng hợp chất theo phương án bất kỳ theo sáng chế để cải thiện các đặc tính chống lão hóa và/hoặc khả năng chống biến màu của cao su hoặc sản phẩm cao su; tốt hơn nếu sản phẩm cao su là lốp xe.

Mô tả chi tiết sáng chế

Để cho phép người có hiểu biết trong lĩnh vực này hiểu được các đặc tính và hiệu quả của sáng chế, phần sau đây chỉ đưa ra các mô tả chung và định nghĩa các thuật ngữ và các thuật ngữ nêu trong bản mô tả và yêu cầu bảo hộ. Nếu không được chỉ rõ theo cách khác, tất cả các thuật ngữ khoa học và kỹ thuật được sử dụng ở đây sẽ có nghĩa thông thường được hiểu bởi người có hiểu biết trong lĩnh vực của sáng chế. Trong trường hợp có mâu thuẫn, định nghĩa trong bản mô tả sẽ chiếm ưu thế.

Lý thuyết hoặc cơ chế được mô tả và bộc lộ ở đây, dù đúng hay sai, sẽ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế theo cách bất kỳ, tức là, nội dung của sáng chế có thể được thực hiện mà không bị hạn chế bởi lý thuyết hoặc cơ chế cụ thể bất kỳ.

Theo sáng chế, tất cả các dấu hiệu như giá trị bằng số, lượng, hàm lượng và nồng độ được xác định ở dạng khoảng bằng số hoặc khoảng theo tỷ lệ phần trăm chỉ là để ngắn gọn và thuận tiện. Do đó, phần mô tả khoảng bằng số hoặc khoảng theo tỷ lệ phần trăm sẽ được cho là bao gồm và bộc lộ cụ thể tất cả các khoảng con và các giá trị riêng biệt có thể có (bao gồm các số nguyên và các phân số) trong khoảng này.

Ở đây, để làm cho bản mô tả ngắn gọn, không phải tất cả các tổ hợp có thể có của các dấu hiệu kỹ thuật khác nhau trong mỗi phương án hoặc phương án được mô tả. Do đó, miễn là không có sự mâu thuẫn khi kết hợp các dấu hiệu kỹ thuật này, các dấu hiệu kỹ thuật

khác nhau trong các phương án hoặc các ví dụ khác nhau có thể được kết hợp tùy ý, và tất cả các tổ hợp có thể có cần được cho là trong phạm vi của sáng chế.

Ở đây, alkyl để chỉ nhóm hydrocacbon no hóa trị một mạch thẳng hoặc mạch nhánh, thường là chứa 1 đến 16 nguyên tử cacbon (C1~C16 alkyl), tốt hơn là chứa 3 đến 16 nguyên tử cacbon (C3~C16 alkyl). Các ví dụ về các nhóm alkyl bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, 1,4-dimethylpentyl và tert-octyl. Ở đây, nhóm alkyl có thể tùy ý được thế bằng aryl hoặc xycloalkyl, và thông thường là số lượng nhóm thế bằng một. Các ví dụ về các nhóm alkyl được thế bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, xyclohexylmethyl, benzyl và phenetyl.

Ở đây, alkylen để chỉ nhóm hydrocacbon no hóa trị hai mạch thẳng hoặc mạch nhánh, thường là chứa 1 đến 16 nguyên tử cacbon (C1~C16 alkylen), tốt hơn là chứa 3 đến 16 nguyên tử cacbon (C3~C16 alkylen). Các ví dụ về các nhóm alkylen bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, metylen, etylen và 1,3-propylen.

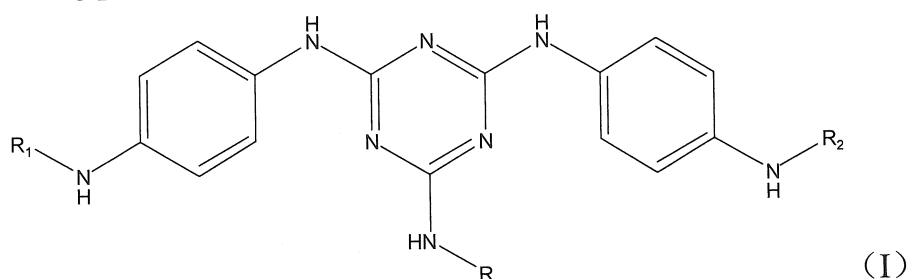
Ở đây, xycloalkyl để chỉ vòng hydrocacbon no hóa trị một chứa 3 đến 10 nguyên tử cacbon, tốt hơn là chứa 3 đến 8 nguyên tử cacbon. Các ví dụ về nhóm xycloalkyl bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, xyclopropyl, xyclobutyl, xyclopentyl, xyclohexyl, xycloheptyl, xyclooctyl và adamantyl. Ở đây, xycloalkyl có thể tùy ý được thế bằng alkyl. Số lượng nhóm thế có thể là một hoặc hai. Các ví dụ về xycloalkyl được thế bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, methylxyclohexyl.

Ở đây, xycloalkylen để chỉ vòng hydrocacbon no hóa trị hai chứa 3 đến 10 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 3 đến 8 nguyên tử cacbon. Các ví dụ về xycloalkylen bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, 1,2-xyclopentanedyl và 1,2-xyclohexandyl.

Ở đây, nhóm aryl để chỉ nhóm hóa trị một còn lại sau khi loại bỏ một nguyên tử hydro khỏi nguyên tử cacbon của nhân thơm của phân tử hydrocacbon thơm. Số nguyên tử cacbon trong vòng của nhóm aryl thường là 6 đến 14. Các nhóm aryl làm ví dụ bao gồm phenyl và naphthyl. Các nhóm aryl có thể tùy ý được thế bằng nhóm alkyl, xycloalkyl

và/hoặc aryl. Số lượng nhóm thế thường là một hoặc hai. Các ví dụ về các nhóm aryl được thể bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, 2-metylphenyl, 4-xyclohexylphenyl, 4-(2-metylxcyclohexyl)phenyl và 4-biphenyl.

Sáng chế phát hiện được rằng hợp chất có cấu trúc được thể hiện trong công thức (I) có thể tạo ra độ bền khí quyển, độ bền lâu và khả năng chống biến màu tốt hơn so với các chất chống phân hủy thông thường, và cấu trúc cụ thể của nó là như sau:



Trong đó, R là C3~C16 alkyl, C3~C16 alkyl được thế C3~C10 xycloalkyl, C3~C10 xycloalkyl, hoặc C3~C10 xycloalkyl được thế bằng C3~C16 alkyl;

R₁ và R₂ là giống nhau hoặc khác nhau, mỗi nhóm độc lập được chọn từ C3~C10 alkyl, C3~C10 alkyl được thế bằng C6~C14 aryl hoặc C3~C10 xycloalkyl, C3~C10 xycloalkyl, C3~C10 xycloalkyl được thế bằng C3~C10 alkyl, C6~C14 aryl, và C6~C14 aryl được thế bằng C3~C10 alkyl.

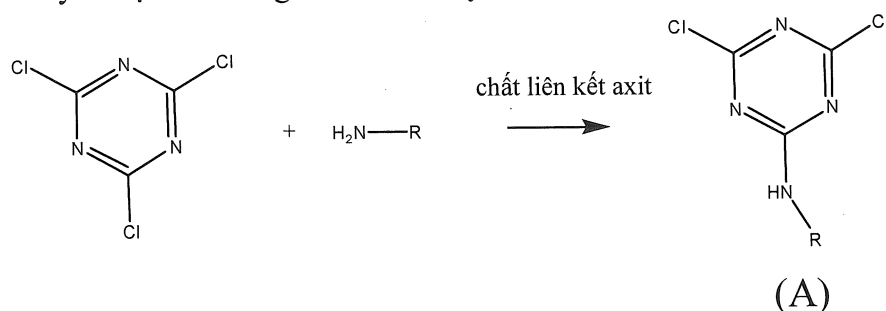
R được ưu tiên là C3~C10 alkyl hoặc C3~C10 xycloalkyl. Theo một số phương án, R là nhóm C3~C10 alkyl, tốt hơn là nhóm C3~C10 alkyl mạch nhánh hoặc nhóm C3~C10 xycloalkyl, như isopropyl, tert-butyl, tert-octyl hoặc xyclohexyl.

Mỗi nhóm R₁ và R₂ được ưu tiên độc lập là C3~C10 alkyl hoặc phenyl. Theo một phương án được ưu tiên, mỗi nhóm R₁ và R₂ độc lập là C3~C10 alkyl mạch nhánh hoặc phenyl. Theo một số phương án, mỗi nhóm R₁ và R₂ độc lập là isopropyl, 1,4-dimetylpentyl, hoặc phenyl.

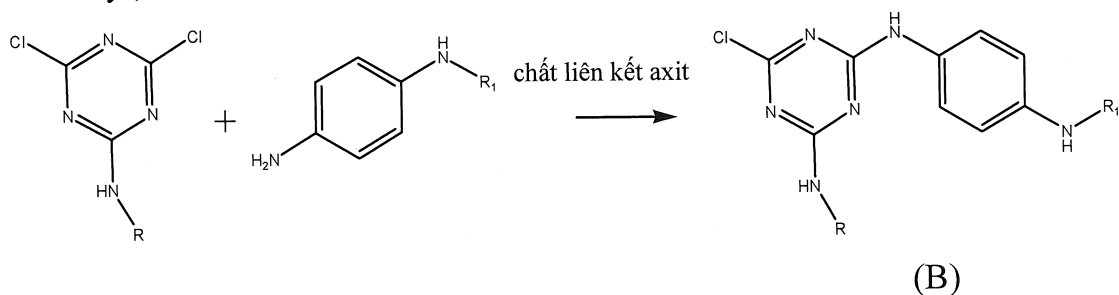
Theo một số phương án của sáng chế, R là tert-butyl hoặc tert-octyl, và mỗi nhóm R₁ và R₂ độc lập là 1,4-dimetylpentyl hoặc phenyl.

Hợp chất có cấu trúc được thể hiện bằng công thức (I) theo sáng chế có thể được điều chế theo ba bước:

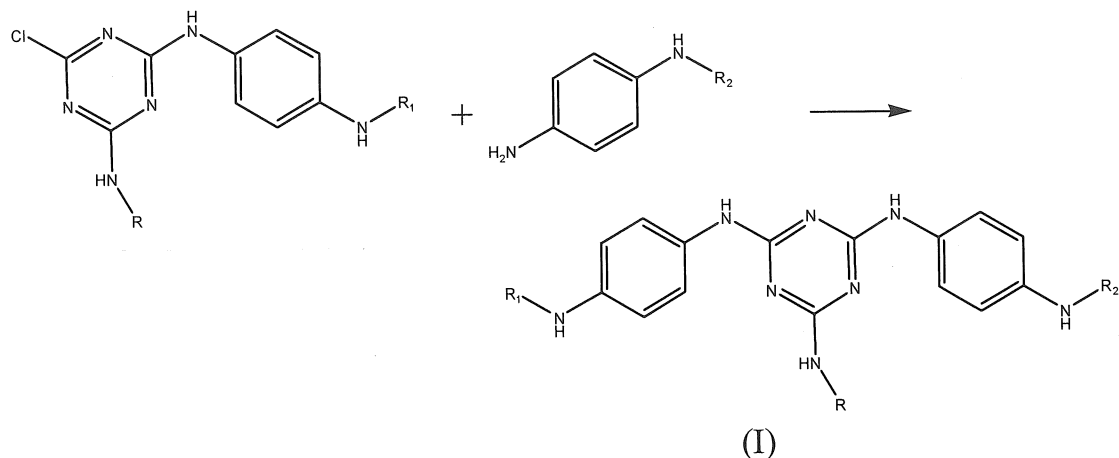
Trong bước thứ nhất, hợp chất trung gian A được điều chế bằng cách sử dụng clorua xyanuric (TCT) và NH_2R làm nguyên liệu của phản ứng, trong đó, R là C3~C16 alkyl, C3~C16 alkyl được thế bằng C3~C10 xycloalkyl, C3~C10 xycloalkyl hoặc C3~C10 xycloalkyl được thế bằng C3~C16 alkyl;



Trong bước thứ hai, hợp chất trung gian A được cho phản ứng với N- R_1 -p-phenylendiamin để điều chế hợp chất trung gian B, trong đó, R_1 là C3~C10 alkyl, C3~C10 alkyl được thế bằng C6~C14 aryl hoặc C3~C10 xycloalkyl, C3~C10 xycloalkyl, C3~C10 xycloalkyl được thế bằng C3~C10 alkyl, C6~C14 aryl hoặc C6~C14 aryl được thế bằng C3~C10 alkyl;



Trong bước thứ ba, hợp chất trung gian B lại được cho phản ứng với N- R_2 -p-phenylendiamin để điều chế hợp chất sản phẩm mục tiêu có công thức (I), trong đó, R_2 là C3~C10 alkyl, C3~C10 alkyl được thế bằng C6~C14 aryl hoặc C3~C10 xycloalkyl, C3~C10 xycloalkyl, C3~C10 xycloalkyl được thế bằng C3~C10 alkyl, C6~C14 aryl hoặc C6~C14 aryl được thế bằng C3~C10 alkyl;



trong đó R, R₁ và R₂ được ưu tiên trong hợp chất trung gian A, hợp chất trung gian B và hợp chất có công thức (I) có thể là như được mô tả trong phương án bất kỳ ở đây.

Trong bước thứ nhất, để cải thiện tốc độ chuyển hóa của clorua xyanuric, NH₂R dư có thể được sử dụng. So với clorua xyanuric, NH₂R có thể thường là có lượng dư bằng hoặc nhỏ hơn 10%. Theo một số phương án của sáng chế, lượng dư của NH₂R là bằng hoặc nhỏ hơn 8% hoặc bằng hoặc nhỏ hơn 5%. Ở đây, nếu không được chỉ rõ theo cách khác, lượng dư của chất nhất định có nghĩa là lượng bổ sung của chất này là lớn hơn lượng bổ sung của clorua xyanuric. Giá trị tỷ lệ phần trăm dư ở đây là dựa trên lượng chất này. Ví dụ, khi 1mol clorua xyanuric được sử dụng, lượng dư của NH₂R bằng hoặc nhỏ hơn 10% có nghĩa là 1mol đến 1,1mol NH₂R có thể được sử dụng.

Trong phản ứng của bước thứ nhất, bột kiềm rắn thường được sử dụng làm chất liên kết axit để trung hòa HCl tạo ra trong quá trình phản ứng. Bột kiềm rắn thích hợp cho sáng chế là không bị giới hạn cụ thể, ví dụ, bột này có thể là một hoặc nhiều loại trong số natri cacbonat, magie cacbonat, canxi cacbonat, canxi oxit, magie oxit, magie hydroxit và v.v... Thông thường, để trung hòa tốt hơn HCl, bột rắn bazơ dư có thể được bổ sung trong phản ứng của bước thứ nhất. So với clorua xyanuric, lượng dư của bột rắn bazơ là không bị giới hạn cụ thể, ví dụ, lượng dư này có thể bằng hoặc nhỏ hơn 80%.

Nhiệt độ phản ứng trong bước thứ nhất thường được kiểm soát ở 0 đến 35°C. Phản ứng của bước thứ nhất thường được thực hiện trong dung môi không phân cực, như toluen, xylen, trimetylbenzen, clobenzen, metylxyclohexan, diclobenzen, triclobenzen,

dimethylxyclohexan, trimethylbenzen và v.v... Thời gian phản ứng của bước thứ nhất có thể được xác định bằng cách phát hiện diễn biến của phản ứng. Ở đây, phương pháp phát hiện diễn biến của phản ứng có thể là đã biết trong lĩnh vực này, như phát hiện xem clorua xyanuric có được phản ứng hoàn toàn không bằng phương pháp sắc ký khí (gas chromatography, GC) hoặc phương pháp sắc ký lỏng tính năng cao (high performance liquid chromatography, HPLC). Sau khi phản ứng, chất rắn được lọc bỏ để thu được dung dịch chứa hợp chất trung gian A.

Trong bước thứ hai, để cải thiện tốc độ chuyển hóa của hợp chất trung gian A, N-R₁-p-phenylendiamin dư có thể được sử dụng. So với clorua xyanuric, N-R₁-p-phenylendiamin có thể thường có lượng dư bằng hoặc nhỏ hơn 20%. Theo một số phương án nhất định của sáng chế, lượng dư của N-R₁-p-phenylendiamin là bằng hoặc nhỏ hơn 10%.

Trong phản ứng của bước thứ hai, chất lỏng kiềm thường được sử dụng làm chất liên kết axit. Trong bước thứ hai, lượng dư của chất lỏng kiềm thường được bổ sung, ví dụ, chất kiềm trong chất lỏng kiềm có thể có lượng dư bằng hoặc nhỏ hơn 20% hoặc bằng hoặc nhỏ hơn 10% so với clorua xyanuric. Chất lỏng kiềm thích hợp cho sáng chế là không bị giới hạn cụ thể, ví dụ, nó có thể là một hoặc nhiều loại trong số dung dịch natri hydroxit, dung dịch kali hydroxit, trietylamin, triisopropylamin, N-isopropyldietylamin, N,N-diisopropyletylamin, v.v.. Theo sáng chế, khi chất lỏng kiềm là dung dịch nước chứa chất kiềm vô cơ (như dung dịch natri hydroxit, dung dịch kali hydroxit), nồng độ của nó là không bị giới hạn cụ thể, thường là 10% trọng lượng đến 50% trọng lượng, ví dụ, nồng độ này có thể là 25% trọng lượng.

Nhiệt độ phản ứng của bước thứ hai thường được kiểm soát ở 50 đến 100°C. Phản ứng của bước thứ hai thường được thực hiện trong dung môi không phân cực, như toluen, xylen, trimethylbenzen, clobenzen, methylxyclohexan, diclobenzen, triclobenzen, dimethylxyclohexan, trimethylxyclohexan và v.v... Thời gian phản ứng của bước thứ hai có

thể được xác định bằng cách phát hiện diễn biến của phản ứng, ví dụ, bằng cách sử dụng phương pháp GC hoặc HPLC để phát hiện xem hàm lượng N-R₁-p-phenylendiamin có tiếp tục giảm không. Sau khi phản ứng, thông qua bước tinh chế (ví dụ, để yên, loại bỏ pha nước, hoặc rửa bằng nước), dung dịch chứa hợp chất trung gian B đã thu được.

Trong bước thứ ba, để cải thiện tốc độ chuyển hóa của hợp chất trung gian B, N-R₂-p-phenylendiamin dư có thể được sử dụng. So với clorua xyanuric, N-R₂-p-phenylendiamin có thể thường có lượng dư bằng hoặc nhỏ hơn 20%. Theo một số phương án của sáng chế, lượng dư của N-R₂-p-phenylendiamin là bằng hoặc nhỏ hơn 10%.

Nhiệt độ phản ứng của bước thứ ba thường được kiểm soát ở 80 đến 180°C. Phản ứng trong bước thứ ba thường được thực hiện trong dung môi không phân cực, như toluen, xylen, trimetylbenzen, clobenzen, metylxyclohexan, diclobenzen, triclobenzen, dimethylxyclohexan, trimethylxyclohexan và v.v... Thời gian phản ứng của bước thứ ba có thể được xác định bằng cách phát hiện diễn biến của phản ứng, ví dụ, bằng cách sử dụng phương pháp GC hoặc HPLC để phát hiện xem hàm lượng N-R₂-p-phenylendiamin có tiếp tục giảm không. Sau khi phản ứng hoàn thành, chất lỏng kiềm (như dung dịch natri hydroxit, dung dịch kali hydroxit và v.v..) được bổ sung để trung hòa và loại bỏ HCl. Sau khi trung hòa, thông qua bước tinh chế (ví dụ, loại bỏ pha nước, rửa pha hữu cơ bằng nước, chưng cất dung môi ra khỏi chất hữu cơ để thu được sản phẩm thô, tái kết tinh và tinh chế sản phẩm thô, và sấy) để thu được hợp chất có công thức (I).

Khi R₁ và R₂ của hợp chất có công thức (I) là giống nhau, bước thứ hai và bước thứ ba trong phương pháp điều chế nêu trên có thể được kết hợp thành một bước, tức là, hợp chất có công thức (I) được điều chế bằng cách cho hợp chất trung gian A phản ứng với N-R₁-p-phenylendiamin.

Theo phương án trong đó bước thứ hai và bước thứ ba được kết hợp thành một bước (sau đây được gọi là phản ứng kết hợp), lượng bổ sung của N-R₁-p-phenylendiamin được

bổ sung trong phản ứng kết hợp thường là tổng của các lượng bổ sung của N-R₁-p-phenylendiamin trong các phản ứng nêu trên của bước thứ hai và bước thứ ba. Phản ứng kết hợp này thường được thực hiện ở dạng kiểm soát nhiệt độ theo giai đoạn, tức là, phản ứng được thực hiện ở 50 đến 100°C trước, và sau đó ở nhiệt độ 80 đến 180°C. Thời điểm chuyển nhiệt độ phản ứng có thể được xác định bằng cách phát hiện diễn biến phản ứng, ví dụ, khi hàm lượng N-R₁-p-phenylendiamin được phát hiện bằng phương pháp GC hoặc HPLC là giảm tới một nửa lượng được bổ sung, nhiệt độ được chuyển từ 50 đến 100°C thành 80 đến 180°C. Phản ứng kết hợp này thường được thực hiện trong dung môi không phân cực, như toluen, xylen, trimetylbenzen, clobenzen, metylxyclohexan, diclobenzen, triclobenzen, dimetylxyclohexan, trimetylxyclohexan và v.v... Tổng thời gian của phản ứng kết hợp có thể được xác định bằng cách phát hiện diễn biến của phản ứng, như bằng cách sử dụng phương pháp GC hoặc HPLC để phát hiện xem hàm lượng N-R₁-p-phenylendiamin có tiếp tục giảm không. Trong phản ứng kết hợp, chất lỏng kiềm (như một hoặc nhiều loại trong số dung dịch natri hydroxit, dung dịch kali hydroxit, trietylamin, triisopropylamin, N-isopropyldietylamin, N,N-diisopropyletylamin, v.v...) thường được sử dụng làm chất liên kết axit. Sau khi phản ứng hoàn thành, chất lỏng kiềm có thể được bổ sung để trung hòa và loại bỏ HCl, và sau khi tinh chế (ví dụ, loại bỏ pha nước, rửa pha hữu cơ bằng nước, chưng cất dung môi ra khỏi chất hữu cơ để thu được sản phẩm thô, tái kết tinh và tinh chế sản phẩm thô, và sấy) sẽ thu được hợp chất có công thức (I).

Các hợp chất theo sáng chế có thể tạo ra độ bền lão hóa được cải thiện và khả năng chống biến màu cho các chế phẩm cao su. Do đó, sáng chế còn đề xuất chế phẩm cao su bao gồm một hoặc nhiều chất trong số các hợp chất có công thức I được mô tả ở đây. Thông thường, chế phẩm cao su còn bao gồm chất đàn hồi dien, chất độn gia cố và chất liên kết ngang.

Chất đàn hồi dien để chỉ chất đàn hồi có các monome của nó bao gồm dien (như butadien và isopren). Các chất đàn hồi dien thích hợp cho sáng chế là đã biết trong lĩnh vực này, bao gồm nhưng không bị giới hạn ở một hoặc nhiều chất được chọn từ cao su tự nhiên (NR), cao su butadien (BR), cao su isopren, cao su styren butadien (SBR), cao su clopren (CR), cao su nitril butadien (NBR), copolyme isopren/butadien, copolyme isopren/styren và copolyme isopren/butadien/styren. Theo một số phương án, trong chế phẩm cao su theo sáng chế, chất đàn hồi dien bao gồm cao su tự nhiên (như SCR5) và cao su butadien (như BR9000), và tỷ lệ khối lượng của cao su tự nhiên với cao su butadien có thể nằm trong khoảng từ 1:9 đến 9:1, từ 2:8 đến 8:2, từ 3:7 đến 7:3, từ 4:6 đến 6:4, từ 4,5:5,5 đến 5,5:4,5, hoặc 1:1.

Thông thường, dựa trên 100 phần khối lượng của chất đàn hồi dien, trong chế phẩm cao su, lượng của hợp chất có công thức I là 0,1-5 phần khối lượng, như 1-5 phần khối lượng, 1,5-3,5 phần khối lượng, hoặc 2-3 phần khối lượng.

Chế phẩm cao su cũng có thể bao gồm các thành phần khác thường được sử dụng, bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, các chất độn gia cố, các chất phụ trợ, các chất liên kết ngang và các chất xúc tiến, v.v.. Lượng của các chất độn gia cố, các chất phụ trợ, các chất liên kết ngang và các chất xúc tiến có thể là lượng thông thường trong lĩnh vực này.

Các chất độn gia cố có thể là muội than, titan oxit, magie oxit, canxi cacbonat, magie cacbonat, nhôm hydroxit, magie hydroxit, đất sét, bột talc và v.v... Nói chung, các chất độn gia cố được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 40 đến 60 phần trọng lượng cho 100 phần trọng lượng của chất đàn hồi dien.

Các chất phụ trợ có thể bao gồm các chất làm mềm được sử dụng để cải thiện khả năng gia công và các đặc tính khác. Các chất làm mềm có thể bao gồm các chất làm mềm từ dầu mỏ, như dầu thơm, dầu gia công, dầu bôi trơn, parafin, parafin lỏng, asphan dầu mỏ, và vazolin, v.v., và/hoặc các chất làm mềm từ dầu béo, như dầu thầu dầu, dầu hạt lanh, dầu hạt cải dầu, dầu dừa, sáp (ví dụ, sáp ong, sáp carnauba, và lanolin), dầu nhựa thông,

axit linoleic, axit palmitic, axit stearic và axit lauric, v.v.. Các chất phụ trợ còn có thể bao gồm các chất hoạt hóa, như kẽm oxit, chúng có thể làm tăng tốc độ lưu hóa và cải thiện tính dẫn nhiệt, độ bền mài mòn, và độ bền chống rách của cao su. Thông thường, 5 đến 20 phần khối lượng của các chất phụ trợ được sử dụng cho 100 phần khối lượng của chất đàn hồi điện, ví dụ, 2 đến 8 phần khối lượng của dầu thơm, 2 đến 8 phần khối lượng của kẽm oxit và 1 đến 4 phần khối lượng của axit stearic được sử dụng.

Chất liên kết ngang có thể là lưu huỳnh. Nói chung, các chất liên kết ngang được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 3 phần trọng lượng cho 100 phần trọng lượng của chất đàn hồi điện.

Các chất xúc tiến nói chung là chất tăng tốc lưu hóa, chúng có thể được chọn từ ít nhất một trong số các chất tăng tốc lưu hóa sulfonamit, thiazol, thiuram, thioure, guanidin, dithiocarbamat, aldimin, aldehyt amoniac, imidazolin, và axit xanthic. Ví dụ, chất xúc tiến có thể là N-tert-butylbenzothiazol-2-sulphenamit (NS). Nói chung, các chất xúc tiến được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5 phần trọng lượng cho 100 phần trọng lượng của chất đàn hồi điện.

Ngoài ra, khi cần, chất dẻo hóa có thể được sử dụng trong chế phẩm cao su theo sáng chế, chúng bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, dimetyl phtalat (DMP), dietyl phtalat (DEP), dibutyl phtalat (DBP), diheptyl phtalat (DHP), dioctyl phtalat (DOP), di-isononyl phtalat (DINP), di-isodexyl phtalat (DIDP), butyl benzyl phtalat (BBP), dilauryl phtalat (DWP), và dicyclohexyl phtalat (DCHP), v.v.. Chất dẻo hóa có thể được sử dụng với lượng thông thường đã biết trong lĩnh vực này.

Sản phẩm cao su theo sáng chế có thể được điều chế bằng các phương pháp thông thường. Ví dụ, nó có thể được điều chế bằng phương pháp trộn hai giai đoạn như sau: trong giai đoạn thứ nhất, máy trộn bên trong được sử dụng để trộn các chất đàn hồi điện, các chất độn gia cố, các chất phụ trợ và chất chống phân hủy, và nhiệt độ tháo cao su là bằng hoặc

cao hơn 110°C; trong giai đoạn thứ hai, máy cán hờ được sử dụng để trộn cao su với lưu huỳnh và các chất xúc tiến.

Nói chung, chất đàn hồi diên được bổ sung trước vào máy trộn cơ nhiệt, như máy trộn bên trong. Sau khi nhào trộn một lúc, chất độn gia cố, chất phụ trợ, và chất chống phân hủy được bổ sung và hỗn hợp này được duy trì nhào trộn cho đến khi hỗn hợp này là đồng nhất. Chất độn gia cố, chất phụ trợ, và chất chống phân hủy có thể được bổ sung theo mẻ. Nhiệt độ trong quá trình nhào trộn được kiểm soát nằm trong khoảng từ 110°C đến 190°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 150°C đến 160°C. Sau đó, hỗn hợp này được làm nguội đến 100°C hoặc thấp hơn. Chất liên kết ngang và chất xúc tiến được bổ sung vào hỗn hợp này và quá trình nhào trộn lần hai được thực hiện trong đó nhiệt độ được kiểm soát ở 110°C hoặc thấp hơn, ví dụ 70°C, và cao su chưa lưu hóa đã thu được. Quá trình dập viên có thể được thực hiện đối với chế phẩm cao su được nhào trộn này trước khi lưu hóa. Cao su chưa lưu hóa theo sáng chế có thể được lưu hóa bằng phương pháp lưu hóa thông thường để thu được cao su được lưu hóa. Nhiệt độ lưu hóa (hóa rắn) thường nằm trong khoảng từ 130°C đến 200°C, như 145°C. Thời gian lưu hóa phụ thuộc vào nhiệt độ lưu hóa, hệ lưu hóa, và động học lưu hóa, và thường nằm trong khoảng từ 15 phút đến 60 phút, như 30 phút.

Khi hợp chất theo sáng chế được sử dụng trong các sản phẩm cao su, đặc biệt là lớp cao su, nó có thể làm cho các sản phẩm cao su hoặc lớp cao su này có đặc tính chống lão hóa tốt hơn; ngoài ra, so với các sản phẩm chất chống phân hủy hiện có, các sản phẩm cao su hoặc lớp cao su bao gồm hợp chất theo sáng chế không dễ gây ra hiện tượng ô nhiễm và biến màu bề mặt, và có khả năng chống biến màu tuyệt vời. Do đó, sáng chế còn đề xuất sản phẩm cao su được tạo ra bằng cách sử dụng chế phẩm cao su được mô tả ở đây làm thành phần cao su. Sản phẩm cao su này có thể là lớp xe, giày bao cao su, miếng đệm bịt kín, bảng điều khiển âm thanh, hoặc đệm chống va chạm. Theo một số phương án, sản phẩm cao su là lớp xe, như ta lông, lớp bố, và thành lốp. Để làm lớp bố của lớp xe, sản phẩm cao su có thể còn bao gồm vật liệu gia cố thường được sử dụng trong lĩnh vực này

ngoài chế phẩm cao su theo sáng chế. Sáng chế còn đề xuất việc sử dụng các chế phẩm cao su được mô tả ở đây để cải thiện độ bền lão hóa và/hoặc khả năng chống biến màu của cao su hoặc sản phẩm cao su.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được minh họa bằng các ví dụ cụ thể dưới đây. Cần hiểu rằng các ví dụ này chỉ để giải thích và không được dự định làm giới hạn phạm vi của sáng chế. Nếu không được chỉ rõ theo cách khác, các phương pháp, các chất phản ứng, và các vật liệu được sử dụng trong các ví dụ là thông thường trong lĩnh vực này. Các công thức được sử dụng trong các ví dụ là có sẵn trên thị trường.

Ví dụ điều chế 1: Điều chế 2-isopropylamin-4,6-bis(4-anilinoanilin)-1,3,5-triazin (Hợp chất I-1)

(1) Tổng hợp hợp chất trung gian A1

118,1g clorua xyanuric (0,64mol) được hòa tan trong 360g toluen, 74,2g bột natri cacbonat được bổ sung, 39,6g dung dịch toluen chứa isopropylamin (0,67mol isopropylamin+80g toluen) được bổ sung nhỏ giọt trong khi khuấy mạnh ở 10°C trong 1,5 giờ, và phản ứng được tiếp tục trong 1,5 giờ sau khi nhỏ giọt. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi clorua xyanuric không thể được phát hiện, phản ứng được dừng lại. Chất rắn được lọc ra, và dung dịch trong suốt và không màu chứa hợp chất trung gian A1 đã thu được.

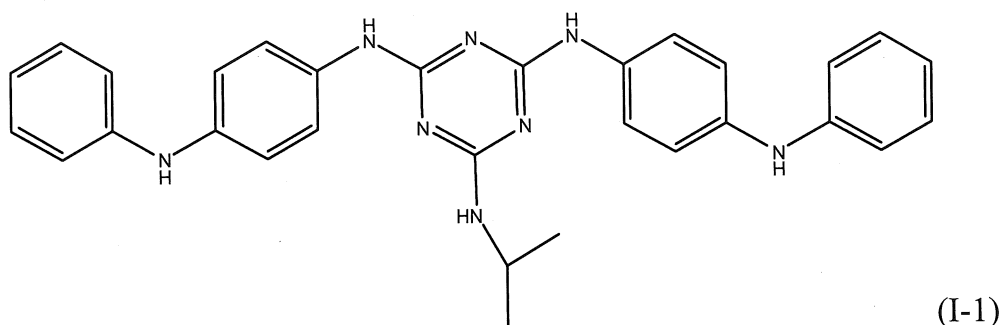
(2) Tổng hợp hợp chất trung gian B11

142,6g N-phenyl-p-phenylendiamin (0,77mol) được hòa tan trong 180g toluen, dung dịch này được gia nhiệt đến 65°C, dung dịch toluen chứa hợp chất trung gian A1 thu được trong bước (1) được bổ sung nhỏ giọt cùng với khuấy mạnh, đồng thời 112,6g dung dịch natri hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung nhỏ giọt trong 1~2 giờ, và nhiệt độ được duy trì trong 1 giờ. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi hàm lượng N-phenyl-

p-phenylenediamin không còn giảm nữa, phản ứng được dừng lại và để yên. Pha nước được loại bỏ để thu được dung dịch toluen chứa hợp chất trung gian B11.

(3) Tổng hợp hợp chất I-1

132,5g N-phenyl-p-phenylenediamin (0,72mol) được bổ sung vào dung dịch toluen chứa hợp chất trung gian B11 thu được trong bước (2), và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 80°C để phản ứng. Việc phát hiện bằng GC được thực hiện, và khi hàm lượng N-phenyl-p-phenylenediamin không còn giảm nữa, nhiệt độ được giảm đi, và phản ứng được dừng lại. 112,6g dung dịch natri hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung để trung hòa, pha nước được loại bỏ, pha hữu cơ được rửa bằng nước, và sau đó toluen được chưng cất để thu được sản phẩm thô. Sau đó, sản phẩm thô được tái kết tinh bằng ete dầu mỏ, và làm khô để thu được 289,2g (hiệu suất 90%) 2-isopropylamin-4,6-bis(4-anilinoanilin)-1,3,5-triazin (hợp chất I-1).



Tính chất của hợp chất I-1: chất rắn màu xanh da trời.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-D₆, δ ppm): 8,71 (s, 2H), 7,93 (s, 2H), 7,64 (br, 4H), 7,17 (t, 4H), 6,99 (q, 8H), 6,73 (t, 2H), 6,31 (s, 1H), 3,4 (s, 1H), 1,41 (s, 6H).

Ví dụ điều chế 2: Điều chế 2-isopropylamin-4,6-bis(4-(1,4-dimethylpentylamino)anilin)-1,3,5-triazin (Hợp chất I-2)

(1) Tổng hợp hợp chất trung gian A1

118,1g clorua xyanuric (0,64mol) được hòa tan trong 360g xylen, 71,2g bột canxi cacbonat siêu mịn được bổ sung, 38,4g dung dịch xylen chứa isopropylamin (0,65mol isopropylamin+80g xylen) được bổ sung nhỏ giọt trong khi khuấy mạnh ở 10°C trong 1,5

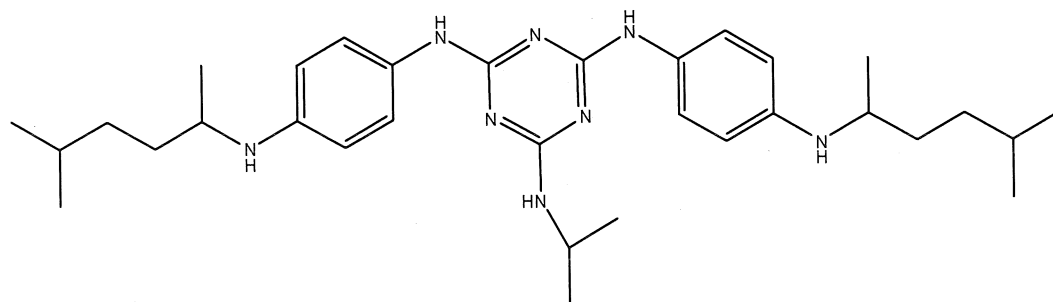
giờ, và phản ứng được tiếp tục trong 1,5 giờ sau khi nhỏ giọt. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi clorua xyanuric không thể được phát hiện, phản ứng được dừng lại. Chất rắn được lọc ra, và dung dịch hợp chất trung gian A1 không màu và trong suốt đã thu được.

(2) Tổng hợp hợp chất trung gian B12

152,4g N-1,4-dimethylpentyl-p-phenyldiamin (0,74mol) được hòa tan trong 180g xylen, dung dịch này được gia nhiệt đến 70°C, dung dịch xylen chứa hợp chất trung gian A1 thu được trong bước (1) được bổ sung nhỏ giọt cùng với khuấy mạnh, đồng thời 157,6g dung dịch kali hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung nhỏ giọt trong 1~2 giờ, và nhiệt độ được duy trì trong 1 giờ. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi hàm lượng N-1,4-dimethylpentyl-p-phenyldiamin không còn giảm nữa, phản ứng được dừng lại và để yên. Pha nước được loại bỏ để thu được dung dịch xylen chứa hợp chất trung gian B12.

(3) Tổng hợp hợp chất I-2

152,5g N-1,4-dimethylpentyl-p-phenyldiamin (0,74mol) được bổ sung vào dung dịch xylen chứa hợp chất trung gian B12 thu được trong bước (2), và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 110°C để phản ứng. Việc phát hiện bằng GC được thực hiện, và khi hàm lượng N-1,4-dimethylpentyl-p-phenyldiamin không còn giảm nữa, nhiệt độ được giảm đi, và phản ứng được dừng lại. 112,6g dung dịch natri hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung để trung hòa, pha hữu cơ được rửa bằng nước, và sau đó xylen được chưng cất để thu được sản phẩm thô. Sau đó, sản phẩm thô được tái kết tinh bằng ete dầu mỏ và làm khô để thu được 283g (hiệu suất 81%) 2-isopropylamin-4,6-bis(4-(1,4-dimethylpentylamino)-anilin)-1,3,5-triazin (hợp chất I-2).



(I-2)

Tính chất của hợp chất I-2: chất rắn màu nâu-đỏ tía.

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

Ví dụ điều chế 3: Điều chế 2-*tert*-butylamin-4,6-bis(4-anilinoanilin)-1,3,5-triazin (Hợp chất I-3)

(1) Tổng hợp hợp chất trung gian A2

118,1g clorua xyanuric (0,64mol) được hòa tan trong 360g trimetylbenzen, 71,2g bột magie cacbonat siêu mịn được bổ sung, 49,1g dung dịch trimetylbenzen chứa *tert*-butylamin (0,67mol *tert*-butylamin+80g toluen) được bổ sung nhỏ giọt trong khi khuấy mạnh ở 15°C trong 1,5 giờ, và phản ứng được tiếp tục trong 1,5 giờ sau khi nhỏ giọt. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi clorua xyanuric không thể được phát hiện, phản ứng được dừng lại. Chất rắn được lọc ra, và dung dịch trong suốt và không màu chứa hợp chất trung gian A2 đã thu được.

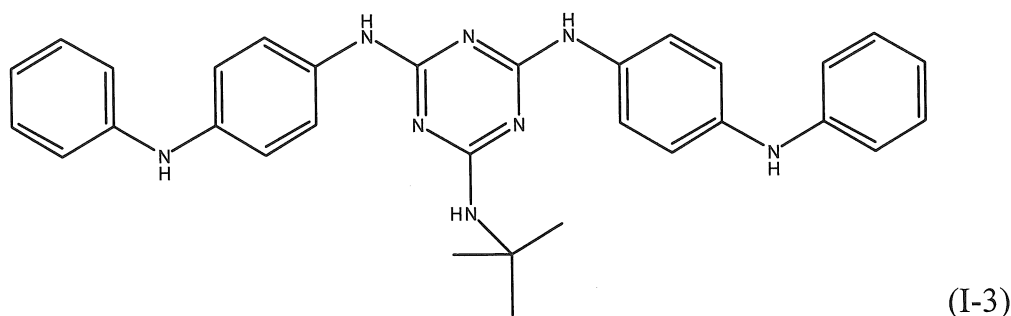
(2) Tổng hợp hợp chất trung gian B21

131,5g N-phenyl-p-phenyldiamin (0,71mol) được hòa tan trong 180g trimetylbenzen, dung dịch này được gia nhiệt đến 65°C, dung dịch trimetylbenzen chứa hợp chất trung gian A2 thu được trong bước (1) được bổ sung nhỏ giọt cùng với khuấy mạnh, đồng thời 71,1g trietylamin được bổ sung nhỏ giọt trong 1~2 giờ, và nhiệt độ được duy trì trong 1 giờ. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi hàm lượng N-phenyl-p-phenyldiamin không còn giảm nữa, phản ứng được dừng lại. Sau khi rửa bằng nước, dung dịch trimetylbenzen chứa hợp chất trung gian B21 đã thu được.

(3) Tổng hợp hợp chất I-3

123,3g N-phenyl-p-phenyldiamin (0,67mol) được bổ sung vào dung dịch trimetylbenzen của hợp chất trung gian B21 thu được trong bước (2), và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 105°C để phản ứng. Việc phát hiện bằng GC được thực hiện, và khi

hàm lượng N-phenyl-p-phenylendiamin không còn giảm nữa, nhiệt độ được giảm đi và phản ứng được dừng lại. 71,1g triethylamin được bổ sung để trung hòa, và sau khi rửa bằng nước, trimetylbenzen được chưng cất để thu được sản phẩm thô. Sau đó, sản phẩm thô được tái kết tinh bằng ete dầu mỏ, và làm khô để thu được 280g (hiệu suất 85%) 2-tert-butylamin-4,6-bis(4-anilinoanilin)-1,3,5-triazin (hợp chất I-3).



Tính chất của hợp chất I-3: chất rắn màu xanh da trời sẫm.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- D_6 , δ ppm): 8,71 (s, 2H), 7,93 (s, 2H), 7,64 (br, 4H), 7,17 (t, 4H), 6,99 (q, 8H), 6,73 (t, 2H), 6,31 (s, 1H), 1,41 (s, 9H).

Ví dụ điều chế 4: Điều chế 2-tert-butylamin-4,6-bis(4-isopropylaminoanilin)-1,3,5-triazin (Hợp chất I-4)

(1) Tổng hợp hợp chất trung gian A2

118,1g clorua xyanuric (0,64mol) được hòa tan trong 360g clobenzen, 64g bột canxi oxit được bổ sung, 49,1g dung dịch toluen chứa tert-butylamin (0,67mol tert-butylamin+80g clobenzen) được bổ sung nhỏ giọt trong khi khuấy mạnh ở 15°C trong 1,5 giờ, và phản ứng được tiếp tục trong 1,5 giờ sau khi nhỏ giọt. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi clorua xyanuric không thể được phát hiện, phản ứng được dừng lại. Chất rắn được lọc ra, và dung dịch trong suốt và không màu chứa hợp chất trung gian A2 đã thu được.

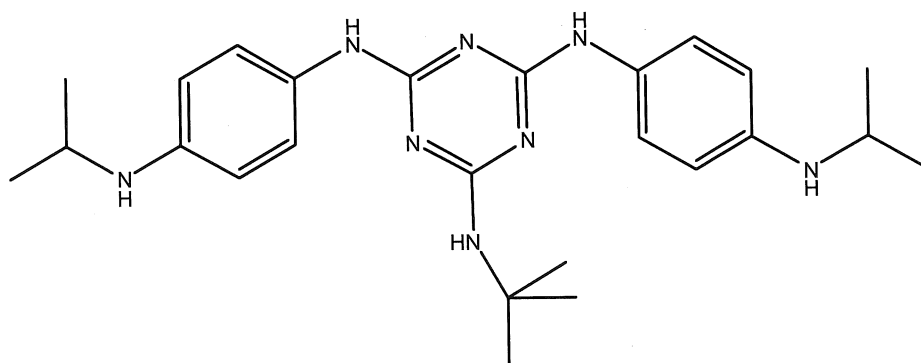
(2) Tổng hợp hợp chất trung gian B22

105g N-isopropyl-p-phenylendiamin (0,7mol) được hòa tan trong 180g clobenzen, dung dịch này được gia nhiệt đến 60°C, dung dịch clobenzen chứa hợp chất trung gian A2

thu được trong bước (1) được bổ sung nhỏ giọt cùng với khuấy mạnh, đồng thời 100,5g triisopropylamin được bổ sung nhỏ giọt trong 1~2 giờ, và nhiệt độ được duy trì trong 1 giờ. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi hàm lượng N-isopropyl-p-phenylendiamin không còn giảm nữa, phản ứng được dừng lại và để yên. Pha nước được loại bỏ để thu được dung dịch clobenzen chứa hợp chất trung gian B22.

(3) Tổng hợp hợp chất I-4

114g N-isopropyl-p-phenylendiamin (0,76mol) được bổ sung vào dung dịch clobenzen chứa hợp chất trung gian B22 thu được trong bước (2), và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 80°C để phản ứng. Việc phát hiện bằng GC được thực hiện, và khi hàm lượng N-isopropyl-p-phenylendiamin không còn giảm nữa, nhiệt độ được giảm đi và phản ứng được dừng lại. 112,6g dung dịch natri hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung để trung hòa, pha hữu cơ được rửa bằng nước, và sau đó clobenzen được chưng cất để thu được sản phẩm thô. Sau đó, sản phẩm thô được tái kết tinh bằng ete dầu mỏ và làm khô để thu được 258g (hiệu suất 90%) 2-tert-butylamin-4,6-bis(4-isopropylaminoanilin)-1,3,5-triazin (hợp chất I-4).



(I-4)

Tính chất của hợp chất I-4: chất rắn màu nâu-đỏ tía.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- D_6 , δ ppm): 8,29 (s, 2H), 7,33 (d, 4H), 6,44 (d, 4H), 6,02 (s, 1H), 4,92 (d, 2H), 3,4 (d, 2H), 1,42-1,13 (m, 9H), 0,85 (q, 12H).

Ví dụ 5: 2-tert-butylamin-4,6-bis(4-(1,4-dimethylpentylamino)anilin)-1,3,5-triazin (Hợp chất I-5)

(1) Tổng hợp hợp chất trung gian A2

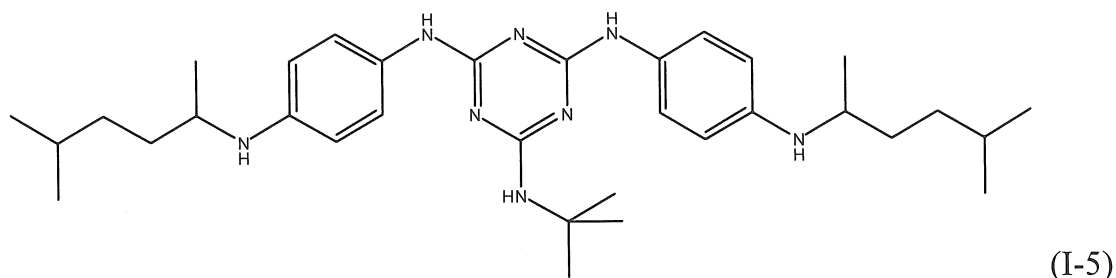
118,1g clorua xyanuric (0,64mol) được hòa tan trong 360g diclobenzen, 38,4g bột magie oxit siêu mịn được bổ sung, 51,3g dung dịch diclobenzen chứa tert-butylamin (0,7mol tert-butylamin+80g diclobenzen) được bổ sung nhỏ giọt trong khi khuấy mạnh ở 20°C trong 1,5 giờ, và phản ứng được tiếp tục trong 1,5 giờ sau khi nhỏ giọt. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi clorua xyanuric không thể được phát hiện, phản ứng được dừng lại. Chất rắn được lọc ra, và dung dịch trong suốt và không màu chứa hợp chất trung gian A2 đã thu được.

(2) Tổng hợp hợp chất trung gian B23

144,2g N-1,4-dimethylpentyl-p-phenylendiamin (0,7mol) được hòa tan trong 180g diclobenzen, dung dịch này được gia nhiệt đến 70°C, dung dịch diclobenzen chứa hợp chất trung gian A2 thu được trong bước (1) được bổ sung cùng với khuấy mạnh, đồng thời 157,6g dung dịch kali hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung nhỏ giọt trong 1~2 giờ, và nhiệt độ được duy trì trong 1 giờ. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi hàm lượng N-1,4-dimethylpentyl-p-phenylendiamin không còn giảm nữa, phản ứng được dừng lại và để yên. Pha nước được loại bỏ để thu được dung dịch diclobenzen chứa hợp chất trung gian B23.

(3) Tổng hợp hợp chất I-5

148,4g N-1,4-dimethylpentyl-p-phenylendiamin (0,72mol) được bổ sung vào dung dịch diclobenzen chứa hợp chất trung gian B23 thu được trong bước (2), và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 150°C để phản ứng. Việc phát hiện bằng GC được thực hiện, và khi hàm lượng N-1,4-dimethylpentyl-p-phenylendiamin không còn giảm nữa, nhiệt độ được giảm đi và phản ứng được dừng lại. 112,6g dung dịch natri hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung để trung hòa để thu được sản phẩm thô. Sau đó, sản phẩm thô được tái kết tinh bằng ete dầu mỏ, và làm khô để thu được 286,7g (hiệu suất 80%) 2-tert-butylamin-4,6-bis(4-(1,4-dimethylpentylamino)anilin)-1,3,5-triazin (hợp chất I-5).



Tính chất của hợp chất I-5: chất rắn màu đỏ tía sẫm.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- D_6 , δ ppm): 8,29 (s, 2H), 7,33 (d, 4H), 6,44 (d, 4H), 6,02 (s, 1H), 4,92 (d, 2H), 3,31-3,21 (m, 2H), 1,56-1,43 (m, 4H), 1,42-1,13 (m, 15H), 1,06 (d, 6H), 0,85 (q, 12H).

Ví dụ điều chế 6: 2-tert-butylamin-4-(4-anilinoanilin)-6-(4-(1,4-dimethylpentylamino)-anilin)-1,3,5-triazin (Hợp chất I- 6)

(1) Tổng hợp hợp chất trung gian A2

118,1g clorua xyanuric (0,64mol) được hòa tan trong 360g metylxyclohexan, 71,2g bột magie hydroxit siêu mịn được bổ sung, 49,1g dung dịch metylxyclohexan chứa tert-butylamin (0,67mol tert-butylamin+80g metylxyclohexan) được bổ sung nhỏ giọt trong khi khuấy mạnh ở 20°C trong 1,5 giờ, và phản ứng được tiếp tục trong 1,5 giờ sau khi nhỏ giọt. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi clorua xyanuric không thể được phát hiện, phản ứng được dừng lại. Chất rắn được lọc ra, và dung dịch trong suốt và không màu chứa hợp chất trung gian A2 đã thu được.

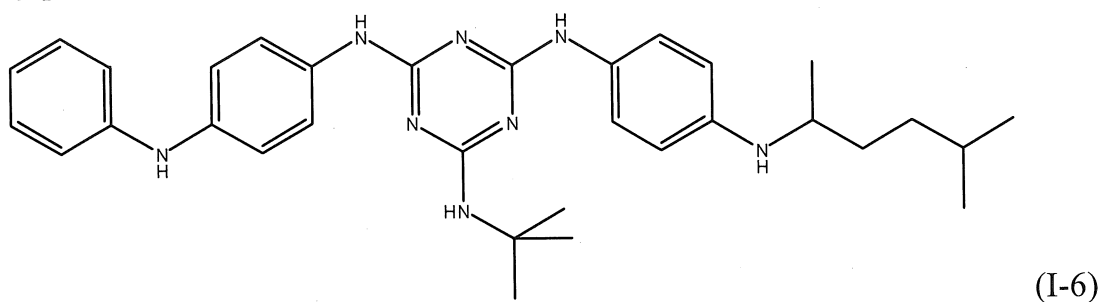
(2) Tổng hợp hợp chất trung gian B21

124,0g N-phenyl-p-phenylendiamin (0,67mol) được hòa tan trong 180g metylxyclohexan, dung dịch này được gia nhiệt đến 50°C , dung dịch metylxyclohexan chứa hợp chất trung gian A2 thu được trong bước (1) được bổ sung nhỏ giọt cùng với khuấy mạnh, đồng thời 157,6g dung dịch kali hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung nhỏ giọt trong 1~2 giờ, và nhiệt độ được duy trì trong 1 giờ. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi hàm lượng N-phenyl-p-phenylendiamin không thay đổi, phản ứng

được dừng lại. Sau khi rửa bằng nước, dung dịch methylcyclohexan chứa hợp chất trung gian B21 đã thu được.

(3) Tổng hợp hợp chất I-6

131,9g N-1,4-dimethylpentyl-p-phenyldiamin (0,64mol) được bổ sung vào dung dịch methylcyclohexan chứa hợp chất trung gian B21 thu được trong bước (2), và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 160°C để phản ứng. Việc phát hiện bằng GC được thực hiện, và khi hàm lượng N-1,4-dimethylpentyl-p-phenyldiamin không còn giảm nữa, nhiệt độ được giảm đi và phản ứng được dừng lại. 112,6g natri hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung để trung hòa. Sau khi rửa bằng nước, methylcyclohexan được chưng cất để thu được sản phẩm thô. Sau đó, sản phẩm thô được tái kết tinh bằng ete dầu mỏ và làm khô để thu được 261,7g (hiệu suất 76%) 2-tert-butylamin-4-(4-anilinoanilin)-6-(4-(1,4-dimethylpentylamino)-anilin)-1,3,5-triazin (hợp chất I-6).



Tính chất của hợp chất I-6: chất rắn màu đỏ tím sẫm.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-D₆, δ ppm): 8,56 (d, 2H), 7,90 (s, 1H), 7,68 (d, 2H), 7,39 (d, 2H), 7,21 (t, 2H), 7,02 (t, 4H), 6,79 (t, 1H), 6,52 (d, 2H), 6,22 (s, 1H), 5,0 (d, 1H), 3,37 (m, 1H), 1,6-1,45 (m, 2H), 1,43 (s, 9H), 1,31-1,18 (m, 3H), 1,11 (d, 3H), 0,89 (q, 6H).

Ví dụ 7: 2-tert-octylamin-4,6-bis(4-anilinoanilin)-1,3,5-triazin (Hợp chất I-7)

(1) Tổng hợp hợp chất trung gian A3

118,1g clorua xyanuric (0,64mol) được hòa tan trong 360g triclobenzen, 71,2g bột natri cacbonat được bổ sung, 86,5g dung dịch triclobenzen chứa tert-octylamin (0,67mol tert-octylamin+80g triclobenzen) được bổ sung nhỏ giọt trong khi khuấy mạnh ở 30°C

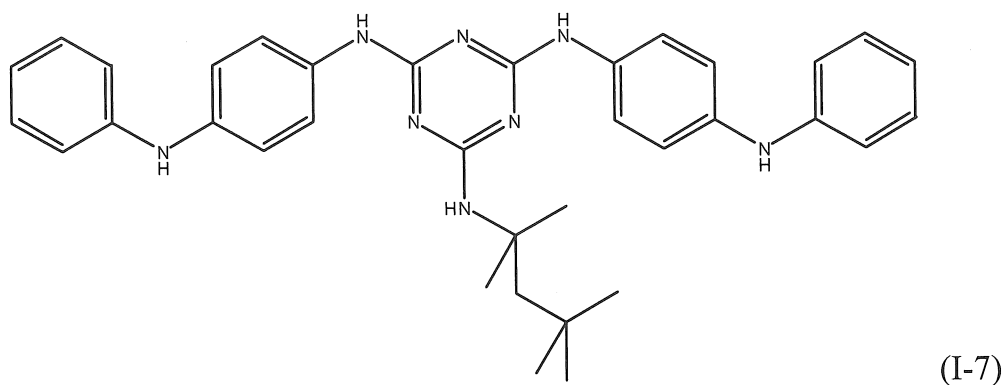
trong 1,5 giờ, và phản ứng được tiếp tục trong 1,5 giờ sau khi nhỏ giọt. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi clorua xyanuric không thể được phát hiện, phản ứng được dừng lại. Chất rắn được lọc ra, và dung dịch trong suốt và không màu chứa hợp chất trung gian A3 đã thu được.

(2) Tổng hợp hợp chất trung gian B31

129,6g N-phenyl-p-phenylendiamin (0,7mol) được hòa tan trong 180g triclobenzen, hỗn hợp này được gia nhiệt đến 70°C, dung dịch triclobenzen chứa hợp chất trung gian A3 thu được trong bước (1) được bổ sung nhỏ giọt cùng với khuấy mạnh, đồng thời 157,6g kali hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung nhỏ giọt trong 1~2 giờ, và nhiệt độ được duy trì trong 1 giờ. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi hàm lượng N-phenyl-p-phenylendiamin không còn giảm nữa, phản ứng được dừng lại và để yên. Pha nước được loại bỏ để thu được dung dịch triclobenzen chứa hợp chất trung gian B31.

(3) Tổng hợp hợp chất I-7

136,2g N-phenyl-p-phenylendiamin (0,74 mol) được bổ sung vào dung dịch triclobenzen chứa hợp chất trung gian B31 thu được trong bước (2), hỗn hợp này được gia nhiệt đến 105°C để phản ứng. Việc phát hiện bằng GC được thực hiện, và khi hàm lượng N-phenyl-p-phenylen không còn giảm nữa, nhiệt độ được giảm đi và phản ứng được dừng lại. 112,6g dung dịch natri hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung để trung hòa, pha nước được loại bỏ, pha hữu cơ được chưng cất để loại bỏ triclobenzen, và sản phẩm thô đã thu được. Sau đó, sản phẩm thô được tái kết tinh bằng ete dầu mỏ và làm khô để thu được 322,1g (hiệu suất 88%) 2-tert-octylamin-4,6-bis(4-anilinoanilin)-1,3,5-triazin (hợp chất I-7).



Tính chất của hợp chất I-7: chất rắn màu nâu xanh da trời.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- D_6 , δ ppm): 8,6 (d,2H), 7,95 (s,2H), 7,63 (s,4H), 7,16 (t,4H), 6,99 (q,8H), 6,72 (t,2H), 6,17 (br,1H), 1,9 (s,2H), 1,42 (s,6H), 0,96 (s,9H).

Ví dụ 8: 2-tert-octylamin-4,6-bis(4-isopropylaminoanilin)-1,3,5-triazin (Hợp chất I-8)

(1) Tổng hợp hợp chất trung gian A3

118,1g clorua xyanuric (0,64mol) được hòa tan trong 360g dimetylxyclohexan, 71,2g bột natri cacbonat siêu mịn được bổ sung, 86,5g dung dịch dimetylxyclohexan chứa tert-octylamin (0,67mol tert-octylamin+80g dimetylxyclohexan) được bổ sung nhỏ giọt trong khi khuấy mạnh ở 30°C trong 1,5 giờ, và phản ứng được tiếp tục phản ứng trong 1,5 giờ sau khi nhỏ giọt. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi clorua xyanuric không thể được phát hiện, phản ứng được dừng lại. Chất rắn được lọc ra, và dung dịch trong suốt không màu của hợp chất trung gian A3 đã thu được.

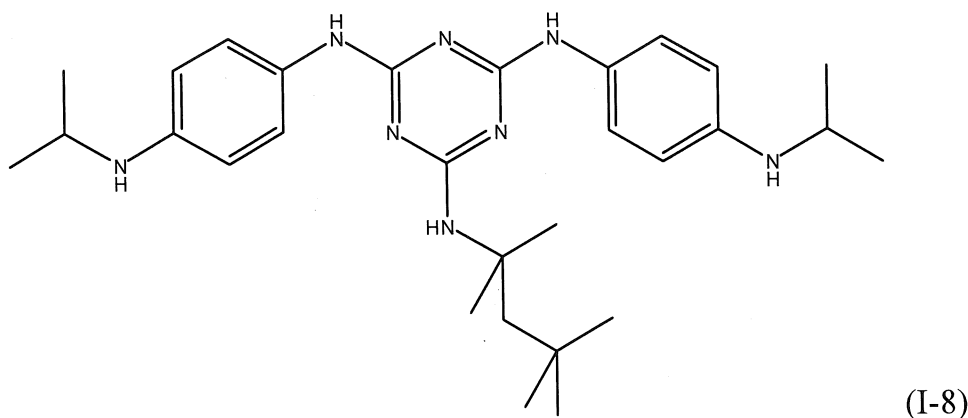
(2) Tổng hợp hợp chất trung gian B32

105g N-isopropyl-p-phenylendiamin (0,7mol) được hòa tan trong 180g dimetylxyclohexan, dung dịch này được gia nhiệt đến 65°C , dung dịch dimetylxyclohexan chứa hợp chất trung gian A3 thu được trong bước (1) được bổ sung nhỏ giọt cùng với khuấy mạnh, đồng thời 112,6g dung dịch natri hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung nhỏ giọt trong 1~2 giờ, và nhiệt độ được duy trì trong 1 giờ. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi hàm lượng N-isopropyl-p-phenylendiamin

không còn giảm nữa, phản ứng được dừng lại và để yên. Pha nước được loại bỏ để thu được dung dịch dimetylcyclohexan chứa hợp chất trung gian B32.

(3) Tổng hợp hợp chất I-8

108g N-isopropyl-p-phenylendiamin (0,72mol) được bổ sung vào dung dịch dimetylcyclohexan chứa hợp chất trung gian B32 thu được trong bước (2), và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 90°C để phản ứng. Việc phát hiện bằng GC được thực hiện, và khi hàm lượng propyl-p-phenylendiamin không còn giảm nữa, nhiệt độ được giảm đi và phản ứng được dừng lại. 112,6g dung dịch natri hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung để trung hòa, pha hữu cơ được rửa bằng nước, và sau đó dimetylcyclohexan được chưng cất để thu được sản phẩm thô. Sau đó, sản phẩm thô được tái kết tinh bằng ete dầu mỏ và làm khô để thu được 293,5g (hiệu suất 91%) 2-tert-octylamin-4,6-bis(4-isopropylaminoanilin)-1,3,5-triazin (Hợp chất I- 8).



Tính chất của hợp chất I-8: chất rắn màu nâu-đỏ tía.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- D_6 , δ ppm): 8,29 (s,2H), 7,33 (d,4H), 6,44 (d,4H), 6,02 (s,1H), 4,92 (d,2H), 3,4 (d,2H), 1,9 (s,2H), 1,42-1,13 (m,18H), 0,96 (s,9H).

Ví dụ 9: 2-tert-octylamin-4-(4-anilinoanilin)-6-(4-isopropylaminoanilin)-1,3,5-triazin (Hợp chất I-9)

(1) Tổng hợp hợp chất trung gian A3

118,1g clorua xyanuric (0,64mol) được hòa tan trong 360g trimetylcyclohexan, 71,2g bột natri cacbonat được bổ sung, 86,5g dung dịch trimetylcyclohexan chứa tert-octylamin

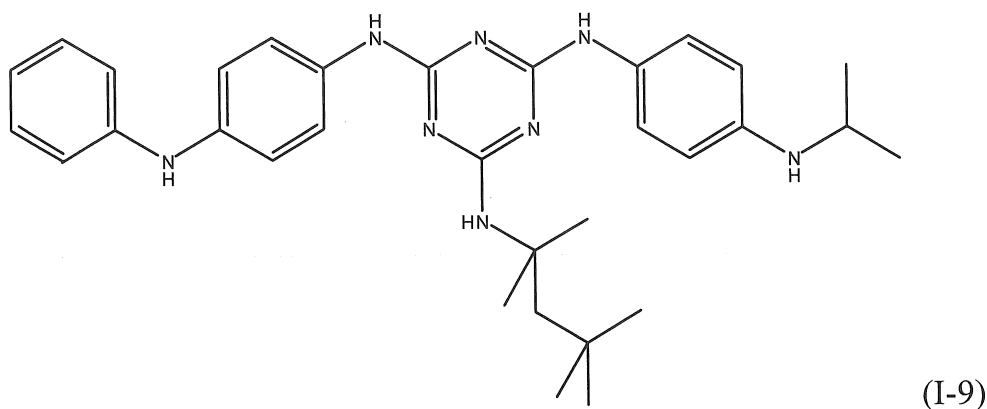
(0,67mol tert-octylamin+80g trimetylxyclohexan) được bổ sung nhỏ giọt trong khi khuấy mạnh ở 35°C trong 1,5 giờ, và phản ứng được tiếp tục trong 1,5 giờ sau khi nhỏ giọt. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi clorua xyanuric không thể được phát hiện, phản ứng được dừng lại. Chất rắn được lọc ra, và dung dịch trong suốt và không màu chứa hợp chất trung gian A3 đã thu được.

(2) Tổng hợp hợp chất trung gian B31

129,6g N-phenyl-p-phenylendiamin (0,7mol) được hòa tan trong 180g trimetylxyclohexan, dung dịch này được gia nhiệt đến 70°C, dung dịch trimetylxyclohexan chứa hợp chất trung gian A3 thu được trong bước (1) được bổ sung nhỏ giọt trong khi khuấy mạnh, đồng thời 157,6g kali hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung nhỏ giọt trong 1~2 giờ, và nhiệt độ được duy trì trong 1 giờ. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi hàm lượng N-phenyl-p-phenylendiamin không còn giảm nữa, phản ứng được dừng lại và để yên. Pha nước được loại bỏ để thu được dung dịch trimetylxyclohexan chứa hợp chất trung gian B31.

(3) Tổng hợp hợp chất I-9

105g N-isopropyl-p-phenylendiamin (0,7mol) được bổ sung vào dung dịch trimetylxyclohexan chứa hợp chất trung gian B31 thu được trong bước (2), và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 100°C để phản ứng. Việc phát hiện bằng GC được thực hiện, và khi hàm lượng propyl-p-phenylendiamin không còn giảm nữa, nhiệt độ được giảm đi và phản ứng được dừng lại. 112,6g dung dịch natri hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung để trung hòa, và sau khi rửa bằng nước, trimetylxyclohexan được chưng cất để thu được sản phẩm thô. Sau đó, sản phẩm thô được tái kết tinh bằng ete dầu mỏ và làm khô để thu được 296,7g (hiệu suất 85%) 2-tert-octylamin-4-(4-anilinoanilin)-6-(4-isopropylaminoanilin)-1,3,5-triazin (hợp chất I-9).



Tính chất của hợp chất I-9: chất rắn màu nâu-đỏ tía.

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

Ví dụ 10: 2-tert-octylamin-4-(4-anilinoanilin)-6-(4-(1,4-dimethylamylamino) anilin)-1,3,5-triazin (Hợp chất I -10)

(1) Tổng hợp hợp chất trung gian A3

118,1g clorua xyanuric (0,64mol) được hòa tan trong 360g xylen, 71,2g bột natri cacbonat được bổ sung, 86,5g dung dịch xylen chứa tert-octylamin (0,67mol tert-octylamin + 80g xylen) được bổ sung nhỏ giọt trong khi khuấy mạnh ở 35°C trong 1,5 giờ, và phản ứng được tiếp tục trong 1,5 giờ sau khi nhỏ giọt. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi clorua xyanuric không thể được phát hiện, phản ứng được dừng lại. Chất rắn được lọc ra, và dung dịch trong suốt và không màu chứa hợp chất trung gian A3 đã thu được.

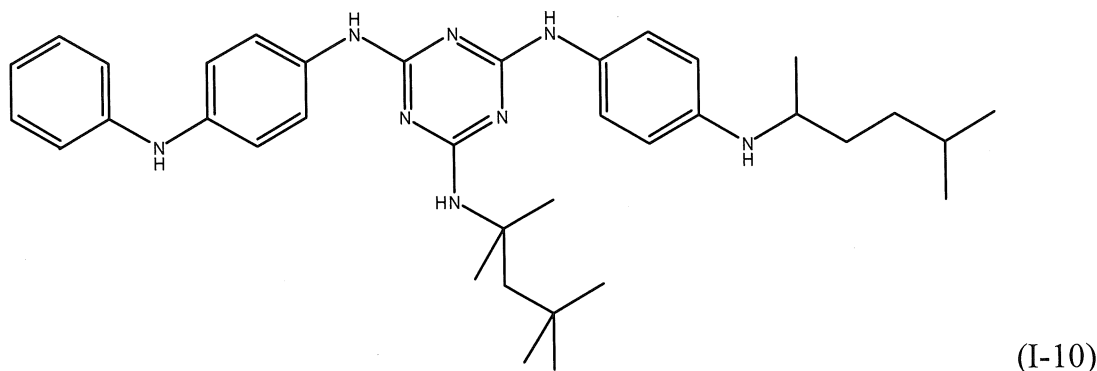
(2) Tổng hợp hợp chất trung gian B31

129,6g N-phenyl-p-phenylendiamin (0,7mol) được hòa tan trong 180g xylen, dung dịch này được gia nhiệt đến 80°C, dung dịch xylen chứa hợp chất trung gian A3 thu được trong bước (1) được bổ sung nhỏ giọt cùng với khuấy mạnh, đồng thời 157,6g kali hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung nhỏ giọt trong 1~2 giờ, và nhiệt độ được duy trì trong 1 giờ. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng HPLC, và khi hợp chất trung gian A3 không thể

được phát hiện, phản ứng được dừng lại. Sau khi rửa bằng nước, dung dịch xylen chứa hợp chất trung gian B31 đã thu được.

(3) Tổng hợp hợp chất I-10

131,9g N-1,4-dimethylpentyl-p-phenyldiamin (0,64mol) được bổ sung vào dung dịch xylen chứa hợp chất trung gian B31 thu được trong bước (2), và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 110°C để phản ứng. Việc phát hiện bằng GC được thực hiện, và khi hàm lượng N-1,4-dimethylpentyl-p-phenyldiamin không còn giảm nữa, nhiệt độ được giảm đi và phản ứng được dừng lại. 112,6g dung dịch natri hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung để trung hòa. Sau khi rửa bằng nước, xylen được chưng cất để thu được sản phẩm thô. Sau đó, sản phẩm thô được tái kết tinh bằng ete dầu mỏ và làm khô để thu được 288,9g (hiệu suất 76%) 2-tert-octylamin-4-(4-anilinoanilin)-6-(4-(1,4-dimethylpentylamino)anilin)-1,3,5-triazin (hợp chất I-10).



Tính chất của hợp chất I-10: chất rắn màu đỏ tía sẫm.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- D_6 , δ ppm): 8,49 (q,2H), 7,91 (s,1H), 7,64 (s,2H), 7,34 (s,2H), 7,17 (t,2H), 6,98 (t,4H), 6,73 (t,1H), 6,48 (d,2H), 6,04 (d, 1H), 4,95 (d,1H), 3,29 (m,1H), 1,89 (s,1H), 1,50 (m,2H), 1,40 (s,6H), 1,31-1,18 (m,4H), 1,07 (d,3H), 0,95 (s,9H), 0,86 (q,6H).

Ví dụ 11: 2-tert-octylamin-4-(4-isopropylaminoanilin)-6-(4-(1,4-dimethylpentylamino)anilin)-1,3,5-triazin (Hợp chất I-11)

(1) Tổng hợp hợp chất trung gian A3

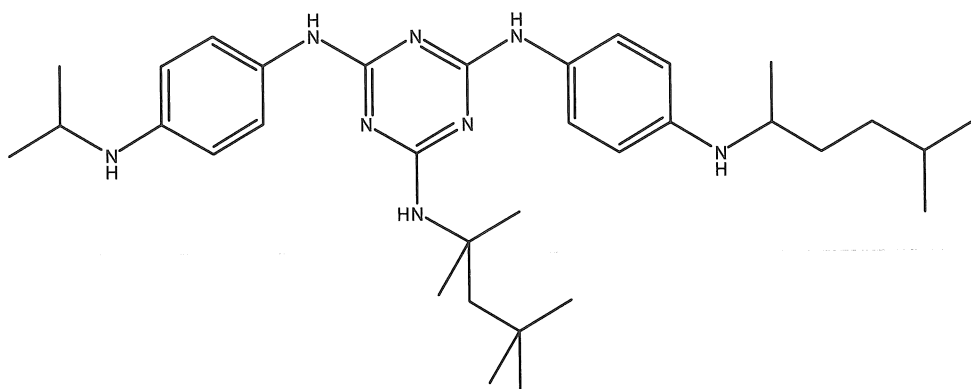
118,1g clorua xyanuric (0,64mol) được hòa tan trong 360g xylen, 71,2g bột natri cacbonat được bổ sung, 86,5g dung dịch xylen chứa tert-octyl amin (0,67mol tert-octyl amin+80g xylen) được bổ sung nhỏ giọt trong khi khuấy mạnh ở 35°C trong 1,5 giờ, và phản ứng được tiếp tục trong 1,5 giờ sau khi nhỏ giọt. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi clorua xyanuric không thể được phát hiện, phản ứng được dừng lại. Chất rắn được lọc ra, và dung dịch trong suốt và không màu chứa hợp chất trung gian A3 đã thu được.

(2) Tổng hợp hợp chất trung gian B32

105g N-isopropyl-p-phenylendiamin (0,7 mol) được hòa tan trong 180g xylen, dung dịch này được gia nhiệt đến 65°C, dung dịch xylen chứa hợp chất trung gian A3 thu được trong bước (1) được bổ sung nhỏ giọt cùng với khuấy mạnh, đồng thời 112,6g dung dịch natri hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung nhỏ giọt trong 1~2 giờ, và nhiệt độ được duy trì trong 1 giờ. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi hợp chất trung gian A3 không thể được phát hiện, phản ứng được dừng lại và để yên. Pha nước được loại bỏ để thu được dung dịch xylen chứa hợp chất trung gian B32,

(3) Tổng hợp hợp chất I-11

144,2g N-1,4-dimethylpentyl-p-phenylendiamin (0,7mol) được bổ sung vào dung dịch xylen chứa hợp chất trung gian B32 thu được trong bước (2), và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 120°C để phản ứng. Việc phát hiện bằng GC được thực hiện, và khi hàm lượng N-1,4-dimethylpentyl-p-phenylendiamin không còn giảm nữa, nhiệt độ được giảm đi và phản ứng được dừng lại. 112,6g dung dịch natri hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung để trung hòa, pha hữu cơ được rửa bằng nước, và xylen được chưng cất để thu được sản phẩm thô. Sau đó, sản phẩm thô được tái kết tinh bằng ete dầu mỏ và làm khô để thu được 286,7g (hiệu suất 80%) 2-tert-octylamin-4-(4-isopropylaminoanilin)-6-(4-(1,4-dimethylpentyl-amino)anilin)-1,3,5-triazin (hợp chất 1-11).



(I-11)

Tính chất của hợp chất I-11: chất rắn nhớt màu nâu đỏ tía.

^1H -HMR (400MHz, DMSO- D_6 , δ ppm): 8,32 (d,2H), 7,39 (s,4H), 6,49 (d,4H), 6,04 (br,1H), 4,99 (t,3H), 3,21-3,32 (m,2H), 1,36-1,15 (m,15H), 1,08-1,13 (d,6H), 1,02 (s,9H), 0,91 (q, 6H).

Ví dụ 12: 2-tert-octylamin-4,6-bis(4-(1,4-dimethylpentylamino)anilin)-1,3,5-triazin (Hợp chất I-12)

(1) Tổng hợp hợp chất trung gian A3

118,1g clorua xyanuric (0,64mol) được hòa tan trong 360g xylen, 71,2g bột natri cacbonat được bổ sung, 86,5g dung dịch xylen chứa tert-octyl amin (0,67mol tert-octyl amin+80g xylen) được bổ sung nhỏ giọt trong khi khuấy mạnh ở 25°C trong 1,5 giờ, và phản ứng được tiếp tục trong 1,5 giờ sau khi nhỏ giọt. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi clorua xyanuric không thể được phát hiện, phản ứng được dừng lại. Chất rắn được lọc ra, và dung dịch trong suốt và không màu chứa hợp chất trung gian A3 đã thu được.

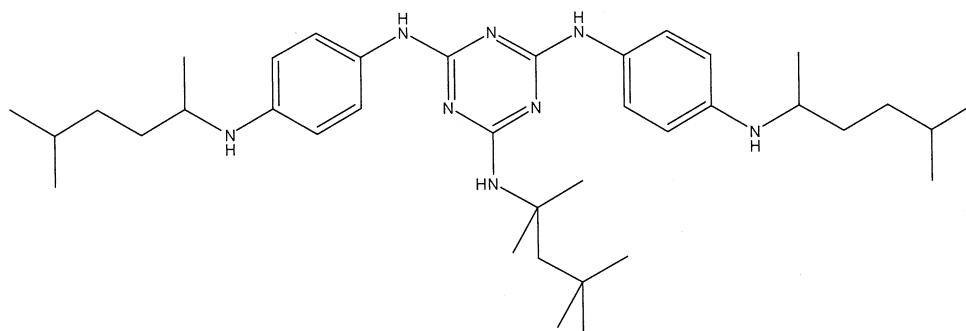
(2) Tổng hợp hợp chất trung gian B33

144,2g N-1,4-dimethylpentyl-p-phenyldiamin (0,7mol) được hòa tan trong 180g xylen, dung dịch này được gia nhiệt đến 90°C , dung dịch xylen chứa hợp chất trung gian A3 thu được trong bước (1) được bổ sung nhỏ giọt cùng với khuấy mạnh, đồng thời 112,6g dung dịch natri hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung nhỏ giọt trong 1~2 giờ, và nhiệt độ được duy trì trong 1 giờ. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi hợp chất trung

gian A3 không thể được phát hiện, phản ứng được dừng lại và để yên. Pha nước được loại bỏ để thu được dung dịch xylen chứa hợp chất trung gian B33.

(3) Tổng hợp hợp chất I-12

152,4g N-1,4-dimethylpentyl-p-phenylendiamin (0,74mol) được bổ sung vào dung dịch xylen chứa hợp chất trung gian B33 thu được trong bước (2), và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 180°C để phản ứng. Việc phát hiện bằng GC được thực hiện, và khi hàm lượng N-1,4-dimethylpentyl-p-phenylendiamin không còn giảm nữa, nhiệt độ được giảm đi và phản ứng được dừng lại. 112,6g dung dịch natri hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung để trung hòa, pha hữu cơ được rửa bằng nước, và xylen được chưng cất để thu được sản phẩm thô. Sau đó, sản phẩm thô được tái kết tinh bằng ete dầu mỏ và làm khô để thu được 295,6g (hiệu suất 75%) 2-tert-octylamin-4,6-bis(4-(1,4-dimethylpentylamino)anilin)-1,3,5-triazin (hợp chất I-12).



(I-12)

Tính chất của hợp chất I-12: chất lỏng nhớt màu nâu đỏ tím sẫm.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- D_6 , δ ppm): 8,30 (d,2H), 7,38 (s,4H), 6,51 (d,4H), 5,94 (br,1H), 4,99 (d, 2H), 3,21-3,32 (m, 2H), 1,91 (s,2H), 1,58-1,44 (m,4H), 1,38 (s,6H), 1,36-1,15 (m,6H), 1,08-1,13 (d,6H), 0,99 (s,9H), 0,91 (q, 12H).

Ví dụ 13: 2-xyclohexylamin-4,6-bis(4-anilinoanilin)-1,3,5-triazin (Hợp chất I-13)

(1) Tổng hợp hợp chất trung gian A4

118,1g clorua xyanuric (0,64mol) được hòa tan trong 360g toluen, 71,2g bột natri cacbonat được bổ sung, 66,4g dung dịch toluen chứa xyclohexylamin (0,67mol xyclohexylamin+80g toluen) được bổ sung nhỏ giọt trong khi khuấy mạnh ở 25°C trong

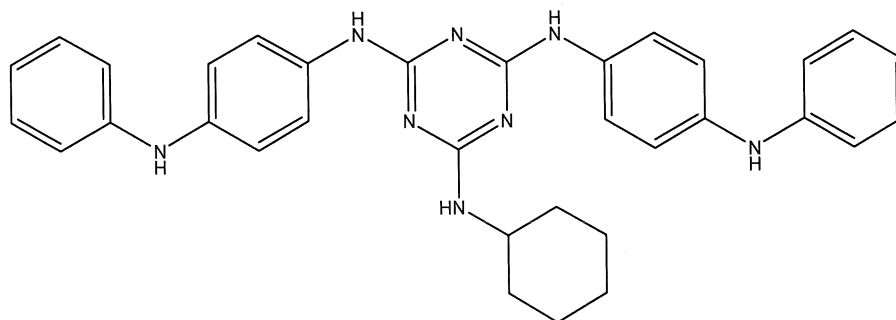
1,5 giờ, và phản ứng được tiếp tục trong 1,5 giờ sau khi nhỏ giọt. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi clorua xyanuric không thể được phát hiện, phản ứng được dừng lại. Chất rắn được lọc ra, và dung dịch trong suốt và không màu chứa hợp chất trung gian A4 đã thu được.

(2) Tổng hợp hợp chất trung gian B43

128,8g N-phenyl-p-phenylendiamin (0,7mol) được hòa tan trong 180g toluen, dung dịch này được gia nhiệt đến 100°C, dung dịch toluen chứa hợp chất trung gian A4 thu được trong bước (1) được bổ sung nhỏ giọt cùng với khuấy mạnh, đồng thời 112,6g dung dịch natri hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung nhỏ giọt trong 1~2 giờ, và nhiệt độ được duy trì trong 1 giờ. Các mẫu được lấy để phát hiện bằng GC, và khi hợp chất trung gian A4 không thể được phát hiện, phản ứng được dừng lại và để yên. Pha nước được loại bỏ để thu được dung dịch toluen chứa hợp chất trung gian B43.

(3) Tổng hợp hợp chất I-13

132,5g N-phenyl-p-phenylendiamin (0,72mol) được bổ sung vào dung dịch toluen chứa hợp chất trung gian B43 thu được trong bước (2), và hỗn hợp này được gia nhiệt đến 140°C để phản ứng. Việc phát hiện bằng GC được thực hiện, và khi hàm lượng N-phenyl-p-phenylendiamin không còn giảm nữa, nhiệt độ được giảm đi và phản ứng được dừng lại. 112,6g dung dịch natri hydroxit (25% trọng lượng) được bổ sung để trung hòa, pha hữu cơ được rửa bằng nước và sau đó toluen được chưng cất để thu được sản phẩm thô. Sau đó, sản phẩm thô được tái kết tinh bằng ete dầu mỏ, và làm khô để thu được 277,5g (hiệu suất 80%) 2-xyclohexylamin-4,6-bis(4-anilinoanilin)-1,3,5-triazin (hợp chất I-13).



(I-13)

Tính chất của hợp chất I-13: chất rắn màu nâu sẫm.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- D_6 , δ ppm): 8,63 (s,2H), 7,82 (s,2H), 7,64 (br, 4H), 7,19 (t,4H), 6,89 (q, 8H), 6,65 (t,2H), 6,21 (s,1H), 3,2-3,4 (m,5H), 2,41 (br,6H).

Ví dụ thử nghiệm

Các chế phẩm cao su của các ví dụ thử nghiệm 1 đến 6 được điều chế theo công thức được thể hiện trong bảng 1 bằng phương pháp cụ thể bao gồm các bước sau đây:

1. Cao su tự nhiên SCR5 và cao su tổng hợp BR được bổ sung vào máy trộn bên trong. Sau khi nhào trộn một lúc, muội than N550, dầu thơm, kẽm oxit, axit stearic và chất chống phân hủy (6PPD, hợp chất I-5, hợp chất I-3, hợp chất I-6, hợp chất I-10 hoặc hợp chất I-12) được bổ sung, và hỗn hợp này được duy trì nhào trộn cho đến khi hỗn hợp này là đồng nhất. Nhiệt độ trong khi nhào trộn được kiểm soát nằm trong khoảng từ 150°C đến 160°C ;

2. Toàn bộ hỗn hợp được làm nguội tới nhiệt độ bằng hoặc thấp hơn 100°C , sau đó hệ liên kết ngang (lưu huỳnh S và chất xúc tiến NS) được bổ sung, sau đó nhào trộn toàn bộ hỗn hợp trong khi kiểm soát nhiệt độ ở mức bằng hoặc thấp hơn 110°C ;

3. Các chế phẩm cao su tạo ra được cán thành dạng tấm (độ dày 2-3mm), và sau đó được lưu hóa. Nhiệt độ lưu hóa là 145°C và thời gian là 30 phút.

Nguồn cung cấp của các vật liệu trong bảng 1 là như sau:

SCR5: Xishuangbanna Sinochem Rubber Co., Ltd., cao su tự nhiên SCR5;

BR: Nanjing Yangzi Petrochemical Rubber Co., Ltd., cao su tổng hợp BR9000;

N550: Cabot Corporation, muội than N550;

Dầu thơm: Shanghai Titan Technology Co., Ltd., chất phản ứng thông thường;

Axit stearic: Shanghai Titan Scientific Co., Ltd., chất phản ứng thông thường, axit stearic (AR);

Kẽm oxit: Shanghai Titan Technology Co., Ltd., chất phản ứng thông thường, kẽm oxit (AR);

NS: Sennics Technology Co., Ltd., chất tăng tốc lưu hóa NS;

S: Sinopharm Chemical Reagent Company, lưu huỳnh thăng hoa (AR);

6PPD: Sennics Technology Co., Ltd., chất chống phân hủy SIRANTOX 6PPD;

Hợp chất I-5: hợp chất được tổng hợp trong ví dụ 5;

Hợp chất I-3: hợp chất được tổng hợp trong ví dụ 3;

Hợp chất I-6: hợp chất được tổng hợp trong ví dụ 6;

Hợp chất I-10: hợp chất được tổng hợp trong ví dụ 10;

Hợp chất I-12: hợp chất được tổng hợp trong ví dụ 12.

Bảng 1: Công thức của các chế phẩm cao su (đơn vị: phần khối lượng)

Công thức	Ví dụ thử nghiệm 1	Ví dụ thử nghiệm 2	Ví dụ thử nghiệm 3	Ví dụ thử nghiệm 4	Ví dụ thử nghiệm 5	Ví dụ thử nghiệm 6
SCR5	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
BR	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
N550	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Dầu thom	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Kẽm oxit	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Axit stearic	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
6PPD	2,5					
Hợp chất I-5		2,5				
Hợp chất I-3			2,5			
Hợp chất I-6				2,5		
Hợp chất I-10					2,5	
Hợp chất I-12						2,5
NS	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
S	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Tổng cộng	166,8	166,8	166,8	166,8	166,8	166,8

Độ bền ozon và khả năng chống biến màu của các tấm cao su được lưu hóa của ví dụ thử nghiệm 1 đến 6 được đánh giá theo các phương pháp sau đây, và các kết quả được thể hiện trong bảng 3.

(1) Phương pháp đánh giá tính năng độ bền ozon

Trong các điều kiện nhiệt độ 40°C, nồng độ ozon 50 ppm, và độ giãn dài 20%, các tấm thử nghiệm của các chế phẩm cao su khác nhau được thử nghiệm về sự hư hỏng do ozon. Sau 39 giờ, trạng thái hư hỏng của tấm thử nghiệm được kiểm tra. Loại độ bền ozon là dựa trên mật độ các vết nứt tạo ra và được đánh giá bằng:

0: không có vết nứt nào

1: có vài vết nứt (mật độ vết nứt <10 vết nứt cho 1cm)

2: nhiều vết nứt (10 vết nứt cho $1\text{cm} \leq$ mật độ vết nứt <40 vết nứt cho 1cm)

3: nhiều vết nứt (mật độ vết nứt ≥ 40 vết nứt cho 1cm)

(2) Phương pháp đánh giá khả năng chống biến màu

Tấm cao su được lưu hóa được đóng vào túi khóa kéo, tấm cao su được ép lên túi này, và sự thay đổi màu sắc của túi được quan sát sau hai tuần tiếp xúc với ngoài trời. Các tiêu chí đánh giá về loại khả năng chống biến màu được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2: mô tả loại biến màu

Loại	Mô tả
0	Không có sự thay đổi màu nào
1	Sự biến màu không đáng kể của vùng nhỏ, mà chỉ có thể được phát hiện bằng cách so sánh cẩn thận
2	Sự biến màu không đáng kể của vùng lớn hoặc toàn bộ vùng, mà có thể dễ dàng được phát hiện sau khi so sánh
3	Sự biến màu nghiêm trọng của vùng nhỏ, mà có thể được phát hiện trực tiếp
4	Sự biến màu nghiêm trọng của vùng lớn hoặc toàn bộ vùng, mà có thể được phát hiện trực tiếp

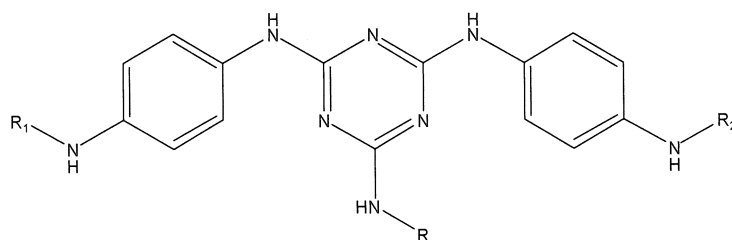
Bảng 3: Các kết quả thử nghiệm độ bền ozon của cao su và khả năng chống biến màu

	Ví dụ thử nghiệm 1	Ví dụ thử nghiệm 2	Ví dụ thử nghiệm 3	Ví dụ thử nghiệm 4	Ví dụ thử nghiệm 5	Ví dụ thử nghiệm 6
Chất chống phân hủy	6PPD	Hợp chất I-5	Hợp chất I-3	Hợp chất I-6	Hợp chất I-10	Hợp chất I-12
Độ bền ozon	2	1	2	2	2	2
Khả năng chống biến màu	4	1	1	2	2	1

Có thể thấy từ bảng 1 và bảng 2 là so với chế phẩm cao su chứa chất chống phân hủy thông thường, các chế phẩm cao su bao gồm các hợp chất theo sáng chế có độ bền ozon bằng hoặc tốt hơn, và sự biến màu của các chế phẩm cao su bao gồm các hợp chất theo sáng chế được ngăn chặn rõ rệt.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp chất được thể hiện bằng công thức chung (I) sau đây:



(I)

trong đó:

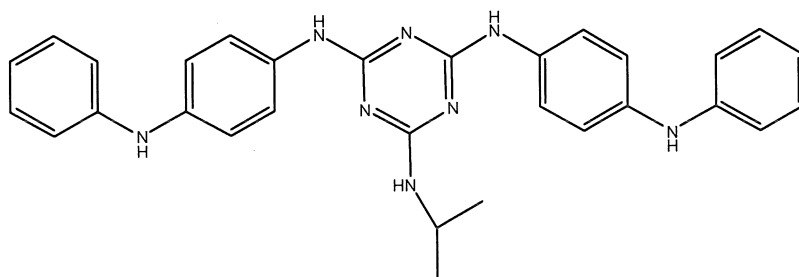
R là C3~C16 alkyl, C3~C16 alkyl được thế bằng C3~C10 xycloalkyl, C3~C10 xycloalkyl hoặc C3~C10 xycloalkyl được thế bằng C3~C16 alkyl;

R₁ và R₂ là giống nhau hoặc khác nhau, mỗi nhóm độc lập được chọn từ C3~C10 alkyl, C3~C10 alkyl được thế bằng C3~C10 xycloalkyl hoặc C6~C14 aryl, C3~C10 xycloalkyl, C3~C10 xycloalkyl được thế bằng C3~C10 alkyl, C6~C14 aryl và C6~C14 aryl được thế bằng C3~C10 alkyl.

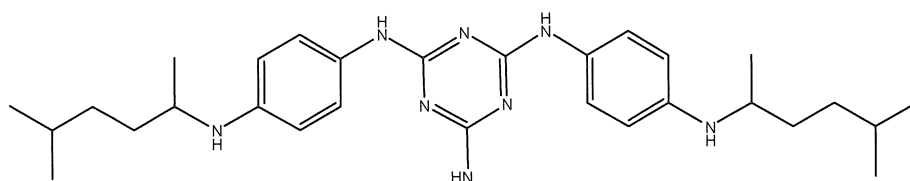
2. Hợp chất theo điểm 1, trong đó R là C3~C10 alkyl hoặc C3~C10 xycloalkyl, tốt hơn là C3~C10 alkyl mạch nhánh hoặc C3~C10 xycloalkyl, tốt hơn nữa là isopropyl, tert-butyl, tert-octyl hoặc xyclohexyl.

3. Hợp chất theo điểm 1, trong đó R₁ và R₂ là giống nhau hoặc khác nhau, mỗi nhóm độc lập là C3~C10 alkyl hoặc phenyl, tốt hơn là mỗi nhóm độc lập là C3~C10 alkyl mạch nhánh hoặc phenyl, tốt hơn nữa là mỗi nhóm độc lập là isopropyl, 1,4-dimethylpentyl hoặc phenyl.

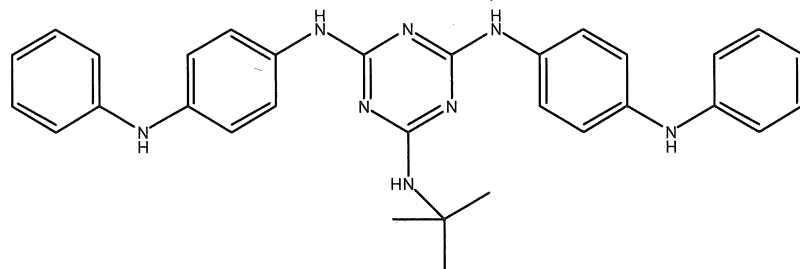
4. Hợp chất theo điểm 1, trong đó hợp chất này được chọn từ nhóm bao gồm:



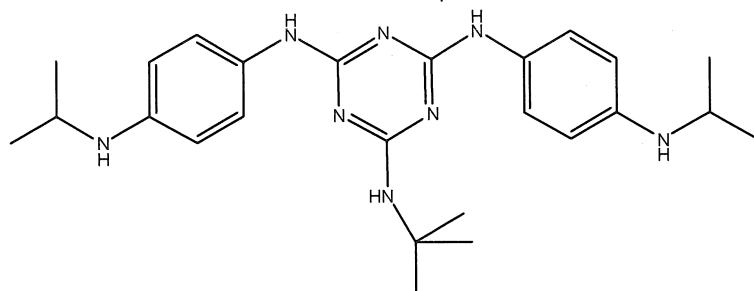
(I-1),



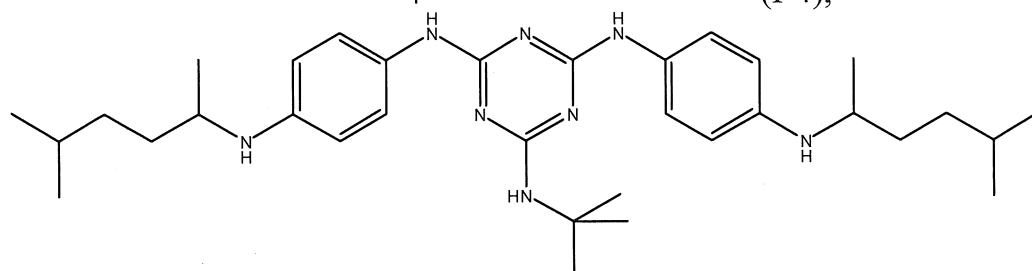
(I-2),



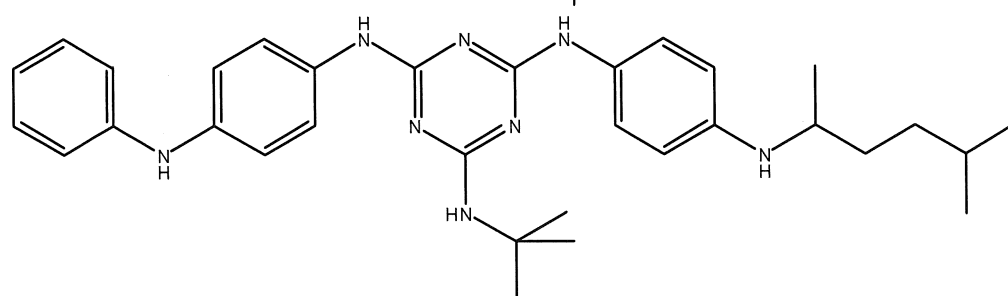
(I-3),



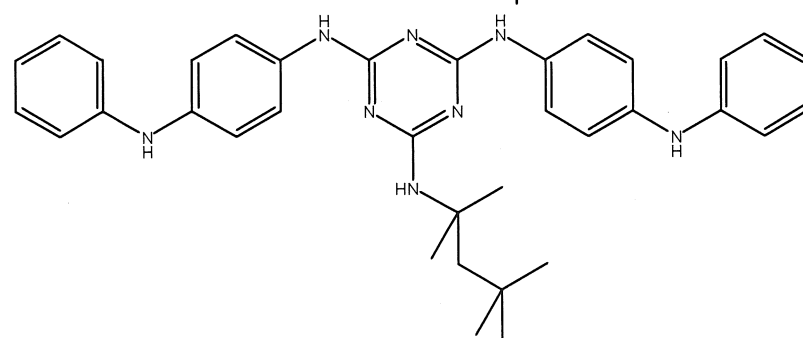
(I-4),



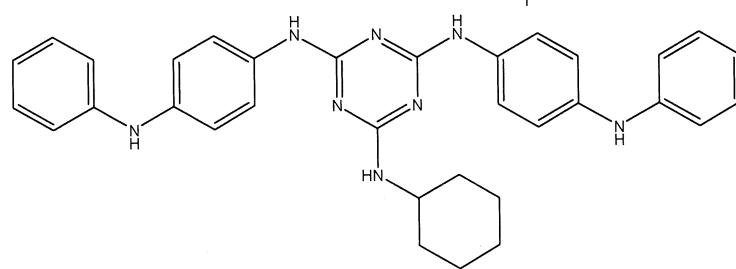
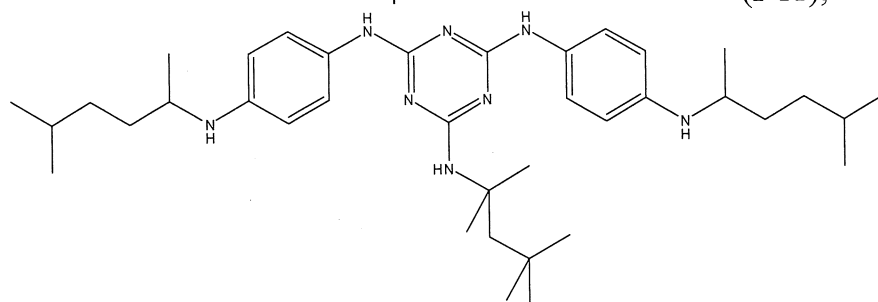
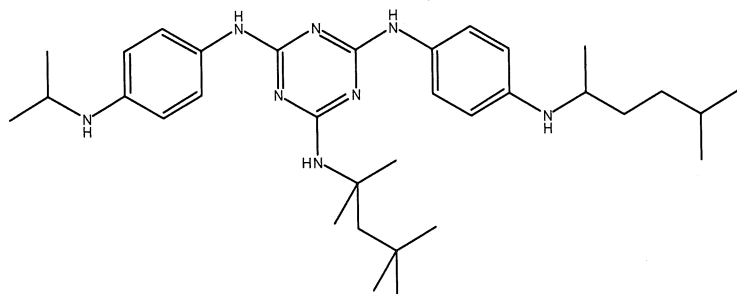
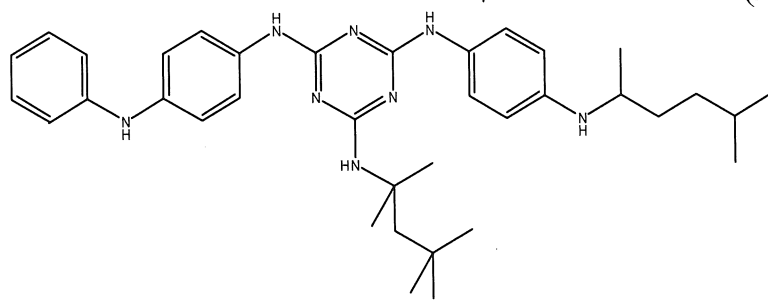
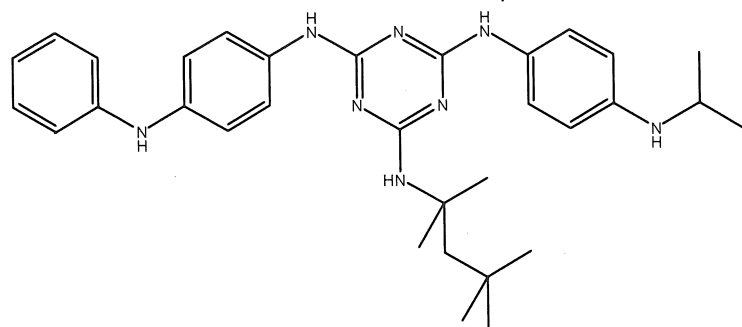
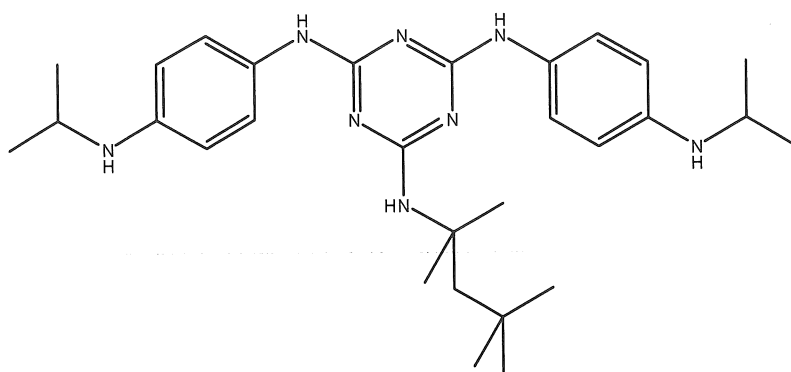
(I-5),



(I-6),

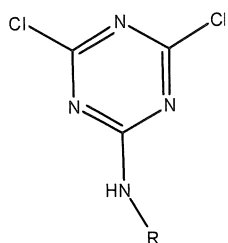


(I-7),



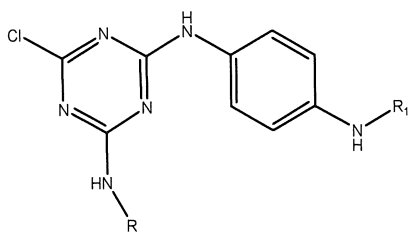
5. Phương pháp điều chế hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, bao gồm các bước:

(1) cho clorua xyanuric và NH_2R phản ứng để điều chế hợp chất trung gian A được thể hiện trong công thức sau đây:



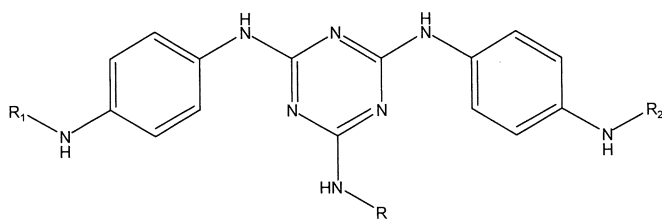
(A) ;

(2) cho hợp chất trung gian A và N- R_1 -p-phenylendiamin phản ứng để điều chế hợp chất trung gian B được thể hiện trong công thức sau đây:



(B) ;

(3) cho hợp chất trung gian B và N- R_2 -p-phenylendiamin phản ứng để điều chế hợp chất có công thức (I):



(I) ;

trong đó R, R_1 và R_2 trong hợp chất trung gian A, hợp chất trung gian B và hợp chất có công thức (I) là như được xác định theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4.

6. Phương pháp theo điểm 5, trong đó phương pháp này có một hoặc nhiều trong số các đặc điểm sau đây:

(A) trong phản ứng của bước (1), bột kiềm rắn được bổ sung và nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 0 đến 35°C;

(B) trong phản ứng của bước (2), chất lỏng kiềm được bổ sung và nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C; và

(C) nhiệt độ phản ứng của bước (3) nằm trong khoảng từ 80 đến 180°C.

7. Phương pháp theo điểm 5, trong đó R_1 và R_2 là giống nhau, và bước (2) và bước (3) được kết hợp thành bước (2'): cho hợp chất trung gian A và N- R_1 -p-phenylendiamin phản ứng để điều chế hợp chất có công thức (I);

tốt hơn là, trong phản ứng của bước (1), bột kiềm rắn được bổ sung và nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 0 đến 35°C;

tốt hơn là, trong phản ứng của bước (2'), chất lỏng kiềm được bổ sung, và phản ứng trước hết được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C, và sau đó được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 180°C.

8. Chế phẩm cao su bao gồm hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4.