

说明书

具有抗老化和耐变色功效的化合物及其制备方法

5 技术领域

本发明属于橡胶助剂领域，具体涉及具有抗老化和耐变色功效的化合物及其制备方法。

背景技术

10 目前，橡胶制品尤其是轮胎制品，通常使用对苯二胺类化合物作为抗老化剂。其中，二烷基对苯二胺、烷基芳基对苯二胺和二芳基对苯二胺等衍生物使用较为广泛，包括 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺(简称 6PPD 或 4020)、N-异丙基-N'-苯基对苯二胺（简称 IPPD）、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)对苯二胺（简称 77PD）、二苯基对苯二胺类混合物（简称防老剂 3100 或 DTPD）等。

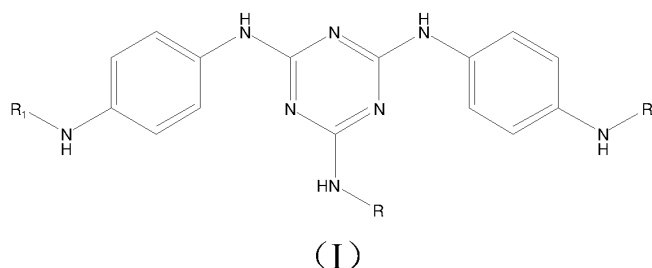
15 现有防老剂产品虽在轮胎等领域的抗老化方面具有比较显著的效果，但橡胶制品或轮胎中的防老剂会因其自身在使用过程中变色而很快迁移至橡胶制品或轮胎表面，进而导致橡胶制品或轮胎表面污染变色、受损等；同时，由于防老剂迁移至轮胎等橡胶制品的表面速度过快，进而导致制品中的防老剂含量迅速减少，故其持久防护性能就会相对比较差。

20 近年来，随着绿色可持续发展要求的提升，用户对轮胎的抗老化持久性和表面变色等问题的关注度也越来越高。因此，开发出比现有防老剂产品具有更加长效的抗老化性能且耐变色的防老剂，具有更加迫切的需要。

发明内容

25 基于现有技术存在的上述问题，本发明提供一系列具有抗老化和耐变色功效的化合物及其制备方法。本发明的化合物具有更加长效的抗老化性能，且具有耐变色性能，可作为防老剂用于橡胶制品、尤其橡胶轮胎中，可以防止橡胶制品或橡胶轮胎在使用过程中由于光、热、氧、疲劳等引起的老化劣化。

具体而言，本发明提供下式 (I) 所示的化合物：



其中，

- 5 R 为 C3~C16 烷基、C3~C10 环烷基取代的 C3~C16 烷基、C3~C10 环烷基、或 C3~C16 烷基取代的 C3~C10 环烷基；

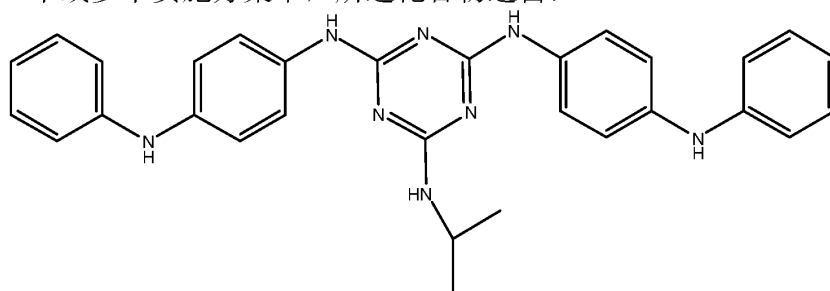
R₁ 和 R₂ 相同或不同，各自独立选自 C3~C10 烷基、C3~C10 环烷基或 C6~C14 芳基取代的 C3~C10 烷基、C3~C10 环烷基、C3~C10 烷基取代的 C3~C10 环烷基、C6~C14 芳基、和 C3~C10 烷基取代的 C6~C14 芳基。

- 10 在一个或多个实施方案中，R 为 C3~C10 烷基或 C3~C10 环烷基，优选为 C3~C10 支链烷基或 C3~C10 环烷基，更优选为异丙基、叔丁基、叔辛基或环己基。

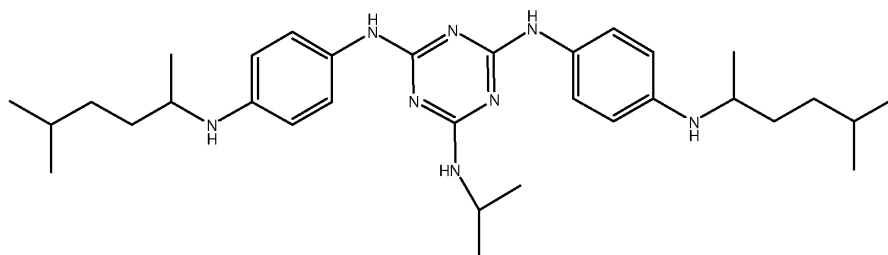
在一个或多个实施方案中，R₁ 和 R₂ 相同或不同，各自独立为 C3~C10 烷基或苯基，优选各自独立为 C3~C10 支链烷基或苯基，更优选各自独立为异丙

- 15 基、1,4-二甲基戊基或苯基。

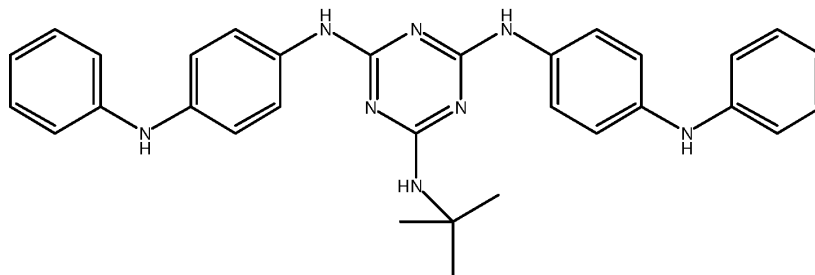
在一个或多个实施方案中，所述化合物选自：



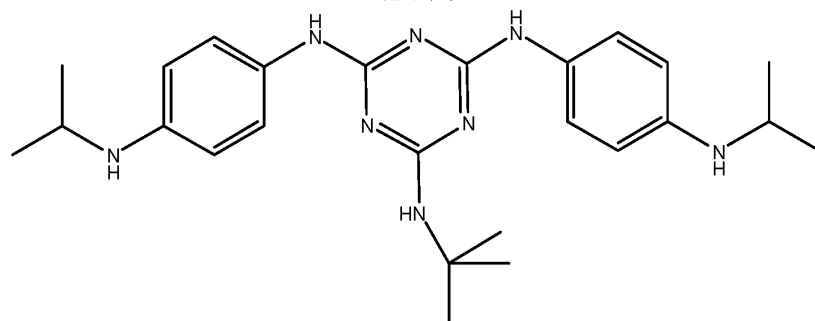
(I-1)、



(I-2)、

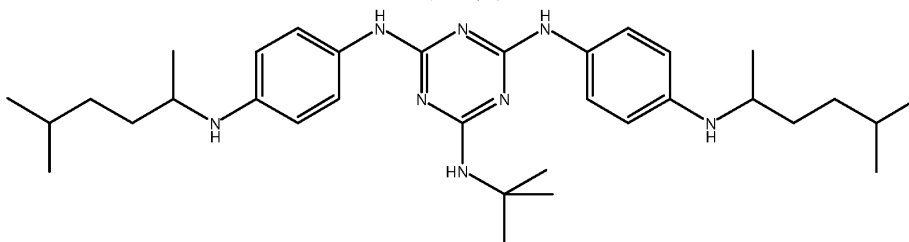


(I-3)、

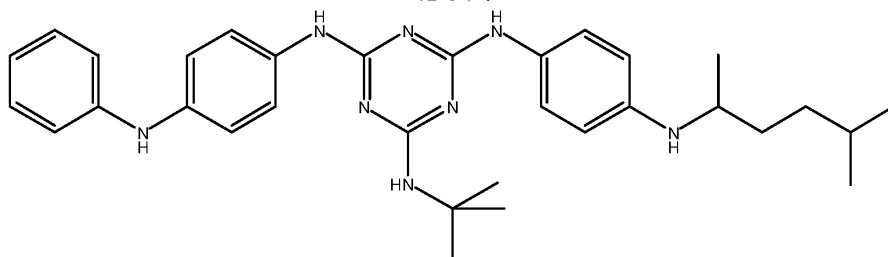


5

(I-4)、

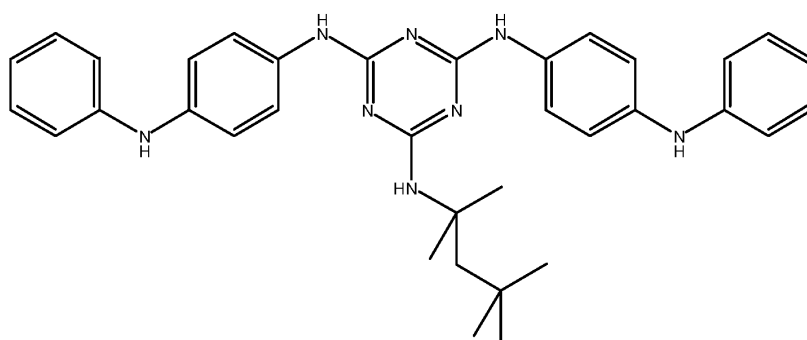


(I-5)、

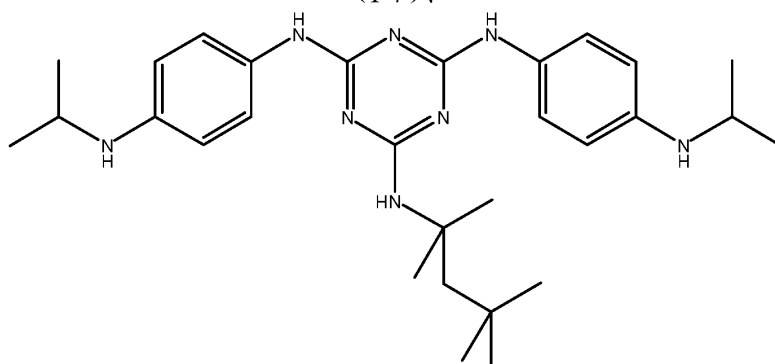


10

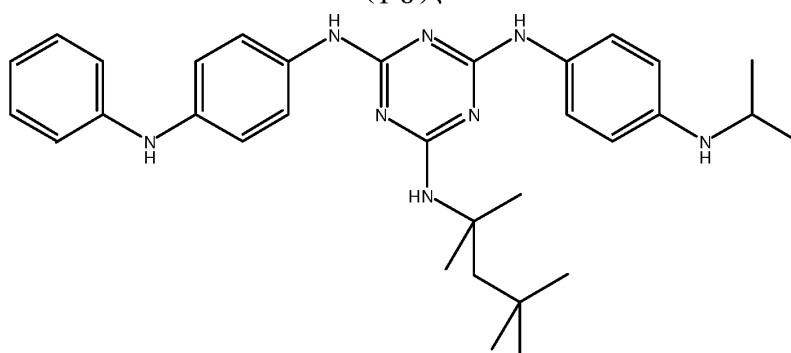
(I-6)、



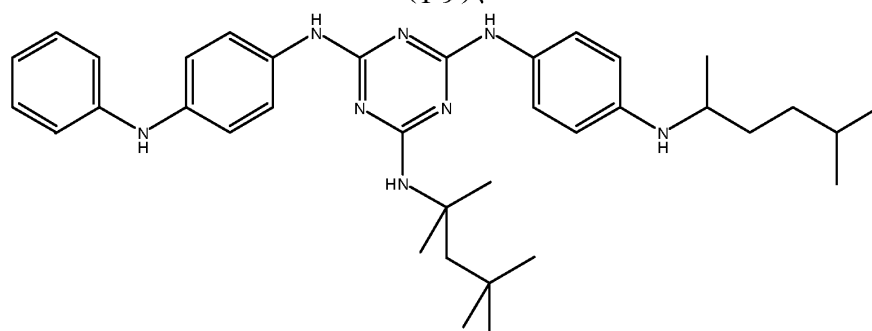
(I-7)、



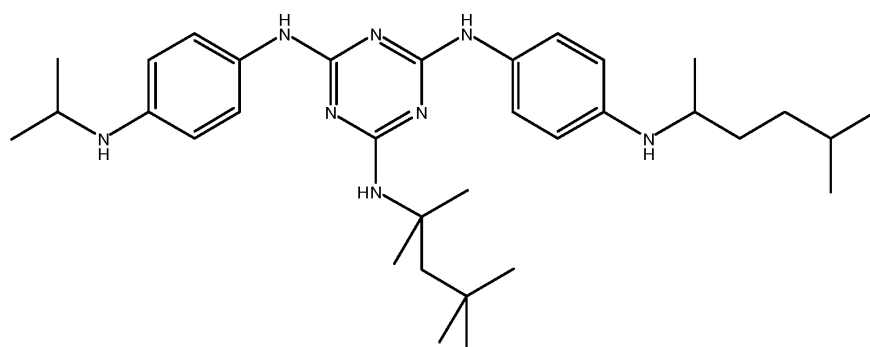
(I-8)、



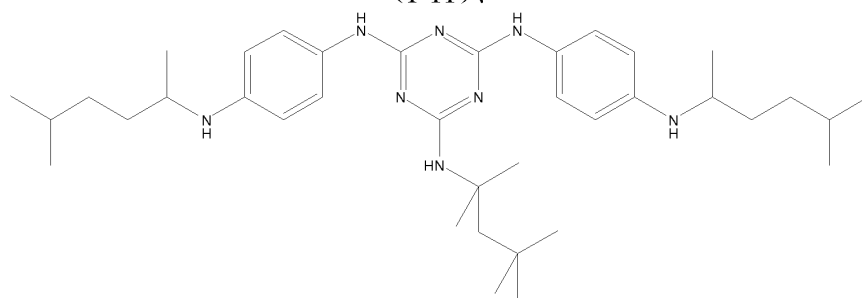
(I-9)、



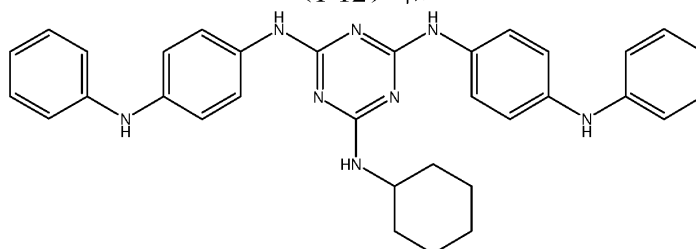
(I-10)、



(I-11)、



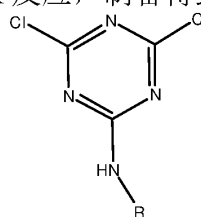
(I-12) 和



(I-13)。

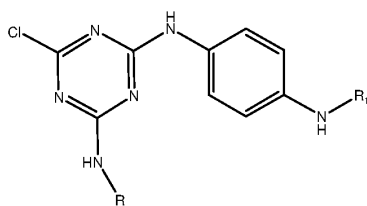
本发明还提供一种制备本发明任一实施方案所述的化合物的方法，包括：

(1) 使三聚氯氰与 NH_2R 反应，制备得到下式所示的中间体 A：



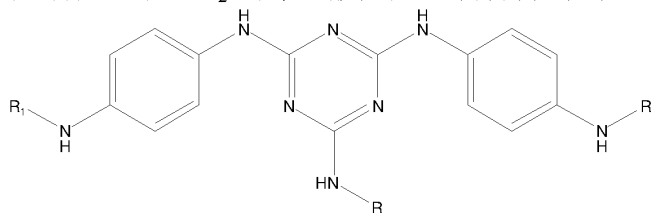
(A) ;

(2) 使中间体 A 与 N-R_1 -对苯二胺反应，制备得到下式所示的中间体 B：



(B) ;

(3) 使中间体 B 与 N-R₂-对苯二胺反应, 制备得到式 (I) 化合物:



(I) ;

其中, 式 A、式 B 和式 (I) 化合物中的 R、R₁ 和 R₂ 如本发明任一实施方案所定义。

在一个或多个实施方案中, 步骤 (1) 的反应中添加碱性固体粉末, 反应温度为 0~35℃。

在一个或多个实施方案中, 步骤 (2) 的反应中添加碱液, 反应温度为 50~100℃。

10 在一个或多个实施方案中, 步骤 (3) 的反应温度为 80~180℃。

在一个或多个实施方案中, R₁ 和 R₂ 相同, 所述步骤 (2) 和步骤 (3) 合并为步骤 (2'): 使中间体 A 和 N-R₁-对苯二胺反应, 制备得到式 (I) 化合物。

在一个或多个实施方案中, 步骤 (2') 的反应中添加碱液, 反应先在 50~100℃ 下进行, 然后在 80~180℃ 下进行。

15 本发明还提供一种橡胶组合物, 所述橡胶组合物含有本发明任一实施方案所述的化合物。

本发明还提供一种橡胶制品, 所述橡胶制品采用本发明任一实施方案所述的橡胶组合物作为橡胶组分制备得到; 优选地, 所述橡胶制品为轮胎。

20 本发明还提供本发明任一实施方案所述的化合物在提高橡胶或橡胶制品的抗老化性能和/或耐变色性能中的用途; 优选地, 所述橡胶制品为轮胎。

具体实施方式

为使本领域技术人员可了解本发明的特点及效果，以下仅就说明书及权利要求书中提及的术语及用语进行一般性的说明及定义。除非另有指明，否则文中使用的5 所有技术及科学上的字词，均为本领域技术人员对于本发明所了解的通常意义，当有冲突情形时，应以本说明书的定义为准。

本文描述和公开的理论或机制，无论是对或错，均不应以任何方式限制本发明的范围，即本发明内容可以在不为任何特定的理论或机制所限制的情况下实施。

10 在本文中，所有以数值范围或百分比范围形式界定的特征如数值、数量、含量与浓度仅是为了简洁及方便。据此，数值范围或百分比范围的描述应视为已涵盖且具体公开所有可能的次级范围及范围内的个别数值（包括整数与分数）。

本文中，为使描述简洁，未对各个实施方案或实施例中的各个技术特征的所有可能的组合都进行描述。因此，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，15 各个实施方案或实施例中的各个技术特征可以进行任意的组合，所有可能的组合都应当认为是本说明书记载的范围。

本文中，烷基是指直链或支链单价饱和烃基，通常含有 1~16 个碳原子（C1~C16 烷基），优选含有 3~16 个碳原子（C3~C16 烷基）。烷基的例子包括20 但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、1,4-二甲基戊基和叔辛基。本文中，烷基可任选地被芳基或环烷基取代，通常取代基的数量为 1 个。取代的烷基的例子包括但不限于环己基甲基、苯甲基和苯乙基。

本文中，亚烷基是指直链或支链二价饱和烃基，通常含有 1~16 个碳原子（C1~C16 亚烷基），优选含有 3~16 个碳原子（C3~C16 亚烷基）。亚烷基的例子25 包括但不限于亚甲基、亚乙基和 1,3-亚丙基。

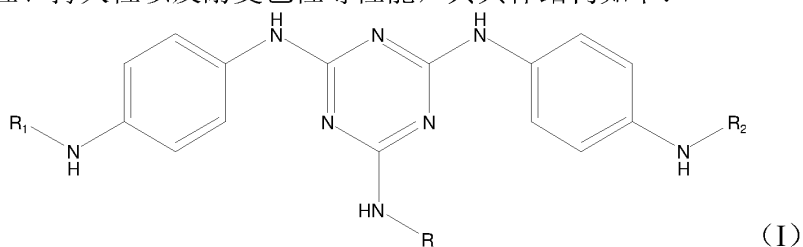
本文中，环烷基是指含有 3~10 个碳原子，优选含有 3~8 个碳原子的单价饱和烃环。环烷基的例子包括但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环

庚基、环辛基和金刚烷基。本文中，环烷基可任选地被烷基取代。取代基的数量可以是 1 或 2 个。取代的环烷基的例子包括但不限于甲基环己基。

本文中，亚环烷基是指含有 3~10 个碳原子，优选含有 3~8 个碳原子的二价饱和烃环。亚环烷基的例子包括但不限于 1,2-环戊二基和 1,2-环己二基。

- 5 本文中，芳基指芳烃分子的芳核碳上去掉一个氢原子后剩下的一价基团。芳基的环碳原子数通常为 6~14 个。示例性的芳基包括苯基和萘基。芳基可任选地被烷基、环烷基和/或芳基取代。取代基的数量通常为 1 或 2 个。示例性的取代的芳基的例子包括但不限于 2-甲基苯基、4-环己基苯基、4-(2-甲基环己基)苯基和 4-联苯基。

- 10 本发明发现具有如式 (I) 所示结构的化合物可以提供比常规防老剂更好的耐候性、持久性以及耐变色性等性能，其具体结构如下：



其中，R 为 C3~C16 烷基、C3~C10 环烷基取代的 C3~C16 烷基、C3~C10 环烷基、或 C3~C16 烷基取代的 C3~C10 环烷基；

- 15 R₁ 和 R₂ 相同或不同，各自独立选自 C3~C10 烷基、C3~C10 环烷基或 C6~C14 芳基取代的 C3~C10 烷基、C3~C10 环烷基、C3~C10 烷基取代的 C3~C10 环烷基、C6~C14 芳基、和 C3~C10 烷基取代的 C6~C14 芳基。

优选的 R 为 C3~C10 烷基或 C3~C10 环烷基。在某些实施方案中，R 为 C3~C10 烷基，优选为 C3~C10 支链烷基或 C3~C10 环烷基，例如异丙基、叔

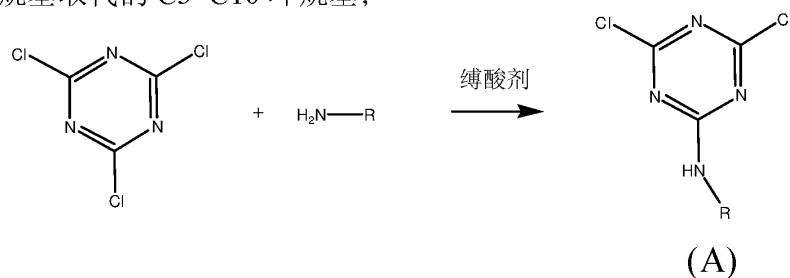
- 20 丁基、叔辛基或环己基。

优选的 R₁ 和 R₂ 各自独立为 C3~C10 烷基或苯基。在优选的实施方案中，R₁ 和 R₂ 各自独立为 C3~C10 支链烷基或苯基。在某些实施方案中，R₁ 和 R₂ 各自独立为异丙基、1,4-二甲基戊基或苯基。

- 25 在某些实施方案中，R 为叔丁基或叔辛基，R₁ 和 R₂ 各自独立为 1,4-二甲基戊基或苯基。

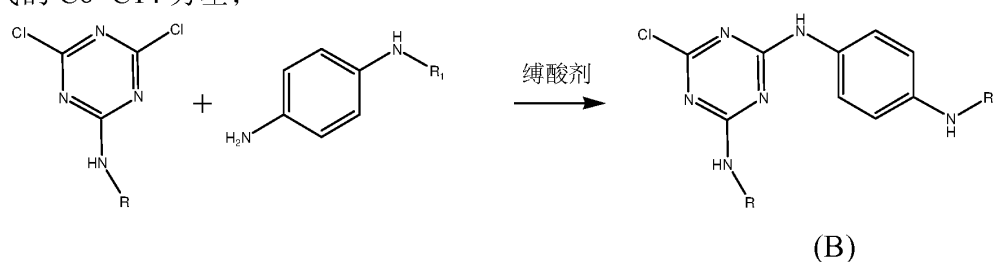
本发明的式 (I) 所示结构的化合物可分三步来制备:

第一步, 以三聚氯氰 (TCT) 和 NH_2R 为反应原料来制备中间体 A, 其中, R 为 C3~C16 烷基、C3~C10 环烷基取代的 C3~C16 烷基、C3~C10 环烷基或 C3~C16 烷基取代的 C3~C10 环烷基;



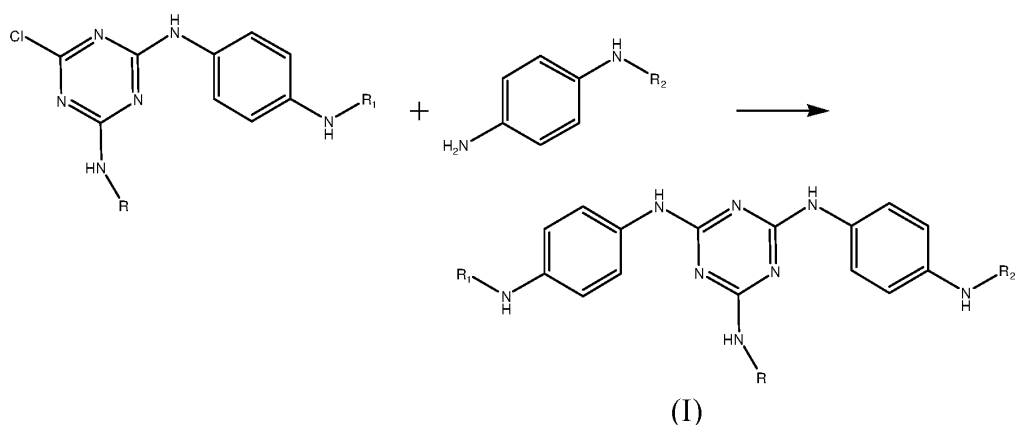
5

第二步, 中间体 A 再和 N- R_1 -对苯二胺反应, 制备中间体 B, 其中, R_1 为 C3~C10 烷基、C3~C10 环烷基或 C6~C14 芳基取代的 C3~C10 烷基、C3~C10 环烷基、C3~C10 烷基取代的 C3~C10 环烷基、C6~C14 芳基或 C3~C10 烷基取代的 C6~C14 芳基;



10

第三步, 中间体 B 再和 N- R_2 -对苯二胺反应, 制备目标产物式 (I) 化合物, 其中, R_2 为 C3~C10 烷基、C3~C10 环烷基或 C6~C14 芳基取代的 C3~C10 烷基、C3~C10 环烷基、C3~C10 烷基取代的 C3~C10 环烷基、C6~C14 芳基或 C3~C10 烷基取代的 C6~C14 芳基;



其中，中间体 A、中间体 B 和式 (I) 化合物中优选的 R、R₁ 和 R₂ 可以如本文任一实施方案所述。

第一步中，为了提高三聚氯氰的转化率，可使用过量的 NH₂R。相对于三聚氯氰来说，NH₂R 一般可过量 10% 以下。在某些实施方案中，NH₂R 过量 8% 以下或 5% 以下。本文中，如无特别说明，某一物质过量是指该物质的添加量大于三聚氯氰的添加量。本文以物质的量计过量的百分比值，例如当使用 1mol 三聚氯氰时，NH₂R 过量 10% 以下是指可使用 1mol~1.1mol 的 NH₂R。

第一步反应通常以碱性固体粉末为缚酸剂，用来中和反应过程中产生的 HCl。适用于本发明的碱性固体粉末不受特别限制，例如可以是碳酸钠、碳酸镁、碳酸钙、氧化钙、氧化镁、氢氧化镁等中的一种或多种。通常，为了更好地中和 HCl，第一步反应中可添加过量的碱性固体粉末。相对于三聚氯氰而言，碱性固体粉末的过量值不受特别限制，例如可过量 80% 以下。

第一步反应温度通常控制在 0~35℃。第一步反应通常在非极性溶剂中进行，例如可以在甲苯、二甲苯、三甲苯、氯苯、甲基环己烷、二氯苯、三氯苯、二甲基环己烷、三甲基环己烷等非极性溶剂中进行。第一步反应的时间可通过检测反应进程来确定。本文中，检测反应进程的方法可以是本领域已知的，例如利用气相色谱 (GC) 或高效液相色谱 (HPLC) 检测三聚氯氰是否完全反应掉。反应后过滤出固体，得到中间体 A 的溶液。

第二步中，为了提高中间体 A 的转化率，可使用过量的 N-R₁-对苯二胺。相对于三聚氯氰而言，N-R₁-对苯二胺一般可过量 20% 以下。在某些实施方案中，N-R₁-对苯二胺过量 10% 以下。

第二步反应通常以碱液为缚酸剂。第二步中通常添加过量的碱液，例如碱液中的碱相对于三聚氰胺而言可过量 20%以下或 10%以下。适用于本发明的碱液不受特别限制，例如可以是氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、三乙胺、三异丙胺、N-异丙基二乙胺、N,N-二异丙基乙胺等中的一种或多种。本发明中，碱液
5 为无机碱的水溶液（如氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液）时，其浓度不受特别限制，通常为 10wt%~50wt%，例如可以是 25wt%。

第二步反应温度通常控制在 50~100℃。第二步反应通常在非极性溶剂中进行，例如可以在甲苯、二甲苯、三甲苯、氯苯、甲基环己烷、二氯苯、三氯苯、二甲基环己烷、三甲基环己烷等非极性溶剂中进行。第二步反应的时间可通过
10 检测反应进程来确定，例如利用 GC 或 HPLC 检测 N-R₁-对苯二胺的含量是否继续降低。反应后，经过纯化（例如静置、分去水相，或水洗），得到中间体 B 的溶液。

第三步中，为了提高中间体 B 的转化率，可使用过量的 N-R₂-对苯二胺。相对于三聚氯氰而言，N-R₂-对苯二胺一般可过量 20%以下。在某些实施方案
15 中，N-R₂-对苯二胺过量 10%以下。

第三步反应温度通常控制在 80~180℃。第三步反应通常在非极性溶剂中进行，例如可以在甲苯、二甲苯、三甲苯、氯苯、甲基环己烷、二氯苯、三氯苯、二甲基环己烷、三甲基环己烷等非极性溶剂中进行。第三步反应的时间可通过
20 检测反应进程来确定，例如利用 GC 或 HPLC 检测 N-R₂-对苯二胺的含量是否继续降低。反应结束后加入碱液（如氢氧化钠、氢氧化钾溶液等）进行中和除去 HCl。中和后，经过纯化（例如分去水相，有机相水洗，有机物蒸馏溶剂得到粗品，粗品重结晶提纯，干燥），得到式 (I) 化合物。

当式 (I) 所示结构的化合物的 R₁ 和 R₂ 相同时，上述制备方法中的第二步和第三步可合并为一步进行，即，使中间体 A 和 N-R₁-对苯二胺反应，制备得
25 到式 (I) 化合物。

在第二步和第三步合并为一步进行（下称合并反应）的实施方案中，合并反应中 N-R₁-对苯二胺的添加量通常为上述第二步反应中 N-R₁-对苯二胺的添加量和第三步反应中 N-R₂-对苯二胺的添加量之和。合并反应通常采用分段控

- 温的形式进行，即先在 50~100℃下反应，后在 80~180℃下反应。可通过检测反应进程来确定切换反应温度的时机，例如当利用 GC 或 HPLC 检测到 N-R₁-对苯二胺的含量降低到添加量的一半时，将温度由 50~100℃切换到 80~180℃。合并反应通常在非极性溶剂中进行，例如可以在甲苯、二甲苯、三甲苯、氯苯、
- 5 甲基环己烷、二氯苯、三氯苯、二甲基环己烷、三甲基环己烷等非极性溶剂中进行。合并反应的总时间可通过检测反应进程来确定，例如利用 GC 或 HPLC 检测 N-R₁-对苯二胺的含量是否继续降低。合并反应通常以碱液（如氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、三乙胺、三异丙胺、N-异丙基二乙胺、N,N-二异丙基乙胺等中的一种或多种）为缚酸剂。反应结束后，可加入碱液进行中和除去 HCl，
- 10 经过纯化（例如分去水相，有机相水洗，有机物蒸馏溶剂得到粗品，粗品重结晶提纯，干燥），得到式（I）化合物。

本发明的化合物可为橡胶组合物提供更好的耐老化性能和耐变色性能。因此，本发明也提供一种橡胶组合物，该橡胶组合物含有本文所述式 I 化合物中的一种或多种。通常，橡胶组合物还含有二烯弹性体、增强填料和交联剂。

- 15 二烯弹性体是指单体包含二烯烃（如丁二烯、异戊二烯）的弹性体。适用于本发明的二烯弹性体可以是本领域已知的各种二烯弹性体，包括但不限于天然橡胶（NR）、顺丁橡胶（BR）、异戊橡胶、丁苯橡胶（SBR）、氯丁橡胶（CR）、丁腈橡胶（NBR）、异戊二烯/丁二烯共聚物、异戊二烯/苯乙烯共聚物、异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物等。在某些实施方案中，本发明的橡胶组合物中，二
- 20 烯弹性体由天然橡胶（如 SCR5）和顺丁橡胶（如 BR9000）组成；天然橡胶和顺丁橡胶的质量比可以为 1：9 到 9：1，例如为 2：8 到 8：2、3：7 到 7：3、4：6 到 6：4、或 1：1。

通常，以 100 质量份二烯弹性体为基准，橡胶组合物中式 I 化合物的用量为 0.1-5 质量份，例如 1~5 质量份、1.5~3.5 质量份、2~3 重量份。

- 25 橡胶组合物中还可含有其它常用的成分，包括但不限于增强填料、助剂、交联剂和促进剂等。本发明中，增强填料、助剂、交联剂和促进剂的用量可以是本领域的常规用量。

增强填料可以是炭黑、氧化钛、氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、氢氧化铝、氢氧化镁、粘土或滑石等。通常，每 100 质量份的二烯弹性体使用 40-60 质量份的增强填料。

5 助剂可以是，例如为了改善加工性而使用的软化剂。软化剂可以为石油类软化剂如芳烃油、加工油、润滑油、石蜡、液体石蜡、石油沥青和凡士林等，也可以为脂肪油类软化剂如蓖麻油、亚麻籽油、菜籽油、椰子油、蜡（如蜂蜡、巴西棕榈蜡和羊毛脂）、妥尔油、亚油酸、棕榈酸、硬脂酸和月桂酸等。助剂还可以是活性剂，例如氧化锌，可以起到加快硫化速度、提高橡胶导热性、耐磨性、耐撕裂性等作用。通常，每 100 质量份的二烯弹性体使用 5-20 质量份的助剂，例如使用 2-8 质量份的芳烃油、2-8 质量份的氧化锌和 1-4 质量份的硬脂酸。

交联剂可以是硫磺。通常，每 100 质量份的二烯弹性体使用 1-3 质量份的交联剂。

15 促进剂通常为硫化促进剂，可以为磺胺类、噻唑类、秋兰姆类、硫脲类、胍类、二硫代氨基甲酸盐类、醛胺类、醛氨类、咪唑啉类和黄原酸类硫化促进剂的至少一种。例如，促进剂可以是促进剂 NS（N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺）。通常，每 100 质量份的二烯弹性体使用 0.5-1.5 质量份的促进剂。

20 另外，在需要时，橡胶组合物中还可使用增塑剂，例如 DMP（邻苯二甲酸二甲酯）、DEP（邻苯二甲酸二乙酯）、DBP（邻苯二甲酸二丁酯）、DHP（邻苯二甲酸二庚酯）、DOP（邻苯二甲酸二辛酯）、DINP（邻苯二甲酸二异壬酯）、DIDP（邻苯二甲酸二异癸酯）、BBP（邻苯二甲酸丁基苄基酯）、DWP（邻苯二甲酸二月桂酯）和 DCHP（邻苯二甲酸二环己酯）等。增塑剂的用量为本领域的常规用量。

25 可采用常规的方法制备本发明的橡胶制品。例如，采用两段混炼方式进行制备，一段密炼机混炼，混合二烯弹性体、增强填料、助剂和防老剂，排胶温度 110℃ 以上，二段开炼机混炼，混炼胶与硫磺和促进剂。

通常，先向热机械混合器（如密炼机）中加入二烯弹性体，捏合一定时间后，加入增强填料、助剂、防老剂，继续捏合直至混合均匀，增强填料、助剂、

防老剂可以分批加入，捏合期间温度控制在 110℃ 至 190℃ 之间，优选在 150℃ 至 160℃ 之间；然后，将混合物冷却至 100℃ 以下，加入交联剂和促进剂，再次捏合，捏合期间温度控制在 110℃ 以下，如 70℃；最后进行硫化，即可制得硫化橡胶。可选地，在硫化前可对捏合得到的橡胶组合物进行压片。可采用常规的方法对捏合好的橡胶组合物进行硫化，得到硫化橡胶，硫化（固化）温度通常为 130℃-200℃，如 145℃，硫化时间取决于硫化温度、硫化体系和硫化动力学，通常为 15-60 分钟，如 30 分钟。

本发明的化合物用于橡胶制品，尤其橡胶轮胎中，可赋予橡胶制品或橡胶轮胎更加优异的抗老化性能；此外，相比现有的防老剂产品，含有本发明的化合物的橡胶制品或橡胶轮胎不易发生表面污染变色，具有优异的耐变色性能。因此，本发明还提供一种橡胶制品，所述橡胶制品采用本文所述的橡胶组合物作为橡胶组分制备得到。橡胶制品可以是轮胎、胶鞋、密封条、隔音板、止震垫等。在某些实施方案中，橡胶制品为轮胎，例如轮胎的胎面、带束层和胎侧。作为轮胎的带束层，除本文所述的橡胶组合物外，所述橡胶制品还可含有本领域常规使用的增强材料。本发明还提供本文所述的橡胶组合物在提高橡胶或橡胶制品的抗老化性能和/或耐变色性能中的应用。

下文将以具体实施例的方式阐述本发明。应理解，这些实施例仅仅是阐述性的，并非意图限制本发明的范围。实施例中所用到的方法、试剂和材料，除非另有说明，否则为本领域常规的方法、试剂和材料。制备例中的原料化合物均可通过市售途径购得。

制备例 1：2-异丙胺-4,6-二(4-苯胺基苯胺)-1,3,5-三嗪（化合物 I-1）的制备

（1）中间体 A1 的合成

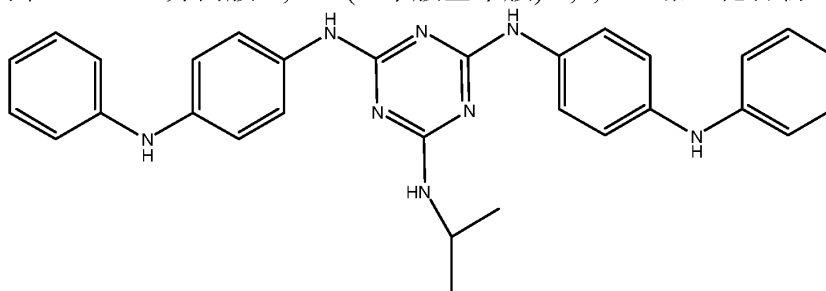
称取 118.1g 三聚氯氰（0.64mol）溶于 360g 甲苯中，加入 74.2g 碳酸钠固体粉末，在 10℃ 剧烈搅拌条件下滴加 39.6g 异丙胺的甲苯溶液（0.67mol 异丙胺+80g 甲苯），滴加 1.5h，滴完后继续反应 1.5h，取样进行 GC 检测，当检测不出三聚氯氰时，停止反应，过滤出固体，得到中间体 A1 的无色透明溶液。

(2) 中间体 B11 的合成

称取 142.6g N-苯基对苯二胺 (0.77mol) 溶于 180g 甲苯中, 升温至 65℃, 剧烈搅拌下滴加步骤 (1) 中得到的中间体 A1 的甲苯溶液, 同时滴加 112.6g 氢氧化钠溶液 (25wt%), 滴加 1~2h, 保温 1h, 取样 GC 检测, 当 N-苯基对苯二胺含量不再降低时, 停止反应, 静置, 分去水相, 得到含中间体 B11 的甲苯溶液。

(3) 化合物 I-1 的合成

向步骤 (2) 中得到的中间体 B11 的甲苯溶液中加入 132.5g N-苯基对苯二胺 (0.72mol), 升温至 80℃ 反应, 用 GC 检测, 当 N-苯基对苯二胺含量不再降低时, 降温, 停止反应, 加入 112.6g 氢氧化钠溶液 (25wt%) 中和, 分去水相, 有机相水洗后蒸馏甲苯, 得到粗品。然后用石油醚重结晶, 干燥后得到 289.2g (收率 90%) 2-异丙胺-4,6-二(4-苯胺基苯胺)-1,3,5-三嗪 (化合物 I-1)。



(I-1)

化合物 I-1 的性状: 蓝色固体。

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)。

制备例 2: 2-异丙胺-4,6-二(4-(1,4-二甲基戊胺基)苯胺)-1,3,5-三嗪 (化合物 I-2) 的制备

(1) 中间体 A1 的合成

称取 118.1g 三聚氯氰 (0.64mol) 溶于 360g 二甲苯中, 加入 71.2g 超细碳酸钙固体粉末, 在 10℃ 剧烈搅拌条件下滴加 38.4g 异丙胺的二甲苯溶液 (0.65mol 异丙胺+80g 二甲苯), 滴加 1.5h, 滴完后继续反应 1.5h, 取样进行

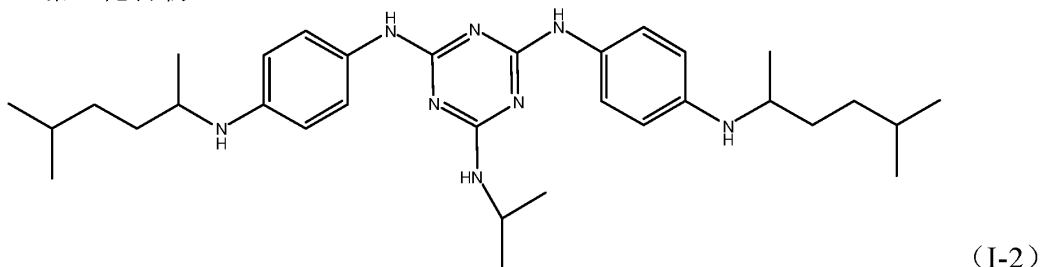
GC 检测，当检测不出三聚氯氰时，停止反应，过滤出固体，得到中间体 A1 的无色透明溶液。

(2) 中间体 B12 的合成

称取 152.4g N-1,4-二甲基戊基对苯二胺 (0.74mol) 溶于 180g 二甲苯中，
5 升温至 70℃，剧烈搅拌下滴加步骤 (1) 中得到的中间体 A1 的二甲苯溶液，
同时滴加 157.6g 氢氧化钾溶液 (25wt%)，滴加 1~2h，保温 1h，取样 GC 检测，
当 N-1,4-二甲基戊基对苯二胺含量不再降低时，停止反应，静置，分去水相，
得到含中间体 B12 的二甲苯溶液。

(3) 化合物 I-2 的合成

10 向步骤 (2) 中得到的中间体 B12 的二甲苯溶液中加入 152.5g N-1,4-二甲基
戊基对苯二胺 (0.74mol)，升温至 110℃ 反应，用 GC 检测，当 N-1,4-二甲基
戊基对苯二胺含量不再降低时，降温，停止反应，加入 112.6g 氢氧化钠溶液
(25wt%) 中和，有机相水洗后蒸馏二甲苯，得到粗品。然后用石油醚重结晶，
干燥后得到 283g (收率 81%) 2-异丙胺-4,6-二(4-(1,4-二甲基戊胺基)苯胺)-1,3,5-
15 三嗪 (化合物 I-2)。



化合物 I-2 的性状：紫褐色固体。

¹H-NMR (400MHz, DMSO-D6, 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),
20 1.06(d, 6H), 0.85(q, 12H)。

制备例 3：2-叔丁胺-4,6-二(4-苯胺基苯胺)-1,3,5-三嗪 (化合物 I-3) 的制备

(1) 中间体 A2 的合成

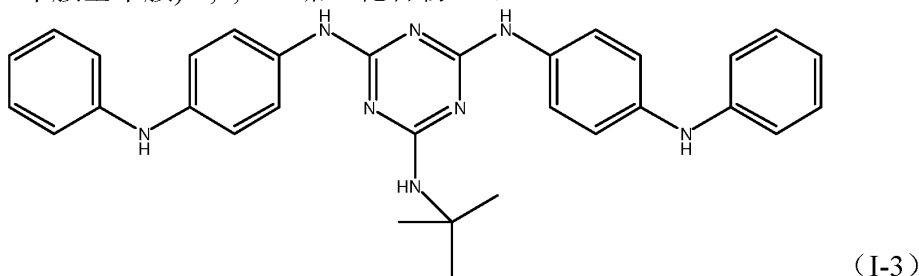
称取 118.1g 三聚氯氰 (0.64mol) 溶于 360g 三甲苯中, 加入 71.2g 超细碳酸镁固体粉末, 在 15℃ 剧烈搅拌条件下滴加 49.1g 叔丁胺的三甲苯溶液 (0.67mol 叔丁胺+80g 甲苯), 滴加 1.5h, 滴完后继续反应 1.5h, 取样进行 GC 检测, 当检测不出三聚氯氰时, 停止反应, 过滤出固体, 得到中间体 A2 的无色透明溶液。

(2) 中间体 B21 的合成

称取 131.5g N-苯基对苯二胺(0.71mol)溶于 180g 三甲苯中, 升温至 65℃, 剧烈搅拌下滴加步骤 (1) 中得到的中间体 A2 的三甲苯溶液, 同时滴加 71.1g 三乙胺, 滴加 1~2h, 保温 1h, 取样 GC 检测, 当 N-苯基对苯二胺含量不再降低时, 停止反应, 水洗, 得到含中间体 B21 的三甲苯溶液。

(3) 化合物 I-3 的合成

向步骤 (2) 中得到的中间体 B21 的三甲苯溶液中加入 123.3g N-苯基对苯二胺 (0.67mol), 升温至 105℃ 反应, 用 GC 检测, 当 N-苯基对苯二胺含量不再降低时, 降温, 停止反应, 加入 71.1g 三乙胺中和, 水洗后蒸馏三甲苯, 得到粗品。然后用石油醚重结晶, 干燥后得到 280g (收率 85%) 2-叔丁胺-4,6-二(4-苯胺基苯胺)-1,3,5-三嗪 (化合物 I-3)。



化合物 I-3 的性状: 深蓝色固体。

$^1\text{H-NMR}$ (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)。

制备例 4: 2-叔丁胺-4,6-二(4-异丙胺基苯胺)-1,3,5-三嗪 (化合物 I-4) 的制备

(1) 中间体 A2 的合成

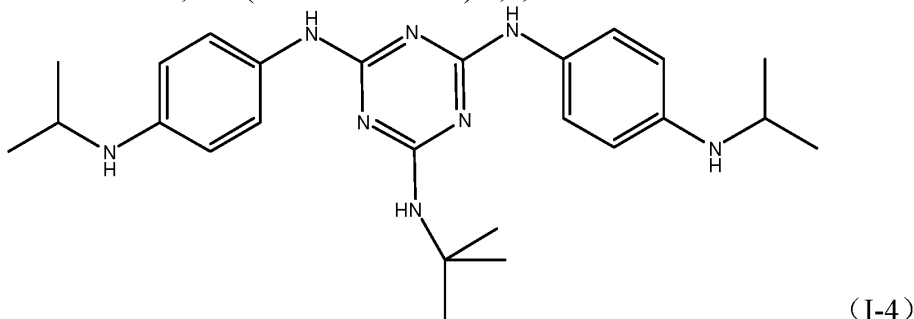
称取 118.1g 三聚氯氰 (0.64mol) 溶于 360g 氯苯中, 加入 64g 氧化钙固体粉末, 在 15℃ 剧烈搅拌条件下滴加 49.1g 叔丁胺的甲苯溶液 (0.67mol 叔丁胺 +80g 氯苯), 滴加 1.5h, 滴完后继续反应 1.5h, 取样进行 GC 检测, 当检测不出三聚氯氰时, 停止反应, 过滤出固体, 得到中间体 A2 的无色透明溶液。

5 (2) 中间体 B22 的合成

称取 105g N-异丙基对苯二胺 (0.7mol) 溶于 180g 氯苯中, 升温至 60℃, 剧烈搅拌下滴加步骤 (1) 中得到的中间体 A2 的氯苯溶液, 同时滴加 100.5g 三异丙胺, 滴加 1~2h, 保温 1h, 取样 GC 检测, 当 N-异丙基对苯二胺含量不再降低时, 停止反应, 静置, 分去水相, 得到含中间体 B22 的氯苯溶液。

10 (3) 化合物 I-4 的合成

向步骤 (2) 中得到的中间体 B22 的氯苯溶液中加入 114g N-异丙基对苯二胺 (0.76mol), 升温至 80℃ 反应, 用 GC 检测, 当 N-异丙基对苯二胺含量不再降低时, 降温, 停止反应, 加入 112.6g 氢氧化钠溶液 (25wt%) 中和, 有机相水洗后蒸馏氯苯, 得到粗品。然后用石油醚重结晶, 干燥后得到 258g (收率 90%) 2-叔丁胺-4,6-二(4-异丙胺基苯胺)-1,3,5-三嗪 (化合物 I-4)。



化合物 I-4 的性状: 紫褐色固体。

$^1\text{H-NMR}$ (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)。

20

实施例 5: 2-叔丁胺-4,6-二(4-(1,4-二甲基戊胺基)苯胺)-1,3,5-三嗪 (化合物 I-5)

(1) 中间体 A2 合成

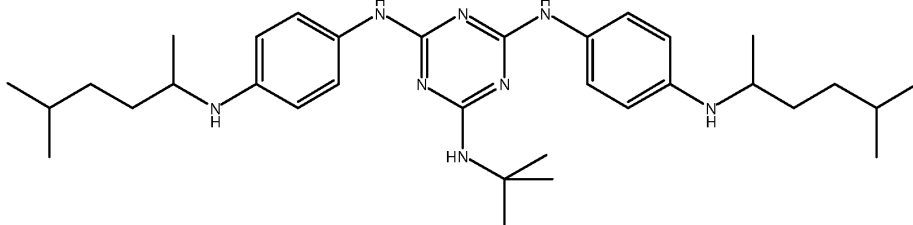
称取 118.1g 三聚氯氰 (0.64mol) 溶于 360g 二氯苯中, 加入 38.4g 超细氧化镁固体粉末, 在 20℃ 剧烈搅拌条件下滴加 51.3g 叔丁胺的二氯苯溶液 (0.7mol 叔丁胺+80g 二氯苯), 滴加 1.5h, 滴完后继续反应 1.5h, 取样进行 GC 检测, 当检测不出三聚氯氰时, 停止反应, 过滤出固体, 得到中间体 A2 为无色透明溶液。

(2) 中间体 B23 合成

称取 144.2g N-1,4-二甲戊基对苯二胺 (0.7mol) 溶于 180g 二氯苯中, 升温至 70℃, 剧烈搅拌下滴加步骤 (1) 中得到的中间体 A2 的二氯苯溶液, 同时滴加 157.6g 氢氧化钾溶液 (25wt%), 滴加 1~2h, 保温 1h, 取样 GC 检测, 当 N-1,4-二甲戊基对苯二胺含量不再降低时停止反应, 静置, 分去水相, 得到含中间体 B23 二氯苯溶液。

(3) 化合物 I-5 的合成

向步骤 (2) 中得到的中间体 B23 二氯苯溶液中加入 148.4g N-1,4-二甲戊基对苯二胺 (0.72mol), 升温至 150℃ 反应, 用 GC 检测, 当 N-1,4-二甲戊基对苯二胺含量不再降低时, 降温, 停止反应, 加入 112.6g 氢氧化钠溶液 (25wt%) 中和, 得到粗品。然后用石油醚重结晶, 干燥后得到 286.7g (收率 80%) 2-叔丁胺-4,6-二(4-(1,4-二甲基戊胺基)苯胺)-1,3,5-三嗪 (化合物 I-5)。



(I-5)

化合物 I-5 的性状: 深紫色固体。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-D₆, 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)。

制备例 6: 2-叔丁胺-4-(4-苯胺基苯胺)-6-(4-(1,4-二甲基戊胺基)苯胺)-1,3,5-三嗪 (化合物 I-6)

(1) 中间体 A2 的合成

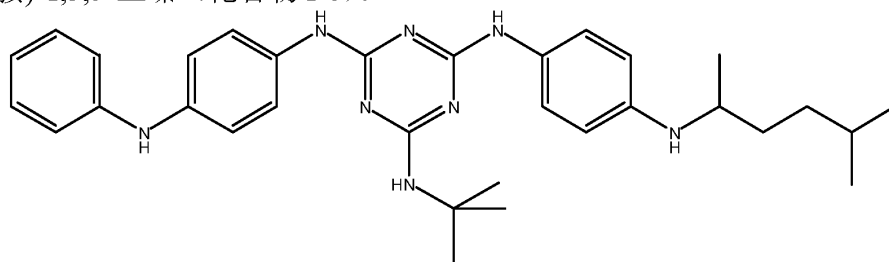
称取 118.1g 三聚氯氰 (0.64mol) 溶于 360g 甲基环己烷中, 加入 71.2g 超细氢氧化镁固体粉末, 在 20℃ 剧烈搅拌条件下滴加 49.1g 叔丁胺的甲基环己烷溶液 (0.67mol 叔丁胺+80g 甲基环己烷), 滴加 1.5h, 滴完后继续反应 1.5h, 5 取样进行 GC 检测, 当检测不出三聚氯氰时, 停止反应, 过滤出固体, 得到中间体 A2 的无色透明溶液。

(2) 中间体 B21 的合成

称取 124.0g N-苯基对苯二胺 (0.67mol) 溶于 180g 甲基环己烷中, 升温至 50℃, 剧烈搅拌下滴加步骤 (1) 中得到的中间体 A2 的甲基环己烷溶液, 同时 10 滴加 157.6g 氢氧化钾溶液 (25wt%), 滴加 1~2h, 保温 1h, 取样 GC 检测, 当 N-苯基对苯二胺含量不变时, 停止反应, 水洗, 得到含中间体 B21 的甲基环己烷溶液。

(3) 化合物 I-6 的合成

向步骤 (2) 中得到的中间体 B21 的甲基环己烷溶液中加入 131.9g N-1,4-二甲戊基对苯二胺 (0.64mol), 升温至 160℃ 反应, 用 GC 检测, 当 N-1,4-二甲戊基对苯二胺含量不再降低时, 降温, 停止反应, 加入 112.6g 氢氧化钠 (25wt%) 中和, 水洗后蒸馏甲基环己烷, 得到粗品。然后用石油醚重结晶, 干燥后得到 261.7g (收率 76%) 2-叔丁胺-4-(4-苯胺基苯胺)-6-(4-(1,4-二甲基戊胺基)苯胺)-1,3,5-三嗪 (化合物 I-6)。



(I-6)

化合物 I-6 性状: 深紫色固体。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- D_6 , 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)。

实施例 7: 2-叔辛胺-4,6-二(4-苯胺基苯胺)-1,3,5-三嗪 (化合物 I-7)

5 (1) 中间体 A3 的合成

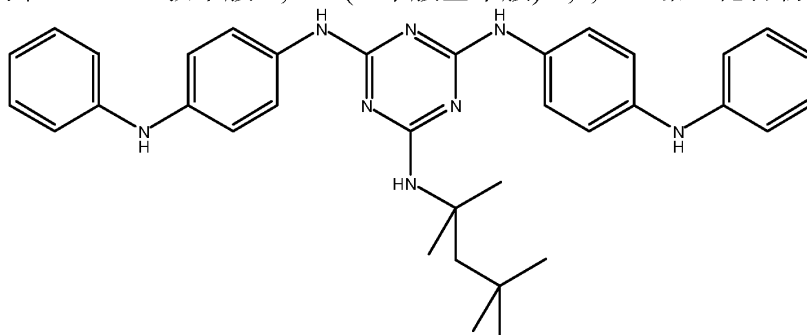
称取 118.1g 三聚氯氰 (0.64mol) 溶于 360g 三氯苯中, 加入 71.2g 碳酸钠固体粉末, 在 30℃ 剧烈搅拌条件下滴加 86.5g 叔辛胺的三氯苯溶液 (0.67mol 叔辛胺+80g 三氯苯), 滴加 1.5h, 滴完后继续反应 1.5h, 取样进行 GC 检测, 当检测不出三聚氯氰时, 停止反应, 过滤出固体, 得到中间体 A3 的无色透明
10 溶液。

(2) 中间体 B31 的合成

称取 129.6g N-苯基对苯二胺 (0.7mol) 溶于 180g 三氯苯中, 升温至 70℃, 剧烈搅拌下滴加步骤 (1) 中得到的中间体 A3 的三氯苯溶液, 同时滴加 157.6g 氢氧化钾 (25wt%), 滴加 1~2h, 保温 1h, 取样 GC 检测, 当 N-苯基对苯二胺
15 含量不再降低时, 停止反应, 静置, 分去水相, 得到含中间体 B31 的三氯苯溶液。

(3) 化合物 I-7 的合成

向步骤 (2) 中得到的中间体 B31 的三氯苯溶液中加入 136.2g N-苯基对苯二胺 (0.74mol), 升温至 105℃ 反应, 用 GC 检测, 当 N-苯基对苯二胺含量不再降低时, 降温, 停止反应, 加入 112.6g 氢氧化钠溶液 (25wt%) 中和, 分去
20 水相, 有机相蒸馏三氯苯, 得到粗品。然后用石油醚重结晶, 干燥后得到 322.1g (收率 88%) 2-叔辛胺-4,6-二(4-苯胺基苯胺)-1,3,5-三嗪 (化合物 I-7)。



(I-7)

化合物 I-7 的性状：蓝褐色固体。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-D₆, 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)。

5 实施例 8: 2-叔辛胺-4,6-二(4-异丙胺基苯胺)-1,3,5-三嗪 (化合物 I-8)

(1) 中间体 A3 的合成

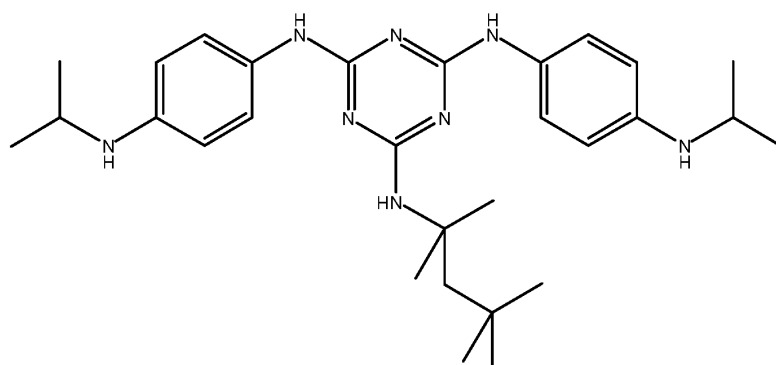
称取 118.1g 三聚氯氰 (0.64mol) 溶于 360g 二甲基环己烷中, 加入 71.2g 超细碳酸钠固体粉末, 在 30℃ 剧烈搅拌条件下滴加 86.5g 叔辛胺的二甲基环己烷溶液 (0.67mol 叔辛胺+80g 二甲基环己烷), 滴加 1.5h, 滴完后继续反应 1.5h, 10 取样进行 GC 检测, 当检测不出三聚氯氰时, 停止反应, 过滤出固体, 得到中间体 A3 的无色透明溶液。

(2) 中间体 B32 的合成

称取 105g N-异丙基对苯二胺 (0.7mol) 溶于 180g 二甲基环己烷中, 升温至 65℃, 剧烈搅拌下滴加步骤 (1) 中得到的中间体 A3 的二甲基环己烷溶液, 15 同时滴加 112.6g 氢氧化钠溶液 (25wt%), 滴加 1~2h, 保温 1h, 取样 GC 检测, 当 N-异丙基对苯二胺含量不再降低时, 停止反应, 静置, 分去水相, 得到含中间体 B32 的二甲基环己烷溶液。

(3) 化合物 I-8 的合成

向步骤 (2) 中得到的中间体 B32 的二甲基环己烷溶液中加入 108g N-异丙基对苯二胺 (0.72mol), 升温至 90℃ 反应, 用 GC 检测, 当 N-异丙基对苯二胺含量不再降低时, 降温, 停止反应, 加入 112.6g 氢氧化钠溶液 (25wt%) 中和, 20 有机相水洗后蒸馏二甲基环己烷, 得到粗品。然后用石油醚重结晶, 干燥后得到 293.5g (收率 91%) 2-叔辛胺-4,6-二(4-异丙胺基苯胺)-1,3,5-三嗪 (化合物 I-8)。



(I-8)

化合物 I-8 的性状：紫褐色固体。

$^1\text{H-NMR}$ (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)。

5

实施例 9：2-叔辛胺-4-(4-苯胺基苯胺)-6-(4-异丙胺基苯胺)-1,3,5-三嗪（化合物 I-9）

（1）中间体 A3 的合成

称取 118.1g 三聚氯氰（0.64mol）溶于 360g 三甲基环己烷中，加入 71.2g 碳酸钠固体粉末，在 35℃ 剧烈搅拌条件下滴加 86.5g 叔辛胺的三甲基环己烷溶液（0.67mol 叔辛胺+80g 三甲基环己烷），滴加 1.5h，滴完后继续反应 1.5h，取样进行 GC 检测，当检测不出三聚氯氰时，停止反应，过滤出固体，得到中间体 A3 的无色透明溶液。

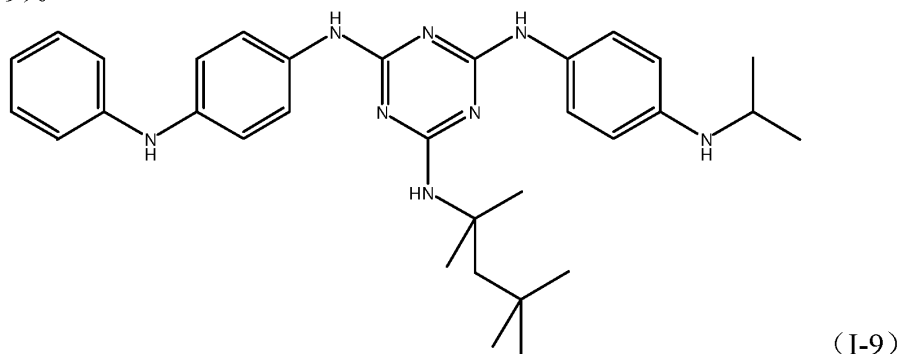
（2）中间体 B31 的合成

称取 129.6g N-苯基对苯二胺（0.7mol）溶于 180g 三甲基环己烷中，升温至 70℃，剧烈搅拌下滴加步骤（1）中得到的中间体 A3 的三甲基环己烷溶液，同时滴加 157.6g 氢氧化钾（25wt%），滴加 1~2h，保温 1h，取样 GC 检测，当 N-苯基对苯二胺含量不再降低时，停止反应，静置，分去水相，得到含中间体 B31 的三甲基环己烷溶液。

（3）化合物 I-9 的合成

向步骤（2）中得到的中间体 B31 的三甲基环己烷溶液中加入 105g N-异丙基对苯二胺（0.7mol），升温至 100℃ 反应，用 GC 检测，当 N-异丙基对苯二胺含量不再降低时，降温，停止反应，加入 112.6g 氢氧化钠溶液（25wt%）中和，

水洗后蒸馏三甲基环己烷,得到粗品。然后用石油醚重结晶,干燥后得到 296.7g (收率 85%) 2-叔辛胺-4-(4-苯胺基苯胺)-6-(4-异丙胺基苯胺)-1,3,5-三嗪(化合物 I-9)。



5 化合物 I-9 的性状: 紫褐色固体。

$^1\text{H-NMR}$ (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)。

10 实施例 10: 2-叔辛胺-4-(4-苯胺基苯胺)-6-(4-(1,4-二甲戊胺基)苯胺)-1,3,5-三嗪(化合物 I-10)

(1) 中间体 A3 的合成

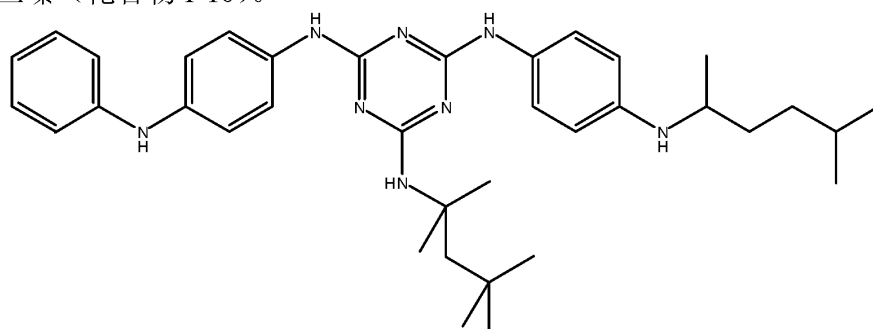
称取 118.1g 三聚氯氰(0.64mol)溶于 360g 二甲苯中,加入 71.2g 碳酸钠固体粉末,在 35℃剧烈搅拌条件下滴加 86.5g 叔辛胺的二甲苯溶液(0.67mol 叔辛胺+80g 二甲苯),滴加 1.5h,滴完后继续反应 1.5h,取样进行 GC 检测,当检测不出三聚氯氰时,停止反应,过滤出固体,得到中间体 A3 的无色透明溶液。

(2) 中间体 B31 的合成

称取 129.6g N-苯基对苯二胺(0.7mol)溶于 180g 二甲苯中,升温至 80℃,剧烈搅拌下滴加步骤(1)中得到的中间体 A3 的二甲苯溶液,同时滴加 157.6g 氢氧化钾(25wt%),滴加 1~2h,保温 1h,取样 HPLC 检测,当测不出中间体 A3 时,停止反应,水洗,得到含中间体 B31 的二甲苯溶液。

(3) 化合物 I-10 的合成

向步骤(2)中得到的中间体 B31 的二甲苯溶液中加入 131.9g N-1,4-二甲
 戊基对苯二胺(0.64mol), 升温至 110℃反应, 用 GC 检测, 当 N-1,4-二甲基戊
 基对苯二胺含量不再降低时, 降温, 停止反应, 加入 112.6g 氢氧化钠溶液(25wt%)
 中和, 水洗后蒸馏二甲苯, 得到粗品。然后用石油醚重结晶, 干燥后得到 288.9g
 5 (收率 76%) 2-叔辛胺-4-(4-苯胺基苯胺)-6-(4-(1,4-二甲基戊胺基)苯胺)-1,3,5-
 三嗪(化合物 I-10)。



(I-10)

化合物 I-10 的性状: 深紫色固体。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-D₆, δ ppm): 8.49(q,2H), 7.91(s,1H), 7.64(s,2H),
 10 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)。

实施例 11: 2-叔辛胺-4-(4-异丙胺基苯胺)-6-(4-(1,4-二甲基戊胺基)苯
 15 胺)-1,3,5-三嗪(化合物 I-11)

(1) 中间体 A3 的合成

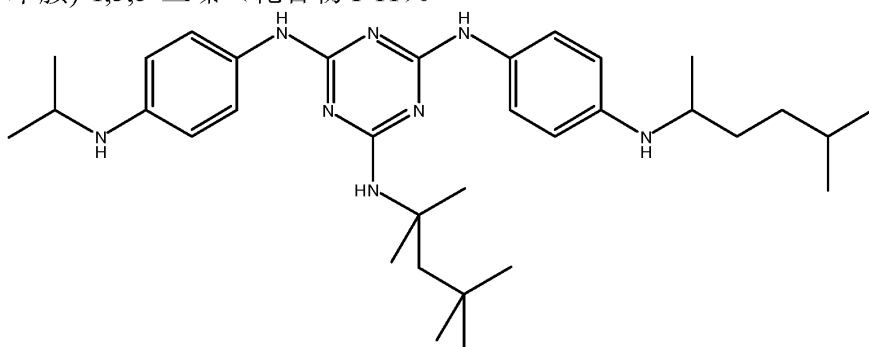
称取 118.1g 三聚氯氰(0.64mol)溶于 360g 二甲苯中, 加入 71.2g 碳酸钠
 固体粉末, 在 35℃剧烈搅拌条件下滴加 86.5g 叔辛胺的二甲苯溶液(0.67mol
 叔辛胺+80g 二甲苯), 滴加 1.5h, 滴完后继续反应 1.5h, 取样进行 GC 检测,
 20 当检测不出三聚氯氰时, 停止反应, 过滤出固体, 得到中间体 A3 的无色透明
 溶液。

(2) 中间体 B32 的合成

称取 105g N-异丙基对苯二胺(0.7mol)溶于 180g 二甲苯中,升温至 65℃,剧烈搅拌下滴加步骤(1)中得到的中间体 A3 的二甲苯溶液,同时滴加 112.6g 氢氧化钠溶液(25wt%),滴加 1~2h,保温 1h,取样 GC 检测,当测不出中间体 A3 时,停止反应,静置,分去水相,得到含中间体 B32 的二甲苯溶液。

5 (3) 化合物 I-11 的合成

向步骤(2)中得到的中间体 B32 的二甲苯溶液中加入 144.2g N-1,4-二甲戊基对苯二胺(0.7mol),升温至 120℃反应,用 GC 检测,当 N-1,4-二甲戊基对苯二胺含量不再降低时,降温,停止反应,加入 112.6g 氢氧化钠溶液(25wt%)中和,有机相水洗后蒸馏二甲苯,得到粗品。然后用石油醚重结晶,干燥后得到 286.7g(收率 80%) 2-叔辛胺-4-(4-异丙胺基苯胺)-6-(4-(1,4-二甲基戊胺基)苯胺)-1,3,5-三嗪(化合物 I-11)。



(I-11)

化合物 I-11 的性状: 紫褐色粘稠固体。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-D₆, 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)。

实施例 12: 2-叔辛胺-4,6-二(4-(1,4-二甲基戊胺基)苯胺)-1,3,5-三嗪(化合物 I-12)

20 (1) 中间体 A3 的合成

称取 118.1g 三聚氯氰(0.64mol)溶于 360g 二甲苯中,加入 71.2g 碳酸钠固体粉末,在 25℃剧烈搅拌条件下滴加 86.5g 叔辛胺的二甲苯溶液(0.67mol 叔辛胺+80g 二甲苯),滴加 1.5h,滴完后继续反应 1.5h,取样进行 GC 检测,

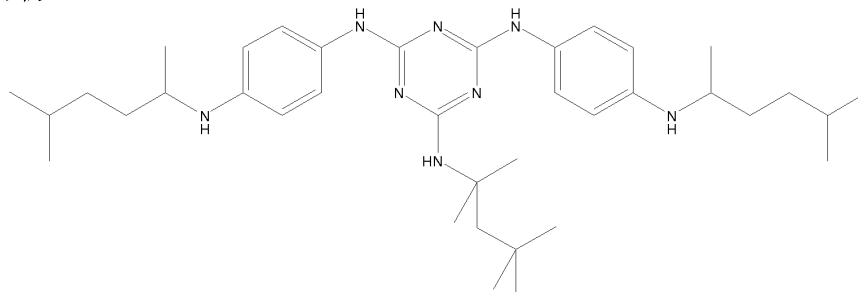
当检测不出三聚氯氰时，停止反应，过滤出固体，得到中间体 A3 的无色透明溶液。

(2) 中间体 B33 的合成

称取 144.2g N-1,4-二甲戊基对苯二胺 (0.7mol) 溶于 180g 二甲苯中，升温至 90℃，剧烈搅拌下滴加步骤 (1) 中得到的中间体 A3 的二甲苯溶液，同时滴加 112.6g 氢氧化钠溶液 (25wt%)，滴加 1~2h，保温 1h，取样 GC 检测，当测不出中间体 A3 时，停止反应，静置，分去水相，得到含中间体 B33 的二甲苯溶液。

(3) 化合物 I-12 的合成

向步骤 (2) 中得到的中间体 B33 的二甲苯溶液中加入 152.4g N-1,4-二甲戊基对苯二胺 (0.74mol)，升温至 180℃ 反应，用 GC 检测，当 N-1,4-二甲戊基对苯二胺含量不再降低时，降温，停止反应，加入 112.6g 氢氧化钠溶液 (25wt%) 中和，有机相水洗后蒸馏二甲苯，得到粗品。然后用石油醚重结晶，干燥后得到 295.6g (收率 75%) 2-叔辛胺-4,6-二(4-(1,4-二甲基戊胺基)苯胺)-1,3,5-三嗪 (化合物 I-12)。



(I-12)

化合物 I-12 的性状：深紫色粘稠液体。

$^1\text{H-NMR}$ (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)。

实施例 13：2-环己胺-4,6-二(4-苯胺基苯胺)-1,3,5-三嗪 (化合物 I-13)

(1) 中间体 A4 的合成

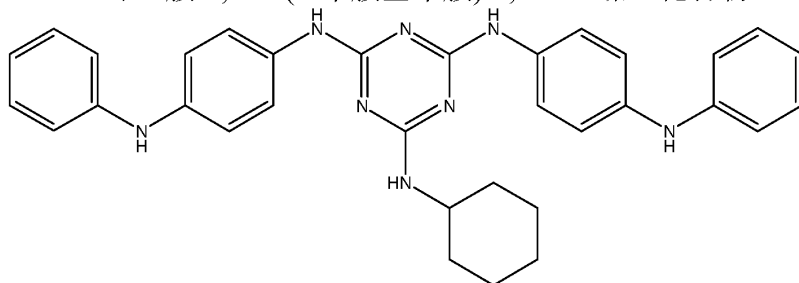
称取 118.1g 三聚氯氰 (0.64mol) 溶于 360g 甲苯中, 加入 71.2g 碳酸钠固体粉末, 在 25℃ 剧烈搅拌条件下滴加 66.4g 环己胺的甲苯溶液 (0.67mol 环己胺+80g 甲苯), 滴加 1.5h, 滴完后继续反应 1.5h, 取样进行 GC 检测, 当检测不出三聚氯氰时, 停止反应, 过滤出固体, 得到中间体 A4 的无色透明溶液。

5 (2) 中间体 B43 的合成

称取 128.8g N-苯基对苯二胺 (0.7mol) 溶于 180g 甲苯中, 升温至 100℃, 剧烈搅拌下滴加步骤 (1) 中得到的中间体 A4 的甲苯溶液, 同时滴加 112.6g 氢氧化钠溶液 (25wt%), 滴加 1~2h, 保温 1h, 取样 GC 检测, 当测不出中间体 A4 时, 停止反应, 静置, 分去水相, 得到含中间体 B43 的甲苯溶液。

10 (3) 化合物 I-13 的合成

向步骤 (2) 中得到的中间体 B43 的甲苯溶液中再加入 132.5g N-苯基对苯二胺 (0.72mol), 升温至 140℃ 反应, 用 GC 检测, 当 N-苯基对苯二胺含量不再降低时, 降温, 停止反应, 加入 112.6g 氢氧化钠溶液 (25wt%) 中和, 有机相水洗后蒸馏甲苯, 得到粗品。然后用石油醚重结晶, 干燥后得到 277.5g (收率 80%) 2-环己胺-4,6-二(4-苯胺基苯胺)-1,3-5-三嗪 (化合物 I-13)。



(I-13)

化合物 I-13 的性状: 深褐色固体。

$^1\text{H-NMR}$ (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)。

20

测试例:

根据表 1 所示的配方制备测试例 1-6 的橡胶组合物, 具体包含如下步骤:

1、向密炼机中加入天然橡胶 SCR5 和合成胶 BR, 捏合一段时间后, 加入炭黑 N550、芳烃油、氧化锌、硬脂酸和防老剂 (6PPD、化合物 I-5、化合物

I-3、化合物 I-6、化合物 I-10 或化合物 I-12)，继续捏合直至混合均匀；捏合期间温度控制在 150℃和 160℃之间；

2、将整个混合物冷却至 100℃以下，然后加入交联体系（硫磺 S 和促进剂 NS），捏合整个混合物；捏合期间控制温度不超过 110℃；

5 3、将所得的橡胶组合物压延为片状（厚度为 2-3mm），进行硫化，硫化温度为 145℃，时间为 30 分钟。

表 1 中各成分的来源如下：

SCR5：西双版纳中化橡胶有限公司 天然胶 SCR5；

BR：南京扬子石化橡胶有限公司 合成胶 BR9000；

10 N550：卡博特公司 炭黑 N550；

芳烃油：上海泰坦科技股份有限公司 通用试剂；

硬脂酸：上海泰坦科技股份有限公司 通用试剂 硬脂酸（AR）；

氧化锌：上海泰坦科技股份有限公司 通用试剂 氧化锌（AR）；

NS：圣奥化学科技有限公司 硫化促进剂 NS；

15 S：国药集团化学试剂公司 升华硫（AR）；

6PPD：圣奥化学科技有限公司 防老剂 SIRANTOX 6PPD；

化合物 I-5：实施例 5 合成的化合物；

化合物 I-3：实施例 3 合成的化合物；

化合物 I-6：实施例 6 合成的化合物；

20 化合物 I-10：实施例 10 合成的化合物；

化合物 I-12：实施例 12 合成的化合物。

表 1：橡胶组合物的配方（单位：质量份）

配方	测试例 1	测试例 2	测试例 3	测试例 4	测试例 5	测试例 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
芳烃油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

氧化锌	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
6PPD	2.5					
化合物 I-5		2.5				
化合物 I-3			2.5			
化合物 I-6				2.5		
化合物 I-10					2.5	
化合物 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
合计	166.8	166.8	166.8	166.8	166.8	166.8

按照以下的方法评估测试例 1-6 的硫化橡胶片的抗臭氧性能和耐变色性能，结果如表 3 所示。

(1) 抗臭氧性能评估方法

5 在温度为 40℃，臭氧浓度为 50pphm，且伸长率为 20%的条件下，将各种橡胶组合物的试验片进行臭氧劣化试验。经 39 小时后，检查该试验片的劣化状态。抗臭氧性能等级基于形成的裂缝密度，其评判标准为：

- 0：没有裂纹
- 1：少量裂纹（裂缝密度<10 条/cm）
- 10 2：较多裂纹（10 条/cm≤裂缝密度<40 条/cm）
- 3：大量裂纹（裂缝密度≥40 条/cm）

(2) 耐变色性能评估方法

将硫化胶片装入自封袋中，使胶片紧贴袋子，在室外条件暴露两周后观察袋子颜色变化。耐变色性能等级的评判标准如表 2 所示。

15

表 2：变色等级说明

等级	描述
----	----

0	无变色
1	少面积轻微变色，需要仔细对比才能发现
2	较大面积或全部轻微变色，对比后容易发现
3	少面积严重变色，能直接发现
4	较大面积或全部严重变色，能直接发现

表 3：橡胶耐臭氧和耐变色实验结果

	测试例 1	测试例 2	测试例 3	测试例 4	测试例 5	测试例 6
防老剂	6PPD	化合物 I-5	化合物 I-3	化合物 I-6	化合物 I-10	化合物 I-12
抗臭氧性	2	1	2	2	2	2
耐变色性	4	1	1	2	2	1

由表 1 和表 2 可知，相比于含有常规防老剂的橡胶组合物，含有本发明化
5 合物的胶料耐臭氧性相同或者更好，而且含有本发明化合物的胶料变色明显受到抑制。