

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035875**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.08.25

(21) Номер заявки
201890804

(22) Дата подачи заявки
2016.01.11

(51) Int. Cl. **C07C 211/55 (2006.01)**
C07C 209/60 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПАРАФЕНИЛЕНДИАМИННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(31) **201510691388.9**

(32) **2015.10.21**

(33) **CN**

(43) **2018.11.30**

(86) **PCT/CN2016/070614**

(87) **WO 2017/067098 2017.04.27**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СЕННИКС КО., ЛТД. (CN)

(72) Изобретатель:
**Гуо Сяньюнь, Син Цзиньгуо, Жуань
Сяоминь, Чэнь Синьминь (CN)**

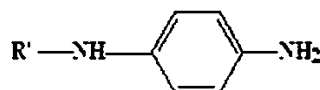
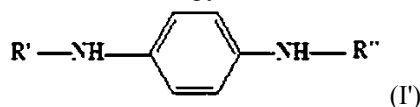
(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев
А.В. (RU)**

(56) **US-A-4804783**

CN-A-101489991

WANG, Wei et al., "New Synthesis of Phenyl/Phenyl End-Capped Tetraaniline in the Leucoemeraldine and Emeraldine Oxidation States", SYNTHETIC METALS, vol. 129, no. 2, 10 July 2002 (10.07.2002), ISSN: 0379-6779, pages 199-205

(57) Предложен способ получения одного или более арилзамещенных парафенилендиаминных соединений. Структурная формула арилзамещенного парафенилендиаминного соединения показана формулой (I'), где R'' и R' представляют собой фенил или ортометилфенил, причем R' является таким же, как R'', или отличным от него; при этом способ получения включает проведение реакции исходного вещества А, исходного вещества В и акцептора водорода в присутствии катализатора, где исходное вещество А имеет структуру, показанную формулой I, исходное вещество В представляет собой циклогексанон и/или ортометилциклогексанон и акцептор водорода представляет собой акцептор водорода, способный принимать водород для превращения в исходное вещество В. Исходные вещества имеют низкую стоимость и легкодоступны, при этом отсутствует необходимость в использовании большого количества воды при последующей обработке реакционной смеси. Кроме того, условия реакции являются относительно мягкими, что позволяет избежать коррозии реакционного оборудования.



Формула I.

035875 B1

035875 B1

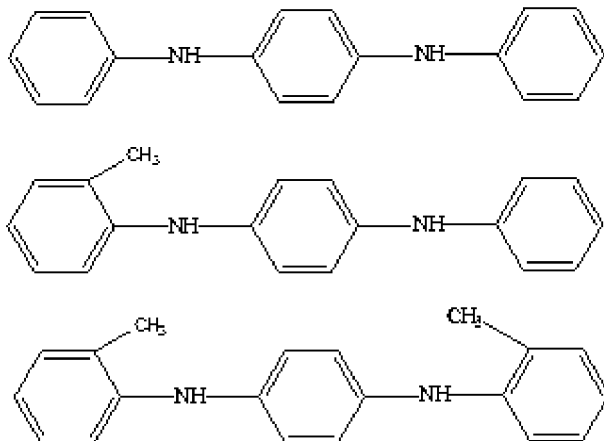
Область техники

Настоящее описание относится к технической области органического синтеза, и в частности к способу получения одного или более арилзамещенных парафенилендиаминных соединений.

Уровень техники

Арилзамещенное парафенилендиаминное соединение является важным соединением среди производных парафенилендиамина и представляет собой соединение или смесь (названо смесью, потому что может включать различные соединения, и эти соединения имеют одну и ту же первичную структуру ядра, но различные замещенные арилы), которые получают путем замещения N-амино атома водорода и N'-амино атома водорода в парафенилендиаmine арилом. Ингибитор старения резины 3100 является одним из важных арилзамещенных парафенилендиаминных соединений.

Ингибитор старения резины 3100, имеющий химическое название N,N'-диметилфенил-парафенилендиамин или диарил-парафенилендиамин, включает три соединения с разными структурами; структурные формулы этих трех соединений приведены соответственно ниже:



Ингибитор старения резины 3100 является типичным парафенилендиаминным ингибитором старения резины замедленного действия. Он может эффективно преодолеть недостаток преобладающих в настоящее время парафенилендиаминных ингибиторов старения 4020 и 4010NA, которые имеют хорошие начальные показатели ингибирования старения, но несколько слабые последующие показатели ингибирования старения. Ингибитор старения резины 3100 применяют для синтетического каучука, такого как натуральный каучук, цис-бутадиеновый каучук, бутадиен-стирольный каучук, бутадиен-нитрильный каучук и хлоропеновый каучук, он принадлежит к множеству эффективных ингибиторов старения с чрезвычайно хорошими показателями устойчивости к озону для шин.

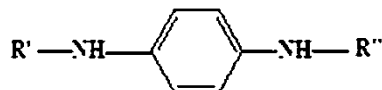
В настоящее время основной способ получения продукта заключается в следующем: парадигидроксibenзол, анилин и ортотолуидин берут в качестве исходных веществ для реакции и приводят во взаимодействие при нормальном давлении или в реакторе высокого давления в присутствии катализатора на основе кислоты Льюиса (например, безводного хлорида железа). В этом процессе толуол применяют в качестве удаляющего воду растворителя для непрерывного удаления получаемой воды из зоны реакции с целью стимулирования поддержания протекания реакции в направлении получения продукта. Температура реакции достигает приблизительно 250°C, и количество удаленной воды используют как индикатор для определения завершения реакции. После завершения реакции температуру снижают, добавляют насыщенный водный раствор карбоната натрия для гашения реакции. Затем температуру повышают для удаления соединения с низкой температурой кипения путем перегонки при пониженном давлении, неорганический растворитель фильтруют, пока он горячий, и органическую фазу промывают много раз с получением продукта. Преимущество способа заключается в том, что вся технологическая схема относительно проста. Недостатки заключаются в том, что используемое исходное вещество для реакции парадигидроксibenзола является дорогим, имеет ограниченные каналы поставки и относительно неустойчиво в цене; чтобы погасить кислоту Льюиса и вымыть оставшиеся в продукте ионы металла катализатора, требуется щелочной раствор, так что образуется большое количество отработанной воды; и оборудование значительно корродирует вследствие высокой температуры реакции и кислой среды.

Как и в случае с ингибитором старения резины 3100, в отношении всех способов синтеза арилзамещенных парафенилендиаминных веществ в настоящее время существуют проблемы, связанные с высокой стоимостью, недостаточной экологической безопасностью, высокой коррозионной активностью и жесткими условиями проведения реакции. Поэтому необходимо обеспечить экологически безопасный способ получения арилзамещенного парафенилендиаминного соединения, который обладает такими характеристиками как низкая стоимость, высокая экологическая безопасность, мягкие условия проведения реакции, относительно низкая коррозионная активность в отношении реакционного оборудования и тому подобное.

Сущность изобретения

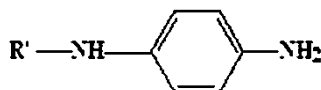
Основная цель изобретения заключается в том, чтобы предложить способ получения арилзамещенного парафенилендиаминного соединения для решения проблем с высокой стоимостью, низкой экологической безопасностью, высокой коррозионной активностью и жесткими условиями проведения реакции при синтезе арилзамещенного парафенилендиаминного соединения, имеющихся в предшествующем уровне техники.

Для достижения этой цели в соответствии с аспектом изобретения предложен способ получения одного или более арилзамещенных парафенилендиаминных соединений, имеющих следующую структурную формулу:



где R'' и R' представляют собой фенил или ортометилфенил, причем R' является таким же, как R'', или отличным от него; и

способ получения включает проведение реакции исходного вещества А, исходного вещества В и акцептора водорода в присутствии катализатора, где исходное вещество А имеет структуру, показанную формулой I, исходное вещество В представляет собой циклогексанон и/или ортометилциклогексанон и акцептор водорода представляет собой акцептор водорода, способный принимать водород для превращения в исходное вещество В.



Формула I.

Кроме того, молярное отношение исходного вещества А к исходному веществу В составляет 20:1-5:1 и молярное отношение исходного вещества А к акцептору водорода составляет 1:10-1:2,5.

Кроме того, акцептор водорода представляет собой фенол и/или ортокрезол.

Кроме того, арилзамещенные парафенилендиаминные соединения представляют собой ингибитор старения резины 3100, и способ получения включает следующие стадии: использование N-фенил-парафенилендиамина в качестве исходного вещества А, использование циклогексанона и/или ортометилциклогексанона в качестве исходного вещества В, использование фенола в качестве акцептора водорода и осуществление реакции в присутствии катализатора с получением первого компонента; использование N-фенил-парафенилендиамина в качестве исходного вещества А, использование циклогексанона и/или ортометилциклогексанона в качестве исходного вещества В, использование ортокрезола в качестве акцептора водорода и осуществление реакции в присутствии катализатора с получением второго компонента; или использование N-ортометилфенил-парафенилендиамина в качестве исходного вещества А, использование циклогексанона и/или ортометилциклогексанона в качестве исходного вещества В, использование фенола в качестве акцептора водорода и осуществление реакции в присутствии катализатора с получением второго компонента; использование N-ортометилфенил-парафенилендиамина в качестве исходного вещества А, использование циклогексанона и/или ортометилциклогексанона в качестве исходного вещества В, использование ортокрезола в качестве акцептора водорода и осуществление реакции в присутствии катализатора с получением третьего компонента; и смешивание первого компонента, второго компонента и третьего компонента с получением ингибитора старения резины 3100.

Кроме того, арилзамещенные парафенилендиаминные соединения представляют собой ингибитор старения резины 3100, и способ получения включает следующие стадии: использование смеси N-фенил-парафенилендиамина и N-ортометилфенил-парафенилендиамина в качестве исходного вещества А, использование циклогексанона и/или ортометилциклогексанона в качестве исходного вещества В, использование смеси фенола и ортокрезола в качестве акцептора водорода и осуществление реакции в присутствии катализатора с получением ингибитора старения резины 3100.

Кроме того, катализатор представляет собой катализатор на основе благородного металла на носителе, предпочтительно представляет собой катализатор на основе благородного металла на носителе, выбранный из Pd-C и/или Pt-C.

Кроме того, используемое количество катализатора составляет 0,1-2% от массы исходного вещества А.

Кроме того, исходное вещество А, исходное вещество В и акцептор водорода взаимодействуют в течение времени реакции 6-8 ч при температуре 220-280°C.

Кроме того, после завершения реакции исходного вещества А, исходного вещества В и акцептора водорода в присутствии катализатора способ получения дополнительно включает фильтрацию реакционной жидкости, образованной в результате реакции, с получением фильтрата и осуществление перегонки при пониженном давлении указанного фильтрата с получением арилзамещенных парафенилендиаминных соединений.

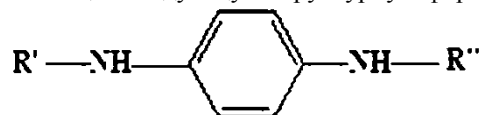
Кроме того, исходное вещество А, исходное вещество В и акцептор водорода взаимодействуют в атмосфере азота.

В соответствии с техническим решением согласно описанию исходное вещество А со структурой, показанной формулой I, взаимодействует с циклогексаном и/или ортометилциклогексаном с образованием арилзамещенных парафенилендиаминных соединений. В частности, как циклогексанон, так и ортометилциклогексанон могут быть подвергнуты реакции дегидрирования в присутствии катализатора, и в то же время атом водорода при аминогруппе в N'-позиции в исходном веществе А замещается с образованием арилзамещенных парафенилендиаминных соединений, в которых R'' представляет собой фенил или ортометилфенил. В дополнение, в присутствии катализатора акцептор водорода в реакционной зоне непрерывно принимает водород, выделяющийся из циклогексанона и/или ортометилциклогексанона, с последующим образованием исходного вещества В для обеспечения циклогексанона и/или ортометилциклогексанона, необходимого для реакции. В способе получения добавление исходного вещества В может быть очень небольшим, и главным образом оно используется как затравочное исходное вещество для реакции. Исходное вещество В может обеспечить необходимый водород для акцептора водорода при реакции с исходным веществом А в присутствии катализатора, при этом большое количество арилзамещенных парафенилендиаминных соединений образуется в процессах непрерывного принятия водорода акцептором водорода и непрерывного дегидрирования образующегося соединения В. Согласно способу получения исходные вещества имеют низкую стоимость и легкодоступны, при этом отсутствует необходимость в использовании большого количества воды при последующей обработке реакционной смеси. Кроме того, условия проведения реакции являются относительно мягкими, что позволяет избежать коррозии реакционного оборудования. Поэтому способ получения является экологически безопасным, меньше загрязняет окружающую среду и может позволить достичь более высоких экономических преимуществ.

Подробное описание воплощений

Важно отметить, что воплощения в заявке и признаки в воплощениях могут быть объединены без противоречий. Изобретение будет подробно раскрыто ниже в сочетании с воплощениями.

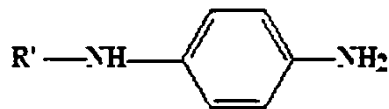
Как описано в разделе "Уровень техники", все существующие способы синтеза арилзамещенных парафенилендиаминных соединений имеют проблемы, связанные с высокой стоимостью, недостаточной экологической безопасностью, высокой коррозионной активностью и сложностью процесса. Для решения этих проблем в описании предложен способ получения одного или более арилзамещенных парафенилендиаминных соединений, имеющих следующую структурную формулу:



где R'' и R' представляют собой фенил или ортометилфенил, причем R' является таким же, как R'', или отличным от него;

способ получения включает проведение реакции исходного вещества А с исходным веществом В и акцептором водорода в присутствии катализатора, где исходное вещество А имеет структуру, показанную формулой I, исходное вещество В представляет собой циклогексанон и/или ортометилциклогексанон, и

акцептор водорода представляет собой акцептор водорода, способный принимать водород для превращения в исходное вещество В.



Формула I.

Согласно предложенному в описании способу получения исходное вещество А со структурой, показанной формулой I, взаимодействует с исходным веществом В (циклогексаном и/или ортометилциклогексаном) с образованием арилзамещенных парафенилендиаминных соединений. В частности, как циклогексанон, так и ортометилциклогексанон могут быть подвергнуты реакции дегидрирования в присутствии катализатора, и в то же время атом водорода при аминогруппе в N'-позиции в исходном веществе А замещается с образованием арилзамещенных парафенилендиаминных соединений, в которых R'' представляет собой фенил или ортометилфенил. В дополнение, акцептор водорода в реакционной зоне непрерывно принимает водород, выделяющийся из циклогексанона и/или ортометилциклогексанона, в присутствии катализатора с последующим образованием исходного вещества В для обеспечения циклогексанона и/или ортометилциклогексанона, необходимого для реакции. В способе получения добавление исходного вещества В может быть очень небольшим, главным образом оно используется как затравочное исходное вещество и может обеспечить необходимый водород для акцептора водорода при реакции с

исходным веществом в присутствии катализатора, при этом большое количество арилзамещенных парафенилендиаминных соединений образуется в процессах непрерывного принятия водорода акцептором водорода и непрерывного дегидрирования образующегося соединения В.

Согласно предложенному в описании способу получения исходные вещества имеют низкую стоимость и легкодоступны, при этом отсутствует необходимость в использовании большого количества воды при последующей обработке реакционной смеси. Кроме того, условия проведения реакции являются относительно мягкими, что позволяет избежать коррозии реакционного оборудования. Поэтому способ получения является экологически безопасным, меньше загрязняет окружающую среду и может позволить достичь более высоких экономических преимуществ.

Важно отметить, что арилзамещенное парафенилендиаминное соединение может представлять собой одно соединение, а может представлять собой также и смесь. Когда применяемое исходное вещество А представляет собой индивидуальное соединение и исходное вещество В представляет собой циклогексанон или ортометилциклогексанон, полученное арилзамещенное парафенилендиаминное соединение также представляет собой индивидуальное соединение. Когда применяемое исходное вещество А и/или исходное вещество В представляют собой смесь различных соединений, реакция все еще может быть осуществлена, и получаемые арилзамещенные парафенилендиаминные соединения представляет собой смесь, образованную двумя или более чем двумя соединениями с одной и той же первичной структурой ядра, но различными замещенными арилами. В частности, специалист в данной области техники может выбрать различные соответствующие исходные вещества для получения различных арилзамещенных парафенилендиаминных соединений, что не будет подробно раскрываться в данной заявке.

Как уже упоминалось выше, в способе получения добавление исходного вещества В может быть очень небольшим, это может обеспечить необходимый водород для акцептора водорода при взаимодействии с исходным веществом А в присутствии катализатора, при этом большое количество арилзамещенного парафенилендиаминного соединения образуется в процессах непрерывного принятия водорода акцептором водорода и непрерывного дегидрирования образующегося соединения В. В предпочтительном варианте осуществления молярное отношение исходного вещества А к исходному веществу В составляет 20:1-5:1, а молярное отношение исходного вещества А к акцептору водорода составляет 1:10-1:2,5. Регулирование соотношений между используемыми количествами каждого из исходных веществ в указанном диапазоне может эффективно обеспечить скорость реакции, обеспечить достаточное количество водорода в зоне реакции и непрерывное преобразование акцептора водорода в исходное вещество В для дальнейшей реакции с исходным веществом А. В то же время можно сократить затраты на исходное вещество В, имеющее относительно высокую стоимость, и, таким образом, способ получения будет иметь более высокую экономичность.

В предпочтительном воплощении акцептор водорода представляет собой фенол и/или ортокрезол. Фенол и ортокрезол имеют более высокую эффективность превращения при принятии водорода при превращении в циклогексанон и ортометилциклогексанон, и в то же время эти два акцептора водорода имеют относительно низкую стоимость и более приемлемы для использования в промышленном производстве в больших масштабах.

При применении предложенного в описании способа получения могут быть получены арилзамещенные парафенилендиаминные соединения со специфической структурой. В предпочтительном воплощении арилзамещенные парафенилендиаминные соединения представляют собой ингибитор старения резины 3100, и способ получения включает следующие стадии: использование N-фенил-парафенилендиамина в качестве исходного вещества А, использование циклогексанона и/или ортометилциклогексанона в качестве исходного вещества В, использование фенола в качестве акцептора водорода и осуществление реакции в присутствии катализатора с получением первого компонента (как упоминалось выше, добавление исходного вещества В может быть очень небольшим, это может обеспечить необходимый водород для акцептора водорода при взаимодействии с исходным веществом А в присутствии катализатора, при этом большое количество арилзамещенного парафенилендиаминного соединения образуется в процессах непрерывного принятия водорода акцептором водорода и непрерывного дегидрирования образующегося соединения В; в этом способе, хотя циклогексанон и/или ортометилциклогексанон используют в качестве исходного вещества В, ввиду того, что его добавление является относительно небольшим, основной компонент конечного продукта все еще представляет собой первый компонент); использование N-фенил-парафенилендиамина в качестве исходного вещества А, использование циклогексанона и/или ортометилциклогексанона в качестве исходного вещества В, использование ортокрезола в качестве акцептора водорода и осуществление реакции в присутствии катализатора с получением второго компонента, или использование N-ортометилфенил-парафенилендиамина в качестве исходного вещества А, использование циклогексанона и/или ортометилциклогексанона в качестве исходного вещества В, использование фенола в качестве акцептора водорода и осуществление реакции в присутствии катализатора с получением второго компонента (аналогичным образом в этом способе, хотя циклогексанон и/или ортометилциклогексанон используют в качестве исходного вещества В, ввиду того, что его добавление является относительно небольшим, основной компонент конечного продукта все еще представляет собой второй компонент); использование N-ортометилфенил-парафенилендиамина в каче-

стве исходного вещества А, использование циклогексанона и/или ортометилциклогексанона в качестве исходного вещества В, использование ортокрезола в качестве акцептора водорода и осуществление реакции в присутствии катализатора с получением третьего компонента (аналогичным образом, хотя циклогексанон и/или ортометилциклогексанон используют в качестве исходного вещества В, основной компонент продукта, образующегося на данной стадии, все еще представляет собой третий компонент); смешивание первого компонента, второго компонента и третьего компонента с получением ингибитора старения резины 3100.

Не существует определенной последовательности между стадиями получения трех компонентов в способе получения. Как известно специалисту в данной области техники, ингибитор старения резины 3100 представляет собой смесь трех арилзамещенных парафенилендиаминных соединений, и в действительности на стадиях получения индивидуальное исходное вещество А, исходное вещество В и акцептор водорода используют для получения трех компонентов, и три компонента в конечном счете смешивают для получения ингибитора старения резины 3100. В процессе смешивания специалисту в данной области требуется только установить соответствующие количества трех компонентов в соответствии с заранее заданной спецификацией в отношении ингибитора старения резины 3100.

Конечно, помимо описанных выше подстадий получения ингибитора старения резины 3100, также можно применять одностадийный способ для получения ингибитора старения резины 3100, при этом способ получения включает следующие стадии: использование смеси N-фенил-парафенилендиамина и N-ортометилфенил-парафенилендиамина в качестве исходного вещества А, использование циклогексанона и/или ортометилциклогексанона в качестве исходного вещества В, использование смеси фенола и ортокрезола в качестве акцептора водорода и осуществление реакции в присутствии катализатора с получением ингибитора старения резины 3100. Получение ингибитора старения резины 3100 таким одностадийным способом может дополнительно упростить методику реакции и снизить стоимость реакции.

В предложенном в описании способе получения используемый катализатор необходим только для осуществления функций дегидрирования и гидрирования. В предпочтительном воплощении катализатор представляет собой катализатор на основе благородного металла на носителе и предпочтительно является катализатором на основе благородного металла на носителе, выбранным из Pd-C и/или Pt-C. Эти катализаторы имеют относительно высокую каталитическую активность и могут сделать условия проведения реакции более мягкими. В дополнение, специалист в данной области техники может регулировать конкретное количество катализатора. В предпочтительном воплощении используемое количество катализатора составляет 0,1-2% от массы исходного вещества А.

Как упоминалось выше в описании, благодаря уникальному принципу и пути реакции условия синтеза арилзамещенных парафенилендиаминных соединений являются более мягкими. В предпочтительном воплощении исходное вещество А, исходное вещество В и акцептор водорода взаимодействуют в течение времени реакции 6-8 ч при температуре 220-280°C. Контроль температуры и времени реакции в вышеуказанных диапазонах может увеличить степень превращения и скорость, а также благоприятствует снижению скорости побочных реакций и обеспечению более высокой чистоты продукта.

Более предпочтительно после завершения реакции исходного вещества А, исходного вещества В и акцептора водорода в присутствии катализатора способ получения дополнительно включает фильтрацию реакционной жидкости, образовавшейся в результате реакции, с получением фильтрата и осуществление перегонки при пониженном давлении этого фильтрата с получением арилзамещенных парафенилендиаминных соединений. Благодаря уникальному пути реакции, процесс последующей обработки является относительно простым. Кроме того, исходное вещество А, исходное вещество В и акцептор водорода предпочтительно реагируют в атмосфере азота.

Далее заявка будет подробно описана в сочетании с конкретными воплощениями, и эти воплощения не следует понимать как ограничивающие объем защиты заявки.

Воплощение 1.

36,8 г (0,2 моль) N-фенил-парафенилендиамина, 94,1 г (1 моль) фенола, 2,0 г (0,02 моль) циклогексанона и 1,3 г сухого катализатора Pd/C (содержит 5 мас.%. Pd) добавляют в автоклав объемом 500 мл; и запускают перемешивание; нагревание проводят до увеличения температуры до 220°C, после проводят 3 раза продувку азотом, нагрев сохраняют для проведения реакции в течение 6 ч, температуру снижают до комнатной температуры для разгрузки, проводят фильтрацию, катализатор регенерируют, проводят перегонку фильтрата при пониженном давлении для удаления непрореагировавшего фенола и циклогексанона с получением 51,7 г жидкости, оставшейся после перегонки, отбор проб производят для измерения содержания N,N'-дифенил-парафенилендиамина, которое составляет 94,1%, а расчетный выход реакции - 93,6%.

Воплощения 2-5.

Те же исходные вещества и условия проведения способа, как и в воплощении 1, используют для получения N,N'-дифенил-парафенилендиамина, и различия представляют собой различия в соотношениях используемых количеств каждого из исходных веществ (при этом масса N-фенил-парафенилендиамина остается неизменной). Конкретные соотношения используемых количеств веществ и условия получения продукта были следующими:

	Молярное отношение N- фенил-пара- фенилендиамин к циклогексанону	Молярное отношение N- фенил-пара- фенилендиамин к фенолу	Массовая доля катализатора в N- фенил-пара- фенилендиаминс	Содержани е продукта (%)	Выход (%)
Вопло- щение 2	5:1	1:2,5	0.1%	67,5	75,1
Вопло- щение 3	10:1	1:5	0.5%	68	75,1
Вопло- щение 4	15:1	1:7,5	1%	68,3	79,6
Вопло- щение 5	20:1	1:10	2%	80,4	89,7

Воплощение 6.

36,8 г (0,2 моль) N-фенил-парафенилендиамин, 108,1 г (1 моль) ортокрезола, 2,0 г (0,02 моль) циклогексанона и 1,3 г сухого катализатора Pt/C (содержит 5 мас.%. Pt) добавляют в автоклав объемом 500 мл; и запускают перемешивание, нагревание проводят до увеличения температуры до 250°C, после проводят 3 раза продувку азотом, нагрев сохраняют для проведения реакции в течение 6 ч, температуру снижают до комнатной температуры для разгрузки, проводят фильтрацию, катализатор регенерируют, проводят перегонку фильтрата при пониженном давлении для удаления непрореагировавшего ортокрезола и циклогексанона с получением 49,7 г жидкости, оставшейся после перегонки, отбор проб производят для измерения содержания N-фенил-N'-метилфенил-парафенилендиамин, которое составляет 68%, а расчетный выход реакции - 90,8%.

Воплощение 7.

39,6 г (0,2 моль) N-метилфенил-парафенилендиамин, 94,1 г (1 моль) фенола, 2,0 г (0,02 моль) циклогексанона и 1,3 г сухого катализатора Pd/C (содержит 5 мас.%. Pd) добавляют в автоклав объемом 500 мл; и запускают перемешивание, нагревание проводят до увеличения температуры до 250°C, после проводят 3 раза продувку азотом, нагрев сохраняют для проведения реакции в течение 6 ч, температуру снижают до комнатной температуры для разгрузки, проводят фильтрацию, катализатор регенерируют, проводят перегонку фильтрата при пониженном давлении для удаления непрореагировавшего фенола и циклогексанона с получением 53,7 г жидкости, оставшейся после перегонки, отбор проб производят для измерения содержания N-фенил-N'-метилфенил-парафенилендиамин, которое составляет 93,8%, а расчетный выход реакции - 91,9%.

Воплощение 8.

39,6 г (0,2 моль) N-метилфенил-парафенилендиамин, 108,1 г (1 моль) ортокрезола, 2,0 г (0,02 моль) циклогексанона и 1,3 г сухого катализатора Pd/C (содержит 5 мас.%. Pd) добавляют в автоклав объемом 500 мл; и запускают перемешивание, нагревание проводят до увеличения температуры до 270°C, после проводят 3 раза продувку азотом, нагрев сохраняют для проведения реакции в течение 6 ч, температуру снижают до комнатной температуры для разгрузки, проводят фильтрацию, катализатор регенерируют, проводят перегонку фильтрата при пониженном давлении для удаления непрореагировавшего ортокрезола и циклогексанона с получением 56,6 г жидкости, оставшейся после перегонки, отбор проб производят для измерения содержания N,N'-ди(метилфенил)парафенилендиамин, которое составляет 93,4%, а расчетный выход реакции - 91,8%.

Воплощение 9.

18,4 г (0,1 моль) N-фенил-парафенилендиамин, 19,8 г (0,1 моль) N-метилфенил-парафенилендиамин, 94,1 г (1 моль) фенола, 2,0 г (0,02 моль) циклогексанона и 1,3 г сухого катализатора Pd/C (содержит 5 мас.%. Pd) добавляют в автоклав объемом 500 мл; и запускают перемешивание, нагревание проводят до увеличения температуры до 250°C, после проводят 3 раза продувку азотом, нагрев сохраняют для проведения реакции в течение 6 ч, температуру снижают до комнатной температуры для разгрузки, проводят фильтрацию, катализатор регенерируют, проводят перегонку фильтрата при пониженном давлении для удаления непрореагировавшего фенола и циклогексанона с получением 52 г жидкости, оставшейся после перегонки, отбор проб производят для измерения содержания N,N'-дифенил-

парафенилендиамин и N-фенил-N'-метилфенил-парафенилендиамин, которые составляют 47,2 и 46,8% соответственно, а расчетные выходы реакции - 94,4 и 88,8% соответственно.

Воплощение 10.

18,4 г (0,1 моль) N-фенил-парафенилендиамин, 19,8 г (0,1 моль) N-метилфенил-парафенилендиамин, 108,1 г (1 моль) ортокрезол, 2,0 г (0,02 моль) циклогексанона и 1,3 г сухого катализатора Pd/C (содержит 5 мас.% Pd) добавляют в автоклав объемом 500 мл; и запускают перемешивание, нагревание проводят до увеличения температуры до 270°C, после проводят 3 раза продувку азотом, нагрев сохраняют для проведения реакции в течение 8 ч, температуру снижают до комнатной температуры для разгрузки, проводят фильтрацию, катализатор восстанавливают, проводят перегонку фильтрата при пониженном давлении для удаления непрореагировавшего фенола и циклогексанона с получением 54,2 г жидкости, оставшейся после перегонки, отбор проб производят для измерения содержаний N-фенил-N'-метилфенил-парафенилендиамин и N,N'-ди(метилфенил)парафенилендиамин, которые составляют 47,3 и 47,2% соответственно, а расчетные выходы реакции - 93,6 и 88,8% соответственно.

Воплощение 11.

18,4 г (0,1 моль) N-фенил-парафенилендиамин, 19,8 г (0,1 моль) N-метилфенил-парафенилендиамин, 47,1 г (0,5 моль) фенола, 54,1 г (0,5 моль) ортокрезол, 2,0 г (0,02 моль) циклогексанона и 1,3 г сухого катализатора Pd/C (содержит 5 мас.% Pd) добавляют в автоклав объемом 500 мл; и запускают перемешивание, нагревание проводят до увеличения температуры до 270°C, после проводят 3 раза продувку азотом, нагрев сохраняют для проведения реакции в течение 8 ч, температуру снижают до комнатной температуры для разгрузки, проводят фильтрацию, катализатор регенерируют, проводят перегонку фильтрата при пониженном давлении для удаления непрореагировавшего фенола и циклогексанона с получением 53,4 г жидкости, оставшейся после перегонки, отбор проб производят для измерения содержаний N,N'-дифенил-парафенилендиамин, N-фенил-N'-метилфенил-парафенилендиамин и N,N'-ди(метилфенил)парафенилендиамин, которые составляют 42,2, 37,5 и 14,1% соответственно, и этот продукт можно непосредственно использовать в качестве ингибитора старения резины 3100.

Воплощение 12.

27,6 г (0,15 моль) N-фенил-парафенилендиамин, 9,9 г (0,05 моль) N-метилфенил-парафенилендиамин, 23,5 г (0,25 моль) фенола, 81,1 г (0,75 моль) ортокрезол, 2,0 г (0,02 моль) циклогексанона и 1,3 г сухого катализатора Pd/C (содержит 5 мас.% Pd) добавляют в автоклав объемом 500 мл; и запускают перемешивание, нагревание проводят до увеличения температуры до 280°C, после проводят 3 раза продувку азотом, нагрев сохраняют для проведения реакции в течение 8 ч, температуру снижают до комнатной температуры для разгрузки, проводят фильтрацию, катализатор регенерируют, проводят перегонку фильтрата при пониженном давлении для удаления непрореагировавшего фенола и циклогексанона для получения 54,5 г жидкости, оставшейся после перегонки, отбор проб производят для измерения содержаний N,N'-дифенил-парафенилендиамин, N-фенил-N'-метилфенил-парафенилендиамин и N,N'-ди(метилфенил)парафенилендиамин, которые составляют 22,6, 43,7 и 24,2% соответственно, и этот продукт можно непосредственно использовать в качестве ингибитора старения резины 3100.

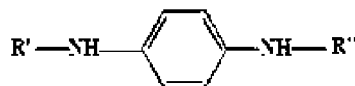
Из приведенных выше описаний видно, что в воплощениях достигаются следующие технические эффекты.

Согласно способу получения исходные вещества имеют низкую стоимость и легкодоступны, при этом отсутствует необходимость в использовании большого количества воды для последующей обработки реакции. Кроме того, условия проведения реакции являются относительно мягкими, что позволяет избежать коррозии реакционного оборудования. Поэтому способ получения является экологически безопасным, меньше загрязняет окружающую среду и может позволить достичь более высоких экономических преимуществ. Более конкретно контроль соотношения каждого исходного вещества и условий проведения реакции может дополнительно увеличить содержание продукта и выход продукта.

Вышеизложенное является лишь предпочтительными воплощениями и не направлено на ограничение изобретения. Для специалиста в данной области техники очевидно, что изобретение может дополнительно включать различные изменения и вариации. Любые изменения, эквивалентные замены, улучшения и тому подобное, внесенные в соответствии с сущностью и принципами изобретения, подпадают под объем защиты изобретения.

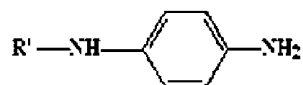
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения одного или более арилзамещенных парафенилендиаминных соединений, имеющих следующую структурную формулу:



где R'' и R' представляют собой фенил или ортометилфенил, причем R' является таким же, как R'', или отличным от него; и

способ получения включает проведение реакции исходного вещества А, исходного вещества В и акцептора водорода в присутствии катализатора, причем исходное вещество А имеет структуру, показанную формулой I, исходное вещество В представляет собой циклогексанон и/или ортометилциклогексанон, и акцептор водорода представляет собой фенол и/или ортокрезол, который может принимать водород для превращения в исходное вещество В,



формула I,

при этом молярное отношение исходного вещества А к исходному веществу В составляет 20:1-5:1, при этом молярное отношение исходного вещества А к акцептору водорода составляет 1:10-1:2,5.

2. Способ получения по п.1, в котором способ получения включает следующие стадии:

использование N-фенил-парафенилендиамин в качестве исходного вещества А, использование циклогексанона и/или ортометилциклогексанона в качестве исходного вещества В, использование фенола в качестве акцептора водорода и осуществление реакции в присутствии катализатора с получением первого компонента;

использование N-фенил-парафенилендиамин в качестве исходного вещества А, использование циклогексанона и/или ортометилциклогексанона в качестве исходного вещества В, использование ортокрезола в качестве акцептора водорода и осуществление реакции в присутствии катализатора с получением второго компонента, или использование N-ортометилфенил-парафенилендиамин в качестве исходного вещества А, использование циклогексанона и/или ортометилциклогексанона в качестве исходного вещества В, использование фенола в качестве акцептора водорода и осуществление реакции в присутствии катализатора с получением второго компонента;

использование N-ортометилфенил-парафенилендиамин в качестве исходного вещества А, использование циклогексанона и/или ортометилциклогексанона в качестве исходного вещества В, использование ортокрезола в качестве акцептора водорода и осуществление реакции в присутствии катализатора с получением третьего компонента; и

смешивание первого компонента, второго компонента и третьего компонента с получением смеси N,N'-дифенил-парафенилендиамин, N-фенил-N'-метилфенил-парафенилендиамин и N,N'-ди(метилфенил)парафенилендиамин.

3. Способ получения по п.1, в котором способ получения включает следующие стадии: использование смеси N-фенил-парафенилендиамин и N-ортометилфенил-парафенилендиамин в качестве исходного вещества А, использование циклогексанона и/или ортометилциклогексанона в качестве исходного вещества В, использование смеси фенола и ортокрезола в качестве акцептора водорода и осуществление реакции в присутствии катализатора с получением ингибитора смеси N,N'-дифенил-парафенилендиамин, N-фенил-N'-метилфенил-парафенилендиамин и N,N'-ди(метилфенил)парафенилендиамин.

4. Способ получения по любому из пп.1-3, в котором катализатор представляет собой катализатор в виде благородного металла на носителе.

5. Способ получения по п.4, в котором используемое количество катализатора составляет 0,1-2% по массе от исходного вещества А.

6. Способ получения по п.5, в котором катализатор представляет собой катализатор в виде благородного металла на носителе, выбранный из Pd-C и/или Pt-C.

7. Способ получения по любому из пп.1-3, в котором исходное вещество А, исходное вещество В и акцептор водорода взаимодействуют в течение времени реакции 6-8 ч при температуре 220-280°C.

8. Способ получения по п.7, в котором после завершения реакции исходного вещества А, исходного вещества В и акцептора водорода в присутствии катализатора способ получения дополнительно включает фильтрацию реакционной жидкости, образованной в результате реакции, с получением фильтрата и осуществление перегонки при пониженном давлении указанного фильтрата с получением арилзамещенных парафенилендиаминных соединений.

9. Способ получения по п.7, в котором исходное вещество А, исходное вещество В и акцептор водорода взаимодействуют в атмосфере азота.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2