



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

**257400**  
(11) (B1)

(22) Prihlášené 19 02 87  
(21) (PV 1113-87.B)

(40) Zverejnené 17 09 87

(45) Vydané 15 12 88

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 C 87/58  
C 07 C 87/62

[75]

Autor vynálezu

JAROŠ ALOIS ing. CSc., DOLEŽEL PAVEL ing., ORLÍK IVO ing.,  
BRATISLAVA, HALOMI MILAN ing., DUDEK IVAN ing., ŠALA,  
PAŠEK JOSEF doc. ing. DrSc., PRAHA, GABARÍK MILAN RNDr., ŠALA

## (54) Spôsob prípravy N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu s vysokou spracovateľskou bezpečnosťou

1

2

Riešenie sa týka spôsobu prípravy N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu s vysokou spracovateľskou bezpečnosťou, z reakčného produktu tlakovej alkylačnej hydrogenácie p-amino-difenylamínu acetónom. Reakčný produkt s obsahom min. 92 % hmot. N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu, max. 4 % hmot. vysokomolekulových látok a produktov termooxidácie, max. 4 % hmot. iných prímiesí, resp. vedľajších produktov a s relatívnou spracovateľskou bezpečnosťou t(R) 60 až 90 % sa vákuovo rektifikuje pri tlaku 0,25 až 2,5 kPa a teplote 175 až 230 stupňov Celsia s rektifikačnou účinnosťou 3 až 10 teoretických etáží. Vákuová rektifikácia sa vedie tak, aby obsah N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu v destilačnom zvyšku bol minimálne 20 a maximálne 50 % hmotnostných.

Vynález sa týka spôsobu prípravy N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu (ďalej IPPD) s vysokou spracovateľskou bezpečnosťou, IPPD patrí medzi najrozšírenejšie gumárenské chemikálie a používa sa ako antidegradant predovšetkým pre dynamicky namáhané gumárenské výrobky.

IPPD sa vyrába napr. z p-aminodifenylamínu tlakovou alkylačnou hydrogenáciou a acetónom za použitia meďnato chromitého katalyzátora [CS AO 209 731]. Po alkylačnej hydrogenácii sa z reakčnej zmesi za atmosférického tlaku oddestiluje frakcia obsahujúca predovšetkým acetón, vodu a 2-propanol a po vákuovom oddestilovaní predných frakcií sa získa technický produkt nasledujúceho zloženia: min. 92 % hmot. IPPD, max. 4 % hmot. vysokomolekulové látky a produkty termooxidácie, max. 4 % hmot. iné prímеси, resp. vedľajšie produkty (difenylamín, p-aminodifenylamín, N,N-diizopropyl-N-fenyl-p-fenyléndiamín). Takýto produkt síce spĺňa normované kvalitatívne parametre, v praxi sa však zistilo, že v niektorých prípadoch vykazuje nižšie a nevyrovnané hodnoty spracovateľskej bezpečnosti. Spracovateľská bezpečnosť  $t_2$  je doba do zvýšenia plasticity gumárenskej zmesi pri jej spracovaní o 2 jednotky nad minimum pri vulkanizačnej teplote. Pre prípad zmesi bez prídavku IPPD to je  $t_{20}$ , pre zmes s prídavkom  $t_{21}$ . Relatívna spracovateľská bezpečnosť  $t(R)$  je definovaná

$$t(R) = [t_{21}/t_{20}] \cdot 100 \quad (\%)$$

Pridanie IPPD do gumárenskej zmesi všeobecne skracuje hodnoty spracovateľskej bezpečnosti a relatívna spracovateľská bezpečnosť  $t(R)$  klesá pod 100 %. Hodnoty  $t(R)$  50 až 70 % majú za následok výrazné skrátenie doby  $t_{21}$ , čo negatívne vplyva na technologický proces spracovania gumárenských zmesí. Podobne negatívne vplyva aj kolísanie a nevyrovnanosť hodnôt spracovateľskej bezpečnosti technického produktu IPPD. Z tohoto hľadiska je zrejmé, že spracovateľské závody gumárenských zmesí — z dôvodu plynulosti technologického procesu — vyžaduje istú minimálnu a hlavne vyrovnanú úroveň tohoto parametra (min. 80 %). Pri priemyselnej príprave technického produktu IPPD sa však hodnoty spracovateľskej bezpečnosti pohybujú v rozmedzí 60 až 90 %, čo je príliš široký interval. Výskumom sa ďalej zistilo, že k výraznému poklesu hodnôt spracovateľskej bezpečnosti i u dobrých produktov IPPD dochádza ich vystavením vyšším teplotám (nad 100 °C); za týchto podmienok sa osobitne nepriaznivo prejavuje vplyv vzdušného kyslíka. Pri priemyselnej výrobe IPPD môžu uvedené situácie nastať v dôsledku nepriaznivých okolností, resp. porúch strojno-technologického zariadenia.

Uvedené nedostatky nízkej a nevyrovna-

nej spracovateľskej bezpečnosti odstraňuje spôsob prípravy N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu s vysokou spracovateľskou bezpečnosťou z reakčného produktu tlakovej alkylačnej hydrogenácie p-aminodifenylamínu s acetónom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že reakčný produkt s obsahom min. 92 % hmot. N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu, max. 4 % hmot. vysokomolekulových látok a produktov termooxidácie, max. 4 % hmot. iných prímеси, resp. vedľajších produktov a s relatívnou spracovateľskou bezpečnosťou  $t(R)$  60 až 90 % sa vákuovo rektifikuje pri tlaku 0,25 až 2,5 kPa a teplote 175 až 230 stupňov Celsia s rektifikačnou účinnosťou 3 až 10 teoretických etáží. Vákuová rektifikácia sa vedie tak, aby obsah N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu v destilačnom zvyšku bol minimálne 20 a maximálne 50 perc. hmot.

Pri rektifikácii sa oddeľia smolovité zvyšky s obsahom 20 až 50 % hmot. účinnej látky N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu — (IPPD). Bolo zistené, že práve vysokomolekulové smolovité látky znižujú spracovateľskú bezpečnosť. Je pritom výhodné udržiavať obsah IPPD pri spodnej hranici, pretože pri vyššom obsahu IPPD v smolovitých zvyškoch narastajú straty produktu. Pri obsahu IPPD pod 20 % hmot. však vznikajú problémy s transportom a spracovaním smolovitého zvyšku, pretože sa prudko zhoršujú jeho transportné vlastnosti.

Výhodou spôsobu prípravy podľa vynálezu je, že z technických produktov s pomerne nízkymi a nevyrovnanými hodnotami relatívnej spracovateľskej bezpečnosti (60 až 90 %) sa rektifikáciou na rektifikačnej kolóne s istou minimálnou účinnosťou získajú produkty s vysokými a vyrovnanými hodnotami relatívnej spracovateľskej bezpečnosti (nad 95 %), čo je predpokladom ich plnohodnotnej aplikácie pri spracovaní gumárenských zmesí. Uvedeným spôsobom sa dá dosiahnuť zvýšenie hodnoty spracovateľskej bezpečnosti aj pri produktoch, ktorých nízka spracovateľská bezpečnosť je spôsobená dlhotrvajúcou tepelnou expozíciou, prípadne za prístupu vzduchu.

Ďalšia výhoda spôsobu prípravy podľa vynálezu spočíva v tom, že je možné pripraviť finálny produkt s vopred požadovanou hodnotou relatívnej spracovateľskej bezpečnosti zmiešaním rektifikovaného produktu s vysokou hodnotou  $t(R)$  s produktom s nízkou hodnotou spracovateľskej bezpečnosti obvykle nedestilovaného, alebo takého, u ktorého je nízka hodnota  $t(R)$  spôsobená termooxidáciou. Zistilo sa, že pri zmiešavaní produktov je možné postupovať podľa vzťahu

$$m_1/m_2 = [SB - SB(2)]/[SB(1) - SB] \quad (1)$$

v ktorom

$m_1$  je hmotnosť produktu s vyššou relatívnou spracovateľskou bezpečnosťou v kg,  $m_2$  je hmotnosť produktu s nižšou relatívnou spracovateľskou bezpečnosťou v kg, SB je hodnota požadovanej relatívnej spracovateľskej bezpečnosti, SB(1) je hodnota vyššej relatívnej spracovateľskej bezpečnosti, SB(2) je hodnota nižšej relatívnej spracovateľskej bezpečnosti, pričom hodnota SB leží v intervale SB(1) — SB(2).

Výhoda takéhoto postupu spočíva v tom, že zmiešaním sa pripraví finálny produkt s dostatočne vysokou a vyrovnanou hodnotou relatívnej spracovateľskej bezpečnosti, pričom nie je nutné rektifikovať celý objem vyrábaného IPPD, tým sa ušetrí značná časť energie, ktorá pri priemyselnej príprave IPPD býva obvykle vo forme organického prenášača tepla s teplotami nad 300 °C.

Vzťah (1) je možné upraviť tak (2), že umožní určiť hodnotu relatívnej spracovateľskej bezpečnosti pri zmiešaní dvoch alebo viacerých produktov s rôznymi hodnotami spracovateľskej bezpečnosti

$$SB = [m_1 SB(1) + m_2 SB(2) + \dots + m(N) SB(N)] / [m_1 + m_2 + \dots + m(N)] \quad (2)$$

SB je výsledná hodnota relatívnej spracovateľskej bezpečnosti po zmiešaní N-produktov, SB(1), SB(2), SB(N) sú hodnoty relatívnej spracovateľskej bezpečnosti produktov 1, 2... N,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_N$  sú hmotnosti produktov 1, 2... N v kg.

Uvedené príklady ilustrujú ale neobmedzujú predmet vynálezu.

#### Príklad 1

Do autoklávu s pracovným objemom 1 000 litrov bolo vložené 350 kg p-amínodifenylamínu, 400 l acetónu a 10 kg meďnato-chromitého katalyzátora. Reakčná zmes bola miešaná a vyhriata na reakčnú teplotu 150 stupňov Celsia. Do autoklávu bol natlakovaný vodík a jeho tlak bol udržiavaný na hodnote 6 MP počas 5 h. Z reakčnej zmesi

bola za atmosferického tlaku oddelená tzv. ľahká frakcia (acetón, izopropylalkohol, voda, metylizobutylketón a i.) a potom za tlaku 2,4 kPa bolo oddestilovaných 1 % hmot. tzv. predných frakcií. Destilačný zvyšok tvoril technický IPPD nasledovného zloženia (GLC)

|                                         |                |
|-----------------------------------------|----------------|
| IPPD                                    | — 97,5 % hmot. |
| difenylamín                             | — 0,2 % hmot.  |
| p-amínodifenylamín                      | — 0,8 % hmot.  |
| N,N-diizopropyl-N-fenyl-p-fenyléndiamín | — 1,2 % hmot.  |
| ostatné                                 | — 0,3 % hmot.  |

Okrem toho technický IPPD obsahoval cca 1,5 % hmot. vysokomolekulových látok.

Bod topenia bol 77,2 °C, relatívne spracovateľská bezpečnosť — 72 %. Vzorka tohto produktu v množstve 100 kg bola rektifikovaná na poloprevádzkovej rektifikačnej vsádkovej kolóne s účinnosťou 5 teoretických etáží s refluxným pomerom 1 : 1 a bolo získané 3,5 kg destilačných zvyškov a 96 kg destilovaného produktu s hodnotou relatívnej spracovateľskej bezpečnosti 99 %. Varákový zvyšok obsahoval 30 % IPPD a bol dobre transportovateľný.

#### Príklad 2

Destilovaný produkt z príkladu 1 v množstve 600 g bol vsadený do otvorenej banky a temperovaný na teplotu 130 °C počas 50 hodín. Po uplynutí tejto doby bola namieraná hodnota relatívnej spracovateľskej bezpečnosti 65 %. Vzorka tohto produktu (500 gramov) bola predestilovaná za abs. tlaku 1 kPa a bolo získaných 469 g produktu IPPD s hodnotou relatívnej spracovateľskej bezpečnosti 98 %.

#### Príklad 3

Vzorky nedeštilovaného a destilovaného produktu z príkladu 1 boli zmiešané a bola zmeraná spracovateľská bezpečnosť týchto produktov. Zmiešavacie pomery a hodnoty spracovateľskej bezpečnosti sú uvedené v nasledujúcej tabuľke.

Tabuľka

| obsah nedeštil. IPPD<br>v zmesi [% hmot.] | obsah dest. IPPD<br>v zmesi [% hmot.] | spracovateľská<br>bezpečnosť [%] |
|-------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| 0                                         | 100                                   | 99                               |
| 25                                        | 75                                    | 92                               |
| 50                                        | 50                                    | 86                               |
| 75                                        | 25                                    | 78                               |
| 100                                       | 0                                     | 72                               |

Z výsledkov je zrejmé lineárna závislosť spracovateľskej bezpečnosti od zloženia finálneho produktu.

## PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu s vysokou spracovateľskou bezpečnosťou z reakčného produktu tlakovej alkylačnej hydrogenácie p-amínodifenylamínu acetónom vyznačujúci sa tým, že reakčný produkt s obsahom min. 92 % hmot. N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu, max. 4 % hmot. vysokomolekulových látok a produktov termooxidácie, max. 4 % hmot. iných prímiesí, resp. vedľajších pro-

duktov a s relatívnou spracovateľskou bezpečnosťou t(R) 60 až 90 % sa vákuovo rektifikuje pri tlaku 0,25 až 2,5 kPa a teplote 175 až 230 °C s rektifikačnou účinnosťou 3 až 10 teoretických etáží, pričom vákuová rektifikácia sa vedie tak, aby obsah N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu v destilačnom zvyšku bol minimálne 20 a maximálne 50 % hmotnostných.