

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66624

Patent dodatkowy
do patentu _____

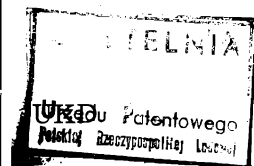
Zgłoszono: 28.VIII.1968 (P 135 573)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.III.1973

Kl. 12p,1/30

MKP C07d 37/06



Współtwórcy wynalazku: Łucja Eisermann, Władysław Jędrzejewski,
Janina Krzych, Janina Młyńczyk

Właściciel patentu: Dolnośląskie Zakłady Chemiczne, Żarów (Polska)

Sposób wytwarzania 9,9-dwumetylo-1,2-dwufenyloakrydanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 9,9-dwumetylo-1,2-dwufenyloakrydanu stosowanego jako antyutleniacz do wulkanizacji kauczuku.

Znane są sposoby prowadzenia kondensacji dwufenyloaminy z acetonem w procesie wytwarzania 9,9-dwumetylo-1,2-dwufenyloakrydanu w obecności różnych katalizatorów.

Według opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 585 504 i opisu patentowego NRF nr 888 615 9,9-dwumetylo-1,2-dwufenyloakrydan otrzymuje się przez kondensację dwufenyloaminy z acetonem w obecności takich katalizatorów, jak: HJ, $\text{FeJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, J, Br, HBr, oraz bromków i jodków metali ciężkich.

Według danych przytoczonych w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2 650 252 kondensację dwufenyloaminy z acetonem prowadzi się w obecności MeCl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , MeBr , 2-bromooktanu, bromku heksadecylu, bromocykloheksanu, bromku izobutyli, BuBr (Bu oznacza butyl), sec. BuBr, tert. BuBr, 2,3-dwubromobutanu, MeJ. Według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2 657 236 9,9-dwumetylo-1,2-dwufenyloakrydan otrzymuje się przez kondensację dwufenyloaminy z acetonem przy użyciu jako katalizatorów halogenizowanych kwasów organicznych, ich estrów lub amidków, jak: CH_2BrCOOH , dwuchloroacetamidu kwasu bromostearynowego, kwasu jodopropionowego. Według danych przytoczonych w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2 666 792, 9,9-dwumetylo-1,2-dwufenyloakrydan otrzymuje się przez kondensację dwu-

2

fenyloaminy z acetonem w obecności takich katalizatorów, jak: AcCl , AcBr , (Ac-acid) jodku butylu, chlorku kaprylu, chlorku walerylu, chlorku naftyli, chlorku stearylu, chlorku benzylu, bromku benzylu. Według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2 666 793 katalizatorami w procesie wytwarzania 9,9-dwumetylo-1,2-dwufenyloakrydanu mogą być: orto, meta lub para chlorofenol, orto, meta lub para bromo-N-metyloanilina, orto, meta lub para bromo-N,N'-dwumetyloanilina, meta-bromo-orto-metoksyanilina i meta-jodo-orto-etoksyanilina.

Spośród wymienionych w opisach patentowych katalizatorów szersze praktyczne zastosowanie w procesie otrzymywania 9,9-dwumetylo-1,2-dwufenyloakrydanu znalazł $\text{FeJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Jest on jednak bardzo nietrwały, utlenia się pod wpływem powietrza i wymaga natychmiastowego zużycia po wyprodukowaniu. Częściowe utlenianie tego katalizatora następuje już w trakcie jego wytwarzania. Inne ze stosowanych katalizatorów, jak połączenie halogenków z wodorem np. HCl , HBr , HJ lub podobne im związki wykazują silne właściwości korodujące, co jest wysoce niepożądane ze względu na uszkodzenia aparatury do prowadzenia procesu kondensacji dwumetyloaminy z acetonem.

Wynalazek ma na celu ominięcie wspomnianych niedogodności. Według wynalazku 9,9-dwumetylo-1,2-dwufenyloakrydan wytwarza się przez kondensację dwufenyloaminy z acetonem w obecności kwasu arylosulfonowego lub jego soli z dwufenylo-

aminą korzystnie soli dwufenyloaminowej kwasu benzenosulfonowego, otrzymanej poprzez zmieszanie roztworu kwasu benzenosulfonowego ze stopioną dwufenyloaminą, wykrystalizowanie jej i wysuszenie. Tak spreparowaną sól dwufenyloaminową kwasu benzenosulfonowego dodaje się w procesie kondensacji w ilości 0,5—20% wagowych w stosunku do dwufenyloaminy.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku zastosowany katalizator jest trwały, nie powoduje korozji aparatury, a otrzymany produkt ma podobne właściwości jak produkty przytoczone w opisach patentowych.

Przykład I. Do autoklawu wprowadza się 390 g dwufenyloaminy, 290 g acetonu oraz 3,9 g uprzednio przygotowanej soli dwufenyloaminowej kwasu benzenosulfonowego. Autoklaw zamyka się i ogrzewa w ciągu 4 godz. do temperatury 250°C, po czym podwyższa się temperaturę do 290°C i utrzymuje ją w ciągu następnych 4 godzin. Ciśnienie w autoklawie przy temperaturze 290°C wynosi 65 atmosfer. Po zakończeniu procesu kondensacji produkt wyciska się z autoklawu do zbiornika z wodą, gdzie następuje odmywanie katalizatora. Produkt po odmyciu katalizatora suszy się na drodze destylacji próżniowej w temperaturze 70°C. Otrzymuje się 430 g produktu o lepkości 11,2 P w temperaturze 30°C.

Przykład II. Do autoklawu wprowadza się 390 g dwufenyloaminy, 290 g acetonu oraz 4 g kwasu benzenosulfonowego. Przebieg procesu kondensacji

przemywania i suszenia jak w przykładzie I. Otrzymuje się 435 g produktu o lepkości 12 P w temperaturze 30°C.

Przykład III. Do autoklawu wprowadza się 390 g dwufenyloaminy, 290 g acetonu oraz 3,9 g uprzednio spreparowanej soli dwufenyloaminowej kwasu para-toluenosulfonowego. Przebieg procesu kondensacji, przemywania i suszenia jak w przykładzie I. Otrzymuje się 438 g produktu o lepkości 10,2 P w temperaturze 30°C.

Przykład IV. Do autoklawu wprowadza się 390 g dwufenyloaminy, 290 g acetonu oraz 4 g kwasu para-toluenosulfonowego. Przebieg procesu kondensacji, przemywania i suszenia jak w przykładzie I. Otrzymuje się 432 g produktu o lepkości 10,8 P w temperaturze 30°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 9,9-dwumetylo-1,2-dwufenyloakrydanu stosowanego jako antyutleniacz w procesach wulkanizacji kauczuków otrzymywanego przez kondensację dwufenyloaminy z acetonem w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się kwas arylosulfonowy lub jego sól z dwufenyloaminą, korzystnie sól dwufenyloaminową kwasu benzenosulfonowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sól dwufenyloaminową kwasu benzenosulfonowego stosuje się w ilości 0,5—20% wagowych w stosunku do dwufenyloaminy.