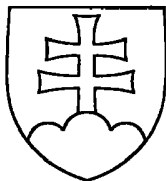


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 07.07.2000
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 1280/99
(32) Dátum priority: 09.07.1999
(33) Krajina priority: CH
(40) Dátum zverejnenia: 12.02.2001
(86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

1042-2000

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷ :

C 07D 279/20
C 07C 211/55
C 07C 211/58

(71) Prihlasovateľ: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH;

(72) Pôvodca vynálezu: Evans Samuel, Dr., Marly, CH;
Allenbach Stephan, Sisseln, CH;
Dubs Paul, Dr., Cham, CH;

(74) Zástupca: Chmelíková Jana, RNDr., Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: Spôsob prípravy zmesi alkylovaných fenotiazínov a difenylamínov

(57) Anotácia:
Spôsob prípravy zmesi alkylovaných fenotiazínov a difenylamínov. Vychádza sa z difenylamínu, ktorý sa nechá reagovať s elementárnou sírou za prítomnosti jódu a látková zmes difenylamínu a fenotiazínu sa nechá reagovať s olefinom za prítomnosti kyslého katalyzátora.

Spôsob prípravy zmesi alkylovaných fenotiazínov a difenylamínov

Oblasť techniky

Vynález sa týka nového, technicky výhodného spôsobu prípravy zmesi alkylovaných fenotiazínov a difenylamínov.

Na zlepšenie účinnosti viacerých organických produktov, ktoré majú široký rozsah použiteľnosti v technológii, napríklad lubrikantov, hydraulických kvapalín, kvapalín na opracovávanie kovov, palív alebo polymérov, sa k nim pridávajú aditíva.

Určitý čas sa používali najmä v lubrikačných olejoch pre spaľovacie motory kvapalnú zmes aminických antioxidantov. Z US patentu č. 2 433 658 je známe pripraviť fenotiazín reakciou difenylamínu so sírou. EP-A-0 475 904 opisuje prípravu látkovej zmesi alkylovaných fenotiazínov reakciou alkylovaných difenylamínov so sírou. Zmes alkylovaných difenylamínov sa pripraví vopred postupom opísaným v EP-A-0 149 422 reakciou difenylamínu s olefínom ako alkylačným činidlom, napríklad s diizobutylénom. Tento alkylačný postup nie je veľmi selektívny, pretože sa získajú zmesi s rôzne alkylovanými produktmi, napríklad zmesi 2,2'-, 2,4'-, 4-, 4,4'- a 2,4,4'-alkylovaných difenylamínov. Nasledujúca reakcia týchto zmesí postupom opísaným v EP-A-0 475 904 poskytuje zmesi zodpovedajúcim spôsobom alkylovaných difenylamínov a fenotiazínov s nízkou selektivitou.

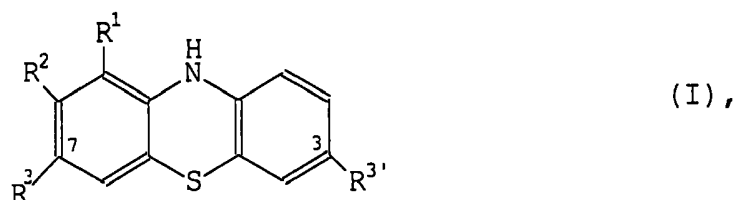
Podstata vynálezu

Cieľom vynálezu je poskytnúť zmesi alkylovaných difenylamínov a fenotiazínov s vyššou selektivitou alkylácie v polohe 3- a 7-. EP-A-659 749 opisuje selektívnu alkyláciu zmesi difenylamínov a fenotiazínov s olefinmi, napríklad s diizobutylénom. Tento postup však nie je výhodný, pretože syntéza vyžaduje, aby zmesi difenylamínu a fenotiazínu boli už prítomné ako východiskový materiál.

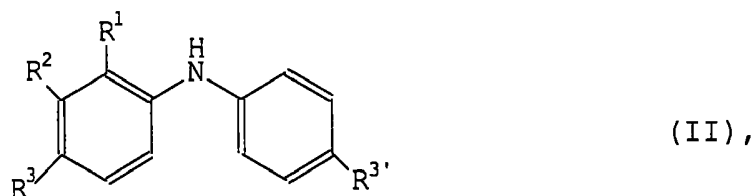
Užším cieľom vynálezu je príprava zmesi alkylovaných difenylamínov a fenotiazínov, ktoré majú vyššiu selektivitu alkylácie v polohe 3- a 7-, pričom sa vychádza z čistého difenylamínu alebo naftylamínu ako jediného východiskového materiálu.

Tento cieľ sa dosiahne vynálezom, ktorý sa týka takzvaného jednokotlového spôsobu prípravy alkylovaných fenotiazínov a difenylamínov.

Vynález sa týka spôsobu prípravy zmesi, ktorá obsahuje alkylované fenotiazíny všeobecného vzorca I

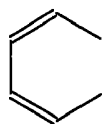


a zodpovedajúcim spôsobom substituovaných difenylamínov všeobecného vzorca II



kde

R^1 a R^2 znamenajú atóm vodíka alebo znamenajú spolu skupinu A



(A),

jeden z R^3 a $R^{3'}$ znamená atóm vodíka a druhý je alkylová skupina, ktorá obsahuje 2 až 30 atómov uhlíka, cyklo- C_5 - C_{12} alkyl- C_2 - C_4 alkylová skupina, α - C_1 - C_2 alkylbenzylová skupina alebo α,α -dimetylbenzylová skupina, alebo

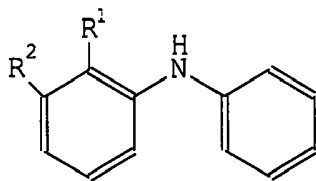
ako R^3 tak $R^{3'}$ znamenajú alkylovú skupinu, ktorá obsahuje 2 až 30

atómov uhlíka, cyklo-C₅-C₁₂alkyl-C₂-C₄alkylovú skupinu, α-C₁-C₂alkylbenzylovú skupinu alebo α,α-dimetylbenzylovú skupinu, ak R¹ a R² znamenajú atóm vodíka, alebo

R³ je atóm vodíka, a

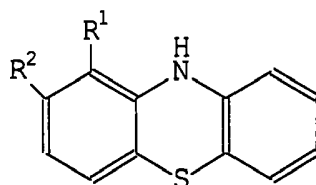
R^{3'} je alkylová skupina, ktorá obsahuje 2 až 30 atómov uhlíka, cyklo-C₅-C₁₂alkyl-C₂-C₄alkylová skupina, α-C₁-C₂alkylbenzylová skupina alebo α,α-dimetylbenzylová skupina, ak R¹ a R² tvoria spolu skupinu A,

pričom uvedený spôsob spočíva v tom, že sa nechá reagovať difenylamín všeobecného vzorca III



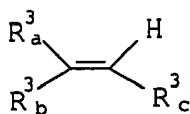
(III),

kde R¹ a R² majú význam uvedený pre všeobecný vzorec I, s elementárnou sírou za prítomnosti kondenzačného katalyzátora zvoleného zo skupiny, pozostávajúcej z jódu, bromidu hlinitého, chloridu hlinitého, chloridu železitého, chloridu antimonitého, jodidu meďného a jodidu sírneho, a získaná látková zmes difenylamínu všeobecného vzorca III a fenotiazínu všeobecného vzorca IV



(IV),

kde R¹ a R² majú význam uvedený pri všeobecnom vzorci I, sa nechá reagovať s olefinom všeobecného vzorca V



(V),

ktorý obsahuje počet atómov uhlíka v R³ alebo R^{3'}, pričom jeden zo substituentov R³_a, R³_b a R³_c je cyklo-C₅-C₁₂alkylová skupina alebo

fenylová skupina a ostatné zvyšky znamenajú atóm vodíka alebo metylovú skupinu, alebo R^3_a , R^3_b a R^3_c znamenajú nezávisle na sebe atóm vodíka alebo alkylovú skupinu, ktorá obsahuje 1 až 28 atómov uhlíka,

in situ za prítomnosti kyslého katalyzátora a izoluje sa zmes zlúčenín všeobecných vzorcov I a II.

Podľa obzvlášť výhodného uskutočnenia vynálezu sa obidva stupne spôsobu uskutočňujú ako jednokotlové procesy.

Substituenty R^3 a $R^{3'}$, definované ako alkylová skupina, ktorá obsahuje 2 až 30 atómov uhlíka, sú výhodne alkylová skupina, ktorá obsahuje 2 až 20 atómov uhlíka, výhodnejšie alkylová skupina, ktorá obsahuje 4 až 12 atómov uhlíka, napríklad alkylová skupina s priamym reťazcom alebo s rozvetveným reťazcom (od 3 atómov uhlíka), typicky etylová skupina, n-propylová skupina, izopropylová skupina, n-butylová skupina, izobutylová skupina, terc-butylová skupina, n-pentylová skupina, izopentylová skupina, neopentylová skupina, n-hexylová skupina, 2-etyl-n-butylová skupina, 1-metyl-n-pentylová skupina, 1,3-dimetylbutylová skupina, n-heptylová skupina, izoheptylová skupina, 1,1,3,3-tetrametylbutylová skupina, 1-metylhexylová skupina, 2-metylhexylová skupina, n-oktylová skupina, izooktylová skupina, 1,4,4-trimetyl-2-pentylová skupina, 1-metylheptylová skupina, n-nonylová skupina, 1,1,3-trimetylhexylová skupina, n-decylová skupina, n-undecylová skupina, n-dodecylová skupina, 1-metylundecylová skupina, n-tetradecylová skupina, n-hexadecylová skupina, n-oktadecylová skupina alebo n-eikozylová skupina.

Cyklo- C_5 - C_{12} alkyl- C_2 - C_4 alkylová skupina je napríklad cyklopentyl-1,1-etylová skupina, cyklohexyl-1,1-etylová skupina, cyklopentyl-1,2-etylová skupiny, cyklohexyl-1,2-etylová skupina, cyklopentyl-1,2-propylová skupina alebo cyklohexyl-1,2-propylová skupina.

α - C_1 - C_2 alkylbenzylová skupina je napríklad metylbenzylová

skupina (= 1,1-fénetylová skupina).

Podľa výhodného uskutočnenia tohto spôsobu sa reakcia uskutočňuje s použitím asi 0,5 až 200 mol% elementárnej síry v prítomnosti asi 0,001 až 10 mol% kondenzačného katalyzátora zvoleného zo skupiny pozostávajúcej z jódu, bromidu hlinitého, chloridu hlinitého, chloridu železitého, chloridu antimonitého, jodidu meďného a jodidu sírneho v teplotnom rozsahu asi od 80°C do 250°C.

Podľa iného výhodného uskutočnenia spôsobu podľa vynálezu sa reakcia uskutočňuje s použitím 10 až 150 mol%, výhodne 15 až 100 mol% elementárnej síry.

Výhodné uskutočnenia tohto spôsobu zahŕňajú reakciu s 0,001 až 1,0 mol% kondenzačného katalyzátora.

Podľa zvlášť výhodného uskutočnenia tohto spôsobu sa reakcia uskutočňuje s použitím 0,001 až 0,01 mol% elementárneho jódu.

Reakčná teplota je v rozsahu asi od 80°C do 250°C, výhodne od 120°C do 190°C. V priebehu reakcie sa tvorí sírovodík (H_2S). Vzhľadom na jeho toxicitu a zápach sa odstraňuje z reakčnej nádoby a vedie sa do vodného roztoku hydroxidu sodného. Vytvorí sa tak sírník alkalického kovu, ktorý sa môže ľahko zlikvidovať.

V prvom stupni procesu môže byť reakčný čas napríklad asi od 1 do 15 hodín, pričom reakčný čas od 2 do 4 hodín je vhodný a čas asi od 1 do 2 hodín je výhodný.

Reakcia sa môže uskutočňovať pridaním difenylamínu všeobecného vzorca III, prípadne rozpusteného v niektorom z uvedených rozpúšťadiel, k síre a katalyzátoru. Táto zmes sa zohreje za súčasného miešania na uvedenú teplotu. Priebeh reakcie sa môže pozorovať cestou tvorby sírovodíka. Po uvedenom reakčnom čase, alebo keď analýza už neukazuje žiadnu voľnú síru, môže byť reakcia prvého stupňa procesu ukončená, napríklad ochladením reakčnej nádoby asi na 100°C.

Zmes zlúčenín všeobecných vzorcov III a IV sa môže použiť v druhom stupni procesu v molárnom pomere asi 95 : 5 až 5 : 95, výhodne 30 : 70 až 70 : 30.

Podľa výhodného variantu spôsobu podľa vynálezu sa zlúčeniny všeobecných vzorcov III a IV použijú v druhom stupni procesu v molárnom pomere asi 30 : 70 až 5 : 95, výhodne najmä 20 : 80 až 10 : 90.

Olefín všeobecného vzorca V sa použije v druhom stupni procesu v molárnom pomere asi 0,5 k 4,0 mólu, výhodne v pomere 1,0 k 3,0 mólu, výhodnejšie 1,0 k 2,0 mólu, na mol zmesi zlúčenín všeobecných vzorcov III a IV.

Počet atómov uhlíka v olefíne všeobecného vzorca V zodpovedá počtu atómov uhlíka v substituentoch R^3 alebo $R^{3'}$. Ak je R^3 alebo $R^{3'}$ terc-oktylová skupina alebo 1,4,4-trimetyl-2-pentylová skupina, používa sa ako olefín všeobecného vzorca V diizobutylén. Iné vhodné olefiny sú napríklad etylén, propylén, izobutylén, 2-metylpentén, tripropylén, tetrapropylén, styren alebo metylstyren.

Vhodné kyslé katalyzátory sú donory protónov (takzvané Brønstedove kyseliny), akceptory elektrónov (takzvané Lewisove kyseliny), katexové živice, aluminosilikáty alebo prirodne sa vyskytujúce alebo modifikované ploché silikáty.

Vhodné donory protónov (takzvané Brønstedove kyseliny) sú napríklad anorganické alebo organické kyseliny tvoriace soli, napríklad minerálne kyseliny ako je kyselina chlorovodíková, kyselina sírová alebo kyselina fosforečná, karboxylové kyseliny, napríklad kyselina octová alebo sulfónové kyseliny, napríklad metánsulfónová kyselina, benzénsulfónová kyselina alebo p-toluénsulfónová kyselina. Vhodná je najmä p-toluénsulfónová kyselina.

Vhodné akceptory elektrónov (takzvané Lewisove kyseliny) sú

napríklad tetrachlorid cíničitý, chlorid zinočnatý, chlorid hlinitý alebo éterát trifluoridu boritého. Zvlášť výhodné sú tetrachlorid cíničitý a chlorid hlinitý.

Vhodné katexové živice sú napríklad styréndivinylnbenzénové kopolyméry obsahujúce skupiny sulfokyselín ako ionexovú funkciu, napríklad známe produkty Amberlite® a Amberlyst® od firmy Rohm a Haas, napríklad Amberlite 200, alebo Dowex® 50 od firmy Dow Chemicals, perfluorované ionexové živice, napríklad Nation® H od firmy DuPont, alebo iné superkyslé ionexové živice, napríklad tie, ktoré opísal T.Yamaguchi v Applied Catalysis 61, 1 až 25 (1990), alebo M.Hino a kol. v J. Chem. Soc. Chemical Comm. 1980, 851 až 852.

Vhodné aluminosilikáty sú napríklad amorfne kremičitany hlinité, ktoré obsahujú asi 10 až 30% oxidu kremičitého a asi 70 až 90% oxidu hlinitého a ktoré sa používajú v petrochémií, napríklad Aluminium Silicate HA-HPV® od firmy Ketjen (Akzo), alebo kryštalické kremičitany hlinité, napríklad takzvané zeolity, ktoré sa používajú ako anorganické katexy, ako takzvané molekulárne sitá alebo v petrochémií ako takzvané krakovacie katalyzátory, napríklad faujasity, od firmy Union Carbide, napríklad Zeolith R®, Zeolith Y® a ultrastabilný zeolit, Zeolith Beta® a Zeolith ZSM-12®, od firmy Mobil Oil alebo Zeolith Mordenit® od firmy Norton.

Vhodné, v prírode sa vyskytujúce ploché silikáty sa nazývajú tiež kyslé hlinky a sú to napríklad montmorilonity, ktoré sú aktivované napríklad minerálnymi kyselinami ako kyselinou sírovou alebo/a kyselinou chlorovodíkovou a ktoré majú výhodne obsah vlhkosti menší ako 10%, výhodne menší ako 5%, napríklad takzvané hlinky Fülerovho typu, napríklad typy komerčne dostupné pod obchodným názvom Fulcat ®, napríklad typy 20, 22 A, 22 B a 40 (oxid hlinitý aktivovaný kyselinou sírovou), Fulmont® (Laporte Industries), napríklad typy XMP-4, XMP-3, 700 C a 237, alebo kyslé hlinky typov KO a K10 (aktivované kyselinou chlorovodíko-

vou), KS a KSF (aktivované kyselinou sírovou) alebo KSFO (aktivované kyselinou chlorovodíkovou a kyselinou sírovou) od firmy Südchemie, a tiež hlinky na báze bentonitu, napríklad produkty typov Filtrol® alebo Retrol® (Engelhard Corp.).

Výhodné uskutočnenie spôsobu podľa vynálezu je najmä také, ktoré spočíva v použití Fulcatu® 22B, kyselinou aktivovaného montmorilonitu obsahujúceho 4% voľnej vlhkosti a ktorý má titer kyseliny 20 mg KOH/g.

Modifikované ploché silikáty sa nazývajú tiež pilierové hlinky a sú odvodené od skôr opísaných, v prírode sa vyskytujúcich plochých silikátov, obsahujúcich medzi silikátovými vrstvami oxidy napríklad zirkónia, železa, zinku, niklu, chrómu, kobaltu alebo horčíka alebo prvkov vzácnych zemín. Modifikované ploché silikáty sa opísali okrem iného J. Clarkom a kol. v J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1989, 1353 až 1354. Najmä výhodné modifikované ploché silikáty sú napríklad produkty Envirocat® EPZ-10, EPZG alebo EPIC, vyrábané firmou Contract Chemicals.

Kyslý katalyzátor sa môže pridať napríklad v množstve 1 až 50, výhodne 5 až 25, výhodne najmä 5 až 20 hmotnostných % alebo, ak je to takzvaná Brønstedova kyselina alebo Lewisova kyselina, v množstve 0,002 až 10 mol%, výhodne 0,1 až 5,0 mol%.

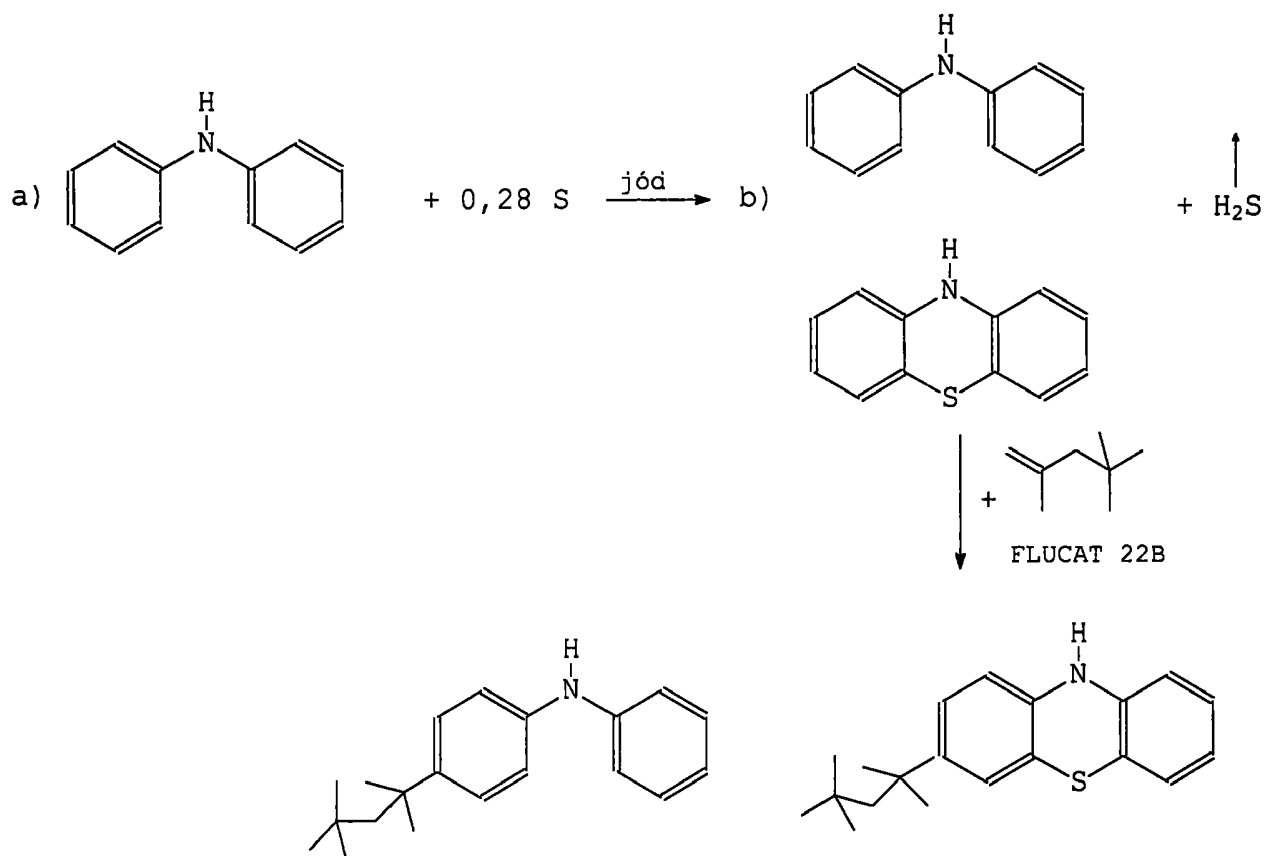
Reakčná teplota v druhom reakčnom stupni je asi od 60°C do 250°C, výhodne od 110°C do 200°C, výhodne najmä od 160°C do 195°C.

Reakcia v obidvoch reakčných stupňoch sa môže uskutočňovať s alebo výhodne bez rozpúšťadla alebo riedidla. Ak sa použije rozpúšťadlo, malo by byť inertné za daných reakčných podmienok a malo by mať vhodne vysokú teplotu varu. Vhodné rozpúšťadlá sú napríklad prípadne halogenované uhľovodíky, polárne aprotické rozpúšťadlá, kvapalné amidy a alkoholy. Ako príklady je možné uviesť: frakcie petroléteru, výhodne jeho vyššie vriace frakcie, toluén, mezitylén, dichlórbenzén, tetrahydrofurán (THF), dime-

tylformamid (DMF), dimetylacetamid (DMA), triamid kyseliny hexametylfosforečnej (HMPTA), glymy a diglymy, dimetylsulfoxid (DMSO), tetrametylmočovina (TMU), alkoholy, ako butanol alebo etylénglykol.

Poradie stupňov procesu môže byť napríklad ilustrované nasledovne:

Príprava zmesí alkylovaného difenylamínu a fenotiazínu reakciou s diizobutylénom:



Tento vynález sa výhodne týka spôsobu prípravy zmesí alkylovaných fenotiazínov všeobecného vzorca I a difenylamínov všeobecného vzorca II, ktorý spočíva v tom, že sa nechá reagovať difenylamín všeobecného vzorca III s elementárnou sírou za prítomnosti kondenzačného katalyzátora, zvoleného zo skupiny pozostávajúcej z jódu, bromidu hlinitého, chloridu hlinitého, chloridu železitého, chloridu antimónu, jodidu medi a jodidu síry, a získaná látková zmes difenylamínu všeobecného vzorca III

a fenotiazínu všeobecného vzorca IV sa nechá reagovať s olefínom všeobecného vzorca V, ktorý obsahuje počet atómov uhlíka v substituentoch R^3 alebo $R^{3'}$, kde R^3_a , R^3_b a R^3_c majú uvedené významy, *in situ* v prítomnosti kyslého katalyzátora a zmes zlúčenín všeobecného vzorca I a všeobecného vzorca II sa izoluje.

Tento vynález sa týka najmä spôsobu prípravy zmesi alkylovaných fenotiazínov všeobecného vzorca I a difenylamínov všeobecného vzorca II, ktorý spočíva v tom, že sa nechá reagovať difenylamín všeobecného vzorca III s elementárnou sírou v prítomnosti jódu ako kondenzačného katalyzátora a získaná látková zmes difenylamínu všeobecného vzorca III a fenotiazínu všeobecného vzorca IV sa nechá reagovať s olefínom všeobecného vzorca V obsahujúcim počet atómov uhlíka v substituentoch R^3 alebo $R^{3'}$, kde R^3_a , R^3_b a R^3_c majú uvedený význam, *in situ* za prítomnosti kyslého katalyzátora a zmes zlúčenín všeobecného vzorca I a všeobecného vzorca II sa izoluje.

Iné výhodné uskutočnenie sa týka spôsobu prípravy zmesi alkylovaných fenotiazínov všeobecného vzorca I a difenylamínov všeobecného vzorca II, kde R^1 a R^2 sú atómy vodíka, jeden zo substituentov R^3 a $R^{3'}$ je atóm vodíka a druhý je 1,4,4-trimetyl-2-pentylová skupina alebo nonylová skupina, alebo obidva substituenty R^3 a $R^{3'}$ znamenajú 1,4,4-trimetyl-2-pentylovú skupinu, pričom tento spôsob spočíva v tom, že sa nechá reagovať difenylamín všeobecného vzorca III, kde R^1 a R^2 znamenajú atómy vodíka, s elementárnou sírou v prítomnosti jódu ako kondenzačného katalyzátora a získaná látková zmes difenylamínu všeobecného vzorca III a fenotiazínu všeobecného vzorca IV sa nechá reagovať s diizobutylénom alebo tripropylénom *in situ* za prítomnosti kyslého katalyzátora a zmes zlúčenín všeobecného vzorca I a všeobecného vzorca II sa izoluje.

Zmesi alkylovaných fenotiazínov všeobecného vzorca I a difenylamínov všeobecného vzorca II, ktoré je možné získať týmito

spôsobmi, sú vhodné na stabilizáciu organických zlúčenín proti svetlom vyvolanej, termálnej alebo/a oxidačnej degradácii. Zmesi sa môžu použiť najmä v kombinácii s vhodnými substrátmi ako stabilizátormi na syntetické, semisyntetické alebo prírodné polyméry, najmä termoplastické materiály a elastoméry, a na funkčné kvapaliny, najmä lubrikanty, kvapaliny na opracovanie kovov a hydraulické kvapaliny.

Uvedené funkčné kvapaliny, napríklad lubrikačné prostriedky, ako tuky, brzdové kvapaliny, kvapaliny na opracovanie kovov a hydraulické kvapaliny, môžu ďalej obsahovať iné aditíva, ktoré sa pridávajú, aby sa ďalej zlepšili základné vlastnosti uvedených kvapalín. Tieto aditíva zahŕňajú: antioxidanty, deaktivátory kovov, inhibítory korózie, prostriedky zlepšujúce index viskozity, prostriedky znižujúce teplotu tečenia, dispergátory, detergenty, aditíva pre vysoké tlaky a aditíva proti opotrebeniu. Takéto aditíva sa pridávajú v príslušných obvyklých množstvách v rozsahu asi od 0,01 do 10,0% hmotnostných každý.

Uvedené komponenty sa môžu primiešať k lubrikantom známym spôsobom. Je možné tiež pripraviť koncentrát alebo takzvanú aditívnu zmes, ktorá môže byť zriedená v súlade so spotrebou na koncentrácie používané na zodpovedajúci lubrikant.

Minerálne a syntetické lubrikačné oleje, lubrikačné tuky, hydraulické kvapaliny a elastoméry takto zdokonalené majú vynikajúce antioxidačné vlastnosti, ktoré sa prejavujú v značne zmenšených prejavoch starnutia častí, ktoré majú byť chránené. Tieto zmesi sú výhodné najmä v lubrikačných olejoch, kde prejavujú vynikajúci antioxidačný a antikorozívny účinok bez akejkoľvek tvorby kyseliny alebo kalu.

Inkorporácia do materiálov, určených na príslušnú aplikáciu, môže byť uskutočnená napríklad primiešaním alebo aplikáciou zmesi získanej týmito postupmi a prípadných ďalších aditív obvyklými metódami.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Vynález ilustrujú nasledujúce príklady:

Príklad 1

- 1.1. 507,7 g (3,0 mol) difenylamínu a 26,75 g (0,834 mol) síry sa vloží do olejového kúpeľa zohriateho na 195°C. Pri vnútornej teplote asi 100°C sa pridá 0,1 g (0,0016 mol) jódu a teplota sa ďalej zvýši. Po uplynutí reakčného času 15 minút dosiahne teplota 175°C, potom sa začne uvoľňovať sírovodík, ktorý sa rozloží privedením do 5% vodného roztoku hydroxidu sodného. Teplota sa termostaticky reguluje počas 45 minút na 185°C. Chromatogram na tenkej vrstve (DC) ukazuje, že v hnedej reakčnej zmesi sa už nenachádza žiadna síra.
- 1.2. Šarža zo stupňa 1.1. procesu sa nechá ochladiť asi na 100°C. Pridá sa 132 g (1,176 mol) diizobutylénu a 50 g Fulcatu 22B a šarža sa znova zohrieva v separátore voľy, až silne vrije pod spätným chladičom, pričom sa odstráni 9 ml vody. Po uplynutí 30 minút reakčného času stúpne vnútorná teplota na 184°C. Po kvapkách sa pridá 366,5 g (3,534 mol) ďalšieho diizobutylénu (čas pridávania po kvapkách: 5 ½ hodiny). Reakcia zmesi sa potom nechá dokončiť za podmienok konštantnej teploty (170 až 175°C) počas 2 hodín.
- 1.3. Šarža sa nechá ochladiť asi na 50°C a potom sa zriedi so 400 ml hexánu. Odfiltruje sa katalyzátor a nažltlý filtrát sa skoncentruje v rotačnej odparke. Nezreagovaný difenylamín sa oddestiluje vo vákuu počas 3 hodín pri 1 Pa a pri teplote kúpeľa 150°C od nažltlého oleja. Získa sa 867,3 g slabo nažltlého hnedého číreho oleja.

Charakteristika

Elementárna analýza: 4,25% N, 1,29% S, zloženie zmesi v plynovom chromatograme, pozri tabuľka.

Príklad 2

Zmesi s vyšším obsahom fenotiazínu môžu byť pripravené pridaním väčšieho množstva síry. Postup je analogický s postupom podľa príkladu 1, s použitím 48,1 g (1,5 mol) síry. Získa sa 893 g slabo nažltlého hnedého číreho oleja.

Charakteristika

Elementárna analýza: 4,38% N, 2,75% S, zloženie zmesi v plynovom chromatograme, pozri tabuľka.

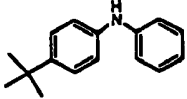
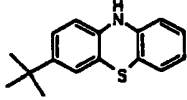
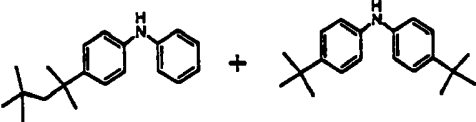
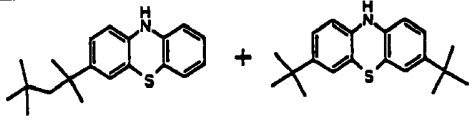
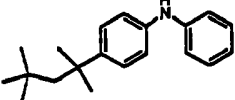
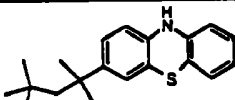
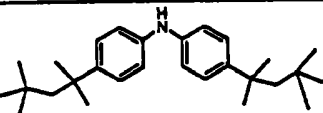
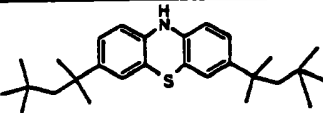
Príklad 3

Zmesi, ktoré majú vyšší obsah fenotiazínu a vyšší stupeň alkylácie sa môžu pripraviť tým, že sa pridá väčšie množstvo síry a použije sa väčšie množstvo diizobutylénu na alkyláciu. Postup je analogický s postupom podľa príkladu 1, s použitím 144,3 g (4,5 mol) síry a 158 g diizobutylénu. Získa sa 928 g mierne nažltlého hnedého číreho oleja.

Charakteristika

Elementárna analýza: 4,19% N, 7,07% S, zloženie zmesi v plynovom chromatograme, pozri tabuľka.

Tabuľka: Zloženie podľa analýzy plynovým chromatogramom ¹⁾

Zložky v zmesi ²⁾	Obsah v hmotnostných percentách		
	Príklad 1	Príklad 2	Príklad 3
difenylamín	0.8	0.7	1.4
fenotiazín	0.6	1.7	3.3
	5.8	6.5	1.3
	1.2	2.1	4.0
	28.2	30.6	9.6
	5.9	9.4	26.9
	15.2	11.1	3.1
	2.4	3.7	10.1
	33.5	24.1	10.2
	5.9	8.1	30.3

¹⁾ plynový chromatogram, aparatura: HP 5890, séria 2; kolóna: Macherey-Nagel, Optima-5 amín, 30x0,32, 1µm.

²⁾ po oddestilovaní deifenylamínu

Príklad 4

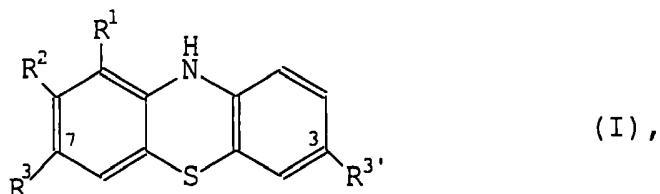
- 4.1. 338,45 g (2,0 mol) difenylamínu a 96,2 g (3 mol) síry sa umiestni do olejového kúpeľa zohriateho na 195°C. Pri vnútornej teplote asi 100°C sa pridá 0,1 g (0,0016 mol) jódu a teplota sa ďalej zvýši. Po uplynutí 40 minút reakčného času sa dosiahne teplota 175°C, potom sa začne uvoľňovať sírovodík, ktorý sa zničí vedením do 5% vodného roztoku hydroxidu sodného. Teplota sa termostaticky reguluje počas 45 minút na 185°C.
- 4.2. Šarža, získaná v stupni 1.1. procesu, sa nechá ochladiť asi na 100°C. Pridá sa 250 g tripropylénu (nonénu) a 35 g Fulcatu 22B a šarža sa znova zohrieva v separátore vody, až silne vrie pod spätným chladičom, pričom sa oddelí asi 9 ml vody. Po uplynutí 30 minút reakčného času vystúpi vnútorná teplota na 164°C. Potom sa v priebehu 3 hodín pridá po kvapkách 760 g tripropylénu. Teplota klesne na 143°C. Reakcia sa potom nechá prebehnúť v priebehu 6 hodín do konca za stálych teplotných podmienok.
- 4.3. Šarža sa nechá ochladiť asi na 50°C a potom sa zriedi so 400 ml hexánu. Katalyzátor sa odfiltruje a nažltlý filtrát sa skoncentruje v rotačnej odparke. Nezreagovaný tripropylén sa odstráni z nažltlého filtrátu v rotačnej odparke. Hnedý olej sa vysuší v priebehu 3 hodín vo vákuu pri tlaku 1 Pa a pri teplote kúpeľa 80°C, čím sa získa 721,6 g hnedého číreho oleja.

Charakteristika

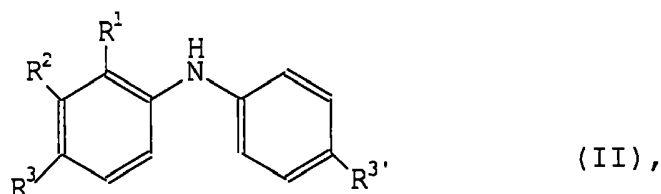
Elementárna analýza: 4,28% N, 6,56% S.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob prípravy zmesi, ktorá obsahuje alkylované fenotiazíny všeobecného vzorca I

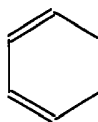


a zodpovedajúcim spôsobom substituované difenylamíny všeobecného vzorca II



kde

R^1 a R^2 znamenajú atóm vodíka alebo znamenajú spolu skupinu A



(A),

jeden z R^3 a $R^{3'}$ znamená atóm vodíka a druhý je alkylová skupina, ktorá obsahuje 2 až 30 atómov uhlíka, cyklo- C_5 - C_{12} alkyl- C_2 - C_4 alkylová skupina, α - C_1 - C_2 alkylbenzylová skupina alebo α,α -dimetylbenzylová skupina, alebo

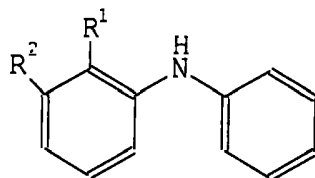
ako R^3 tak $R^{3'}$ znamenajú alkylovú skupinu, ktorá obsahuje 2 až 30 atómov uhlíka, cyklo- C_5 - C_{12} alkyl- C_2 - C_4 alkylovú skupinu, α - C_1 - C_2 alkylbenzylovú skupinu alebo α,α -dimetylbenzylovú skupinu, ak R^1 a R^2 znamenajú atóm vodíka, alebo

R^3 je atóm vodíka, a

$R^{3'}$ je alkylová skupina, ktorá obsahuje 2 až 30 atómov uhlíka, cyklo- C_5 - C_{12} alkyl- C_2 - C_4 alkylová skupina, α - C_1 - C_2 alkylbenzylová

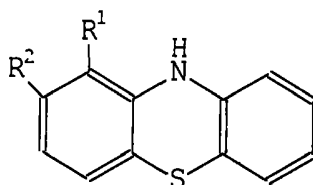
skupina alebo α,α -dimetylbenzyllová skupina, ak R^1 a R^2 tvoria spolu skupinu A,

v y z ň a č u j ú c i s a t ý m, že sa nechá reagovať difenylamín všeobecného vzorca III



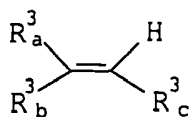
(III),

kde R^1 a R^2 majú význam uvedený pre všeobecný vzorec I, s elementárnou sírou za prítomnosti kondenzačného katalyzátora zvoleného zo skupiny, pozostávajúcej z jódu, bromidu hlinitého, chloridu hlinitého, chloridu železitého, chloridu antimónu, jodidu medi a jodidu síry, a získaná látková zmes difenylamínu všeobecného vzorca III a fenotiazínu všeobecného vzorca IV



(IV),

kde R^1 a R^2 majú významy uvedené pri všeobecnom vzorci I, sa nechá reagovať s olefínom všeobecného vzorca V



(V),

ktorý obsahuje počet atómov uhlíka v R^3 alebo R^3' , pričom jeden zo substituentov R^3_a , R^3_b a R^3_c je cykloalkylová skupina, ktorá obsahuje 5 až 12 atómov uhlíka, alebo fenylová skupina a ostatné zvyšky sú atóm vodíka alebo metylová skupina, alebo R^3_a , R^3_b a R^3_c znamenajú nezávisle atóm vodíka alebo alkylovú skupinu, ktorá obsahuje 1 až 28 atómov uhlíka,

in situ za prítomnosti kyslého katalyzátora a izoluje sa zmes zlúčenín všeobecných vzorcov I a II.

2. Spôsob podľa nároku 1, na prípravu zmesi alkylovaných fenotiazínov všeobecného vzorca I a difenylamínov všeobecného vzorca II, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa nechá reagovať difenylamín všeobecného vzorca III s elementárnou sírou za prítomnosti kondenzačného katalyzátora, zvoleného zo skupiny, pozostávajúcej z jódu, bromidu hlinitého, chloridu hlinitého, chloridu železitého, chloridu antimónu, jodidu medi a jodidu síry, a získaná látková zmes difenylamínu všeobecného vzorca III a fenotiazínu všeobecného vzorca IV sa nechá reagovať s olefínom všeobecného vzorca V, ktorý obsahuje počet atómov uhlíka v R^3 alebo $R^{3'}$, pričom R^3_a , R^3_b a R^3_c majú uvedené významy, *in situ* za prítomnosti kyslého katalyzátora a zmes zlúčenín všeobecných vzorcov I a II sa izoluje.

3. Spôsob podľa nároku 1, na prípravu zmesi alkylovaných fenotiazínov všeobecného vzorca I a difenylamínov všeobecného vzorca II, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa nechá reagovať difenylamín všeobecného vzorca III s elementárnou sírou za prítomnosti jódu ako kondenzačného katalyzátora a získaná látková zmes difenylamínu všeobecného vzorca III a fenotiazínu všeobecného vzorca IV sa nechá reagovať s olefínom všeobecného vzorca V, ktorý obsahuje počet atómov uhlíka v R^3 alebo $R^{3'}$, pričom R^3_a , R^3_b a R^3_c majú uvedené významy, *in situ* za prítomnosti kyslého katalyzátora a zmes zlúčenín všeobecných vzorcov I a II sa izoluje.

4. Spôsob podľa nároku 1, na prípravu zmesi alkylovaných fenotiazínov všeobecného vzorca I a difenylamínov všeobecného vzorca II, kde R^1 a R^2 znamenajú atóm vodíka, jeden zo substituentov R^3 a $R^{3'}$ je atóm vodíka a druhý je 1,4,4-trimetyl-2-pentylová skupina alebo nonylová skupina alebo obidva substituenty R^3 a $R^{3'}$ znamenajú 1,4,4-trimetyl-2-pentylovú skupinu alebo nonylovú skupinu, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa nechá reagovať difenylamín všeobecného vzorca III, kde R^1 a R^2 znamena-

jú atóm vodíka, s elementárnou sírou za prítomnosti jódu ako kondenzačného katalyzátora a získaná látková zmes difenylamínu všeobecného vzorca III a fenotiazínu všeobecného vzorca IV sa nechá reagovať s diizobutylénom alebo tripropylénom *in situ* za prítomnosti kyslého katalyzátora a zmes zlúčenín všeobecných vzorcov I a II sa izoluje.

5. Spôsob podľa nároku 1, na prípravu zmesi alkylovaných fenotiazínov všeobecného vzorca I a difenylamínov všeobecného vzorca II, kde R^1 a R^2 znamenajú atóm vodíka, jeden zo substituentov R^3 a $R^{3'}$ je atóm vodíka a druhý je 1,4,4-trimetyl-2-pentylová skupina alebo nonylová skupina alebo obidva substituenty R^3 a $R^{3'}$ znamenajú 1,4,4-trimetyl-2-pentylovú skupinu alebo nonylovú skupinu, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa nechá reagovať difenylamín všeobecného vzorca III, kde R^1 a R^2 znamenajú atóm vodíka, s elementárnou sírou za prítomnosti jódu ako kondenzačného katalyzátora a získaná látková zmes difenylamínu všeobecného vzorca III a fenotiazínu všeobecného vzorca IV sa nechá reagovať s diizobutylénom alebo tripropylénom *in situ* za prítomnosti aktívnych katalyzátorov na báze plochých silikátov, montmorilonitov alebo hliniek na báze bentonitov a zmes zlúčenín všeobecných vzorcov I a II sa izoluje.

6. Spôsob podľa nároku 1, na prípravu zmesi alkylovaných fenotiazínov všeobecného vzorca I a difenylamínov všeobecného vzorca II, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa obidva stupne procesu uskutočňujú ako jednokotlové procesy.