



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0033373

(51)⁷ C07C 211/55; C07C 209/60

(13) B

(21) 1-2018-02106

(22) 11/01/2016

(86) PCT/CN2016/070614 11/01/2016

(87) WO2017/067098 27/04/2017

(30) 201510691388.9 21/10/2015 CN

(45) 26/09/2022 414

(43) 25/10/2018 367A

(73) SENNICS CO., LTD. (CN)

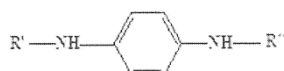
7F, Sinochem International Plaza, No.233 North Changqing Road, Pudong New Area, Shanghai, 200126, China

(72) GUO, Xiangyun (CN); RUAN, Xiaomin (CN); XING, Jinguo (CN); CHEN, Xinmin (CN).

(74) Công ty Luật TNHH Tư vấn Quốc tế (INDOCHINE COUNSEL)

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ HỢP CHẤT P-PHENYLENDIAMIN ĐƯỢC THỂ ARYL

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp điều chế hợp chất p-phenylenđiamin được thể aryl. Công thức cấu tạo chất p-phenylenđiamin được thể aryl được thể hiện theo công thức (I'), trong đó R'' là phenyl hoặc o-metylphenyl, và R' giống hoặc khác với R''. Phương pháp điều chế này bao gồm các bước: cho nguyên liệu ban đầu A phản ứng với nguyên liệu ban đầu B với sự có mặt của chất nhận hydro và chất xúc tác để tạo thành chất p-phenylenđiamin được thể aryl, nguyên liệu ban đầu A có cấu tạo được biểu diễn bởi công thức (I), nguyên liệu ban đầu B là xyclohexanon và/hoặc o-metylxyclohexanon và chất nhận hydro là chất có khả năng tiếp nhận hydro để chuyển hóa thành nguyên liệu ban đầu B. Theo phương pháp điều chế này, các nguyên liệu ban đầu là sẵn có với giá thành thấp, và tránh được việc sử dụng một lượng lớn nước để xử lý sau phản ứng. Hơn thế nữa, điều kiện phản ứng tương đối nhẹ nhàng, và tránh được sự ăn mòn thiết bị phản ứng. Vì vậy, phương pháp điều chế thân thiện với môi trường và ít ô nhiễm, và có thể đạt được lợi ích kinh tế cao hơn.



Công thức (I')

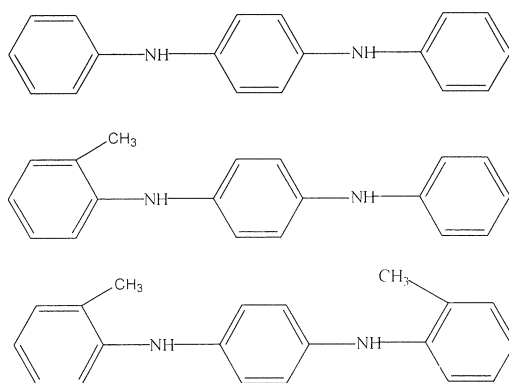
Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực tổng hợp hữu cơ, và cụ thể là đề xuất phương pháp điều chế hợp chất p-phenylenđiamin được thế aryl.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hợp chất p-phenylenđiamin được thế aryl là một hợp chất quan trọng trong các dẫn xuất p-phenylenđiamin, và là hợp chất hoặc hỗn hợp (được gọi là hỗn hợp vì có chứa các hợp chất khác nhau và các hợp chất này có cấu tạo vòng mẹ giống nhau nhưng nhóm aryl thế là khác nhau), mà được điều chế bằng việc thực hiện được thế aryl trên nguyên tử hydro N-amino và nguyên tử hydro N'-amino trong p-phenylenđiamin. Chất ức chế lão hóa cao su 3100 là một chất quan trọng trong số các hợp chất p-phenylenđiamin được thế aryl.

Chất ức chế lão hóa cao su 3100, với tên gọi hóa học là N,N'-dimethylphenyl p-phenylenđiamin hoặc diaryl p-phenylenđiamin, bao gồm ba hợp chất có cấu tạo khác nhau, và công thức cấu tạo tương ứng của ba hợp chất như sau:



Chất ức chế lão hóa cao su 3100 là một chất ức chế lão hóa cao su loại p-phenylenđiamin tác động chậm điển hình. Chất này có thể khắc phục hiệu quả nhược điểm đối với chất ức chế lão hóa p-phenylenđiamin 4020 và 4010NA được sử dụng phổ biến hiện nay, mà các chất này có hiệu quả ức chế lão hóa tốt vào thời

điểm đầu nhưng hiệu quả ức chế lão hóa giảm đi sau đó. Chất ức chế lão hóa cao su 3100 được sử dụng cho cao su tổng hợp, chẳng hạn như cao su tự nhiên, cao su cis-butadien, cao su styren-butadien, cao su butadien nitril và cao su clopren, và thuộc về một loạt các chất ức chế lão hóa hiệu quả có tác dụng bảo vệ chống ozon cực tốt cho lớp xe.

Hiện tại, quy trình sản xuất chính sản phẩm như sau: sử dụng p-dihydroxybenzen, anilin và o-toluidin làm nguyên liệu ban đầu cho phản ứng, và thực hiện phản ứng trong nồi áp suất thông thường hoặc áp suất cao với sự có mặt của chất xúc tác axit lewis (ví dụ, sắt (III) clorua khan). Trong quá trình này, toluen được sử dụng làm dung môi cuốn nước để cuốn liên tục nước được sinh ra từ phản ứng ra khỏi hệ thống phản ứng để thúc đẩy phản ứng được thực hiện theo khuynh hướng sản xuất ra sản phẩm. Nhiệt độ phản ứng đạt đến khoảng 250°C, và lượng nước được cuốn ra được sử dụng làm dấu hiệu để xác định phản ứng kết thúc. Sau khi phản ứng kết thúc, giảm nhiệt độ, bổ sung dung dịch nước natri cacbonat bão hòa để dội tắt phản ứng. Sau đó, tăng nhiệt độ để loại bỏ chất có điểm sôi thấp bằng cách chưng cất giảm áp, lọc dung môi vô cơ khi còn nóng, và rửa pha hữu cơ nhiều lần để thu sản phẩm. Lợi thế của quy trình là toàn bộ lưu trình tương đối đơn giản. Nhược điểm là nguyên liệu ban đầu p-dihydroxybenzen được sử dụng cho phản ứng đắt, nguồn cung bị giới hạn và giá thành tương đối không ổn định; phải sử dụng dung dịch kiềm để dội tắt axit lewis và rửa sạch chất xúc tác ion kim loại còn trong sản phẩm, vì vậy tạo ra một lượng lớn nước thải; và thiết bị bị ăn mòn rất nhiều do nhiệt độ phản ứng cao và môi trường axit. Tài liệu EP0103990 bộc lộ quy trình cải tiến để điều chế các diarylamin từ xeton acrylic, một amin thơm chính, và một chất nhận hydro, với sự có mặt của chất xúc tác kim loại bạch kim và chất xúc tiến axit.

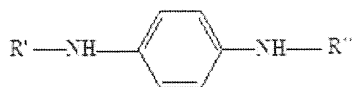
Tương tự chất ức chế lão hóa cao su 3100, tất cả các quy trình tổng hợp các p-phenylenediamin được thế aryl đều có vấn đề về chi phí cao, tính thân thiện với môi trường thấp, độ ăn mòn cao và điều kiện phản ứng nghiêm ngặt. Vì vậy cần có quy trình điều chế xanh để điều chế hợp chất p-phenylenediamin được thế aryl với đặc tính chi phí thấp, tính thân thiện với môi trường cao, điều kiện phản ứng nhẹ nhàng, độ ăn mòn tương đối thấp đối với thiết bị phản ứng và các đặc tính tương

tự.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích chính của sáng chế là đề xuất phương pháp điều chế hợp chất p-phenylendiamin được thế aryl, khắc phục được các hạn chế về chi phí cao, tính thân thiện với môi trường thấp, độ ăn mòn cao và điều kiện phản ứng nghiêm ngặt khi hợp chất p-phenylendiamin được thế aryl được tổng hợp theo các giải pháp kỹ thuật thường dùng.

Để đạt được mục đích này, theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế một hoặc nhiều hợp chất p-phenylendiamin được thế aryl, công thức cấu tạo hợp chất p-phenylendiamin được thế aryl như sau:



trong đó R'' và R' được chọn một cách độc lập từ phenyl hoặc o-methylphenyl metylphenyl; và

phương pháp điều chế bao gồm: phản ứng của nguyên liệu ban đầu A và nguyên liệu ban đầu B và chất nhận hydro với sự có mặt của chất xúc tác để tạo thành hợp chất p-phenylendiamin được thế aryl, nguyên liệu ban đầu A có cấu tạo được thể hiện tại Công Thức I, trong đó R' được chọn từ phenyl hoặc o-methylphenyl, do đó là N-phenyl p-phenylendiamin hoặc N-o-methylphenyl p-phenylendiamin, nguyên liệu ban đầu B là xyclohexanon và/hoặc o-metylxcyclohexanon và chất nhận hydro là phenol và/hoặc o-cresol mà có thể tiếp nhận hydro để chuyển hóa thành nguyên liệu ban đầu B

tỉ lệ phân tử của nguyên liệu ban đầu A và nguyên liệu ban đầu B là 20:1~5:1, và tỉ lệ phân tử của nguyên liệu ban đầu A và chất nhận hydro là 1:10~1:2,5



Công thức I

Tốt hơn là, hợp chất p-phenylendiamin được thế aryl là hỗn hợp của N-phenyl p-phenylendiamin, N-phenyl-N'-metylphenyl p-phenylendiamin và

N,N'-di(metylphenyl) p-phenylendiamin, và phương pháp điều chế bao gồm các bước sau: sử dụng N-phenyl p-phenylendiamin như là nguyên liệu ban đầu A, sử dụng xyclohexanon và/hoặc o-metylxcyclohexanon làm nguyên liệu ban đầu B, sử dụng phenol làm chất nhận hydro, thực hiện phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác để thu hợp chất thứ nhất; sử dụng N-phenyl p-phenylendiamin làm nguyên liệu ban đầu A, sử dụng xyclohexanon và/hoặc o-metylxcyclohexanon làm nguyên liệu ban đầu B, sử dụng o-cresol làm chất nhận hydro, và thực hiện phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác để thu hợp chất thứ hai, hoặc, sử dụng N-o-metylphenyl p-phenylendiamin làm nguyên liệu ban đầu A, sử dụng xyclohexanon và/hoặc o-metylxcyclohexanon làm nguyên liệu ban đầu B, sử dụng phenol làm chất nhận hydro, và thực hiện phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác để thu hợp chất thứ hai; sử dụng N-o-metylphenyl p-phenylendiamin làm nguyên liệu ban đầu A, sử dụng xyclohexanon và/hoặc o-metylxcyclohexanon làm nguyên liệu ban đầu B, o-cresol được sử dụng như chất nhận hydro, và thực hiện phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác để thu hợp chất thứ ba; và phối trộn hợp chất thứ nhất, hợp chất thứ hai và hợp chất thứ ba để thu hỗn hợp của N,N'-diphenyl p-phenylendiamin, N-phenyl-N'-metylphenyl p-phenylendiamin và N,N'-di(metylphenyl) p-phenylendiamin..

Tốt hơn là, hợp chất p-phenylendiamin được thế aryl là hỗn hợp của N,N'-diphenyl p-phenylendiamin, N-phenyl-N'-metylphenyl p-phenylendiamin và N,N'-di(metylphenyl) p-phenylendiamin, và phương pháp điều chế bao gồm các bước sau: sử dụng hỗn hợp N-phenyl p-phenylendiamin và N-o-metylphenyl p-phenylendiamin làm nguyên liệu ban đầu A, sử dụng xyclohexanon và/hoặc o-metylxcyclohexanon làm nguyên liệu ban đầu B, sử dụng hỗn hợp phenol và o-cresol làm chất nhận hydro, và thực hiện phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác để thu hỗn hợp của N,N'-diphenyl p-phenylendiamin, N-phenyl-N'-metylphenyl p-phenylendiamin và N,N'-di(metylphenyl) p-phenylendiamin.

Tốt hơn là, chất xúc tác là chất xúc tác kim loại quý có nền, và tốt hơn là chất xúc tác kim loại quý có nền Pd-C và/hoặc Pt-C.

Tốt hơn là, hàm lượng sử dụng của chất xúc tác là 0,1~2% trọng lượng của nguyên liệu ban đầu A.

Tốt hơn là, thời gian phản ứng của nguyên liệu ban đầu A và nguyên liệu ban đầu B và chất nhận hydro là 6~8 giờ dưới điều kiện nhiệt độ 220~280°C.

Tốt hơn là, phương pháp điều chế cũng bao gồm thêm việc lọc chất lỏng phản ứng thu được từ phản ứng để thu dịch lọc, và thực hiện chưng cất giảm áp dịch lọc để thu hợp chất p-phenylendiamin được thế aryl sau khi phản ứng được hoàn thành.

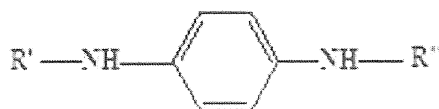
Tốt hơn là, nguyên liệu ban đầu A và nguyên liệu ban đầu B và chất nhận hydro được phản ứng trong môi trường nitơ.

Với việc áp dụng giải pháp kỹ thuật của sáng chế, nguyên liệu ban đầu A có cấu tạo được thể hiện tại Công thức I được phản ứng với cyclohexanon và/hoặc o-methylcyclohexanon và chất nhận hydro để tạo ra hợp chất p-phenylendiamin được thế aryl. Cụ thể, cả cyclohexanon và o-methylcyclohexanon có thể trải qua phản ứng khử nước với sự có mặt của chất xúc tác, và trong khi đó, nguyên tử hydro trong amino tại vị trí N' trong nguyên liệu ban đầu A được thế để tạo thành hợp chất p-phenylendiamin được thế aryl mà có R'' của chất này là phenyl hoặc o-methylphenyl. Bên cạnh đó, với sự có mặt của chất xúc tác, chất nhận hydro trong hệ thống phản ứng tiếp nhận liên tục hydro được giải phóng từ cyclohexanon và/hoặc o-methylcyclohexanon để tạo thành nguyên liệu ban đầu B để cung cấp cyclohexanon và/hoặc o-methylcyclohexanon cần thiết phản ứng. Theo phương pháp điều chế này, lượng nguyên liệu ban đầu B được đưa vào có thể rất nhỏ, và nó được sử dụng chủ yếu làm nguyên liệu ban đầu làm môi cho phản ứng. Nguyên liệu ban đầu B có thể cung cấp hydro cần thiết cho chất nhận hydro khi được phản ứng với nguyên liệu ban đầu A với sự có mặt của chất xúc tác, và một lượng lớn hợp chất p-phenylendiamin được thế aryl được tạo ra trong quá trình tiếp nhận liên tục hydro của chất nhận hydro và khử nước liên tục của thành phần B được tạo ra. Theo phương pháp điều chế này, các nguyên liệu ban đầu có giá thấp và sẵn có, và tránh được việc sử dụng một lượng lớn nước để xử lý sau phản ứng. Hơn thế nữa, điều kiện phản ứng tương đối nhẹ nhàng, và tránh được sự ăn mòn thiết bị phản ứng. Vì vậy, phương pháp điều chế này thân thiện với môi trường và ít ô nhiễm, và có thể đạt được lợi ích kinh tế tốt hơn.

Mô tả chi tiết sáng chế

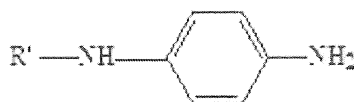
Điều quan trọng cần lưu ý là các phương án trong sáng chế và các đặc điểm trong các phương án có thể kết hợp với nhau mà không có sự mâu thuẫn. Sáng chế này sẽ được mô tả bên dưới kết hợp với các phương án cụ thể.

Như được mô tả trong phần tình trạng kỹ thuật, các quy trình tổng hợp hiện nay cho các hợp chất p-phenyldiamin được thể aryl đều gặp vấn đề về chi phí cao, kém thân thiện với môi trường, tính ăn mòn cao và quy trình phức tạp. Để giải quyết những vấn đề trên, sáng chế này đề xuất phương pháp điều chế một hoặc nhiều hợp chất p-phenyldiamin được thể aryl, công thức cấu tạo của hợp chất p-phenyldiamin được thể aryl như sau:



trong đó R'' và R' được chọn một cách độc lập từ phenyl hoặc o-methylphenyl; và

phương pháp điều chế này bao gồm: cho nguyên liệu ban đầu A và nguyên liệu ban đầu B và chất nhận hydro phản ứng với nhau với sự có mặt của chất xúc tác để tạo thành hợp chất p-phenyldiamin được thể aryl, nguyên liệu ban đầu A có cấu tạo như Công thức I, trong đó R' được chọn từ phenyl hoặc o-methylphenyl, do đó là -phenyl p-phenyldiamin hoặc N-o-methylphenyl p-phenyldiamin, nguyên liệu ban đầu B là xyclohexanon và/hoặc o-metylxyclohexanon và chất nhận hydro là phenol và/hoặc o-cresol mà có khả năng nhận hydro để chuyển hóa thành nguyên liệu ban đầu B, tỷ lệ phân tử của nguyên liệu ban đầu A và nguyên liệu ban đầu B là 20:1~5:1, và tỉ lệ phân tử của nguyên liệu ban đầu A và chất nhận hydro là 1: 10 ~ 1: 2,5



Công thức I.

Theo phương pháp điều chế của sáng chế này, nguyên liệu ban đầu A có cấu tạo như Công thức I phản ứng với nguyên liệu ban đầu B (xyclohexanon và/hoặc

o-metylxyclohexanon) và chất nhận hydro để tạo thành hợp chất p-phenylendiamin được thế aryl. Đặc trưng là cả xyclohexanon và o-metylxyclohexanon đều có thể trải qua phản ứng khử nước với sự có mặt của chất xúc tác, trong khi đó, một nguyên tử hydro trong amino ở vị trí N' trong nguyên liệu ban đầu A được thay thế để tạo thành hợp chất p-phenylendiamin được thế aryl trong đó R" là phenyl hoặc o-metylphenyl. Ngoài ra, chất nhận hydro trong hệ phản ứng tiếp nhận liên tục hydro thoát ra từ xyclohexanon và/hoặc o-metylxyclohexanon với sự có mặt của chất xúc tác để tạo ra tiếp nguyên liệu ban đầu B cung cấp xyclohexanon và/hoặc o-metylxyclohexanon cần thiết cho phản ứng. Trong phương pháp điều chế này, nguyên liệu ban đầu B được đưa vào có thể rất nhỏ, nó được sử dụng chủ yếu làm nguyên liệu ban đầu mới cho phản ứng, và có thể cung cấp hydro cần thiết cho chất nhận hydro khi được phản ứng với nguyên liệu ban đầu với sự có mặt của chất xúc tác, và một lượng lớn hợp chất p-phenylendiamin được thế aryl được tạo ra trong các quá trình tiếp nhận liên tục hydro của chất nhận hydro và khử liên tục hydro của hợp chất B.

Theo phương pháp điều chế của sáng chế này, các nguyên liệu ban đầu đều sẵn có và giá thành thấp, tránh được việc sử dụng một lượng lớn nước để xử lý sau phản ứng. Hơn thế nữa, điều kiện phản ứng tương đối nhẹ nhàng, và tránh được sự ăn mòn thiết bị phản ứng. Vì vậy, phương pháp điều chế này thân thiện với môi trường và ít ô nhiễm hơn, và có thể đạt được những lợi ích kinh tế tốt hơn.

Việc kiểm soát mối quan hệ giữa lượng của mỗi nguyên liệu được sử dụng trong phạm vi nói trên có thể đảm bảo hiệu quả tốc độ phản ứng, đảm bảo đủ hydro trong hệ phản ứng và liên tục chuyển hóa chất nhận hydro vào nguyên liệu ban đầu B để phản ứng tiếp với nguyên liệu ban đầu A. Trong khi đó, có thể tiết kiệm được nguyên liệu ban đầu B mà nó có giá thành tương đối cao, nhằm mang lại lợi ích kinh tế tốt hơn cho phương pháp điều chế này.

Phenol và o-cresol có hiệu suất chuyển hóa cao hơn khi nhận hydro để chuyển hóa thành xyclohexanon và o-metylxyclohexanon, và trong khi đó, hai chất nhận hydro này có giá tương đối thấp và phù hợp hơn để sử dụng trong sản xuất công nghiệp với lượng lớn.

Điều quan trọng cần lưu ý là hợp chất p-phenylenđiamin được thế aryl có thể là một hợp chất, và cũng có thể là một hỗn hợp. Khi nguyên liệu ban đầu A được sử dụng là một hợp chất có cấu trúc đơn và nguyên liệu ban đầu B là xyclohexanon hoặc o-metylxyclohexanon, hợp chất p-phenylenđiamin được thế aryl được điều chế cũng là một hợp chất có cấu trúc đơn. Khi nguyên liệu ban đầu A được sử dụng và/hoặc nguyên liệu ban đầu B là hỗn hợp hoặc các hỗn hợp của các hợp chất đa cấu trúc, phản ứng vẫn có thể được thực hiện, và hợp chất p-phenylenđiamin được thế aryl thu được là hỗn hợp được tạo thành bởi hai hoặc nhiều hơn hai hợp chất có cùng cấu tạo vòng mẹ nhưng được thế aryl khác nhau. Cụ thể là, những người có trình độ chuyên môn trong lĩnh vực này có thể chọn các nguyên liệu khác nhau phù hợp mà không được nêu chi tiết trong phần mô tả này để thu được các hợp chất p-phenylenđiamin được thế aryl khác nhau.

Khi phương pháp điều chế theo sáng chế này được sử dụng, có thể điều chế được hợp chất p-phenylenđiamin được thế aryl với cấu tạo cụ thể. Theo phương án ưu tiên, hợp chất p-phenylenđiamin được thế aryl là hỗn hợp của N,N'-điphenyl p-phenylenđiamin, N-phenyl-N'-metylphenyl p-phenylenđiamin và N,N'-đi(metylphenyl) p-phenylenđiamin, và phương pháp điều chế bao gồm các bước sau: sử dụng N-phenyl p-phenylenđiamin làm nguyên liệu ban đầu A, sử dụng xyclohexanon và/hoặc o-metylxyclohexanon làm nguyên liệu ban đầu B, sử dụng phenol làm chất nhận hydro, và thực hiện phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác để thu được hợp chất thứ nhất (như đã đề cập ở trên, lượng nguyên liệu ban đầu B được đưa vào có thể rất nhỏ, mà nó có thể cung cấp hydro cần thiết cho chất nhận hydro khi phản ứng với nguyên liệu ban đầu A với sự có mặt của chất xúc tác và một lượng lớn hợp chất p-phenylenđiamin được thế aryl được tạo ra trong quá trình nhận liên tục hydro của chất nhận hydro và khử liên tục hydro của hợp chất B. Trong quá trình này, mặc dù xyclohexanon và/hoặc o-metylxyclohexanon được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu B, nhưng với lượng tương đối nhỏ, nên thành phần chính của sản phẩm cuối cùng là hợp chất thứ nhất); sử dụng N-o-metylphenyl p-phenylenđiamin làm nguyên liệu ban đầu A, sử dụng xyclohexanon và/hoặc o-metylxyclohexanon làm nguyên liệu ban đầu B, sử dụng o-cresol làm chất nhận hydro, và thực hiện phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác để thu được hợp chất

thứ hai, hoặc, sử dụng N-o-metylphenyl p-phenylenđiamin làm nguyên liệu ban đầu A, sử dụng xyclohexanon và/hoặc o-metylxcyclohexanon làm nguyên liệu ban đầu B, sử dụng phenol làm chất nhận hydro, và thực hiện phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác để thu được hợp chất thứ hai (tương tự như quá trình trước, trong quá trình này, mặc dù xyclohexanon và/hoặc o-metylxcyclohexanone được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu B, nhưng với lượng tương đối nhỏ, nên thành phần chính của sản phẩm cuối cùng là hợp chất thứ hai); sử dụng N-o-metylphenyl p-phenylenđiamin làm nguyên liệu ban đầu A, sử dụng xyclohexanon và/hoặc o-metylxcyclohexanone làm nguyên liệu ban đầu B, sử dụng o-cresol làm chất nhận hydro, và thực hiện phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác để thu được hợp chất thứ ba (tương tự như quá trình trước, mặc dù xyclohexanon và/hoặc o-metylxcyclohexanone được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu B, nhưng thành phần chính của sản phẩm được tạo ra trong quá trình này vẫn là hợp chất thứ ba); và phối trộn hợp chất thứ nhất, hợp chất thứ hai và hợp chất thứ ba để thu được chất ức chế lão hóa cao su 3100.

Không có trình tự nào trong việc thực hiện các bước điều chế của ba hợp chất thành phần theo phương pháp điều chế này. Người có trình độ chuyên môn trong lĩnh vực này đều biết rằng, chất ức chế lão hóa cao su 3100 là hỗn hợp của ba hợp chất p-phenylenđiamin được thế aryl, và thực tế là, trong các bước điều chế, nguyên liệu ban đầu A, nguyên liệu ban đầu B và chất nhận hydro đơn lẻ được sử dụng để điều chế ba hợp phần này và ba hợp phần này cuối cùng được phối trộn với nhau để thu được chất ức chế lão hóa cao su 3100. Trong quá trình phối trộn, người có trình độ chuyên môn trong lĩnh vực này chỉ cần xác lập lượng sử dụng tương ứng của ba thành phần theo yêu cầu định trước của chất ức chế lão hóa cao su 3100.

Tất nhiên, ngoài các bước nhỏ nêu trên để điều chế chất ức chế lão hóa cao su 3100, cũng có thể áp dụng phương pháp để điều chế chất ức chế lão hóa cao su 3100, và phương pháp điều chế như vậy bao gồm các bước sau: sử dụng hỗn hợp N-phenyl p-phenylenđiamin và N-o-metylphenyl p-phenylenđiamin làm nguyên liệu ban đầu A, sử dụng xyclohexanon và/hoặc o-metylxcyclohexanon làm nguyên liệu ban đầu B, sử dụng hỗn hợp phenol và o-cresol làm chất nhận hydro, và thực

hiện phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác để thu được hỗn hợp của N,N'-diphenyl p-phenylenđiamin, N-phenyl-N'-metylphenyl p-phenylenđiamin và N,N'-di(metylphenyl) p-phenylenđiamin, như là chất ức chế lão hóa cao su 3100. Việc điều chế chất ức chế lão hóa cao su 3100 bằng phương pháp một bước như vậy có thể đơn giản hóa hơn nữa các quá trình phản ứng và giảm chi phí phản ứng.

Theo phương pháp điều chế theo sáng chế này, chất xúc tác được sử dụng chỉ cần có chức năng khử hydro và hydro hóa. Theo phương án ưu tiên chất xúc tác là chất xúc tác kim loại quý có nền, và tốt hơn là chất xúc tác kim loại quý có nền Pd-C và/hoặc Pt-C. Những chất xúc tác này có hoạt tính xúc tác tương đối cao, và có thể tạo điều kiện phản ứng nhẹ nhàng hơn. Hơn nữa, người có trình độ chuyên môn trong lĩnh vực này có thể điều chỉnh cụ thể lượng chất xúc tác sử dụng. Theo phương án ưu tiên, lượng chất xúc tác sử dụng là 0,1 ~ 2% trọng lượng của nguyên liệu ban đầu A.

Như đã đề cập ở trên, nhờ nguyên tắc và tuyến phản ứng duy nhất được bộc lộ theo sáng chế, điều kiện tổng hợp đối với hợp chất p-phenylenđiamin được thể ariyl nhẹ nhàng hơn. Trong phương án ưu tiên này, nguyên liệu ban đầu A và nguyên liệu ban đầu B và chất nhận hydro phản ứng với nhau trong thời gian phản ứng 6~8 giờ dưới điều kiện nhiệt độ 220 ~ 280°C. Việc kiểm soát nhiệt độ và thời gian của hệ phản ứng trong các phạm vi nói trên có thể làm tăng tỉ lệ và tốc độ chuyển hóa và cũng thuận lợi trong việc giảm tỷ lệ phản ứng phụ của phản ứng và làm cho sản phẩm có độ tinh khiết cao hơn.

Tốt hơn là, sau khi phản ứng được hoàn thành, phương pháp điều chế bao gồm: lọc chất lỏng phản ứng thu được từ phản ứng để thu dịch lọc, và thực hiện việc chưng cất giảm áp dịch lọc để thu hợp chất p-phenylenđiamin được thể ariyl. Nhờ tuyến phản ứng duy nhất trong suốt quá trình phản ứng, nên quá trình xử lý về sau tương đối đơn giản. Hơn nữa, nguyên liệu ban đầu A và nguyên liệu ban đầu B và chất nhận hydro phản ứng tốt hơn trong môi trường nitơ.

Các phương án cụ thể của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dưới đây, và các phương án này không được hiểu là làm hạn chế phạm vi bảo hộ của sáng chế.

Phương án 1:

36,8g (0,2mol) N-phenyl p-phenylenđiamin, 94,1g (1mol) phenol, 2,0g

(0,02mol) xyclohexanon và 1,3g chất xúc tác Pd/C khô (chứa 5% khối lượng Pd) được đưa vào nồi hấp 500mL; và bắt đầu khuấy, thực hiện việc gia nhiệt để tăng nhiệt độ tới 220°C sau khi việc thể nitơ được thực hiện 3 lần, nhiệt được duy trì để thực hiện phản ứng trong 6 giờ, nhiệt độ được giảm xuống nhiệt độ phòng để tháo sản phẩm, thực hiện việc lọc, thu hồi chất xúc tác, thực hiện chưng cất giảm áp dịch lọc để loại bỏ phenol không phản ứng và xyclohexanon để thu được 51,7g chất lỏng còn lại sau chưng cất, thực hiện việc lấy mẫu đo lường hàm lượng của N,N'-diphenyl p-phenylenđiamin là 94,1%, và hiệu suất tính được là 93,6%.

Phương án 2 đến 5:

Sử dụng cùng các nguyên liệu ban đầu và điều kiện quá trình như trong phương án 1 để điều chế N,N'-diphenyl p-phenylenđiamin, và sự khác biệt là các khác biệt về mối quan hệ giữa lượng mỗi nguyên liệu ban đầu sử dụng (trong đó khối lượng của N-phenyl p-phenylenđiamin được giữ nguyên). Mối quan hệ cụ thể giữa lượng nguyên liệu ban đầu sử dụng và điều kiện sản phẩm như sau:

	Tỷ lệ phân tử của N-phenyl p-phenylenđia min và xyclohexanon	Tỷ lệ phân tử của N-phenyl p-phenylenđia min và phenol	Phần trăm trọng lượng của chất xúc tác trong N-phenyl p-phenylenđia min	Hàm lượng sản phẩm (%)	Hiệu suất (%)
Phương án 2	5:1	1:2,5	0,1%	67,5	75,1
Phương án 3	10:1	1:5	0,5%	68	75,1
Phương án 4	15:1	1:7,5	1%	68,3	79,6
Phương án 5	20:1	1:10	2%	80,4	89,7

Phương án 6:

36,8g (0,2mol) N-phenyl p-phenylendiamin, 108,1g (1mol) o-cresol, 2,0g (0,02mol) xyclohexanon và 1,3g chất xúc tác Pt/C khô (chứa 5% khối lượng Pt) được đưa vào nồi hấp 500mL; và bắt đầu khuấy, thực hiện việc gia nhiệt để tăng nhiệt độ tới 250°C sau khi việc thể nitơ được thực hiện 3 lần, nhiệt được duy trì để thực hiện phản ứng trong thời gian 6 giờ, nhiệt độ được giảm xuống nhiệt độ phòng để tháo sản phẩm, thực hiện việc lọc, thu hồi chất xúc tác, thực hiện việc chưng cất giảm dịch lọc để loại bỏ o-cresol không phản ứng và xyclohexanon để thu 49,7g chất lỏng còn lại sau chưng cất, thực hiện việc lấy mẫu để đo lường hàm lượng của N-phenyl-N'-metylphenyl p-phenylendiamin là 68%, và hiệu suất tính được là 90,8%.

Phương án 7:

39,6g (0,2mol) N-metylphenyl p-phenylendiamin, 94,1g (1mol) phenol, 2,0g (0,02mol) xyclohexanon và 1,3g chất xúc tác Pd/C khô (chứa 5% khối lượng Pd) được đưa vào nồi hấp 500mL; và bắt đầu khuấy, thực hiện việc gia nhiệt để tăng nhiệt độ tới 250°C sau khi việc thể nitơ được thực hiện 3 lần, nhiệt được duy trì để thực hiện phản ứng trong thời gian 6 giờ, nhiệt độ được giảm xuống nhiệt độ phòng để tháo sản phẩm, thực hiện việc lọc, thu hồi chất xúc tác, thực hiện việc chưng cất giảm dịch lọc để loại bỏ phenol không phản ứng và xyclohexanon để thu 53,7g chất lỏng còn lại sau chưng cất, thực hiện việc lấy mẫu để đo lường hàm lượng của N-phenyl-N'-metylphenyl p-phenylendiamin là 93,8%, và hiệu suất tính được là 91,9%.

Phương án 8:

39,6g (0,2mol) N-metylphenyl p-phenylendiamin, 108,1g (1mol) o-cresol, 2,0g (0,02mol) xyclohexanon và 1,3g chất xúc tác Pd/C khô (chứa 5% khối lượng Pd) được đưa vào nồi hấp 500mL; và bắt đầu khuấy, thực hiện việc gia nhiệt để tăng nhiệt độ tới 270°C sau khi việc thể nitơ được thực hiện 3 lần, nhiệt được duy trì để thực hiện phản ứng trong thời gian 6 giờ, nhiệt độ được giảm xuống nhiệt độ phòng để tháo sản phẩm, thực hiện việc lọc, thu hồi chất xúc tác, thực hiện việc chưng cất giảm dịch lọc để loại bỏ o-cresol không phản ứng và xyclohexanon để thu 56,6g chất lỏng còn lại sau chưng cất, thực hiện việc lấy mẫu để đo lường hàm lượng của N,N'-di(metylphenyl) p-phenylendiamin là 93,4%, và hiệu suất tính

được là 91,8%.

Phương án 9:

18,4g (0,1mol) N-phenyl p-phenylenđiamin, 19,8g (0,1mol) N-metylphenyl p-phenylenđiamin, 94,1g (1mol) phenol, 2,0g (0,02mol) xyclohexanon và 1,3g chất xúc tác Pd/C khô (chứa 5% khối lượng Pd) được đưa vào nồi hấp 500mL; và bắt đầu khuấy, thực hiện việc gia nhiệt để tăng nhiệt độ tới 250°C sau khi việc thể nitơ được thực hiện 3 lần, nhiệt được duy trì để thực hiện phản ứng trong thời gian 6 giờ, nhiệt độ được giảm xuống nhiệt độ phòng để tháo sản phẩm, thực hiện việc lọc, thu hồi chất xúc tác, thực hiện việc chưng cất giảm dịch lọc để loại bỏ phenol không phản ứng và xyclohexanon để thu 52g chất lỏng còn lại sau chưng cất, thực hiện việc lấy mẫu để đo lường hàm lượng của N,N'-điphenyl p-phenylenđiamin và N-phenyl-N'-metylphenyl p-phenylenđiamin là 47,2% và 46,8% tương ứng, và hiệu suất tính được là 94,4% và 88,8% tương ứng.

Phương án 10:

18,4g (0,1mol) N-phenyl p-phenylenđiamin, 19,8g (0,1mol) N-metylphenyl p-phenylenđiamin, 108,1g (1mol) o-cresol, 2,0g (0,02mol) xyclohexanon và 1,3g chất xúc tác Pd/C khô (chứa 5% khối lượng Pd) được đưa vào nồi hấp 500mL; và bắt đầu khuấy, thực hiện việc gia nhiệt để tăng nhiệt độ tới 270°C sau khi việc thể nitơ được thực hiện 3 lần, nhiệt được duy trì để thực hiện phản ứng trong thời gian 8 giờ, nhiệt độ được giảm xuống nhiệt độ phòng để tháo sản phẩm, thực hiện việc lọc, thu hồi chất xúc tác, thực hiện việc chưng cất giảm dịch lọc để loại bỏ phenol không phản ứng và xyclohexanon để thu 54,2g chất lỏng còn lại sau chưng cất, thực hiện việc lấy mẫu để đo lường hàm lượng của N-phenyl-N'-metylphenyl p-phenylenđiamin và N,N'-di(metylphenyl) p-phenylenđiamin là 47,3% và 47,2% tương ứng, và hiệu suất tính được là 93,6% và 88,8% tương ứng.

Phương án 11:

18,4g (0,1mol) N-phenyl p-phenylenđiamin, 19,8g (0,1mol) N-metylphenyl p-phenylenđiamin, 47,1g (0,5mol) phenol, 54,1g (0,5mol) o-cresol, 2,0g (0,02mol) xyclohexanon và 1,3g chất xúc tác Pd/C khô (chứa 5% khối lượng Pd) được đưa vào nồi hấp 500mL; và bắt đầu khuấy, thực hiện việc gia nhiệt để tăng nhiệt độ tới 270°C sau khi việc thể nitơ được thực hiện 3 lần, nhiệt được duy trì để thực hiện

phản ứng trong thời gian 8 giờ, nhiệt độ được giảm xuống nhiệt độ phòng để tháo sản phẩm, thực hiện việc lọc, thu hồi chất xúc tác, thực hiện việc chưng cất giảm dịch lọc để loại bỏ phenol không phản ứng và xyclohexanon để thu 53,4g chất lỏng còn lại sau chưng cất, thực hiện việc lấy mẫu để đo lường hàm lượng của N,N'-diphenyl p-phenylenđiamin, N-phenyl-N'-metylphenyl p-phenylenđiamin và N,N'-di(metylphenyl) p-phenylenđiamin tuân tự là 42,2%, 37,5% và 14,1%, và sản phẩm này có thể được sử dụng trực tiếp như chất ức chế lão hóa cao su 3100.

Phương án 12:

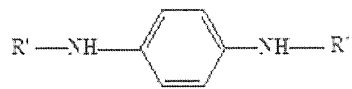
27,6g (0,15mol) N-phenyl p-phenylenđiamin, 9,9g (0,05mol) N-metylphenyl p-phenylenđiamin, 23,5g (0,25mol) phenol, 81,1g (0,75mol) o-cresol, 2,0g (0,02mol) xyclohexanon và 1,3g chất xúc tác Pd/C khô (chứa 5% khối lượng Pd) được đưa vào nồi hấp 500mL; và bắt đầu khuấy, thực hiện việc gia nhiệt để tăng nhiệt độ tới 280°C sau khi việc thể nitơ được thực hiện 3 lần, nhiệt được duy trì để thực hiện phản ứng trong thời gian 8 giờ, nhiệt độ được giảm xuống nhiệt độ phòng để tháo sản phẩm, thực hiện việc lọc, thu hồi chất xúc tác, thực hiện việc chưng cất giảm dịch lọc để loại bỏ phenol không phản ứng và xyclohexanon để thu 54,5g chất lỏng còn lại sau chưng cất, thực hiện việc lấy mẫu để đo lường hàm lượng của N,N'-diphenyl p-phenylenđiamin, N-phenyl-N'-metylphenyl p-phenylenđiamin và N,N'-di(metylphenyl) p-phenylenđiamin tuân tự là 22,6%, 43,7% và 24,2%, và sản phẩm này có thể được sử dụng trực tiếp làm chất ức chế lão hóa cao su 3100.

Từ các mô tả trên đây, có thể thấy rằng các phương án đạt được các hiệu quả về kỹ thuật sau đây:

Theo phương pháp điều chế, các nguyên liệu ban đầu là sẵn có và giá thấp, và tránh được việc sử dụng một lượng nước lớn để xử lý sau phản ứng. Hơn nữa, điều kiện phản ứng tương đối nhẹ nhàng, và tránh được sự ăn mòn thiết bị phản ứng. Do đó, phương pháp điều chế thân thiện với môi trường và ít ô nhiễm, và có thể đạt được lợi ích kinh tế cao hơn. Đặc biệt hơn, việc kiểm soát tỷ lệ mỗi nguyên liệu ban đầu và điều kiện quá trình phản ứng có thể làm tăng thêm hàm lượng sản phẩm và hiệu suất của sản phẩm.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp điều chế một hoặc nhiều hợp chất p-phenylendiamin được thế aryl như được thể hiện bởi công thức sau:



trong đó R'' và R' được chọn một cách độc lập từ phenyl hoặc o-metylphenyl; và

phương pháp điều chế bao gồm các bước: cho nguyên liệu ban đầu A, nguyên liệu ban đầu B, và chất nhận hydro phản ứng với nhau dưới sự có mặt của chất xúc tác để tạo thành hợp chất p-phenylendiamin được thế aryl, nguyên liệu ban đầu A có cấu tạo như được thể hiện trong công thức I, trong đó R' được chọn từ phenyl hoặc o-metylphenyl, nguyên liệu ban đầu B là xyclohexanon và/hoặc o-metylxcyclohexanon và chất nhận hydro là phenol và/hoặc o-cresol mà có khả năng nhận hydro để chuyển hóa thành nguyên liệu ban đầu B,



Công thức I

trong đó tỷ lệ phân tử của nguyên liệu ban đầu A và nguyên liệu ban đầu B là 20:1~5:1, và tỷ lệ phân tử của nguyên liệu ban đầu A và chất nhận hydro là 1:10~1:2,5.

2. Phương pháp điều chế theo điểm 1, trong đó hợp chất p-phenylendiamin được thế aryl là hỗn hợp của N,N'-diphenyl p-phenylendiamin, N-phenyl-N'-metylphenyl p-phenylendiamin và N,N'-đi(metylphenyl) p-phenylendiamin, và phương pháp điều chế bao gồm các bước sau:

sử dụng N-phenyl p-phenylendiamin làm nguyên liệu ban đầu A, sử dụng xyclohexanon và/hoặc o-metylxcyclohexanon làm nguyên liệu ban đầu B, sử dụng

phenol làm chất nhận hydro, và thực hiện phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác để thu hợp chất thứ nhất;

sử dụng N-phenyl p-phenylenđiamin làm nguyên liệu ban đầu A, sử dụng cyclohexanon và/hoặc o-metylcyclohexanon làm nguyên liệu ban đầu B, sử dụng o-cresol làm chất nhận hydro, và thực hiện phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác để thu hợp chất thứ hai, hoặc, sử dụng N-o-metylphenyl p-phenylenđiamin làm nguyên liệu ban đầu A, sử dụng cyclohexanon và/hoặc o-metylcyclohexanon làm nguyên liệu ban đầu B, sử dụng phenol làm chất nhận hydro, và thực hiện phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác để thu hợp chất thứ hai;

sử dụng N-o-metylphenyl p-phenylenđiamin làm nguyên liệu ban đầu A, sử dụng cyclohexanon và/hoặc o-metylcyclohexanon làm nguyên liệu ban đầu B, sử dụng o-cresol làm chất nhận hydro, và thực hiện phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác để thu hợp chất thứ ba; và

phối trộn hợp chất thứ nhất, hợp chất thứ hai và hợp chất thứ ba để thu được hỗn hợp của N,N'-diphenyl p-phenylenđiamin, N-phenyl-N'-metylphenyl p-phenylenđiamin và N,N'-di(metylphenyl) p-phenylenđiamin.

3. Phương pháp điều chế theo điểm 1, trong đó hợp chất p-phenylenđiamin được thể aryl là hỗn hợp của N,N'-diphenyl p-phenylenđiamin, N-phenyl-N'-metylphenyl p-phenylenđiamin và N,N'-di(metylphenyl) p-phenylenđiamin, và phương pháp điều chế bao gồm các bước sau:

sử dụng hỗn hợp của N-phenyl p-phenylenđiamin và N-o-metylphenyl p-phenylenđiamin làm nguyên liệu ban đầu A, sử dụng cyclohexanon và/hoặc o-metylcyclohexanon làm nguyên liệu ban đầu B, sử dụng hỗn hợp phenol và o-cresol làm chất nhận hydro, và thực hiện phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác để thu được hỗn hợp của N,N'-diphenyl p-phenylenđiamin, N-phenyl-N'-metylphenyl p-phenylenđiamin và N,N'-di(metylphenyl) p-phenylenđiamin.

4. Phương pháp điều chế theo các điểm bất kỳ từ 1 đến 3, trong đó chất xúc tác là chất xúc tác kim loại quý có nền, và tốt hơn là chất xúc tác là chất xúc tác kim loại quý có nền Pd-C và/hoặc Pt-C.

5. Phương pháp điều chế theo điểm 4, trong đó hàm lượng chất xúc tác sử dụng là 0,1~2% trọng lượng so với nguyên liệu ban đầu A.
6. Phương pháp điều chế theo các điểm bất kỳ từ 1 đến 3, trong đó nguyên liệu ban đầu A, nguyên liệu ban đầu B và chất nhận hydro được phản ứng trong khoảng thời gian phản ứng từ 6~8 giờ dưới điều kiện nhiệt độ 220~280°C.
7. Phương pháp điều chế theo điểm 6, trong đó, sau khi phản ứng kết thúc, phương pháp này còn bao gồm bước: lọc chất lỏng thu được sau phản ứng để thu dịch lọc, và thực hiện việc chưng cất giảm áp dịch lọc này để thu được hợp chất p-phenylendiamin được thế aryl.
8. Phương pháp điều chế theo điểm 6, trong đó nguyên liệu ban đầu A, nguyên liệu ban đầu B và chất nhận hydro được phản ứng với nhau trong môi trường nitơ.