

Изобретение относится к получению N,N'-ди-2-нафтилпарафенилендиамин, применяемого в качестве стабилизатора различного вида синтетических каучуков, резин, полипропиленовых и полиамидных волокон и других полимерных материалов от действия света, тепла, механических повреждений, агрессивных сред, ионизирующих излучений и особенно от кислорода и озона воздуха.

Известно получение N,N'-ди-2-нафтилпарафенилендиамин в расплаве 2-нафтола с парафенилендиамин в присутствии катализаторов - окиси бора или борной кислоты (Патент США №4060552, кл. C07C87/64, опубл. 29.11.77), хлористого олова (Патент Англии №1403231, кл. C07C87/64, опубл. 20.08.75), хлористого цинка (Патент ГДР №56796, кл. C07C, опубл. 05.07.67), серной и соляной кислот, фенолсульфокислоты (Патент США №1921687, опубл. 08.08.1933) при 200 - 290°C.

Практическое осуществление этих способов связано с трудностями выделения целевого продукта при выгрузке и дальнейшей обработке расплава, застывающего в твердую массу при 200°C.

Вышеописанные недостатки относятся и к способу по патенту ГДР №29983, кл. C07C4, опубл. 05.08.64, в котором в качестве катализатора используют дефицитный йод, а конденсацию 2-нафтола с парафенилендиамин проводят в инертной атмосфере (углекислый газ), что усложняет аппаратное оформление процесса.

Наиболее близким к предлагаемому является способ, по которому N,N'-ди-2-нафтилпарафенилендиамин получают нагреванием 1,5моль 2-нафтола с 0,5моль парафенилендиамин в присутствии 0,003 моль толуолсульфокислоты в среде 0,98моль технического дихлорбензола (представляющего собой эвтектику ~70% ортодихлорбензола и ~30% парадихлорбензола), отгонкой азеотропа технического дихлорбензола и воды, начиная со 160°C, выдержкой при кипении (при 200 - 205°C), выделением целевого продукта путем приливания горячей реакционной массы к техническому дихлорбензолу, нагревания до 150°C, охлаждения и фильтрации, промывкой полученного осадка горячим техническим дихлорбензолом, отгонкой растворителя из пасты и сушкой при 100 - 120°C. Выход N,N'-ди-2-нафтилпарафенилендиамин составляет 89 - 90%, температура плавления т.пл. ~230°C (Б.И. Киссин, Е.И. Куракин. Синтез органических продуктов с азеотропной отгонкой // Хим. пром-сть. - 1965. - №2. - С.24, 25).

Недостатками известного способа является невысокое качество N,N'-ди-2-нафтилпарафенилендиамин (т.пл. 230°C не удовлетворяет требованиям ТУ 6 - 14 - 1054 - 74, в которых указывается, что т.пл. должна быть не менее 230°C), дефицитность катализатора - толуолсульфокислоты.

В основу изобретения поставлена задача разработки способа конденсации 2-нафтола и парафенилендиамин с использованием доступного катализатора и получением N,N'-ди-2-нафтилпарафенилендиамин более высокого качества.

Авторами установлено, что конденсации 2-нафтола с парафенилендиамин в условиях прототипа - при 200 - 205°C в присутствии толуолсульфокислоты в качестве катализатора и мольном соотношении растворителя (технического дихлорбензола) к твердым загружаемым компонентам 0,49 : 1, не идет до конца, т.е. целевой продукт содержит большое количество промежуточного продукта - моно-2-нафтилпарафенилендиамин.

Повышение температуры конденсации невозможно, т.к. в указанных условиях масса кипит.

Уменьшение количества растворителя по отношению к загружаемым твердым компонентам можно повысить температуру конденсации, однако при этом происходит разложение толуолсульфокислоты, длительность реакции увеличивается и целевой продукт - N,N'-ди-2-нафтилпарафенилендиамин получают с высоким содержанием продуктов осмоления.

Согласно изобретению 2-нафтол конденсируют с парафенилендиамин в присутствии катализатора - нафталинсульфокислоты-2 в среде дихлорпроизводных бензола, взятых в мольном соотношении к загружаемым твердым компонентам как 0,17 - 0,33 : 1 при 230 - 235°C с предварительной отгонкой азеотропа воды и дихлорпроизводных бензола при 160°C. Выделяют целевой продукт выливанием горячей реакционной массы в дихлорпроизводные бензола при 145 - 155°C, охлаждением, фильтрацией, промывкой и сушкой.

Предлагаемая в качестве катализатора нафталинсульфокислота-2 обладает устойчивой к нагреванию сульфогруппой, доступная - нарабатывается отечественной промышленностью известным способом - сульфированием нафталина серной кислотой при 160 - 163°C.

Количество катализатора - нафталинсульфокислоты-2 в реакционной массе составляет 0,004 - 0,006 моль на моль загружаемого парафенилендиамин. Менее 0,004моль - целевой продукт содержит продукт не полной конденсации - моно-2-нафтилпарафенилендиамин. Более 0,006 моль вводить нецелесообразно, т.к. это не влияет на выход и качество целевого продукта.

В качестве растворителя предлагается использовать технический дихлорбензол или полихлориды бензола (фильтрат) - отход производства хлорбензола, соответствующий требованиям ТУ 6 - 01 - 1040 - 75, вес. %:

Сумма изомеров	
дихлорбензола	90,0
в том числе	
1,4-дихлорбензола	Не более 50,0
1,3-дихлорбензола	Не более 6,0
Органические примеси	Не более 8,0
Влага	Не более 2,0

Пределы мольного соотношения растворителя к твердым загружаемым компонентам составляет 0,17 - 0,33 : 1 соответственно. Предлагаемое количество растворителя позволяет поддерживать кипение реакционной массы при 230 - 235°C и при условии использования в качестве катализатора нафталинсульфокислоты-2 получить высококачественный N,N'-ди-2-нафтилпарафенилендиамин. При уменьшении растворителя менее 0,17 моль на моль загружаемых твердых компонентов температура кипения реакционной массы повышается, что приводит к ухудшению качества целевого продукта, который содержит продукты осмоления.

При увеличении - более 0,33 моля на 1 моль загружаемых твердых компонентов температура кипения реакционной массы уменьшается - это приводит к наличию полупродукта - моно-2-нафтилпарафенилендиамина в целевом продукте.

Отличием от прототипа является то, что конденсацию проводят при молярном соотношении дихлорпроизводных бензола к загружаемым твердым компонентам 0,17 - 0,33 : 1 при 230 - 235°C, а в качестве катализатора используют нафталинсульфокислоту-2.

Применение предлагаемого изобретения решает поставленную задачу получения высококачественного с т.пл. 231,5°C (по прототипу 230°C) N,N'-ди-2-нафтилпарафенилендиамина конденсацией 2-нафтола и парафенилендиамина с использованием доступного катализатора - нафталинсульфокислоты-2.

Полученный N,N'-ди-2-нафтилпарафенилендиамин (товарное наименование диафен НН) испытан с положительными результатами в качестве стабилизатора полиэтилена.

Ниже приводятся сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения.

Пример 1. В колбу загружают 93,7г (0,65г/моль) 2-нафтола, 27г (0,25г/моль) парафенилендиамина, 0,275г (0,0132г/моль) нафталинсульфокислоты-2 и 31,5г (0,214г/моль) полихлоридов бензола следующего состава, вес. %:

1,2-Дихлорбензол	60,0
1,4-Дихлорбензол	32,1
1,3-Дихлорбензол	3,15
Органические примеси	2,95
Вода	1,8

молярное соотношение растворителя к загружаемым твердым компонентам составляет 0,24 : 1.

Подогревают реакционную массу до 130°C, включают размешивание и продолжают нагревание. При 160°C отгоняют азеотроп полихлоридов бензола и воды (19,3г азеотропа, 56,5% полихлоридов бензола и 43,5% воды), а по достижении температуры кипения (230°C) реакционную массу выдерживают в течение 10 часов.

Контроль конца конденсации ведут методом тонкослойной хроматографии. При отсутствии парафенилендиамина на хроматограмме в области  $R_f = 0,27$  и продукта не полной конденсации - моно-2-нафтилпарафенилендиамина с  $R_f = 0,60$  конденсацию заканчивают.

Горячую реакционную массу выливают в колбу с 487,5г полихлоридов бензола, подогревают до 145°C, выдерживают при этой температуре 2 часа, самоохлаждают до 65°C, затем охлаждают на водяной бане до 22°C. Полученную суспензию фильтруют, отжимают, промывают 126г полихлоридов бензола, подогретых до 100°C. Пасту вносят в 300г воды, при размешивании подогревают до 97°C, под слой суспензии через барботер подают водяной пар и отгоняют азеотроп полихлоридов бензола с водой в течение 1,5ч - до отсутствия полихлоридов бензола в погоне. Суспензию фильтруют, отжимают, осадок сушат при 100°C. Получают 77,15г N,N'-ди-2-нафтилпарафенилендиамина с выходом 85,7%, считая на парафенилендиамин, т.пл. 231,5°C.

Пример 2. Проводят в условиях примера 1 с той лишь разницей, что нафталинсульфокислоту-2 берут в количестве 0,22г (0,001г/моль), полихлориды бензола - в количестве 22г (0,15г/моль) следующего состава, вес. %:

1,2-Дихлорбензол	60,0
1,4-Дихлорбензол	31,9
1,3-Дихлорбензол	3,7
Органические примеси	2,4
Вода	2,0

(молярное соотношение растворителя к загружаемым твердым компонентам составляет 0,17 : 1), конденсацию проводят при 235°C в течение 11ч, а выделение целевого продукта проводят при 155°C.

Получают 77г N,N'-ди-2-нафтилпарафенилендиамина с выходом 85,5%, т.пл. 231,5°C.

Пример 3. Проводят в условиях примера 1 с той лишь разницей, что нафталинсульфокислоту берут в количестве 0,33г (0,00158г/моль), полихлориды бензола - в количестве 44г (0,3г/моль) следующего состава, вес. %:

1,2-Дихлорбензол	60,0
1,4-Дихлорбензол	31,95
1,3-Дихлорбензол	3,12
Органические примеси	2,98
Вода	1,95

(молярное соотношение растворителя к загружаемым твердым компонентам составляет 0,33 : 1).

Получают 77,15г N,N'-ди-2-нафтилпарафенилендиамина с выходом 85,7%, т.пл. 231,5°C.

Пример 4. Проводят в условиях примера 1 с той лишь разницей, что в качестве растворителя вместо полихлоридов бензола используют технический дихлорбензол.

Получают 81г N,N'-ди-2-нафтилпарафенилендиамина с выходом 90%, порошок светло-серого цвета с т.пл. 231,5°C.