



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11 NUMERO 485.645	10 AI
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION 2-11-1979	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 957.263	2-11-1978	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C 91/44	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "EN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR N-FENIL-N'-ALCOHILFENIL LENDIAMINA"
--

71 SOLICITANTE (S) UOP INC. (Case 1863)
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois 60016, EE.UU.
--

72 INVENTOR (ES) TED SYMON
-------------------------------

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-73.357)
---

jga

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

Algunos compuestos tales como las N-fenil-N'-alcohilfenilendiaminas, que se preparan por alcoholación reductora de una difenilamina que contiene nitrógeno y una cetona, en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrogenación adecuado, se utilizan como aditivos para productos del petróleo tales como la gasolina, en los que los compuestos que se añadan al producto de petróleo actúan como antioxidante y como agente endulzante (de desmercaptación) inhibidor. Tales compuestos son también eficaces como antiozonantes cuando se incorporan en productos de caucho para evitar la acción oxidante del ozono. La reacción para preparar las fenilendiaminas asimétricas deseadas puede efectuarse bajo alta presión, tanto utilizando una operación de tipo continuo como de tipo discontinuo. Por ejemplo, cuando se utiliza un procedimiento de tipo discontinuo, la difenilamina sólida que tiene un sustituyente que contiene un átomo de nitrógeno se vierte en el reactor junto con el catalizador, tras lo cual se añaden la cetona y el disolvente. El reactor se cierra herméticamente, se pone a presión con hidrógeno y se calienta hasta la temperatura de funcionamiento deseada, sometiendo al mismo tiempo la mezcla a una agitación continua, tal como mediante agitador giratorio. El producto resultante, que puede comprender bien sea un líquido o un sólido de bajo punto de fusión, se filtra para separar el catalizador, tras lo cual el disolvente puede separarse por destilación.

Cuando se efectúa el procedimiento de alcoholación reductora de un modo continuo, los reaccionantes tienen que estar necesariamente en disolución, para que pue-

dan bombearse continuamente a un reactor que contiene el catalizador, y calentarse bajo presión de hidrógeno. Sin embargo, se encuentran algunas dificultades cuando se emplea un procedimiento continuo, porque la p-nitrodifenilamina tiene una baja solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos. Por ejemplo, es casi insoluble en hidrocarburos alifáticos, sólo ligeramente soluble en hidrocarburos aromáticos, y tiene una solubilidad limitada en ésteres, alcoholes y cetonas. Cuando se emplea una cetona de alto peso molecular como agente de alcoholación, se ha encontrado que debe usarse cetona en exceso, tanto como agente de alcoholación como como disolvente. Sin embargo, las cetonas que se usan tienen la desventaja particular de ser reducidas a los correspondientes alcoholes, y por lo tanto es necesario deshidrogenar de nuevo los alcoholes a la cetona. Igualmente, cuando se usan cetonas de bajo peso molecular como agentes de alcoholación, las cetonas no pueden usarse en exceso como disolvente, por el hecho de que tienen facilidad para sustituir ambos hidrógenos amínicos de una amina aromática, formando así productos dialcoholados indeseables.

La preparación de N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina, un antioxidante y agente endulzante inhibidor eficaz de la gasolina, puede usarse como ilustración de los problemas que se encuentran al preparar una N-fenil-N'-alcoholfenilendiamina. Este compuesto se prepara por alcoholación reductora de p-nitrodifenilamina con acetona. Puesto que, como se ha indicado anteriormente, la p-nitrodifenilamina tiene una solubilidad limitada en las cetonas, ha sido necesario utilizar una elevada proporción molar de acetona

a p-nitrodifenilamina, del orden de alrededor de 8:1 a alrededor de 10:1, para obtener una disolución en la que la p-nitrodifenilamina esté suficientemente solubilizada para poder bombear la disolución a una instalación continua. Sin embargo, estequiométricamente, sólo se requiere una proporción molar de 1:1. El uso de tal exceso de acetona causará una reacción adicional con el producto de monoalcohol, formando cantidades inaceptables de subproductos di-N-alcoholados, y dará como resultado una pérdida tanto de acetona como de hidrógeno en la reducción de acetona a alcohol. Además, la acetona en exceso interferirá también con la separación de agua en el sistema de recuperación de disolventes de la instalación.

\* Algunas referencias de la técnica anterior han mostrado procedimientos de alcoholación reductora. Por ejemplo, la patente canadiense N.º 862.797 describe un procedimiento de alcoholación reductora en el que se usa un catalizador de platino sulfurado para la alcoholación reductora de un compuesto orgánico que contiene un sustituyente amino y/o nitro. La patente de los EE.UU. N.º 2.969.394 se refiere a un procedimiento en combinación una de cuyas operaciones comprende la alcoholación reductora de un compuesto amino o un nitrocompuesto aromático con una cetona, durante la cual se forma un alcohol a partir de la cetona, y se convierte de nuevo en la cetona para su uso posterior en el procedimiento. Otra patente de la técnica anterior, concretamente la patente de los EE.UU. N.º 3.522.309, describe el uso de disolventes polares, tal como una cantidad de 5 a 20% de alcoholes inferiores o hidrocarburos hidrogenados, para aumentar la velocidad de la reacción de alcoholación

reductora. Sin embargo, los disolventes que se emplearon en esta referencia no eran particularmente eficaces como disolventes de las difenilaminas particulares que se usan como uno de los materiales de partida en el presente procedimiento.

Como se mostrará más adelante con más detalle, el procedimiento de la presente invención evita el uso de cetona en exceso utilizando ciertos disolventes orgánicos del tipo éter para solubilizar los compuestos de difenilamina que tienen un sustituyente que contiene un átomo de nitrógeno en forma de radicales nitro, nitroso o amino. Empleando los disolventes particulares de la presente invención, concretamente ciertos mono y diéteres de alcoholes dihidroxilados, es posible proporcionar una velocidad económica de producción de la instalación, reduciéndose la cantidad de cetona que se usa en la reacción como agente alcoholante a un valor ligeramente superior al requerido estequiométricamente. Las ventajas que se obtienen usando estos disolventes son el evitar la formación de grandes cantidades de alcoholes debidas a la reducción de la cetona al alcohol, la consecución de una velocidad de reacción favorable, y la relativamente sencilla recuperación del disolvente de la masa de reacción, y separación del agua de reacción, dejando así a los disolventes disponibles para su reciclado. Además, al emplear cantidades casi estequiométricas de cetona como agente de alcoholación, es posible evitar la formación de subproductos sobrealcoholados en las reacciones en las que se emplean cetonas de bajo peso molecular.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento de alcoholación reductora de difenilaminas que contienen un sustituyente nitro, nitroso o amino con una cetona. Más específicamente, la invención se refiere a una mejora en el procedimiento de alcoholación reductora para preparar N-fenil-N'-alcoholfenilendiaminas asimétricas, por la que dicho procedimiento puede efectuarse usando proporciones molares relativamente bajas de agente alcoholante a compuestos de difenilamina.

Como se ha dicho anteriormente, el producto resultante del procedimiento de la presente invención, concretamente N-fenil-N'-alcoholfenilendiaminas, puede emplearse como aditivo para productos de petróleo tales como gasolina, fueloil, aceite de motores de reacción, aceite para calefacción, etc., con lo que se impedirá o se retardará la oxidación del producto de petróleo, con la correspondiente formación de gomas y alquitranes no deseables. Además, estos compuestos actuarán también como agentes endulzantes inhibidores y como antioxidantes en varios tipos de cauchos.

Por lo tanto, un objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento mejorado de preparación de N-fenil-N'-alcoholfenilendiaminas asimétricas.

Otro objeto de esta invención es proporcionar una mejora en el procedimiento de alcoholación reductora de una difenilamina sustituida con nitrógeno con una cetona, empleando un disolvente que tiene una configuración particular.

En uno de los aspectos, una realización de esta

invencción reside en un procedimiento de preparación de N-fenil-N'-alcohilfenilendiamina, que comprende la alcoholación reductora de un compuesto que contiene nitrógeno seleccionado del grupo que consta de nitrodifenilaminas, nitrosodifenilaminas, y aminodifenilaminas, y una cetona, en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrogenación en condiciones de reacción y recuperar la N-fenil-N'-alcohilfenilenciamina resultante, procedimiento en el que se introduce la mejora que consiste en efectuar dicho procedimiento en presencia de un disolvente orgánico que comprende un éter seleccionado del grupo que consta de los monoéteres de alcoholes hidroxilados, diéteres de alcoholes dihidroxilados y éteres cíclicos.

Una realización específica de esta invencción se encuentra en un procedimiento para preparar una N-fenil-N'-alcohilfenilendiamina que comprende efectuar una alcoholación reductora de p-nitrodifenilamina con acetona en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrogenación, a una temperatura en el intervalo de desde unos 80°C a unos 240°C y una presión en el intervalo de desde alrededor de 0,14 a alrededor de 140 kg/cm<sup>2</sup>, en un medio disolvente que comprende 2-metoxietanol, y recuperar la N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina resultante.

Se encontrarán otros objetos y realizaciones en la siguiente descripción más detallada de la presente invencción.

Como se ha indicado anteriormente, la presente invencción se refiere a una mejora en un procedimiento de alcoholación reductora de una difenilamina que tiene un sustituyente que contiene nitrógeno con una cetona, mejora

que comprende utilizar un tipo particular de disolvente para el compuesto de amina, para permitir efectuar la reacción en presencia de una cantidad menor del agente alcoholante que comprende una cetona. Una ventaja de emplear este tipo particular de disolvente para la reacción de alcoholación reductora es que el compuesto de amina es suficientemente soluble en el disolvente antedicho para permitir una velocidad de producción económica de la instalación. Además, la velocidad de reacción aumentará también de modo favorable, y la cantidad de agente de alcoholación que se emplea en la reacción puede reducirse a valores ligeramente superiores al estequiométrico, evitando así la formación de grandes cantidades de alcoholes con la consiguiente deshidrogenación para formar de nuevo la cetona deseada. Ejemplos de compuestos de éter que pueden emplearse como disolventes en la reacción de la presente invención incluyen los monoéteres de alcoholes dihidroxilados, los diéteres de alcoholes dihidroxilados, y los diéteres cíclicos. Algunos ejemplos representativos de estos éteres que pueden emplearse incluyen los monoéteres de alcoholes dihidroxilados, tales como 2-metoxi-etanol, 2-etoxietanol, 2-propoxietanol, 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol, 1-etoxi-2-propanol, 1-propoxi-2-propanol, 1-metoxi-2-butanol, 2-metoxi-1-butanol, 1-etoxi-2-butanol, 1-propoxi-2-butanol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol, éter monopropílico de dietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter monoetílico de trietilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter monoetílico de dipropilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol, éter monoetílico de tripropilenglicol, etc., los diéteres de

alcoholes dihidroxilados tales como éter dimetílico de etilenglicol, éter dietílico de etilenglicol, éter dipropílico de etilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol, éter dipropílico de dietilenglicol, éter dimetílico de propilenglicol, éter dietílico de propilenglicol, éter dipropílico de propilenglicol, éter dimetílico de dipropilenglicol, éter dietílico de dipropilenglicol, éter dipropílico de dipropilenglicol, etc., éteres cíclicos tales como 1,3-dioxano, 1,4-dioxano etc., Ha de entenderse que los éteres antes citados son sólo representativos de la clase de compuestos que pueden emplearse como disolventes, y que la presente invención no se limita necesariamente a ellos.

Algunos ejemplos específicos de los compuestos de amina que se someten a alcoholación reductora según el procedimiento de esta invención incluyen p-nitrodifenilamina, p-nitrosodifenilamina, p-aminodifenilamina, o-nitrodifenilamina, o-aminodifenilamina, compuestos de difenilamina que contienen otros sustituyentes, además del sustituyente que contiene nitrógeno, tales como 2-metil-4-nitrodifenilamina, 2-etil-4-nitrodifenilamina, 2-propil-4-nitrodifenilamina, 2-metoxi-4-nitrodifenilamina, 2-etoxi-4-nitrodifenilamina, 2-propoxi-4-nitrodifenilamina, 2-metil-4-nitrosodifenilamina, 2-etil-4-nitrosodifenilamina, 2-propil-4-nitrosodifenilamina, 2-metoxi-4-nitrosodifenilamina, 2-etoxi-4-nitrosodifenilamina, 2-propoxi-4-nitrosodifenilamina, 2-metil-4-aminodifenilamina, 2-etil-4-aminodifenilamina, 2-propil-4-aminodifenilamina, 2-metoxi-4-aminodifenilamina, 2-etoxi-4-aminodifenilamina, 2-propoxi-4-aminodifenilamina, 4-metil-2-nitrodifenilamina, 4-etil-2-nitrodifenilamina, 4-propil-2-

nitrodifenilamina, 4-metoxi-2-nitrodifenilamina, 4-etoxi-  
2-nitrodifenilamina, 4-propoxi-2-nitrodifenilamina, 4-me-  
til-2-aminodifenilamina, 4-etil-2-aminodifenilamina, 4-pro-  
pil-2-aminodifenilamina, 4-metoxi-2-aminodifenilamina, 4-  
5 etoxi-2-aminodifenilamina, 4-propoxi-2-aminodifenilamina,  
2-metil-4'-nitrodifenilamina, 2-etil-4'-nitrodifenilamina,  
2-metoxi-4'-nitrodifenilamina, 2-etoxi-4'-nitrodifenilamina,  
2-metil-4'-aminodifenilamina, 2-etil-4'-aminodifenilamina,  
2-metoxi-4'-aminodifenilamina, 2-etoxi-4'-aminodifenilami-  
10 na, 4-metil-4'-nitrodifenilamina, 4-etil-4'-nitrodifenila-  
mina, 4-metoxi-4'-nitrodifenilamina, 4-etil-4'-nitrosodife-  
nilamina, 4-metoxi-4'-nitrosodifenilamina, 4-etoxi-4'-ni-  
trodifenilamina, 4-metil-4'-aminodifenilamina, 4-etil-4'-  
aminodifenilamina, 4-metoxi-4'-aminodifenilamina, 4-etoxi-  
4'-aminodifenilamina, etc. Ha de entenderse que los com-  
15 puestos antes citados son sólo representativos de la clase  
de reaccionantes que pueden emplearse, y que la presente  
invención no se limita necesariamente a ellos.

Los ejemplos de cetonas que pueden emplearse como  
20 agentes de alcoholación en el procedimiento de alcoholación  
reductora de la presente invención incluyen las ceto-  
nas alifáticas tales como acetona, metil-etil-cetona, die-  
til-cetona, metil-propil-cetona, metil-butyl-cetona, metil-  
amil-cetona, metil-hexil-cetona, metil-heptil-cetona, metil-  
25 octil-cetona, metil-decil-cetona, etil-propil-cetona, etil-  
butil-cetona, etil-amil-cetona, etil-hexil-cetona, etil-  
heptil-cetona, etil-octil-cetona, etil-nonil-cetona, dipro-  
pil-cetona, propil-butyl-cetona, propil-amil-cetona, pro-  
pil-hexil-cetona, propil-heptil-cetona, dibutil-cetona, -  
30 siendo las cadenas de alcoholo de configuración lineal o

ramificada, etc.; cetonas cicloalifáticas tales como ciclobutanona, ciclopentanona, ciclohexanona, cicloheptanona, ciclooctanona, etc.

5 La alcoholación reductora de la difenilamina que tiene un sustituyente que contiene un átomo de nitrógeno con una cetona se efectúa introduciendo el compuesto de difenilamina, juntamente con una cetona y el disolvente, en un aparato apropiado que contiene un catalizador de hidrogenación. La expresión "alcoholación reductora", tal como  
10 se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas, se refiere al uso de agentes alcoholantes, tanto alifáticos como cicloalifáticos. El catalizador de hidrogenación que ha de emplearse en el procedimiento de alcoholación reductora puede elegirse de cualquiera de  
15 los conocidos en la técnica, incluyendo tales catalizadores el níquel, el platino, formando una composición sobre soportes sólidos tales como alúmina, platino en composición sobre carbón, platino en composición sobre tierra de infusorios, paladio en composición sobre alúmina, paladio en composición sobre carbono, paladio en composición sobre tierra de infusorios, etc. Tras la introducción de los reaccionantes en el aparato de reacción, tal como un autoclave, el aparato se cierra herméticamente y se pone a la presión de trabajo deseada con hidrógeno, estando dicha presión comprendida entre alrededor de 0,14 y alrededor de 140 kilogramos por centímetro cuadrado ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ).  
20 A continuación, la mezcla de reacción se mezcla a fondo por medios mecánicos tales como agitadores, o por sacudidas, giros, etc., y se calienta a la temperatura de trabajo deseada, que está en el intervalo de desde alrededor de  
25  
30

80° a alrededor de 240°C. Si la naturaleza de la reacción es exotérmica, a causa de la rápida reducción de los grupos nitro, si el sustituyente que contiene nitrógeno es nitro o nitroso, el hidrógeno se consumirá rápidamente. Por lo tanto, es necesario mantener la presión de funcionamiento deseada y añadir una cantidad adicional de hidrógeno. Al final del tiempo de permanencia predeterminado, el calentamiento puede interrumpirse y la mezcla de reacción puede recuperarse del aparato una vez que éste se ha dejado volver a la temperatura ambiente y se ha reducido la presión en exceso por escape a la atmósfera. El producto deseado que comprende una N-fenil-N'-alcoholifenilondiamina asimétrica se separa de cualquier material de partida sin reaccionar y/o de los subproductos por cualquier medio convencional, por ejemplo por lavado, secado, destilación fraccionada, etc., y se recupera.

Como se ha dicho anteriormente, empleando el disolvente del tipo particular de la presente invención es posible efectuar el procedimiento de alcoholación reductora en un modo continuo de operación. Cuando se emplea este tipo de operación, los reaccionantes, que comprenden el compuesto de difenilamina que está disuelto en un disolvente apropiado del tipo antes descrito con más detalle, y la cetona, se introducen continuamente en un reactor que se mantiene en las condiciones de funcionamiento apropiadas de temperatura y presión, y que contiene un catalizador de hidrogenación. Además, se carga también continuamente hidrógeno en el reactor, y, una vez completado el tiempo de permanencia deseado en el reactor, el efluente se retira continuamente y se somete a los medios convencionales de separa-

ción, con lo que la N-fenil-N'-alcoholfenilendiamina se se para de cualquier material de partida que no ha reaccionado y se recupera, recirculándose al reactor los materiales de partida que no han reaccionado, para formar parte del material de alimentación.

Algunos ejemplos de las N-fenil-N'-alcoholfenilendiaminas que pueden prepararse según el procedimiento de esta invención incluyen la N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-butil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-pentil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-hexil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-heptil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-octil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-nonil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-decil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-undecil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-ciclopentil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-cicloheptil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-isopropil-o-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-butil-o-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-pentil-o-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-hexil-o-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-heptil-o-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-octil-o-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-nonil-o-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-decil-o-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-undecil-o-fenilendiamina, N-fenil-N'-ciclopentil-o-fenilendiamina, N-fenil-N'-ciclohexil-o-fenilendiamina, N-fenil-N'-cicloheptil-o-fenilendiamina, etc.

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar el procedimiento de la presente invención. Sin embargo, ha de entenderse que estos ejemplos se dan solamente con fines de ilustración, y que la presente invención no se limita necesariamente a ellos.

EJEMPLO I

Una carga que consta de 0,5 moles de p-nitrodifenilamina, 0,6 moles de acetona y 150 gramos de 2-metoxietanol puede añadirse a un autoclave de acero inoxidable de 1 litro, agitado magnéticamente, que está equipado con un sistema de carga de hidrógeno, una sonda de toma de muestras, un calentador, una concavidad de termopar y un serpentín de enfriamiento con agua, conteniendo dicho autoclave 12 gramos de un catalizador de hidrogenación que comprende platino sobre alúmina. Una vez cargado el autoclave con los materiales de partida, el aparato puede cerrarse herméticamente, se hace pasar hidrógeno a su través, y se pone a una presión de alrededor de 70 kg/cm<sup>2</sup> manométricos con hidrógeno. Después, la mezcla puede agitarse y calentarse a una temperatura de 140°C, añadiéndosele hidrógeno en porciones progresivas para mantener la presión antedicha. Al cabo de un período de unas 5 horas, el calentamiento puede interrumpirse y se deja que el autoclave vuelva a la temperatura ambiente. Una vez descargada la presión en exceso, el autoclave puede abrirse y recuperarse del mismo la mezcla de reacción. Esta mezcla puede someterse después a un análisis por cromatografía de gas-líquido para determinar la presencia de una porción importante de N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina, con porciones relativamente pequeñas del producto de diisopropilo.

EJEMPLO II

De modo similar, una carga que consta de 0,5 moles de p-nitrosodifenilamina, 0,6 moles de metil-etil-cetona, y 100 gramos de 1-metoxi-2-propanol puede introducirse

en un autoclave que contiene 12 gramos de un catalizador de hidrogenación de platino sobre alúmina. Como en el ejemplo anterior, el autoclave puede cerrarse herméticamente, barrerse con hidrógeno y ponerse a una presión de unos 70 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. La mezcla puede agitarse bien y calentarse a una temperatura de unos 40°C para efectuar la reducción del grupo nitroso a la amina. Después, la mezcla de reacción se calienta a unos 160°C para completar la alcoholación reductora. El autoclave y su contenido pueden mantenerse a esta temperatura durante un periodo de reacción de unas 5 horas, reponiéndose hidrógeno periódicamente para mantener la presión de funcionamiento deseada. Al final del periodo de 5 horas, el calentamiento puede interrumpirse y dejar volver el autoclave a la temperatura ambiente. Una vez eliminado el exceso de presión, el autoclave puede abrirse y recuperarse del mismo la mezcla de reacción. La mezcla puede someterse después a un análisis cromatográfico de gas-líquido para determinar la presencia de una porción principal del producto deseado, que comprende N-fenil-N'-sec-butil-p-fenilendiamina, habiendo presente sólo una porción relativamente pequeña del producto de di-sec-butilo.

### EJEMPLO III

En este ejemplo, una carga que consta de p-aminodifenilamina con un ligero exceso de metil-hexil-cetona y un disolvente que comprende 150 gramos de éter dimetílico de dietilenglicol como disolvente, puede introducirse en un autoclave, junto con 15 gramos de un catalizador de hidrogenación de níquel. Una vez cerrado herméticamente, el

autoclave puede barrerse con hidrógeno y después ponerse a presión inicial de funcionamiento de alrededor de 70 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. Una vez alcanzada la presión de funcionamiento deseada, el autoclave puede calentarse a una temperatura de unos 140°C y mantenerse en ella durante un periodo de unas 5 horas, cargándose hidrógeno en porciones progresivas para mantener la presión de funcionamiento deseada. Al cabo del periodo de 5 horas, el autoclave y su contenido se tratan de modo similar al descrito antes, usándose el análisis cromatográfico de gas-líquido para determinar la presencia de la N-fenil-N'-sec-octil-p-fenilendiamina deseada.

#### EJEMPLO IV

En un autoclave agitado magnéticamente puede introducirse una mezcla que consta de 0,5 moles de o-nitrodifenilamina, 0,55 moles de ciclohexanona y 250 gramos de un disolvente que comprende 2-metoxietanol. El autoclave, que contiene un catalizador de hidrogenación de platino en composición sobre alúmina puede cerrarse después herméticamente y hacerse pasar hidrógeno a su través. Después de poner el autoclave a una presión de alrededor de 70 kg/cm<sup>2</sup> manométricos con hidrógeno, la mezcla puede agitarse y calentarse a una temperatura de unos 120°C. Para mantener la presión de trabajo deseada, puede añadirse hidrógeno en porciones progresivas durante el periodo de reacción de 5 horas; al cabo del periodo de 5 horas, el calentamiento se interrumpe y se deja que el autoclave vuelva a la temperatura ambiente, y puede eliminarse el exceso de presión por comunicación con la atmósfera. Después de abrir el autoclave

ve y recuperar del mismo la mezcla de reacción, ésta puede someterse a un análisis cromatográfico de gas-líquido para determinar la presencia de una porción principal del producto deseado, que comprende N-fenil-N'-ciclohexil-o-fenilendiamina.

#### EJEMPLO V

En este ejemplo, una carga que consta de 0,5 moles de o-aminodifenilamina, 0,55 moles de etil-octil-cetona y 250 gramos de éter dietílico de dietilenglicol, junto con 15 gramos de un catalizador de hidrogenación de níquel, puede introducirse en un autoclave provisto de medios de agitación magnéticos. El autoclave puede cerrarse herméticamente, barrerse con hidrógeno y ponerse a una presión inicial de trabajo de 70 kg/cm<sup>2</sup> manométricos con hidrógeno. Después de alcanzar la presión de trabajo deseada, la mezcla puede agitarse y calentarse a una temperatura de unos 150°C, manteniéndose dicha temperatura durante un período de unas 5 horas. Además, para compensar cualquier pérdida de presión que pueda haber, puede añadirse hidrógeno progresivamente durante el período de reacción. Al cabo del tiempo de reacción de 5 horas, el calentamiento puede interrumpirse y dejar que el autoclave vuelva a la temperatura ambiente. Después de eliminar la presión en exceso, el autoclave puede abrirse, recuperarse del mismo la mezcla de reacción, y someterla a un análisis cromatográfico de gas-líquido para determinar la presencia de una porción principal del producto deseado, que comprende N-fenil-N'-sec-undecil-o-fenilendiamina.

30

26119

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se -  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente  
de Invención, por VEINTE años, son los que se recogen -  
en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento mejorado para preparar  
N-fenil-N'-alcoholfenilendiamina que comprende la alcoholila-  
ción reductora de un compuesto que contiene nitrógeno selec-  
cionado del grupo que consta de nitrodifenilaminas, nitroso-  
difenilaminas, y aminodifenilaminas, y una cetona, en pre-  
sencia de hidrógeno y un catalizador de hidrogenación, en  
15 condiciones de reacción, y la recuperación de la N-fenil-  
N'-alcoholfenilendiamina resultante, en el que la mejora -  
consiste en efectuar dicho procedimiento en presencia de un  
disolvente orgánico que comprende un éter seleccionado del  
grupo que consta de monoéteres de alcoholes dihidroxilados,  
20 diéteres de alcoholes dihidroxilados y éteres cíclicos.

25 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,  
en el que dichas condiciones de reacción incluyen una tem-  
peratura en el intervalo de desde unos 80º a unos 240ºC y  
una presión en el intervalo de desde alrededor de 0,14 has-  
ta alrededor de 140 kilogramos por centímetro cuadrado.

30 3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones  
1ª ó 2ª, en el que dicha cetona está seleccionada del grupo  
que consta de acetona, metil-etil-cetona, metil-hexil-ceto-  
na, ciclohexanona y etil-octil-cetona.

35 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei

vindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicho monoéter de un alcohol dihidroxilado es 2-metoxietanol.

5 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicho monoéter de un alcohol dihidroxilado es 1-metoxi-2-propanol.

6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicho diéter de un alcohol dihidroxilado es éter dimetílico de dietilenglicol.

10 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho compuesto que contiene nitrógeno es p-nitro difenilamina, dicha cetona es acetona y dicha N-fenil-N'-alcoholfenilendiamina es N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina.

15 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho compuesto que contiene nitrógeno es p-nitro sodifenilamina, dicha cetona es metil-etil-cetona, y dicha N-fenil-N'-alcoholfenilendiamina es N-fenil-N'-sec-butil-p-fenilendiamina.

20 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho compuesto que contiene nitrógeno es p-amino difenilamina, dicha cetona es metil-hexil-cetona, y dicha N-fenil-N'-alcoholfenilendiamina es N-fenil-N'-sec-octil-p-fenilendiamina.

25 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho compuesto que contiene nitrógeno es o-nitro difenilamina, dicha cetona es ciclohexanona, y dicha N-fenil-N'-alcoholfenilendiamina es N-fenil-N'-ciclohexil-o-fenilendiamina.

30 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho compuesto que contiene nitrógeno es o-amino


difenilamina, dicha cetona es etil-octil-cetona y dicha -  
N-fenil-N'-alcoholfenilendiamina es N-fenil-N'-sec-undecil-  
o-fenilendiamina.

5 12ª.- "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR  
N-FENIL-N'-ALCOHILFENILENDIAMINA".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede, representado en los dibujos que se acompañan y con -  
los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid,  
30. NOV. 1979  
P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder 

15

20

25

30

26119

MFR