



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C10G 61/10 (2006.01)

C07C 37/07 (2006.01)

C07C 39/16 (2006.01)

C07C 39/367 (2006.01)

C07C 253/30 (2006.01)

C07C 255/53 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C10G 61/10 (2006.01); C07C 37/07 (2006.01); C07C 253/30 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2015155420, 23.12.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.12.2015Дата регистрации:
16.03.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.12.2015

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2017 Бюл. № 18

(45) Опубликовано: 16.03.2018 Бюл. № 8

Адрес для переписки:

420139, г. Казань, ул. Ю. Фучика, 44, кв. 132,
Ахмадуллину Ренату Маратовичу

(72) Автор(ы):

Ахмадуллин Ренат Маратович (RU),
Ахмадуллина Альфия Гариповна (RU),
Нигматуллин Тимур Фаридович (RU),
Верижников Лев Владимирович (RU),
Гатиятуллин Динар Равилевич (RU),
Мукменева Наталия Александровна (RU)

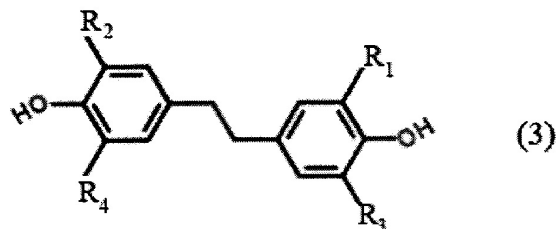
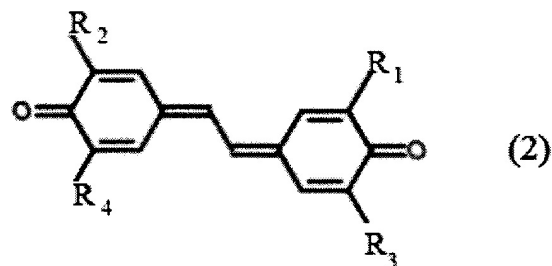
(73) Патентообладатель(и):

Ахмадуллин Ренат Маратович (RU),
Ахмадуллина Альфия Гариповна (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2552516 C1, 10.06.2015. SU
376411 A1, 05.04.1973. JP 7247344 A, 26.09.1995.
US 3394106 A1, 23.07.1968.

(54) СПОСОБ СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИХИНОНОВ И ЭТИЛЕНБИСФЕНОЛА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения полихинона и этиленбисфенола общей формулы (3), являющегося эффективным антиоксидантом для синтетических каучуков, полиолефинов и масел. Способ включает окисление мономеров: гидрохинона, и/или бензохинона, и/или хингидрона, и/или пирокатехина, дегидрирующим агентом, в качестве которого используют пространственно замещенный стильбенхинон общей формулы (2); и процесс ведут при температуре 100-200°C, в присутствии воды в нейтральной среде, или кислой среде, или щелочной среде в смеси с углеводородным растворителем, в котором растворены дегидрирующий агент и исходный мономер,



где R₁₋₄ - трет-бутил. Предлагаемый способ позволяет получить полихинон с высоким выходом при высокой конверсии пространственно замещенного стильбенхинона и использовании упрощенной технологии. 1 з.п.

R U 2 6 4 7 5 9 1 C 2

R U 2 6 4 7 5 9 1 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C10G 61/10 (2006.01)

C07C 37/07 (2006.01)

C07C 39/16 (2006.01)

C07C 39/367 (2006.01)

C07C 253/30 (2006.01)

C07C 255/53 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C10G 61/10 (2006.01); C07C 37/07 (2006.01); C07C 253/30 (2006.01)

(21)(22) Application: 2015155420, 23.12.2015

(24) Effective date for property rights:
23.12.2015Registration date:
16.03.2018

Priority:

(22) Date of filing: 23.12.2015

(43) Application published: 27.06.2017 Bull. № 18

(45) Date of publication: 16.03.2018 Bull. № 8

Mail address:

420139, g. Kazan, ul. YU. Fuchika, 44, kv. 132,
Akhmadullinu Renatu Maratovichu

(72) Inventor(s):

Akhmadullin Renat Maratovich (RU),
Akhmadullina Alfiya Garipovna (RU),
Nigmatullin Timur Faridovich (RU),
Verizhnikov Lev Vladimirovich (RU),
Gatiyatullin Dinar Ravilevich (RU),
Mukmeneva Nataliya Aleksandrovna (RU)

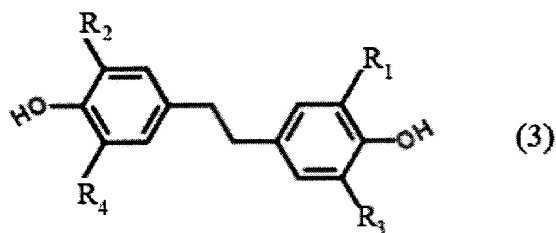
(73) Proprietor(s):

Akhmadullin Renat Maratovich (RU),
Akhmadullina Alfiya Garipovna (RU)

(54) METHOD OF CO-PRODUCTING POLYQUINONES AND ETHYLENE BISPHENOL

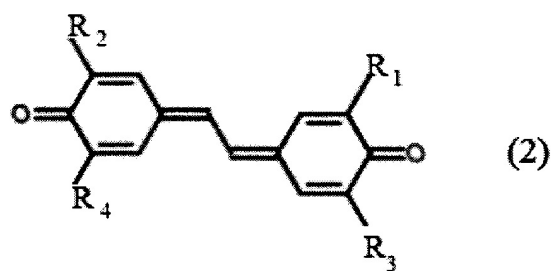
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the method of
producing polyquinone and ethylene bisphenol of the
g e n e r a l f o r m u l a

which is an effective antioxidant for synthetic rubbers, polyolefins, and lubricants. The method includes oxidizing monomers: hydroquinone and/or benzoquinone, and/or quinhydron, and/or pyrocatechol, with a dehydrogenating agent, which is a spatially

substituted stilbenquinone of the general formula



and the process is carried out at a temperature of 100-200°C, in the presence of water in a neutral medium, or an acid medium, or an alkaline medium mixed with a hydrocarbon solvent in which the dehydrogenating agent and the starting monomer are dissolved, where R₁₋₄ is tert-butyl.

EFFECT: method allows to obtain polyquinone with a high yield with a high conversion of spatially substituted stilbenquinone and using a simplified technology.

2 cl, 1 tbl, 14 ex

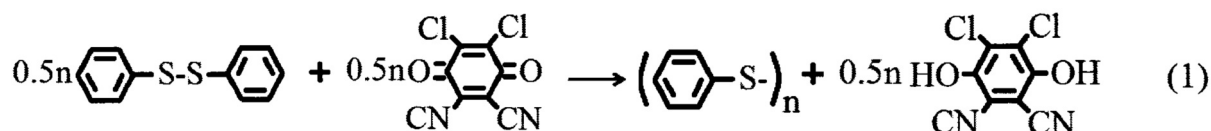
Известен способ получения полихинонов, заключающийся в том, что ароматические и гетероароматические соединения, а также их кислородсодержащие производные ацилируются диангидами ароматических тетракарбоновых кислот в присутствии катализаторов Фиделя-Крафтса. При этом берется 4÷5 моль катализатора на 1 моль диангида. Температура реакции 250÷300°C, продолжительность до 24 ч, с выходом сухой поликетоникислоты до 70% [1]. Недостатками данного способа являются его высокая энергоемкость и использование большого количества катализатора.

Известен двустадийный процесс получения полихинона путем поликонденсации в растворе ароматических и гетероароматических соединений и производного ароматической тетракарбоновой кислоты в присутствии безводных хлоридов металлов с образованием растворимых предполимеров с последующей их термообработкой в вакууме с максимальным выходом предполимера до 75% [2]. Недостатком этого способа является образование большого объема стоков, содержащих металлы переменной валентности.

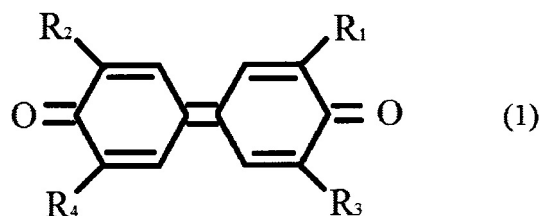
Известен способ получения полихинона с количеством повторяющихся звеньев не менее 20, включающий π -сопряженную систему. Растворимость полученного алкилзамещенного полихинона не ниже 50 мг на 10 мл N-метилпирролидона. Способ получения данного алкилзамещенного полихинона заключается в полимеризации дигалогенированных ароматических соединений в присутствии соединения никеля (II) в интервале температур от 30 до 100°C в органическом растворителе. Продолжительность реакции составляет от 10 до 100 ч [3]. Недостатком данного способа является длительность протекания реакции.

Известен также способ получения полихинона в водно-спиртовой среде при температуре от 0°C до комнатной температуры поликонденсацией дигалогензамещенного бензохинона с фенилдиазониевой солью [4]. Недостатком данного способа является эквимольное выделение солей в реакции поликонденсации и, как следствие, образование большого объема стоков.

Близким к предлагаемому является способ получения полифенилсульфида путем окислительного дегидрирования дифенилдисульфидов хинона по реакции 1, описанный в статье [5]. В качестве дегидрирующего агента выступает 2,3-дихлоро-5,6-дициано-р-бензохинон. Температура реакции 20°C, продолжительность до 20 ч. Реакция проводится в растворе дихлорметана с выходом конечного продукта до 95%. В качестве катализатора используется трифторметансульфоновая кислота. Недостатками данного способа являются длительность протекания реакции, необходимость дополнительной отмывки конечного продукта от кислого гомогенного катализатора и сложность регенерации 2,3-дихлоро-5,6-дициано-р-бензохинона из 2,3-дихлоро-5,6-дицианогидрохинона.

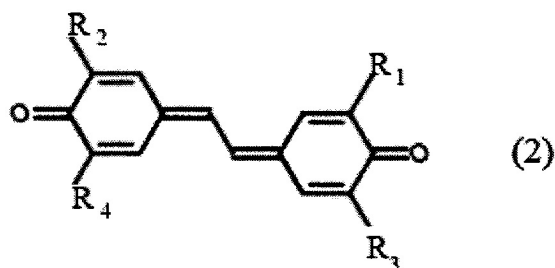


По технической сущности и достигаемому результату наиболее близким к предлагаемому является способ получения полихинона полимеризацией гидрохинона, и/или бензохинона, и/или хингидрона, и/или пирокатехина в нейтральной водной, водно-щелочной или кислотной средах путем их окислительного дегидрирования в присутствии пространственно замещенного дифенохинона общей формулы (1), растворенного в органическом растворителе. Выход продукта составляет 90-95% [6]. Недостатком данного способа является высокий расход пространственно замещенного дифенохинона.

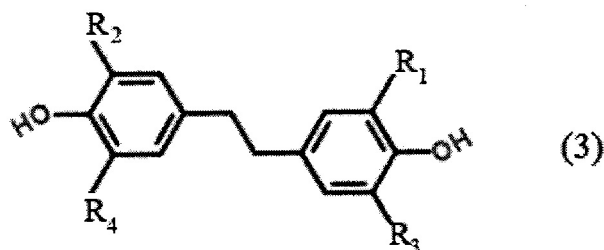


Целью настоящего изобретения является разработка синтеза полихинона способом, лишенным указанных недостатков.

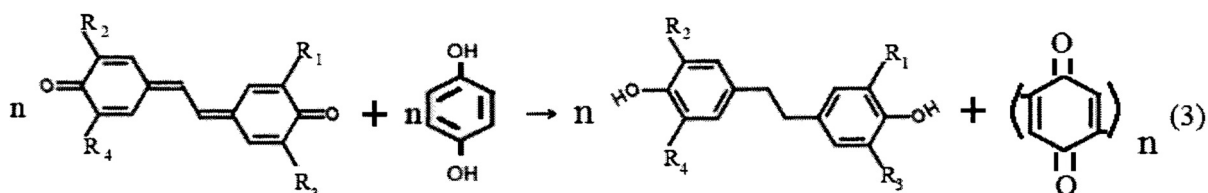
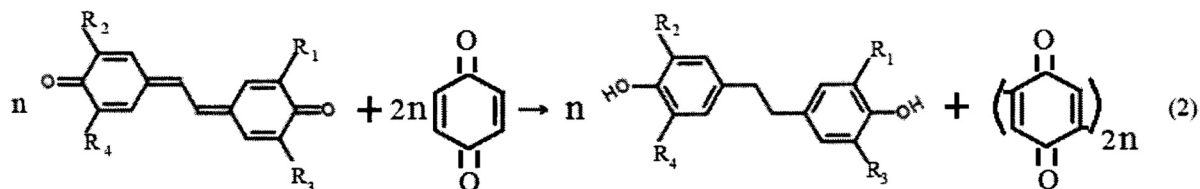
Поставленная цель достигается тем, что окислительное дегидрирование мономеров гидрохинона, и/или бензохинона, и/или хингидрона, и/или пирокатехина протекает в присутствии мягкого дегидрирующего агента - пространственно замещенного стильбенхинона общей формулы (2), с получением конечного продукта - полихинона и эквимольного количества пространственно замещенного этиленбисфенола общей формулы (3) по реакциям 2-3. Реакция протекает в присутствии воды в нейтральной среде, или кислой среде, или щелочной среде с углеводородным протонным или апротонным растворителем, в котором растворены дегидрирующий агент и исходный мономер. Температурный интервал реакции лежит в пределах от 100 до 200°C, продолжительность реакции не более 3 ч.



где R₁₋₄ - трет-бутил.



где R₁₋₄ - трет-бутил.



Отличительным признаком этого способа является получение, наряду с полихиноном, пространственно замещенного этиленбисфенола общей формулы (2) с конверсией по исходному стильбенхинону до 98%, являющемуся эффективным антиоксидантом для

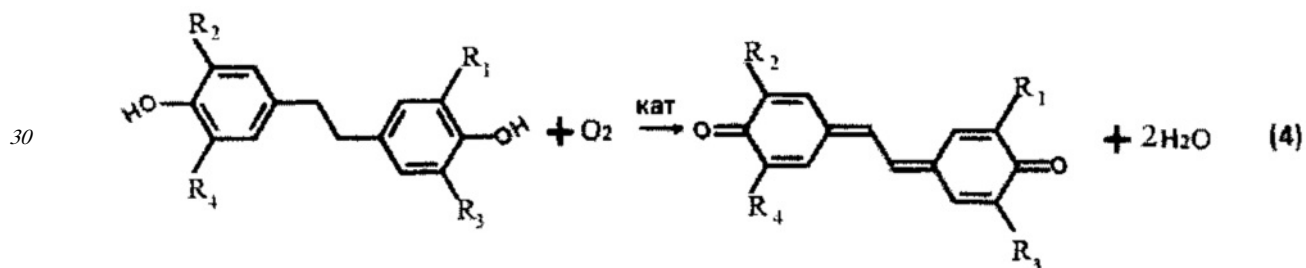
синтетических каучуков, полиолефинов и масел.

Отличительной особенностью предлагаемого способа получения полихинона является также двукратное снижение расхода пространственно замещенного стильбенхинона в сравнении с прототипом - дифенохиноном.

5 Указанные отличительные признаки определяют новизну и существенные отличия предлагаемого способа получения полихинона от прототипа и известного уровня техники в данной области, т.к. использование для этих целей пространственно замещенного стильбенхинона в литературе не описано и позволяет, по сравнению с прототипом, решить одновременно как проблему получения полихинона, так и 4,4'-этиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенола), являющегося эффективным антиоксидантом.

10 Главными достоинствами предлагаемого способа являются доступность исходного сырья, возможность использования стандартного оборудования из углеродистой стали, высокая конверсия пространственно затрудненного стильбенхинона, высокий выход полихинона, отсутствие непрерывно образующихся отходов, легкость разделения и выделения получаемых продуктов из реакционной смеси: полихинон отделяется 15 фильтрованием из водной фазы, а пространственно замещенный этиленбисфенол выкристаллизовывается при охлаждении до комнатной температуры из углеводородной фазы с последующим фильтрованием. При этом фильтраты используются повторно, что предотвращает образование стоков и сокращает расход реагентов на синтез 20 полихинона.

Другим достоинством заявленного способа является легкость регенерации исходного стильбенхинона из образующегося пространственно замещенного этиленбисфенола по реакции 4, что дает возможность создания технологии синтеза полихинона по 25 непрерывной схеме с минимальным расходом стильбенхинона на синтез полихинона, вызванным лишь необходимостью возмещения его механических потерь в процессе синтеза.



35 Ниже приведены примеры осуществления предлагаемого изобретения. Условия и результаты проведенных опытов, описанных в примерах 1-13, представлены в таблице 1, описанных в примере 14 - в таблице 2.

Пример 1

40 В качестве реактора использовался цилиндрический автоклав объемом 150 мл, снабженный мешальником и термопарой. Перемешивание и нагрев реакционной смеси в реакторе осуществлялись с помощью магнитной мешалки с функцией обогрева. В реактор загружали 5,0 г 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилстильбенхинона (далее стильбенхинон), 2,48 г 1,4-бензохинона, 5,0 мл 3%-ного водного раствора гидроксида натрия и 50,0 мл толуола. При достижении температуры реакционного раствора 160°C включали 45 перемешивание и засекали время реакции равное 30 мин. Исчерпание пространственно замещенного стильбенхинона определяли по данным светопоглощения реакционных растворов стильбенхинона в пробах фотоколориметрическим методом на спектрофотометре при длине волны $\lambda=520$ нм. По окончании опыта выключалась магнитная мешалка с обогревом. При достижении 85°C автоклав открывался, осадок

образовавшегося полихинона отделялся от водной фазы фильтрованием. Выход полихинона составил 83,06% от теоретического. Конверсия по стильбенхинону составила 83,5%. Выход выделенного из толуола 4,4'-этиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенола) (далее по тексту этиленбисфенол) составил 4,17 г. Полученный полихинон представляет собой порошкообразный материал от темно-зеленого до черного цвета, нерастворимый в воде и толуоле, слабо растворимый в ацетоне и феноле, хорошо растворимый в ДМФА и ДМСО и в растворах щелочей и кислот.

Элементный анализ полученного полимера: С: 52,69%; О: 42,85%, что соответствует расчетным данным, С: 52,17%; О: 43,38%;

В ИК-спектре образца полученного полихинона, снятом в спектре отражения, обнаружены слабые полосы поглощения при 3050 и 2950 см^{-1} , соответствующие С-Н валентным колебаниям; 1625 см^{-1} , соответствующие С=О валентным колебаниям; 1575 и 1525 см^{-1} , соответствующие С=С валентным колебаниям кольца; 1310 см^{-1} и 1246 см^{-1} , соответствующие валентным и деформационным колебаниям С-СО-С и 790-630 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям С-Н связи.

Пример 2

По примеру 1 реакцию ведут при 150°C. Выход полихинона составил 85,1% от теоретического. Конверсия по стильбенхинону составила 87,5%. Выход этиленбисфенола составил 4,37 г.

Пример 3

По примеру 1 реакцию ведут при 170°C. Выход полихинона составил 89,1% от теоретического. Конверсия по стильбенхинону составила 91,75%. Выход этиленбисфенола составил 4,59 г.

Пример 4

По примеру 1 реакцию ведут при 200°C. Выход полихинона составил 96,8% от теоретического. Конверсия по стильбенхинону составила 98,00%. Выход этиленбисфенола составил 4,90 г.

Пример 5

По примеру 1 реакцию ведут при 100°C. Выход полихинона составил 12,1% от теоретического. Конверсия по стильбенхинону составила 15,0%. Выход этиленбисфенола составил 0,75 г.

Пример 6

По примеру 1 реакцию ведут при 150°C в присутствии 5,0 мл 4,2% водного раствора гидроксида калия. Выход полихинона составил 70,2% от теоретического. Конверсия по стильбенхинону составила 73,0%. Выход этиленбисфенола составил 3,65 г.

Пример 7

По примеру 1 реакцию ведут в присутствии 5,0 мл 1,8% водного раствора гидроксида лития. Выход полихинона составил 58,9% от теоретического. Конверсия по стильбенхинону составила 63,0%. Выход этиленбисфенола составил 3,15 г.

Пример 8

По примеру 1 реакцию ведут в присутствии 5,0 мл диет. воды. Выход полихинона составил 16,1% от теоретического. Конверсия по стильбенхинону составила 27,5%. Выход этиленбисфенола составил 1,37 г.

Пример 9

По примеру 1 в присутствии 5,0 мл 0,1 М водн. раствора H_2SO_4 . Выход полихинона составил 25,8% от теоретического. Конверсия по стильбенхинону составила 30,0%. Выход этиленбисфенола составил 1,50 г.

Пример 10

По примеру 1 реакцию ведут в отсутствии водной, щелочной и кислой среды. Выход полихинона составил 0,0% от теоретического. Конверсия по стильбенхинону составила 0,0%. Выход этиленбисфенола составил 0,0 г.

Пример 11

По примеру 1 в качестве мономера берут 2,48 г хингидрона, количество исходного дегидрирующего агента 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилстильбенхинона составляет 10,0 г. Выход полихинона составил 52,4% от теоретического. Конверсия по стильбенхинону составила 55,5%. Выход этиленбисфенола составил 5,50 г.

Пример 12

По примеру 1 в качестве мономера берут 2,48 г гидрохинона, количество исходного дегидрирующего агента 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилстильбенхинона составляет 10,0 г. Выход полихинона составил 94,4% от теоретического. Конверсия по стильбенхинону составила 98,25%. Выход этиленбисфенола составил 9,82 г.

Пример 13

По примеру 1 в качестве мономера берут 2,48 г пирокатехина, количество исходного дегидрирующего агента 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилстильбенхинона составляет 10,0 г. Выход полихинона составил 86,3% от теоретического. Конверсия по стильбенхинону составила 92,0%. Выход этиленбисфенола составил 9,20 г.

Пример 14 (прототип)

По примеру 1 в качестве мономера берут 2,48 г пирокатехина, количество исходного дегидрирующего агента 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4-дифенохинона составляет 20,0 г. Выход полихинона составил 79,8% от теоретического. Конверсия по дифенохинону составила 82,75%. Выход 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) составил 16,55 г.

Таблица 1

№ опыт ов п/п	Темпера тура реакции, °С	Количество водного раствора, мл	Природа водного раствора	Мономер и его количество	Время реакции, мин	Количество стильбенхино на, взятого в реакцию, г	Конверси я по стильбе нхинону % отн.	Выход этиленбисфен ола, г	Выход полихинона, г /% отн.
1	160	5,0	3,0 % NaOH	1,4-бензохинон, 2,48 г	30	5,0	83,50	4,17	2,06/83,06
2	150	5,0	3,0 % NaOH	1,4-бензохинон, 2,48 г	30	5,0	87,50	4,37	2,11/85,08
3	170	5,0	3,0 % NaOH	1,4-бензохинон, 2,48 г	30	5,0	91,75	4,59	2,21/89,11
4	200	5,0	3,0 % NaOH	1,4-бензохинон, 2,48 г	30	5,0	98,00	4,90	2,40/96,77
5	100	5,0	3,0 % NaOH	1,4-бензохинон, 2,48 г	30	5,0	15,00	0,75	0,30/12,10
6	150	5,0	4,2 % KOH	1,4-бензохинон, 2,48 г	30	5,0	73,00	3,65	1,74/70,16
7	160	5,0	1,8 % LiOH	1,4-бензохинон, 2,48 г	30	5,0	63,00	3,15	1,46/58,87
8	160	5,0	H ₂ O	1,4-бензохинон, 2,48 г	30	5,0	27,50	1,37	0,40/16,13
9	160	5,0	0,1 М водн. H ₂ SO ₄	1,4-бензохинон, 2,48 г	30	5,0	30,00	1,50	0,64/25,81
10	160	-	-	1,4-бензохинон, 2,48 г	30	5,0	0,00	0,00	0,00/0,00
11	160	5,0	3,0 % NaOH	Хингидрон, 2,48 г	30	10,0	55,00	5,50	1,30/52,42
12	160	5,0	3,0 % NaOH	Гидрохинон, 2,48 г	30	10,0	98,25	9,82	2,44/98,39
13	160	5,0	3,0 % NaOH	Пирокатехин, 2,48 г	30	10,0	92,00	9,20	2,14/86,29

Таблица 2

№ опыт ов п/п	Температура реакции, °С	Количество водного раствора, мл	Природа водного раствора	Мономер и его количество	Время реакции, мин	Количество стильбенхино на, взятого в реакцию, г	Конверси я по дифенохи нону, % отн.	Выход 4,4'- бис(2,6-ди- трет-бутилфенол), % отн.	Выход полихино на, г /% отн.
14	160	5,0	3,0 % NaOH	Пирокатехин, 2,48 г	30	20,0 ДФХ	82,75	16,55	1,98/79,84

Источники информации

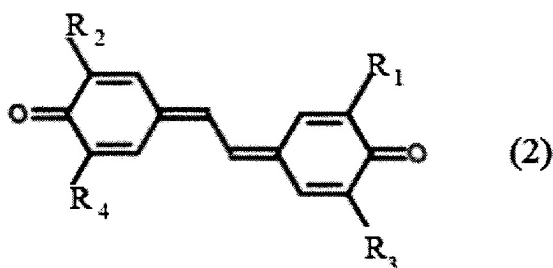
1. А.С. СССР 433183. Способ получения лестничных полихинонов.
2. А.С. СССР 492525. Способ Получения полихинонов.
3. Патент США 5585454. Получение полихинона и его применение.
4. Патент США 6784322 В2. Олигомерные и полимерные материалы для органических светоизлучающих устройств, получаемые через арилирование хинонов.
5. Эйшун Цучида, Кимихиса Ямамото, Мицүтоши Джикей, Хироюки Нишидэ.

Окислительная полимеризация дифенилдисульфидов с хинонами: получение ультрачистого поли(р-фениленсульфида) / Макромолекулы, 1990, 23 (4), с. 930-934.
DOI: 10.1021/ma00206a004.

6. Патент РФ №2552516. Способ получения полихинонов.

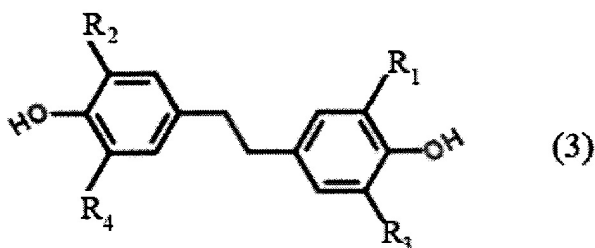
(57) Формула изобретения

1. Способ получения полихинона и этиленбисфенола общей формулы (3), включающий окисление мономеров: гидрохинона, и/или бензохинона, и/или хингидрона, и/или пирокатехина, дегидрирующим агентом, в качестве которого используют пространственно замещенный стильбенхинон общей формулы (2); процесс ведут при температуре 100-200°C, в присутствии воды, в нейтральной среде, или кислой среде, или щелочной среде в смеси с углеводородным растворителем, в котором растворены дегидрирующий агент и исходный мономер,



где R₁₋₄ - трет-бутил.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что способ получения полихинона одновременно является и способом получения этиленбисфенола общей формулы (3) который является эффективным антиоксидантом при стабилизации каучуков, полиолефинов и масел,



где R₁₋₄ - трет-бутил.