



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112625003 A

(43) 申请公布日 2021.04.09

(21) 申请号 202011611749.1

(22) 申请日 2020.12.30

(71) 申请人 蔚林新材料科技股份有限公司

地址 457163 河南省濮阳市化工产业集聚区

(72) 发明人 冯培广 章娟 刘华群 何为盛
尹跃宁 徐治松

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务所(特殊普通合伙) 11463

代理人 陈秋梦

(51) Int. Cl.

C07D 277/80 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺及其合成工艺

(57) 摘要

本发明涉及化学合成技术领域,具体而言,涉及N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺及其合成工艺。该合成工艺包括:将分散剂、水、第一部分环己胺和DM粗料混合形成浆料;而后将所述浆料与第二部分环己胺混合后再与双氧水混合进行氧化反应,接着,将氧化反应形成的反应液再与碱进行反应。该工艺能够充分使得DM和环己胺混合均匀,继而有利于反应的进行,且该工艺产生的废水极少,大幅度减少了CBS的后处理难度。

1. 一种N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的合成工艺,其特征在于,包括:将分散剂、水、第一部分环己胺和DM粗料混合形成浆料;而后将所述浆料与第二部分环己胺混合后再与双氧水混合进行氧化反应,接着,将氧化反应形成的反应液再与碱进行反应。

2. 根据权利要求1所述的N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的合成工艺,其特征在于,所述第一部分环己胺与所述DM粗料中DM的摩尔比为1-1.25:1;水与所述DM粗料中DM的质量比为2-4.5:1,形成浆料的温度为25-35℃。

3. 根据权利要求1或2所述的N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的合成工艺,其特征在于,所述DM粗料的纯度为70-96%,熔点为155-171℃,灰度为0.3-1.5%;

优选地,所述环己胺的有机杂质含量低于2%,优选地,为0.2-2%。

4. 根据权利要求3所述的N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的合成工艺,其特征在于,所述分散剂为吐温、烷基磺酸盐和硬脂酸盐中的至少一种;

优选地,所述分散剂为吐温-20、吐温-80、硬脂酸钠和十二烷基苯磺酸钠中的至少一种;

优选地,所述分散剂的添加量为所述DM粗料的质量的0.05-0.1%。

5. 根据权利要求1所述的N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的合成工艺,其特征在于,所述第二部分环己胺与所述DM粗料中DM的摩尔比为1-1.25:1;

优选地,所述第二部分环己胺缓慢加入所述浆料内。

6. 根据权利要求1所述的N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的合成工艺,其特征在于,双氧水的与DM粗料中DM的摩尔比为0.7-1.1:1;

优选地,所述双氧水的浓度10-30%;

优选地,采用滴加的方式添加所述双氧水;

优选地,氧化反应的温度为45-55℃,双氧水滴加时间为1.5-6.0h。

7. 根据权利要求1所述的N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的合成工艺,其特征在于,所述碱与所述DM粗料中DM的摩尔比为0.2:1-1.4:1;

优选地,所述碱的添加方式为碱液;

优选地,所述碱液的浓度为5-32%;

优选地,与碱进行反应的温度为20-45℃。

8. 根据权利要求7所述的N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的合成工艺,其特征在于,加入碱进行反应的反应终点判定方式为:对固体进行甲醇不溶物测试;

优选地,取5g反应产物,70±2℃下充分溶解于甲醇中,过滤出残渣烘干称重,残留固体含量不超过总质量的0.5%即认为反应结束,反之,则继续进行反应。

9. 根据权利要求1所述的N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的合成工艺,其特征在于,所述合成工艺的步骤还包括:与碱进行反应结束后,对反应体系进行物料进行脱水形成固体物料和母液,

而后对固体物料进行水洗、干燥和造粒;

同时,对母液进行蒸馏、调节pH,而后进行液液分离;

优选地,pH的范围为5-10。

10. 一种N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺,其特征在于,其利用权利要求1-9任一项所述的N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的合成工艺制备得到。

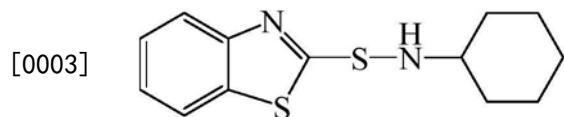
N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺及其合成工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及化学合成技术领域,具体而言,涉及N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺及其合成工艺。

背景技术

[0002] 橡胶硫化促进剂CBS(化学名称:N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺,分子式: $C_{13}H_{16}N_2S_2$,又称为促进剂CZ),是一种常用且活泼的后效性促进剂,结构式为:



[0004] 促进剂CBS有以下诸多优点,例如硫化速度快、硫化时间短,在操作温度下无焦烧危险,加工安全;硫化温度 138°C 在以上,促进作用极强、变色轻微且不喷霜。CBS常与促进剂TMTD、促进剂DPG或其他碱性促进剂配合使用,用作第二促进剂。碱性促进剂如秋兰姆类或二硫代氨基甲酸类均可增强其活性。主要用于制造轮胎、胶管、胶带、胶鞋和电缆等工业橡胶制品。

[0005] 因此,CBS的应用范围较广,市面需求较大,目前,工业上合成CBS最多的方法是:以M为原料、以次氯酸钠为氧化剂进行氧化制得。以DM为原料合成CBS的工艺路线只有日本大内新兴株式会社和蔚林新材料科技股份有限公司等少数企业使用。该方法为以DM、环己胺为原料,双氧水和次氯酸钠为氧化剂两步氧化完成,收率约93~97%,批次间波动较大。且使用次氯酸钠为氧化剂,反应生成大量含废盐NaCl的废水,极难处理;且在母液蒸馏及循环使用过程中Cl⁻离子对设备存在腐蚀风险,且以该法对原料DM及环己胺纯度和外观等要求较高,生产的产品熔点低,批次间差异大。间接提高了物耗能耗以及生产成本;同时,次氯酸钠的使用仍然产生大量的含盐废水,导致环己胺蒸馏回收困难,回收率不高;母液后处理及其困难。

[0006] 鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺及其合成工艺。该工艺能够充分使得DM(甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)和环己胺混合均匀,继而有利于反应的进行,且该工艺产生的废水极少,大幅度减少了CBS的后处理难度。

[0008] 本发明是这样实现的:

[0009] 第一方面,本发明提供一种N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的合成工艺,包括:将分散剂、水、第一部分环己胺和DM粗料混合形成浆料;而后将所述浆料与第二部分环己胺混合后再与双氧水混合进行氧化反应,接着,将氧化反应形成的反应液再与碱进行反应。

[0010] 在可选的实施方式中,所述第一部分环己胺与所述DM粗料中DM的摩尔比为1-1.25:1;水与所述DM粗料中DM的质量比为2-4.5:1,形成浆料的温度为 $25-35^{\circ}\text{C}$ 。

- [0011] 在可选的实施方式中,所述DM粗料的纯度为70-96%,熔点为155-171℃,灰度为0.3-1.5%;
- [0012] 优选地,所述环己胺的有机杂质含量低于2%,优选地,为0.2-2%。
- [0013] 在可选的实施方式中,所述分散剂为吐温、烷基磺酸盐和硬脂酸盐中的至少一种;
- [0014] 优选地,所述分散剂为吐温-20、吐温-80、硬脂酸钠和十二烷基苯磺酸钠中的至少一种;
- [0015] 优选地,所述分散剂的添加量为所述DM粗料的质量的0.05-0.1%。
- [0016] 在可选的实施方式中,所述第二部分环己胺与所述DM粗料中DM的摩尔比为1-1.25:1;
- [0017] 优选地,所述第二部分环己胺缓慢加入所述浆料内。
- [0018] 在可选的实施方式中,双氧水的与DM粗料中DM的摩尔比为0.7-1.1:1;
- [0019] 优选地,所述双氧水的浓度10-30%;
- [0020] 优选地,采用滴加的方式添加所述双氧水;
- [0021] 优选地,氧化反应的温度为45-55℃,双氧水滴加时间为1.5-6.0h。
- [0022] 在可选的实施方式中,所述碱与所述DM粗料中DM的摩尔比为0.2:1-1.4:1;
- [0023] 优选地,所述碱的添加方式为碱液;
- [0024] 优选地,所述碱液的浓度为5-32%;
- [0025] 优选地,与碱进行反应的温度为20-45℃。
- [0026] 在可选的实施方式中,加入碱进行反应的反应终点判定方式为:对固体进行甲醇不溶物测试;
- [0027] 优选地,取5g反应产物,70±2℃下充分溶解于甲醇中,过滤出残渣烘干称重,残留固体含量不超过总质量的0.5%即认为反应结束,反之,则继续进行反应。
- [0028] 在可选的实施方式中,所述合成工艺的步骤还包括:与碱进行反应结束后,对反应体系进行物料进行脱水形成固体物料和母液;
- [0029] 而后对固体物料进行水洗、干燥和造粒;
- [0030] 同时,对母液进行蒸馏、调节pH,而后进行液液分离;
- [0031] 优选地,pH的范围为5-10。
- [0032] 第二方面,本发明提供一种N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺,其利用前述实施方式任一项所述的N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的合成工艺制备得到。
- [0033] 本发明具有以下有益效果:本发明实施例通过采用分批次添加环己胺,并采用分散剂,有利于DM粗料在环己胺内充分分散,继而保证了即使采用了若氧化剂双氧水的情况下,反应也能充分进行,继而保证了CBS的收率。且本发明实施例仅采用双氧水作为催化剂,而不采用次氯酸或者次氯酸钠等作为氧化剂,减少了含盐废水的形成。同时,本发明实施例通过添加碱液使得碱液与反应液中残余的DM原料进行反应,形成M-Na,继而有利于原料DM和CBS进行分离,并能够充分洗脱CBS内的杂质,进一步减少废水的形成,且形成的M-Na可直接用于生产高纯M、DM或MZ等助剂品种,也就说本发明实施例能够进一步提升资源的综合利用率。

具体实施方式

[0034] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0035] 本发明实施例提供一种N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的合成工艺,包括:将分散剂、水、第一部分环己胺和DM粗料混合形成浆料,而后将所述浆料与第二部分环己胺混合。

[0036] 首先,本发明实施例采用分批次添加环己胺,由于DM不溶于水,直接加入水中易形成浮料,不利于物料均匀分散。加入部分环己胺可起到表面活性剂的作用,可实现DM充分分散在反应液中;如果一次性加入全部环己胺,易导致DM聚集,直接沉淀,不利于反应充分进行。因此,需要先添加一部分环己胺,便于分散物料,不至于出现浮料,同时不会直接团聚,形成沉淀,影响反应顺利进行。

[0037] 其次,采用分散剂能够进一步有利于DM的分散,保证浆料内各个物质的均匀性。且选择的分散剂不会对反应造成影响。具体地,可以采用的分散剂为吐温、烷基磺酸盐和硬脂酸盐中的至少一种,更优选为吐温-20、吐温-80、硬脂酸钠和十二烷基苯磺酸钠中的至少一种。且分散剂的添加量为所述DM粗料的质量的0.05-0.1%。限定分散剂的类型以及其用量,有利于促进DM粗料的分散,继而有利于均匀浆料的形成,且有利于脱除CBS中的有机杂质。

[0038] 同时,形成浆料的温度和下述进行氧化反应的温度不同,若在形成浆料时,DM被大量反应,则可能导致形成CBS的形态不好,不利于后续分离,或者降低CBS的收率。

[0039] 具体地,形成浆料的温度为25-35℃,且第一部分环己胺与所述DM粗料中DM的摩尔比为1-1.25:1;水与所述DM粗料中DM的质量比为2-4.5:1。例如,温度可以为25℃、26℃、27℃、28℃、29℃、30℃、31℃、32℃、33℃、34℃和35℃等25-35℃之间的任意数值;摩尔比可以为1:1、1.05:1、1.1:1、1.15:1、1.2:1以及1.25:1等1-1.25:1之间的任意数值;质量比为2:1、2.2:1、2.5:1、2.8:1、3:1、3.5:1、4:1以及4.5:1等2-4.5:1之间的任意数值。采用上述配比以及条件能够减少形成浆料时DM和环己胺进行反应,也有利于浆料中DM充分分散,继而有利于后续进行反应。

[0040] 进一步地,采用本发明实施例方式进行合成,能够采用DM粗料进行反应,而不用要求DM原料有较高的纯度,即使低纯度也能生产得到高产量的CBS,继而降低了成本。具体地,DM粗料的纯度为70-96%,熔点为155-171℃,灰度为0.3-1.5%。例如,纯度为70%、72%、74%、75%、80%、85%、88%、90%、92%、95%以及96%等70-96%之间的任意数值;熔点为155℃、158℃、160℃、162℃、165℃、167℃、170℃以及171℃等155-171℃之间的任意数值;灰度为0.3%、0.5%、0.7%、0.8%、1%、1.2%以及1.5%等0.3-1.5%之间的任意数值。

[0041] 进一步地,对于环己胺可使用工业级原料,也可采用蒸馏回收的环己胺水溶液。要求有机杂质含量低于2%,优选为0.2-2%,例如为0.2%、0.5%、1.0%、1.3%、1.5%、1.7%以及2.0%等低于2%的数值均可。

[0042] 进一步地,所述第二部分环己胺与所述DM粗料中DM的摩尔比为1-1.25:1;例如,为1:1、1.05:1、1.1:1、1.15:1、1.2:1以及1.25:1等1-1.25:1之间的任意数值;且所述第二部分环己胺缓慢加入所述浆料内。采用上述方法能够有利于DM和环己胺充分混合,继而有利于后续反应的进行。

[0043] 而后,再添加双氧水,通过上述操作本发明实施例可以仅仅采用双氧水作为氧化剂,在不采用次氯酸或者次氯酸钠等氧化剂的条件下也可充分进行氧化反应,保证CBS的生产量。同时,不采用次氯酸或者次氯酸钠等氧化剂可以减少氯盐的形成,继而减少废水的形成,减少了CBS后处理的难度。

[0044] 具体地,双氧水的与DM粗料中DM的摩尔比为0.7-1.1:1;例如为:0.7:1、0.8:1、0.9:1、1:1以及1.1:1等0.7-1.1:1之间的任意数值;所述双氧水的浓度10-30%;例如,浓度为10%、15%、20%、25%和30%等10-30%之间的任意数值;采用滴加的方式添加所述双氧水;氧化反应的温度为45-55℃,双氧水滴加时间为1.5-6.0h。例如,温度为45℃、46℃、47℃、48℃、49℃、50℃、51℃、52℃、53℃、54℃以及55℃等45-55℃之间的任意数值,时间为1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h、5.5h以及6h等1.5-6.0h之间的任意数值。控制双氧水和DM的摩尔比、双氧水的浓度、添加方式以及氧化反应的温度等,有利于促进反应的进行,有利于CBS的形成,避免局部反应的产生。

[0045] 氧化反应结束后,反应液再与碱进行反应,可将反应液中剩余的反应原料转化为M-Na,溶解在溶液中,从而实现CBS和原料的分离,同时有利于回收利用M-Na。同时,碱液能起到除去CBS固体中有机杂质的作用,提升CBS纯度,提升产品质量,使其颜色更亮白,粒度更均匀。

[0046] 具体地,碱与所述DM粗料中DM的摩尔比为0.2:1-1.4:1,例如为0.2:1、0.5:1、0.8:1、1:1、1.1:1、1.3:1以及1.4:1等0-1.4:1之间的任意数值;碱的添加方式为碱液;碱液的浓度为5-32%,例如为5%、10%、15%、20%、25%、28%、30%以及32%等5-32%之间的任意数值;与碱进行反应的温度为20-45℃,例如为20℃、25℃、30℃、35℃、40℃以及45℃等20-45℃之间的任意数值。采用上述条件有利于碱与DM进行反应,有利于M-Na的形成,提升杂质的去除效果。且采用的碱可以为氢氧化钠、氢氧化钾等氢氧化物,也可以是碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾等碳酸盐或碳酸氢盐,还可为氨水。

[0047] 且加入碱进行反应的反应终点判定方式为:对固体进行甲醇不溶物测试;优选地,取5g反应产物,70±2℃下充分溶解于甲醇中,过滤出残渣烘干称重,残留固体含量不超过总质量的0.5%即认为反应结束,反之,则继续进行反应。具体地方法可以参见行业标准GB/T21184-2007。此处,本发明实施例不再进行详述。

[0048] 进一步地,与碱进行反应结束后,对反应体系进行物料进行脱水形成固体物料和母液,而后分别对固体物料和母液进行处理。具体地,对固体物料进行水洗、干燥和造粒;即得到所需的CBS,造粒是为了便于后续对CBS进行处理。

[0049] 对母液进行蒸馏、调节pH,且调节至5-10,而后进行液液分离。具体地,对母液直接蒸馏,继而回收环己胺,而后将残余母液在50-90℃(例如为50℃、60℃、70℃、80℃以及90℃等50-90℃之间的任意数值)的温度下调节pH,使得有机杂质逐渐聚集,形成上层为有色杂质,下层为无色的澄清溶液的分层溶液,而后进行液液分离,下层溶液为纯度较高的M-Na溶液,该溶液可以直接用于生产高纯M、DM或MZ等助剂品种;而上层有机杂质则为废弃物。通过将残余的DM形成可以直接使用的M-Na,进一步提升了资源的综合利用率,减少了废气物的形成。

[0050] 需要说明的是,本发明实施例提供的浓度,例如双氧水浓度、碱液浓度等单位为%的浓度,表示的均为质量浓度。

[0051] 本发明实施例提供一种N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺,其利用上述N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的合成工艺制备得到。

[0052] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0053] 实施例1

[0054] 本发明实施例提供一种N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的合成工艺,包括:

[0055] 纯度为75%、灰度为0.82%、熔点为116.0℃的DM为DM粗料,吐温-20为分散剂,分散剂的用量为DM质量的0.2%。水与DM的质量比4:1,环己胺与DM摩尔比3.2:1。

[0056] 打浆:将水、DM粗料以及1/2环己胺(相对DM的1.6倍当量)混合加入反应器中,搅拌打浆,打浆温度为35℃,DM加料0.5h;打浆结束后,补加剩余环己胺,混合均匀。

[0057] 而后升温至45℃,按双氧水(浓度为18%)与DM摩尔比0.85:1的比例将双氧水缓慢加入反应器中进行氧化反应,双氧水加料时间为3h,双氧水加完后搅拌25min。

[0058] 配制浓度为20%的氢氧化钠液(DM摩尔量的0.15倍当量),缓慢加入反应体系,至取样测试甲醇不溶物,不溶物量≤0.1%。抽滤脱水得到母液和固体物料。对固体物料进行水洗、过滤、干燥即得CBS产品,收率98%,熔点99.5~101.5℃,粒径均匀,颜色亮白。

[0059] 对母液进行蒸馏回收环己胺,而后于60℃调节pH,直至母液中颜色杂质分层,母液下层澄清透明;分相后,测试下层测试M-Na浓度(6%),使用硫酸中和得灰白色M,收率100%,熔点175℃。

[0060] 废水主要来源有两个,上层有机杂质和MZ合成母液,上层有机杂质可焚烧处理,MZ合成母液COD约200,直接蒸干得到较纯的盐。

[0061] 实施例2

[0062] 本发明实施例提供一种N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的合成工艺,包括:

[0063] 纯度为88%灰度为0.69%、熔点为169.3℃的DM为DM粗料,分散剂为吐温-80和硬脂酸钠按照质量比为1:1混合形成的混合物,分散剂的用量为DM质量的0.05%;水与DM的质量比3.6:1,环己胺与DM摩尔比3:1。

[0064] 打浆:将水、DM以及1/3环己胺(相对DM的1倍当量)混合加入反应器中,搅拌打浆,打浆温度为38℃,DM加料0.8h;打浆结束后,补加剩余环己胺混合均匀。

[0065] 而后升温至45℃;按双氧水(浓度为15%)与DM摩尔比1.1:1的比例将双氧水缓慢加入反应器中进行氧化反应,双氧水加料时间为4.5h,双氧水添加完毕后搅拌35min。

[0066] 配制浓度13%的氢氧化钠液(DM摩尔量的1倍当量),缓慢滴加入反应体系,至取样测试甲醇不溶物,不溶物量≤0.2%。抽滤脱水得到母液和固体物料。对固体物料进行水洗、过滤、干燥即得CBS产品,收率95%,熔点100.1~103.2℃,粒径均匀,颜色亮白。

[0067] 对母液蒸馏回收环己胺,而后于90℃调节pH直至,母液中颜色杂质分层,母液下层澄清透明;分相后,测试下层测试M-Na浓度(11%)加入一定量硫酸锌溶液,在一定条件下反应得到促进剂MZ,收率100%,锌含量20%,产品粒径离散度1.1,熔点200℃。

[0068] 废水主要来源有两个,上层有机杂质和MZ合成母液,上层有机杂质可焚烧处理,MZ合成母液COD约500,直接蒸干得到较纯的盐。

[0069] 对比例1:参照实施例1提供的合成工艺合成CBS,区别在于:未采用分散剂,结果为:打浆过程中,物料有颗粒,DM分散未充分;双氧水加完后,搅拌过程中,固体颜色略暗,CBS收率91%,初熔点97.5℃,外观为灰白色粉末,无光泽,略暗。母液调节pH消耗酸量增加

15%。

[0070] 对比例2:参照实施例1提供的合成工艺合成CBS,区别在于:直接将所有环己胺一次性加入,并未分批加入,结果为:DM加料直接抱团沉积在反应器底部,随着逐渐加料,通过提高搅拌速度和升温的方式,体系状态有所改观,但物料分散很不均匀,最终产品收率仅82%,且有明显杂质颗粒,产品不合格。

[0071] 对比例3:参照实施例1提供的合成工艺合成CBS,区别在于:未采用氢氧化钠,结果为:CBS产品外观发黄,且初熔点低,90.2℃,熔程长;液相色谱测试纯度仅78%,含DM组分及其他有机杂质。同时,母液中因残留M等组分,COD高达20000以上,不可直接排放。

[0072] 对比例4:参照实施例1提供的合成工艺合成CBS,区别在于:将等量的氧化剂替换为一半为双氧水,一半为次氯酸钠的混合氧化剂,结果为:反应得到产品CBS收率97%,但CBS外观略黄,母液中检测到8%左右氯离子,调节pH后,母液中有机杂质经调解pH变化不彻底,COD仍有3000左右,需降低COD后继续处理。

[0073] 根据将上述对比例和实施例1进行分析可知,本发明通过调解环己胺加入方式、使用分散剂强化反应过程,最后碱处理,可以明显提高反应收率,改善产品质量,并方便后处理,效果明显。

[0074] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。