



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106588743 B

(45)授权公告日 2019.09.27

(21)申请号 201611060798.4

(22)申请日 2016.11.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106588743 A

(43)申请公布日 2017.04.26

(73)专利权人 蔚林新材料科技股份有限公司
地址 457000 河南省濮阳市化工产业集聚区

(72)发明人 张振飞 王永兴 宋风朝 陈贵宝
王志强 郭同新 李宏喜 邵明锐
王飞 钱娟娟

(74)专利代理机构 郑州大通专利商标代理有限公司 41111
代理人 李秋红

(51)Int.Cl.

C07D 207/448(2006.01)

B01J 27/182(2006.01)

(56)对比文件

US 2003105337 A1,2003.06.05,

CN 1962633 A,2007.05.16,

CN 102633706 A,2012.08.15,

范能全等.催化脱水反应及其催化剂的研究和开发.《工业催化》.2007,第15卷

审查员 史博颖

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

以磷酸和活性白土为复合催化剂制备N-环己基马来酰亚胺的方法及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法及其应用。首先将溶剂和顺丁烯二酸酐加入反应容器中溶解,然后滴加环己胺和溶剂的混合液,滴加后进行加热反应,待反应结束后,将所得反应液经处理得到N-环己基马来酰胺酸;将溶剂加入反应容器中,然后加入磷酸和活性白土二者的混合物、N-环己基马来酰胺酸和阻聚剂,进行加热回流反应;反应结束后,将所得反应液经处理得到产物N-环己基马来酰亚胺。与现有技术相比,本发明制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺产品,其收率高、成本低,并且二步法制备所得N-环己基马来酰亚胺产品的纯度高,不需精制,产品质量稳定,适用于工业化生产。

1. 一种以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法, 其特征在于, 所述制备方法包括以下步骤:

a、首先将溶剂和顺丁烯二酸酐加入反应容器中进行搅拌溶解, 搅拌溶解时间为0.5~1.0h; 然后滴加环己胺和溶剂的混合液, 滴加过程中温度控制为20~50℃, 滴加时间为1.0~1.5h; 滴加结束后控制温度为45~50℃, 在此温度条件下反应1.5~3.0h; 待反应结束后, 将所得反应液降至常温, 依次进行水洗、抽滤, 得到N-环己基马来酰胺酸, 所得N-环己基马来酰胺酸在室温下放置2~5h待用;

所述顺丁烯二酸酐与环己胺二者之间的摩尔比为1.0~1.2:1; 所述顺丁烯二酸酐的质量与溶剂体积之间的比例为1:1~3; 所述环己胺和溶剂之间的体积比为2.5~3.5:1;

b、将所需溶剂的50~70%加入反应容器中, 然后加入磷酸和活性白土二者的混合物即复合催化剂、步骤a制备得到的N-环己基马来酰胺酸和阻聚剂, 接着加入剩余的溶剂进行加热回流反应, 控制回流反应温度为120~150℃、反应时间为3~9h; 所述阻聚剂为酚类;

步骤a或步骤b中所述溶剂为苯或苯的衍生物或苯和苯的衍生物二者的混合物, 所述苯的衍生物为甲苯或二甲苯;

所述磷酸与活性白土二者复合时的混合质量比为1~5:1; 所述复合催化剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.2~0.4:1; 所述阻聚剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.02~0.05:1; 所述N-环己基马来酰胺酸的质量与溶剂的体积之间的比例为1:4~5;

c、反应结束后, 将所得反应液降温至50~80℃, 然后缓慢加入40~60℃的温水搅拌10~30min, 所述温水和N-环己基马来酰胺酸二者之间的质量比为1.5~2.0:1, 搅拌后静置10~20min后进行分液; 分液后再次加入40~60℃的温水搅拌10~30min, 所述温水和N-环己基马来酰胺酸的质量比为1.5~2.5:1, 搅拌后静置10~20min后进行分液; 接着对所得液体进行加热浓缩、回收溶剂, 控制回流温度为140~160℃, 蒸出溶剂的60~80%; 蒸馏后降温至常温, 析出晶体, 离心抽滤, 抽滤所得滤饼进行烘干, 烘干后得到产物N-环己基马来酰亚胺。

2. 根据权利要求1所述的一种以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法, 其特征在于: 步骤b中所述阻聚剂为苯酚、对苯二酚、间苯二酚和2,6-二叔丁基苯酚中的任一种。

3. 根据权利要求1所述的一种以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法, 其特征在于: 步骤c中烘干时烘干温度为50℃、烘干时间为8h。

以磷酸和活性白土为复合催化剂制备N-环己基马来酰亚胺的方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐热改性剂的制备方法,具体涉及一种以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法及其应用。

背景技术

[0002] N-取代马来酰亚胺是一类重要的有机化合物,可用于高分子合成、医药原料、农业化学和燃料合成等方面。这类化合物的分子链上具有 α, β -不饱和酰亚胺环状结构,能有效地限制分子链的旋转,其聚合物耐热性能高,同时能够防水、防火、耐辐射,是一类新型的高分子耐热改性剂,被广泛应用于航空工业和电气工业上。与其他耐热改性剂相比,马来酰亚胺型高分子耐热改性剂具有提高耐热程度高,与各种热塑性树脂相容性好、无毒,以及热稳定性好等优点,八十年代中期以来已成为一个研究热点。

[0003] N-环己基马来酰亚胺在材料耐热改性研究中显示出极大的优越性,目前我国对于N-环己基马来酰亚胺的研究还很不成熟,主要是产品收率低、纯度低、产品色泽性不好,比较突出的问题是大部分研究都存在于实验室内,大多制备方法不能在大型设备上生产,极大地限制了N-环己基马来酰亚胺的市场应用。专利CN200610129875.7采用马来酸酐和环己胺为主要原料,以苯或苯的衍生物为溶剂,然后再在一个烧杯中把磷酸和环己胺的混合为粘稠的液体为催化剂,此方法操作步骤复杂,磷酸和环己胺反应大量放热,并且环己胺在烧杯中反应极大的污染环境和危害健康,很难实现工业化生产。专利CN1467205公开了用减压蒸馏的方法对N-环己基马来酰亚胺进行提纯,但N-马来酰亚胺的沸点很高,在真空度为0.1MPa时沸点为200℃。因此,减压蒸馏的方法能量消耗很高,造成产品的成本上升,收率下降。所以,急需研究开发一种工艺简单、催化剂易于生产操作、产品收率高、纯度高的N-环己基马来酰亚胺的制备方法。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是:根据目前生产N-环己基马来酰亚胺现有技术中存在的问题,本发明提供一种工艺简单、催化剂易于生产操作、产品收率高、纯度高的N-环己基马来酰亚胺的制备方法。本发明采用顺丁烯二酸酐与环己胺为反应物,以强酸性质子酸和活性白土为复合催化剂,以苯或苯的衍生物为溶剂,以酚类为阻聚剂,经酰胺化反应和脱水闭环反应两步法制得N-环己基马来酰亚胺产品。

[0005] 为了解决上述问题,本发明采取的技术方案是:

[0006] 本发明提供一种以磷酸和活性白土为复合催化剂在制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺中的应用。

[0007] 根据上述的以磷酸和活性白土为复合催化剂在制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺中的应用,所述磷酸和活性白土复合催化剂中二者的复合配比质量比为1~5:1。

[0008] 另外,提供一种以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰

亚胺的方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0009] a、首先将溶剂和顺丁烯二酸酐加入反应容器中进行搅拌溶解,搅拌溶解时间为0.5~1.0h;然后滴加环己胺和溶剂的混合液,滴加过程中温度控制为20~50℃,滴加时间为1.0~1.5h;滴加结束后控制温度为45~50℃,在此温度条件下反应1.5~3.0h;待反应结束后,将所得反应液降至常温,依次进行水洗、抽滤,得到N-环己基马来酰胺酸,所得N-环己基马来酰胺酸在室温下放置2~5h待用;

[0010] 所述顺丁烯二酸酐与环己胺二者之间的摩尔比为1.0~1.2:1;所述顺丁烯二酸酐的质量与溶剂体积之间的比例为1:1~3;所述环己胺和溶剂之间的体积比为2.5~3.5:1;

[0011] b、将所需溶剂的50~70%加入反应容器中,然后加入磷酸和活性白土二者的混合物即复合催化剂、步骤a制备得到的N-环己基马来酰胺酸和阻聚剂,接着加入剩余的溶剂进行加热回流反应,控制回流反应温度为120~150℃、反应时间为3~9h;

[0012] 所述磷酸与活性白土二者复合时的混合质量比为1~5:1;所述复合催化剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.2~0.4:1;所述阻聚剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.02~0.05:1;所述N-环己基马来酰胺酸的质量与溶剂的体积之间的比例为1:4~5;

[0013] c、反应结束后,将所得反应液降温至50~80℃,然后缓慢加入40~60℃的温水搅拌10~30min,所述温水和N-环己基马来酰胺酸二者之间的质量比为1.5~2.0:1,搅拌后静置10~20min后进行分液;分液后再次加入40~60℃的温水搅拌10~30min,所述温水和N-环己基马来酰胺酸的质量比为1.5~2.5:1,搅拌后静置10~20min后进行分液;接着对所得液体进行加热浓缩、回收溶剂,控制回流温度为140~160℃,蒸出溶剂的60~80%;蒸馏后降温至常温,析出晶体,离心抽滤,抽滤所得滤饼进行烘干,烘干后得到产物N-环己基马来酰亚胺。

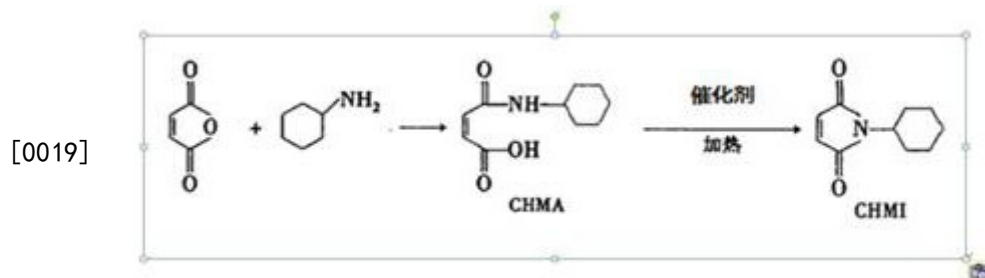
[0014] 根据上述的以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,步骤a或步骤b中所述溶剂为苯或苯的衍生物或苯和苯的衍生物二者的混合物。

[0015] 根据上述的以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述苯的衍生物为甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯或二甲苯。

[0016] 根据上述的以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,步骤b中所述阻聚剂为苯酚、对苯二酚、间苯二酚和2,6-二叔丁基苯酚中的任一种。

[0017] 根据上述的以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,步骤c中烘干时烘干温度为50℃、烘干时间为8h。

[0018] 本发明制备N-环己基马来酰亚胺的化学反应式:



[0020] 本发明涉及的原料:

[0021] 顺丁烯二酸酐:又名马来酸酐或失水苹果酸酐,常简称顺酐;无色结晶,有强烈刺

激气味,凝固点为52.8℃,沸点为202℃,易升华。

[0022] 环己胺:无色液体,有鱼腥胺气味,相对密度0.8647(25/25℃),沸点134.5℃,凝固点-17.7℃,折射率1.4565(25℃);能与水和一般有机溶剂混溶,能随水蒸气挥发,并与水形成共沸混合物;易燃、有毒。

[0023] 本发明的积极有益效果:

[0024] 1、与现有技术相比,本发明制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺产品,其收率高、成本低,并且二步法制备所得N-环己基马来酰亚胺产品的纯度高,不需精制,产品质量稳定,适用于工业化生产。

[0025] 2、本发明制备方法与现有技术相比,还具有以下优点:

[0026] 1)本发明生产工艺中采用在反应釜中直接加入催化剂,易于操作,催化效果显著,能够实现在大型设备的上生产。

[0027] 2)本发明两步法合成过程中,分离出中间产物N-环己基马来酰胺酸,通过水洗和抽滤,避免了酰胺化反应中产生的杂质进入脱水闭环反应环节,N-环己基马来酰亚胺后处理中不需要采用能耗较大的升华提纯,从而大幅度降低了操作的强度,产品纯度高达99.0~99.7%(本发明产品纯度检测详见附图1、2)。

[0028] 3)本发明制备方法中酰胺化反应采用的溶剂(苯或苯的衍生物)可以循环套用,脱水闭环反应采用的溶剂(苯或苯的衍生物)直接回收利用,综合成本大幅度下降。

[0029] 4)本发明和现有生产工艺产出的同类产品比较,该产品外观白色规则晶体,不存在淡黄色外观,不需要重结晶或升华提纯(本发明产品图片详见附图3)。

[0030] 附图说明:

[0031] 图1 本发明产品N-环己基马来酰亚胺的高效液相色谱图;

[0032] 图2 本发明产品N-环己基马来酰亚胺的核磁图谱;

[0033] 图3本发明产品N-环己基马来酰亚胺的图片。

[0034] 具体实施方式:

[0035] 以下结合实施例进一步阐述本发明,但并不限制本发明的内容。

[0036] 实施例1:

[0037] 以磷酸和活性白土为复合催化剂在制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺中的应用;所述磷酸和活性白土复合催化剂中二者的复合配比质量比为1~5:1。

[0038] 实施例2:

[0039] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法的详细步骤如下:

[0040] a、首先将196mL甲苯和98.0g顺丁烯二酸酐(1.0mol)加入四口瓶中进行搅拌溶解,搅拌溶解时间为0.5h;然后滴加99.17g(1.0mol)环己胺和38mL甲苯的混合液,滴加过程中温度控制为45℃,滴加时间为1.0h;滴加结束后控制温度为50℃,在此温度条件下反应1.5h;待反应结束后,将所得反应液降至常温,依次进行水洗、抽滤,得到N-环己基马来酰胺酸,所得N-环己基马来酰胺酸在室温下放置3h待用;

[0041] b、将311.76mL的甲苯加入四口瓶中,然后加入34.33g磷酸、17.31g活性白土、步骤a制备得到的N-环己基马来酰胺酸145.2g(0.74mol)和3.6g对苯二酚,接着加入280mL的甲苯进行加热回流反应,控制回流反应温度为130℃、反应时间为5h;

[0042] c、反应结束后,将所得反应液降温至60℃,然后缓慢加入230g、40℃的温水搅拌20min,搅拌后静置10min后进行分液;分液后再次加入230g、40℃的温水搅拌10min,搅拌后静置10min后进行分液;接着对所得液体进行加热浓缩、回收溶剂,控制回流温度为140℃,蒸出溶剂的75%;蒸馏后降温至常温,析出晶体,离心抽滤,抽滤所得滤饼进行烘干(烘干温度为50℃、烘干时间为8h),烘干后得到产物N-环己基马来酰亚胺。

[0043] 本实施例得到的产品为白色规则的N-环己基马来酰亚胺晶体;产品的收率为72.5%,HPLC测试纯度为99.5%,M.P.为89.6℃。

[0044] 实施例3:与实施例2基本相同,不同之处在于:

[0045] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法与实施例2不同之处在于:

[0046] 步骤a中:顺丁烯二酸酐的用量为1.1mol,顺丁烯二酸酐与环己胺二者之间的摩尔比为1.1:1;

[0047] 步骤b中:磷酸与活性白土二者复合时的混合质量比为1:1,复合催化剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.36:1,阻聚剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.025:1。

[0048] 本实施例所得产品的收率为66.5%。

[0049] 实施例4:与实施例2基本相同,不同之处在于:

[0050] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法与实施例2不同之处在于:

[0051] 步骤a中:顺丁烯二酸酐的用量为1.2mol,顺丁烯二酸酐与环己胺二者之间的摩尔比为1.2:1;

[0052] 步骤b中:磷酸与活性白土二者复合时的混合质量比为1:1,复合催化剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.4:1,阻聚剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.025:1。

[0053] 本实施例所得产品的收率为72.4%。

[0054] 实施例5:与实施例2基本相同,不同之处在于:

[0055] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法与实施例2不同之处在于:

[0056] 步骤a中:滴加环己胺和溶剂的混合液,滴加过程中温度控制为30℃。

[0057] 本实施例所得产品的收率为68.6%。

[0058] 实施例6:与实施例2基本相同,不同之处在于:

[0059] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法与实施例2不同之处在于:

[0060] 步骤a中:滴加环己胺和溶剂的混合液,滴加过程中温度控制为40℃。

[0061] 本实施例所得产品的收率为70.5%。

[0062] 实施例7:与实施例2基本相同,不同之处在于:

[0063] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法与实施例2不同之处在于:

[0064] 步骤a中:滴加环己胺和溶剂的混合液,滴加过程中温度控制为50℃。

[0065] 本实施例所得产品的收率为74.2%。

[0066] 实施例8:

[0067] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法的详细步骤如下:

[0068] a、首先将184.6mL二甲苯和107.8g顺丁烯二酸酐(1.10mol)加入四口瓶中进行搅拌溶解,搅拌溶解时间为0.5h;然后滴加99.17g(1.0mol)环己胺和38mL二甲苯的混合液,滴加过程中温度控制为50℃,滴加时间为1.0h;滴加结束后控制温度为50℃,在此温度条件下反应1.5h;待反应结束后,将所得反应液降至常温,依次进行水洗、抽滤,得到N-环己基马来酰胺酸,所得N-环己基马来酰胺酸在室温下放置3h待用;

[0069] b、将410.0mL的二甲苯加入四口瓶中,然后加入42.87g磷酸、10.8g活性白土、步骤a制备得到的N-环己基马来酰胺酸145.2g(0.74mol)和4.5g 2,6-二叔丁基苯酚,接着加入238mL的甲苯进行加热回流反应,控制回流反应温度为140℃、反应时间为5h;

[0070] c、反应结束后,将所得反应液降温至60℃,然后缓慢加入260g、40℃的温水搅拌20min,搅拌后静置10min后进行分液;分液后再次加入260g、40℃的温水搅拌10min,搅拌后静置10min后进行分液;接着对所得液体进行加热浓缩、回收溶剂,控制回流温度为150℃,蒸出溶剂的78%;蒸馏后降温至常温,析出晶体,离心抽滤,抽滤所得滤饼进行烘干(烘干温度为50℃、烘干时间为8h),烘干后得到产物N-环己基马来酰亚胺。

[0071] 本实施例得到的产品为白色规则的N-环己基马来酰亚胺晶体;产品的收率为74.1%,HPLC测试纯度为99.7%,M.P.为89.8℃。

[0072] 实施例9:与实施例8基本相同,不同之处在于:

[0073] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法与实施例8不同之处在于:

[0074] 步骤a中:顺丁烯二酸酐的用量为1.1mol,顺丁烯二酸酐与环己胺二者之间的摩尔比为1.1:1;

[0075] 步骤b中:磷酸与活性白土二者复合时的混合质量比为1.5:1,复合催化剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.35:1,阻聚剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.03:1。

[0076] 本实施例所得产品的收率为70.2%。

[0077] 实施例10:与实施例8基本相同,不同之处在于:

[0078] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法与实施例8不同之处在于:

[0079] 步骤a中:顺丁烯二酸酐的用量为1.1mol,顺丁烯二酸酐与环己胺二者之间的摩尔比为1.1:1;

[0080] 步骤b中:磷酸与活性白土二者复合时的混合质量比为2.0:1,复合催化剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.3:1,阻聚剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.03:1。

[0081] 本实施例所得产品的收率为73.8%。

[0082] 实施例11:与实施例8基本相同,不同之处在于:

[0083] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法与实施例8不同之处在于:

[0084] 步骤a中:顺丁烯二酸酐的用量为1.1mol,顺丁烯二酸酐与环己胺二者之间的摩尔比为1.1:1;

[0085] 步骤b中:磷酸与活性白土二者复合时的混合质量比为2.5:1,复合催化剂与N-环

己基马来酰胺酸的质量比为0.25:1,阻聚剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.03:1。

[0086] 本实施例所得产品的收率为74.1%。

[0087] 实施例12:与实施例8基本相同,不同之处在于:

[0088] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法与实施例8不同之处在于:

[0089] 步骤a中:顺丁烯二酸酐的用量为1.1mol,顺丁烯二酸酐与环己胺二者之间的摩尔比为1.1:1;

[0090] 步骤b中:磷酸与活性白土二者复合时的混合质量比为2.0:1,复合催化剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.2:1,阻聚剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.03:1。

[0091] 本实施例所得产品的收率为68.3%。

[0092] 实施例13:与实施例8基本相同,不同之处在于:

[0093] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法与实施例8不同之处在于:

[0094] 步骤a中:顺丁烯二酸酐的用量为1.1mol,顺丁烯二酸酐与环己胺二者之间的摩尔比为1.1:1;

[0095] 步骤b中:磷酸与活性白土二者复合时的混合质量比为2.0:1,复合催化剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.4:1,阻聚剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.03:1。

[0096] 本实施例所得产品的收率为71.6%。

[0097] 实施例14:与实施例8基本相同,不同之处在于:

[0098] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法与实施例8不同之处在于:

[0099] 步骤a中:顺丁烯二酸酐的用量为1.1mol,顺丁烯二酸酐与环己胺二者之间的摩尔比为1.1:1;

[0100] 步骤b中:磷酸与活性白土二者复合时的混合质量比为2.0:1,复合催化剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.35:1,阻聚剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.03:1。

[0101] 本实施例所得产品的收率为73.5%。

[0102] 实施例15:与实施例8基本相同,不同之处在于:

[0103] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法与实施例8不同之处在于:

[0104] 步骤a中:顺丁烯二酸酐的用量为1.1mol,顺丁烯二酸酐与环己胺二者之间的摩尔比为1.1:1;

[0105] 步骤b中:磷酸与活性白土二者复合时的混合质量比为2.0:1,复合催化剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.3:1,阻聚剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.03:1。

[0106] 本实施例所得产品的收率为71.4%。

[0107] 实施例16:与实施例8基本相同,不同之处在于:

[0108] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法与实施例8不同之处在于:

[0109] 步骤a中:顺丁烯二酸酐的用量为1.1mol,顺丁烯二酸酐与环己胺二者之间的摩尔比为1.1:1;

[0110] 步骤b中:磷酸与活性白土二者复合时的混合质量比为2.0:1,复合催化剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.25:1,阻聚剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.04:1。

[0111] 本实施例所得产品的收率为70.7%。

[0112] 实施例17:与实施例8基本相同,不同之处在于:

[0113] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法与实施例8不同之处在于:

[0114] 步骤a中:顺丁烯二酸酐的用量为1.1mol,顺丁烯二酸酐与环己胺二者之间的摩尔比为1.1:1;

[0115] 步骤b中:磷酸与活性白土二者复合时的混合质量比为2.0:1,复合催化剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.2:1,阻聚剂与N-环己基马来酰胺酸的质量比为0.05:1。

[0116] 本实施例所得产品的收率为72.6%。

[0117] 实施例18:与实施例8基本相同,不同之处在于:

[0118] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法与实施例8不同之处在于:

[0119] 步骤b中:控制回流反应温度为125℃、反应时间为5h。

[0120] 本实施例所得产品的收率为70.3%。

[0121] 实施例19:与实施例8基本相同,不同之处在于:

[0122] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法与实施例8不同之处在于:

[0123] 步骤b中:控制回流反应温度为140℃、反应时间为6h。

[0124] 本实施例所得产品的收率为72.7%。

[0125] 实施例20:与实施例8基本相同,不同之处在于:

[0126] 本发明以磷酸和活性白土为复合催化剂制备耐热改性剂N-环己基马来酰亚胺的方法,所述制备方法与实施例8不同之处在于:

[0127] 步骤b中:控制回流反应温度为140℃、反应时间为7h。

[0128] 本实施例所得产品的收率为75.0%。

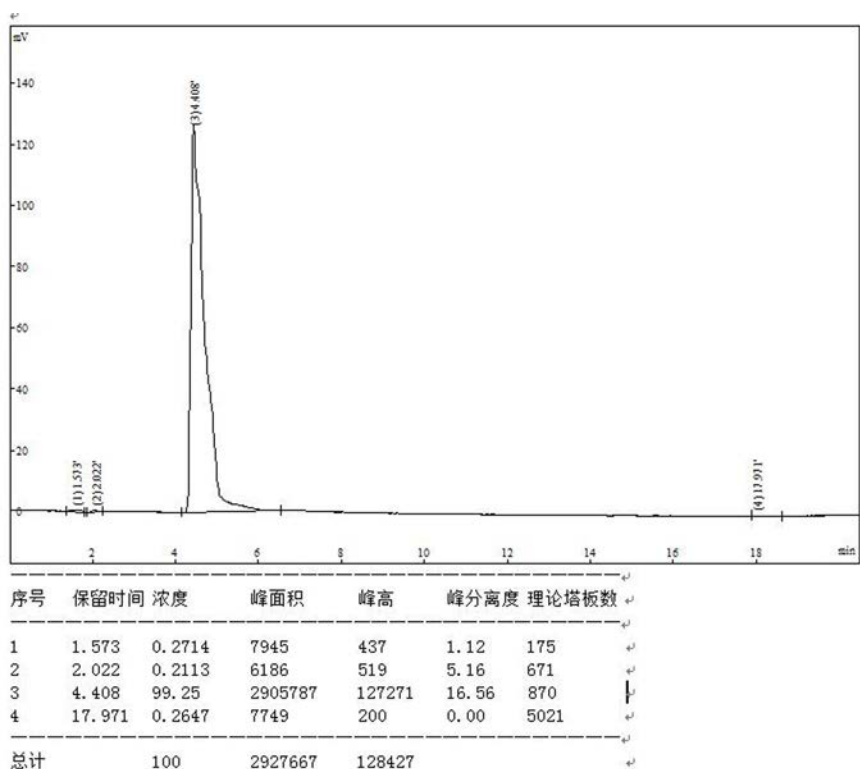


图1

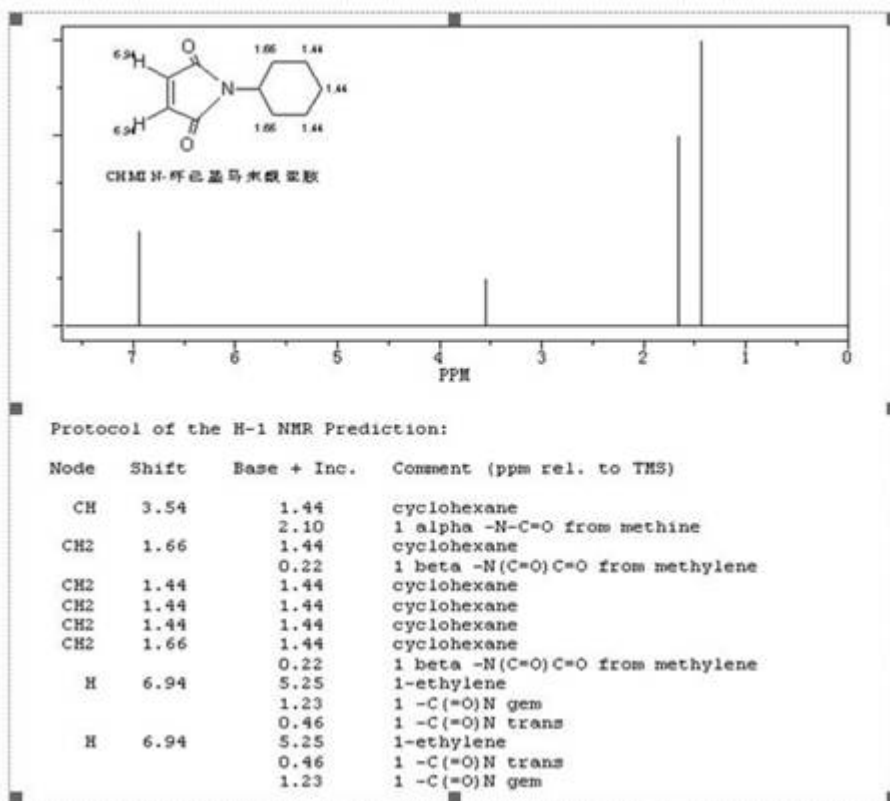


图2



图3