



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106866577 B

(45)授权公告日 2018.11.23

(21)申请号 201710054296.9

(22)申请日 2017.01.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106866577 A

(43)申请公布日 2017.06.20

(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 杨贯羽 丁俊杰 杨利婷 李宏喜
豆颖超 牛广文 郭同新 王志强
宋风朝 葛同伟 王飞 陈军凯
尹跃宁

(74)专利代理机构 郑州优盾知识产权代理有限公司 41125
代理人 郑园

(51)Int.Cl.
C07D 277/80(2006.01)

(56)对比文件

US 3737431 A, 1973.06.05,
SK 277846 B6, 1995.04.12,
US 3654297 A, 1972.04.04,
CN 101759664 A, 2010.06.30,
CN 103073521 A, 2013.05.01,
毛亦兵等. 四磺酸基金属酞菁催化氧化合成 N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺.《化工生产与技术》.2012,第 19 卷(第 5 期),34-37.
倪立宠. 硫化促进剂的合成新工艺研究.《浙江工业大学硕士学位论文》.2013,30-39.
余远斌 等. 酞菁类催化剂的研究进展.《北京工业大学学报》.1998,第24卷(第2期),115-120.
倪立宠. 四磺酸基金属酞菁催化氧化合成硫化促进剂 CBS.《化学工程与装备》.2014,(第11期),37-40.

审查员 费嘉

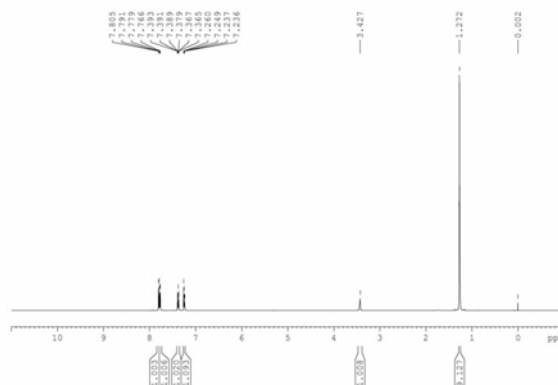
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

水相中催化分子氧氧化制备次磺酰胺类橡胶硫化促进剂的方法

(57)摘要

本发明涉及一种催化分子氧氧化制备次磺酰胺类橡胶促进剂的方法,该方法以水溶性过渡金属酞菁化合物为催化剂,使2-巯基苯并噻唑在水相中于氧气(或空气)压力0.01-1MPa、温度40-100℃的条件下,与胺(叔丁胺或环己胺)发生氧化交叉偶联反应1-30小时,生成次磺酰胺类橡胶促进剂。本发明制备方法的反应在水相中进行,无需添加其它有机溶剂,催化剂活性高,反应效率高,可多次利用,合成工艺简捷,产物选择性强,副产物少,废物少,环境友好,具有较强的工业应用前景。



1. 一种水相中催化分子氧氧化制备次磺酰胺类橡胶促进剂的方法,其特征在于:以过渡金属酞菁化合物为催化剂,在氧气或空气环境中使2-巯基苯并噻唑与胺类化合物在水相中氧化交叉偶联反应1-30小时,反应压力为0.01-1MPa、温度为40-100°C,生成次磺酰胺类化合物;所述过渡金属酞菁化合物为四羧基酞菁锰四钠;生成次磺酰胺类化合物后,将次磺酰胺类化合物过滤出来,母液作为催化剂重复利用,重复利用8-15次。

2. 如权利要求1所述的水相中催化分子氧氧化制备次磺酰胺类橡胶促进剂的方法,其特征在于:催化剂的用量为2-巯基苯并噻唑质量的0.01-10%,水的用量为2-巯基苯并噻唑质量的3-30倍。

3. 如权利要求2所述的水相中催化分子氧氧化制备次磺酰胺类橡胶促进剂的方法,其特征在于:催化剂的用量为2-巯基苯并噻唑质量的0.03-5%,水用量为2-巯基苯并噻唑质量的8-15倍。

4. 如权利要求1所述的水相中催化分子氧氧化制备次磺酰胺类橡胶促进剂的方法,其特征在于:胺类化合物为叔丁胺或环己胺中的任意一种。

5. 如权利要求1或4所述的水相中催化分子氧氧化制备次磺酰胺类橡胶促进剂的方法,其特征在于:2-巯基苯并噻唑与叔丁胺在水相中反应生成N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺。

6. 如权利要求1或4所述的水相中催化分子氧氧化制备次磺酰胺类橡胶促进剂的方法,其特征在于:2-巯基苯并噻唑与环己胺反应生成N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺。

7. 如权利要求1或4所述的水相中催化分子氧氧化制备次磺酰胺类橡胶促进剂的方法,其特征在于:胺类化合物的用量为2-巯基苯并噻唑的1-5当量。

8. 如权利要求1所述的水相中催化分子氧氧化制备次磺酰胺类橡胶促进剂的方法,其特征在于:反应水相压力为0.05-0.5MPa、温度为50-80°C、反应时间为2-18小时。

水相中催化分子氧氧化制备次磺酰胺类橡胶硫化促进剂的方法

技术领域

[0001] 本发明属于次磺酰胺类橡胶促进剂合成技术领域,具体涉及一种催化分子氧氧化制备次磺酰胺类橡胶硫化促进剂的方法。

背景技术

[0002] 以2-巯基苯并噻唑(硫化促进剂M)为母体,衍生出的次磺酰胺类橡胶促进剂,是广泛应用的硫化促进剂,其中*N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(TBBS)和*N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺是两种国内外产耗量和应用最为广泛的橡胶硫化促进剂。

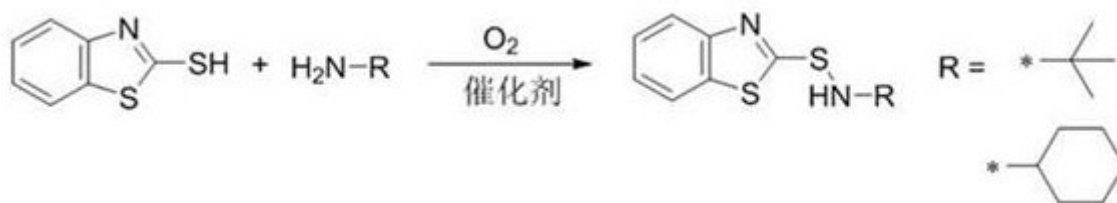
[0003] 目前,次磺酰胺类橡胶促进剂(TBBS, CBS)的工业生产主要使用化学氧化法,由2-巯基苯并噻唑(M)与胺(叔丁胺或环己胺)的氧化交叉偶联来制备。其较普遍使用的生产方法有次氯酸钠氧化法[中国专利CN 101676274 A]、双氧水氧化法[中国专利CN 101343257 A]。

[0004] 中国专利CN 101676273 A、CN 101676274 A、CN 101906082 A、CN 102250038 A、CN 102285939 A、CN 102838563 A、CN 104672173 A相继报道的次氯酸钠氧化法,生产条件温和而且对设备的要求不高,因此在工业上得到了应用。然而该方法的缺陷十分明显,在生产过程中会伴生大量的含盐废水,处理困难,难以实现清洁生产,与国家环保政策和节能减排的生产要求相悖。

[0005] 中国专利CN 101343257 A、CN 101717380 A、CN 104592157 A、CN 104610193 A相继报道了使用双氧水作氧化剂来制备次磺酰胺类橡胶促进剂的方法,但其过氧化氢的用量必须大于反应所需要的当量,而且由于双氧水必须滴加导致反应耗时久,同时过氧化氢在体系中的逐步累积会带来一系列的生产安全问题。

[0006] 用分子氧(氧气或空气)氧化M制备次磺酰胺类橡胶促进剂(见反应式1)的相关报道较少,由于具有成本低、工艺绿色无污染、产品纯度高优点,是一条绿色环保型工艺路线,有巨大的发展潜力,越来越受到重视。该方法的关键在于开发高活性的催化剂,以及相关的操作简便的工艺技术。

[0007]



[0008] 反应式1 分子氧氧化M制备次磺酰胺类橡胶促进剂

[0009] 中国专利CN 102309986 A报道了一种用氧气催化氧化M制备TBBS的方法。该方法使用的是将Cu、Co、Mn或Ce等金属负载在SiO₂或分子筛的负载金属催化剂。该方法负载催化剂制作工艺耗时较长,而且难以实现催化剂的回收再利用。

[0010] 中国专利CN 103073521 A报道了一种以二硫代二苯并噻唑(DM)为起始原料的制备橡胶促进剂TBBS的方法。 O_2 为氧化剂,草酸铜与氨水合成的四氨合铜络合物催化剂。该方法使用氨水为溶剂,会产生大量有害废液。

[0011] 相对上述第一类化学氧化法,第二类催化氧化法避免了大量含盐工业废液的产生。但是,这些方法要么使用多相催化剂,要么使用氨水为溶剂,这些都增加了产品后处理提纯的难度和步骤限制了在工业上的应用。。

发明内容

[0012] 本发明提供了一种环境友好型的催化分子氧氧化制备次磺酰胺类橡胶促进剂(TBBS, CBS)的方法。

[0013] 本发明采用以下技术方案:一种水相中催化分子氧氧化制备次磺酰胺类橡胶促进剂的方法,以过渡金属酞菁化合物为催化剂,在氧气或空气环境中,使2-巯基苯并噻唑与胺类化合物在水相中于压力0.01-1MPa、温度40-100°C的条件下氧化交叉偶联反应1-30小时,生成次磺酰胺类化合物。

[0014] 胺类化合物为叔丁胺或环己胺中的任意一种。

[0015] 2-巯基苯并噻唑与叔丁胺在水相中反应生成*N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺。

[0016] 2-巯基苯并噻唑与环己胺反应生成*N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺。

[0017] 胺类化合物的用量为2-巯基苯并噻唑的1-5当量。

[0018] 所述过渡金属酞菁化合物的母体酞菁为四羧基酞菁、四磺酸基酞菁、四羧基酞菁的钠盐、四磺酸基酞菁的钾盐中的任意一种或两种以上组合;过渡金属酞菁化合物的金属中心为W、Ce、Cu、Fe、Co、Mn、Ni中的任意一种。

[0019] 本发明中,以一种或者两种以上水溶性过渡金属酞菁化合物为催化剂,直接投入使用。用于催化剂的水溶性过渡金属酞菁化合物可以直接购买相应的化工产品配合物,也可以合成后使用。

[0020] 本发明在使用过程中,反应效果随催化剂用量增加而提高,但催化剂用量增加生产成本也随之增加,过量的催化剂会带来分离困难。

[0021] 催化剂的用量为2-巯基苯并噻唑质量的0.01-10%,水的用量为2-巯基苯并噻唑质量的3-30倍。

[0022] 催化剂的用量为2-巯基苯并噻唑质量的0.03-5%,水用量为2-巯基苯并噻唑质量的8-15倍。

[0023] 反应为空气环境时,空气中氧气分压为0.05-0.5MPa、温度为50-80°C、反应时间为2-18小时。

[0024] 本发明的方法在水相中进行,水的用量增加会溶解更多的催化剂而提高反应速度,会降低反应液粘稠度而提高搅拌效果,进而提高反应效果,但水的用量过大会降低反应效率,增加能源消耗。水的用量为2-巯基苯并噻唑质量的3-30倍,优选8-15倍。

[0025] 本发明的氧化剂为氧气或空气,也可以是另外补充氧气的空气,氧气的分压为0.01-1MPa,优选0.05-0.5 MPa。

[0026] 所述反应温度为50-80°C、反应时间为2-18小时。

[0027] 本发明中合成反应结束后,后处理工艺过程没有特别限定,产物分离提纯可以通

过以下方法进行:氧化反应结束后,放置冷却,通过过滤将产物与含有催化剂和未反应原料的母液分离,再经洗涤、烘干或重结晶,得到产物。

[0028] 本发明氧化反应结束分离出产物以后的母液可以重复利用继续发挥催化剂的作用,利用次数越多越节省生产成本。但多次利用后,由于母液中含有副产物等的量增大,会影响氧化反应的进行,反应速率和转化率下降。合适的母液利用次数为8-15次。

[0029] 本发明制备方法与现有技术相比有以下优点:反应在水相中进行,无需添加其它有机溶剂;催化剂催化活性高,反应效率高,可多次利用;合成工艺简捷,产物选择性高,副产物少;废物少,环境友好,具有较强的工业应用前景。

附图说明

[0030] 图1是实施例1制备的N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺的¹HNMR谱图;

[0031] 图2是实施例1制备的N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺的¹³CNMR谱图;

[0032] 图3是实施例3制备的N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的¹HNMR谱图;

[0033] 图4是实施例3制备的N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的¹³CNMR谱图。

具体实施方式

[0034] 实施例1:在氧气气氛中2-巯基苯并噻唑(M)催化氧化合成次磺酰胺类橡胶促进剂。

[0035] 在500 L的反应釜中,投入60 Kg 2-巯基苯并噻唑、78.7 Kg叔丁胺(3 eq)、0.48 Kg四羧基酞菁锰四钠[MnPc(COONa)₄]和180 L水;搅拌下加热升温至40℃,通入氧气,保持反应釜内压强为0.15 MPa,反应15小时后停止反应,冷却,过滤,20 L水洗涤滤饼,烘干得白色固体 83.8 Kg,产品经NMR、MS等方法确定结构为N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(TBBS),收率为98%,液相色谱仪分析产物纯度为99.5%。

[0036] 过滤分离出N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺的母液返回反应釜,重新投入60 Kg 2-巯基苯并噻唑,无需再投入催化剂,继续按原来条件反应15小时,最终得83.1 Kg 产品,液相色谱仪分析产物纯度为99.5%。相同条件下如此反复利用母液10次,各次收率均在95%以上。第10次利用,收率为95%,纯度为99%。

[0037] 实施例2:在空气气氛中2-巯基苯并噻唑(M)催化氧化合成次磺酰胺类化合物。

[0038] 在3000 L的反应釜中,投入80 Kg 2-巯基苯并噻唑、175 Kg叔丁胺(5 eq)、1.6 Kg四羧基酞菁钴四钠[CoPc(COONa)₄]、0.8 Kg四羧基酞菁铜四钠[CuPc(COONa)₄]、和1600 L水;搅拌下加热升温至90℃,压入空气,保持反应釜内压强为1.0 MPa,反应18小时后停止反应,冷却,过滤,100 L水洗涤滤饼,烘干得白色固体 110.6 Kg,收率为97%,液相色谱仪分析产物纯度为99%。













[0039] 实施例3:在富氧空气气氛中合成含有硫-氮键的有机物。

[0040] 在300 L 的反应釜中,投入30 Kg 2-巯基苯并噻唑、36 Kg 环己胺(2 eq)、40 g四磺酸基酞菁钨四钾[WPc(SO₃K)₄]、30 g四羧基酞菁镍[NiPc(COOH)₄]、20 g四磺酸基酞菁铯[CePc(SO₃H)₄]和90 L水;搅拌下加热升温至65℃,压入富氧空气 [氧气:空气(wt:wt) = 1:2],保持反应釜内压强为0.05 MPa,反应8小时后停止反应,冷却,过滤,水洗涤,烘干得产品N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CBS) 46.1 Kg,收率为97%,液相色谱仪分析产物纯度为99%。

[0041] 实施例4:不同条件下的M氧化合成次磺酰胺类橡胶促进剂。

[0042] 按实施例1相同的方法进行氧化反应,M用量为60Kg,不同的是催化剂组成和各种反应条件,反应结果见表1。

[0043] 表1 不同条件下的M氧化合成次磺酰胺类化合物(TBBS, CBS)

编号	胺 用量 (Kg)	金属酞菁 用量 (g)	水 用量 (L)	温度 ℃	氧压 MPa	时间 (h)	产物 收率(%)
1	 180	WPc(CO ₂ Na) ₄ 130	300	50	0.5	12.0	92.5
2	 146	CoPc(SO ₃ K) ₄ 250	1800	60	1.0	8.0	92.1
3	 178	NiPc(SO ₃ K) ₄ 1800	800	70	0.4	1.0	91.3
4	 170	CuPc(SO ₃ K) ₄ 6000	180	75	0.7	30.0	95.2
5	 140	MnPc(CO ₂ H) ₄ 1500	280	80	0.01	9.5	96.7
6	 130	CePc(CO ₂ H) ₄ 6	1150	65	0.05	7.0	97.9
7	 120	CuPc(CO ₂ K) ₄ 1130	700	75	0.2	25	91.0
8	 150	CoPc(CO ₂ H) ₄ 500	900	45	0.3	5	92.4
9	 160	WPc(SO ₃ Na) ₄ 830	400	40	0.6	2	90.3
10	 110	NiPc(CO ₂ K) ₄ 60	1000	80	0.8	15	95.5
11	 80	MnPc(SO ₃ K) ₄ 350	1100	100	0.08	18	93.0
12	 190	CePc(SO ₃ H) ₄ 20	600	55	0.1	22	93.6

[0044]

[0045] 由以上实施例可知,采用本发明的制备方法,收率均达到了90%,该制备方法所采用的催化剂不会对环境造成污染,催化活性高,反应效率高。

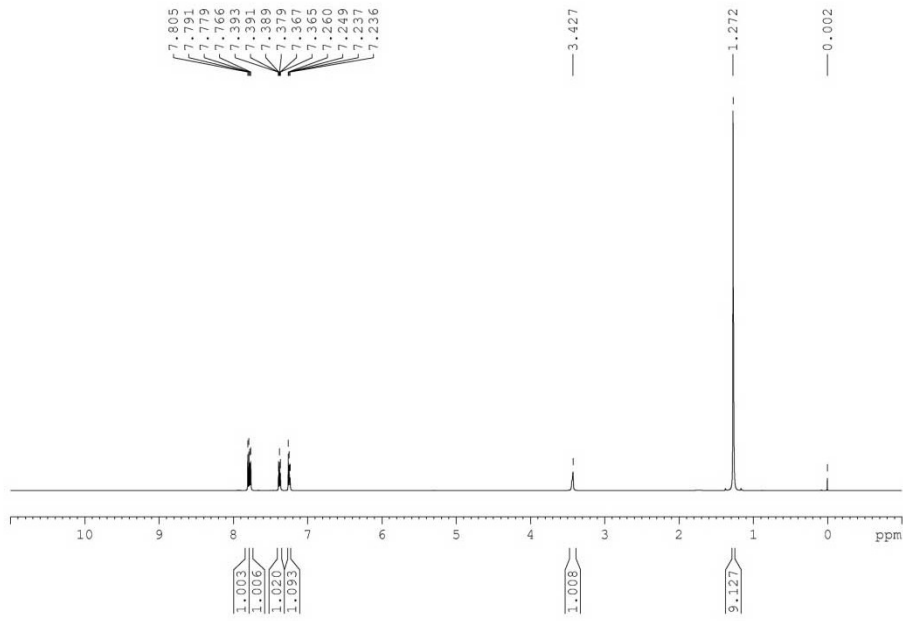


图1

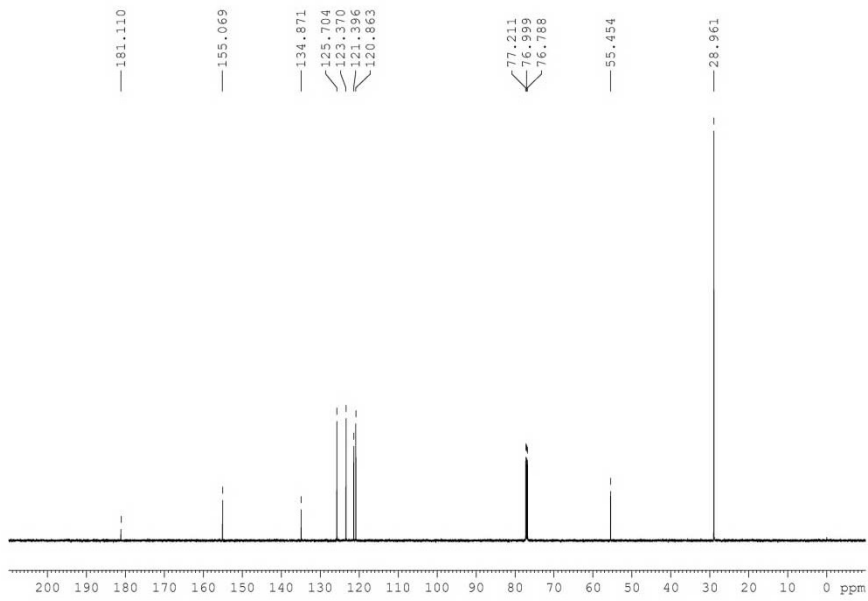


图2

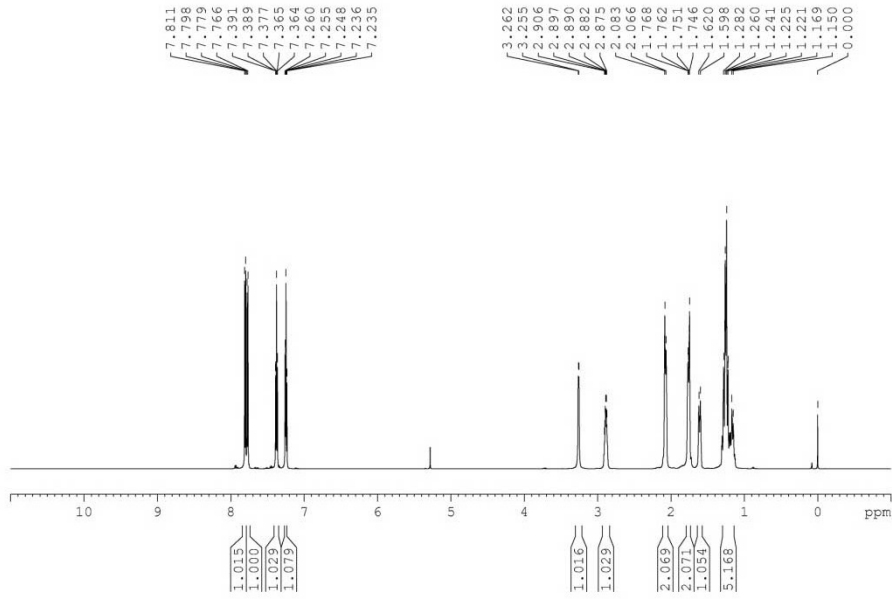


图3

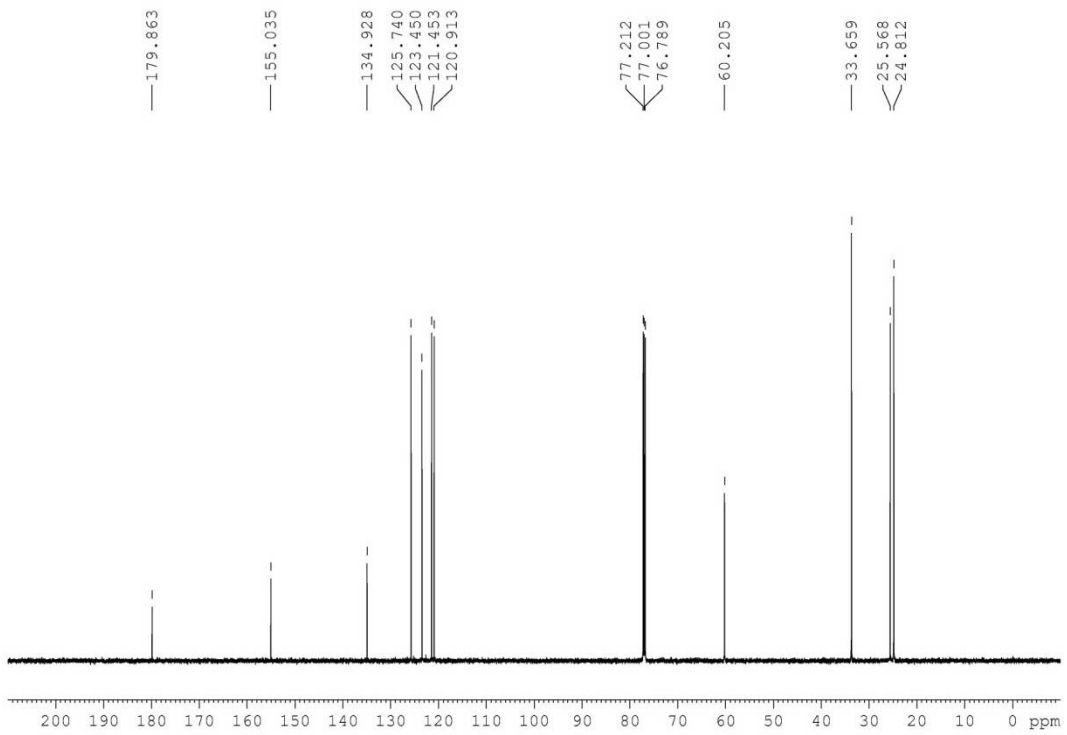


图4