



[12] 发明专利说明书

[21] 专利号 ZL 90106379

[51]Int.Cl^s
C07D 209 / 48

[45]授权公告日 1993 年 12 月 15 日

[24]颁证日 93.10.24

[21]申请号 90106379.7

[22]申请日 90.9.18

[73]专利权人 沈阳化工学院

地 址 110021 辽宁省沈阳市铁西区爱工南

[72]发明人 包光英 周敬忠 史宝珠

街 11 号

肖 娟 张仁宝

C08K 5 / 43

[74]专利代理机构 沈阳市专利事务所

代理人 丛凤兰 裴世亮

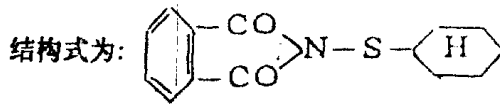
说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 环己烷氯化法制取 N-环己基硫代酞酰亚胺
酰亚胺

[57]摘要

环己烷氯化法制取 N-环己基硫代酞酰亚胺防
焦剂 CTP 的化

N-环己基硫代酞酰亚胺简称防焦剂 CTP



(1)

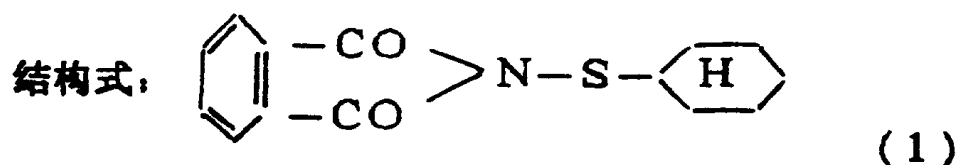
防焦 CTP 是橡胶加工过程中防止焦烧的行之
有效的添加剂, 它已广泛地应用于橡胶加工生产过
程中, 对防止胶料的焦烧起到了一定的作用。

权 利 要 求 书

1、N-环己基硫代酞酰亚胺的制备方法，其特征是采用环己烷为原料，于50—90℃下，用氯气进行氯化反应制取氯代环己烷，没转化的环己烷蒸馏回收后循环使用，氯代环己烷与二硫化钠反应制取二环己基二硫化物时，氯代环己烷与二硫化钠用量的克分子比为1：0.5—0.7，反应是以水为溶剂，常温下进行，二环己基二硫化物于10—40℃下与氯气反应制取环己基硫氯化物，二硫化物和氯气的克分子比为1：1—1.2，二环己基二硫化物与邻苯二甲酰亚胺缩合制取N-环己基硫代酞酰亚胺的克分子比为1：1，反应温度为40—80℃，二环己基二硫化物的氯化 and 缩合工序均使用同一种溶剂，可以是苯、甲苯、二甲苯，制得的N-环己基硫代酞酰亚胺粗品用70—90℃沸点的汽油于0—20℃下重结晶制得精品。

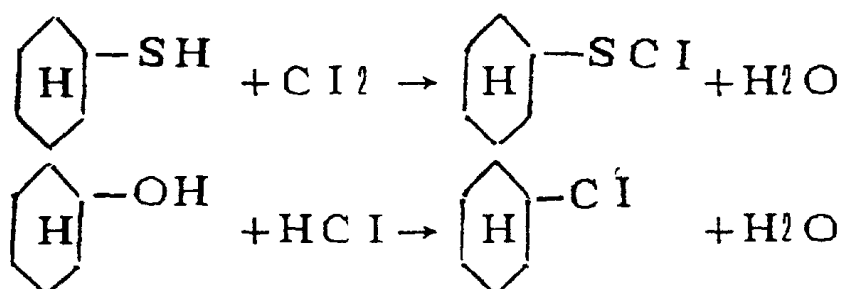
环己烷氯化法制取N-环己基硫代酞酰亚胺

N-环己基硫代酞酰亚胺(俗称防焦剂CTP)



分子式: $C_{14}H_{15}O_2SN$

防焦剂CTP是橡胶加工过程中防止焦烧的行之有效的添加剂, 橡胶参考资料1974第6期73页中报道: 防焦剂CTP可用于天然橡胶和合成橡胶, 加入少量的防焦剂CTP就能有效地防止胶料发生早期硫化(即焦烧), 防焦剂CTP已被广泛地应用于橡胶加工生产过程中, 特别是近代橡胶加工工艺向着高温高速方向发展的过程中, 胶料的焦烧是橡胶加工过程中经常发生的问题, 防焦剂CTP的应用可以满足工艺上的要求, 对防止胶料的焦烧起到了一定的作用, 对胶料的硫化特性和硫化胶性能无不良影响, 并能改善未硫化胶料的贮存稳定性。美国工业导报1976年第20期26-34页报道: 1970年美国孟山都公司首先合成防焦剂CTP并投产, 商品名称为PVI。Fr 1, 500, 844 (1976)中报道: 制取防焦剂CTP的方法是以环己硫醇或环己醇为原料制取CTP的中间体, 其反应方程式为:



采用上述方法有如下不足之处：

1、环己硫醇有奇臭味。

2、用环己醇和盐酸为原料合成氯代环己烷时环己醇和盐酸用量的克分子比为1：4，过量的盐酸带来了三废污染和设备腐蚀问题。

3、以环己醇为原料制取氯代环己烷时是以ZnCl₂为催化剂，使操作过程复杂化，且加大了成本。

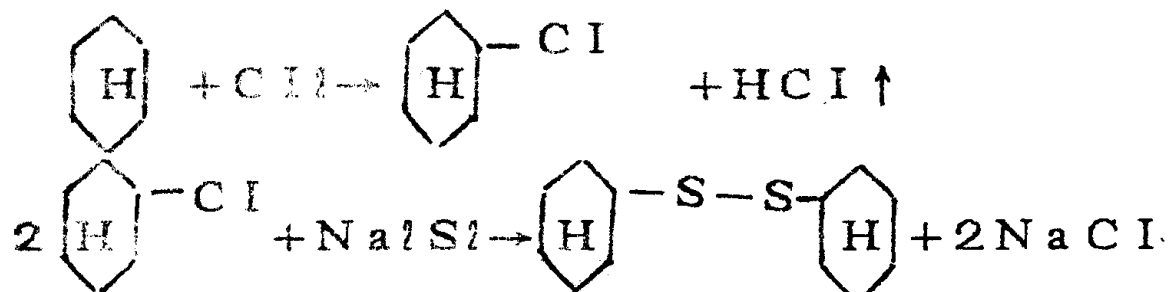
4、发环己醇或环己硫醇为原料合成氯代环己烷收率较低，只有30—40%，且环己醇价格较贵。

本发明的目的是为了解决腐蚀问题，解决对环境污染问题，简化工艺，降低成本，提高原料转化率及收率。

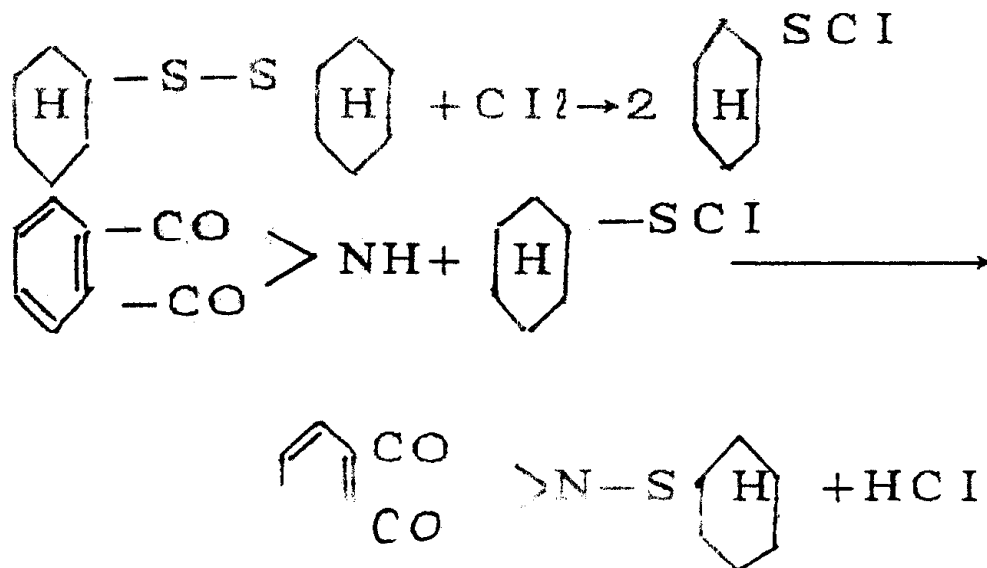
本发明是采用环己烷为原料制取CTP的。本发明是按下述方法实现的：

首先使原料环己烷在氯化反应罐中于50—90℃下与氯气进行氯化反应制得氯代环己烷，再与二硫化钠在二硫化釜中反应制得

二环己基二硫化物，反应方程式如下：

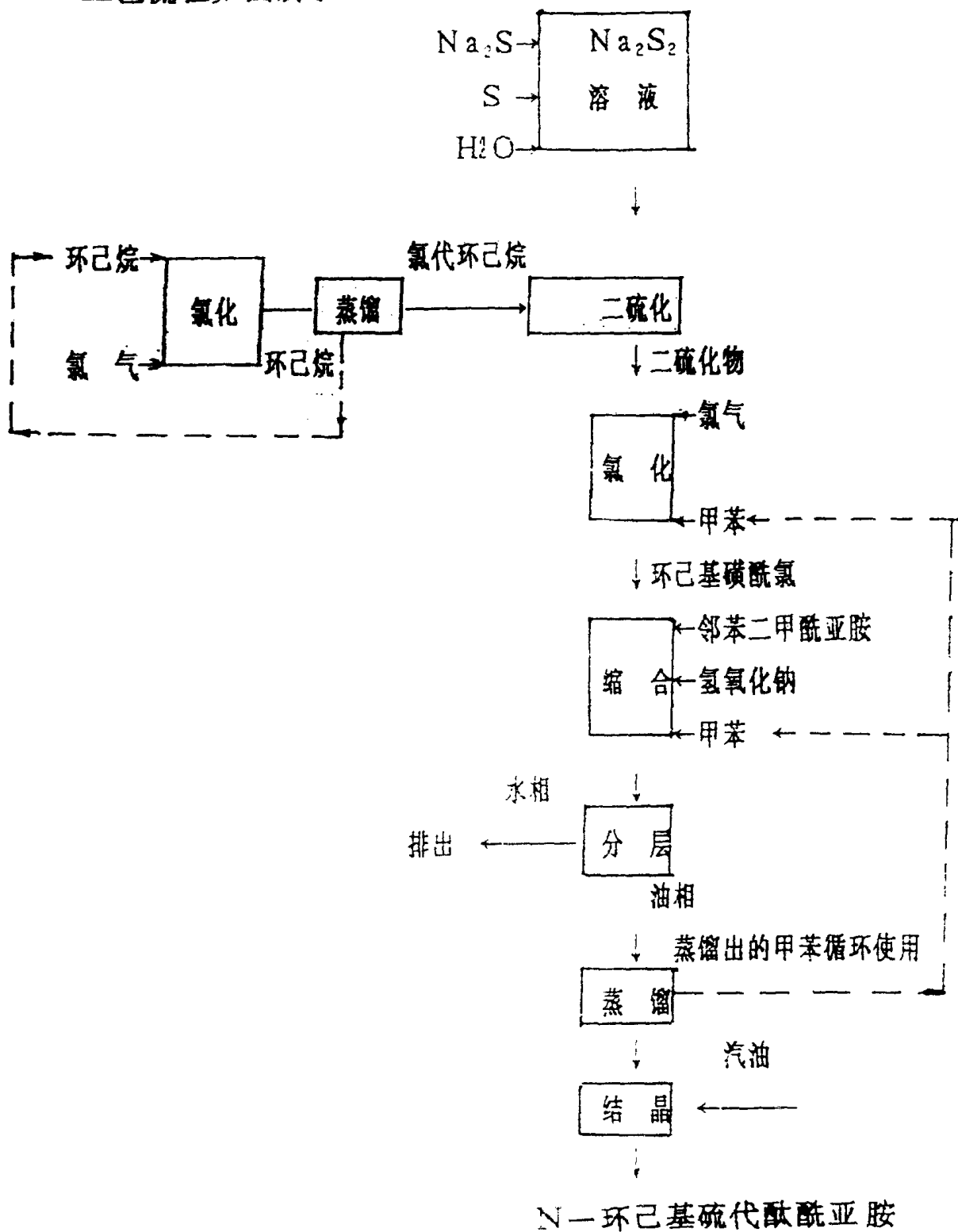


二环己基二硫化物在氯化反应罐中于10—40℃下与氯气进行氯化反应，得到环己基硫氯化物，再与邻苯二甲酰亚胺在缩合反应罐中于40—80℃下进行缩合反应得到N—环己基硫代酞酰亚胺（即防焦剂CTP）。其反应方程式如下：



(1)

工艺流程如图所示：



本发明的特点是：

1、环己烷经氯化反应生成氯代环己烷，没参与反应的环己烷经蒸馏回收后循环使用。

2、本发明中二环己基二硫化物的氯化工序和缩合工序采用同一种溶剂，简化了工艺流程，使后处理简单方便，易于操作。同时也有利于溶剂的回收和循环利用，有利于降低成本。而老工艺是两个工序分别使用两种不同的溶剂。

3、所得防焦剂CTP色泽为淡黄白色。

实例1

第一部分

取100毫升环己烷于反应器中在50—90℃下通氯气进行氯化反应生成氯代环己烷，用气相色谱分析氯代环己烷的含量达到70%以上时，即可停止反应，一般在反应两小时后，环己烷的转化率可达70%以上，反应物料蒸馏回收没参与反应的环己烷，生成的氯代环己烷与硫化碱以1：0.5—0.7克分子的比例加入适量的水做溶剂进行二硫化反应生成二环己基二硫化物，分层去掉水相物，蒸馏除去前馏份而得纯净的二环己基二硫化物，收率90%，含量98%。

第二部分

1、氯化：取1克分子的二硫化物与1—1.2克分子的氯气

首先进行氯化反应，在 $10-40^{\circ}\text{C}$ 下反应 $8-15$ 分钟生成环己基硫氯化物。

2、缩合：在三口瓶中加入 2 克分子的邻苯二甲酰亚胺，加适量甲苯溶剂，将氯化所得的环己基硫氯化物与碱溶液加入三口瓶中于 $40-80^{\circ}\text{C}$ 下缩合反应 2 小时后，将缩合反应液移到漏斗中静止分层，分出水相物，将含有CTP的油相物减压蒸馏除去甲苯溶剂，回收的溶剂循环使用。将浓缩后含CTP的溶液在 $0-20^{\circ}\text{C}$ 下加沸程 $70-90^{\circ}\text{C}$ 的气油，使CTP结晶析出，经抽滤、干燥后即得成品CTP，收率 85% ，产品为乳白色晶体，含量 99% 。