

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 277/80 (2006.01)

C08C 19/20 (2006.01)

C08K 5/47 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710190646.0

[43] 公开日 2008年4月30日

[11] 公开号 CN 101168531A

[22] 申请日 2007.11.27

[21] 申请号 200710190646.0

[71] 申请人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路22号

共同申请人 南京威尔化工有限公司

[72] 发明人 芮必胜 黄友林 顾浩 康彦彪

吴仁荣 邓超一

[74] 专利代理机构 南京苏高专利事务所

代理人 柏尚春

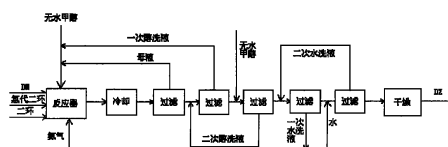
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

[54] 发明名称

一种橡胶促进剂 DZ 的合成方法

[57] 摘要

本发明公开一种合成橡胶促进剂 DZ 的新方法，其采用氨气代替目前常用的缚酸剂，包括以下步骤：将促进剂 DM，N-氯代二环己胺，二环己胺装入反应器中；加入无水甲醇，搅拌混匀，加热；向上述溶液中鼓入氨气，进行反应；停止鼓气，搅拌下继续反应；冷却，抽滤，得到 DZ 粗品；用甲醇洗两次，冷水洗两次；干燥，得到 DZ 产品。该发明使用氨气作为缚酸剂，氨气的价格便宜，用量少，反应速度快，产品质量高，适合工业化生产。



1、一种橡胶促进剂DZ的合成方法，其特征在于包括以下步骤：

A) 将促进剂DM，N-氯代二环己胺，二环己胺装入反应器中；N-氯代二环己胺的重量为DM的0.5~2倍，二环己胺的重量为DM的0.5~2倍；

B) 加入无水甲醇，无水甲醇的重量为DM的5~30倍，搅拌混匀，加热至沸；

C) 向上述溶液中鼓入氨气，以氨气作为缚酸剂；

D) 停止鼓气，搅拌回流；

E) 冷却，抽滤，得到DZ粗品；

F) 甲醇冲洗后再水洗；

G) 干燥，得到DZ产品。

2、根据权利要求1所述的橡胶促进剂DZ的合成方法，其特征在于：步骤A)中，N-氯代二环己胺的重量为DM的1.2倍；二环己胺的重量为DM的1.2倍。

3、根据权利要求1或2所述的橡胶促进剂DZ的合成方法，其特征在于：步骤B)中，无水甲醇的重量为DM的6倍。

4、根据权利要求1或2所述的橡胶促进剂DZ的合成方法，其特征在于：步骤C)中，反应压力为0.1~5MPa，反应温度为20~65℃。

5、根据权利要求1或2所述的橡胶促进剂DZ的合成方法，其特征在于：步骤E)中，冷却温度为0~20℃。

6、根据权利要求1所述的橡胶促进剂DZ的合成方法，其特征在于：将步骤E)中得到的母液循环套用。

7、根据权利要求1所述的橡胶促进剂DZ的合成方法，其特征在于：将步骤F)中得到的醇洗液循环套用。

## 一种橡胶促进剂DZ的合成方法

### 技术领域

本发明涉及一种合成橡胶促进剂DZ的方法，具体的说是一种采用氨气作为缚酸剂合成DZ的方法。

### 背景技术

橡胶促进剂DZ（N,N-二环己胺-2-苯并噻唑次磺酰胺，分子式为 $C_{19}H_{26}N_2S_2$ ）是一种优良的迟效性次磺酰类促进剂，适用于高活性补强剂用量较大的胶料中，具有较好的机械性能及动态性能。目前，其生产技术通常采用氢氧化钠或甲醇钠等强碱作为缚酸剂，缚酸剂原料的成本较高，需溶解且溶解速度慢，反应时间长，往往有水生成，废盐难以洗去，产品质量熔点（熔程 $>3^{\circ}C$ ）和收率（ $<70\%$ ）难以达到要求。例如欧洲专利EP 0721946 A1（公开日1995年12月27日）公开了一种DZ的合成方法，其就采用了氢氧化钠作为缚酸剂，该方法具有氢氧化钠需溶解且溶解速度慢，反应时间长，反应有水生成，废盐难以洗去等缺点。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种新的橡胶促进剂DZ的合成方法，其采用氨气作为缚酸剂，氨气的价格便宜，用量少，反应速度快，且生产出的产品质量高，适合工业化生产。

本发明所述的橡胶促进剂DZ的合成方法，其特征在于包括以下步骤：

A) 将促进剂DM（2,2'-二硫代二苯并噻唑），N-氯代二环己胺，二环己胺装入反应器中；N-氯代二环己胺的重量为DM的0.5~2倍，二环己胺的重量为DM的0.5~2倍；

B) 加入无水甲醇，无水甲醇的重量为DM的5~30倍，搅拌混匀，加热至沸；

C) 向上述溶液中鼓入氨气，以氨气作为缚酸剂；

D) 停止鼓气，搅拌回流；

E) 冷却，抽滤，得到DZ粗品；

F) 甲醇冲洗后再水洗；

G) 干燥，得到DZ产品。

F) 用甲醇洗两次，冷水洗两次；得到的醇洗液可以循环套用。

G) 干燥，得到DZ产品。

上述步骤A)中，N-氯代二环己胺和二环己胺的重量最好都为DM的1.2倍。

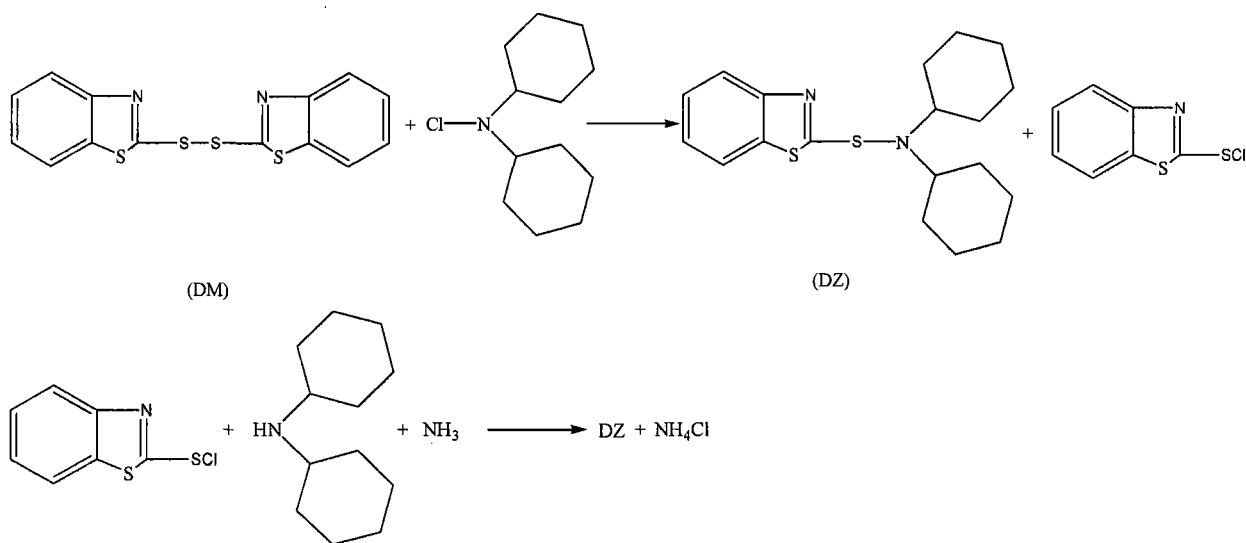
上述步骤B)中，无水甲醇的重量最好为DM的6倍。

上述步骤C)中，反应压力最好为0.1~5MPa，反应温度为20~65℃。

上述步骤E)中，冷却温度最好为0~20℃。

步骤E)和F)中得到的母液和醇洗液均可以循环套用。

本发明的技术方案可由下述方程式来表示：



本发明采用氨气作为缚酸剂，氨气的价格便宜，分子量小，用量也少，而反应速度极快，可大大降低原料成本及操作费用；氨气较纯净，不引入固体杂质，产品质量高；且氨气在甲醇中溶解度大，溶解速度快，解决了缚酸剂在溶剂中溶解困难这一难题，减去了工业化生产中缚酸剂溶解工序，降低了投资费用并提高了生产能力；用氢氧化钠作缚酸剂反应有水生成，水对反应不利，导致产品质量下降，用甲醇钠及其它缚酸剂则原料成本太高；本发明的产物无需另外重结晶或其它提纯操作；副产NH<sub>4</sub>Cl可用作化肥，进一步降低成本；合成方法简单易控，得到的母液和醇洗液可以循环套用，总收率可接近100%。

#### 附图说明

附图是本发明的工艺流程图。

#### 具体实施方式

以下用具体实施例作进一步说明。

实施例一：

如附图中所表示出的流程:将DM16.6g,二环己胺10.9g,氯代二环己胺13.1g加入到四口烧瓶中,加入120ml无水甲醇溶解,搅拌混匀。加热,在常压下通入氨气,维持60~65℃反应5~10分钟。停止通氨气,继续反应30分钟,冷却至5℃。抽滤,用25ml甲醇洗两次,150ml水洗两次。真空干燥,得DZ产品18.1g,单程收率为52.3%,熔程为99~101℃。

#### 实施例二:

将DM16.6g,二环己胺10.9g,氯代二环己胺13.8g加入到四口烧瓶中,加入150ml无水甲醇溶解,搅拌混匀。加热,在常压下通入氨气,维持40~45℃反应10~20分钟。停止通氨气,继续反应30分钟,冷却至10℃。抽滤,用25ml甲醇洗两次,200ml水洗两次。真空干燥,得DZ产品16.9g,单程收率为48.8%,熔程为100~102℃。

#### 实施例三:

将DM16.6g,二环己胺18.2g,氯代二环己胺21.8g加入到四口烧瓶中,加入150ml无水甲醇溶解,搅拌混匀。加热,在常压下通入氨气,维持60~65℃反应5~10分钟。停止通氨气,继续反应30分钟,冷却至10℃。抽滤,用25ml甲醇洗两次,150ml水洗两次。真空干燥,得DZ产品17.1g,单程收率为49.4%,熔程为98~101℃。

#### 实施例四:

将DM16.6g,二环己胺4.6g,氯代二环己胺5.5g加入到四口烧瓶中,加入150ml无水甲醇溶解,搅拌混匀。加热,在常压下通入氨气,维持60~65℃反应5~10分钟。停止通氨气,继续反应30分钟,冷却至10℃。抽滤,用25ml甲醇洗两次,150ml水洗两次。真空干燥,得DZ产品9.0g,单程收率为26.0%,熔程为93~98℃。

#### 实施例五:

将DM16.6g,二环己胺10.9g,氯代二环己胺13.1g加入到四口烧瓶中,加入实施例二所得反应母液和一次醇洗液(补加少量溶剂至150ml)溶解,搅拌混匀。加热,在常压下通入氨气,维持60~65℃反应5~10分钟。停止通氨气,继续反应30分钟,冷却至5℃。抽滤,用实施例二所得二次醇洗液洗一次,25ml甲醇洗一次。再用实施例二所得二次水洗液洗一次,200ml水洗一次。真空干燥,得

DZ产品34.0g, 收率为98.2%, 熔程为97~100℃。

