



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106977408 A

(43)申请公布日 2017. 07. 25

(21)申请号 201710256856.9

(22)申请日 2017.04.19

(71)申请人 杨桂廷

地址 122300 辽宁省朝阳市喀左县大城子
镇小城子村

(72)发明人 王文娟 胡修波 徐桂苹 吕鑫
宋昕洋 李丹 万里海 寇瑞林

(74)专利代理机构 北京鼎佳达知识产权代理事
务所(普通合伙) 11348

代理人 侯蔚寰

(51)Int.Cl.

C07C 209/78(2006.01)

C07C 209/84(2006.01)

C07C 211/54(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

副品红隐色基的制备方法

(57)摘要

本发明提供一种副品红隐色基的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:步骤a、制备副品红隐色基粗产品;步骤b、精制。本发明提供的副品红隐色基的制备方法,前段制备副品红隐色基粗产品的工艺可以不变,减小了因工艺改动对产品品质的波动。精制过程中不煮料,减少了蒸汽的使用量,降低能耗;没有了蒸汽水和煮沸物料的气体冷凝液,减少废液的产生。成品熔点可达192℃,含量93%,品质较高。

1. 一种副品红隐色基的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤a、制备副品红隐色基粗产品;

步骤b、精制,具体包括:

b1、抽滤副品红隐色基粗产品,提高真空度至水分 $\leq 30\%$;

b2、用浓盐酸溶解副品红隐色基粗产品,搅拌至混合均匀;

b3、抽滤步骤b2得到的物料,得到黄色固体;

b4、将步骤b3得到的黄色固体加水,升温至 60°C ,保温搅拌至物料溶清;向反应釜内加入活性炭,搅拌2h;抽滤物料,除去滤饼中活性炭、杂质和副产物,得到滤液;

b5、将滤液用10%的氢氧化钠溶液中和,均匀滴加氢氧化钠溶液至物料PH为8;抽滤物料,滤饼用水洗料至PH为7,烘干,粉碎,得到副品红隐色基。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤a具体包括:

a1、制备多硫化钠

配置28.8~25.2wt%的氢氧化钠溶液,升温至 80°C ,均匀加入硫磺,升温至 $96\sim 100^{\circ}\text{C}$ 保温反应4小时;

a2、氧化还原反应

将乙醇加入反应釜,升温至 40°C 加入熔融的对硝基甲苯,升温至 $83\sim 84^{\circ}\text{C}$,保持乙醇回流40分钟,1~1.5小时内均匀滴加完多硫化钠,保温反应3小时,降温至 45°C ,静置2小时,分离无机相残液,升温蒸馏、回收乙醇,温度至 96°C 停止;

a3、缩合反应

将步骤a2得到的还原液降温至 60°C ,加入苯胺,升温至 80°C ,加入盐酸,升温 $106\sim 108^{\circ}\text{C}$ 反应6小时,降温至 80°C ,滴加烧碱中和至PH为8.5~9,降温至 40°C ,滤液蒸馏回收苯胺,滤饼用大于 40°C 温水洗料至中性,得到副品红隐色基粗产品。

副品红隐色基的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及胶黏剂领域,特别涉及一种副品红隐色基的制备方法。

背景技术

[0002] 副品红隐色基是一种化学物质,主要用作制造橡胶与金属胶黏剂即聚异氰酸酯胶的原料,纯品熔点208℃。传统工艺是用多硫化钠作还原剂,在乙醇介质中使对硝基甲苯氧化还原,再在盐酸存在下与苯胺缩合,经烧碱中和、蒸除苯胺、抽滤、洗料得到副品红隐色基粗产品。粗产品加稀酸充分溶解,加入活性炭脱色处理,抽滤得到滤液用稀碱中和至碱性,升温煮沸6~8小时,抽滤、洗料、烘干、粉碎得到副品红隐色基成品。

[0003] 这种工艺在精制过程中需使物料煮沸6~8小时,使用大量蒸汽,造成工艺生产过程中能耗的大量增加。并且在煮料过程中,原有工艺蒸汽与物料直接接触,大量蒸汽变成废液,直接导致废液量增加;而物料煮沸后气体,直接排放就会造成大气和生产环境的污染,采用冷凝回收方法就会转变成废液,最终造成工艺生产过程中废液量的大量增加。原有工艺制备的成品副品红隐色基的熔点184℃、含量87%,品质低。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明提供一种副品红隐色基的制备方法。

[0005] 本发明提供一种副品红隐色基的制备方法,其包括如下步骤:

[0006] 步骤a、制备副品红隐色基粗产品;

[0007] 步骤b、精制,具体包括:

[0008] b1、抽滤副品红隐色基粗产品,提高真空度至水分 $\leq 30\%$;

[0009] b2、用浓盐酸溶解副品红隐色基粗产品,搅拌至混合均匀;

[0010] b3、抽滤步骤b2得到的物料,得到黄色固体;

[0011] b4、将步骤b3得到的黄色固体加水,升温至60℃,保温搅拌至物料溶清;向反应釜内加入活性炭,搅拌2h;抽滤物料,除去滤饼中活性炭、杂质和副产物,得到滤液;

[0012] b5、将滤液用10%的氢氧化钠溶液中和,均匀滴加氢氧化钠溶液至物料PH为8;抽滤物料,滤饼用水洗料至PH为7,烘干,粉碎,得到副品红隐色基。

[0013] 进一步地,所述步骤a具体包括:

[0014] a1、制备多硫化钠

[0015] 配置28.8~25.2wt%的氢氧化钠溶液,升温至80℃,均匀加入硫磺,升温至96~100℃保温反应4小时;

[0016] a2、氧化还原反应

[0017] 将乙醇加入反应釜,升温至40℃加入熔融的对硝基甲苯,升温至83~84℃,保持乙醇回流40分钟,1~1.5小时内均匀滴加完多硫化钠,保温反应3小时,降温至45℃,静置2小时,分离无机相残液,升温蒸馏、回收乙醇,温度至96℃停止;

[0018] a3、缩合反应

[0019] 将步骤a2得到的还原液降温至60℃,加入苯胺,升温至80℃,加入盐酸,升温106~108℃反应6小时,降温至80℃,滴加烧碱中和至PH为8.5~9,降温至40℃,滤液蒸馏回收苯胺,滤饼用大于40℃温水洗料至中性,得到副品红隐色基粗产品。

[0020] 本发明提供的副品红隐色基的制备方法,前段制备副品红隐色基粗产品的工艺可以不变,减小了因工艺改动对产品品质的波动。精制过程中不煮料,减少了蒸汽的使用量,降低能耗;没有了蒸汽水和煮沸物料的气体冷凝液,减少废液的产生。成品熔点可达192℃,含量93%,提高产品品质。

具体实施方式

[0021] 本发明公开了一种副品红隐色基的制备方法,本领域技术人员可以借鉴本文内容,适当改进工艺参数实现。特别需要指出的是,所有类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的,它们都被视为包括在本发明。本发明的方法及应用已经通过较佳实施例进行了描述,相关人员明显能在不脱离本发明内容、精神和范围内对本文所述的方法和应用进行改动或适当变更与组合,来实现和应用本发明技术。

[0022] 为了解决现有技术中存在的副品红隐色基的制备能耗高,废液量大,成品品质低的缺陷,本发明提供一种副品红隐色基的制备方法,包括如下步骤:

[0023] 步骤a、制备副品红隐色基粗产品;

[0024] 步骤b、精制,具体包括:

[0025] b1、抽滤副品红隐色基粗产品,提高真空度至水分 $\leq 30\%$;

[0026] b2、用浓盐酸溶解副品红隐色基粗产品,搅拌至混合均匀;原理方程式如下:

[0027] $\text{HC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{HC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_3$

[0028] b3、抽滤步骤b2得到的物料,得到黄色固体;

[0029] b4、将步骤b3得到的黄色固体加水,升温至60℃,保温搅拌至物料溶清;向反应釜内加入活性炭,搅拌2h;抽滤物料,除去滤饼中活性炭、杂质和副产物,得到滤液;

[0030] b5、将滤液用10%的氢氧化钠溶液中和,均匀滴加氢氧化钠溶液至物料PH为8;抽滤物料,滤饼用水洗料至PH为7,烘干,粉碎,得到副品红隐色基;原理方程式如下:

[0031] $\text{HC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{HC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3 + 3\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$

[0032] 步骤a可以采用现有工艺,具体可以包括:

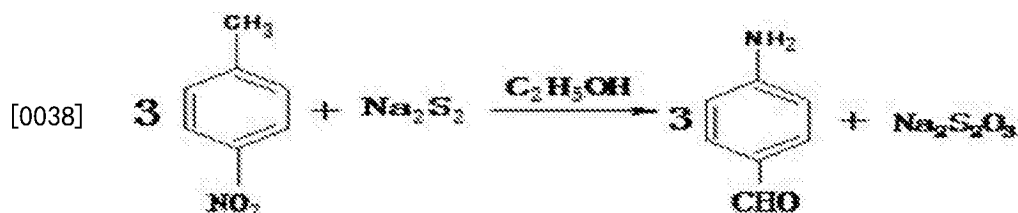
[0033] a1、制备多硫化钠

[0034] 配置28.8~25.2wt%的氢氧化钠溶液,升温至80℃,均匀加入硫磺,升温至96~100℃保温反应4小时;原理方程式如下:

[0035] $6\text{NaOH} + 5\text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2 + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

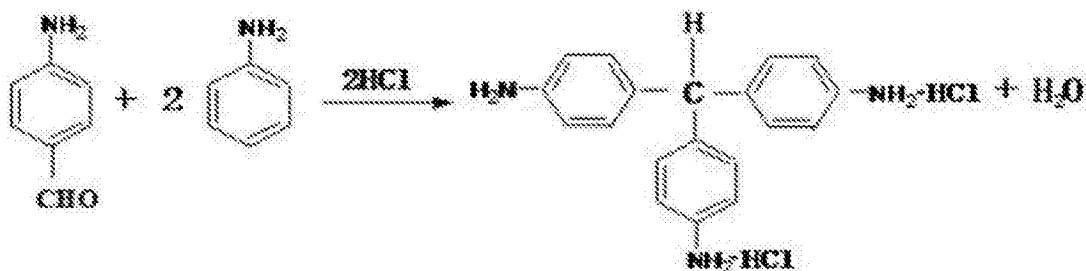
[0036] a2、氧化还原反应

[0037] 将乙醇加入反应釜,升温至40℃加入熔融的对硝基甲苯,升温至83~84℃,保持乙醇回流40分钟,1~1.5小时内均匀滴加完多硫化钠,保温反应3小时,降温至45℃,静置2小时,分离无机相残液,升温蒸馏、回收乙醇,温度至96℃停止;原理方程式如下:

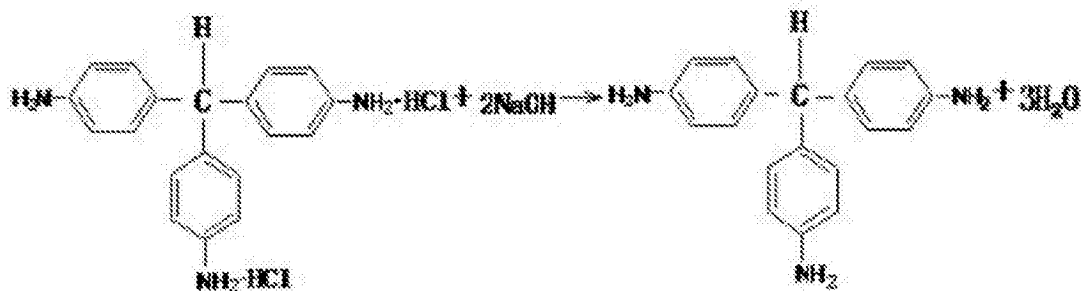


[0039] a3、缩合反应

[0040] 将步骤a2得到的还原液降温至60℃，加入苯胺，升温至80℃，加入盐酸，升温106～108℃反应6小时，降温至80℃，滴加烧碱中和至PH为8.5～9，降温至40℃，滤液蒸馏回收苯胺，滤饼用大于40℃温水洗料至中性，得到副品红隐色基粗产品。原理方程式如下：



[0041]



[0042] 本发明提供的副品红隐色基的制备方法，前段制备副品红隐色基粗产品的工艺可以不变，减小了因工艺改动对产品品质的波动。精制过程中不煮料，减少了蒸汽的使用量，降低能耗；没有了蒸汽水和煮沸物料的气体冷凝液，减少废液的产生。成品熔点192℃，含量93%，品质提高。

[0043] 下面结合实施例，进一步阐述本发明：

[0044] 实施例1

[0045] 制备多硫化钠：配置25.2%稀碱（氢氧化钠溶液），升温至80℃，均匀加入硫磺，升温至96℃保温反应4小时。

[0046] 氧化还原反应：将乙醇加入反应釜，升温至40℃加入熔融的对硝基甲苯，升温至83℃，保持乙醇较大回流40分钟，1小时内均匀滴加完多硫化钠，保温反应3小时，降温至45℃，静置2小时，分离无机相残液，升温蒸馏、回收乙醇，温度至96℃停止。

[0047] 缩合反应：还原液降温至60℃，加入苯胺，升温至80℃，加入盐酸，升温106℃反应6小时，降温至80℃，滴加烧碱中和至PH=8.7，降温至40℃，滤液蒸馏回收苯胺，滤饼用>40℃温水洗料至中性，得到副品红粗色基，即副品红隐色基粗产品。

[0048] 精制：取500ml三口瓶，安装搅拌器、加热套，取100g副品红粗色基湿料（水分30%）加入釜内，加入124.7g浓盐酸（30%），搅拌，出现黄色固体，继续搅拌至混合均匀，抽滤，得到黄色固体，固体加水410g，加热至60℃，搅拌至固体溶清，加活性炭5g，搅拌2h，抽滤，得到滤液，滤液用稀碱中和调PH=8，抽滤、用水洗料至PH=7、烘干即成品。成品熔点191℃，含量

92.5%。

[0049] 取500ml三口瓶,安装搅拌器、加热套,取100g副品红粗色基湿料(水分30%),加入104.8g浓盐酸(36%),搅拌,出现黄色固体,继续搅拌至混合均匀,抽滤,得到黄色固体,固体加水410g,加热至60℃,搅拌至固体溶清,加活性炭5g,搅拌2h,抽滤,得到滤液,滤液用稀碱中和调PH=8,抽滤、用水洗料至PH=7、烘干即成品。成品熔点192℃,含量93.2%。

[0050] 实施例2

[0051] 制备多硫化钠:配置24.8%稀碱,升温至80℃,均匀加入硫磺,升温至100℃保温反应4小时。

[0052] 氧化还原反应:将乙醇加入反应釜,升温至40℃加入熔融的对硝基甲苯,升温至84℃,保持乙醇较大回流40分钟,1小时内均匀滴加完多硫化钠,保温反应3小时,降温至45℃,静置2小时,分离无机相残液,升温蒸馏、回收乙醇,温度至96℃停止。

[0053] 缩合反应:还原液降温至60℃,加入苯胺,升温至80℃,加入盐酸,升温107℃反应6小时,降温至80℃,滴加烧碱中和至PH=8.5-9,降温至40℃,滤液蒸馏回收苯胺,滤饼用>40℃温水洗料至中性即副品红粗色基。

[0054] 精制:取500ml三口瓶,安装搅拌器、加热套,取100g副品红粗色基湿料(水分30%),加入104.8g浓盐酸(36%),搅拌,出现黄色固体,继续搅拌至混合均匀,抽滤,得到黄色固体,固体加水410g,加热至60℃,搅拌至固体溶清,加活性炭5g,搅拌2h,抽滤,得到滤液,滤液用稀碱中和调PH=8,抽滤、用水洗料至PH=7、烘干即成品。成品熔点192℃,含量93.2%。

[0055] 由上述内容可知,按照本发明提供的方法制备的副品红隐色基熔点可达192℃,含量可达93%,品质高。

[0056] 传统工艺特点:在精制过程中需使物料煮沸6~8小时,使用大量蒸汽,造成工艺生产过程中能耗的大量增加。并且在煮料过程中,原有工艺蒸汽与物料直接接触,大量蒸汽变成废液,直接导致废液量增加;而物料煮沸后气体,直接排放就会造成大气和生产环境的污染,采用冷凝回收方法就会转变成废液,最终造成工艺生产过程中废液量的大量增加。原有工艺制备的成品副品红质量比较低:隐色基的熔点184℃、含量87%,品质低。

[0057] 本发明提供的副品红隐色基的制备方法,前段制备副品红隐色基粗产品的工艺可以不变,减小了因工艺改动对产品品质的波动。提高了副品红成品的质量:成品熔点可达192℃,含量93%,品质较高。

[0058] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。