



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108623640 B

(45) 授权公告日 2021.03.02

(21) 申请号 201810719078.7

(22) 申请日 2018.07.03

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108623640 A

(43) 申请公布日 2018.10.09

(73) 专利权人 乐凯化学材料有限公司
地址 061100 河北省沧州市临港经济技术
开发区东区

(72) 发明人 高俊峰 李迁 李河川 郭艳成
田硕

(74) 专利代理机构 石家庄冀科专利商标事务所
有限公司 13108
代理人 李羨民 郭绍华

(56) 对比文件

US 3215717 A, 1965.11.02
US 4623480 A, 1986.11.18
US 4273764 A, 1981.06.16
CN 106277268 A, 2017.01.04
US 4226733 A, 1980.10.07
EP 0005345 A1, 1979.11.14
GB 914336 A, 1963.01.02
GB 914336 A, 1963.01.02
US 2971968 A, 1961.02.14
EP 0001911 A1, 1979.05.16
US 4446219 A, 1984.05.01

审查员 解肖鹏

(51) Int. Cl.

C07F 15/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

2,2'-硫代双(4-叔辛基苯酚)正丁胺镍的制
备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种2,2'-硫代双(4-叔辛基苯酚)正丁胺镍的制备方法。所述方法包括以下步骤:(1)将烃类溶剂、与水互溶的溶剂、水打入釜中,搅拌下加入2,2'-硫代双对叔辛基苯酚、二价镍盐,加热至40-90℃将无机碱溶液从高位槽中于1-3小时内均匀滴入,加毕保持5小时,静置、分去下层水相,有机相加入正丁胺,于50-80℃下搅拌2小时;将反应液过滤、蒸馏除去溶剂,干燥、粉碎得到浅绿色粉末状产品。本发明引入了一种与水互溶的溶剂,提高了反应稳定性,进而提高产品的含量,促进产品质量稳定。用无机碱作缚酸剂,将正丁胺与镍盐分开,减少了过量正丁胺及其产生的副产物对环境的污染。

1. 一种2,2'-硫代双(4-叔辛基苯酚)正丁胺镍的制备方法,其特征在于,制备包括如下步骤:

(1) 将烃类有机溶剂、与水互溶的溶剂和水打入釜中;

(2) 搅拌工况下,加入2,2'-硫代双对叔辛基苯酚、二价镍盐,加热至50-90℃;2,2'-硫代双对叔辛基苯酚在烃类溶剂中的浓度为0.4-0.7kg/L;2,2'-硫代双对叔辛基苯酚与镍盐的摩尔比为1:1.05-1:1.5。

(3) 将无机碱溶液从高位槽中于1-3小时内均匀滴入,加毕保持3-8小时;2,2'-硫代双对叔辛基苯酚与无机碱的摩尔比为1:1.8-1:2.2;

(4) 静置分去下层水相,有机相中加入正丁胺,于50-80℃下搅拌0.5-3小时;2,2'-硫代双对叔辛基苯酚与正丁胺的摩尔比为1:1-1:1.03;

(5) 将反应液过滤、蒸馏除去溶剂,干燥、粉碎得到浅绿色粉末状产品;

所述步骤(1)中所使用的烃类有机溶剂为石油醚、溶剂油的脂肪烃类溶剂或甲苯、二甲苯的芳香烃类溶剂中的一种或几种,所述与水互溶的溶剂为醇类溶剂、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或二甲亚砜中的一种或几种;

所述与水互溶的溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或二甲亚砜中的一种或几种;所述与水互溶的溶剂与水的体积比为1:0.3-1:1;所述步骤(1)中使用的有机溶剂体积与与水互溶的溶剂体积之比为1:0.3-1:1。

2. 根据权利要求1所述2,2'-硫代双(4-叔辛基苯酚)正丁胺镍的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中的水为纯水、自来水。

3. 根据权利要求1所述2,2'-硫代双(4-叔辛基苯酚)正丁胺镍的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中使用的2,2'-硫代双对叔辛基苯酚在烃类或芳烃类溶剂中的浓度为0.4-0.7kg/L。

4. 根据权利要求1所述2,2'-硫代双(4-叔辛基苯酚)正丁胺镍的制备方法,其特征在于,所述2,2'-硫代双对叔辛基苯酚与二价镍离子的摩尔比为1:1.1.05-1:1.5。

5. 根据权利要求1所述2,2'-硫代双(4-叔辛基苯酚)正丁胺镍的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中使用的二价镍盐为氯化镍、硫酸镍或硝酸镍中的一种或几种;所述步骤(2)中加入2,2'-硫代双对叔辛基苯酚与盐镍后的加热温度为50-90℃。

6. 根据权利要求1所述2,2'-硫代双(4-叔辛基苯酚)正丁胺镍的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述2,2'-硫代双(4-叔辛基苯酚)正丁胺镍的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中所加入的正丁胺的量与2,2'-硫代双对叔辛基苯酚的比为1:1-1:1.03。

2,2'-硫代双(4-叔辛基苯酚)正丁胺镍的制备方法

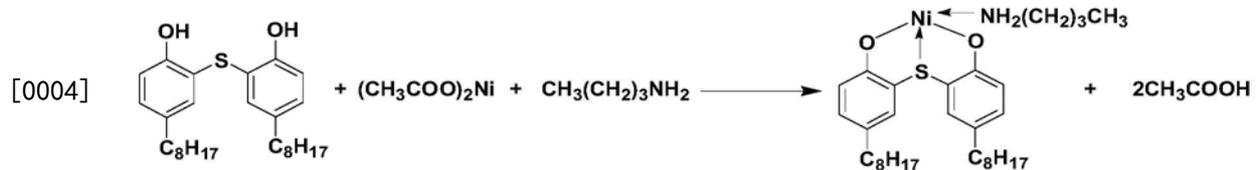
技术领域

[0001] 本发明涉及一种2,2'-硫代双(4-叔辛基苯酚)正丁胺镍的制备方法。

背景技术

[0002] 紫外线吸收剂UV-1084,中文名为2,2-硫代双(4-叔辛基苯酚)正丁胺镍盐;(1-丁胺) [[2,2-(硫-KS)二[4-(1,1,3,3,-四甲基丁基)苯酚根合-KO]](2-)]镍。光稳定剂UV-1084广泛用于聚乙烯薄膜、扁丝,或聚丙烯薄膜、扁丝等橡塑制品中,与聚烯烃的相容性好;在聚乙烯农用薄膜和聚丙烯的棚膜上稳定的应用;耐农药和酸性,世界范围内有广阔的市场。

[0003] 2,2'-硫代双(4-叔辛基苯酚)正丁胺镍的公开制备方法有US3313770与【光稳定剂2,2'-硫代双(4-叔辛基苯酚)精细石油化工进展,2007,第8卷第12期,9-11】,他们采用的正丁胺镍的合成方法如下:



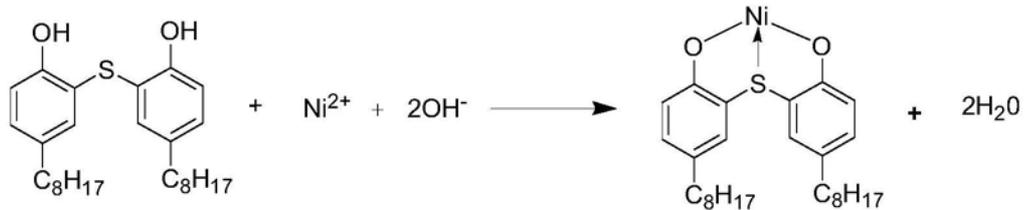
[0005] 即以2,2'-硫代双对叔辛基苯酚、过量正丁胺的和过量的醋酸镍为原料,以氯仿为溶剂,进行反应。体系为非均相反应,反应波动较大,造成产品质量不稳定,实际生产的产品含量较低,数值变化较大。正丁胺为反应试剂,同时又作为缚酸剂与加入的镍盐发生络合反应,产生大量的副产物,污染环境。另外,过量正丁胺与副产物乙酸产生混在一起,溶于水中,很难回收,造成大量废水产生,污染了环境。

发明内容

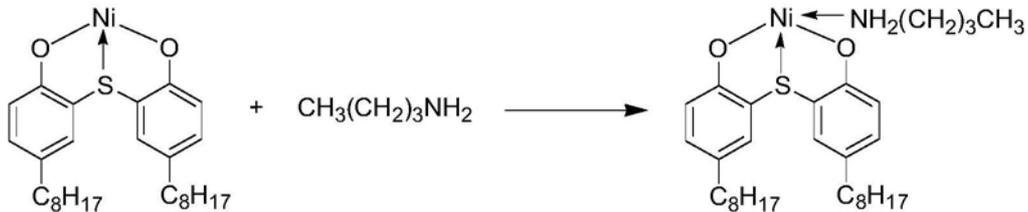
[0006] 针对以上问题,本发明提供了一种2,2'-硫代双(4-叔辛基苯酚)正丁胺镍的制备方法,所述方法产品质量稳定,含量较大提高,适于工业化生产,可降低生产成本、减少对环境的污染。

[0007] 本发明所述问题是以下述技术方案解决的:

[0008] 反应原理:



[0009]



[0010] 一种2,2'-硫代双(4-叔辛基苯酚)正丁胺镍的制备方法,制备包括如下步骤:

[0011] (1) 将烃类有机溶剂、与水互溶的溶剂和水打入釜中;

[0012] (2) 搅拌工况下,加入2,2'-硫代双对叔辛基苯酚、二价镍盐,加热至50-90℃;2,2'-硫代双对叔辛基苯酚在烃类溶剂中的浓度为0.4-0.7kg/L;2,2'-硫代双对叔辛基苯酚与镍盐的摩尔比为1:1.05-1:1.5。

[0013] (3) 将无机碱溶液从高位槽中于1-3小时内均匀滴入,加毕保持5小时;2,2'-硫代双对叔辛基苯酚与无机碱的摩尔比为1:1.8-1:2.2;

[0014] (4) 静置分去下层水相,有机相中加入一定量的正丁胺,于50-80℃下搅拌2小时;2,2'-硫代双对叔辛基苯酚与正丁胺的摩尔比为1:1-1:1.03;

[0015] (5) 将反应液过滤、蒸馏除去溶剂,干燥、粉碎得到浅绿色粉末状产品。

[0016] 上述制备方法,所述步骤(1)中所使用的烃类有机溶剂为石油醚、溶剂油的脂肪烃类溶剂或甲苯、二甲苯的芳香烃类溶剂中的一种或几种,与水互溶的溶剂为醇类溶剂、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或二甲亚砜中的一种或几种。

[0017] 上述制备方法,所述步骤(1)中的与水互溶的溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或二甲亚砜中的一种或几种。

[0018] 上述制备方法,所述步骤(1)中的水为纯水、自来水。

[0019] 上述制备方法,所述步骤(1)中使用的有机溶剂体积与与水互溶的溶剂体积之比为1:0.3-1:1。

[0020] 上述制备方法,所述步骤(1)中与与水互溶的溶剂与水的体积比为1:0.3-1:1。

[0021] 上述制备方法,所述步骤(2)中使用的2,2'-硫代双对叔辛基苯酚在烃类或芳烃类溶剂中的浓度为0.4-0.7kg/L。

[0022] 上述制备方法,所述步骤(2)中使用的二价镍盐为氯化镍、硫酸镍或硝酸镍中的一种或几种;所述2,2'-硫代双对叔辛基苯酚与二价镍离子的摩尔比为1:1.05-1:1.5。

[0023] 上述制备方法,所述步骤(2)中加入2,2'-硫代双对叔辛基苯酚与盐镍后的加热温度为50-90℃。

[0024] 上述制备方法,所述步骤(3)中使用的无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或几种;所述2,2'-硫代双对叔辛基苯酚与无机碱的摩尔比为1:1.8-1:2.2。

[0025] 上述制备方法,所述步骤(4)中所加入的正丁胺的量与2,2'-硫代双对叔辛基苯酚

的比为1:1-1:1.03。

[0026] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0027] 1. 本发明加入了与水互溶的溶剂,使溶剂间互溶或部分互溶,提高了反应稳定性,减少了副产物生成,产品含量较大提高,使产品质量稳定。

[0028] 2. 本发明将正丁胺与镍盐分开使用,避免了镍胺络合产生的副产物,避免了胺对水体的污染。

[0029] 3. 本发明使用无机镍盐为生产原料,并用无机碱作缚酸剂,无乙酸产生,减少了COD 的排放。

[0030] 4. 本发明使用烃类有机溶剂,其毒性相对较小、对储存条件要求较低。

具体实施方式

[0031] 下面结合具体实例对本发明作进一步说明:

[0032] 实施例1

[0033] 将900L甲苯、450L N,N-二甲基甲酰胺、400L水打入5000L反应釜中,打开搅拌,加入360kg 2,2'-硫代双对叔辛基苯酚、193.6kg六水和氯化镍。加热到70℃,将32.5kg 氢氧化钠溶于200kg水中,从高位槽于3个小时内均速加入,加毕保持5小时。到时停搅拌静置20分钟,分去下层水相。有机相加入59.5kg正丁胺,于50-80℃下搅拌2小时。将反应液蒸馏除去溶剂,干燥、粉碎得到浅绿色粉末状产品,收率为95.4%,纯度为99.3%。

[0034] 实施例2

[0035] 将900L石油醚、450L丙醇、400L水打入反应釜中,打开搅拌,加入630kg 2,2'-硫代双对叔辛基苯酚、508.2kg六水和氯化镍。加热到70℃,将125kg氢氧化钠溶于200 kg水中,从高位槽于3个小时内均速加入,加毕保持5小时。到时停搅拌静置20分钟,分去下层水相。有机相加入104kg正丁胺,于50-80℃下搅拌2小时。将反应液蒸馏除去溶剂,干燥、粉碎得到浅绿色粉末状产品,收率为95.6%,纯度为99.2%。

[0036] 实施例3

[0037] 将900L甲苯、300L N-甲基吡咯烷酮、300L水打入反应釜中,打开搅拌,加入495 kg 2,2'-硫代双对叔辛基苯酚、332kg六水和氯化镍。加热到70℃,将89.6kg氢氧化钠溶于200kg水中,从高位槽于3个小时内均速加入,加毕保持5小时。到时停搅拌静置20分钟,分去下层水相。有机相加入84.2kg正丁胺,于50-80℃下搅拌2小时。将反应液蒸馏除去溶剂,干燥、粉碎得到浅绿色粉末状产品,收率为96.1%,纯度为99.3%。

[0038] 实施例4

[0039] 将900L甲苯、900L乙醇、900L水打入反应釜中,打开搅拌,加入495kg 2,2'-硫代双对叔辛基苯酚、292.8kg六水和氯化镍。加热到70℃,将98kg氢氧化钠溶于200 kg水中,从高位槽于3个小时内均速加入,加毕保持5小时。到时停搅拌静置20分钟,分去下层水相。有机相加入81.7kg正丁胺,于50-80℃下搅拌2小时。将反应液蒸馏除去溶剂,干燥、粉碎得到浅绿色粉末状产品,收率为96.9%,纯度为99.1%。

[0040] 实施例5

[0041] 将900L甲苯、900L二甲亚砜、300L水打入反应釜中,打开搅拌,加入495kg 2,2'-硫代双对叔辛基苯酚、298kg六水和氯化镍。加热到70℃,将87kg氢氧化钠溶于200kg 水中,

从高位槽于3个小时内均速加入,加毕保持5小时。到时停搅拌静置20分钟,分去下层水相。有机相加入82kg正丁胺,于50-80℃下搅拌2小时。将反应液蒸馏除去溶剂,干燥、粉碎得到浅绿色粉末状产品,收率为94.7%,纯度为99.5%。

[0042] 对比例

[0043] 将200kg 2,2'-硫代双对叔辛基苯酚、3000L氯仿加入反应釜中,搅拌,再依次加入98.5kg正丁胺、乙酸镍水溶液(含乙酸镍140kg),回流反应2h,静置分层后,除去水层,将有机层减压蒸馏除去氯仿,干燥、粉碎后得到浅绿色粉末产品,以2,2'-硫代双对叔辛基苯酚计,收率90.6%,纯度为91-94%。