



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110642758 A

(43)申请公布日 2020.01.03

(21)申请号 201910837253.7

(22)申请日 2019.09.05

(71)申请人 浙江杰上杰新材料有限公司
地址 314000 浙江省嘉兴市平湖市独山港
镇集港路589号

(72)发明人 罗李华

(74)专利代理机构 嘉兴启帆专利代理事务所
(普通合伙) 33253

代理人 廖银洪

(51) Int. Cl.
C07C 311/49(2006.01)

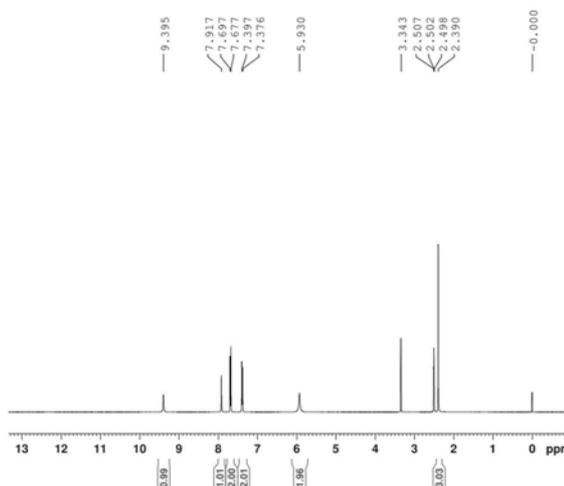
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法

(57)摘要

本发明公开了一种对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法,包括下列步骤:S1、以对甲苯磺酰氯为起始原料,亚硫酸钠为还原剂,水为溶剂,在无机碱的存在下,将对甲苯磺酰氯被还原为对甲苯亚磺酸盐,得到对甲苯亚磺酸盐水溶液;S2、往步骤S1得到的对甲苯亚磺酸盐水溶液中,加入偶氮二甲酰胺,进行反应,待无气体放出时,停止反应;降温,过滤水洗,干燥,即得到目标产品对甲苯磺酰氨基脲;所述步骤S2中的反应温度为70~90℃;优选地,所述步骤S2中的反应温度为78~82℃。本发明的合成方法安全环保,收率高,操作简单,原料方便易得,价格低廉;是一条适合工业化生产的合成路线。



1. 一种对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法,其特征在于,包括下列步骤:

S1、以对甲苯磺酰氯为起始原料,亚硫酸钠为还原剂,水为溶剂,在无机碱的存在下,将对甲苯磺酰氯被还原为对甲苯亚磺酸盐,得到对甲苯亚磺酸盐水溶液;

S2、往步骤S1得到的对甲苯亚磺酸盐水溶液中,加入偶氮二甲酰胺,进行反应,待无气体放出时,停止反应;降温,过滤水洗,干燥,即得到目标产品对甲苯磺酰氨基脲;

所述步骤S2中的反应温度为70~90℃;优选地,所述步骤S2中的反应温度为78~82℃。

2. 根据权利要求1所述的对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法,其特征在于,步骤S1中,对甲苯磺酰氯与亚硫酸钠的摩尔比为1:(1.0~2.0);优选地,对甲苯磺酰氯与亚硫酸钠的摩尔比为1:(1.0~1.2)。

3. 根据权利要求1所述的对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法,其特征在于,步骤S1中,所述无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸钠和碳酸氢钠中的至少一种;优选地,所述无机碱为碳酸钠。

4. 根据权利要求1所述的对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法,其特征在于,所述步骤S1中的反应温度为20~70℃;待反应液的pH为6.5~7.5时,停止反应;优选地,所述步骤S1中的反应温度为45~55℃;待反应液的pH为7.0~7.5时,停止反应。

5. 根据权利要求1所述的对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法,其特征在于,步骤S2中,对甲苯亚磺酸盐与偶氮二甲酰胺的摩尔比为1:(1.0~1.5);优选地,对甲苯亚磺酸盐与偶氮二甲酰胺的摩尔比为1:(1.0~1.2)。

6. 根据权利要求1所述的对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法,其特征在于,所述步骤S2中分5~10次加入偶氮二甲酰胺;优选地,所述步骤S2中分6~8次加入偶氮二甲酰胺。

7. 根据权利要求1所述的对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法,其特征在于,步骤S2中,反应过程中释放的气体用酸性水溶液吸收;所述酸性水溶液为稀硫酸溶液或稀盐酸。

8. 根据权利要求1所述的对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法,其特征在于,步骤S2中,所述降温为反应结束后将反应液的温度降温至20~40℃,优选地,所述降温为反应结束后将反应液的温度降温至30~35℃。

9. 根据权利要求1所述的对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法,其特征在于,步骤S2中,所述干燥采用的干燥温度为60~80℃;优选地,所述干燥采用的干燥温度为68~73℃。

10. 根据权利要求1所述的对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法,其特征在于,步骤S2中,过滤水洗至少3次;优选地,过滤水洗3次。

一种对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机合成技术领域,具体涉及一种对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法。

背景技术

[0002] 对甲苯磺酰氨基脲是一种高温氮气发泡剂,具有无毒,粉末颗粒小,在聚合物中分散性好,气泡微细均匀等特点在许多领域得到广泛应用。特别适用于高温加工的塑料,如ABS树脂、尼龙、硬质PVC、HDPE、PP、PC等,也可用于天然橡胶和合成橡胶的发泡。加工安全性好,无提前发泡的危险。

[0003] 目前文献公开报道的合成方法不多,主要有以下两种:

[0004] 合成方法一(中国专利CN1406663,《化学工程》):

[0005] 反应方程式:



[0007] 第一步用甲苯和磺酰氯为起始原料,经氯磺化制成对甲苯磺酰氯。

[0008] 第二步以对甲苯磺酰氯和水合肼为原料,以四氢呋喃为溶剂经酰胺化反应制成中间体对甲苯磺酰肼,最高摩尔收率93%。

[0009] 第三步,中间体对甲苯磺酰肼先用浓盐酸处理后,然后和氰酸盐的水溶液经加成反应生成对甲苯磺酰氨基脲,最后再用浓盐酸反应掉过量的氰酸盐,最高摩尔收率66%。

[0010] 该工艺存在问题:

[0011] 1.水合肼为易制爆危险化学品,生产过程中存在很大的安全隐患。

[0012] 使用到低沸点,易燃易爆有机溶剂四氢呋喃,浓盐酸的使用也会导致大量强酸性废水的产生。

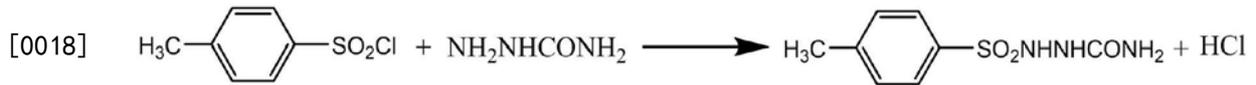
[0013] 由于第二步收率只有66%,导致总收率偏低,副产品多,产品纯度也只有90%左右,合成成本高。

[0014] 该工艺只具有理论意义,无工业化生产意义。

[0015] 合成方法二(国外文献报道):

[0016] 方程式:





[0019] 第一步以尿素和水合肼为原料,控温100℃左右,分批加入尿素经缩合制成氨基脲水溶液,加盐酸成盐得中间体盐酸氨基脲,最高摩尔收率62%。

[0020] 第二步,中间体盐酸氨基脲和对甲苯磺酰氯在碱性条件下缩合反应生成对甲苯磺酰氨基脲,最高摩尔收率95%。

[0021] 该工艺存在问题:

[0022] 1、第一步已有大工业生产,反应温度高,收率低,而且生产过程中产生大量三废(氨气,含氮废水以及聚合物固废),原料市场价格也很昂贵。

[0023] 2、水合肼为易制爆危险化学品,生产过程中存在很大的安全隐患。

[0024] 3、由于第一步收率只有62%,导致总收率偏低,副产品多,合成成本高。

[0025] 以上两种合成方法都存在不少问题,都不适合工业化生产。因此需要寻找一种新的安全环保,价格更加低廉的合成工艺才能适合规模化生产。

[0026] 基于上述情况,本发明提出了一种对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法,可有效解决以上问题。

发明内容

[0027] 本发明的目的在于提供一种对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法。本发明的对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法安全环保,收率高,操作简单,原料方便易得,价格低廉;是一条适合工业化生产的合成路线。

[0028] 为解决以上技术问题,本发明提供的技术方案是:

[0029] 一种对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法,包括下列步骤:

[0030] S1、以对甲苯磺酰氯为起始原料,亚硫酸钠为还原剂,水为溶剂,在无机碱的存在下,将对甲苯磺酰氯被还原为对甲苯亚磺酸盐,得到对甲苯亚磺酸盐水溶液;

[0031] S2、往步骤S1得到的对甲苯亚磺酸盐水溶液中,加入偶氮二甲酰胺,进行反应,待无气体放出时,停止反应;降温,过滤水洗,干燥,即得到目标产品对甲苯磺酰氨基脲;

[0032] 所述步骤S2中的反应温度为70~90℃;优选地,所述步骤S2中的反应温度为78~82℃。

[0033] 本发明步骤S1的反应与已有文献(专利)报道的工艺区别在于:本发明步骤S1工艺只用到水做溶剂,而文献(参见背景技术)用到二氯甲烷做溶剂,加料方式也不一样,本发明步骤S1直接固体加料,收率更高,达到95%以上。

[0034] 本发明的中间体对甲苯亚磺酸盐(钠)不用分离出来,其水溶液直接用于下一步反应,不用分离提纯,提高了收率;工艺更简单,可降低能耗,降低成本。

[0035] 本发明步骤S2的反应直接将偶氮二甲酰胺加入第一步反应液中,反应结束后降温,过滤,干燥则得产品,操作简单,占用设备少,相当于两步一锅法,反应温度最高不超过90℃,能耗低,且收率高。

[0036] 本发明所用原料对甲苯磺酰氯,偶氮二甲酰胺廉价易得,制造成本低。

[0037] 本发明的工艺安全环保,收率高,操作简单,原料方便易得,价格低廉;是一条适合工业化生产的合成路线。

[0038] 优选地,步骤S1中,对甲苯磺酰氯与亚硫酸钠的摩尔比为1:(1.0~2.0);更优选地,对甲苯磺酰氯与亚硫酸钠的摩尔比为1:(1.0~1.2)。

[0039] 优选地,步骤S1中,所述无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸钠和碳酸氢钠中的至少一种;更优选地,所述无机碱为碳酸钠。

[0040] 优选地,所述步骤S1中的反应温度为20~70℃;待反应液的pH为6.5~7.5时,停止反应;更优选地,所述步骤S1中的反应温度为45~55℃;待反应液的pH为7.0~7.5时,停止反应。

[0041] 优选地,步骤S2中,对甲苯亚磺酸盐与偶氮二甲酰胺的摩尔比为1:(1.0~1.5);更优选地,对甲苯亚磺酸盐与偶氮二甲酰胺的摩尔比为1:(1.0~1.2)。

[0042] 优选地,所述步骤S2中分5~10次加入偶氮二甲酰胺;更优选地,所述步骤S2中分6~8次加入偶氮二甲酰胺。

[0043] 优选地,步骤S2中,反应过程中释放的气体用酸性水溶液吸收;所述酸性水溶液为稀硫酸溶液或稀盐酸。

[0044] 优选地,步骤S2中,所述降温为反应结束后将反应液的温度降温至20~40℃,更优选地,所述降温为反应结束后将反应液的温度降温至30~35℃。

[0045] 优选地,步骤S2中,所述干燥采用的干燥温度为60~80℃;更优选地,所述干燥采用的干燥温度为68~73℃。

[0046] 优选地,步骤S2中,过滤水洗至少3次;更优选地,过滤水洗3次。

[0047] 本发明与现有技术相比,具有以下优点及有益效果:

[0048] 1、本发明的对甲苯磺酰氨基脒的合成方法,合成工艺步骤简单,不使用有机溶剂,无污染,安全环保,收率高,操作简单,原料方便易得,价格低廉;是一条适合大规模工业化生产的合成路线。

[0049] 2、本发明步骤S1的反应与已有文献(专利)报道的工艺区别在于:本发明步骤S1工艺只用到水做溶剂,而文献(参见背景技术)用到二氯甲烷做溶剂,加料方式也不一样,本发明步骤S1直接固体加料,收率更高,达到95%以上。

[0050] 3、本发明的中间体对甲苯亚磺酸盐(钠)不用分离出来,其水溶液直接用于下一步反应,不用分离提纯,提高了收率;工艺更简单,可降低能耗,降低成本。

[0051] 4、本发明步骤S2的反应直接将偶氮二甲酰胺加入第一步反应液中,反应结束后降温,过滤,干燥则得产品,操作简单,占用设备少,相当于两步一锅法,反应温度最高不超过90℃,能耗低,且收率高。

[0052] 5、本发明所用原料对甲苯磺酰氯,偶氮二甲酰胺廉价易得,制造成本低。

[0053] 6、本发明的工艺安全环保,收率高,操作简单,原料方便易得,价格低廉;是一条适合工业化生产的合成路线。

附图说明

[0054] 图1为本发明制得的对甲苯磺酰氨基脒的红外光谱;

[0055] 图2为本发明制得的对甲苯磺酰氨基脒的氢谱。

具体实施方式

[0056] 为了使本领域的技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面结合具体实施例对本发明的优选实施方案进行描述,但是不能理解为对本专利的限制。

[0057] 下述实施例中所述试验方法或测试方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均从常规商业途径获得,或以常规方法制备。

[0058] 实施例1:

[0059] 一种对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法,包括下列步骤:

[0060] S1、以对甲苯磺酰氯为起始原料,亚硫酸钠为还原剂,水为溶剂,在无机碱的存在下,将对甲苯磺酰氯被还原为对甲苯亚磺酸盐,得到对甲苯亚磺酸盐水溶液;

[0061] S2、往步骤S1得到的对甲苯亚磺酸盐水溶液中,加入偶氮二甲酰胺,进行反应,待无气体放出时,停止反应;降温,过滤水洗,干燥,即得到目标产品对甲苯磺酰氨基脲;

[0062] 所述步骤S2中的反应温度为70~90℃;优选地,所述步骤S2中的反应温度为78~82℃。

[0063] 优选地,步骤S1中,对甲苯磺酰氯与亚硫酸钠的摩尔比为1:(1.0~2.0);更优选地,对甲苯磺酰氯与亚硫酸钠的摩尔比为1:(1.0~1.2)。

[0064] 优选地,步骤S1中,所述无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸钠和碳酸氢钠中的至少一种;更优选地,所述无机碱为碳酸钠。

[0065] 优选地,所述步骤S1中的反应温度为20~70℃;待反应液的pH为6.5~7.5时,停止反应;优选地,所述步骤S1中的反应温度为45~55℃;待反应液的pH为7.0~7.5时,停止反应。

[0066] 优选地,步骤S2中,对甲苯亚磺酸盐与偶氮二甲酰胺的摩尔比为1:(1.0~1.5);更优选地,对甲苯亚磺酸盐与偶氮二甲酰胺的摩尔比为1:(1.0~1.2)。

[0067] 优选地,所述步骤S2中分5~10次加入偶氮二甲酰胺;更优选地,所述步骤S2中分6~8次加入偶氮二甲酰胺。

[0068] 优选地,步骤S2中,反应过程中释放的气体用酸性水溶液吸收;所述酸性水溶液为稀硫酸溶液或稀盐酸。

[0069] 优选地,步骤S2中,所述降温为反应结束后将反应液的温度降温至20~40℃,更优选地,所述降温为反应结束后将反应液的温度降温至30~35℃。

[0070] 优选地,步骤S2中,所述干燥采用的干燥温度为60~80℃;更优选地,所述干燥采用的干燥温度为68~73℃。

[0071] 优选地,步骤S2中,过滤水洗至少3次;更优选地,过滤水洗3次。

[0072] 实施例2:

[0073] 一种对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法,包括下列步骤:

[0074] S1、以对甲苯磺酰氯为起始原料,亚硫酸钠为还原剂,水为溶剂,在无机碱的存在下,将对甲苯磺酰氯被还原为对甲苯亚磺酸盐,得到对甲苯亚磺酸盐水溶液;

[0075] S2、往步骤S1得到的对甲苯亚磺酸盐水溶液中,加入偶氮二甲酰胺,进行反应,待无气体放出时,停止反应;降温,过滤水洗,干燥,即得到目标产品对甲苯磺酰氨基脲;

[0076] 所述步骤S2中的反应温度为78℃。

[0077] 在本实施例中,步骤S1中,对甲苯磺酰氯与亚硫酸钠的摩尔比为1:1.05。

- [0078] 在本实施例中,步骤S1中,所述无机碱为氢氧化钠和碳酸钠的混合物;
- [0079] 在本实施例中,所述步骤S1中的反应温度为45℃;待反应液的pH为7.1时,停止反应。
- [0080] 在本实施例中,步骤S2中,对甲苯亚磺酸盐与偶氮二甲酰胺的摩尔比为1:1.05。
- [0081] 在本实施例中,所述步骤S2中分3次加入偶氮二甲酰胺。
- [0082] 在本实施例中,步骤S2中,反应过程中释放的气体用酸性水溶液吸收;所述酸性水溶液为稀硫酸溶液。
- [0083] 在本实施例中,步骤S2中,所述降温为反应结束后将反应液的温度降温至30℃。
- [0084] 在本实施例中,步骤S2中,所述干燥采用的干燥温度为68℃。
- [0085] 在本实施例中,步骤S2中,过滤水洗3次。
- [0086] 本实施例步骤S1中,对甲苯亚磺酸盐的摩尔收率为96.5%;步骤S2中,对甲苯磺酰氨基脲的摩尔收率为98.1%,HPLC检测纯度为99.3%;氢谱¹H NMR (DMSO-d₆): δ2.5 (s, 3H, CH₃Ar), δ5.93 (s, 2H, CO-NH₂), δ7.37-7.69 (m, 4H, -C₆H₄-), δ7.92 (s, 1H, ArSO₂-NH-), δ9.39 (s, 1H, ArSO₂-NHNH-)。
- [0087] 实施例3:
- [0088] 一种对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法,包括下列步骤:
- [0089] S1、以对甲苯磺酰氯为起始原料,亚硫酸钠为还原剂,水为溶剂,在无机碱的存在下,将对甲苯磺酰氯被还原为对甲苯亚磺酸盐,得到对甲苯亚磺酸盐水溶液;
- [0090] S2、往步骤S1得到的对甲苯亚磺酸盐水溶液中,加入偶氮二甲酰胺,进行反应,待无气体放出时,停止反应;降温,过滤水洗,干燥,即得到目标产品对甲苯磺酰氨基脲;
- [0091] 在本实施例中,所述步骤S2中的反应温度为82℃。
- [0092] 在本实施例中,步骤S1中,对甲苯磺酰氯与亚硫酸钠的摩尔比为1:1.2。
- [0093] 在本实施例中,步骤S1中,所述无机碱为氢氧化钾。
- [0094] 在本实施例中,所述步骤S1中的反应温度为55℃;待反应液的pH为7.5时,停止反应。
- [0095] 在本实施例中,步骤S2中,对甲苯亚磺酸盐与偶氮二甲酰胺的摩尔比为1:1.2。
- [0096] 在本实施例中,所述步骤S2中分4次加入偶氮二甲酰胺。
- [0097] 在本实施例中,步骤S2中,反应过程中释放的气体用酸性水溶液吸收;所述酸性水溶液为稀盐酸。
- [0098] 在本实施例中,步骤S2中,所述降温为反应结束后将反应液的温度降温至35℃。
- [0099] 在本实施例中,步骤S2中,在本实施例中,所述干燥采用的干燥温度为73℃。
- [0100] 在本实施例中,步骤S2中,过滤水洗4次。
- [0101] 本实施例步骤S1中,对甲苯亚磺酸盐的摩尔收率为96.7%;步骤S2中,对甲苯磺酰氨基脲的摩尔收率为98.8%,HPLC检测纯度为99.5%;氢谱¹H NMR (DMSO-d₆): δ2.5 (s, 3H, CH₃Ar), δ5.93 (s, 2H, CO-NH₂), δ7.37-7.69 (m, 4H, -C₆H₄-), δ7.92 (s, 1H, ArSO₂-NH-), δ9.39 (s, 1H, ArSO₂-NHNH-)。
- [0102] 实施例4:
- [0103] 一种对甲苯磺酰氨基脲发泡剂的合成方法,包括下列步骤:
- [0104] S1、以对甲苯磺酰氯为起始原料,亚硫酸钠为还原剂,水为溶剂,在无机碱的存在

下,将对甲苯磺酰氯被还原为对甲苯亚磺酸盐,得到对甲苯亚磺酸盐水溶液;

[0105] S2、往步骤S1得到的对甲苯亚磺酸盐水溶液中,加入偶氮二甲酰胺,进行反应,待无气体放出时,停止反应;降温,过滤水洗,干燥,即得到目标产品对甲苯磺酰氨基脲;

[0106] 在本实施例中,所述步骤S2中的反应温度为81℃。

[0107] 在本实施例中,步骤S1中,对甲苯磺酰氯与亚硫酸钠的摩尔比为1:1.12。

[0108] 在本实施例中,步骤S1中,所述无机碱为碳酸钠。

[0109] 在本实施例中,所述步骤S1中的反应温度为52℃;待反应液的pH为7.2时,停止反应。

[0110] 在本实施例中,步骤S2中,对甲苯亚磺酸盐与偶氮二甲酰胺的摩尔比为1:1.15。

[0111] 在本实施例中,所述步骤S2中分5次加入偶氮二甲酰胺;

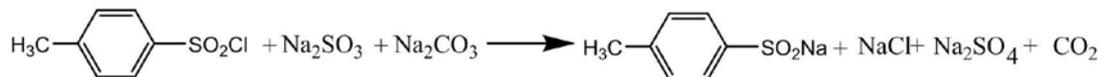
[0112] 在本实施例中,步骤S2中,反应过程中释放的气体用酸性水溶液吸收;所述酸性水溶液为稀硫酸溶液。

[0113] 在本实施例中,步骤S2中,所述降温为反应结束后将反应液的温度降温至33℃。

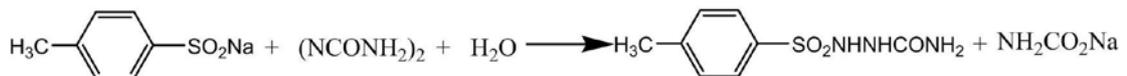
[0114] 在本实施例中,步骤S2中,所述干燥采用的干燥温度为71℃。

[0115] 在本实施例中,步骤S2中,过滤水洗4次。

[0116] 本实施例的化学反应方程式如下:



[0117]



[0118] 本实施例步骤S1中,对甲苯亚磺酸盐的摩尔收率为96.9%;步骤S2中,对甲苯磺酰氨基脲的摩尔收率为99.4%,HPLC检测纯度为99.6%;氢谱¹H NMR (DMSO-d₆): δ2.5 (s, 3H, CH₃Ar), δ5.93 (s, 2H, CO-NH₂), δ7.37-7.69 (m, 4H, -C₆H₄-), δ7.92 (s, 1H, ArSO₂-NH-), δ8.39 (s, 1H, ArSO₂-NHNH-).

[0119] 以上仅是本发明的优选实施方式,应当指出的是,上述优选实施方式不应视为对本发明的限制,本发明的保护范围应当以权利要求所限定的范围为准。对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明的精神和范围内,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。

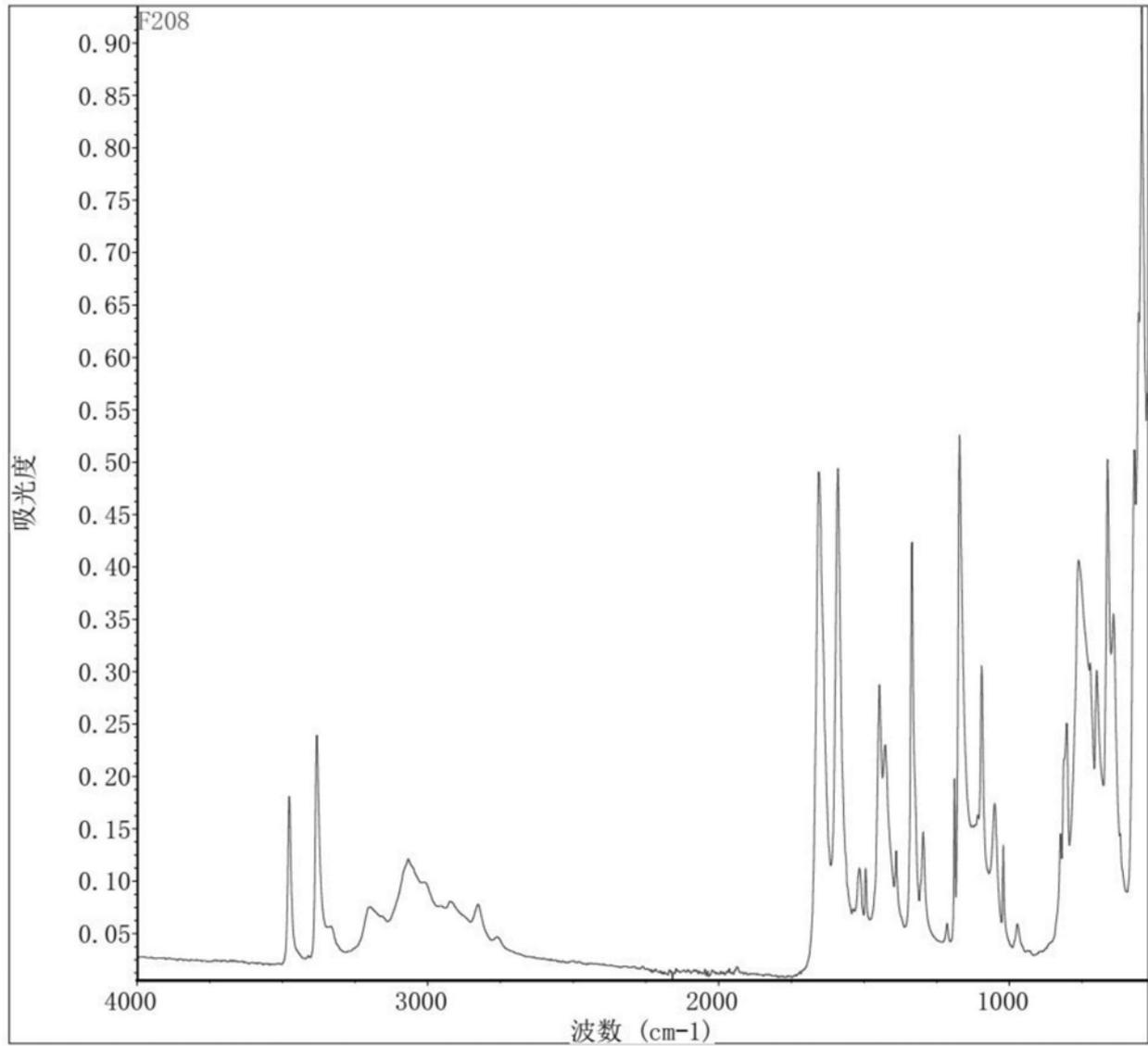


图1

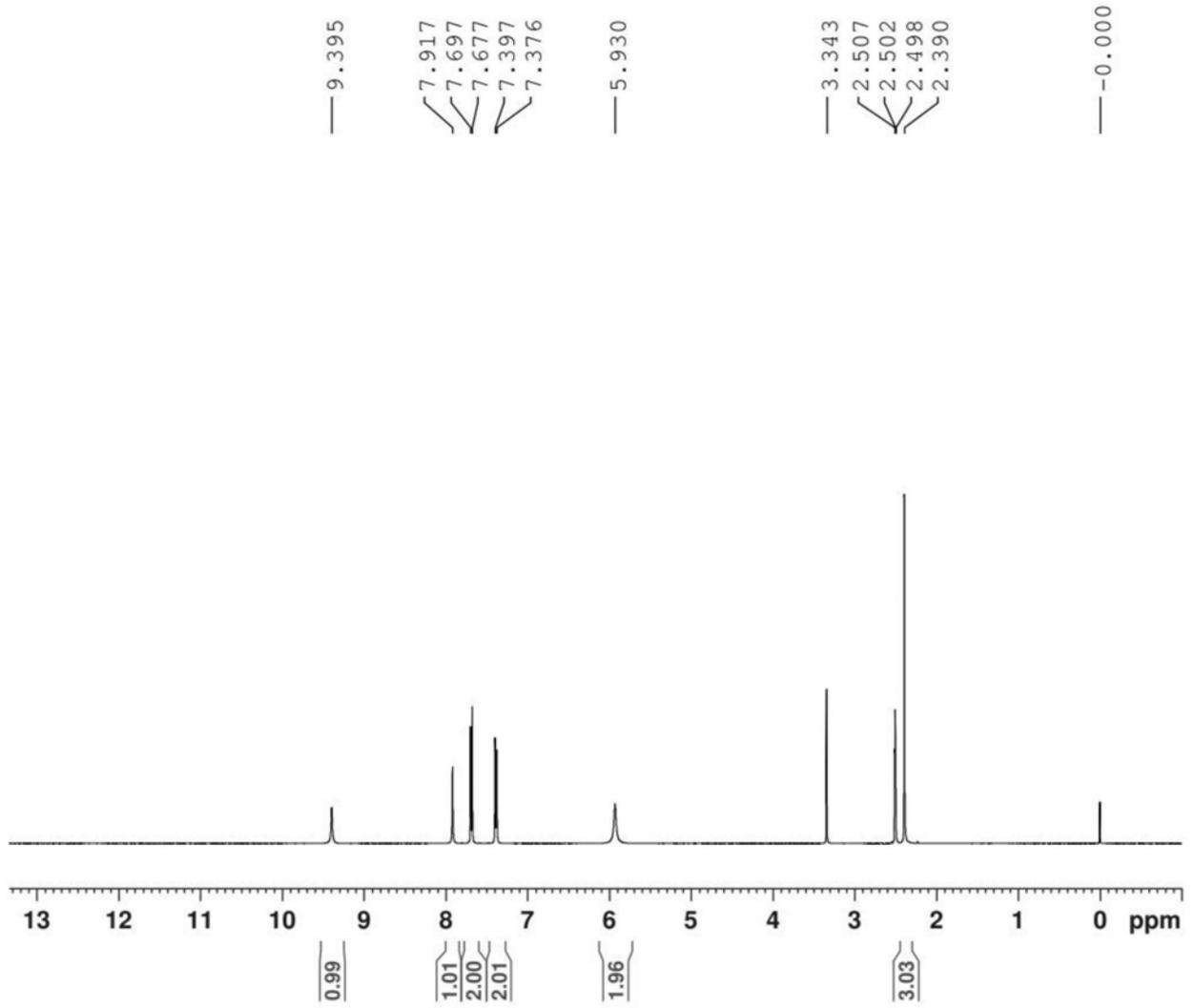


图2