

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101824003 B

(45) 授权公告日 2012.03.14

(21) 申请号 201010179419.X

(56) 对比文件

(22) 申请日 2010.05.17

CN 101238184 A, 2008.08.06, 全文.

WO 2010/009228 A1, 2010.01.21, 全文.

(73) 专利权人 黄山市润科粉体材料有限公司

地址 245061 安徽省黄山市徽州区永佳大道
229号

审查员 王俊

(72) 发明人 夏振华 章金利 谢大章 程成斌
方星

(74) 专利代理机构 合肥诚兴知识产权代理有限
公司 34109

代理人 汤茂盛 王挺

(51) Int. Cl.

C07D 275/03(2006.01)

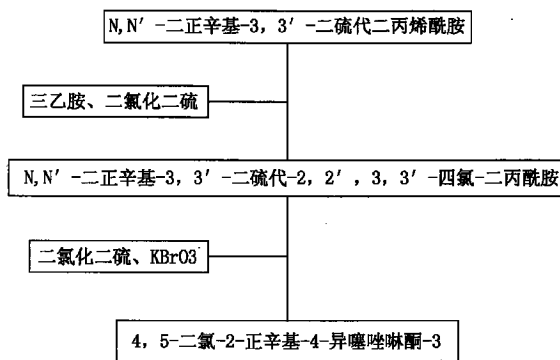
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种异噻唑啉酮类杀菌防霉剂的制备方法

(57) 摘要

本发明属于杀菌防霉剂技术领域,具体涉及一种异噻唑啉酮类杀菌防霉剂的制备方法,具体是将 N, N' - 二正辛基 -3, 3' - 二硫代二丙烯酰胺: 二氯化二硫: 溴酸钾: 氯苯按照摩尔比为 1: 2 ~ 3: 0.1 ~ 0.3: 2 ~ 2.5 混合进行反应, 其中 N, N' - 二正辛基 -3, 3' - 二硫代二丙烯酰胺以氯苯为溶剂, 与二氯化二硫进行反应生成 N, N' - 二正辛基 -3, 3' - 二硫代 -2, 2', 3, 3' - 四氯 - 二丙酰胺, 所述的 N, N' - 二正辛基 -3, 3' - 二硫代 -2, 2', 3, 3' - 四氯 - 二丙酰胺在溴酸钾存在的条件下再与二氯化二硫进行闭环反应; 然后将上述反应所得物提纯即可, 本发明以 S₂Cl₂ 进行后续闭环氯化, 对设备腐蚀性小, 安全可靠, 同时 KBrO₃ 的加入可提高所制备的杀菌防霉剂 4, 5- 二氯 -2- 正辛基 -4- 异噻唑啉酮 -3 的纯度。



1. 一种异噻唑啉酮类杀菌防霉剂的制备方法,包括以下步骤:

a、将 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代二丙烯酰胺:二氯化二硫:溴酸钾:氯苯按照摩尔比为 1 : 2 ~ 3 : 0.1 ~ 0.3 : 2 ~ 2.5 混合进行反应,其中 N, N' - 二正辛基 -3, 3' - 二硫代二丙烯酰胺以氯苯为溶剂,与二氯化二硫进行反应生成 N, N' - 二正辛基 -3, 3' - 二硫代 -2,2' ,3,3' - 四氯 - 二丙酰胺,所述的 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代 -2, 2' ,3,3' - 四氯 - 二丙酰胺在溴酸钾存在的条件下再与二氯化二硫进行闭环反应;

b、将上述反应所得物提纯即得 4,5- 二氯 -2- 正辛基 -4- 异噻唑啉酮 -3。

2. 根据权利要求 1 所述的异噻唑啉酮类杀菌防霉剂的制备方法,其特征在于:所述的步骤 a 中添加三乙胺,且三乙胺与 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代二丙烯酰胺的摩尔比为 1.5 ~ 2.5 : 1,此时步骤 a 中 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代二丙烯酰胺以氯苯为溶剂,在三乙胺存在的条件下首先与二氯化二硫进行反应生成 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代 -2,2' ,3,3' - 四氯 - 二丙酰胺,所述的 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代 -2,2' , 3,3' - 四氯 - 二丙酰胺在溴酸钾存在的条件下再与二氯化二硫进行闭环反应。

3. 根据权利要求 1 所述的异噻唑啉酮类杀菌防霉剂的制备方法,其特征在于:所述的步骤 a 中的反应温度为 100 ~ 125℃。

4. 根据权利要求 1 所述的异噻唑啉酮类杀菌防霉剂的制备方法,其特征在于:所述的步骤 a 中的反应时间为 13 ~ 18.5 小时。

5. 根据权利要求 1 所述的异噻唑啉酮类杀菌防霉剂的制备方法,其特征在于:所述的步骤 b 中的提纯,具体是先将反应所得物在 34 ~ 45℃ 时经乙醇或乙酸乙酯提纯,然后在 -15℃ ~ -10℃ 的盐水浴中重结晶即得 4,5- 二氯 -2- 正辛基 -4- 异噻唑啉酮 -3。

一种异噻唑啉酮类杀菌防霉剂的制备方法

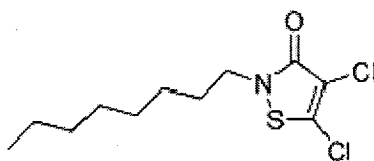
技术领域

[0001] 本发明属于杀菌防霉剂技术领域,具体涉及一种异噻唑啉酮类杀菌防霉剂的制备方法。

背景技术

[0002] 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉酮-3,简称DCOIT,其分子式为 $C_{11}H_{17}Cl_2NOS$,分子量为282.2274,CAS登记号:64359-81-5,外观呈白色或微黄色粉末,熔点为43-45°C,其结构式为:

[0003]



[0004] 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉酮-3是异噻唑啉酮类杀菌防霉剂大类的一个品种,具有广谱高效的杀微生物活性,对环境及对人体低毒易分解,与其他相关产品具有良好的配伍性,属环境友好型产品。4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉酮-3作为杀菌防霉剂,可广泛应用于塑料、粉末涂料、乳胶漆、油漆、切削液、纸张、木材防腐、水处理、循环冷却水、不饱和树脂以及胶粘剂、油墨的防霉杀菌;

[0005] 目前,传统的杀菌防霉剂4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉酮-3的制备方法是以前丙烯酸甲酯为起始原料,先与NaHS和S反应生成二硫代二丙酸甲酯,再以正辛胺与之反应生成二辛基二硫代二丙酸酰胺,然后以氯气进行闭环和氯化得产品,由于这种工艺所产生的硫化氢、氯化氢和原料中正辛胺、氯气的挥发性大,对设备腐蚀性大,安全隐患大,同时所得杀菌防霉剂的纯度低。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种异噻唑啉酮类杀菌防霉剂的制备方法,该方法安全可靠,同时由该方法制备的杀菌防霉剂的纯度高。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用了以下技术方案:一种异噻唑啉酮类杀菌防霉剂的制备方法,包括以下步骤:

[0008] a、将N,N'-二正辛基-3,3'-二硫代二丙酰胺:二氯化二硫:溴酸钾:氯苯按照摩尔比为1:2~3:0.1~0.3:2~2.5混合进行反应,其中N,N'-二正辛基-3,3'-二硫代二丙酰胺以氯苯为溶剂,与二氯化二硫进行反应生成N,N'-二正辛基-3,3'-二硫代-2,2',3,3'-四氯-二丙酰胺,所述的N,N'-二正辛基-3,3'-二硫代-2,2',3,3'-四氯-二丙酰胺在溴酸钾存在的条件下再与二氯化二硫进行闭环反应;

[0009] b、将上述反应所得物提纯即得4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉酮-3。

[0010] 为进一步加快反应速度,缩短反应进程,可添加催化剂,更具体是包括以下步骤:

[0011] a、将 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代二丙烯酰胺：二氯化二硫：溴酸钾：氯苯：三乙胺按照摩尔比为 1 : 2 ~ 3 : 0.1 ~ 0.3 : 2 ~ 2.5 : 1.5 ~ 2.5 混合，在温度为 100 ~ 125℃ 反应 13 ~ 18.5 小时，其中 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代二丙烯酰胺以氯苯为溶剂，在三乙胺存在的条件下首先与二氯化二硫进行反应生成 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代 -2,2' ,3,3' - 四氯 - 二丙酰胺，所述的 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代 -2,2' ,3,3' - 四氯 - 二丙酰胺在溴酸钾存在的条件下再与二氯化二硫进行闭环反应；

[0012] b、将上述反应所得物先将反应所得物在 34 ~ 45℃ 时经乙醇或乙酸乙酯提纯，然后在 -15℃ ~ -10℃ 的盐水浴中重结晶即得 4,5- 二氯 -2- 正辛基 -4- 异噻唑啉酮 -3。

[0013] 采用上述技术方案，以 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代二丙烯酰胺为起始原料，以氯苯为溶剂，以三乙胺为催化剂，首先与 S₂Cl₂ 进行反应生成中间体 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代 -2,2' ,3,3' - 四氯 - 二丙酰胺，然后此中间体 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代 -2,2' ,3,3' - 四氯 - 二丙酰胺在 KBrO₃ 存在的条件下，继续与 S₂Cl₂ 进行氯化闭环反应，KBrO₃ 本身并不起反应，然后在 34 ~ 45℃ 时经乙醇或乙酸乙酯提纯，在 -15℃ ~ -10℃ 的盐水浴中重结晶即得 4,5- 二氯 -2- 正辛基 -4- 异噻唑啉酮 -3，本发明与传统的制备方法相比，是以 S₂Cl₂ 代替氯气进行后续闭环氯化，对设备腐蚀性小，安全可靠，同时 KBrO₃ 的加入可提高所制备的杀菌防霉剂 4,5- 二氯 -2- 正辛基 -4- 异噻唑啉酮 -3 的纯度。

附图说明

[0014] 图 1 是本发明的原理示意图。

具体实施方式

[0015] 下面通过实施例进一步对本发明进行说明；

[0016] 实施例 1

[0017] a、将 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代二丙烯酰胺：二氯化二硫：溴酸钾：氯苯：三乙胺按照摩尔比为 1 : 2 : 0.1 : 2 : 1.5 混合后投入带有回流冷凝器的搪瓷釜中，在 100℃ 时保温反应 13 小时，其中 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代二丙烯酰胺以氯苯为溶剂，在三乙胺存在的条件下与二氯化二硫进行反应生成 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代 -2,2' ,3,3' - 四氯 - 二丙酰胺，然后所述的 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代 -2,2' ,3,3' - 四氯 - 二丙酰胺在溴酸钾存在的条件下再与二氯化二硫进行闭环反应；

[0018] b、将上述反应所得物投入不锈钢釜中，在温度为 34℃ 的条件下经乙醇提纯，并在 -12℃ 的冰盐水浴中重结晶，即得 4,5- 二氯 -2- 正辛基 -4- 异噻唑啉酮 -3。

[0019] 实施例 2

[0020] a、将 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代二丙烯酰胺：二氯化二硫：溴酸钾：氯苯：三乙胺按照摩尔比为 1 : 3 : 0.3 : 2.5 : 2.5 混合后投入带有回流冷凝器的搪瓷釜中，在 125℃ 时保温反应 15 小时，其中 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代二丙烯酰胺以氯苯为溶剂，在三乙胺存在的条件下与二氯化二硫进行反应生成 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代 -2,2' ,3,3' - 四氯 - 二丙酰胺，然后所述的 N, N' - 二正辛基 -3,3' - 二硫代 -2,2' ,3,3' - 四氯 - 二丙酰胺在溴酸钾存在的条件下再与二氯化二硫进行闭环反应；

[0021] b、将上述反应所得物投入不锈钢釜中，在温度为 40℃ 的条件下经乙醇提纯，并

在 -10°C 的冰盐水浴中重结晶, 即得 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉酮-3。

[0022] 实施例 3

[0023] a、将 N, N' -二正辛基-3,3'-二硫代二丙烯酰胺:二氯化二硫:溴酸钾:氯苯:三乙胺按照摩尔比为 1 : 2.5 : 0.2 : 2.2 : 2 混合后投入带有回流冷凝器的搪瓷釜中, 在 120°C 时保温反应 18.5 小时, 其中 N, N' -二正辛基-3,3'-二硫代二丙烯酰胺以氯苯为溶剂, 在三乙胺存在的条件下与二氯化二硫进行反应生成 N, N' -二正辛基-3,3'-二硫代-2,2',3,3'-四氯-二丙酰胺, 然后所述的 N, N' -二正辛基-3,3'-二硫代-2,2',3,3'-四氯-二丙酰胺在溴酸钾存在的条件下再与二氯化二硫进行闭环反应;

[0024] b、将上述反应所得物投入不锈钢釜中, 在温度为 45°C 的条件下经乙酸乙酯提纯, 并在 -15°C 的冰盐水浴中重结晶, 即得 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉酮-3。

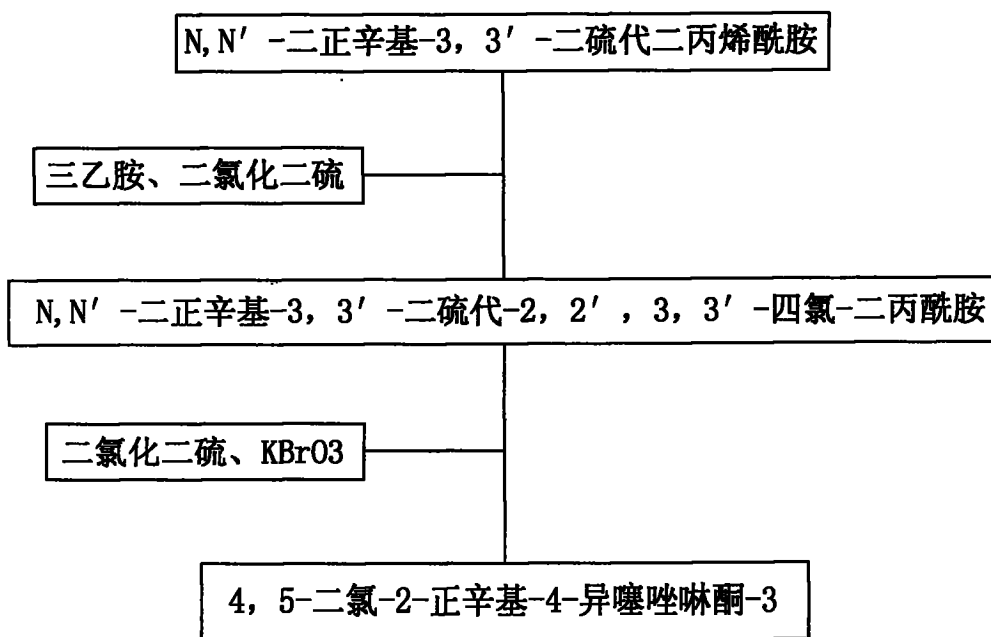


图 1