

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C07C309/58

C07C303/32

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97111881.7

[43]公开日 1999年1月6日

[11]公开号 CN 1203909A

[22]申请日 97.6.28 [21]申请号 97111881.7

[71]申请人 天津石油化工公司研究所

地址 300271 天津市大港区天津石化公司办公大楼 612 室王建国转

[72]发明人 张俊民 秦日金 张旭
李丽丽 李江华

权利要求书 1 页 说明书 2 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 3,5-苯二甲酸二甲酯磺酸钠的制备方法

[57]摘要

本发明涉及一种 3,5-苯二甲酸二甲酯磺酸钠(SIPM)的制备方法。本发明提供的 SIPM 制备方法包括磺化、酯化、中和三步化学反应,其特征是,磺化反应在硫酸二甲酯溶剂中进行,采用 IPA 和 SO₃做原料,磺化反应温度为 160—180℃;该制备方法,磺化反应温度低,酯化反应甲醇用量少,产品产率高,质量优良。采用该制备方法生产的产品 SIPM 可用做提高涤纶纤维着色性、吸湿性的改性剂。

权 利 要 求 书

1. 一种 SIPM 的制备方法包括磺化、酯化和中和三步化学反应，其特征是：

(1). 采用 IPA， SO_3 为原料，在硫酸二甲酯溶剂中进行磺化反应，IPA/ SO_3 /溶剂=1.0/1.3—3.0/0.5—2.0 (摩尔比)，磺化温度为 160—180 °C，反应压力为常压；

(2). 磺化反应结束后，温度降至 60—80 °C，并向物系加入水，加入量刚好使物系中溶剂硫酸二甲酯全部水解， SO_3 全部生成硫酸；再加入甲醇，加入量为 IPA 的 2—6 倍(摩尔比)，保持在 60—80 °C 下，进行酯化反应，得到 3,5-苯二甲酸二甲酯磺酸液；

(3). 将酯化后的磺酸液加入到 2—3 倍重量的水中，使溶液硫酸浓度在 8—14%(重量)，用 20—40%浓度的氢氧化钠溶液中和至 PH=6—7，并降温至 30 °C 以下，SIPM 从溶液中析出；

(4). 析出的 SIPM 晶体和溶液分离，并经重结晶精制和干燥处理，得到 SIPM 产品。

2. 权利要求 1 所述的 SIPM 的制备方法，其特征是，磺化反应的物料配比是：IPA/ SO_3 /溶剂=1.0/1.3—2.0/0.5—1.0；物系中并加入活性炭，活性炭加入量为 IPA 重量的 3—5%，待磺化、酯化生成磺酸液后，经离心分离除去活性炭等杂质；磺酸溶液中和反应的浓度控制在含硫酸 11.0—11.5%。

3,5-苯二甲酸二甲酯磺酸钠的制备方法

本发明涉及一种3,5-苯二甲酸二甲酯磺酸钠(SIPM)的制备方法。它是一种在新型溶剂条件下进行磺化反应的SIPM制备方法。

SIPM是改性涤纶纤维最常用的一种改性剂,这种改性剂加入涤纶分子结构中改善涤纶分子的着色性能、吸湿性能。目前SIPM的合成方法归纳起来主要有以下几种:

(1) BP705195介绍,以间二甲苯为原料,先磺化,后进行氧化、酯化的工艺路线。该法生产的产物成分复杂,分离困难。

(2) GER1127891, USA2088956报导,以间苯二甲酸(IPA)为原料,先磺化再经酯化、中和等工序制备SIPM。但该法磺化温度高,磺化液低温流动性差,甲醇耗量大。

(3) 特开昭51-18941报导,用间苯二甲酸二甲酯(DMI)替代部分IPA原料或全部原料的工艺,磺化反应温度可在160-190℃,酯化反应可在70℃以下进行。其不足之处是DMI磺化阶段发生水解,磺化反应后还必须进行酯化反应,甲醇重复消耗。

综上所述,SIPM的制备大都经过磺化、酯化、中和三个步骤。上述三种制备方法,各有优点和不足。

本发明的目的是提供一种磺化反应温度低,甲醇消耗量少的制备SIPM的工艺方法。

本发明采用的原料为IPA、三氧化硫、甲醇、硫酸二甲酯; IPA/SO₃/(CH₃O)₂SO₂ / CH₃OH =1/1.3-3.2/0.5-1.0/2-6(摩尔比);以及辅助材料活性炭等。先将溶剂硫酸二甲酯加入到反应釜中,开动搅拌,再顺次加入原料间苯二甲酸、活性炭,然后再缓缓加入液态三氧化硫,控制温度在70℃下,恒温10-30分钟,然后再继续升温至160-180℃,恒温6-8小时,进行磺化反应。磺化完毕后,系统进行降温至50℃以下,加入定量水,使系统中的硫酸二甲酯全部水解,三氧化硫和水全部生成硫酸。若L(CH₃O)₂SO₂代表系统溶剂的摩尔数,L_{SO₃}代表剩余SO₃的摩尔数,则加水量L_{H₂O} = L_{SO₃} + 2L(CH₃O)₂SO₂。

说明书

伴随水的加入,系统温度自行升高。反应半小时之后,再向反应釜加入甲醇,在60-80℃甲醇迴流温度下,进行酯化反应1-2小时,得到3,5-苯二甲酸二甲酯磺酸溶液,将上述3,5-苯二甲酸二甲酯磺酸溶液加入到2-3倍量的水中,经分离除去溶液中活性碳等杂质。然后用20-40%的氢氧化钠溶液进行中和至PH=6-7,并保持系统在30℃以下,此时SIPM从溶液中析出,再将溶液和SIPM晶体分离,分离出的SIPM晶体再经精制干燥处理便可得到产品SIPM。

该制备方法,磺化反应温度低,酯化反应甲醇用量少,产品产率高,质量优良。采用该制备方法生产的产品SIPM可用做提高涤纶纤维着色性、吸湿性的改性剂。

以下通过实例进一步描述该制备方法。

实例 1 :

将 25.2 克 (0.2 摩尔) 硫酸二甲酯加入到装有电动搅拌器、回流冷凝器、温度计的三口烧瓶中,开动搅拌,顺次加入 33.2 克 (0.2 摩尔) 的 IPA 和 1.66 克的颗粒活性炭,再加入 32 克 (0.4 摩尔) SO_3 , 升温至 70 °C, 恒温反应半小时;再升温至 175 °C, 恒温反应 6 小时。磺化反应后,降温至 50 °C, 然后将 10.8 克 (0.6 摩尔) 水缓缓加入,物系温度升高,搅拌反应半小时,再将 12.8 克 (0.4 摩尔) 的甲醇加入,保持在 60--70 °C 下酯化反应 2 小时。此时得到 3, 5--苯二甲酸二甲酯磺酸液,将该磺酸液加入到 300 克的水中,再用 40%浓度的氢氧化钠溶液进行中和,使溶液 PH=6-7; 降温,保持物系在 30 °C 左右, SIPM 晶体析出;分离出 SIPM 晶体,并经重结晶和干燥处理,得 48.1 克 SIPM 产品,收率 81.3%。

实例 2, 实例 3, 实例 4, 实例 5 的操作步骤和实例 1 相同;操作条件,加料量,产品收率列入表 1

表 1

实例号	磺化时间 (hr)	磺化温度 (°C)	IPA/ SO_3 (mol)	IPA/甲醇 (mol)	SIPM	
					产率%	产量 g
实例 1	6	175	1:2.0	1:2	81.3	48.1
实例 2	8	175	1:2.2	1:3	84.3	49.9
实例 3	7	185	1:2.0	1:3	82.2	48.7
实例 4	6	165	1:1.8	1:3	51.8	30.7
实例 5	7	165	1:2.2	1:2	77.4	45.8