



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109836358 A

(43)申请公布日 2019.06.04

(21)申请号 201810463528.0

C06B 25/34(2006.01)

(22)申请日 2018.05.15

(71)申请人 湖北航天化学技术研究所

地址 441003 湖北省襄阳市清河路58号

(72)发明人 雷晴 何金选 卢艳华 叶丹阳

任晓婷 丁宁

(74)专利代理机构 襄阳中天信诚知识产权事务

所 42218

代理人 何静月

(51)Int.Cl.

C07C 279/24(2006.01)

C07C 277/08(2006.01)

C07F 1/08(2006.01)

C06D 5/00(2006.01)

C06B 41/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种硝酸脘基脲铜盐络合物的制备方法

(57)摘要

一种硝酸脘基脲铜盐络合物的制备方法,按质量百分比双氰胺:溶剂=10%~20%;90%~80%的比例配制成溶液,加热至溶液呈透明状;将上述双氰胺量1.4~1.5质量比的硝酸铜在50℃~70℃投入双氰胺溶液中,30min~1h内加完;加料完毕后,加热至80℃~95℃,继续反应2h~5h;停止反应,降温至大量产品析出;过滤、洗涤,30℃~80℃干燥,得到CuGUN产品。与现有技术相比,本发明提供的方法中采用过量的带结晶水的硝酸铜为反应物,在后续的洗涤工序中可以完全除去,本发明合成出的CuGUN纯度高,且反应周期短、绿色环保、操作简便、生产成本低,特别适合于放大生产。

1. 一种硝酸脒基脒铜盐络合物的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 按质量百分比双氰胺:溶剂=10%~20%:90%~80%的比例配制成溶液,加热至溶液呈透明状;

(2) 将上述双氰胺质量比1.4~1.5的硝酸铜在50℃~70℃投入双氰胺溶液中,30min~1h内加完;

(3) 加料完毕后,加热至80℃~95℃,继续反应2h~5h;

(4) 反应结束后,一边搅拌一边降温,直至大量产品析出;

(5) 过滤、洗涤、30℃~80℃干燥,得到蓝色的硝酸脒基脒铜盐络合物产品。

2. 根据权利要求1所述的硝酸脒基脒铜盐络合物的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)的双氰胺为工业级,纯度为99.5%。

3. 根据权利要求1所述的硝酸脒基脒铜盐络合物的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的溶剂为水或工业乙醇中的一种或两者的组合。

4. 根据权利要求1所述的硝酸脒基脒铜盐络合物的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的加热温度为50℃~80℃。

5. 根据权利要求1所述的硝酸脒基脒铜盐络合物的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中的硝酸铜为工业级 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中的一种或两者的组合。

6. 根据权利要求1所述的硝酸脒基脒铜盐络合物的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中双氰胺与硝酸铜的摩尔比为2:1~2:1.2。

7. 根据权利要求1所述的硝酸脒基脒铜盐络合物的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中反应釜温度降温至0℃~10℃。

8. 根据权利要求1所述的硝酸脒基脒铜盐络合物的制备方法,其特征在于:所述步骤(5)过滤后采用水或工业乙醇洗涤产品2~3次。

9. 根据权利要求1所述的硝酸脒基脒铜盐络合物的制备方法,其特征在于:所述步骤(5)过滤、洗涤后产生的滤液留存,用于下次投料,替代等量的溶剂。

## 一种硝酸脘基脲铜盐络合物的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种适合工业化生产的、用于气体发生剂的硝酸脘基脲铜盐络合物(以下简称CuGUN)的合成方法。

### 背景技术

[0002] 目前汽车安全气囊工业领域中常用的硝酸脘(GN)虽然价格低廉、无毒、产气量高、热稳定性好,但是GN降低配方燃速,并与某些气体发生剂常用组分形成低熔点共晶混合物,恶化气体发生剂的老化性能及气体发生剂配方性能。因此,需要一种新型气体发生剂材料,避免硝酸脘的缺陷,提高气体发生剂配方的燃速,避免形成低熔点共晶混合物。硝酸脘基脲铜盐络合物(CuGUN)能够克服上述缺点,具有感度低、化学稳定性好、产气量高、成本低等特点,可以进一步提高气体发生剂配方的综合性能。选择硝酸脘(GN)/碱式硝酸铜(BCN)为气体发生剂基础组分,逐步提高CuGUN取代GN的量,在12000 lbs压力条件下压制直径0.5 inch(12.7mm)的圆柱体药片。通过测试得到燃速及燃速压力指数数据,采用PEP(推力评估程序)软件计算得到产气量及燃温数据,见表1。

[0003] 表1含CuGUN的燃气发生剂配方性能

配方(%)				体积产气量 ml/sec	质量产气量 ml/100g	密度 g/cc	燃速 6.86MPa mm/s	压力 指数	燃温 K
CuGUN	GN	BCN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
0	51.72	45.28	3	0.0554	2.92	1.91	12.7	0.354	1868
10	42.07	44.93	3	0.0552	2.82	1.95	13.9	0.374	1792
20	32.30	44.70	3	0.0549	2.73	2.01	15.5	0.362	1709
30	23.66	44.34	3	0.0539	2.63	2.05	16.7	0.421	1623

由上表可见,燃速随CuGUN部分取代GN的量的增加逐步提高(最高提高4mm/s),而燃温随CuGUN部分取代GN的量的增加逐步降低(最高降低245℃)。添加CuGUN降低了气体发生剂配方的燃温,将直接导致生成的气体产物中氮氧化物NO<sub>x</sub>含量降低。而且CuGUN部分取代GN后气体发生剂配方的密度增加,虽然质量产气量降低较多,但体积产气量变化很小。综上所述,CuGUN具有降低燃烧温度和提高燃速的双重效果,大大优于现有配方中的GN。

[0004] 世界专利W00240430A2报道的CuGUN制备方法是以前双氰胺和碱式碳酸铜为原料在悬浮液中反应而制得的。该方法中过量的反应物碱式碳酸铜不易除去,造成产品纯度不高。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是:提供一种适应于工业化生产、反应周期短、无“三废”排放、产品纯度高、成本低的硝酸脘基脲铜盐络合物的制备方法。

[0006] 本发明以双氰胺、硝酸铜为反应物通过一步反应制得硝酸脘基脲铜盐络合物,技术方案包括以下步骤:

(1)按质量百分比双氰胺:溶剂=10%~20%:90%~80%的比例配制成溶液,加热至溶液呈透明状;

(2) 将上述双氰胺质量比1.4~1.5的硝酸铜在50℃~70℃投入双氰胺溶液中,30min~1h内加完;

(3) 加料完毕后,加热至80℃~95℃,继续反应2h~5h;

(4) 反应结束后,一边搅拌一边降温,直至大量产品析出;

(5) 过滤、洗涤、30℃~80℃干燥,得到硝酸脘基脒铜盐络合物产品。

[0007] 所述步骤(1)的双氰胺为工业级,纯度为99.5%。

[0008] 所述步骤(1)中的溶剂为水或工业乙醇中的一种或两者的组合。

[0009] 所述步骤(1)中的加热温度为50℃~80℃。

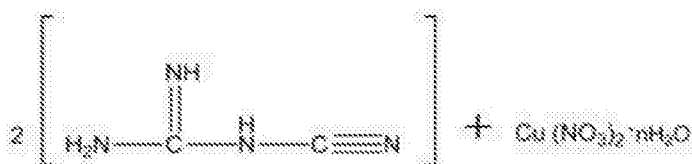
[0010] 所述步骤(2)中的硝酸铜为工业级 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中的一种或两者的组合。

[0011] 所述步骤(2)中双氰胺与硝酸铜的摩尔比为2:1~2:1.2。

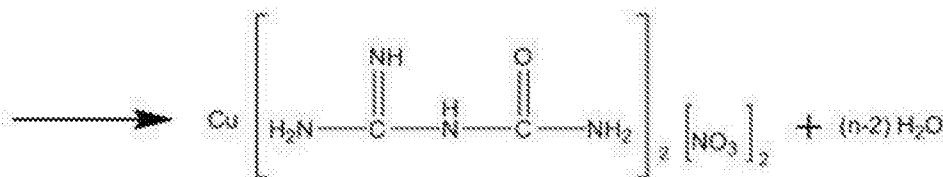
[0012] 所述步骤(4)中反应釜温度降温至0℃~10℃。

[0013] 所述步骤(5)过滤后采用水或工业乙醇洗涤2~3次。

[0014] 所述步骤(5)过滤、洗涤后产生的滤液留存,用于下次投料,替代等量的溶剂。



[0015]



[0016] 本发明通过市面上廉价的双氰胺与带结晶水的硝酸铜一步反应,从而得到硝酸脘基脒铜盐(CuGUN)产品,以双氰胺计算产率高于88%,产品纯度大于99%。本发明的反应产率高、绿色环保、安全可操作性强、特别适合于放大生产,本发明制备的CuGUN实测数据列于表2。

## 具体实施方式

### [0017] 实施例1

在100L双层反应釜中,将5.5kg双氰胺、38L水配制成溶液,加热至70℃,溶液呈透明状。加入8.07kg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,40min内加完。加料完毕后,加热至95℃,继续反应3h。停止反应,将反应液降温至0℃,过滤、80℃真空干燥,得到蓝色的CuGUN产品11.3kg,产率(以双氰胺计)为88.2%,纯度为99.5%。

### [0018] 实施例2

在500L双层反应釜中,将30.0kg双氰胺、200L乙醇配制成溶液,加热至55℃,溶液呈透明状。加入40.00kg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ,50min内加完。加料完毕后,加热至80℃,继续反应4h。停止反应,将反应液降温至8℃,过滤、60℃真空干燥,得到蓝色的CuGUN产品62.9kg,产率(以双氰胺计)为90.0%,纯度为99.7%。

## [0019] 实施例3

在500L双层反应釜中,将29.0kg双氰胺、190L水配制成溶液,加热至50℃,溶液呈透明状。加入40.20kgCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 60min内加完。加料完毕后,加热至85℃,继续反应5h。停止反应,将反应液降温至10℃,过滤、50℃真空干燥,得到蓝色的CuGUN产品60.2kg,产率(以双氰胺计)为89.2%,纯度为99.8%。

## [0020] 实施例4

在1000L双层反应釜中,将60.0kg双氰胺、400L乙醇配制成溶液,加热至60℃,溶液呈透明状。加入80.00kgCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O, 50min内加完。加料完毕后,加热至70℃,继续反应5h。停止反应,将反应液降温至4℃,过滤、75℃真空干燥,得到蓝色的CuGUN产品127.3kg,产率(以双氰胺计)为90.8%,纯度为99.4%。

## [0021] 实施例5

在1000L双层反应釜中,将55.0kg双氰胺、390L回收的滤液配制成溶液,加热至65℃,溶液呈透明状。加入80.00kgCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 30min内加完。加料完毕后,加热至90℃,继续反应2h。停止反应,将反应液降温至4℃,过滤、70℃真空干燥,得到蓝色的CuGUN产品117.5kg,产率(以双氰胺计)为91.7%,纯度为99.6%。

[0022] 本发明制备的CuGUN实测性能数据列于表2。

## [0023]

表2

测试项目		实测值	理论值
元素分析(%)	C	11.98	12.26
	H	2.97	3.06
	N	35.88	35.75
铜含量(%)		16.88	16.30
纯度(%)		≥99	
密度(g/cm <sup>3</sup> )		1.954	1.940
分解温度(℃)		250	250
敏感度	摩擦敏感度	0% (90°, 4MPa)	-
	撞击敏感度	0% (90J, 40J)	-
	静电敏感度	48mJ	-