



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88106008.9

[51] Int.Cl⁴
C07C 2/02

[43] 公开日 1989年2月22日

[22] 申请日 88.7.16

[30] 优先权

[32]87.7.16 [33]FR [31]8710068

[71] 申请人 阿托化学公司

地址 法国普托

[72] 发明人 雷蒙·康芒杜阿

贝纳德·格特纳

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 杨厚昌

C07C 2/42 C07C 15/16

说明书页数: 13 附图页数:

[54] 发明名称 含有二甲苯链节的多芳基链烷低聚物的组合物及它的生产方法

[57] 摘要

由至少一个低聚物 A 和至少一个低聚物 B 混合构成的多芳基链烷低聚物的组合物。

低聚物 A 是二甲苯基-二甲苯的异构体的混合物和较高的同系物的混合物。

低聚物 B 是双-(二甲基苯基)亚二甲苯基的异构体混合物和较高的同系物的混合物。

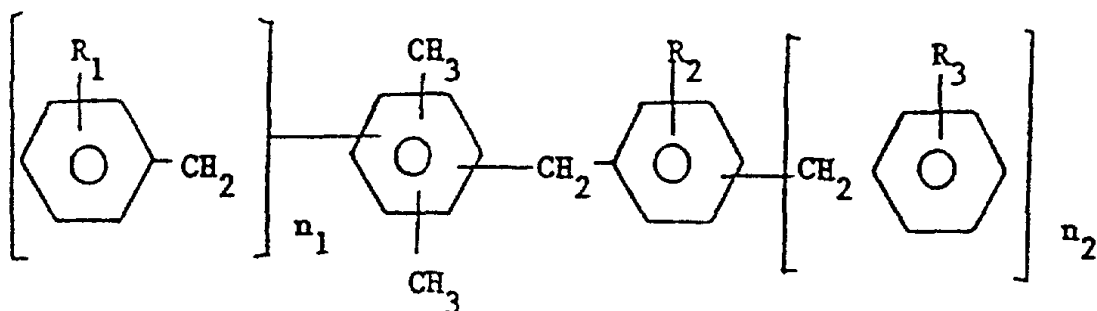
这些产品可用作微囊包封的溶剂。

< 20 >

权 利 要 求 书

1. 至少由一个低聚物A和至少一个低聚物B混合组成的多芳基链烷低聚物的组合物，其特点如下：

——低聚物A是其化学式为：



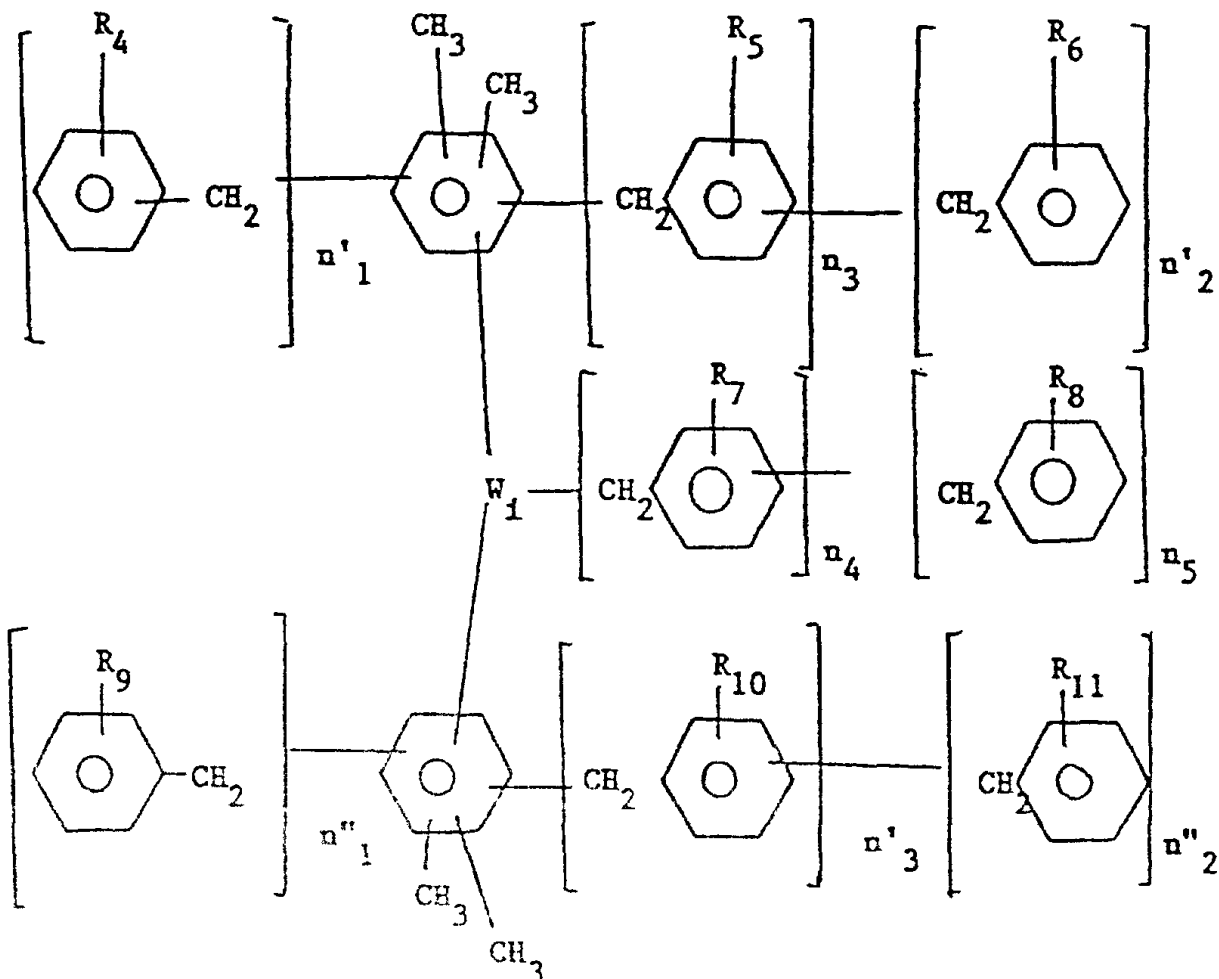
的异构体的混合物，其中：

R_1 、 R_2 和 R_3 是相同的或不同的并且表示 H 和 CH_3 ；

n_1 和 $n_2 = 0, 1$ 和 2 且 $n_1 + n_2 \leq 3$ ；

对于每一个异构体A有不同取代基 R_1 、 R_2 和 R_3 ；

——低聚物B是其化学式为：



的异构体的混合物，其中：

R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 是相同的或不同的并且表示H或 CH_3 ；

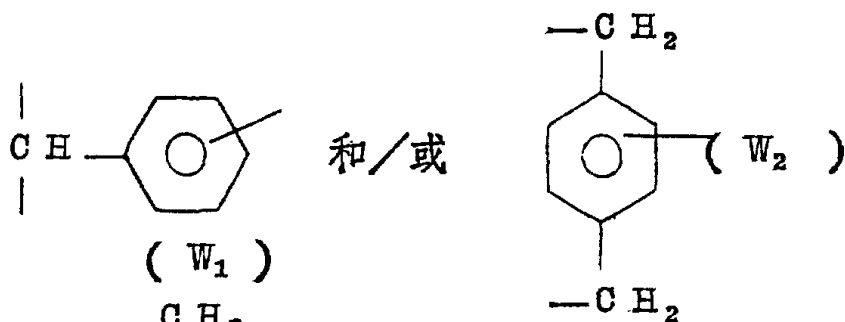
n_1' 、 n_1'' 和 $n_4 = 0, 1$ 或 2 ；

n_2' 、 n_2'' 、 n_3 、 n_3' 和 $n_5 = 0$ 或 1 ；

$n_1' + n_1'' + n_2' + n_2'' + n_3 + n_3' + n_4 + n_5 \leq 2$ ；

i 的值是 1 或 2 ，

W_i 是三价键基团如：

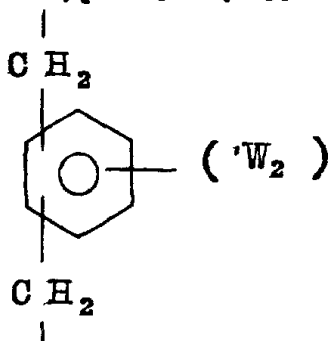


并且接近 基团的键是由 W_i 中不属于苯基基团的碳原子所提供。

对于每一个异构体B可以有不同取代基 $R_4 - R_{11}$ 。

2. 根据权利要求1的组合物，其特征在于 $R_1 - R_{11}$ 是 CH_3 基团。

3. 根据权利要求1或2的组合物，其特征在于 W_i 是



4. 根据权利要求1至3之一的组合物, 其特征在于低聚物的混合组成物组成(重量计)如下:

作为异构体混合物的组合物A:

$n_1 + n_2 = 0$ 在56和90%之间;

$n_1 + n_2 = 1$ 在7和28%之间;

$n_1 + n_2 = 2$ 在1.5和8%之间;

$n_1 + n_2 = 3$ 在0.1和2%之间。

作为异构体混合物的组合物B:

$n_1' + n_1'' + n_2' + n_2'' + n_3 + n_3' + n_4 + n_5 = 0$ 在

1.1和10%之间;

$n_1' + n_1'' + n_2' + n_2'' + n_3 + n_3' + n_4 + n_5 = 1$ 在

0.25和3%之间;

$n_1' + n_1'' + n_2' + n_2'' + n_3 + n_3' + n_4 + n_5 = 2$ 在

0.05和1%之间。

5. 根据权利要求1多芳基链烷低聚物的组合物的生产方法, 其特征是在第一步骤氯气与甲苯和二甲苯或甲苯和二甲苯的混合物在有基团发生剂的条件下反应, 把没有反应的甲苯除去, 在第二步骤把从上述第一步骤形成的反应产物在二甲苯存在下与无机卤化物或无机酸进行反应。

6. 根据权利要求5的方法, 其特征在第一步骤仅仅10—50% (摩尔) 的甲苯或二甲苯或甲苯和二甲苯的混合物转化到含氯的衍生物中。

7. 根据权利要求5或6的方法, 其特征在第一步骤在有基团发生剂的条件下氯气与二甲苯反应, 在第二步骤把从第一步骤形成的含

未反应的二甲苯的反应产物与无机卤化物或无机酸反应。

8. 根据权利要求5—7之一的方法,其特征在第二步骤获得的产品以闪蒸提纯。

含有二甲苯链节的多芳基链烷
低聚物的组合物及它的生产方法

本发明涉及新的含有二甲苯链节的多芳基链烷低聚物的组合物及它的生产方法。

这些产品能够用于无碳转移纸的微囊包封的溶剂。

在专利 EP 1 3 6 2 3 0 中，本领域的技术人员已经提议以苜基甲苯、二苜基甲苯和二甲苜基甲苯为主要成分的低聚物的混合物，该混合物显示出如下优点，当与单独存在的同样的低聚物相比较时，可在很低的温度下结晶，并且其粘度适合于在电容器用作电介质的用途。这些特征使它们尤其适用于无碳转移纸的微囊包封的溶剂。然而，它们存在一个在使用过程中致命的弱点，换句话说，一种非常令人讨厌的气味，例如当打字机的按钮打出颜色时，该气味就泄露出来。依照本发明的组合物不仅有与其应用相一致的粘度，而且也是绝对地具有在预定应用中“不存在气味”的必不可少的特点。

专利 GB 1 3 4 6 3 6 4 概括了一些应该与微囊包封的溶剂相一致的性质：

- 溶解染料；
- 使用微胶囊时没有汽化；
- 对于用胶囊包起来的物质是惰性的；
- 与染料显色剂不起作用；
- 具有低的粘度并且相对地不受温度影响；并且
- 没有令人讨厌的气味。

由于认识一和二苜基烷基苯的缺点已有很长时间了，所以提出了

许多由多芳基链烷低聚物为原料的替代的混合物，然而当生产该替代产物时，能使产品性质的质量方面和经济方面相一致总是困难的。

这样，美国专利 3 9 3 9 0 9 5 描述了甲基苯基—(2, 5—二甲苯基)甲烷或 2—甲苄基—对二甲苯，其中甲基苄基氯化物与对二甲苯进行合成反应，继之以分离获得纯态的该低聚物。

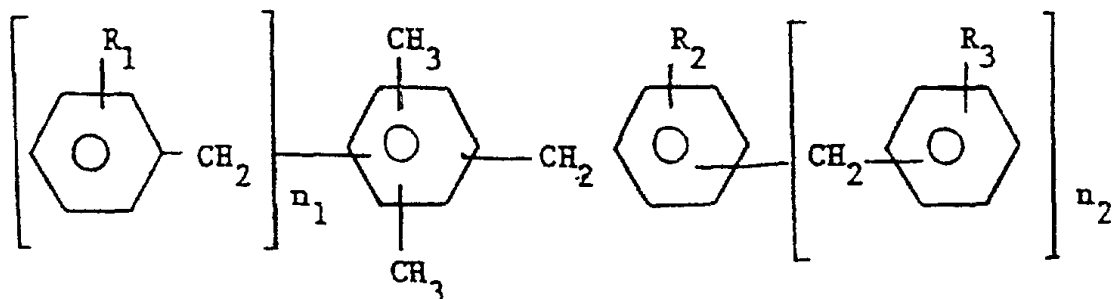
在日本公开专利申请 J P—KOKAI 7 3—8 6 6 1 2 叙说了。二(丙基苄基)丙苯作为微囊包封的溶剂的用途，其中其制备需要几个步骤，每一步骤需要净化，然而，还有一经济观点，正象先前的专利一样，还存在排出污物的问题环境问题。

以一般的方式，人们还没有能成功地制得特别适用于作为微囊包封的溶剂的产品。例如一甲苄基二甲苯的类型，其中只通过相对无选择性的合成去得到这些产品。

本发明提供适用于作为微囊包封的溶剂的产品，并且具有能以简单方法制备的优点。

本发明涉及多芳基链烷低聚物的组合物，其中由至少一个低聚物 A 和至少一个低聚物 B 所组成，其特征如下表示：

——低聚物 A 是其化学式如下所示的异构体的混合物：



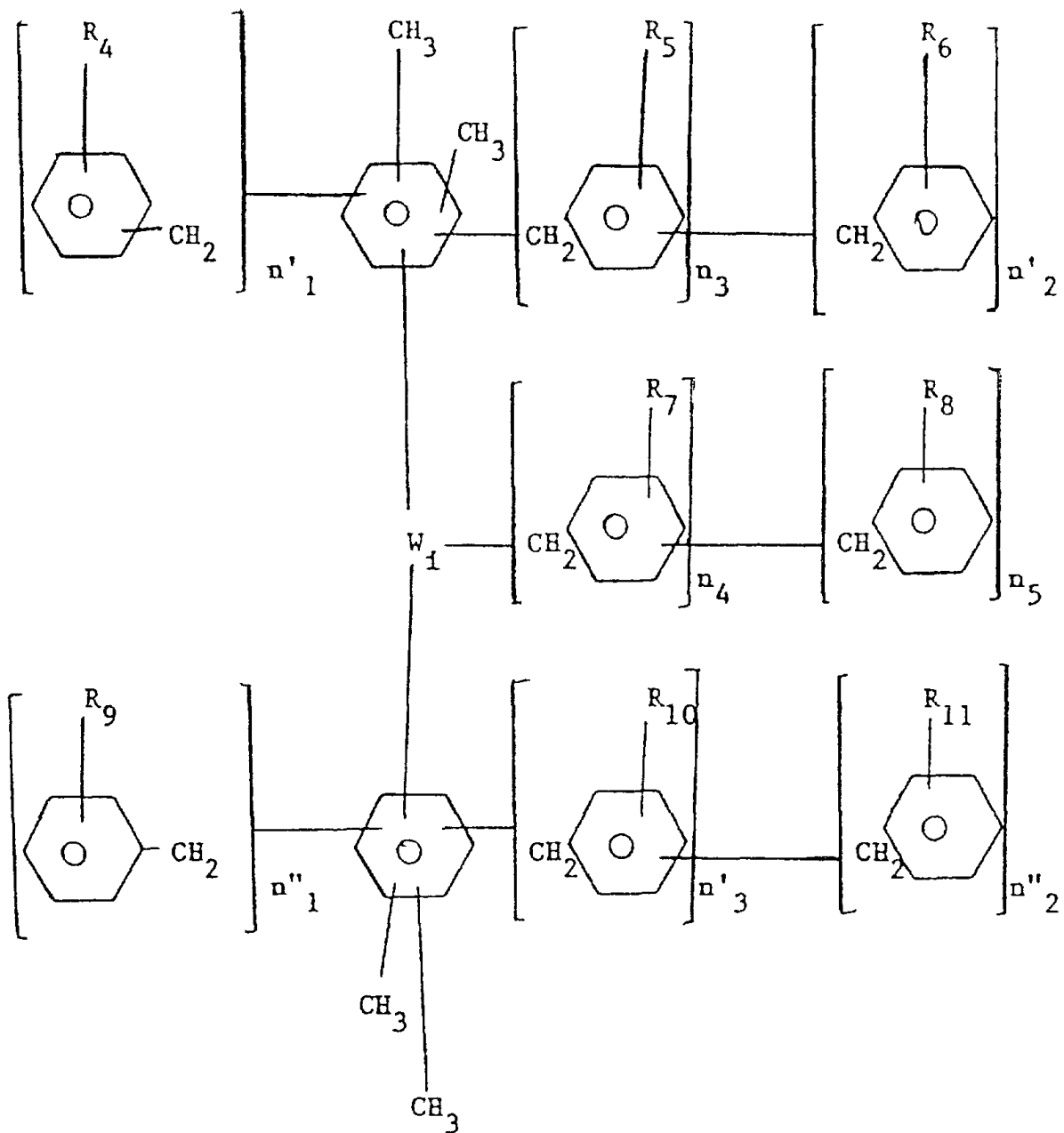
其中：

R_1 、 R_2 和 R_3 是相同的或不同的且表示 H 或 C H_3 ；

n_1 和 $n_2 = 0, 1$ 和 2 , 而且 $n_1 + n_2 \leq 3$;

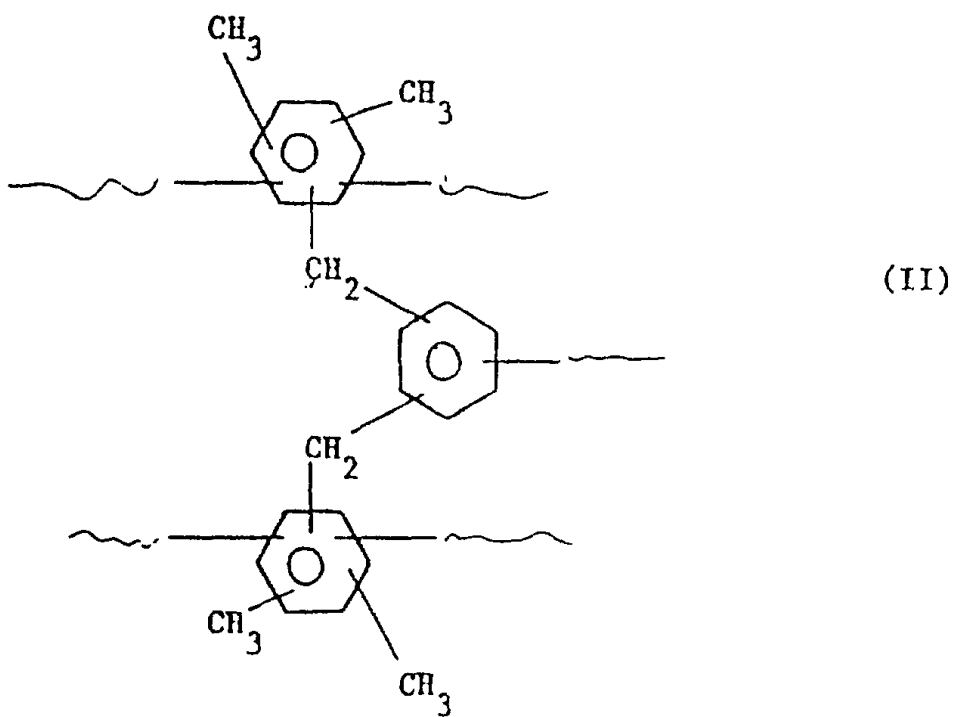
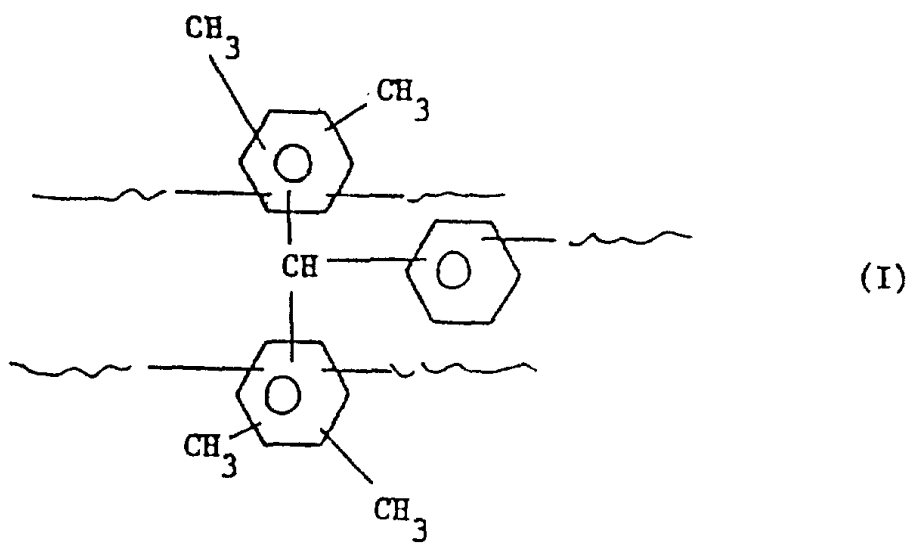
每一个异构体 A 可以有不同取代基 R_1 、 R_2 和 R_3 。

——低聚物 B 是其化学式如下所示的异构体的混合物：



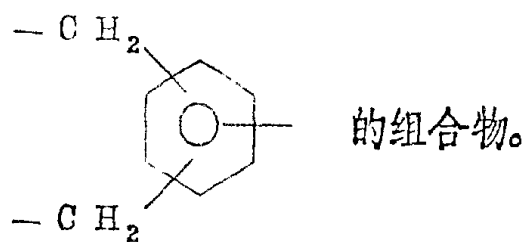
其中：

R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 是相同



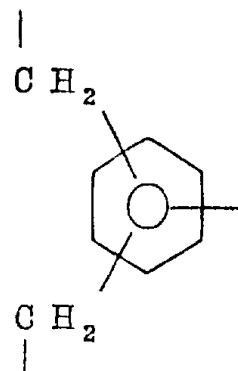
人们一般优选使用其 $R_1 - R_{11}$ 是 C_3 基团的组合物。

人们也优选使用其 W_i 是



最佳的组合物应如下所示：

—R₁ —R_{1 1} 是 C H₃ 基团并且 W_i 是



依照本发明的组合物显示出其所有的性能都与微囊包封的溶剂的性能相一致，并且使用者惊奇发现这些产物没有气味。

依照本发明的组合物可以由仅需氯气、甲苯和二甲苯作为原料的制备方法获得。

依照本发明的多芳基链烷低聚物的组合物的生产方法的特点表示在：第一步骤，氯与甲苯或二甲苯或与甲苯和二甲苯的混合物在有基团发生剂的条件下反应，然后除掉未反应的甲苯；第二步骤，在二甲苯的条件下把上述第一步骤的反应产物与无机卤化物或与无机酸进行反应。

在第一步骤作为原料的碳氢化合物或是二甲苯或是甲苯和二甲苯的混合物。

碳氢化合物的游离基的氯化作用一般在 50 和 110 °C 温度之间进行，较好在 70 和 100 °C 之间。最好是只把 10—50 % 摩尔百分率的碳氢化合物转化成相应的含氯的衍生物。未反应的甲苯可用蒸馏方法除掉。所用的游离基发生剂可以是光化学引发剂或是化学引发剂；在化学引发剂中，可以采用偶氮化合物如偶氮二异丁腈或偶氮二戊腈，和过氧化物如月桂酰过氧化物。化学引发剂的用量一般相对于

碳氢化物占其重量的 0.05 和 3% 之间，最好在 0.1 和 1.5% 之间。

把在第一步骤中获得的反应混合物在有二甲苯情况下与无机卤化物或者无机酸起作用。实际上该反应在 30 和 140 °C 温度间发生，最好在 50 和 120 °C 之间。

如果在第一阶段碳氢化合物含有二甲苯则在第二阶段就不需要加入二甲苯。

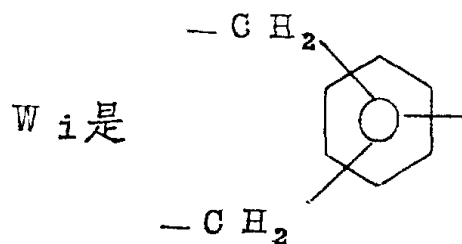
在第一步骤结束后并除掉可能存在的甲苯以后，往获得的混合物中加入二甲苯是有利的。

最好，加入与被除掉的甲苯相等的摩尔量的二甲苯。

所用的无机卤化物中可以是三氯化铁、三氯化锑、四氯化钛或氯化铝，其重量含量相对于反应混合物，一般在 50 P P m 和 1% 之间，最佳为 100 P P m 和 0.5%。所用的无机酸可以是浓度在 70 和 95% 之间（以重量计）的硫酸，也可以使用沸石或某些无机氧化物。在第二步骤的其中一个方法，包括把从第一步骤得到的反应混合物倒入含有卤化物或无机酸的以溶液或分散液形式存在的二甲苯或二甲苯与本发明低聚物混合物中，这一方法对于操作该类连续过程尤其有利，因为该合成可以间断或连续进行。

把剩余的二甲苯蒸馏除掉以后，可以用任何已知的方法如：用水洗涤、中和作用和干燥法除掉无机卤化物或无机酸。

最好在第一步骤中使用二甲苯，并且基团 $R_1 - R_{1.1}$ （依据本发明组合物）是甲基基团，而



所用的二甲苯可以是异构体的混合物，或是各自异构体，或是2—2组合的化合物。

依照所述的本方法，多芳基链烷低聚物的混合物一般由下列重量比例直接获得：

组合物A作为异构体混合物：

$$n_1 + n_2 = 0 \text{ 在 } 56 \text{ 和 } 90 \% \text{ 之间；}$$

$$n_1 + n_2 = 1 \text{ 在 } 7 \text{ 和 } 28 \% \text{ 之间；}$$

$$n_1 + n_2 = 2 \text{ 在 } 1.5 \text{ 和 } 8 \% \text{ 之间；}$$

$$n_1 + n_2 = 3 \text{ 在 } 0.1 \text{ 和 } 2 \% \text{ 之间。}$$

组合物B作为异构体混合物：

$$n_1' + n_1'' + n_2' + n_2'' + n_3 + n_3' + n_4 + n_5 = 0 \text{ 在 } 1.1 \text{ 和 } 10 \% \text{ 之间；}$$

$$n_1' + n_1'' + n_2' + n_2'' + n_3 + n_3' + n_4 + n_5 = 1 \text{ 在 } 0.25 \text{ 和 } 3 \% \text{ 之间；}$$

$$n_1' + n_1'' + n_2' + n_2'' + n_3 + n_3' + n_4 + n_5 = 2 \text{ 在 } 0.05 \text{ 和 } 1 \% \text{ 之间。}$$

依照本发明的多芳基链烷低聚物混合物的用途。以闪蒸法除去混合物中的微量杂质，该杂质不论从原料，还是从过程，或是从意外缘

故带来的，都是有利的，就情况而言，其重量不超过1—2%。可以使用的设备，最好是薄膜蒸发器，然而，应该指出的是，在工业规模上，在真空条件下设备的技术性能，并不总是允许回收全部量的多芳基链烷低聚物的混合物，这些蒸发掉的产品，也是发明的组成整体的部分，尤其是对于 $n_1 + n_2 = 3$ 化合物A的异构体和对于 $n_1' + n_1'' + n_2' + n_2'' + n_3 + n_3' + n_4 + n_5 = 2$ 化合物B的异构体的情况。

依据所述的本发明方法获得的低聚物混合物，其重量计产率，以反应的碳氢化合物为基础，在最佳条件下甚至能达到98%。

下面的实例说明本发明，但并不构成对本发明的限制。

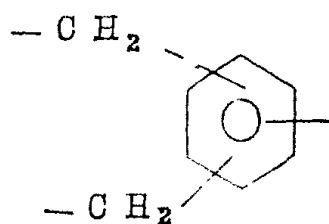
实例1

424克邻一二甲苯（4摩尔）放入一装有搅拌、冷凝、氯气进料管和菲力普 PHILIPS TLADK 30瓦灯的反应器内；然后送入71克氯气（1摩尔）同时在80℃温度下保持1小时。

在光化学引发停止后，反应混合物放置一倾浇漏斗内，以1小时速度在搅拌下滴加入反应设备，设备内装有2摩尔邻一二甲苯和60毫克三氯化铁并维持在100℃温度下。倾浇完毕后，保持100℃搅拌一个小时。冷却以后用10%盐酸洗涤反应混合物，然后用水洗至中性。过量的邻一二甲苯以蒸馏除去，即通过一板式塔在100 mmHg（1330 Pa）的真空下操作，以使在塔底产品中含有邻一二甲苯的残余量低于500 ppm（蒸馏结束的塔底部温度等于190℃）。

获得的多芳基链烷低聚物混合物的一般化学式中的 $R_1 - R_{11}$ 是

CH₃ 基团而 W i 是：



获得的多芳基链烷低聚物混合物以重量计有如下的组成：

产 物	$n_1 + n_2$				$n'_1 + n''_1 + n'_2 + n''_2 + n_3 + n'_3 + n_4 + n_5$			
	0	1	2	3	0	1	2	
A	73	14.6	3.7	1.7	-	-	-	
B	-	-	-	-	5.4	1.3	0.3	

以邻一二甲苯消耗量为基础所计算的重量产率是 97%。

在 300°C, 0.5 mmHg (66 Pa) 条件下, 闪蒸得到产品, 产率 96%, 该多芳基链烷低聚物的混合物具有非常弱的气味, 与上面给出的组合物的唯一不同之处是没有如下的相应产物：

$$A, n_1 + n_2 = 3$$

$$B, n'_1 + n''_1 + n'_2 + n''_2 + n_3 + n'_3 + n_4 + n_5 = 2$$

粘度：

20°C 是 34.4 厘泊 (34.4 米帕秒)

40°C 是 12.3 厘泊 (12.3 米帕秒)

实例 2

如同实例 1 同样条件下操作, 但在光氯化作用中每导入 1 摩尔氯气使用 6 摩尔邻一二甲苯 (592 克) 和用 4 摩尔邻一二甲苯进行偶合反应。获得的多芳基链烷低聚物的混合物与实例 1 具有同样的化学

式，以重量计有如下的组成：

产 物	$n_1 + n_2$				$n'_1 + n''_1 + n'_2 + n''_2 + n_3 + n'_3 + n_4 + n_5$			
	0	1	2	3	0	1	2	
A	82	8.3	3.4	1.3	-	-	-	
B	-	-	-	-	4	0.8	0.2	

根据已反应的邻一二甲苯为基础计算的重量产率为 97%；

粘度如下：

40°C = 9.9 厘泊；

20°C = 25.8 厘泊；

以闪蒸在 300°C, 0.5 mmHg (66 Pa) 条件下，得到产品，产率 98%，多芳基链烷低聚物的混合物具有非常弱的气味，与上面给出的组合物不同之处，在于没有如下的相对应的产物：

A, $n_1 + n_2 = 3$ ；

B, $n'_1 + n''_1 + n'_2 + n''_2 + n_3 + n'_3 + n_4 + n_5 = 2$ ；

粘度：

20°C = 18.4 厘泊 (18.4 米帕秒)；

40°C = 7.6 厘泊 (7.6 米帕秒)。

实例 3

如同实例 1 同样条件下操作，但在光氯化作用中每引入 1 摩尔氯气并且保持 2 摩尔邻一二甲苯用于偶合反应。

获得的多芳基链烷低聚物与实例 1 有同样的化学式并且以重量计有如下组成：

产物	$n_1 + n_2$				$n'_1 + n''_1 + n'_2 + n''_2 + n_3 + n'_3 + n_4 + n_5$			
	0	1	2	3	0	1	2	
A	63	17.3	7.2	1.3	-	-	-	
B	-	-	-	-	8.2	2.6	1	

根据已反应的邻一二甲苯的重量产率是98%。

以闪蒸在300°C、0.5 mmHg (66 Pa) 条件下, 得到产品, 产率98%, 多芳基链烷低聚物的混合物具有非常弱的气味, 与上面给出的组合物不同之处在于没有如下相对应的产物:

$$A, n_1 + n_2 = 3$$

$$B, n'_1 + n''_1 + n'_2 + n''_2 + n_3 + n'_3 + n_4 + n_5 = 2$$

粘度:

$$20^\circ\text{C} = 48.1 \text{ 厘泊} (48.1 \text{ 米帕秒})$$

$$40^\circ\text{C} = 19.6 \text{ 厘泊} (19.6 \text{ 米帕秒})$$

实例4

与实例1完全一样但用对一二甲苯代替邻一二甲苯。

获得的多芳基链烷低聚物混合物具有微弱气味, 如同实例1同样的化学式并且有如下组成(以重量计):

产物	$n_1 + n_2$				$n'_1 + n''_1 + n'_2 + n''_2 + n_3 + n'_3 + n_4 + n_5$			
	0	1	2	3	0	1	2	
A	65	20.5	4.5	1.9	-	-	-	
B	-	-	-	-	6	1.8	0.3	

根据已反应的对一二甲苯的重量产率为98%

实例 5

与实例 1 完全一样但用间一二甲苯代替邻一二甲苯。

获得的多芳基链烷低聚物混合物具有微弱气味，与实例 1 有同样的化学式并且以重量计有如下组成：

产 物	$n_1 + n_2$				$n'_1 + n''_1 + n'_2 + n''_2 + n_3 + n'_3 + n_4 + n_5$			
	0	1	2	3	0	1	2	
A	68	18.5	4.2	1.8	-	-	-	
B	-	-	-	-	5.7	1.5	0.3	

根据已反应的间一二甲苯的重量产率为 98%。