



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103328088 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201280003998. X

(22) 申请日 2012. 09. 14

(30) 优先权数据

61/540, 552 2011. 09. 29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 06. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/055265 2012. 09. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/048763 EN 2013. 04. 04

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 邱晓华 S·D·琼斯 J·D·库伯

M·H·皮里 S·罗森堡 A·罗伊

I·A·汤姆林森

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华

(51) Int. Cl.

B01F 17/30(2006. 01)

(56) 对比文件

DT 2530562 A1, 1977. 01. 27, 全文.

EP 0302149 A1, 1989. 02. 08, 全文.

CN 1077739 A, 1993. 10. 27, 全文.

CN 1227592 A, 1999. 09. 01, 全文.

审查员 周柯

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

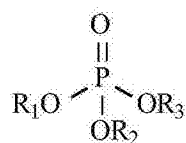
用于在烃类溶剂中增溶含羧酸化合物的方法

(57) 摘要

一种用于提高包含被至少一个酰卤和至少一个羧酸官能团取代的脂族或芳烃部分的烃类化合物在烃类溶剂中的溶解度的方法, 其中所述方法包括制备包含至少 80v/v% 的所述烃类溶剂、所述烃类化合物和三烷基磷酸酯化合物的溶液的步骤, 其中所述烃类化合物的浓度高于其在所述溶剂中的溶解度极限, 但低于其在所述溶液和所述烃类中的溶解度极限。

1. 一种用于提高包含被至少一个酰卤和至少一个羧酸官能团取代的脂族或芳烃部分的烃类化合物在烃类溶剂中的溶解度的方法,其中所述方法包括制备包含下述组分的溶液的步骤:

- i) 至少 80v/v% 的所述烃类溶剂,
- ii) 所述烃类化合物,以及
- iii) 由下式表示的磷酸酯化合物:



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自氢和包含 1 至 10 个碳原子的烷基,前提是 R_1 、 R_2 和 R_3 中不超过一个是氢;

其中所述烃类化合物的浓度高于其在所述溶剂中的溶解度极限,但低于其在所述溶液中的溶解度极限。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述烃类化合物和所述磷酸酯化合物以 1:1000 至 2:1 的摩尔比提供。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述烃类化合物与所述磷酸酯化合物的摩尔比为 1:100 至 1:1。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述溶液包含至少 0.02wt% 的所述烃类化合物。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述溶液包含至少 0.05wt% 的所述烃类化合物。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述烃类化合物包含等于或少于 30 个碳原子。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述烃类化合物包含 4 至 12 个碳原子。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述烃类化合物包含单个羧酸官能团。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述烃类溶剂具有低于 150ppm 的水溶解度。

10. 权利要求 1 的方法,其中 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自:脂族和芳烃基团。

11. 权利要求 1 的方法,其中所述溶液还包含不含羧酸官能团的多官能酰卤化合物。

用于在烃类溶剂中增溶含羧酸化合物的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及用于提高含羧酸化合物在各种烃类溶剂中的溶解度的方法。

背景技术

[0002] 包含羧酸官能团的化合物通常在烃类溶剂中具有不良溶解度。例如,包含被至少一个酰卤和至少一个羧酸官能团取代的脂族或芳烃部分的烃类化合物,在石蜡族溶剂中通常具有低于 0.02wt% 的溶解度。用于提高这样的化合物的溶解度的技术是所期望的。得到的溶液可用于各种应用,包括聚酰胺的制备中。

[0003] 发明简述

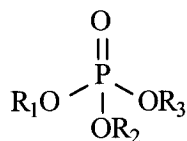
[0004] 本发明包括一种用于提高包含被至少一个酰卤和至少一个羧酸官能团取代的脂族或芳烃部分的烃类化合物在烃类溶剂中的溶解度的方法,其中所述方法包括制备包含下述组分的溶液的步骤:

[0005] i) 至少 80v/v% 的所述烃类溶剂,

[0006] ii) 所述烃类化合物,以及

[0007] iii) 由下式表示的三烷基磷酸酯化合物:

[0008]



[0009] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自氢和包含 1 至 10 个碳原子的烷基,前提是 R_1 、 R_2 和 R_3 中不超过一个是氢;

[0010] 其中所述烃类化合物的浓度高于其在所述溶剂中的溶解度极限,但低于其在所述溶液中的溶解度极限。

[0011] 发明详述

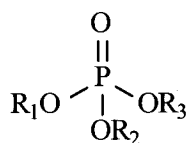
[0012] 本发明的烃类化合物包括包含至少一个(且优选仅仅一个)羧酸官能团和至少一个酰卤官能团的脂族或芳烃部分,并且在后文中被称为“含羧酸化合物”、“烃类化合物”或简称为“化合物”。在一组优选实施方式中,化合物具有低于 700、600、500、400 或 300 道尔顿的分子量。在另一组实施方式中,化合物包含等于或少于 30、20、15 或 12 个碳原子,并优选包括超过 3 个碳原子。在另一组实施方式中,化合物包含 4 至 12 个碳原子。基于脂族部分的化合物的非限制性实例包括:4-氯-4-氧代丁酸,5-氯-5-氧代戊酸,6-氯-6-氧代己酸,7-氯-7-氧代庚酸,8-氯-8-氧代辛酸,9-氯-9-氧代壬酸,10-氯-10-氧代癸酸,11-氯-11-氧代十一酸,12-氯-12-氧代十二酸;3-(氯羰基)环丁烷羧酸,3-(氯羰基)环戊烷羧酸,2,4-双(氯羰基)环戊烷羧酸,3,5-双(氯羰基)环己烷羧酸和 4-(氯羰基)环己烷羧酸。基于芳烃部分的化合物的非限制性实例包括:4-(氯羰基)苯甲酸,3,5-双(氯羰基)苯甲酸,7-(氯羰基)-2-萘甲酸和 5,7-双(氯羰基)-2-萘甲酸。适用化合物的其他实例包括前述化合物的支链类似物以及包含其他酰卤官能团或羧酸官能团的类似物。

[0013] 对烃类溶剂的选择没有特别限制,并且可以使用多种溶剂的组合。溶剂在 20℃ (101kPa) 下优选为液体。溶剂优选具有低于 800ppm (更优选低于 500、400、300 或 200, 或者在某些实施方式中低于 150ppm) 的水溶解度。当在本文中使用时,术语“水溶解度”是指在 20℃ (101kPa) 下通过 ASTM D4928-11 测量的可以溶解在所选烃类溶剂中的水的浓度。适用烃类溶剂的非限制性实例包括:链烷烃(例如己烷、环己烷、庚烷、辛烷、十二烷),异链烷烃(例如 ISOPAR™L),芳族化合物(例如苯、1,3,5-三甲基苯、甲苯),以及卤代烃类(例如 FREON™系列,氯苯、二氯苯和三氯苯)。

[0014] 在本发明中适用的三烷基磷酸酯化合物包括由式 (I) 所表示的化合物:

[0015] 式 (I):

[0016]



[0017] 其中“P”是磷,“O”是氧,并且 R₁、R₂和 R₃独立地选自氢和包含 1 至 10 个碳原子的烷基,其前提是 R₁、R₂和 R₃中不超过一个是氢。R₁、R₂和 R₃优选独立地选自脂族和芳烃基团。适用的脂族基团包括支链和无支链类型,例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、2-戊基、3-戊基、环戊基、己基、2-乙基己基、环己基等;然而,具有 3 至 10 个碳原子的烷基是优选的。适用的芳烃基团包括苯基和萘基。三烷基磷酸酯化合物的具体实例包括:三丙基磷酸酯,三丁基磷酸酯,三戊基磷酸酯,三己基磷酸酯,三苯基磷酸酯,丙基二苯基磷酸酯,二丁基苯基磷酸酯,丁基二乙基磷酸酯,二丁基磷酸酯,丁基庚基磷酸酯和丁基庚基己基磷酸酯。

[0018] 溶液还可以包含含有多官能酰卤化合物的其他组分,所述多官能酰卤化合物包含被多个酰卤官能团取代的脂族或芳烃部分。非限制性实例包括:C₄至 C₁₂烷烃(例如琥珀酰、戊二酰、己二酰、庚二酰、辛二酰、壬二酰、癸二酰、十一碳二酰和十二碳二酰的二氯化物和三氯化物),环烷烃(例如环丙烷三羧酰氯,环丁烷四羧酰氯,环戊烷三羧酰氯,环戊烷四羧酰氯,环己烷三羧酰氯,四氢呋喃四羧酰氯,环戊烷二羧酰氯,环丁烷二羧酰氯,环己烷二羧酰氯,四氢呋喃二羧酰氯,环己烷二氯化物,环己烷-1,3,5-三羧基三氯化物,和十氢萘-2,6-二羧基二氯化物。基于芳烃部分的反应物的非限制性实例包括:对苯二酰二氯化物,间苯二酰二氯化物,苯-1,3,5-三羧基三氯化物和萘-2,6-二羧基二氯化物。反应物的其他实例包括前述化合物的支链类似物以及包含其他酰卤官能团的类似物。

[0019] 将上述组分合并以形成包含至少 80v/v%的烃类溶剂、并且在某些实施方式中至少 90v/v%、92v/v%或 95v/v%的烃类溶剂的溶液。在一组实施方式中,烃类化合物被提供成浓度为至少 0.01wt%、0.02wt%、0.03wt%、0.04wt%、0.05wt%、0.06wt%或 0.1wt%。在另一组实施方式中,溶液包含 0.01 至 5wt%、0.02 至 2wt%、0.04 至 2wt%或 0.05 至 2wt%的烃类化合物。在另一组实施方式中,溶液包含 0.01 至 10wt%的三烷基磷酸酯化合物。上述组分可以在室温下合并和混合在反应容器内。

[0020] 在许多实施方式中,烃类化合物在烃类溶剂中的溶解度极限低于 1wt%,在某些实施方式中低于 0.1wt%、0.05wt%、0.02wt%,和在其他实施方式中甚至低于 0.01wt%。尽管不希望受到理论限制,但据信所述类型的三烷基磷酸酯提高所述烃类化合物在烃类溶剂

中的溶解度（例如提高至少 10%）。包含相对较高浓度的所述烃类化合物的基于烃类的溶液，可用于各种应用、包括制备聚酰胺的涂层操作中。

[0021] 已经描述了本发明的许多实施方式，并且在某些情况下，某些实施方式、选择、范围、组分或其他特点被表征为是“优选的”。表征为“优选的”特征，绝不应该被解释为将这样的特征视为对本发明来说是需要、必不可少或关键的。出于本说明书的目的，术语“酰卤”和“酸卤化物”具有相同意义。尽管许多描述聚焦于酰氯，但也包含非氯化物的卤化物。术语“溶解度极限”是指在 20°C 和 101kPa 下测量的没有另外量的组分（例如水、反应产物、烃类反应物）可以与烃类溶剂或溶液混溶或溶解的点。除非另有指明，否则所有与溶解度相关的参数都在 20°C 和 101kPa 下测量。

实施例：

[0022] 单水解的多官能酸氯化物的制备：

[0023] 高纯度单水解多官能酸氯化物可以通过各种途径来获得，包括例如通过将多官能酸氯化物（其许多是可商购的，包括例如均苯三甲酰氯（TMC）和间苯二甲酰氯（IPC）、三烷基磷酸酯（例如三丁基磷酸酯（TBP）和三乙基磷酸酯（TEP））和痕量水平的水，以在下面表中作为单独条目所描述的量合并并在 100mL 非极性溶剂中，来制备起始溶液。将起始溶液搅拌 14-20 小时，然后加入另外 1g 多官能酸氯化物和 0.0076mL 水。将溶液搅拌 1-2 小时，并加入另外 0.0076mL 水。重复该过程，直至总共向起始溶液添加 4 次 0.0076mL 水。在反应期间，单水解多官能化酸氯化物产物从溶液沉淀出来。白色沉淀物可以使用滤纸收集，并使用新鲜溶剂重复洗涤，得到高纯度单水解多官能酸氯化物。

[0024] 表 1：

[0025]

实施 例号	酸氯化物 类型 wt%	添加剂 类型 wt%	溶剂	水 (ppm)	产物选 择性 (%)
1-1	TMC 1.2	TBP 0.56	Isopar L	100	99
1-2	IPC 1.0	TBP 0.48	Isopar L	20	100
1-3	TMC 2.0	TEP 0.65	Isopar L	20	100
1-4	TMC 3.9	TEHP 1.30	Isopar L	20	94.8
1-5	TMC 2.0	TBP 0.65	90/10 Isopar L/甲苯	20	100

[0026] 含有一个羧酸部分的酸氯化物在含有和不含溶解性增强添加剂的烃类溶剂中的溶解度测量：

[0027] 含有羧酸部分的酸氯化物样品的饱和溶液，在存在和不存在三烷基磷酸酯添加剂的烃类溶剂中通过加入比在溶剂中所能溶解的更多的样品并将饱和溶剂从未溶解的沉淀物上倾倒出来，来制备。通过质子 NMR 对饱和溶液进行鉴定。氘化的 Isopar L 不可商购，

因此所有谱图在解锁条件下使用常规 Isopar L 来获取。由于运行的非氘化溶剂中非常高的质子浓度,因此使用了 60° 脉冲和接收器最小增益以避免接收器溢出。为了在扫描之间回收完整信号,使用了 8 秒的弛豫衰减时间。光谱宽度被设定为 20ppm,光谱中心被设定为 5ppm。取决于目标物质的浓度,使用 64-256 次扫描进行信号平均。

[0028] 下面针对含有和不含 TBP 的单水解均苯三甲酰氯 (mhTMC) 的 Isopar 溶液,提供了用于确定溶解度的谱图分析和计算的实例。测量 0.75 至 2.0ppm 之间的 Isopar L 峰面积,将其除以 26 (其表示 Isopar L 中存在的平均 H,假定 Isopar L 的分子式为 $C_{12}H_{26}$) 并乘以 $C_{12}H_{26}$ 的分子量 170.33。含有羧化物的芳族酸氯化物的峰面积在 8.9-9.2ppm 之间,并且可以很好地与 Isopar 溶剂区分开。使用一个指定峰 (例如单水解的 TMC 在 9.0ppm 处的三重线表示单个质子) 的积分来确定 Isopar L 溶剂中样品的相对重量。将积分值除以它所表示的质子的数量并乘以它所表示的化合物的分子量 (例如,单水解的 TMC 在 9.0ppm 处的三重线除以 1 并乘以 247.03g/mol)。通过将单水解 TMC 获得的值除以对 Isopar L 获得的值,来确定单水解 TMC 在饱和溶液中的 wt%。

[0029] 在三丁基磷酸酯 (TBP) 存在下,Isopar L 的值必须被校正,因为 TBP 的几个质子不能与 Isopar L 峰分辨开。这通过对在 ~ 4.05ppm 处很好分辨的 TBP 的 $-OCH_2-$ 的质子进行积分,将该值除以 6 (表示 6 个质子) 来进行。然后将该面积值乘以 21 (表示不能与 Isopar L 峰分开的三个 $-CH_2CH_2CH_3$),并从 Isopar L 的峰面积中减掉。

[0030] 表 2:

[0031]

实施例号	羧酸	溶剂	溶解度 (wt%)
2-1	mhTMC	Isopar L	0.02

[0032]

2-2	mhTMC	Isopar L + 1 wt% TEP	0.2
2-3	mhTMC	Isopar L + 1 wt% TEHP	0.11
2-4	mhTMC	80/20 Isopar L/甲苯 + 0.25 wt% TBP	0.29
2-5	mhTMC	80/20 Isopar L / 甲苯	0.05
2-5	mhIPC	Isopar L	< 0.02
2-6	mhIPC	Isopar L + 0.47 wt% TBP	0.29