



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0027211

(51)⁷ C07D 229/00; C08G 18/00

(13) B

(21) 1-2013-03570

(22) 12/11/2013

(30) EP12192416 13/11/2012 EP

(45) 25/01/2021 394

(43) 25/08/2014 317A

(73) EMS-Patent AG (CH)

Via Innovativa, CH-7013 Domat/Ems, Switzerland

(72) Dr. rer. nat. Andreas KAPLAN (DE).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ Thảo Thọ Quyền (INVENCO.,LTD)

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ HỢP CHẤT 4,4'-

METYLENBIS(PHENYLISOXYANAT)DIME VÀ HỢP CHẤT 4,4'-

METYLENBIS(PHENYLISOXYANAT)DIME THU ĐƯỢC TỪ QUY TRÌNH
NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế 4,4'-metylenbis(phenylisoxyanat) dime (MDI dime) khác biệt ở chỗ MDI dime thu được có độ tinh khiết cao. MDI dime được điều chế theo quy trình của sáng chế khác biệt ở chỗ gần như không có MDI và cả các dẫn xuất ure. Ngoài ra, sáng chế đề cập đến MDI dime tương ứng và MDI dime này được sử dụng làm chất liên kết ngang cho polyuretan.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế 4,4'-metylenbis(phenylisoxyanat) dime (MDI dime) khác biệt với MDI dime thu được hiện nay là có độ tinh khiết cao. MDI dime được điều chế bằng quy trình theo sáng chế khác biệt ở chỗ hầu như không chứa MDI và cũng như các dẫn xuất ure. Ngoài ra, sáng chế đề cập đến MDI dime tương ứng và MDI dime này được sử dụng làm chất liên kết ngang cho polyuretan.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

4,4'-metylenbis(phenylisoxyanat) dime (MDI dime) là đã biết. 4,4'-MDI dime có số đăng ký CAS 17589-24-1.

Quy trình điều chế MDI dime đã được biết đến từ JP 09-328 474 của Nippon Polyuretan. Trong trường hợp quy trình này, đầu tiên, MDI được hòa tan trong etylaxetat và trộn với chất xúc tác. Sau đó, MDI dime được lọc bỏ sau 24 giờ. Tuy nhiên, vấn đề nảy sinh từ JP 09-328 474 (xem ví dụ 3) là sản phẩm phản ứng chỉ gồm tối đa 81% MDI dime. Do đó, MDI dime thu được theo tài liệu Nhật Bản cũng có tỷ lệ cao MDI monome hoặc dẫn xuất ure. Do đó, MDI dime này cũng là thích hợp làm chất liên kết ngang cho polyme chỉ theo cách hạn chế.

Tuy nhiên, đối với nhiều ứng dụng, cụ thể là để dùng làm chất liên kết ngang cho polyme, quan trọng là 4,4'-MDI dime có mặt với độ tinh khiết cao. Cụ thể là để sử dụng làm chất liên kết ngang cho polyuretan, yêu cầu cần thiết để điều chế là 4,4'-MDI dime không chứa MDI monome và dẫn xuất ure. Đối với ứng dụng này, cũng quan trọng là MDI dime có thể dễ dàng được bảo quản và có sẵn với cỡ hạt đồng nhất.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là tạo ra quy trình điều chế 4,4'-MDI dime mà cho sản phẩm có độ tinh khiết cao. Do đó, mong muốn rằng 4,4'-MDI dime không có MDI monome và dẫn xuất ure. Ngoài ra, sáng chế bao gồm 4,4'-MDI dime tương ứng và 4,4'-MDI dime này được sử dụng làm chất liên kết ngang cho polyuretan.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig. 1 thể hiện sự phân bố cỡ hạt của MDI dime được điều chế theo sáng chế, MDI dime này đã được xử lý bằng bước nghiền khác sau bước e).

Mô tả chi tiết sáng chế

Về quy trình, sáng chế đạt được nhờ dấu hiệu trong điểm 1 yêu cầu bảo hộ và, về MDI dime, nhờ dấu hiệu trong điểm 10 yêu cầu bảo hộ. Các điểm yêu cầu bảo hộ phụ thuộc bộc lộ sự mở rộng có lợi. MDI dime này được sử dụng làm chất liên kết ngang cho polyuretan được đề cập trong điểm 15 yêu cầu bảo hộ.

Quy trình theo sáng chế khác biệt bởi việc đề xuất, trong bước thứ nhất a), dung môi chứa chất xúc tác, dung môi này được chọn sao cho nó thích hợp làm dung môi cho 4,4-metylenbis(phenylisoxyanat). Ngoài ra, trong trường hợp bước thứ nhất này, cần thiết là bước này diễn ra trong môi trường khí trơ ở nhiệt độ càng thấp càng tốt, cụ thể là ở nhiệt độ $> 25^{\circ}\text{C}$ đến tối đa 45°C .

Trong bước tiếp theo b), 4,4-metylenbis(phenylisoxyanat) nóng chảy và/hoặc được hòa tan, tức là MDI, được bổ sung vào kết hợp với khuấy. Sau đó, sản phẩm này bắt đầu kết tủa.

Sau đó, phản ứng này được gián đoạn bởi việc bổ sung chất khử hoạt tính (bước c)). Trong trường hợp bước này, chủ yếu là, sau khi ngừng phản ứng, việc khuấy tiếp tục diễn ra trong khoảng thời gian nhất định. Khoảng thời gian này nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5 giờ.

Tiếp theo bước này, MDI dime được tách khỏi dung môi (bước d)) và được tinh chế trong bước e).

Trong trường hợp quy trình theo sáng chế, đặc biệt quan trọng là trình tự chính xác của các bước từ a) đến e) nêu trên được duy trì một cách chính xác. Cũng quan trọng là việc quản lý phản ứng, cụ thể là mức nhiệt độ. Cần thiết là, như nêu trong bước a), phải duy trì nhiệt độ nằm trong khoảng $> 25^{\circ}\text{C}$ đến 45°C .

Do đó, ưu tiên nếu nhiệt độ trong bước a) được duy trì ở 30 đến 40°C .

Để bổ sung MDI nóng chảy và/hoặc được hòa tan, ưu tiên bổ sung từng giọt.

Việc cung cấp dung môi chứa chất xúc tác được thực hiện trong môi trường khí trơ, khí trơ được chọn từ nitơ, argon và/hoặc heli. Tốt hơn, nếu hàm lượng nước trong khí trơ này được điều chỉnh đến tối đa 0,01% thể tích, tốt hơn là đến tối đa 0,005% thể tích.

Các chất xúc tác thích hợp chứa trong dung dịch theo bước a) được chọn từ phosphin bậc ba, phosphin được thế bằng amino, imidazol, guanidin, pyridin được thế ở vị trí 3 hoặc 4, pyridin được thế ở vị trí 3 và 4, amidin vòng, antimon pentaflorua, bo triflorua hoặc hỗn hợp của chúng.

Tốt hơn, nếu sử dụng phosphin bậc ba, béo hoặc hỗn hợp phosphin béo-thơm, trialkylphosphin, tris(N,N-dialkylamino)phosphin, dialkylimidazol, 4-N,N-dialkylaminopyridin, pyridin được thế bằng nguyên tử N ở vị trí 3 và 4 và chúng được liên kết bằng đoạn cacbon – tốt hơn là đoạn cacbon no hai cấu tử – hoặc hỗn hợp của chúng làm chất xúc tác.

Ưu tiên sử dụng tris(N,N-dialkylamino)phosphin, 1,2-dialkylimidazol, 4-N,N-dialkylaminopyridin hoặc hỗn hợp của chúng làm chất xúc tác.

Đặc biệt ưu tiên sử dụng tris(N,N-dimethylamino)phosphin, tris(N,N-diethylamino)phosphin, 4-N,N-dimethylaminopyridin, 4-N,N-

diethylaminopyridin, 1,2-dimetylimidazol, 1,2-dietylimidazol hoặc hỗn hợp của chúng làm chất xúc tác.

Phosphin còn được gọi là phosphan hoặc phosphoran.

Làm chất khử hoạt tính để dừng phản ứng (bước c)), tất cả các chất khử hoạt tính thông thường đều có thể được sử dụng. Ví dụ về các chất này là axit mạnh, clorua axit, anhydrit axit hoặc chất alkyl hóa.

Tốt hơn, nếu sử dụng axit cloaxetic, axit tricloaxetic, axit trifloaxetic, axit metansulphonic, axit perflobutansulphonic, axit phosphoric, axit cloroformic, benzoyl clorua, clorua của axit dimethylcarbamat, anhydrit của axit axetic, anhydrit của axit succinic, dimetylsulphat, metyliodua, metyl este của axit toluensulphonic hoặc hỗn hợp của chúng làm chất khử hoạt tính.

Benzoyl clorua được ưu tiên dùng làm chất khử hoạt tính.

Việc tách MDI khỏi dung môi (bước d)) được thực hiện bằng một hoặc kết hợp nhiều phương pháp tách cơ học để tách rắn-lỏng. Tốt hơn, nếu ít nhất một phương pháp tách cơ học được chọn từ nhóm bao gồm lắng, lọc, ly tâm và tách bằng xyclon.

Trong trường hợp lắng, việc tách có thể được thực hiện bằng phương pháp trọng lực hoặc lực ly tâm.

Trong trường hợp lọc, việc tách có thể được thực hiện bằng trọng lực, lực ly tâm hoặc sự chênh lệch áp suất. Sự chênh lệch áp suất có thể liên quan đến áp suất thấp (chân không) hoặc áp suất cao.

Việc lọc có thể được thực hiện bằng thiết bị lọc chân không, thiết bị lọc kiểu đĩa quay, thiết bị lọc kiểu trống, thiết bị lọc kiểu lá, thiết bị lọc kiểu tấm, thiết bị lọc kiểu đai, thiết bị lọc kiểu vít, máy lọc ép, máy lọc ép kiểu màng, máy ép dây đai hoặc kết hợp của các thiết bị này.

Ly tâm có thể được thực hiện bằng máy ly tâm băng tải kiểu vít thành rắn, máy ly tâm kiểu đĩa, máy ly tâm kiểu đĩa quay, máy ly tâm lưới

sau, máy ly tâm kiểu đẩy, thùng ly tâm, máy ly tâm lắng gạn, máy phân ly hoặc kết hợp các thiết bị này.

Tốt hơn, nếu hydroxycyclon được sử dụng trong trường hợp tách bằng xyclon.

Tiếp theo bước e), như đã từng được biết từ phần tình trạng kỹ thuật của sáng chế, làm khô MDI dime có thể được thực hiện, tốt hơn là được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40°C đến 60°C trong chân không hoặc dòng khí trơ trong thời gian nằm trong khoảng từ 12 đến 24 giờ. Tốt hơn nữa, nếu làm khô được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40°C đến 50°C trong chân không trong thời gian nằm trong khoảng từ 12 đến 20 giờ.

Tốt hơn, nếu MDI dime được làm khô sau bước e).

Dung môi thích hợp cho quy trình theo sáng chế là dung môi có thể hòa tan MDI monome hoàn toàn ở nhiệt độ phản ứng được nêu, tức là ở nhiệt độ > 25°C đến 45°C. Hàm lượng nước của dung môi phải là tối đa 0,04% trọng lượng, tốt hơn là tối đa 0,02% trọng lượng, đặc biệt tốt hơn là tối đa 0,01% trọng lượng.

Ví dụ về dung môi là axeton, N-metylpyrrolidon, benzen, etylaxetat, axetonitril, nitrometan, kerosin, octan hoặc hỗn hợp của chúng.

Các tác giả sáng chế có thể chứng minh được rằng etylaxetat đặc biệt thích hợp làm dung môi. Trong trường hợp quy trình theo sáng chế, tốt hơn nếu quy trình diễn ra, trong khi tinh chế MDI dime, với cùng một dung môi được sử dụng cho phản ứng. Tốt hơn, nếu etylaxetat được sử dụng cả cho MDI monome và cho bước tinh chế.

Ngoài ra, sáng chế đề cập đến 4,4'-metylenbis(phenylisoxyanat) dime có thể được điều chế theo quy trình nêu trên. MDI dime theo sáng chế khác biệt ở chỗ hầu như không chứa MDI monome. Cần phải hiểu rằng hầu như không chứa MDI monome nghĩa là MDI dime chứa MDI monome với lượng ít hơn 1% trọng lượng, tốt hơn là ít hơn 0,5% trọng lượng, đặc biệt

tốt hơn là ít hơn 0,1% trọng lượng, đặc biệt tốt hơn nữa là ít hơn 0,08% trọng lượng. Ngoài ra, MDI dime theo sáng chế không có tỷ lệ sản phẩm có thể được phát hiện bằng hỗn hợp phép đo phổ khối-sắc ký lỏng tính năng cao (High Performance Liquid Chromatography Mass Spectrometry: HPLC-MS) với máy dò UV và máy dò khối, như trime, tetrame, pentame hoặc thậm chí các oligome cao hơn. MDI dime theo sáng chế hầu như còn không có các dẫn xuất ure. Cần phải hiểu rằng hầu như không chứa dẫn xuất ure nghĩa là MDI dime chứa dẫn xuất ure với lượng ít hơn 10% trọng lượng, tốt hơn là ít hơn 7% trọng lượng, đặc biệt tốt hơn là ít hơn 4% trọng lượng, đặc biệt tốt hơn nữa là ít hơn 2% trọng lượng.

MDI dime độ tinh khiết cao theo sáng chế được tạo ra sẵn sàng để dùng, theo sáng chế, tốt hơn là ở dạng bột. Ngoài ra, MDI dime có thể được xử lý, sau bước d) (tách MDI dime thu được khỏi dung môi) và tinh chế MDI dime thu được bằng dung môi (bước e)), bằng quy trình nghiền sao cho sau đó cỡ hạt trung bình d_{50} của bột có mặt nằm trong khoảng từ 1 đến 4 μm , tốt hơn là ở 2 μm .

MDI dime tinh khiết cao theo sáng chế là đặc biệt thích hợp làm chất liên kết ngang cho polyme và, cụ thể là, cho polyuretan để sản xuất vật liệu bột và vật liệu cách điện, ví dụ, ở dạng bột mềm, cứng hoặc nguyên khối, hoặc vật liệu rắn không được tạo bột hoặc vật liệu cao su đàn hồi cho các thương phẩm, như ghế ngồi, nhựa đúc, nhựa sơn, vật liệu chống thấm, nhựa kết dính hoặc vật liệu phủ cho da tổng hợp và chất phụ trợ ngành dệt. Cũng đã chứng minh được rằng MDI dime theo sáng chế có khả năng phản ứng cực cao và do đó làm cho thành phẩm có đặc tính cơ học hoàn hảo sau khi liên kết ngang.

Sau đây, sáng chế được giải thích chi tiết hơn có dựa vào phương án chung và ví dụ điều chế riêng và còn dựa vào Fig. 1.

Như được thấy từ Fig. 1, MDI dime trong trường hợp này có sự phân bố cỡ hạt rất hẹp. MDI dime ở dạng tinh khiết cao, như nêu trên, kết hợp

với sự phân bố hạt rất mịn đặc biệt thích hợp làm chất liên kết ngang cho polyuretan. Nhờ đó, khả năng phản ứng rất cao đã được chứng minh, điều này một mặt là do độ tinh khiết cao, và mặt khác là do sự phân bố cỡ hạt. Ngoài ra, MDI dime, như nêu trên, có đặc tính bảo quản hoàn hảo và do đó đặc biệt thích hợp làm chất liên kết ngang cho polyuretan.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Quy trình điều chế MDI dime được thực hiện trong dung dịch trong khí quyển trơ không có nước ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30 đến 40°C. Dung môi chứa chất xúc tác đã được hòa tan được cho vào trong đó. Ngoài ra, MDI được làm nóng chảy hoặc được hòa tan được bổ sung từng giọt vào kết hợp với khuấy trong 0,5 đến 3 h. Sau khi bổ sung một nửa, sản phẩm bắt đầu kết tủa. Sau khi bổ sung từng giọt vào, khuấy ở nhiệt độ phản ứng trong 1 đến 4 h nữa. Sau đó, phản ứng này được gián đoạn bằng cách bổ sung chất khử hoạt tính, khuấy ở nhiệt độ phản ứng trong 0,5 đến 1,5 h nữa sau khi bổ sung. Mẻ này được lọc bằng thủy tinh xốp hoặc hỗn hợp nấu thủy tinh gồm trong chân không sau khi làm nguội đến nhiệt độ trong phòng và sau đó được rửa ít nhất hai lần bằng dung môi. Làm khô trong chân không hoặc dòng khí trơ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40 đến 60°C trong 12 đến 24 h.

Do đó, MDI dime thu được không chứa trime, tetrame, pentame hay các oligome cao hơn mà có thể được phát hiện bằng HPLC-MS với máy dò UV và máy dò khối.

Sử dụng nitơ, argon hoặc heli làm khí trơ, hàm lượng nước của các khí này tối đa là 0,01% thể tích.

Dung môi được làm khô đến hàm lượng nước tối đa 0,04% trọng lượng.

Nếu sử dụng MDI nóng chảy cho phản ứng, thì nó nên được làm nóng chảy ở nhiệt độ tối đa 60°C, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 45 đến 55°C.

Xác định hàm lượng MDI monome trong MDI dime

MDI monome được chiết từ MDI dime và được tạo dẫn xuất bằng etanol trong phần chiết.

MDI dime được chiết cho mục đích này bằng 25 ml etylaxetat trong bình đáy tròn 50 ml trong năm giờ ở nhiệt độ 23°C, khuấy bằng máy khuấy từ. Phần chiết được lọc và nước lọc được chuyển vào bình đo 50 ml. Sau đó, phần chiết này được nạp đầy etanol đến 50 ml, để yên trong 30 phút ở 23°C, lọc và lắng gạn trong bình thủy tinh.

Quy trình này được thực hiện với trọng lượng ban đầu thấp (1 mg MDI dime trên một ml etylaxetat) và với trọng lượng ban đầu cao (25 mg MDI dime trên một ml etylaxetat).

Việc xác định nồng độ của MDI monome trong phần chiết được thực hiện bằng HPLC theo phương pháp chuẩn ngoại.

Thiết bị HPLC, Acquity UPLC của công ty Waters Corp. được sử dụng, cột BEH C18 by Waters Corp. (dài 10,0 cm, đường kính trong 2,1 mm, cỡ hạt nhồi 1,7 µm. Hỗn hợp gradien axetonitril/nước với tốc độ chảy là 0,4 ml/phút làm chất giải hấp. Việc phát hiện được thực hiện bằng máy dò UV ở bước sóng 254 nm.

MDI được sử dụng làm chuẩn ngoại. Ít nhất 3 trọng lượng ban đầu được cân, được hòa tan trong 50 ml etylaxetat/etanol tỷ lệ 1/1 (thể tích/thể tích) và được lắng gạn. Đường thẳng định cỡ được tạo ra bằng phần mềm Empower 2 of Waters Corp. và phải có hệ số tương quan ít nhất là 0,999.

Hàm lượng của MDI monome tính theo % trọng lượng được tính bằng công thức sau:

$$\text{MDI monome} = \frac{[(KA - KB) \times V] : EA}{100}$$

KA nồng độ của MDI monome tính theo mg/ml với trọng lượng ban đầu cao

KB nồng độ của MDI monome tính theo mg/ml với trọng lượng ban đầu thấp

V thể tích etyl axetat tính theo ml

EA trọng lượng ban đầu của MDI dime với trọng lượng ban đầu cao tính theo mg

Axetonitril, etanol và etylaxetat được sử dụng với độ tinh khiết phân tích (dùng để phân tích). Nước là nước được cất hai lần.

Giá trị trung bình số học của ba lần đo được chỉ ra.

Xác định độ tinh khiết của MDI dime

Độ tinh khiết của MDI dime được xác định bằng HPLC-MS với máy dò UV và máy dò khối, sự tương ứng của các đỉnh được thực hiện thông qua khối lượng. Độ tinh khiết của MDI dime được biểu thị ở dạng % diện tích (% diện tích), tổng diện tích của tất cả các đỉnh nhờ đó tương ứng với 100% diện tích. Các giá trị được nêu là giá trị trung bình số học của ba lần đo.

10 mg MDI dime được hòa tan cho mục đích này trong hỗn hợp gồm 5 ml tetrahydrofuran và 5 ml metanol ở 23°C, để yên trong 30 phút nữa. Sau đó để tạo dẫn xuất bằng metanol, lọc và lắng gạn trong bình thủy tinh.

Sử dụng thiết bị HPLC, Acquity UPLC của công ty Waters Corp., làm cột, BEH C18 của Waters Corp. (dài 10,0 cm, đường kính trong 2,1 mm, cỡ hạt nhỏ 1,7 μ m). Hỗn hợp gradien axetonitril/nước làm chất giải hấp. Máy dò UV hoạt động ở bước sóng 254 nm và máy dò khối SQ kiểu ion hóa phun điện tử (Electro-Spray-Ionisation: ESI).

Axetonitril, metanol và tetrahydrofurane được sử dụng với độ tinh khiết phân tích (để phân tích). Nước là nước được cất hai lần.

Ví dụ điều chế 4,4'-metylenbis(phenylisoxyanat) dime

Thiết bị phản ứng gồm bình phản ứng hình trụ hai thành (thể tích 1 l) với van xả đáy, cánh khuấy, lớp phủ nền, ba phễu giọt, hai trong số đó là hai thành, một là hỗn hợp nấu thủy tinh G4 được nối với van xả đáy và bơm chân không.

Thiết bị này được làm cho tro ba lần bằng chân không (3kPa) và nitơ. Toàn bộ quy trình điều chế MDI dime diễn ra dưới dòng nitơ.

Trong bình phản ứng, nhiệt độ được kiểm soát đến 35°C, 500 ml etylaxetat trong đó 1,0 g 4-N,N-dimetylaminopyridin đã hòa tan được bổ sung vào bằng phễu giọt và nhiệt độ được kiểm soát trong bình phản ứng đến 35°C.

130,0 g MDI được nóng chảy trong lò sấy không khí tuần hoàn ở 50°C được bổ sung vào bằng phễu giọt nhiệt độ được kiểm soát đến 50°C trong 45 phút kết hợp với khuấy. Do đó, đảm bảo rằng nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng vẫn ở 35°C. Sau khi bổ sung khoảng một nửa lượng này, sản phẩm bắt đầu kết tủa.

Sau khi bổ sung MDI, tiếp tục khuấy trong 2 giờ nữa ở 35°C.

Sau đó, 1,27 g benzoyl clorua, được hòa tan trong 5 ml etylaxetat, được bổ sung vào bằng phễu nhỏ giọt được kiểm soát nhiệt độ đến 35°C trong 10 phút kết hợp với khuấy và được khuấy trong 15 phút nữa.

Sau đó, mẻ này được làm lạnh đến 23°C và lọc ở áp suất 550mbar (55kPa) bằng hỗn hợp nấu thủy tinh G4. Sản phẩm này được rửa hai lần lượt bằng 100ml etylaxetat và làm khô ở 50°C và 30mbar (3kPa) trong 16h.

Hiệu suất 120,5 g, tức là 92,7% trọng lượng, tương ứng với trọng lượng ban đầu của MDI.

Sản phẩm này gồm:

0,07	% trọng lượng	MDI monome*
99,5	% diện tích	MDI dime, được tạo dẫn xuất**
0,5	% diện tích	ure dime, được tạo dẫn xuất **

* xác định được bằng cách chiết và HPLC

** xác định được bằng HPLC-MS, được biểu thị ở dạng % diện tích (% diện tích).

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế 4,4'-metylenbis(phenylisoxyanat) dime (MDI dime) bao gồm các bước sau:

a) cung cấp dung môi chứa chất xúc tác cho 4,4'-metylenbis(phenylisoxyanat) (MDI) với môi trường khí trơ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ $> 25^{\circ}\text{C}$ đến 45°C ,

b) bổ sung MDI nóng chảy và/hoặc được hòa tan kết hợp với khuấy trong thời gian nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3 giờ,

c) bổ sung chất khử hoạt tính, với điều kiện là việc khuấy diễn ra trong thời gian nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5 giờ ở nhiệt độ phản ứng được nêu,

d) tách MDI dime thu được khỏi dung môi và

e) tinh chế MDI dime thu được bằng dung môi.

2. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, trong bước a), nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30°C đến 40°C được duy trì và MDI nóng chảy và/hoặc được hòa tan (bước b) được bổ sung vào từng giọt.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, khí trơ được chọn từ nitơ, argon và/hoặc heli, hàm lượng nước trong đó tối đa là 0,01% thể tích, cụ thể là 0,005% thể tích.

4. Quy trình theo ít nhất một trong số các điểm từ 1 đến 3, khác biệt ở chỗ, chất xúc tác được chọn từ nhóm bao gồm phosphin bậc ba, phosphin được thế bằng amino, imidazol, guanidin, pyridin được thế ở vị trí 3 hoặc 4, pyridin được thế ở vị trí 3 và 4, amidin vòng, antimon pentaflorua, bo triflorua và hỗn hợp của chúng, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm phosphin bậc ba, béo hoặc hỗn hợp béo-thơm, trialkylphosphin tris(N,N-dialkylamino)phosphin, dialkylimidazol, 4-N,N-dialkylaminopyridin,

pyridin được thế bằng nguyên tử N ở vị trí 3 và 4 và được liên kết thông qua đoạn cacbon, cụ thể là đoạn cacbon no hai cấu tử, và hỗn hợp của chúng, tốt hơn nữa là được chọn từ nhóm bao gồm tris(N,N-dialkylamino)phosphin, 1,2-dialkylimidazol, 4-N,N-dialkylaminopyridin và hỗn hợp của chúng và tốt hơn nữa là được chọn từ nhóm bao gồm tris(N,N-dimethylamino)phosphin, tris(N,N-diethylamino)phosphin, 4-N,N-dimethylaminopyridin, 4-N,N-diethylaminopyridin, 1,2-dimetylimidazol, 1,2-diethylimidazol và hỗn hợp của chúng.

5. Quy trình theo ít nhất một trong số các điểm từ 1 đến 4, khác biệt ở chỗ, chất khử hoạt tính được chọn từ nhóm bao gồm axit mạnh, clorua axit, anhydrit axit hoặc chất alkyl hóa, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm axit cloaxetic, axit tricloaxetic, axit trifloaxetic, axit metan sulphonic, axit perflobutan sulphonic, axit phosphoric, axit cloroformic, benzoyl clorua, clorua axit dimetyl carbamit, anhydrit axit axetic, anhydrit axit succinic, dimetyl sulphat, metyl iodua, metyl este của axit toluen sulphonic và hỗn hợp của chúng và, đặc biệt ưu tiên benzoyl clorua.

6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, khác biệt ở chỗ, việc tách sản phẩm phản ứng trong bước d) được thực hiện bằng một hoặc kết hợp nhiều phương pháp tách cơ học để tách rắn-lỏng, tốt hơn nếu phương pháp tách cơ học được chọn từ nhóm bao gồm sa lắng, lọc, ly tâm và lắng bằng xyclon.

7. Quy trình theo ít nhất một trong số các điểm từ 1 đến 6, khác biệt ở chỗ, sau bước e), thực hiện bước làm khô trong chân không hoặc dòng khí trơ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40°C đến 60°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 12 đến 24 giờ.

8. Quy trình theo ít nhất một trong số các điểm từ 1 đến 7, khác biệt ở chỗ, dung môi được chọn từ nhóm bao gồm axeton, N-metylpyrrolidon, benzen,

etylaxetat, axetonitril, nitrometan, kerosin, octan và hỗn hợp của chúng, đặc biệt ưu tiên etylaxetat.

9. Quy trình theo ít nhất một trong số các điểm từ 1 đến 8, khác biệt ở chỗ, hàm lượng nước của dung môi tốt hơn là tối đa 0,04% trọng lượng, tốt hơn nữa là tối đa 0,02% trọng lượng và tốt hơn nữa là 0,01% trọng lượng.

10. Hợp chất 4,4'-metylenbis(phenylisoxyanat) dime (MDI dime) thu được bằng quy trình theo ít nhất một trong số các điểm từ 1 đến 9, khác biệt ở chỗ MDI dime này chứa MDI monome với lượng ít hơn 1% trọng lượng, tốt hơn là ít hơn 0,5% trọng lượng, tốt hơn nữa là ít hơn 0,1% trọng lượng, tốt hơn nữa là ít hơn 0,08% trọng lượng và MDI dime này có mặt ở dạng bột, trong đó đường kính trung bình d_{50} của các hạt bột là nằm trong khoảng từ 1 đến 4 μm .

11. Hợp chất MDI dime theo điểm 10, khác biệt ở chỗ, MDI dime này không chứa sản phẩm oligome, như trime, tetrame, pentame hoặc các oligome cao hơn nữa.

12. Hợp chất MDI dime theo điểm 10 hoặc 11, khác biệt ở chỗ, MDI dime này hầu như không chứa dẫn xuất ure, cụ thể là ít hơn 10% trọng lượng, tốt hơn là ít hơn 7% trọng lượng, đặc biệt tốt hơn là ít hơn 4% trọng lượng và đặc biệt tốt hơn nữa là ít hơn 2% trọng lượng.

13. Hợp chất MDI dime theo ít nhất một trong số các điểm từ 10 đến 12, khác biệt ở chỗ, đường kính trung bình d_{50} của các hạt bột được điều chỉnh đến 2 μm .

FIG. 1

