



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

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

(11)



1-0035101

(51)⁷ C07C 263/10; C07C 265/08; C07D
211/06; C07C 263/18

(13) B

(21) 1-2019-03479

(22) 06/12/2017

(86) PCT/KR2017/014240 06/12/2017

(87) WO 2018/124526 05/07/2018

(30) 10-2016-0182925 29/12/2016 KR

(45) 27/03/2023 420

(43) 25/09/2019 378A

(73) HANWHA CHEMICAL CORPORATION (KR)

86, Cheonggyecheon-ro, Jung-gu, Seoul 04541, Republic of Korea

(72) PARK, Ju Young (KR); AHN, Cho Hee (KR); CHAE, Seung Won (KR); KIM, Jeon Sik (KR); CHO, Sang Hyun (KR).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ ISOXYANAT BÉO

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế isoxyanat béo có độ tinh khiết cao, cụ thể là, xylylen isoxyanat với hiệu suất cao một cách đơn giản mà không cần quá trình tách bổ sung, trong đó khi isoxyanat béo được điều chế bằng cách sử dụng phosgen, chất ức chế phản ứng phụ có khả năng ức chế các phản ứng phụ được đưa vào trong quá trình phosgen hóa.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế isoxyanat béo có độ tinh khiết cao, và cụ thể là, phương pháp điều chế isoxyanat béo có độ tinh khiết cao bao gồm polyisoxyanat béo.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Xylylen diisoxyanat (sau đây, gọi là XDI) được xếp vào nhóm isoxyanat béo, mặc dù nó chứa vòng thơm, và là hợp chất rất hữu ích làm nguyên liệu cho vật liệu trên cơ sở polyuretan, vật liệu trên cơ sở polyure, hoặc vật liệu trên cơ sở polyisoxyanurat trong công nghiệp hóa chất, nhựa và sơn.

Nói chung, isoxyanat béo được điều chế bằng quy trình phosgen hóa bằng cách cho amin nguyên liệu phản ứng với phosgen. Ví dụ, XDI được điều chế bằng cách cho xylylen diamine (sau đây, gọi là XDA) phản ứng với phosgen. Tuy nhiên, phản ứng phụ thường xảy ra trong quá trình phosgen hóa để điều chế XDI, do tính phản ứng cao của nhóm amino, tương tự đặc tính của isoxyanat béo. Tạp chất được tạo ra bởi phản ứng phụ này ảnh hưởng đến phản ứng tạo nhựa polyuretan dẫn đến vấn đề làm giảm chất lượng của nhựa.

Do đó, nhiều phương pháp điều chế XDI có độ tinh khiết cao bằng cách làm giảm hàm lượng tạp chất tạo ra đã được nghiên cứu và đề xuất.

Cụ thể, công bố đơn patent Hàn Quốc số 1994-0001948 bộc lộ phương pháp điều chế XDI có độ tinh khiết cao bằng cách sử dụng hợp chất trên cơ sở este như amyl axetat hoặc hexyl axetat làm dung môi phản ứng trong quá trình điều chế xylylen diisoxyanat bằng phản ứng của xylylen diamine hoặc hydroclorua của nó với phosgen. Tuy nhiên,

phương pháp này có vấn đề ở chỗ dung môi đắt và độ tinh khiết và hiệu suất vẫn còn thấp.

Patent Hàn Quốc số 0953019 bộc lộ phương pháp điều chế isoxyanat bằng cách phosgen hóa amin hydroclorua mà được điều chế bằng quy trình tạo muối bằng cách cho amin béo mạch thẳng hoặc mạch vòng phản ứng với hydro clorua, trong đó áp suất được áp dụng trong quy trình tạo muối để giải quyết vấn đề chuyển amin hydroclorua.

Ngoài ra, về phương pháp phi phosgen hóa không sử dụng phosgen, patent Hàn Quốc số 1318828 bộc lộ phương pháp điều chế xylylen diisoxyanat nhờ phương pháp phi phosgen hóa, trong đó hợp chất diamine được phản ứng với alkyl cloformat hoặc dialkyl cacbonat để điều chế biscarbamat, mà tiếp theo được phân hủy, nhờ đó phân hủy và loại bỏ rượu có điểm sôi tương đối thấp. Tuy nhiên, so với phương pháp phosgen hóa, phương pháp này có nhược điểm về chi phí, và ứng dụng của nó cho sản xuất công nghiệp quy mô lớn gặp khó khăn.

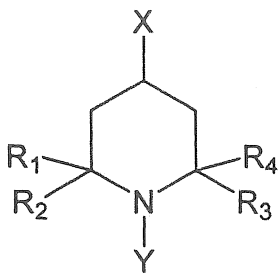
Patent Mỹ số 5,196,572 cũng bộc lộ phương pháp điều chế xylylen diisoxyanat nhờ phân hủy carbamat. Tuy nhiên, so với phương pháp phosgen hóa, phương pháp này cũng có nhược điểm về chi phí, ứng dụng của nó cho sản xuất công nghiệp quy mô lớn gặp khó khăn, và hiệu suất và tính chọn lọc của nó là rất thấp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp có khả năng điều chế isoxyanat béo có độ tinh khiết cao với hiệu suất cao một cách đơn giản mà không cần quá trình tách bổ sung, trong đó khi isoxyanat béo được điều chế bằng cách sử dụng phosgen, chất ức chế phản ứng phụ được đưa vào trong quá trình phosgen hóa.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế isoxyanat béo, phương pháp bao gồm bước cho amin béo hoặc muối của nó phản ứng với phosgen với sự có mặt của hợp chất có công thức hóa học 1 sau:

[Công thức hóa học 1]



trong công thức hóa học 1, R₁ đến R₄ độc lập là nhóm C₁₋₁₂ hydrocarbyl,

X là hydro, nhóm hydroxyl, hoặc nhóm axetamido, và

Y là nhóm oxyl (O·) hoặc nhóm C₁₋₂₀ hydrocarbyloxy.

Hiệu quả có lợi của sáng chế

Theo phương pháp điều chế của sáng chế, isoxyanat béo có độ tinh khiết cao có thể được điều chế với hiệu suất cao nhờ quy trình điều chế đơn giản.

Mô tả chi tiết sáng chế

Thuật ngữ được sử dụng trong bản mô tả này chỉ nhằm mục đích mô tả các phương án được lấy làm ví dụ và không được coi là làm giới hạn sáng chế. Các dạng số ít được dự tính là cũng bao gồm các dạng số nhiều, trừ khi có quy định khác. Lưu ý rằng thuật ngữ “bao gồm”, “cấu thành”, hoặc “có”, khi được sử dụng trong bản mô tả này, chỉ rõ sự có mặt của các dấu hiệu, số nguyên, bước, thành phần được nêu, hoặc tổ hợp của chúng, nhưng không loại trừ sự có mặt hoặc bổ sung của một hoặc nhiều dấu hiệu, số nguyên, bước, thành phần khác, hoặc tổ hợp của chúng.

Mặc dù sáng chế có thể dễ dàng được cải biến và thay thế, các phương án cụ thể sẽ được minh họa và mô tả cụ thể như sau. Tuy nhiên, lưu ý rằng việc mô tả này không dự tính làm giới hạn sáng chế ở các dạng cụ thể được bộc lộ, mà trái lại, dự tính là bao quát tất cả các cải biến, các phương án tương đương, và các phương án thay thế nằm trong dự kiến và phạm vi của sáng chế.

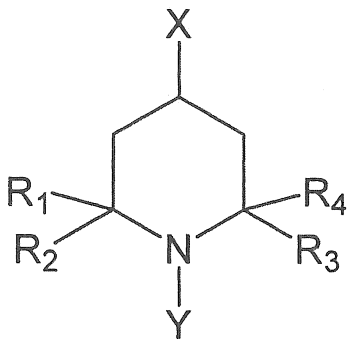
Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết.

Việc điều chế isoxyanat béo bằng cách phosgen hóa thường được thực hiện bằng phản ứng của amin béo và phosgen, và ở thời điểm này, monoisoxyanat, v.v., có thể được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ. Ví dụ, trong trường hợp điều chế xylylen diisoxyanat (XDI) dưới dạng isoxyanat béo, phosgen phản ứng với nhóm amino của amin béo để loại bỏ hydro clorua và để tạo ra carbamoyl clorua trong quá trình phosgen hóa xylylen diamin và phosgen. Nhóm carbamoyl của carbamoyl clorua tạo ra phản ứng để tạo ra nhóm isoxyanat trong khi loại bỏ tiếp hydro clorua, nhờ đó tạo ra xylylen diisoxyanat. Sau khi kết thúc phản ứng, hydro clorua tạo ra và phosgen còn lại thường được loại bỏ cùng với khí trơ bằng cách chưng cất, và kết quả là, chúng được tách ra khỏi xylylen diisoxyanat thu được. Trong trường hợp này, do nhóm amino trong amin béo, tức là, xylylen diamin, có tính phản ứng cao, nó gây ra các phản ứng phụ trong quá trình tổng hợp. Cụ thể, các phản ứng phụ tạo ra các tạp chất bao gồm các hợp chất trên cơ sở monoisoxyanat như EBI (etylbenzyl isoxyanat), hoặc CMBI (clometylbenzyl isoxyanat), các hợp chất này ảnh hưởng đến khả năng phản ứng của xylylen diisoxyanat, và kết quả là, sự tạo uretan bị ức chế và chất lượng của polyuretan tạo ra bị giảm. Ngoài ra, không có khác biệt đáng kể về điểm sôi và các đặc tính vật lý khác giữa monoisoxyanat tạo ra và isoxyanat béo bao gồm xylylen diisoxyanat, và do đó, việc tách nó gặp khó khăn và cần chi phí cao.

Theo sáng chế, do đó, khi isoxyanat béo được điều chế, hợp chất trên cơ sở 2,2,6,6-tetrametylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) được đưa vào làm chất ức chế phản ứng phụ để ức chế các phản ứng phụ ở giai đoạn phosgen hóa, nhờ đó điều chế isoxyanat béo có độ tinh khiết cao một cách đơn giản mà không cần quá trình tách bổ sung trong khi làm giảm hàm lượng tạp chất như monoisoxyanat, v.v..

Nói cách khác, phương pháp điều chế isoxyanat béo theo một phương án của sáng chế bao gồm bước cho amin béo hoặc muối của nó phản ứng với phosgen với sự có mặt của hợp chất có công thức hóa học 1 sau:

[Công thức hóa học 1]



trong công thức hóa học 1, R₁ đến R₄ độc lập là nhóm C₁₋₁₂ hydrocarbyl,

X là hydro, nhóm hydroxyl, hoặc nhóm axetamido, và

Y là nhóm oxyl (O·) hoặc nhóm C₁₋₂₀ hydrocarbyloxy.

Hợp chất có công thức hóa học 1 đóng vai trò loại bỏ hydro của amin hoặc chất trung gian carbamoyl clorua trong quá trình phosgen hóa, nhờ đó thúc đẩy phản ứng thuận và ức chế phản ứng phụ, và kết quả là, sự tạo monoisoxyanat dưới dạng sản phẩm phụ bị ức chế.

Cụ thể, mỗi R₁ đến R₄ trong công thức hóa học 1 có thể là độc lập được chọn từ nhóm gồm nhóm C₁₋₁₂ alkyl, nhóm C₃₋₁₂ xycloalkyl, nhóm C₆₋₁₂ aryl, nhóm C₇₋₁₂ arylalkyl, nhóm C₇₋₁₂ alkylaryl, và nhóm C₂₋₁₂ alkenyl, tốt hơn là nhóm C₁₋₄ alkyl, và tốt hơn nữa là nhóm methyl.

Ngoài ra, Y trong công thức hóa học 1 có thể là gốc oxyl, nhóm C₁₋₁₂ alkoxy, hoặc nhóm C₆₋₁₂ aryloxy, và tốt hơn là nhóm oxyl.

Ví dụ cụ thể về hợp chất có công thức hóa học 1 có thể bao gồm 2,2,6,6-tetrametylpiperidin-1-oxyl (TEMPO), 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidin 1-oxyl (sau

đây, gọi là 4-hydroxy TEMPO), 4-metoxi-2,2,6,6-tetrametyl-piperidin 1-oxyl (4-metoxi-TEMPO), 2,2,6,6-tetrametyl-4-benzyl oxypiperidin-1-oxyl (4-benzyloxy-TEMPO), hoặc 4-axetamido-2,2,6,6-tetrametyl-piperidin 1-oxyl (sau đây, gọi là 4-axetamido TEMPO), v.v., và hợp chất bất kỳ trong số chúng hoặc hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều hợp chất trong số chúng có thể được sử dụng.

Về việc ức chế các phản ứng phụ và nhờ đó cải thiện hiệu suất điều chế isoxyanat béo có độ tinh khiết cao, hợp chất có công thức hóa học 1 có thể là hợp chất cụ thể có công thức hóa học 1, trong đó R_1 đến R_4 độc lập là nhóm C_{1-4} alkyl, X là hydro, nhóm hydroxyl, hoặc nhóm axetamido, và Y là gốc oxyl, và cụ thể hơn, hợp chất có công thức hóa học 1 có thể là TEMPO, 4-hydroxy TEMPO, hoặc 4-axetamido TEMPO, và hợp chất bất kỳ trong số chúng hoặc hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều hợp chất trong số chúng có thể được sử dụng.

Hợp chất có công thức hóa học 1 có thể được bổ sung theo tỷ lệ 0,05 mol đến 2 mol đối với 100 mol amin béo hoặc muối của nó. Khi lượng sử dụng nhỏ hơn 0,05 mol, hiệu quả ức chế phản ứng phụ có thể là không đáng kể, và do đó khó điều chế isoxyanat béo có độ tinh khiết cao. Khi lượng sử dụng lớn hơn 2 mol, phát sinh các vấn đề là tạo phản ứng phụ và làm giảm hiệu suất theo lượng dư được sử dụng của hợp chất có công thức hóa học 1. Hợp chất có công thức hóa học 1 có thể được bổ sung theo tỷ lệ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 mol đến 1 mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,15 mol đến 0,8 mol đối với 100 mol amin béo hoặc muối của nó.

Trong phương pháp điều chế isoxyanat béo theo một phương án của sáng chế, phosgen hóa có thể được thực hiện trong dung môi hữu cơ có điểm sôi 120°C hoặc cao hơn, và cụ thể hơn là 120°C đến 170°C . Khi phosgen hóa được thực hiện trong dung môi có điểm sôi cao, isoxyanat béo có độ tinh khiết cao có thể được điều chế với hiệu suất

cao.

Ngoài ra, dung môi hữu cơ có thể bao gồm ít nhất một trong số dung môi hữu cơ trên cơ sở hydrocacbon thơm và dung môi hữu cơ trên cơ sở este.

Cụ thể, dung môi hữu cơ trên cơ sở hydrocacbon thơm có thể là dung môi hữu cơ trên cơ sở hydrocacbon thơm được halogen hóa như monoclobenzen, 1,2-diclobenzen, 1,2,4-triclobenzen, v.v..

Dung môi hữu cơ trên cơ sở este cụ thể có thể là este béo như amyl format, n-butyl axetat, isobutyl axetat, n-amyl axetat, isoamyl axetat, metylisoamyl axetat, metoxybutyl axetat, sec-hexyl axetat, 2-etylbutyl axetat, 2-etylhexyl axetat, xyclohexyl axetat, metylxyclohexyl axetat, benzyl axetat, etyl propionat, n-butyl propionat, isoamyl propionat, etyl axetat, butyl stearat, butyl lactat hoặc amyl lactat, v.v.; và este của axit carboxylic thơm như metyl salixylat, dimetyl phtalat, metyl benzoat, v.v..

Cụ thể hơn, dung môi hữu cơ có thể bao gồm ít nhất một trong số các dung môi hữu cơ trên cơ sở hydrocacbon thơm và dung môi hữu cơ trên cơ sở este có điểm sôi 120°C hoặc cao hơn, hoặc 120°C đến 170°C trong số các dung môi hữu cơ trên cơ sở hydrocacbon thơm và dung môi hữu cơ trên cơ sở este đã mô tả ở trên.

Khi phosgen hóa được thực hiện trong dung môi hữu cơ, amin béo hoặc muối của nó có thể được sử dụng ở nồng độ 20% thể tích hoặc nhỏ hơn. Khi nồng độ của amin béo hoặc muối của nó lớn hơn 20% thể tích, có vấn đề về sự kết tủa lượng lớn amin hydroclorua. Cụ thể hơn, amin béo hoặc muối của nó có thể được sử dụng ở nồng độ 1% thể tích đến 20% thể tích, và tốt hơn là ở nồng độ 5% thể tích đến 15% thể tích.

Ngoài ra, amin béo mà có thể áp dụng cho phương pháp điều chế isoxyanat béo theo một phương án của sáng chế là không được giới hạn cụ thể, miễn là nó là amin có nhóm béo. Cụ thể, amin béo có thể là amin béo mạch thẳng hoặc mạch vòng, và cụ thể

hơn, amin béo mạch thẳng hoặc mạch vòng hai nhóm chức hoặc đa chức chứa hai hoặc nhiều nhóm amino trong phân tử. Các ví dụ cụ thể của nó có thể bao gồm hexametylendiamin, 2,2-dimethylpentandiamin, 2,2,4-trimethylhexandiamin, butendiamin, 1,3-butadien-1,4-diamin, 2,4,4-trimethylhexametylendiamin, 1,6,11-undecatriamin, 1,3,6-hexametylentriamin, 1,8-diisoxyanato-4-isoxyanatometyloctan, bis(aminoetyl)cacbonat, bis(aminoetyl)ete, xylylendiamin, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetramethylxylylendiamin, bis(aminoetyl)phtalat, bis(aminometyl)xyclohexan, dixyclohexylmetandiamin, xyclohexandiamin, metylxyclohexandiamin, dixyclohexyldimetylmetandiamin, 2,2-dimetyldixyclohexylmetandiamin, 2,5-bis(aminometyl)bixyclo-[2,2,1]-heptan, 2,6-bis(aminometyl)bixyclo-[2,2,1]-heptan, 3,8-bis(aminometyl)trixyclodecan, 3,9-bis(aminometyl)trixyclodecan, 4,8-bis(aminometyl)trixyclodecan, 4,9-bis(aminometyl)trixyclodecan, bis(aminometyl)norbornen, v.v., và amin bất kỳ trong số này hoặc hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều amin trong số này có thể được sử dụng. Trong khi đó, theo sáng chế, xylylen diamin có thể được xếp vào diamin béo.

Ngoài ra, amin béo có thể là amin béo chứa lưu huỳnh như bis(aminometyl)sulfua, bis(aminoetyl)sulfua, bis(aminopropyl)sulfua, bis(aminoethyl)sulfua, bis(aminometyl)sulfon, bis(aminometyl)disulfua, bis(aminoetyl)disulfua, bis(aminopropyl)disulfua, bis(aminometylthio)metan, bis(aminoetylthio)metan, bis(aminoetylthio)etan, bis(aminometylthio)etan, 1,5-diamino-2-aminometyl-3-thiapentan, v.v..

Các muối của các amin béo đã mô tả ở trên cũng có thể được sử dụng để điều chế isoxyanat béo theo một phương án của sáng chế. Cụ thể, hydroclorua hoặc cacbonat của các amin béo đã mô tả ở trên có thể được lấy làm ví dụ.

Trong số các amin béo đã mô tả ở trên, xylylen diamin hoặc muối của nó có thể

được áp dụng cho phương pháp điều chế isoxyanat béo theo một phương án của sáng chế, nhờ đó thu được tác dụng vượt trội hơn. Cụ thể, xylylen diamin (XDA) như m-xylylen diamin, p-xylylen diamin, hoặc o-xylylen diamin, muối XDA-HCl, hoặc XDA cacbonat, v.v., có thể được lấy làm ví dụ, và một hoặc nhiều chất bất kỳ trong số chúng có thể được sử dụng.

Amin béo hoặc muối của nó có thể được điều chế theo phương pháp chung. Cụ thể, XDA-hydroclorua có thể được điều chế bằng cách cho XDA phản ứng với axit clohydric khan, và XDA-cacbonat có thể được điều chế bằng cách cho XDA phản ứng với axit cacbonic.

Trong phương pháp điều chế isoxyanat béo theo một phương án của sáng chế, phosgen hóa có thể được thực hiện bằng phương pháp phosgen hóa trực tiếp bằng cách cho amin béo trực tiếp phản ứng với phosgen (phương pháp 1); phương pháp cho amin béo phản ứng với axit clohydric để tạo ra amin béo-hydroclorua, và tiếp theo cho muối tạo ra phản ứng với phosgen (phương pháp 2); hoặc phương pháp cho amin béo phản ứng với axit cacbonic để tạo ra amin béo-cacbonat, và tiếp theo cho muối tạo ra phản ứng với phosgen (phương pháp 3).

Trước hết, phương pháp phosgen hóa trực tiếp của phương pháp 1 có thể được thực hiện bằng cách cho amin béo phản ứng với phosgen trong dung môi hữu cơ đã mô tả ở trên với sự có mặt của hợp chất có công thức hóa học 1. Trong trường hợp này, phosgen có thể đều được đưa vào ở giai đoạn đầu của phản ứng, hoặc phần của nó có thể được đưa vào ở giai đoạn đầu của phản ứng, và tiếp theo phần còn lại có thể được đưa vào từng phần trong quá trình phản ứng.

Cụ thể hơn, phương pháp 1 có thể được thực hiện bằng bước thứ nhất là hòa tan hợp chất có công thức hóa học 1 và phần phosgen trong dung môi hữu cơ, và tiếp theo

đưa amin béo vào; và bước thứ hai đưa và cho phản ứng với phần còn lại của phosgen sau khi kết thúc việc đưa amin béo. Trong trường hợp này, bước thứ nhất tốt hơn là được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ -15°C đến -10°C để ngăn ngừa sự rò phosgen độc tính cao và ngăn ngừa sự sinh nhiệt nhanh do việc đưa amin béo vào. Việc phosgen hóa của bước thứ hai có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120°C đến 150°C để phản ứng xảy ra ở tốc độ phản ứng thích đáng mà không cần quan tâm đến sự phân hủy amin béo. Khi phản ứng được thực hiện trong các điều kiện nhiệt độ đã mô tả ở trên, isoxyanat béo có độ tinh khiết cao có thể được điều chế với hiệu suất cao. Trong khi đó, 50% trọng lượng đến 80% trọng lượng hoặc 55% trọng lượng đến 75 % trọng lượng của tổng lượng phosgen có thể được đưa vào ở giai đoạn đầu của phản ứng, và phần còn lại có thể được đưa vào sau khi nhiệt độ phản ứng tăng. Trong phương pháp 1, hợp chất có công thức hóa học 1 có thể được sử dụng với lượng như đã mô tả ở trên. Tuy nhiên, về các tác dụng vượt trội như gia tăng độ tinh khiết và giảm tạp chất bằng cách tối ưu hóa lượng hợp chất có công thức hóa học 1 được sử dụng trong quy trình đã mô tả ở trên, hợp chất có công thức hóa học 1 có thể là cụ thể hơn được sử dụng với tỷ số mol 0,05 đến 0,5 hoặc 0,15 đến 0,45 đối với 100 mol amin béo hoặc muối của nó. Khi phản ứng được thực hiện trong các điều kiện ở trên, độ tinh khiết có thể gia tăng và hàm lượng tạp chất trên cơ sở monoisoxyanat có thể giảm đáng kể.

Phương pháp 2 có thể được thực hiện bằng cách cho amin béo phản ứng với axit clohydric trong dung môi hữu cơ chứa hợp chất có công thức hóa học 1 để tạo ra amin béo-hydroclorua, và tiếp theo đưa phosgen vào.

Việc tạo ra amin béo-hydroclorua có thể được thực hiện ở nhiệt độ 30°C hoặc thấp hơn, và phản ứng sau khi đưa phosgen vào có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120°C đến 150°C . Khi các phản ứng được thực hiện trong các điều kiện

nhiệt độ ở trên, độ tan của amin béo-hydroclorua có thể gia tăng, và phân hủy isoxyanat béo có thể được ngăn ngừa, nhờ đó điều chế isoxyanat béo có độ tinh khiết cao với hiệu suất cao. Trong phương pháp 2, hợp chất có công thức hóa học 1 có thể được sử dụng với lượng như đã mô tả ở trên. Tuy nhiên, về các tác dụng vượt trội như gia tăng độ tinh khiết và giảm tạp chất bằng cách tối ưu hóa lượng hợp chất có công thức hóa học 1 và lượng amin béo được sử dụng trong quy trình đã mô tả ở trên, hợp chất có công thức hóa học 1 có thể là cụ thể hơn được sử dụng với tỷ số mol 0,15 đến 0,8 đối với 100 mol amin béo hoặc muối của nó. Trong trường hợp này, nồng độ của amin béo trong dung môi hữu cơ có thể là 8% thể tích đến 10% thể tích. Khi phản ứng được thực hiện trong các điều kiện ở trên, độ tinh khiết có thể gia tăng và hàm lượng tạp chất trên cơ sở monoisoxyanat có thể giảm đáng kể.

Phương pháp 3 có thể được thực hiện bằng cách cho amin béo phản ứng với axit cacbonic trong dung môi hữu cơ chứa hợp chất có công thức hóa học 1 để tạo ra amin béo-cacbonat, và tiếp theo đưa phosgen vào. Việc tạo ra amin béo-cacbonat có thể được thực hiện ở nhiệt độ 30°C hoặc thấp hơn, và phản ứng sau khi đưa phosgen vào có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120°C đến 150°C. Khi các phản ứng được thực hiện trong các điều kiện nhiệt độ ở trên, độ tan của amin béo-cacbonat có thể gia tăng, và phân hủy isoxyanat béo có thể được ngăn ngừa, nhờ đó điều chế isoxyanat béo có độ tinh khiết cao với hiệu suất cao. Trong phương pháp 3, hợp chất có công thức hóa học 1 có thể được sử dụng với lượng như đã mô tả ở trên. Tuy nhiên, về các tác dụng vượt trội như gia tăng độ tinh khiết và giảm tạp chất bằng cách tối ưu hóa lượng hợp chất có công thức hóa học 1 và lượng amin béo được sử dụng trong quy trình đã mô tả ở trên, hợp chất có công thức hóa học 1 có thể là cụ thể hơn được sử dụng với tỷ số mol 0,15 đến 0,8 đối với 100 mol amin béo hoặc muối của nó. Trong trường hợp này, nồng độ của

amin béo trong dung môi hữu cơ có thể là 8% thể tích đến 10% thể tích. Khi phản ứng được thực hiện trong các điều kiện ở trên, độ tinh khiết có thể gia tăng và hàm lượng tạp chất trên cơ sở monoisoxyanat có thể giảm đáng kể.

Sau khi kết thúc phản ứng theo các phương pháp tương ứng, quy trình loại bỏ phosgen không phản ứng và khí hydro clorua bằng cách sục khí nitơ và quy trình loại bỏ dung môi bằng cách chưng cất có thể tiếp tục được thực hiện, và các quy trình này có thể được thực hiện theo các phương pháp chung.

Như đã mô tả ở trên, phương pháp điều chế isoxyanat béo bằng cách sử dụng hợp chất có công thức hóa học 1 làm chất ức chế phản ứng phụ có thể được thực hiện để thu isoxyanat béo có độ tinh khiết cao với hiệu suất cao trong khi làm giảm hàm lượng tạp chất. Cụ thể, isoxyanat béo được điều chế theo sáng chế có thể có độ tinh khiết 97% hoặc cao hơn, và tốt hơn là có độ tinh khiết 99% hoặc cao hơn, khi đo bằng sắc ký khí (GC). Hàm lượng EBI (etylbenzyl isoxyanat) và CMBI (clometylbenzyl isoxyanat) đo được bằng sắc ký khí (GC) lần lượt là 0,15% hoặc nhỏ hơn và 2,1% hoặc nhỏ hơn. Tốt hơn là, hàm lượng EBI nằm trong khoảng từ 0,01% đến 0,05%, và hàm lượng CMBI nằm trong khoảng từ 0,1% đến 0,6%, và tổng hàm lượng monoisoxyanat bao gồm EBI và CMBI là 2,15% hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1% đến 0,7%.

Khi isoxyanat béo được điều chế bằng phương pháp điều chế theo sáng chế, không cần quy trình tinh chế riêng, và do đó, có thể ngăn ngừa sự hao hụt sản phẩm.

Phương pháp điều chế isoxyanat béo theo một phương án của sáng chế là thích hợp để điều chế các isoxyanat chung bao gồm isoxyanat béo hoặc polyisoxyanat béo. Cụ thể, phương pháp này có thể thích hợp để điều chế n-pentyl isoxyanat, 6-metyl-2-heptan isoxyanat, xyclopentyl isoxyanat, hexametylen diisoxyanat (HDI), isophoron diisoxyanat (IPDI), diisoxyanatometylxyclohexan (H6TDI), xylylen diisoxyanat (XDI),

diisoxyanatocyclohexan (t-CHDI), di(isoxyanatocyclohexyl)metan (H12MDI), v.v., và cụ thể là, để điều chế xylylen diisoxyanat (XDI).

Sau đây, các tác động và hiệu quả của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn có tham chiếu đến các phương án cụ thể. Tuy nhiên, các phương án này chỉ nhằm mục đích minh họa, và phạm vi của sáng chế không được coi là bị giới hạn ở đó.

[Phân tích]

Các sản phẩm phosgen hóa được phân tích bằng GC. GC được sử dụng trong phân tích này là HP-6890, và FID được sử dụng cho việc phát hiện. Cột được sử dụng là DB-17 (30 m * 0,25 mm * 0,5 μ m), khí mang là nitơ (1,0 mL/phút), nhiệt độ lò là 80 °C - > 5 °C/phút -> 160 °C (8 phút) -> 20 °C/phút -> 280 °C (18 phút).

Ví dụ thực hiện sáng chế

[Ví dụ 1]

410 g monoclobenzen được cho vào bình 1 L, và được làm lạnh đến nằm trong khoảng từ -10°C đến -15°C. 0,4 g 4-hydroxy TEMPO được bổ sung vào và được hòa tan có khuấy. Nhiệt độ của bình được duy trì ở -10°C đến -15°C, và 100 g phosgen lỏng ở nhiệt độ thấp (-10°C đến -15°C) được đưa vào bình phản ứng, tiếp theo là khuấy. Bình ngưng băng-axeton được sử dụng từ thời điểm tiêm phosgen đến khi kết thúc phản ứng để ngăn ngừa sự rò phosgen ra ngoài. 70 g xylylendiamin (XDA) được hòa tan trong 80 g monoclobenzen, và tiếp theo được đưa vào bình bằng cách sử dụng phễu nhỏ giọt. Nhiệt độ được duy trì ở -10°C đến -15°C để làm lạnh, do phản ứng tỏa nhiệt xảy ra khi XDA được đưa vào. Khi việc đưa dung dịch XDA vào kết thúc, khuấy được thực hiện trong 1 giờ ở cùng nhiệt độ. Tiếp theo, nhiệt độ bên trong bình được gia nhiệt đến 130°C. Khi

nhiệt độ bên trong bình đạt đến 130°C, 30 g phosgen lỏng được đưa thêm vào bằng cách sử dụng phễu nhỏ giọt. Bình được duy trì ở 125°C đến 135°C, và khuấy tiếp tục được thực hiện trong 2 giờ cho đến khi dung dịch phản ứng trở nên trong suốt. Khi dung dịch phản ứng trở nên trong suốt, gia nhiệt được dừng, và dung dịch được làm nguội đến 80°C, tiếp theo là sục khí nitơ. Dung dịch tạo thành được thu hồi, và monoclobenzen được loại bỏ bằng cất chân không, tiếp theo là phân tích GC. Kết quả là, XDI có độ tinh khiết 99,17% được thu.

[Ví dụ 2]

345 g 1,2-diclobenzen được cho vào bình 1 L, và được làm lạnh đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ -10°C đến -15°C. 0,24 g 4-hydroxy TEMPO được bổ sung vào và được hòa tan có khuấy. Nhiệt độ của bình được duy trì ở -10°C đến -15°C, và 61 g phosgen lỏng ở nhiệt độ thấp (-10°C đến -15°C) được đưa vào bình phản ứng, tiếp theo là khuấy. Bình ngưng băng-axeton được sử dụng từ thời điểm tiêm phosgen đến khi kết thúc phản ứng để ngăn ngừa sự rò phosgen ra ngoài. 33 g XDA được hòa tan trong 67 g 1,2-diclobenzen, và tiếp theo được đưa vào bình bằng cách sử dụng phễu nhỏ giọt. Nhiệt độ được duy trì ở -10°C đến -15°C cho việc làm lạnh, do phản ứng tỏa nhiệt xảy ra khi XDA được đưa vào. Khi việc đưa dung dịch XDA vào kết thúc, khuấy được thực hiện trong 1 giờ ở cùng nhiệt độ. Tiếp theo, nhiệt độ bên trong bình được gia nhiệt đến 130°C. Khi nhiệt độ bên trong bình đạt đến 130°C, 46 g phosgen lỏng được hòa tan trong 59 g 1,2-diclobenzen được đưa thêm vào bằng cách sử dụng phễu nhỏ giọt. Bình được duy trì ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 125°C đến 135°C, và khuấy tiếp tục được thực hiện trong 2 giờ cho đến khi dung dịch phản ứng trở nên trong suốt. Khi dung dịch phản ứng trở nên trong suốt, gia nhiệt được dừng, và dung dịch được làm nguội đến 80°C, tiếp theo là sục

khí nitơ. Dung dịch tạo thành được thu hồi, và 1,2-diclobenzen được loại bỏ bằng cất chân không, tiếp theo là phân tích GC. Kết quả là, XDI có độ tinh khiết 97,7% được thu.

[Ví dụ so sánh 1]

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, ngoại trừ 4-hydroxy TEMPO làm chất phụ gia không được đưa vào.

Cụ thể, 293 g monoclobenzen được cho vào bình 1 L, và 31 g phosgen được bổ sung vào và được hòa tan. Tiếp theo, 19,6 g XDA được pha loãng bằng 57 g monoclobenzen, và dung dịch được đưa vào bình. Nhiệt độ được tăng đến 130 °C, và 15,5 g phosgen được đưa thêm vào. Quy trình tiếp theo được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, và kết quả là, XDI có độ tinh khiết 95,64% được thu.

[Ví dụ so sánh 2]

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, ngoại trừ 1,2-diclobenzen được sử dụng làm dung môi, và 4-hydroxy TEMPO làm chất phụ gia không được đưa vào.

Cụ thể, 345 g 1,2-diclobenzen được cho vào bình 1 L, và 37 g phosgen được bổ sung vào và được hòa tan. Tiếp theo, 20 g XDA được pha loãng bằng 67 g 2-diclobenzen, và dung dịch được đưa vào bình. Nhiệt độ được tăng đến 130 °C, và 15 g phosgen được hòa tan trong 59 g 1,2-diclobenzen được đưa thêm vào. Quy trình tiếp theo được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 1, và kết quả là, XDI có độ tinh khiết 96,00% được thu.

Bảng 1

		Ví dụ 1	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ 2	Ví dụ so sánh 2
Lượng sử dụng của 4-hydroxy TEMPO (trên cơ sở 100 mol XDA)		0,45	-	0,58	-
Độ tinh khiết của XDI (%) ^{*1}		99,17	95,64	97,7	96,00
Hàm lượng monoisoxyanat (%) ^{*1}	EBI ^{*2}	0,026	-	0,03	2,11
	CMBI ^{*3}	0,54	2,60	2,04	-
	khác ^{*4}	0,066	-	0,07	-

*1: % diện tích trong phân tích GC

*2: EBI (Etylbenzyl isoxyanat), RT: 24,7~24,8 phút

*3: CMBI (Clometylbenzyl isoxyanat), RT: 25,7 phút

*4: Không xác định, RT: 26,0~26,1 phút

[Ví dụ 3]

471 g 1,2-diclobenzen, 32,5 g XDA, và 0,24 g 4-hydroxy TEMPO được cho vào bình, và axit clohydric khan được đưa vào ở tốc độ 20 g/giờ ở nhiệt độ trong phòng ($23\pm5^{\circ}\text{C}$), tiếp theo là khuấy. Trong khi đưa axit clohydric khan vào, nhiệt độ được tăng đến 50°C . Sau khi tiêm trong 4 giờ, muối tạo ra được làm nguội ở nhiệt độ trong phòng, và 43 g phosgen được đưa vào bình phản ứng, và nhiệt độ bình phản ứng được tăng đến 130°C . Bình ngưng băng-axeton được sử dụng từ thời điểm tiêm phosgen đến khi kết thúc phản ứng để ngăn ngừa sự rò phosgen ra ngoài. Sau khi nhiệt độ bình phản ứng đạt đến 130°C , nhiệt độ bình phản ứng được duy trì ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 125°C

đến 135°C trong 2 giờ để dung dịch phản ứng trở nên trong suốt. Sau khi dung dịch trở nên trong suốt, nhiệt độ bên trong bình phản ứng được giảm xuống 80°C, và được làm nguội trong điều kiện sục khí nitơ. Dung dịch phản ứng đã loại bỏ phosgen được cất chân không để loại bỏ dung môi, tiếp theo là phân tích GC. Kết quả là, XDI có độ tinh khiết 99,55% được thu.

[Ví dụ so sánh 3]

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong Ví dụ 3, ngoại trừ 4-hydroxy TEMPO làm chất phụ gia không được đưa vào. Kết quả là, XDI có độ tinh khiết 98,38% được thu.

Bảng 2

		Ví dụ 3	Ví dụ so sánh 3
Lượng sử dụng của 4-hydroxy TEMPO (trên cơ sở 100 mol XDA)		0,58	-
Độ tinh khiết của XDI (%) ^{*1}		99,55	98,38
Hàm lượng monoisoxyanat (%) ^{*1}	EBI ^{*2}	0,034	0,46
	CMBI ^{*3}	0,23	0,67
	khác ^{*4}	0,01	0,02

Trong Bảng 2, *1 đến *4 là giống như được xác định ở trên.

[Ví dụ 4 đến 8]

Mỗi XDI được điều chế bằng cách thực hiện phản ứng theo cách tương tự như trong Ví dụ 3, ngoại trừ XDA và 4-hydroxy TEMPO được sử dụng theo các lượng được

mô tả trong Bảng 3 sau.

Bảng 3

		Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6	Ví dụ 7	Ví dụ 8
Nồng độ của XDA (% thể tích trong 1,2-diclobenzen)		8	11	11	8	8
Lượng sử dụng của 4-hydroxy TEMPO (trên cơ sở 100 mol XDA)		0,74	0,74	0,18	0,37	0,18
Độ tinh khiết của XDI (%) ^{*1}		99,66	99,11	99,56	99,33	99,75
Hàm lượng monoisoxyanat (%) ^{*1}	EBI ^{*2}	0,04	0,15	0,018	0,03	0,04
	CMBI ^{*3}	0,19	0,28	0,31	0,49	0,11
	khác ^{*4}	0,01	0,18	0,012	0,02	0,004

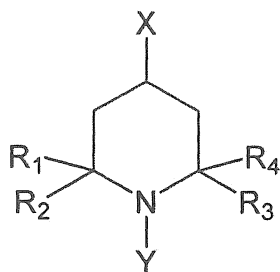
Trong Bảng 3, *1 đến *4 là giống như được xác định ở trên.

Kết quả của các thí nghiệm được mô tả ở trên xác nhận rằng khi hợp chất trên cơ sở TEMPO được đưa vào trong quá trình phosgen hóa để điều chế isoxyanat béo bằng cách sử dụng phosgen, isoxyanat béo có độ tinh khiết cao có thể được điều chế trong khi làm giảm hàm lượng tạp chất như monoisoxyanat, v.v..

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp điều chế isoxyanat béo, bao gồm: cho amin béo hoặc muối của nó phản ứng với phosgen với sự có mặt của hợp chất có công thức hóa học 1 sau:

[Công thức hóa học 1]



trong công thức hóa học 1, R₁ đến R₄ độc lập là nhóm C₁₋₁₂ hydrocarbyl,

X là hydro, nhóm hydroxyl, hoặc nhóm axetamido, và

Y là nhóm oxyl (O·) hoặc nhóm C₁₋₂₀ hydrocarbyloxy.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó R₁ đến R₄ trong công thức hóa học 1 độc lập là nhóm C₁₋₄ alkyl, X là hydro, nhóm hydroxyl, hoặc nhóm axetamido, và Y là nhóm oxyl.
3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hợp chất có công thức hóa học 1 được chọn từ nhóm gồm 2,2,6,6-tetrametylpiperidin 1-oxyl, 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidin 1-oxyl, và 4-axetamido-2,2,6,6-tetrametylpiperidin 1-oxyl.
4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hợp chất có công thức hóa học 1 được sử dụng với tỷ số mol nằm trong khoảng từ 0,05 đến 2 đối với 100 mol amin béo hoặc muối của nó.
5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó việc cho phản ứng với phosgen được thực hiện trong dung môi hữu cơ có điểm sôi 120°C hoặc cao hơn.
6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó việc cho phản ứng với phosgen được thực hiện trong dung môi hữu cơ được chọn từ nhóm gồm dung môi hữu cơ trên cơ sở hydrocacbon thơm, dung môi hữu cơ trên cơ sở este, và hỗn hợp của chúng.
7. Phương pháp theo điểm 1, bao gồm bước thứ nhất đưa amin béo hoặc muối của nó vào

hỗn hợp mà được điều chế bằng cách hòa tan hợp chất có công thức hóa học 1 và 50% trọng lượng đến 80% trọng lượng của tổng lượng phosgen trong dung môi hữu cơ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ -15°C đến -10°C ; và bước thứ hai đưa và phản ứng với phần còn lại của phosgen ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120°C đến 150°C sau khi kết thúc việc đưa amin béo hoặc muối của nó.

8. Phương pháp theo điểm 7, trong đó hợp chất có công thức hóa học 1 được sử dụng với tỷ số mol nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,5 đối với 100 mol amin béo hoặc muối của nó.

9. Phương pháp theo điểm 1, còn bao gồm bước điều chế muối của amin béo bằng cách cho amin béo phản ứng với axit clohydric hoặc axit cacbonic ở nhiệt độ 30°C hoặc thấp hơn, trước khi phản ứng với phosgen, trong đó việc cho phản ứng với phosgen được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120°C đến 150°C .

10. Phương pháp theo điểm 9, còn bao gồm bước điều chế amin béo-hydroclorua bằng cách cho amin béo phản ứng với axit clohydric trong dung môi hữu cơ chứa hợp chất có công thức hóa học 1 ở nhiệt độ 30°C hoặc thấp hơn, trước khi phản ứng với phosgen, trong đó hợp chất có công thức hóa học 1 được sử dụng với tỷ số mol nằm trong khoảng từ 0,15 đến 0,8 đối với 100 mol amin béo hoặc muối của nó, và nồng độ của amin béo trong dung môi hữu cơ là 8% thể tích đến 10% thể tích.

11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó amin béo là xylylen diamin.

12. Phương pháp theo điểm 1, trong đó độ tinh khiết của isoxyanat béo là 97% hoặc lớn hơn, và hàm lượng monoisoxyanat bao gồm etylbenzyl isoxyanat và clometylbenzyl isoxyanat là 2,15% hoặc nhỏ hơn.