

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 934**

51 Int. Cl.:

C07D 487/08 (2006.01)

C07D 295/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2009 E 09754828 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2295438**

54 Título: **Proceso para producir un compuesto de hidroxialquiltrietilendiamina, y composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano usando el compuesto de hidroxialquiltrietilendiamina**

30 Prioridad:

30.05.2008 JP 2008142586
09.07.2008 JP 2008178990
16.07.2008 JP 2008185165
07.08.2008 JP 2008204535
29.10.2008 JP 2008278254
31.10.2008 JP 2008281558
20.11.2008 JP 2008296910
21.11.2008 JP 2008297912

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.07.2015

73 Titular/es:

TOSOH CORPORATION (100.0%)
4560, Kaisei-cho Shunan-shi
Yamaguchi 746-8501, JP

72 Inventor/es:

TOKUMOTO, KATSUMI;
SUZUKI, TAKAO;
KISO, HIROYUKI;
TAKAHASHI, YOSHIHIRO y
TAMANO, YUTAKA

74 Agente/Representante:

VIGAND, Philippe

ES 2 540 934 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir un compuesto de hidroxialquiltrietilendiamina, y composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano usando el compuesto de hidroxialquiltrietilendiamina.

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a una composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano, que comprende una hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina, y un proceso para producir una resina de poliuretano, que usa la composición de catalizador.

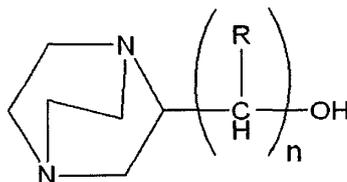
TÉCNICA ANTECEDENTE

La hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina es un compuesto útil, por ejemplo, para intermedios para medicinas o productos químicos agrícolas, catalizadores para síntesis orgánicas, adsorbentes químicos o agentes fungicidas.

Mientras que las hidroxialquilpiperazinas son compuestos útiles, por ejemplo, para intermedios para medicinas o productos químicos agrícolas, catalizadores para síntesis orgánicas, adsorbentes químicos agentes fungicidas.

Además, una composición de catalizador que contiene una hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina es muy útil como un catalizador para la producción de una resina de poliuretano, que no tiene sustancialmente catalizador de amina volátil o catalizador de metal peligroso en el momento de producir una resina de poliuretano.

25 Como un proceso para producir una hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina representada por la siguiente fórmula (2a):



(2a)

(en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<1-4< lineal o ramificado, y n es un número entero de 0 a 6), se ha conocido un proceso, por ejemplo, en el que piperazina y 2,3-dibromopropanoato de etilo se hacen reaccionar para preparar éster etílico del ácido 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano-2-carboxílico, y después, el éster obtenido se reduce para obtener 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano-2-metanol (es decir hidroximetiltrietilendiamina) (por ejemplo, Documento de Patente 1).

Sin embargo, tal proceso es industrialmente desventajoso, ya que requiere etapas de reacción multifase.

Además, en el proceso anterior, se forma una sal de subproducto en una gran cantidad en la primera etapa, por lo que la purificación se hace complicada, y se requiere una baja concentración de sustrato, por lo que la productividad tiende a ser deficiente. Además, en la segunda etapa, se emplea como un agente reductor hidruro de litio y aluminio que tiene un elevado riesgo de arder, siendo indeseable desde el punto de vista de seguridad. Además, se requiere que un fuerte agente reductor, tal como hidruro de litio y aluminio se trate posteriormente con cuidado después de la finalización de la reacción, siendo industrialmente desventajoso. Además, se usa un sustrato de reacción costoso, lo que es prácticamente desventajoso.

Por otro lado, como un proceso para producir una hidroxialquilpiperazina, se ha conocido un proceso en el que la etilendiamina y la dihidroxiacetona se hacen reaccionar seguido de reducción por hidrógeno en presencia de un catalizador para obtener 2-hidroximetilpiperazina (2-piperazina metanol) (por ejemplo, Documento de Patente 2).

Sin embargo, este proceso no puede considerarse como un proceso industrial, ya que requiere una reacción a alta presión, y el rendimiento de la reacción es tan bajo como a lo sumo el 40 %.

Además, se ha conocido un proceso en el que la dibenciltrietilendiamina y ácido dietilbromomalónico se hacen reaccionar en acetonitrilo seguido de reducción por hidrógeno en presencia de un catalizador de metal, y el éster se reduce por medio de hidruro de litio y aluminio para obtener 4-bencil-2-hidroximetilpiperazina (por ejemplo, Documento No Pertenciente a Patente 1).

Sin embargo, este proceso requiere una reacción multifase, y cuando la reacción se realiza en tres fases, el rendimiento total es tal como del 44 %, y tal proceso no puede considerarse como un proceso industrial.

Mientras que una resina de poliuretano se produce haciendo reaccionar un polioliol con un poliisocianato en presencia

de un catalizador y, si es necesario, un agente de soplado, un tensioactivo, un retardador de llama, un agente de reticulación, etc. Para la producción de resinas de poliuretano, se conoce el uso de muchos compuestos de tipo metal o compuestos de amina terciaria, como catalizadores. Dichos catalizadores también se usan industrialmente de forma común en solitario o en combinación.

5

En la producción de una espuma de poliuretano usando agua y/o un compuesto orgánico de bajo punto de ebullición como un agente de soplado, entre los catalizadores anteriores, especialmente se usa ampliamente un compuesto de amina terciaria, ya que es excelente en cuanto a productividad y moldeabilidad. Tal compuesto de amina terciaria puede ser, por ejemplo, trietilendiamina convencional, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, N,N,N',N"-pentametildietilentriamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina o N,N-dimetiletanolamina (por ejemplo, Documento No Perteneciente a Patente 1).

Además, como el compuesto de tipo metal, puede usarse con frecuencia, por ejemplo, un compuesto de metal orgánico, tal como un compuesto de estaño orgánico. Sin embargo, como la productividad o moldeabilidad tiende a deteriorarse, en la mayor parte de los casos, se usa junto con un catalizador de amina terciaria, y es raro que un compuesto de metal orgánico de este tipo se use en solitario.

El compuesto de amina terciaria que se ha mencionado anteriormente se descarga gradualmente como una amina volátil de un producto de poliuretano y, por consiguiente, causa, por ejemplo, un problema de olores debido a la amina volátil en el caso de, por ejemplo, un material interior para automóviles, decoloración de PVC (resina de cloruro de vinilo) de un panel de instrumentos para automóviles o un fenómeno de empañamiento de un cristal de ventana por la migración de un componente volátil de un producto de poliuretano (espuma). Además, un compuesto de amina terciaria como catalizador tiene normalmente un fuerte olor repugnante y, por lo tanto, deteriora mucho el entorno de trabajo durante la producción de una resina de poliuretano.

25

Como un procedimiento para resolver dichos problemas, se ha propuesto usar, en lugar del compuesto de amina terciaria volátil que se ha descrito anteriormente, una catalizador de amina (en lo sucesivo en el presente documento denominado a veces como un catalizador reactivo) que tiene un grupo hidroxilo o grupo amino primario o secundario reactivo con un poliisocianato, en su molécula, o un agente de reticulación bifuncional que tiene un grupo amino terciario en su molécula (por ejemplo, Documentos de Patente 3 a 7).

Se considera que el procedimiento de uso de tal catalizador reactivo evita los problemas anteriores, puesto que el catalizador se fija en la estructura de la resina de poliuretano ya que reacciona con el poliisocianato. Este procedimiento es ciertamente eficaz para reducir el olor del producto de resina final, pero tal catalizador reactivo tiene una actividad inferior para la reacción gelificante (la reacción de un polioliol con un isocianato), y tiene el problema de que la propiedad de endurecimiento tiende a ser baja.

Mientras que el procedimiento de uso del agente de reticulación que se ha mencionado anteriormente es eficaz para reducir el olor del producto de resina final y para mejorar el entorno de trabajo durante la producción de una resina de poliuretano, pero la propiedad física, tal como la dureza de la resina de poliuretano tiende a ser inadecuada.

Además, se ha propuesto un procedimiento en el que un compuesto de amina que tiene un grupo hidroxilo, un grupo amino primario y un grupo amino secundario en su molécula, se usa como un catalizador para la producción de una espuma de poliuretano rígida (por ejemplo, Documentos de Patente 8 y 9), pero tal procedimiento pretende mejorar la fluidez y la conductividad térmica de una espuma, y no se ha hecho ningún estudio para superar el problema del olor.

Por otro lado, un compuesto de tipo metal no causará un problema de olor o un problema de deterioro de otros materiales, como el compuesto de amina terciaria que se ha descrito anteriormente, pero cuando tal compuesto de tipo metal se usa en solitario, la productividad, propiedades físicas y la moldeabilidad tienden a deteriorarse como se ha mencionado anteriormente, y adicionalmente, se ha señalado un problema medioambiental debido a un metal pesado que permanece en el producto.

50

DOCUMENTOS DE LA TÉCNICA ANTERIOR

DOCUMENTOS DE PATENTE

- 5 Documento de Patente 1: JP-A-2001-504855
 Documento de Patente 2: Patente Austriaca N° 227268
 Documento de Patente 3: JP-A-46-4846
 Documento de Patente 4: JP-B-61-31727
 Documento de Patente 5: Patente Japonesa N° 2.971.979
 10 Documento de Patente 6: JP-A-63-265909
 Documento de Patente 7: JP-A-2008-45113
 Documento de Patente 8: JP-A-2003-82051
 Documento de Patente 9: JP-A-2003-105051

15 DOCUMENTO NO PERTENECIENTE A PATENTE

Documento No Perteneiente a Patente 1: Journal of Medicinal Chemistry (1993), 36(15), 2075-2083

Documento No Perteneiente a Patente 2: Keiji Iwata "Polyurethane Resin Handbook" (primera edición de 1987),
 20 Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd., pág. 118

El documento JP-A-2003 082052 desvela un catalizador de baja toxicidad que puede mejorar el endurecimiento de alta velocidad y las propiedades de la película de una capa en el procedimiento de fabricación de resina de poliuretano usando un isocianato alifático y, más particularmente, una composición de catalizador que comprende
 25 una combinación de un catalizador de complejo de metal, tal como $M(acac)_n$ (donde M es Fe, Mn, Cu, Zr, Th, Ti o Co; acac representa acetilacetato; n es un número entero de ≥ 1 y ≤ 4) y una amina terciaria seleccionada entre trietilendiamina y 2-metil-trietilendiamina.

DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

30 OBJETOS A REALIZAR POR LA INVENCION

La presente invención se ha hecho en vista de la técnica antecedente anterior, y el objeto de la presente invención es proporcionar una composición de catalizador novedosa capaz de obtener un producto de poliuretano con buena
 35 productividad y moldeabilidad sin causar un problema de olor o un problema medioambiental, y un proceso para producir una resina de poliuretano, empleando tal composición de catalizador.

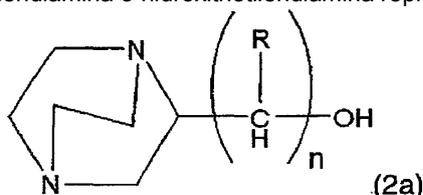
MEDIOS PARA REALIZAR LOS OBJETOS

40 Los presentes inventores han realizan un estudio exhaustivo para realizar los objetos anteriores y como resultado, han realizado la presente invención.

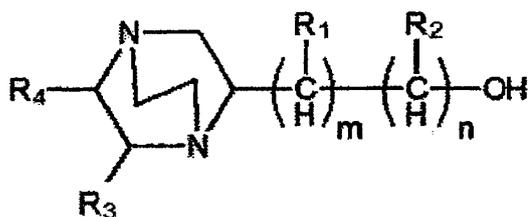
Es decir, la presente invención proporciona una composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano, que contiene una hidroxialquiltrietilendiamina, y un proceso para producir una resina de poliuretano, que
 45 usa la composición de catalizador.

[1] Una composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano, que comprende:

50 una hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina (A), en la que la hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina (A) es una o más seleccionadas entre el grupo que consiste en una hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina representada por la siguiente fórmula (2a):



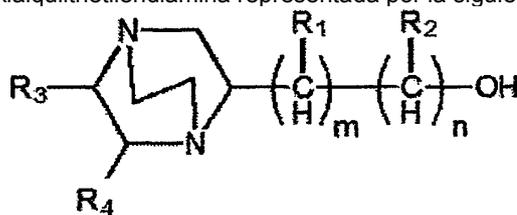
55 donde en la fórmula (2a) anterior, R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<1-4< lineal o ramificado, y n es un número entero de 0 a 6, una hidroxialquiltrietilendiamina representada por la siguiente fórmula (2b):



(2b)

donde en la fórmula (2b) anterior, cada uno de R<1> a R₄ que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<1-4< lineal o ramificado, y cada uno de m y n que son independientes entre sí, es un número entero de 0 a 2, siempre que m + n < 4, y/o una hidroxialquiltrietilendiamina representada por la siguiente fórmula (2c):

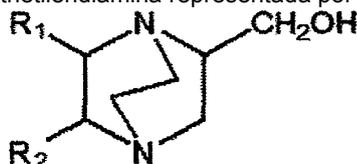
5



(2c)

donde en la fórmula (2c) anterior, cada uno de R<1> a R₄ que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<1-4< lineal o ramificado, y cada uno de m y n que son independientes entre sí, es un número entero de 0 a 2, siempre que m + n < 4, y una hidroximetiltrietilendiamina representada por la siguiente fórmula (2d):

10



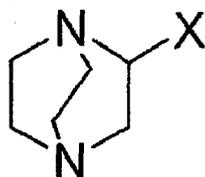
(2d)

donde en la fórmula (2d) anterior, cada uno de R₁ y R₂ que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<1-4<; y un compuesto de amina (B) que tiene, en su molécula, uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo amino primario y un grupo amino secundario, o un compuesto de amina terciaria (C) que tiene un valor de la constante de velocidad de reacción de soplado/constante de velocidad de la reacción gelificante de al menos 0,5, cuando se determina de acuerdo con la descripción.

15

20

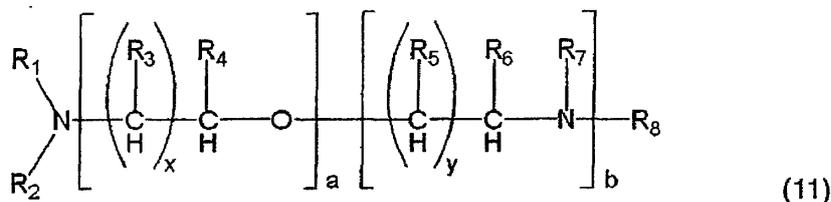
[2] La composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano de acuerdo con el punto [1] anterior, en la que la hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina (A) es un compuesto de amina representado por la siguiente fórmula (2e):



(2e)

25

donde en la fórmula (2e) anterior, X es un grupo hidroxilo, un grupo hidroximetilo o un grupo hidroxietilo. [3] La composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano de acuerdo con el punto [1] o [2] anterior, en la que el compuesto de amina (B) que tiene, en su molécula, uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo amino primario y un grupo amino secundario, es un compuesto de amina representado por la siguiente fórmula (11):



donde en la fórmula (11) anterior, cada uno de $R_{1>}$ a R_8 que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C<1-16<, un grupo arilo C<6-16<, un grupo hidroxialquilo C<1-10<, un grupo aminoalquilo C<1-10<, x es un número entero de 0 a 11, y es un número entero de 0 a 11, a es un número entero de 0 a 10 y b es un número entero de 0 a 10,

[4] La composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano de acuerdo con el punto [3] anterior, en la que el compuesto de amina representado por la fórmula (11) anterior es una o más aminas seleccionadas entre el grupo que consiste en N,N-dimetiletildiamina, N,N'-dimetiletildiamina, N,N-dimetilpropilendiamina, N,N'-dimetilpropilendiamina, N,N-dimetilhexametildiamina, N,N'-dimetilhexametildiamina, trimetildietilendiamina, trimetiletildiamina, trimetilpropilendiamina, trimetilhexametildiamina, tetrametildietilendiamina, N,N-dimetilaminoetanol, N,N-dimetilaminoisopropanol, bis(3-dimetilaminopropil)amina, N-metilpiperazina, N,N-dimetilaminoetoxietanol, N,N,N'-trimetilaminoetiletanolamina, N,N-dimetilaminoetil-N'-metilaminoetil-N''-metilaminoisopropanol, N,N-dimetilaminoetoxietoxietanol, N,N-dimetil-N',N'-bis(2-hidroxiopropil)-1,3-propanodiamina, N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxiethyl)bis(2-aminoethyl)éter, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, N,N-dimetilaminohexanol y N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxiethyl)propilendiamina.

[5] La composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano de acuerdo con uno cualquiera de los puntos [1] a [4] anteriores, en la que la relación de mezcla de la hidroxialquiltrietildiamina o hidroxitrietildiamina (A), con respecto al compuesto de amina (B) que tiene, en su molécula, uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo amino primario y un grupo amino secundario, es compuesto de amina (A)/compuesto de amina (B) = 1/99 a 99/1 en relación en peso.

[6] La composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano de acuerdo con el punto [1] o [2] anterior, en la que el compuesto de amina terciaria (C) que tiene un valor de la constante de velocidad de reacción de soplado/constante de velocidad de la reacción gelificante de al menos 0,5, es uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en trietanolamina, bis(2-dimetilaminoethyl)éter, N,N,N',N'',N''-pentametildietilendiamina, hexametiltrietilendiamina, N,N-dimetilaminoetoxietanol, N,N,N'-trimetilaminoetiletanolamina, N,N-dimetilaminoetil-N'-metilaminoetil-N''-metilaminoisopropanol y N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxiethyl)bis(2-aminoethyl)éter.

[7] La composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano de acuerdo con uno cualquiera de los puntos [1], [2] y [6] anteriores, en la que la relación de mezcla de la hidroxialquiltrietildiamina o hidroxitrietildiamina (A), con respecto al compuesto de amina terciaria (C) que tiene un valor de la constante de velocidad de reacción de soplado/constante de velocidad de la reacción gelificante de al menos 0,5, es compuesto de amina (A)/compuesto de amina terciaria (C) = 1/30 a 30/1 en relación en peso.

[8] Un proceso para producir una resina de poliuretano, que comprende hacer reaccionar un polioliol con un poliisocianato en presencia de la composición de catalizador como se ha definido en uno cualquiera de los puntos [1] a [7] anteriores.

[9] El proceso para producir una resina de poliuretano de acuerdo con el punto [8] anterior, en el que la composición de catalizador como se ha definido en uno cualquiera de los puntos [1] a [7] anteriores, se usa en una cantidad dentro de un intervalo de 0,01 a 30 partes en peso por 100 partes en peso del polioliol.

La presente solicitud también describe (I) un proceso para producir una hidroxialquiltrietildiamina o hidroxitrietildiamina y (II) un proceso para producir una hidroxialquilupiperazina y/o hidroxipiperazina que no forma parte de la presente invención.

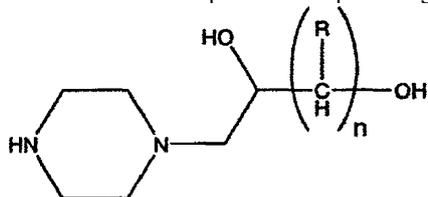
(I-1) Proceso para producir hidroxialquiltrietildiamina o hidroxitrietildiamina que no forma parte de la presente invención:

[10] Un proceso para producir una hidroxialquiltrietildiamina o hidroxitrietildiamina, que comprende someter una dihidroxialquilupiperazina mono-sustituida y/o una hidroxialquilupiperazina di-sustituida a una reacción de condensación por deshidratación intramolecular en presencia de un catalizador ácido.

[11] El proceso de acuerdo con el punto [10] anterior, en el que el catalizador ácido comprende uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en un fosfato de metal y un compuesto de fósforo orgánico.

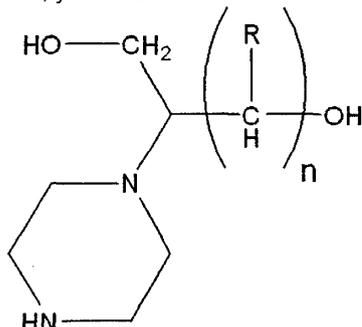
[12] El proceso de acuerdo con el punto [10] o [11] anterior, en el que una dihidroxialquilupiperazina

mono-sustituida representada por la siguiente fórmula (1a):



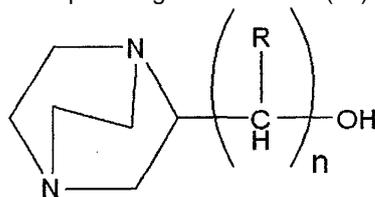
(1a)

[en la fórmula (1a) anterior, R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<1-4< lineal o ramificado, y n es un número entero de 0 a 6], o la siguiente fórmula (1b):



(1b)

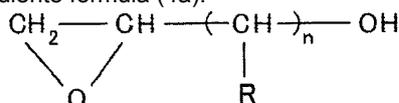
[en la fórmula (1b) anterior, R y n son iguales que se han definido en la fórmula (1a) anterior], se somete a una reacción de condensación por deshidratación intramolecular en presencia de un catalizador ácido, para obtener una hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina representada por la siguiente fórmula (2a):



(2a)

[en la fórmula (2a) anterior, R y n son iguales que se han definido en la fórmula (1a) anterior].

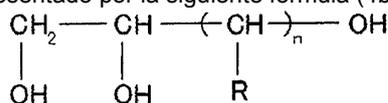
[13] El proceso de acuerdo con el punto [12] anterior, en el que la dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida representada por la fórmula (1a) anterior es una dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida obtenida por una reacción de adición de piperazina con un compuesto representado por la siguiente fórmula (4a):



(4a)

[en la fórmula (4a) anterior, R y n son iguales que se han definido en la fórmula (1a) anterior].

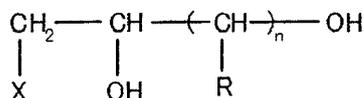
[14] El proceso de acuerdo con el punto [12] anterior, en el que la dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida representada por la fórmula (1a) anterior es una dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida obtenida por una reacción de condensación por deshidratación de piperazina con un compuesto representado por la siguiente fórmula (4b):



(4b)

[en la fórmula (4b) anterior, R y n son iguales que se han definido en la fórmula (1a) anterior] en presencia de un catalizador ácido.

[15] El proceso de acuerdo con el punto [12] anterior, en el que la dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida representada por la fórmula (1a) anterior es una dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida obtenida por una reacción de piperazina con un compuesto representado por la siguiente fórmula (4c):

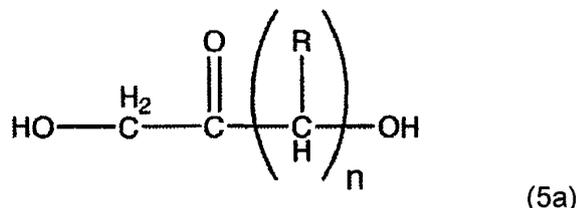


(4c)

[en la fórmula (4c) anterior, R y n son iguales que se han definido en la fórmula (1 a) anterior].

[16] El proceso de acuerdo con el punto [12] anterior, en el que la dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida representada por la fórmula (1b) anterior es una dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida obtenida por una reacción de piperazina con un compuesto representado por la siguiente fórmula (5a):

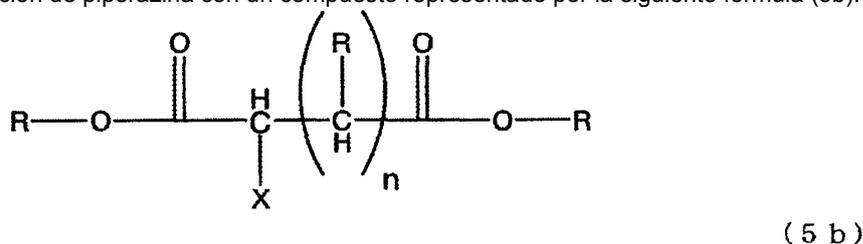
5



[en la fórmula (5a) anterior, R y n son iguales que se han definido en la fórmula (1a) anterior].

[17] El proceso de acuerdo con el punto [12] anterior, en el que la dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida representada por la fórmula (1b) anterior es una dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida obtenida por una reacción de reducción de un dialquil éster de piperazina que se obtiene por una reacción de piperazina con un compuesto representado por la siguiente fórmula (5b):

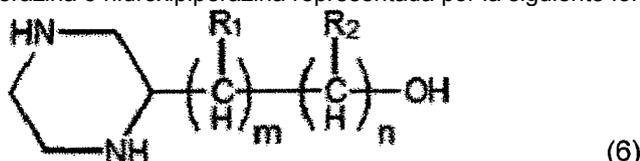
10



[en la fórmula (5b) anterior, R y n son iguales que se han definido en la fórmula (1a) anterior].

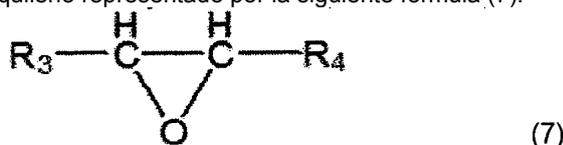
[18] El proceso de acuerdo con los puntos [10] o [11] anteriores, en el que una hidroxialquilpiperazina o hidroxipiperazina representada por la siguiente fórmula (6):

15



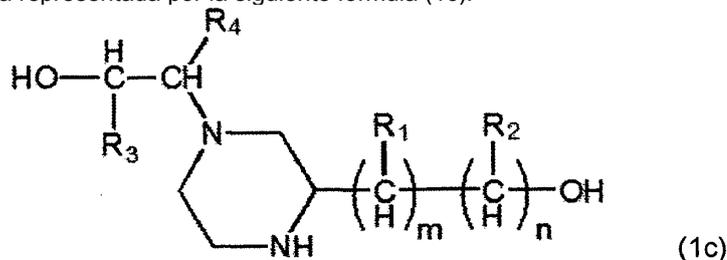
[en la fórmula (6) anterior, cada uno de R₁ y R₂ que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<1-4< lineal o ramificado, y cada uno de m y n que son independientes entre sí, es un número entero de 0 a 2, siempre que m + n < 4], se hace reaccionar con un óxido de alqueno representado por la siguiente fórmula (7):

20

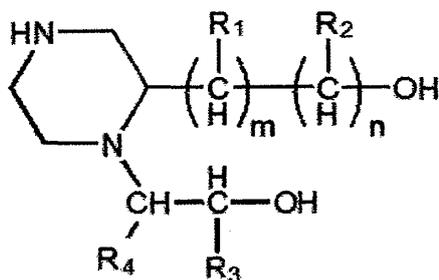


[en la fórmula (7) anterior, cada uno de R₃ y R₄ que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<1-4< lineal o ramificado] para obtener una hidroxialquilpiperazina di-sustituida representada por la siguiente fórmula (1c):

25



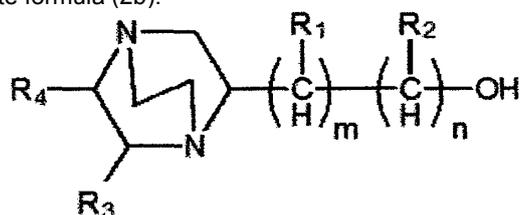
[en la fórmula (1 c) anterior, R₁ a R₄, m y n son iguales que se han definido en las fórmulas (6) y (7) anteriores] y/o una hidroxialquilpiperazina di-sustituida representada por la siguiente fórmula (1d):



(1d)

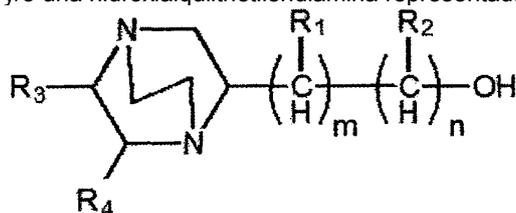
[en la fórmula (1 d) anterior, R_1 a R_4 , m y n son iguales que se han definido en las fórmulas (6) y (7) anteriores], que se somete a una reacción de condensación por deshidratación intramolecular en presencia de un catalizador ácido, para obtener una hidroxialquiltriendiamina representada por la siguiente fórmula (2b):

5



(2b)

[en la fórmula (2b) anterior, R_1 a R_4 , m y n son iguales que se han definido en las fórmulas (6) y (7) anteriores] y/o una hidroxialquiltriendiamina representada por la siguiente fórmula (2c):



(2c)

[en la fórmula (2c) anterior, R_1 a R_4 , m y n son iguales que se han definido en las fórmulas (6) y (7) anteriores].

[19] El proceso de acuerdo con el punto [18] anterior, en el que el óxido de alquileo es óxido de etileno u óxido de propileno.

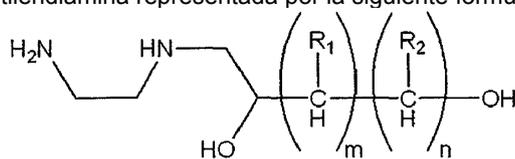
10

15

(II) Proceso para producir una hidroxialquilpiperazina y/o hidroxipiperazina que no forma parte de la invención:

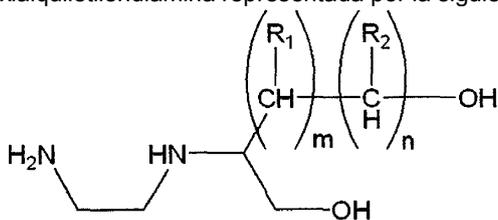
[20] Un proceso para producir una hidroxialquilpiperazina y/o hidroxipiperazina representada por la fórmula (6) como se ha definido en el punto [18] anterior, que comprende someter una dihidroxialquiletilendiamina representada por la siguiente fórmula (8a):

20



(8a)

[en la fórmula (8a) anterior, R_1 , R_2 , m y n son iguales que se han definido en la fórmula (6) anterior] y/o una dihidroxialquiletilendiamina representada por la siguiente fórmula (8b):



(8b)

[en la fórmula (8b) anterior, R_1 , R_2 , m y n son iguales que se han definido en la fórmula (6) anterior] a una reacción de condensación por deshidratación intramolecular en presencia de un catalizador ácido o un catalizador de metal Raney.

25

[21] El proceso de acuerdo con el punto [20] anterior, en el que el catalizador ácido comprende uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en un fosfato de metal y un compuesto de fósforo orgánico.

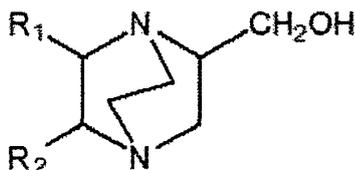
5

[22] El proceso de acuerdo con los puntos [20] o [21] anteriores, en el que el catalizador de metal Raney comprende un catalizador de cobre Raney.

(I-2) Proceso para producir una hidroxialquiltrietilendiamina que no forma parte de la presente invención:

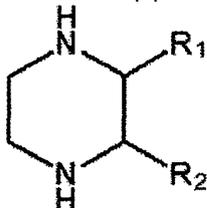
10

[23] Un proceso para producir una hidroximetiltrietilendiamina representada por la siguiente fórmula (2d):



(2d)

[en la fórmula (2d) anterior, R₁ y R₂ son los mismos que se han definido en la siguiente fórmula (10)], que comprende someter a piperazina representada por la siguiente fórmula (10):



(10)

15

[en la fórmula (10) anterior, cada uno de R₁ y R₂ que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<1-4<] y glicerol, a una reacción de condensación por deshidratación intramolecular en presencia de un catalizador ácido.

20

[24] El proceso de acuerdo con el punto [23] anterior, en el que la piperazina representada por la fórmula (10) es una o más piperazinas seleccionadas entre el grupo que consiste en piperazina, metilpiperazina, etilpiperazina y dimetilpiperazina.

[25] El proceso de acuerdo con los puntos [23] o [24] anteriores, en el que el catalizador ácido comprende uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en un fosfato de metal y un compuesto de fósforo orgánico.

EFFECTOS VENTAJOSOS DE LA INVENCION

25

Mediante el proceso para producir una hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina que no forma parte de la presente invención, no habrá formación de una sal de subproducto, y el producto deseado puede obtenerse en una fase, por lo que es posible obtener una hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina de forma sencilla y un reducido número de etapas, en comparación con los procesos convencionales.

30

Además, mediante un proceso en el que no se emplea ningún compuesto reductor, en el proceso para producir una hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina que no forma parte de la presente invención, es posible obtener una hidroxialquiltrietilendiamina de forma sencilla y segura, en comparación con los procesos convencionales.

35

Además, de acuerdo con el proceso para producir una hidroxialquilpiperazina y/o hidroxipiperazina que no forma parte de la presente invención, el producto deseado puede obtenerse en una fase, y es posible obtener una hidroxialquilpiperazina de forma sencilla y eficiente en comparación con los procesos convencionales.

40

Además, mediante un proceso de uso de un catalizador ácido en el proceso para producir una hidroxialquilpiperazina y/o hidroxipiperazina que no forma parte de la presente invención, es posible obtener una hidroxialquilpiperazina de forma sencilla y segura en comparación con los procesos convencionales, puesto que no se usa hidrógeno, que tiene riesgo de arder, ni un compuesto reductor.

45

Mediante la composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano de la presente invención, y el proceso para producir una resina de poliuretano, que usa la composición de catalizador, es posible producir un producto de poliuretano con buena productividad y moldeabilidad.

Y, la resina de poliuretano producida usando la composición de catalizador de la presente invención está sustancialmente libre de una emisión de amina de la resina de poliuretano y, por lo tanto, es eficaz para evitar la decoloración de PVC (resina de cloruro de vinilo) de un panel de instrumentos de un automóvil atribuible a un compuesto de amina terciaria convencional o evitar un fenómeno empañamiento de un cristal de ventana debido a la migración de un componente volátil de la espuma de poliuretano.

MODO PARA REALIZAR LA INVENCION

Ahora, la presente invención se describirá en detalle.

10

En primer lugar, se describirá el proceso para producir una hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina que no forma parte de la presente invención.

15 El primer proceso para producir una hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina (en lo sucesivo en el presente documento denominado a veces como "el primer proceso") comprende someter una dihidroxialquilpiperazina mono-sustituída y/o una hidroxialquilpiperazina di-sustituída a una reacción de condensación por deshidratación intramolecular en presencia de un catalizador ácido.

20 En el primer proceso anterior, la reacción se realiza poniendo en contacto la dihidroxialquilpiperazina mono-sustituída y/o la hidroxialquilpiperazina di-sustituída con el catalizador ácido.

25 El catalizador ácido puede ser, por ejemplo, una sustancia que contiene fósforo, tal como un fosfato de metal o un compuesto de fósforo orgánico, una sustancia que contiene nitrógeno, una sustancia que contiene azufre, una sustancia que contiene niobio, sílice, alúmina, sílice-alúmina, sílice-titania, zeolita, heteropoliácido, un catalizador de condensación de óxido de metal del Grupo 4B, un catalizador de condensación que contiene un metal del Grupo 6B, un ácido de Brønsted, un ácido de Lewis o una amida que contiene fósforo. Entre ellos, se prefiere particularmente una sustancia que contiene fósforo.

30 El fosfato de metal que se ha mencionado anteriormente, puede ser, por ejemplo, una sal metálica de ácido fosfórico, ácido fosfórico o ácido hipofosfórico. El metal para formar una sal con ácido fosfórico no se limita particularmente, pero puede ser, por ejemplo, sodio, potasio, litio, calcio, bario, magnesio, aluminio, titanio, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, circonio, paladio, plata, estaño o plomo.

35 Además, el compuesto de fósforo orgánico que se ha mencionado anteriormente puede ser uno convencional y no limita particularmente, y puede ser, por ejemplo, un éster del ácido fosfórico, tal como fosfato de metilo; un diéster del ácido fosfórico, tal como fosfato de dimetilo; un triéster del ácido fosfórico, tal como fosfato de trifenilo; ácido fosfórico; un éster del ácido fosfórico, tal como fosfito de metilo o fosfito de fenilo; un diéster del ácido fosfórico, tal como fosfito de difenilo; un triéster del ácido fosfórico, tal como fosfito de trifenilo; un ácido aril fosfónico, tal como ácido fenil fosfónico; un ácido alquil fosfónico, tal como ácido metil fosfónico; un ácido alquil fosfónico, tal como ácido metil fosfónico; un ácido aril fosfónico, tal como ácido fenil fosfónico; un ácido alquil fosfónico, tal como ácido dimetil fosfónico; un ácido aril fosfónico, tal como ácido difenil fosfónico; un ácido alquilaril fosfónico, tal como ácido fenilmetil fosfónico; un ácido alquil fosfónico, tal como ácido dimetil fosfónico; un ácido aril fosfónico, tal como ácido difenil fosfónico; un ácido alquilaril fosfónico, tal como ácido fenilmetil fosfónico; un éster del ácido fosfórico ácido, tal como fosfato del ácido laurico, fosfato ácido de tridecilo o fosfato ácido estearílico; o una sal de un éster del ácido fosfórico ácido.

45 En el primer proceso anterior, pueden usarse uno o más miembros seleccionados entre los compuestos de fósforo orgánicos anteriores.

50 La cantidad del catalizador ácido a usar en el primer proceso no se limita particularmente, pero está normalmente dentro de un intervalo del 0,01 al 20 % en peso, preferiblemente dentro de un intervalo del 0,1 al 10 % en peso, en base a la cantidad total de la dihidroxialquilpiperazina mono-sustituída y la hidroxialquilpiperazina di-sustituída, como las materias primas. Si es inferior al 0,01 % en peso, la reacción tiende a ser sustancialmente lenta, y si excede el 20 % en peso, tiende a conducir a una desventaja económica.

55

En el primer proceso anterior, la reacción puede realizarse en una fase gaseosa o en una fase líquida. Además, la reacción puede realizarse en un sistema discontinuo, un sistema semi-discontinuo o un sistema continuo, o en un sistema de flujo de lecho fijo. Industrialmente, un sistema de flujo de lecho fijo es ventajoso desde el punto de vista de la operación, el aparato y la eficiencia económica.

60

En el primer proceso anterior, como un diluyente, puede usarse un gas inerte, tal como gas nitrógeno, gas hidrógeno, gas amoníaco, vapor o un hidrocarburo, o un disolvente inerte, tal como agua o un hidrocarburo inerte, para diluir la dihidroxialquilpiperazina mono-sustituída y/o la hidroxialquilpiperazina di-sustituída como la materia prima para facilitar de este modo la reacción. Tal diluyente puede usarse en una cantidad óptima, y aunque no se

limita al mismo, la relación molar de [cantidad total de la dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida y la hidroxialquilpiperazina di-sustituida]/[la cantidad del diluyente] está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,01 a 1, más preferiblemente dentro de un intervalo de 0,05 a 0,5. Cuando la relación molar es al menos 0,01, la productividad de la hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina se mejora. Por otro lado, cuando la relación molar es como mucho 1, la selectividad para la hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina se mejorará.

En el primer proceso anterior, el diluyente puede introducirse en el reactor al mismo tiempo que la dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida y/o la hidroxialquilpiperazina di-sustituida, o la dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida y/o la hidroxialquilpiperazina di-sustituida se disuelve de forma preliminar en el diluyente y después se introduce en forma una solución de materia prima en el reactor.

En el primer proceso anterior, en un caso en el que la reacción se realiza en una fase gaseosa, normalmente se realiza en la coexistencia de un gas inerte a la reacción, tal como gas nitrógeno o gas argón. La cantidad de tal gas inerte no se limita particularmente, pero está normalmente dentro de un intervalo de 1 a 20 mol, preferiblemente de 2 a 10 mol, por mol de la cantidad total de la dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida y la hidroxialquilpiperazina di-sustituida, como las materias primas.

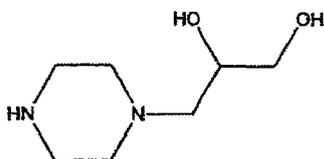
En el primer proceso anterior, la temperatura de reacción está normalmente dentro de un intervalo de 150 °C a 500 °C, preferiblemente de 200 °C a 400 °C. Cuando es como mucho 500 °C, la descomposición de las materias primas y el producto puede suprimirse, por lo que la selectividad para la hidroxialquiltrietilendiamina se mejorará, y cuando es al menos 150 °C, puede obtenerse una velocidad de reacción suficiente.

En el primer proceso anterior, en un caso en el que la reacción se realiza en una fase gaseosa, después de la finalización de la reacción, la mezcla de gas de reacción que contiene la hidroxialquiltrietilendiamina se disuelve en agua o una solución acuosa ácida para obtener una mezcla de solución de reacción que contiene la hidroxialquiltrietilendiamina. Y, a partir de la solución de la mezcla de reacción obtenida, la hidroxialquiltrietilendiamina puede obtenerse mediante una operación de purificación por separación deseada, tal como extracción, concentración, o similar. De otro modo, por medio de un ácido hidrohálico, puede obtenerse como una sal del ácido hidrohálico.

En el primer proceso anterior, por ejemplo, cuando una dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida representada por la fórmula (1a) o (1b) anterior se somete a una reacción de condensación por deshidratación intramolecular en presencia de un catalizador ácido, puede obtenerse una hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina representada por la fórmula (2a) anterior.

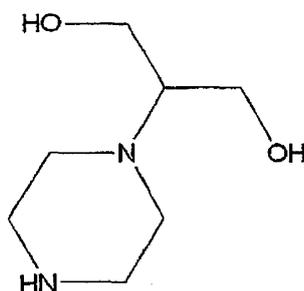
En las fórmulas (1a), (1b) y (2a) anteriores, R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<1-4< lineal o ramificado y, específicamente, puede mencionarse, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo o un grupo butilo. Entre ellos, se prefiere un grupo metilo o un grupo etilo. Además, en las fórmulas (1a), (1b) y (2a) anteriores, n es un número entero de 0 a 6, preferiblemente un número entero de 0 a 2.

La dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida representada por la fórmula (1a) anterior no se limita particularmente, pero puede ser, por ejemplo, una dihidroxipropilpiperazina, una dihidroxibutilpiperazina, una dihidroxipentilpiperazina o una dihidroxihexilpiperazina. La dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida representada por la fórmula (1a) anterior puede ser específicamente una dihidroxipropilpiperazina representada por la siguiente fórmula (3a):



(3a)

La dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida representada por la fórmula (1b) anterior no se limita particularmente, pero puede ser, por ejemplo, una dihidroxipropilpiperazina, una dihidroxibutilpiperazina, una dihidroxipentilpiperazina o una dihidroxihexilpiperazina. Específicamente, la dihidroxialquilpiperazina mono-sustituida representada por la fórmula (1b) anterior puede ser, por ejemplo, dihidroxipropilpiperazina representada por la siguiente fórmula (3b):



(3b)

En el primer proceso anterior, la hidroxialquiltrietilendiamina (donde $n = 1$ a 6) o hidroxitrietilendiamina (donde $n = 0$) representada por la fórmula (2a) anterior no se limita particularmente, pero puede ser, por ejemplo, 5 hidroxitrietilendiamina, hidroximetiltrietilendiamina, hidroxietiltrietilendiamina, hidroxipropiltrietilendiamina o hidroxibutiltrietilendiamina.

En el primer proceso anterior, la dihidroxialquilpiperazina mono-sustituída representada por la fórmula (1a) o (1b) anterior no se limita particularmente y, por ejemplo, puede usarse un producto comercial, o puede usarse un 10 producto sintetizado.

La dihidroxialquilpiperazina mono-sustituída representada por la fórmula (1a) anterior no se limita particularmente, pero puede ser, por ejemplo, una obtenida mediante una reacción de adición de piperazina con un compuesto representado por la fórmula (4a) anterior, o una obtenida mediante una reacción de condensación por deshidratación 15 de piperazina con un compuesto representado por la fórmula (4b) anterior en presencia de un catalizador ácido, o una obtenida mediante una reacción de una piperazina con un compuesto representado por la fórmula (4c) anterior.

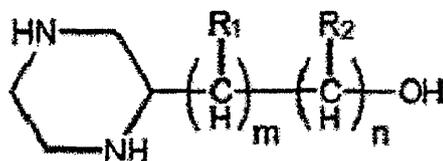
Específicamente, por ejemplo, la dihidroxipropilpiperazina representada por la fórmula (3a) anterior puede obtenerse mediante una reacción de adición de piperazina con glicidol, o puede obtenerse mediante una reacción de 20 condensación por deshidratación de piperazina con glicerina en presencia de un catalizador ácido. Además, también mediante la reacción de piperazina con cloropropanodiol, puede obtenerse dihidroxipropilpiperazina representada por la fórmula (3a) anterior.

Aquí, como el catalizador ácido, puede usarse el catalizador ácido que se ha descrito anteriormente que se va a usar 25 en el momento de la reacción de condensación por deshidratación intramolecular de la dihidroxialquilpiperazina mono-sustituída representada por la fórmula (1a) o (1b) anterior. Por ejemplo, puede mencionarse, por ejemplo, una sustancia que contiene fósforo, tal como un fosfato de metal o un compuesto de fósforo orgánico, una sustancia que contiene nitrógeno, una sustancia que contiene azufre, una sustancia que contiene niobio, sílice, alúmina, sílice-alúmina, sílice-titania, zeolita, heteropolíácido, un catalizador de condensación de óxido de metal del Grupo 4B, un 30 catalizador de condensación que contiene un metal del Grupo 6B, un ácido de Bronsted, un ácido de Lewis o una amida que contiene fósforo. Entre ellos, se prefiere particularmente una sustancia que contiene fósforo.

Además, la dihidroxialquilpiperazina mono-sustituída representada por la fórmula (1b) anterior no se limita particularmente, pero puede ser, por ejemplo, una obtenida haciendo reaccionar piperazina con una dihidroxiacetona 35 representada por la fórmula (5a) anterior seguido de reducción por hidrógeno, o una obtenida reduciendo un dialquilester de piperazina obtenida usando un agente reductor, tal como hidruro de litio y aluminio o dihidro-bis(2-metoxietoxi)aluminato sódico después de preparar un dialquilester de piperazina haciendo reaccionar piperazina con un dicarboxilato de dialquilo halogenado representado por la fórmula (5b) anterior.

40 Específicamente, por ejemplo, la dihidroxipropilpiperazina representada por la fórmula (3b) anterior puede obtenerse haciendo reaccionar piperazina con dihidroxiacetona en presencia de un catalizador de hidrogenación. Además, por ejemplo, la dihidroxipropilpiperazina representada por la fórmula (3b) anterior puede obtenerse también mediante un procedimiento en el que la piperazina se hace reaccionar con bromomaleato de dietilo para preparar un éster dietílico de piperazina, y después reduciendo el éster dietílico obtenido de piperazina por medio de un agente 45 reductor, tal como hidruro de litio y aluminio o dihidro-bis(2-metoxietoxi)aluminato sódico.

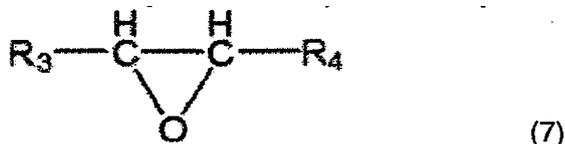
Además, en el proceso anterior, por ejemplo, una hidroxialquilpiperazina o hidroxipiperazina representada por la siguiente fórmula (6):



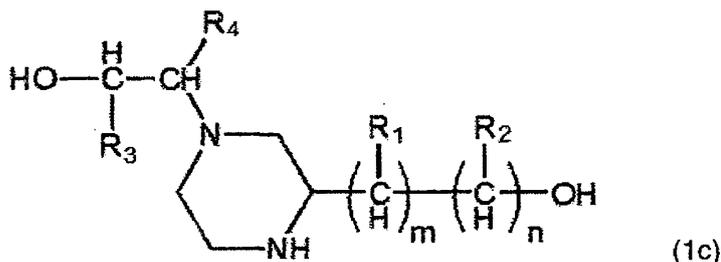
(6)

50 [en la fórmula (6) anterior, cada uno de R_1 y R_2 que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un

grupo alquilo C<1-4< lineal o ramificado, y cada uno de m y n que son independientes entre sí, es un número entero de 0 a 2, siempre que $m + n < 4$], se hace reaccionar con un óxido de alquileo representado por la siguiente fórmula (7):

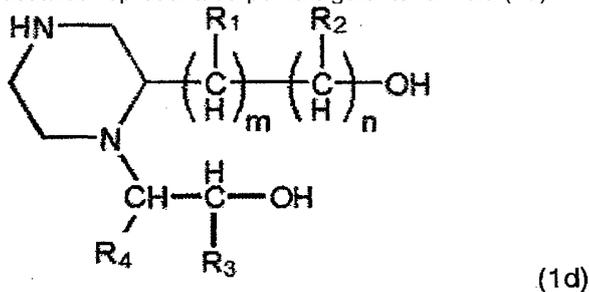


5 [en la fórmula (7) anterior, cada uno de R_3 y R_4 que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<1-4< lineal o ramificado] para obtener una hidroxialquilpiperazina di-sustituída representada por la siguiente fórmula (1c):

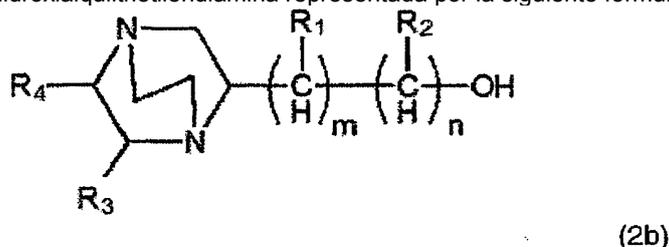


[en la fórmula (1c) anterior, $R_1 < a R_4$, m y n son iguales que se han definido en las fórmulas (6) y (7) anteriores] y/o

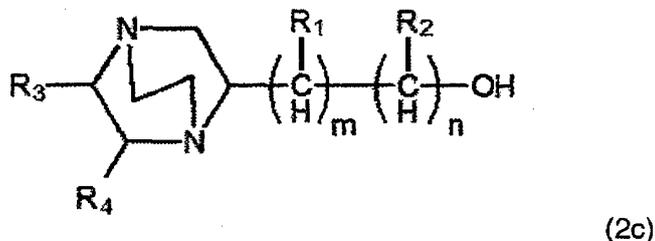
10 una hidroxialquilpiperazina di-sustituída representada por la siguiente fórmula (1d):



[en la fórmula (1d) anterior, $R_1 < a R_4$, m y n son iguales que se han definido en las fórmulas (6) y (7) anteriores], que se somete a una reacción de condensación por deshidratación intramolecular en presencia de un catalizador ácido, para obtener una hidroxialquiltrietilendiamina representada por la siguiente fórmula (2b):



15 [en la fórmula (2b) anterior, $R_1 < a R_4$, m y n son iguales que se han definido en las fórmulas (6) y (7) anteriores] y/o una hidroxialquiltrietilendiamina representada por la siguiente fórmula (2c):



20 [en la fórmula (2c) anterior, $R_1 < a R_4$, m y n son iguales que se han definido en las fórmulas (6) y (7) anteriores].

En las fórmulas (6), (1c), (1d), (2b) y (2c) anteriores, cada uno de los sustituyentes R_1 y R_2 que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<1-4< lineal o ramificado y, específicamente, puede mencionarse, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo o un grupo butilo.

25 Entre ellos, se prefiere un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo. Además, en las fórmulas (6), (1c), (1d), (2b) y (2c) anteriores, cada uno de m y n que son independientes entre sí, es un número entero de 0 a 2.

En las fórmulas (7), (1c), (1d), (2b) y (2c) anteriores, cada uno de los sustituyentes R₃ y R₄ que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<1-4< lineal o ramificado y, específicamente, puede mencionarse, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo o un grupo butilo.

5 Entre ellos, se prefiere un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo.

La hidroxialquilpiperazina representada por la fórmula (6) anterior no se limita particularmente, pero puede ser, por ejemplo, 2-hidroximetilpiperazina, 2-hidroxiethylpiperazina, 2-(hidroxipropil)piperazina, hidroxibutilpiperazina, hidroxipentilpiperazina o hidroxihexilpiperazina.

10

La hidroxialquilpiperazina representada por la fórmula (6) anterior que se va a usar en el primer proceso anterior puede ser, por ejemplo, una obtenida haciendo reaccionar un derivado de etilendiamina con bromomalonato de dietilo seguido de reducción para la desprotección (J. Med. Chem. 36, 2075 (1993)). De otro modo, puede usarse una obtenida reduciendo un clorhidrato del ácido piperazinacarboxílico en presencia de un catalizador. Además, puede usarse una obtenida sometiendo una dihidroxialquiletilendiamina a una reacción de condensación por deshidratación intramolecular en presencia de un catalizador ácido o un catalizador de metal Raney (este procedimiento se describirá en lo sucesivo en el presente documento).

15

Además, el óxido de alquileo representado por la fórmula (7) anterior que se va a usar en el primer proceso anterior, no se limita particularmente, pero puede mencionarse, por ejemplo, óxido de etileno u óxido de propileno según se prefiera.

20

En el primer proceso anterior, la hidroxialquilpiperazina representada por la fórmula (6) anterior se hace reaccionar con un óxido de alquileo representado por la fórmula (7) anterior para obtener una hidroxialquilpiperazina di-sustituida representada por la fórmula (1c) anterior y/o una hidroxialquilpiperazina di-sustituida representada por la fórmula (1d).

25

La hidroxialquilpiperazina di-sustituida que puede obtenerse no se limita particularmente, pero puede ser, por ejemplo, 1-hidroxiethyl-3-hidroximetilpiperazina o 1-(1'-metil-2'-hidroxiethyl)-3-hidroximetilpiperazina.

30

En este proceso, la hidroxialquilpiperazina di-sustituida obtenida de este modo se somete a una reacción de condensación por deshidratación intramolecular en presencia de un catalizador ácido para obtener una hidroxialquiltrietilendiamina representada por la fórmula (2b) anterior y/o una hidroxialquiltrietilendiamina representada por la fórmula (2c) anterior.

35

La hidroxialquiltrietilendiamina que puede obtenerse no se limita particularmente, pero puede ser, por ejemplo, 2-hidroximetiltrietilendiamina, 2-hidroximetil-6-metiltrietilendiamina, 2-hidroxiethyltrietilendiamina, hidroxipropiltrietilendiamina o hidroxibutiltrietilendiamina.

Ahora, se describirá un proceso para producir una hidroxialquilpiperazina y/o hidroxipiperazina que no forma parte de la presente invención.

40

De acuerdo con este proceso, es posible producir una hidroxialquilpiperazina representada por la fórmula (6) anterior que se va a usar como una materia prima en el primer proceso anterior.

45

El proceso para producir una hidroxialquilpiperazina y/o hidroxipiperazina que no forma parte de la presente invención comprende someter una dihidroxialquiletilendiamina representada por la fórmula (8a) anterior y/o una dihidroxialquiletilendiamina representada por la fórmula (8b) anterior a una reacción de condensación por deshidratación intramolecular en presencia de un catalizador ácido o un catalizador de metal Raney para obtener una hidroxialquilpiperazina representada por la fórmula (6) anterior.

50

En el proceso anterior, los sustituyentes R₁, R₂, m y n en las fórmulas (8a) y (8b) anteriores son los mismos que se han definido en la fórmula (6) anterior.

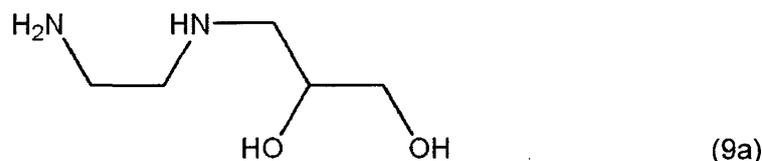
En el proceso anterior, la dihidroxialquiletilendiamina que se va a usar puede ser un compuesto representado por la fórmula (8a) o (8b) anterior y no se limita particularmente. Por ejemplo, puede ser una dihidroxipropiletilendiamina, una dihidroxibutyletilendiamina, una dihidroxipentyletilendiamina o una dihidroxihexyletilendiamina.

55

En el proceso anterior, puede usarse como tal una dihidroxialquiletilendiamina, un producto comercial, o puede usarse un producto sintetizado.

60

En el proceso anterior, la dihidroxialquiletilendiamina representada por la fórmula (8a) anterior puede ser, específicamente, por ejemplo, una dihidroxipropiletilendiamina representada por la siguiente fórmula (9a):



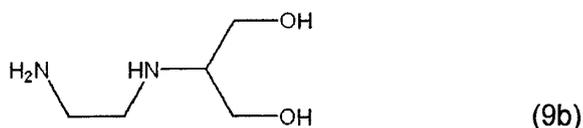
Esta dihidroxipropiletilendiamina puede obtenerse, por ejemplo, mediante una reacción de adición de etilendiamina con un alcohol epoxi, tal como glicidol, o mediante una reacción de adición de etilendiamina con cloropropanodiol.

5

Además, también puede obtenerse mediante la reacción de etilendiamina con una dihidroxicetona seguido de reducción por hidrógeno. Además, la dihidroxipropiletilendiamina representada por la fórmula (9a) anterior también puede obtenerse haciendo reaccionar etilendiamina con un dicarboxilato de dialquilo halogenado para obtener un éster dietílico de etilendiamina, y después, el éster dietílico obtenido de etilendiamina se reduce por medio de un agente reductor, tal como hidruro de litio y aluminio o dihidro-bis(2-metoxietoxi)aluminato sódico.

10

En el proceso anterior, la dihidroxialquiletilendiamina representada por la fórmula (8b) anterior puede ser, por ejemplo, una dihidroxipropiletilendiamina representada por la siguiente fórmula (9b):



15

Esta dihidroxipropiletilendiamina puede obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar etilendiamina con dihidroxiacetona en presencia de un catalizador de hidrogenación.

20 De otro modo, es posible obtener la dihidroxipropilpiperazina representada por la fórmula (9b) anterior también mediante un procedimiento en el que la etilendiamina y un éster del ácido dibromopropiónico se hacen reaccionar para preparar un éster etílico o etilendiamina y, después, el éster etílico obtenido de etilendiamina se reduce por medio de un agente reductor, tal como hidruro de litio y aluminio o dihidro-bis(2-metoxietoxi)aluminato sódico.

25 La hidroxialquilpiperazina representada por la fórmula (6) anterior obtenida mediante el proceso anterior no se limita particularmente, pero puede ser, por ejemplo, hidroxipiperazina, hidroximetilpiperazina, hidroxietilpiperazina, hidroxipropilpiperazina o hidroxibutilpiperazina. En el proceso anterior, la reacción de condensación por deshidratación intramolecular se realiza poniendo en contacto la dihidroxialquiletilendiamina representada por la fórmula (8a) anterior y/o la dihidroxialquiletilendiamina representada por la fórmula (8b) anterior con un catalizador ácido o un catalizador de metal Raney.

30

En el proceso anterior, el catalizador ácido puede ser, por ejemplo, una sustancia que contiene fósforo, tal como un fosfato de metal o un compuesto de fósforo orgánico, una sustancia que contiene nitrógeno, una sustancia que contiene azufre, una sustancia que contiene niobio, sílice, alúmina, sílice-alúmina, sílice-titanía, zeolita, heteropoliácido, un catalizador de condensación de óxido de metal del Grupo 4B, un catalizador de condensación que contiene un metal del Grupo 6B, un ácido de Brønsted, un ácido de Lewis o una amida que contiene fósforo. Entre ellos, se prefiere particularmente una sustancia que contiene fósforo.

35

El fosfato de metal anterior puede ser uno convencional y no se limita particularmente, pero puede mencionarse, por ejemplo, una sal metálica de ácido fosfórico, ácido fosfórico o ácido hipofosfórico. El metal para formar una sal con ácido fosfórico puede ser, por ejemplo, sodio, potasio, litio, calcio, bario, magnesio, aluminio, titanio, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, circonio, paladio, plata, estaño o plomo.

40

El compuesto de fósforo orgánico anterior no se limita particularmente y puede ser uno convencional, y el mismo que se ha ilustrado en el primer proceso anterior.

45

En el proceso anterior, pueden usarse uno o más seleccionados entre estos compuestos como el catalizador ácido.

En el proceso anterior, la cantidad del catalizador ácido que se va a usar no se limita particularmente, pero está normalmente dentro de un intervalo del 0,01 al 20 % en peso, preferiblemente dentro de un intervalo del 0,1 al 10 % en peso, en base a la cantidad total de la dihidroxialquiletilendiamina representada por la fórmula (8a) anterior y la dihidroxialquiletilendiamina representada por la fórmula (8b) anterior, como las materias primas. Si es inferior al 0,01 % en peso, la reacción tiende a ser notablemente lenta, y si excede el 20 % en peso, tiende a ser económicamente desventajosa.

50

Además, en el proceso anterior, el catalizador de metal Raney puede ser, por ejemplo, un catalizador de cobre

55

Raney, un catalizador de níquel Raney, un catalizador de cobalto Raney o un catalizador de hierro Raney. En el proceso anterior para producir una hidroxialquilpiperazina, es posible emplear uno o más seleccionados entre los catalizadores de metal Raney anteriores. Sin embargo, con el fin de mejorar el rendimiento del producto deseado, puede usarse particularmente de forma adecuada un catalizador de cobre Raney. Además, en el proceso anterior para producir una hidroxialquilpiperazina, puede usarse un producto sintetizado o un producto comercial como el catalizador de metal Raney.

El catalizador de metal Raney que se va a usar en el proceso anterior, puede contener un metal catalíticamente activo opcional dentro de un intervalo que no se aparta del concepto de la presente invención.

En el proceso anterior para producir una hidroxialquilpiperazina, la cantidad del catalizador de metal Raney no se limita particularmente, pero está normalmente dentro de un intervalo del 0,1 al 20 % en peso, preferiblemente dentro de un intervalo del 0,5 al 10 % en peso, en base a la cantidad total de la dihidroxialquiletilendiamina representada por la fórmula (8a) anterior y la dihidroxialquiletilendiamina representada por la fórmula (8b) anterior como las materias primas. Si es inferior al 0,1 % en peso, la reacción tiende a ser notablemente lenta, y si excede el 20 % en peso, tiende a ser económicamente desventajosa.

En el proceso anterior, la reacción puede realizarse en una fase gaseosa o en una fase líquida. Además, la reacción puede realizarse en un sistema discontinuo, un sistema semi-discontinuo o un sistema continuo mediante un lecho en suspensión o en un sistema de flujo de lecho fijo, pero industrialmente, un sistema de flujo de lecho fijo es ventajoso desde el punto de vista de la operación, el aparato y la eficiencia económica. En el proceso anterior, como un diluyente, puede usarse un gas inerte, tal como gas nitrógeno, gas hidrógeno, gas amoníaco, vapor o un hidrocarburo, o un disolvente inerte, tal como agua o un hidrocarburo inerte para diluir la dihidroxialquiletilendiamina representada por la fórmula (8a) o (8b) anterior como la materia prima para facilitar así la reacción. Tal diluyente puede usarse en una cantidad opcional, y aunque sin limitación, la relación molar de [cantidad total de la dihidroxialquiletilendiamina representada por la fórmula (8a) anterior y la dihidroxialquiletilendiamina representada por la fórmula (8b) anterior]/[cantidad del diluyente] está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,01 a 1. Cuando la relación molar es al menos 0,01, la productividad de la hidroxialquilpiperazina representada por la fórmula (6) anterior se mejorará. Por otro lado, cuando la relación molar es como mucho 1, la selectividad para la hidroxialquilpiperazina representada por la fórmula (6) anterior se mejorará.

En el proceso anterior, el diluyente puede introducirse en el reactor al mismo tiempo que la hidroxialquiletilendiamina representada por la fórmula (8a) o (8b) anterior, o la dihidroxialquiletilendiamina representada por la fórmula (8a) o (8b) anterior puede disolverse de forma preliminar en el diluyente y después puede introducirse en forma de la solución de materia prima en el reactor.

En el proceso anterior, en un caso en el que la reacción se realiza en una fase gaseosa, normalmente se realiza en la coexistencia de un gas inerte a la reacción, tal como gas nitrógeno o gas argón. La cantidad de tal gas no se limita particularmente, pero está normalmente dentro de un intervalo de 1 a 20 mol, preferiblemente de 2 a 10 mol, por mol de la cantidad total de la dihidroxialquiletilendiamina representada por la fórmula (8a) anterior y la dihidroxialquiletilendiamina representada por la fórmula (8b) anterior, como las materias primas.

En el proceso anterior, la temperatura de reacción en un caso en el que se usa un catalizador ácido, está normalmente dentro de un intervalo de 100 °C a 400 °C, preferiblemente de 150 °C a 300 °C. Cuando la temperatura de reacción es como mucho 400 °C, la descomposición de las materias primas y el producto se suprimirá, por lo que la selectividad para la hidroxialquilpiperazina representada por la fórmula (6) anterior se mejorará, y cuando es al menos 150 °C, puede obtenerse una velocidad de reacción suficiente. Además, la temperatura de reacción en un caso en el que se usa un catalizador de metal Raney, está normalmente dentro de un intervalo de 50 °C a 250 °C, preferiblemente de 100 °C a 200 °C. Cuando la temperatura de reacción es como mucho 250 °C, la descomposición de las materias primas y el producto se suprimirá, por lo que la selectividad para la hidroxialquilpiperazina se mejorará, y cuando es al menos 50 °C, puede obtenerse una velocidad de reacción suficiente.

En el proceso anterior, en un caso en el que la reacción se realiza en una fase gaseosa, después de la finalización de la reacción, la mezcla de gas de reacción que contiene la hidroxialquilpiperazina representada por la fórmula (6) anterior se disuelve en agua o una solución acuosa ácida para obtener una mezcla de solución de reacción que contiene la hidroxialquilpiperazina representada por la fórmula (6) anterior. Y, es posible obtener la hidroxialquilpiperazina representada por la fórmula (6) anterior a partir de la mezcla de solución de reacción obtenida mediante una operación de purificación por separación deseada, tal como extracción o concentración. De otro modo, por medio de un ácido hidrohálico, puede obtenerse como una sal del ácido hidrohálico.

Ahora, se describirá el segundo proceso para producir una hidroxialquiltrietilendiamina que no forma parte de la presente invención (en lo sucesivo en el presente documento denominado a veces como "el segundo proceso").

El segundo proceso que no forma parte de la presente invención comprende someter una piperazina representada

por la fórmula (10) anterior y glicerina a una reacción de condensación por deshidratación intermolecular en presencia de un catalizador ácido para obtener una hidroximetiltrietilendiamina representada por la fórmula (2d) anterior.

5 Aquí, la piperazina representada por la fórmula (10) anterior puede ser, por ejemplo, piperazina, metilpiperazina, etilpiperazina o dimetilpiperazina, según se prefiera. Uno de ellos puede usarse en solitario, o pueden usarse dos o más de ellos en combinación.

10 Como el catalizador ácido, puede usarse un catalizador ácido que se va a usar en el momento de la reacción de condensación por deshidratación intramolecular de la dihidroxialquilpiperazina representada por la fórmula (1a) o (1b) anterior. Puede ser, por ejemplo, una sustancia que contiene fósforo, tal como un fosfato de metal o un compuesto de fósforo orgánico, una sustancia que contiene nitrógeno, una sustancia que contiene azufre, una sustancia que contiene niobio, sílice, alúmina, sílice-alúmina, sílice-titanía, zeolita, heteropoliácido, un catalizador de condensación de óxido de metal del Grupo 4B, un catalizador de condensación que contiene un metal del Grupo 6B,
15 un ácido de Brønsted, un ácido de Lewis o una amida que contiene fósforo. Entre ellos, se prefiere una sustancia que contiene fósforo, tal como un fosfato de metal o un compuesto de fósforo orgánico.

20 En el segundo proceso anterior, el fosfato de metal anterior puede ser, por ejemplo, una sal metálica de ácido fosfórico, ácido fosfórico, ácido hipofosfórico o similar. El metal para formar una sal con ácido fosfórico no se limita particularmente, pero puede ser, por ejemplo, sodio, potasio, litio, calcio, bario, magnesio, aluminio, titanio, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, circonio, paladio, plata, estaño o plomo.

25 Además, el compuesto de fósforo orgánico anterior no se limita particularmente y puede ser uno convencional, y es el mismo que se ha ilustrado en el primer proceso anterior.

En el segundo proceso anterior, puede usarse uno o más seleccionados entre los compuestos de fósforo orgánicos que se han mencionado anteriormente.

30 En el segundo proceso anterior, la reacción puede realizarse en una fase gaseosa o en una fase líquida. Además, la reacción puede realizarse en un sistema discontinuo, un sistema semi-discontinuo o un sistema continuo por un lecho en suspensión o en un sistema de flujo de lecho fijo, pero industrialmente, un sistema de flujo de lecho fijo es ventajoso desde el punto de vista de la operación, el aparato y la eficiencia económica.

35 En el segundo proceso anterior, como un diluyente, puede usarse un gas inerte, tal como gas nitrógeno, gas hidrógeno, gas amoníaco, vapor o un hidrocarburo, o un disolvente inerte, tal como agua o un hidrocarburo inerte para diluir la piperazina representada por la fórmula (10) anterior y/o la glicerina como la materia prima, para facilitar de este modo la reacción anterior. Tal diluyente puede usarse en una cantidad óptima y no se limita particularmente, pero la relación molar de [la piperazina representada por la fórmula (10) anterior]/[el diluyente], o la relación molar de [glicerina]/[diluyente] está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,01 a 1, más preferiblemente dentro de un
40 intervalo de 0,05 a 0,5. Cuando la relación molar es al menos 0,01, la productividad de la hidroximetiltrietilendiamina representada por la fórmula (2d) anterior se mejorará. Por otro lado, cuando la relación molar es como mucho 1, la selectividad para la hidroximetiltrietilendiamina representada por la fórmula (2d) anterior se mejorará.

45 En el segundo proceso anterior, el diluyente anterior puede introducirse en el reactor al mismo tiempo que la piperazina representada por la fórmula (10) anterior y/o la glicerina, o la piperazina representada por la fórmula (10) anterior y/o glicerina se disuelve de forma preliminar en el diluyente y después se introduce en forma una solución de materia prima en el reactor.

50 En el segundo proceso anterior, en un caso en el que la reacción se realiza en una fase gaseosa, normalmente se realiza en la coexistencia de un gas inerte a la reacción, tal como gas nitrógeno o gas argón. La cantidad de tal gas que se va a usar está normalmente dentro de un intervalo de 1 a 20 mol, preferiblemente de 2 a 10 mol, por mol de la piperazina representada por la fórmula (10) anterior.

55 En el segundo proceso anterior, la relación molar de [la piperazina representada por la fórmula (10) anterior]/[glicerina] está normalmente dentro de un intervalo de 0,02 a 50, preferiblemente de 0,05 a 20. Cuando la relación molar es al menos 0,02 y como mucho 50, una reacción secundaria se suprimirá, por lo que la selectividad para la hidroximetiltrietilendiamina representada por la fórmula (2d) anterior se mejorará.

60 En el segundo proceso anterior, la temperatura de reacción está normalmente dentro de un intervalo de 150 °C a 500 °C, preferiblemente de 200 °C a 400 °C. Cuando la temperatura de reacción es como mucho 500 °C, la descomposición de las materias primas y el producto se suprimirá, por lo que la selectividad para la hidroximetiltrietilendiamina representada por la fórmula (2d) anterior se mejorará, y cuando es al menos 150 °C, puede obtenerse una velocidad de reacción suficiente.

En el segundo proceso anterior, en un caso en el que la reacción se realiza en una fase gaseosa, después de la finalización de la reacción, la mezcla de gas de reacción que contiene la hidroximetiltriethylendiamina representada por la fórmula (2d) anterior se disuelve a través de agua o una solución acuosa ácida para obtener una mezcla de solución de reacción que contiene la hidroximetiltriethylendiamina representada por la fórmula (2d) anterior. Y, es posible obtener la hidroximetiltriethylendiamina representada por la fórmula (2d) anterior a partir de la mezcla de reacción obtenida mediante una operación de purificación por separación deseada tal como extracción o concentración. De otro modo, por medio de un ácido hidrohálico, puede obtenerse como una sal del ácido hidrohálico.

10 Ahora, se describirá la composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano de la presente invención.

La composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano de la presente invención comprende una hidroxialquiltriethylendiamina o hidroxitriethylendiamina (A), y un compuesto de amina (B) que tiene, en su molécula, uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo amino primario y un grupo amino secundario, o un compuesto de amina terciaria (C) que tiene un valor de [constante de velocidad de reacción de soplado/constante de velocidad de la reacción gelificante] de al menos 0,5.

En la composición de catalizador anterior, la hidroxialquiltriethylendiamina o hidroxitriethylendiamina (A) anterior puede ser, por ejemplo, la hidroxialquiltriethylendiamina o hidroxitriethylendiamina representada por la fórmula (2a) anterior, la hidroxialquiltriethylendiamina representada por la fórmula (2b) anterior y/o la hidroxialquiltriethylendiamina representada por la fórmula (2c) anterior, o la hidroximetiltriethylendiamina representada por la fórmula (2d) anterior. Entre ellas, se emplea preferiblemente la hidroximetiltriethylendiamina representada por la fórmula (2d) anterior. En la composición de catalizador de la presente invención, puede usarse una de ellas en solitario o pueden usarse dos o más de ellas en combinación.

Además, en la composición de catalizador anterior, el compuesto de amina representado por la fórmula (2e) anterior puede ser, por ejemplo, hidroxitriethylendiamina, hidroximetiltriethylendiamina o hidroxietiltriethylendiamina, pero se prefiere 2-hidroximetiltriethylendiamina, ya que está industrialmente disponible fácilmente.

La hidroxialquiltriethylendiamina o hidroxitriethylendiamina representadas por las fórmulas (2a) a (2e) anteriores pueden producirse por el proceso que se ha mencionado anteriormente de la presente invención. De otro modo, el compuesto representado por la fórmula (2e) anterior puede producirse también mediante un procedimiento conocido. Por ejemplo, puede producirse haciendo reaccionar piperazina con un éster del ácido dibromocarboxílico correspondiente en una relación molar apropiada y reduciendo el éster obtenido.

En la composición de catalizador anterior, el compuesto de amina (B) que tiene, en su molécula, uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo amino primario y un grupo amino secundario, no se limita particularmente, pero es preferiblemente un compuesto de amina representado por la fórmula (11) anterior.

Cada uno de los sustituyentes R_{1-8} en el compuesto de amina representado por la fórmula (11) anterior, que son independientes entre sí, es preferiblemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo metilo, un grupo hidroxietilo, un grupo hidroxipropilo, un grupo aminoetilo, un grupo aminopropilo, un grupo monometilaminoetilo, un grupo monometilaminopropilo, un grupo dimetilaminoetilo o un grupo dimetilaminopropilo.

Específicamente, el compuesto de amina representado por la fórmula (11) anterior puede ser, por ejemplo, un compuesto de amina primaria, tal como N,N-dimetiletetilendiamina, N,N-dimetilpropilendiamina, N,N-dimetiltetrametilendiamina, N,N-dimetilpentametilendiamina, N,N-dimetilhexametilendiamina, N,N-dimetilheptametilendiamina, N,N-dimetiloctametilendiamina, N,N-dimetilnonametilendiamina, N,N-dimetildecametilendiamina, N-metiletetilendiamina, N-metilpropilendiamina, N-metiltetrametilendiamina, N-metilpentametilendiamina, N-metilhexametilendiamina, N-metilheptametilendiamina, N-metiloctametilendiamina, N-metilnonametilendiamina, N-metildecametilendiamina, N-acetiletetilendiamina, N-acetilpropilendiamina, N-acetiltetrametilendiamina, N-acetilpentametilendiamina, N-acetilhexametilendiamina, N-acetilheptametilendiamina, N-acetiloctametilendiamina, N-acetilnonametilendiamina, N-acetildecametilendiamina, N,N,N'-trimetildietilentriamina, N,N,N',N''-tetrametiltriethylentetramina, N,N,N',N'',N'''-pentametiltetraethylpentamina o N,N,N',N'',N''',N''''-hexametilpentaethylhexamina; un compuesto de amina secundaria, tal como N,N'-dimetiletetilendiamina, N,N'-dimetilpropilendiamina, N,N'-dimetilhexametilendiamina, trimetiletetilendiamina, trimetilpropilendiamina, trimetiltetrametilendiamina, trimetilpentametilendiamina, trimetilhexametilendiamina, trimetilheptametilendiamina, trimetiloctametilendiamina, trimetilnonametilendiamina, trimetildecametilendiamina, tetrametildietilentriamina, pentametiltriethylentetramina, hexametiltetraethylpentamina, heptametilpentaethylhexamina, bis(N,N-dimetilaminopropil)amina o N-metilpiperazina; o una alcanolamina, tal como N,N-dimetilaminoetanol, N,N-dimetilaminoisopropanol, N,N-dimetilaminoetoxietanol, N,N-dimetilaminoetoxiisopropanol, N,N,N'-trimetilaminoetiletanolamina, N,N-

dimetilaminoetil-N'-metilaminoetil-N''-metilaminoetanol, N,N-dimetilaminoetil-N'-metilaminoetil-N''-metilaminoisopropanol, N,N-dimetilaminoetoxietoxietanol, N,N-dimetilaminoetoxietoxiisopropanol, N,N-dimetil-N'-(2-hidroxi)etilendiamina, N,N-dimetil-N'-(2-hidroxi)etilpropanodiamina, N,N-dimetil-N',N'-bis(2-hidroxi)propil)-1,3-propanodiamina, N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxi)etil)bis(2-amino)etiléter, N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxi)isopropil)bis(2-amino)etiléter, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, N,N-dimetilaminohexanol, 5-dimetilamino-3-metil-1-pentanol, N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxi)etil)propilendiamina o N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxi)propil)propilendiamina.

Entre estos compuestos de amina, se prefiere particularmente desde el punto de vista de actividades altamente catalíticas, uno o más compuestos de amina seleccionados entre el grupo que consiste en N,N-dimetiletilendiamina, N,N'-dimetiletilendiamina, N,N-dimetilpropilendiamina, N,N'-dimetilpropilendiamina, N,N-dimetilhexametilendiamina, N,N'-dimetilhexametilendiamina, trimetildietilentriamina, trimetiletilendiamina, trimetilpropilendiamina, trimetilhexametilendiamina, tetrametildietilentriamina, N,N-dimetilaminoetanol, N,N-dimetilaminoisopropanol, bis(3-dimetilaminopropil)amina, N-metilpiperazina, N,N-dimetilaminoetoxietanol, N,N,N'-trimetilaminoetiletanolamina, N,N-dimetilaminoetil-N'-metilaminoetil-N''-metilaminoisopropanol, N,N-dimetilaminoetoxietoxietanol, N,N-dimetil-N',N'-bis(2-hidroxi)propil)-1,3-propanodiamina, N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxi)etil)bis(2-amino)etiléter, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, N,N-dimetilaminohexanol y N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxi)etil)propilendiamina.

El compuesto de amina representado por la fórmula (11) anterior que se va a usar en la composición de catalizador anterior puede prepararse fácilmente mediante un procedimiento conocido. Por ejemplo, puede mencionarse un procedimiento por medio de una reacción de un diol con una diamina o aminación de un alcohol, un procedimiento por medio de reducción-metilación de un monoaminoalcohol o diamina, un procedimiento por medio de una reacción de un compuesto de amina con un óxido de alquileo, etc.

En la composición de catalizador anterior, la relación de mezcla de la hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina (A) con respecto al compuesto de amina (B) que tiene, en su molécula, uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo amino primario y un grupo amino secundario, no se limita particularmente, pero la relación de mezcla normalmente se ajusta de manera que la relación en peso de la hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxietilendiamina (A) con respecto al compuesto de amina que tiene, en su molécula, uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo amino primario y un grupo amino secundario (es decir [hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina (A)]/[compuesto de amina (B)] que tiene, en su molécula, uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo amino primario y un grupo amino secundario) llegue a estar normalmente dentro de un intervalo de 1/99 a 99/1, preferiblemente dentro de un intervalo de 5/95 a 95/5. Si la relación en peso excede este intervalo, el efecto sinérgico de ambos catalizadores a veces no puede obtenerse, y puede darse el caso en el que no puede obtenerse ningún rendimiento adecuado con respecto a las actividades catalíticas y las propiedades físicas de la resina de poliuretano.

Además, en la composición de catalizador anterior, la relación de mezcla del compuesto de amina representado por la fórmula (2e) anterior con respecto al compuesto de amina representado por la fórmula (11) anterior no se limita particularmente, pero la relación de mezcla normalmente se ajusta de manera que la relación en peso del compuesto de amina representado por la fórmula (2e) anterior con respecto al compuesto de amina representado por la fórmula (11) anterior (es decir [compuesto de amina representado por la fórmula (2e) anterior]/[compuesto de amina representado por la fórmula (11) anterior]) llegue a estar dentro de un intervalo de 1/99 a 99/1, preferiblemente dentro de un intervalo de 5/95 a 95/5. Si la relación en peso excede este intervalo, el efecto sinérgico de ambos catalizadores a veces no puede obtenerse, y puede darse el caso en el que no puede obtenerse ningún rendimiento adecuado con respecto a las actividades catalíticas y las propiedades físicas de la resina de poliuretano.

El compuesto de amina terciaria (C) que tiene un valor de [constante de velocidad de reacción de soplado/constante de velocidad de la reacción gelificante] de al menos 0,5, que se va a usar en la composición de catalizador anterior, no se limita particularmente, pero puede ser, por ejemplo, trietanolamina, bis(2-dimetilamino)etiléter, N,N,N',N''-pentametildietilentriamina, hexametiltrietilentetramina, N,N-dimetilaminoetoxietanol, N,N,N'-trimetilaminoetiletanolamina, N,N-dimetilaminoetil-N'-metilaminoetil-N''-metilaminoisopropanol o N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxi)etil)bis(2-amino)etiléter.

En la composición de catalizador anterior, la constante de velocidad de la reacción gelificante (k_{1w}) es un parámetro calculado por el siguiente procedimiento.

Es decir, se cargan diisocianato de tolueno y dietilenglicol de manera que la relación molar del grupo isocianato/grupo hidroxilo sea de 1,0, y se añade una cantidad predeterminada de un compuesto de amina terciaria como un catalizador, y se realiza una reacción manteniendo la temperatura a un nivel constante en un disolvente de benceno, después de lo cual se mide la cantidad de isocianato sin reaccionar. Aquí, cuando se asume que la reacción de diisocianato de tolueno con dietilenglicol es lineal con respecto a las concentraciones respectivas, se establecerá la siguiente fórmula.

$$dx/dt = k(a-x)^2 \quad (1)$$

En la fórmula (1) anterior,

5

x: concentración de grupos NCO reaccionados (mol/l),
 a: concentración inicial de grupos NCO (mol/l),
 k: constante de velocidad de reacción (l/mol·h),
 t: tiempo de reacción (h).

10

Cuando las condiciones iniciales de $t = 0$ y $x = 0$ se sustituyen en la fórmula (1) anterior seguido de integración, se establecerá la siguiente fórmula.

$$1/(a-x) = kt + 1/a \quad (2)$$

15

A partir de la fórmula (2) anterior, la constante de velocidad de reacción k se obtiene y se sustituye en la siguiente fórmula (3) para obtener la constante de catalizador K_c .

$$k = k_0 + K_c C \quad (3)$$

20

En la fórmula (3) anterior,
 k_0 : constante de velocidad de reacción en ausencia de catalizador (Umol-h),
 K_c : constante de catalizador ($L^2/g \cdot mol \cdot h$),
 C : concentración de catalizador en el sistema de reacción (mol/l).

25

La constante de catalizador obtenida K_c se divide por el peso molecular (m_c) del catalizador para obtener la constante de velocidad de la reacción gelificante k_{1w} ($L^2/g \cdot mol \cdot h$) que puede considerarse como una potencia de actividad por peso (la siguiente fórmula).

30

$$K_c/m_c = k_{1w} \quad (4)$$

Por otro lado, la constante de reacción de soplado (k_{2w}) del compuesto de amina terciaria se obtiene de la misma manera que se ha descrito anteriormente haciendo reaccionar el diisocianato de tolueno con agua en un disolvente de benceno en las mismas condiciones que en la reacción gelificante que se ha descrito anteriormente.

35

$$K_c/m_c = k_{2w} \quad (5)$$

El compuesto de amina terciaria que se va a usar en la composición de catalizador anterior puede prepararse fácilmente mediante un procedimiento conocido en la bibliografía. Por ejemplo, puede mencionarse un procedimiento por medio de una reacción de un diol con una diamina o aminación de un alcohol, un procedimiento por medio de metilación por reducción de un monoaminoalcohol o diamina, un procedimiento por medio de una reacción de un compuesto de amina con un óxido de alquileo, etc.

En la composición de catalizador anterior, la relación de mezcla de la hidroxialquiltriethylendiamina o hidroxitriethylendiamina (A) con respecto al compuesto de amina terciaria (C) que tiene un valor de [constante de velocidad de reacción de soplado/constante de velocidad de la reacción gelificante] de al menos 0,5, no se limita particularmente, pero la relación de mezcla normalmente se ajusta de manera que la relación en peso de la hidroxialquiltriethylendiamina o hidroxitriethylendiamina (A) con respecto al compuesto de amina terciaria (C) que tiene un valor de [constante de velocidad de reacción de soplado/constante de velocidad de la reacción gelificante] de al menos 0,5 (es decir [el compuesto de amina anterior (A)]/[el compuesto de amina terciaria anterior (C)]) estará normalmente dentro de un intervalo de 1/30 a 30/1, preferiblemente dentro de un intervalo de 1/20 a 20/1. Si la relación en peso excede este intervalo, el efecto sinérgico de ambos catalizadores a veces no puede obtenerse, y se dará el caso en el que no puede obtenerse ningún rendimiento adecuado con respecto a las actividades catalíticas y las propiedades físicas de la resina de poliuretano.

55

En la composición de catalizador anterior, la hidroxialquiltriethylendiamina o hidroxitriethylendiamina (A) y el compuesto de amina (B) que tiene, en su molécula, uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un grupo hidroxí, un grupo amino primario y un grupo amino secundario o el compuesto de amina terciaria (C) que tiene un valor de [constante de velocidad de reacción de soplado/constante de velocidad de la reacción gelificante] de al menos 0,5 a usar como la composición de catalizador, pueden mezclarse preliminarmente, y tal mezcla puede añadirse en el momento de la reacción, o pueden añadirse simultáneamente en el momento de la reacción. Además, cuando se mezclan pueden usarse de forma disuelta en un disolvente. Tal disolvente no se limita particularmente, pero puede ser, por ejemplo, un disolvente orgánico, tal como un alcohol, tal como un etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, propilenglicol, butanodiol o 2-metil-1,3-propanodiol, un hidrocarburo, tal como tolueno, xileno,

60

terpeno mineral o espíritu mineral, un éster, tal como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metilenglicol o ácido acético de cellosolve, una cetona, tal como metil etil cetona, metil isobutil cetona o ciclohexanona, una amida, tal como N,N-dimetilformamida o N,N-dimetilacetamida; un disolvente quelante, tal como una β -dicetona, tal como acetilacetona o su producto fluorado sustituido, o un cetoéster, tal como acetoacetato de metil o acetoacetato de etilo; o agua.

Ahora, se describirá el proceso para producir una resina de poliuretano de la presente invención.

El proceso para producir una resina de poliuretano de la presente invención comprende hacer reaccionar un poliol con un isocianato en presencia de la composición de catalizador que se ha descrito anteriormente de la presente invención y, si es necesario, un agente de soplado, un tensioactivo, un retardador de llama, un agente de reticulación, etc.

En el proceso anterior para producir una resina de poliuretano, la cantidad de la composición de catalizador de la presente invención que se va a usar está normalmente dentro de un intervalo de 0,01 a 30 partes en peso, preferiblemente dentro de un intervalo de 0,1 a 20 partes en peso, por 100 partes en peso del poliol que se va a usar. Si es inferior a 0,01 partes en peso, puede darse el caso en el que no pueda obtenerse ningún efecto del catalizador. Por otro lado, si excede de 30 partes en peso, no solo tiende a obtenerse un efecto adicional para el aumento del catalizador, sino también con frecuencia las propiedades físicas de la resina de poliuretano pueden deteriorarse.

En el proceso anterior para producir una resina de poliuretano, el poliol que se va a usar puede ser, por ejemplo, un poliol poliéster convencional, poliol poliéster, poliol de polímero o un poliol resistente al fuego, tales como un poliol que contiene fósforo o un poliol que contiene halógeno. Estos polioles pueden usarse en solitario o en combinación en forma de una mezcla.

El poliol poliéster que se va a usar en el proceso anterior para producir una resina de poliuretano no se limita particularmente. Por ejemplo, puede ser uno producido usando un compuesto que tiene al menos dos grupos de hidrógeno activo (tal como un alcohol polihídrico, tales como etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano o pentaeritritol, una amina tal, como etilendiamina, una alcanolamina, tal como etilamina o dietanolamina, etc.) como material de partida y mediante una reacción de adición de tal material de partida con un óxido de alquileno (tal como óxido de etileno u óxido de propileno) [por ejemplo Gunter Oertel, "Polyurethane Handbook" (1985) Hanser Publishers (Alemania), procedimiento desvelado en la pág. 42-53].

El poliol poliéster que se va a usar en el proceso anterior para producir una resina de poliuretano no se limita particularmente. Puede ser, por ejemplo, uno que puede obtenerse a partir de una reacción de un ácido dibásico con glicol, un residuo de la producción de nylon, un residuo de trimetilolpropano o pentaeritritol, un residuo de un poliéster de tipo ácido ftálico o un poliol poliéster obtenido tratando un producto de desecho [por ejemplo Keiji Iwata "Polyurethane Resin Handbook" (1987) Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd., divulgación en pág. 117].

El poliol de polímero que se va a usar en el proceso anterior para producir una resina de poliuretano no se limita particularmente. Puede ser, por ejemplo, un poliol de polímero obtenido haciendo reaccionar el poliol poliéster anterior con un monómero etilénico insaturado (tal como butadieno, acrilonitrilo o estireno) en presencia de un catalizador de polimerización por radicales.

El poliol resistente al fuego que se va a usar en el proceso anterior para producir una resina de poliuretano no se limita particularmente. Puede ser, por ejemplo, un poliol que contiene fósforo que puede obtenerse añadiendo un óxido de alquileno a un compuesto de ácido fosfórico, un poliol que contiene halógeno que puede obtenerse por polimerización de apertura de anillo de epíclorhidrina u óxido de triclorobutileno, o poliol fenol.

En el proceso anterior para producir una resina de poliuretano, puede usarse un poliol que tiene un valor hidroxil medio dentro de un intervalo de 20 a 1.000 mgKOH/g, pero para una resina de poliuretano flexible o una resina de poliuretano semi-rígida, se usa preferiblemente uno que tiene un valor hidroxil medio dentro de un intervalo de 20 a 100 mgKOH/g, y para una resina de poliuretano rígida, se usa preferiblemente uno que tiene un valor hidroxil medio dentro de un intervalo de 100 a 800 mgKOH/g.

El poliisocianato que se va a usar en el proceso anterior para producir resina de poliuretano puede ser uno convencional y no se limita particularmente. Puede ser, por ejemplo, un poliisocianato aromático, tal como diisocianato de tolueno (en lo sucesivo en el presente documento denominado a veces como TDI), diisocianato de difenilmetano (en lo sucesivo en el presente documento denominado a veces como MDI), diisocianato de naftileno o un diisocianato de xilileno; un poliisocianato alifático, tal como diisocianato de hexametileno; un poliisocianato alicíclico, tal como diisocianato de dicitclohexilo o diisocianato de isoforona; o una mezcla del mismo. Entre ellos, se prefiere TDI o su derivado, o MDI o su derivado, y pueden usarse en solitario o en combinación en forma de una mezcla.

TDI o su derivado puede ser, por ejemplo, una mezcla de 2,4-TDI y 2,6-TDI, o un derivado de prepolímero de isocianato terminal de TDI. En tanto que, MDI o su derivado puede ser, por ejemplo, una mezcla de MDI y un diisocianato de polifenilpolimetileno como su polímero, o un derivado de diisocianato de difenilmetano que tiene un grupo isocianato terminal.

Entre los isocianatos anteriores, para una resina de poliuretano flexible o un producto de resina de poliuretano semi-rígido puede usarse preferiblemente TDI o su derivado, y/o MDI o su derivado. En tanto que, para una resina de poliuretano rígida, se usa preferiblemente una mezcla de MDI con un diisocianato de polifenilpolimetileno como su polímero.

La relación de mezcla de tal poliisocianato con respecto al polioli no se limita particularmente, pero cuando se representa por un índice de isocianato (es decir [grupos isocianato]/[grupos de hidrógeno activo reactivos con grupos isocianato]), normalmente se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo de 60 a 400, más preferiblemente dentro de un intervalo de 80 a 200.

En el proceso anterior para producir una resina de poliuretano, como un catalizador, además de la composición de catalizador de la presente invención que comprende el compuesto de amina representado por la fórmula (11) anterior y el compuesto de amina terciaria que tiene un valor de [constante de velocidad de reacción de soplado/constante de velocidad de la reacción gelificante] de al menos 0,5, pueden usarse otros catalizadores de metal orgánico, catalizadores sal de metal de ácido carboxílico, catalizadores de amina terciaria, catalizadores de sal de amonio cuaternario, etc., en combinación dentro de un intervalo sin apartarse del concepto de la presente invención.

Dichos catalizadores de metal orgánico pueden ser unos convencionales y no se limitan particularmente. Pueden ser, por ejemplo, diacetato estannoso, dioctoato estannoso, dioleato estannoso, dilaurato estannoso, óxido de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, octanoato de plomo, naftenato de plomo, naftenato de níquel y naftenato de cobalto.

Los catalizadores de sal de metal de ácido carboxílico anteriores pueden ser unos convencionales, y pueden ser, por ejemplo, sales de metales alcalinos o sales de metales alcalinotérreos de ácidos carboxílicos. Los ácidos carboxílicos no se limitan particularmente, pero pueden ser, por ejemplo, ácidos mono y di-carboxílicos alifáticos, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido 2-etilhexanoico y ácido adípico; y ácidos mono y di-carboxílicos aromáticos, tales como ácido benzoico y ácido ftálico. Además, los metales para formar sales de ácido carboxílico pueden ser, por ejemplo, metales alcalinos, tales como litio, sodio y potasio; o metales alcalinotérreos, tales como calcio y magnesio, como ejemplos preferidos.

Los catalizadores de amina terciaria anteriores pueden ser unos convencionales, y no se limitan particularmente. Pueden ser, por ejemplo, compuestos de amina terciaria, tales como N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilpropilendiamina, N,N,N',N",N"-pentametil-(3-aminopropil)etilendiamina, N,N,N',N",N"-pentametildipropilentriamina, N,N,N',N'-tetrametilguanidina, 1,3,5-tris(N,N-dimetilaminopropil)hexahidro-S-triazina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7, trietilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexametilendiamina, N,N'-dimetilpiperazina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, 1-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1-isobutil-2-metilimidazol y 1-dimetilaminopropilimidazol.

Los catalizadores de sal de amonio cuaternario anteriores pueden ser unos convencionales y no se limitan particularmente. Pueden ser, por ejemplo, un haluro de tetraalquilamonio tal como cloruro de tetrametilamonio; un hidróxido de tetraalquilamonio, tal como hidróxido de tetrametilamonio; y una sal orgánica de tetraalquilamonio, tales como 2-etilhexanoato de tetrametilamonio, formiato de 2-hidroxiopropiltrimetilamónico y 2-etilhexanoato de 2-hidroxiopropiltrimetilamonio.

En el proceso anterior para producir una resina de poliuretano, la composición de catalizador de la presente invención puede usarse en solitario o en forma de mezcla con los otros catalizadores que se han mencionado anteriormente. En la preparación de una mezcla de catalizador, puede usarse un disolvente tal como dipropilenglicol, etilenglicol, 1,4-butanodiol o agua según el caso lo requiera. La cantidad del disolvente no se limita particularmente, pero es preferiblemente como mucho 3 veces en peso con respecto a la cantidad total del catalizador. Si excede de 3 veces en peso, puede presentar un efecto adverso con respecto a las propiedades físicas de la espuma obtenible, y esto no es deseable tampoco desde un punto de vista económico. La composición de catalizador preparada de este modo puede usarse según añadiéndose al polioli, o los componentes individuales pueden añadirse por separado al polioli y, por lo tanto, el procedimiento para su uso no es limitado.

En el proceso anterior para producir una resina de poliuretano, puede usarse un agente de soplado según el caso lo requiera. Tal agente de soplado no se limita particularmente, pero puede ser, por ejemplo, un compuesto tipo freón tal como 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), 1,1,1,3,3-

pentafluorobutano (HFC-365mfc), 1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) o 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea); un hidrofluoroéter, tal como HFE-254pc; al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en un hidrocarburo de bajo punto de ebullición, agua, gas dióxido de carbono licuado, diclorometano, ácido fórmico y acetona; o una mezcla de los mismos.

5

Como el hidrocarburo de bajo punto de ebullición, normalmente, se usa un hidrocarburo que tiene un punto de ebullición de normalmente -30 °C a 70 °C, y sus ejemplos específicos incluyen propano, butano, pentano, ciclopentano, hexano y un mezcla de los mismos.

- 10 La cantidad del agente de soplado se determina dependiendo de la densidad deseada y las propiedades físicas de la espuma. Específicamente, se selecciona de manera que la densidad de la espuma obtenible sea normalmente de 5 a 1.000 kg/m³, preferiblemente de 10 a 500 kg/m³.

- 15 En el proceso anterior para producir una resina de poliuretano, puede usarse un tensioactivo en forma de un estabilizador de espuma, según el caso lo requiera. El tensioactivo que se va a usar puede ser, por ejemplo, un tensioactivo de tipo silicona orgánica convencional. Específicamente, puede ser, por ejemplo, un tensioactivo no iónico, tal como un copolímero de siloxano-polioxilalquileno orgánico o un copolímero de silicona en fase grasa, o una mezcla de los mismos. La cantidad del tensioactivo es normalmente de 0,1 a 10 partes en peso, por 100 partes en peso del polioli.

20

En el proceso anterior para producir una resina de poliuretano, puede usarse un agente de reticulación o extensor de cadena, según el caso lo requiera. El agente de reticulación o extensor de cadena puede ser, por ejemplo, un alcohol polihídrico de bajo peso molecular, tales como etilenglicol, 1,4-butanodiol o glicerina, un polioli de amina de bajo peso molecular, tales como dietanolamina o trietanolamina, o una poliamina, tales como etilendiamina,

- 25 xilendiamina, metilendisortocloroanilina.

- En el proceso anterior para producir una resina de poliuretano, puede usarse un retardador de llama según el caso lo requiera. El retardador de llama que se va a usar puede ser, por ejemplo, un retardador de llama reactivo como un polioli que contiene fósforo, tal como un ácido fosfórico propoxilado obtenido mediante una reacción de adición de ácido fosfórico con un óxido de alquileo, o ácido dibutilpirofosfórico propoxilado; un éster del ácido fosfórico terciario, tal como fosfato de tricresilo; un éster del ácido fosfórico terciario que contiene halógeno, tal como fosfato de tris(2-cloroetilo) o fosfato de tris(cloropropilo); un compuesto orgánico que contiene halógeno, tal como dibromopropanol, dibromoneopentil glicol o tetrabromo bisfenol A; o un compuesto inorgánico, tal como óxido de antimonio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio o fosfato de aluminio. La cantidad del retardador de llama no se limita particularmente y varía dependiendo de la piroresistencia deseada, pero es normalmente de 4 a 20 partes en peso por 100 partes en peso del polioli.

- 40 En el proceso anterior para producir una resina de poliuretano, puede usarse un colorante, un agente antienviejecimiento, u otros aditivos convencionales, según el caso lo requiera. Los tipos y cantidades de estos aditivos pueden estar dentro de los intervalos habituales de dichos aditivos que se van a usar.

- 45 En el proceso anterior para producir una resina de poliuretano, una solución de mezcla que tiene las materias primas anteriores se mezcla rápidamente, se agita y después se inyecta en un recipiente o molde adecuado seguido de soplado y moldeo. La mezcla y agitación pueden realizarse usando una máquina de agitación común o una máquina de soplado de poliuretano especial. Como la máquina de soplado de poliuretano, puede usarse una máquina de alta presión, baja presión o de tipo pulverización.

- 50 El producto de resina de poliuretano puede ser, por ejemplo, un elastómero que no usa ningún agente de soplado, o una espuma de poliuretano que usa un agente de soplado. El proceso para producir una resina de poliuretano de la presente invención es útil para la producción de tal producto de espuma de poliuretano.

El producto de espuma de poliuretano puede ser, por ejemplo, una espuma de poliuretano flexible, una espuma de poliuretano semi-rígida o una espuma de poliuretano rígida.

- 55 El proceso para producir una resina de poliuretano de la presente invención es particularmente útil para la producción de una lámina de coche fabricada de una espuma de poliuretano flexible que se va a usar como un material interior para un automóvil, un panel de instrumento o una empuñadura fabricada de una espuma de poliuretano semi-rígida, o un material termoaislante fabricado de una espuma poliuretano rígida.

- 60 Aquí, en la presente invención, la espuma de poliuretano flexible normalmente se refiere normalmente a una espuma deformable reversiblemente altamente permeable al agua que tiene una estructura de celda abierta [Gunter Oertel, "Polyurethane Handbook" (edición de 1985) Hanser Publishers (Alemania), pág. 161-233, y Keiji Iwata "Polyurethane Resin Handbook" (primera edición de 1987) Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd., pág. 150-221].

Las propiedades físicas de la espuma de uretano flexible no se limitan particularmente, pero normalmente la densidad está dentro de un intervalo de 10 a 100 kg/m³, la resistencia a la compresión (ILD al 25 %) está dentro de un intervalo de 200 a 8.000 kPa, y la elongación está dentro de un intervalo del 80 al 500 %. Aquí, la ILD (deflexión de la carga de indentación (*Indentation Load Deflection*)) al 25 % se mide por la resistencia en el momento en el que un material más duro (por ejemplo, un disco de metal con un radio de 10 cm) se empuja contra una espuma de uretano como muestra, en un 25 % del espesor de la muestra.

Por lo tanto, la espuma de poliuretano semi-rígida se refiere a una espuma deformable reversiblemente altamente permeable al aire que tiene una estructura de celda abierta como la espuma de poliuretano flexible, aunque la densidad de la espuma y la resistencia a la compresión son superiores a las de la espuma de poliuretano flexible [Gunter Oertel, "Polyurethane Handbook" (edición de 1985) Hanser Publishers (Alemania), pág. 223-233, y Keiji Iwata "Polyurethane Resin Handbook" (primera edición de 1987) Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd., p. 211-221].

Además, los materiales de polioli e isocianato que se van a usar también son los mismos que para una espuma de poliuretano flexible y, por consiguiente, la espuma de poliuretano semi-rígida se clasifica normalmente en una espuma de poliuretano blanda.

Las propiedades físicas de la espuma de uretano semi-rígida no se limitan particularmente, pero normalmente, la densidad está dentro de un intervalo de 40 a 800 kg/m³, la resistencia a la compresión (ILD al 25 %) está dentro de un intervalo de 10 a 200 kPa, y la elongación está dentro de un intervalo del 40 al 200 %. En la presente invención, una espuma de poliuretano flexible puede contener con frecuencia una espuma de poliuretano semi-rígida de las materias primas que se van a usar y las propiedades físicas de la espuma.

Además, la espuma de poliuretano rígida se refiere a una espuma deformable reversiblemente que tiene una estructura de celda cerrada altamente reticulada [Gunter Oertel, "Polyurethane Handbook" (edición de 1985) Hanser Publishers (Alemania), pág. 234-313, y Keiji Iwata "Polyurethane Resin Handbook" (primera edición de 1987) Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd., pág. 224-283].

Las propiedades físicas de la espuma de uretano rígida no se limitan particularmente, pero normalmente, la densidad está dentro de un intervalo de 10 a 100 kg/m³, y la resistencia a la compresión está dentro de un intervalo de 50 a 1.000 kPa.

EJEMPLOS

En primer lugar, el proceso para producir una hidroxialquiltriethylendiamina o hidroxitriethylendiamina que no forma parte de la presente invención, así como el proceso para producir una hidroxialquilpiperazina y/o hidroxipiperazina que no forma parte de la presente invención, se describirá en más detalle con referencia a los siguientes Ejemplos.

EJEMPLO DE PREPARACIÓN 1 (Preparación de dihidroxipropilpiperazina)

En un matraz de tres bocas de 200 ml, se cargaron 86,1 g (1,0 mol) de piperazina y 100 ml de metanol como disolvente, y en una atmósfera de nitrógeno, se añadieron gota a gota 22,2 g (0,3 mol) de glicidol durante un periodo de 4 horas. El matraz de tres bocas se mantuvo en un baño de aceite, y la temperatura de la solución de reacción se mantuvo a 60 °C. Después de la finalización de la adición gota a gota de glicidol, el metanol como disolvente y la piperazina sin reaccionar en la solución de reacción se retiraron por destilación mediante destilación simple. El producto se secó al vacío para obtener 45,2 g de un sólido viscoso de color blanco. Se confirmó que esta sustancia era dihidroxipropilpiperazina representada por la fórmula (3a) anterior (en lo sucesivo en el presente documento denominada como DHPP-3a) mediante el análisis por cromatografía de gases-masa y el análisis de resonancia magnética nuclear.

EJEMPLO DE PREPARACIÓN 2 (Preparación de dihidroxipropilpiperazina)

Se cargaron 86,1 g (1,0 mol) de piperazina, 92,1 g (1,0 mol) de glicerina, 5,0 g de fosfato de aluminio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., para aplicación química) como catalizador y 600 ml de agua como disolvente en un autoclave de 1.000 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 6,0 MPa (presión manométrica, lo mismo se aplica en lo sucesivo en el presente documento). El tiempo de reacción era de 2 horas. Después de la finalización de la reacción, el agua como disolvente, la piperazina sin reaccionar, la glicerina y los subproductos en la solución de reacción se retiraron por destilación para obtener un producto deseado (sólido viscoso de color blanco: 16,4 g). Se confirmó que esta sustancia era DHPP-3a mediante el análisis por cromatografía de gases-masa y el análisis de resonancia magnética nuclear.

EJEMPLO DE PREPARACIÓN 3 (Preparación de dihidroxipropilpiperazina)

Se cargaron 86,1 g (1,0 mol) de piperazina, 55,3 g (0,5 mol) de cloropropanodiol y 200 ml de metanol como

disolvente en un matraz de tres bocas de 500 ml y se calentó a 60 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era la presión atmosférica. El tiempo de reacción era de 16 horas. Después de la finalización de la reacción, se añadió una solución acuosa de hidróxido sódico que tenía una concentración de 5 mol/l (100 ml) para la separación de fases de la solución de reacción, después de lo cual el producto contenido en la capa orgánica se extrajo con 1-butanol. El agua como disolvente, la piperazina sin reaccionar y los subproductos en la solución de reacción se retiraron por destilación para obtener el producto deseado (sólido viscoso de color blanco: 56,1 g). Se confirmó que esta sustancia era DHPP-3a mediante el análisis por cromatografía de gases-masa y el análisis de resonancia magnética nuclear.

10 EJEMPLO DE PREPARACIÓN 4 (Preparación de dihidroxipropilpiperazina)

Se cargaron 86,1 g (1,0 mol) de piperazina, 90,1 g (1,0 mol) de dihidroxiacetona, 10 g (peso en seco: 5,0 g) de níquel Raney como catalizador y 100 ml de etanol como disolvente en un autoclave de 1.000 ml y se calentó a 90 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 11,0 MPa. El tiempo de reacción era de 3 horas. Después de la finalización de la reacción, el etanol como disolvente, la piperazina sin reaccionar, etc., en la solución de reacción se retiraron por destilación mediante destilación simple para obtener 105,7 g de un líquido transparente de color pardo. Se confirmó que esta sustancia era dihidroxipropilpiperazina representada por la fórmula (3b) anterior (en lo sucesivo en el presente documento denominada como DHPP-3b) mediante el análisis por cromatografía de gases-masa y el análisis de resonancia magnética nuclear.

20 EJEMPLO DE PREPARACIÓN 5 (Preparación de dihidroxipropilpiperazina)

En un matraz de tres bocas de 2.000 ml se cargaron 86,1 g (1,0 mol) de piperazina, 119,5 g (0,5 mol) de bromomalonato de dietilo y 800 ml de acetonitrilo como disolvente y se calentó a 80 °C para su reacción. La presión del reactor era la presión atmosférica, y el tiempo de reacción era 24 horas. La solución de reacción se sometió a filtración, y el disolvente se retiró por destilación mediante un evaporador seguido de purificación por medio de una cromatografía en columna sobre gel de sílice para obtener 85,5 g de un producto intermedio transparente de color ligeramente amarillo. Se confirmó que esta sustancia era un monoalquiléster de piperazina (es decir 2-(piperazin-1-il)malonato de dietilo) mediante el análisis de resonancia magnética nuclear. Se redujeron 85,5 g (0,35 mol) de este producto intermedio por medio de hidruro de litio y aluminio (0,70 mol) en un disolvente de tetrahidrofurano deshidratado. Después, la solución de reacción se sometió a filtración, y el disolvente se retiró por destilación mediante un evaporador. Después, el residuo se secó al vacío para obtener 39,5 g de un líquido transparente de color pardo. Se confirmó que esta sustancia era DHPP-3b mediante el análisis por cromatografía de gases-masa y el análisis de resonancia magnética nuclear.

35 EJEMPLO 1 (que no forma parte de la invención)

Se cargaron 16,0 g (0,10 mol) de DHPP-3a obtenida en el Ejemplo de Preparación 1, 100 ml de agua como disolvente y 5,0 g de fosfato de aluminio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., para aplicación química) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 8,0 MPa. El tiempo de reacción era de 2 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de DHPP-3a fue del 59 %, y la selectividad para los productos fue de tal forma que la hidroximetiltrietilendiamina era del 85 %, y la trietilendiamina formada por la separación de un grupo hidroximetilo era del 13 %.

EJEMPLO 2 (que no forma parte de la invención)

Se realizó una reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1 con la excepción de que en lugar de la DHPP-3a obtenida en el Ejemplo de Preparación 1, se usó la DHPP-3a obtenida en el Ejemplo de Preparación 2.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de DHPP-3a fue del 60 %, y la selectividad para los productos fue de tal forma que la hidroximetiltrietilendiamina era del 84 %, y la trietilendiamina formada por la separación de un grupo hidroximetilo era del 14 %.

55 EJEMPLO 3 (que no forma parte de la invención)

Se realizó una reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1 con la excepción de que en lugar de la DHPP-3a obtenida en el Ejemplo de Preparación 1, se usó la DHPP-3a obtenida en el Ejemplo de Preparación 3.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de DHPP-3a fue del 61 %, y la selectividad para los productos fue de tal forma que la hidroximetiltrietilendiamina era del 85 %, y la trietilendiamina formada por la separación de un grupo hidroximetilo era del 14 %.

EJEMPLO 4 (que no forma parte de la invención)

Se cargaron 16,0 g (0,10 mol) de DHPP-3a obtenida en el Ejemplo de Preparación 1, 100 ml de agua como disolvente y 5,0 g de ácido fenil fosfónico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., para aplicación 5 química) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 8,0 MPa. El tiempo de reacción era de 2 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de DHPP-3a fue del 67 %, y la selectividad para los productos fue de tal forma que la hidroximetiltrietilendiamina era del 76 %, y la 10 trietilendiamina formada por la separación de un grupo hidroximetilo era del 24 %.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Se cargaron 16,0 g (0,10 mol) de DHPP-3a obtenida en el Ejemplo de Preparación 1 y 100 ml de agua como 15 disolvente en un autoclave de 200 ml sin añadir ningún catalizador y, después de la purga con nitrógeno, se calentó a 280 °C. En ese momento, la presión del reactor era de 8,0 MPa. El tiempo de reacción era de 2 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases, por lo que se descubrió que la conversión de la DHPP-3a era del 0 %.

20

EJEMPLO COMPARATIVO 2

Se cargaron 16,0 g (0,10 mol) de DHPP-3a obtenida en el Ejemplo de Preparación 1, 100 ml de agua como disolvente y 10,0 g (peso en seco: 5,0 g) de un catalizador níquel Raney en un autoclave de 200 ml y, después de la 25 purga con nitrógeno, se calentó a 150 °C con presión de hidrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 10,0 MPa. El tiempo de reacción era de 2 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases, por lo que se descubrió que la conversión de la DHPP-3a era del 0 %.

30

EJEMPLO 5 (que no forma parte de la invención)

Se cargaron 16,0 g (0,10 mol) de la DHPP-3b obtenida en el Ejemplo de Preparación 4, 100 ml de agua como disolvente y 5,0 g de fosfato de aluminio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., para aplicación 35 química) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 8,0 MPa. El tiempo de reacción era de 2 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de DHPP-3b era del 84 %, y la selectividad para los productos fue de tal forma que la hidroximetiltrietilendiamina era del 90 %, y la 40 trietilendiamina formada por la separación de un grupo hidroximetilo era del 5 %.

EJEMPLO 6 (que no forma parte de la invención)

Se cargaron 16,0 g (0,10 mol) de la DHPP-3b obtenida en el Ejemplo de Preparación 5, 100 ml de agua como 45 disolvente y 5,0 g de fosfato de aluminio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., para aplicación química) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 8,0 MPa. El tiempo de reacción era de 2 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de DHPP-3b era del 85 %, y la selectividad para los productos fue de tal forma que la hidroximetiltrietilendiamina era del 91 %, y la 50 trietilendiamina formada por la separación de un grupo hidroximetilo era del 4 %.

EJEMPLO 7 (que no forma parte de la invención)

55 Se cargaron 16,0 g (0,10 mol) de la DHPP-3b obtenida en el Ejemplo de Preparación 4, 100 ml de agua como disolvente y 5,0 g de ácido fenil fosfónico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., para aplicación química) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 8,0 MPa. El tiempo de reacción era de 2 horas.

60 El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de DHPP-3b era del 75 %, y la selectividad para los productos fue de tal forma que la hidroximetiltrietilendiamina era del 73 %, y la trietilendiamina formada por la separación de un grupo hidroximetilo era del 21 %.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

Se cargaron 16,0 g (0,10 mol) de la DHPP-3b obtenida en el Ejemplo de Preparación 4 y 100 ml de agua como disolvente en un autoclave de 200 ml sin añadir ningún catalizador y, después de la purga con nitrógeno, se calentó a 280 °C. En ese momento, la presión del reactor era de 8,0 MPa. El tiempo de reacción era de 2 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases, por lo que se descubrió que la conversión de la DHPP-3b era del 0 %.

10 EJEMPLO COMPARATIVO 4

Se cargaron 16,0 g (0,10 mol) de la DHPP-3b obtenida en el Ejemplo de Preparación 4, 100 ml de agua como disolvente y 10,0 g (peso en seco: 5,0 g) de un catalizador níquel Raney en un autoclave de 200 ml y, después de la purga de nitrógeno, se calentó a 150 °C con presión de hidrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 10,0 MPa. El tiempo de reacción era de 2 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases, por lo que se descubrió que la conversión de la DHPP-3b era del 0 %.

20 EJEMPLO DE PREPARACIÓN 6 (Preparación de dihidroxipropiletilendiamina)

En un matraz de tres bocas de 200 ml se cargaron 120,2 g (2,0 mol) de etilendiamina y 100 ml de metanol como disolvente, y se añadieron gota a gota 44,4 g (0,6 mol) de glicidol durante un periodo de 4 horas en una atmósfera de nitrógeno. El matraz de tres bocas se mantuvo en un baño de aceite, y la temperatura de la solución de reacción se mantuvo a 60 °C. Después de la finalización de la adición gota a gota de glicidol, el metanol como disolvente y la etilendiamina sin reaccionar en la solución de reacción se retiraron por destilación mediante destilación simple. Además, el producto se secó al vacío para obtener 72,2 g de un sólido de color amarillento blanco. Se confirmó que esta sustancia era 2,3-dihidroxipropiletilendiamina representada por la fórmula (9a) anterior (en lo sucesivo en el presente documento denominada como 2,3-DHPEDA) mediante el análisis por cromatografía de gases-masa y el análisis de resonancia magnética nuclear.

EJEMPLO DE PREPARACIÓN 7 (Preparación de dihidroxipropiletilendiamina)

Se cargaron 480,8 g (8,0 mol) de etilendiamina, 90,1 g (1,0 mol) de dihidroxiacetona, 30 g (peso en seco: 15,0 g) de níquel Raney como catalizador y 200 ml de etanol como disolvente en un autoclave de 1.000 ml y se calentó a 90 °C en una atmósfera de hidrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 11,0 MPa. El tiempo de reacción era de 3 horas. Después de la finalización de la reacción, el etanol como disolvente, la etilendiamina sin reaccionar, etc. en la solución de reacción se retiraron por destilación mediante destilación simple para obtener 80,7 g de un sólido de color amarillento blanco. Se confirmó que esta sustancia era 1,3-dihidroxipropiletilendiamina representada por la fórmula (9b) anterior (en lo sucesivo en el presente documento denominada como 1,3-DHPEDA) mediante el análisis por cromatografía de gases-masa y el análisis de resonancia magnética nuclear.

EJEMPLO 8 (que no forma parte de la invención)

Se cargaron 13,4 g (0,10 mol) de 2,3-DHPEDA obtenida en el Ejemplo de Preparación 6, 100 ml de agua como disolvente y 5,0 g de fosfato de aluminio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., para aplicación química) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 6,0 MPa. El tiempo de reacción era de 2 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de 2,3-DHPEDA era del 80 %, y la selectividad para los productos fue de tal forma que la hidroximetilpiperazina era del 70 %, la piperazina formada por la separación de un grupo hidroximetilo era del 12 %, y la etilendiamina era del 15 %.

EJEMPLO 9 (que no forma parte de la invención)

Se cargaron 13,4 g (0,10 mol) de 2,3-DHPEDA obtenida en el Ejemplo de Preparación 6, 100 ml de agua como disolvente y 5,0 g de ácido fenil fosfónico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., para aplicación química) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 8,0 MPa. El tiempo de reacción era de 2 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de DHPEDA era del 65 %, y la selectividad para los productos fue de tal forma que la hidroximetilpiperazina era del 56 %, la piperazina formada por la separación de un grupo hidroximetilo era del 14 %, y la etilendiamina era del 27 %.

EJEMPLO 10 (que no forma parte de la invención)

Se cargaron 13,4 g (0,10 mol) de 1,3-DHPEDA obtenida en el Ejemplo de Preparación 7, 100 ml de agua como
5 disolvente y 5,0 g de fosfato de aluminio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., para aplicación química) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 6,0 MPa. El tiempo de reacción era de 2 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de 1,3-DHPEDA era
10 del 80 %, y la selectividad para los productos fue de tal forma que la hidroximetilpiperazina era del 70 %, la piperazina formada por la separación de un grupo hidroximetilo era del 12 %, y la etilendiamina era del 15 %.

EJEMPLO 11 (que no forma parte de la invención)

15 En una porción central de un tubo de vidrio de cuarzo que tiene un diámetro interno de 60 mm, se llenó con 20 ml del mismo fosfato de aluminio que el usado en el Ejemplo 8 (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., para aplicación química), y encima y debajo de este, se empaquetó por empaquetado de anillos Raschig con un diámetro externo de 3 mm. Mientras que la temperatura de la capa de fosfato de aluminio y las capas de anillos Raschig se mantuvo a 300 °C, desde la parte superior, se añadió gota a gota una solución acuosa de 2,3-
20 dihidroxipropiletildiamina (2,3-DHPEDA) obtenida en el Ejemplo de Preparación 6 [dihidroxipropiletildiamina:agua = 13:87 en relación en peso] a una velocidad de GHSV = 1.500 h⁻¹ (GHSV significa velocidad espacial horaria del gas). La solución de reacción obtenida se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de 2,3-DHPEDA era del 85 %, y la selectividad para los productos fue de tal forma que la hidroximetilpiperazina era del 76 %, la piperazina formada por la separación de un grupo hidroximetilo era del 9 %, y
25 la etilendiamina era del 12 %.

EJEMPLO COMPARATIVO 5

Se cargaron 13,4 g (0,10 mol) de 2,3-DHPEDA obtenida en el Ejemplo de Preparación 6 y 100 ml de agua como
30 disolvente en un autoclave de 200 ml sin añadir ningún catalizador y, después de la purga con nitrógeno, se calentó a 280 °C. En ese momento, la presión del reactor era de 6,0 MPa. El tiempo de reacción era de 2 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases, por lo que se descubrió que la conversión de 2,3-
35 DHPEDA era del 0 %.

EJEMPLO COMPARATIVO 6

Se cargaron 13,4 g (0,10 mol) de 1,3-DHPEDA obtenida en el Ejemplo de Preparación 7 y 100 ml de agua como
40 disolvente en un autoclave de 200 ml sin añadir ningún catalizador y, después de la purga con nitrógeno, se calentó a 280 °C. En ese momento, la presión del reactor era de 6,0 MPa. El tiempo de reacción era de 2 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases, por lo que se descubrió que la conversión de 1,3-
DHPEDA era del 0 %.

45 EJEMPLO 12 (que no forma parte de la invención)

Se cargaron 13,4 g (0,10 mol) de 1,3-DHPEDA obtenida en el Ejemplo de Preparación 7, 100 ml de etanol como
disolvente y 10,0 g (peso en seco: 5,0 g) de un catalizador níquel Raney en un autoclave de 200 ml y, después de la
50 purga con nitrógeno, se calentó a 150 °C con presión de hidrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 15,0 MPa. El tiempo de reacción era de 3 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de 1,3-DHPEDA era
del 24 %, y la selectividad para los productos fue de tal forma que la hidroximetilpiperazina era del 40 %, la
piperazina formada por la separación de un grupo hidroximetilo era del 23 %, y la etilendiamina era del 37 %.

55 EJEMPLO DE PREPARACIÓN 8 (Preparación de dihidroxipropiletildiamina)

En un autoclave de 10 l se cargaron 1.202 g (20 mol) de etilendiamina y 1.000 ml de metanol como disolvente, y se
añadieron gota a gota 663 g (6 mol) de cloropropanodiol durante un periodo de 2 horas en una atmósfera de
60 nitrógeno. El autoclave se calentó, y la temperatura de la solución de reacción se ajustó a 100 °C. En ese momento, la presión del reactor era de 0,5 MPa. Después de la finalización de la adición gota a gota de cloropropanodiol, el tiempo de maduración fue de 4 horas. Esta solución de reacción se neutralizó con una solución acuosa al 48 % de hidróxido sódico (333 ml), y después, se realizó una operación de filtración. Una fracción de baja ebullición del filtrado obtenido por esta operación se retiró por destilación mediante un evaporador seguido de destilación para

purificación para obtener 833 g de un sólido ligeramente amarillo. Se confirmó que esta sustancia era 2,3-dihidroxipropiletildiamina representada por la fórmula (9a) anterior (en lo sucesivo en el presente documento denominada como 2,3-DHPEDA) mediante el análisis por cromatografía de gases-masa y el análisis de resonancia magnética nuclear.

5

EJEMPLO DE PREPARACIÓN 9 (Preparación de dihidroxipropiletildiamina)

En un autoclave de 10 l se cargaron 1.202 g (20 mol) de etilendiamina y 1.000 ml de metanol como disolvente, y se añadieron gota a gota 444 g (6 mol) de glicidol durante un periodo de 4 horas en una atmósfera de nitrógeno. El autoclave se calentó, y la temperatura de la solución de reacción se mantuvo a 60 °C. Después de la finalización de la adición gota a gota de glicidol, el metanol como disolvente y la etilendiamina sin reaccionar en la solución de reacción se retiraron por destilación mediante destilación simple. El producto se secó al vacío para obtener 722 g de un sólido de color amarillento blanco. Se confirmó que esta sustancia era 2,3-DHPEDA representada por la fórmula (9a) anterior mediante el análisis por cromatografía de gases-masa y el análisis de resonancia magnética nuclear.

10

15

EJEMPLO 13 (que no forma parte de la invención)

Se cargaron 124 g (0,92 mol) de 2,3-DHPEDA obtenida en el Ejemplo de Preparación 8, 500 ml de agua como disolvente y 6,2 g de cobre Raney (fabricado por Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd., nombre comercial: CDT-60) como catalizador en un autoclave de 1.000 ml y se calentó a 165 °C en una atmósfera de hidrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 3,5 MPa. El tiempo de reacción era de 4 horas.

20

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de 2,3-DHPEDA era del 96,2 %, y la selectividad para un producto fue de tal forma que la hidroximetilpiperazina era del 68 %.

25

EJEMPLO 14 (que no forma parte de la invención)

Se cargaron 124 g (0,92 mol) de 2,3-DHPEDA obtenida en el Ejemplo de Preparación 9, 500 ml de agua como disolvente y 6,2 g de cobre Raney (fabricado por Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd., nombre comercial: CDT-60) como catalizador en un autoclave de 1.000 ml y se calentó a 165 °C en una atmósfera de hidrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 3,5 MPa. El tiempo de reacción era de 4 horas.

30

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de 2,3-DHPEDA era del 95,9 %, y la selectividad para un producto fue de tal forma que la hidroximetilpiperazina era del 67 %.

35

EJEMPLO 15 (que no forma parte de la invención)

Se cargaron 60 g (0,45 mol) de 2,3-DHPEDA obtenida en el Ejemplo de Preparación 8, 540 ml de agua como disolvente y 6,0 g de cobre Raney (fabricado por Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd., nombre comercial: CDT-60) como catalizador en un autoclave de 1.000 ml y se calentó a 165 °C en una atmósfera de hidrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 3,5 MPa. El tiempo de reacción era de 4 horas.

40

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de 2,3-DHPEDA era del 99,7 %, y la selectividad para un producto fue de tal forma que la hidroximetilpiperazina era del 70 %.

45

EJEMPLO 16 (que no forma parte de la invención)

Se cargaron 180 g (1,50 mol) de 2,3-DHPEDA obtenida en el Ejemplo de Preparación 8, 420 ml de agua como disolvente y 7,2 g de cobre Raney (fabricado por Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd., nombre comercial: CDT-60) como catalizador en un autoclave de 1.000 ml y se calentó a 165 °C en una atmósfera de hidrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 3,5 MPa. El tiempo de reacción era de 4 horas.

50

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de 2,3-DHPEDA era del 84,8 %, y la selectividad para un producto fue de tal forma que la hidroximetilpiperazina era del 52 %.

55

EJEMPLO 17 (que no forma parte de la invención)

Se cargaron 200 ml de agua como disolvente y 20,0 g de cobre Raney (fabricado por Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd., nombre comercial: CDT-60) como catalizador en un autoclave de 1.000 ml y se calentó a 165 °C en una atmósfera de hidrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 3,5 MPa.

60

Después, se añadieron gota a gota 200 g (1,50 mol) de 2,3-DHPEDA obtenida en el Ejemplo de Preparación 8 según se disolvió en 267 ml de agua suministrados en el autoclave mediante una bomba de dosificación. El tiempo para la adición gota a gota fue de 4 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de 2,3-DHPEDA era del 100 %, y la selectividad para un producto fue de tal forma que la hidroximetilpiperazina era del 61 %.

5 EJEMPLO 18 (que no forma parte de la invención)

Se cargaron 50 g (0,37 mol) de 2,3-DHPEDA obtenida en el Ejemplo de Preparación 8, 50 ml de agua como disolvente y 2,5 g de níquel Raney (fabricado por Evonik Degussa Japón, nombre comercial: B111W) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 165 °C en una atmósfera de hidrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 3,5 MPa. El tiempo de reacción era de 4 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de 2,3-DHPEDA era del 53,1 %, y la selectividad para un producto fue de tal forma que la hidroximetilpiperazina era del 21 %.

15 EJEMPLO COMPARATIVO 7

Se cargaron 201 g (1,50 mol) de 2,3-DHPEDA obtenida en el Ejemplo de Preparación 8, 201 ml de agua como disolvente y 10,1 g de catalizador de cobre-cromo (fabricado por JGC C&C, nombre comercial: N203S) como catalizador en un autoclave de 1.000 ml y se calentó a 165 °C en una atmósfera de hidrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 3,5 MPa. El tiempo de reacción era de 4 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de 2,3-DHPEDA fue tan lenta que no pudo separarse de los subproductos. El rendimiento de la hidroximetilpiperazina era del 5,6 %.

25 EJEMPLO COMPARATIVO 8

Se cargaron 200 g (1,49 mol) de 2,3-DHPEDA obtenida en el Ejemplo de Preparación 8, 200 ml de agua como disolvente y 10,0 g de catalizador de cobre-cromo (fabricado por JGC C&C, nombre comercial: N203S) como catalizador en un autoclave de 1.000 ml y se calentó a 200 °C en una atmósfera de hidrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 3,5 MPa. El tiempo de reacción era de 4 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de 2,3-DHPEDA fue tan lenta que no pudo separarse de los subproductos. El rendimiento de la hidroximetilpiperazina era del 5,3 %.

35 EJEMPLO 19 (que no forma parte de la invención)

(1) Preparación de 1-hidroxietil-3-hidroximetilpiperazina

Se cargaron 116,2 g (1,0 mol) de hidroximetilpiperazina preparada mediante el procedimiento desvelado en J. Med. Chem. 36, 2075 (1993) y 200 ml de metanol como disolvente en un autoclave de 1.000 ml, y se añadieron gota a gota 44,1 g (1,0 mol) de óxido de etileno en una atmósfera de nitrógeno. Aquí, el autoclave se mantuvo en un baño de agua enfriada con hielo para ajustar la temperatura de reacción en el momento del inicio de la adición gota a gota para que estuviera a 0 °C. En ese momento, la presión del reactor era de 0,1 MPa. El tiempo de reacción era de 3 horas. Después de la finalización de la reacción, el autoclave se calentó y se maduró a 60 °C durante 3 horas. Después, el etanol como disolvente, la 2-hidroximetilpiperazina sin reaccionar, etc. en la solución de reacción se retiraron por destilación mediante destilación simple. El producto se secó al vacío para obtener 154,6 g de un sólido de color blanco. Se confirmó que esta sustancia era 1-hidroxietil-3-hidroximetilpiperazina (en lo sucesivo en el presente documento denominada como HEHMP) correspondiente a un derivado de dihidroxialquilpiperazina representado por la fórmula (4) anterior, mediante el análisis por cromatografía de gases-masa y el análisis de resonancia magnética nuclear.

(2) Preparación de 2-hidroximetiltrietilendiamina

Se cargaron 16,0 g (0,10 mol) de la HEHMP anterior, 100 ml de agua como disolvente y 5,0 g de fosfato de aluminio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., para aplicación química) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 8,0 MPa. El tiempo de reacción era de 2 horas.

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de HEHMP era del 98 %, y la selectividad para los productos fue de tal forma que la 2-hidroximetiltrietilendiamina era del 92 %, y la trietilendiamina formada por la separación de un grupo hidroximetilo era de no más del 1 %.

EJEMPLO 20 (que no forma parte de la invención)

Se cargaron 16,0 g (0,10 mol) de la HEHMP anterior obtenida en el Ejemplo 19(1), 100 ml de agua como disolvente y 5,0 g de ácido fenilfosfónico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., para aplicación química) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 8,0 MPa. El tiempo de reacción era de 2 horas.

5

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de HEHMP era del 88 %, y la selectividad para los productos fue de tal forma que la hidroximetiltrietilendiamina era del 85 %, y la trietilendiamina formada por la separación de un grupo hidroximetilo era del 5 %.

10 EJEMPLO COMPARATIVO 9

Se cargaron 16,0 g (0,10 mol) de HEHMP obtenida en el Ejemplo 19(1) y 100 ml de agua como disolvente en un autoclave de 200 ml sin añadir ningún catalizador y, después de la purga con nitrógeno, se calentó a 280 °C. En ese momento, la presión del reactor era de 8,0 MPa. El tiempo de reacción era de 2 horas.

15

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases, por lo que se descubrió que la conversión de HEHMP era del 0 %.

EJEMPLO COMPARATIVO 10

20

Se cargaron 16,0 g (0,10 mol) de HEHMP obtenida en el Ejemplo 19(1), 100 ml de agua como disolvente y 10,0 g (peso en seco: 5,0 g) de un catalizador níquel Raney en un autoclave de 200 ml y, después de la purga con nitrógeno, se calentó a 150 °C con presión de hidrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 10,0 MPa. El tiempo de reacción era de 2 horas.

25

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases, por lo que se descubrió que la conversión de HEHMP era del 0 %.

Ahora se describirá en más detalle el segundo proceso para producir una hidroxialquiltrietilendiamina de la presente invención con referencia a los siguientes Ejemplos, pero debe entenderse que la presente invención no se limita así de ningún modo.

EJEMPLO 21 (que no forma parte de la invención)

35 Se cargaron 15,5 g (0,18 mol) de piperazina, 16,6 g (0,18 mol) de glicerina, 135 ml de agua como disolvente y 5,0 g de ácido fenil fosfónico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., para aplicación química) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 6,0 MPa. El tiempo de reacción era de 12 horas.

40 El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases, por lo que se descubrió que la conversión de piperazina era del 41 %, y el rendimiento de la hidroximetiltrietilendiamina era del 10 %.

EJEMPLO 22 (que no forma parte de la invención)

45 Se cargaron 15,5 g (0,18 mol) de piperazina, 16,6 g (0,18 mol) de glicerina, 135 ml de agua como disolvente y 5,0 g de fosfato de aluminio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., para aplicación química) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 6,0 MPa. El tiempo de reacción era de 12 horas.

50 El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases, por lo que se descubrió que la conversión de piperazina era del 53 %, y el rendimiento de la hidroximetiltrietilendiamina era del 12 %.

EJEMPLO 23 (que no forma parte de la invención)

55 Se cargaron 15,5 g (0,18 mol) de piperazina, 16,6 g (0,18 mol) de glicerina, 135 ml de agua como disolvente y 5,0 g de sílice-alúmina (fabricada por JGC C&C, para aplicación química) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 6,0 MPa. El tiempo de reacción era de 12 horas.

60 El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases, por lo que se descubrió que la conversión de piperazina era del 38 %, y el rendimiento de la hidroximetiltrietilendiamina era del 10 %.

EJEMPLO 24 (que no forma parte de la invención)

Se cargaron 15,5 g (0,18 mol) de piperazina, 82,9 g (0,90 mol) de glicerina, 135 ml de agua como disolvente y 5,0 g de fosfato de aluminio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., para aplicación química) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 6,0 MPa. El tiempo de reacción era de 12 horas.

5

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases, por lo que se descubrió que la conversión de piperazina era del 89 %, y el rendimiento de la hidroximetiltriethylendiamina era del 8 %.

EJEMPLO 25 (que no forma parte de la invención)

10

Se cargaron 77,5 g (0,90 mol) de piperazina, 16,6 g (0,18 mol) de glicerina, 135 ml de agua como disolvente y 5,0 g de fosfato de aluminio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., para aplicación química) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 6,0 MPa. El tiempo de reacción era de 12 horas.

15

El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases, por lo que se descubrió que la conversión de piperazina era del 11 %, y la selectividad fue de tal modo que la hidroximetiltriethylendiamina era del 2 %.

EJEMPLO COMPARATIVO 11

20

Se cargaron 15,5 g (0,18 mol) de piperazina, 16,6 g (0,18 mol) de glicerina y 135 ml de agua como disolvente en un autoclave de 200 ml sin añadir ningún catalizador y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 6,0 MPa. El tiempo de reacción era de 12 horas.

25 El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases, por lo que se descubrió que la conversión de piperazina era del 0 %.

EJEMPLO COMPARATIVO 12

30 Se cargaron 15,5 g (0,18 mol) de piperazina, 16,6 g (0,18 mol) de glicerina, 135 ml de agua como disolvente y 12,5 g de níquel Raney (fabricado por Degussa, B111W) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 6,0 MPa. El tiempo de reacción era de 12 horas.

35 El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases, por lo que se descubrió que la conversión de piperazina era del 0 %.

EJEMPLO COMPARATIVO 13

40 Se cargaron 15,5 g (0,18 mol) de piperazina, 16,6 g (0,18 mol) de glicerina, 135 ml de agua como disolvente y 5,0 g de óxido de titanio (IV) (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., para aplicación química) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 6,0 MPa. El tiempo de reacción era de 12 horas.

45 El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases, por lo que se descubrió que la conversión de piperazina era del 0 %.

EJEMPLO COMPARATIVO 14

50 Se cargaron 15,5 g (0,18 mol) de piperazina, 16,6 g (0,18 mol) de glicerina, 135 ml de agua como disolvente y 5,0 g de óxido de cobre (II) (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., para aplicación química) como catalizador en un autoclave de 200 ml y se calentó a 280 °C en una atmósfera de nitrógeno. En ese momento, la presión del reactor era de 6,0 MPa. El tiempo de reacción era de 12 horas.

55 El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases, por lo que se descubrió que la conversión de piperazina era del 0 %.

Como es evidente a partir de los Ejemplos Comparativos 11 a 14 anteriores, cuando no se usó el catalizador ácido de la presente invención no se obtuvo hidroximetiltriethylendiamina.

60 EJEMPLO COMPARATIVO 15

De acuerdo con el procedimiento desvelado en el Documento de Patente 1, se realizó la preparación de hidroximetiltriethylendiamina. En un matraz separable de 2 l se cargaron 43,1 g (0,5 mol) de piperazina y 151,8 g

(1,5 mol) de trietilamina y se diluyeron con tolueno (1.000 ml). Después de la purga de nitrógeno, al mismo se le añadieron 130,0 g de 2,3-dibromopropionato de etilo (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) según se diluyó con tolueno (500 ml) con agitación seguido de una reacción de maduración a 100 °C durante 24 horas.

5 Después de la finalización de la reacción, el bromhidrato de trietilamina precipitado se retiró por filtración, y la solución de reacción obtenida se concentró para obtener un éster de trietilendiamina (83,7 g). Este éster de trietilendiamina se disolvió en tetrahidrofurano y se añadió a una solución en tetrahidrofurano de hidruro de litio y aluminio (17,1 g) en refrigeración con un baño de hielo con agitación.

10 Después de una reacción durante 2 horas a temperatura ambiente, se añadieron agua (17 ml) y una solución acuosa al 15 % en masa de hidróxido sódico (17 ml) para detener la reacción, y los productos insolubles se retiraron por filtración.

La solución de reacción se concentró, y después se extrajo 2-hidroxialquiltriethylendiamina en forma de un producto y se lavó con acetato de etilo. El acetato de etilo se retiró para obtener 48 g de 2-hidroximetiltriethylendiamina (rendimiento: 68 %).

Como es evidente a partir del Ejemplo Comparativo 15 anterior, el proceso desvelado en el Documento de Patente 1 requiere reacciones multifase y, por lo tanto, fue muy engorroso.

20 Ahora se describirán en más detalle la composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano, que contiene la hidroxialquiltriethylendiamina de la presente invención, y un proceso para producir una resina de poliuretano, empleando tal composición, con referencia a los siguientes Ejemplos, pero debe entenderse que la presente invención no se limita así de ningún modo.

25 EJEMPLO 26

Un poliol, un abridor de celda, un agente de reticulación, un tensioactivo y agua se mezclaron en la relación de mezcla de la materia prima como se muestra en la Tabla 1 para preparar una premezcla A. Se recogieron 148,1 g de la premezcla A en una cubeta de 500 ml de polietileno, y como catalizadores, se añadieron 2-hidroximetiltriethylendiamina y N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxietil)bis(2-aminoetil)éter en una relación de mezcla mostrada en la Tabla 2 (representada por gramo) seguido del ajuste de la temperatura a 20 °C. Un líquido de isocianato que tenía la temperatura ajustada a 20 °C en un recipiente reparado se puso en la cubeta de la premezcla A en tal cantidad que el índice de isocianato [=grupos isocianato/grupos OH (relación molar) x 100] será de 100 seguido de agitación rápida durante 5 segundos mediante una máquina de agitación a 6.000 rpm. El líquido mezclado y agitado se transfirió a una cubeta de polietileno de 2 litros que tenía la temperatura ajustada a 60 °C, por lo que se midió la reactividad durante el soplado. Además, a partir de la espuma moldeada obtenida, se midió y se comparó la densidad de la espuma. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

40 Los procedimientos para medir los elementos de medición respectivos en la Tabla 2 son como se indica a continuación.

(1) Elementos de medición para la reactividad

45 [0271] Tiempo de crema: El tiempo de inicio del soplado, es decir, el tiempo para el inicio de la subida de la espuma, se midió visualmente.

Tiempo de gel: Según prosigue la reacción, se midió el tiempo para cambiar de una sustancia líquida a una sustancia resinosa.

50 Tiempo de subida: El tiempo para la detención de la subida de la espuma se midió visualmente.

(2) Densidad del núcleo de espuma

55 La porción central de una espuma moldeada se cortó en un tamaño de 7 cm x 7 cm x 5 cm, y el tamaño y el peso se midieron con precisión, después de lo cual se calculó la densidad del núcleo.

(3) Olor de la espuma

60 A partir de la espuma, de la cual se midió densidad del núcleo de la espuma, se cortó una espuma en un tamaño de 5 cm x 5 cm x 5 cm y se puso en un bote de mayonesa, que después se tapó. Este bote se calentó a 80 °C durante 1 hora, y después el bote se enfrió a temperatura ambiente, después de lo cual el olor de la espuma se olió en 10 controles, y se midió la resistencia del olor.

⊙ : Ningún olor sustancial, ○ : olor ligero, Δ; olor sustancial, x : olor fuerte

TABLA 1

	Partes en peso (pep)
Premezcla A	
Poliol ¹⁾	92,6
Abridor de celda ²⁾	1,9
Dietanolamina ³⁾	0,7
Tensioactivo de silicio ⁴⁾	1,0
Agua	3,2
1) FA-703, polioli poliéter (fabricado por Sanyo Chemical Industries, Ltd., Valor de OH = 34 mgKOH/g)	
2) Voranol-1421 (fabricado por Dow Chemical)	
3) Agente de reticulación (fabricado por Aldrich)	
4) Tegostab B4113LF (fabricado por Evonik)	

TABLA 2

	Ej. 26	Ej. 27	Ej. 28	Ej. 29	Ej. 30	Ej. 31	Ej. Comp. 16	Ej. Comp. 17
Cantidades (pep)								
Premezcla A	148,1	148,1	148,1	148,1	148,1	148,1	148,1	148,1
2-Hidroximetiltriendiamina ¹⁾	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60		
Compuesto de amina A ²⁾	0,15	0,15	0,15	0,15				1,64
Compuesto de amina B ³⁾								
Compuesto de amina C ⁴⁾								
Compuesto de amina D ⁵⁾								
Compuesto de amina E ⁶⁾							0,48	
Compuesto de amina F ⁷⁾ TEDA-L33 ⁸⁾					0,15	0,15	0,12	
TOYOCAT-ET ⁹⁾								
Isocianato ¹⁰⁾	100	100	100	100	100	100	100	100
ÍNDICE ¹¹⁾								
Reactividad (segundos)								
Tiempo de crema	12	13	14	15	14	15	10	9
Tiempo de gel	60	60	59	60	60	60	60	59
Tiempo de subida	80	86	85	84	85	78	85	84
Densidad del núcleo (kg/m ³)	38,1	37,3	37,5	37,4	37,3	38,6	38,8	37,5
Olor de la espuma	⊙	○	○	⊙	⊙	⊙	x	x

1) Producto de amina preparado en el Ejemplo Comparativo 15
 2) N,N,N'-Trimetil-N'-(2-hidroxietil)bis(2-aminoetil)éter (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
 3) N,N-Dimetilaminoetanol (fabricado por Aldrich)
 4) bis(3-Dimetilaminopropil)amina (fabricada por Aldrich)
 5) N,N-bis(3-Dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina (un producto preparado haciendo reaccionar óxido de propileno con el compuesto de amina C)
 6) N,N-Dimetilaminohexanol (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
 7) N,N-Dimetil-N',N'-bis(2-hidroxipropil)-1,3-propanodiamina (fabricada por Aldrich)
 8) Solución de dipropilenglicol que contiene el 33,3 % en masa de triendiamina (TEDA) (fabricada por TOSOH CORP. TEDA-L33)
 9) Solución de dipropilenglicol que contiene el 70 % en masa de bis(dimetilaminoetil)éter (fabricado por TOSOH CORP. TOYOCAT-ET)
 10) Coronato 1106 (fabricado por Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.)
 11) ÍNDICE = (moles de los grupos NCO/moles del grupo OH) x 100

EJEMPLOS 27 a 31

Se formó una espuma de la misma manera que en el Ejemplo 26, con la excepción de que se usó el compuesto de amina mostrado en la Tabla 2 en lugar de N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxietil)bis(2-aminoetil)éter. Los resultados también se muestran en la Tabla 2.

EJEMPLO COMPARATIVO 16

Se formó una espuma de la misma manera que en el Ejemplo 26, con la excepción de que se usaron trietilendiamina (fabricada por TOSOH CORPORATION, nombre comercial: TEDA-L33) y una solución de dipropilenglicol que contenía un 70 % de bis(dimetilaminoetil)éter (fabricado por TOSOH CORPORATION, nombre comercial: TOYOCAT-ET) en lugar de 2-hidroximetiltriethylendiamina y N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxietil)bis(2-aminoetil)éter. Los resultados también se muestran en la Tabla 2.

15 EJEMPLO COMPARATIVO 17

Se formó una espuma de la misma manera que en el Ejemplo 26, con la excepción de que se usó N,N-dimetilaminoetanol en lugar de 2-hidroximetiltriethylendiamina y N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxietil)bis(2-aminoetil)éter. Los resultados también se muestran en la Tabla 2.

20

Los Ejemplos 26 a 31 son ejemplos en los que se usaron las composiciones de catalizador de la presente invención, por lo que las actividades catalíticas fueron altas, y de la espuma, el olor del catalizador de amina no se identificó sustancialmente. En un caso en el que se usaron TEDA-L33 y TOYOCAT-ET, que se usan comúnmente como catalizadores de uretano, (Ejemplo Comparativo 16), el olor del catalizador de amina de la espuma se confirmó, y adicionalmente, no fue posible impedir el fenómeno de empañamiento de un vidrio de ventana o la decoloración de PVC de un panel de instrumentos de un automóvil atribuible al catalizador de amina.

25

Por otro lado, en un caso en el que se usó en solitario N,N-dimetilaminoetanol como un catalizador reactivo (Ejemplo Comparativo 17), las actividades de catalizador fueron bajas, y el olor del catalizador de amina de la espuma se confirmó, y no fue posible impedir un fenómeno de empañamiento de un vidrio de ventana o la decoloración de PVC de un panel de instrumentos de un automóvil atribuible al catalizador de amina.

30

(Cálculo de la constante de velocidad de la reacción gelificante)

35 EJEMPLO DE REFERENCIA 1

En un matraz de tres bocas de 200 ml purgado con nitrógeno, se recogieron 50 ml de una solución de benceno que contenía DEG preparada para tener una concentración de dietilenglicol (DEG) de 0,15 mol/l, y al mismo se le añadieron 60,7 mg (0,35 mmol) de N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina (fabricada por TOSOH CORPORATION, nombre comercial: TOYOCAT-DT) para obtener el líquido A.

40

Después, en un matraz de tres bocas de 100 ml purgado con nitrógeno, se recogieron 50 ml de una solución de benceno que contenía TDI preparada para tener una concentración de 2,6-toluenodiisocianato (TDI) de 0,15 mol/l, y se designó como líquido B.

45

Los líquidos A y B se mantuvieron, respectivamente, a 30 °C durante 30 minutos, y después, el líquido B se añadió al líquido A para iniciar una reacción con agitación. Después de la iniciación de la reacción, cada 10 minutos se recogieron aproximadamente 10 ml de la solución de reacción, y un isocianato sin reaccionar se hizo reaccionar con un exceso de solución de di-n-butilamina (DBA), y la DBA restante se valoró de nuevo con una solución 0,2 N de ácido clorhídrico y etanol para cuantificar la cantidad del isocianato sin reaccionar.

50

Como se ha mencionado anteriormente, la constante de velocidad de reacción k (l/mol·h) se obtuvo asumiendo que la reacción (reacción gelificante) de un isocianato con un alcohol es lineal con respecto a las concentraciones respectivas. Además, la constante de velocidad K_c (L²/equiv·mol·h) correspondiente a cada catalizador se obtuvo dividiendo la constante de velocidad de reacción k por la concentración de catalizador. Además, la constante de velocidad de la reacción gelificante k_{1w} (L²/g·mol·h) que puede considerarse como una potencia activa por peso, se obtuvo dividiendo K_c por el peso molecular del catalizador. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

55

TABLA 3

	Ejemplos de Referencia															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Catalizador (mmol) TOYOCAT-DT ¹⁾ TOYOCAT-ET ²⁾ TOYOCAT-RX5 ³⁾ Compuesto de amina A ⁴⁾ Compuesto de amina B ⁵⁾ Compuesto de amina C ⁶⁾ Compuesto de amina D ⁷⁾ TOYOCAT-MR ⁸⁾	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35		0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
DEG (mmol) ⁹⁾ Agua (mmol)	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,80	7,80	7,80	7,80	7,80	7,80	7,80	7,80
Isocianato (mmol) ¹⁰⁾ TDI	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,80	7,80	7,80	7,80	7,80	7,80	7,80	7,80
Constante de la velocidad de reacción (L ² /g·mol·h) k1w (gelificación) K2w (soplado)	0,43	0,21	0,29	0,18	0,37	0,34	0,29	0,30	1,59	0,82	0,43	0,26	1,05	0,89	0,036	0,084

1) N,N,N',N''-Pentametilidietiltriamina (fabricada por TOSOH CORPORATION, TOYOCAT-DT)
2) Solución de dipropilenglicol que contiene el 70 % en masa de bis(dimetilaminoetil)éter (fabricado por TOSOH CORPORATION, nombre comercial: TOYOCAT-ET)
3) N,N,N'-Trimetilaminoetilretanolamina (fabricada por TOSOH CORPORATION, nombre comercial: TOYOCAT-RX5)
4) N,N-Dimetilaminoetanol (fabricado por Aldrich)
5) Hexametiltriuretina (producto preparado haciendo reaccionar trietilretamina con formalina para la metilación por reducción)
6) N,N,N'-Trimetil-N'-(2-hidroxietil)bis(2-aminoetil)éter (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
7) N,N-Dimetilaminoetanol (fabricado por Aldrich)
8) N,N,N',N''-Tetrametilhexametilendiamina (fabricada por TOSOH CORPORATION, nombre comercial: TOYOCAT-MR)
9) Dietilenglicol (fabricado por Kishida Chemical Co., Ltd.)
10) 2,6-Toluenodisocianato (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)

EJEMPLOS DE REFERENCIA 2 a 8

La constante de velocidad de la reacción gelificante k_{1w} se calculó de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 1, con la excepción de que se usó el compuesto de amina terciaria mostrado en la Tabla 3 como catalizador. Los resultados también se muestran en la Tabla 3.

(Cálculo de la constante de velocidad de reacción de soplado)

EJEMPLO DE REFERENCIA 9

10

En un matraz de tres bocas de 200 ml purgado con nitrógeno, se recogieron 100 ml de una solución de benceno que contenía agua preparada para tener una concentración de agua de 0,078 mol/l, y al mismo se le añadieron 60,7 mg (0,35 mmol) de N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamina (fabricada por TOSOH CORPORATION, nombre comercial: TOYOCAT-DT) para obtener el líquido A.

15

Después, en un matraz de tres bocas de 100 ml purgado con nitrógeno, se recogieron 10 ml de una solución de benceno que contenía TDI preparada para tener una concentración de 2,6-toluenodisocianato (TDI) de 0,78 mol/l, y se diseñó como líquido B.

20 Los líquidos A y B se mantuvieron, respectivamente, a 30 °C durante 30 minutos, y después, el líquido B se añadió al líquido A para iniciar una reacción con agitación. Después de la iniciación de la reacción, cada 10 minutos, se recogieron aproximadamente 10 ml de la solución de reacción, y un isocianato sin reaccionar se hizo reaccionar con un exceso de solución de di-n-butilamina (DBA), y la DBA restante se valoró de nuevo con una solución 0,2 N de ácido clorhídrico y etanol para cuantificar la cantidad del isocianato sin reaccionar.

25

Como se ha mencionado anteriormente, la constante de velocidad de reacción k (l/mol·h) se obtuvo asumiendo que la reacción (reacción de soplado) de un isocianato con agua es lineal con respecto a las concentraciones respectivas. Además, la constante de velocidad K_c (L²/equiv·mol·h) correspondiente a cada catalizador se obtuvo dividiendo la constante de velocidad de reacción k por la concentración de catalizador. Además, k_{2w} (L²/g·mol·h)

30 que puede considerarse como una potencia activa por peso, se obtuvo dividiendo K_c por el peso molecular del catalizador. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

EJEMPLOS DE REFERENCIA 10 a 16

35 La constante de velocidad de reacción de soplado k_{2w} se calculó de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 9, con la excepción de que se usó el compuesto de amina terciaria mostrado en la Tabla 3 como el catalizador. Los resultados también se muestran en la Tabla 3.

(Cálculo de la relación de actividad de soplado/gelificación)

40

A partir de los resultados en la Tabla 3, se obtuvo la relación de actividad de soplado/gelificación ($=$ [constante de velocidad de la reacción gelificante k_{1w} /constante de velocidad de reacción de soplado k_{2w}]) del compuesto de amina terciaria. Los resultados se resumen en la Tabla 4.

45

TABLA 4

	Constante de la velocidad de reacción (L ² /g·mol·h)		Relación de actividad de soplado/gelificación k_{2w}/k_{1w}
	k_{1w} (gelificación)	k_{2w} (soplado)	
TOYOCAT-DT ¹⁾	0,43	1,59	3,73
TOYOCAT-ET ²⁾	0,21	0,82	3,92
TOYOCAT-RX5 ³⁾	0,29	0,43	1,50
Compuesto de amina A ⁴⁾	0,18	0,26	1,39
Compuesto de amina B ⁵⁾	0,37	1,05	2,85
Compuesto de amina C ⁶⁾	0,34	0,89	2,59
Compuesto de amina D ⁷⁾	0,29	0,036	0,12
TOYOCAT-MR ⁸⁾	0,30	0,084	0,28

1) N,N,N',N'',N'''-Pentametildietilentriamina (fabricada por TOSOH CORPORATION, TOYOCAT-DT)

2) Solución de dipropilenglicol que contiene el 70 % en masa de bis(dimetilaminoetil)éter (fabricado por TOSOH CORPORATION, nombre comercial: TOYOCAT-ET)

	Constante de la velocidad de reacción (L ² /g·mol·h)		Relación de actividad de soplado/gelificación k2w/k1w
	k1w (gelificación)	k2w (soplado)	
3) N,N,N'-Trimetilaminoetiletanolamina (fabricada por TOSOH CORPORATION, nombre comercial: TOYOCAT-RX5)			
4) N,N-Dimetilaminoetoxietanol (fabricado por Aldrich)			
5) Hexametiltrietilentetramina (producto preparado haciendo reaccionar trietilentetramina con formalina para la metilación por reducción)			
6) N,N,N'-Trimetil-N'-(2-hidroxiethyl)bis(2-aminoethyl)éter (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)			
7) N,N-Dimetilaminoetanol (fabricado por Aldrich)			
8) N,N,N',N'-Tetrametilhexametilendiamina (fabricada por TOSOH CORPORATION, nombre comercial: TOYOCAT-MR)			

EJEMPLO 32

Un polioliol, un abridor de celda, un agente de reticulación, un tensioactivo y agua se mezclaron en la relación de 5 mezcla de la materia prima como se muestra en la Tabla 5 para obtener una premezcla A.

Se recogieron 148,1 g de la premezcla A en una cubeta de 500 ml de polietileno, y como catalizadores, se añadieron 2-hidroximetiltrietilendiamina preparada en el Ejemplo Comparativo 15 y la solución de dipropilenglicol que contenía un 70 % en masa de bis(dimetilaminoethyl)éter (fabricado por TOSOH CORPORATION, nombre comercial: 10 TOYOCAT-ET) en la relación de mezcla como se muestra en la Tabla 6 (representada por g), y la temperatura se ajustó a 20 °C.

Un líquido de isocianato que tenía la temperatura ajustada a 20 °C en un recipiente separado se puso en la cubeta de la premezcla A en una cantidad tal que el índice de isocianato [=grupos isocianato/grupos OH (relación molar) x 15 100] será 100, seguido de agitación rápida a 6.000 rpm durante 5 segundos por una máquina de agitación.

El líquido mezclado y agitado se transfirió a una cubeta de 2 litros de polietileno que tenía la temperatura ajustada a 60 °C, por lo que se midió la reactividad durante el soplado. Además, de la espuma moldeada obtenida, se midió y se comparó la densidad de la espuma. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

20 Aquí, los procedimientos de medición para los elementos de medición respectivos, tales como (1) los elementos de medición para la reactividad, (2) la densidad del núcleo de espuma y (3) el olor de la espuma en la Tabla 6, eran los mismos que los procedimientos de medición en la Tabla 2.

25

TABLA 5

	Partes en peso (pep)
Premezcla A	
Poliol ¹⁾	92,6
Abridor de celda ²⁾	1,9
Dietanolamina ³⁾	0,7
Tensioactivo de silicio ⁴⁾	1,0
Agua	3,2
1) FA-703, polioliol poliéter (fabricado por Sanyo Chemical Industries, Ltd., Valor de OH = 34 mgKOH/g)	
2) Voranol-1421 (fabricado por Dow Chemical)	
3) Agente de reticulación (fabricado por Aldrich)	
4) Tegostab B4113LF (fabricado por Evonik)	

TABLA 6

	Ejemplos											
	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
Relación de actividad ¹⁾												
Cantidades (pep)												
Premezcla A	148,1	148,1	148,1	148,1	148,1	148,1	148,1	148,1	148,1	148,1	148,1	148,1
2-Hidroximetiltriethylendiamina ²⁾	0,75	0,69	0,43	0,24	0,60	1,23	1,30	0,90	1,09	0,97	0,64	0,39
TOYOCAT-ET ³⁾	0,15	0,17	0,22	0,24	0,15							
TOYOCAT-DT ⁴⁾						0,31	0,32	0,23	0,22	0,24	0,32	0,39
TOYOCAT-RX5 ⁵⁾												
Compuesto de amina A ⁶⁾												
Compuesto de amina B ⁷⁾												
Compuesto de amina C ⁸⁾												
Isocianato ⁹⁾												
ÍNDICE ¹⁰⁾	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Reactividad (segundos)	12	10	9	8	11	15	15	12	13	14	12	11
Tiempo de crema	62	61	61	61	63	62	63	62	62	63	61	62
Tiempo de gel	80	76	70	63	80	85	88	82	87	83	80	76
Tiempo de subida												
Densidad del núcleo (kg/m ³)	39,2	39,6	43,0	46,2	39,8	37,7	37,4	39,5	38,6	37,6	39,3	41,0
Olor de la espuma	⊗	⊗	○	○	⊗	⊗	⊗	○	⊗	⊗	⊗	⊗
1) Relación de actividad de soplado/gelificación (= [constante de velocidad de reacción de soplado/constante de velocidad de la reacción gelificante]) mostrada en la Tabla 4												
2) Producto de amina preparado en el Ejemplo Comparativo 15												
3) Solución de dipropilenglicol que contiene el 70 % en masa de bis(dimetilaminoetil)éter (fabricado por TOSOH CORP. TOYOCAT-ET)												
4) N,N,N',N'',N''-Pentametildietilendiamina (fabricada por TOSOH CORPORATION, nombre comercial: TOYOCAT-DT)												
5) N,N,N'-Trimetilaminoetilendianolamina (fabricada por TOSOH CORPORATION, nombre comercial: TOYOCAT-RX5)												
6) N,N-Dimetilaminoetoxietanol (fabricado por Tokyo Aldrich)												
7) Hexametiltrietilendiamina (producto preparado haciendo reaccionar trietilendiamina con formalina para la metilación por reducción)												
8) N,N,N'-Trimetil-N'-(2-hidroxietil)bis(2-aminoetil)éter (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)												
9) Coronato 116 (fabricado por Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.)												
10) Isocianato ÍNDICE = (moles de los grupos NCO/moles del grupo OH) x 100												

EJEMPLOS 33 a 43

Se formó una espuma de la misma manera que en el Ejemplo 32 excepto que se usó el compuesto de amina mostrado en la Tabla 6 en lugar de bis(dimetilaminoetil)éter. Los resultados también se muestran en la Tabla 6.

5

Los Ejemplos 32 a 43 son Ejemplos en los que se usaron las composiciones de catalizador de la presente invención, y como es evidente a partir de la Tabla 6, la actividad catalítica es alta en cada caso, y el olor del catalizador de amina no se identificó sustancialmente de la espuma obtenida.

10 EJEMPLOS COMPARATIVOS 18 y 19

Se formó una espuma de la misma manera que en el Ejemplo 32 excepto que en lugar de bis(dimetilaminoetil)éter, se usó el compuesto de amina mostrado en la Tabla 7. Los resultados también se muestran en la Tabla 7.

15

TABLA 7

	Relación de actividad ¹⁾	Ejemplos Comparativos					
		18	19	20	21	22	23
Cantidades (pep)							
Premezcla A		148,1	148,1	148,1	148,1	148,1	148,1
2-Hidroximetil-trietilendiamina ²⁾		1,65	1,31	2,32			
TOYOCAT-ET ³⁾	3,92				0,12	0,17	0,21
Compuesto de amina D ⁴⁾	0,12	0,41					
TOYOCAT-MR ⁵⁾	0,28		0,33				
TEDA-L33 ⁶⁾					0,50	0,35	0,21
Isocianato ⁷⁾							
ÍNDICE ⁸⁾		100	100	100	100	100	100
Reactividad (segundos)							
Tiempo de crema		13	13	18	12	11	11
Tiempo de gel		61	60	62	62	62	62
Tiempo de subida		90	85	91	85	78	70
Densidad del núcleo (kg/m ³)		37,6	37,7	38,0	38,6	40,1	43,8
Olor de la espuma		x	x	o	x	x	x

1) Relación de actividad de soplado/gelificación (= [constante de velocidad de reacción de soplado/constante de velocidad de la reacción gelificante]) mostrada en la Tabla 4

2) Producto de amina preparado en el Ejemplo Comparativo 15

3) Solución de dipropilenglicol que contiene el 70 % en masa de bis(dimetilaminoetil)éter (fabricado por TOSOH CORP. TOYOCAT-ET)

4) N,N-Dimetilaminoetanol (fabricado por Aldrich)

5) N,N,N',N'-Tetrametilhexanodiamina (fabricada por TOSOH CORPORATION, nombre comercial: TOYOCAT-MR)

6) Solución de dipropilenglicol que contiene el 33,3 % en masa de trietilendiamina (fabricada por TOSOH CORP. TEDA-L33)

7) Coronato 116 (fabricado por Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.)

8) Isocianato ÍNDICE = (moles de los grupos NCO/moles del grupo OH) x 100

EJEMPLO COMPARATIVO 20

Se formó una espuma de la misma manera que en el Ejemplo 32 excepto que como catalizador, se usó en solitario 20 2-hidroximetiltrietilendiamina preparada en el Ejemplo Comparativo 15. Los resultados también se muestran en la Tabla 7.

EJEMPLOS COMPARATIVOS 21 a 23

25 Se formó una espuma de la misma manera que en el Ejemplo 32 excepto que en lugar de 2-hidroximetiltrietilendiamina, se usó trietilendiamina (fabricada por TOSOH CORPORATION, nombre comercial: TEDA-L33). Los resultados también se muestran en la Tabla 7.

30 Como es evidente a partir de la Tabla 7, en un caso en el que, como un compuesto de amina terciaria, se usó uno que tiene un valor de [constante de velocidad de reacción de soplado/constante de velocidad de la reacción gelificante] de menos de 0,5, (Ejemplos Comparativos 18 y 19), la cantidad del catalizador usado aumentó, y se confirmó un olor del catalizador de amina de la espuma. Por consiguiente, no fue posible impedir un fenómeno de empañamiento del vidrio de ventana o la decoloración de PVC de un panel de instrumentos de un automóvil atribuible al catalizador de amina.

Además, en un caso en el que 2-hidroximetiltrietilendiamina se usó en solitario (Ejemplo Comparativo 20), aunque fue posible reducir el olor del catalizador de amina de la espuma obtenida, el tiempo de crema fue lento, y no fue posible formar la espuma con buena productividad.

5

Por otro lado, en casos en los que no se usó 2-hidroximetiltrietilendiamina, y se usaron la solución de dipropilenglicol que contenía un 33,3 % en masa de trietilendiamina (fabricada por TOSOH CORPORATION, TEDA-L33) y la solución de dipropilenglicol que contenía un 70 % en masa de bis(dimetilaminoetil)éter (fabricado por TOSOH CORPORATION, nombre comercial: TOYOCAT-ET) que se usan comúnmente, (Ejemplos Comparativos 21 a 23), se confirmó un olor del compuesto de amina de la espuma, y no fue posible impedir un fenómeno de empañamiento de un vidrio de ventana o la decoloración de PVC de un panel de instrumentos para un automóvil atribuible al catalizador de amina.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

15

El proceso para producir una hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina que no forma parte de la presente invención no requiere ninguna etapa de reacción multifase y es sencillo con un reducido número de etapas, y el proceso para producir una resina de poliuretano empleando una composición de catalizador que contiene tal diamina es capaz de producir un producto de poliuretano con buena productividad y buena moldeabilidad sin causar problemas de olor o problemas medioambientales, lo que es industrialmente desventajoso.

20

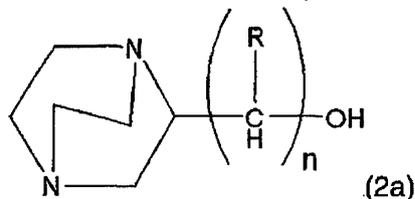
Se hace referencia a la Solicitud de Patente Japonesa N° 2008-142586 presentada el 30 de mayor de 2008, la Solicitud de Patente Japonesa N° 2008-178990 presentada el 9 de julio de 2008, la Solicitud de Patente Japonesa N° 2008-185165 presentada el 16 de julio de 2008, la Solicitud de Patente Japonesa N° 2008-204535 presentada el 7 de agosto de 2008, la Solicitud de Patente Japonesa N° 2008-278254 presentada el 29 de octubre de 2008, la Solicitud de Patente Japonesa N° 2008-281558 presentada el 31 de octubre de 2008, la Solicitud de Patente Japonesa N° 2008-296910 presentada el 20 de noviembre de 2008 y la Solicitud de Patente Japonesa N° 2008-297912 presentada el 21 de noviembre de 2008, incluyendo memorias descriptivas, reivindicaciones y resúmenes.

25

REIVINDICACIONES

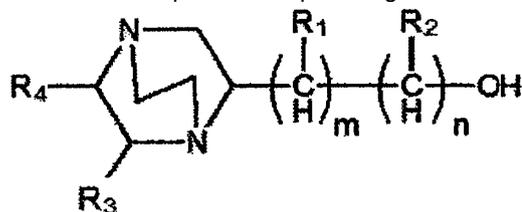
1. Una composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano, que comprende:

5 una hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina (A), en la que la hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina (A) es una o más seleccionadas entre el grupo que consiste en una hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina representada por la siguiente fórmula (2a):



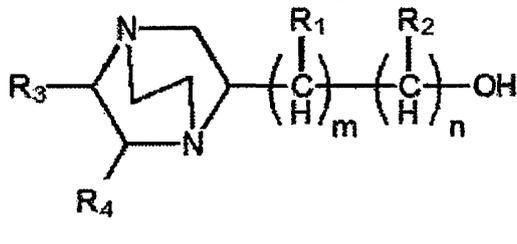
donde en la fórmula (2a) anterior, R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<1-4> lineal o ramificado, y n es un número entero de 0 a 6,

10 una hidroxialquiltrietilendiamina representada por la siguiente fórmula (2b):



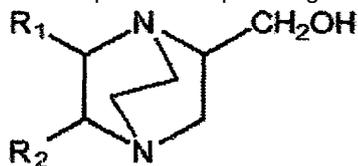
donde en la fórmula (2b) anterior, cada uno de R<1> a R4 que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<1-4> lineal o ramificado, y cada uno de m y n que son independientes entre sí, es un número entero de 0 a 2, siempre que m + n < 4, y/o

15 una hidroxialquiltrietilendiamina representada por la siguiente fórmula (2c):



donde en la fórmula (2c) anterior, cada uno de R<1> a R4 que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<1-4> lineal o ramificado, y cada uno de m y n que son independientes entre sí, es un número entero de 0 a 2, siempre que m + n < 4, y

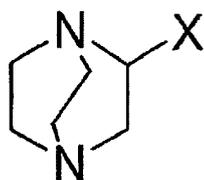
20 una hidroximetiltrietilendiamina representada por la siguiente fórmula (2d):



donde en la fórmula (2d) anterior, cada uno de R1 y R2 que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<1-4>; y

25 un compuesto de amina (B) que tiene, en su molécula, uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo amino primario y un grupo amino secundario, o un compuesto de amina terciaria (C) que tiene un valor de la constante de velocidad de reacción de soplado/constante de velocidad de la reacción gelificante de al menos 0,5, cuando se determina de acuerdo con la descripción.

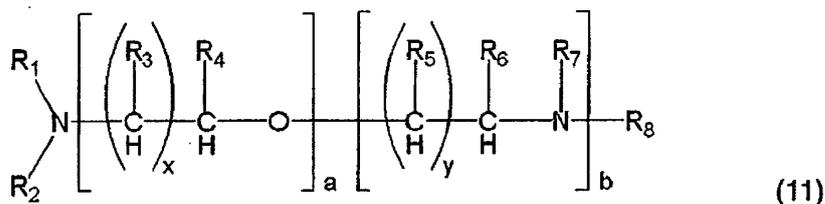
30 2. La composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la hidroxialquiltrietilendiamina o hidroxitrietilendiamina (A) es un compuesto de amina representado por la siguiente fórmula (2e):



(2e)

donde en la fórmula (2e) anterior, X es un grupo hidroxilo, un grupo hidroximetilo o un grupo hidroxietilo.

3. La composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el compuesto de amina (B) que tiene, en su molécula, uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo amino primario y un grupo amino secundario, es un compuesto de amina representado por la siguiente fórmula (11):



(11)

- donde en la fórmula (11) anterior, cada uno de R₁ a R₈ que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C<1-16<, un grupo arilo C<6-16<, un grupo hidroxialquilo C<1-10<, un grupo aminoalquilo C<1-10<, un grupo monometilaminoalquilo C<1-10< o un grupo dimetilaminoalquilo C<1-10<, x es un número entero de 0 a 11, y es un número entero de 0 a 11, a es un número entero de 0 a 10 y b es un número entero de 0 a 10.

4. La composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el compuesto de amina representado por la fórmula (11) anterior es una o más aminas seleccionadas entre el grupo que consiste en N,N-dimetiletildiamina, N,N'-dimetiletildiamina, N,N-dimetilpropilendiamina, N,N'-dimetilpropilendiamina, N,N-dimetilhexametildiamina, N,N'-dimetilhexametildiamina, trimetildietilendiamina, trimetiletildiamina, trimetilpropilendiamina, trimetilhexametildiamina, tetrametildietilendiamina, N,N-dimetilaminoetanol, N,N-dimetilaminoisopropanol, bis(3-dimetilaminopropil)amina, N-metilpiperazina, N,N-dimetilaminoetoxietanol, N,N,N'-trimetilaminoetiletanolamina, N,N-dimetilaminoetil-N'-metilaminoetil-N''-metilaminoisopropanol, N,N-dimetilaminoetoxietoxietanol, N,N-dimetil-N',N'-bis(2-hidroxiopropil)-1,3-propanodiamina, N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxiethyl)bis(2-aminoethyl)éter, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, N,N-dimetilaminohexanol y N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxiethyl)propilendiamina.

5. La composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la relación de mezcla de la hidroxialquiltrietildiamina o hidroxitrietildiamina (A), con respecto al compuesto de amina (B) que tiene, en su molécula, uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo amino primario y un grupo amino secundario, es compuesto de amina (A)/compuesto de amina (B) = 1/99 a 99/1 en relación en peso.

6. La composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el compuesto de amina terciaria (C) que tiene un valor de la constante de velocidad de reacción de soplado/constante de velocidad de la reacción gelificante de al menos 0,5, es uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en trietanolamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, N,N,N',N'',N'''-pentametildietilendiamina, hexametiltrietilendiamina, N,N-dimetilaminoetoxietanol, N,N,N'-trimetilaminoetiletanolamina, N,N-dimetilaminoetil-N'-metilaminoetil-N''-metilaminoisopropanol y N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxiethyl)bis(2-aminoethyl)éter.

7. La composición de catalizador para la producción de una resina de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 6, en la que la relación de mezcla de la hidroxialquiltrietildiamina o hidroxitrietildiamina (A), con respecto al compuesto de amina terciaria (C) que tiene un valor de la constante de velocidad de reacción de soplado/constante de velocidad de la reacción gelificante de al menos 0,5, es compuesto de amina (A)/compuesto de amina terciaria (C) = 1/30 a 30/1 en relación en peso.

8. Un proceso para producir una resina de poliuretano, que comprende hacer reaccionar un polioliol con un poliisocianato en presencia de la composición de catalizador como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. El proceso para producir una resina de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la composición de catalizador como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, se usa en una cantidad dentro de un intervalo de 0,01 a 30 partes en peso por 100 partes en peso del polioliol.