

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 299**

51 Int. Cl.:

C07C 265/14 (2006.01)

C07C 263/10 (2006.01)

C07C 263/20 (2006.01)

C08G 18/73 (2006.01)

C12P 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2012 PCT/JP2012/055821**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012 WO12121291**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2012 E 12754970 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 2684867**

54 Título: **Diisocianato de pentametileno, método para producir diisocianato de pentametileno, composición de poliisocianato, resina de poliuretano y resina de poliurea**

30 Prioridad:

09.03.2011 JP 2011051505

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

28.05.2019

73 Titular/es:

**MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome
Minato-ku, Tokyo 105-7117, JP**

72 Inventor/es:

**NAKAGAWA, TOSHIHIKO;
TAKEUCHI, HIROSHI;
SATO, KUNIAKI y
YAMASAKI, SATOSHI**

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 714 299 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

Diisocianato de pentametileno, método para producir diisocianato de pentametileno, composición de poliisocianato, resina de poliuretano y resina de poliurea

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a diisocianato de pentametileno y a un método de producción del mismo, a una composición de poliisocianato y a una resina de poliuretano; en particular, la presente invención se refiere a diisocianato de pentametileno y a un método de producción del mismo, a una composición de poliisocianato obtenida a partir del diisocianato de pentametileno, a una resina de poliuretano obtenida a partir de diisocianato de pentametileno o una composición de poliisocianato, y a una resina de poliurea obtenida a partir del diisocianato de pentametileno.

10

Técnica anterior

Se usan diisocianato de pentametileno (PDI), y una sustancia modificada (por ejemplo, una composición de poliisocianato tal como isocianurato) obtenida modificando diisocianato de pentametileno, como material de, por ejemplo, resinas de poliuretano.

20

El diisocianato de pentametileno se produce, industrialmente, por ejemplo, mediante fosgenación de pentametildiamina (PDA). Se produce pentametildiamina, es decir, un material de diisocianato de pentametileno, por ejemplo, mediante métodos bioquímicos tales como fermentación y métodos enzimáticos.

25

Como tal, se ha propuesto un método para producir pentametildiamina y diisocianato de pentametileno, en concreto, documento de patente 1 a continuación, por ejemplo, una producción de diisocianato de pentametileno mediante descarboxilación de lisina con enzima para preparar una disolución en clorhidrato acuosa de diaminopentano, y luego precipitación en un disolvente orgánico, retirada y purificación y, después de eso, fosgenación en una fase líquida o una fase gaseosa. El documento de patente 1 a continuación también describe que se produce diisocianato de pentametileno de manera que el contenido en cloro hidrolizable está por debajo de 10 ppm.

30

Además, el documento de patente 2 a continuación ha propuesto, por ejemplo, que el uso de diisocianato de pentametileno que tiene una concentración de cloro hidrolizable de 100 ppm o menos permite la producción de una sustancia modificada (composición de poliisocianurato) que tiene una excelente estabilidad en almacenamiento a bajos costes.

35

Lista de menciones

40 Documento de patente

Documento de patente 1 Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2009-545553

Documento de patente 2 Publicación de patente japonesa no examinada n.º 2010-254764

45

Sumario de la invención**PROBLEMA QUE VA A SOLUCIONARSE MEDIANTE LA INVENCION**

50 Sin embargo, incluso si la concentración de cloro hidrolizable se reduce simplemente tal como se describe en el documento de patente 1 y el documento de patente 2 anteriores, cuando se modifica diisocianato de pentametileno, no puede garantizarse una velocidad de modificación suficiente, y la reacción tiene que realizarse durante un periodo prolongado de tiempo en presencia de una gran cantidad de catalizador y, por tanto, es inevitable un aumento de los costes.

55

Además, una sustancia modificada obtenida usando diisocianato de pentametileno en el que la concentración de cloro hidrolizable simplemente se reduce tiene, por ejemplo, una mala estabilidad en almacenamiento. En concreto, cuando la sustancia se expone a un entorno de alta temperatura, se provoca una reacción secundaria que reduce el contenido en grupo isocianato y, además, por ejemplo, pueden provocarse desventajas tales como un grado grande de cambios en el color y la viscosidad.

60

Además, una resina de poliuretano, y una resina de poliurea obtenida usando tal diisocianato de pentametileno o una sustancia modificada del mismo puede tener malas propiedades físicas que se requieren industrialmente.

65 Un objeto de la presente invención es proporcionar un diisocianato de pentametileno que permite la producción de una composición de poliisocianato que tiene una excelente estabilidad en almacenamiento y una resina de

poliuretano que tiene excelentes propiedades físicas con bajos costes y un método de producción método de la misma; una composición de poliisocianato obtenida a partir del diisocianato de pentametileno; una resina de poliuretano obtenida a partir de la composición de poliisocianato o diisocianato de pentametileno; y una resina de poliurea obtenida a partir del diisocianato de pentametileno.

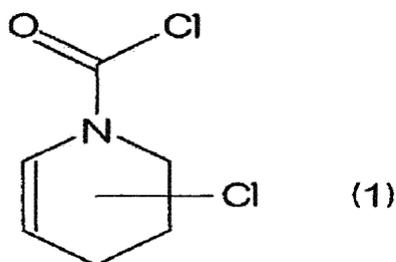
5

MEDIOS PARA SOLUCIONAR EL PROBLEMA

Para lograr el objeto descrito anteriormente, se obtiene un diisocianato de pentametileno de la presente invención sometiendo a fosgenación pentametildiamina o su sal obtenida mediante un método bioquímico, y contiene de 5 a 400 ppm de un compuesto representado por la fórmula general (1) a continuación y un compuesto representado por la fórmula general (2) a continuación en total:

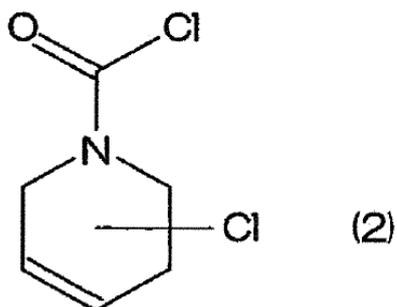
10

[Formula química 1]



15

[Formula química 2]



20 Es preferible que el diisocianato de pentametileno de la presente invención se obtenga preparando una disolución acuosa de pentametildiamina o su sal mediante un método bioquímico, extrayendo la pentametildiamina o su sal de la disolución acuosa y

25 sometiendo a fosgenación la pentametildiamina extraída o su sal para producir un diisocianato de pentametileno; y

30 calentando el diisocianato de pentametileno en presencia de un gas inactivo a de 180 °C a 245 °C y, después de eso, purificando el diisocianato de pentametileno mediante destilación.

Es preferible que el diisocianato de pentametileno de la presente invención se obtenga calentando el diisocianato de pentametileno en presencia de un compuesto que contiene fósforo.

35 Un método para producir diisocianato de pentametileno de la presente invención es un método para producir un diisocianato de pentametileno que contiene de 5 a 400 ppm del compuesto descrito anteriormente representado por la fórmula general (1) y el compuesto descrito anteriormente representado por la fórmula general (2) en total, incluyendo el método:

40 preparar una disolución acuosa de pentametildiamina o su sal mediante un método bioquímico, extraer la pentametildiamina o su sal de la disolución acuosa, someter a fosgenación la pentametildiamina extraída o su sal para producir un diisocianato de pentametileno, y

45

calentar el diisocianato de pentametileno en presencia de un gas inactivo a de 180 °C a 245 °C y, después de eso, purificar el diisocianato de pentametileno mediante destilación.

5 En el método para producir diisocianato de pentametileno de la presente invención, es preferible que el diisocianato de pentametileno se caliente en presencia de un compuesto que contiene fósforo.

Se produce una composición de poliisocianato de la presente invención modificando el diisocianato de pentametileno descrito anteriormente, y contiene al menos un grupo funcional de (a) a (e) a continuación:

10 (a) un grupo isocianurato,

(b) un grupo alofanato,

15 (c) un grupo biuret,

(d) un grupo uretano, y

(e) un grupo urea.

20 Se produce una resina de poliuretano de la presente invención permitiendo que el diisocianato de pentametileno descrito anteriormente y/o la composición de poliisocianato descrita anteriormente reaccionen con un compuesto de hidrógeno activo.

25 En la resina de poliuretano de la presente invención, es preferible que el compuesto de hidrógeno activo se derive de plantas.

Se produce una resina de poliurea de la presente invención permitiendo que el diisocianato de pentametileno descrito anteriormente reaccione con poliamina.

30 EFECTOS DE LA INVENCION

El diisocianato de pentametileno de la presente invención permite la producción de una composición de poliisocianato con excelente estabilidad en almacenamiento, y la producción de una resina de poliuretano con diversas propiedades físicas excelentes a bajos costes.

35 Por tanto, una composición de poliisocianato producida usando el diisocianato de pentametileno de la presente invención tiene una estabilidad en almacenamiento excelente, y una resina de poliuretano y una resina de poliurea producidas usando el diisocianato de pentametileno y/o la composición de poliisocianato tienen diversas propiedades físicas excelentes.

40 Por tanto, una resina de poliuretano y una resina de poliurea de este tipo pueden usarse ampliamente en diversos campos industriales.

45 **Breve descripción de los dibujos**

La [figura 1] muestra un cromatograma del análisis de CG-EM 1 en el análisis estructural de una sustancia desconocida.

50 La [figura 2] muestra un espectro de análisis de CG-EM 1 en el análisis estructural de una sustancia desconocida.

La [figura 3] muestra un cromatograma de análisis de CG-EM 2 en el análisis estructural de una sustancia desconocida.

55 La [figura 4] muestra un resultado de ¹H-RMN en el análisis estructural de una sustancia desconocida.

La [figura 5] muestra un resultado de ¹³C-RMN en el análisis estructural de una sustancia desconocida.

La [figura 6] muestra un resultado de COSY en el análisis estructural de una sustancia desconocida.

60 La [figura 7] muestra un resultado de HMQC en el análisis estructural de una sustancia desconocida.

La [figura 8] muestra un resultado de HMBC en el análisis estructural de una sustancia desconocida.

La [figura 9] muestra un resultado (vista ampliada) de HMBC en el análisis estructural de una sustancia desconocida.

65 **Realización de la invención**

Se produce diisocianato de pentametileno (PDI) de la presente invención sometiendo a fosgenación pentametildiamina (PDA) o su sal obtenida mediante un método bioquímico.

5 Los ejemplos del método bioquímico incluyen un método enzimático mediante reacción enzimática (por ejemplo, descarboxilación de lisina en agua, etc.), y un método de fermentación mediante fermentación (por ejemplo, fermentación microbiana de glucosa, etc.).

10 Como método bioquímico, preferiblemente, se usa un método enzimático, más en concreto, se usa descarboxilación de lisina en agua.

En la descarboxilación de lisina, la lisina descarboxilasa actúa sobre la lisina (fórmula química: $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, también denominada: ácido 1,5-pentametildiamina-1-carboxílico).

15 Los ejemplos de lisina incluyen L-lisina.

Como lisina, también pueden usarse sales de lisina.

20 Los ejemplos de sales de lisina incluyen sales orgánicas tales como carboxilato (por ejemplo, formiato, acetato, adipato, oxalato, 2-etilhexanoato, estearato, sebacato, succinato, etc.) y sulfonato; y sales inorgánicas tales como nitrato, sulfato, clorhidrato, fosfato, carbonato e hidrogenocarbonato.

25 Como sal de lisina, preferiblemente, se usa clorhidrato de lisina o carbonato de lisina, y más preferiblemente, se usa clorhidrato de lisina.

Los ejemplos de tal clorhidrato de lisina incluyen monoclóhidrato de L-lisina.

30 La concentración de lisina (o su sal) no está particularmente limitada y, por ejemplo, de 10 a 700 g/l, preferiblemente de 20 a 500 g/l.

35 La lisina descarboxilasa es una enzima que convierte la lisina (o su sal) en pentametildiamina (o su sal), y no está particularmente limitada. Los ejemplos de lisina descarboxilasas incluyen las derivadas de un organismo conocido. Los ejemplos específicos de lisina descarboxilasas incluyen las derivadas de un microorganismo, tal como *Bacillus halodurans*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Selenomonas ruminantium*, *Vibrio cholerae*, *Vibrio parahaemolyticus*, *Streptomyces coelicolor*, *Streptomyces pilosus*, *Eikenella corrodens*, *Eubacterium acidaminophilum*, *Salmonella typhimurium*, *Hafnia alvei*, *Neisseria meningitidis*, *Thermoplasma acidophilum*, *Pyrococcus abyssi* y *Corynebacterium glutamicum*. En vista de la seguridad, preferiblemente, se usan las derivadas de *Escherichia coli*.

40 Puede producirse lisina descarboxilasa mediante un método conocido, por ejemplo, en conformidad con la descripción de la publicación de patente japonesa no examinada n.º 2004-114 (por ejemplo, los párrafos [0015] a [0042], etc.).

45 Puede producirse lisina descarboxilasa, más en concreto, por ejemplo, mediante un método en el que células recombinantes (a continuación en el presente documento célula de expresión interna) que expresan altamente lisina descarboxilasa en células se cultivan en un medio conocido y, después de eso, se recogen las células de expresión interna que han proliferado y se rompen, o un método en el que células recombinantes (a continuación en el presente documento célula de expresión en superficie) que tienen lisina descarboxilasa localizada en la superficie celular se cultivan en un medio conocido y, después de eso, las células de expresión en superficie que han proliferado se recogen, y se rompen según sea necesario.

50 En un método de este tipo, las células recombinantes no están particularmente limitadas, y los ejemplos de las mismas incluyen las derivadas de microorganismos, animales, plantas o insectos.

55 Más en concreto, por ejemplo, cuando se usan animales, tales ejemplos incluyen ratones, ratas y células cultivadas de los mismos; cuando se usan plantas, tales ejemplos incluyen *Arabidopsis thaliana*, *Nicotiana tabacum* y células cultivadas de los mismos; cuando se usan insectos, tales ejemplos incluyen *Bombyx* y células cultivadas del mismo; y cuando se usan microorganismos, tales ejemplos incluyen *Escherichia coli*.

60 Estas células recombinantes pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

65 El método para localizar lisina descarboxilasa en la superficie de células recombinantes no está particularmente limitado y, por ejemplo, puede usarse un método conocido tal como un método en el que ADN que tiene una porción de secuencias señal de secreción, una secuencia génica que codifica una porción de proteína localizada en la superficie celular y una secuencia génica estructural de lisina descarboxilasa en este orden se introduce en *Escherichia coli*.

La porción de secuencias señal de secreción no está particularmente limitada, siempre que sea una secuencia necesaria para permitir la secreción de proteínas en el huésped y, por ejemplo, en *Escherichia coli*, una porción de secuencia de lipoproteína, más en concreto, por ejemplo, una secuencia génica que se traduce en, como secuencia de aminoácidos, MKATKLVLGAVILGSTLLAGCSSNAKIDQ (aminoácido representado por una letra).

5 La secuencia génica que codifica una porción de proteína localizada en la superficie celular no está particularmente limitada, y en *Escherichia coli*, por ejemplo, se usa una porción de secuencia de proteína de fusión de la membrana externa, más en concreto, por ejemplo, la porción de los aminoácidos 46 a 159 de la secuencia de OmpA (proteína A de la membrana externa).

10 El método para clonar el gen de lisina descarboxilasa, gen de lipoproteína y gen de OmpA no está particularmente limitado, y los ejemplos incluyen un método en el que se amplifica la región genética necesaria y se obtiene basándose en la información génica conocida mediante un método de PCR (reacción en cadena de la polimerasa), y un método en el que se realiza clonación usando la homología o actividad enzimática como índice a partir de la
15 genoteca genómica o genoteca de ADNc basada en información génica conocida.

Estos genes incluyen genes mutados, por ejemplo, mediante pleomorfismo genético (la secuencia bases de genes está parcialmente cambiada basándose en mutación espontánea natural en genes).

20 Como método de este tipo, más en concreto, por ejemplo, a partir del ADN cromosómico de *Escherichia coli* K12, usando un método de PCR, se clona el gen *cadA* o el gen *ldc*, es decir, el gen que codifica lisina descarboxilasa. El ADN cromosómico no está limitado siempre que se derive de *Escherichia coli*, y pueden usarse los derivados de una cepa arbitraria.

25 La localización de lisina descarboxilasa en la superficie de la célula de expresión en superficie así obtenida puede confirmarse, por ejemplo, mediante reacciones inmunitarias de la célula de expresión en superficie con un anticuerpo preparado a partir de lisina descarboxilasa como antígeno, y luego la de expresión en superficie se incrusta y se corta, y se observa con un microscopio electrónico (microscopía microelectrónica).

30 La célula de expresión en superficie es suficiente cuando se localiza lisina descarboxilasa en la superficie celular y, por ejemplo, puede localizarse lisina descarboxilasa en la superficie celular, y al mismo tiempo puede expresarse intracelularmente.

35 Los ejemplos de lisina descarboxilasa también incluyen los preparados a partir de células recombinantes con actividades elevadas intracelularmente y/o en la superficie celular de lisina descarboxilasa.

La actividad lisina descarboxilasa puede mejorarse intracelularmente y/o en la superficie celular mediante, sin limitación, por ejemplo, un método de aumento de la cantidad de enzima de lisina descarboxilasa, y un método que eleva la actividad lisina descarboxilasa intracelularmente y/o en la superficie celular.

40 La cantidad de enzima en las células o la superficie celular se aumenta, por ejemplo, mejorando la región reguladora transcripcional en genes, aumentando el número de copias de genes o la traducción eficaz en proteína.

45 En la mejora en la región reguladora transcripcional, se añade una modificación para aumentar la cantidad de transcripción génica, por ejemplo, introduciendo una mutación en un promotor, el promotor se refuerza, aumentando de ese modo la cantidad de transcripción génica posterior. De manera distinta a introducir una mutación en el promotor, puede introducirse un promotor de alta expresión en el huésped. Los ejemplos de promotores incluyen, más en concreto, en *Escherichia coli*, *lac*, *tac* y *trp*. Además, puede introducirse poco antes un potenciador para aumentar la cantidad de transcripción de los genes. La introducción de genes, tales como promotor de ADN cromosómico, puede realizarse de conformidad con, por ejemplo, la publicación de patente japonesa no examinada n.º H1-215280.

50 El aumento en el número de copias de genes puede lograrse, en concreto, formando ADN recombinantes conectando genes con un vector de múltiples copias, y permitiendo que la célula huésped contenga el ADN recombinante. Los vectores incluyen los ampliamente usados, incluyendo plásmido, fago, etc., y también incluyen, distintos a estos, por ejemplo, transposón (Berg, D.E y Berg. C.M., Bio/Technol., vol. 1, pág. 417 (1983)) y Muphage (publicación de patente japonesa no examinada n.º H2-109985). Además, el número de copias puede aumentarse introduciendo genes en cromosomas con un método que usa un plásmido para recombinación homóloga.

60 Como método para aumentar la eficacia de traducción en proteínas, los ejemplos incluyen introducir y modificar, en procariontas, una secuencia SD (Shine, J. y Dalgarno, L., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 71, 1342-1346 (1974)), en eucariotas, una secuencia de consenso Kozak (Kozak, M., Nuc. Acids Res., vol. 15, págs. 8125-8148 (1987)), y también optimizar el codón que va a usarse (publicación de patente japonesa no examinada n.º S 59-125895). Como método de aumento de la actividad lisina descarboxilasa en células y/o en la superficie celular, la propia actividad
65 lisina descarboxilasa puede aumentarse introduciendo una mutación en el propio gen estructural de lisina descarboxilasa.

- 5 Como método para provocar la mutación en genes, los ejemplos incluyen mutagénesis específica de sitio (Kramer, W. y frita, H.J., *Methods in Enzymology*, vol. 154, pág. 350 (1987)), PCR recombinante (PCR Technology, Stockton Press (1989), un método en el que una porción específica de ADN se sintetiza químicamente, un método en el que los genes se tratan con hidroxiamina, un método en el que una cepa que tiene genes se irradia con rayos ultravioleta y un método en el que una cepa que tiene genes se trata con productos químicos tales como nitrosoguanidina o ácido nitroso.
- 10 El método de cultivo de una célula recombinante de este tipo (célula de expresión interna, célula de expresión en superficie, etc.) no está particularmente limitado, y puede usarse un método conocido. Más en concreto, por ejemplo, cuando se cultiva un microorganismo, se usa como medio, por ejemplo, un medio que contiene una fuente de carbono, una fuente de nitrógeno e iones inorgánicos.
- 15 Los ejemplos de fuentes de carbono incluyen sacáridos tales como glucosa, lactosa, galactosa, fructosa, arabinosa, maltosa, xilosa, trehalosa, ribosa e hidrolizado de almidón; alcoholes tales como glicerol, manitol y sorbitol; y ácidos orgánicos tales como ácido glucónico, ácido fumárico, ácido cítrico y ácido succínico.
- Estas fuentes de carbono pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.
- 20 Los ejemplos de fuentes de nitrógeno incluyen sales de amonio orgánicas tales como sulfato de amonio, cloruro de amonio y fosfato de amonio; nitrógeno orgánico tal como hidrolizado de soja; gas amoniaco; y agua amoniacal.
- Estas fuentes de nitrógeno pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.
- 25 Los ejemplos de iones inorgánicos incluyen iones de sodio, iones de magnesio, iones de potasio, iones de calcio, iones cloruro, iones de manganeso, iones de hierro, iones de ácido fosfórico e iones de ácido sulfúrico.
- Estos iones inorgánicos pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.
- 30 Al medio, según sea necesario, pueden añadirse otros componentes orgánicos (micronutrientes orgánicos), y los ejemplos de tales componentes orgánicos incluyen diversos aminoácidos; vitaminas tales como vitamina B1; sustancias requeridas de ácidos nucleicos tales como ARN; y extractos de levadura.
- 35 Los ejemplos de un medio de este tipo incluyen, más en concreto, medio LB.
- 40 Las condiciones de cultivo no están particularmente limitadas, y los ejemplos de las mismas incluyen, cuando se cultiva *Escherichia coli* en condiciones aerobias, las siguientes: una temperatura de cultivo de, por ejemplo, 30 a 45 °C, preferiblemente de 30 a 40 °C; un pH de cultivo de, por ejemplo, 5 a 8, preferiblemente de 6,5 a 7,5; y tiempo de cultivo de, por ejemplo, 16 a 72 horas, preferiblemente de 24 a 48 horas. Para el ajuste del pH, por ejemplo, pueden usarse sustancias ácidas o alcalinas inorgánicas u orgánicas, y gas amoniaco.
- Entonces, las células recombinantes (célula de expresión interna, célula de expresión en superficie) que han proliferado en tal medio se recogen, por ejemplo, mediante separación centrífuga.
- 45 Además, en este método, la célula recuperada puede usarse, por ejemplo, como célula en reposo, o según sea necesario, puede romperse, y usarse como disolución de esas células rotas (disolución de células bacterianas rotas).
- 50 Para la preparación de la disolución de células rotas (disolución de células bacterianas rotas), puede usarse un método conocido. Más en concreto, por ejemplo, en primer lugar, se rompe la célula de expresión interna y/o célula de expresión en superficie obtenida, por ejemplo, mediante tratamiento ultrasónico, usando un molino Dyno, una prensa francesa, etc. y, después de eso, se eliminan los residuos celulares mediante separación centrífuga.
- 55 En este método, según sea necesario, la lisina descarboxilasa puede purificarse de la disolución de células rotas obtenida.
- 60 El método de purificación de lisina descarboxilasa no está particularmente limitado, y puede usarse un método conocido (por ejemplo, fraccionamiento con sulfato de amonio, cromatografía de intercambio iónico, cromatografía hidrófoba, cromatografía de afinidad, cromatografía de filtración en gel, precipitación por punto isoelectrico, tratamiento térmico, tratamiento de pH, etc.) generalmente usado para la purificación de enzimas en combinación adecuada, según sea necesario.
- 65 En la descarboxilación de lisina (o su sal), se combinan la célula en reposo así obtenida y/o su disolución de células rotas, y una disolución acuosa de lisina (o su sal), y se permite que la lisina descarboxilasa actúe sobre la lisina (o su sal) en agua.

- La razón (basándose en la masa de la célula bacteriana seca) de la célula bacteriana (célula) usada en la reacción en relación con la masa total de la lisina (o su sal) usada en la reacción no está particularmente limitada, siempre que sea suficiente para convertir la lisina (o su sal) en pentametilendiamina (o su sal) y, por ejemplo, es de 0,01 o menos, preferiblemente 0,007 o menos.
- 5 La masa total de lisina (o su sal) usada en la reacción es el total de la masa de lisina (o su sal) presente en el sistema de reacción al comienzo de la reacción (cuando se añade lisina (o su sal) al sistema de reacción durante la reacción, su total).
- 10 La masa basada en células bacterianas secas de la célula bacteriana es la masa de las células bacterianas que se secan y no contienen humedad. La masa basada en células bacterianas secas de las células bacterianas puede obtenerse, por ejemplo, separando las células bacterianas de un líquido que contiene células bacterianas (líquido de células bacterianas) mediante un método tal como separación centrífuga o filtración, secando las células bacterianas hasta que la masa es una masa constante y midiendo la masa.
- 15 La temperatura de reacción en la descarboxilación de lisina (o su sal) es, por ejemplo, de 28 a 55 °C, preferiblemente de 35 a 45 °C, y el tiempo de reacción es, aunque es diferente dependiendo del tipo de lisina descarboxilasa usada, por ejemplo, de 1 a 72 horas, preferiblemente de 12 a 36 horas. El pH de reacción es, por ejemplo, de 5,0 a 8,0, preferiblemente, de 5,5 a 6,5.
- 20 Por tanto, la lisina (o su sal) se somete a descarboxilación, y se convierte en pentametilendiamina. Y como resultado, se obtiene una disolución acuosa (disolución acuosa de pentametilendiamina) que contiene pentametilendiamina o su sal.
- 25 Los ejemplos de la pentametilendiamina obtenida mediante un método bioquímico incluyen 1,5-pentametilendiamina, 1,4-pentametilendiamina, 1,3-pentametilendiamina, y una mezcla de las mismas. En concreto, cuando se usa la descarboxilación de lisina descrita anteriormente, se obtiene, generalmente, 1,5-pentametilendiamina.
- 30 Los ejemplos de la sal de pentametilendiamina incluyen los correspondientes a las sales de lisina descritas anteriormente, en concreto, sales orgánicas de pentametilendiamina incluyendo carboxilato (por ejemplo, formiato, acetato, adipato, oxalato, 2-etilhexanoato, estearato, sebacato, succinato, etc.), y sulfonato; y sal inorgánica de pentametilendiamina incluyendo nitrato, sulfato, clorhidrato, fosfato, carbonato e hidrogenocarbonato.
- 35 En concreto, por ejemplo, cuando se usa monoclorhidato de lisina, se obtiene clorhidrato de pentametilendiamina, por ejemplo, diclorhidrato, monoclorhidrato monocarbonato, o monoclorhidrato monohidrogenocarbonato.
- El rendimiento de reacción de pentametilendiamina o su sal es, basándose en la lisina (o su sal), por ejemplo, del 10 al 100 % en moles, preferiblemente del 70 al 100 % en moles, más preferiblemente del 80 al 100 % en moles.
- 40 La concentración de pentametilendiamina o su concentración de sal (en el caso de sal de pentametilendiamina, concentración basada en pentametilendiamina) de la disolución acuosa de pentametilendiamina es, por ejemplo, del 1 al 70 % en masa, preferiblemente del 2 al 50 % en masa, más preferiblemente del 5 al 40 % en masa.
- 45 En esta reacción, la pentametilendiamina obtenida es alcalina y, por tanto, el pH del líquido de reacción puede aumentar a medida que la lisina (o su sal) se convierte en pentametilendiamina (o su sal). En tal caso, según sea necesario, puede añadirse una sustancia ácida (por ejemplo, ácido orgánico, y ácido inorgánico tal como ácido clorhídrico) para ajustar el pH.
- 50 La disolución acuosa de pentametilendiamina tiene un pH de, por ejemplo, 8 o menos, preferiblemente 7 o menos, y generalmente 1 o más.
- En esta reacción, según sea necesario, por ejemplo, puede añadirse vitamina B₆ y/o derivados de la misma al líquido de reacción.
- 55 Los ejemplos de vitamina B₆ y/o sus derivados incluyen piridoxina, piridoxamina, piridoxal y piridoxal fosfato.
- Estos ejemplos de vitamina B₆ y/o sus derivados pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.
- 60 Como vitamina B₆ y/o sus derivados, preferiblemente, se usa piridoxal fosfato.
- Al añadir vitamina B₆ y/o sus derivados, la velocidad de producción y el rendimiento de reacción de pentametilendiamina pueden mejorarse.
- 65 En este método, según sea necesario, puede realizarse también un tratamiento posterior conocido tal como esterilización, adsorción y filtración y, además, ajuste del pH (por ejemplo, cuando se añade una sustancia ácida tal

como se describió anteriormente, se añade una sustancia alcalina, etc.).

En este método, a partir de la disolución acuosa obtenida de pentametildiamina, según sea necesario, puede eliminarse por destilación una porción de agua.

Más en concreto, por ejemplo, la disolución acuosa de pentametildiamina se calienta usando un aparato de destilación, etc. equipado con una columna de destilación múltiple continua, una columna de destilación múltiple discontinua, etc. a 0,1 kPa hasta presión normal, realizando de ese modo la destilación. La disolución acuosa de pentametildiamina en la que el agua se elimina por destilación parcialmente puede obtenerse de esta manera.

En este método, preferiblemente, a partir de la disolución acuosa obtenida de pentametildiamina tal como se describió anteriormente, se extrae pentametildiamina o su sal. En la extracción, por ejemplo, se usa un método de extracción líquido-líquido.

En el método de extracción líquido-líquido, por ejemplo, se usan los siguientes métodos: (1) un método en el que poniendo en contacto un extractante (descrito posteriormente) con la disolución acuosa de pentametildiamina de manera discontinua, semicontinua o continua, y mezclándola y agitándola, se extrae pentametildiamina o su sal (se reparte) en el extractante (descrito posteriormente), y se separa pentametildiamina o su sal del extractante (descrito posteriormente); (2) un método en el que una disolución acuosa de pentametildiamina y un extractante (descrito posteriormente) se suministran en contracorriente y de manera continua a una columna (columna de pulverización, columna de extracción en fases) equipada con una placa porosa, o una columna (columna de extracción diferencial en contracorriente, columna de extracción en fases sin mezclado: 5.^a edición, revisado, Chemical Engineers Handbook, págs. 566 a 569, editado por la Society of Chemical Engineers, Maruzen (1988)) equipada con un relleno, una boquilla, una placa de orificios, un deflector, un inyector y/o un mezclador estático, se extrae pentametildiamina o su sal (se reparte) en el extractante (descrito posteriormente) y, después de eso, se permite que el extractante (descrito posteriormente) fluya hacia fuera de manera continua, y se separa pentametildiamina o su sal del extractante (descrito posteriormente), (3) un método en el que una disolución acuosa de pentametildiamina y un extractante (descrito posteriormente) se suministran en contracorriente y de manera continua a una (columna de extracción en fases con agitación: 5.^a edición, revisado, Chemical Engineers Handbook, págs. 569 a 574, editado por la Society of Chemical Engineers, Maruzen (1988)) equipada con una placa deflectora y una paleta de agitación, se extrae pentametildiamina o su sal (se reparte) en el extractante (descrito posteriormente), después de eso, se permite que el extractante (descrito posteriormente) fluya hacia fuera de manera continua, y se separa pentametildiamina o su sal del extractante (descrito posteriormente); y (4) se pone en contacto un extractante (descrito posteriormente) con una disolución acuosa de pentametildiamina usando un extractor de decantación mezclador, o un aparato de extracción centrífuga (5.^a edición, revisado, Chemical Engineers Handbook, págs. 563 a 566, y pág. 574, editado por la Society of Chemical Engineers, Maruzen (1988)), se extrae pentametildiamina o su sal (se reparte) en el extractante (descrito posteriormente), y se separa pentametildiamina o su sal del extractante (descrito posteriormente).

Estos métodos de extracción líquido-líquido pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Como método de extracción líquido-líquido, en vista de la eficacia de producción, preferiblemente, se usa un método en el que se extrae pentametildiamina o su sal (se reparte) en el extractante (descrito posteriormente) de manera continua, más en concreto, por ejemplo, los métodos descritos anteriormente de (1) a (3).

La razón de mezclado de la disolución acuosa de pentametildiamina con respecto al extractante (descrito posteriormente) en la extracción líquido-líquido es, en relación a 100 partes en masa de la disolución acuosa de pentametildiamina (cuando la extracción es continua, cantidad suministrada por tiempo unitario. La misma se aplica a continuación también), por ejemplo, de 30 a 300 partes en masa del extractante (descrito posteriormente), y en vista de la economía y productividad, preferiblemente de 50 a 200 partes en masa, más preferiblemente de 50 a 150 partes en masa, de manera particularmente preferible de 80 a 120 partes en masa.

En la extracción líquido-líquido, la disolución acuosa de pentametildiamina y el extractante (descrito posteriormente) se mezclan, por ejemplo, usando una paleta de agitación, etc. a presión normal (presión atmosférica), a, por ejemplo, de 5 a 60 °C, preferiblemente de 10 a 60 °C, más preferiblemente de 15 a 50 °C, incluso más preferiblemente de 15 a 40 °C, durante, por ejemplo, de 1 a 120 minutos, preferiblemente de 5 a 90 minutos, más preferiblemente de 5 a 60 minutos.

Los ejemplos de paletas de agitación incluyen, sin limitación, por ejemplo, una hélice, una paleta plana, una paleta plana con ángulos, una paleta plana con cabeceo, una turbina de disco de paletas planas, una paleta con turbina de disco basculante, una paleta curvada, paletas de agitación de tipo Pfaudler, tipo de borde azul, disolvente y ancla.

El número de revoluciones en el mezclado es, por ejemplo, de 5 a 3000 rpm, preferiblemente de 10 a 2000 rpm, más preferiblemente de 20 a 1000 rpm.

De esta manera, se extrae pentametildiamina o su sal en el extractante (descrito posteriormente).

5 A continuación, en este método, se permite que la mezcla de pentametildiamina o su sal y el extractante (descrito posteriormente) repose durante, por ejemplo, de 5 a 300 minutos, preferiblemente de 10 a 240 minutos, más preferiblemente de 20 a 180 minutos y, después de eso, el extractante (extracto de pentametildiamina, es decir, una mixture del extractante (descrito posteriormente) y la pentametildiamina o su sal) en el que se extrae la pentametildiamina o su sal se quita mediante un método conocido.

10 Cuando la pentametildiamina o su sal no puede extraerse suficientemente mediante una extracción líquido-líquido, la extracción líquido-líquido puede realizarse repetidamente una pluralidad de veces (por ejemplo, de 2 a 5 veces).

De esta manera, la pentametildiamina o su sal en la disolución acuosa de pentametildiamina puede extraerse en el extractante (descrito posteriormente).

15 En el extractante así obtenido (mezcla del extractante (descrito posteriormente) y pentametildiamina o su sal), la concentración de pentametildiamina o su sal es, por ejemplo, del 0,2 al 40 % en masa, preferiblemente del 0,3 al 35 % en masa, más preferiblemente del 0,4 al 30 % en masa, de manera particularmente preferible del 0,8 al 25 % en masa.

20 El rendimiento (tasa de extracción) de pentametildiamina o su sal tras la extracción se basa en lisina (o su sal), por ejemplo, del 65 al 100 % en moles, preferiblemente del 70 al 100 % en moles, más preferiblemente del 80 al 100 % en moles, de manera particularmente preferible del 90 al 100 % en moles.

25 En este método, según sea necesario, por ejemplo, también pueden aislarse pentametildiamina o su sal a partir de la mezcla del extractante obtenido (descrito posteriormente) y pentametildiamina o su sal. El aislamiento de pentametildiamina o su sal no está particularmente limitado y, por ejemplo, el aislamiento de pentametildiamina (o su sal) puede realizarse destilando la mezcla del extractante (descrito posteriormente) y pentametildiamina o su sal, usando un aparato de destilación incluyendo una columna de destilación de múltiples fases continua, una columna de destilación de múltiples fases discontinua, etc. a, por ejemplo, de 50 a 182 °C, a una presión de 0,1 kPa a normal, retirando el extractante (descrito posteriormente).

30 En una extracción de este tipo, los ejemplos de extractantes incluyen disolventes orgánicos no halogenados.

35 El disolvente orgánico no halogenado es un disolvente orgánico que no contiene átomos de halógeno (flúor, cloro, bromo, yodo, etc.) en la molécula, por ejemplo, un disolvente orgánico alifático no halogenado, un disolvente orgánico alicíclico no halogenado y un disolvente orgánico aromático no halogenado.

Los ejemplos de disolventes orgánicos alifáticos no halogenados incluyen disolventes orgánicos alifáticos no halogenados de cadena lineal y disolventes orgánicos alifáticos no halogenados ramificados.

40 Los ejemplos de disolventes orgánicos alifáticos no halogenados de cadena lineal incluyen hidrocarburos alifáticos no halogenados de cadena lineal, éteres alifáticos no halogenados de cadena lineal y alcoholes alifáticos no halogenados de cadena lineal.

45 Los ejemplos de hidrocarburos alifáticos no halogenados de cadena lineal incluyen n-hexano, n-heptano, n-nonano, n-decano y n-dodecano.

Los ejemplos de éteres alifáticos no halogenados de cadena lineal incluyen éter dietílico, éter dibutílico y éter dihélico.

50 Los ejemplos de alcoholes alifáticos no halogenados de cadena lineal incluyen alcoholes monohidroxilados de cadena lineal que tienen de 1 a 3 átomos de carbono (por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, etc.), alcoholes monohidroxilados de cadena lineal que tienen de 4 a 7 átomos de carbono (por ejemplo, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, etc.), y alcoholes monohidroxilados de cadena lineal que tienen 8 o más átomos de carbono (por ejemplo, n-octanol, n-nonanol, n-decanol, n-undecanol, n-dodecanol, etc.).

55 Los ejemplos de disolventes orgánicos alifáticos no halogenados ramificados incluyen hidrocarburos alifáticos no halogenados ramificados, éteres alifáticos no halogenados ramificados, alcoholes monohidroxilados alifáticos no halogenados ramificados y alcoholes polihidroxilados alifáticos no halogenados ramificados.

60 Los ejemplos de hidrocarburos alifáticos no halogenados ramificados incluyen 2-metilpentano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano, n-octano, 2-metilheptano, 3-metilheptano, 4-metilheptano, 3-etilhexano, 2,2-dimetilhexano, 2,3-dimetilhexano, 2,4-dimetilhexano, 2,5-dimetilhexano, 3,3-dimetilhexano, 3,4-dimetilhexano, 2-metil-3-etilpentano, 3-metil-3-etilpentano, 2,3,3-trimetilpentano, 2,3,4-trimetilpentano, 2,2,3,3-tetrametilbutano y 2,2,5-trimetilhexano.

65 Los ejemplos de éteres alifáticos no halogenados ramificados incluyen éter diisopropílico y éter diisobutílico.

- 5 Los ejemplos de alcoholes monohidroxilados alifáticos no halogenados ramificados incluyen alcohol monohidroxilado ramificado que tiene de 4 a 7 átomos de carbono (por ejemplo, 2-butanol, isobutanol, terc-butanol, 2-pentanol, 3-pentanol, isopentanol, 2-metil-1-butanol, 2-metil-3-butanol, 2,2-dimetil-1-propanol, terc-pentanol, 2-hexanol, 3-hexanol, isohexanol, 2-metil-2-pentanol, 2-metil-1-pentanol, 3-metil-1-pentanol, 2-etil-1-butanol, 3,3-dimetil-1-butanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 4-heptanol, 5-metil-1-hexanol, 4-metil-1-hexanol, 3-metil-1-hexanol, 2-etil-2-metil-1-butanol, etc.); y alcoholes monohidroxilados ramificados que tienen 8 o más átomos de carbono (por ejemplo, isooctanol, isononanol, isodecanol, 5-etil-2-nonanol, alcohol trimetilnonílico, 2-hexildecanol, 3,9-dietil-6-tridecanol, 2-isoheptiloundecanol, 2-octildodecanol, etc.).
- 10 Los ejemplos de alcoholes polihidroxilados alifáticos no halogenados ramificados incluyen 2-etil-1,3-hexanodiol.
- 15 Estos disolventes orgánicos alifáticos no halogenados pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.
- 20 Como disolvente orgánico alifático no halogenado, preferiblemente, se usan disolventes orgánicos alifáticos no halogenados de cadena lineal, más preferiblemente, alcoholes alifáticos no halogenados de cadena lineal.
- 25 Cuando se usan alcoholes alifáticos no halogenados de cadena lineal, puede extraerse pentametildiamina con alto rendimiento.
- 30 Como disolvente orgánico alifático no halogenado, preferiblemente, alcoholes monohidroxilados que tienen de 4 a 7 átomos de carbono (alcohol monohidroxilado de cadena lineal que tiene de 4 a 7 átomos de carbono, alcohol monohidroxilado ramificado que tiene de 4 a 7 átomos de carbono).
- 35 Cuando se usa alcohol monohidroxilado que tiene de 4 a 7 átomos de carbono, puede extraerse eficazmente pentametildiamina o su sal y, además, la proporción de contenido en impurezas (compuesto de anillo de seis miembros que contiene nitrógeno que tiene un enlace C=N (descrito posteriormente), etc.) de pentametildiamina o su sal puede disminuirse.
- 40 Los ejemplos de disolventes orgánicos alicíclicos no halogenados incluyen hidrocarburos alicíclicos no halogenados (por ejemplo, ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano, p-mentano, biciclohexilo, etc.).
- 45 Estos disolventes orgánicos alicíclicos no halogenados pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.
- 50 Los ejemplos de disolventes orgánicos aromáticos no halogenados incluyen hidrocarburos aromáticos no halogenados (por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, isopropilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno, 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, n-butilbenceno, sec-butilbenceno, terc-butilbenceno, etilbenceno, etc.) y fenoles (por ejemplo, fenol, cresol, etc.).
- 55 Estos disolventes orgánicos aromáticos no halogenados pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.
- 60 Los ejemplos de disolventes orgánicos no halogenados también incluyen una mezcla de hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos aromáticos, y los ejemplos de una mezcla de este tipo incluyen éter de petróleo y bencina de petróleo.
- 65 Estos disolventes orgánicos no halogenados pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.
- Como extractante, en el intervalo que no inhibe los excelentes efectos de la presente invención, por ejemplo, pueden usarse disolventes orgánicos halogenados (disolventes orgánicos que contienen átomos de halógeno en su molécula).
- Los ejemplos de disolventes orgánicos halogenados incluyen hidrocarburos alifáticos halogenados (por ejemplo, cloroformo, diclorometano, tetracloruro de carbono, tetracloroetileno, etc.), e hidrocarburos aromáticos halogenados (por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, clorotolueno, etc.).
- Estos disolventes orgánicos halogenados pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.
- Por otro lado, si el disolvente orgánico halogenado se usa como extractante, el compuesto de anillo de seis miembros que contiene nitrógeno que tiene un enlace C=N (descrito posteriormente) puede aumentar en relación con la cantidad total de la pentametildiamina o su sal obtenida.
- En un caso de este tipo, aunque va a describirse posteriormente, cuando se produce diisocianato de pentametileno (descrito posteriormente) usando la pentametildiamina o su sal, y luego se permite que el diisocianato de

pentametileno (descrito posteriormente) reaccione para producir una sustancia modificada con isocianato (descrita posteriormente), o una resina de poliuretano (descrita posteriormente), la productividad y propiedad física (por ejemplo, resistencia al amarilleamiento, etc.) de la sustancia modificada con isocianato (descrita posteriormente) pueden ser escasas.

5 Además, en el caso en el que se produce una resina de poliuretano permitiendo que tal diisocianato de pentametileno (descrito posteriormente) o una sustancia modificada con isocianato (descrita posteriormente) reaccione con un compuesto de hidrógeno activo (descrito posteriormente), la propiedad física (por ejemplo, resistencia mecánica, resistencia química, etc.) de la resina de poliuretano obtenida puede ser escasa.

10 Por tanto, como extractante, preferiblemente, se usa un disolvente orgánico no halogenado, más preferiblemente, un disolvente orgánico alifático no halogenado.

15 Cuando se extrae pentametildiamina o su sal usando un disolvente orgánico alifático no halogenado, el contenido en compuesto de anillo de seis miembros que contiene nitrógeno que tiene un enlace C=N (descrito posteriormente) en la pentametildiamina o su sal puede reducirse.

20 Por tanto, cuando se produce diisocianato de pentametileno usando tal pentametildiamina o su sal, puede producirse diisocianato de pentametileno que permite una producción eficaz de una sustancia modificada con isocianato que tiene excelentes características, o una resina de poliuretano que tiene excelentes características.

En la presente invención, el punto de ebullición del extractante es, por ejemplo, de 60 a 250 °C, preferiblemente de 80 a 200 °C, más preferiblemente de 90 a 150 °C.

25 Cuando el punto de ebullición del extractante está por debajo del límite inferior descrito anteriormente, cuando se obtiene pentametildiamina o su sal mediante extracción a partir de la disolución acuosa de pentametildiamina, la separación del extractante puede volverse difícil.

30 Por otro lado, cuando el punto de ebullición del extractante es mayor que el límite superior descrito anteriormente, cuando se obtiene pentametildiamina o su sal a partir de una mezcla del extractante y pentametildiamina o su sal, el consumo de energía en el proceso de separación puede aumentar.

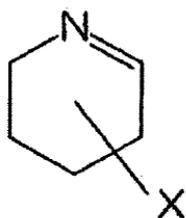
35 El método de obtención de pentametildiamina o su sal a partir de la disolución acuosa de pentametildiamina no está limitado a la extracción descrita anteriormente y, por ejemplo, puede usarse también un método de purificación y aislamiento conocido tal como destilación.

40 La pentametildiamina o su sal así obtenida no contiene un compuesto de anillo de seis miembros que contiene nitrógeno que tiene un enlace C=N (a continuación en el presente documento puede denominarse compuesto de anillo de seis miembros con C=N), o la cantidad del compuesto de anillo de seis miembros con C=N se reduce.

45 Los ejemplos del compuesto de anillo de seis miembros con C=N incluyen un compuesto de anillo de seis miembros que contiene nitrógeno que tiene un grupo amino y un enlace C=N (a continuación en el presente documento puede denominarse compuesto de anillo de seis miembros con C=N que contiene grupo amino), y un compuesto de anillo de seis miembros que contiene nitrógeno que tiene un enlace C=N pero no un grupo amino (a continuación en el presente documento puede denominarse compuesto de anillo de seis miembros con C=N que no contiene grupo amino).

50 El compuesto de anillo de seis miembros con C=N que contiene grupo amino es, por ejemplo, un compuesto representado por la fórmula general (3) a continuación:

[Fórmula química 3]



(3)

55 (donde X representa un grupo aminometilo)

Los ejemplos del compuesto representado por la fórmula general (3) anterior incluyen, más en concreto, por

ejemplo, 2-(aminometil)-3,4,5,6-tetrahidropiridina.

Los ejemplos del compuesto de anillo de seis miembros con C=N que no contiene grupo amino incluyen 2,3,4,5-tetrahidropiridina.

5 En la presente invención, la cantidad de esos compuestos de anillo de seis miembros con C=N contenida (cantidad total del compuesto de anillo de seis miembros con C=N que contiene grupo amino y el compuesto de anillo de seis miembros con C=N que no contiene grupo amino) en relación con la cantidad total de pentametilendiamina o su sal (cantidad total de pentametilendiamina o su sal e impurezas (incluyendo compuesto de anillo de seis miembros con C=N que contiene grupo amino y compuesto de anillo de seis miembros con C=N que no contiene grupo amino)) es, por ejemplo, del 2 % en masa o menos, preferiblemente, el 1,5 % en masa o menos, más preferiblemente, el 1 % en masa o menos, de manera particularmente preferible el 0,5 % en masa o menos, lo más preferiblemente el 0,3 % en masa o menos.

15 Cuando el contenido en compuesto de anillo de seis miembros con C=N es mayor que el límite superior descrito anteriormente, y cuando la pentametilendiamina se usa como material de resina, las características de la resina que va a obtenerse pueden reducirse.

20 Más en concreto, en el caso cuando se usa la pentametilendiamina o su sal que tiene el contenido en compuesto de anillo de seis miembros con C=N mayor que el límite superior descrito anteriormente para producir diisocianato de pentametileno (descrito posteriormente), y entonces se permite que el diisocianato de pentametileno (descrito posteriormente) reaccione para producir sustancia modificada con isocianato (descrita posteriormente), la productividad puede ser escasa, por ejemplo, una velocidad de reacción insuficiente del diisocianato de pentametileno (descrito posteriormente) y requiere una gran cantidad de catalizador y, además, las propiedades físicas (por ejemplo, estabilidad en almacenamiento, etc.) de la sustancia modificada con isocianato obtenida (descrita posteriormente) no pueden garantizarse suficientemente.

25 En cambio, cuando el contenido en compuesto de anillo de seis miembros con C=N es el límite superior descrito anteriormente o menos, la pentametilendiamina se usa como material de resina, y puede obtenerse una resina con excelentes características.

30 Más en concreto, por ejemplo, cuando el contenido en compuesto de anillo de seis miembros con C=N es el límite superior descrito anteriormente o menos, puede producirse diisocianato de pentametileno que permite una producción eficaz de sustancia modificada con isocianato (descrita posteriormente) que tiene excelentes características.

35 El contenido en compuesto de anillo de seis miembros con C=N que contiene grupo amino en relación con la cantidad total de la pentametilendiamina o su sal es, por ejemplo, del 1,5 % en masa o menos, preferiblemente el 1,1 % en masa o menos, más preferiblemente, el 0,7 % en masa o menos, de manera particularmente preferible el 0,3 % en masa o menos y lo más preferiblemente el 0,2 % en masa o menos.

40 Cuando el contenido en compuesto de anillo de seis miembros con C=N que contiene grupo amino es mayor que el límite superior descrito anteriormente también, cuando se usa la pentametilendiamina como material de resina, las características de la resina que va a obtenerse pueden reducirse.

45 Más en concreto, de la misma manera que se describió anteriormente, cuando se produce diisocianato de pentametileno (descrito posteriormente) usando pentametilendiamina o su sal que tiene un contenido en compuesto de anillo de seis miembros con C=N que contiene grupo amino mayor que el límite superior descrito anteriormente, y entonces se permite que el diisocianato de pentametileno (descrito posteriormente) reaccione para producir sustancia modificada con isocianato (descrito posteriormente), la productividad puede ser escasa, por ejemplo, la velocidad de reacción del diisocianato de pentametileno (descrito posteriormente) es insuficiente, y es necesaria una gran cantidad de catalizador y, además, una propiedad física (por ejemplo, estabilidad en almacenamiento, etc.) de la sustancia modificada con isocianato obtenida (descrita posteriormente) no puede garantizarse suficientemente.

50 En cambio, cuando el contenido en compuesto de anillo de seis miembros con C=N que contiene grupo amino es el límite superior descrito anteriormente o menos, puede obtenerse una resina con excelentes características usando la pentametilendiamina como material de resina.

55 Más en concreto, por ejemplo, cuando el contenido en compuesto de anillo de seis miembros con C=N que contiene grupo amino es el límite superior descrito anteriormente o menos, puede producirse diisocianato de pentametileno que permite una producción eficaz de una sustancia modificada con isocianato que tiene excelentes características.

60 El contenido en compuesto de anillo de seis miembros con C=N que no contiene grupo amino en relación con la cantidad total de pentametilendiamina o su sal es, por ejemplo, del 0,5 % en masa o menos, preferiblemente el 0,4 % en masa o menos, más preferiblemente el 0,3 % en masa o menos, más preferiblemente el 0,2 % en masa o menos, y lo más preferiblemente el 0,1 % en masa o menos.

65

5 Cuando el contenido en compuesto de anillo de seis miembros con C=N que no contiene grupo amino es mayor que el límite superior descrito anteriormente, aunque no va a describirse en detalle, cuando la pentametildiamina se usa como material de resina, las características de la resina que va a obtenerse pueden reducirse.

10 Más en concreto, las propiedades físicas (por ejemplo, resistencia mecánica, resistencia química, etc.) de una resina de poliuretano no pueden garantizarse suficientemente, cuando la pentametildiamina o su sal que tiene un contenido en compuesto de anillo de seis miembros con C=N que no contiene grupo amino mayor que el límite superior descrito anteriormente se usa para producir el diisocianato de pentametileno (descrito posteriormente), y cuando se permite que el diisocianato de pentametileno (descrito posteriormente) reaccione para producir sustancia modificada con isocianato (descrita posteriormente), y se permite que la sustancia modificada con isocianato producida reaccione con un compuesto de hidrógeno activo para producir la resina de poliuretano.

15 A continuación, en este método, la pentametildiamina o su sal obtenida se somete a fosgenación, produciendo de ese modo diisocianato de pentametileno (diisocianato de pentametileno antes del tratamiento térmico que va a describirse posteriormente. A continuación, PDI antes del calentamiento).

20 La pentametildiamina o su sal puede someterse a fosgenación, más en concreto, mediante un método (a continuación en el presente documento puede denominarse método de fosgenación en dos fases en frío/caliente) en el que se permite directamente que la pentametildiamina reaccione con fosgeno; o un método (a continuación en el presente documento puede denominarse método de fosgenación con clorhidrato de amina) en el que se suspende clorhidrato de pentametildiamina en un disolvente inactivo (descrito posteriormente) para que reaccione con fosgeno.

25 En el método de fosgenación en dos fases en frío/caliente, por ejemplo, en primer lugar, se introduce un disolvente inactivo en un reactor que puede proporcionar agitación y dotado de un tubo de entrada de fosgeno, y luego la presión en el sistema de reacción se fija a, por ejemplo, de presión normal a 1,0 MPa, preferiblemente de presión normal a 0,5 MPa, y la temperatura se fija a, por ejemplo, de 0 a 80 °C, preferiblemente de 0 a 60 °C.

30 Los ejemplos de disolventes inactivos incluyen hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, etc.; ésteres de ácidos alifáticos tales como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de amilo, etc.; ésteres de ácidos aromáticos tales como salicilato de metilo, ftalato de dimetilo, ftalato de dibutilo, benzoato de metilo, etc.; hidrocarburos aromáticos clorados tales como monodiclorobenceno, ortodoclorobenceno, triclorobenceno, etc.; e hidrocarburos clorados tales como cloroformo, tetracloruro de carbono, etc.

35 Estos disolventes inactivos pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

40 La cantidad de combinación (cantidad total) del disolvente inactivo en relación con 100 partes en masa de pentametildiamina como material es, por ejemplo, de 400 a 3000 partes en masa, preferiblemente de 500 a 2000 partes en masa.

45 A continuación, en este método, se introduce fosgeno, por ejemplo, de modo que la cantidad de fosgeno es de 1 a 10 veces en moles, preferiblemente de 1 a 6 veces en moles en relación con un grupo amino en pentametildiamina; y se añade pentametildiamina disuelta en el disolvente inactivo descrito anteriormente. Durante este tiempo, el líquido de reacción se mantiene a, por ejemplo, de 0 a 80 °C, preferiblemente de 0 a 60 °C, y al mismo tiempo, el cloruro de hidrógeno generado se libera fuera del sistema de reacción por medio del condensador de reflujo (reacción de fosgenación en frío). El contenido del reactor forma por tanto una suspensión.

50 En la reacción de fosgenación en frío, se producen cloruro de pentametilendicarbamoilo y clorhidrato de amina de pentametildiamina.

55 A continuación, en este método, la presión en el sistema de reacción se fija a, por ejemplo, de presión normal a 1,0 MPa, preferiblemente de 0,05 a 0,5 MPa, y la temperatura se aumenta durante, por ejemplo, de 30 min a 5 horas, hasta un intervalo de temperatura de, por ejemplo, 80 a 180 °C. Tras el aumento de temperatura, por ejemplo, se permite que la reacción continúe durante de 30 min a 8 horas, disolviendo de ese modo el líquido de la suspensión completamente (reacción de fosgenación en caliente).

60 En la reacción de fosgenación en caliente, en el momento del aumento de temperatura y la reacción a alta temperatura, el fosgeno disuelto se evapora y escapa fuera del sistema de reacción por medio del condensador de reflujo y, por tanto, se introduce fosgeno apropiadamente hasta que la cantidad de reflujo del condensador de reflujo puede confirmarse.

65 Tras la terminación de la reacción de fosgenación en caliente, se introduce un gas inactivo tal como gas nitrógeno en el sistema de reacción a, por ejemplo, de 80 a 180 °C, preferiblemente de 90 a 160 °C, purgando de ese modo el cloruro de hidrógeno y fosgeno excesivo disuelto.

En la reacción de fosgenación en caliente, el cloruro de pentametilendicarbamoilo producido en la reacción de fosgenación en frío se descompone térmicamente, se produce diisocianato de pentametileno (PDI antes del calentamiento) y, además, se somete a fosgenación clorhidrato de amina de pentametilendiamina, produciendo de ese modo diisocianato de pentametileno (PDI antes del calentamiento).

Por otro lado, en el método de fosgenación con clorhidrato de amina, el clorhidrato de pentametilendiamina se seca suficientemente y se pulveriza finamente y, después de eso, en el mismo reactor que el reactor del método de fosgenación en dos fases en frío/caliente descrito anteriormente, se agita clorhidrato de pentametilendiamina en el disolvente inactivo descrito anteriormente, dispersando de ese modo el clorhidrato de pentametilendiamina para formar una suspensión.

A continuación, en este método, la temperatura de reacción se mantiene a, por ejemplo, de 80 a 180 °C, preferiblemente de 90 a 160 °C, y la presión de reacción se mantiene a, por ejemplo, de presión normal a 1,0 MPa, preferiblemente de 0,05 a 0,5 MPa, y se introduce fosgeno durante de 1 a 10 horas de modo que la cantidad de fosgeno total es de 1 a 10 veces la cantidad estequiométrica.

Se sintetiza diisocianato de pentametileno (PDI antes del calentamiento) de esta manera.

El progreso de la reacción puede suponerse basándose en la cantidad del gas cloruro de hidrógeno generada, y cuando la suspensión no disuelta en el disolvente inactivo descrito anteriormente desaparece y el líquido de reacción se vuelve transparente y homogéneo. El cloruro de hidrógeno generado se libera, por ejemplo, fuera del sistema de reacción por medio del condensador de reflujo. En el momento de la terminación de la reacción, el cloruro de hidrógeno y fosgeno excesivo disuelto se purgan mediante el método descrito anteriormente. Después de eso, se realiza enfriamiento, y el disolvente inactivo se elimina por destilación a presión reducida.

Para el método para producir diisocianato de pentametileno (PDI antes del calentamiento), además del método descrito anteriormente en el que se extrae pentaetilendiamina o su sal de la disolución acuosa de la misma, y se introduce fosgeno en el extracto obtenido, puede usarse el siguiente método. Por ejemplo, se añade un disolvente orgánico a la disolución acuosa de pentametilendiamina y se deshidrata la mezcla para obtener una suspensión de pentametilendiamina o su sal, y se introduce fosgeno en la suspensión.

En este método, el disolvente orgánico no está particularmente limitado y, por ejemplo, se usa un disolvente orgánico insoluble en agua.

El disolvente orgánico insoluble en agua es un disolvente que es sustancialmente insoluble en agua (en concreto, masa soluble de 2 g o menos a 20 °C en 1 l de agua), y los que no reaccionan con los componentes (pentametilendiamina y su sal, diisocianato de pentametileno, fosgeno, ácido clorhídrico, etc.) en la reacción pueden usarse sin limitación específica.

Los ejemplos del disolvente orgánico insoluble en agua incluyen, en concreto, hidrocarburos tales como benceno, tolueno, mezcla de xilenos, o-xileno, m-xileno, p-xileno, cumeno, 2,2,5-trimetilhexano, decano y etilciclohexano; hidrocarburos halogenados tales como clorobenceno, o-diclorobenceno, m-diclorobenceno, p-diclorobenceno y o-dibromobenceno; compuestos que contienen nitrógeno tales como nitrobenzoceno, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida y N,N'-dimetilimidazolidinona; éteres tales como éter dibutilico, éter dimetilico de etilenglicol, éter dietílico de etilenglicol, éter dimetilico de dietilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol, anisol, fenetol, metoxitolueno, éter bencilico y éter difenilico; cetonas tales como heptanona y diisobutil cetona; y ésteres tales como formiato de amilo, acetato de n-amilo, acetato de isoamilo, acetato de metilisoamilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de 2-etilbutilo, acetato de metoxibutilo, acetato de etoxietilo, acetato de metoxietilo, acetato de metoxipropilo, acetato de etilo, acetato de hexilo, acetato de 2-etilhexilo, acetato de ciclohexilo, ciclohexanoacetato de metilo, acetato de bencilo, acetato de fenilo, acetato de metilcarbitol, diacetato de etilenglicol, propionato de etilo, propionato de n-butilo, propionato de isoamilo, butirato de etilo, butirato de butilo, butirato de isoamilo, estearato de butilo, lactato de butilo, lactato de amilo, ftalato de dimetilo, benzoato de metilo y benzoato de etilo.

Estos disolventes orgánicos insolubles en agua pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Como disolvente orgánico insoluble en agua, preferiblemente, se usan hidrocarburos halogenados, más preferiblemente clorobenceno, o-diclorobenceno, m-diclorobenceno o p-diclorobenceno.

El disolvente orgánico insoluble en agua se añade, en relación a 100 partes en masa de pentametilendiamina en la disolución acuosa de pentametilendiamina (en el caso de sal de pentametilendiamina, partes en masa basadas en pentametilendiamina), por ejemplo, en una cantidad de 150 a 5000 partes en masa, preferiblemente de 400 a 5000 partes en masa.

En la deshidratación, se elimina agua de la mezcla de disolución descrita anteriormente.

El método de deshidratación no está particularmente limitado y, por ejemplo, se usan métodos tales como un

método de adsorción usando un adsorbente, un método de destilación usando un aparato de destilación (destilación instantánea, etc.). Preferiblemente, se usa un método de destilación, más preferiblemente, una deshidratación azeotrópica de agua y disolvente orgánico insoluble en agua.

5 Cuando se usa una deshidratación azeotrópica, por ejemplo, el tiempo de deshidratación puede acortarse, y el contenido en agua de la suspensión que contiene pentametilendiamina o su sal (a continuación en el presente documento denominada suspensión de pentametilendiamina) se vuelve bajo y, además, la tasa de reacción de la fosgenación mejora.

10 Las condiciones para la deshidratación azeotrópica son tal como sigue: una presión de, por ejemplo, 1 a 101,3 kPa, preferiblemente de 1 a 85 kPa, más preferiblemente de 1 a 65 kPa, y una temperatura (temperatura de la mezcla de disolución) de, por ejemplo, 30 a 180 °C, preferiblemente de 30 a 170 °C, más preferiblemente de 30 a 160 °C.

15 Cuando la presión y/o la temperatura están dentro del intervalo descrito anteriormente, el tamaño de partícula de la suspensión de pentametilendiamina puede reducirse fácilmente, el tiempo de reacción para la fosgenación se acorta y, además, la productividad de diisocianato de pentametileno mejora.

20 En un método de destilación de este tipo, cuando la mezcla de disolución se agita usando un aparato de destilación, la velocidad periférica de la paleta de agitación es, por ejemplo, de 0,3 a 5,2 m/s (de 50 a 1000 rpm), preferiblemente de 0,5 a 3,1 m/s (de 100 a 900 rpm), más preferiblemente de 1 a 4,2 m/s (de 200 a 800 rpm).

La deshidratación puede realizarse una vez, y según sea necesario, puede realizarse una pluralidad de veces por separado.

25 La suspensión de pentametilendiamina puede obtenerse de esta manera.

La concentración de pentametilendiamina o su sal en la suspensión de pentametilendiamina (en el caso de la sal de pentametilendiamina, concentración basada en pentametilendiamina) es, por ejemplo, del 2 al 40 % en masa, preferiblemente del 2 al 20 % en masa.

30 El contenido en agua de la suspensión de pentametilendiamina es, por ejemplo, de 2000 ppm o menos, preferiblemente de 1500 ppm o menos, más preferiblemente de 1000 ppm o menos y habitualmente de 5 ppm o más.

35 Cuando el contenido en agua de la suspensión de pentametilendiamina es el límite superior descrito anteriormente o menos, la tasa de reacción de la fosgenación puede volverse alta.

40 El tamaño de partícula promedio de la suspensión de pentametilendiamina (método de medición: dispositivo de dispersión de difracción láser: MICROTRAC HRA MODEL: 9320-X100 (fabricado por NIKKISO CO., LTD.)) es, por ejemplo, de 10 a 1000 µm, preferiblemente de 50 a 500 µm, más preferiblemente de 50 a 300 µm, incluso más preferiblemente de 50 a 200 µm.

45 Cuando el tamaño de partícula promedio de la suspensión de pentametilendiamina está dentro del intervalo descrito, la velocidad de reacción y la tasa de reacción de fosgenación pueden volverse altas.

50 A continuación, en este método, la suspensión de pentaetilendiamina se introduce en un reactor en el que es posible la agitación y se proporciona un tubo de entrada de fosgeno. Entonces, la temperatura de reacción en el sistema de reacción se fija, por ejemplo, a de 80 a 200 °C, preferiblemente de 90 a 180 °C; la presión de reacción se mantiene a una presión de normal a 1,0 MPa, preferiblemente de 0,05 a 0,5 MPa; y se introduce fosgeno que tarda de 1 a 10 horas de modo que la cantidad de fosgeno total es de 1 a 10 veces la cantidad estequiométrica.

55 El progreso de la reacción puede suponerse basándose en la cantidad del gas cloruro de hidrógeno generada, y cuando la suspensión descrita anteriormente desapareció y el líquido de reacción se volvió transparente y homogéneo. El cloruro de hidrógeno generado se libera, por ejemplo, fuera del sistema de reacción por medio del condensador de reflujo. En el momento de la terminación de la reacción, el cloruro de hidrógeno y fosgeno excesivo disuelto se purgan mediante el método descrito anteriormente. Después de eso, se realiza enfriamiento, y el disolvente orgánico insoluble en agua se elimina por destilación a presión reducida.

60 Puede sintetizarse diisocianato de pentametileno (PDI antes del calentamiento) de esta manera también.

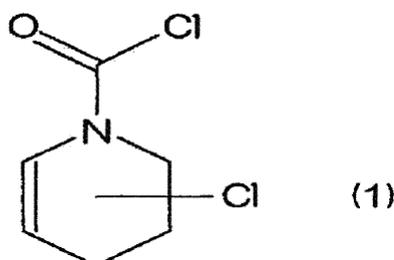
65 Puede producirse diisocianato de pentametileno, tal como se describió anteriormente, preparando una suspensión de pentametilendiamina, pero preferiblemente, se extrae pentametilendiamina o su sal, y se produce diisocianato de pentametileno a partir del extracto.

En este método, preferiblemente, el diisocianato de pentametileno obtenido (PDI antes del calentamiento) se calienta, por ejemplo, en presencia de un gas inactivo tal como nitrógeno.

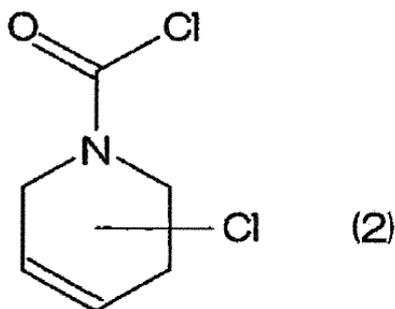
Habitualmente, el diisocianato de pentametileno (PDI antes del calentamiento) contiene cloro hidrolizable y, además, por ejemplo, un compuesto representado por la fórmula general (1) a continuación, y un compuesto representado por la fórmula general (2) a continuación:

5

[Formula química 4]



10 [Formula química 5]



15 Cuando el diisocianato de pentametileno (PDI antes del calentamiento) tiene una alta concentración de cloro hidrolizable (HC), o tiene un alto contenido del compuesto representado por la fórmula general (1) anterior, y el compuesto representado por la fórmula general (2) anterior, en la modificación del diisocianato de pentametileno (descrito posteriormente), no puede garantizarse una velocidad de modificación suficiente, y la reacción tiene que realizarse durante un periodo de tiempo prolongado en presencia de una gran cantidad de catalizador y, por tanto, los costes pueden aumentar.

20 Además, una sustancia modificada obtenida usando tal diisocianato de pentametileno tiene, por ejemplo, una escasa estabilidad en almacenamiento. En concreto, cuando la sustancia modificada se expone a un entorno de alta temperatura, se provoca una reacción secundaria que reduce el contenido en grupo isocianato y, además, por ejemplo, pueden provocarse desventajas tales como un grado grande de cambios de color y viscosidad.

25 Además, una resina de poliuretano obtenida usando tal diisocianato de pentametileno o sustancia modificada del mismo puede tener malas propiedades físicas que se requieren industrialmente.

30 En cambio, al calentar y purificar diisocianato de pentametileno mediante destilación, el HC del diisocianato de pentametileno (diisocianato de pentametileno tras el calentamiento. A continuación, PDI tras el calentamiento), y las cantidades del compuesto representado por la fórmula general (1) anterior y el compuesto representado por la fórmula general (2) anterior pueden disminuir significativamente.

35 Las condiciones de calentamiento son las siguientes: la temperatura de calentamiento de, por ejemplo, 180 °C o más, preferiblemente 190 °C o más, más preferiblemente 200 °C o más, de manera particularmente preferible, 210 °C o más, lo más preferiblemente, más de 220 °C y, por ejemplo, 245 °C o menos, preferiblemente 240 °C o menos, más preferiblemente 235 °C o menos, de manera particularmente preferible, 230 °C o menos, lo más preferiblemente, 225 °C o menos; y el tiempo de calentamiento de, por ejemplo, 0,4 a 6 horas, preferiblemente de 0,5 a 4 horas, más preferiblemente de 0,5 a 2 horas.

40 En el calentamiento, para estabilizar el diisocianato de pentametileno, preferiblemente, se calienta diisocianato de pentametileno (PDI antes del calentamiento) en presencia de un compuesto que contiene fósforo.

45 Los ejemplos del compuesto que contiene fósforo incluyen ésteres de ácido fosforoso orgánicos, en concreto, por ejemplo, diéster de ácido fosforoso orgánico y triéster de ácido fosforoso orgánico; más en concreto, por ejemplo,

monofosfitos tales como fosfito de trietilo, fosfito de tributilo, fosfito de tris(2-etilhexilo), fosfito de tridecilo, fosfito de trilaurilo, fosfito de tris(tridecilo), fosfito de triestearilo, fosfito de trifenilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo), fosfito de difenildecilo y fosfito de difenil(tridecilo); di, tri o tetrafosfitos derivados de alcoholes polihidroxilados tales como difosfito de diestearilo-pentaeritritilo, difosfito de didodecilo-pentaeritritol, difosfito de ditridecilo-pentaeritritol, difosfito de dinonilfenilo-pentaeritritol, tetrafosfito de tetrafenil-tetradecil-pentaeritritilo, difosfito de tetrafenil-dipropilenglicol y trifosfito de tripentaeritritol; difosfitos derivados de compuestos de bisfenol tales como difosfito de di-alquilo-bisfenol A que tiene de 1 a 20 carbonos, y fosfito de 4,4'-butilidenedis(3-metil-6-t-butilfenil-di-tridecilo); polifosfitos tales como polímeros de fosfito de bisfenol A hidrogenados (peso molecular de 2400 a 3000); y fosfito de tris(2,3-dicloropropilo).

Estos compuestos que contienen fósforo pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Como compuesto que contiene fósforo, se usa preferiblemente, fosfito de tris(tridecilo).

La razón de mezclado del compuesto que contiene fósforo en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno (PDI antes del calentamiento) es, por ejemplo, de 0,001 a 0,2 partes en masa, preferiblemente de 0,002 a 0,1 partes en masa, más preferiblemente de 0,005 a 500 partes en masa.

A continuación, en este método, preferiblemente, el diisocianato de pentametileno calentado se purifica mediante destilación.

La purificación mediante destilación no está particularmente limitada y, por ejemplo, puede usarse un aparato de destilación conocido equipado con una columna de destilación múltiple continua, y una columna de destilación múltiple discontinua.

Las condiciones de destilación son las siguientes: una presión de 0,1 kPa a presión normal, preferiblemente, de 0,4 a 6,7 kPa, más preferiblemente de 0,5 a 4,0 kPa, lo más preferiblemente de 0,7 a 2,8 kPa; y una temperatura de destilación de, por ejemplo, 70 a 245 °C, preferiblemente de 85 a 150 °C, más preferiblemente de 90 a 145 °C, de manera particularmente preferible de 95 a 135 °C.

De esta manera, puede sintetizarse diisocianato de pentametileno (PDI tras el calentamiento).

El diisocianato de pentametileno (PDI tras el calentamiento) tiene una concentración de cloro hidrolizable (a continuación en el presente documento puede denominarse HC) de, por ejemplo, 100 ppm o menos, preferiblemente 80 ppm o menos, más preferiblemente 60 ppm o menos e incluso más preferiblemente, 50 ppm o menos, y habitualmente 1 ppm o más.

La concentración de cloro hidrolizable puede medirse, por ejemplo, de conformidad con el método de prueba de cloro hidrolizable descrito en el anexo 3 de la norma JIS K-1556 (2000).

Cuando la concentración de cloro hidrolizable es de más de 100 ppm, en la modificación de diisocianato de pentametileno que va a describirse posteriormente, la velocidad de modificación disminuye, y puede requerir una gran cantidad de catalizador (descrito posteriormente). Cuando se usa una gran cantidad de catalizador (descrito posteriormente), el grado de amarilleamiento de la composición de poliisocianato obtenida puede volverse alta, y el peso molecular promedio en número puede volverse alto, lo que puede conducir a una alta viscosidad.

El diisocianato de pentametileno (PDI tras el calentamiento) contiene un compuesto representado por la fórmula general (1) anterior, y un compuesto representado por la fórmula general (2) anterior en total de 5 a 400 ppm, preferiblemente de 5 a 350 ppm, más preferiblemente de 5 a 300 ppm, de manera particularmente preferible de 10 a 200 ppm.

Cuando el diisocianato de pentametileno (PDI tras el calentamiento) contiene un compuesto representado por la fórmula general (1) anterior, y un compuesto representado por la fórmula general (2) anterior en total de más de 400 ppm, en la modificación de diisocianato de pentametileno que va a describirse posteriormente, la velocidad de modificación puede disminuir y puede requerirse una gran cantidad de catalizador (descrito posteriormente). Cuando se usa una gran cantidad de catalizador (descrito posteriormente), el grado de amarilleamiento de la composición de poliisocianato obtenida (descrita posteriormente) puede volverse alto, y el peso molecular promedio en número puede volverse alto, lo que puede conducir a una alta viscosidad.

Cuando el diisocianato de pentametileno (PDI tras el calentamiento) contiene un compuesto representado por la fórmula general (1) anterior y un compuesto representado por la fórmula general (2) anterior en total de más de 400 ppm, la viscosidad y el color pueden cambiar significativamente en la etapa de almacenamiento de una composición de poliisocianato (descrita posteriormente), y la etapa de fabricación de una resina de poliuretano (descrita posteriormente).

En cambio, cuando el diisocianato de pentametileno (PDI tras el calentamiento) contiene un compuesto

representado por la fórmula general (1) anterior, y un compuesto representado por la fórmula general (2) anterior en total dentro del intervalo descrito anteriormente, puede producirse una composición de poliisocianato que tiene una excelente estabilidad en almacenamiento, y la cantidad de catalizador usada en la producción de la composición de poliisocianato puede reducirse y, por tanto, pueden lograrse bajos costes.

5 La cantidad total del compuesto representado por la fórmula general (1) anterior, y el compuesto representado por la fórmula general (2) anterior contenida puede obtenerse, por ejemplo, analizando el diisocianato de pentametileno mediante un cromatógrafo de gases.

10 El diisocianato de pentametileno así obtenido corresponde generalmente a la pentametildiamina descrita anteriormente usada como componente material, más en concreto, 1,5-diisocianato de pentametileno, 1,4-diisocianato de pentametileno, 1,3-diisocianato de pentametileno, o una mezcla de los mismos. En concreto, por ejemplo, cuando se usa 1,5-pentametildiamina (1,5-pentametildiamina obtenida mediante descarboxilación de lisina), generalmente se obtiene 1,5-diisocianato de pentametileno.

15 El diisocianato de pentametileno así obtenido tiene una pureza de, por ejemplo, el 95 al 100 % en masa, preferiblemente del 97 al 100 % en masa, más preferiblemente del 98 al 100 % en masa, de manera particularmente preferible del 99 al 100 % en masa, lo más preferiblemente del 99,5 al 100 % en masa.

20 Al diisocianato de pentametileno, por ejemplo, puede añadirse también un estabilizador.

Los ejemplos de estabilizadores incluyen antioxidantes, compuestos de ácido, compuestos que contienen grupos sulfonamida y fosfito orgánico.

25 Los ejemplos de antioxidantes incluyen antioxidantes fenólicos impedidos, y los ejemplos específicos incluyen 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol, 2,4,6-tri-t-butilfenol, 2,2'-metilénbis-(4-metil-6-t-butilfenol), 2,2'-tio-bis-(4-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-butilidénbis-(6-t-butil-3-metilfenol), 4,4'-metilidénbis-(2,6-di-t-butilfenol), 2,2'-metilénbis-[4-metil-6-(1-metilciclohexil)-fenol], tetrakis-[metilén-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionil]-metano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionil-metano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-benceno, amida de ácido N,N'-hexametilénbis-(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocínámico, isocianurato de 1,3,5-tris-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilo), 1,1,3-tris-(5-t-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano, 1,3,5-tris-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-mesitileno, bis-[3,3-bis-(3'-t-butil-4'-hidroxifenil)-butirato de etilenglicol, bis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato de 2,2'-tiodietilo, di-(3-t-butil-4'-hidroxi-5-metilfenil)-díciclopentadieno, 2,2'-metilénbis-(4-metil-6-ciclohexilfenol), propionato de 1,6-hexanodiol-bis-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo), 2,4-bis-(n-octiltio)-6-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilanilino)-1,3,5-triazina, fosfonato de dietil-3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilo, bis-3-(t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-propionato de trietilenglicol, y también incluyen, por ejemplo, IRGANOX 1010, IRGANOX 1076, IRGANOX 1098, IRGANOX 1135, IRGANOX 1726, IRGANOX 245, IRGANOX 3114 e IRGANOX 3790 (todos fabricados por BASF Japan Ltd., nombre comercial).

40 Estos antioxidantes pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Los ejemplos de compuestos de ácido incluyen compuestos de ácido orgánico, en concreto, fosfato, fosfito, hipofosfito, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido hidroxiacético, ácido oxálico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico, ácido sulfónico, sulfonato, fenol, enol, imida y oxima.

45 Estos compuestos de ácido pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Los ejemplos de compuestos que contienen grupos sulfonamida incluyen sulfonamidas aromáticas y sulfonamidas alifáticas.

50 Los ejemplos de sulfonamidas aromáticas incluyen bencenosulfonamida, dimetilbencenosulfonamida, sulfanilamida, o- y p-toluenosulfonamida, hidroxinaftalenosulfonamida, naftaleno-1-sulfonamida, naftaleno-2-sulfonamida, m-nitrobencenosulfonamida y p-clorobencenosulfonamida.

55 Los ejemplos de sulfonamidas alifáticas incluyen metanosulfonamida, N,N-dimetilmetanosulfonamida, N,N-dimetiletanosulfonamida, N,N-dietilmetanosulfonamida, N-metoximetanosulfonamida, N-dodecilmétanosulfonamida, N-ciclohexil-1-butanosulfonamida y 2-aminoetanosulfonamida.

60 Estos compuestos que contienen grupos sulfonamida pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Los ejemplos del fosfito orgánico incluyen los compuestos que contienen fósforo descritos anteriormente.

65 Estos fosfitos orgánicos pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Como estabilizador, preferiblemente, se usan antioxidantes, compuestos de ácido o un compuesto que contiene un

grupo sulfonamida.

Más preferiblemente, con el diisocianato de pentametileno, se combinan un antioxidante y un compuesto de ácido y/o un compuesto que contiene un grupo sulfonamida de modo que el diisocianato de pentametileno contiene estos.

5 Al añadir un estabilizador de este tipo, pueden mejorarse la estabilidad en almacenamiento del diisocianato de pentametileno, la reactividad con un compuesto de hidrógeno activo (descrito posteriormente) y la reactividad cuando se produce una sustancia modificada con isocianato (descrita posteriormente) usando diisocianato de pentametileno; y además, la estabilidad en almacenamiento de la sustancia modificada con isocianato obtenida
10 (descrita posteriormente).

La razón de mezclado del estabilizador no está particularmente limitada, y se selecciona apropiadamente según la necesidad y su aplicación.

15 La razón de mezclado del antioxidante en relación con 100 partes en masa del diisocianato de pentametileno es, en concreto, por ejemplo, de 0,0005 a 0,05 partes en masa.

La razón de mezclado del compuesto de ácido y/o el compuesto que contiene un grupo sulfonamida (cuando se usa en combinación, un total de estos) en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno es, por
20 ejemplo, de 0,0005 a 0,02 partes en masa.

Con tal diisocianato de pentametileno, tal como se describió anteriormente, las cantidades de los compuestos descritos anteriormente representados por la fórmula general (1) y fórmula general (2) contenidas se reducen y, por tanto, puede producirse una composición de poliisocianato que tiene una excelente estabilidad en almacenamiento y una resina de poliuretano que tiene diversas propiedades físicas excelentes a bajos costes.
25

En la presente invención, la composición de poliisocianato se obtiene, más en concreto, modificando diisocianato de pentametileno, y contiene al menos uno de los grupos funcionales de (a) a (e) a continuación:

30 (a) un grupo isocianurato,

(b) un grupo alofanato,

35 (c) un grupo biuret,

(d) un grupo uretano, y

(e) un grupo urea.

40 La composición de poliisocianato que contiene el grupo funcional descrito anteriormente de (a) (grupo isocianurato) es un trímero de diisocianato de pentametileno y, por ejemplo, puede obtenerse permitiendo que el diisocianato de pentametileno reaccione en presencia de un catalizador de formación de isocianurato conocido, permitiendo de ese modo la trimerización.

45 La composición de poliisocianato que contiene el grupo funcional descrito anteriormente de (b) (grupo alofanato) es una sustancia modificada con alofanato de diisocianato de pentametileno y, por ejemplo, puede obtenerse permitiendo que reaccionen diisocianato de pentametileno y un monoalcohol, y luego permitiendo además que reaccionen en presencia de un catalizador de formación de alofanato conocido.

50 La composición de poliisocianato que contiene el grupo funcional descrito anteriormente de (c) (grupo biuret) es una sustancia modificada con biuret de diisocianato de pentametileno y, por ejemplo, puede obtenerse permitiendo que el diisocianato de pentametileno reaccione con, por ejemplo, agua, alcohol terciario (por ejemplo, alcohol t-butílico, etc.) o amina secundaria (por ejemplo, dimetilamina, dietilamina, etc.), y luego permitiendo además que reaccionen en presencia de un catalizador de biuretización conocido.

55 La composición de poliisocianato que contiene el grupo funcional descrito anteriormente de (b) (grupo uretano) es una sustancia modificada con poliol de diisocianato de pentametileno, y puede obtenerse, por ejemplo, mediante reacción entre diisocianato de pentametileno y un componente de poliol (por ejemplo, trimetilolpropano, etc. descrito posteriormente en detalle).

60 La composición de poliisocianato que contiene el grupo funcional descrito anteriormente de (e) (grupo urea) es una sustancia modificada con poliamina de diisocianato de pentametileno, y puede obtenerse, por ejemplo, mediante reacción entre diisocianato de pentametileno y agua, o un componente de poliamina (descrito posteriormente).

65 La composición de poliisocianato que contiene al menos uno de los grupos funcionales de (a) a (e) descritos anteriormente es suficiente, y puede contener dos o más de los grupos funcionales de (a) a (e) descritos

anteriormente. Una composición de poliisocianato de este tipo se produce combinando adecuadamente las reacciones descritas anteriormente.

5 Como composición de poliisocianato, preferiblemente, se usa un trímero (composición de poliisocianato que contiene un grupo isocianurato) de diisocianato de pentametileno.

El trímero diisocianato de pentametileno incluye además poliisocianato que tiene un grupo iminoxadiazindiona distinto del grupo isocianurato.

10 El diisocianato de pentametileno se trimeriza, por ejemplo, mediante un método en el que se permite que el diisocianato de pentametileno reaccione con alcoholes, y luego se somete a reacción de trimerización en presencia de un catalizador de trimerización, y luego se elimina el diisocianato de pentametileno sin reaccionar; o mediante un método en el que solamente tras someterse a reacción de trimerización diisocianato de pentametileno, se elimina el diisocianato de pentametileno sin reaccionar, y se permite que el trímero y los alcoholes obtenidos reaccionen.

15 Preferiblemente, se obtiene una composición de poliisocianato (sustancia modificada con trímero) mediante un método en el que se permite que reaccionen diisocianato de pentametileno y alcohol, y luego tras someterse a reacción de trimerización en presencia de un catalizador de trimerización, se elimina el diisocianato de pentametileno sin reaccionar.

20 En la presente invención, los ejemplos de alcoholes incluyen alcohol monohidroxilado, alcohol dihidroxilado, alcohol trihidroxilado y un alcohol que tiene cuatro o más grupos OH.

25 Los ejemplos del alcohol monohidroxilado incluyen un alcohol monohidroxilado de cadena lineal y un alcohol monohidroxilado ramificado.

30 Los ejemplos del alcohol monohidroxilado de cadena lineal incluyen metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-nonanol, n-decanol, n-undecanol, n-dodecanol (alcohol laurílico), n-tridecanol, n-tetradecanol, n-pentadecanol, n-hexadecanol, n-heptadecanol, n-octadecanol (alcohol estearílico), n-nonadecanol y eicosanol.

35 Los ejemplos del alcohol monohidroxilado ramificado incluyen isopropanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, isopentanol, isohexanol, isoheptanol, iso-octanol, 2-etilhexano-1-ol, isononanol, isodecanol, 5-etil-2-nonanol, trimetilnonilalcohol, 2-hexildecanol, 3,9-dietil-6-tridecanol, 2-isoheptilisoundecanol, 2-octildodecanol, y otro alcohol ramificado (C (el número de carbonos, lo mismo se aplica a lo siguiente) 5 a 20).

40 Los ejemplos del alcohol dihidroxilado incluyen alcoholes dihidroxilados de cadena lineal tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-dihidroxi-2-buteno, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y otros dioles de alcanos (C7 a 20) de cadena lineal; alcoholes dihidroxilados ramificados tales como 1,2-propanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,2-butilenglicol, neopentilglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,2,2-trimetilpentanodiol, 3,3-dimetilheptano, 2,6-dimetil-1-octeno-3,8-diol y otros dioles de alcanos (C7 a 20) ramificados; 1,3- o 1,4-ciclohexanodimetanol y una mezcla de los mismos; 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol y una mezcla de los mismos; bisfenol A hidrogenado; y bisfenol A.

45 Los ejemplos del alcohol trihidroxilado incluyen glicerina y trimetilolpropano.

Los ejemplos del alcohol que tiene cuatro o más grupos OH incluyen tetrametilolmetano, D-sorbitol, xilitol y D-manitol.

50 Estos alcoholes contienen uno o más grupos hidroxilo en su molécula, y una estructura molecular distinta que no está particularmente limitada, siempre que no impida los excelentes efectos de la presente invención. Por ejemplo, un grupo éster, un grupo éter, un anillo de ciclohexano y un anillo aromático pueden estar contenidos en su molécula. Los ejemplos de tales alcoholes incluyen un alcohol monohidroxilado que contiene grupo éter obtenido mediante polimerización por adición del alcohol monohidroxilado descrito anteriormente y óxido de alquileo (por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, etc.) (polímero al azar y/o de bloque de dos o más óxidos de alquileo); y el alcohol monohidroxilado que contiene grupo éster obtenido mediante polimerización por adición del alcohol monohidroxilado descrito anteriormente y lactona (por ejemplo, ϵ -policaprolactona, δ -valerolactona, etc.).

60 Estos alcoholes pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

65 Como alcoholes, preferiblemente, se usan alcoholes mono y dihidroxilados, y como alcoholes mono y dihidroxilados, se usan preferiblemente alcohol mono y dihidroxilado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y más preferiblemente alcohol mono y dihidroxilado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, y más preferiblemente alcohol mono y dihidroxilado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y de manera particularmente preferible alcohol mono y dihidroxilado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono.

Como alcohol mono y dihidroxilado, preferiblemente, se usan alcoholes mono y dihidroxilados ramificados. Para disminuir adicionalmente la viscosidad de la composición de poliisocianato, lo más preferiblemente, se usan alcoholes monohidroxilados.

5 Se usan alcoholes de modo que la funcionalidad promedio en la composición de poliisocianato obtenida es de 2 o más, y la razón de mezclado de los alcoholes en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno es de 0,1 a 5 partes en masa, preferiblemente de 0,2 a 3 partes en masa.

10 En la reacción de trimerización de diisocianato de pentametileno, según sea necesario, con los alcoholes descritos anteriormente, puede usarse un compuesto de hidrógeno activo tal como, por ejemplo, tioles, oximas, lactamas, fenoles y β -dicetonas en combinación dentro del intervalo que no impide los excelentes efectos de la presente invención.

15 En la presente invención, se permite que reaccionen diisocianato de pentametileno y alcoholes de modo que la concentración de grupo isocianato en la composición de poliisocianato obtenida es, por ejemplo, del 10 al 28 % en masa.

20 Para permitir la reacción entre diisocianato de pentametileno y alcoholes de modo que la concentración de grupo isocianato está dentro del intervalo descrito anteriormente, tras permitir que reaccionen diisocianato de pentametileno y alcoholes, en presencia de un catalizador de trimerización, se someten a reacción de trimerización en condiciones de reacción predeterminadas.

25 El catalizador de trimerización no está particularmente limitado, siempre que el catalizador sea eficaz en la trimerización, y los ejemplos del mismo incluyen hidróxido de tetraalquilamonio o su sal orgánica de ácido débil tal como tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrabutilamonio, trimetilbencilamonio; hidróxido de trialquilhidroxialquilamonio o su sal orgánica de ácido débil tal como trimetilhidroxipropilamonio, trimetilhidroxietilamonio, trietilhidroxipropilamonio y trietilhidroxietilamonio; sal de metal alcalino de ácido alquilcarboxílico tal como ácido acético, ácido caproico, ácido octílico y ácido mirístico; sales de metal de estaño, zinc y plomo del ácido alquilcarboxílico descrito anteriormente; compuestos de quelato de metal de β -dicetona tales como acetilacetona de aluminio y acetilacetona de litio; catalizadores de Friedel-Craft tales como cloruro de aluminio y trifluoruro de boro; diversos compuestos de metal orgánicos tales como tetrabutirato de titanio y óxido de tributilantimonio; compuestos que contienen grupo aminosililo tales como hexametilsilazano.

35 En concreto, por ejemplo, se usan compuestos de hidroxialquilamonio cuaternario zwitteriónicos, más en concreto, por ejemplo, 2-etilhexanoato de N-(2-hidroxiopropil)-N,N,N-trimetilamonio, hexanoato de N,N-dimetil-N-hidroxiopropil-N-2-hidroxiopropilamonio, hexadecanoato de trietil-N-2-hidroxiopropilamonio, fenilcarbonato de trimetil-N-2-hidroxiopropilamonio y formiato de trimetil-N-2-hidroxiopropilamonio.

40 Estos catalizadores de trimerización pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Como catalizador de trimerización, preferiblemente, se usa 2-etilhexanoato de N-(2-hidroxiopropil)-N,N,N-trimetilamonio.

45 El catalizador de trimerización se añade, en relación a 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno, por ejemplo, de 0,0005 a 0,3 partes en masa, preferiblemente de 0,001 a 0,1 partes en masa, más preferiblemente de 0,001 a 0,05 partes en masa.

50 Para ajustar la trimerización, por ejemplo, puede usarse como promotor fosfito orgánico tal como los mostrados en la publicación de patente japonesa no examinada n.º Sho 61-129173.

55 Los ejemplos del fosfito orgánico incluyen diéster de ácido fosforoso orgánico y triéster de ácido fosforoso orgánico, más en concreto, por ejemplo, monofosfitos tales como fosfito de trietilo, fosfito de tributilo, fosfito de tris(2-etilhexilo), fosfito de tridecilo, fosfito de trilaurilo, fosfito de tris(tridecilo), fosfito de triestearilo, fosfito de trifenilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo), fosfito de difenildecilo, fosfito de difenil(tridecilo); di, tri o tetrafosfitos derivados de alcoholes polihidroxilados tales como difosfito de distearil-pentaeritrito, difosfito de didodecil-pentaeritrito, difosfito de ditridecil-pentaeritrito, difosfito de dinonilfenil-pentaeritrito, tetrafosfito de tetrafenil-tetra-tridecil-pentaeritrito, difosfito de tetrafenil-dipropilenglicol y trifosfito de tripentaeritrito; difosfitos derivados de compuestos de bisfenol tales como difosfito de dialquil-bisfenol A, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y fosfito de 4,4'-butiliden-bis(3-metil-6-t-butilfenil-ditridecilo); polifosfitos tales como polímero de fosfito de bisfenol A hidrogenados (peso molecular de 2400 a 3000); y fosfito de tris(2,3-dicloropropilo).

60 En esta reacción, también puede añadirse un estabilizador que incluye un antioxidante de fenol impedido tal como, por ejemplo, 2,6-di(terc-butil)-4-metilfenol, IRGANOX 1010, IRGANOX 1076, IRGANOX 1135, IRGANOX 245 (todos fabricados por Ciba Japan, K.K. nombre comercial).

65 Las condiciones de reacción predeterminadas son, por ejemplo, bajo una atmósfera de gas inactivo tal como gas

nitrógeno, y a una presión normal (presión atmosférica) y una temperatura de reacción de, por ejemplo, 30 a 100 °C, preferiblemente de 40 a 80 °C, y un tiempo de reacción de, por ejemplo, 0,5 a 10 horas, preferiblemente de 1 a 5 horas.

5 En esta reacción, se combinan diisocianato de pentametileno y alcoholes a una razón de mezclado de modo que la razón equivalente (NCO/OH) del grupo isocianato de diisocianato de pentametileno en relación con el grupo hidroxilo de alcoholes es, por ejemplo, de 20 o más, preferiblemente 30 o más, más preferiblemente 40 o más, de manera particularmente preferible 60 o más y habitualmente 1000 o menos.

10 Tras alcanzar una concentración de grupo isocianato predeterminada, se añade el catalizador de trimerización descrito anteriormente para realizar la reacción de trimerización.

La tasa de conversión del grupo isocianato en esta reacción es, por ejemplo, del 5 al 35 % en masa, preferiblemente del 5 al 30 % en masa, más preferiblemente del 5 al 25 % en masa.

15 Cuando la tasa de conversión es mayor del 35 % en masa, el peso molecular promedio en número de la composición de poliisocianato obtenida se vuelve alta, y su solubilidad, compatibilidad y contenido en NCO (concentración de grupo isocianato) puede disminuir, y la viscosidad puede volverse alta. En cambio, cuando la tasa de conversión está por debajo del 5 % en masa, la productividad de la composición de poliisocianato puede no ser suficiente.

La tasa de conversión del grupo isocianato puede medirse, por ejemplo, basándose en CPG de alto rendimiento, RMN, la concentración de grupo isocianato, índice de refracción, densidad y espectro infrarrojo.

25 En esta reacción, según sea necesario, puede combinarse un disolvente de reacción conocido y, además, en un momento arbitrario, puede añadirse un agente de desactivación del catalizador conocido (por ejemplo, ácido fosfórico, ácido monocloroacético, ácido dodecibencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, cloruro de benzoilo, etc.).

30 Entonces, tras la terminación de la reacción, se elimina el diisocianato de pentametileno sin reaccionar, según sea necesario, mediante un método de eliminación conocido tal como destilación.

Como método para obtener una composición de poliisocianato, cuando se usa un método en el que solamente tras someterse diisocianato de pentametileno a trimerización, se elimina el diisocianato de pentametileno sin reaccionar, y se permite que el trímero y los alcoholes obtenidos reaccionen (el último método de los anteriores), la reacción entre el trímero y los alcoholes es una reacción de formación de uretano general. Las condiciones de reacción para una reacción de formación de uretano de este tipo son, por ejemplo, de temperatura ambiente a 100 °C, preferiblemente de 40 a 90 °C.

40 En la reacción de formación de uretano descrita anteriormente, según sea necesario, por ejemplo, puede añadirse un catalizador de uretanización tal como aminas y compuestos de metal orgánicos.

45 Los ejemplos de aminas incluyen aminas terciarias tales como trietilamina, trietilendiamina, éter bis-(2-dimetilaminoetilico) y N-metilmorfolina; sales de amonio cuaternario tales como tetraetilhidroxilamonio; e imidazoles tales como imidazol y 2-etil-4-metilimidazol.

50 Los ejemplos de compuestos de metal orgánicos incluyen compuestos de estaño orgánicos tales como acetato de estaño, octoato estanoso, oleato estanoso, laurato de estaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimercáptido de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dineodecanoato de dibutilestaño, dimercáptido de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño y dicloruro de dibutilestaño; compuestos de plomo orgánicos tales como octanoato de plomo y naftenato de plomo; compuesto de níquel orgánico tal como naftenato de níquel; compuestos de cobalto orgánicos tales como naftenato de cobalto; compuestos de cobre orgánicos tales como octenato de cobre; compuestos de bismuto orgánicos tales como octilato de bismuto y neodecanoato de bismuto.

55 Los ejemplos de catalizadores de uretanización también incluyen sales de potasio tales como carbonato de potasio, acetato de potasio y octoato de potasio.

60 Estos catalizadores de uretanización pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

El método para obtener la composición de poliisocianato no está limitado a los métodos descritos anteriormente y, por ejemplo, el diisocianato de pentametileno también puede someterse a, de la misma manera que se describió anteriormente, reacción de trimerización sin usar alcoholes en presencia del catalizador de trimerización descrito anteriormente.

65 La composición de poliisocianato descrita anteriormente puede contener, por ejemplo, un compuesto que contiene

un grupo sulfonamida.

En la presente invención, los ejemplos del compuesto que contiene grupos sulfonamida incluyen sulfonamidas aromáticas y sulfonamidas alifáticas.

5 Los ejemplos de sulfonamidas aromáticas incluyen bencenosulfonamida, dimetilbencenosulfonamida, sulfanilamida, o- y p-toluenosulfonamida, hidroxinaftalenosulfonamida, naftaleno-1-sulfonamida, naftaleno-2-sulfonamida, m-nitrobencenosulfonamida y p-clorobencenosulfonamida.

10 Los ejemplos de sulfonamidas alifáticas incluyen metanosulfonamida, N,N-dimetilmetanosulfonamida, N,N-dimetiletanosulfonamida, N,N-dietilmetanosulfonamida, N-metoximetanosulfonamida, N-dodecilmétanosulfonamida, N-ciclohexil-1-butanosulfonamida y 2-aminoetanosulfonamida.

15 Estos compuestos que contienen grupos sulfonamida pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Como compuesto que contiene un grupo sulfonamida, preferiblemente, se usan sulfonamidas aromáticas, más preferiblemente, se usan o- o p-toluenosulfonamidas.

20 Cuando la composición de poliisocianato contiene un compuesto que contiene un grupo sulfonamida, por ejemplo, están contenidas de 10 a 5000 ppm, preferiblemente de 50 a 4000 ppm, más preferiblemente de 100 a 3000 ppm del compuesto que contiene un grupo sulfonamida, en relación con la composición de poliisocianato.

25 Cuando están contenidas más de 5000 ppm del compuesto que contiene un grupo sulfonamida, la concentración de grupo isocianato puede cambiar en la etapa de almacenamiento de la composición de poliisocianato y en la etapa de producción de la resina de poliuretano. En cambio, cuando están contenidas por debajo de 10 ppm del compuesto que contiene un grupo sulfonamida, la viscosidad y el color pueden cambiarse significativamente en la etapa de almacenamiento de la composición de poliisocianato y en la etapa de producción de la resina de poliuretano.

30 El método para permitir que la composición de poliisocianato contenga el compuesto que contiene un grupo sulfonamida no está particularmente limitado y, por ejemplo, en la reacción de trimerización de diisocianato de pentametileno, el compuesto que contiene un grupo sulfonamida puede añadirse junto con diisocianato de pentametileno y alcoholes, o el compuesto que contiene un grupo sulfonamida puede añadirse a la composición de poliisocianato obtenida mediante la reacción de trimerización de diisocianato de pentametileno.

35 La composición de poliisocianato así obtenida tiene una concentración de grupo isocianato de, por ejemplo, el 10 al 28 % en masa, preferiblemente del 15 al 28 % en masa, más preferiblemente, del 20 al 28 % en masa.

40 La composición de poliisocianato así obtenida (sustancia modificada con trímero) tiene un trímero de isocianato (sustancia modificada con isocianato que tiene una concentración de grupo isocianurato (y, algunas veces, grupo iminoxadiazindiona) y que tiene un peso molecular del triple del monómero de isocianato) (concentración excluyendo impurezas tales como diisocianato de pentametileno sin reaccionar) de, por ejemplo, el 35 al 95 % en masa, preferiblemente del 40 al 85 % en masa, más preferiblemente del 50 al 75 % en masa.

45 Cuando la concentración de trímero de isocianato está por debajo del 35 % en masa, pueden provocarse desventajas tales como las siguientes: la viscosidad de la composición de poliisocianato aumenta, y se reducen los efectos de reticulación.

50 La composición de poliisocianato así obtenida contiene una concentración de monómero de isocianato (concentración de diisocianato de pentametileno sin reaccionar) de, por ejemplo, el 3 % en masa o menos, preferiblemente el 1,5 % en masa o menos, más preferiblemente el 1 % en masa o menos.

55 La composición de poliisocianato así obtenida puede contener, además del enlace isocianurato y/o enlace iminoxadiazindiona, un enlace alofanato. En tal caso, la razón molar ((grupo isocianurato (número de moles)+grupo iminoxadiazindiona (número de moles))/grupo alofanato (número de moles)) del grupo isocianurato y el grupo iminoxadiazindiona en relación con el grupo alofanato en la composición de poliisocianato es, por ejemplo, de 1 a 3500, preferiblemente de 1 a 3000, más preferiblemente de 1 a 1000.

60 La razón molar del grupo isocianurato y el grupo iminoxadiazindiona en relación con el grupo alofanato en la composición de poliisocianato puede medirse mediante un método conocido, más en concreto, por ejemplo, puede calcularse determinando la razón de picos (razón de áreas) en el cromatograma (gráfico) del cromatógrafo de permeación en gel (CPG) equipado con un detector de índice de refracción (RID), o mediante un método de RMN.

65 La composición de poliisocianato así obtenida tiene una viscosidad a 25 °C de, por ejemplo, 100 a 8000 mPa • s, preferiblemente de 200 a 6000 mPa • s, más preferiblemente de 300 a 4000 mPa • s, incluso más preferiblemente de 500 a 2000 mPa • s.

La composición de poliisocianato descrita anteriormente (sustancia modificada con trímero) puede obtenerse sometiendo el diisocianato de pentametileno descrito anteriormente a trimerización. Por tanto, la composición de poliisocianato descrita anteriormente se produce eficazmente, y tiene una excelente estabilidad en almacenamiento.

5 Además, la composición de poliisocianato así obtenida puede aplicarse a diversos usos industriales tales como, por ejemplo, recubrimiento, adhesivo y otros sin diluir con un disolvente. Según sea necesario, la composición de poliisocianato así obtenida también puede disolverse en diversos disolventes orgánicos y usarse.

10 Los ejemplos de disolventes orgánicos incluyen cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y ciclohexanona; nitrilos tales como acetonitrilo; ésteres alquílicos tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo y acetato de isobutilo; hidrocarburos alifáticos tales como n-hexano, n-heptano y octano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano y metilciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno y etilbenceno; ésteres de éter de glicol tales como acetato de metilcellosolve, acetato de etilcellosolve, acetato de metilcarbitol, acetato de etilcarbitol, acetato de éter etílico de etilenglicol, acetato de éter metílico de propilenglicol, acetato de 3-metil-3-metoxibutilo y 3-etoxipropionato de etilo; éteres tales como éter dietílico, tetrahidrofurano y dioxano; hidrocarburos alifáticos halogenados tales como cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, bromuro de metilo, yoduro de metileno y dicloroetano; disolventes apróticos polares tales como N-metilpirrolidona, dimetilformamida, N,N'-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y hexametilsforamida.

20 Los ejemplos de disolventes orgánicos incluyen disolventes apolares (disolvente orgánico apolar), y los ejemplos de disolventes apolares incluyen los disolventes orgánicos apolares que tienen un punto de anilina de, por ejemplo, 10 a 70 °C, preferiblemente de 12 a 65 °C y que tienen una baja toxicidad y solvencia, tal como disolvente orgánico de hidrocarburo de nafteno, alifático; y aceites vegetales normalmente representados por aceite de trementina.

25 Los disolventes orgánicos apolares pueden obtenerse de productos comercialmente disponibles, y los ejemplos de esos productos comercialmente disponibles incluyen disolventes orgánicos de hidrocarburos del petróleo tales como Haws (fabricado por Shell Chemicals, punto de anilina 15 °C), Swasol 310 (fabricado por Maruzen Petrochemical, punto de anilina 16 °C), Esso Naphtha n.º 6 (fabricado por Exxon Mobil Chemical, punto de anilina 43 °C), Laws (fabricado por Shell Chemicals, punto de anilina 43 °C), Esso Naphtha n.º 5 (fabricado por Exxon Mobil Corporation, punto de anilina 55 °C) y pegasol 3040 (fabricado por Exxon Mobil Corporation, punto de anilina 55 °C); y también aceites de trementina tales como metilciclohexano (punto de anilina 40 °C), etilciclohexano (punto de anilina 44 °C) y trementina de goma N (fabricada por YASUHARA CHEMICAL CO., LTD., punto de anilina 27 °C).

35 La composición de poliisocianato de la presente invención puede mezclarse con estos disolventes orgánicos en una proporción arbitraria.

Además, la composición de poliisocianato de la presente invención puede usarse también como isocianato bloqueado en el que los grupos isocianato libres contenidos en la molécula están bloqueados por bloqueantes.

40 El isocianato bloqueado puede producirse, por ejemplo, permitiendo que la composición de poliisocianato reaccione con el bloqueante.

45 Los ejemplos de bloqueantes incluyen bloqueantes de oxima, fenol, alcohol, imina, amina, ácido carbámico, urea, imidazol, imida, mercaptano, metileno activo, amida de ácido (lactama) y bisulfitos.

50 Los ejemplos del bloqueante de oxima incluyen formaldoxima, acetaldoxima, metiletilcetonaoxima, ciclohexanonaoxima, acetoxima, diacetilmonoxima, benzofenonaoxima, 2,2,6,6-tetrametilciclohexanonaoxima, diisopropilcetonaoxima, metilterc-butilcetonaoxima, diisobutilcetonaoxima, metilisobutilcetonaoxima, metilisopropilcetonaoxima, metil-2,4-dimetilpentilcetonaoxima, metil-3-etilheptilcetonaoxima, metilisoamilcetonaoxima, n-amilcetonaoxima, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodionamonoxima, 4,4'-dimetoxibenzofenonaoxima y 2-heptanonaoxima.

55 Los ejemplos de bloqueantes de fenol incluyen fenol, cresol, etilfenol, n-propilfenol, isopropilfenol, n-butilfenol, sec-butilfenol, terc-butilfenol, n-hexilfenol, 2-etilhexilfenol, n-octilfenol, n-nonilfenol, di-n-propilfenol, diisopropilfenol, isopropilcresol, di-n-butilfenol, di-sec-butilfenol, di-terc-butilfenol, di-n-octilfenol, di-2-etilhexilfenol, di-n-nonilfenol, nitrofenol, bromofenol, clorofenol, fluorofenol, dimetilfenol, fenol estirenado, salicilato de metilo, éster metílico del ácido 4-hidroxibenzoico, éster bencílico del ácido 4-hidroxibenzoico, éster 2-etilhexílico del ácido hidroxibenzoico, 4-[[dimetilamino]metil]fenol, 4-[[dimetilamino]metil]nonilfenol, ácido bis(4-hidroxifenil)acético, piridinol, 2- u 8-hidroxiquinolina, 2-cloro-3-piridinol y piridin-2-tiol.

60 Los ejemplos del bloqueante de alcohol incluyen, por ejemplo, metanol, etanol, 2-propanol, n-butanol, sec-butanol, alcohol 2-etilhexílico, 1- o 2-octanol, alcohol ciclohexílico, etilenglicol, alcohol bencílico, 2,2,2-trifluoroetanol, 2,2,2-tricloroetanol, 2-(hidroximetil)furano, 2-metoxietanol, metoxipropanol, 2-etoxietanol, n-propoxietanol, 2-butoxietanol, 2-etoxietoxietanol, 2-etoxibutoxietanol, butoxietoxietanol, 2-etilhexiloxietanol, 2-butoxietilfenol, 2-butoxietoxietanol, N,N-dibutil-2-hidroxiacetamido, N-hidroxisuccinimida, N-morfolinetanol, 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol, 3-

oxazolidinetanol, 2-hidroximetilpiridina, alcohol furfúrico, ácido 12-hidroxiesteárico, trifenilsilanol y éster 2-hidroxietílico del ácido metacrílico.

Ejemplos del bloqueante de imina incluyen etilenimina, polietilenimina, 1,4,5,6-tetrahidropirimidina y guanidina.

Los ejemplos del bloqueante de amina incluyen dibutilamina, difenilamina, anilina, N-metilanilina, carbazol, bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)amina, di-n-propilamina, diisopropilamina, isopropilamina, 2,2,4- o 2,2,5-trimetilhexametilamina, N-isopropilciclohexilamina, dicitclohexilamina, bis(3,5,5-trimetilciclohexil)amina, piperidina, 2,6-dimetilpiperidina, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, (dimetilamino)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidina, 6-metil-2-piperidina y ácido 6-aminocaproico.

Los ejemplos del bloqueante de ácido carbámico incluyen N-fenilcarbamato de fenilo.

Los ejemplos del bloqueante de urea incluyen urea, tiourea y etilenurea.

Los ejemplos del bloqueante de imidazol incluyen imidazol, 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-isopropilimidazol, 2,4-dimetilimidazol, 4-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 4-metil-2-fenilimidazol, pirazol, 3-metilpirazol, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol y benzotriazol.

Los ejemplos del bloqueante de imida incluyen acidimida succínica, acidimida maleica y ftalimida.

Los ejemplos del bloqueante de mercaptano incluyen butilmercaptano, dodecilmercaptano y hexilmercaptano.

Los ejemplos del bloqueante de metileno activo incluyen ácido de Meldrum, éster dimetílico del ácido malónico, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, éster di-terc-butílico del ácido malónico, éster 1-terc-butil-3-metílico del ácido malónico, éster dietílico del ácido malónico, éster terc-butílico del ácido acetoacético, metacrilato de 2-acetilacetoxietilo, acetilacetona y acetato de cianoetilo.

Los ejemplos del bloqueante de amida de ácido (lactama) incluyen acetanilida, N-metilacetamida, acidamida acética, ϵ -caprolactama, δ -valerolactama, γ -butirolactama, pirrolidona, 2,5-piperazindiona y lauro lactama.

El bloqueante no está limitado a lo anterior y, por ejemplo, pueden usarse otros bloqueantes tales como benzoxazolona, anhídrido de ácido isoatoico y acetato de tetrabutilfosfonio.

Estos bloqueantes pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Como bloqueante, se usan los bloqueantes que se disocian a preferiblemente 200 °C o menos, preferiblemente de 100 a 180 °C. Más en concreto, por ejemplo, se usan compuestos de metileno activo tales como acetoacetato de etilo, u oximas tales como metiletilcetonoxima.

El isocianato bloqueado puede obtenerse combinando una composición de poliisocianato con un bloqueante en una proporción tal que el bloqueante está en exceso en relación con el grupo isocianato en la composición de poliisocianato, y luego permitiendo que la mezcla reaccione en condiciones conocidas.

La composición de poliisocianato de la presente invención puede usarse como isocianato bloqueado acuoso en el que los grupos isocianatos libres contenidos en la molécula están bloqueados por un bloqueante, y que se dispersa o se disuelve en agua.

El método para producir isocianato bloqueado acuoso no está particularmente limitado y, por ejemplo, puede producirse mediante el siguiente método: en primer lugar, se produce una composición de poliisocianato (a continuación en el presente documento isocianato parcialmente bloqueado) en la que una porción de los grupos isocianatos libres en la composición de poliisocianato se bloquean con un bloqueante y, después de eso, se permite que los grupos isocianato libres (grupos isocianatos que quedan sin bloquear por un bloqueante) en el isocianato parcialmente bloqueado reaccionen con un compuesto (a continuación en el presente documento compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo hidrófilo) que tiene tanto un grupo hidrófilo como un grupo de hidrógeno activo.

En este método, en primer lugar, se permite que una porción de los grupos isocianato libres en la composición de poliisocianato reaccionen con un bloqueante para producir un isocianato parcialmente bloqueado.

Los ejemplos del bloqueante incluyen los bloqueantes descritos anteriormente.

El isocianato parcialmente bloqueado puede obtenerse combinando una composición de poliisocianato con un bloqueante a una proporción tal que el grupo isocianato en la composición de poliisocianato está en exceso en relación con el bloqueante, y luego permitiendo que la mezcla reaccione en condiciones conocidas.

A continuación, en este método, se permite que el grupo isocianato libre (la porción que queda del grupo isocianato)

del isocianato parcialmente bloqueado reaccione con un compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo hidrófilo.

5 El compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo hidrófilo es un compuesto que tiene ambos de al menos un grupo hidrófilo y al menos un grupo de hidrógeno activo, y los ejemplos del grupo hidrófilo incluyen un grupo aniónico, un grupo catiónico y un grupo no iónico. Los ejemplos del grupo de hidrógeno activo incluyen los grupos que reaccionan con grupos isocianatos, tales como un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo carboxilo y un grupo epoxi.

10 Los ejemplos del compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo hidrófilo incluyen, más en concreto, un compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo ácido carboxílico, un compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo ácido sulfónico, un compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo hidroxilo, un poli(ácido básico) que contiene grupo hidrófilo y un compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo polioxietileno.

15 Los ejemplos del compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo ácido carboxílico incluyen ácido dihidroxilcarboxílico tal como ácido 2,2-dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilol-láctico, ácido 2,2-dimetilolpropiónico (DMPA), ácido 2,2-dimetilolbutanoico (DMBA), ácido 2,2-dimetilolbutírico, ácido 2,2-dimetilolvalérico; ácido diaminocarboxílico tal como lisina y arginina; y sus sales de metal y sales de amonio. Preferiblemente, se usa ácido 2,2-dimetilolpropiónico (DMPA) o ácido 2,2-dimetilolbutanoico (DMBA).

20 Los ejemplos del compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo ácido sulfónico incluyen ácido dihidroxibutanossulfónico y ácido dihidroxipropanossulfónico que se obtienen a partir de la reacción de síntesis entre un compuesto que contiene grupo epoxi y sulfito de ácido. Los ejemplos también incluyen ácido N,N-bis(2-hidroxi-etil)-2-aminoetanosulfónico, ácido N,N-bis(2-hidroxi-etil)-2-aminobutanossulfónico, ácido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico, ácido diaminobutanossulfónico, ácido diaminopropanossulfónico, ácido 3,6-diamino-2-toluenossulfónico, ácido 2,4-diamino-5-toluenossulfónico, ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico, ácido 2-aminoetanosulfónico, ácido N-(2-aminoetil)-2-aminobutanossulfónico, y sales de metal y sales de amonio de esos ácidos sulfónicos.

30 Los ejemplos del compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo hidroxilo incluyen N-(2-aminoetil)etanolamina.

Los ejemplos del poli(ácido básico) que contiene grupo hidrófilo incluyen ácido sulfónico que contiene poli(ácido básico), más en concreto, ácido 5-sulfoisoftálico, ácido sulfotereftálico, ácido 4-sulfoftálico, ácido 5-(p-sulfofenoxi)isoftálico, ácido 5-(sulfopropoxi)isoftálico, ácido 4-sulfonaftaleno-2,7-dicarboxílico, ácido sulfopropilmalónico, ácido sulfosuccínico, ácido 2-sulfobenzoico, ácido 2,3-sulfobenzoico, ácido 5-sulfosalicílico, éster alquílico de esos ácidos carboxílicos y también sales de metal y sales de amonio de esos ácidos sulfónicos. Preferiblemente, se usan sales de sodio de ácido 5-sulfoisoftálico, o sales de sodio de éster dimetilico del ácido 5-sulfoisoftálico.

40 El compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo polioxietileno es un compuesto que contiene un grupo polioxietileno en la cadena principal o cadena lateral, y que tiene al menos un grupo de hidrógeno activo.

Como compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo polioxietileno, por ejemplo, se usa polietilenglicol (por ejemplo, peso molecular promedio en número de 200 a 6000, preferiblemente de 300 a 3000), o un polioliol que contiene cadena lateral de polioxietileno.

45 El polioliol que contiene cadena lateral de polioxietileno contiene un grupo polioxietileno en su cadena lateral, y es un compuesto que tiene dos o más grupos de hidrógeno activo. El polioliol que contiene cadena lateral de polioxietileno puede sintetizarse de la siguiente manera.

50 Es decir, en primer lugar, se someten diisocianato (descrito posteriormente) y un polioxietilenglicol terminado en un extremo (por ejemplo, alcóxietilenglicol con su extremo ocupado con un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, peso molecular promedio en número de 200 a 6000, preferiblemente de 300 a 3000) a reacción de formación de uretano en una proporción tal que el grupo isocianato de diisocianato (descrito posteriormente) está en exceso en relación con el grupo hidroxilo del polioxietilenglicol terminado en un extremo, y según sea necesario, se elimina el diisocianato sin reaccionar (descrito posteriormente), produciendo de ese modo un monoisocianato que contiene cadena de polioxietileno.

60 Entonces, el monoisocianato que contiene cadena de polioxietileno y la dialcanolamina (por ejemplo, dietanolamina, etc.) se someten a una reacción de urea a una proporción tal que el grupo isocianato del monoisocianato que contiene grupo polioxietileno es sustancialmente igual al grupo amino secundario de la dialcanolamina.

65 El diisocianato para obtener el polioliol que contiene cadena lateral de polioxietileno no está particularmente limitado, y puede usarse un diisocianato conocido. Como diisocianato, más en concreto, por ejemplo, se usan diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de pentametileno (PDI) (incluyendo diisocianato de pentametileno de la presente invención) y diisocianato hexametileno (HDI); y diisocianatos alicíclicos tales como 1,4- o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (H6XDI), isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo (también

denominado: diisocianato de isoforona (IPDI)), 4,4'-metilbis(isocianato de ciclohexilo) (H12MDI) y 2,6-bis(isocianatometil)norbornano (NBDI).

Como compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo polioxi-etileno, además, por ejemplo, se usan también alcohol monohidroxilado (por ejemplo, lauriléter de polioxi-etileno, oleiléter de polioxi-etileno, esteariléter de polioxi-etileno, etc.) al que se le añade óxido de etileno, ésteres de sorbitano que contienen polioxi-etileno (por ejemplo, oleato de polioxi-etilensorbitano, ricinoleato de polioxi-etilensorbitano, oleato de polioxi-etilensorbitano, etc.), alquifenoles que contienen polioxi-etileno (por ejemplo, octilfenoléter de polioxi-etileno, nonilfenoléter de polioxi-etileno, etc.), ésteres de ácidos grasos superiores que contienen polietilenglicol (por ejemplo, laurato de polietilenglicol, oleato de polietilenglicol, estearato de polietilenglicol, etc.).

El isocianato bloqueado acuoso puede obtenerse combinando el isocianato parcialmente bloqueado y un compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo hidrófilo en una proporción tal que el compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo hidrófilo está en exceso en relación con el grupo isocianato libre del isocianato parcialmente bloqueado, y se someten a reacción en condiciones conocidas.

Entonces, la resina de poliuretano de la presente invención puede obtenerse permitiendo que el diisocianato de pentametileno descrito anteriormente, y/o la composición de poliisocianato descrita anteriormente (a continuación en el presente documento puede denominarse generalmente componente de poliisocianato) y un compuesto de hidrógeno activo reaccionen.

Los ejemplos de compuestos de hidrógeno activo incluyen un componente de polioliol (componente que contiene principalmente polioliol que tiene dos o más grupos hidroxilo), y un componente de poliamina (compuesto que contiene principalmente poliamina que tiene dos o más grupos amino).

El compuesto de hidrógeno activo contiene, como componente esencial, un componente de polioliol, y la resina de poliuretano al menos tiene un enlace uretano formado mediante la reacción entre el grupo isocianato en el componente de poliisocianato y el grupo hidroxilo en el componente de polioliol.

Los ejemplos del componente de polioliol en la presente invención incluyen polioles de bajo peso molecular y polioles de alto peso molecular.

Polioles de bajo peso molecular son compuestos que tienen dos o más grupos hidroxilo y un peso molecular promedio en número de menos de 400, y los ejemplos de los mismos incluyen alcoholes dihidroxilados tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,2,2-trimetilpentanodiol, 3,3-dimetilolheptano, alcanos (C7 a 20)-diol, 1,3- o 1,4-ciclohexanodimetanol y una mezcla de los mismos, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol y una mezcla de los mismos, bisfenol A hidrogenado, 1,4-dihidroxi-2-buteno, 2,6-dimetil-1-octeno-3,8-diol, bisfenol A, dietilenglicol, trietilenglicol y dipropilenglicol; alcoholes trihidroxilados tales como glicerina y trimetilolpropano; alcoholes tetrahidroxilados tales como tetrametilolmetano (pentaeritrol) y diglicerol; alcohol pentahidroxilado tal como xilitol; alcoholes hexahidroxilados tales como sorbitol, manitol, alitol, iditol, dulcitol, altritol, inositol y dipentaeritrol; alcohol heptahidroxilado tal como perseitol; y alcoholes octahidroxilados tales como sacarosa.

Estos polioles de bajo peso molecular pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Polioles de alto peso molecular son compuestos que tienen dos o más grupos hidroxilo y que tienen un peso molecular promedio en número de 400 o más, y los ejemplos de los mismos incluyen polieterpolioliol, poliesterpolioliol, policarbonatopolioliol, poliuretanopolioliol, epoxipolioliol, polioliol de aceite vegetal, poliolefinapolioliol, polioliol acrílico y polioliol modificado con monómero de vinilo.

Los ejemplos de polieterpolioliol incluyen polipropilenglicol y politetrametileneterglicol.

Los ejemplos de polipropilenglicoles incluyen producto polimerizado de adición (incluyendo copolímero al azar y/o de bloque de dos o más óxidos de alquileno) de óxidos de alquileno tales como óxido de etileno y óxido de propileno usando el polioliol de bajo peso molecular descrito anteriormente o la poliamina aromática/alifática como iniciador.

Los ejemplos de politetrametileneterglicoles incluyen producto polimerizado por apertura de anillo obtenido mediante polimerización catiónica de tetrahidrofurano, y politetrametileneterglicol no cristalino obtenido copolimerizando una unidad de polimerización de tetrahidrofurano y el alcohol dihidroxilado descrito anteriormente.

Los ejemplos de poliesterpolioliol incluyen un producto de policondensación obtenido permitiendo que el polioliol de bajo peso molecular descrito anteriormente y poli(ácido básico) reaccionen en condiciones conocidas.

Los ejemplos de poli(ácidos básicos) incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados (C11 a 13) tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido metilsuccínico, ácido glutárico, ácido adípico, 1,1-dimetil-1,3-dicarboxipropano, ácido 3-metil-3-etilglutárico, ácido azelaico, ácido sebáico, etc.; ácidos dicarboxílicos alifáticos

- insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, etc.; ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido toluenodicarboxílico, ácido naftalenodicarboxílico, etc.; ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido hexahidroftálico, etc.; otros ácidos carboxílicos tales como ácido de dímero, ácido de dímero hidrogenado, ácido het, etc. y anhídridos de ácido derivados de estos ácidos carboxílicos tales como anhídrido oxálico, anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido 2-alquil (C12 a C18)-succínico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido trimelítico y haluros derivados de ácidos carboxílicos de los mismos tales como dicloruro de oxalilo, dicloruro de adipoilo y dicloruro de sebacoilo.
- Los ejemplos de poliesterpolioles incluyen poliesterpoliol derivado de plantas, en concreto, poliesterpolioles de aceites vegetales obtenidos mediante reacción de condensación de ácido hidroxicarboxílico tal como ácido graso de aceite vegetal que contiene grupo hidroxilo (por ejemplo, ácido ricinoleico que contiene ácido graso de aceite de ricino, ácido graso de aceite de ricino hidrogenado que contiene ácido 12-hidroxiesteárico, ácido láctico, etc.) usando el poliol de bajo peso molecular descrito anteriormente como iniciador en condiciones conocidas.
- Los ejemplos de poliesterpolioles incluyen policaprolactonapoliol y polivalerolactonapoliol obtenidos mediante polimerización por apertura de anillo de lactonas tales como ϵ -caprolactona, γ -valerolactona, etc. y lactidas tales como L-lactida, D-lactida usando los polioles de bajo peso molecular descritos anteriormente (preferiblemente, alcohol dihidroxilado) como iniciador; y además poliesterpolioles basados en lactona obtenidos copolimerizando un policaprolactonapoliol o polivalerolactonapoliol de este tipo con el alcohol dihidroxilado descrito anteriormente.
- Los ejemplos de policarbonatopoliol incluyen producto de polimerización por apertura de anillo de carbonato de etileno usando los polioles de bajo peso molecular descritos anteriormente (preferiblemente, alcohol dihidroxilado) como iniciador, y policarbonatopoliol no cristalinos obtenidos mediante copolimerización de alcoholes dihidroxilados tales como 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol con producto de polimerización por apertura de anillo.
- Pueden obtenerse poliuretanopoliol como poliuretanopoliol de poliéster, poliuretanopoliol de poliéter, poliuretanopoliol de policarbonato o poliuretanopoliol de poliéster-poliéter, permitiendo que el poliesterpoliol, polieterpoliol y/o policarbonatopoliol obtenidos tal como se describió anteriormente reaccionen con poliisocianato a una razón equivalente (OH/NCO) de grupo hidroxilo (OH) con respecto a grupo isocianato (NCO) de más de 1.
- Los ejemplos de epoxipoliol incluyen epoxipoliol obtenidos mediante reacción de los polioles de bajo peso molecular descritos anteriormente con halohidrina polifuncional tal como epiclorohidrina, β -metilepiclorohidrina, etc.
- Los ejemplos de polioles de aceites vegetales incluyen aceite vegetal que contiene grupo hidroxilo tal como aceite de ricino, aceite de palma, etc. Los ejemplos de los mismos incluyen poliol de aceite de ricino modificado con éster obtenido mediante reacción de poliol de aceite de ricino o ácido graso de aceite de ricino con polipropilenopoliol.
- Los ejemplos de poliolefinapoliol incluyen polibutadienopoliol, y un copolímero de etileno-acetato de vinilo parcialmente saponificado.
- Los ejemplos de poliol acrílico incluyen copolímeros obtenidos copolimerizando acrilato que contiene grupo hidroxilo con un monómero de vinilo copolimerizable que puede copolimerizarse con acrilato que contiene grupo hidroxilo.
- Los ejemplos de acrilatos que contienen grupo hidroxilo incluyen (met)acrilato de 2-hidroxi etilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilato de 2,2-dihidroximetilbutilo, maleato de polihidroxialquilo y fumarato de polihidroxialquilo. Preferiblemente, se usa (met)acrilato de 2-hidroxi etilo.
- Los ejemplos de monómeros de vinilo copolimerizables incluyen (met)acrilato de alquilo (de 1 a 15 átomos de carbono) tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de s-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de isopentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de isononilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de ciclohexilo y (met)acrilato de isobornilo; vinilos aromáticos tales como estireno, viniltolueno y α -metilestireno; cianuro de vinilo tal como (met)acrilonitrilo; monómeros de vinilo que contienen grupos carboxilo tales como ácido (met)acrílico, ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico o sus ésteres alquílicos; poli(met)acrilato de alcanopoliol tal como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de butilenglicol, di(met)acrilato de hexanodiol, di(met)acrilato de oligoetilenglicol, di(met)acrilato de trimetilolpropano y tri(met)acrilato de trimetilolpropano; y monómeros de vinilo que contienen grupos isocianatos tales como 3-(2-isocianato-2-propil)- α -metilestireno.
- Puede obtenerse poliol acrílico copolimerizando estos monómeros de vinilo copolimerizables y acrilato que contienen grupo hidroxilo en presencia de un disolvente apropiado y un iniciador de la polimerización.
- Los ejemplos de poliol acrílico incluyen poliol de silicona y fluoropoliol.
- Los ejemplos de polioles de silicona incluyen poliol acrílico en el que como monómero de vinilo copolimerizable, por ejemplo, se combina un compuesto de silicona que contiene un grupo vinilo tal como γ -

metacriloxipropiltrimetoxisilano en la copolimerización descrita anteriormente de polioliol acrílico.

5 Fluoropoliol es un copolímero de fluoroolefina y un monómero que contiene un doble enlace que puede copolimerizarse con fluoroolefina. El fluoropoliol es un copolímero que contiene flúor soluble en disolvente débil, que contiene el 10 % en masa o más de flúor basándose en fluoroolefina, que contiene del 5 al 30 % en moles de un grupo hidroxilo en el monómero que contiene dobles enlaces, y que contiene del 10 al 50 % en moles de grupo alquilo ramificado que tiene tres o más carbonos.

10 La fluoroolefina es, en vista de la resistencia a la intemperie, una fluoroolefina que tiene preferiblemente un índice de adición de flúor de 2 o más, más preferiblemente de 3 a 4. En concreto, por ejemplo, se usa tetrafluoroetileno, clorotrifluoroetileno, fluoruro de vinilideno, hexafluoropropileno, y preferiblemente, tetrafluoroetileno o clorotrifluoroetileno. Estas fluoroolefinas pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

15 El monómero que contiene doble enlace puede copolimerizarse con fluoroolefina, y preferiblemente se usa un monómero de vinilo distinto de fluoroolefina. El monómero de vinilo es un compuesto que tiene un doble enlace carbono-carbono representado por $\text{CH}_2=\text{CH}-$. Los ejemplos del monómero de vinilo incluyen éter alquilvinílico y éster alquilvinílico que tiene un grupo alquilo de cadena lineal, ramificado o cíclico.

20 El monómero de doble enlace incluye tanto un monómero que contiene doble enlace (a continuación en el presente documento denominado monómero que contiene grupo hidroxilo) que contiene un grupo hidroxilo como un monómero que contiene doble enlace (a continuación en el presente documento denominado monómero que contiene grupo alquilo ramificado) que contiene grupo alquilo ramificado que tiene 3 o más carbonos. El monómero que contiene grupo hidroxilo puede contener un grupo alquilo ramificado que tiene 3 o más carbonos, o el monómero que contiene grupo alquilo ramificado puede contener un grupo hidroxilo.

25 Del monómero que contiene doble enlace, del 5 al 30 % en moles contiene un grupo hidroxilo. Cuando el contenido en monómero que contiene grupo hidroxilo es del 5 % en moles o más, puede producirse un recubrimiento con una dureza alta, y cuando el contenido en monómero que contiene grupo hidroxilo es del 30 % en moles o menos, puede mantenerse una solubilidad suficiente en un disolvente débil.

30 El número de carbonos en el monómero que contiene grupo hidroxilo no está particularmente limitado y, por ejemplo, de 2 a 10, preferiblemente de 2 a 6, más preferiblemente, de 2 a 4.

35 Los ejemplos de tales monómeros que contienen grupo hidroxilo incluyen éteres hidroxialquil vinílico tales como éter 4-hidroxibutil vinílico (HBVE), éter 2-hidroxietil vinílico y éter monovinílico de ciclohexanodimetanol; éteres hidroxialquil alílicos tales como éter hidroxietil alílico y éter monoalílico de ciclohexanodimetanol; y ésteres hidroxialquílicos del ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de hidroxietilo.

40 En vista de una excelente capacidad de copolimerización, y una mejora de la resistencia a la intemperie del recubrimiento que va a formarse, preferiblemente, se usan éteres hidroxialquil vinílicos. En particular, en vista de una excelente solubilidad en disolvente débil, preferiblemente, se usa éter hidroxialquil vinílico que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, más preferiblemente, HBVE. Estos monómeros que contienen grupo hidroxilo pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

45 Del monómero que contiene doble enlace, del 10 al 50 % en moles contiene un grupo alquilo ramificado que tiene 3 o más átomos de carbono. Cuando el monómero que contiene grupo alquilo ramificado está contenido en el intervalo del 10 al 50 % en moles, incluso si el monómero que contiene grupo hidroxilo se combina en la proporción descrita anteriormente, puede garantizarse la solubilidad en el disolvente débil.

50 El número de carbonos del grupo alquilo ramificado en el monómero que contiene grupo alquilo ramificado no está particularmente limitado, siempre que estén contenidos 3 o más átomos de carbono, y preferiblemente estén contenidos de 4 a 15, más preferiblemente de 4 a 10.

55 Los ejemplos de tales monómeros que contienen grupo alquilo ramificado incluyen éteres vinílicos, o éteres alílicos o (met)acrilatos que contienen un grupo alquilo ramificado. Los ejemplos del grupo alquilo ramificado incluyen un grupo isopropilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo 2-etilhexilo y un grupo 2-metilhexilo. Como monómero que contiene grupo alquilo ramificado, en vista de una excelente capacidad de copolimerización, se usan éteres vinílicos tales como preferiblemente, éter 2-etilhexil vinílico (2-EHVE), y éter terc-butil vinílico, y más preferiblemente, se usa 2-EHVE. Estos monómeros que contienen grupo alquilo ramificado pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

60 El monómero que contiene doble enlace puede contener, además, otro monómero que contiene doble enlace distinto del monómero que contiene grupo hidroxilo y el monómero que contiene grupo alquilo ramificado.

65 Ejemplos de tal otro monómero que contiene doble enlace es, preferiblemente, un monómero que contiene un grupo alquilo, y los ejemplos de tales grupos alquilo incluyen un grupo alquilo de cadena lineal, ramificado o cíclico. El

grupo alquilo tiene átomos de carbono de, por ejemplo, 2 a 8, preferiblemente de 2 a 6. En particular, cuando se combina el monómero que contiene doble enlace que contiene un grupo alquilo cíclico, la temperatura de transición vítrea (T_g) del copolímero que contiene flúor puede aumentarse, y la dureza del recubrimiento puede aumentarse adicionalmente.

5 Los ejemplos de tal monómero que contiene doble enlaces que contiene un grupo alquilo cíclico incluyen éteres alquilvinílicos cíclicos tales como éter ciclohexil vinílico y éter ciclohexilmetil vinílico; y ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de ciclohexilo y (met)acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo. Estos otros monómeros que contienen dobles enlaces pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más. La proporción del otro monómero que contiene doble enlace en relación con la cantidad total del monómero que contiene doble enlace es, preferiblemente, del 70 % en moles o menos, más preferiblemente del 30 al 60 % en moles.

15 En la proporción de la unidad de polimerización basada en la fluoroolefina en relación con la unidad de polimerización del monómero que contiene doble enlace, la unidad de polimerización basada en la fluoroolefina es preferiblemente del 30 al 70 % en moles, más preferiblemente del 40 al 60 % en moles, y la unidad de polimerización basada en el monómero que contiene doble enlace es preferiblemente del 70 al 30 % en moles, más preferiblemente del 60 al 40 % en moles. Cuando la proporción de la unidad de polimerización basada en la fluoroolefina es del 70 % en moles o menos, la solubilidad del copolímero que contiene flúor en un disolvente débil es suficiente, y cuando la proporción de la unidad de polimerización basada en la fluoroolefina es del 30 % en moles o más, puede garantizarse una resistencia a la intemperie suficiente. El copolímero que contiene flúor preferiblemente se disuelve completamente en el disolvente débil en una cantidad combinada en la composición de recubrimiento, pero puede disolverse parcialmente en el disolvente débil.

25 Entonces, el copolímero que contiene flúor puede obtenerse combinando la fluoroolefina con un monómero que contiene doble enlace que contiene un monómero que contiene grupo hidroxilo y un monómero que contiene grupo alquilo ramificado, y copolimerizando mediante la adición de una fuente de iniciación de la polimerización tal como un iniciador de la polimerización o una radiación ionizante en presencia de o en ausencia de un medio de polimerización. La reacción de copolimerización es una reacción de copolimerización por radicales conocida, y se seleccionan adecuadamente condiciones de reacción tales como la temperatura de reacción, el tiempo de reacción y la presión de reacción.

35 El copolímero que contiene flúor puede contener además un grupo carboxilo. Al contener un grupo carboxilo, por ejemplo, la dispersión del pigmento mejora cuando se usa como recubrimiento. El copolímero que contiene flúor tiene un contenido en grupo carboxilo en relación con el copolímero que contiene flúor de, por ejemplo, 1 a 5 mg de KOH/g, preferiblemente de 2 a 5 mg de KOH/g.

40 El grupo carboxilo también puede introducirse, por ejemplo, permitiendo que el grupo hidroxilo del copolímero que contiene flúor reaccione con poli(ácido carboxílico) o su anhídrido tras la reacción de polimerización entre fluoroolefina y el monómero que contiene doble enlace. El grupo carboxilo también puede introducirse mediante polimerización directa del monómero que contiene doble enlace que tiene un grupo carboxilo.

45 El copolímero que contiene flúor contiene el 10 % en masa o más, preferiblemente del 20 al 30 % en masa de flúor basado en fluoroolefina en relación con la cantidad total del copolímero que contiene flúor. Cuando el contenido en flúor es del 10 % en masa o más, la resistencia a la intemperie del recubrimiento puede mejorarse.

50 El copolímero que contiene flúor contiene un grupo hidroxilo para permitir la reacción con el grupo isocianato del componente de poliisocianato, y su índice de grupo hidroxilo (a continuación en el presente documento denominado OHV) es, por ejemplo, de 30 a 55 mg de KOH/g, preferiblemente de 35 a 50 mg de KOH/g. Cuando el OHV es de 30 mg de KOH/g o más, la dureza del recubrimiento puede aumentarse. Cuando el OHV es de 55 mg de KOH/g o menos, el copolímero que contiene flúor puede disolverse suficientemente en un disolvente débil.

55 El polioli modificado con monómero de vinilo puede obtenerse permitiendo que el polioli de alto peso molecular descrito anteriormente reaccione con un monómero de vinilo.

Como polioli de alto peso molecular, preferiblemente, un polioli de alto peso molecular seleccionado de polieterpolioli, poliesterpolioli y policarbonatopolioli.

60 Los ejemplos de monómeros de vinilo incluyen el (met)acrilato de alquilo, cianuro de vinilo y cianuro de vinilideno descritos anteriormente. Estos monómeros de vinilo pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más. De estos monómeros de vinilo, preferiblemente, se usa (met)acrilato de alquilo.

65 El polioli modificado con monómero de vinilo puede obtenerse permitiendo que estos polioles de alto peso molecular reaccionen con monómeros de vinilo en presencia de, por ejemplo, un iniciador de la polimerización por radicales (por ejemplo, persulfato, peróxido orgánico, compuesto azoico, etc.).

Estos polioles de alto peso molecular pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Como polioliol de alto peso molecular, preferiblemente, se usa poliesterpolioliol, o polioliol acrílico, más preferiblemente, se usa poliesterpolioliol, incluso más preferiblemente, se usa poliesterpolioliol derivado de plantas.

5 Los ejemplos del componente de polioliol incluyen, además, un componente de polioliol derivado de manera natural, en concreto, sacárido.

10 Los ejemplos del sacárido incluyen monosacáridos tales como dihidroxiacetona, gliceraldehído, eritrosa, eritrosa, treosa, ribulosa, xilulosa, ribosa, arabinosa, xilosa, lixosa, desoxirribosa, psicosa, fructosa, sorbosa, tagatosa, alosa, altrosa, glucosa, manosa, gulosa, idosa, galactosa, talosa, fucosa, fuculosa, ramnosa, sedoheptulosa y digitoxosa; disacáridos tales como sacarosa, lactosa, maltosa, trehalosa, isotrehalosa, isosacarosa, turanosa, celobiosa, palatinosa, gentiobiosa, melibiosa y soforosa; trisacáridos tales como rafinosa, melezitosa, gentianosa, planteosa, maltotriosa, celotriosa, maninotriosa y panosa; tetrasacáridos tales como acarbosa, estaquirosa, celotetraosa y escorodosa; polisacáridos tales como glucógeno, almidón, amilosa, amilopectina, celulosa, dextrina, dextrano, glucano, fructosa, N-acetilglucosamina, quitina, quitosano, caronina, laminarano, inulina, levano, manano de nuez de marfil, xilano, ácido actinoespectinoico, ácido algínico, guarano, manano, heparina, ácido condroitinsulfúrico, ácido hialurónico y pululano; alcohol de azúcar tal como eritritol, eritritol, maltitol y sacarosa; y oligosacáridos tales como ciclodextrina. Los ejemplos del alcohol de azúcar incluyen la glicerina descrita anteriormente, el sorbitol descrito anteriormente, el xilitol descrito anteriormente, el manitol descrito anteriormente y la manita descrita anteriormente.

Estos sacáridos pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

25 Estos componentes de polioliol pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Los ejemplos de componentes de poliamina incluyen poliamina aromática, aralquilpoliamina, poliamina alicíclica, poliamina alifática, aminoalcohol, un compuesto de alcoxisililo que tiene un grupo amino primario o un grupo amino primario y un grupo amino secundario, y poliamina que contiene grupo polioxiétileno.

30 Los ejemplos de poliaminas aromáticas incluyen 4,4'-difenilmetanodiamina y tolilendiamina.

Los ejemplos de aralquilpoliamina incluyen 1,3- o 1,4-xililendiamina y mezclas de las mismas.

35 Los ejemplos de poliaminas alicíclicas incluyen 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (también denominada: isoforonodiamina), 4,4'-díciclohexilmetanodiamina, 2,5(2,6)-bis(aminometil)biciclo[2.2.1]heptano, 1,4-ciclohexanodiamina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, bis-(4-aminociclohexil)metano, diaminociclohexano, 3,9-bis(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaespíro[5.5]undecano, 1,3- y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y mezclas de los mismos.

40 Los ejemplos de la poliamina alifática incluyen etilendiamina, propilendiamina, 1,3-trimetilendiamina, 1,4-tetrametilendiamina, 1,5-pentametilendiamina (incluyendo la pentametilendiamina descrita anteriormente), 1,6-hexametilendiamina, hidrazina (incluyendo hidratada), dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 1,2-diaminoetano, 1,2-diaminopropano y 1,3-diaminopentano.

45 Los ejemplos de aminoalcohol incluyen N-(2-aminoetil)etanolamina.

50 Los ejemplos de compuesto de alcoxisililo que tiene un grupo amino primario, o un grupo amino primario y un grupo amino secundario incluyen monoamina que contiene grupo alcoxisililo tal como γ -aminopropiltriétoxosilano y N-fenil- γ -aminopropiltrimetoxosilano; N- β (aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxosilano; y N- β (aminoetil)- γ -aminopropilmetildimetoxosilano.

55 Los ejemplos de poliaminas que contienen grupo polioxiétileno incluyen polioxiálquileneterdiamina tal como polioxiétileneterdiamina. Más en concreto, los ejemplos de las mismas incluyen PEG n.º 1000 diamina fabricada por NOF Corporation, Jeffamina ED-2003, EDR-148 y XTJ-512 fabricados por Huntsman Inc.

Estos componentes de poliamina pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

60 Los ejemplos del compuesto de hidrógeno activo incluyen, además, componente que contiene grupo amino y grupo hidroxilo derivado de manera natural, en concreto, aminoácido.

65 Los ejemplos de aminoácidos incluyen alanina, arginina, asparagina, ácido aspártico, cisteína, cistina, metionina, glutamina, ácido glutámico, glicina, histidina, isoleucina, leucina, lisina, hidroxilisina, fenilalanina, prolina, serina, treonina, triptófano, prolina, oxiprolina, hidroxiprolina, tirosina, valina, glucosamina, monatina, taurina, β -alanina, ácido β -aminopropiónico, ácido γ -aminobutírico, ácido antranílico, ácido aminobenzoico, tiroxina, fosfoserina, desmosina, ornitina, creatina y teanina.

Estos componentes que contienen grupo amino y grupo hidroxilo pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más. El componente que contiene grupo amino y grupo hidroxilo puede usarse también, por ejemplo, para ajustar el peso molecular de la resina de poliuretano.

5 Los ejemplos del compuesto de hidrógeno activo también incluyen, además de los descritos anteriormente, resinas de fenol representadas normalmente por resinas de novolaca y cresolfenol; polifenoles; poli(ácido láctico), poli(ácido glicólico) y ácido láctico, y un copolímero de ácido glicólico.

10 Los ejemplos del compuesto de hidrógeno activo incluyen además, como componente de compuesto de hidrógeno activo derivado de manera natural, urushiol, curcumina, lignina, cardanol, cardol, 2-metilcardol, 5-hidroximetilfurfural, resorcinol, catecol, pirogalol, terpeno, laccol, titsiol, fenol, naftol, acetil-CoA (acetil-coenzima A), acetoacetil-CoA (acetoacetil-coenzima A), D-(-)-3-hidroxi-butiril-CoA, succinil-CoA, (R)-3-hidroxi-butirato, isoeugenol, succinato-adipato de polibutileno, polihidroxi-butirato, soforolípido y emulsano.

15 Los ejemplos del compuesto de hidrógeno activo derivado de manera natural también incluyen ácidos tales como ácidos grasos.

20 Los ejemplos de los ácidos grasos incluyen ácido sebácico, ácido azelaico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido oxalacético, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido glucónico, ácido gálico, ácido tartárico, ácido málico, ácido undecilénico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido heptílico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido 12-hidroxi-dodecanoico, ácido linoléico, ácido linoleico, ácido ricinoleico, ácido oleico, ácido crotonico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido elaidico, ácido vaccénico, ácido gadoleico, ácido eicosénico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido 3-hidroxi-butírico, ácido levulínico, ácido abiético, ácido neoabiético, ácido palústrico, ácido pimárico, ácido isopimárico, ácido deshidroabiético, ácido anacárdico, ácido palmítico, ácido 3-hidroxi-propiónico, ácido 3-hidroxi-hexanoico, ácido 3-hidroxi-valérico, ácido 3-hidroxi-butanoico, ácido 4-hidroxi-butanoico, ácido pirúvico, ácido fosfoenolpirúvico, ácido glioxálico, ácido oxoglutarico, ácido dihidroxiacetona-fosfórico y ácido espiculispórico.

30 Los ejemplos del compuesto de hidrógeno activo incluyen, además, cuando ha de ajustarse el peso molecular de la resina de poliuretano, monol y/o monoamina que pueden usarse también en combinación.

35 Los ejemplos del monol incluyen metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, 2-etilhexilalcohol, otros alcanoles (C5 a 38), y alcoholes insaturados alifáticos (C9 a 24), alcohol alquénico, 2-propen-1-ol, alcadienoles (C6 a 8) y 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ol.

Estos monoles pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

40 Los ejemplos de la monoamina incluyen dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, diisobutilamina, di-t-butilamina, dihexilamina, 2-etilhexilamina, 3-metoxipropilamina, 3-etoxipropilamina, 3-(2-etilhexiloxipropilamina), 3-(dodeciloxi)propilamina y morfolina.

Estas monoaminas pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

45 Estos compuestos de hidrógeno activo pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

50 En la presente invención, según sea necesario, pueden añadirse aditivos conocidos, por ejemplo, agentes de acoplamiento de silano, plastificantes, agentes antibloqueantes, estabilizadores resistentes al calor, estabilizador resistente a la luz, antioxidantes, agentes de liberación, catalizadores, así como pigmentos, tintes, lubricantes, cargas e inhibidores de la hidrólisis. Estos aditivos pueden añadirse en el momento de la síntesis de los componentes, o pueden añadirse en el momento del mezclado y la disolución de los componentes, o pueden añadirse tras la síntesis.

55 El agente de acoplamiento de silano que puede usarse se representa, por ejemplo, mediante la fórmula estructural: $R-Si(X)_3$ o $R-Si(R')(X)_2$ (en la que R representa un grupo orgánico que tiene un grupo vinilo, epoxi, amino, imino, isocianato o mercapto; R' representa un grupo alquilo inferior; y X representa un grupo metoxilo o etoxilo, o átomo de cloro.)

60 Los ejemplos específicos del agente de acoplamiento de silano incluyen clorosilanos tales como viniltriclorosilano; aminosilanos tales como N-β-(aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxisilano, γ-aminopropiltri-etoxisilano, N-β-(aminoetil)-γ-propilmetildimetoxisilano, n-(dimetoximetilsililpropil)etilendiamina, n-(tri-etoxisililpropil)etilendiamina y N-fenil-γ-aminopropiltrimetoxisilano; epoxisilanos tales como γ-glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ-glicidoxipropiltri-etoxisilano, β-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano y di(γ-glicidoxipropil)dimetoxisilano; vinilsilanos tales como viniltri-etoxisilano; e isocianatosilanos tales como 3-isocianatopropiltrimetoxisilano y 3-isocianatopropiltri-etoxisilano.

65 Los agentes de acoplamiento de silano pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más. La razón de mezclado del agente de acoplamiento de silano es, por ejemplo, en relación con 100 partes en masa del

componente de poliisocianato (composición de poliisocianato y/o diisocianato de pentametileno) y el compuesto de hidrógeno activo, de 0,001 a 10 partes en masa, preferiblemente, de 0,01 a 6 partes en masa.

5 La resina de poliuretano de la presente invención puede producirse, por ejemplo, mediante métodos de polimerización tales como polimerización en masa y polimerización en disolución.

10 En la polimerización en masa, por ejemplo, bajo una corriente de nitrógeno, mientras se agita una composición de poliisocianato y/o diisocianato de pentametileno, se añade a la misma un compuesto de hidrógeno activo, y se permite que la mezcla reaccione a una temperatura de reacción de 50 a 250 °C, más preferiblemente a de 50 a 200 °C, durante de aproximadamente 0,5 a 15 horas.

15 En la polimerización por disolución, se añaden una composición de poliisocianato y/o diisocianato de pentametileno, y un compuesto de hidrógeno activo a un disolvente orgánico, y se permite que la mezcla reaccione a una temperatura de reacción de 50 a 120 °C, más preferiblemente a de 50 a 100 °C, durante de aproximadamente 0,5 a 15 horas.

20 Los ejemplos de disolventes orgánicos incluyen cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y ciclohexanona; nitrilos tales como acetonitrilo; ésteres alquílicos tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo y acetato de isobutilo; hidrocarburos alifáticos tales como n-hexano, n-heptano y octano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano y metilciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno y etilbenceno; ésteres de éter de glicol tales como acetato de metilcellosolve, acetato de etilcellosolve, acetato de metilcarbitol, acetato de etilcarbitol, acetato de éter etílico de etilenglicol, acetato de éter metílico de propilenglicol, acetato de 3-metil-3-metoxibutilo y 3-etoxipropionato de etilo; éteres tales como éter dietílico, tetrahidrofurano y dioxano; hidrocarburos alifáticos halogenados tales como cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, bromuro de metilo, yoduro de metileno y dicloroetano; disolventes apróticos polares tales como N-metilpirrolidona, dimetilformamida, N,N'-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y hexametilsforamida.

30 Los ejemplos de disolventes orgánicos también incluyen disolventes apolares (disolventes apolares orgánicos), y los ejemplos de disolventes apolares incluyen los disolventes apolares orgánicos que tienen un punto de anilina de, por ejemplo, 10 a 70 °C, preferiblemente de 12 a 65 °C y que tienen una baja toxicidad y solvencia, tal como disolvente orgánico de hidrocarburo de nafteno, alifático; y aceites vegetales normalmente representados por aceite de trementina.

35 Los disolventes apolares orgánicos pueden obtenerse de productos comercialmente disponibles, y los ejemplos de esos productos comercialmente disponibles incluyen disolventes orgánicos de hidrocarburos del petróleo tales como Haws (fabricado por Shell Chemicals, punto de anilina 15 °C), Swasol 310 (fabricado por Maruzen Petrochemical, punto de anilina 16 °C), Esso Naphtha n.º 6 (fabricado por Exxon Mobil Chemical, punto de anilina 43 °C), Laws (fabricado por Shell Chemicals, punto de anilina 43 °C), Esso Naphtha n.º 5 (fabricado por Exxon Mobil Corporation, punto de anilina 55 °C) y pegasol 3040 (fabricado por Exxon Mobil Corporation, punto de anilina 55 °C); y también aceites de trementina tales como metilciclohexano (punto de anilina 40 °C), etilciclohexano (punto de anilina 44 °C) y trementina de goma N (fabricada por YASUHARA CHEMICAL CO., LTD., punto de anilina 27 °C).

45 Además, en la reacción de polimerización descrita anteriormente, según sea necesario, por ejemplo, puede añadirse un catalizador de uretanización.

Los ejemplos de aminas incluyen aminas terciarias tales como trietilamina, trietilendiamina, éter bis-(2-dimetilaminoetilico) y N-metilmorfolina; sales de amonio cuaternario tales como tetraetilhidroxilamonio; e imidazoles tales como imidazol y 2-etil-4-metilimidazol.

50 Los ejemplos de compuestos de metal orgánicos incluyen compuestos de estaño orgánicos tales como acetato de estaño, octoato estanoso, oleato estanoso, laurato de estaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimercáptido de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dineodecanoato de dibutilestaño, dimercáptido de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño y dicloruro de dibutilestaño; compuestos de plomo orgánicos tales como octanoato de plomo y naftenato de plomo; compuesto de níquel orgánico tal como naftenato de níquel; compuestos de cobalto orgánicos tales como naftenato de cobalto; compuestos de cobre orgánicos tales como octenato de cobre; compuestos de bismuto orgánicos tales como octilato de bismuto y neodecanoato de bismuto.

60 Los ejemplos de catalizadores de uretanización también incluyen sales de potasio tales como carbonato de potasio, acetato de potasio y octoato de potasio.

Estos catalizadores de uretanización pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

65 En la reacción de polimerización descrita anteriormente, una composición de poliisocianato y/o diisocianato de pentametileno (sin reaccionar) puede eliminarse, por ejemplo, mediante métodos de eliminación conocidos tales como destilación y extracción.

5 En la polimerización en masa y polimerización en disolución, por ejemplo, se combinan una composición de poliisocianato y/o diisocianato de pentametileno, y un compuesto de hidrógeno activo de modo que la razón equivalente (NCO/grupo de hidrógeno activo) del grupo isocianato en la composición de poliisocianato y/o diisocianato de pentametileno en relación con el grupo de hidrógeno activo (grupo hidroxilo, grupo amino) en el compuesto de hidrógeno activo es, por ejemplo, de 0,6 a 2,5, preferiblemente de 0,75 a 1,3, más preferiblemente de 0,9 a 1,1.

10 Cuando la reacción de polimerización descrita anteriormente va a realizarse más industrialmente, la resina de poliuretano puede obtenerse mediante métodos conocidos tales como, por ejemplo, método de una sola vez y método de prepolímero según su aplicación.

15 En el método de una sola vez, por ejemplo, se formulan (se mezclan) la composición de poliisocianato y/o diisocianato de pentametileno, y un compuesto de hidrógeno activo de modo que la razón equivalente (NCO/grupo de hidrógeno activo) del grupo isocianato en la composición de poliisocianato y/o diisocianato de pentametileno en relación con el grupo de hidrógeno activo (grupo hidroxilo, amino grupo) en el compuesto de hidrógeno activo es, por ejemplo, de 0,6 a 2,5, preferiblemente de 0,75 a 1,3, más preferiblemente de 0,9 a 1,1, y luego después de eso, se permite que la mezcla reaccione (reacción de curado), por ejemplo, a de temperatura ambiente a 250 °C, preferiblemente a de temperatura ambiente a 200 °C, durante, por ejemplo, de 5 minutos a 72 horas, preferiblemente de 4 a 24 horas. La temperatura de curado puede ser una temperatura constante, o puede aumentarse/disminuirse gradualmente.

25 En el método de prepolímero, por ejemplo, en primer lugar, se permite que reaccionen una composición de poliisocianato y/o diisocianato de pentametileno, y una porción de un compuesto de hidrógeno activo (preferiblemente, poliol de alto peso molecular), sintetizando de ese modo un prepolímero terminado en grupo isocianato que tiene grupos isocianato en sus extremos moleculares. Entonces, el prepolímero terminado en grupo isocianato obtenido se permite que reaccione con la porción restante del compuesto de hidrógeno activo (preferiblemente, componente de poliamina y/o poliol de bajo peso molecular), provocando de ese modo la reacción de curado. En el método de prepolímero, la porción restante del compuesto de hidrógeno activo se usa como prolongador de cadena.

35 Para sintetizar el prepolímero terminado en grupo isocianato, se formulan (se mezclan) una composición de poliisocianato y/o diisocianato de pentametileno, y una porción del compuesto de hidrógeno activo de modo que la razón equivalente (NCO/grupo de hidrógeno activo) del grupo isocianato en la composición de poliisocianato y/o diisocianato de pentametileno en relación con el grupo de hidrógeno activo en la porción del compuesto de hidrógeno activo es, por ejemplo, de 1,1 a 20, preferiblemente de 1,3 a 10, más preferiblemente de 1,3 a 6, y entonces se permite que la mezcla reaccione en el recipiente de reacción, por ejemplo, a de temperatura ambiente a 150 °C, preferiblemente a de 50 a 120 °C, durante, por ejemplo, de 0,5 a 18 horas, preferiblemente de 2 a 10 horas. En esta reacción, según sea necesario, puede añadirse el catalizador de uretanización descrito anteriormente, y tras completarse la reacción, según sea necesario, la composición de poliisocianato y/o diisocianato de pentametileno sin reaccionar puede eliminarse, por ejemplo, mediante un método de eliminación conocido tal como destilación o extracción.

45 Entonces, para provocar la reacción entre el prepolímero terminado en grupo isocianato obtenido y la porción restante del compuesto de hidrógeno activo, se formulan (se mezclan) el prepolímero terminado en grupo isocianato y la porción restante del compuesto de hidrógeno activo de modo que la razón equivalente (NCO/grupo de hidrógeno activo) del grupo isocianato en el prepolímero terminado en grupo isocianato en relación con el grupo de hidrógeno activo en la porción restante del compuesto de hidrógeno activo es, por ejemplo, de 0,6 a 2,5, preferiblemente de 0,75 a 1,3 y más preferiblemente de 0,9 a 1,1, y se permite que la mezcla reaccione (reacción de curado), por ejemplo, a de temperatura ambiente a 250 °C, preferiblemente a de temperatura ambiente a 200 °C, durante, por ejemplo, de 5 minutos a 72 horas, preferiblemente de 1 a 24 horas.

55 El método de producción de la resina de poliuretano no está limitado a los descritos anteriormente, y la resina de poliuretano puede producirse mediante otros métodos, como, por ejemplo, un material de recubrimiento, adhesivo, sellante, elastómero o espuma blanda, dura o semidura. En concreto, la resina de poliuretano puede producirse, por ejemplo, en forma de una disolución de poliuretano que puede usarse adecuadamente como adhesivo de laminación, una dispersión de poliuretano acuosa (PUD), elastómeros de baja dureza tales como un elastómero termoendurecible y un elastómero termoplástico y, además, materiales de piel y fibra elásticos.

60 Más en concreto, por ejemplo, la resina de poliuretano puede obtenerse como un adhesivo, combinando un componente de poliisocianato (composición de poliisocianato y/o diisocianato de pentametileno) y un compuesto de hidrógeno activo.

65 En este caso, la razón de mezclado del componente de poliisocianato con respecto al compuesto de hidrógeno activo se ajusta de manera que la razón equivalente (NCO/grupo de hidrógeno activo) del grupo isocianato en el componente de poliisocianato en relación con el grupo de hidrógeno activo del compuesto de hidrógeno activo es,

por ejemplo, de 0,4 a 10, preferiblemente de 0,5 a 5.

Pueden añadirse estabilizadores tales como resina epoxídica, catalizador de curado, agente de mejora del recubrimiento, agente de nivelación, agente antiespumante, antioxidante y absorbente de ultravioleta, y aditivos tales como plastificante, tensioactivo, pigmento, carga, micropartículas orgánicas o inorgánicas, agente antifúngico y un agente de acoplamiento de silano, según sea necesario, a uno o ambos del componente de poliisocianato y el compuesto de hidrógeno activo. La razón de mezclado de estos aditivos se decide adecuadamente basándose en los fines y el uso.

Un adhesivo de este tipo se usa, por ejemplo, en la laminación de películas compuestas, en concreto, se usan para la adhesión entre películas de una película compuesta.

Es decir, en la laminación, por ejemplo, se usan los siguientes métodos. Se combinan un componente de poliisocianato y un compuesto de hidrógeno activo mediante dilución con un disolvente orgánico conocido para preparar un adhesivo de laminación, y luego se aplica el adhesivo sobre las superficies de las películas mediante un agente de laminación de tipo disolvente. Tras volatilizarse el disolvente, se unieron entre sí las superficies a las que se aplicó el adhesivo y, después de eso, se envejeció el adhesivo para que se curase a temperatura normal o mientras se calentaba. En otro método, por ejemplo, cuando la viscosidad del componente de poliisocianato y el compuesto de hidrógeno activo combinados es de aproximadamente 100 a 10 000 mPa · s, preferiblemente de aproximadamente 100 a 5000 mPa · s a de temperatura normal a 100 °C, por ejemplo, el componente de poliisocianato y el compuesto de hidrógeno activo se combinan para preparar un adhesivo de laminación y entonces, después de eso, el adhesivo se aplica sobre las superficies de las películas mediante un agente de laminación de tipo sin disolvente, y se unen entre sí las superficies a las que se aplicó el adhesivo y, después de eso, se envejeció el adhesivo para que se curase a temperatura normal o mientras se calentaba.

Generalmente, la cantidad de aplicación es, por ejemplo, cuando el adhesivo es un tipo disolvente, basándose en el gramaje (contenido sólido) tras la volatilización del disolvente, de aproximadamente 2,0 a 5,0 g/m², y cuando el adhesivo es un tipo sin disolvente, de aproximadamente 1,0 a 3,0 g/m².

Las películas que van a unirse no están particularmente limitadas, siempre que la película pueda procesarse por laminación para dar una película compuesta, y los ejemplos de las mismas incluyen lámina de metal y película de plástico.

Los ejemplos de metales para la lámina de metal incluyen aluminio, acero inoxidable, hierro, cobre y plomo. La lámina de metal tiene un grosor de, generalmente, 5 a 100 µm, preferiblemente de 7 a 50 µm.

Los ejemplos del plástico para la película de plástico incluyen polímero olefínico (por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno, etc.), polímero acrílico (por ejemplo, poli(metacrilato de metilo), poli(acrilonitrilo), copolímero de etileno-ácido metacrílico y resina de ionómero en la que las moléculas de un copolímero de etileno-ácido metacrílico se reticulan con un ion de metal, etc.), polímero de poliéster (por ejemplo, poli(tereftalato de alquileño) tal como poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(tereftalato de butileno), poli(naftalato de alquileño) y copoliéster compuesto principalmente de su unidad de poli(arilato de alquileño), etc.), polímero de poliamida (por ejemplo, nailon 6, nailon 66, poli-m-fenilenisoftalamida, poli-p-fenilentereftalamida, etc.), polímero de vinilo (por ejemplo, poli(cloruro de vinilo), copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-alcohol vinílico, etc.), polímero de flúor (por ejemplo, politetrafluoroetileno, etc.), y también polioximetileno, policarbonato, poli(óxido de fenileno) y poliesteruretano.

Sobre la película de plástico, puede formarse una capa inorgánica sobre al menos una de sus superficies. La capa inorgánica puede formarse, por ejemplo, mediante deposición de vapor, bombardeo catódico o método de sol-gel. Los ejemplos de la sustancia inorgánica que forma la capa inorgánica incluyen sustancias sencillas tales como titanio, aluminio y silicio, y un compuesto inorgánico (óxido, etc.) que contiene estos elementos. En concreto, los ejemplos de la misma incluyen una película con alúmina depositada y una película con sílice depositado.

La película de plástico tiene un grosor de, generalmente, 5 a 200 µm, preferiblemente de 10 a 150 µm.

Las superficies de la lámina de metal y la película de plástico pueden someterse también a tratamientos de superficie tales como un tratamiento de descarga corona, y un primer tratamiento usando un material de recubrimiento de anclaje. La lámina de metal y la película de plástico pueden también imprimirse adecuadamente.

La película compuesta formada aplicando un adhesivo entre las películas tiene una resistencia adhesiva de, por ejemplo, 5,0 N/15 mm o más, preferiblemente 6,0 N/15 mm o más, más preferiblemente 8,0 N/15 mm o más, y generalmente 15,0 N/15 mm o menos, midiéndose la resistencia adhesiva tras termosellar el extremo de la película compuesta, llenar la película con una mezcla de, por ejemplo, agua, ácido graso, aceite natural y un disolvente orgánico como contenido, y luego someter la película a esterilización con agua en ebullición a 100 °C durante 30 minutos.

La composición de poliisocianato y/o diisocianato de pentametileno, y/o resina de poliuretano de la presente invención puede usarse como adhesivo y/o material de recubrimiento para una o ambas superficies de una lámina de protección para módulos de células solares.

5 Estos adhesivos y materiales de recubrimiento tienen una adhesividad excelente con películas de material de base, y también presentan propiedades de barrera al vapor de agua, resistencia a la intemperie, resistencia a disolventes y durabilidad superiores.

10 Un material de recubrimiento para láminas de protección para módulos de células solares puede obtenerse permitiendo que un componente de poliisocianato (composición de poliisocianato y/o diisocianato de pentametileno) y un compuesto de hidrógeno activo. Estos materiales de recubrimiento para láminas de protección para módulos de células solares modifican la superficie de la película de material de base, y confieren repelencia al agua y el aceite, y propiedades antiincrustamiento.

15 El componente de poliisocianato puede usarse como isocianato bloqueado, en el que los grupos isocianato libres contenidos en la molécula se bloquean mediante un bloqueante.

Los ejemplos del compuesto de hidrógeno activo incluyen policarbonatopoliol, epoxipoliol, poliolefinapoliol, polioliol acrílico y fluoropoliol, y preferiblemente, se usa policarbonatopoliol, polioliol acrílico o fluoropoliol.

20 Estos compuestos de hidrógeno activo pueden usarse individualmente, o pueden usarse en una combinación de dos o más.

25 El material de recubrimiento para láminas de protección para módulos de células solares puede aplicarse sobre una película de material de base mediante un método conocido. Habitualmente, el material de recubrimiento para láminas de protección para módulos de células solares se dispersa en un disolvente orgánico o agua para diluirse, y luego se permite que se una sobre la superficie de la película de material de base mediante un método conocido tal como aplicación por impregnación, aplicación por pulverización y aplicación en espuma, y después de eso se seca. Además, un agente de tratamiento se superficie (por ejemplo, repelente de agua y repelente de aceite), repelente de insectos, ablandador, agente antibacteriano, retardante del fuego, agente antiestático, fijador de recubrimiento o agente antiarrugas pueden usarse individualmente, o pueden usarse en combinación.

35 Para obtener una resina de poliuretano como dispersión de poliuretano acuosa, por ejemplo, en primer lugar, se permite que reaccione una composición de poliisocianato y/o diisocianato de pentametileno con un compuesto de hidrógeno activo que incluye un compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo (a continuación en el presente documento abreviado como compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo hidrófilo) que va a describirse posteriormente, produciendo de ese modo un prepolímero terminado en grupo isocianato.

40 Entonces, se permite que el prepolímero terminado en grupo isocianato producido y un prolongador de cadena reaccionen entre sí para dispersarse en agua. De esta manera, puede obtenerse una resina de poliuretano acuosa en la que las cadenas de un prepolímero terminado en grupo isocianato se prolongan mediante un prolongador de cadena como dispersión de poliuretano acuosa emulsionada internamente.

45 Para provocar que el prepolímero terminado en grupo isocianato reaccione con el prolongador de cadena en agua, por ejemplo, en primer lugar, el prepolímero terminado en grupo isocianato se añade a agua, dispersando de ese modo el prepolímero terminado en grupo isocianato. Después de eso, se añade al mismo un prolongador de cadena, provocando de ese modo que las cadenas del prepolímero terminado en grupo isocianato se prolonguen.

50 El compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo hidrófilo es un compuesto que tiene tanto un grupo hidrófilo como un grupo de hidrógeno activo, y los ejemplos de grupos hidrófilos incluyen grupos aniónicos (por ejemplo, grupo carboxilo, etc.), grupos catiónicos y grupo no iónico (por ejemplo, grupo polioxietileno, etc.). Los ejemplos de compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo hidrófilos incluyen, más en concreto, compuestos de hidrógeno activo que contienen grupo ácido carboxílico y compuestos de hidrógeno activo que contienen grupo polioxietileno.

55 Los ejemplos de compuestos de hidrógeno activo que contienen grupo ácido carboxílico incluyen ácidos dihidroxilcarboxílicos tales como ácido 2,2-dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilol-láctico, ácido 2,2-dimetilolpropiónico, ácido 2,2-dimetilolbutanoico, ácido 2,2-dimetilolbutírico y ácido 2,2-dimetilolvalérico; ácidos diaminocarboxílicos tales como lisina y arginina; sales de metal de los mismos; y sales de amonio de los mismos.

60 El compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo polioxietileno es un compuesto que contiene un grupo polioxietileno en su cadena principal o una cadena lateral y que tiene dos o más grupos de hidrógeno activo, y los ejemplos del mismo incluyen polietilenglicol, y polioliol que contiene cadena lateral de polioxietileno (un compuesto que contiene un grupo polioxietileno en su cadena lateral, y que tiene dos o más grupos de hidrógeno activo).

65 Estos compuestos de hidrógeno activo que contienen grupo hidrófilo pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Como prolongador de cadena, por ejemplo, pueden usarse polioles de bajo peso molecular tales como el alcohol dihidroxilado descrito anteriormente y el alcohol trihidroxilado descrito anteriormente; y diaminas tales como diaminas alicíclicas y diaminas alifáticas.

Estos prolongadores de cadena pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Cuando se usa un compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo tal como se describió anteriormente, según sea necesario, el grupo hidrófilo se neutraliza mediante un agente neutralizante conocido.

Cuando el compuesto de hidrógeno activo que contiene grupo hidrófilo no se usa como compuesto de hidrógeno activo, la resina de poliuretano puede obtenerse como una dispersión de poliuretano acuosa emulsionada externamente mediante emulsiónamiento, por ejemplo, usando un tensioactivo conocido.

Para obtener la resina de poliuretano como elastómero de baja dureza, se mezcla un componente de poliisocianato (composición de poliisocianato y/o diisocianato de pentametileno) con un compuesto de hidrógeno activo de modo que la razón equivalente (NCO/grupo de hidrógeno activo) del grupo isocianato en la composición de poliisocianato y/o diisocianato de pentametileno en relación con el grupo de hidrógeno activo (grupo hidroxilo, grupo amino) en el compuesto de hidrógeno activo es, por ejemplo, de 0,2 a 1,0, preferiblemente de 0,3 a 0,7, más preferiblemente de 0,5 a 0,6, y luego después de eso, se permite que la mezcla reaccione (reacción de curado), por ejemplo, a temperatura ambiente a 250 °C, preferiblemente de temperatura ambiente a 200 °C, durante, por ejemplo, de 1 min a 72 horas, preferiblemente de 4 a 24 horas. La temperatura de curado puede ser una temperatura constante, o puede aumentarse/disminuirse gradualmente. En esta reacción, según sea necesario, puede añadirse el catalizador de uretanización descrito anteriormente.

Los ejemplos del compuesto de hidrógeno activo incluyen polieterpoliol tal como polietilenglicol, polipropilenglicol, y polietilénpolipropilenglicol (incluyendo copolímero al azar y/o de bloque de dos tipos de óxidos de alquileo) obtenidos mediante la reacción de adición de óxidos de alquileo tales como óxido de etileno y/u óxido de propileno, usando un poliol de bajo peso molecular o una poliamina aromática/alifática como iniciador. Además, por ejemplo, politetrametileneterglicol obtenido mediante polimerización por apertura de anillo de tetrahidrofurano, en concreto, por ejemplo, PTXG (fabricado por Asahi Kasei Fibers Corporation. A continuación en el presente documento denominado PTXG) en el que se copolimeriza neopentilglicol con tetrahidrofurano, y PTG-L (fabricado por Hodogaya Chemical Co., LTD. a continuación en el presente documento denominado PTG-L) en el que se copolimeriza 3-metil-tetrahidrofurano con tetrahidrofurano. Preferiblemente, se usan adecuadamente polioxipropilenglicol producido mediante polimerización por adición de óxido de propileno con dipropilenglicol usando un compuesto de fosfazenio como catalizador según el método descrito en el ejemplo 2 de la patente japonesa 3905638, y/o PTXG, y/o PTG-L.

El elastómero de baja dureza así obtenido tiene una dureza medida mediante la prueba de dureza de tipo C (a continuación en el presente documento puede denominarse dureza) de, por ejemplo, 0 a 50, preferiblemente de 0 a 40, más preferiblemente de 0 a 25; una transmitancia luminosa total de, por ejemplo, el 90 % o más, preferiblemente el 92 % o más, más preferiblemente el 93 % o más, y habitualmente el 99 % o menos; y una turbidez de, por ejemplo, el 40 % o menos, preferiblemente el 30 % o menos, más preferiblemente el 10 % o menos, y habitualmente el 1 % o más.

El elastómero de baja dureza así obtenido tiene una resistencia a la tracción de, por ejemplo, 0,2 MPa o más, preferiblemente 0,5 MPa o más, más preferiblemente 0,7 MPa o más; una elongación a la rotura de, por ejemplo, el 300 % o más, preferiblemente el 600 % o más, más preferiblemente el 800 % o más; una resistencia al desgarro de, por ejemplo, 1,5 kN/m o más, preferiblemente 2,0 kN/m o más; y un endurecimiento por compresión de, cuando se mide a 23 °C, el 1,5 % o menos, preferiblemente el 0,8 % o menos, habitualmente el 0,1 % o más, y cuando se mide a 70 °C, por ejemplo, el 2,0 % o menos, preferiblemente el 1,2 % o menos, y habitualmente el 0,1 % o más.

Un elastómero de baja dureza de este tipo no presenta amarilleamiento, e incluso si se ajusta para dar una dureza superbaja, es menos pegajoso; tiene una excelente transparencia, resistencia al desgarro, resistencia a la tracción, elongación a la rotura y resistencia térmica (temperatura de reblandecimiento); y además, tiene un bajo endurecimiento por compresión. Además, un elastómero de baja dureza de este tipo es menos pegajoso y, por tanto, tras termocurarse, el desmoldeo es fácil, conduciendo a una excelente productividad. Además, un elastómero de baja dureza de este tipo puede aplicarse, debido a su excelente transparencia y falta de amarilleamiento, por ejemplo, para un sellante de LED de alto brillo; y debido a su tacto suave y elasticidad, por ejemplo, artículos deportivos, productos de ocio, productos médicos, productos de cuidado de enfermería, materiales domésticos, material acústico, material sellante, envases, elementos de aislamiento de base/amortiguación y a prueba de vibraciones, material de aislamiento acústico, artículos de uso diario, artículos diversos, productos de automoción, componentes ópticos, elementos para dispositivos de OA, elemento de protección de superficie para artículos, material sellante de semiconductores, y material de recubrimiento de autorreparación.

Además, un elastómero de baja dureza de este tipo puede usarse como material de electrodo flexible, añadiendo,

5 por ejemplo, del 0,001 al 60 % en masa, preferiblemente del 0,01 al 50 % en masa, más preferiblemente del 0,1 al 40 % en masa de un material conductor tal como cerámica piezoeléctrica, dióxido de titanio, titanato de bario, cuarzo, titanato de plomo-zirconio, negro de carbono, grafito, nanotubo de carbono de múltiples capas o de una sola capa, ftalocianina, politiofeno, polianilina y polipirrol. Particularmente, con sus propiedades piezoeléctricas y propiedades de transducción electromecánicas, un elastómero de baja dureza de este tipo puede usarse como diversos dispositivos de funcionamiento, sensores, generadores, músculos artificiales y accionadores.

10 La composición de poliisocianato así obtenida usando diisocianato de pentametileno de la presente invención tiene una estabilidad en almacenamiento excelente, y una resina de poliuretano obtenida usando la composición de poliisocianato o diisocianato de pentametileno tiene diversas propiedades físicas excelentes.

Por tanto, una resina de poliuretano de este tipo puede usarse ampliamente en diversos campos industriales.

15 Puede usarse adecuadamente pentametilendiamina o su sal obtenida mediante un método de este tipo, por ejemplo, como material para la producción (material de monómero para polimerización) de, por ejemplo, poliimida, poliamida y poliamida-imida, y como agente de curado tal como poliuretano, y una resina epoxídica.

20 Puede usarse adecuadamente diisocianato de pentametileno y/o su derivado usado en un método de este tipo como, por ejemplo, un material para derivado de carbodiimida, derivado de uretonamina, derivado de uretdiona, derivado de urea, derivado de biuret y derivados de alofanato.

25 Además, al usar el diisocianato de pentametileno y/o su derivado en la producción de, por ejemplo, un recubrimiento, barniz de sobreimpresión (barniz OP), adhesivo de uso industrial o en envasado, elastómero termoplástico o termoendurecible o que puede molerse, sellante, resina acuosa, resina termoendurecible, resina de aglutinante (en concreto, una resina de aglutinante usada para diversos materiales tales como astilla de caucho, piedra natural granular, papel, maderas, diversas astillas de plástico, diversos metales, tóner y material de grabación magnética en uso para tinta, serigrafía y hormigón), resina para lentes, resina endurecible por energía de activación, resina de cristal líquido, espuma flexible y espuma rígida, su resistencia térmica, resistencia al agua, resistencia química, propiedades mecánicas y propiedades eléctricas pueden mejorarse.

30 Además, tal diisocianato de pentametileno y/o su derivado, y pentametilendiamina o su sal pueden usarse, por ejemplo, como componente de compuesto que contiene grupo de hidrógeno activo descrito anteriormente, en particular, como agentes de reticulación y modificadores tales como el sacárido derivado de manera natural descrito anteriormente, aminoácido y ácido graso.

35 También puede permitirse que el diisocianato de pentametileno descrito anteriormente reaccione con poliamina para producir resina de poliurea.

40 Los ejemplos de poliamina incluyen, por ejemplo, el componente de poliamina anteriormente descrito, preferiblemente, poliamina alifática, poliamina alicíclica y, en vista de las características de transparencia y ausencia de amarilleamiento de la resina de poliurea, más preferiblemente, diamina alifática que tiene de aproximadamente 3 a 20 carbonos, isofofonadiamina, 4,4'-diciclohexilmetanodiamina, 2,5 (2,6)-bis(aminometil)biciclo[2.2.1]heptano, 1,3- y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, y diamina alicíclica de una mezcla de estas.

45 En vista de la piezoelectricidad de la resina de poliurea, de manera particularmente preferible, la pentametilendiamina descrita anteriormente (pentametilendiamina usada para la producción de diisocianato de pentametileno de la presente invención).

50 Una resina de poliurea de este tipo puede producirse, por ejemplo, tal como se describe en la publicación de patente japonesa no examinada n.º H2-284485, mediante un método en el que se evaporan diamina y diisocianato a vacío, y luego se someten a polimerización por deposición de vapor sobre el sustrato; o un método en el que se permite que diisocianato o poliamina reaccionen en un disolvente, se realiza el recubrimiento y se somete a reacción de polimerización.

55 Los ejemplos del disolvente incluyen N,N'-dimetilformamida, N,N'-dimetilacetamida, tetrahidrofurano, acetona, metiletilcetona, acetato de etilo, acetato de butilo, cloroformo, tolueno y xileno.

60 La temperatura de reacción de diisocianato de pentametileno y poliamina es, aunque depende de las propiedades químicas de la poliamina usada, por ejemplo, de 10 a 200 °C, preferiblemente de 30 a 150 °C, más preferiblemente de 40 a 130 °C.

65 La presión en el caso de polimerización por deposición de vapor es preferiblemente una presión que permite que se evaporen diisocianato de pentametileno y poliamina, por ejemplo, de 1 a 100 Pa, más preferiblemente de aproximadamente 10 a 80 Pa. Cuando se usa el método de reacción de recubrimiento, en vista de la productividad, es preferible realizar la reacción de polimerización a presión normal.

La resina de poliurea así obtenida puede usarse, por ejemplo, como, además de un material de recubrimiento, un adhesivo, un material impermeable, una película y una lámina, para altavoces y sensores y, además, material piezoeléctrico o material piroeléctrico que puede usarse para convertir calor y estímulos mecánicos en energía eléctrica.

5 Más en concreto, una resina de poliurea de este tipo puede usarse, por ejemplo, como material piezoeléctrico y piroeléctrico orgánico, en materiales acústicos en los campos de diafragmas tales como micrófonos y altavoces, dispositivos de medición tales como sensor de ultrasonidos, diversos sensores de calor y presión, y detectores de infrarrojos, sonda de ultrasonidos, sensor de vibración que detecta la mutación de genes y proteínas de manera
10 altamente sensible.

Ejemplos

15 A continuación, la presente invención se describirá en más detalle con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos, pero la presente invención no se limita a los mismos. En la descripción a continuación, "partes" y "%" se basan en la masa a menos que se especifique otra cosa. Los métodos de medición usados en los ejemplos de producción se describen a continuación.

20 <Rendimiento de reacción de pentametildiamina (unidad: % en moles)>

Usando monoclorhidato de L-lisina (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y pentametildiamina purificada obtenida en (Destilación de pentametildiamina) que va a describirse posteriormente, se calculó la concentración de pentametildiamina basándose en la curva de calibración preparada a partir del valor de área del cromatograma obtenido en las condiciones de análisis de HPLC (cromatógrafo de líquidos de alta resolución) a
25 continuación, y la razón de la concentración de pentametildiamina en relación con la concentración total de monoclorhidato de L-lisina y pentametildiamina se consideró como el rendimiento de reacción de pentametildiamina.

30 Columna; Asahipak ODP-50 4E (fabricada por Showa Denko K.K.)

Temperatura de la columna; 40 °C

Eluyente; fosfato de sodio 0,2 mol/l (pH 7,7)+ 1-octanosulfonato de sodio 2,3 mmol/l

35 Caudal; 0,5 ml/min

Para la detección de monoclorhidato de L-lisina y pentametildiamina, se usa derivatización tras la columna [J. Chromatogr., 83, 353-355 (1973)] usando o-ftalaldehído.

40 <Pureza de pentametildiamina (unidad: % en masa)>

Usando la pentametildiamina purificada obtenida en (Destilación de pentametildiamina) que va a describirse posteriormente, se calculó la pureza de pentametildiamina basándose en la curva de calibración preparada a partir del valor de área del cromatograma obtenido en las condiciones de análisis de cromatógrafo de gases (CG) a
45 continuación.

Aparato; GC-6890 (fabricado por Agilent)

50 Columna; WCOT FUSED SILICA CP-SIL 8CB PARA AMINAS (fabricada por VARIAN)

Temperatura del horno; mantenida a 40 °C durante 3 minutos, la temperatura aumentó a 10 °C/min desde 40 °C hasta 300 °C, y se mantuvo a 300 °C durante 11 minutos

Temperatura de inyección; 250 °C

55 Temperatura del detector; 280 °C

Gas portador; helio

60 Método detección; FID

<Tasa de extracción (unidad: % en masa)>

65 Para obtener la tasa de extracción de pentametildiamina usando un extractante, se realizó la medición descrita anteriormente (Pureza de pentametildiamina), y se midieron la concentración de pentametildiamina en la disolución acuosa de pentametildiamina antes de la operación de extracción y la concentración de

pentametilendiamina en el extractante después de la operación de extracción.

Entonces, se calculó la tasa de extracción basándose en la siguiente fórmula.

5 (a) masa de pentametilendiamina en el extractante = concentración de pentametilendiamina en el extractante X masa de extractante/100

10 (b) masa de pentametilendiamina en disolución acuosa de pentametilendiamina cargada = concentración de diaminopentano en la disolución acuosa de pentametilendiamina antes de la operación de extracción X masa de disolución acuosa de pentametilendiamina cargada/100

$$\text{tasa de extracción (\% en masa)} = (a)/(b) \times 100$$

15 <Cantidad total contenida de compuesto que tiene estructura cíclica que tiene un enlace C=N (unidad: % en masa)>

Se obtuvo la cantidad total contenida de un compuesto que tiene una estructura cíclica que tiene un enlace C=N a partir de un valor total de (concentración de 2,3,4,5-tetrahidropiridina) y (concentración de 2-(aminometil)-3,4,5,6-tetrahidropiridina) que va a describirse posteriormente.

20 <Concentración de 2,3,4,5-tetrahidropiridina (unidad: % en masa)>

Se calculó la concentración de 2,3,4,5-tetrahidropiridina usando la 2,3,4,5-tetrahidropiridina obtenida en (Análisis de estructura de una sustancia desconocida) que va a describirse posteriormente basándose en la curva de calibración preparada a partir del valor de área del cromatograma de gases obtenido mediante medición en las mismas condiciones descritas en (Pureza de pentametilendiamina).

25 <Concentración de 2-(aminometil)-3,4,5,6-tetrahidropiridina (unidad: % en masa)>

Se calculó la concentración de 2-(aminometil)-3,4,5,6-tetrahidropiridina usando 2-(aminometil)-3,4,5,6-tetrahidropiridina obtenida en (Análisis de estructura de una sustancia desconocida) que va a describirse posteriormente basándose en la curva de calibración preparada a partir del valor de área del cromatograma de gases obtenido mediante medición en las mismas condiciones descritas en (Pureza de pentametilendiamina).

35 <Pureza de diisocianato de pentametileno (unidad: % en masa)>

Se midió la pureza de diisocianato de pentametileno mediante un método de [1] o [2] a continuación.

40 [1] Usando diisocianato de pentametileno (a) obtenido en el ejemplo 1 que va a describirse posteriormente, se preparó una curva de calibración a partir del valor de área del cromatograma obtenido en las condiciones de análisis de CG a continuación, y se calculó la pureza de diisocianato de pentametileno.

Aparato; GC-6890 (fabricado por Agilent)

45 Columna; UADX-30 (fabricada por Frontier Laboratories Ltd.) 0,25 mm de ϕ x 30 m, grosor de película 0,15 μ m

Temperatura del horno; mantenida a 50 °C durante 5 minutos, la temperatura aumentó a una velocidad de 10 °C/min desde 50 °C hasta 200 °C, y la temperatura aumentó a una velocidad de 20 °C/min desde 200 °C hasta 350 °C, y se mantuvo a 350 °C durante 7,5 minutos

50 Temperatura de inyección; 250 °C

Temperatura del detector; 250 °C

55 Caudal de He; 1,2 ml/min

Modo de inyección; división

Método de detección; FID

60 [2] Usando un dispositivo de evaluación de la diferencia de potencial, se calculó la pureza de diisocianato de pentametileno a partir de la concentración de grupo isocianato medida mediante el método de n-dibutilamina conforme a la norma JIS K-1556.

65 <Rendimiento de diisocianato de pentametileno en tratamiento térmico (unidad: % en masa)>

Se calculó el rendimiento de diisocianato de pentametileno en tratamiento térmico a partir de las fórmulas a

continuación.

$$(c) \times (d) / ((a) \times (b)) \times 100$$

5 (a): partes en masa de diisocianato de pentametileno antes del tratamiento térmico

(b): pureza de diisocianato de pentametileno antes del tratamiento térmico

(c): partes en masa de diisocianato de pentametileno después del tratamiento térmico

10

(d): pureza de diisocianato de pentametileno después del tratamiento térmico

<Concentración de cloro hidrolizable (unidad: %)>

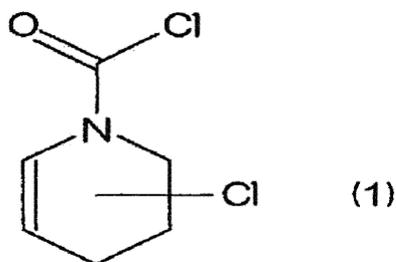
15 Se midió la concentración de cloro hidrolizable (HC) del isocianato conforme al método de prueba de cloro hidrolizable de la norma JIS K-1556 (2000), anexo 3.

<Cantidad total de compuesto representado por la fórmula (1) y compuesto representado por la fórmula (2) contenida (unidad: ppm)>

20

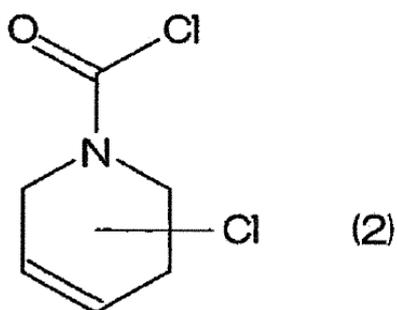
La cantidad total del compuesto representado por la fórmula general (1) a continuación y el compuesto representado por la fórmula general (2) a continuación contenida se consideró como el valor de área del cromatograma de gases obtenido mediante la medición en las mismas condiciones para [1] de (pureza de diisocianato de pentametileno).

25 [Formula química 6]



[Formula química 7]

30



< Concentración de diisocianato de pentametileno (unidad: % en masa)>

35 Usando diisocianato de pentametileno (a) obtenido en el ejemplo 1 que va a describirse posteriormente, se calculó la concentración de diisocianato de pentametileno en la composición de poliisocianato basándose en la curva de calibración preparada a partir del valor de área del cromatograma obtenido en las condiciones de análisis de HPLC a continuación.

40 Aparato; Prominence (fabricado por Shimadzu Corporation)

1) Bomba LC-20AT

2) Desgasificador DGU-20A 3

45

3) Inyector automático SIL-20A

4) Baño a temperatura constante de la columna COT-20A

5) Detector SPD-20A

Columna; SHISEIDO SILICA SG-120

Temperatura de la columna; 40 °C

10 Eluyente; n-hexano/metanol/1,2-dicloroetano = 90/5/5 (razón en volumen)

Caudal; 0,2 ml/min

15 Método de detección; UV 225 nm

<Tasa de conversión de grupo isocianato (unidad: %)>

20 La tasa de conversión de grupo isocianato se determina tal como sigue: en el cromatograma obtenido en las siguientes condiciones de medición de CPG, la proporción del área de pico en el lado de alto peso molecular respecto al pico de diisocianato de pentametileno en relación con el área de pico total se consideró como la tasa de conversión del grupo isocianato.

Aparato; HLC-8020 (fabricado por Tosoh Corporation)

25 Columna; G 1000HXL, G 2000HXL y G 3000HXL (todas fabricadas por TOSOH CORPORATION, nombres comerciales) conectadas en serie

Temperatura de la columna; 40 °C

30 Eluyente; tetrahidrofurano

Caudal; 0,8 ml/min

35 Método de detección; índice de refracción diferencial

Sustancia patrón; poli(óxido de etileno) (fabricado por Tosoh Corporation, nombre comercial: poli(óxido de etileno) patrón TSK)

40 <Concentración de trímero de isocianato (unidad: % en masa)>

Se realizó la medición descrita anteriormente de (tasa de conversión de grupo isocianato), y la proporción de área de pico correspondiente a tres veces el peso molecular de diisocianato de pentametileno se consideró como la concentración de trímero de isocianato.

45 <Concentración de grupo isocianato (unidad: % en masa)>

Se midió la concentración de grupo isocianato de la composición de poliisocianato mediante el método de n-dibutilamina conforme a la norma JIS K-1556 usando un dispositivo de evaluación de la diferencia de potencial.

50 <Viscosidad (unidad: mPa • s)>

Usando un viscosímetro de tipo E TV-30 fabricado por TOKI Sangyo Co., Ltd., se midió la viscosidad de la composición de poliisocianato a 25 °C.

55 <Color (unidad: APHA)>

Se midió el color de la composición de poliisocianato mediante el método conforme a la norma JIS K-0071.

60 (Destilación de pentametildiamina)

Un matraz de cuatro bocas equipado con un termómetro, una columna de destilación, un tubo de condensador y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con pentametildiamina (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), y en condiciones de una temperatura de la parte superior de la columna de 111 a 115 °C y 10 kPa, se rectificó la pentametildiamina al tiempo que se sometía a reflujo, produciendo de ese modo una pentametildiamina purificada. La pentametildiamina sometida a la purificación mediante destilación tenía una proporción de área en

la cromatografía de gases del 100 %.

Ejemplo de preparación 1 (preparación de disolución de células bacterianas rotas)

5 (Clonación del gen de lisina descarboxilasa (cadA))

Un ADN genómico preparado a partir de la cepa de *Escherichia coli* W 3110 (ATCC 27325) según un procedimiento común se usó como molde para la PCR.

10 Como cebador para la PCR, se usó un oligonucleótido (sintetizado por Invitrogen Corporation previa solicitud) que tenía una secuencia de bases mostrada en las ID de secuencia n.º 1 y 2 diseñado basándose en la secuencia de bases del gen de lisina descarboxilasa (cadA) (n.º de registro de GenBank AP 009048). Estos cebadores tienen secuencias de reconocimiento de enzimas de restricción de KpnI y XbaI en la proximidad del extremo 5'.

15 Usando 25 µl de un líquido de reacción de PCR que contenía 1 ng/µl del ADN genómico y 0,5 pmol/µl de cada uno de los cebadores, se realizó una PCR durante 30 ciclos en las siguientes condiciones: un ciclo de reacción de desnaturalización: 94 °C, 30 segundos, hibridación: 55 °C, 30 minutos y reacción de extensión: 68 °C, 2 minutos.

20 Se digirieron el producto de reacción de PCR y el plásmido pUC18 (fabricado por Takara Shuzo Co., Ltd.) con KpnI y XbaI, y se ligaron usando el dispositivo Ligation High (fabricado por TOYOBO CO., LTD.). Después de eso, usando el plásmido recombinante obtenido, se transformó *Escherichia coli* DH5α (fabricada por TOYOBO CO., LTD.). Se cultivó el transformante en medio de agar LB que contenía ampicilina (Am) 100 µg/mL y X-Gal (5-bromo-4-cloro-3-indolil-β-D-galactósido), produciendo de ese modo un transformante de colonias blancas, resistente a Am. Se extrajo el plásmido de transformante así obtenido.

25 Se confirmó que la secuencia de bases del fragmento de ADN insertado en el plásmido era la secuencia de bases mostrada en la ID de secuencia n.º 3 según un método de determinación de la secuencia de bases común.

30 El plásmido obtenido que tiene un ADN que codifica lisina descarboxilasa se denominó pCADA. Al cultivar *Escherichia coli* transformada usando pCADA, pudo producirse lisina descarboxilasa que tenía la secuencia de aminoácidos mostrada en la ID de secuencia n.º 4.

(Producción de transformante)

35 Se transformó la cepa de *Escherichia coli* W 3110 mediante un método habitual usando pCADA, y el transformante obtenido se denominó W/pCADA.

40 Se inoculó el transformante en 500 ml de medio LB que contenía Am 100 µg/ml en un matraz Erlenmeyer que tenía un deflector, y se cultivó con agitación a 30 °C hasta que la DO (660 nm) alcanzó 0,5; después de eso, se añadió al mismo IPTG (isopropil-β-tiogalactopiranosido) de modo que el IPTG estaba a 0,1 mmol/l en el mismo, y se realizó cultivo en agitación durante 14 horas adicionales. Se sometió la disolución de cultivo a separación centrífuga a 8000 rpm durante 20 min, recogiendo de ese modo las células bacterianas. Se suspendieron las células bacterianas en una disolución de tampón fosfato de sodio 20 mmol/l (pH 6,0), y se sometieron a rotura por ultrasonidos, preparando de ese modo una disolución de células bacterianas rotas.

45 Ejemplo de preparación 2 (producción de disolución acuosa de pentametildiamina)

50 A un matraz, se le añadieron 120 partes en masa de una disolución de sustrato: se preparó la disolución de sustrato de modo que la concentración final de monoclóridato de L-lisina (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) era del 45 % en masa, y la concentración final de piridoxal fosfato (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) era de 0,15 mmol/l. Entonces, se añadió la disolución de células bacterianas rotas W/pCADA descrita anteriormente (peso basado en células bacterianas secas cargado de 0,3 g), permitiendo de ese modo que comenzara la reacción. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: 37 °C y 200 rpm. El pH del líquido de reacción se ajustó a pH 6 con ácido clorhídrico 6 mol/l. El rendimiento de reacción de pentametildiamina tras 55 24 horas alcanzó el 99 %. Se ajustó el pH del líquido de reacción descrito anteriormente tras una reacción de 24 horas a pH 2 con ácido clorhídrico 6 mol/l, y se añadieron al mismo 0,6 partes en masa de carbono activado (fabricado por Mikura Kasei Kabushiki Kaisha, carbono activado en polvo PM-SX). Se agitó la mezcla a 25 °C durante 1 hora, y se filtró a través de un papel de filtro (fabricado por ADVANTEC, 5C). Entonces, se ajustó el filtrado a pH 12 con hidróxido de sodio, produciendo de ese modo una disolución acuosa de pentametildiamina 60 (disolución acuosa al 17,0 % en masa).

Ejemplo de producción 1 (preparación de pentametildiamina (a))

65 En un embudo de decantación, se cargaron 100 partes en masa de una disolución acuosa de pentametildiamina y 100 partes en masa de n-butanol, y se agitó la mezcla durante 10 minutos. Después de eso, se permitió que la mezcla reposara durante 30 minutos. Se descargó la fase inferior, es decir, la fase acuosa, y entonces se descargó

la fase superior, es decir, la fase orgánica (pentametildiamina que contiene n-butanol). La tasa de extracción medida fue del 91,6 %. Entonces, un matraz de cuatro bocas equipado con un termómetro, una columna de destilación, un tubo de condensador y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 80 partes en masa del extracto de la fase orgánica, y con una temperatura del baño de aceite de 120 °C y a una presión reducida de 10k Pa, se retiró por destilación n-butanol. Entonces, se fijó la temperatura del baño de aceite a 140 °C, y se retiró por destilación pentametildiamina a una presión reducida de 10 kPa, produciendo de ese modo pentametildiamina (a) que tenía una pureza del 99,9 % en masa.

La pentametildiamina obtenida (a) contenía impurezas incluyendo 2,3,4,5-tetrahidropiridina.

Ejemplo de producción 2 (preparación de pentametildiamina (b))

Se extrajo el disolvente de la misma manera que en el ejemplo de producción 1 anterior excepto porque se cargaron 100 partes en masa de isobutanol en lugar de 100 partes en masa de n-butanol. La tasa de extracción medida fue del 86,0 %.

Entonces, se retiró por destilación el isobutanol de la misma manera que en el ejemplo de producción 1, produciendo de ese modo pentametildiamina (b) que tenía una pureza del 99,8 % en masa.

La pentametildiamina obtenida (b) contenía impurezas incluyendo 2,3,4,5-tetrahidropiridina.

Ejemplo de producción 3 (preparación de pentametildiamina (c))

Un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 200 partes en masa de una disolución acuosa de pentametildiamina obtenida en el ejemplo de preparación 2, se retiró el agua por destilación a 38kPa, a 80 °C, produciendo de ese modo el 19,7 % en masa de una disolución acuosa de pentametildiamina.

Un embudo de decantación se cargó con 100 partes en masa de la disolución acuosa de pentametildiamina descrita anteriormente y 100 partes en masa de n-butanol (extractante), y se agitó la mezcla durante 10 minutos. Después de eso, se permitió que la mezcla reposara durante 30 minutos. Entonces, se descargó la fase orgánica, y se midió la tasa de extracción. Como resultado, la tasa de extracción fue del 93,5 %.

Entonces, de la misma manera que en el ejemplo de producción 1, se obtuvo pentametildiamina (c) que tenía una pureza del 99,7 % en masa.

La pentametildiamina obtenida (c) contenía impurezas incluyendo 2,3,4,5-tetrahidropiridina.

Ejemplo de producción 4 (preparación de pentametildiamina (d))

En un embudo de decantación, se cargaron 100 partes en masa de una disolución acuosa de pentametildiamina y 100 partes en masa de cloroformo, y se agitó la mezcla durante 10 minutos. Después de eso, se permitió que la mezcla reposara durante 30 minutos. Se descargó la fase inferior, es decir, la fase acuosa, y entonces se descargó la fase superior, es decir, la fase orgánica. La tasa de extracción medida fue del 61,7 %. Entonces, un matraz de cuatro bocas equipado con un termómetro, una columna de destilación, un tubo de condensador y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 80 partes en masa del extracto de la fase orgánica, y con una temperatura del baño de aceite de 120 °C y a una presión reducida de 10 kPa, se retiró por destilación el cloroformo, produciendo de ese modo pentametildiamina (d*). Entonces, se fijó la temperatura del baño de aceite a 140 °C, y a una presión reducida de 10 kPa, se retiró por destilación pentametildiamina, produciendo de ese modo pentametildiamina (d) que tenía una pureza del 99,2 % en masa.

La pentametildiamina obtenida (d) contenía impurezas incluyendo 2,3,4,5-tetrahidropiridina y una sustancia desconocida.

Ejemplo de prueba 1 (análisis de estructura de una sustancia desconocida contenida en la pentametildiamina)

Usando un cartucho de extracción en fase sólida (fabricado por VARIAN, modelo 1225-6067), se fraccionaron las impurezas contenidas en la pentametildiamina, y se realizó análisis estructural mediante análisis de CG-EM y análisis de RMN.

Para el acondicionamiento del cartucho de extracción en fase sólida, se hizo pasar a través del mismo una mezcla de disolución de 50 ml de metanol y 450 ml de cloroformo. Tras disolver 500 mg de pentametildiamina (d*) en la mezcla de disolución de 50 ml de metanol y 450 ml de cloroformo, se hizo pasar la mezcla a través del cartucho de extracción en fase sólida, y se obtuvo el efluente. Entonces, se hizo pasar a través del mismo una mezcla de disolución de metanol y cloroformo que tenía la proporción a continuación un total de cinco veces, y se fraccionó el efluente del cartucho de extracción en fase sólida.

primera vez; mezcla de disolución de 100 ml de metanol y 900 ml de cloroformo

segunda vez; mezcla de disolución de 50 ml de metanol y 450 ml de cloroformo

tercera vez; mezcla de disolución de 100 ml de metanol y 400 ml de cloroformo

cuarta vez; mezcla de disolución de 100 ml de metanol y 400 ml de cloroformo

quinta vez; mezcla de disolución de 100 ml de metanol y 400 ml de cloroformo

Se eliminó el disolvente de los efluentes de la primera y segunda vez mediante purga con nitrógeno, y se sometieron los compuestos obtenidos a mediciones en condiciones de análisis de CG-EM 1 a continuación. Como resultado, no se detectó pentametilendiamina, y se detectó 2,3,4,5-tetrahidropiridina que tenía una proporción de área del 99 %.

El compuesto obtenido de la tercera vez de la misma manera que en el efluente de la primera y segunda vez se sometió a medición mediante análisis de CG-EM 1. Como resultado, no se detectó pentametilendiamina, y se detectaron 2,3,4,5-tetrahidropiridina y una sustancia desconocida.

El compuesto obtenido de la cuarta y quinta vez de la misma manera que en el efluente de la primera y segunda vez se sometió a medición mediante análisis de CG-EM 1. Como resultado, no se detectaron pentametilendiamina ni 2,3,4,5-tetrahidropiridina, y se detectó una sustancia desconocida que tenía una proporción de área del 99 %.

El cromatograma del análisis de CG-EM 1 de compuestos de la cuarta y quinta vez se muestra en la figura 1.

En la figura 1, el pico en 4: 08 corresponde a cloroformo, y el pico en 13: 26 corresponde a la sustancia desconocida.

El espectro del análisis de CG-EM 1 del compuesto de la cuarta y quinta vez se muestra en la figura 2.

Entonces, para determinar la fórmula química de la sustancia desconocida, se añadió pentametilendiamina sometida a purificación mediante destilación obtenida en la (Destilación de pentametilendiamina) descrita anteriormente como sustancia patrón al compuesto de la cuarta y quinta vez, y se midió la mezcla en condiciones para el análisis de CG-EM 2 a continuación. El cromatograma obtenido se muestra en la figura 3.

En la figura 3, el pico en 11: 61 corresponde a pentametilendiamina, y el pico en 13: 34 corresponde a la sustancia desconocida.

A partir de los resultados de análisis de CG-EM 2, se confirmó que la fórmula química de la sustancia desconocida era C₆H₁₂N₂.

Entonces, para realizar el análisis de estructura de una sustancia desconocida, se sometió el compuesto de la cuarta y quinta vez a medición en condiciones para el análisis de RMN a continuación.

Los resultados de ¹H-RMN para la sustancia desconocida se muestran en la figura 4, y los resultados de ¹³C-RMN se muestran en la figura 5, los resultados de COSY se muestran en la figura 6, los resultados de HMQC se muestran en la figura 7 y los resultados de HMBC se muestran en la figura 8 y la figura 9. La figura 9 muestra una vista ampliada de los resultados mostrados en la figura 8.

Los resultados de análisis de CG-EM y análisis de RMN mostraron que la sustancia desconocida era 2-(aminometil)-3,4,5,6-tetrahidropiridina.

Los dispositivos y condiciones para el análisis de CG-EM y análisis de RMN se muestran a continuación.

<Análisis de CG-EM 1>

Dispositivo; Q1000GCK9 (fabricado por JEOL Ltd.)

Método de ionización; EI

Columna; WCOT FUSED SILICA CP-SIL 8CB PARA AMINAS (fabricada por VARIAN), 0,25 mm de \varnothing × 30 m

Temperatura del horno; mantenida a 40 °C durante 3 minutos, la temperatura aumentó a 10 °C/min desde 40 °C hasta 300 °C, y se mantuvo a 300 °C durante 11 minutos

Temperatura de inyección; 250 °C

- Caudal de He; 0,7 ml/min
- 5 Modo de inyección; división
<Análisis de CG-EM 2>
Dispositivo; JMS-T100GC (fabricado por JEOL Ltd.)
- 10 Método de ionización; FI
Columna; WCOT FUSED SILICA CP-SIL 8CB PARA AMINAS (fabricada por VARIAN), 0,25 mm de \varnothing \times 30 m
- 15 Temperatura del horno; mantenida a 40 °C durante 3 minutos, la temperatura aumentó a 10 °C/min desde 40 °C hasta 300 °C, y se mantuvo a 300 °C durante 11 minutos
Temperatura de inyección; 250 °C
- 20 Caudal de He; 0,7 ml/min
Modo de inyección; división
<Análisis de RMN>
- 25 Dispositivo; dispositivo de resonancia magnética nuclear ECA500 (fabricado por JEOL Ltd.)
Método de medición; ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, COSY, HMQC, HMBC
- 30 Ejemplo de prueba 2 (medición de la concentración de impurezas)
Se calcularon las concentraciones de las impurezas (2,3,4,5-tetrahidropiridina y 2-(aminometil)-3,4,5,6-tetrahidropiridina) contenidas en la pentametilendiamina de los ejemplos de producción mediante el método a continuación.
- 35 Es decir, se mezclaron la pentametilendiamina purificada obtenida en la (Destilación de pentametilendiamina) descrita anteriormente y 2,3,4,5-tetrahidropiridina obtenida en el ejemplo de prueba 1 de modo que la concentración de 2,3,4,5-tetrahidropiridina era del 2 % en masa, el 0,5 % en masa y el 0,05 % en masa. Entonces, se añadieron a la disolución una cantidad predeterminada de o-diclorobenceno (a continuación en el presente documento puede denominarse ODCB) como sustancia patrón interno, y metanol como disolvente; la disolución se sometió a medición tres veces, en las mismas condiciones descritas en (Pureza de pentametilendiamina); y se preparó una curva de calibración ajustando el eje horizontal a la proporción de área de 2,3,4,5-tetrahidropiridina con respecto a ODCB, y ajustando el eje vertical a la proporción de concentración de 2,3,4,5-tetrahidropiridina con respecto a ODCB.
- 40 A la pentametilendiamina obtenida en los ejemplos de producción, se le añadieron una cantidad predeterminada de ODCB y metanol como disolvente; la mezcla se sometió a medición en las mismas condiciones descritas en (Pureza de pentametilendiamina); y se calculó la concentración de 2,3,4,5-tetrahidropiridina a partir de la curva de calibración.
- 45 Se calculó la concentración de 2-(aminometil)-3,4,5,6-tetrahidropiridina de la misma manera que en el método de cálculo de la concentración de 2,3,4,5-tetrahidropiridina.
- 50 Como resultado, la concentración de 2,3,4,5-tetrahidropiridina de la pentametilendiamina (a) era del 0,1 % en masa, y la concentración de 2-(aminometil)-3,4,5,6-tetrahidropiridina estaba por debajo del límite de detección (límite de detección del 0,0006 % en masa), y la cantidad total (cantidad total en el intervalo detectable) era del 0,1 % en masa.
- 55 La concentración de 2,3,4,5-tetrahidropiridina de la pentametilendiamina (b) era el 0,1 % en masa, la concentración de 2-(aminometil)-3,4,5,6-tetrahidropiridina estaba por debajo del límite de detección y su cantidad total era del 0,1 % en masa.
- 60 La concentración de 2,3,4,5-tetrahidropiridina de la pentametilendiamina (c) era del 0,3 % en masa, la concentración de 2-(aminometil)-3,4,5,6-tetrahidropiridina estaba por debajo del límite de detección y su cantidad total era del 0,3 % en masa.
- 65 La concentración de 2,3,4,5-tetrahidropiridina de la pentametilendiamina (d) era del 0,6 % en masa, la concentración de 2-(aminometil)-3,4,5,6-tetrahidropiridina era del 0,5 % en masa y su cantidad total era del 1,1 % en masa.

Las concentraciones de impurezas en esas pentametilendiaminas se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

5

Ejemplo de producción n.º	Ejemplo de producción 1	Ejemplo de producción 2	Ejemplo de producción 3	Ejemplo de producción 4	
Pentametilendiamina	a	b	c	d	
Extractante	n-butanol	isobutanol	n-butanol	cloroformo	
Tasa de extracción	91,6	86,0	93,5	61,7	
Concentración de impurezas (% en masa)	2,3,4,5-tetrahidropiridina	0,1	0,1	0,3	0,6
	2-(aminometil)-3,4,5,6-tetrahidropiridina	Por debajo del límite de detección	Por debajo del límite de detección	Por debajo del límite de detección	0,5
	Cantidad total de 2,3,4,5-tetrahidropiridina y 2-(aminometil)-3,4,5,6-tetrahidropiridina	0,1	0,1	0,3	1,1

Ejemplo 1 (producción de diisocianato de pentametileno (a))

10 Un reactor presurizado con camisa equipado con un agitador de inducción electromagnética, una válvula de regulación de presión automática, un termómetro, una línea de entrada de nitrógeno, una línea de entrada de fosgeno, un condensador y una bomba de alimentación de material se cargó con 2000 partes en masa de o-diclorobenceno. Entonces, se añadieron 2300 partes en masa de fosgeno a partir de la línea de entrada de fosgeno, y se inició la agitación. Se permitió que pasara agua fría a través de la camisa del reactor de modo que la temperatura interna se mantuvo a aproximadamente 10 °C. Entonces, se alimentó una disolución de 400 partes en masa de pentametilendiamina (a) disuelta en 2600 partes en masa de o-diclorobenceno a través de la bomba de alimentación tardando 60 minutos, y se inició la fosgenación en frío a 30 °C o menos y a presión normal. Tras la finalización de la alimentación, se formó una suspensión de color blanco-parduzco en el reactor presurizado.

20 Entonces, mientras la temperatura del líquido interno del reactor se aumentaba gradualmente hasta 160 °C, se aumentó la presión hasta 0,25 MPa, y se realizó la fosgenación en caliente adicional a una presión de 0,25 MPa, y a una temperatura de reacción de 160 °C durante 90 minutos. Durante la fosgenación en caliente, se añadieron adicionalmente 1100 partes en masa de fosgeno. En el proceso de la fosgenación en caliente, el líquido interno del reactor presurizado se convirtió en una disolución transparente de color pardo claro. Tras la finalización de la fosgenación en caliente, a de 100 a 140 °C, se permitió que pasara gas nitrógeno a través del mismo a 100 l/hora, y se realizó la desgasificación.

30 Después de eso, se retiró por destilación el o-diclorobenceno a presión reducida, y entonces se retiró por destilación el diisocianato de pentametileno también a presión reducida, produciendo de ese modo 558 partes en masa de diisocianato de pentametileno (a₀) que tenía una pureza del 98,7 %.

35 Entonces, un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 558 partes en masa de diisocianato de pentametileno (a₀) y 0,02 partes en masa de tris(tridecil)fosfito (fabricado por Johoku Chemical Co., Ltd, nombre comercial: JP-333E) en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno, y mientras se introducía nitrógeno, se realizó el tratamiento térmico a presión normal, a 210 °C, durante 2 horas, produciendo de ese modo 553 partes en masa de diisocianato de pentametileno (a₁) que tenía una pureza del 98,3 %. El rendimiento de diisocianato de pentametileno en el tratamiento térmico fue del 99,6 %.

40 Entonces, se introdujo diisocianato de pentametileno tras el tratamiento térmico en un matraz hecho de vidrio, y usando un aparato de destilación equipado con un conducto de destilación cargado con cuatro elementos de materiales de relleno (fabricado por Sumitomo Heavy Industries, Ltd., nombre comercial: relleno para laboratorio Sumitomo/Sulzer de tipo EX), una columna de destilación (fabricada por SIBATA SCIENTIFIC TECHNOLOGY LTD., nombre comercial: columna de destilación de tipo K) que tenía un cronómetro de ajuste de la razón de reflujo y un condensador, se rectificó el diisocianato de pentametileno mientras que se sometía adicionalmente a reflujo en las condiciones de 127 a 132 °C y 2,7 kPa, produciendo de ese modo diisocianato de pentametileno (a) que tenía una pureza del 99,9 % en masa.

45

Como resultado de la medición de diisocianato de pentametileno (a) en las condiciones de análisis de CG-EM a continuación, se detectó un compuesto que tenía dos átomos de cloro en una molécula, teniendo el compuesto los picos que aparecieron como un ion de fragmento de espectro de EM, m/z: 53, 63, 75, 80, 89, 101, 108, 116, 136, 144, 146, 179, 181, 183; siendo la razón de intensidad de 144 con respecto a 146 de aproximadamente 3:1; y siendo la razón de intensidad entre 179, 181 y 183 de 9:6:1. Se supuso que era el compuesto representado por la fórmula (1) o (2).

<Análisis de CG-EM>

Dispositivo; Q1000GCK9 (fabricado por JEOL Ltd.)

Método de ionización; EI

Columna; DB-5MS+DG (fabricada por Agilent) 0,25 mm de \varnothing \times 30 m, grosor de película 0,25 μ m

Temperatura del horno; mantenida a 40 °C durante 3 minutos, la temperatura aumentó a 10 °C/min desde 40 °C hasta 300 °C, y se mantuvo a 300 °C durante 11 minutos

Temperatura de inyección; 200 °C

Caudal de He; 0,7 ml/min

Modo de inyección; división

El diisocianato de pentametileno (a) contenía 25 ppm en total de compuesto representado por la fórmula (1) y compuesto representado por la fórmula (2).

Ejemplo 2 (producción de diisocianato de pentametileno (b))

En las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 1, se produjeron 557 partes en masa de diisocianato de pentametileno (b_0) que tenía una pureza del 98,9 % en masa.

Entonces, se pusieron 557 partes en masa de diisocianato de pentametileno (b_0) y 0,02 partes en masa de tris(tridecil)fosfito en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno en un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno, mientras se introducía nitrógeno, se realizó el tratamiento térmico a 222 °C durante 2 horas a presión normal, produciendo de ese modo 552 partes en masa de diisocianato de pentametileno (b_1) que tenía una pureza del 98,5 %. El rendimiento de diisocianato de pentametileno en el tratamiento térmico fue del 99,6 %.

Después de eso, se realizó la rectificación en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 1, produciendo de ese modo diisocianato de pentametileno (b) que tenía una pureza del 99,9 % en masa. El diisocianato de pentametileno (b) contenía compuesto representado por la fórmula (1) y compuesto representado por la fórmula (2) en total de 16 ppm.

Ejemplo 3 (producción de diisocianato de pentametileno (c))

En las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 1, se produjeron 557 partes en masa de diisocianato de pentametileno (c_0) que tenía una pureza del 98,8 % en masa.

Entonces, se pusieron 557 partes en masa de diisocianato de pentametileno (c_0) y 0,02 partes en masa de tris(tridecil)fosfito en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno en un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno, y mientras se introducía nitrógeno, se realizó el tratamiento térmico a 236 °C durante 2 horas a presión normal, produciendo de ese modo 552 partes en masa de diisocianato de pentametileno (c_1) que tenía una pureza del 98,4 %. El rendimiento de diisocianato de pentametileno en el tratamiento térmico fue del 99,6 %.

Después de eso, se realizó la rectificación en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 1, produciendo de ese modo diisocianato de pentametileno (c) que tenía una pureza del 99,9 % en masa. El diisocianato de pentametileno (c) contenía compuesto representado por la fórmula (1) y compuesto representado por la fórmula (2) en total de 7 ppm.

Ejemplo 4 (producción de diisocianato de pentametileno (d))

En las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 1, se produjeron 558 partes en masa de diisocianato de pentametileno (d_0) que tenía una pureza del 98,7 % en masa.

Entonces, se pusieron 558 partes en masa de diisocianato de pentametileno (d_0) y 0,02 partes en masa de tris(tridecil)fosfito en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno en un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno, y mientras se introducía nitrógeno, se realizó el tratamiento térmico a 180 °C durante 2 horas a presión normal, produciendo de ese modo 554 partes en masa de diisocianato de pentametileno (d_1) que tenía una pureza del 98,5 %. El rendimiento de diisocianato de pentametileno en el tratamiento térmico fue del 99,8 %.

Después de eso, se realizó la rectificación en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 1, produciendo de ese modo diisocianato de pentametileno (d) que tenía una pureza del 99,9 % en masa. El diisocianato de pentametileno (d) contenía compuesto representado por la fórmula (1) y compuesto representado por la fórmula (2) en total de 190 ppm.

Ejemplo 5 (producción de diisocianato de pentametileno (e))

Se produjeron 552 partes en masa de diisocianato de pentametileno (e_0) que tenía una pureza del 98,4 % en masa en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 1, excepto porque en lugar de pentametilendiamina (a), se usó pentametilendiamina (c).

Entonces, se pusieron 552 partes en masa de diisocianato de pentametileno (e_0) y 0,02 partes en masa de tris(tridecil)fosfito en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno en un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno, y mientras se introducía nitrógeno, se realizó el tratamiento térmico a 180 °C durante 2 horas a presión normal, produciendo de ese modo 548 partes en masa de diisocianato de pentametileno (e_1) que tenía una pureza del 98,1 %. El rendimiento de diisocianato de pentametileno en el tratamiento térmico fue del 99,7 %.

Después de eso, se realizó la rectificación en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 1, produciendo de ese modo diisocianato de pentametileno (e) que tenía una pureza del 99,9 % en masa. El diisocianato de pentametileno (e) contenía el 0,008 % de HC, y compuesto representado por la fórmula (1) y compuesto representado por la fórmula (2) en total de 280 ppm.

Ejemplo 6 (producción de diisocianato de pentametileno (f))

En las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 1, se produjeron 558 partes en masa de diisocianato de pentametileno (f_0) que tenía una pureza del 98,7 % en masa.

Entonces, se pusieron 558 partes en masa de diisocianato de pentametileno (f_0) en un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno, y mientras se introducía nitrógeno, se realizó el tratamiento térmico a 180 °C durante 2 horas a presión normal, produciendo de ese modo 554 partes en masa de diisocianato de pentametileno (f_1) que tenía una pureza del 93,1 %. El rendimiento de diisocianato de pentametileno en el tratamiento térmico fue del 94,3 %.

Después de eso, se realizó la rectificación en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 1, produciendo de ese modo diisocianato de pentametileno (f) que tenía una pureza del 99,8 % en masa. El diisocianato de pentametileno (f) contenía compuesto representado por la fórmula (1) y compuesto representado por la fórmula (2) en total de 340 ppm.

Ejemplo comparativo 1 (producción de diisocianato de pentametileno (g))

En las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 1, se produjeron 559 partes en masa de diisocianato de pentametileno (g_0) que tenía una pureza del 98,6 % en masa.

Entonces, se pusieron 559 partes en masa de diisocianato de pentametileno (g_0) y 0,02 partes en masa de tris(tridecil)fosfito en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno en un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno, y mientras se introducía nitrógeno, se realizó el tratamiento térmico a 160 °C durante 2 horas a presión normal, produciendo de ese modo 555 partes en masa de diisocianato de pentametileno (g_1) que tenía una pureza del 98,4 %. El rendimiento de diisocianato de pentametileno en el tratamiento térmico fue del 99,8 %.

Después de eso, se realizó la rectificación en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 1, produciendo de ese modo diisocianato de pentametileno (g) que tenía una pureza del 99,6 % en masa. El diisocianato de pentametileno (g) tenía el 0,008 % de HC, y compuesto representado por la fórmula (1) y compuesto representado por la fórmula (2) en total de 410 ppm.

Ejemplo comparativo 2 (producción de diisocianato de pentametileno (h))

Se produjeron 552 partes en masa de diisocianato de pentametileno (h_0) que tenía una pureza del 98,4 % en masa en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó pentametildiamina (c) en lugar de pentametildiamina (a).

5 Entonces, se pusieron 552 partes en masa de diisocianato de pentametileno (h_0) y 0,02 partes en masa de tris(tridecil)fosfito en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno en un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno, y mientras se introducía nitrógeno, se realizó el tratamiento térmico a 160 °C durante 2 horas a presión normal, produciendo de ese modo 549 partes en masa de diisocianato de pentametileno (h_1) que tenía una pureza del 98,2 %. El rendimiento de diisocianato de pentametileno en el tratamiento térmico fue del 99,8 %.

10 Después de eso, se realizó la rectificación en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 1, produciendo de ese modo diisocianato de pentametileno (h) que tenía una pureza del 99,5 % en masa. El diisocianato de pentametileno (h) contenía compuesto representado por la fórmula (1) y compuesto representado por la fórmula (2) en total de 505 ppm.

Ejemplo comparativo 3 (producción de diisocianato de pentametileno (i))

20 En las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 1, se produjeron 558 partes en masa de diisocianato de pentametileno (i_0) que tenía una pureza del 98,7 % en masa.

25 Entonces, se pusieron 558 partes en masa de diisocianato de pentametileno (i_0) y 0,02 partes en masa de tris(tridecil)fosfito en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno en un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno, y mientras se introducía nitrógeno, se realizó el tratamiento térmico a 247 °C durante 2 horas a presión normal, produciendo de ese modo 552 partes en masa de diisocianato de pentametileno (i_1) que tenía una pureza del 91,7 %. El rendimiento de diisocianato de pentametileno en el tratamiento térmico fue del 92,9 %.

30 Después de eso, se realizó la rectificación en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 1, produciendo de ese modo diisocianato de pentametileno (i) que tenía una pureza del 99,9 % en masa. El diisocianato de pentametileno (i) contenía el 0,001 % de HC, y compuesto representado por la fórmula (1) y compuesto representado por la fórmula (2) en total de 2 ppm.

35 Ejemplo comparativo 4 (producción de diisocianato de pentametileno (j))

Se produjeron 561 partes en masa de diisocianato de pentametileno (j_0) que tenía una pureza del 92,1 % en masa en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó pentametildiamina (d) en lugar de pentametildiamina (a).

40 Entonces, se pusieron 561 partes en masa de diisocianato de pentametileno (j_0) y 0,02 partes en masa de tris(tridecil)fosfito en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno en un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno, y mientras se introducía nitrógeno, se realizó el tratamiento térmico a 210 °C durante 2 horas a presión normal, produciendo de ese modo 555 partes en masa de diisocianato de pentametileno (j_1) que tenía una pureza del 90,2 %. El rendimiento de diisocianato de pentametileno en el tratamiento térmico fue del 97,9 %.

45 Después de eso, se realizó la rectificación en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 1, produciendo de ese modo diisocianato de pentametileno (j) que tenía una pureza del 99,1 % en masa. El diisocianato de pentametileno (j) contenía compuesto representado por la fórmula (1) y compuesto representado por la fórmula (2) en total de 830 ppm.

[Tabla 2]

Ejemplo n.º	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Diisocianato de pentametileno	a	b	c
Material de pentametildiamina	a	a	a
Temperatura de tratamiento térmico (C)	210	222	236
Compuesto que contiene fósforo (estabilizador)	JP-333E	JP-333E	JP-333E
Rendimiento de diisocianato de pentametileno en tratamiento térmico (% en masa)	99,6	99,6	99,6
Concentración de (ppm) de compuestos de fórmulas (1) y (2)	25	16	7

Pureza de diisocianato de pentametileno (% en masa)	99,9	99,9	99,9	
Ejemplo n.º	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	
Diisocianato de pentametileno	d	e	f	
Material de pentametilendiamina	a	c	a	
Temperatura de tratamiento térmico (°C)	180	180	180	
Compuesto que contiene fósforo (estabilizador)	JP-333E	JP-333E	No contenido	
Rendimiento de diisocianato de pentametileno en tratamiento térmico (% en masa)	99,8	99,7	94,3	
Concentración de (ppm) de compuestos de fórmulas (1) y (2)	190	280	340	
Pureza de diisocianato de pentametileno (% en masa)	99,9	99,9	99,8	
Ejemplo comparativo n.º	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Diisocianato de pentametileno	g	h	i	j
Material de pentametilendiamina	a	c	a	d
Temperatura de tratamiento térmico (°C)	160	160	247	210
Compuesto que contiene fósforo (estabilizador)	JP-333E	JP-333E	JP-333E	JP-333E
Rendimiento de diisocianato de pentametileno en tratamiento térmico (% en masa)	99,8	99,8	92,9	97,9
Concentración de (ppm) de compuestos de fórmulas (1) y (2)	410	505	2	830
Pureza de diisocianato de pentametileno (% en masa)	99,6	99,5	99,9	99,1

Ejemplo 7 (producción de la composición de poliisocianato (A))

- 5 Se transfirió diisocianato de pentametileno (a) a un recipiente de metal, y se añadieron al mismo 0,005 partes en masa de 2,6-di(terc-butil)-4-metilfenol (a continuación en el presente documento puede denominarse BHT) en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno. Tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 50 °C durante 14 días, y se realizó la prueba de estabilidad en almacenamiento. El diisocianato de pentametileno (a) tenía una pureza del 99,8 % tras la prueba de estabilidad en almacenamiento.
- 10 Un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 500 partes en masa de diisocianato de pentametileno (a) tras la prueba de estabilidad en almacenamiento, 1 parte en masa de alcohol isobutílico, 0,3 partes en masa de 2,6-di(terc-butil)-4-metilfenol y 0,3 partes en masa de tris(tridecil)fosfito, y se realizó la reacción a 80 °C durante 2 horas.
- 15 Entonces, se añadieron 0,05 partes en masa de hexanoato de N-(2-hidroxipropil)-N,N,N-trimetilamonio-2-etilo como catalizador de trimerización. Se midieron el índice de refracción y la pureza del isocianato, y se continuó la reacción hasta alcanzar una tasa de reacción predeterminada. La tasa de reacción alcanzó una tasa de reacción predeterminada tras 50 minutos y, por tanto, se añadieron 0,12 partes en masa de o-toluenosulfonamida (tasa de conversión de grupo isocianato: 10 % en masa). Se permitió que la disolución de reacción obtenida pasara a través de un aparato de destilación de película delgada (grado de vacío 0,093 kPa, temperatura 150 °C) para eliminar el diisocianato de pentametileno sin reaccionar, y se añadieron adicionalmente 0,02 partes en masa de o-toluenosulfonamida en relación con 100 partes en masa de la composición obtenida, produciendo de ese modo la composición de poliisocianato (A).
- 20
- 25 La composición de poliisocianato (A) tenía una concentración de diisocianato de pentametileno del 0,3 % en masa, una concentración de trímero de isocianato del 58 % en masa, una concentración de grupo isocianato 1 del 24,4 % en masa, una viscosidad 1 a 25 °C de 1660 mPa · s y un color 1 de APHA 20. Estos valores medidos se muestran en la tabla 3 como valores medidos antes de la prueba de aceleración con calor.
- 30 Entonces, se transfirió la composición de poliisocianato (A) a un recipiente hecho de metal. Tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 40 °C durante 14 días, llevando a cabo de ese modo la prueba de aceleración con calor. La composición de poliisocianato tras la prueba tenía una concentración de grupo isocianato del 2 al 24,0 % en masa, viscosidad 2 a 25 °C de 1860 mPa · s y un color 2 de APHA20. Los valores medidos se muestran como valores medidos tras la prueba de aceleración con calor en la tabla 3.

Ejemplo 8 (producción de la composición de poliisocianato (B))

- 5 Se transfirió diisocianato de pentametileno (b) a un recipiente de metal, y se añadieron al mismo 0,005 partes en masa de 2,6-di(terc-butil)-4-metilfenol (a continuación en el presente documento puede denominarse BHT) en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno. Tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 50 °C durante 14 días, y se realizó la prueba de estabilidad en almacenamiento. El diisocianato de pentametileno (b) tenía una pureza del 99,8 % tras la prueba de estabilidad en almacenamiento.
- 10 Un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 500 partes en masa de diisocianato de pentametileno (b) tras la prueba de estabilidad en almacenamiento, 1 parte en masa de alcohol isobutilico, 0,3 partes en masa de 2,6-di(terc-butil)-4-metilfenol y 0,3 partes en masa de tris(tridecil)fosfito, y se realizó la reacción a 80 °C durante 2 horas.
- 15 Entonces, se añadieron 0,05 partes en masa de hexanoato de N-(2-hidroxiopropil)-N,N,N-trimetilamonio-2-etilo como catalizador de trimerización. Se midieron el índice de refracción y la pureza del isocianato, y se continuó la reacción hasta alcanzar una tasa de reacción predeterminada. La tasa de reacción alcanzó una tasa de reacción predeterminada tras 40 minutos y, por tanto, se añadieron 0,12 partes en masa de o-toluenosulfonamida (tasa de conversión de grupo isocianato: 10 % en masa). Se permitió que la disolución de reacción obtenida pasara a través de un aparato de destilación de película delgada (grado de vacío 0,093 kPa, temperatura 150 °C) para eliminar el diisocianato de pentametileno sin reaccionar, y se añadieron adicionalmente 0,02 partes en masa de o-toluenosulfonamida en relación con 100 partes en masa de la composición obtenida, produciendo de ese modo la composición de poliisocianato (B).
- 20
- 25 La composición de poliisocianato (B) tenía una concentración de diisocianato de pentametileno del 0,3 % en masa, una concentración de trímero de isocianato del 60 % en masa, una concentración de grupo isocianato 1 del 24,8 % en masa, una viscosidad 1 a 25 °C de 1610 mPa · s y a color 1 de APHA 20. Estos valores medidos se muestran en la tabla 3 como valores medidos antes de la prueba de aceleración con calor.
- 30 Entonces, se transfirió la composición de poliisocianato (B) a un recipiente hecho de metal, y tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 40 °C durante 14 días, llevando a cabo de ese modo la prueba de aceleración con calor. La composición de poliisocianato tras la prueba tenía una concentración de grupo isocianato 2 del 24,6 % en masa, una viscosidad 2 a 25 °C de 1740 mPa · s y un color 2 de APHA20. Los valores medidos se muestran como valores medidos tras la prueba de aceleración con calor en la tabla 3.

Ejemplo 9 (producción de la composición de poliisocianato (C))

- 40 Se transfirió diisocianato de pentametileno (c) a un recipiente de metal, y se añadieron al mismo 0,005 partes en masa de BHT en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno. Tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 50 °C durante 14 días, y se realizó la prueba de estabilidad en almacenamiento. El diisocianato de pentametileno (c) tenía una pureza del 99,8 % tras la prueba de estabilidad en almacenamiento.
- 45 Un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 500 partes en masa de diisocianato de pentametileno (c) tras la prueba de estabilidad en almacenamiento, 1 parte en masa de alcohol isobutilico, 0,3 partes en masa de 2,6-di(terc-butil)-4-metilfenol y 0,3 partes en masa de tris(tridecil)fosfito, y se realizó la reacción a 80 °C durante 2 horas.
- 50 Entonces, se añadieron 0,05 partes en masa de hexanoato de N-(2-hidroxiopropil)-N,N,N-trimetilamonio-2-etilo como catalizador de trimerización. Se midieron el índice de refracción y la pureza del isocianato, y se continuó la reacción hasta alcanzar una tasa de reacción predeterminada, y se añadieron adicionalmente 0,025 partes en masa de un catalizador. La tasa de reacción alcanzó una tasa de reacción predeterminada tras 40 minutos y, por tanto, se añadieron 0,12 partes en masa de o-toluenosulfonamida (tasa de conversión de grupo isocianato: 10 % en masa). Se permitió que la disolución de reacción obtenida pasara a través de un aparato de destilación de película delgada (grado de vacío 0,093 kPa, temperatura 150 °C) para eliminar el diisocianato de pentametileno sin reaccionar, y se añadieron adicionalmente 0,02 partes en masa de o-toluenosulfonamida en relación con 100 partes en masa de la composición obtenida, produciendo de ese modo la composición de poliisocianato (C).
- 55
- 60 La composición de poliisocianato (C) tenía una concentración de diisocianato de pentametileno del 0,3 % en masa, una concentración de trímero de isocianato del 59 % en masa, una concentración de grupo isocianato 1 del 24,6 % en masa, una viscosidad 1 a 25 °C de 1630 mPa · s y un color 1 de APHA 20. Estos valores medidos se muestran en la tabla 3 como valores medidos antes de la prueba de aceleración con calor.
- 65 Entonces, se transfirió la composición de poliisocianato (C) a un recipiente hecho de metal, y tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 40 °C durante 14 días, llevando a cabo de ese modo la prueba de aceleración con calor. La composición de poliisocianato tras la prueba tenía una concentración de grupo

isocianato 2 del 24,3 % en masa, una viscosidad 2 a 25 °C de 1780 mPa · s y un color 2 de APHA20. Los valores medidos se muestran como valores medidos tras la prueba de aceleración con calor en la tabla 3.

Ejemplo 10 (producción de la composición de poliisocianato (D))

Se transfirió diisocianato de pentametileno (d) a un recipiente de metal, y se añadieron al mismo 0,005 partes en masa de BHT en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno. Tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 50 °C durante 14 días, y se realizó la prueba de estabilidad en almacenamiento. El diisocianato de pentametileno (d) tenía una pureza del 99,8 % tras la prueba de estabilidad en almacenamiento.

Un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 500 partes en masa de diisocianato de pentametileno (d) tras la prueba de estabilidad en almacenamiento, 1 parte en masa de alcohol isobutílico, 0,3 partes en masa de 2,6-di(terc-butil)-4-metilfenol y 0,3 partes en masa de tris(tridecil)fosfito, y se realizó la reacción a 80 °C durante 2 horas.

Entonces, se añadieron 0,05 partes en masa de hexanoato de N-(2-hidroxiopropil)-N,N,N-trimetilamonio-2-etilo como catalizador de trimerización. Se midieron el índice de refracción y la pureza del isocianato, y se continuó la reacción hasta alcanzar una tasa de reacción predeterminada, y se añadieron adicionalmente 0,025 partes en masa de un catalizador. La tasa de reacción alcanzó una tasa de reacción predeterminada tras 50 minutos y, por tanto, se añadieron 0,12 partes en masa de o-toluenosulfonamida (tasa de conversión de grupo isocianato: 10 % en masa). Se permitió que la disolución de reacción obtenida pasara a través de un aparato de destilación de película delgada (grado de vacío 0,093 kPa, temperatura 150 °C) para eliminar el diisocianato de pentametileno sin reaccionar, y se añadieron adicionalmente 0,02 partes en masa de o-toluenosulfonamida en relación con 100 partes en masa de la composición obtenida, produciendo de ese modo la composición de poliisocianato (D).

La composición de poliisocianato (D) tenía una concentración de diisocianato de pentametileno del 0,4 % en masa, una concentración de trímero de isocianato del 58 % en masa, una concentración de grupo isocianato 1 del 24,5 % en masa, una viscosidad 1 a 25 °C de 1670 mPa · s y un color 1 de APHA 20. Estos valores medidos se muestran en la tabla 3 como valores medidos antes de la prueba de aceleración con calor.

Entonces, se transfirió la composición de poliisocianato (D) a un recipiente hecho de metal, y tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 40 °C durante 14 días, llevando a cabo de ese modo la prueba de aceleración con calor. La composición de poliisocianato tras la prueba tenía una concentración de grupo isocianato 2 del 24,0 % en masa, una viscosidad 2 a 25 °C de 1870 mPa · s y un color 2 de APHA20. Los valores medidos se muestran como valores medidos tras la prueba de aceleración con calor en la tabla 3.

Ejemplo 11 (producción de la composición de poliisocianato (E))

Se transfirió diisocianato de pentametileno (e) a un recipiente de metal, y se añadieron al mismo 0,005 partes en masa de BHT en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno. Tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 50 °C durante 14 días, y se realizó la prueba de estabilidad en almacenamiento. El diisocianato de pentametileno (e) tenía una pureza del 99,8 % tras la prueba de estabilidad en almacenamiento.

Un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 500 partes en masa de diisocianato de pentametileno (e) tras la prueba de estabilidad en almacenamiento, 1 parte en masa de alcohol isobutílico, 0,3 partes en masa de 2,6-di(terc-butil)-4-metilfenol y 0,3 partes en masa de tris(tridecil)fosfito, y se realizó la reacción a 80 °C durante 2 horas.

Entonces, se añadieron 0,05 partes en masa de hexanoato de N-(2-hidroxiopropil)-N,N,N-trimetilamonio-2-etilo como catalizador de trimerización. Se midieron el índice de refracción y la pureza del isocianato, y se continuó la reacción hasta alcanzar una tasa de reacción predeterminada, y se añadieron 0,025 partes en masa de un catalizador. La tasa de reacción alcanzó una tasa de reacción predeterminada tras 50 minutos y, por tanto, se añadieron 0,12 partes en masa de o-toluenosulfonamida (tasa de conversión de grupo isocianato: 10 % en masa). Se permitió que la disolución de reacción obtenida pasara a través de un aparato de destilación de película delgada (grado de vacío 0,093 kPa, temperatura 150 °C) para eliminar el diisocianato de pentametileno sin reaccionar, y se añadieron adicionalmente 0,02 partes en masa de o-toluenosulfonamida en relación con 100 partes en masa de la composición obtenida, produciendo de ese modo la composición de poliisocianato (E).

La composición de poliisocianato (E) tenía una concentración de diisocianato de pentametileno del 0,5 % en masa, una concentración de trímero de isocianato del 58 % en masa, una concentración de grupo isocianato del 1 al 24,3 % en masa, una viscosidad 1 a 25 °C de 1680 mPa · s y un color 1 de APHA 30. Estos valores medidos se muestran en la tabla 3 como valores medidos antes de la prueba de aceleración con calor.

Entonces, se transfirió la composición de poliisocianato (E) a un recipiente hecho de metal, y tras la purga con

nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 40 °C durante 14 días, llevando a cabo de ese modo la prueba de aceleración con calor. La composición de poliisocianato tras la prueba tenía una concentración de grupo isocianato 2 del 23,8 % en masa, una viscosidad 2 a 25 °C de 1880 mPa · s y un color 2 de APHA40. Los valores medidos se muestran como valores medidos tras la prueba de aceleración con calor en la tabla 3.

5

Ejemplo 12 (producción de la composición de poliisocianato(F))

Se transfirió diisocianato de pentametileno (f) a un recipiente de metal, y se añadieron al mismo 0,005 partes en masa de BHT en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno. Tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 50 °C durante 14 días, y se realizó la prueba de estabilidad en almacenamiento. El diisocianato de pentametileno (f) tenía una pureza del 99,6 % tras la prueba de estabilidad en almacenamiento.

10

Un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 500 partes en masa de diisocianato de pentametileno (f) tras la prueba de estabilidad en almacenamiento, 1 parte en masa de alcohol isobutílico, 0,3 partes en masa de 2,6-di(terc-butil)-4-metilfenol y 0,3 partes en masa de tris(tridecil)fosfito, y se realizó la reacción a 80 °C durante 2 horas.

15

Entonces, se añadieron 0,05 partes en masa de hexanoato de N-(2-hidroxipropil)-N,N,N-trimetilamonio-2-etilo como catalizador de trimerización. Se midieron el índice de refracción y la pureza del isocianato, y se continuó la reacción hasta alcanzar una tasa de reacción predeterminada, y se añadieron adicionalmente 0,05 partes en masa de un catalizador. La tasa de reacción alcanzó una tasa de reacción predeterminada tras 50 minutos y, por tanto, se añadieron 0,12 partes en masa de o-toluenosulfonamida (tasa de conversión de grupo isocianato: 10 % en masa). Se permitió que la disolución de reacción obtenida pasara a través de un aparato de destilación de película delgada (grado de vacío 0,093 kPa, temperatura 150 °C) para eliminar el diisocianato de pentametileno sin reaccionar, y se añadieron adicionalmente 0,02 partes en masa de o-toluenosulfonamida en relación con 100 partes en masa de la composición obtenida, produciendo de ese modo la composición de poliisocianato (F).

20

25

La composición de poliisocianato (F) tenía una concentración de diisocianato de pentametileno del 0,4 % en masa, una concentración de trímero de isocianato del 53 % en masa, una concentración de grupo isocianato 1 del 23,6 % en masa, una viscosidad 1 a 25 °C de 1890 mPa · s y un color 1 de APHA 50. Estos valores medidos se muestran en la tabla 3 como valores medidos antes de la prueba de aceleración con calor.

30

Entonces, se transfirió la composición de poliisocianato (F) a un recipiente hecho de metal, y tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 40 °C durante 14 días, llevando a cabo de ese modo la prueba de aceleración con calor. La composición de poliisocianato tras la prueba tenía una concentración de grupo isocianato 2 del 22,5 % en masa, una viscosidad 2 a 25 °C de 2290 mPa · s y un color 2 de APHA70. Los valores medidos se muestran como valores medidos tras la prueba de aceleración con calor en la tabla 3.

35

Ejemplo comparativo 5 (producción de la composición de poliisocianato (G))

Se transfirió diisocianato de pentametileno (g) a un recipiente de metal, y se añadieron al mismo 0,005 partes en masa de BHT en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno. Tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 50 °C durante 14 días, y se realizó la prueba de estabilidad en almacenamiento. El diisocianato de pentametileno (g) tenía una pureza del 99,2 % tras la prueba de estabilidad en almacenamiento.

45

Un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 500 partes en masa de diisocianato de pentametileno (g) tras la prueba de estabilidad en almacenamiento, 1 parte en masa de alcohol isobutílico, 0,3 partes en masa de 2,6-di(terc-butil)-4-metilfenol y 0,3 partes en masa de tris(tridecil)fosfito, y se realizó la reacción a 80 °C durante 2 horas.

50

Entonces, se añadieron 0,05 partes en masa de hexanoato de N-(2-hidroxipropil)-N,N,N-trimetilamonio-2-etilo como catalizador de trimerización. Se midieron el índice de refracción y la pureza del isocianato, y se continuó la reacción hasta alcanzar una tasa de reacción predeterminada, y se añadieron adicionalmente 0,1 partes en masa de un catalizador. La tasa de reacción alcanzó una tasa de reacción predeterminada tras 60 minutos y, por tanto, se añadieron 0,12 partes en masa de o-toluenosulfonamida (tasa de conversión de grupo isocianato: 10 % en masa). Se permitió que la disolución de reacción obtenida pasara a través de un aparato de destilación de película delgada (grado de vacío 0,093 kPa, temperatura 150 °C) para eliminar el diisocianato de pentametileno sin reaccionar, y se añadieron adicionalmente 0,02 partes en masa de o-toluenosulfonamida en relación con 100 partes en masa de la composición obtenida, produciendo de ese modo la composición de poliisocianato (G).

55

60

La composición de poliisocianato (G) tenía una concentración de diisocianato de pentametileno del 0,5 % en masa, una concentración de trímero de isocianato del 49 % en masa, una concentración de grupo isocianato 1 del 22,0 % en masa, una viscosidad 1 a 25 °C de 2130 mPa · s y un color 1 de APHA 100. Estos valores medidos se muestran en la tabla 3 como valores medidos antes de la prueba de aceleración con calor.

65

Entonces, se transfirió la composición de poliisocianato (G) a un recipiente hecho de metal, y tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 40 °C durante 14 días, llevando a cabo de ese modo la prueba de aceleración con calor. La composición de poliisocianato tras la prueba tenía una concentración de grupo isocianato 2 del 20,9 % en masa, una viscosidad 2 a 25 °C de 2710 mPa • s y un color 2 de APHA130. Los valores medidos se muestran como valores medidos tras la prueba de aceleración con calor en la tabla 3.

Ejemplo comparativo 6 (producción de la composición de poliisocianato (H))

Se transfirió diisocianato de pentametileno (i) a un recipiente de metal, y se añadieron al mismo 0,005 partes en masa de BHT en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno. Tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 50 °C durante 14 días, y se realizó la prueba de estabilidad en almacenamiento. El diisocianato de pentametileno (i) tenía una pureza del 99,0 % tras la prueba de estabilidad en almacenamiento.

Un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 500 partes en masa de diisocianato de pentametileno (i) tras la prueba de estabilidad en almacenamiento, 1 parte en masa de alcohol isobutílico, 0,3 partes en masa de 2,6-di(terc-butil)-4-metilfenol y 0,3 partes en masa de tris(tridecil)fosfito, y se realizó la reacción a 80 °C durante 2 horas.

Entonces, se añadieron 0,05 partes en masa de hexanoato de N-(2-hidroxiopropil)-N,N,N-trimetilamonio-2-etilo como catalizador de trimerización. Se midieron el índice de refracción y la pureza del isocianato, y se continuó la reacción hasta alcanzar una tasa de reacción predeterminada, y se añadieron adicionalmente 0,075 partes en masa de un catalizador. La tasa de reacción alcanzó una tasa de reacción predeterminada tras 60 minutos y, por tanto, se añadieron 0,12 partes en masa de o-toluenosulfonamida (tasa de conversión de grupo isocianato: 10 % en masa). Se permitió que la disolución de reacción obtenida pasara a través de un aparato de destilación de película delgada (grado de vacío 0,093 kPa, temperatura 150 °C) para eliminar el diisocianato de pentametileno sin reaccionar, y se añadieron adicionalmente 0,02 partes en masa de o-toluenosulfonamida en relación con 100 partes en masa de la composición obtenida, produciendo de ese modo la composición de poliisocianato (H).

La composición de poliisocianato (H) tenía una concentración de diisocianato de pentametileno del 0,6 % en masa, una concentración de trímero de isocianato del 50 % en masa, una concentración de grupo isocianato 1 del 22,6 % en masa, una viscosidad 1 a 25 °C de 2070 mPa • s y un color 1 de APHA 90. Estos valores medidos se muestran en la tabla 3 como valores medidos antes de la prueba de aceleración con calor.

Entonces, se transfirió la composición de poliisocianato (H) a un recipiente hecho de metal, y tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 40 °C durante 14 días, llevando a cabo de ese modo la prueba de aceleración con calor. La composición de poliisocianato tras la prueba tenía una concentración de grupo isocianato 2 del 21,7 % en masa, una viscosidad 2 a 25 °C de 2610 mPa • s y un color 2 de APHA120. Los valores medidos se muestran como valores medidos tras la prueba de aceleración con calor en la tabla 3.

Ejemplo comparativo 7 (producción de la composición de poliisocianato (I))

Se transfirió diisocianato de pentametileno (j) a un recipiente de metal, y se añadieron al mismo 0,005 partes en masa de BHT en relación con 100 partes en masa de diisocianato de pentametileno. Tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 50 °C durante 14 días, y se realizó la prueba de estabilidad en almacenamiento. El diisocianato de pentametileno (j) tenía una pureza del 98,4 % tras la prueba de estabilidad en almacenamiento.

Un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 500 partes en masa de diisocianato de pentametileno (j) tras la prueba de estabilidad en almacenamiento, 1 parte en masa de alcohol isobutílico, 0,3 partes en masa de 2,6-di(terc-butil)-4-metilfenol y 0,3 partes en masa de tris(tridecil)fosfito, y se realizó la reacción a 80 °C durante 2 horas.

Entonces, se añadieron 0,05 partes en masa de hexanoato de N-(2-hidroxiopropil)-N,N,N-trimetilamonio-2-etilo como catalizador de trimerización. Se midieron el índice de refracción y la pureza del isocianato, y se continuó la reacción hasta alcanzar una tasa de reacción predeterminada, y se añadieron adicionalmente 0,25 partes en masa de un catalizador. La tasa de reacción alcanzó una tasa de reacción predeterminada tras 80 minutos y, por tanto, se añadieron 0,12 partes en masa de o-toluenosulfonamida (tasa de conversión de grupo isocianato: 10 % en masa). Se permitió que la disolución de reacción obtenida pasara a través de un aparato de destilación de película delgada (grado de vacío 0,093 kPa, temperatura 150 °C) para eliminar el diisocianato de pentametileno sin reaccionar, y se añadieron adicionalmente 0,02 partes en masa de o-toluenosulfonamida en relación con 100 partes en masa de la composición obtenida, produciendo de ese modo la composición de poliisocianato (I).

La composición de poliisocianato (I) tenía una concentración de diisocianato de pentametileno del 0,7 % en masa, una concentración de trímero de isocianato del 44 % en masa, una concentración de grupo isocianato 1 del 20,3 %

ES 2 714 299 T3

en masa, una viscosidad 1 a 25 °C de 2280 mPa • s y un color 1 de APHA 150. Estos valores medidos se muestran en la tabla 3 como valores medidos antes de la prueba de aceleración con calor.

5 Entonces, se transfirió la composición de poliisocianato (I) a un recipiente hecho de metal, y tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 40 °C durante 14 días, llevando a cabo de ese modo la prueba de aceleración con calor. La composición de poliisocianato tras la prueba tenía una concentración de grupo isocianato 2 del 19,1 % en masa, una viscosidad 2 a 25 °C de 3010 mPa • s y un color 2 de APHA190. Los valores medidos se muestran como valores medidos tras la prueba de aceleración con calor en la tabla 3.

10 [Tabla 3]

Ejemplo y ejemplo comparativo n.º	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	
Composición de poliisocianato	A	B	C	D	E	
Diisocianato de pentametileno	a	b	c	d	e	
Concentración de diisocianato de pentametileno (% en masa)	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5	
Concentración de trimero de isocianurato (% en masa)	58	60	59	58	58	
Cantidad de catalizador añadida (ppm)	100	100	100	100	150	
Tiempo de reacción (min)	50	40	40	50	50	
Antes de la prueba de aceleración con calor	Concentración de grupo isocianato 1 (% en masa)	24,4	24,8	24,6	24,5	24,3
	Viscosidad 1 (mPa • s)	1660	1610	1630	1670	1680
	Color 1(-)	20	20	20	20	30
Después de la prueba de aceleración con calor	Concentración de grupo isocianato 2 (% en masa)	24,0	24,6	24,3	24,0	23,8
	Viscosidad 2 (mPa • s)	1860	1740	1780	1870	1880
	Color 2(-)	20	20	20	20	40
Tasa de disminución en la concentración de grupo isocianato después de la prueba de aceleración con calor (%)	2	1	1	2	2	
Tasa de aumento en la viscosidad después de la prueba de aceleración con calor (%)	12	8	9	12	12	
Cambios en el color después de la prueba de aceleración con calor (color 2-color 1)	0	0	0	0	10	
Ejemplo y ejemplo comparativo n.º	Ejemplo 12	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7		
Composición de poliisocianato	F	G	H	I		
Diisocianato de pentametileno	f	g	i	j		
Concentración de diisocianato de pentametileno (% en masa)	0,4	0,5	0,6	0,7		
Concentración de trimero de isocianurato (% en masa)	53	49	50	44		
Cantidad de catalizador añadida (ppm)	200	300	250	600		
Tiempo de reacción (min)	50	60	60	80		
Antes de la prueba de aceleración con calor	Concentración de grupo isocianato 1 (% en masa)	23,2	22,0	22,6	20,3	
	Viscosidad 1 (mPa • s)	1890	2130	2070	2280	
	Color 1(-)	50	100	90	150	
Después de la prueba de aceleración con calor	Concentración de grupo isocianato 2 (% en masa)	22,5	20,9	21,7	19,1	
	Viscosidad 2 (mPa • s)	2290	2710	2610	3010	

	Color 2(-)	70	130	120	190
Disminución en la concentración de grupo isocianato después de la prueba de aceleración con calor (%)	3	5	4	6	
Aumento en la viscosidad después de la prueba de aceleración con calor (%)	21	27	26	32	
Cambios en el color después de la prueba de aceleración con calor (color 2-color 1)	20	30	30	40	

Ejemplo 13 (producción de la composición de poliisocianato (J))

5 Un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 500 partes en masa de diisocianato de pentametileno (a), 19 partes en masa de isobutanol, 0,3 partes en masa de 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol y 0,3 partes en masa de tris(tridecil)fosfito, y se aumentó la temperatura hasta 85 °C, realizando de ese modo la reacción de formación de uretano durante 3 horas. Entonces, se añadieron 0,02 partes en masa de octoato de plomo como catalizador de formación de alofanato, y se realizó la reacción hasta que la concentración de grupo isocianato alcanzó el valor calculado. Después de eso, se añadieron 10 0,02 partes en masa de o-toluenosulfonamida. Se permitió que la disolución de reacción obtenida pasara a través de un aparato de destilación de película delgada (grado de vacío 0,093 kPa, temperatura 150 °C) para eliminar el diisocianato de pentametileno sin reaccionar, y se añadieron adicionalmente 0,02 partes en masa de o-toluenosulfonamida en relación con 100 partes en masa de la composición obtenida, produciendo de ese modo la composición de poliisocianato (J).

15 La composición de poliisocianato (J) tenía una concentración de diisocianato de pentametileno del 0,2 % en masa, una concentración de grupo isocianato 1 del 20,5 % en masa, una viscosidad 1 a 25 °C de 190 mPa • s y un color 1 de APHA 20. Estos valores medidos se muestran en la tabla 4 como valores medidos antes de la prueba de aceleración con calor.

20 Entonces, se transfirió la composición de poliisocianato (J) a un recipiente hecho de metal, y tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 40 °C durante 14 días, llevando a cabo de ese modo la prueba de aceleración con calor. La composición de poliisocianato tras la prueba tenía una concentración de grupo isocianato 2 del 20,1 % en masa, una viscosidad 2 a 25 °C de 210 mPa • s y un color 2 de APHA20. Los valores medidos se muestran como valores medidos tras la prueba de aceleración con calor en la tabla 4.

Ejemplo comparativo 8 (producción de la composición de poliisocianato (K))

30 Se realizaron la reacción de formación de uretano y de formación de alofanato de la misma manera que el ejemplo 13 usando diisocianato de pentametileno (g) en lugar de diisocianato de pentametileno (a). Sin embargo, se confirmó que la tasa de reacción era baja basándose en la medición de concentración de grupo isocianato, se añadieron adicionalmente 0,01 partes en masa de octoato de plomo, produciendo de ese modo la composición de poliisocianato (K).

35 La composición de poliisocianato (K) tenía una concentración de diisocianato de pentametileno del 0,3 % en masa, una concentración de grupo isocianato 1 del 18,2 % en masa, una viscosidad 1 a 25 °C de 270 mPa • s y un color 1 de APHA 70. Estos valores medidos se muestran en la tabla 4 como valores medidos antes de la prueba de aceleración con calor.

40 Entonces, se transfirió la composición de poliisocianato (K) a un recipiente hecho de metal, y tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 40 °C durante 14 días, llevando a cabo de ese modo la prueba de aceleración con calor. La composición de poliisocianato tras la prueba tenía una concentración de grupo isocianato 2 del 17,0 % en masa, una viscosidad 2 a 25 °C de 340 mPa • s y un color 2 de APHA110. Los valores medidos se muestran como valores medidos tras la prueba de aceleración con calor en la tabla 4.

Ejemplo 14 (producción de la composición de poliisocianato (L))

50 Un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 500 partes en masa de diisocianato de pentametileno (a), 0,2 partes en masa de tris(tridecil)fosfito, 8 partes en masa de ácido trimetilfosfórico y 4 partes en masa de agua. Se aumentó la temperatura hasta 130 °C y se realizó la reacción hasta que la concentración de grupo isocianato alcanzó el valor calculado. Se permitió que la disolución de reacción obtenida pasara a través de un aparato de destilación de película delgada (grado de vacío 0,093 kPa, temperatura 150 °C) para eliminar el diisocianato de pentametileno sin reaccionar, produciendo de ese modo la composición de poliisocianato (L).

55 La composición de poliisocianato (L) tenía una concentración de diisocianato de pentametileno del 0,6 % en masa, una concentración de grupo isocianato 1 del 25,0 % en masa, una viscosidad 1 a 25 °C de 2700 mPa • s y un color 1

de APHA 20. Estos valores medidos se muestran en la tabla 4 como valores medidos antes de la prueba de aceleración con calor.

5 Entonces, se transfirió la composición de poliisocianato (L) a un recipiente hecho de metal, y tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 40 °C durante 14 días, llevando a cabo de ese modo la prueba de aceleración con calor. La composición de poliisocianato tras la prueba tenía una concentración de grupo isocianato 2 del 24,2 % en masa, una viscosidad 2 a 25 °C de 3110 mPa • s y un color 2 de APHA20. Los valores medidos se muestran como valores medidos tras la prueba de aceleración con calor en la tabla 4.

10 Ejemplo comparativo 9 (producción de la composición de poliisocianato (M))

Usando diisocianato de pentametileno (g) en lugar de diisocianato de pentametileno (a), se realizó la reacción de la misma manera que en el ejemplo 14, produciendo de ese modo la composición de poliisocianato (M).

15 La composición de poliisocianato (M) tenía una concentración de diisocianato de pentametileno del 0,7 % en masa, una concentración de grupo isocianato 1 del 22,3 % en masa, una viscosidad 1 a 25 °C de 3780 mPa • s y un color 1 de APHA 60. Estos valores medidos se muestran en la tabla 4 como valores medidos antes de la prueba de aceleración con calor.

20 Entonces, se transfirió la composición de poliisocianato (M) a un recipiente hecho de metal, y tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 40 °C durante 14 días, llevando a cabo de ese modo la prueba de aceleración con calor. La composición de poliisocianato tras la prueba tenía una concentración de grupo isocianato 2 del 20,9 % en masa, una viscosidad 2 a 25 °C de 4880 mPa • s y un color 2 de APHA90. Los valores medidos se muestran como valores medidos tras la prueba de aceleración con calor en la tabla 4.

25 Ejemplo 15 (producción de la composición de poliisocianato (N))

30 Un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 500 partes en masa de diisocianato de pentametileno (a) del ejemplo 1, y como polioli de bajo peso molecular, 40 partes en masa de trimetilolpropano (abreviatura: TMP) (razón equivalente (NCO/OH) = 5,8). Se aumentó la temperatura hasta 75 °C en una atmósfera de nitrógeno, y tras confirmar que se disolvió el trimetilolpropano, se realizó la reacción a 83 °C hasta que la concentración de grupo isocianato alcanzó el valor calculado.

35 Entonces, tras disminuirse la temperatura de la disolución de reacción hasta 55 °C, se añadieron a la misma 350 partes en masa de un extractante mixto (n-hexano/acetato de etilo = 90/10 (razón en masa)). Se agitó la disolución de reacción durante 10 min, y tras permitir que la disolución de reacción reposara durante 10 min, se retiró la fase de extractante. Se repitió esta operación de extracción 4 veces.

40 Después de eso, el extractante que quedaba en el líquido de reacción se retiró del líquido de reacción obtenido a presión reducida, mientras se calentaba hasta 80 °C. Se añadió adicionalmente acetato de etilo, y se ajustó la concentración de la composición de poliisocianato al 75 % en masa, produciendo de ese modo la composición de poliisocianato (N). La composición de poliisocianato (N) tenía una concentración de diisocianato de pentametileno del 0,3 % en masa, una concentración de grupo isocianato 1 del 20,7 % en masa, una viscosidad 1 a 25 °C de 480 mPa • s y un color 1 de APHA 20. Estos valores medidos se muestran en la tabla 4 como valores medidos antes de la prueba de aceleración con calor.

50 Entonces, se transfirió la composición de poliisocianato (N) a un recipiente hecho de metal, y tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 40 °C durante 14 días, llevando a cabo de ese modo la prueba de aceleración con calor. La composición de poliisocianato tras la prueba tenía una concentración de grupo isocianato 2 del 20,3 % en masa, una viscosidad 2 a 25 °C de 540 mPa • s y un color 2 de APHA20. Los valores medidos se muestran como valores medidos tras la prueba de aceleración con calor en la tabla 4.

55 Ejemplo comparativo 10 (producción de la composición de poliisocianato (O))

Usando diisocianato de pentametileno (g) en lugar de diisocianato de pentametileno (a), se realizó la reacción de la misma manera que en el ejemplo 15, produciendo de ese modo la composición de poliisocianato (O).

60 La composición de poliisocianato (O) tenía una concentración de diisocianato de pentametileno del 0,4 % en masa, una concentración de grupo isocianato 1 del 18,5 % en masa, una viscosidad 1 a 25 °C de 670 mPa • s y un color 1 de APHA 40. Estos valores medidos se muestran en la tabla 4 como valores medidos antes de la prueba de aceleración con calor.

65 Entonces, se transfirió la composición de poliisocianato (O) a un recipiente hecho de metal, y tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 40 °C durante 14 días, llevando a cabo de ese modo la prueba de aceleración con calor. La composición de poliisocianato tras la prueba tenía una concentración de grupo

isocianato 2 del 17,5 % en masa, una viscosidad 2 a 25 °C de 850 mPa • s y un color 2 de APHA70. Los valores medidos se muestran como valores medidos tras la prueba de aceleración con calor en la tabla 4.

Ejemplo 16 (producción de la composición de poliisocianato (P))

Un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 500 partes en masa de diisocianato de pentametileno (a), 0,3 partes en masa de 2,6-di(terc-butil)-4-metilfenol, 0,3 partes en masa de tris(tridecil)fosfito y 105 partes en masa de metoxipolietilenglicol que tenía un peso molecular promedio de 400 y se realizó la reacción en una atmósfera de nitrógeno a 85 °C durante 3 horas.

Entonces, se añadieron 0,1 partes en masa de hexanoato de N-(2-hidroxiopropil)-N,N,N-trimetilamonio-2-etilo como catalizador de trimerización. Tras realizar la reacción durante 1 hora, se añadieron 0,12 partes en masa de o-toluenosulfonamida (tasa de conversión de grupo isocianato: 10 % en masa). Se permitió que la disolución de reacción obtenida pasara a través de un aparato de destilación de película delgada (grado de vacío 0,093 kPa, temperatura 150 °C) para eliminar el diisocianato de pentametileno sin reaccionar, y se añadieron adicionalmente 0,02 partes en masa de o-toluenosulfonamida en relación con 100 partes en masa de la composición obtenida, produciendo de ese modo la composición de poliisocianato (P).

La composición de poliisocianato (P) tenía una concentración de diisocianato de pentametileno del 0,1 % en masa, una concentración de grupo isocianato 1 del 13,3 % en masa, una viscosidad 1 a 25 °C de 270 mPa • s y un color 1 de APHA 20. Estos valores medidos se muestran en la tabla 4 como valores medidos antes de la prueba de aceleración con calor.

Entonces, se transfirió la composición de poliisocianato (P) a un recipiente hecho de metal, y tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 40 °C durante 14 días, llevando a cabo de ese modo la prueba de aceleración con calor. La composición de poliisocianato tras la prueba tenía una concentración de grupo isocianato 2 del 12,9 % en masa, una viscosidad 2 a 25 °C de 310 mPa • s y un color 2 de APHA20. Los valores medidos se muestran como valores medidos tras la prueba de aceleración con calor en la tabla 4.

Ejemplo comparativo 11 (producción de la composición de poliisocianato (Q))

Se realizó la reacción de trimerización de la misma manera que el ejemplo 16, excepto porque se usó diisocianato de pentametileno (g) en lugar de diisocianato de pentametileno (a). Sin embargo, se confirmó que la tasa de reacción era baja basándose en la concentración de grupo isocianato y, por tanto, se añadieron 0,2 partes en masa de hexanoato de N-(2-hidroxiopropil)-N,N,N-trimetilamonio-2-etilo. Se continuó la reacción durante 2 horas, produciendo de ese modo la composición de poliisocianato (Q).

La composición de poliisocianato (Q) tenía una concentración de diisocianato de pentametileno del 0,2 % en masa, una concentración de grupo isocianato 1 del 11,7 % en masa, una viscosidad 1 a 25 °C de 380 mPa • s y un color 1 de APHA 80. Estos valores medidos se muestran en la tabla 4 como valores medidos antes de la prueba de aceleración con calor.

Entonces, se transfirió la composición de poliisocianato (Q) a un recipiente hecho de metal, y tras la purga con nitrógeno, se permitió que la mezcla reposara en un horno a 40 °C durante 14 días, llevando a cabo de ese modo la prueba de aceleración con calor. La composición de poliisocianato tras la prueba tenía una concentración de grupo isocianato 2 del 10,9 % en masa, una viscosidad 2 a 25 °C de 490 mPa • s y un color 2 de APHA120. Los valores medidos se muestran como valores medidos tras la prueba de aceleración con calor en la tabla 4.

[Tabla 4]

Ejemplo y ejemplo comparativo n.º		Ejemplo 13	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo 14	Ejemplo comparativo 9
Composición de poliisocianato		J	K	L	M
Diisocianato de pentametileno		a	g	a	g
Concentración de diisocianato de pentametileno (% en masa)		0,2	0,3	0,6	0,7
Antes de la prueba de aceleración con calor	Concentración de grupo isocianato 1 (% en masa)	20,5	18,2	25,0	22,3
	Viscosidad 1 (mPa • s)	190	270	2700	3780

ES 2 714 299 T3

	Color 1(-)	20	70	20	60
Después de la prueba de aceleración con calor	Concentración de grupo isocianato 2 (% en masa)	20,1	17,0	24,2	20,9
	Viscosidad 2 (mPa • s)	210	340	3110	4880
	Color 2(-)	20	110	20	90
Disminución en la concentración de grupo isocianato después de la prueba de aceleración con calor (%)		2	7	3	6
Aumento en la viscosidad después de la prueba de aceleración con calor (%)		10	28	15	29
Cambios en el color después de la prueba de aceleración con calor (color 2-color 1)		0	40	0	30
Ejemplo y ejemplo comparativo n.º		Ejemplo 15	Ejemplo comparativo 10	Ejemplo 16	Ejemplo comparativo 11
Composición de poliisocianato		N	O	P	Q
Diisocianato de pentametileno		a	g	a	g
Concentración de diisocianato de pentametileno (% en masa)		0,3	0,4	0,1	0,2
Antes de la prueba de aceleración con calor	Concentración de grupo isocianato 1 (% en masa)	20,7	18,5	13,3	11,7
	Viscosidad 1 (mPa • s)	480	670	270	380
	Color 1(-)	20	40	20	80
Después de la prueba de aceleración con calor	Concentración de grupo isocianato 2 (% en masa)	20,3	17,5	12,9	10,9
	Viscosidad 2 (mPa • s)	540	850	310	490
	Color 2(-)	20	70	20	120
Tasa de disminución en la concentración de grupo isocianato después de la prueba de aceleración con calor (%)		2	5	3	7
Tasa de aumento en la viscosidad después de la prueba de aceleración con calor (%)		12	26	13	30
Cambios en el color después de la prueba de aceleración con calor (color 2-color 1)		0	30	0	40

Ejemplo 17 (Producción de resina de poliuretano (A))

5 Se combinaron la composición de poliisocianato (A) producida en el ejemplo 7 y polioli acrílico (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc. nombre comercial: OLESTER Q666, a continuación en el presente documento denominado Q666) de manera que la razón equivalente (NCO/OH) del grupo isocianato en la composición de poliisocianato en relación con el grupo hidroxilo en el polioli acrílico era de 1,0, y se agitó la mezcla a 23 °C durante 90 segundos, produciendo de ese modo una disolución de mezcla de reacción. Entonces, se aplicó la disolución de mezcla de reacción sobre una placa de prueba convencional (tipo: estaño electrochapado, denominada a continuación placa de prueba) conforme a la prueba JIS G3303 y, después de eso, se curó a 80 °C durante 30 min, adicionalmente a 110 °C durante 1 hora, produciendo de ese modo una resina de poliuretano (A) que tenía un grosor de aproximadamente 45 µm.

15 Se permitió que la resina de poliuretano (A) obtenida reposara en una sala a 23 °C y una humedad relativa del 55 % durante 7 días.

Ejemplo 18 (producción de resina de poliuretano (B))

5 Se produjo resina de poliuretano (B) que tenía un grosor de aproximadamente 45 µm en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 17, excepto porque se usó la composición de poliisocianato (E) producida en el ejemplo 11 en lugar de la composición de poliisocianato (A).

Se permitió que la resina de poliuretano (B) obtenida reposara en una sala a 23 °C y una humedad relativa del 55 % durante 7 días.

10 Ejemplo 19 (producción de resina de poliuretano (C))

15 Se produjo resina de poliuretano (C) que tenía un grosor de aproximadamente 45 µm en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 17, excepto porque se usó la composición de poliisocianato (F) producida en el ejemplo 12 en lugar de la composición de poliisocianato (A).

Se permitió que la resina de poliuretano (C) obtenida reposara en una sala a 23 °C y una humedad relativa del 55 % durante 7 días.

20 Ejemplo 20 (producción de resina de poliuretano (D))

25 Se produjo resina de poliuretano (D) que tenía un grosor de aproximadamente 45 µm en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 17, excepto porque se usó polioliol derivado de plantas compuesto principalmente por aceite de ricino (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., nombre comercial: TAKELAC U-27, a continuación en el presente documento denominado U-27) en lugar de polioliol acrílico Q666.

Se permitió que la resina de poliuretano (D) obtenida reposara en una sala a 23 °C y una humedad relativa del 55 % durante 7 días.

30 Ejemplo comparativo 12 (producción de resina de poliuretano (E))

Se produjo resina de poliuretano (E) que tenía un grosor de aproximadamente 45 µm en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 17, excepto porque se usó la composición de poliisocianato (G) producida en el ejemplo comparativo 5 en lugar de la composición de poliisocianato (A).

35 Se permitió que la resina de poliuretano (E) obtenida reposara en una sala a 23 °C y una humedad relativa del 55 % durante 7 días.

Ejemplo comparativo 13 (producción de resina de poliuretano (F))

40 Se produjo resina de poliuretano (F) que tenía un grosor de aproximadamente 45 µm en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 17, excepto porque se usó la composición de poliisocianato (H) producida en el ejemplo comparativo 6 en lugar de la composición de poliisocianato (A).

45 Se permitió que la resina de poliuretano (F) obtenida reposara en una sala a 23 °C y una humedad relativa del 55 % durante 7 días.

Ejemplo comparativo 14 (producción de resina de poliuretano (G))

50 Se produjo resina de poliuretano (G) que tenía un grosor de aproximadamente 45 µm en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 17, excepto porque se usó la composición de poliisocianato (I) producida en el ejemplo comparativo 7 en lugar de la composición de poliisocianato (A).

Se permitió que la resina de poliuretano (G) obtenida reposara en una sala a 23 °C y una humedad relativa del 55 % durante 7 días.

55 Ejemplo de síntesis 1 (producción de polioliol A)

60 Un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un condensador de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 100 partes en masa de acetato de butilo como disolvente orgánico, y mientras se realizaba el reemplazo de nitrógeno, se calentó la mezcla de modo que su temperatura aumentó hasta 95 °C. Después de eso, en la mezcla, se alimentaron un líquido de mezcla de 34,3 partes de metacrilato de metilo, 25,5 partes de acrilato de butilo, 10,2 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 30 partes en masa de metacrilato de isobornilo como monómero polimerizable y 0,4 partes en masa de hexanoato de terc-butilperoxi-2-etilo (a continuación en el presente documento abreviado como PBO) como iniciador de la polimerización, tardando cuatro horas. Tras 1 hora y 2 horas de la finalización de la alimentación, se añadieron 0,2 partes en masa de PBO. Tras la adición de PBO, se realizó la reacción durante 2 horas, produciendo de ese modo polioliol A.

Ejemplo 21 (producción de resina de poliuretano (H))

5 Se combinaron una mezcla de polioliol en la que se combinaron polioliol A producido en el ejemplo de síntesis 1 y U-27 a una proporción de polioliol A/U-27 = 78,9/21,1 (razón en peso) y la composición de poliisocianato (A) producida en el ejemplo 7 de manera que la razón equivalente (NCO/grupo hidroxilo) del grupo isocianato en la composición de poliisocianato en relación con el grupo hidroxilo en la mezcla de polioliol era de 1,0, y se agitó a 23 °C durante 90 segundos, produciendo de ese modo un líquido de mezcla de reacción. Entonces, se aplicó el líquido de mezcla de reacción a una placa de prueba convencional conforme a la norma JISG3303 (tipo: estaño electrochapado, a 10 continuación en el presente documento denominada placa de prueba) y, después de eso, se curó a 80 °C durante 30 min, y adicionalmente a 110 °C durante 1 hora, produciendo de ese modo una resina de poliuretano (H) que tenía un grosor de aproximadamente 45 µm.

15 Se permitió que la resina de poliuretano (H) obtenida reposara en una sala a 23 °C y una humedad relativa del 55 % durante 7 días.

Ejemplo 22 (producción de resina de poliuretano (I))

20 Se combinaron ALMATEX™ RE4788 (emulsión acrílica acuosa, concentración de contenido sólido del 44,3 % en masa, índice de grupo hidroxilo de 86 mg de KOH/g, fabricado por Mitsui Chemicals Inc.) como componente principal y agua de manera que la concentración de contenido sólido tras la adición de un agente de curado era del 20 % en masa, y mientras se agitaba con un agitador magnético, como agente de curado, se combinó la composición de poliisocianato (P) producida en el ejemplo 16 de modo que la razón equivalente (NCO/grupo hidroxilo) del grupo isocianato en el agente de curado en relación con el grupo hidroxilo en el componente principal 25 era de 1,0.

30 Se aplicó la combinación líquida producida sobre una placa de ABS y una placa de PP de manera que el grosor secado era de 20 µm. Entonces, se secó el agua a 80 °C durante 5 minutos y, después de eso, se curó la combinación líquida en una sala a 23 °C y una humedad relativa del 55 % durante 48 horas, produciendo de ese modo resina de poliuretano (I).

35 Se empapó la superficie de la placa de ABS a la que se aplicó la resina de poliuretano con agua caliente de 75 °C, y se observaron las condiciones de superficie de la resina de poliuretano tras el paso de un tiempo predeterminado (tras un día y 7 días).

40 Se retiró de la placa la resina de poliuretano sobre la placa de PP, y se midió su peso. El peso medido se consideró como el peso de resina de poliuretano inicial. Entonces, se puso en un vaso de precipitados una disolución (a continuación en el presente documento puede denominarse disolución de acetona/metanol) en la que se mezclaron acetona y metanol a una razón en peso de 1, y se empapó en la misma la resina de poliuretano, y se permitió que reposara durante 4 horas. Se pesó de antemano una red de alambre de acero inoxidable SUS304 de 300 de malla (a continuación en el presente documento, puede abreviarse como red de alambre de acero inoxidable), y se filtró la disolución de acetona/metanol en la que se empapó la resina de poliuretano. Se secó la red de alambre de acero inoxidable que contenía resina de poliuretano sin disolver a 40 °C durante 1 hora, y luego se pesó, calculando de ese modo el peso de resina de poliuretano sin disolver. 45

Ejemplo de síntesis 2 (producción de polioliol B)

50 Se cargaron 339,4 partes en masa de ácido isoftálico, 110,9 partes en masa de etilenglicol, 107,2 partes en masa de neopentilglicol, 158,1 partes en masa de 1,6-hexanodiol y 0,21 partes en masa de acetato de zinc, y se realizó la reacción de esterificación a de 200 a 220 °C durante 6 horas. Tras eliminar por destilación una cantidad de agua predeterminada, se añadieron 99,5 partes en masa de ácido adipico, y se realizó adicionalmente la reacción de esterificación durante 7 horas. Después de eso, se redujo la presión gradualmente, y se realizó la transesterificación a 133 hasta 266 Pa a de 200 a 230 °C durante 4 horas, produciendo de ese modo poliesterpolioliol que tenía un peso molecular promedio en número de 6.000. Se disolvió el poliesterpolioliol producido en 420 partes en masa de acetato de etilo, produciendo de ese modo polioliol B que tenía una concentración de contenido sólido del 60 %. 55

Ejemplo de síntesis 3 (producción de polioliol C)

60 Se combinaron 529,4 partes en masa de ácido isoftálico, 128,8 partes en masa de etilenglicol y 302,4 partes en masa de neopentilglicol, y se realizó la reacción de esterificación bajo una corriente de nitrógeno a de 180 a 220 °C. Tras eliminar por destilación una cantidad de agua predeterminada, se añadieron 214,8 partes en masa de ácido sebácico, y se realizó la reacción de esterificación a de 180 a 220 °C, produciendo de ese modo poliesterpolioliol que tenía un peso molecular promedio en número de 2500. Se disolvió la cantidad total en 428,6 partes en masa de acetato de etilo, produciendo de ese modo una disolución que tenía un contenido sólido del 70 %. A 643,3 partes en masa del poliesterpolioliol, se le añadieron 49,6 partes en masa de diisocianato de isoforona en una atmósfera de nitrógeno, y se realizó la reacción de formación de uretano a de 77 a 80 °C durante 3 horas. Después de eso, se 65

añadieron 0,10 partes en masa de octoato estanoso como catalizador, y se continuó la reacción de formación de uretano durante 3 horas adicionales, produciendo de ese modo poliuretanopoliol que tenía un peso molecular promedio en número de 10 000. Se añadieron al mismo 307,0 partes en masa de acetato de etilo, produciendo de ese modo polioliol C que tenía una concentración de contenido sólido del 50 %.

5

Ejemplo 23 (producción de resina de poliuretano (J))

Se mezclaron 1 parte en masa de la composición de poliisocianato (A) producida en el ejemplo 7 y 15 partes en masa de polioliol B, preparando de ese modo un adhesivo. Entonces, se aplicó el adhesivo a temperatura normal usando una recubridora de barra para una película de nailon (15 μm de grosor) y se volatilizó el disolvente de modo que el contenido sólido del mismo era de 3,5 g/m^2 . Después de eso, la superficie a la que se aplicó el adhesivo se unió a un lado de tratamiento corona de una película de polietileno sin estirar (40 μm de grosor, un lado sometido a tratamiento corona), y se envejeció a 40 °C durante 5 días para curar el adhesivo, produciendo de ese modo una resina de poliuretano (J) de una película compuesta de dos capas. Se midió la fuerza del adhesivo normal de la resina de poliuretano (J) de película compuesta de dos capas obtenida. Entonces, se termoselló el extremo de la resina de poliuretano (J) de película compuesta de dos capas para producir una bolsa de 130 mm \times 170 mm, y se cargó la bolsa con 100 ml de una mezcla de agua/aceite de ensalada = 10/1 (razón en volumen) como contenido. Entonces, se sometió la bolsa cargada a esterilización con agua en ebullición a 100 °C durante 30 minutos. Después de eso, se sacó el contenido, y se midió la fuerza del adhesivo tras la esterilización con agua en ebullición.

10

15

20

Ejemplo 24 (producción de resina de poliuretano (K))

Se produjo una resina de poliuretano (K) de película compuesta de dos capas en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 23, excepto porque se mezclaron 1 parte en masa de la composición de poliisocianato (A) producida en el ejemplo 7 y 20 partes en masa de polioliol C.

25

Se midieron la fuerza del adhesivo normal, el aspecto de la bolsa tras la esterilización con agua en ebullición y fuerza del adhesivo tras la esterilización con agua en ebullición de la misma manera que en el ejemplo 23.

30

Ejemplo 25 (síntesis de resina de poliuretano (L))

En una atmósfera de nitrógeno, un reactor equipado con una rueda de paletas, un termómetro y un condensador de enfriamiento con agua se cargó con 126,4 partes en masa de politetrametileneterglicol (fabricado por Hodogaya Chemical Co., LTD., nombre comercial: BIO PTG2000SN, a continuación en el presente documento denominado PTMEG) que se había sometido a un tratamiento de deshidratación a presión reducida de antemano, que tenía un peso molecular promedio en número de 2000 y 16,6 partes en masa de diisocianato de pentametileno (a) producido en el ejemplo 1 de modo que la razón equivalente (NCO/grupo hidroxilo) del grupo isocianato en diisocianato de pentametileno en relación con el grupo hidroxilo en PTMEG era de 1,7, y se aumentó la temperatura hasta 70 °C.

35

40

Entonces, mientras se agitaba, se realizó la reacción a 70 °C durante 1 hora, y entonces después de eso, se añadieron 0,003 partes en masa de NEOSTANN U-600 (fabricado por Nitto Kasei Co., Ltd.) como catalizador.

45

Entonces, se realizó la reacción hasta que el contenido en grupo isocianato era del 2,6 % en masa a la misma temperatura, produciendo de ese modo un prepolímero de poliuretano terminado en grupo isocianato (a continuación en el presente documento abreviado como prepolímero).

50

Entonces, se añadieron 810,3 partes en masa de N,N'-dimetilacetamida (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., calidad para síntesis orgánica) (a continuación en el presente documento abreviada como DMAc) en la que se empaparon tamices moleculares 4A de antemano, al prepolímero cuya temperatura se disminuyó hasta 50 °C o menos de modo que la concentración de prepolímero era del 15 % en masa, disolviendo de ese modo el prepolímero.

55

Después de eso, se añadió gota a gota una disolución en DMAc al 42,0 % en masa (a continuación en el presente documento abreviada como disolución de amina) de una mezcla de amina de 4,34 partes en masa de pentametilendiamina (a) obtenida en el ejemplo de producción 1 y 0,33 partes en masa de dietilamina (a continuación en el presente documento abreviada como DEA), de modo que la temperatura de la disolución en DMAc del prepolímero no supera 30 °C, realizando de ese modo la reacción de extensión de cadena. La razón de concentración de grupo amino de pentametilendiamina (a) con respecto a DEA era del 95 % en moles:5 % en moles, y la razón equivalente del grupo amino en la mezcla de amina en relación con el grupo isocianato en la disolución de DMAc del prepolímero era de 1,001.

60

Tras hacer gotear la disolución de amina, se aumentó la temperatura hasta 50 °C, y se realizó la reacción durante 2 horas a la misma temperatura, produciendo de ese modo una disolución en DMAc de resina de poliuretano (L).

65

Entonces, sobre una placa de vidrio, se aplicó la disolución en DMAc de resina de poliuretano (L) de modo que el grosor de película tras secar era de 100 μm , y se retiró la DMAc por destilación en una atmósfera de nitrógeno a

40 °C durante 24 horas a presión normal.

Entonces, tras aumentarse la temperatura hasta 60 °C, se realizó el secado durante 5 horas a la misma temperatura. Además, se redujo la presión a la misma temperatura durante 7 horas, eliminando por destilación de ese modo DMAc y produciendo una resina de poliuretano (L).

Ejemplo 26 (síntesis de resina de poliuretano (M))

Un matraz de cuatro bocas equipado con un mezclador, un termómetro, un conducto de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 100 partes en masa de politetrametileneterglicol (fabricado por Hodogaya Chemical Co., LTD., nombre comercial: BIO PTG2000SN, concentración de biomasa: 95 %, a continuación en el presente documento abreviado como PTMEG) que tenía un peso molecular promedio en número de 2000 y sometido a un tratamiento de deshidratación a presión reducida de antemano y 23,1 partes en masa de diisocianato de pentametileno (a) producido en el ejemplo 1 de manera que la razón equivalente (NCO/grupo hidroxilo) del grupo isocianato en diisocianato de pentametileno en relación con el grupo hidroxilo en PTMEG era de 2,0, y en una atmósfera de nitrógeno, se realizó la reacción a 80 °C hasta que el contenido en grupo isocianato era del 6,8 % en masa, produciendo de ese modo un prepolímero de poliuretano terminado en grupo isocianato (a continuación en el presente documento denominado prepolímero).

Entonces, se introdujeron 123 partes en masa de un prepolímero ajustado a 80 °C de antemano, 0,4 partes en masa de un estabilizador resistente al calor (Ciba Specialty Chemicals, nombre comercial: IRGANOX 1135), 0,002 partes en masa de octoato estanoico (fabricado por API Corporation, nombre comercial: Stanoct) como catalizador y 0,001 partes en masa de un agente antiespumante (fabricado por BYK Japan KK, nombre comercial: BYK-088) en un recipiente de acero inoxidable, y se mezclaron mientras se agitaban a 700 rpm usando un instrumento Three-One Motor (fabricado por SHINTO Scientific Co., Ltd., nombre comercial: HEIDON FBL3000) durante aproximadamente 1 min. Luego, se añadieron 7,6 partes en masa de 1,3-propanodiol (fabricado por Du Pont Kabushiki Kaisha, nombre comercial: Bio-PDO, concentración de biomasa: 100 %, a continuación en el presente documento abreviado como 1,3-PDO) ajustado a 80 °C de antemano como prolongador de cadena. Tras agitar suficientemente durante aproximadamente 2 minutos adicionales hasta que toda la mezcla era homogénea, se realizó inmediatamente desespumado a vacío, eliminando de ese modo las espumas en el líquido de mezcla. Se vertió el líquido de mezcla en un molde de lámina al que se aplicó de antemano un agente de liberación del molde (fabricado por Miyoshi Oil & Fat Co., Ltd., nombre comercial: MIRAX RS-102), cuya temperatura se controló a 100 °C, y que tenía un grosor de 2 mm teniendo cuidado de no incluir burbujas, y se realizó la reacción a 100 °C durante 22 horas, produciendo de ese modo resina de poliuretano (M). Después de eso, se retiró la resina de poliuretano (M) obtenida del molde, y se permitió que reposara en una sala que tenía una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del 55 % durante 7 días. El diisocianato de pentametileno (a) tenía una concentración de biomasa del 71 % tal como se midió conforme al método de la norma ASTM D6866B. Basándose en la concentración de biomasa del material, se calculó que la concentración de biomasa de resina de poliuretano (M) era del 90,8 %.

Ejemplo 27 (producción de resina de poliuretano (N))

Se introdujeron 95 partes en masa de un politetrametileneterglicol amorfo (fabricado por Asahi Kasei Fibers Corporation, nombre comercial: PTXG-1800) ajustado a 80 °C, 5 partes en masa de polioxipropilenglicol que tenía un peso molecular promedio en número de 1800 (índice de grupo hidroxilo de 31,2 mg de KOH/g) producido mediante polimerización por adición de óxido de propileno a dipropilenglicol usando un compuesto de fosfazenio como catalizador conforme al método descrito en el ejemplo 2 de la patente japonesa n.º 3905638, 10,3 partes en masa de composición de poliisocianato (A) obtenida en el ejemplo 7, 0,01 partes en masa de dilaurato de dibutilestaño (IV) (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) como catalizador y 0,005 partes en masa de un agente antiespumante (fabricado por BYK Japan KK, nombre comercial: BYK-088) en un recipiente de acero inoxidable de modo que la razón equivalente (NCO/grupo hidroxilo) del grupo isocianato con respecto al grupo hidroxilo era de 0,54, y se mezclaron mientras se agitaban a 700 rpm usando un instrumento Three-One Motor (fabricado por SHINTO Scientific Co., Ltd., nombre comercial: HEIDOM FBL3000) durante aproximadamente 1 min. Se realizó inmediatamente una desespumación a presión reducida para eliminar las burbujas en el líquido de mezcla, y entonces se vertió el líquido de mezcla en un molde de lámina que tenía un grosor de 2 mm, un molde de bloque que tenía un grosor de 15 mm y un molde de botón que tenía un grosor de 12,5 mm y un diámetro de 29 mm a los que se aplicó de antemano un agente de liberación del molde (fabricado por Miyoshi Oil & Fat Co., Ltd., nombre comercial: MIRAX RS-102) y cuyas temperaturas se ajustaron a 80 °C, teniendo cuidado de no incluir burbujas, y se realizó la reacción a 80 °C durante 5 horas, produciendo de ese modo resina de poliuretano (N).

Después de eso, se retiró la resina de poliuretano (N) obtenida del molde, y se permitió que reposara en una sala que tenía una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del 55 % durante 7 días.

Ejemplo comparativo 15 (producción de resina de poliuretano (O))

Se obtuvo resina de poliuretano (O) en las mismas condiciones y manera que en el ejemplo 27, excepto porque la razón equivalente (grupo isocianato/grupo hidroxilo) del grupo isocianato con respecto al grupo hidroxilo se fijó a

0,54, y se usaron 12,2 partes en masa de TAKENATE D-170N (fabricado por Mitsui Chemicals Inc.) en lugar de la composición de poliisocianato (A). Después de eso, se retiró la resina de poliuretano (O) obtenida del molde, y se permitió que reposara en una sala que tenía una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del 55 % durante 7 días.

5 Evaluación de las propiedades físicas

10 Se midieron la dureza Martens, la resistencia a la tracción, la resistencia al disolvente, las condiciones de superficie, la fracción de gel, la fuerza del adhesivo, el aspecto de la bolsa tras la esterilización con agua en ebullición, la tensión de deformación al 100 %, la resistencia a la tracción 2, la elongación a la rotura, el esfuerzo residual tras deformación por elongación repetida, la dureza, la resistencia a la tracción 3, la elongación a la rotura 2, el endurecimiento por compresión, la temperatura de reblandecimiento y la pegajosidad de las resinas de poliuretano (a continuación en el presente documento abreviadas como recubrimiento) obtenidas en los ejemplos y ejemplos comparativos mediante el siguiente método. Los resultados se muestran en las tablas 5 a 11.

15 <Dureza Martens (unidad: N/mm²)>

20 Se midió la dureza Martens (HMT 115) del recubrimiento que estaba en contacto estrecho con la placa de prueba en las siguientes condiciones usando un medidor de dureza Dynamic Ultra Micro (fabricado por Shimadzu Corporation, DUH-211). Tipo de indentador: Triangular 115, modo de prueba: Prueba con carga-sin carga, fuerza de prueba: 10,00 mN, velocidad de carga: 3,0 mN/s, tiempo de mantenimiento: 10 s.

<Resistencia a la tracción (TS) (unidad: MPa)>

25 Se perforó el recubrimiento para dar un tamaño de una anchura de 1 cm y una longitud de 10 cm en forma de mancuerna. Entonces, se sometió esta muestra de prueba a prueba de tracción usando un medidor de compresión por tracción (fabricado por INTESCO co., Ltd., modelo 205N) con las siguientes condiciones: 23 °C, bajo una atmósfera de una humedad relativa del 55 %, velocidad de tracción 10 mm/min, distancia entre portaherramientas 50 mm. Se midió la resistencia a la tracción (TS) de esta manera.

30 <Resistencia al disolvente (unidad: veces)>

35 Se colocó un hisopo de algodón suficientemente impregnado con una disolución de prueba sobre el recubrimiento que está en contacto estrecho con la placa de prueba, y se permitió que se desplazara hacia atrás y hacia delante una distancia de aproximadamente 1 cm mientras se aplicaba una carga constante. Se repitió la operación anterior varias veces, y se terminó la prueba en el momento en el que se encontró un daño en el recubrimiento. Se contó el movimiento hacia fuera y hacia dentro como una vez (hacia atrás y hacia delante), y se consideró el número hasta que se encontró un daño en el recubrimiento como RESISTENCIA AL DISOLVENTE. Las disoluciones de prueba usadas fueron acetato de etilo y metiletilcetona.

40 <Condiciones de superficie>

45 Se empapó la resina de poliuretano en agua caliente de 75 °C, y se evaluaron las condiciones de superficie de la misma tras un día y tras siete días basándose en los siguientes criterios.

Buenas: No se observaron cambios.

Promedio: Se confirmó un ligero blanqueamiento.

50 Malas: Se confirmó un blanqueamiento significativo.

<Fracción de gel (unidad: % en masa)>

55 Se calculó la fracción de gel mediante la siguiente fórmula.

Fracción de gel = peso de resina de poliuretano sin disolver/peso de resina de poliuretano inicial × 100

<Fuerza del adhesivo (unidad: N/15 mm)>

60 Se cortó un fragmento de prueba que tenía una longitud de 100 mm y una anchura de 15 mm de la película compuesta, y se midió la fuerza del adhesivo realizando una prueba de desprendimiento de tipo T usando un medidor de tracción (fabricado por INTESCO co., Ltd., modelo 201B) en las condiciones siguientes: a 23 °C y bajo una atmósfera de una humedad relativa del 55 %, a una velocidad de desprendimiento de 300 mm/min.

65 <Aspecto de la bolsa tras la esterilización con agua en ebullición>

Se evaluó el aspecto de la bolsa tras la esterilización con agua en ebullición basándose en los siguientes criterios.

Bueno: No se observaron cambios.

5 Malo: Se observaron cambios.

<Tensión de deformación al 100 % (unidad: MPa)>

10 Se perforó la resina de poliuretano para dar un tamaño de una anchura de 1 cm y una longitud de 10 cm en forma de mancuerna.

15 Entonces, se sometió esta muestra de prueba a una prueba de tracción usando un medidor de tracción (fabricado por INTESCO co., Ltd., modelo 205N) con las siguientes condiciones: 23 °C, bajo una atmósfera de una humedad relativa del 55 %, velocidad de tracción 300 mm/min, distancia entre portaherramientas 30 mm. En el momento de la deformación al 100 %, es decir, la tensión cuando la distancia entre los portaherramientas era de 60 mm se consideró como la tensión de deformación al 100 %.

<Resistencia a la tracción 2 (unidad: MPa)>

20 Se realizó una prueba de tracción en las mismas condiciones con la tensión de deformación al 100 %, midiendo la resistencia a la tracción 2.

<Elongación a la rotura (unidad: %)>

25 Se realizó una prueba de tracción en las mismas condiciones que la tensión de deformación al 100 %, midiendo la elongación a la rotura.

<Esfuerzo residual tras deformación por elongación repetida (unidad: %)>

30 Se perforó la resina de poliuretano para dar un tamaño de una anchura de 1 cm y una longitud de 10 cm en forma de mancuerna. Entonces, se sometió esta muestra de prueba a una prueba de tracción usando un medidor de compresión por tracción (fabricado por Simadzu Corporation, AG-X.) con las siguientes condiciones: 23 °C, bajo una atmósfera de una humedad relativa del 55 %. Más en concreto, una película que tenía una longitud de muestra (L1) de 30 mm en la dirección de tracción se elongó a una velocidad de tracción de 500 mm/min hasta el 300 %, y se repitió esta operación un total de 5 veces.

35 Tras estirar hasta el 300 % la quinta vez, se permitió que la película reposara tal cual durante 30 segundos. Entonces, se midió la longitud de muestra (L2) cuando la muestra se recuperó del estiramiento hasta que no se detectó tensión.

40 Entonces, usando la fórmula a continuación, se calculó el esfuerzo residual tras deformación por elongación repetida.

$$\{(L2-L1)/L1\} \times 100$$

45 <Resistencia a la tracción 3 (unidad: MPa)>

50 Se perforó una resina de poliuretano obtenida usando un molde de lámina en forma de mancuerna de la norma JIS-3. Entonces, se realizó una prueba de tracción usando un medidor de tracción (fabricado por A & D Company, Limited, modelo: RTG-1310) con las siguientes condiciones: 23 °C, bajo una atmósfera de una humedad relativa del 55 %, una velocidad de tracción de 500 mm/min y una distancia entre los portaherramientas de 20 mm. Se midió la resistencia a la tracción 3 de esta manera.

<Elongación a la rotura 2 (unidad: %)>

55 Se realizó la prueba de tracción de la misma manera que en la resistencia a la tracción 3, midiendo de ese modo la elongación a la rotura 2.

<Dureza (unidad: C)>

60 Se realizó la prueba de dureza de tipo C conforme a la norma JIS K7312 usando una resina de poliuretano obtenida usando un molde de bloque.

<Transmitancia luminosa total (unidad: %)>

65 Se midió la transmitancia luminosa total usando una resina de poliuretano obtenida usando un molde de lámina

ES 2 714 299 T3

conforme a la norma JIS K7105 usando un medidor de turbidez (fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd., modelo: NDH2000, fuente de luz: D₆₅).

<Turbidez (unidad: %)>

5 Se midió la turbidez usando una resina de poliuretano obtenida usando un molde de lámina en las mismas condiciones que en la medición de la transmitancia luminosa total.

<Resistencia al desgarro (unidad: kN/m)>

10 Se perforó una resina de poliuretano obtenida usando un molde de lámina en forma de mancuerna de la norma JIS-B. Entonces, se realizó una prueba de tracción en las mismas condiciones que en la medición de la resistencia a la tracción 3 para medir la resistencia al desgarro.

15 <Endurecimiento por compresión (unidad: %)>

Se midió el endurecimiento por compresión usando una resina de poliuretano obtenida usando un molde de botón conforme a la norma JIS K6262 con las siguientes condiciones: temperaturas de medición de 23 °C y 70 °C, bajo una atmósfera de una humedad relativa del 55 %, proporción de compresión del 25 % y un tiempo de mantenimiento de 22 horas.

<Temperatura de reblandecimiento (unidad: °C)>

25 Se perforó una resina de poliuretano obtenida usando un molde de lámina para dar un tamaño de una anchura de 5 mm y una longitud de 10 cm en forma de mancuerna. Entonces, se realizó una medición usando un aparato de viscoelasticidad dinámica (fabricado por TA Instruments., modelo: RSA-III) en las siguientes condiciones: en una atmósfera de nitrógeno, modo de tracción (Auto Tension, Auto Strain Control), temperatura de medición de desde -100 hasta 200 °C, velocidad de elevación de la temperatura de 3 °C/min y a una frecuencia de 10 Hz. La temperatura a la que se cruzan las líneas tangentes de la región dinámica y la región plana en el módulo de almacenamiento del lado de alta temperatura se consideró como la temperatura de reblandecimiento.

<Pegajosidad>

35 Se cortó una resina de poliuretano obtenida usando un molde de lámina para dar un cuadrado de 5 cm. Se dispusieron los fragmentos de resina de poliuretano obtenidos sobre una placa de PP, y se permitió que reposaran durante un día en una sala que tenía una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del 55 %. Entonces, se puso boca abajo la placa de PP, y se observó si se caían o no los fragmentos de resina de poliuretano en el plazo de 1 min. Los resultados se evaluaron como pegajosidad.

40 Buena: los fragmentos de resina de poliuretano cayeron en el plazo de 1 minuto.

Mala: los fragmentos de resina de poliuretano no cayeron en el plazo de 1 minuto.

[Tabla 5]

45

Ejemplo y ejemplo comparativo n.º			Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20
Resina de poliuretano			A	B	C	D
Composición de poliisocianato			A	E	F	A
Evaluación de propiedades físicas	Dureza Martens (N/mm ²)		168	164	148	36
	Resistencia a la tracción (MPa)		54	52	47	25
	Resistencia al disolvente (veces)	Acetato de etilo	800	780	590	670
		Metiletil-cetona	290	280	230	300
Ejemplo y ejemplo comparativo n.º			Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 13	Ejemplo comparativo 14	
Resina de poliuretano			E	F	G	

Composición de poliisocianato			G	H	I
Evaluación de propiedades físicas	Dureza Martens (N/mm ²)		129	136	124
	Resistencia a la tracción (MPa)		42	43	38
	Resistencia al disolvente (veces)	Acetato de etilo	390	400	340
		Metiletilcetona	180	190	140

[Tabla 6]

Ejemplo n.º			Ejemplo 21
Resina de poliuretano			H
Composición de poliisocianato			A
Evaluación de propiedades físicas	Dureza Martens (N/mm ²)		158
	Resistencia al disolvente (veces)	Acetato de etilo	720
		Metiletilcetona	260

5 [Tabla 7]

Ejemplo n.º			Ejemplo 22
Resina de poliuretano			I
Composición de poliisocianato			P
Evaluación de propiedades físicas	Condiciones de superficie	Tras un día	Buenas
		Tras siete días	Buenas
	Fracción de gel (%)		95

[Tabla 8]

Ejemplo n.º		Ejemplo 23	Ejemplo 24
Resina de poliuretano		J	K
Composición de poliisocianato		A	A
Evaluación de propiedades físicas	Fuerza del adhesivo normal (N/15 mm)	10,0	9,4
	Aspecto de la bolsa tras la esterilización con agua en ebullición	Bueno	Bueno
	Fuerza del adhesivo tras la esterilización con agua en ebullición (N/15 mm)	9,5	8,7

10

[Tabla 9]

Ejemplo n.º		Ejemplo 25
Resina de poliuretano		L
Evaluación de propiedades físicas	Tensión de deformación al 100 % (MPa)	3,0
	Resistencia a la tracción 2 (MPa)	40
	Elongación a la rotura (%)	900
	Esfuerzo residual tras deformación por elongación repetida (%)	30,1

[Tabla 10]

Ejemplo n.º		Ejemplo 26
Resina de poliuretano		M
Evaluación de propiedades físicas	Resistencia a la tracción 3 (MPa)	30
	Elongación a la rotura 2 (%)	500

5 [Tabla 11]

Ejemplo n.º y ejemplo comparativo n.º		Ejemplo 27	Ejemplo comparativo 15	
Resina de poliuretano		N	O	
Composición de poliisocianato		A	TAKENATE D-170N	
Evaluación de propiedades físicas	Dureza (C)	15	18	
	Aspecto	Transparente	No transparente	
	Transmitancia luminosa total (%)	93,3	91,6	
	Turbidez (%)	5,7	47,1	
	Resistencia a la tracción 3 (MPa)	0,9	0,4	
	Elongación a la rotura 2 (%)	810	580	
	Resistencia al desgarro (kN/m)	2,2	1,7	
	Endurecimiento por compresión (%)	23 °C	0,4	1,4
		70 °C	0,9	1,8
	Temperatura de reblandecimiento (°C)		110	93
Pegajosidad		Buena	Mala	

Ejemplo 28

10 Usando diisocianato de pentametileno (a) descrito en el ejemplo 1 y pentametildiamina (a) descrita en el ejemplo de producción 1, se realizó una reacción de polimerización por deposición de vapor usando un dispositivo de tratamiento de vacío descrito en la publicación de patente japonesa no examinada n.º 2008-56790. Se usó un sustrato de vidrio (fabricado por Corning Incorporated, nombre comercial: EAGLE XG) con película conductora transparente (ITO) como sustrato, y se ajustó la temperatura a 20 °C. Mientras tanto, ajustando la
 15 pentametildiamina (a) a 20 °C y diisocianato de pentametileno (a) a 70 °C, y controlando sus presiones a 20 Pa, se evaporaron simultáneamente. Se suministraron pentametildiamina (a) y diisocianato de pentametileno (a) de manera que su razón estequiométrica era de 1:1. La temperatura en la cámara en ese momento se controló a 20 °C.

20 Tras formar una película de resina de poliurea sobre el sustrato, se aumentó la temperatura hasta 80 °C en una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 10 °C/min, y se calentó durante 10 minutos, produciendo de ese modo una resina de poliurea que tenía un grosor de 1 µm.

25 Se sometió la película de resina de poliurea a descarga de corona a temperatura ambiente y un voltaje de -10 kV, sometiendo de ese modo la película de resina de poliurea a un proceso de polarización.

Se midió una constante d piezoeléctrica d_{33} usando un medidor de d_{33} del método de Berlincourt fabricado por Channel Products Inc., con una frecuencia de 20 Hz, los resultados mostraron el máximo de 30×10^{-12} C/N.

Ejemplo comparativo 16

30 Se obtuvo una resina de poliurea de la misma manera que en el ejemplo 28, excepto porque se usó diisocianato de pentametileno (j) descrito en el ejemplo comparativo 4 en lugar de diisocianato de pentametileno (a). La resina de poliurea tenía una constante d piezoeléctrica d_{33} en un máximo de 20×10^{-12} C/N.

35 Los resultados muestran que usando el diisocianato de pentametileno de la presente invención, la constante d piezoeléctrica d_{33} de una resina de poliurea obtenida mediante reacción con una poliamina, por ejemplo,

pentametilendiamina, mejora.

5 Aunque las realizaciones ilustrativas de la presente invención se proporcionan en la descripción anterior, tal es para fines ilustrativos únicamente y no debe interpretarse de manera restrictiva. La modificación y variación de la presente invención que resultará obvia para los expertos en la técnica estará cubierta por las siguientes reivindicaciones.

Aplicabilidad industrial

10 Un diisocianato de pentametileno, un método de producción del mismo y una composición de poliisocianato de la presente invención son útiles para un material de resina de poliuretano y un método de producción del mismo, y la resina de poliuretano de la presente invención puede usarse ampliamente en diversos campos industriales.

Lista de secuencias

15 <110> Mitsui chemicals, inc.
 <120> Diisocianato de pentametileno, procedimiento para preparar una composición de poliisocianato de diisocianato de pentametileno, resina de poliuretano y resina de poliurea

20 <130> P001100757WO01

<140> Documento EP 12754970.7
 <141> 07-03-2012

25 <150> Documento JP 20110051505
 <151> 09-03-2011

<160> 5

30 <170> PatentIn versión 3.3

<210> 1
 <211> 47
 <212> ADN
 <213> Secuencia artificial

35 <220>
 <223> Cebador

40 <400> 1
 aaggtaccac aaaagata aaacaatgaa cgttattgca atattga 47

<210> 2
 <211> 30
 <212> ADN
 45 <213> Secuencia artificial

<220>
 <223> Cebador

50 <400> 2
 agtctagatt atttttgct ttctctttc 30

<210> 3
 <211> 2177
 55 <212> ADN
 <213> *Escherichia coli*

<220>
 <221> CDS
 60 <222> (24)..(2171)

<400> 3

ES 2 714 299 T3

ggtaccacaa aaaggataaa aca atg aac gtt att gca ata ttg aat cac atg 53
Met Asn Val Ile Ala Ile Leu Asn His Met
1 5 10

ggg gtt tat ttt aaa gaa gaa ccc atc cgt gaa ctt cat cgc gcg ctt 101
Gly Val Tyr Phe Lys Glu Glu Pro Ile Arg Glu Leu His Arg Ala Leu
15 20 25

ES 2 714 299 T3

gaa cgt ctg aac ttc cag att gtt tac ccg aac gac cgt gac gac tta	149
Glu Arg Leu Asn Phe Gln Ile Val Tyr Pro Asn Asp Arg Asp Asp Leu	
30 35 40	
tta aaa ctg atc gaa aac aat gcg cgt ctg tgc ggc gtt att ttt gac	197
Leu Lys Leu Ile Glu Asn Asn Ala Arg Leu Cys Gly Val Ile Phe Asp	
45 50 55	
tgg gat aaa tat aat ctc gag ctg tgc gaa gaa att agc aaa atg aac	245
Trp Asp Lys Tyr Asn Leu Glu Leu Cys Glu Glu Ile Ser Lys Met Asn	
60 65 70	
gag aac ctg ccg ttg tac gcg ttc gct aat acg tat tcc act ctc gat	293
Glu Asn Leu Pro Leu Tyr Ala Phe Ala Asn Thr Tyr Ser Thr Leu Asp	
75 80 85 90	
gta agc ctg aat gac ctg cgt tta cag att agc ttc ttt gaa tat gcg	341
Val Ser Leu Asn Asp Leu Arg Leu Gln Ile Ser Phe Phe Glu Tyr Ala	
95 100 105	
ctg ggt gct gct gaa gat att gct aat aag atc aag cag acc act gac	389
Leu Gly Ala Ala Glu Asp Ile Ala Asn Lys Ile Lys Gln Thr Thr Asp	
110 115 120	
gaa tat atc aac act att ctg cct ccg ctg act aaa gca ctg ttt aaa	437
Glu Tyr Ile Asn Thr Ile Leu Pro Pro Leu Thr Lys Ala Leu Phe Lys	
125 130 135	
tat gtt cgt gaa ggt aaa tat act ttc tgt act cct ggt cac atg ggc	485
Tyr Val Arg Glu Gly Lys Tyr Thr Phe Cys Thr Pro Gly His Met Gly	
140 145 150	
ggt act gca ttc cag aaa agc ccg gta ggt agc ctg ttc tat gat ttc	533
Gly Thr Ala Phe Gln Lys Ser Pro Val Gly Ser Leu Phe Tyr Asp Phe	
155 160 165 170	
ttt ggt ccg aat acc atg aaa tct gat att tcc att tca gta tct gaa	581
Phe Gly Pro Asn Thr Met Lys Ser Asp Ile Ser Ile Ser Val Ser Glu	
175 180 185	
ctg ggt tct ctg ctg gat cac agt ggt cca cac aaa gaa gca gaa cag	629
Leu Gly Ser Leu Leu Asp His Ser Gly Pro His Lys Glu Ala Glu Gln	
190 195 200	
tat atc gct cgc gtc ttt aac gca gac cgc agc tac atg gtg acc aac	677
Tyr Ile Ala Arg Val Phe Asn Ala Asp Arg Ser Tyr Met Val Thr Asn	
205 210 215	
ggt act tcc act gcg aac aaa att gtt ggt atg tac tct gct cca gca	725
Gly Thr Ser Thr Ala Asn Lys Ile Val Gly Met Tyr Ser Ala Pro Ala	
220 225 230	
ggc agc acc att ctg att gac cgt aac tgc cac aaa tcg ctg acc cac	773
Gly Ser Thr Ile Leu Ile Asp Arg Asn Cys His Lys Ser Leu Thr His	
235 240 245 250	
ctg atg atg atg agc gat gtt acg cca atc tat ttc cgc ccg acc cgt	821
Leu Met Met Met Ser Asp Val Thr Pro Ile Tyr Phe Arg Pro Thr Arg	
255 260 265	
aac gct tac ggt att ctt ggt ggt atc cca cag agt gaa ttc cag cac	869
Asn Ala Tyr Gly Ile Leu Gly Gly Ile Pro Gln Ser Glu Phe Gln His	
270 275 280	

ES 2 714 299 T3

gct acc att gct aag cgc gtg aaa gaa aca cca aac gca acc tgg ccg	917
Ala Thr Ile Ala Lys Arg Val Lys Glu Thr Pro Asn Ala Thr Trp Pro	
285 290 295	
gta cat gct gta att acc aac tct acc tat gat ggt ctg ctg tac aac	965
Val His Ala Val Ile Thr Asn Ser Thr Tyr Asp Gly Leu Leu Tyr Asn	
300 305 310	
acc gac ttc atc aag aaa aca ctg gat gtg aaa tcc atc cac ttt gac	1013
Thr Asp Phe Ile Lys Lys Thr Leu Asp Val Lys Ser Ile His Phe Asp	
315 320 325 330	
tcc gcg tgg gtg cct tac acc aac ttc tca ccg att tac gaa ggt aaa	1061
Ser Ala Trp Val Pro Tyr Thr Asn Phe Ser Pro Ile Tyr Glu Gly Lys	
335 340 345	
tgc ggt atg agc ggt ggc cgt gta gaa ggg aaa gtg att tac gaa acc	1109
Cys Gly Met Ser Gly Gly Arg Val Glu Gly Lys Val Ile Tyr Glu Thr	
350 355 360	
cag tcc act cac aaa ctg ctg gcg gcg ttc tct cag gct tcc atg atc	1157
Gln Ser Thr His Lys Leu Leu Ala Ala Phe Ser Gln Ala Ser Met Ile	
365 370 375	
cac gtt aaa ggt gac gta aac gaa gaa acc ttt aac gaa gcc tac atg	1205
His Val Lys Gly Asp Val Asn Glu Glu Thr Phe Asn Glu Ala Tyr Met	
380 385 390	
atg cac acc acc act tct ccg cac tac ggt atc gtg gcg tcc act gaa	1253
Met His Thr Thr Thr Ser Pro His Tyr Gly Ile Val Ala Ser Thr Glu	
395 400 405 410	
acc gct gcg gcg atg atg aaa ggc aat gca ggt aag cgt ctg atc aac	1301
Thr Ala Ala Ala Met Met Lys Gly Asn Ala Gly Lys Arg Leu Ile Asn	
415 420 425	
ggt tct att gaa cgt gcg atc aaa ttc cgt aaa gag atc aaa cgt ctg	1349
Gly Ser Ile Glu Arg Ala Ile Lys Phe Arg Lys Glu Ile Lys Arg Leu	
430 435 440	
aga acg gaa tct gat ggc tgg ttc ttt gat gta tgg cag ccg gat cat	1397
Arg Thr Glu Ser Asp Gly Trp Phe Phe Asp Val Trp Gln Pro Asp His	
445 450 455	
atc gat acg act gaa tgc tgg ccg ctg cgt tct gac agc acc tgg cac	1445
Ile Asp Thr Thr Glu Cys Trp Pro Leu Arg Ser Asp Ser Thr Trp His	
460 465 470	
ggc ttc aaa aac atc gat aac gag cac atg tat ctt gac ccg atc aaa	1493
Gly Phe Lys Asn Ile Asp Asn Glu His Met Tyr Leu Asp Pro Ile Lys	
475 480 485 490	
gtc acc ctg ctg act ccg ggg atg gaa aaa gac ggc acc atg agc gac	1541
Val Thr Leu Leu Thr Pro Gly Met Glu Lys Asp Gly Thr Met Ser Asp	
495 500 505	
ttt ggt att ccg gcc agc atc gtg gcg aaa tac ctc gac gaa cat ggc	1589
Phe Gly Ile Pro Ala Ser Ile Val Ala Lys Tyr Leu Asp Glu His Gly	
510 515 520	
atc gtt gtt gag aaa acc ggt ccg tat aac ctg ctg ttc ctg ttc agc	1637
Ile Val Val Glu Lys Thr Gly Pro Tyr Asn Leu Leu Phe Leu Phe Ser	

ES 2 714 299 T3

	525		530		535		
	atc ggt atc gat aag acc aaa gca ctg agc ctg ctg cgt gct ctg act						1685
	Ile Gly Ile Asp Lys Thr Lys Ala Leu Ser Leu Leu Arg Ala Leu Thr						
	540		545		550		
	gac ttt aaa cgt gcg ttc gac ctg aac ctg cgt gtg aaa aac atg ctg						1733
	Asp Phe Lys Arg Ala Phe Asp Leu Asn Leu Arg Val Lys Asn Met Leu						
	555		560		565		570
	ccg tct ctg tat cgt gaa gat cct gaa ttc tat gaa aac atg cgt att						1781
	Pro Ser Leu Tyr Arg Glu Asp Pro Glu Phe Tyr Glu Asn Met Arg Ile						
		575		580			585
	cag gaa ctg gct cag aat atc cac aaa ctg att gtt cac cac aat ctg						1829
	Gln Glu Leu Ala Gln Asn Ile His Lys Leu Ile Val His His Asn Leu						
		590		595			600
	ccg gat ctg atg tat cgc gca ttt gaa gtg ctg ccg acg atg gta atg						1877
	Pro Asp Leu Met Tyr Arg Ala Phe Glu Val Leu Pro Thr Met Val Met						
		605		610			615
	act ccg tat gct gca ttc cag aaa gag ctg cac ggt atg acc gaa gaa						1925
	Thr Pro Tyr Ala Ala Phe Gln Lys Glu Leu His Gly Met Thr Glu Glu						
		620		625			630
	gtt tac ctc gac gaa atg gta ggt cgt att aac gcc aat atg atc ctt						1973
	Val Tyr Leu Asp Glu Met Val Gly Arg Ile Asn Ala Asn Met Ile Leu						
		635		640			645
	ccg tac ccg ccg gga gtt cct ctg gta atg ccg ggt gaa atg atc acc						2021
	Pro Tyr Pro Pro Gly Val Pro Leu Val Met Pro Gly Glu Met Ile Thr						
		655		660			665
	gaa gaa agc cgt ccg gtt ctg gag ttc ctg cag atg ctg tgt gaa atc						2069
	Glu Glu Ser Arg Pro Val Leu Glu Phe Leu Gln Met Leu Cys Glu Ile						
		670		675			680
	ggc gct cac tat ccg ggc ttt gaa acc gat att cac ggt gca tac cgt						2117
	Gly Ala His Tyr Pro Gly Phe Glu Thr Asp Ile His Gly Ala Tyr Arg						
		685		690			695
	cag gct gat ggc cgc tat acc gtt aag gta ttg aaa gaa gaa agc aaa						2165
	Gln Ala Asp Gly Arg Tyr Thr Val Lys Val Leu Lys Glu Glu Ser Lys						
		700		705			710
	aaa taa tctaga						2177
	Lys						
	715						
	<210> 4						
	<211> 715						
5	<212> PRT						
	<213> <i>Escherichia coli</i>						
	<400> 4						
	Met Asn Val Ile Ala Ile Leu Asn His Met Gly Val Tyr Phe Lys Glu						
	1		5		10		15
	Glu Pro Ile Arg Glu Leu His Arg Ala Leu Glu Arg Leu Asn Phe Gln						

ES 2 714 299 T3

	20		25		30														
Ile	Val	Tyr	Pro	Asn	Asp	Arg	Asp	Asp	Leu	Leu	Lys	Leu	Ile	Glu	Asn				
	35						40					45							
Asn	Ala	Arg	Leu	Cys	Gly	Val	Ile	Phe	Asp	Trp	Asp	Lys	Tyr	Asn	Leu				
	50					55					60								
Glu	Leu	Cys	Glu	Glu	Ile	Ser	Lys	Met	Asn	Glu	Asn	Leu	Pro	Leu	Tyr				
65					70					75					80				
Ala	Phe	Ala	Asn	Thr	Tyr	Ser	Thr	Leu	Asp	Val	Ser	Leu	Asn	Asp	Leu				
				85					90					95					
Arg	Leu	Gln	Ile	Ser	Phe	Phe	Glu	Tyr	Ala	Leu	Gly	Ala	Ala	Glu	Asp				
			100					105						110					
Ile	Ala	Asn	Lys	Ile	Lys	Gln	Thr	Thr	Asp	Glu	Tyr	Ile	Asn	Thr	Ile				
		115					120					125							
Leu	Pro	Pro	Leu	Thr	Lys	Ala	Leu	Phe	Lys	Tyr	Val	Arg	Glu	Gly	Lys				
	130					135					140								
Tyr	Thr	Phe	Cys	Thr	Pro	Gly	His	Met	Gly	Gly	Thr	Ala	Phe	Gln	Lys				
145					150					155					160				
Ser	Pro	Val	Gly	Ser	Leu	Phe	Tyr	Asp	Phe	Phe	Gly	Pro	Asn	Thr	Met				
				165					170					175					
Lys	Ser	Asp	Ile	Ser	Ile	Ser	Val	Ser	Glu	Leu	Gly	Ser	Leu	Leu	Asp				
			180					185						190					
His	Ser	Gly	Pro	His	Lys	Glu	Ala	Glu	Gln	Tyr	Ile	Ala	Arg	Val	Phe				
		195					200					205							
Asn	Ala	Asp	Arg	Ser	Tyr	Met	Val	Thr	Asn	Gly	Thr	Ser	Thr	Ala	Asn				
	210					215					220								
Lys	Ile	Val	Gly	Met	Tyr	Ser	Ala	Pro	Ala	Gly	Ser	Thr	Ile	Leu	Ile				
225					230					235					240				
Asp	Arg	Asn	Cys	His	Lys	Ser	Leu	Thr	His	Leu	Met	Met	Met	Ser	Asp				
				245					250					255					
Val	Thr	Pro	Ile	Tyr	Phe	Arg	Pro	Thr	Arg	Asn	Ala	Tyr	Gly	Ile	Leu				
			260					265					270						

ES 2 714 299 T3

Gly Gly Ile Pro Gln Ser Glu Phe Gln His Ala Thr Ile Ala Lys Arg
 275 280 285

Val Lys Glu Thr Pro Asn Ala Thr Trp Pro Val His Ala Val Ile Thr
 290 295 300

Asn Ser Thr Tyr Asp Gly Leu Leu Tyr Asn Thr Asp Phe Ile Lys Lys
 305 310 315 320

Thr Leu Asp Val Lys Ser Ile His Phe Asp Ser Ala Trp Val Pro Tyr
 325 330 335

Thr Asn Phe Ser Pro Ile Tyr Glu Gly Lys Cys Gly Met Ser Gly Gly
 340 345 350

Arg Val Glu Gly Lys Val Ile Tyr Glu Thr Gln Ser Thr His Lys Leu
 355 360 365

Leu Ala Ala Phe Ser Gln Ala Ser Met Ile His Val Lys Gly Asp Val
 370 375 380

Asn Glu Glu Thr Phe Asn Glu Ala Tyr Met Met His Thr Thr Thr Ser
 385 390 395 400

Pro His Tyr Gly Ile Val Ala Ser Thr Glu Thr Ala Ala Ala Met Met
 405 410 415

Lys Gly Asn Ala Gly Lys Arg Leu Ile Asn Gly Ser Ile Glu Arg Ala
 420 425 430

Ile Lys Phe Arg Lys Glu Ile Lys Arg Leu Arg Thr Glu Ser Asp Gly
 435 440 445

Trp Phe Phe Asp Val Trp Gln Pro Asp His Ile Asp Thr Thr Glu Cys
 450 455 460

Trp Pro Leu Arg Ser Asp Ser Thr Trp His Gly Phe Lys Asn Ile Asp
 465 470 475 480

Asn Glu His Met Tyr Leu Asp Pro Ile Lys Val Thr Leu Leu Thr Pro
 485 490 495

Gly Met Glu Lys Asp Gly Thr Met Ser Asp Phe Gly Ile Pro Ala Ser
 500 505 510

Ile Val Ala Lys Tyr Leu Asp Glu His Gly Ile Val Val Glu Lys Thr
 515 520 525

ES 2 714 299 T3

Gly Pro Tyr Asn Leu Leu Phe Leu Phe Ser Ile Gly Ile Asp Lys Thr
 530 535 540

Lys Ala Leu Ser Leu Leu Arg Ala Leu Thr Asp Phe Lys Arg Ala Phe
 545 550 555 560

Asp Leu Asn Leu Arg Val Lys Asn Met Leu Pro Ser Leu Tyr Arg Glu
 565 570 575

Asp Pro Glu Phe Tyr Glu Asn Met Arg Ile Gln Glu Leu Ala Gln Asn
 580 585 590

Ile His Lys Leu Ile Val His His Asn Leu Pro Asp Leu Met Tyr Arg
 595 600 605

Ala Phe Glu Val Leu Pro Thr Met Val Met Thr Pro Tyr Ala Ala Phe
 610 615 620

Gln Lys Glu Leu His Gly Met Thr Glu Glu Val Tyr Leu Asp Glu Met
 625 630 635 640

Val Gly Arg Ile Asn Ala Asn Met Ile Leu Pro Tyr Pro Pro Gly Val
 645 650 655

Pro Leu Val Met Pro Gly Glu Met Ile Thr Glu Glu Ser Arg Pro Val
 660 665 670

Leu Glu Phe Leu Gln Met Leu Cys Glu Ile Gly Ala His Tyr Pro Gly
 675 680 685

Phe Glu Thr Asp Ile His Gly Ala Tyr Arg Gln Ala Asp Gly Arg Tyr
 690 695 700

Thr Val Lys Val Leu Lys Glu Glu Ser Lys Lys
 705 710 715

<210> 5
 <211> 29
 <212> PRT
 <213> Secuencia artificial

<220>
 <223> Secuencia de señal de secreción

<400> 5

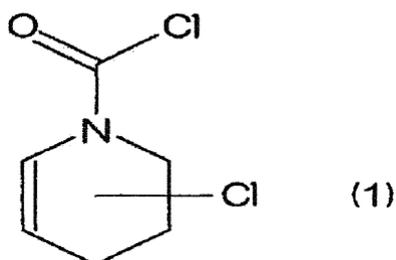
Met Lys Ala Thr Lys Leu Val Leu Gly Ala Val Ile Leu Gly Ser Thr
 1 5 10 15

Leu Leu Ala Gly Cys Ser Ser Asn Ala Lys Ile Asp Gln
 20 25

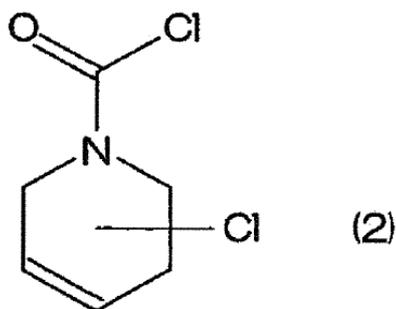
REIVINDICACIONES

1. Un diisocianato de pentametileno obtenido sometiendo a fosgenación pentametildiamina o su sal obtenida mediante un método bioquímico, en el que el diisocianato de pentametileno contiene de 5 a 400 ppm de un compuesto representado por la fórmula general (1) a continuación y un compuesto representado por la fórmula general (2) a continuación en total:

[Formula química 1]



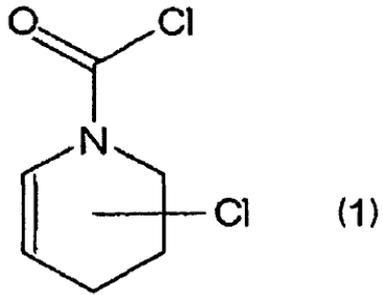
[Formula química 2]



2. El diisocianato de pentametileno según la reivindicación 1, obtenido:
preparando una disolución acuosa de pentametildiamina o su sal mediante un método bioquímico,
extrayendo la pentametildiamina o su sal de la disolución acuosa, y
sometiendo a fosgenación la pentametildiamina extraída o su sal para producir un diisocianato de pentametileno, y
calentando el diisocianato de pentametileno en presencia de un gas inactivo a de 180 °C a 245 °C y, después de eso, purificando el diisocianato de pentametileno mediante destilación.
3. El diisocianato de pentametileno según la reivindicación 2, obtenido calentando el diisocianato de pentametileno en presencia de un compuesto que contiene fósforo.
4. Un método para producir un diisocianato de pentametileno que contiene de 5 a 400 ppm de un compuesto representado por la fórmula general (1) a continuación y un compuesto representado por la fórmula general (2) a continuación en total, comprendiendo el método:

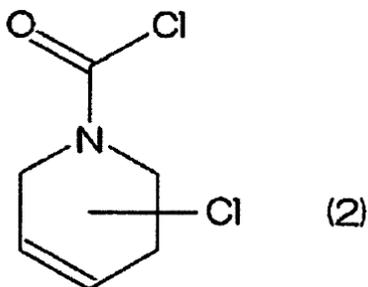
preparar una disolución acuosa de pentametildiamina o su sal mediante un método bioquímico,
extraer la pentametildiamina o su sal de la disolución acuosa,
someter a fosgenación la pentametildiamina extraída o su sal para producir un diisocianato de pentametileno, y
calentar el diisocianato de pentametileno en presencia de un gas inactivo a de 180 °C a 245 °C y, después de eso, purificar el diisocianato de pentametileno mediante destilación:

[Fórmula química 3]



[Fórmula química 4]

5



5. El método para producir diisocianato de pentametileno según la reivindicación 4, en el que el diisocianato de pentametileno se calienta en presencia de un compuesto que contiene fósforo.

10

6. Una composición de poliisocianato producida modificando un diisocianato de pentametileno obtenido sometiendo a fosgenación pentametilendiamina o su sal obtenida mediante un método bioquímico y contiene de 5 a 400 ppm de un compuesto representado por la fórmula general (1) a continuación y un compuesto representado por la fórmula general (2) a continuación en total, en el que la composición de poliisocianato contiene al menos un grupo funcional de (a) a (e) a continuación:

15

(a) un grupo isocianurato,

(b) un grupo alofanato,

20

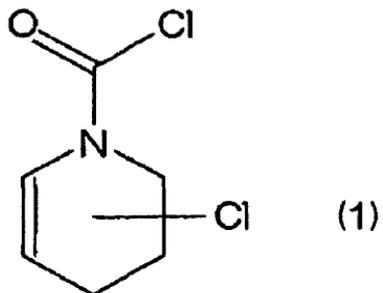
(c) un grupo biuret,

(d) un grupo uretano, y

25

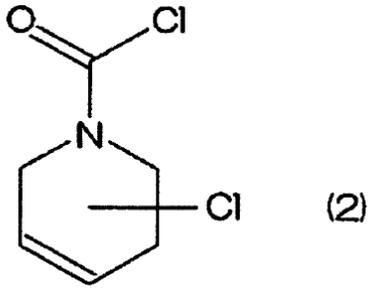
(e) un grupo urea,

[Fórmula química 5]



30

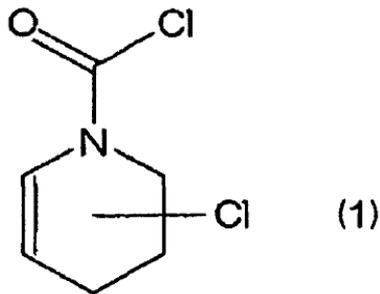
[Fórmula química 6]



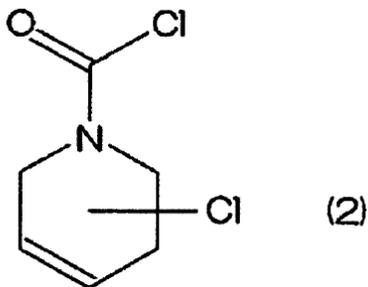
7. Una resina de poliuretano producida permitiendo que un diisocianato de pentametileno y/o una composición de poliisocianato reaccione con un compuesto de hidrógeno activo, en la que el diisocianato de pentametileno se obtiene sometiendo a fosgenación pentametildiamina o su sal obtenida mediante un método bioquímico, y contiene de 5 a 400 ppm de un compuesto representado por la fórmula general (1) a continuación y un compuesto representado por la fórmula general (2) a continuación en total; y la composición de poliisocianato se obtiene modificando el diisocianato de pentametileno, y contiene al menos un grupo funcional de (a) a (e) a continuación:

- (a) un grupo isocianurato,
- (b) un grupo alofanato,
- (c) un grupo biuret,
- (d) un grupo uretano, y
- (e) un grupo urea,

[Fórmula química 7]



[Fórmula química 8]



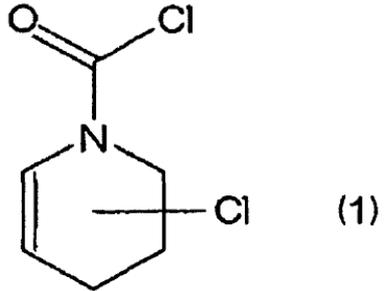
8. La resina de poliuretano según la reivindicación 7, en la que el compuesto de hidrógeno activo se deriva de plantas.

9. Una resina de poliurea producida permitiendo que un diisocianato de pentametileno reaccione con poliamina, en la que el diisocianato de pentametileno se produce sometiendo a fosgenación pentametildiamina o su sal obtenida mediante un método bioquímico, y contiene de 5 a 400 ppm de un

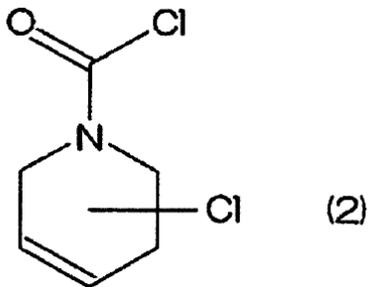
compuesto representado por la fórmula general (1) a continuación y un compuesto representado por la fórmula general (2) a continuación en total:

[Fórmula química 9]

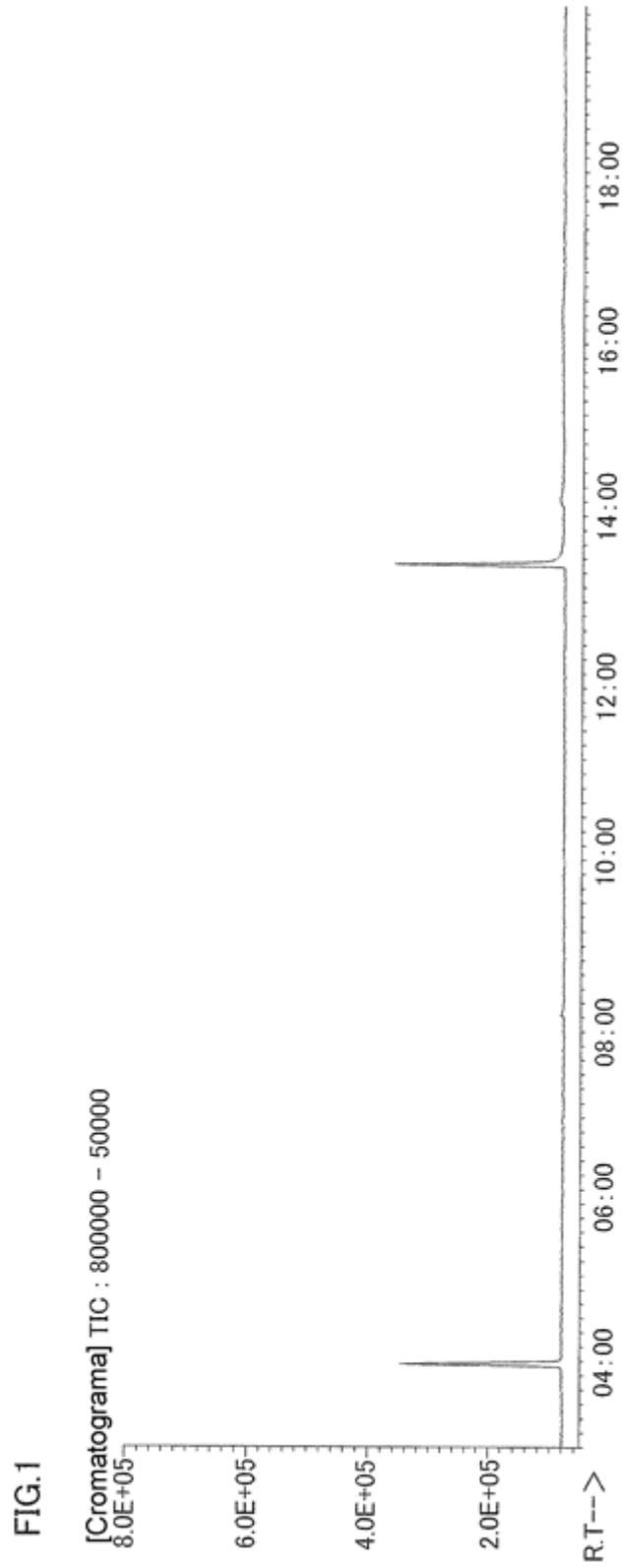
5



[Fórmula química 10]



10



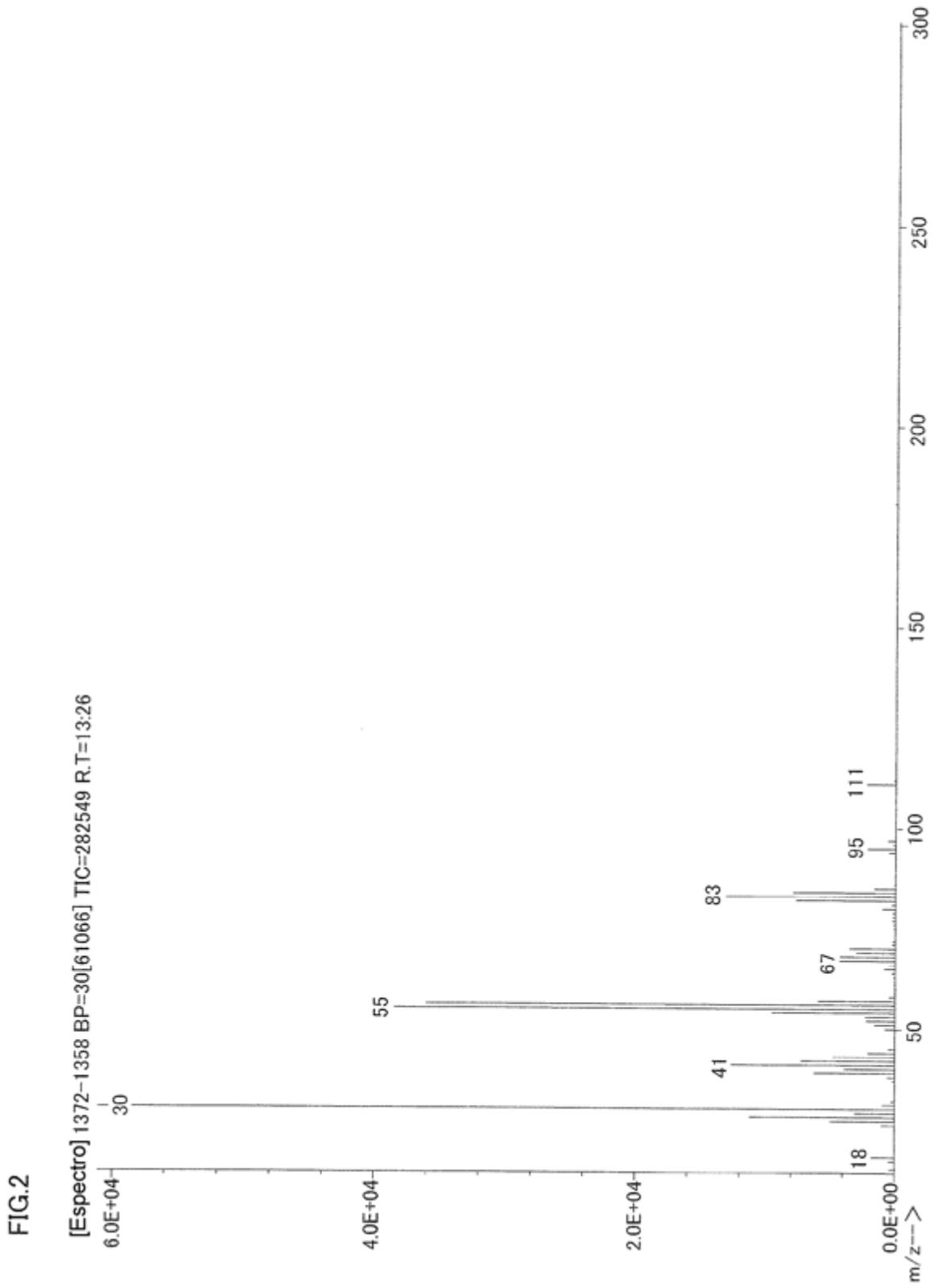
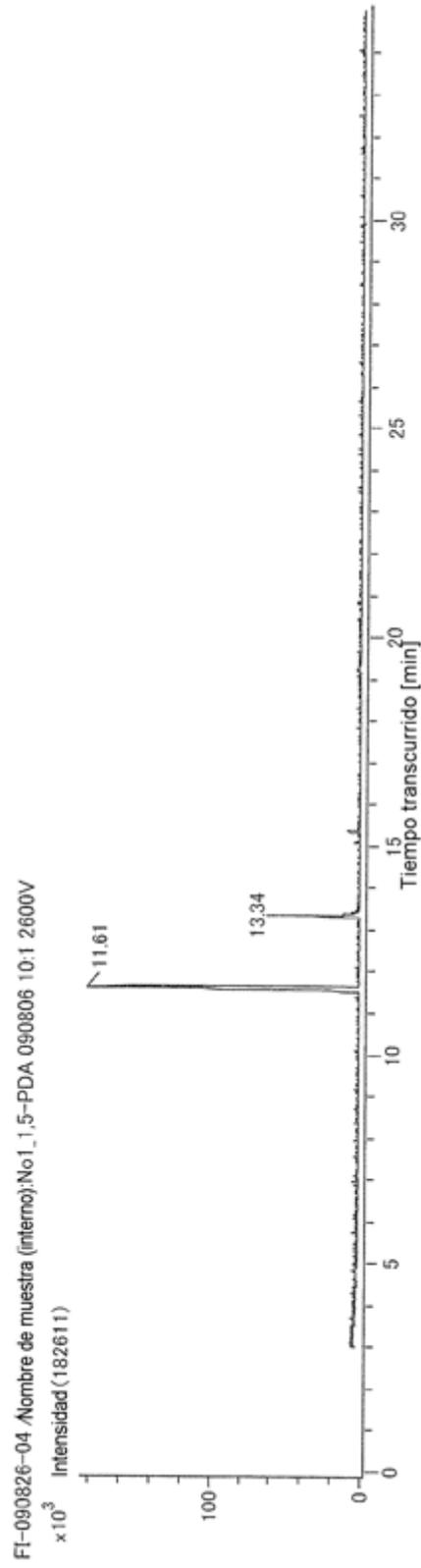


FIG.3



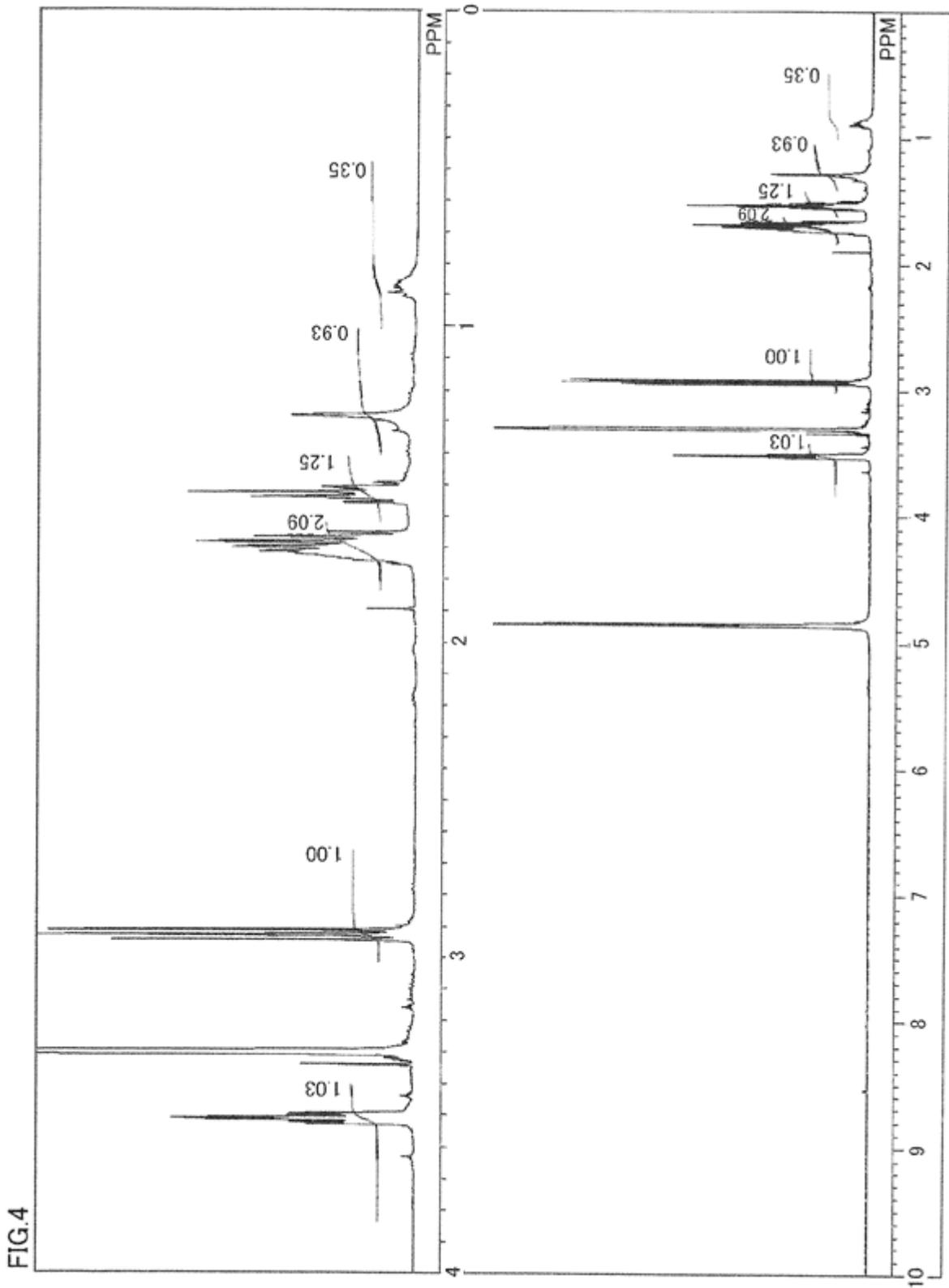
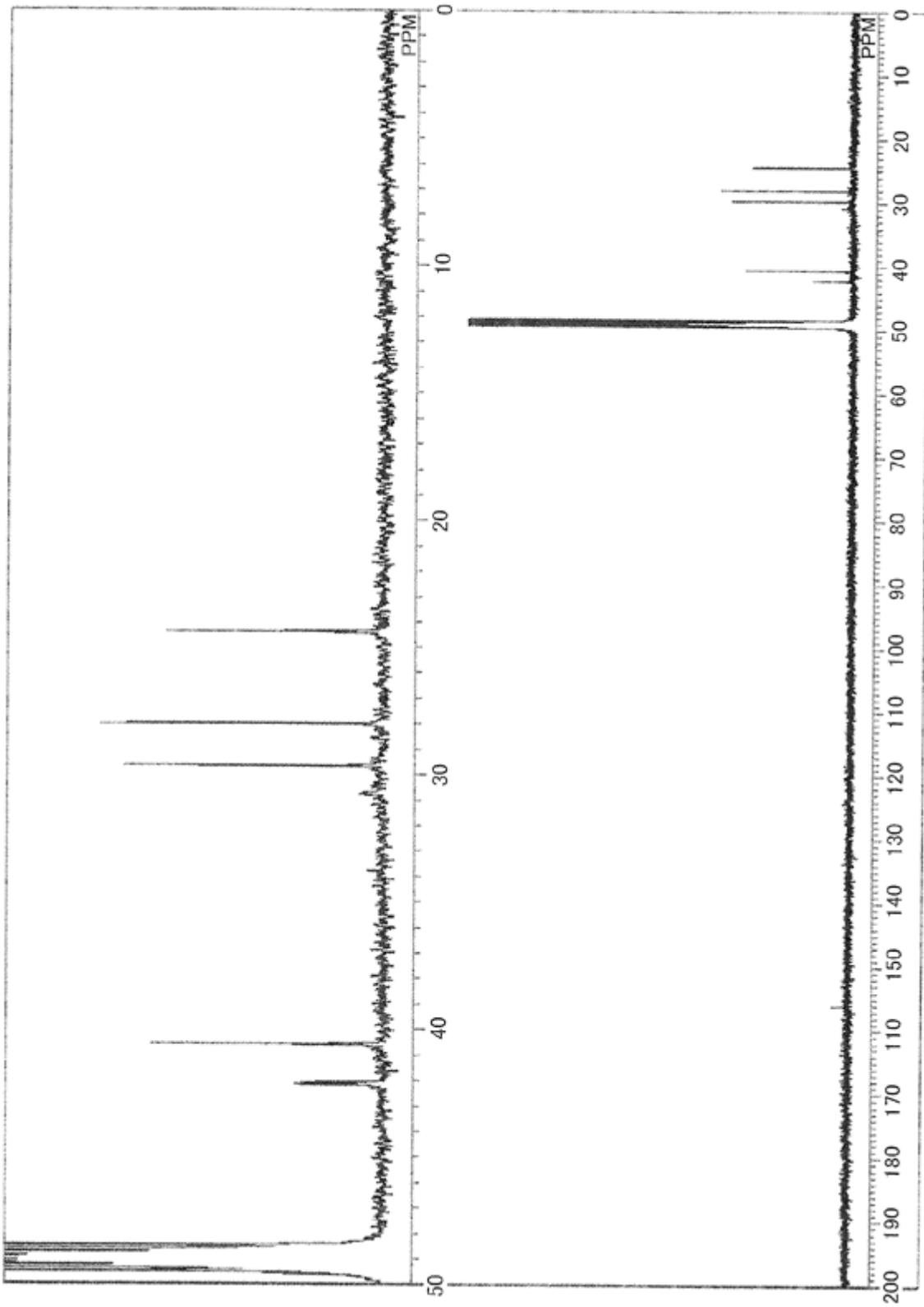


FIG.5



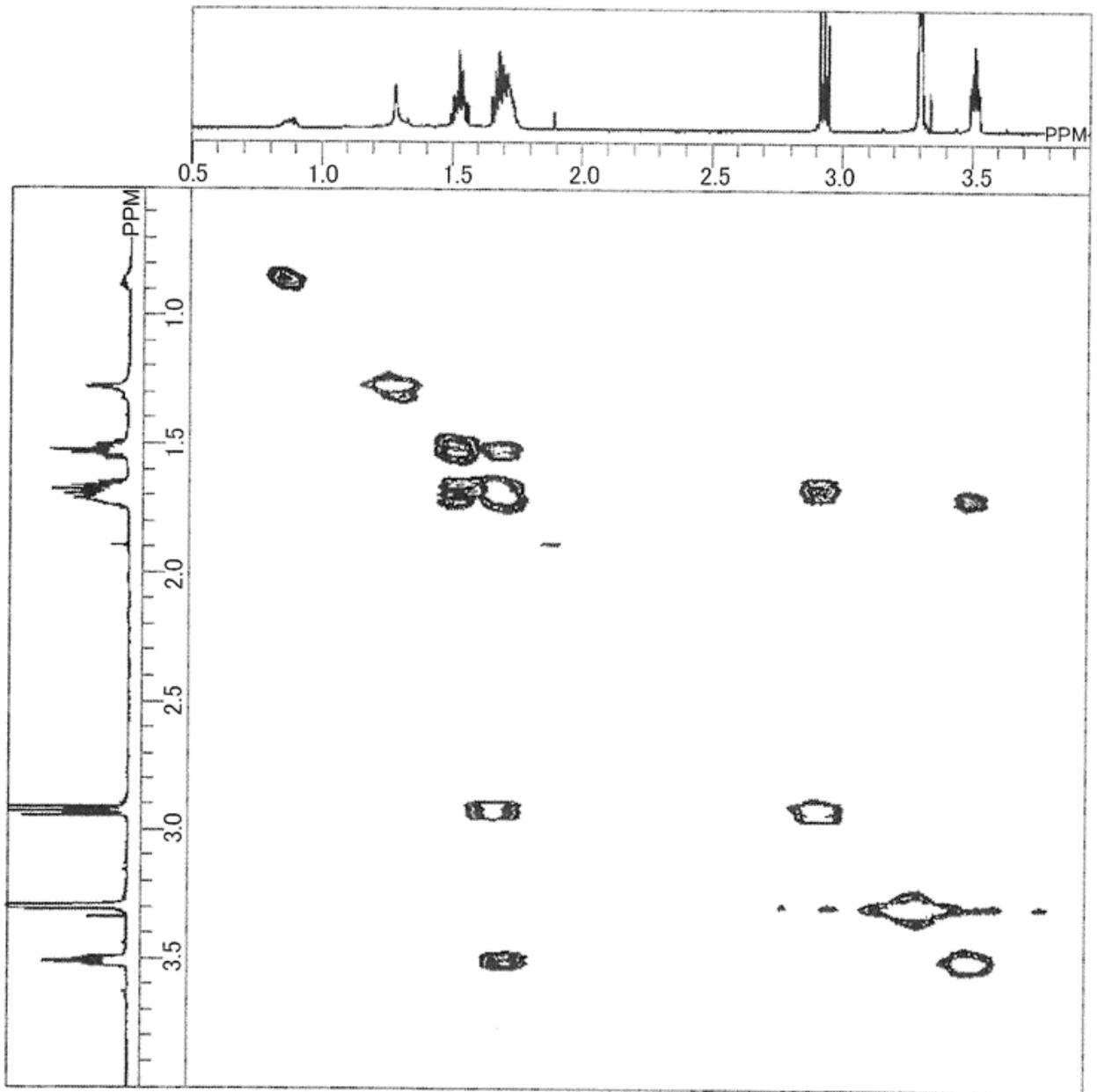


FIG.6

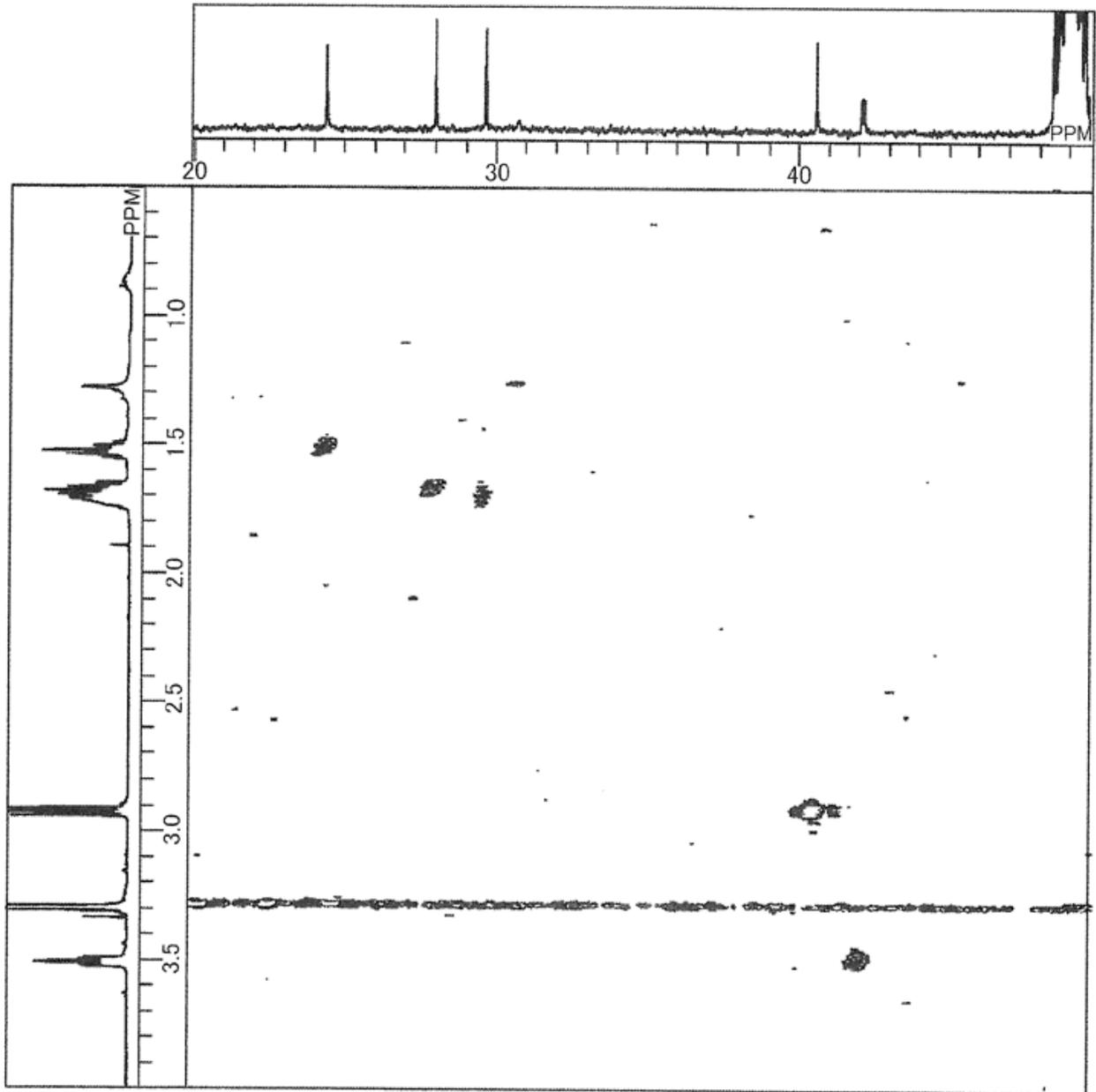


FIG.7

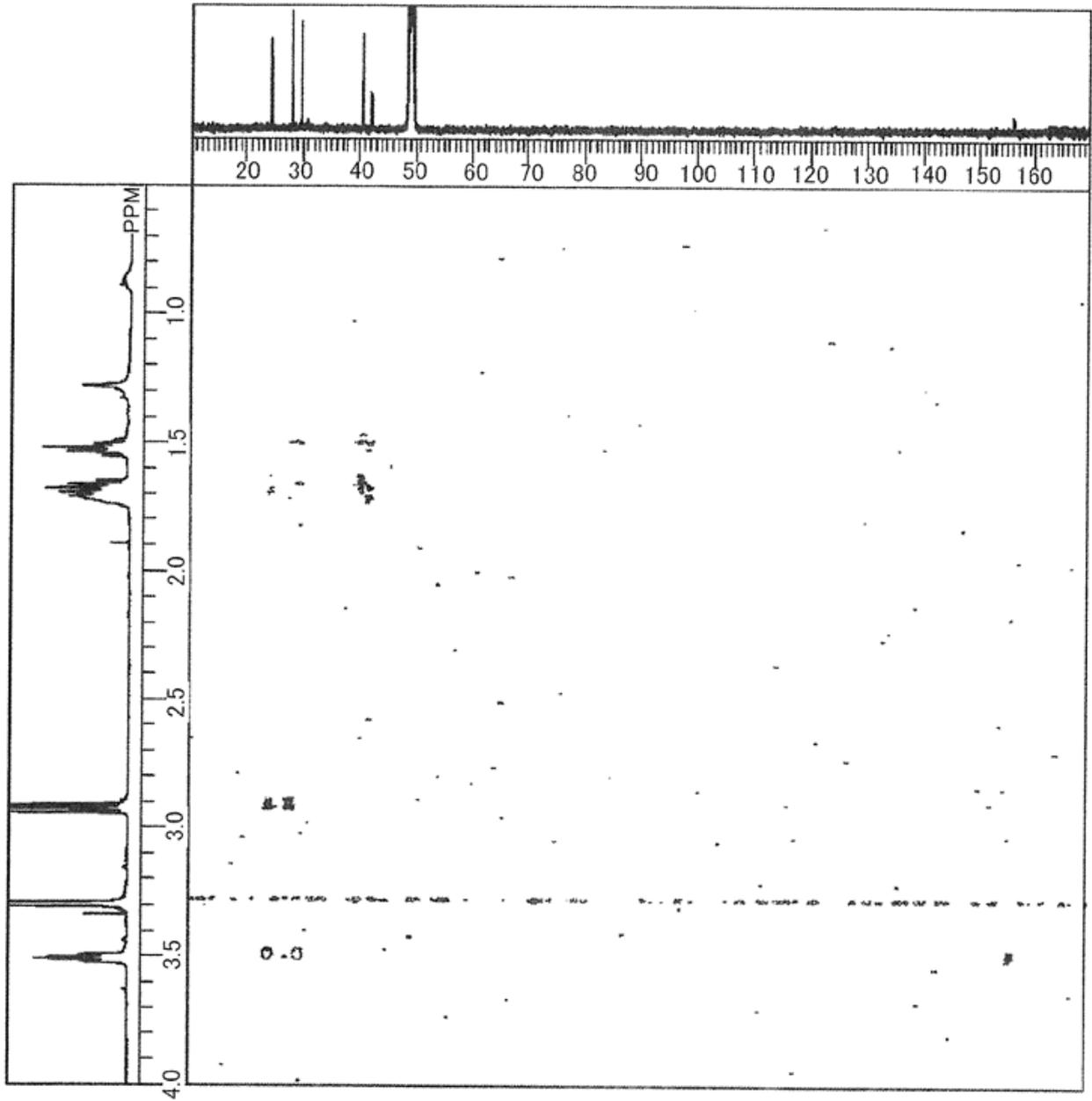


FIG.8

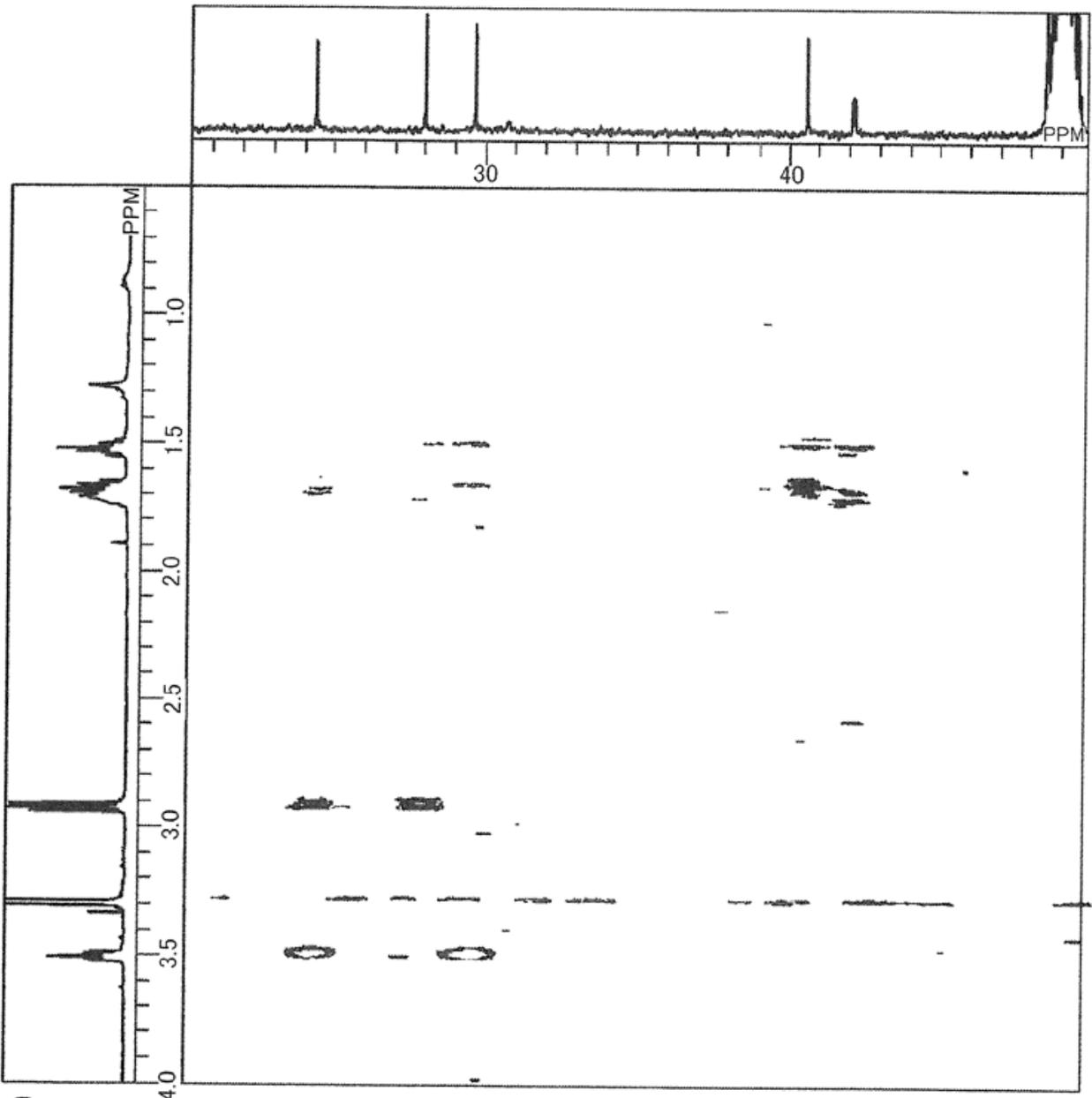


FIG.9