

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02820783.1

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100424115C

[22] 申请日 2002.10.18 [21] 申请号 02820783.1

[30] 优先权

[32] 2001.10.19 [33] US [31] 10/039,733

[86] 国际申请 PCT/EP2002/011700 2002.10.18

[87] 国际公布 WO2003/035717 英 2003.5.1

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.19

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

共同专利权人 密西根大学董事会

[72] 发明人 U·米勒 M·施特塞尔

R·鲁佩尔 E·鲍姆 E·博雷斯

M·西吉 L·洛贝雷

O·M·亚吉 M·埃达欧蒂

[56] 参考文献

WO0116209A 2001.3.8

DE4408772A 1994.9.22

审查员 贺 勇

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 2 页

[54] 发明名称

在新的骨架材料存在下烷氧基化有机化合物的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种烷氧基化有机化合物的方法，该方法包括使至少一种有机化合物与至少一种烷氧基化剂在催化剂体系存在下反应，其中获得聚醚醇。该催化剂体系包含含有孔、至少一种金属离子和至少一种至少二齿有机化合物的金属-有机骨架材料，所述至少二齿的有机化合物与所述金属离子配位连接。此外，本发明还涉及聚氨酯或聚氨酯泡沫体，其可通过使用制得的聚醚醇作为起始原料而获得。

1. 一种烷氧基化有机化合物的方法，该方法包括使能被烷氧基化的至少一种有机化合物与至少一种烷氧基化剂在催化剂体系存在下反应形成聚醚醇，其中所述催化剂体系包含含有孔、至少一种金属离子和至少一种至少二齿的有机化合物的金属-有机骨架材料，所述至少二齿的有机化合物与所述金属离子配位连接，其中金属离子选自元素周期表第 Ia、IIa、IIIa、IVa-VIIIa 和 Ib-VIb 族元素的离子，以及二齿有机化合物选自未取代的包含一核或多核的芳族多元羧酸和未取代的包含至少一个杂原子且具有一核或多核的芳族多元羧酸。

2. 如权利要求 1 所要求的方法，其中含有孔的金属-有机骨架材料显示根据 DIN66131 吸附测定的比表面积大于  $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

3. 如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中烷氧基化剂选自具有 2-30 个碳原子的单-或多官能环氧化物和摩尔质量大于  $600\text{g/mol}$  的单-或多官能聚醚多元醇和它们中的两种或更多种的混合物。

4. 一种制备聚氨酯的方法，包括至少如下步骤：

(1)使能被烷氧基化的至少一种有机化合物与至少一种烷氧基化剂通过如权利要求 1 或 2 所要求的方法反应形成聚醚醇；

(2)使步骤(1)的聚醚醇与至少一种异氰酸酯反应。

5. 如权利要求 4 所要求的方法，其中烷氧基化剂是氧化丙烯，它是通过在步骤(1)中使丙烯与氧气；氢气和氧气；过氧化氢；有机氢过氧化物或卤代醇反应而获得。

6. 如权利要求 5 所要求的方法，其中氧化丙烯是通过使丙烯与过氧化氢反应而获得。

7. 如权利要求 5 所要求的方法，其中氧化丙烯是通过使丙烯与过氧化氢在包含沸石材料的催化剂存在下反应而获得。

8. 如权利要求 5 所要求的方法，其中氧化丙烯是通过使丙烯与过氧化氢在包含含钛的具有 TS-1 结构的沸石材料的催化剂存在下反应而获得。

9. 一种从根据权利要求 4 所要求的方法开始制备聚氨酯泡沫体的方法，包括至少如下另外的步骤：

(3)使在权利要求 4 的步骤(2)中获得的聚氨酯发泡。

## 在新的骨架材料存在下烷氧基化有机化合物的方法

本发明涉及一种在包含金属-有机骨架材料的催化剂体系存在下烷氧基化有机化合物的方法，所述骨架材料含有孔、金属离子和至少二齿的有机化合物，其中所述二齿有机化合物与金属离子配位连接。本发明进一步包括由异氰酸酯和聚醚醇或改性的聚醚醇制备聚氨酯的整合法，所述聚醚醇通过使用本发明的烷氧基化法而获得。本发明更进一步涉及可通过本发明方法获得的聚氨酯，以及包含根据本发明制备的聚氨酯的成型体。

根据本发明制备的聚氨酯特别可用于制备聚氨酯泡沫体、聚氨酯浇注外皮和弹性体。

聚氨酯的性能如机械性能和气味特别强地取决于分别用于制备它们的异氰酸酯和聚醚醇，并且任选取决于所用的驱动剂。特别是聚醚醇的结构对所得聚氨酯的性能具有强烈影响。聚醚醇的性能又受它们的制备方法并特别是受起始原料的性质和制备方法的强烈影响。关于这类现象的详细讨论可见于本申请人的 WO 01/7186 和 DE 10143195.3。作为制备聚醚醇的进一步现有技术，将提及 WO 01/16209 和 WO 00/78837。

对于各种应用而言，十分关注在制备聚醚醇和/或聚氨酯的过程中减少杂质。汽车和家具工业对可能不含排放物和有气味的物质的聚氨酯的需求越来越大。根据 Daimler Chrysler 于 2001 年 1 月 11 日提出的 PB VWL 709 的指导，要求汽车内部使用的零部件的最大挥发性物质和可冷凝物质的最大排放量分别为 100ppm 和 250ppm。

存在于聚氨酯中的杂质还不利地影响聚氨酯的机械性能。杂质和副反应在许多情况下导致单官能产物。聚醚醇的官能度和聚氨酯的机械性能如断裂伸长率、撕裂强度和硬度通常恶化。

聚醚醇可例如通过碱性氧化物与多官能有机化合物(起始原料)进行碱

或酸催化的加聚而制备。合适的起始原料例如是水、醇、酸或胺，或它们的两种或更多种的混合物。这些制备方法的特别不利之处在于：为了从反应产物中分离催化剂残余物必需几个精细提纯步骤。此外，随着所制备的聚醚醇的链长度的增加，生产聚氨酯过程中不希望有的单官能产物和具有强烈气味的物质的含量增加。

官能度的降低对弹性体特别不利，因为使用的聚醚醇通常应该是双官能的。由于聚醚醇中的单官能杂质，官能度降至低于 2，从而导致聚氨酯的机械性能、特别是撕裂强度和断裂伸长率显著恶化。

在碱或酸催化的反应中由副反应产生的副产物此外作为有气味的杂质部分含在聚氨酯中。特别提及的是醛例如丙醛、环缩醛，烯丙醇和它们的反应产物。汽车和家具工业对气味较弱或没气味的聚醚醇和聚氨酯的需求越来越大。

因此，本发明的目的是提供分别制备聚醚醇和聚氨酯的方法，该方法分别产生杂质含量低、特别是具有强烈气味的低分子量物质的含量低的聚醚醇和聚氨酯，该方法不包括起始原料和/或中间产物的精细提纯步骤。

所述目的通过一种烷氧基化有机化合物的方法而实现，该方法包括使能被烷氧基化的至少一种有机化合物与至少一种烷氧基化剂在催化剂体系存在下反应，其中得到聚醚醇。该方法的特征在于催化剂体系包含含有孔、至少一种金属离子和至少一种至少二齿的有机化合物的金属-有机骨架材料，所述至少二齿的有机化合物与所述金属离子配位连接。此外，所述目的通过一种包含至少如下步骤的制备聚氨酯的整合法而得以解决：

(2)使能被烷氧基化的至少一种有机化合物与至少一种烷氧基化剂通过上述方法反应，其中得到聚醚醇；

(3)使步骤(2)的聚醚醇与至少一种异氰酸酯反应。

对于步骤(2)的烷氧基化剂，优选使用具有 2-30 个碳原子的单-或多官能环氧化物或摩尔质量大于 600g/mol 的单-或多官能聚酯多元醇或它们中的两种或更多种的混合物。特别使用具有 2-24 个碳原子的取代或未取代的氧化烯，例如含有卤素、羟基、非环状醚或胺取代基的氧化烯。

对于合适的化合物, 示例性提及下列化合物: 氧化乙烯、1,2-环氧丙烷、1,2-甲基-2-甲基丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、1,2-甲基-3-甲基丁烷、1,2-环氧戊烷、1,2-甲基-3-甲基戊烷、1,2-环氧己烷、1,2-环氧庚烷、1,2-环氧辛烷、1,2-环氧壬烷、1,2-环氧癸烷、1,2-环氧十一烷、1,2-环氧十二烷、1,2-环氧环戊烷、1,2-环氧环己烷、(2,3-环氧丙基)苯、乙烯基环氧乙烷、3-苯氧基-1,2-环氧丙烷、2,3-环氧甲基醚、2,3-环氧乙基醚、2,3-环氧异丙基醚、2,3-环氧-1-丙醇、硬脂酸 3,4-环氧丁酯、乙酸 4,5-环氧戊酯、甲基丙烯酸 2,3-环氧丙酯、丙烯酸 2,3-环氧丙酯、缩水甘油基丁酸酯、甲基缩水甘油酸酯、乙基-2,3-环氧丁酸酯、4-(三甲基甲硅烷基)丁烷-1,2-环氧化物、4-(三乙基甲硅烷基)丁烷-1,2-环氧化物、3-(全氟甲基)氧化丙烷、3-(全氟乙基)氧化丙烷、3-(全氟丁基)氧化丙烷、4-(2,3-环氧丙基)吗啉、1-(环氧乙烷-2-基甲基)吡咯烷-2-酮和上述化合物的两种或更多种的混合物。

特别提及的化合物是: 具有 2-4 个碳原子的脂族 1,2-氧化烯, 例如氧化乙烯、1,2-氧化丁烯、2,3-氧化丁烯或氧化异丁烯; 具有 5-24 个碳原子的脂族 1,2-氧化烯; 脂环族氧化烯如氧化环戊烷、氧化环己烷或环十二碳三烷-(1,5,9)-一氧化物; 芳脂族氧化烯如氧化苯乙烯。

在本发明中特别优选的是氧化乙烯、氧化丙烯、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、氧化苯乙烯、乙烯基环氧乙烷和前述化合物的两种或更多种的混合物, 特别是氧化乙烯、氧化丙烯和氧化乙烷与 1,2-环氧丙烷的混合物。

对于聚醚醇, 在本发明内特别使用聚酯多元醇和改性的聚醚多元醇, 它们可通过使用氧化乙烯或氧化丙烯而获得, 它们根据步骤(1)、优选根据下文中概括描述的实施方案而制备。下面, 通过以氧化丙烯为例示例性详细描述本发明的步骤(1)。

一般而言, 氧化丙烯可通过使丙烯与氧气; 氢气和氧气; 过氧化氢; 有机氢过氧化物或卤代醇反应, 优选通过使丙烯与过氧化氢反应, 更优选通过使丙烯与过氧化氢在包含沸石材料的催化剂存在下反应, 特别通过使丙烯与过氧化氢在包含含钛的具有 TS-1 结构的沸石材料的催化剂存在下反应而获得。

对于用于步骤(1)的环氧化反应的特别合适的氢过氧化物,将提及过氧化氢。这可分别根据(1)在反应外部制备或通过根据(1)的反应中从氢气和氧气开始就地制备。

因此,本发明还涉及分别烷氧基化有机化合物的方法和制备聚氨酯的整合法的优选实施方案,其中在步骤(1)中所用的氢过氧化物是过氧化氢。

根据步骤(1)的环氧化反应原则上由例如 DE 100 55 652.3 和本申请人的其它专利申请如 DE 100 32 885.7、DE 100 32 884.9、DE 100 15 246.5、DE 199 36 547.4、DE 199 26 725.1、DE 198 47 629.9、DE 198 35 907.1、DE 197 23 950.1 已知,这些文献全面引入本发明上下文中分别作为参考。通过根据步骤(1)的环氧化,得到高纯度的氧化丙烯。特别是如此获得的氧化丙烯中的 C<sub>6</sub> 化合物含量 < 1ppm。

在本发明中,对于 C<sub>6</sub> 化合物,理解为下列化合物: 2-甲基戊烷、4-甲基-1-戊烯、正己烷、己烯如 1-己烯,和具有 6 个碳原子且额外连接有一个或多个选自醛、羧酸、醇、酮和醚的官能团的组分。其它不希望的杂质是丙烷衍生物,特别是氯代丙烷衍生物、乙醛、丙醛、丙酮、二氧戊环、烯丙醇、戊烷、甲基戊烷、呋喃、己烷、己烯、甲氧基丙烷和甲醇。

根据步骤(1)获得的氧化丙烯可进一步包含作为副产物成分的至多 100ppm、特别是至多 40ppm 甲醇和至多 10ppm、优选至多 4ppm 的乙醛。

与制备氧化丙烯的其它已知方法相比,这些方法不排除在本申请之外,它们例如描述在 Weissermel, Arpe "Industrielle Organische Chemie(工业有机化学)", VCH 出版社, Weinheim, 第 4 版, 第 288-318 页中,根据本发明的步骤(1)的优选实施方案所产生的氧化丙烯仅含少量 C<sub>6</sub> 组分杂质,并且不含含氯有机杂质。

对上述参考的现有技术和从氧化丙烯开始制备聚醚醇的工序的总结见于 DE 10143195.3。

有关氧化乙烯的制备,其中该氧化乙烯也用作烷氧基化剂且也可在能被烷氧基化的有机化合物进行烷氧基化的方法之前制备,例如广泛公开于 U. Onken, Anton Behr, "Chemische Prozesskunde(化学方法)", 第 3

卷, Thieme, 1996, 第 303-305 页和 Weissermel Arpe “Industrial Organic Chemistry”, 第 5 版, Wiley, 1998, 第 159-181 页中。

在产生聚醚醇的反应中, 可根据步骤(1)所获得的烷氧基化剂、特别是氧化丙烯直接用于根据步骤(2)的反应中。然而, 在本发明中也可将根据步骤(1)所获得的烷氧基化剂、特别是氧化丙烯预先处理, 例如提纯。对于提纯方法, 可提及精细蒸馏。合适的方法例如公开于 EP-B 0 557 116 中。

根据步骤(1)所获得的烷氧基化剂、特别是氧化丙烯可单独用于本发明中或与至少一种其它烷氧基化剂一起使用, 特别是与至少一种氧化烯一起使用。

为了制备根据步骤(2)的聚醚醇, 可在本发明中用本领域熟练技术人员已知的所有烷氧基化剂、特别是上述氧化烯代替氧化丙烯。

当除根据步骤(1)所获得的烷氧基化剂以外、特别是除氧化丙烯以外还使用至少一种其它烷氧基化剂、特别是其它氧化烯时, 可在本发明中使用根据步骤(1)所获得的烷氧基化剂、特别是氧化丙烯和至少一种其它烷氧基化剂、特别是氧化烯的混合物。然而, 还可在本发明方法中随后添加根据步骤(1)所获得的烷氧基化剂、特别是氧化丙烯和至少一种其它烷氧基化剂、特别是氧化烯。

根据步骤(2)所获得的聚醚醇例如还可包含嵌段结构。聚醚醇的结构可通过适当的反应条件控制在较大范围内。用于根据步骤(2)的反应的合适反应条件例如公开在 WO 99/16775 中。

根据步骤(2)所获得的聚醚醇可经改性后用于根据步骤(3)的反应中。关于这些改性后的聚醚醇, 特别提及的是接枝的聚醚醇, 特别是通过在聚醚醇存在下聚合苯乙烯和丙烯腈而制备的那些; 聚脲分散体(PHD-多元醇), 其通过使二异氰酸酯与二胺在聚醚醇存在下制备; 以及聚异氰酸酯加聚多元醇(PIPA 多元醇), 其通过使二异氰酸酯与氨基醇在聚醚醇存在下反应而制备。

根据步骤(2)的反应在催化剂体系存在下进行。

根据步骤(2)所用的催化剂体系包含含有孔的金属-有机骨架材料, 该骨

架材料又包含金属离子和至少二齿有机化合物,其中所述二齿有机化合物与金属离子配位连接。所述催化剂体系本身已知且例如描述在 US 5,648,508; EP-A-0 709 253; J. Sol. State Chem.(固态化学杂志), 152(2000), 第 3-20 页; Nature(自然) 402 (1999), 第 276 页及后面各页; Topics in Catalysis(催化话题) 9(1999), 第 105-111 页; Science(科学) 291(2001), 第 1021-23 页中。它们的廉价制备方式是 DE 10111230.0 的主题。此处参考的上述文献的内容全面引入本申请上下文中。

本发明中所用的金属-有机骨架材料含有孔,特别是微孔和/或中孔,其中根据 Pure Applied Chem.(纯应用化学)45, 第 71 页及后面各页,特别是第 79 页(1976)的定义,微孔定义为直径为 2nm 或更小的孔,而中孔定义为直径从超过 2nm 至 50nm 的孔。微孔和/或中孔的存在可通过吸附测量来监测以根据 DIN 66131 和 66134 在 77K 下吸附氮气来确定金属-有机骨架材料的容量。I 型形式的等温曲线表示微孔的存在。在优选实施方案中,根据 Langmuir 模型(DIN66131 和 66134)计算的比表面积优选大于  $5\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选大于  $50\text{m}^2/\text{g}$ ,特别是大于  $500\text{m}^2/\text{g}$ ,并且可增加至大于  $2000\text{m}^2/\text{g}$  的范围。

对于根据本发明所用的骨架材料中的金属组分,特别提及的是元素周期表第 Ia、IIa、IIIa、IVa-VIIIa 和 Ib-VIb 族元素的金属离子;当中特别提及的是 Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb 和 Bi,更优选 Zn、Cu、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh 和 Co。对于这些元素的金属离子,特别提及的是  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Hf}^{4+}$ 、 $\text{V}^{4+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{V}^{2+}$ 、 $\text{Nb}^{3+}$ 、 $\text{Ta}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mo}^{3+}$ 、 $\text{W}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Re}^{3+}$ 、 $\text{Re}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ru}^{3+}$ 、 $\text{Ru}^{2+}$ 、 $\text{Os}^{3+}$ 、 $\text{Os}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Rh}^{2+}$ 、 $\text{Rh}^{+}$ 、 $\text{Ir}^{2+}$ 、 $\text{Ir}^{+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{+}$ 、 $\text{Pt}^{2+}$ 、 $\text{Pt}^{+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{+}$ 、 $\text{Ag}^{+}$ 、 $\text{Au}^{+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Tl}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Si}^{2+}$ 、 $\text{Ge}^{4+}$ 、 $\text{Ge}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{4+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{As}^{5+}$ 、 $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{As}^{+}$ 、 $\text{Sb}^{5+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{+}$ 和  $\text{Bi}^{5+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{+}$ 。

对于优选的金属离子及其详细情况，我们特别参考 EP-A 0 790 253，特别是“金属离子”部分第 10 页第 8-30 行，此处引入本部分作为参考。

对于能与金属离子配位的至少二齿的有机化合物，原则上可使用所有适于该目的且满足至少二齿的要求的化合物。该有机化合物必须具有至少两个能与金属盐的金属离子、特别是与前述金属配位的中心。对于至少二齿的有机化合物，特别提及具有下列结构的化合物：

- i) 具有 1-10 个碳原子的烷基亚结构，
- ii) 具有 1-5 个苯基环的芳基亚结构，
- iii) 由具有 1-10 个碳原子的烷基或具有 1-5 个苯基环的芳基构成的烷基或芳基胺亚结构，

其中所述亚结构上连接有至少一个至少二齿的官能团“X”，该官能团与所述化合物的亚结构共价连接，并且其中 X 选自如下：CO<sub>2</sub>H、CS<sub>2</sub>H、NO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>H、Si(OH)<sub>3</sub>、Ge(OH)<sub>3</sub>、Sn(OH)<sub>3</sub>、Si(SH)<sub>4</sub>、Ge(SH)<sub>4</sub>、Sn(SH)<sub>3</sub>、PO<sub>3</sub>H、AsO<sub>3</sub>H、AsO<sub>4</sub>H、P(SH)<sub>3</sub>、As(SH)<sub>3</sub>、CH(RSH)<sub>2</sub>、C(RSH)<sub>3</sub>、CH(RNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、C(RNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、CH(ROH)<sub>2</sub>、C(ROH)<sub>3</sub>、CH(RCN)<sub>2</sub>、C(RCN)<sub>3</sub>，其中 R 是具有 1-5 个碳原子的烷基，或由 1-2 个苯基环构成的芳基，以及 CH(SH)<sub>2</sub>、C(SH)<sub>3</sub>、CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、CH(OH)<sub>2</sub>、C(OH)<sub>3</sub>、CH(CN)<sub>2</sub> 和 C(CN)<sub>3</sub>。

特别提及的是取代或未取代的单-或多核芳族二-、三-和四元羧酸和取代或未取代的包含至少一个杂原子且具有一核或多核的芳族二-、三-和四元羧酸。

优选的配体是 1,3,5-苯三羧酸(BCT)，特别优选的金属离子是 Co<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>。

除至少二齿的有机化合物之外，本发明所用的骨架材料还可包含一种或多种单齿配体，该单齿配体优选衍生自下列单齿物质：

- a. 具有 1-20 个碳原子且含有线性、支化或环状脂族基团的烷基胺和它们的对应烷基铵盐(以及它们的对应铵盐)；
- b. 具有 1-5 个苯基环的芳基胺和它们的对应芳基铵盐；
- c. 具有 1-20 个碳原子且含有线性、支化或环状脂族基团的烷基磷盐；

- d. 具有 1-5 个苯基环的芳基磷盐;
- e. 具有 1-20 个碳原子且含有线性、支化或环状脂族基团的烷基有机酸和它们对应的烷基有机阴离子(和盐);
- f. 具有 1-5 个苯基环的芳基有机酸和它们的对应芳基有机阴离子和盐;
- g. 具有 1-20 个碳原子且含有线性、支化或环状脂族基团的脂族醇;
- h. 具有 1-5 个苯基环的芳基醇;
- i. 无机阴离子, 选自如下: 硫酸根、硝酸根、亚硝酸根、亚硫酸根、亚硫酸氢根、磷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根、二磷酸根、三磷酸根、磷酸根、亚磷酸根、氯离子、氯酸根、溴离子、溴酸根、碘离子、碘酸根、碳酸根、碳酸氢根以及前述无机阴离子的对应酸和盐;
- j. 氨、二氧化碳、甲烷、氧气、乙烯、己烷、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、硝基苯、萘、噻吩、吡啶、丙酮、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、四氢呋喃、乙醇胺、三乙胺和三氟甲磺酸。

关于衍生本发明中所用骨架材料的配体的至少二齿有机化合物和单齿物质的进一步细节可从 EP-A 0 790 253 推导, 本申请引入其分别内容作为参考。

特别优选的是在本申请中所述的包含作为金属离子的  $Zn^{2+}$  和作为二齿化合物的衍生自对苯二甲酸的配体的那类骨架材料, 它们在文献中已知为 MOF-5。

分别用于制备本发明中所用骨架材料的其它金属离子和至少二齿的有机化合物和单齿物质以及它们的制备方法特别公开在 EP-A 0 790 253、美国专利号 5,648,508 和 DE 10111230.0 中。

对于特别可用于制备 MOF-5 的溶剂, 除了上述所引用文献中所公开的溶剂外, 还可单独使用二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺和 N-甲基吡咯烷酮, 它们相互之间的组合以及它们与其它溶剂的组合。在制备骨架材料的过程中, 特别是在制备 MOF-5 的过程中, 在结晶后将溶剂和母液再循环以节省成本和材料。

骨架材料、特别是 MOF-5 从结晶母液中的分离可通过本领域已知的

工序如固-液分离,例如离心,萃取,过滤,膜过滤,交叉流过滤,使用絮凝剂(非离子、阳离子和阴离子助剂)的絮凝或通过添加 pH 调节添加剂如盐、酸或碱,通过浮选、喷雾干燥或喷雾粒化以及通过在升高的温度和/或真空下蒸发母液以及浓缩固体而实现。

可将分离的骨架材料、特别是 MOF-5 根据塑料加工中的已知方法分别配混、熔融、挤出、共挤出、压制、纺丝、发泡和造粒。

在本发明的步骤(2)中,使步骤(1)的烷氧基化剂、特别是氧化丙烯或步骤(1)的氧化丙烯与至少一种其它氧化烯的混合物与可烷氧基化的有机化合物(有机化合物)反应。

在本发明内,原则上可使用所有能被烷氧基化的有机化合物。对于特别合适的有机化合物,可提及下列化合物:水;有机一元-或二元羧酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、琥珀酸、己二酸、邻苯二甲酸和对苯二甲酸;脂族和芳族的并任选 N-单-、N,N-和 N,N'-二烷基取代的二胺—其中烷基具有 1-4 个碳原子,例如任选单-或二烷基取代的乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、1,3-丙二胺、1,3- 或 1,4-丁二胺、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-和 1,6-六亚甲基二胺、苯二胺、2,3-、2,4-和 2,6-甲苯二胺以及 4,4'-、2,4'-和 2,2'-二氨基二苯基甲烷;链烷醇胺,例如乙醇胺、N-甲基-和 N-乙基乙醇胺;二链烷醇胺,例如二乙醇胺、N-甲基-和 N-乙基二乙醇胺;三链烷醇胺,例如三乙醇胺;氨;多元醇,例如单乙二醇,1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二甘醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇和蔗糖。对于优选的聚醚多元醇,可单独或相互组合使用下列物质:氧化乙烯和/或氧化丙烯与水的加成产物、单乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、乙二胺、三乙醇胺、季戊四醇、山梨糖醇和/或蔗糖。

有机化合物可以烷氧基化物的形式使用,特别是以分子量  $M_w$  为 62-15,000 g/mol 的那些烷氧基化物的形式使用。

此外,还可使用具有带有活泼氢原子的官能团如羟基的大分子,特别是 WO 01/16209 中提及的那些。

可使步骤(2)中所获得的聚醚醇在步骤(3)中与异氰酸酯反应。步骤(3)可直接在步骤(2)后进行。还可能的是可在步骤(2)和步骤(3)之间进行额外的步骤，特别是提纯步骤。

在本发明内，可使用一种或多种异氰酸酯。除步骤(2)中所获得的聚醚醇以外，在根据步骤(3)的反应中可额外使用具有对异氰酸酯有反应性的基团的其它组分，特别是具有羟基的那些。

对于其它 OH-组分，可使用例如聚酯、其它聚醚、聚缩醛、聚碳酸酯、聚酯醚和类似化合物。

合适的聚酯多元醇可通过使具有 2-23 个碳原子的有机二元羧酸、优选具有 4-6 个碳原子的脂族二元羧酸与分别具有 2-12 个碳原子、优选 2-6 个碳原子的多元醇、优选二醇反应而制备。对于二元羧酸，可优选使用下列物质：琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。二元羧酸可单独使用或相互组合使用。代替游离二元羧酸，还可使用相应的二元羧酸衍生物，例如具有 1-4 个碳原子的醇的二元羧酸酯或二元羧酸酐。多元醇的实例是：乙二醇、二甘醇、1,2-和 1,3-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、甘油和三羟甲基丙烷。优选使用的是乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、甘油和/或三羟甲基丙烷。此外，还可使用由内酯如己内酯或羟基羧酸如  $\alpha$ -羟基己酸制成的聚酯多元醇。为了制备聚酯多元醇，可使有机例如芳族或优选脂族多元羧酸和/或其衍生物与多元醇在无催化剂存在下或优选在酯化催化剂存在下反应。优选该反应在惰性气氛例如氮气、一氧化碳、氩气、氦气等气氛中进行。整个反应在 150-250℃ 下、优选 180-220℃ 下并任选在减压下在熔体中进行至所需酸值，该酸值优选低于 10，更优选低于 2。根据该缩合反应的优选实施方案，首先将待酯化的混合物在常压和上述温度下反应至不超过 80-30、优选 40-30 的酸值，然后在低于 500 毫巴、优选 50-150 毫巴的压力下缩聚。对于酯化催化剂，可提及例如呈金属、金属氧化物或金属盐形式的 Fe、Cd、Co、Pb、Zn、Sb、Mg、Ti 和 Sn 催化剂。

然而, 缩聚也可在液相中在稀释剂和/或夹带剂如苯、甲苯、二甲苯或氯苯存在下进行, 以在缩合过程中共沸蒸馏出产生的水。为了制备聚酯多元醇, 优选使有机多元羧酸和/或酸衍生物和多元醇以 1:1.8、优选 1:1.05 至 1:1.2 的摩尔比缩聚。所获得的聚酯多元醇的官能度优选为 2-4, 特别是 2-3, 羟基值优选为 22-100 mg KOH/g。此外, 还可使用对异氰酸酯具有反应性的化合物, 例如分子量为 60 至 <400 的二醇、三醇和/或多元醇, 例如具有 2-14 个碳原子、优选 4-10 个碳原子的脂族、脂环族和/或芳脂族二醇, 例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,10-癸二醇、间二羟基环己烷、邻二羟基环己烷、对二羟基环己烷、二甘醇、二丙二醇, 优选 1,4-丁二醇、1,6-己二醇和双(2-羟乙基)氢醌; 三醇, 例如 1,2,4-三羟基环己烷、1,3,5-三羟基环己烷、二醇和三羟甲基丙烷; 以及具有羟基的低分子量聚氧化烯, 例如通过使氧化乙烯和/或 1,2-氧化丙烯与作为 H-官能化合物的上述二醇和/或三醇反应所获得的那些。

根据本发明, 使步骤(2)的聚醚醇与至少一种异氰酸酯反应。原则上, 在本发明内可使用本领域熟练技术人员已知的所有异氰酸酯。特别提及下列物质: 芳族、芳脂族、脂族和/或脂环族有机异氰酸酯, 优选二异氰酸酯。

特别提及下列各化合物: 在亚烷基中具有 4-12 个碳原子的亚烷基二异氰酸酯, 例如 1,12-十二烷基二异氰酸酯、2-乙基-1,4-亚丁基二异氰酸酯、2-甲基-1,5-亚戊基二异氰酸酯、1,4-亚丁基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯(LDI)和/或 1,6-亚己基二异氰酸酯(HDI); 脂环族二异氰酸酯, 例如环己烷 1,3-和 1,4-二异氰酸酯和这些异构体的任意混合物, 2,4-和 2,6-六氢甲苯二异氰酸酯和各异构体的分别的混合物, 4,4'-、2,2'-和 2,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和各异构体的分别的混合物和/或 1-异氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸酯基甲基环己烷(IPDI)。

此外, 示例性提及下列异氰酸酯: 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯和各异构体的分别的混合物, 4,4'-、2,4'-和 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和各异构体的分别的混合物, 4,4'-和 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物, 多苯基多亚甲基多异氰酸酯, 4,4'-、2,4'-和 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯与多苯基多

亚甲基多异氰酸酯(原料 MDI)的混合物,以及原料 MDI 与甲苯二异氰酸酯的混合物。此外,还可使用包含至少两种上述异氰酸酯的混合物。此外,还可使用含有二-和/或多异氰酸酯基的且具有异氰脲酸酯基、缩二脲、酯基、脲基、脲基甲酸酯基、碳二亚胺基、脲二酮基(uretdione)和/或氨基甲酸酯基(在下文中也表示为改性的氨基甲酸酯基)的改性异氰酸酯。

在这些当中,可提及如下各化合物: NCO 含量基于总重量为 50-10 重量%、优选 35-15 重量%的含有氨基甲酸酯基的有机多异氰酸酯如 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-和 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯混合物、原料 MDI 或 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯,它们例如分别用低分子量二醇、三醇、二亚烷基二醇、三亚烷基二醇或分子量不超过 6000、特别不超过 1500 的聚氧亚烷基二醇改性,它们可单独或相互组合使用。对于可单独使用或相互组合使用的二-或聚氧亚烷基二醇,可提及下列物质:二甘醇和二丙二醇,聚氧乙烯-、聚氧丙烯-和聚氧丙烯聚氧乙烯二醇、-三醇和/或-四醇。此外,还可使用包含 NCO 基团且 NCO 含量基于总重量为 25-3.5 重量%、优选 21-14 重量%的预聚物。这些化合物由上述聚酯-和/或优选聚醚多元醇和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物、2,4-和/或 2,6-甲苯二异氰酸酯或原料 MDI 制备。此外,还可使用含有碳二亚胺基团的液体多异氰酸酯,其中 NCO 含量基于总重量例如基于 4,4'-、2,4'-和 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或 2,4-和/或 2,6-甲苯二异氰酸酯为 36.6-15 重量%、优选 31-21 重量%。可将改性的多异氰酸酯相互混合或与未改性的有机多异氰酸酯如 2,4'-或 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、原料 MDI、2,4-或 2,6-甲苯二异氰酸酯混合。对改性的异氰酸酯,优选使用异氰脲酸酯基、缩二脲基和/或氨基甲酸酯基改性的脂族和/或脂环族二异氰酸酯,例如已经提及的分别根据已知方法提供有缩二脲基和/或异氰脲酸酯基的那些和包含至少一个、优选至少两个、更优选至少三个游离异氰酸酯基的那些。用于制备具有异氰脲酸酯基的异氰酸酯的异氰酸酯三聚反应可在普通温度和已知催化剂如膈和/或膈衍生物、胺、碱金属盐、金属化合物和/或 Mannich 碱存在下进行。此外,含有异氰脲酸酯基的异氰酸酯的三聚

体还可市购。具有缩二脲基的异氰酸酯还可根据通常已知的方法例如通过使上述二异氰酸酯与水或二胺反应而制备，其中形成作为中间产物的脲衍生物。含有缩二脲基的异氰酸酯还可市购。

根据步骤(3)的反应在本领域熟练技术人员已知的条件下进行。合适的反应条件描述在例如 Becker, Braun "Polyurethanes", Kunststoffhandbuch, 第7卷, Carl Hanser, 慕尼黑, 第3版, 1993, 第139-193页中。

任选在根据步骤(3)的反应中，可进一步添加作为添加剂的低分子量化合物。这些化合物可以是扩链剂或抑制剂。为此特别有用的是例如具有2至约20个、例如2至约12个碳原子的伯胺化合物。作为实例可提及如下物质：

乙胺、正丙胺、异丙胺、正丙胺、仲丙胺、叔丁胺、1-氨基异丁烷；具有2至约20个碳原子的取代胺，例如2-(N,N-二甲氨基)-1-氨基乙烷；氨基硫醇，例如1-氨基-2-巯基乙烷；二胺；具有2至约20个、优选2至约12个碳原子的脂族氨基链烷醇，例如甲醇胺、1-氨基-3,3-二甲基戊烷-5-醇、2-氨基己烷-2',2''-二乙醇胺、1-氨基-2,5-二甲基环己烷-4-醇、2-氨基丙醇、2-氨基丁醇、3-氨基丙醇、1-氨基-2-丙醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、5-氨基戊醇、3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己醇、1-氨基-1-环戊烷甲醇、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇；具有6至约20个碳原子的芳族-脂族或芳族或芳族-脂环族氨基醇，其中杂环体系或优选碳环体系如萘或特别是苯衍生物如2-氨基苄基醇、3-(羟甲基)苯胺、2-氨基-3-苯基-1-丙醇、2-氨基-1-苯基乙醇、2-苯基氨基乙醇或2-氨基-1-苯基-1,3-丙二醇以及这些化合物的两种或更多种的混合物作为芳族结构。

根据步骤(3)的反应可任选在催化剂存在下进行。适合用作催化剂的化合物原则上可以是能强烈加速异氰酸酯与对异氰酸酯具有反应性的化合物的反应的所有化合物，其中优选催化剂的总含量基于对异氰酸酯具有反应性的化合物的总重量计为0.001-15重量%，特别是0.05-6重量%。可能使用的催化剂示例性地提及如下：叔胺，例如三乙胺、三丁胺、二甲基苄胺、

二环己基甲胺、二甲基环己胺、N,N,N',N'-四甲基二氨基二乙基醚、双(二甲氨基丙基)脲、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N-环己基吗啉、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丁二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、五甲基二亚乙基三胺、二甲基哌嗪、N-二甲基氨基乙基哌啶、1,8-二氮杂二环(5.4.0)十一碳烯-7,1,2-二甲基咪唑、1-氮杂二环(2.2.0)辛烷、1,4-二氮杂二环(2.2.2)辛烷(DABCO); 链烷醇胺化合物, 例如三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、二甲氨基乙醇、2-(N,N-二甲氨基乙氧基)乙醇; N,N,N',N''-三(二烷基氨基烷基)六氢三嗪, 例如 N,N',N''-三(二甲氨基丙基)-s-六氢三嗪, 优选三亚乙基二胺、五亚甲基二亚乙基三胺和/或双(二甲氨基)醚; 金属盐, 例如 Fe、Pb、Zn 和/或 Sn 的分别处于常见氧化状态的无机和/或有机化合物, 例如氯化铁(II)、氯化锌、辛酸铅并优选 Sn 化合物, 例如 Sn(II)化合物, 特别是二辛酸锡、二乙基己基马来酸锡和/或 Sn(IV)化合物, 例如二(异辛基巯基乙酸)二烷基锡、二(2-乙基己基马来酸)二烷基锡、二(2-乙基己基巯基乙酸)二烷基锡、二(异辛基巯基乙酸)二烷基锡、二月桂酸二烷基锡、二马来酸二烷基锡、二(巯基乙酸)二烷基锡。此外, 还可将脘如 2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶; 四烷基氢氧化铵如四甲基氢氧化铵; 碱金属氢氧化物如氢氧化钠; 碱金属醇盐如甲醇钠和异丙醇钾; 以及具有 10-20 个碳原子且任选含有 OH 基团作为侧基的长链脂肪酸的碱金属盐用作催化剂。所述示例性提及的催化剂可单独使用或以所提及催化剂的至少两种的混合物使用。

任选地, 可在本发明方法中使用作为助剂和/或添加剂的常见物质。将提及的是例如表面活性剂、内部分离剂、填料、着色剂、颜料、阻燃剂、抗水解的保护剂、具有杀真菌和/或杀细菌效果的物质、UV 稳定剂和抗氧化剂。可使用颜料和/或着色剂以用于获得带色或着色的成型体颗粒。

通常而言, 对于根据步骤(3)的反应, 一般不需要使用溶剂或稀释剂。然而, 在所述反应的优选实施方案中, 可使用溶剂或两种或更多种溶剂的混合物。合适的溶剂例如是碳水化合物, 特别是甲苯、二甲苯或环己烷; 酯, 特别是乙基乙二醇乙酸酯、乙酸乙酯或乙酸丁酯; 酰胺, 特别是二甲

基甲酰胺或 N-甲基吡咯烷酮; 亚砷, 特别是二甲亚砷; 醚, 特别是二异丙基醚或甲基·叔丁基醚或优选环醚, 特别是 THF 或二氧六环。

此外, 本发明还涉及可通过整合法获得的聚氨酯, 该方法包括至少如下步骤:

(2)使至少一种有机化合物与至少一种烷氧基化剂通过上述方法反应, 其中得到聚醚醇;

(3)使步骤(2)的聚醚醇与至少一种异氰酸酯反应。

可根据步骤(2)获得的用于制备聚氨酯的聚醚醇优选包含至少一个氧化乙烯-氧化丙烯单元的混合嵌段或末端氧化丙烯嵌段或这二者的组合。

此外, 本发明还涉及一种从本发明中所定义的聚氨酯开始制备聚氨酯泡沫体的方法, 该方法包括至少如下步骤:

(4) 使用作起始原料的聚氨酯发泡。

本发明还包括可通过使由步骤(3)反应获得的聚氨酯进行发泡而获得的聚氨酯泡沫体本身。

本发明的聚氨酯的主要特征在于它们的杂质如 C6 化合物的含量低。这使得本发明的聚氨酯特别适于制备聚氨酯泡沫体、聚氨酯浇注外皮和弹性体。

在聚氨酯泡沫体当中, 优选制备用于汽车和家具工业的聚氨酯泡沫体, 例如半刚性泡沫体、硬质和软质整体泡沫体或 RIM(反应注塑)材料。

制备聚氨酯泡沫体的方法描述在 Becker, Braun "Polyurethanes"(聚氨酯), 合成物质手册, 第 7 卷, Carl Hanser, 慕尼黑, 第 3 版, 1993, 第 193-265 页中。

在优选实施方案中, 本发明涉及从通过步骤(2)获得的聚醚醇衍生的聚氨酯, 该聚氨酯包含氧化乙烯-氧化丙烯单元的至少一种混合嵌段。

本发明还涉及从通过步骤(2)获得的聚醚醇衍生的聚氨酯, 该聚氨酯包含末端氧化丙烯嵌段。

本发明的聚氨酯、特别是上面提及的聚氨酯可适用于制备成型体, 特别是由基于聚氨酯的软质胶板原料泡沫体制成的成型体。关于此, 特别有

利的是杂质含量低，这导致由软质泡沫体制成的成型体不会释放出不良的气味。

除此之外，由于单官能副产物化合物的低含量导致的窄分子量分布使得发泡过程中的加工得以改进。

因此，本发明还涉及包含聚氨酯的成型体或聚氨酯泡沫体，它们分别可通过本发明的整合法获得。

本发明的成型体例如是床垫、枕头、用于汽车工业和室内装潢家具的成型体。

将提及如下的本发明的成型体：

- 软质泡沫体，特别是床垫，用于汽车内部部件的成型体例如车座，吸音成型体例如地毯和/或家具装潢材料，海绵，垫子，枕头，就座家具，办公室家具，特别是座位，椅背，整形产品；
- 热塑性聚氨酯，特别是用于下列的那些：电缆、软管、动物标记、轨道的支撑物、鞋底及附件、滑雪附件和卷式绷带；
- 冷型浇注弹性体，特别是用于下列的那些：提升带和运送带的覆盖物、冲击保护元件、工业护边物、锯齿形带、磨蚀性疏松材料的滤筛、叶片、辊、辊用涂料、对抗重型建筑机械的土壤保护片材、壳体部件、壳体、用于为鼓去毛刺的涂料、泵元件和泵的外壳、管外部部件用涂料、容器内壁用涂料、汽车用垫子、旋风分离器、重载荷用滑轮、滑车、导轮、组滑轮、传送带用涂料、隧道用涂料—其中所述涂料耐水解和磨蚀、卡车承载区域用涂料、冲击保护物、离合器部件、浮标用涂料、内嵌式溜冰辊、特种辊、高抗冲泵元件；
- 软质整体式泡沫体，特别是由聚氨酯制成的方向盘、空气过滤器用密封剂、方向盘球、电线的发泡部分、容器的保护性外罩、扶手、鞋底；
- 聚氨酯涂料，特别是用于下列的那些：地板覆盖物，诸如木材、革或金属片材的精制；
- 聚氨酯外皮，特别是用作下列的那些：成型体的插件，例如仪表盘、车门用覆盖物、卡车和汽车座位、地板；

- 刚性聚氨酯泡沫体，特别是用作阻尼材料或构造材料的那些；
- 整体式泡沫体，特别是用作下列的那些：结构体的内外区域的元件、复合家具、汽车内部元件、滑雪橇和滑雪板以及技术功能部件；
- RIM 泡沫体，特别是用于生产下列的那些：用于汽车工业中的外部部件的预制单元，例如广泛的饰面、挡泥板和缓冲器；
- 热成型泡沫体，特别是用于制备用于汽车制造中的超光复合结构体例如车顶用元件的那些；
- 半刚性泡沫体，特别是用于发泡不充分的薄膜、外皮或革或纤维增强的结构元件的那些。

本发明现在通过下列实施例进一步说明，但不应认为这些实施例限制本申请的范围。

#### 实施例

图 1 是实施例 1 所制备的 MOF-5 催化剂的 X 射线粉末衍射图(纵坐标 Y 表示以计数表示的 Lin，横坐标 X 表示  $2\theta$  标尺)；

图 2 是所述催化剂的吸附等温线(纵坐标 VA 表示吸收体积，单位为  $\text{cm}^3/\text{g STP}$ ，横坐标 RP 表示相对压力(P/PO))。

#### 实施例 1(MOF-5 的制备)

| 起始原料          | 摩尔量        | 计算值    | 实验值    |
|---------------|------------|--------|--------|
| 对苯二甲酸         | 12.3mmol   | 2.04g  | 2.04g  |
| 硝酸锌四水合物       | 36.98mmol  | 9.67g  | 9.68g  |
| 二乙基甲酰胺(Merck) | 2568.8mmol | 282.2g | 282.2g |

将上述量的起始原料在烧杯中按二乙基甲酰胺、对苯二甲酸和硝酸锌的顺序溶解，将所得溶液加入两个其内壁都被聚四氟乙烯覆盖的高压釜(250ml)中。

于  $105^\circ\text{C}$  下结晶 20 小时。随后，将橙色溶剂与黄色晶体滗析分离，再次用 20ml 二甲基甲酰胺将所述晶体覆盖，并再次将二甲基甲酰胺滗析除去。该工序重复三次。随后，将 20ml 氯仿倾倒在固体上，用所述溶剂将该固体洗涤和滗析两次。

将仍旧潮湿的晶体(14.4 g)引入真空装置中,并先在室温和真空( $10^{-4}$  毫巴)下干燥,然后在  $120^{\circ}\text{C}$  下干燥。

随后,将所得产物通过 X 射线粉末衍射和微孔吸附测定来表征。所得产物显示出图 1 的 X 射线衍射图,该衍射图与 MOF-5 的一致。

用氩气(87K; Micromeritics ASAP 2010)的吸附等温线测定,如图 2 所示,显示出为 I 型等温线,因此为典型的微孔材料,并且根据 Langmuir 计算的比表面积为  $3020\text{m}^2/\text{g}$ ,微孔体积为  $0.97\text{ml/g}$  (在相对压力  $p/p^0=0.4$  下)。

#### 实施例 2(用氧化丙烯对二丙二醇的烷氧基化)

将二丙二醇(33.5 g, 对应于 0.25 mol)和 0.75 g 实施例 1 所制备的催化剂引入高压釜中。随后,对该高压釜充入 116 g 氧化丙烯(2 mol)。使反应在  $135^{\circ}\text{C}$  和 12.1 巴的最大压力下进行,总计 2.44 mol 的氧化丙烯/mol 起始原料发生反应,得到多元醇。

#### 实施例 3(用氧化乙烯对甲基二丙二醇的烷氧基化)

将甲基二丙二醇(30g, 对应于 0.25 mol)和 0.59 g 实施例 1 所制备的催化剂引入高压釜中。随后,对该高压釜充入 88 g 氧化乙烯(2 mol)。使反应在  $135^{\circ}\text{C}$  和 12.1 巴的最大压力下进行,总计 2.45 mol 的氧化乙烯/mol 起始原料发生反应,得到多元醇。

#### 实施例 4(用氧化乙烯对丙烯酸的烷氧基化)

将 33.2 g 丙烯酸(用 2,2',6,6'-四甲基-4-羟基哌啶-N-氧化物和吩噻嗪)和 0.5 g 实施例 1 的催化剂引入处于氮气氛下的 300ml 搅拌高压釜中。闭合该高压釜并用 10 巴氮气加压。随后在搅拌下将 20g 氧化乙烯通过螺杆式压机引入。在  $50^{\circ}\text{C}$  下 5 小时后,滤除催化剂,并将粗产物通过气相色谱法分析。基于面积百分数,得到该溶液的下列组成(不考虑残留氧化乙烯): 丙烯酸, 76%; 丙烯酸单乙二醇酯, 10%; 丙烯酸二甘醇酯, 9%; 其它副产物, 5%。

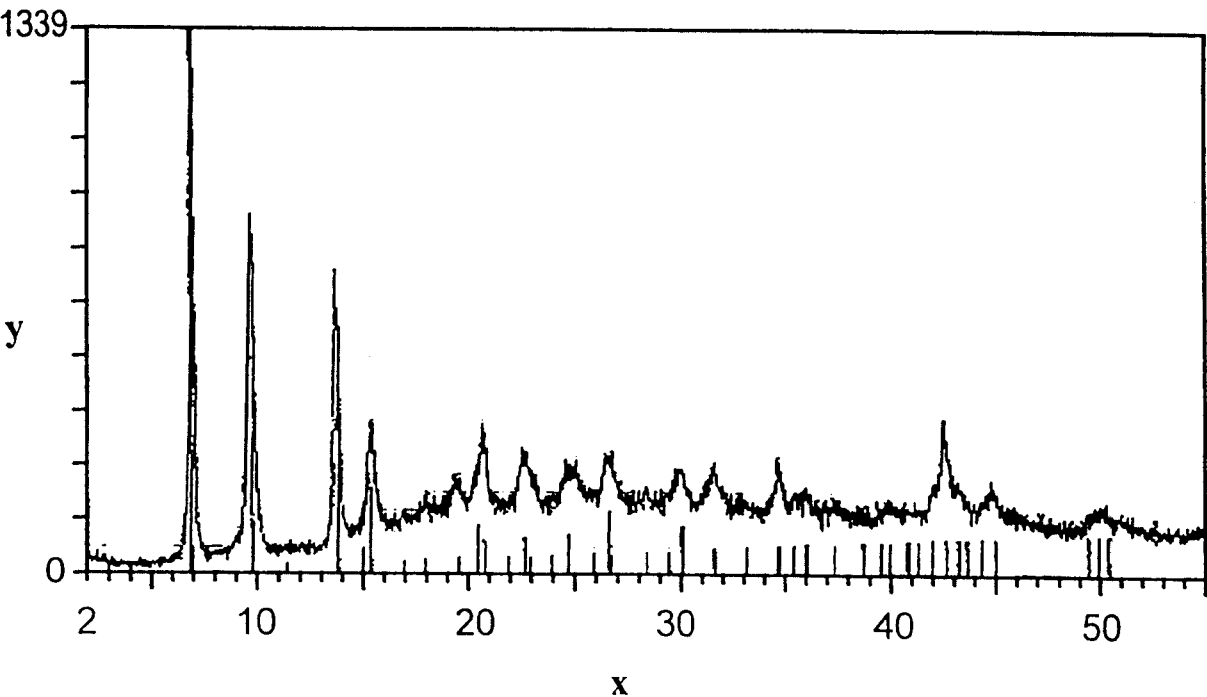


图 1

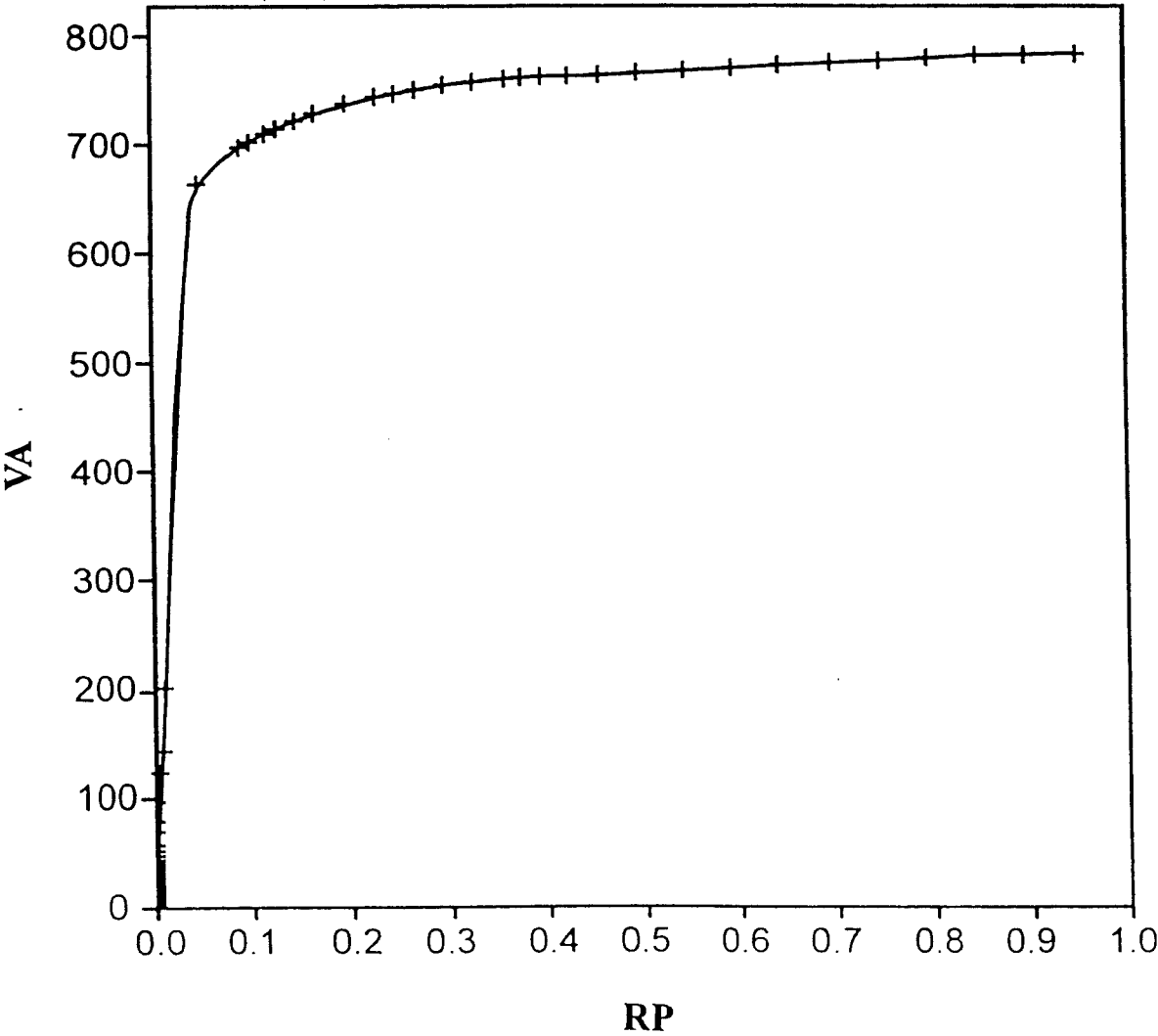


图 2