



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년02월05일
(11) 등록번호 10-0940290
(24) 등록일자 2010년01월27일

(51) Int. Cl.

C08G 65/26 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7005723

(22) 출원일자 2002년10월18일

심사청구일자 2007년08월03일

(85) 번역문제출일자 2004년04월17일

(65) 공개번호 10-2004-0083413

(43) 공개일자 2004년10월01일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/011700

(87) 국제공개번호 WO 2003/035717

국제공개일자 2003년05월01일

(30) 우선권주장

10/039,733 2001년10월19일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

HAYASE S. ET AL; J.POLYMER SCI., vol.19,
no.10, 1981, pages 2541-2550

W0200116209 A1

전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 루트비히스하펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
67056)

더 리젠츠 오브 더 유니버시티 오브 미시간

미국 미시간주 48104-2592 앤 아버 세컨드 플로어
에스. 유니버시티 애비뉴 1214 오피스 오브 테크
놀로지 트랜스퍼

(72) 발명자

필러 올리히

독일 뉴슈타트 67435 압 슈텍켄 14아

슈퇴제 미첼

독일 뉴호펜 67141 올덴베크 9

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

강승욱, 김성기, 김진희

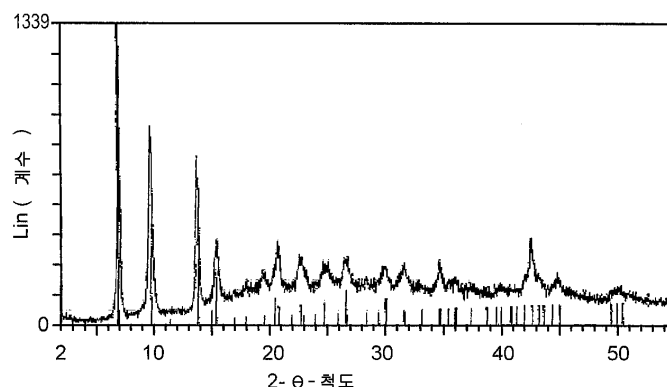
심사관 : 이수형

(54) 신규한 골격 물질의 존재 하에서 유기 화합물의 알콕시화방법

(57) 요약

본 발명은 폴리에테르알콜이 얻어지는, 촉매 시스템의 존재 하에 하나 이상의 유기 화합물과 하나 이상의 알콕시 화제를 반응시키는 단계를 포함하는 유기 화합물의 알콕시화 방법에 관한 것이다. 상기 촉매 시스템은 소공 및 하나 이상의 금속 이온을 포함한 금속-유기 골격 물질 및 상기 금속 이온에 배위 결합되어 있는 하나 이상의 적어도 두자리 유기 화합물을 포함한다. 또한, 본 발명은 출발 물질로서 제조된 폴리에테르 알콜을 사용함으로써 얻어질 수 있는 폴리우레탄 또는 폴리우레탄 포움에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

루펠 라이문드

독일 드레스덴 01127 브라운슈바이거 슈트라쎈 8

바움 에바

독일 슈바르츠하이데 01987 루홀란더 슈트라쎈 123

보흐레스 에드바르트

독일 루트빅스샤펜 67061 그뤼너슈트라쎈 3

시기 마르쿠스

독일 만하임 68167 운테레 클리그네트슈트라쎈 8

로브레 리사

독일 만하임 68161 예르4 15

야기 오마르 엠.

미국 미시간주 48103 앤 아르보 크레이그 로드
2725

에드다우디 모하메드

미국 미시간주 48105 앤 아르보 스톤 로드 2288

특허청구의 범위

청구항 1

촉매 시스템의 존재 하에서 알콕시화될 수 있는 하나 이상의 유기 화합물과 하나 이상의 알콕시화제를 반응시켜서 폴리에테르 알콜을 형성시키는 단계를 포함하는 유기 화합물의 알콕시화 방법으로서,

상기 촉매 시스템은 소공 및 하나 이상의 금속 이온을 포함하는 금속-유기 골격 물질 및 상기 금속 이온에 배위 결합되는 하나 이상의 적어도 두자리 유기 화합물을 포함하고,

상기 알콕시화될 수 있는 유기 화합물은 모노- 또는 디-카르복실산 및 다가 알콜로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

상기 알콕시화제는 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

상기 금속 이온은 Zn^{2+} 이고,

상기 적어도 두자리 유기 화합물은 치환 또는 비치환된 방향족 디카르복실산인 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 소공을 포함하는 금속-유기 골격 물질은 흡착(DIN 66131에 따른 BET)을 통해 측정할 때 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 나타내는 것인 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 따른 방법을 통해 하나 이상의 알콕시화제와 알콕시화될 수 있는 하나 이상의 유기 화합물을 반응시켜서 폴리에테르 알콜을 형성시키는 단계,

상기 폴리에테르 알콜과 하나 이상의 이소시아네이트를 반응시키는 단계

를 포함하는 폴리우레탄의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 알콕시화제가 프로필렌과 산소; 수소 및 산소; 과산화수소; 유기 히드로퍼옥사이드; 또는 할로히드린을 반응시킴으로써 얻어지는 프로필렌 옥사이드인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 프로필렌 옥사이드는 프로필렌과 과산화수소를 반응시킴으로써 얻어지는 것인 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 프로필렌 옥사이드는 제올라이트계 물질을 포함하는 촉매의 존재 하에 프로필렌과 과산화수소를 반응시킴으로써 얻어지는 것인 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 프로필렌 옥사이드는 TS-1 구조를 갖는 티탄 함유 제올라이트계 물질을 포함하는 촉매의 존재 하에 프로필렌과 과산화수소를 반응시킴으로써 얻어지는 것인 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 소공(pore) 및 금속 이온을 포함하는 금속-유기 골격 물질(metallo-organic framework material) 및 적어도 두자리(bidentate) 유기 화합물을 포함하고 있는 촉매 시스템의 존재 하에서 유기 화합물의 알콕시화 방법에 관한 것으로, 상기 두자리 유기 화합물은 금속 이온에 배위 결합되어 있다. 또한, 본 발명은 이소시아네이트 및 폴리에테르 알콜 또는 변성(modified) 폴리에테르 알콜로부터 폴리우레탄을 제조하는 통합 방법을 포함하며, 이러한 폴리에테르 알콜은 본 발명에 따른 알콕시화 방법을 이용함으로써 얻어진다. 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어질 수 있는 폴리우레탄 뿐만 아니라 본 발명에 따라 제조된 바와 같은 폴리우레탄을 포함하는 성형체에 관한 것이다.

[0002] 본 발명에 따라 제조된 폴리우레탄은 폴리우레탄 폼, 폴리우레탄 주조 스킨(cast skin) 및 탄성중합체의 제조에 특히 유용하다.

배경기술

[0003] 폴리우레탄의 특성, 예컨대 기계적 특성 및 냄새는 그 폴리우레탄의 제조에 각각 사용되는 이소시아네이트 및 폴리에테르 알콜에 따라, 그리고 임의로 사용된 추진제(driving agent)에 따라 특히 크게 좌우된다. 특히, 폴리에테르 알콜의 구조는 얻어지는 폴리우레탄의 특성에 강한 영향을 미친다. 이어서, 폴리에테르 알콜의 특성은 그 제조 방법에 의해, 특히 출발 물질의 특성 및 제조 방법에 의해 강하게 영향을 받는다. 이러한 현상에 대한 구체적인 논의는 본 출원의 WO 01/7186 및 DE 10143195.3에서 찾아 볼 수 있다. 폴리에테르 알콜을 제조하기 위한 추가의 선행 기술로는 WO 01/16209 및 WO 00/78837를 언급할 수 있다.

[0004] 폴리에테르 알콜 및/또는 폴리우레탄의 제조 내에서 불순물을 감소시키는 것은 다양한 용도에서 매우 중요하다. 자동차 산업 및 가구 산업에서는 가능한 방출물 및 냄새나는 물질을 함유하지 않은 폴리우레탄에 대한 수요의 양이 점차 증가하고 있다. 다임러 크라이슬러가 2001년 1월 11일자로 펴낸 PB VWL 709의 지침서에 따르면, 자동

차의 내부에 사용하고자 하는 부품은 휘발성 물질의 방출에 대해서는 최대 100 ppm 및 축합 가능한 물질에 대해서는 250 ppm을 각각 나타내는 것이 요구된다고 언급하고 있다.

[0005] 폴리우레탄 내에 존재하는 불순물은, 또한 그것의 기계적 특성에 부정적인 영향을 미치기도 한다. 많은 경우 불순물 및 부반응은 단일작용성(monofunctional) 화합물을 유도한다. 폴리에테르올의 작용가(functionality) 및 폴리우레탄의 기계적 특성, 예컨대 신장(elongation), 인열 강도 및 경도가 일반적으로 악화된다.

[0006] 폴리에테르 알콜은, 예를 들면 다작용성 유기 화합물(출발물질)로의 알칼리 산화물의 염기 또는 산 촉매화 다중첨가(polyaddition)에 의해 제조할 수 있다. 적합한 출발물질로는, 예를 들면 물, 알콜, 산 또는 아민이거나, 또는 이들 중 2 이상으로 된 혼합물이 있다. 이 제조 방법은 반응 생성물로부터 촉매 잔류물을 분리하기 위해서 몇가지 정교한 정제 단계가 필요하다는 점에서 매우 불리하다. 게다가, 제조된 폴리에테르 폴리올의 사슬 길이가 증가함에 따라, 폴리우레탄 제조내에서 바람직하지 못한 단일작용성 생성물 및 강한 냄새나는 물질의 함량은 증가한다.

[0007] 작용가를 감소시키는 것은 사용된 폴리에테르 알콜이 일반적으로 이작용성(bifunctional)이 되어야 하기 때문에 특히 탄성중합체에 불리하다. 폴리에테르 알콜 내의 단일작용성 불순물 때문에, 작용가는 2 이하로 감소하는데, 그 결과 폴리우레탄의 기계적 특성, 특히 인열 강도 및 신장의 유의적인 악화가 초래된다.

[0008] 게다가, 염기 또는 산 촉매화 반응 내에서 부반응에 의해 생성된 부생성물은 폴리우레탄 내에 냄새나는 물질로서 부분적으로 함유되어 있다. 특히 언급할 수 있는 것으로는, 예를 들면 프로피온산 알데히드, 시클로아세탈, 알릴계(allylic) 알콜 및 이들의 반응 생성물이 있다. 자동차 및 가구 산업에서는 냄새가 감소되거나 거의 없는 폴리에테르올 및 폴리우레탄에 대한 수요가 점차적으로 증가하고 있다.

발명의 상세한 설명

[0009] 그러므로, 본 발명의 목적은 불순물, 특히 강한 냄새를 지닌 저분자량 물질을 낮은 양으로 갖고 있는 폴리에테르 알콜 및 폴리우레탄을 각각 생성하는, 폴리에테르 알콜 및 폴리우레탄의 제조 방법을 제공하는 데 있으며, 상기 방법은 출발 물질 및/또는 중간 생성물의 정교한 정제 단계를 포함하지 않는다.

[0010] 이러한 목적은 폴리에테르 알콜이 얻어지는, 촉매 시스템의 존재 하에서 하나 이상의 알콕시화제와 알콕시화될 수 있는 하나 이상의 유기 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 유기 화합물의 알콕시화 방법에 의해 해결된다. 이 방법은 촉매 시스템이 소공 및 하나 이상의 금속 이온을 포함하는 금속-유기 골격 물질 및 상기 금속 이온에 배위 결합되어 있는 하나 이상의 적어도 두자리 유기 화합물을 포함하고 있다는 점에서 특징이 있다. 게다가, 상기 목적은 적어도 하기 단계들, 즉

[0011] (2) 폴리에테르 알콜이 얻어지는, 상기 설명된 바와 같은 방법을 통해 하나 이상의 알콕시화제와 알콕시화될 수 있는 하나 이상의 유기 화합물을 반응시키는 단계;

[0012] (3) 단계 (2)의 폴리에테르 알콜과 하나 이상의 이소시아네이트를 반응시키는 단계

[0013] 를 포함하는 폴리우레탄의 통합 제조 방법에 의해 해결된다.

[0014] 단계 (2)에서 알콕시화제로는 2개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 단일작용성 또는 다작용성 에폭사이드 또는 600 g/mol 이상의 몰 질량을 갖는 단일작용성 또는 다작용성 폴리에스테르 폴리올 또는 이들 중 2 이상으로 된 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 2개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬렌 옥사이드, 예를 들면 할로겐, 히드록시, 비고리형 에테르 또는 암모늄 치환체를 갖는 알킬렌 옥사이드를 사용하는 것이 바람직하다.

[0015] 적합한 화합물로는, 예를 들면 다음과 같은 것들, 즉 에틸렌 옥사이드, 1,2-에폭시프로판, 1,2-메틸-2-메틸프로판, 1,2-에폭시부탄, 2,3-에폭시부탄, 1,2-메틸-3-메틸부탄, 1,2-에폭시펜탄, 1,2-메틸-3-펜탄, 1,2-에폭시헥산, 1,2-에폭시헵탄, 1,2-에폭시옥탄, 1,2-에폭시노난, 1,2-에폭시데칸, 1,2-에폭시운데칸, 1,2-에폭시도데칸, 1,2-에폭시시클로펜탄, 1,2-에폭시시클로헥산, (2,3-에폭시프로필)벤젠, 비닐옥시란, 3-페녹시-1,2-에폭시프로판, 2,3-에폭시메틸 에테르, 2,3-에폭시에틸 에테르, 2,3-에폭시 이소프로필 에테르, 2,3-에폭시-1-프로판올, (3,4-에폭시부틸)스테아레이트, 4,5-에폭시펜틸아세테이트, 2,3-에폭시 프로판 메타크릴레이트, 2,3-에폭시 프로판 아크릴레이트, 글리시딜부티레이트, 메틸글리시데이트, 에틸-2,3-에폭시부타노에이트, 4-(트리메틸실릴)부탄-1,2-에폭사이드, 4-(트리에틸실릴)부탄-1,2-에폭사이드, 3-(퍼플루오로메틸)프로판 옥사이드, 3-(퍼플루오로에틸)프로판 옥사이드, 3-(퍼플루오로부틸)프로판 옥사이드, 4-(2,3-에폭시프로필)모르폴린, 1-

(옥시란-2-일메틸)피롤리딘-2-온 및 이들 중 2 이상으로 된 혼합물을 언급할 수 있다.

- [0016] 특히 언급할 수 있는 것으로는 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 지방족 1,2-알킬렌 옥사이드, 예컨대 에틸렌 옥사이드, 1,2-부틸렌 옥사이드, 2,3-부틸렌 옥사이드 또는 이소부틸렌 옥사이드, 5개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 지방족 1,2-알킬렌 옥사이드, 고리지방족 알킬렌 옥사이드, 예컨대 시클로펜탄 옥사이드, 시클로헥산 옥사이드 또는 시클로도데카트리안-(1,5,9)-모노옥사이드, 아릴지방족(araliphatic) 알킬렌 옥사이드, 예컨대 스티렌 옥사이드가 있다.
- [0017] 본 발명에 속하는 특히 바람직한 것으로는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 1,2-에폭시부탄, 2,3-에폭시부탄, 스티렌 옥사이드, 비닐옥시란 및 이들 2 이상으로 된 임의의 혼합물이 있으며, 각각 본 발명에 속하는 특히 보다 바람직한 것으로는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드와 1,2-에폭시프로판의 혼합물이 있다.
- [0018] 폴리에테르 알콜로서 본 발명에 속하는 것, 특히 폴리에스테르 폴리올 및 변성 폴리에테르올이 사용되는데, 이들은 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드를 사용함으로써 얻을 수 있으며, 단계 (1)에 따라, 바람직하게는 이하 요약 서술된 실시양태에 따라 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명의 단계 (1)은 예로서 프로필렌 옥사이드를 사용하여 상세하게 예를 들어 설명하면 다음과 같다.
- [0019] 일반적으로, 프로필렌 옥사이드는 프로필렌과 산소; 수소 및 산소; 과산화수소; 유기 히드록시옥사이드; 또는 할로히드린을 반응시킴으로써, 바람직하게는 프로필렌과 과산화수소를 반응시킴으로써, 보다 바람직하게는 제올라이트(zeolitic) 물질을 포함하는 촉매의 존재 하에 프로필렌과 과산화수소를 반응시킴으로써, 특히 CS-1-구조를 갖고 있는 티탄 함유 제올라이트계 물질을 포함하는 촉매의 존재 하에 프로필렌과 과산화수소를 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0020] 단계 (1)에 따른 에폭시화에 특히 적합한 히드록시옥사이드로는 과산화수소를 언급할 수 있다. 이 과산화수소는 각각 단계 (1)에 따른 반응 외부에서 제조하거나, 또는 단계 (1)에 따른 반응 내부에서 동일계로 수소와 산소를 출발물질로 하여 제조할 수 있다.
- [0021] 따라서, 본 발명은 또한 바람직한 실시양태에서 유기 화합물의 알콕시화 방법 및 폴리우레탄의 통합 제조 방법 각각에 관한 것으로, 이들 방법에서는 단계 (1)에 사용된 바와 같은 히드록시옥사이드가 과산화수소이다.
- [0022] 단계 (1)에 따른 에폭시화는, 예를 들면 DE 100 55 652.3 및 본 출원인의 추가 특허 출원, 예컨대 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 23 950.1로부터 주로 공지되어 있으며, 이들 특허 출원은 그 각각의 내용이 본 출원의 내용 내부에 전부 포함되어 있다. 단계 (1)에 따른 에폭시화에 의해, 프로필렌 옥사이드는 고순도로 얻어진다. 특히, 그와 같이 얻어지는 프로필렌 옥사이드는 < 1 ppm의 C₆-화합물 함량을 나타낸다.
- [0023] 본 발명 내에서 C₆-화합물로는, 예를 들면 다음과 같은 화합물, 즉 2-메틸펜탄, 4-메틸펜텐-1, n-헥산, 헥센, 예컨대 1-헥센, 및 6개의 탄소 원자 및 이외에도 알데히드, 카복실산, 알콜, 케톤 및 에테르의 부류 중에서 선택된 하나 이상의 작용기를 갖는 성분이 있다. 추가의 바람직하지 못한 불순물로는 프로판 유도체, 특히 염소화 프로판 유도체, 아세트알데히드, 프로피온 알데히드, 아세톤, 디옥솔란, 알릴계 알콜, 펜탄, 메틸펜탄, 푸란, 헥산, 헥센, 메톡시프로판 및 메탄올이 있다.
- [0024] 단계 (1)에 따라 얻어지는 프로필렌 옥사이드는 추가의 부성분, 100 ppm 이하, 특히 40 ppm 이하의 메탄올 및 10 ppm 이하, 바람직하게는 4 ppm 이하의 아세트알데히드를 더 포함할 수 있다.
- [0025] 본 출원으로부터 배제되지 않고, 예를 들면 문헌[Weissermel, Arpe "Industrielle Organische Chemie", publisher VCH, Weinheim, 4th Ed., pp. 288~318]에 설명되어 있는, 프로필렌 옥사이드의 다른 공지된 제조 방법과 비교하여, 본 발명에 따른 단계 (1)의 바람직한 실시양태는 단지 미량의 불순물 C₆-성분만을 가지면서 클로로-유기 불순물을 전혀 함유하지 않은 프로필렌 옥사이드를 생성한다.
- [0026] 프로필렌 옥사이드를 출발물질로 하여 폴리에테르 알콜을 제조하는 경우, 상기 언급한 선행 기술 및 절차의 개요는 DE 10143195.3에 기재되어 있다.
- [0027] 알킬화제로서 작용할 수도 있고, 알콕시화될 수 있는 유기 화합물의 알콕시화 방법을 수행하기 전에 제조할 수도 있는 에틸렌 옥사이드의 제조에 관해서는, 예를 들면 문헌[U. Onken, Anton Behr, "Chemische Prozesskunde", Vol.3, Thieme, 1996, pp. 303~305] 및 문헌[Weissermel, Arpe "Industrial Organic

Chemistry", 5th Ed., Wiley, 1998, pp.159~181]에 광범위하게 개시되어 있다.

- [0028] 폴리에테르 알콜을 생성하는 반응 내에서, 단계 (1)에 따라 얻어지는 알콕시화제, 특히 프로필렌 옥사이드는 단계 (2)에 따른 반응에 직접 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명 내에서는 알킬화제, 특히 단계 (1)에 따라 생성된 프로필렌 옥사이드는 미리 처리, 예를 들면 정제한다. 정제 방법으로는 미세 증류(fine distillation)를 언급할 수 있다. 적합한 공정은, 예를 들면 EP-B 0 557 116호에 개시되어 있다.
- [0029] 단계 (1)에 따라 얻어지는 바와 같은 알콕시화제, 특히 프로필렌 옥사이드는 본 발명 내에서 단독으로 사용하거나 1종 이상의 추가 알콕시화제와 함께 사용할 수 있고, 특히 1종 이상의 추가 알킬렌 옥사이드와 함께 사용할 수 있다.
- [0030] 단계 (2)에 따른 폴리에테르 알콜을 제조하기 위해서는 본 발명 내에서 프로필렌 옥사이드 대신에 또는 이외에 해당 기술 분야의 당업자에 공지되어 있는 모든 알콕시화제, 특히 알킬렌 옥사이드, 구체적으로 상기 언급한 화합물을 사용하는 것이 가능하다.
- [0031] 단계 (1)에 따라 얻어지는 알콕시화제, 특히 프로필렌 옥사이드 이외에 1종 이상의 추가 알콕시화제, 특히 추가의 알킬렌 옥사이드를 사용하는 경우, 본 발명 내에서는 단계 (1)에 따라 얻어지는 알콕시화제, 특히 프로필렌 옥사이드와 1종 이상의 추가 알콕시화제, 특히 알킬렌 옥사이드와의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 그러나, 또한 본 발명 내에서는 단계 (1)에 따라 얻어지고 같은 알콕시화제, 특히 프로필렌 옥사이드와 1종 이상의 추가 알콕시화제, 특히 알킬렌 옥사이드를 순차적으로 첨가하는 것도 가능하다.
- [0032] 단계 (2)에 따라 얻어지는 바와 같은 폴리에테르 알콜은, 예를 들면 블록 구조물도 포함할 수 있다. 폴리에테르 알콜의 구조물은 적당한 반응 조건에 의해 광범위하게 제어할 수 있다. 단계 (2)에 적합한 반응 조건은, 예를 들면 WO 99/16775에 개시되어 있다.
- [0033] 단계 (2)에 따라 얻어지는 바와 같은 폴리에테르 알콜은 단계 (3)에 따른 반응을 위해서 변성 처리할 수 있다. 이러한 변성 폴리에테르 알콜에 관하여, 특히 언급할 수 있는 것으로는 그라프트화 폴리에테르 폴리올, 특히 폴리에테르올의 존재 하에 스티렌과 아크릴로니트릴을 중합 반응시킴으로써 제조되는 것들; 폴리에테르올의 존재 하에 디이소시아네이트와 디아민을 반응시킴으로써 제조되는 폴리우레아 분산액(PHD-폴리올); 및 폴리에테르올의 존재 하에 디이소시아네이트와 아미노 알콜을 반응시킴으로써 제조되는 폴리이소시아네이트 다중첨가 폴리올(PIPA 폴리올)이 있다.
- [0034] 단계 (2)에 따른 반응은 촉매 시스템의 존재 하에서 수행한다.
- [0035] 단계 (2)에서 본 발명에 따라 사용되는 바와 같은 촉매 시스템은 금속-유기 소공 함유 골격 물질을 포함하고, 이어서 금속 이온 및 적어도 두자리 유기 화합물을 포함하며, 상기 두자리 유기 화합물은 금속 이온에 배위 결합되어 있다. 그러한 촉매 시스템은 그 자체로 공지되어 있으며, 예를 들면 US 5,648,508, EP-A-0 709 253, 문헌들[J. Sol. State Chem., 152(2000) pp.3-20, Nature 402(1999), p. 276 seq., Topic in Catalysis 9(1999), p. 105-111, Science 291(2001), p. 1021-23]에 설명되어 있다. DE 10111230.0에서는 저렴한 제조 방식을 대상으로 하고 있다. 본 명세서에서 참고 인용하고 있는 상기 언급한 문헌들의 내용은 본 출원의 내용 내에 전부 포함되어 있다.
- [0036] 본 발명에서 사용된 바와 같이, 금속-유기 골격 물질은, 소공, 특히 마이크로소공(micropore) 및/또는 메조소공(mesopore)을 포함하는데, 여기서 문헌[Pure Applied Chem. 45, p. 71 seq., 특히 p. 79(1976)] 내의 정의에 따르면, 각각 마이크로소공은 2 nm 이하의 직경을 갖고 있는 소공인 것으로서 정의하고, 메조소공은 약 2 nm 내지 50 nm 범위의 직경을 갖고 있는 소공인 것으로서 정의한다. 마이크로소공 및/또는 메조소공의 존재는 DIN 66131, 66134에 따라 77K에서 질소를 흡입하는 금속-유기 골격 물질의 용량을 측정하기 위한 수흡(sorption) 측정에 의해 모니터링할 수 있다. 등온 곡선의 유형-I-형태는 마이크로소공의 존재를 나타낸다. 바람직한 실시양태에서, 랑그뮈르(Langmuir) 모델(DIN 66131, 66134)에 따라 계산되는 바와 같이, 비표면적은 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것이 바람직하고, $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 특히 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것이 보다 바람직하며, $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 영역으로 증가할 수 있다.
- [0037] 발명에 따라 사용되는 바와 같이 골격 물질 내의 금속 성분으로서 특히 언급할 수 있는 것으로는 주기율표의 Ia족, IIa족, IIIa족, IVa족 내지 VIIa족 및 Ib족 내지 VIb족 원소의 금속 이온이 있으며, 그 중에서도 특히 언급할 수 있는 원소로는 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 및 Bi, 보다 바람직

하계는 Zn, Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh 및 Co가 있다. 이들 원소의 금속 이온으로서 특히 언급할 수 있는 것으로는 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Re^{3+} , Re^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{3+} , Os^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Rh^{2+} , Rh^{+} , Ir^{2+} , Ir^{+} , Ni^{2+} , Ni^{+} , Pd^{2+} , Pd^{+} , Pt^{2+} , Pt^{+} , Cu^{2+} , Cu^{+} , Ag^{+} , Au^{+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Si^{4+} , Si^{2+} , Ge^{4+} , Ge^{2+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Pb^{4+} , Pb^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , As^{+} , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{+} 및 Bi^{5+} , Bi^{3+} , Bi^{+} 가 있다.

- [0038] 바람직한 금속 이온 및 이러한 바람직한 금속 이온에 대한 추가 상세한 내용에 관하여, 특히 본 출원인은 본 명세서에 참고 인용되어 있는 문헌[EP 0 790 253, 특히 p. 10, 1. 8-30, 섹션 "The Metal Ions"]을 참조한다.
- [0039] 금속 이온과 배위 결합할 수 있는 적어도 두자리 유기 화합물로는 주로 그러한 목적에 적합하고 적어도 두자리 이어야 하는 상기 요건을 수행하는 모든 화합물을 사용할 수 있다. 이 유기 화합물은 금속 염의 금속 이온, 특히 상기 언급한 족의 금속과 배위 결합할 수 있는 2 이상의 중심을 가지고 있어야 한다. 하나 이상의 적어도 유기 화합물에 관하여, 특히 언급할 수 있는 것으로는
- [0040] (i) 1개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 서브구조,
- [0041] (ii) 1개 내지 5개의 페닐 고리를 갖는 아릴기 서브구조,
- [0042] (iii) 1개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 1개 내지 5개의 페닐 고리를 갖는 아릴기로 이루어지는 알킬 또는 아릴 아민 서브구조
- [0043] 를 갖고 있는 화합물이 있으며, 상기 서브구조는 하나 이상의 적어도 두자리 작용기 "X"에 결합되어 있고, 상기 "X"는 상기 화합물의 서브구조에 공유 결합되어 있으며, 여기서 X는 CO_2H , CS_2H , NO_2 , SO_3H , $Si(OH)_3$, $Ge(OH)_3$, $Sn(OH)_3$, $Si(SH)_4$, $Ge(SH)_4$, $Sn(SH)_3$, PO_3H , AsO_3H , AsO_4H , $P(SH)_3$, $As(SH)_3$, $CH(RSH)_2$, $C(RSH)_3$, $CH(RNH_2)_2$, $C(RNH_2)_3$, $CH(ROH)_2$, $C(ROH)_3$, $CH(RCN)_2$, $C(RCN)_3$ (여기서, R은 1개 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이거나, 또는 1개 내지 2개의 페닐 고리로 이루어진 아릴기임), 그리고 $CH(SH)_2$, $C(SH)_3$, $CH(NH_2)_2$, $C(NH_2)_2$, $CH(OH)_2$, $C(OH)_3$, $CH(CN)_2$ 및 $C(CN)_3$ 으로 이루어진 군 중에서 선택된다.
- [0044] 특히 언급할 수 있는 것으로는 치환되거나 비치환된 단핵 또는 다핵 방향족 디-, 트리- 및 테트라-카르복실산 및 하나 이상의 핵을 갖는 치환되거나 비치환된 방향족, 하나 이상의 헤테로 원자 함유 방향족 디-, 트리- 및 테트라-카르복실산이 있다.
- [0045] 바람직한 리간드는 1,3,5-벤젠 트리카르복실산(BCT)이고, 바람직한 금속 이온은 Co^{2+} 및 Zn^{2+} 이다.
- [0046] 적어도 두자리 유기 화합물 이외에, 본 발명에 따라 사용된 바와 같은 골격 물질은 또한 하나 이상의 한자리 (mono denate) 리간드도 포함할 수 있으며, 상기 리간드는 다음과 같은 한자리 물질, 즉
- [0047] a. 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 고리형 지방족 기를 함유하는 알킬 아민 및 이것의 상응하는 알킬 암모늄 염(및 그것의 상응하는 암모늄 염),
- [0048] b. 1개 내지 5개의 페닐 고리를 갖는 아릴 아민 및 이것의 상응하는 아릴 암모늄 염,
- [0049] c. 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 고리형 지방족 기를 함유하는 알킬 포스포늄 염,
- [0050] d. 1개 내지 5개의 페닐 고리를 갖는 아릴 포스포늄 염,
- [0051] e. 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 고리형 지방족 기를 함유하는 알킬 유기산 및 이것의 상응하는 알킬 유기 음이온(및 염),
- [0052] f. 1개 내지 5개의 페닐 고리를 갖는 아릴 유기산 및 이것의 상응하는 아릴 유기 음이온 및 염,
- [0053] g. 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 고리형 지방족 기를 함유하는 지방족 알콜,
- [0054] h. 1개 내지 5개의 페닐 고리를 갖는 아릴 알콜,
- [0055] i. 셀페이트, 니트레이트, 니트라이트, 설파이트, 포스페이트, 히드로젠 포스페이트, 디히드로젠 포스페이트, 디포스페이트, 트리포스페이트, 포스페이트, 포스파이트, 클로라이드, 클로레이트, 브로마이드, 브로메이트, 요오다이드, 요오데이트, 카르보네이트, 바이카르보네이트, 그리고 전술한 무기 음이온의 상응하는 산 또는 염

로 이루어진 군 중에서 선택된 무기 음이온,

- [0056] j. 암모니아, 이산화탄소, 메탄, 산소, 에틸렌, 헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 나프탈렌, 티오펜, 피리딘, 아세톤, 1,2-디클로로에탄, 메틸렌클로라이드, 테트라히드로푸란, 에탄올아민, 트리에틸아민 및 트리플루오로메틸설포산
- [0057] 으로부터 유도되는 것이 바람직하다.
- [0058] 본 출원에서 사용된 바와 같은 골격 물질의 리간드가 유도되는 적어도 두자리 유기 화합물 및 한자리 물질에 관한 보다 상세한 설명은 EP-A 790 253로부터 추론할 수 있으며, 상기 특허에서 각 내용 본 출원에 참고 인용되어 있다.
- [0059] 본 출원 내에 속하는 특히 바람직한 것으로는 본 명세서에 설명된 종류의 골격 물질이 있는데, 이 골격 물질은 금속 이온으로서 Zn^{2+} 및 두자리 화합물로서 테레프탈산으로부터 유도된 리간드를 포함하며, 상기 특허에 MOF-5로서 공지되어 있다.
- [0060] 추가의 금속 이온 및 적어도 두자리 유기 화합물 및 한자리 물질은, 본 발명에 사용된 골격 물질의 제조 뿐만 아니라 그 골격 물질의 제조 방법에 각각 유용하며, 특히 EP-A 0 790 253, US5,648,508 및 DE 10111230.0에 개시되어 있다.
- [0061] 상기 언급한 문헌에 개시된 용매 이외에도 MOF-5의 제조에 특히 유용한 용매로는 디메틸 포름아미드, 디에틸 포름아미드 및 N-메틸피롤리돈을 단독물로, 상호 배합물로 또는 다른 용매와의 배합물로 사용할 수 있다. 골격 물질의 제조 내에서, 특히 MOF-5의 제조 내에서, 용매 및 모액(mother liquor)은 비용 및 물질을 절약하기 위해서 결정화 후에 재순환된다.
- [0062] 결정화 모액으로부터 골격 물질의 분리, 특히 MOF-5의 분리는 해당 기술 분야에 공지된 절차, 예컨대 원심분리, 추출, 여과, 막 여과, 직교류(cross-flow) 여과, 응집 보조제(비이온성, 양이온성 및 음이온성 보조제)를 사용하거나 pH 이동 첨가제(예, 염, 산 또는 염기)의 첨가를 이용하는 응집(flocculation)과 같은 고체-액체 분리에 의해서, 부유선광(flotation), 분무-건조 또는 분무 과립화에 의해서 뿐만 아니라 고온 및/또는 진공 하에서의 모액의 증발 및 고체의 농축화에 의해서 달성할 수 있다.
- [0063] 분리된 골격 물질, 특히 MOF-5는 플라스틱의 가공 내에 속하는 공지된 공정에 따라 각각 배합, 용융, 공압출, 압연, 회전, 발포 및 과립화할 수 있다.
- [0064] 본 발명에 따른 단계 (2)에서, 알콕시화제, 특히 단계 (1)로부터 유래한 프로필렌 옥사이드 또는 단계 (1)의 프로필렌 옥사이드와 하나 이상의 추가 알킬렌 옥사이드의 혼합물은 유기 알콕시화 가능한 화합물(유기 화합물)과 반응한다.
- [0065] 본 발명 내에서는 주로 알콕시화 가능한 모든 유기 화합물을 사용할 수 있다. 특히 적합한 유기 화합물로는 다음과 같은 것들, 즉
- [0066] 물, 유기 모노- 또는 디-카르복실산, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 숙신산, 아디프산, 프탈산 및 테레프탈산, 알킬기 내에 1개 내지 4개의 탄소 원자를 지닌 지방족 및 방향족의 임의로 N-모노알킬, N,N-디알킬 및 N,N'-디알킬 치환된 디아민, 예컨대 임의로 모노알킬 또는 디알킬 치환된 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 1,3-프로필렌디아민, 1,3- 또는 1,4-부틸렌디아민, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- 및 1,6-헥사메틸렌디아민, 페닐렌디아민, 2,3-, 2,4- 및 2,6-톨루일렌디아민, 및 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디아미노-디-페닐메탄, 알칸올아민, 예컨대 에탄올아민, N-메틸- 및 N-에틸-에탄올아민, 디알칸올아민, 예컨대 디에탄올아민, N-메틸- 및 N-에틸-디에탄올아민, 및 트리알칸올아민, 예컨대 트리에탄올아민, 암모니아, 및 다가 알콜, 예컨대 모노에틸렌글리콜, 프로판디올-1,2 및 -1,3, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 부탄디올-1,4, 헥산디올-1,6, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리트, 소르바이트(sorbitol) 및 사카로스(saccharose)를 언급할 수 있다. 바람직한 폴리에테르 폴리알콜로는 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드와 물의 첨가 생성물, 모노에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로판디올-1,2, 디프로필렌글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 에틸렌디아민, 트리에탄올아민, 펜타에리트리트, 소르바이트 및/또는 사카로스를 단독물로 또는 상호 혼합물로 사용한다.
- [0067] 또한, 유기 화합물은 알콕실레이트, 특히 62~15,000 g/mol 범위의 분자량 M_w 을 갖는 것들의 형태로 사용할 수 있다.
- [0068] 게다가, 활성 수소 원자를 지닌 작용기, 예컨대 히드록실기를 갖는 거대분자, 특히 WO 01/16209에 언급되어 있

는 것들도 사용할 수 있다.

- [0069] 단계 (2)에서 얻어지는 바와 같은 폴리에테르 알콜은 단계 (3)에서 이소시아네이트와 반응할 수 있다. 단계 (3)은 단계 (2) 직후에 수행할 수 있다. 또한, 추가의 단계, 특히 정제 단계를 단계 (2)와 단계 (3) 사이에서 수행하는 것도 가능하다.
- [0070] 본 발명 내에서는 하나 이상의 이소시아네이트를 사용할 수 있다. 단계 (2)에 따라 얻어지는 바와 같은 폴리에테르 알콜 이외에도, 단계 (3)에 따른 반응 내에서는 이소시아네이트에 대하여 반응하는 기를 갖는 추가 성분, 특히 히드록실기를 갖는 것들을 추가로 사용할 수 있다.
- [0071] 추가의 OH-성분으로는, 예를 들면 폴리에스테르, 추가의 폴리에테르, 폴리아세탈, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르에테르 및 유사 화합물을 사용할 수 있다.
- [0072] 적합한 폴리에스테르폴리올은 2개 내지 23개의 탄소 원자를 갖는 유기 디카르복실산, 바람직하게는 4개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복실산을, 2개 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 2개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 다가 알콜, 바람직하게는 디올과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 디카르복실산으로는 다음과 같은 것들, 즉
- [0073] 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바신산(sebacinic acid), 데칸디카르복실산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산을 사용할 수 있는 것이 바람직하다. 디카르복실산은 단독물로 사용하거나 상호 혼합물로 사용할 수 있다. 또한, 유리 디카르복실산 대신에, 상응하는 디카르복실산 유도체, 예컨대 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콜의 디카르복실산 에스테르 또는 디카르복실산 무수물도 사용할 수 있다. 다가 알콜의 예로는,
- [0074] 에탄디올, 디에틸렌글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 디프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 글리세롤 및 트리메틸올프로판이 있다. 에탄디올, 디에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세롤 및/또는 트리메틸올프로판을 사용하는 것이 바람직하다. 게다가, 락톤, 예를 들면 카프로락톤 또는 히드록시카르복실산, 예를 들면 α -히드록시카프로산으로 제조된 폴리에스테르폴리올도 사용할 수 있다. 폴리에스테르폴리올의 제조의 경우에는, 유기, 예를 들면 방향족 또는 바람직하게는 지방족 폴리카르복실산 및/또는 이것의 유도체를 촉매의 부재 하에 또는 바람직하게는 에스테르화 촉매의 존재 하에 다가 알콜과 반응시킬 수 있다. 이 반응은 불활성 대기 중에서, 예를 들면 질소, 일산화탄소, 헬륨, 아르곤 등의 대기 중에서 수행하는 것이 바람직하다. 전체 반응은 150℃ 내지 250℃, 바람직하게는 180℃ 내지 220℃의 용점 온도에서, 임의로 감압 하에 소정의 산가 이하, 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 2 이하로 수행한다. 이러한 축합 반응의 바람직한 실시양태에 따르면, 먼저 에스테르화 반응시키고자 하는 혼합물을 산가 80 내지 30 이하, 바람직하게는 40 내지 30 이하로 정상 압력 하에 그리고 상기 언급한 온도에서 반응시키고, 이어서 500 mbar 이하, 바람직하게는 50 mbar 내지 150 mbar의 압력에서 축중합 반응시킨다. 에스테르화 촉매로는, 예를 들면 Fe, Cd, Co, Pb, Zn, Sb, Mg, Ti 및 Sn 촉매의 금속 형태, 금속 산화물 형태 또는 금속 염 형태를 언급할 수 있다. 그러나, 또한 축중합 반응은 축합반응 동안 발생된 물을 공비적으로 증류시키기 위해서 회석제 및/또는 비말동반 제제(entraining agent), 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌 또는 클로로벤젠의 존재 하에 액상 중에서 수행할 수도 있다. 폴리에스테르폴리올의 제조의 경우에는 유기 폴리카르복실산 및/또는 산 유도체와 다가 알콜을 몰 비율, 1:1.8, 바람직하게는 1:1.05 내지 1:1.2로 축중합 반응시키는 것이 바람직하다. 얻어지는 폴리에스테르폴리올은 2 내지 4, 특히 2 내지 3의 작용기 및 22~100 mg KOH/g의 수산가를 나타내는 것이 바람직하다. 게다가, 이소시아네이트에 대하여 반응하는 화합물, 예를 들면 분자량이 60 내지 <400인 디올, 트리올 및/또는 폴리올, 예컨대 2개 내지 14개의 탄소 원자, 바람직하게는 4개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 고리지방족 및/또는 아릴지방족 디올, 예컨대 에틸렌글리콜, 프로판디올-1,3, 데칸디올-1,10, o-, m-, p-디히드록시시클로헥산, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 바람직하게는 부탄디올-1,4, 헥산디올-1,6 및 비스-(2-히드록시에틸)-히드로퀴논; 트리올, 예컨대 1,2,4-, 1,3,5-트리히드록시 시클로헥산, 글리콜 및 트리메틸올프로판; 및 히드록실기를 갖는 저분자량 폴리알킬렌옥사이드, 예컨대 에틸렌 옥사이드 및/또는 1,2-프로필렌 옥사이드와 H-작용성 화합물인 상기 언급한 디올 및/또는 트리올을 반응시킴으로써 얻어지는 것들을 사용할 수 있다.
- [0075] 본 발명에 따르면, 단계 (2)의 폴리에테르 알콜은 하나 이상의 이소시아네이트와 반응하게 된다. 주로, 해당 기술 분야의 당업자에게 공지되어 있는 모든 이소시아네이트는 본 발명 내에서 사용할 수 있다. 특히, 다음과 같은 것들, 즉

- [0076] 방향족, 아릴지방족, 지방족 및/또는 고리지방족 유기 이소시아네이트, 바람직하게는 디이소시아네이트를 언급할 수 있다.
- [0077] 특히 다음과 같은 개별 화합물들, 즉
- [0078] 알킬렌기 내에 4개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌다이소시아네이트, 예컨대 1,12-도데칸다이소시아네이트, 2-에틸-테트라메틸렌다이소시아네이트-1,4, 2-메틸헵타메틸렌다이소시아네이트-1,5, 테트라메틸렌다이소시아네이트-1,4, 리신에스테르다이소시아네이트(LDI) 및/또는 헥사메틸렌다이소시아네이트-1,6(HDI); 고리지방족 디이소시아네이트, 예컨대 시클로헥산-1,3- 및 1,4-다이소시아네이트 및 이들 이성질체의 임의 혼합물, 2,4- 및 2,6-헥사히드로톨루일렌다이소시아네이트 및 이들 이성질체의 각 혼합물, 4,4'-, 2,2'- 및 2,4'-디시클로헥실메탄다이소시아네이트 및 이들 이성질체의 각 혼합물 및/또는 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트 메틸시클로헥산(IPDI)을 언급할 수 있다.
- [0079] 게다가, 예를 들면 다음과 같은 이소시아네이트들, 즉
- [0080] 2,4- 및 2,6-톨루일렌다이소시아네이트 및 이들 이성질체의 각 혼합물, 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디페닐메탄다이소시아네이트 및 이들 이성질체의 각 혼합물, 4,4'- 및 2,2'-디페닐메탄다이소시아네이트의 각 혼합물, 폴리페닐폴리메틸렌폴리이소시아네이트, 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디페닐메탄다이소시아네이트 및 폴리페닐폴리메틸렌-폴리이소시아네이트(미정제-MDI) 및 미정제-MDI와 톨루일렌다이소시아네이트의 혼합물을 언급할 수 있다. 게다가, 상기 언급한 이소시아네이트 중 2 이상을 포함하는 혼합물도 사용할 수 있다. 더구나, 이소시아누레이트기, 바이우렛(biuret)기, 에스테르기, 우레아기, 알로파네이트(allopanate)기, 카르보디이미드기, 우렛디온(uretdione)기 및/또는 우레탄기 함유 디- 및/또는 폴리-이소시아네이트를 갖는 변성 이소시아네이트(또한, 이후에 우레탄기 변성된 폴리우레탄이라고 칭하기도 함)도 사용할 수 있다.
- [0081] 이들 중 특히 다음과 같은 개별 화합물들, 즉
- [0082] 총 중량에 비하여 50~10 중량%, 바람직하게는 35~15 중량%의 NCO 함량을 갖는 우레탄기 함유 유기 폴리이소시아네이트, 예컨대 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 4,4'- 및 2,4'-디페닐메탄다이소시아네이트 혼합물, 미정제-MDI 또는 2,4- 및 2,6-톨루일렌다이소시아네이트를 언급할 수 있으며, 이들은 각각 예를 들면 저분자량 디올, 트리올, 디알킬렌글리콜, 트리알킬렌글리콜 또는 6000 이하의 분자량, 특히 1500 이하의 분자량을 갖는 폴리옥시알킬렌글리콜에 의해 변성된 것이고, 단독물로 사용하거나 상호 혼합물로 사용할 수 있다. 이어서, 또한, 단독물로도 사용하거나 상호 혼합물로도 사용할 수 있는 디- 또는 폴리-옥시알킬렌글리콜로는 다음과 같은 것들, 즉
- [0083] 디에틸렌- 및 디프로필렌-글리콜, 폴리옥시에틸렌-, 폴리옥시프로필렌- 및 폴리옥시프로필렌폴리옥시에틸렌-글리콜, 트리올 및/또는 테트롤을 언급할 수 있다. 게다가, NCO-기를 포함하고 총 중량에 비하여 각각 25~3.5 중량%, 바람직하게는 21~14 중량%의 NCO 함량을 보유하는 예비중합체도 사용할 수 있다. 이들 화합물은 상기 언급한 폴리에스테르- 및/또는 바람직하게는 폴리에테르-폴리올 및 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 2,4'- 및 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트의 혼합물, 2,4- 및/또는 2,6-톨루일렌다이소시아네이트 또는 미정제-MDI로부터 제조된다. 더구나, 카르보디이미드기를 함유하고, 예를 들어 4,4'-, 2,4'- 및/또는 2,2'-디페닐메탄다이소시아네이트 및/또는 2,4- 및/또는 2,6-톨루일렌다이소시아네이트를 기준으로 하여, 총 중량에 비하여 36.6~15 중량%, 바람직하게는 31~21 중량%의 NCO-함량을 각각 보유하는 액상 폴리이소시아네이트도 사용할 수 있다. 변성 폴리이소시아네이트들은 상호 혼합하거나, 또는 예를 들면 2,4'-, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 미정제-MDI, 2,4- 또는 2,6-톨루일렌다이소시아네이트와 같은 비변성 유기 폴리이소시아네이트와 혼합할 수 있다. 변성 이소시아네이트로는, 이소시아누레이트기, 바이우렛기 및/또는 우레탄기 변성된 지방족 및/또는 고리지방족 디이소시아네이트, 예를 들면 이에 앞서서 이미 언급한 것들, 공지된 공정에 따라 바이우렛기 및/또는 시아누레이트기가 제공된 것들, 및 1개 이상의 유리 이소시아네이트기, 바람직하게는 2개 이상의 유리 이소시아네이트기, 보다 바람직하게는 3개 이상의 유리 이소시아네이트기를 각각 포함하는 것들을 사용하는 것이 바람직하다. 이소시아누레이트기를 갖는 이소시아네이트를 제조하기 위한 이소시아네이트의 삼량화는 공지된 촉매, 예컨대 포스핀 및/또는 포스핀 유도체, 아민, 알칼리 금속염, 금속 화합물 및/또는 만니흐(Mannich) 염기의 존재 하에서 통상의 온도로 수행할 수 있다. 게다가, 이소시아누레이트기를 함유하는 이소시아네이트의 삼량체는 상업적으로 구입 가능하기도 하다. 또한, 바이우렛기를 갖는 이소시아네이트는 일반적으로 공지되어 있는 공정, 예를 들면 상기 언급한 디이소시아네이트를 물 또는 디아민과 반응시키는 공정에 따라 제조할 수도 있으며, 여기서 중간체 생성물로는 우레아 유도체가 형성된다. 또한, 바이우렛기를 함유하는 이소시아네이트도 상업적으로 구입 가능하

다.

- [0084] 단계 (3)에 따른 반응은 해당 기술 분야의 당업자에게 공지된 조건 하에서 수행한다. 적합한 반응 조건은 문헌 [Becker, Braun "Polyurethanes", Kunststoffhandbunch, Vol. 7, Carl Hanser, Munich, 3rd Ed., 1993, pp. 139~193]에 설명되어 있다.
- [0085] 임의로, 단계 (3)에 따른 반응 내에서는, 추가로 저분자량 화합물을 첨가제로서 첨가할 수 있다. 그러한 화합물은 사슬 연장제 또는 중단제일 수 있다. 이러한 목적에 특히 유용한 것으로는, 예를 들면 2개 내지 약 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 2개 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 1차 아미노 화합물이 있다. 그 예로는 다음과 같은 것들, 즉
- [0086] 에틸아민, n-프로필아민, i-프로필아민, n-프로필아민, sec-프로필아민, tert-부틸아민, 1-아미노이소부탄, 2개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 아민, 예컨대 2-(N,N-디메틸아미노)-1-아미노에탄, 아미노머캅탄, 예컨대 1-아미노-2-머캅토에탄, 디아민, 2개 내지 약 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 2개 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 지방족 아미노알칸올, 예컨대 메탄올아민, 1-아미노-3,3-디메틸펜탄-5-올, 2-아미노헥산-2',2"-디에탄올아민, 1-아미노-2,5-디메틸시클로헥산-4-올, 2-아미노프로판올, 2-아미노부탄올, 3-아미노프로판올, 1-아미노-2-프로판올, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 5-아미노펜탄올, 3-아미노에틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산올, 1-아미노-1-시클로펜탄-메탄올, 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올, 6개 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족-지방족 또는 방향족 또는 방향족-고리지방족 아미노알콜(여기서, 방향족은 헥테로시클릭 고리 시스템의 구조를 갖거나, 또는 바람직하게는 이소시클릭 고리 시스템의 구조, 예컨대 나프탈렌 또는 특히 벤젠 유도체를 포함), 예컨대 2-아미노벤질알콜, 3-(히드록시메틸)아닐린, 2-아미노-3-페닐-1-프로판올, 2-아미노-1-페닐에탄올, 2-페닐글리시놀 또는 2-아미노-1-페닐-1,3-프로판디올 및 이러한 화합물들 중 2 이상으로 된 혼합물을 언급할 수 있다.
- [0087] 단계 (3)에 따른 반응은 임의로 촉매의 존재 하에서 수행할 수 있다. 촉매로서 사용하기에 적합한 화합물은 주로 이소시아네이트와 이 이소시아네이트에 대하여 반응하는 화합물의 반응을 강렬하게 가속화시키는 모든 화합물일 수 있으며, 여기서 촉매의 총 함량은 이소시아네이트에 대하여 반응하는 화합물의 총 중량에 비하여 0.001~15 중량%, 특히 0.05~6 중량%로 사용하는 것이 바람직하다. 이하에서, 사용 가능한 촉매를 예로 들면 다음과 같은 것들, 즉
- [0088] 3급 아민, 예컨대 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디메틸벤질아민, 디시클로헥실메틸아민, 디메틸시클로헥실아민, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노디에틸에테르, 비스(디메틸아미노프로필)우레아, N-메틸- 및 N-에틸모르폴린, N-시클로헥실모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸부탄디아민, N,N,N',N'-테트라메틸헥산디아민-1,6, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 디메틸피페라진, N-디메틸아미노에틸피페리딘, 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7,12-디메틸이미다졸, 1-아자바시클로(2.2.0)옥탄, 1,4-디아자바시클로(2.2.2)옥탄 (DABCO), 알칸올아민 화합물, 예컨대 트리에탄올아민, 트리아소프로판올아민, N-메틸- 및 N-에틸 디에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 2-(N,N-디메틸아미노에톡시)에탄올, N,N',N"-트리스(디아킬아미노알킬)헥사히드로트리아진, 예컨대 N,N',N"-트리스(디메틸아미노프로필)-s-헥사히드로트리아진, 바람직하게는 트리에틸렌디아민, 펜타메틸렌디에틸렌트리아민 및/또는 비스(디메틸아미노)에테르; 금속 염, 예를 들면 금속의 통상적인 산화 단계로 얻어지는, Fe, Pb, Zn 및/또는 Sn의 무기 및/또는 유기 화합물, 예컨대 Fe(II)-클로라이드, Zn-클로라이드, Pb-옥토에이트, 바람직하게는 Sn-화합물, 예컨대 Sn(II)-화합물, 특히 Sn-디옥토에이트, Sn-디에틸헥실말레에이트 및/또는 Sn(IV)-화합물, 예컨대 디알킬-Sn-디(이소옥틸머캅토아세테이트), 디알킬-Sn-디(2-에틸헥실말레에이트), 디알킬-Sn-디(2-에틸헥실머캅토아세테이트), 디알킬-Sn-디(이소옥틸머캅토아세테이트), 디알킬-Sn-디아우레이트, 디알킬-Sn-디말레에이트, 디알킬-Sn-디(머캅토아세테이트)를 언급할 수 있다. 게다가, 아미딘, 예컨대 2,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로피리미딘, 테트라알킬암모늄 수산화물, 예컨대 테트라메틸암모늄 수산화물, 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨 및 알칼리 금속 알콜레이트, 예컨대 나트륨 메틸레이트 및 칼륨 이소프로필레이트, 및 10개 내지 20개의 탄소 원자 및 임의로 측쇄기로서 OH기를 갖는 장쇄 지방산의 알칼리 금속염은 각각 촉매로서 사용할 수 있다. 상기 예로 들어 언급한 촉매들은 단독물로 사용하거나, 또는 상기 언급한 촉매 중 2 이상으로 된 혼합물로 사용할 수 있다.
- [0089] 임의로, 보조제 및/또는 첨가제로서, 통상적인 물질이 본 발명에 따른 방법에 사용할 수 있다. 예를 들면, 계면활성제, 내부 분리제(internal separation agent), 충전제, 착색제, 안료, 난연제, 가수분해에 대한 보호제, 정진균 효과 및/또는 정균 효과를 갖는 물질, UV-안정화제 및 산화 방지제를 언급할 수 있다. 안료 및/또는 착색

제는 색조 또는 착색 형상 입자를 얻기 위해서 사용할 수 있다.

- [0090] 일반적으로, 용매 또는 희석제는 일반적으로 단계 (3)에 따른 반응에 필요하지 않다. 그러나, 상기 반응의 바람직한 실시양태내에서는 2 이상의 용매의 혼합물을 사용한다. 적합한 용매로는, 예를 들면 탄화수소, 특히 톨루엔, 크실렌 또는 시클로헥산, 에스테르, 특히 에틸글리콜아세테이트, 에틸아세테이트 또는 부틸아세테이트, 아미드, 특히 디메틸포름아미드 또는 N-메틸피롤리돈, 설폭사이드, 특히 디메틸설폭사이드, 에테르, 특히 디이소프로필에테르 또는 메틸-tert-부틸 에테르 또는 바람직하게는 고리형 에테르, 특히 THF 또는 디옥산이 있다.
- [0091] 게다가, 본 발명은 또한 적어도 하기 단계들, 즉
- [0092] (a) 폴리에테르 알콜이 얻어지는, 상기 설명한 바와 같은 방법을 통해 하나 이상의 유기 화합물과 하나 이상의 알콕시화제를 반응시키는 단계,
- [0093] (b) 단계 (2)의 폴리에테르 알콜과 하나 이상의 이소시아네이트를 반응시키는 단계
- [0094] 를 포함하는 통합 제조 방법에 의해 얻어질 수 있는 폴리우레탄에 관한 것이다.
- [0095] 폴리우레탄을 제조하는 데 사용되는 것으로 단계 (2)에 따라 얻어질 수 있는 폴리에테르 알콜은 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 단위의 하나 이상의 혼성 블록 또는 말단 프로필렌 옥사이드 블록 또는 이들 양 블록의 조합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0096] 게다가, 본 발명은 본 발명 내에서 정의된 바와 같은 폴리우레탄을 출발 물질로 하여 폴리우레탄 포움을 제조하는 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 적어도 다음과 같은 단계, 즉
- [0097] (4) 출발 물질로서 사용된 폴리우레탄을 발포시키는 단계
- [0098] 를 포함한다.
- [0099] 또한, 본 발명은 단계 (3)에 따른 반응에 의해 얻어지는 바와 같이 폴리우레탄을 발포시킴으로써 얻어질 수 있는, 폴리우레탄 포움 그 자체도 포함한다.
- [0100] 본 발명에 따른 폴리우레탄은 주로 저함량의 불순물, 예컨대 C6-화합물을 갖는 것을 특징으로 한다. 이는 본 발명에 따른 폴리우레탄을 폴리우레탄 포움, 폴리우레탄 주조 스킨 및 탄성중합체의 제조에 특히 적합하게 한다.
- [0101] 폴리우레탄 포움 중에서도 특히 반경질 포움, 경질 및 연질 인테그랄 포움 또는 RIM(reaction injection moulding)-재료와 같이 자동차 및 가구 산업에 사용되는 폴리우레탄 포움을 제조하는 것이 바람직하다.
- [0102] 폴리우레탄 포움의 제조 방법은 문헌[Becker, Braun, "Polyurethanes", Kunststoffhandbuch, vol. 7, Carl Hanser, Munich, 3rd Ed., 1993, pp. 193-265]에 설명되어 있다.
- [0103] 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 단계 (2)에 따라 얻어질 수 있는 폴리에테르 알콜로부터 유도된 폴리우레탄에 관한 것이며, 이 폴리우레탄은 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 단위의 하나 이상의 혼성 블록을 포함한다.
- [0104] 또한, 본 발명은 단계 (2)에 따라 얻을 수 있는 폴리에테르 알콜로부터 유도된 폴리우레탄에 관한 것이며, 이 폴리우레탄은 말단 프로필렌 옥사이드 블록을 포함한다.
- [0105] 본 발명에 따른 폴리우레탄, 특히 상기 언급한 폴리우레탄은 성형체, 특히 폴리우레탄을 주성분으로 하는 연질 슬랩-스톡 포움으로 제조된 성형체를 제조하는 데 적합하게 사용할 수 있다. 이러한 측면에서는 불순물이 저함량인 점이 특히 유리한데, 이는 결과적으로 불쾌한 냄새가 연질 포움으로 제조된 성형체로부터 전혀 발생하지 않도록 한다.
- [0106] 이외에도, 보다 적은 양의 단일작용성 부화합물에 기인한 보다 좁은 분자량 분포는 발포 동안 개선된 가공을 유도한다.
- [0107] 따라서, 본 발명은 또한 본 발명의 통합 제조 방법에 의해 각각 얻어질 수 있는 폴리우레탄 또는 폴리우레탄 포움을 포함하는 성형체에 관한 것이다.
- [0108] 본 발명에 따른 성형체로는 예를 들면 매트리스, 베개, 자동차 산업용 성형체 및 실내장식 가구(upholstery furniture)용 성형체가 있다.
- [0109] 본 발명에 따른 성형체로는 다음과 같은 것들, 즉

- [0110] - 연질 폼, 특히 매트리스, 자동차의 내부 섹션용 성형체, 예컨대 자동차 시트, 방음 성형체, 예컨대 카페트 및/또는 가구류 재료, 스펀지, 쿠션, 베개, 좌석용 가구, 사무실용 가구, 특히 시트, 등 받침, 정형외과 제품에 사용하기 위한 연질 폼,
- [0111] - 열가소성 폴리우레탄, 특히 케이블, 호스, 동물 확인 마크, 철도용 지지체, 필름, 구두 밑창 및 악세서리, 스키 텀 및 롤형 봉대에 사용하기 위한 열가소성 폴리우레탄,
- [0112] - 저온 주조(cold cast) 탄성중합체, 특히 리프팅 벨트용 및 운반 벨트용 외장(sheathing), 충격 보호 부재, 산업용 에지 보호물, 투스형 벨트, 연마재 벌크 재료용 스크린, 블레이드, 롤, 롤용 코팅, 중장비 건설 기계류의 더러워짐 방지용 시이트, 하우스링 부품, 하우스링, 데버링(deburring) 드럼용 코팅, 펌프 부재 및 펌프 하우스링, 튜브의 외부 부품용 코팅, 컨테이너의 내벽용 코팅, 자동차용 매트리스, 사이클론, 육중한 하중용 폴리, 쉬브(sheave) 폴리, 가이드 폴리, 블록 폴리, 켄베이어 벨트용 코팅, 채널용 코팅(상기 코팅은 가수분해 및 마모에 대한 내성을 지님), 트럭 하중 영역용 코팅, 충격 보호제, 클러치 부품, 부이(buoy)용 코팅, 인라인-스케이팅 롤, 특수 롤, 고충격 펌프 부재에 사용하기 위한 저온 주조 탄성중합체,
- [0113] - 연질 인테그랄 폼, 특히 운전대, 공기 필터용 시일(seal), 기어변속 손잡이(knob), 와이어의 포우밍, 컨테이너용 코팅, 팔 받침, 폴리우레탄으로 제조된 구두 밑창에 사용하기 위한 연질 인테그랄 폼,
- [0114] - 폴리우레탄 코팅, 특히 바닥 커버링에 사용하고, 목재, 가죽 또는 금속 시이트와 같은 재료를 개량하기 위한 폴리우레탄 코팅,
- [0115] - 폴리우레탄 스킨, 특히 성형체용 인서트, 예컨대 대쉬보드, 자동차 도어, 트럭 및 자동차 시트용 커버링, 바닥재로서 사용하기 위한 폴리우레탄 스킨,
- [0116] - 경질 폴리우레탄 폼, 특히 댐퍼링 재료 또는 건설 재료로서 사용하기 위한 경질 폴리우레탄 폼,
- [0117] - 인테그랄 폼, 특히 건설의 내외부 영역에서의 부재, 복합 가구, 자동차 인테리어용 부재, 스키, 및 스노우보드 뿐만 아니라 기술적 기능성 부품으로서 사용하기 위한 인테그랄 폼,
- [0118] - RIM-폼, 특히 자동차 산업의 외장 부품, 예컨대 외연 페이싱, 펜터 및 범퍼에 사용하기 위한 조립된 단위를 제조하는데 이용하기 위한 RIM-폼,
- [0119] - 열 성형 폼, 특히 자동차 산업에서 사용하기 위한 초경량 복합 구조물, 예컨대 루프 커버용 부재를 제조하기 위한 열 성형 폼,
- [0120] - 반경질 폼, 특히 필름, 스킨 또는 가죽 또는 섬유 강화 구조 부재를 이면 발포하기 위한 반경질 폼
- [0121] 을 언급할 수 있다.
- [0122] 이하, 본 발명은 하기 실시예에 의해 추가 설명하지만, 이들 실시예는 본 출원의 영역을 한정하기 위한 것이 아니다.

실시예

[0125] 실시예 1(MOF-5의 제조)

출발 물질	몰량	이론치	실험치
테레프탈산	12.3 mmol	2.04 g	2.04 g
질산아연 · 4수화물	36.98 mmol	9.67 g	9.68 g
디에틸포름아미드 (Merck 제품)	2568.8 mmol	282.2 g	282.2 g

[0127] 상기 언급한 양들의 출발물질을 디에틸포름아미드, 테레프탈산 및 아연 질화물의 순서로 비이커 내에 용해시켰다. 이 형성된 용액을 테프론에 의해 피복되어 있는 내벽을 각각 지닌 2개의 오토클레이브(250 ml)에 도입하였다.

[0128] 결정화는 20 시간 이내 105℃에서 발생하였다. 이어서, 유기 용매를 황색 결정으로부터 경사 분리하고, 상기 결정을 다시 20 ml 디메틸포름아미드로 도포하고, 후자를 다시 경사 분리하였다. 이러한 절차를 3회 반복하였다.

이어서, 그 고체에 20 ml 클로로포름을 부어 넣고, 2회 반복하여 상기 용매로 세척하고 경사 분리하였다.

[0129] 여전히 습윤 상태에 있는 결정(14.4 g)을 진공 장치 내로 도입하고, 먼저 실온에서 진공(10^{-4} mbar) 하에 건조시키고, 이후 120℃에서 건조시켰다.

[0130] 이어서, 형성된 생성물은 X-선 분말 회절 및 마이크로소공의 흡착 측정에 의해 특성화하였다. 형성된 생성물은 도 1에 따른 X-선 회절패턴을 나타내었는데, 이것은 MOF-5와 일치하다.

[0131] 도 2에 도시되어 있는 바와 같이, 아르곤에 의한 수착 등온선의 측정(87K; Micromeritics ASAP 2010)은 유형 I의 등온선을 나타낸 것으로, 이 등온선은 마이크로소공에 전형적이며, (상대 압력 $p/p^0 = 0.4$ 에서) 랑그뮈르에 따라 계산된 $3020 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적 및 0.97 ml/g 의 마이크로소공 부피를 보유한다.

[0132] 실시에 2(프로필렌 옥사이드에 의한 디프로필렌 글리콜의 알콕시화)

[0133] 디프로필렌 글리콜(0.25 mol에 상응하는 33.5 g) 및 실시에 1에 따라 제조된 촉매 0.75 g을 오토클레이브에 도입하였다. 이어서, 이 오토클레이브를 프로필렌 옥사이드 116 g(2 mol)으로 충전하였다. 이 반응은 135℃ 및 최대 압력 12.1 bar에서 수행하였고, 전체 2.44 mol 프로필렌 옥사이드/mol 출발물질을 사용하여 폴리올을 얻었다.

[0134] 실시에 3(에틸렌 옥사이드에 의한 메틸 디프로필렌 글리콜의 알콕시화)

[0135] 메틸 디프로필렌 글리콜(0.25 mol에 상응하는 30 g) 및 실시에 1에 따라 제조된 촉매 0.59 g을 오토클레이브에 도입하였다. 이어서, 오토클레이브를 88 g 에틸렌 옥사이드(2 mol)로 충전하였다. 이 반응은 135℃ 및 최대 압력 21.2 bar에서 실시하였다. 전체, 2.45 mol 에틸렌 옥사이드/mol 출발 화합물을 반응시켜서 폴리올을 얻었다.

[0136] 실시에 4(에틸렌 옥사이드에 의한 아크릴산의 알콕시화)

[0137] 33.2 g 아크릴산(2,2',6,6'-테트라메틸-4-히드록시피페리딘-N-옥사이드 및 페노티아진에 의해 안정화됨) 및 실시에 1의 0.5 g 촉매를 평량하여 질소 대기 하에 300 ml 스티어링(steering) 오토클레이브 내에 넣었다. 이어서, 스티어링시 20 g 에틸렌 옥사이드를 스크류식 프레스를 통해 도입하였다. 오토클레이브를 밀봉하고, 10 bar 질소로 가압하였다. 50℃에서 5 시간이 경과한 후, 촉매를 여과하고, 미정제 생성물을 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 면적 백분율을 기준으로 하여, 다음과 같은 조성의 용액(잔류 에틸렌 옥사이드는 고려되지 않음)을 얻었다.

[0138] 아크릴산 76%, 모노에틸렌 글리콜 아크릴레이트 10%, 디에틸렌 글리콜 아크릴레이트 9%, 다른 부생성물 5%.

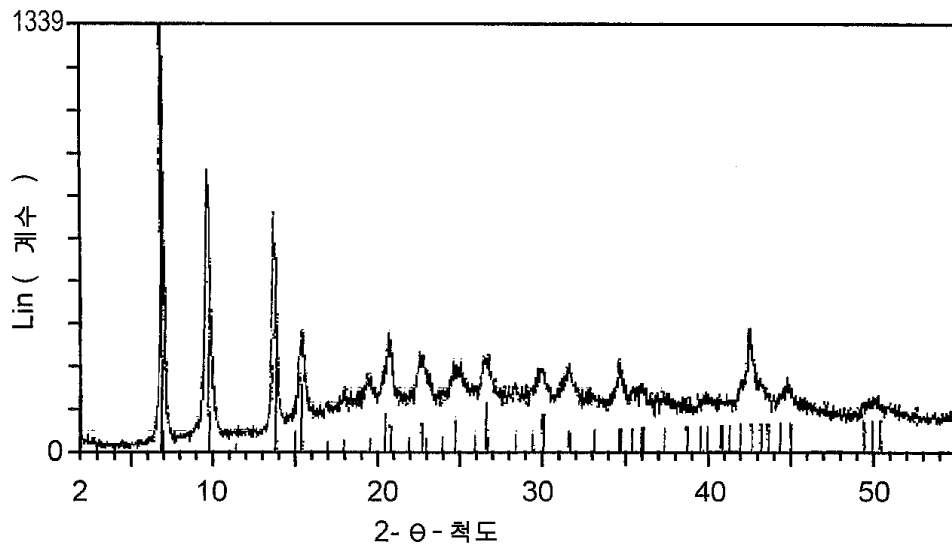
도면의 간단한 설명

[0123] 도 1은 실시에 1에 따라 제조된 바와 같은 MOF-5 촉매의 X-선 회절패턴(diffractogram)을 도시한 것이다(도 1에서, 세로좌표 Y는 Lin(계수)이고, 가로좌표 X는 $2-\theta$ -척도이다).

[0124] 도 2는 상기 촉매의 수착 등온선을 나타낸 것이다(도 2에서, 세로좌표 VA는 cm^3/g STP에서 흡수되는 바와 같은 부피를 설명하고, 가로좌표 RP는 상대 압력(P/P_0)을 나타낸다).

도면

도면1



도면2

