

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 050**

51 Int. Cl.:
C08G 65/26 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02781271 .8**
96 Fecha de presentación: **18.10.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1440106**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.07.2004**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA ALCOXILACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN PRESENCIA DE NUEVOS MATERIALES ESTRUCTURALES.**

30 Prioridad:
19.10.2001 US 39733

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.03.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE y
THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF
MICHIGAN

72 Inventor/es:
MÜLLER, Ulrich;
STÖSSER, Michael;
RUPPEL, Raimund;
BAUM, Eva;
BOHRES, Edward;
SIGI, Marcus;
LOBREE, Lisa;
YAGHI, Omar, M. y
EDDAOUDI, Mohamed

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

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).

ES 2 376 050 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la alcoxilación de compuestos orgánicos en presencia de nuevos materiales estructurales

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la alcoxilación de compuestos orgánicos en presencia de sistemas catalíticos que comprenden un material estructural metalorgánico que comprende poros y un ion metálico y un compuesto orgánico al menos bidentado, estando dicho compuesto orgánico bidentado unido coordinadamente al ion metálico. La invención abarca además un procedimiento integrado para preparar poliuretanos a partir de isocianato y polieteralcohol o polieteralcoholes modificados, que se han obtenido usando el procedimiento de alcoxilación de acuerdo con la invención. Más aun, la presente invención se dirige a poliuretanos que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, así como a cuerpos conformados que comprenden los poliuretanos que se preparan de acuerdo con la invención.

10 Los poliuretanos preparados de acuerdo con la invención son particularmente útiles para la preparación de espumas de poliuretano, pieles coladas de poliuretano y elastómeros.

15 Las características de los poliuretanos, tales como propiedades mecánicas y olor, son particularmente muy dependientes del isocianato y los polieteralcoholes, que se usan respectivamente para su preparación, y opcionalmente de los agentes conductores usados. Particularmente, la estructura del polieteralcohol tiene una gran influencia sobre las características del poliuretano obtenido. Las propiedades de los polieteralcoholes están a su vez muy influenciadas por su método de preparación y particularmente por las características y el procedimiento para la preparación de las materias primas. Un análisis detallado de los fenómenos puede encontrarse en WO 01/7186 y DE 10143195.3 del presente solicitante. Como técnica anterior adicional para preparar polieteralcohol, han de mencionarse WO 01/16209 y WO 00/78837.

20 S. Hayase et ál., Journal of Polymer Science 19 (1981), 2541-2550, describen la polimerización de óxido de ciclohexeno con catalizador de $Al(AcAc)_3$ - silanol soportado por zeolita y sílice porosa.

25 La reducción de las impurezas dentro de la preparación de polieteralcoholes y/o poliuretanos es de gran interés para diversas aplicaciones. La industria del automóvil y los muebles requiere en cantidades crecientes poliuretanos, que posiblemente están libres de emisiones y sustancias olorosas. De acuerdo con las directrices de Daimler Chrysler denominadas PB VWL 709 del 11 de enero de 2001, se requiere que las piezas que han de usarse dentro de los coches exhiban un máximo de 100 ppm para la emisión de sustancias volátiles y 250 ppm para sustancias condensables, respectivamente.

30 Las impurezas que están presentes en los poliuretanos también influyen negativamente en las propiedades mecánicas de los mismos. Las impurezas y las reacciones secundarias conducen en muchos casos a productos monofuncionales. La funcionalidad de los polieteroles y las propiedades mecánicas de los poliuretanos, tales como elongación, resistencia al desgarramiento y dureza, generalmente se deterioran.

35 Los polieteralcoholes pueden prepararse, p. ej., por medio de poliadición catalizada por bases o ácidos de óxidos alcalinos a compuestos orgánicos polifuncionales (iniciadores). Iniciadores adecuados son, p. ej., agua, alcoholes, ácidos o aminas o mezclas de dos o más de los mismos. Estos métodos de preparación son particularmente poco ventajosos ya que son necesarias varias etapas de purificación elaboradas a fin de separar el residuo de catalizador del producto de reacción. Por otra parte, con una longitud de cadena creciente de los polieterpolioles preparados, se incrementa el contenido de productos monofuncionales y sustancias con olor intenso, que no se desean dentro de la producción de poliuretano.

40 La reducción de la funcionalidad es particularmente poco ventajosa para elastómeros, ya que los polieteralcoholes usados generalmente deben ser bifuncionales. Debido a las impurezas monofuncionales dentro del polieteralcohol, la funcionalidad disminuye por debajo de 2, dando como resultado un deterioro significativo de las características mecánicas de los poliuretanos, particularmente resistencia al desgarramiento y elongación.

45 Los productos secundarios generados por reacciones secundarias dentro de la reacción catalizada con base o ácido están por otra parte parcialmente contenidos en el poliuretano como impurezas olorosas. Particularmente, han de mencionarse aldehídos, p. ej. aldehído propiónico, cicloacetales, alcohol alílico y sus productos de reacción. La industria del automóvil y los muebles requiere en cantidades crecientes polieteroles y poliuretanos que tengan olor reducido o ausencia de olor.

50 Por lo tanto, un objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de polieteralcoholes y poliuretanos, respectivamente, que dé polieteralcoholes y poliuretanos, respectivamente, que tenga una baja cantidad de impurezas, particularmente sustancias de bajo peso molecular que tienen un olor intenso, procedimiento que no comprenda etapas de purificación elaboradas de las materias primas y/o los productos intermedios.

Este objetivo se resuelve mediante un procedimiento para la alcoxilación de compuestos orgánicos que comprende la reacción de al menos un compuesto orgánico, que sea capaz de ser alcoxilado, con al menos un agente alcoxilante en presencia de un sistema catalítico, en el que se obtiene un polieteralcohol, caracterizado porque el sistema catalítico comprende un material estructural metaloorgánico que comprende poros y al menos un ion metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado, que está unido coordinadamente a dicho ion metálico, y en el que el ion metálico se selecciona entre iones de elementos de los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa a VIIIa y Ib a VIb de la tabla periódica de los elementos, y en el que el compuesto orgánico bidentado se selecciona entre ácidos policarboxílicos aromáticos sustituidos o no sustituidos que pueden comprender uno o más núcleos y ácidos policarboxílicos aromáticos sustituidos o no sustituidos que comprenden al menos un heteroátomo y que pueden tener uno o más núcleos.

Por otra parte, se resuelve mediante un procedimiento integrado para la preparación de un poliuretano que comprende al menos las siguientes etapas:

- hacer reaccionar al menos un compuesto orgánico, que es capaz de ser alcoxilado, con al menos un agente alcoxilante a través de un procedimiento como el descrito anteriormente, en el que se obtiene un polieteralcohol (etapa 2);
- hacer reaccionar el polieteralcohol de la etapa (2) con al menos un isocianato (etapa 3).

Como el agente alcoxilante en la etapa (2), preferiblemente se usa un epóxido mono- o multifuncional que tiene de dos a 30 átomos de carbono o poliésterpolioles mono- o multifuncionales que tienen una masa molar de más de 600 g/mol o una mezcla de dos o más de los mismos. Particularmente, se usan óxidos de alquileo sustituidos o no sustituidos que tienen de dos a 24 átomos de C, p. ej. óxidos de alquileo que tienen sustituyentes halógeno, hidroxilo, éter no cíclico o amonio.

Como compuestos adecuados, han de mencionarse ejemplarmente los siguientes: óxido de etileno, 1,2-epoxipropano, 1,2-metil-2-metilpropano, 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano, 1,2-metil-3-metilbutano, 1,2-epoxipentano, 1,2-metil-3-metilpentano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxiheptano, 1,2-epoxioctano, 1,2-epoxinonano, 1,2-epoxidecano, 1,2-epoxiundecano, 1,2-epoxidodecano, 1,2-epoxiciclopentano, 1,2-epoxiciclohexano, (2,3-epoxipropil)benceno, viniloxirano, 3-fenoxi-1,2-epoxipropano, éter 2,3-epoximetílico, éter 2,3-epoxietílico, 2,3-epoxilisopropil-éter, 2,3-epoxil-1-propanol, estearato de (3,4-epoxibutilo), acetato de 4,5-epoxipentilo, metacrilato de 2,3-epoxipropano, acrilato de 2,3-epoxipropano, butirato de glicidilo, glicidato de metilo, 2,3-epoxibutanoato de etilo, 1,2-epóxido de 4-(trimetilsilil)butano, 1,2-epóxido de 4-(triethylsilil)butano, óxido de 3-(perfluorometil)propano, óxido de 3-(perfluoroetil)propano, óxido de 3-(perfluorobutil)propano, 4-(2,3-epoxipropil)morfolina, 1-(oxiran-2-ilmetil)pirrolidin-2-ona, y mezclas de dos o más de los mismos.

Han de mencionarse particularmente: óxido de 1,2-alquileo alifático que tiene de 2 a 4 átomos de C, tal como óxido de etileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno u óxido de isobutileno, óxidos de 1,2-alquileo alifáticos que tienen de 5 a 24 átomos de C, un óxido de alquileo cicloalifático, tal como óxido de ciclopentano, óxido de ciclohexano o monóxido de ciclododecatrieno-(1,5,9), un óxido de alquileo aralifático, p. ej. óxido de estireno.

Se prefieren particularmente dentro de la presente invención óxido de etileno, óxido de propileno, 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano, óxido de estireno, viniloxirano y cualesquiera mezclas de dos o más de los mismos entre sí, particularmente óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de óxido de etileno, 1,2-epoxipropano.

Como polieteralcoholes, dentro de la presente invención, se usan particularmente poliésterpolioles y polieteroles modificados, que pueden obtenerse al usar óxido de etileno u óxido de propileno, que pueden prepararse de acuerdo con la etapa (1), preferiblemente de acuerdo con una realización esbozada más adelante en la presente memoria. Subsiguientemente, la etapa (1) de la presente invención se describe ejemplarmente con detalle mediante el uso de óxido de propileno como un ejemplo:

Generalmente, el óxido de propileno puede obtenerse al hacer reaccionar propileno con oxígeno; hidrógeno y oxígeno; peróxido de hidrógeno; hidroperóxidos orgánicos; o halohidrinatas, preferiblemente al hacer reaccionar propileno con peróxido de hidrógeno, más preferiblemente al hacer reaccionar propileno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende un material zeolítico, particularmente al hacer reaccionar propileno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende un material zeolítico que contiene titanio que tiene una estructura TS-1.

Como un hidroperóxido particularmente adecuado para la epoxidación de acuerdo con la etapa (1), ha de mencionarse el peróxido de hidrógeno. Este bien puede prepararse fuera de la reacción de acuerdo con (1) o bien al partir de hidrógeno y oxígeno in situ dentro de la reacción de acuerdo con (1), respectivamente.

Así, la presente invención también se refiere en una realización preferida a un procedimiento para la alcoxilación de

compuestos orgánicos y a un procedimiento integrado para preparar un poliuretano, respectivamente, en el que el hidroperóxido que se usa en la etapa (1) es peróxido de hidrógeno.

5 La epoxidación de acuerdo con la etapa (1) se conoce en principio de, p. ej., DE 100 55 652.3 y solicitudes de patente adicionales del presente solicitante, tales como 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, que están totalmente abracadas dentro del contexto de la presente solicitud con respecto a su contenido respectivo. Mediante la epoxidación de acuerdo con la etapa (1), se obtiene óxido de propileno con alta pureza. Particularmente, el óxido de propileno obtenido como tal exhibe un contenido de compuestos C₆ de < 1 ppm.

10 Dentro de la presente invención, como compuestos C₆, p. ej., se entienden los siguientes compuestos: 2-metilpentano, 4-metilpenteno-1, n-hexano, hexenos, tales como 1-hexeno, y componentes que tienen 6 átomos de C y además de los mismos uno o más grupos funcionales seleccionados entre la clase de aldehídos, ácidos carboxílicos, alcoholes, cetonas y éteres. Impurezas no deseadas adicionales son derivados de propano, particularmente derivados de propano clorados, acetaldehído, propionaldehído, acetona, dioxolanos, alcohol alílico, pentano, metilpentano, furano, hexano, hexeno, metoxipropano y metanol.

15 El óxido de propileno obtenido de acuerdo con la etapa (1) puede comprender además como componentes secundarios adicionales hasta 100 ppm, particularmente hasta 40 ppm, de metanol y hasta 10 ppm, preferiblemente hasta 4 ppm, de acetaldehído.

20 En comparación con otros métodos conocidos para preparar óxido de propileno, que no se excluyen de la presente solicitud, y que se describen, p. ej., en Weissermel, Arpe "Industrielle Organische Chemie", editor VCH, Weinheim, 4ª Ed., páginas 288 a 318, las realizaciones preferidas de la etapa (1) de acuerdo con la invención dan óxido de propileno que tiene solo pequeñas impurezas de componentes C₆ y no contiene impurezas cloroorgánicas.

Un resumen de la técnica anterior mencionada anteriormente y el procedimiento cuando se preparan polieteralcoholes partiendo de óxido de propileno se da en DE 10143195.3.

25 En cuanto a la preparación de óxido de etileno, que también puede servir como un agente alcoxilante y también puede prepararse antes de efectuar el procedimiento para la alcoxilación de un compuesto orgánico que sea capaz de ser alcoxilado, se divulga ampliamente, p. ej., en U. Onken, Anton Behr, "Chemische Prozesskunde", Vol. 3, Thieme, 1996, páginas 303 a 305 y Weissermel, Arpe "Industrial Organic Chemistry", 5ª Ed., Wiley, 1998, páginas 159 a 181.

30 Dentro de la reacción que da los polieteralcoholes, el agente alcoxilante obtenido de acuerdo con la etapa (1), particularmente óxido de propileno, puede usarse directamente en la reacción de acuerdo con la etapa (2). Sin embargo, también es posible dentro de la presente invención que el agente alcoxilante, particularmente óxido de propileno, obtenido de acuerdo con la etapa (1) se trate, p. ej. se purifique, de antemano. Como el método de purificación, puede hacerse mención a una destilación fina. Procedimientos adecuados se divulgan, p. ej., en EP-B 0 557 116.

35 El agente alcoxilante que se obtiene de acuerdo con la etapa (1), particularmente óxido de propileno, puede usarse dentro de la presente invención solo o junto con al menos un agente alcoxilante adicional, particularmente junto con al menos un óxido de alquileno adicional.

40 Para preparar un polieteralcohol de acuerdo con la etapa (2), es posible dentro de la presente invención usar, en lugar de o además del óxido de propileno, todos los agentes alcoxilantes, particularmente óxidos de alquileno, que son conocidos para un experto en la técnica, particularmente los compuestos mencionados anteriormente.

45 En los casos en los que, además del agente alcoxilante obtenido de acuerdo con la etapa (1), particularmente óxido de propileno, se usa al menos un agente alcoxilante adicional, particularmente un óxido de alquileno adicional, es posible dentro de la presente invención que se emplee una mezcla del agente alcoxilante que se obtiene de acuerdo con la etapa (1), particularmente óxido de propileno, y al menos un agente alcoxilante adicional, particularmente óxido de alquileno. Sin embargo, también es posible dentro de la presente invención que el agente alcoxilante que se obtiene de acuerdo con la etapa (1), particularmente óxido de propileno, y el al menos un agente alcoxilante adicional, particularmente un óxido de alquileno, se añadan subsiguientemente.

50 Los polieteralcoholes que se obtienen de acuerdo con la etapa (2) pueden comprender además, p. ej., estructuras de bloques. La estructura de los polieteralcoholes puede controlarse en gamas amplias mediante condiciones de reacción apropiadas. Condiciones de reacción adecuadas para la reacción de acuerdo con la etapa (2) se divulgan, p. ej., en WO 99/16775.

Los polieteralcoholes que se obtienen de acuerdo con la etapa (2) pueden estar modificados para la reacción de

acuerdo con la etapa (3). En cuanto a estos polieteralcoholes modificados, particularmente han de mencionarse los polieterpolioles injertados, particularmente los que se preparan al polimerizar estireno y acrilonitrilo en presencia de polieteroles; dispersiones de poliurea (polioles de PHD) que se preparan al hacer reaccionar diisocianatos y diaminas en presencia de polieteroles; y polioles de poliadición de poliisocianato (polioles de PIPA), que se preparan al hacer reaccionar diisocianatos y aminoalcoholes en presencia de polieteroles.

La reacción de acuerdo con la etapa (2) se lleva a cabo en presencia de un sistema catalítico.

El sistema catalítico que se usa de acuerdo con la invención en la etapa (2) comprende un material estructural metaloorgánico que contiene poros, que a su vez comprende un ion metálico y un compuesto orgánico al menos bidentado, estando dicho compuesto orgánico bidentado unido coordinadamente al ion metálico. Tales sistemas catalíticos se conocen como tales y se describen, p. ej., en US 5.648.508, EP-A-0 709 253, J. Sol. State Chem., 152 (2000) p. 3-20, Nature 402 (1999), p. 276 y siguientes, Topics in Catalysis 9 (1999), p. 105-111, Science 291 (2001), p. 1021-23. Un modo económico para su preparación es el objeto de DE 10111230.0. El contenido de la literatura mencionada anteriormente, a la que se hace referencia en la presente memoria, se incorpora totalmente en el contenido de la presente solicitud.

Los materiales estructurales metaloorgánicos, que se usan en la presente invención, comprenden poros, particularmente micro- y/o mesoporos, en donde los microporos se definen por ser poros que tienen un diámetro de 2 nm o inferior y siendo los mesoporos poros que tienen un diámetro en el intervalo de más de 2 nm a 50 nm, respectivamente, de acuerdo con la definición de Pure Applied Chem. 45, p. 71 y siguientes, particularmente p. 79 (1976). La presencia de los micro- y/o mesoporos puede verificarse mediante medidas de sorción para determinar la capacidad de los materiales estructurales metaloorgánicos para captar nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66131, 66134. Una forma de tipo I de la curva isoterma indica la presencia de microporos. En una realización preferida, las superficies específicas, según se calculan de acuerdo con el modelo de Langmuir (DIN 66131, 66134), están preferiblemente por encima de 5 m²/g, más preferiblemente por encima de 50 m²/g, particularmente por encima de 500 m²/g, y pueden incrementarse en la región de hasta por encima de 2000 m²/g. Preferiblemente, el material estructural metaloorgánico que comprende poros exhibe una superficie específica, según se determina a través de adsorción (BET de acuerdo con DIN 66131), de más de 20 m²/g.

Como el componente metálico dentro del material estructural que se usa de acuerdo con la presente invención, particularmente han de mencionarse iones metálicos de elementos de los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa a VIIIa y Ib a VIb del sistema periódico; entre los que han de mencionarse particularmente 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, y Bi, más preferiblemente Zn, Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh y Co. Como iones metálicos de estos elementos, han de mencionarse particularmente: Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, V⁴⁺, V³⁺, V²⁺, Nb³⁺, Ta³⁺, Cr³⁺, Mo³⁺, W³⁺, Mn³⁺, Mn²⁺, Re³⁺, Re²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ru³⁺, Ru²⁺, Os³⁺, Os²⁺, Co³⁺, Co²⁺, Rh³⁺, Rh²⁺, Ir³⁺, Ir²⁺, Ni²⁺, Ni³⁺, Pd²⁺, Pd⁴⁺, Pt²⁺, Pt⁴⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺, Si⁴⁺, Si²⁺, Ge⁴⁺, Ge²⁺, Sn⁴⁺, Sn²⁺, Pb⁴⁺, Pb²⁺, As⁵⁺, As³⁺, As⁺, Sb⁵⁺, Sb³⁺, Sb⁺ y Bi⁵⁺, Bi³⁺, Bi⁺.

Con respecto a los iones metálicos preferidos y detalles adicionales relativos a los mismos, se hace referencia particularmente a: EP-A 0 790 253, particularmente p. 10, 1. 8-30, sección "The Metal Ions", sección que se incorpora en la presente memoria mediante referencia.

En cuanto al compuesto orgánico al menos bidentado, que es capaz de coordinarse con el ion metálico, en principio pueden usarse todos los compuestos que sean adecuados para este propósito y que cumplan los requisitos anteriores de ser al menos bidentados. El compuesto orgánico debe tener al menos dos centros, que son capaces de coordinarse con los iones metálicos de una sal metálica, particularmente con los metales de los grupos susodichos. Con respecto al compuesto orgánico al menos bidentado, ha de hacerse mención específica a compuestos que tienen

- i) una subestructura de grupo alquilo, que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,
- ii) una subestructura de grupo arilo, que tiene de 1 a 5 anillos fenílicos,
- iii) una subestructura de alquil- o arilamina, que consiste en grupos alquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono o grupos arilo que tienen de 1 a 5 anillos fenílicos,

teniendo dichas subestructuras unidas a las mismas al menos un grupo funcional al menos bidentado "X", que está unido covalentemente a la subestructura de dicho compuesto, y en las que X se selecciona del grupo que consiste en CO₂H, CS₂H, NO₂, SO₃H, Si(OH)₃, Ge(OH)₃, Sn(OH)₃, Si(SH)₄, Ge(SH)₄, Sn(SH)₃, PO₃H, AsO₃H, AsO₄H, P(SH)₃, As(SH)₃, CH(RSH)₂, C(RSH)₃, CH(RNH₂)₂, C(RNH₂)₃, CH(ROH)₂, C(ROH)₃, CH(RCN)₂, C(RCN)₃, en donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo arilo que consiste en de 1 a 2 anillos fenílicos, y CH(SH)₂, C(SH)₃, CH(NH₂)₂, C(NH₂)₂, CH(OH)₂, C(OH)₃, CH(CN)₂ y C(CN)₃.

Particularmente han de mencionarse ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos aromáticos mono- o polinucleares sustituidos o no sustituidos y ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos aromáticos que comprenden al menos un heteroátomo sustituidos o no sustituidos, que tienen uno o más núcleos.

5 Un ligando preferido es ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico (BCT), iones metálicos particularmente preferidos son Co^{2+} y Zn^{2+} .

Además del compuesto orgánico al menos bidentado, el material estructural que se usa de acuerdo con la presente invención también puede comprender uno o más ligandos monodentados, que preferiblemente derivan de las siguientes sustancias monodentadas:

10 a. alquilaminas y sus sales alquilamónicas correspondientes, que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono (y sus sales amónicas correspondientes);

b. arilaminas y sus sales arilamónicas correspondientes, que tienen de 1 a 5 anillos fenílicos;

c. sales de alquilfosfonio, que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;

d. sales de arilfosfonio, que tienen de 1 a 5 anillos fenílicos;

15 e. ácidos orgánicos alquilados y los aniones (y sales) orgánicos alquilados correspondientes, que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;

f. ácidos orgánicos arilados y sus aniones y sales orgánicos arilados correspondientes, que tienen de 1 a 5 anillos fenílicos;

20 g. alcoholes alifáticos, que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;

h. alcoholes arilados que tienen de 1 a 5 anillos fenílicos;

i. aniones inorgánicos del grupo que consiste en:

25 sulfato, nitrato, nitrito, sulfito, bisulfito, fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, difosfato, trifosfato, fosfato, fosfito, cloruro, clorato, bromuro, bromato, yoduro, yodato, carbonato, bicarbonato, y los ácidos y sales correspondientes de los susodichos aniones inorgánicos,

j. amoníaco, dióxido de carbono, metano, oxígeno, etileno, hexano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, nitrobenceno, naftaleno, tiofeno, piridina, acetona, 1-2-dicloroetano, cloruro de metileno, tetrahidrofurano, etanolamina, trietilamina y ácido trifluorometilsulfónico.

30 Detalles adicionales referentes a los compuestos orgánicos al menos bidentados y las sustancias monodentadas, de las que se derivan los ligandos del material estructural que se usa en la presente solicitud, pueden deducirse de EPA 0 790 253, cuyo contenido respectivo se incorpora en la presente solicitud mediante referencia.

Se prefieren particularmente dentro de la presente solicitud materiales estructurales del tipo descrito en la presente memoria, que comprenden Zn^{2+} como un ion metálico y ligandos derivados de ácido tereftálico como el compuesto bidentado, que se conocen como MOF-5 en la bibliografía.

35 Iones metálicos y compuestos orgánicos al menos bidentados y sustancias monodentadas adicionales, que son útiles respectivamente para la preparación de los materiales estructurales usados en la presente invención, así como procedimientos para su preparación se divulgan particularmente en EP-A 0 790 253, US 5.648.508 y DE 10111230.0.

40 Como disolventes, que son particularmente útiles para la preparación de MOF-5, además de los disolventes divulgados en la bibliografía referida anteriormente, pueden usarse dimetilformamida, dietilformamida y N-metilpirrolidona, solas, en combinación entre sí o en combinación con otros disolventes. Dentro de la preparación de los materiales estructurales, particularmente dentro de la preparación de MOF-5, los disolventes y las aguas madres se reciclan después de la cristalización a fin de ahorrar costes y materiales.

45 La separación de los materiales estructurales, particularmente de MOF-5, de las aguas madres de la cristalización puede conseguirse mediante procedimientos conocidos en la técnica tales como separaciones sólido-líquido, tales

como centrifugación, extracción, filtración, filtración con membrana, filtración de flujo transversal, floculación usando adyuvantes de floculación (adyuvantes no iónicos, catiónicos y aniónicos) o mediante la adición de aditivos cambiadores de pH tales como sales, ácidos o bases, mediante flotación, secado por pulverización o granulación por pulverización así como mediante evaporación de las aguas madres a temperatura elevada y/o a vacío y concentración del sólido.

5

Los materiales estructurales separados, particularmente MOF-5, pueden combinarse, fundirse, extruirse, coextruirse, prensarse, centrifugarse, espumarse y granularse de acuerdo con procedimientos conocidos dentro del procesamiento de plásticos, respectivamente.

10

En la etapa (2) de acuerdo con la invención, el agente alcoxilante, particularmente óxido de propileno procedente de la etapa (1) o una mezcla de óxido de propileno de la etapa (1) y al menos un óxido de alquileo adicional, se hace reaccionar con un compuesto alcoxilable orgánico (compuesto orgánico).

Dentro de la presente invención, en principio pueden usarse todos los compuestos orgánicos que puedan alcoxilarse. Como compuestos orgánicos particularmente adecuados, han de mencionarse los siguientes:

15

agua, ácidos mono- o dicarboxílicos orgánicos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas, opcionalmente sustituidas con N-mono-, N,N- y N,N'-dialquilo, con de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, tales como etilendiamina, dietilentriammina, trietilentetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3- o 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiaminas, 2,3-, 2,4- y 2,6-toluilendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diamino-di-fenilmetano, opcionalmente sustituidas con mono- o dialquilo, alcanolaminas, tales como etanolamina, N-metil- y N-etil-etanolamina, dialcanolaminas, tales como dietanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina, y trialcanolaminas, tales como trietanolamina, y amoniaco y alcoholes polivalentes, tales como monoetilenglicol, propanodiol-1,2 y -1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa. Como los poliéter-polialcoholes preferidos, productos de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno y agua, monoetilenglicol, dietilenglicol, propanodiol-1,2, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, etilendiamina, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol y/o sacarosa se usan solos o mezclados entre sí.

20

25

Los compuestos orgánicos también pueden usarse en forma de alcoxilatos, particularmente los que tienen un peso molecular M_w en el intervalo de 62 a 15.000 g/mol.

Por otra parte, también pueden usarse macromoléculas que tienen grupos funcionales con átomos de hidrógeno activos, tales como grupos hidroxilo, particularmente las que se mencionan en WO 01/16209.

30

Los polieteralcoholes que se obtienen en la etapa (2) pueden hacerse reaccionar con isocianatos en la etapa (3). La etapa (3) puede llevarse a cabo directamente después de la etapa (2). También es posible que se lleve a cabo una etapa adicional, particularmente una etapa de purificación, entre la etapa (2) y (3).

35

Dentro de la presente invención, pueden usarse uno o más isocianatos. Además de los polieteralcoholes que se obtienen de acuerdo con la etapa (2) dentro de la reacción de acuerdo con la etapa (3), pueden usarse adicionalmente otros componentes que tienen grupos que son reactivos hacia los isocianatos, particularmente los que tienen grupos hidroxilo.

Como componentes OH adicionales, puede hacerse uso, p. ej., de poliésteres, poliéteres adicionales, poliacetales, policarbonatos, poliésteréteres y compuestos similares.

40

Poliesterpoliioles adecuados pueden prepararse al hacer reaccionar ácidos dicarboxílicos orgánicos que tienen de 2 a 23 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono, con alcoholes polivalentes, preferiblemente dioles, que tienen respectivamente de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. Como los ácidos dicarboxílicos, pueden usarse preferiblemente los siguientes:

45

ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebacínico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse solos o mezclados entre sí. En lugar del ácido dicarboxílico libre, también pueden usarse los derivados de ácido dicarboxílico correspondientes, tales como ésteres dicarboxílicos de alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Ejemplos para alcoholes polivalentes son:

50

etanodiol, dietilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerol y trimetilolpropano. Preferiblemente, se usan etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol y/o trimetilolpropano. Por otra parte, pueden usarse poliesterpoliioles hechos de lactonas, p. ej. caprolactona, o ácido hidroxicarboxílico, tal

como ácido α -hidroxicaprónico. Para la preparación de los poliesterpolioles, los ácido policarboxílicos orgánicos, p. ej. aromáticos o preferiblemente alifáticos, y/o los derivados de los mismos pueden hacerse reaccionar con el alcohol polivalente en ausencia de un catalizador o preferiblemente en presencia de un catalizador esterificante. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en una atmósfera inerte, p. ej. en una atmósfera de nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón, etc. Toda la reacción se lleva a cabo en una masa fundida a temperaturas de 150 a 250°C, preferiblemente de 180 a 220°C, opcionalmente bajo presión reducida, hasta el índice de acidez deseado, que preferiblemente es menor de 10, más preferiblemente menor de 2. De acuerdo con una realización preferida de esta reacción de condensación, la mezcla que ha de esterificarse se hace reaccionar en primer lugar hasta un índice de acidez de 80 a 30, preferiblemente de 40 a 30, bajo presión normal y a las temperaturas susodichas, y subsiguientemente se policondensa a una presión de menos de 500 mbar, preferiblemente de 50 a 150 mbar. Como catalizador esterificante, puede hacerse mención, p. ej., de catalizadores de Fe, Cd, Co, Pb, Zn, Sb, Mg, Ti y Sn en forma de metales, óxidos metálicos o sales metálicas. Sin embargo, la policondensación también puede llevarse a cabo en fase líquida en presencia de un agente diluyente o y/o de arrastre, tal como benceno, tolueno, xileno o clorobenceno, a fin de destilar azeotrópicamente el agua generada durante la condensación. Para la preparación de los poliesterpolioles, los ácidos y/o derivados de ácidos policarboxílicos orgánicos y los alcoholes polivalentes preferiblemente se policondensan en relaciones molares de 1:1,8, preferiblemente 1:1,05 a 1:1,2. Los poliesterpolioles obtenidos exhiben preferiblemente una funcionalidad de 2 a 4, particularmente de 2 a 3 y un índice de hidroxilo preferiblemente de 22 a 100 mg de KOH/g. Por otra parte, puede hacerse uso de compuestos que son reactivos hacia isocianatos, tales como dioles, trioles y/o polioles que tienen pesos moleculares de 60 a < 400, tales como dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos que tienen de 2 a 14, preferiblemente de 4 a 10 átomos de carbono, tales como etilenglicol, propanodiol-1,3, decanodiol-1,10, o-, m-, p-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferiblemente butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6 y bis-(2-hidroxi-etil)-hidroquinona; un triol, tal como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxiciclohexano, glicol y trimetilolpropano; y poli(óxidos de alquileo) de bajo peso molecular que tienen grupos hidroxilo, tales como los obtenidos al hacer reaccionar óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno con los susodichos dioles y/o trioles como un compuesto H-funcional.

De acuerdo con la presente invención, el polieteralcohol de la etapa (2) se hace reaccionar con al menos un isocianato. En principio, todos los isocianatos que son conocidos por los expertos en la técnica pueden usarse dentro de la presente invención. Particularmente, han de mencionarse los siguientes:

isocianatos, preferiblemente diisocianatos, orgánicos aromáticos, aralifáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos,.

Han de mencionarse particularmente los siguientes compuestos individuales:

diisocianatos de alquileo que tienen de 4 a 12 átomos de carbono en el grupo alquileo, tales como 1,12-diisocianato de dodecano, diisocianato-1,4 de 2-etil-tetrametileno, diisocianato-1,5 de 2-metilpentametileno, diisocianato-1,4 de tetrametileno, diisocianato de éster de lisina (LDI) y/o diisocianato-1,6 de hexametileno (HDI); diisocianatos cicloalifáticos, tales como 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano y mezclas arbitrarias de estos isómeros, 2,4- y 2,6-diisocianato de hexahidrotoluleno y las respectivas mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano y las respectivas mezclas de isómeros y/o 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI).

Por otra parte, los siguientes isocianatos han de mencionarse como ejemplares:

2,4- y 2,6-diisocianato de toluleno y las respectivas mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianato de difenilmetano y las respectivas mezclas de isómeros, mezclas de 4,4'- y 2,2'-diisocianatos de difenilmetano, polifenilpolimetilendiisocianatos, mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianatos de difenilmetano y polifenilpolimetilendiisocianatos (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y diisocianatos de toluleno. Por otra parte, también pueden usarse mezclas que comprenden al menos dos de los susodichos isocianatos. Por otra parte, pueden usarse isocianatos modificados que tienen grupos isocianurato, biuret, éster, urea, alofanato, carbodiimida, uretidiona y/o uretano (en lo siguiente, también se indica un grupo uretano modificado) que contienen di- y/o poliisocianatos.

Entre esos, pueden mencionarse los siguiente compuestos individuales:

poliisocianatos orgánicos que contienen grupos uretano, que tienen un contenido de NCO de 50 a 10% en peso, preferiblemente de 35 a 15% en peso, con relación al peso total, tales como 4,4'-diisocianato de difenilmetano, mezclas de 4,4'- y 2,4'-diisocianato de difenilmetano, MDI crudo o 2,4- y 2,6-diisocianatos de toluleno, que están respectivamente modificados, p. ej. con dioles, trioles, dialquilenglicoles, trialquilenglicoles o polioxialquilenglicoles de bajo peso molecular que tienen pesos moleculares de hasta 6000, particularmente pesos moleculares de hasta 1500, pueden usarse solos o mezclados entre sí. Como los di- o polioxialquilenglicoles, que a su vez pueden usarse solos o mezclados entre sí, han de mencionarse los siguientes:

diétilen- y dipropilenglicol, polioxietilen-, polioxipropilen- y polioxipropileepolioxietilenglicoles, -trioles y/o tetroles. Por otra parte, también pueden usarse prepolímeros que comprenden grupos NCO, y que tienen respectivamente contenidos de NCO de 25 a 3,5% en peso, preferiblemente de 21 a 14% en peso, respectivamente, con relación al peso total. Estos compuestos se preparan a partir de los susodichos poliéster- y/o preferiblemente polieterpolioles y 4,4'-diisocianato de difenilmetano, mezclas de 2,4'- y 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4- y/o 2,6-diisocianato de toluileno o MDI crudo. Por otra parte, también puede hacerse uso de poliisocianatos líquidos que contienen grupo carbodiimida, que tienen respectivamente contenidos de NCO de 36,6 a 15, preferiblemente de 31 a 21% en peso, con relación al peso total, p. ej. sobre la base de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diisocianato de difenilmetano y/o 2,4- y/o 2,6-diisocianato de toluileno. Los poliisocianatos modificados pueden mezclarse entre sí o junto con poliisocianatos orgánicos no modificados, tales como, p. ej., 2,4'-, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, MDI crudo, 2,4- o 2,6-diisocianato de toluileno. Como isocianatos modificados, se hace uso preferiblemente de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos modificados con grupos isocianurato, biuret y/o uretano, p. ej. los que ya se han mencionado, que están provistos de grupos biuret y/o cianurato, de acuerdo con procedimientos conocidos, y que comprenden al menos uno, preferiblemente al menos dos y más preferiblemente al menos tres grupos isocianato libres, respectivamente. La trimerización de los isocianatos para preparar isocianatos que tienen grupos isocianurato puede llevarse a cabo a temperaturas comunes en presencia de catalizadores conocidos, tales como fosfinas y/o derivados de fosforina, aminas, sales de metales alcalinos, compuestos metálicos y/o bases de Mannich. Por otra parte, los trímeros de isocianatos que contienen grupos isocianurato están disponibles comercialmente. Los isocianatos que tienen grupos biuret también pueden prepararse de acuerdo con procedimiento generalmente conocidos, p. ej. al hacer reaccionar los susodichos diisocianatos con agua o diaminas, en donde, como un producto intermedio, se forma un derivado de urea. Los isocianatos que contienen grupos biuret también están disponibles comercialmente.

La reacción de acuerdo con la etapa (3) se lleva a cabo bajo condiciones conocidas por el experto en la técnica. Condiciones de reacción adecuadas se describen, p. ej., en Becker, Braun "Polyurethanes", Kunststoffhandbuch, Vol. 7, Carl Hanser, Munich, 3ª Ed., 1993, p. 139 a 193.

Opcionalmente, dentro de la reacción de acuerdo con la etapa (3), pueden añadirse compuestos de bajo peso molecular adicionales como aditivos. Tales compuestos pueden ser extendedores de cadena o agentes de detención. Particularmente útiles con este propósito, p. ej., son compuestos amínicos primarios que tienen de 2 a aproximadamente 20, p. ej. de 2 a aproximadamente 12 átomos de C. Como ejemplos, han de mencionarse los siguientes:

etilamina, n-propilamina, i-propilamina, n-propilamina, sec-propilamina, terc-butilamina, 1-aminoisobutano, aminas sustituidas que tienen de 2 a aproximadamente 20 átomos de C, tales como 2-(N,N-dimetilamino)-1-aminoetano, aminomercaptanos, tales como 1-amino-2-mercaptoetano, diaminas, aminoalcoholes alifáticos que tienen de 2 a aproximadamente 20, preferiblemente de 2 a aproximadamente 12 átomos de C, tales como metanolamina, 1-amino-3,3-dimetilpentan-5-ol, 2-aminohexano-2',2"-dietanolamina, 1-amino-2,5-dimetilciclohexan-4-ol, 2-aminopropanol, 2-aminobutanol, 3-aminopropanol, 1-amino-2-propanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 5-aminopentanol, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexanol, 1-amino-1-ciclopentanometanol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, aminoalcoholes aromáticos-alifáticos o aromáticos o aromáticos-cicloalifáticos que tienen de 6 a aproximadamente 20 átomos de C, en donde como las estructuras aromáticas pueden mencionarse sistemas anulares heterocíclicos o preferiblemente sistemas anulares isocíclicos tales como naftaleno o particularmente derivados bencénicos, tales como alcohol 2-aminobencílico, 3-(hidroximetil)anilina, 2-amino-3-fenil-1-propanol, 2-amino-1-feniletanol, 2-fenilglicinol o 2-amino-1-fenil-1,3-propanodiol y mezclas de dos o más de tales compuestos.

La reacción de acuerdo con la etapa (3) puede llevarse a cabo opcionalmente en presencia de un catalizador. Compuestos que se usan adecuadamente como catalizadores pueden ser en principio todos los compuestos que aceleran mucho la reacción de isocianatos con compuestos que son reactivos hacia isocianatos, en donde se usa preferiblemente un contenido total de catalizador de 0,001 a 15% en peso, particularmente de 0,05 a 6% en peso, con relación al peso total de compuestos que son reactivos hacia isocianatos. En lo siguiente, catalizadores posiblemente usados se mencionan ejemplarmente:

Aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitlohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, éter N,N,N',N'-tetrametildiaminodietílico, bis(dimetilaminopropil)urea, N-metil- y N-etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamina-1,6, pentametildietilentriamina, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undeceno-7,1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo-(2.2.0)octano, 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano (DABCO), compuestos de alcanolamina, tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil dietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N,N',N"-tris(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, tales como N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, preferiblemente trietilendiamina, pentametildietilentriamina y/o bis(dimetilamino)éter; sales metálicas, p. ej. compuestos inorgánicos y/u orgánicos de Fe, Pb, Zn y/o Sn, en estados de oxidación comunes de los metales,

5 respectivamente, tales como cloruro de Fe(II), cloruro de Zn, octoato de Pb y preferiblemente compuestos de Sn, tales como compuestos de Sn(II), particularmente dioctoato de Sn, dietilhexilmaleato de Sn y/o compuestos de Sn(IV), tales como dialquil-di(isooctilmercaptoacetato) de Sn, dialquil-di(2-etilhexilmaleato) de Sn, dialquil-di(2-etilhexilmercaptoacetato) de Sn, dialquil-di(isooctilmercaptoacetato) de Sn, dialquil-dilaurato de Sn, dialquil-dimaleato de Sn, dialquil-di(mercaptoacetato) de Sn. Por otra parte, amidinas, tales como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, hidróxidos de tetraalquilamonio, tales como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido sódico, y alcoholatos de metales alcalinos, tales como metilato sódico e isopropilato potásico, y sales de metales alcalinos de ácidos de cadena larga que tienen de 10 a 20 átomos de C y opcionalmente grupos OH como grupos laterales pueden usarse respectivamente como catalizadores. Los catalizadores mencionados ejemplarmente pueden usarse solos o en mezclas de al menos dos de los catalizadores mencionados.

15 Opcionalmente, como adyuvantes y/o aditivos pueden usarse sustancias comunes en el procedimiento de acuerdo con la invención. Han de mencionarse, p. ej., tensioactivos, agentes separadores internos, cargas, colorantes, pigmentos, pirorretardantes, agentes protectores contra la hidrólisis, sustancias que tienen efectos fungistáticos y/o bacteriostáticos, estabilizantes UV y antioxidenos. Pueden usarse pigmentos y/o colorantes a fin de obtener artículos conformados con tono o color.

20 En general, no se requiere generalmente el uso de un disolvente o agente diluyente para la reacción de acuerdo con la etapa (3). Sin embargo, dentro de una realización preferida de dicha reacción, se usa un disolvente o una mezcla de dos o más disolventes. Disolventes adecuados son, p. ej., carbohidratos, particularmente tolueno, xileno o ciclohexano, ésteres, particularmente acetato de etilglicol, acetato de etilo o acetato de butilo, amidas, particularmente dimetilformamida o N-metilpirrolidona, sulfóxidos, particularmente dimetilsulfóxido, éteres, particularmente éter diisopropílico o metil-terc-butil-éter o preferiblemente éteres cíclicos, particularmente THF o dioxano.

25 Por otra parte, los poliuretanos pueden obtenerse mediante un procedimiento integrado de la presente invención, que comprende al menos las siguientes etapas,

(2) hacer reaccionar al menos un compuesto orgánico con al menos un agente alcoxilante a través de un procedimiento como el descrito anteriormente, en donde se obtiene un polieteralcohol;

(3) hacer reaccionar el polieteralcohol de la etapa (2) con al menos un isocianato.

30 El polieteralcohol, obtenible de acuerdo con la etapa (2), que se usa para preparar el poliuretano, comprende preferiblemente al menos un bloque mixto de unidades de óxido de etileno-óxido de propileno o un bloque de óxido de propileno terminal o una combinación de ambos.

Los poliuretanos de acuerdo con la presente invención se caracterizan predominantemente por su bajo contenido de impurezas, tales como compuestos C₆. Esto hace a los poliuretanos de acuerdo con la invención particularmente adecuados para la preparación de espumas de poliuretano, pieles coladas de poliuretano y elastómeros.

35 Entre las espumas de poliuretano, se preparan preferiblemente espumas de poliuretano que se usan en la industria del automóvil y el mueble, tales como espumas semirrígidas, espumas integrales duras y blandas o materiales de RIM (moldeo por inyección con reacción).

Procedimientos para la preparación de espumas de poliuretano se describen en Becker, Braun, "Polyurethanes", Kunststoffhandbuch, vol. 7, Carl Hanser, Munich, 3ª edición, 1993, p. 193 a 265.

40 En una realización preferida, la presente invención se refiere a un poliuretano, que se deriva de un polieteralcohol, obtenible de acuerdo con la etapa (2), que comprende al menos un bloque mixto de unidades de óxido de etileno-óxido de propileno.

La presente invención también se refiere a una espuma de poliuretano derivada de un polieteralcohol, obtenible de acuerdo con la etapa (2), que comprende un bloque de óxido de propileno terminal.

45 El poliuretano de acuerdo con la presente invención, particularmente el poliuretano susodicho, puede usarse adecuadamente para preparar cuerpos conformados, particularmente cuerpos conformados hechos de espumas de material en placas blando a base de poliuretano. Particularmente ventajosa a este respecto es la baja cantidad de impurezas, que da como resultado que no se desprendan olores perturbadores del cuerpo conformado hecho de la espuma blanda.

50 Además de esto, la distribución de pesos moleculares más estrecha debida a la menor cantidad de compuestos secundarios monofuncionales conduce a un procesamiento mejorado durante la espumación.

Así, la presente invención también se refiere a un cuerpo conformado que comprende una espuma de poliuretano o a una espuma de poliuretano, respectivamente obtenibles mediante el procedimiento integrado de la invención.

Cuerpos conformados de acuerdo con la invención son, p. ej., colchones, almohadas, cuerpos conformados para la industria del automóvil y muebles tapizados.

5 Han de mencionarse los siguientes cuerpos conformados de acuerdo con la invención:

- espumas blandas, particularmente colchones, cuerpos conformados para la zona interna de coches, tales como asientos de coche, cuerpos conformados absorbentes de sonido, tales como, p. ej. alfombras y/o materiales de tapicería, esponjas, cojines, almohadas, muebles para sentarse, muebles de oficina, particularmente asientos, respaldos, productos ortopédicos;

10 - poliuretanos termoplásticos, particularmente para el uso de cables, mangueras, huellas de animales, soportes para raíles, películas, suelas y accesorios de zapatos, puntas de esquíes y vendajes enrollados;

15 - elastómeros colados en frío, particularmente para el envolvimiento de correas elevadoras o transportadoras, elementos de protección contra los impactos, protectores industriales de bordes, correas dentadas, tamices para materiales abrasivos a granel, hojas, rodillos, revestimientos para rodillo, láminas protectoras de suelos contra máquinas de construcción pesadas, partes de carcasas, carcasas, revestimientos para tambores de desbarbado, elementos de bombas y carcasas de bombas, revestimientos para las partes externas de tubos, revestimientos para las paredes internas de recipientes, colchones para coches, ciclones, poleas para cargas pesadas, poleas de roldana, poleas de guía, poleas de cuadernal, revestimientos para correas conductoras, revestimientos para canales, siendo dichos revestimientos resistentes contra la hidrólisis y la abrasión.

20 La invención describe ahora adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos, que sin embargo no pretenden limitar el alcance de la presente solicitud.

Ejemplos

La Figura 1 muestra un difractograma del polvo de rayos X del catalizador de MOF-5 según se prepara de acuerdo con el Ejemplo 1 (la ordenada Y describe Conteos de intensidad lineal y la abscisa X la escala 2-Theta).

25 La Figura 2 muestra la isoterma de sorción de dicho catalizador (la ordenada VA describe el volumen que se absorbe en cm³/g de STP y la abscisa RP la presión relativa (P/PO)).

Ejemplo 1 (Preparación of MOF-5)

Materia Prima	Cantidad Molar	Calculado	Experimental
ácido tereftálico	12,3 mmol	2,04 g	2,04 g
tetrahidrato de nitrato de zinc	36,98 mmol	9,67 g	9,68 g
dietilformamida (Merck)	2568,8 mmol	282,2 g	282,2 g

30 Las cantidades susodichas de las materias primas se disolvieron en un vaso de precipitados en el orden dietilformamida, ácido tereftálico y nitrato de zinc. La solución resultante se introdujo en dos autoclaves (250 ml), que tienen respectivamente paredes internas que estaban cubiertas por teflón.

35 La cristalización se producía a 105°C en veinte horas. Subsiguientemente, el disolvente naranja se decantó de los cristales amarillos, dichos cristales fueron cubiertos de nuevo por 20 ml de dimetilformamida, decantándose de nuevo la última. Este procedimiento se repitió tres veces.. Subsiguientemente, se vertieron 20 ml de cloroformo sobre el sólido, que se lavó y se decantó mediante dicho disolvente dos veces.

Los cristales (14,4 g), que todavía estaban húmedos, se introdujeron en un dispositivo de vacío y en primer lugar a temperatura ambiente a vacío (10⁻⁴ mbar), posteriormente se secaron a 120°C.

40 Subsiguientemente, el producto resultante se caracterizó mediante difracción del polvo de rayos X y una determinación adsorptiva de microporos. El producto resultante muestra el difractograma de rayos X de acuerdo con la Figura 1, que coincide con MOF-5.

La determinación de la isoterma de sorción, según se representa en la Figura 2, con argón (87K; Micromeritics ASAP 2010) muestra una isoterma de tipo I, que es típica para los materiales microporosos y que tienen una superficie específica de 3020 m²/g, calculada de acuerdo con Langmuir, y un volumen de microporos de 0,97 ml/g (a una presión relativa $p/p^0 = 0,4$).

5 **Ejemplo 2 (Alcoxilación de Dipropilenglicol con Óxido de Propileno)**

Dipropilenglicol (33,5 g correspondientes a 0,25 moles) y 0,75 g del catalizador preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 se introdujeron en un autoclave. Subsiguientemente, el autoclave se cargó con 116 g de óxido de propileno (2 mol). La reacción se llevó a cabo a 135°C y una presión máxima de 12,1 bar, y en total 2,44 moles de óxido de propileno/mol de materia prima se hicieron reaccionar para obtener un poliol.

10 **Ejemplo 3 (Alcoxilación de Metildipropilenglicol con Óxido de Etileno)**

Metildipropilenglicol (30 g correspondientes a 0,25 moles) y 0,59 g del catalizador que se preparaba de acuerdo con el Ejemplo 1 se introdujeron en un autoclave. El autoclave se cargó a continuación con 88 g de óxido de etileno (2 moles). La reacción se llevó a cabo a 135°C y una presión máxima de 21,2 bar. En total, 2,45 moles de óxido de etileno/mol de compuesto de partida se hicieron reaccionar para obtener un poliol.

15 **Ejemplo 4 (Alcoxilación de Ácido Acrílico con Óxido de Etileno)**

33,2 g de ácido acrílico (estabilizado con N-óxido de 2,2',6,6'-tetrametil-4-hidroxipiperidina y fenotiazina) y 0,5 g de catalizador del Ejemplo 1 se pesaron en un autoclave de conducción de 300 ml bajo atmósfera de nitrógeno. El autoclave se cerró y se presurizó con 10 bares de nitrógeno. Después de la conducción, se introdujeron subsiguientemente 20 g de óxido de etileno a través de una prensa de tornillo. Después de cinco horas a 50°C, el catalizador se separó por filtración y el producto en bruto se analizó mediante cromatografía de gases. Basado en los porcentajes de área, se obtenía la siguiente composición de la solución (no se consideraba el óxido de etileno residual):

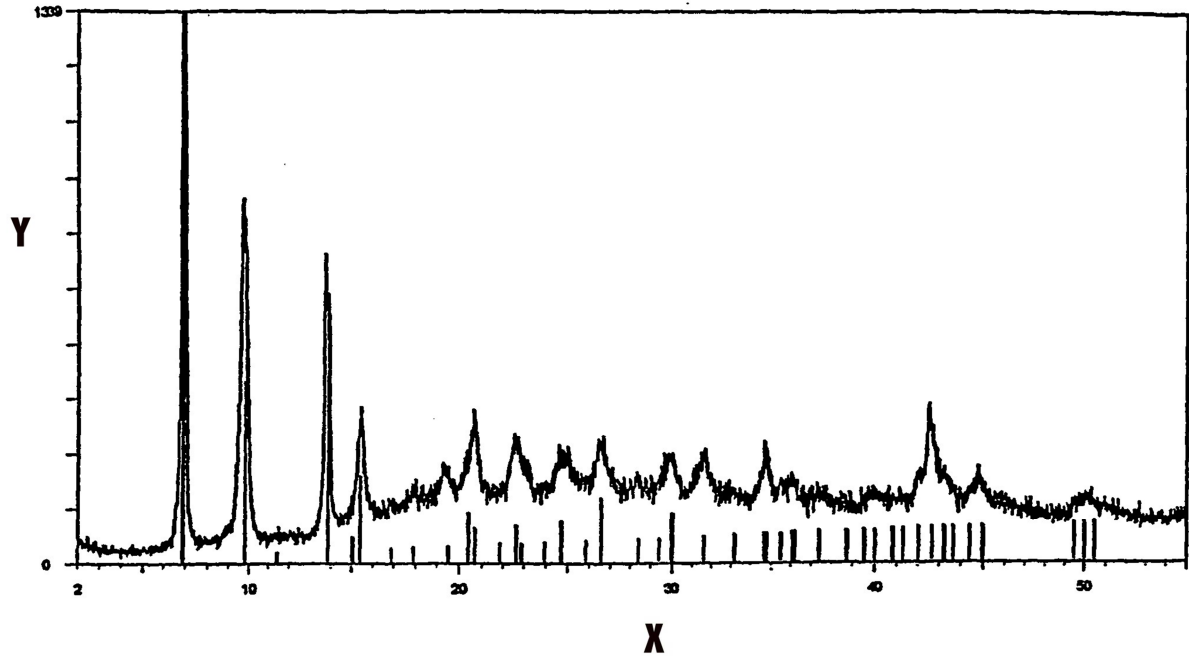
Ácido acrílico 76%, acrilato de monoetilenglicol 10%, acrilato de dietilenglicol 9%, otros productos secundarios 5%.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la alcoxilación de compuestos orgánicos que comprende la reacción de al menos un compuesto orgánico, que es capaz de ser alcoxilado, con al menos un agente alcoxilante en presencia de un sistema catalítico, en el que se obtiene un polieteralcohol, caracterizado porque el sistema catalítico comprende un material estructural metaloorgánico que comprende poros y al menos un ion metálico y al menos un compuesto orgánico al menos bidentado, que está unido coordinadamente a dicho ion metálico, y en el que el ion metálico se selecciona entre iones de elementos de los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa a VIIIa y Ib a VIb de la tabla periódica de los elementos, y en el que el compuesto orgánico bidentado se selecciona entre ácidos policarboxílicos aromáticos sustituidos o no sustituidos que pueden comprender uno o más núcleos y ácidos policarboxílicos aromáticos sustituidos o no sustituidos que comprenden al menos un heteroátomo y que pueden tener uno o más núcleos.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el material estructural metaloorgánico que comprende poros exhibe una superficie específica, según se determina a través de adsorción (BET de acuerdo con DIN 66131), de más de 20 m²/g.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el agente de alcoxilación se selecciona entre epóxidos mono- o multifuncionales que tienen de 2 a 30 átomos de carbono y polieterpolioles mono- o multi-funcionales que tienen una masa molar de más de 600 g/mol y una mezcla de dos o más de los mismos.
4. Procedimiento integrado para la preparación de un poliuretano que comprende al menos las siguientes etapas:
- 20 - hacer reaccionar al menos un compuesto orgánico, que es capaz de ser alcoxilado, con al menos un agente alcoxilante a través de un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se obtiene un polieteralcohol;
- hacer reaccionar el polieteralcohol de la etapa previa con al menos un isocianato.
- 25 5. Procedimiento integrado de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque el agente alcoxilante es óxido de propileno, que se ha obtenido en una etapa (1) al hacer reaccionar propileno con oxígeno, hidrógeno y oxígeno; peróxido de hidrógeno; hidroperóxidos orgánicos; o halohidrinas; preferiblemente al hacer reaccionar propileno con peróxido de hidrógeno; más preferiblemente al hacer reaccionar propileno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende un material zeolítico; particularmente al hacer reaccionar propileno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende un material zeolítico que contiene titanio, que tiene estructura TS-1.

30

Fig. 1



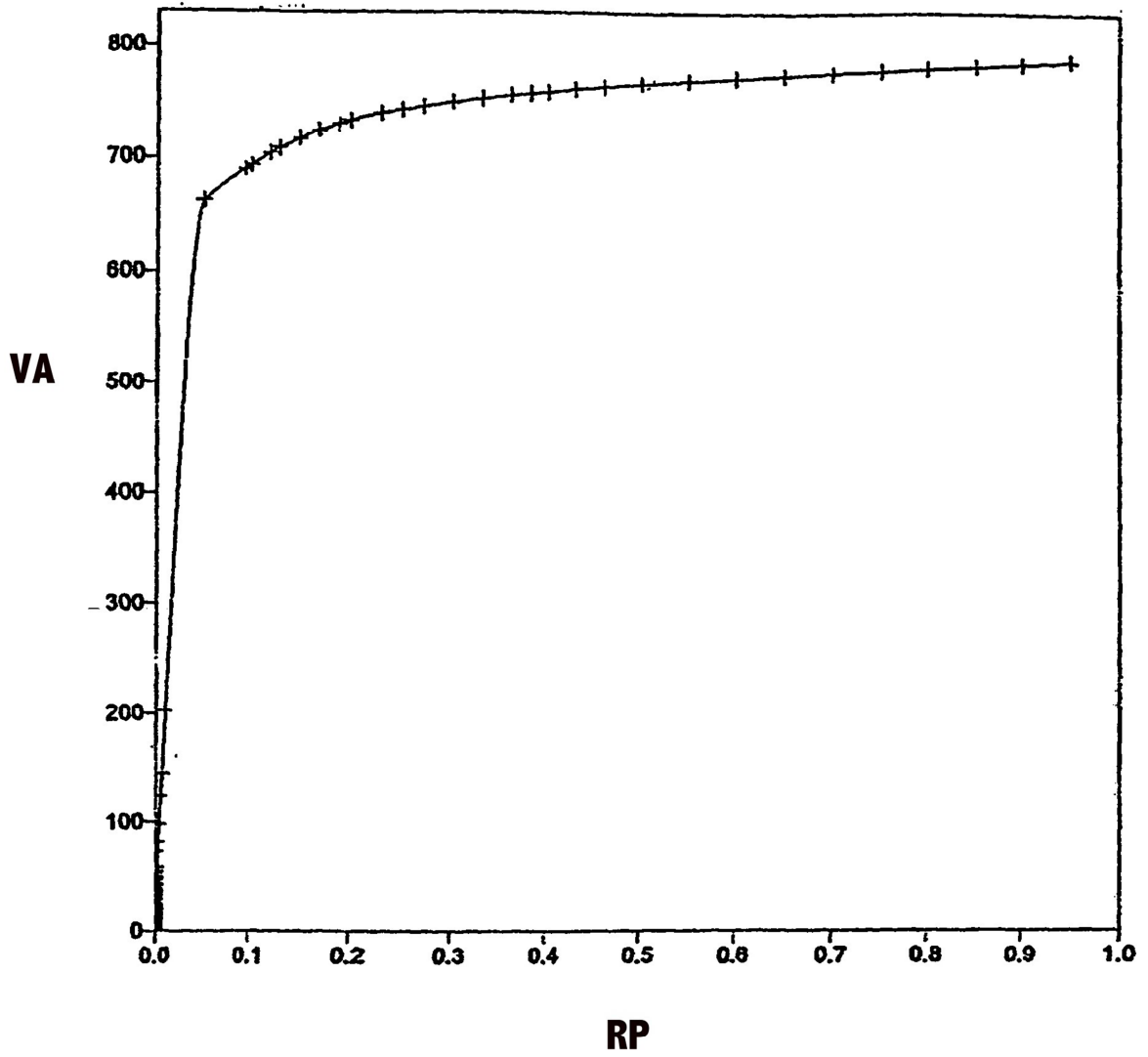


Fig.2