

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. September 2007 (13.09.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/101797 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 53/02 (2006.01) **A62B 18/00** (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01) **A62D 9/00** (2006.01)

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/051788

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Februar 2007 (26.02.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06110880.9 9. März 2006 (09.03.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PASTRE, Jörg**
[DE/DE]; Knodener Str. 15, 64625 Bensheim (DE).
MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Am Stecken 14a, 67435
Neustadt (DE). **SCHUBERT, Markus** [DE/DE]; Al-
win-Mittasch-Platz 11, 67063 Ludwigshafen (DE).
KIENER, Christoph [DE/DE]; Kalmitstr. 20, 67256
Weisenheim am Sand (DE). **TEICH, Friedhelm** [DE/DE];
Fichtenstr. 38A, 68535 Neckarhausen (DE). **POPLOW,**
Frank [DE/DE]; Wasgaustr. 34, 67065 Ludwigshafen
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CLOSED REVERSIBLE BREATHING APPARATUS HAVING A METAL ORGANIC FRAMEWORK

(54) Bezeichnung: GESCHLOSSENES REVERSIBLES ATEMGERÄT MIT METALLORGANISCHEM GERÜSTMATERIAL

(57) Abstract: The present invention relates to methods of removing carbon dioxide and optionally water from respiration air in closed or partially closed systems by means of a porous metal organic framework, systems of this type having at least one breathing apparatus and also their use and methods of regenerating the porous metal organic framework.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Entfernen von Kohlendioxid und gegebenenfalls Wasser aus Atemluft in geschlossenen oder teilgeschlossenen Systemen mit Hilfe eines porösen metallorganischen Gerüstmaterials, solche Systeme mit mindestens einem Atemgerät sowie deren Verwendung und Verfahren zum Regenerieren des porösen metallorganischen Gerüstmaterials.

WO 2007/101797 A1

Geschlossenes reversibles Atemgerät mit metallorganischem Gerüstmaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Entfernen von Kohlendioxid und gegebenenfalls Wasser aus Atemluft in geschlossenen oder teilgeschlossenen Systemen mit Hilfe eines porösen metallorganischen Gerüstmaterials, solche Systeme mit mindestens einem Atemgerät sowie deren Verwendung und Verfahren zum Regenerieren des porösen metallorganischen Gerüstmaterials.

In geschlossenen oder teilgeschlossenen Systemen ist es erforderlich, dass aufgrund des begrenzten Vorrats an Sauerstoff dieser nachgeführt werden muss, wenn beispielsweise eine Person länger in diesem System verbleiben möchte, als es der Sauerstoffvorrat, welcher durch das Volumen des Systems gegeben ist, erlauben würde.

Die Zufuhr an Luft beziehungsweise Sauerstoff erfolgt hierbei in der Regel durch entsprechende Druckbehälter wie beispielsweise Druckflaschen.

So ist es beispielsweise beim Tauchen erforderlich, dass der Taucher neben einer Tauchmaske auch Sauerstoffflaschen mitführt, wenn dieser längere Zeit unter Wasser bleiben möchte.

Üblicherweise wird dem Taucher hierbei über ein Mundstück Sauerstoff aus der Druckflasche zugeführt, den dieser einatmen kann. Die ausgeatmete Luft wird dabei an das umgebende Wasser abgegeben. Hierdurch kann der Taucher länger unter Wasser bleiben, als dies das Luftvolumen der Tauchermaske vorgeben würde.

Dennoch ist der Aufenthalt unter Wasser für den Taucher durch das Volumen der Druckflasche begrenzt. Eine weitere Möglichkeit zur Optimierung und damit verbunden eine Verlängerung der Verweildauer unter Wasser liegt darin, dass zusätzlich ein Adsorbens eingesetzt wird, das geeignet ist, das in der ausgeatmeten Luft vorhandene Kohlendioxid derart der Luft zu entnehmen, dass diese mit dem verbleibenden Sauerstoff wieder zum Einatmen zur Verfügung gestellt werden kann.

Solche Systeme mit Adsorbentien sind im Stand der Technik bekannt. Beispiele hierfür sind in EP-A 0 782 953, DE-A 197 167 49 sowie DE-A 198 16 373 beschrieben.

Die im Stand der Technik beschriebenen Adsorbentien, welche eingesetzt werden können, bestehen aus unterschiedlichen Materialien.

In GB-A 1 438 757 wird beispielsweise ein Natronkalkbett für eine Tauchvorrichtung eingesetzt.

In WO-A 01/83294 wird beispielsweise ein Atemgerät beschrieben, wobei der Kohlendioxidabsorber durch Hitze oder reduzierten Kohlendioxiddruck reaktivierbar sein soll. Als Beispiel für einen solchen Absorber ist Calciumhydroxid genannt.

DE-A 33 03 420 beschreibt Verfahren und Einrichtungen zur Reinigung der Atemluft von CO₂, wobei Molekularsiebe als Adsorber dienen, welche durch ein Druckwechselverfahren regeneriert werden können.

Schließlich werden spezielle Adsorbentien in EP-A 1 155 728 beschrieben. Hierbei handelt es sich um Amino-methylierte Perlpolymerisate.

Trotz dieser zahlreichen im Stand der Technik vorgeschlagenen Adsorbentien besteht nach wie vor ein Bedarf, weitere optimierte Adsorbentien zum Entfernen von Kohlendioxid und gegebenenfalls Wasser aus der Atemluft bereitzustellen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt somit darin, dass weiter verbesserte Adsorbentien für die oben genannten Verfahren und Vorrichtungen bereitgestellt werden.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Entfernen von Kohlendioxid und gegebenenfalls Wasser aus Atemluft in geschlossenen oder teilgeschlossenen Systemen den Schritt enthaltend

- Inkontaktbringen der Atemluft mit einem porösen metallorganischen Gerüstmaterial, wobei das Gerüstmaterial mindestens eine an mindestens ein Metallion koordinativ gebundene, mindestens zweizählige organische Verbindung enthält.

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein geschlossenes oder teilgeschlossenes System, das mindestens ein Atemgerät sowie eine Atemmaske, einen -anzug oder andere Lebenserhaltungssysteme enthält, weiterhin enthaltend ein poröses metallorganisches Gerüstmaterial, wobei das Gerüstmaterial mindestens eine an mindestens ein Metallion koordinativ gebundene, mindestens zweizählige organische Verbindung enthält.

Es wurde nämlich gefunden, dass der Einsatz von porösen metallorganischen Gerüstmaterialien in geschlossenen oder teilgeschlossenen Systemen, die mindestens ein Atemgerät

enthalten beziehungsweise in Verfahren zum Entfernen von Kohlendioxid und gegebenenfalls Wasser aus Atemluft besonders effizient sind und zudem leicht regeneriert werden können.

- 5 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Entfernen von Kohlendioxid und gegebenenfalls Wasser kann insbesondere ein geschlossenes oder teilgeschlossenes System eingesetzt werden, das mindestens ein Atemgerät sowie eine Atemmaske, einen -anzug oder andere Lebenserhaltungssysteme enthält.
- 10 Geschlossene Systeme sind insbesondere solche, welche keine Öffnung zur Umgebung aufweisen, durch die Luftsauerstoff ein- oder ausgeführt werden soll.

Teilgeschlossene Systeme sind insbesondere solche, bei denen kein Luftsauerstoff durch die Umgebung in das System aufgenommen werden soll.

15

Als Umgebung des geschlossenen oder teilgeschlossenen Systems kommt prinzipiell jede Umgebung in Frage, die kein Umgebungsgas aufweist, oder ein Umgebungsgas aufweist, dessen Einatmen nicht die notwendige Lebenserhaltung oder Unversehrtheit eines Menschen oder höheren Tieres gewährleistet.

20

Eine Umgebung, die kein Umgebungsgas enthält, findet sich beispielsweise unter Wasser oder im All.

25

Ein Umgebungsgas, dessen Einatmen nicht die notwendige Lebenserhaltung oder Unversehrtheit eines Menschen oder höheren Tieres gewährleistet, ist beispielsweise Luft, deren Sauerstoffanteil oder -Partialdruck zu niedrig zum Atmen ist und/oder die weitere schädliche Bestandteile aufweist.

30

Bei der Atemmaske kann es sich beispielsweise um eine solche handeln, die beim Tauchen - also als Tauchermaske - verwendet wird. Ebenso kann es sich jedoch um eine Atemschutzmaske handeln, wie diese beispielsweise im Brandfall, bei einem Chemieunfall, beim Lackieren oder Umgang mit gefährlichen Chemikalien oder biologischem Material, beim Extrembergsteigen oder in großer Höhe (zum Beispiel im Flugzeug) eingesetzt werden können. Darüber hinaus können solche Systeme auch Anzüge enthalten. Weiterhin ist es möglich, dass es sich bei dem Lebenserhaltungssystem um einen Helm handelt. Typischerweise kann ein solcher Helm auch in einen entsprechenden Anzug integriert sein. Häufig wird in diesem Zusammenhang dann von Schutzvollanzügen gesprochen. Hierbei

35

sind auch Raumanzüge zu nennen. Ebenso kann es sich bei den Systemen um Räume oder Gänge von Gebäuden, beispielsweise Schutzräume, oder von Fahrzeugen, beispielsweise in U-Booten, Flugzeugen, in Tunneln, Förderschächten oder dergleichen handeln.

5

Das geschlossene oder teilgeschlossene System kann weiterhin einen Filter aufweisen, in dem das poröse metallorganische Gerüstmaterial zumindest als Teil eines Adsorberbettes vorliegt. Es können ebenfalls weitere Adsorbentien wie Zeolithe vorhanden sein.

- 10 Der Filter kann austauschbar oder fest im System eingebaut sein. Die zu verwendenden Filter sind aus dem Stand der Technik bekannt. Diese sind typischerweise Bestandteile der im Stand der Technik ebenfalls bekannten Systeme.

- 15 Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße geschlossene oder teilgeschlossene System zum Entfernen von Kohlendioxid und gegebenenfalls Wasser aus Atemluft verwendet. Hierbei ist von Vorteil, dass neben CO₂ auch das in der Atemluft befindliche Wasser entfernt werden kann. Eine Voraussetzung für das Funktionieren der CO₂-Adsorption ist dies jedoch nicht.

- 20 Das poröse metallorganische Gerüstmaterial ist unter anderem deshalb von Vorteil, weil ein leichtes Regenerieren möglich ist.

- 25 Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zum Regenerieren eines porösen metallorganischen Gerüstmaterials aus einem geschlossenen oder teilgeschlossenen System, wie dies oben beschrieben wurde, die Schritte enthaltend

- gegebenenfalls Entnehmen des metallorganischen Gerüstmaterials und
- Beaufschlagen des Gerüstmaterials mit einem Gas.

- 30 Bei dem Gas kann es sich beispielsweise um Luft, Stickstoff, ein Inertgas oder eine Mischung davon handeln. Geeignete Inertgase sind beispielsweise Helium oder Argon.

- 35 Die Regenerierung kann beispielsweise durch einfaches Durchleiten des Gases durch das metallorganische Gerüstmaterial erfolgen. Vorzugsweise findet die Regenerierung jedoch unter Druck- und/oder Temperaturwechseladsorption statt.

Daher ist es bevorzugt, wenn das erfindungsgemäße Verfahren zum Regenerieren derart durchgeführt wird, dass die Beaufschlagung mit der Änderung mindestens eines Parameters ausgewählt aus Druck und Temperatur stattfindet.

- 5 Unter dem Begriff „Druck“ ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Gesamtdruck und/oder der Kohlendioxidpartialdruck zu verstehen.

Die Regenerierung des metallorganischen Gerüstmaterials kann während des Einsatzes des erfindungsgemäßen geschlossenen oder teilgeschlossenen Systems erfolgen.

10

Das zu verwendende poröse metallorganische Gerüstmaterial ist im Stand der Technik bekannt. Die Eignung von porösen metallorganischen Gerüstmaterialien zur Speicherung von Kohlendioxid ist beispielsweise von A. R. Millward et al., J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), 17998-17999, beschrieben worden.

15

Das poröse metallorganische Gerüstmaterial enthält mindestens eine an mindestens ein Metallion koordinativ gebundene mindestens zweizählige organische Verbindung. Dieses metallorganische Gerüstmaterial (MOF) wird beispielsweise beschrieben in US 5,648,508, EP-A-0 790 253, M. O'Keeffe et al., J. Sol. State Chem., 152 (2000), Seite 3 bis 20, H. Li et al., Nature 402 (1999), Seite 276, M. Eddaoudi et al., Topics in Catalysis 9 (1999), Seite 105 bis 111, B. Chen et al., Science 291 (2001), Seite 1021 bis 1023 und DE-A-101 11 230.

20

Die MOF's gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten Poren, insbesondere Mikro- und/oder Mesoporen. Mikroporen sind definiert als solche mit einem Durchmesser von 2 nm oder kleiner und Mesoporen sind definiert durch einen Durchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm, jeweils entsprechend nach der Definition, wie sie Pure & Applied Chem. 57 (1985), 603-619, insbesondere auf Seite 606 angegeben ist. Die Anwesenheit von Mikro- und/oder Mesoporen kann mit Hilfe von Sorptionsmessungen überprüft werden, wobei diese Messungen die Aufnahmekapazität der metallorganischen Gerüstmaterialien für Stickstoff bei 77 Kelvin gemäß DIN 66131 und/oder DIN 66134 bestimmt.

25

30

Vorzugsweise beträgt die spezifische Oberfläche – berechnet nach dem Langmuir-Modell (DIN 66131, 66134) für ein MOF in Pulverform bei mehr als 5 m²/g, mehr bevorzugt über 10 m²/g, mehr bevorzugt mehr als 50 m²/g, weiter mehr bevorzugt mehr als 500 m²/g, weiter mehr bevorzugt mehr als 1000 m²/g und besonders bevorzugt mehr als 1500 m²/g.

35

MOF Formkörper können eine niedrigere spezifische Oberfläche besitzen; vorzugsweise jedoch mehr als 10 m²/g, mehr bevorzugt mehr als 50 m²/g, weiter mehr bevorzugt mehr als 500 m²/g.

- 5 Die Metallkomponente im Gerüstmaterial nach der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen Ia, IIa, IIIa, IVa bis VIIIa und Ib bis VIb. Besonders bevorzugt sind 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 und Bi. Mehr bevorzugt sind Zn, Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh und Co. Insbesondere bevorzugt Zn, Al, Ni
- 10 und Cu. In Bezug auf die Ionen dieser Elemente sind besonders zu erwähnen 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⁺, Rh²⁺, Rh⁺, Ir²⁺, Ir⁺, Ni²⁺, Ni⁺, Pd²⁺, Pd⁺, Pt²⁺, Pt⁺, 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⁺, Bi⁵⁺, Bi³⁺ und Bi⁺.

15

Der Begriff "mindestens zweizählige organische Verbindung" bezeichnet eine organische Verbindung, die mindestens eine funktionelle Gruppe enthält, die in der Lage ist, zu einem gegebenen Metallion mindestens zwei, bevorzugt zwei koordinative Bindungen, und/oder zu zwei oder mehr, bevorzugt zwei Metallatomen jeweils eine koordinative Bindung auszu-

20 bilden.

- Als funktionelle Gruppen, über die die genannten koordinativen Bindungen ausgebildet werden kann, sind insbesondere beispielsweise folgende funktionellen Gruppen zu nennen: -CO₂H, -CS₂H, -NO₂, -B(OH)₂, -SO₃H, -Si(OH)₃, -Ge(OH)₃, -Sn(OH)₃, -Si(SH)₄, -
- 25 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 wobei R beispielsweise bevorzugt eine Alkylengruppe mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, n-Propylen-, i-Propylen-, n-Butylen-, i-Butylen-, tert-Butylen- oder n-Pentylengruppe, oder eine Arylgruppe, enthaltend 1 oder 2 aromati-
- 30 sche Kerne wie beispielsweise 2 C₆-Ringe, die gegebenenfalls kondensiert sein können und unabhängig voneinander mit mindestens jeweils einem Substituenten geeignet substituiert sein können, und/oder die unabhängig voneinander jeweils mindestens ein Heteroatom wie beispielsweise N, O und/oder S enthalten können. Gemäß ebenfalls bevorzugter Ausführungsformen sind funktionelle Gruppen zu nennen, bei denen der oben genannte Rest
- 35 R nicht vorhanden ist. Diesbezüglich sind unter anderem -CH(SH)₂, -C(SH)₃, -CH(NH₂)₂, -C(NH₂)₃, -CH(OH)₂, -C(OH)₃, -CH(CN)₂ oder -C(CN)₃ zu nennen.

Die mindestens zwei funktionellen Gruppen können grundsätzlich an jede geeignete organische Verbindung gebunden sein, solange gewährleistet ist, dass die diese funktionellen Gruppen aufweisende organische Verbindung zur Ausbildung der koordinativen Bindung und zur Herstellung des Gerüstmaterials befähigt ist.

5

Bevorzugt leiten sich die organischen Verbindungen, die die mindestens zwei funktionellen Gruppen enthalten, von einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Verbindung oder einer aromatischen Verbindung oder einer sowohl aliphatischen als auch aromatischen Verbindung ab.

10

Die aliphatische Verbindung oder der aliphatische Teil der sowohl aliphatischen als auch aromatischen Verbindung kann linear und/oder verzweigt und/oder cyclisch sein, wobei auch mehrere Cyclen pro Verbindung möglich sind. Weiter bevorzugt enthält die aliphatische Verbindung oder der aliphatische Teil der sowohl aliphatischen als auch aromatischen Verbindung 1 bis 15, weiter bevorzugt 1 bis 14, weiter bevorzugt 1 bis 13, weiter bevorzugt 1 bis 12, weiter bevorzugt 1 bis 11 und insbesondere bevorzugt 1 bis 10 C-Atome wie beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 C-Atome. Insbesondere bevorzugt sind hierbei unter anderem Methan, Adamantan, Acetylen, Ethylen oder Butadien.

15

20

Die aromatische Verbindung oder der aromatische Teil der sowohl aromatischen als auch aliphatischen Verbindung kann einen oder auch mehrere Kerne wie beispielsweise zwei, drei, vier oder fünf Kerne aufweisen, wobei die Kerne getrennt voneinander und/oder mindestens zwei Kerne in kondensierter Form vorliegen können. Besonders bevorzugt weist die aromatische Verbindung oder der aromatische Teil der sowohl aliphatischen als auch aromatischen Verbindung einen, zwei oder drei Kerne auf, wobei einer oder zwei Kerne besonders bevorzugt sind. Unabhängig voneinander kann weiter jeder Kern der genannten Verbindung mindestens ein Heteroatom wie beispielsweise N, O, S, B, P, Si, Al, bevorzugt N, O und/oder S enthalten. Weiter bevorzugt enthält die aromatische Verbindung oder der aromatische Teil der sowohl aromatischen als auch aliphatischen Verbindung einen oder zwei C₆-Kerne, wobei die zwei entweder getrennt voneinander oder in kondensierter Form vorliegen. Insbesondere sind als aromatische Verbindungen Benzol, Naphthalin und/oder Biphenyl und/oder Bipyridyl und/oder Pyridyl zu nennen.

25

30

35

Besonders bevorzugt leitet sich die mindestens zweizählige organische Verbindung von einer Di-, Tri-, oder Tetracarbonsäure oder deren Schwefelanaloga ab. Schwefelanaloga sind die funktionellen Gruppen -C(=O)SH sowie dessen Tautomer und C(=S)SH, die anstelle einer oder mehrerer Carbonsäuregruppen eingesetzt werden können.

Der Begriff "ableiten" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die mindestens zweizählige organische Verbindung im Gerüstmaterial in teilweise deprotonierter oder vollständig deprotonierter Form vorliegen kann. Weiterhin kann die mindestens zweizählige organische Verbindung weitere Substituenten enthalten, wie beispielsweise -OH, -NH₂, -OCH₃, -CH₃, -NH(CH₃), -N(CH₃)₂, -CN sowie Halogenide.

Beispielsweise sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Dicarbonsäuren wie etwa Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, 1,4-Butandicarbonsäure, 4-Oxo-Pyran-2,6-dicarbonsäure, 1,6-Hexandicarbonsäure, Decandicarbonsäure, 1,8-Heptadecandicarbonsäure, 1,9-Heptadecandicarbonsäure, Heptadecandicarbonsäure, Acetylendicarbonsäure, 1,2-Benzoldicarbonsäure, 2,3-Pyridindicarbonsäure, Pyridin-2,3-dicarbonsäure, 1,3-Butadien-1,4-dicarbonsäure, 1,4-Benzoldicarbonsäure, p-Benzoldicarbonsäure, Imidazol-2,4-dicarbonsäure, 2-Methyl-chinolin-3,4-dicarbonsäure, Chinolin-2,4-dicarbonsäure, Chinoxalin-2,3-dicarbonsäure, 6-Chlorchinoxalin-2,3-dicarbonsäure, 4,4'-Diaminphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure, Chinolin-3,4-dicarbonsäure, 7-Chlor-4-hydroxychinolin-2,8-dicarbonsäure, Diimiddicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, 2-Methylimidazol-4,5-dicarbonsäure, Thiophen-3,4-dicarbonsäure, 2-Isopropylimidazol-4,5-dicarbonsäure, Tetrahydropyran-4,4-dicarbonsäure, Perylen-3,9-dicarbonsäure, Perylendicarbonsäure, Pluriol E 200-dicarbonsäure, 3,6-Dioxaoctandicarbonsäure, 3,5-Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure, Octadecandicarbonsäure, Pentan-3,3-dicarbonsäure, 4,4'-Diamino-1,1'-diphenyl-3,3'-dicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-dicarbonsäure, Benzidin-3,3'-dicarbonsäure, 1,4-bis-(Phenylamino)-benzol-2,5-dicarbonsäure, 1,1'-Dinaphthyl-5,5'-dicarbonsäure, 7-Chlor-8-methylchinolin-2,3-dicarbonsäure, 1-Anilinoanthrachinon-2,4'-dicarbonsäure, Polytetrahydrofuran-250-dicarbonsäure, 1,4-bis-(Carboxymethyl)-piperazin-2,3-dicarbonsäure, 7-Chlorchinolin-3,8-dicarbonsäure, 1-(4-Carboxy)-phenyl-3-(4-chlor)-phenylpyrazolin-4,5-dicarbonsäure, 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-5-norbornen-2,3-dicarbonsäure, Phenylindandicarbonsäure, 1,3-Dibenzyl-2-oxo-imidazolidin-4,5-dicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Naphthalin-1,8-dicarbonsäure, 2-Benzoylbenzol-1,3-dicarbonsäure, 1,3-Dibenzyl-2-oxoimidazolidin-4,5-cis-dicarbonsäure, 2,2'-Bichinolin-4,4'-dicarbonsäure, Pyridin-3,4-dicarbonsäure, 3,6,9-Trioxaundecandicarbonsäure, O-Hydroxybenzophenondicarbonsäure, Pluriol E 300-dicarbonsäure, Pluriol E 400-dicarbonsäure, Pluriol E 600-dicarbonsäure, Pyrazol-3,4-dicarbonsäure, 2,3-Pyrazindicarbonsäure, 5,6-Dimethyl-2,3-pyrazindicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenyletherdiimiddicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylmethandiimiddicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylsulfondiimiddicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 1,3-Adamantandicarbonsäure, 1,8-Naphthalindicarbonsäure, 2,3-Naphthalindicarbonsäure, 8-Methoxy-2,3-naphthalindicarbonsäure, 8-Nitro-2,3-naphthalincarbonsäure, 8-Sulfo-2,3-

naphthalindicarbonsäure, Anthracen-2,3-dicarbonsäure, 2',3'-Diphenyl-p-terphenyl-4,4"-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Imidazol-4,5-dicarbonsäure, 4(1 H)-Oxothiochromen-2,8-dicarbonsäure, 5-tert-Butyl -1,3-benzoldicarbonsäure, 7,8-Chinolindicarbonsäure, 4,5-Imidazoldicarbonsäure, 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure, He-
 5 xatriacontandicarbonsäure, Tetradecondicarbonsäure, 1,7-Heptadicarbonsäure, 5-Hydroxy-1,3-Benzoldicarbonsäure, Pyrazin-2,3-dicarbonsäure, Furan-2,5-dicarbonsäure, 1-Nonen-6,9-dicarbonsäure, Eicosendicarbonsäure, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure, 1-Amino-4-methyl-9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2,3-dicarbonsäure, 2,5-Pyridindicarbonsäure, Cyclohexen-2,3-dicarbonsäure, 2,9-Dichlorfluorubin-4,11-
 10 dicarbonsäure, 7-Chlor-3-methylchinolin-6,8-dicarbonsäure, 2,4-Dichlorbenzophenon-2',5'-dicarbonsäure, 1,3-benzoldicarbonsäure, 2,6-Pyridindicarbonsäure, 1-Methylpyrrol-3,4-dicarbonsäure, 1-Benzyl-1H-pyrrol-3,4-dicarbonsäure, Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2-Nitrobenzol-1,4-dicarbonsäure, Heptan-1,7-dicarbonsäure, Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure 1,14-Tetradecondicarbonsäure, 5,6-Dehydronorbornan-2,3-
 15 dicarbonsäure oder 5-Ethyl-2,3-Pyridindicarbonsäure,

Tricarbonsäuren wie etwa

2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure, 7-Chlor-2,3,8-chinolintricarbonsäure, 1,2,4-
 20 Benzoltricarbonsäure, 1,2,4-Butantricarbonsäure, 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1-Hydroxy-1,2,3-Propantricarbonsäure, 4,5-Di-hydro-4,5-dioxo-1H-pyrrolo[2,3-F]chinolin-2,7,9-tricarbonsäure, 5-Acetyl-3-amino-6-methylbenzol-1,2,4-tricarbonsäure, 3-Amino-5-benzoyl-6-methylbenzol-1,2,4-tricarbonsäure, 1,2,3-Propantricarbonsäure oder Aurintricarbonsäure,

25

oder Tetracarbonsäuren wie etwa

1,1-Dioxidperlylo[1,12-BCD]thiophen-3,4,9,10-tetracarbonsäure, Perylentetracarbonsäuren wie Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure oder Perylen-1,12-sulfon-3,4,9,10-tetracarbonsäure, 30 Butantetracarbonsäuren wie 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure oder Meso-1,2,3,4-Butantetracarbonsäure, Decan-2,4,6,8-tetracarbonsäure, 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan-2,3,11,12-tetracarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, 1,2,11,12-Dodecantetracarbonsäure, 1,2,5,6-Hexantetracarbonsäure, 1,2,7,8-Octantetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure, 1,2,9,10-Decantetracarbonsäure, 35 Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure oder Cyclopentantetracarbonsäuren wie Cyclopentan-1,2,3,4-tetracarbonsäure zu nennen.

Ganz besonders bevorzugt werden gegebenenfalls mindestens einfach substituierte mono-, di-, tri-, tetra- oder höherkernige aromatische Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren eingesetzt, wobei jeder der Kerne mindestens ein Heteroatom enthalten kann, wobei zwei oder mehr Kerne gleiche oder unterschiedliche Heteroatome enthalten kann. Beispielsweise bevorzugt werden monokernige Dicarbonsäuren, monokernige Tricarbonsäuren, monokernige Tetracarbonsäuren, dikernige Dicarbonsäuren, dikernige Tricarbonsäuren, dikernige Tetracarbonsäuren, trikernige Dicarbonsäuren, trikernige Tricarbonsäuren, trikernige Tetracarbonsäuren, tetrakernige Dicarbonsäuren, tetrakernige Tricarbonsäuren und/oder tetrakernige Tetracarbonsäuren. Geeignete Heteroatome sind beispielsweise N, O, S, B, P, Si, Al, bevorzugte Heteroatome sind hierbei N, S und/oder O. Als geeigneter Substituent ist diesbezüglich unter anderem -OH, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe zu nennen.

Insbesondere bevorzugt werden als mindestens zweizählige organische Verbindungen Acetylendicarbonsäure (ADC), Benzoldicarbonsäuren, Naphthalindicarbonsäuren, Biphenyldicarbonsäuren wie beispielsweise 4,4'-Biphenyldicarbonsäure (BPDC), Bipyridindicarbonsäuren wie beispielsweise 2,2'-Bipyridindicarbonsäuren wie beispielsweise 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure, Benzoltricarbonsäuren wie beispielsweise 1,2,3-Benzoltricarbonsäure oder 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (BTC), Adamantantetracarbonsäure (ATC), Adamantandibenzoat (ADB) Benzoltribenzoat (BTB), Methantetrabenzoat (MTB), Adamantantetrabenzoat oder Dihydroxyterephthalsäuren wie beispielsweise 2,5-Dihydroxyterephthalsäure (DHBDC) eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt werden unter anderem Isophtalsäure, Terephthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 1,2,3-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure oder 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure eingesetzt.

Neben diesen mindestens zweizähligen organischen Verbindungen kann der MOF auch eine oder mehrere einzählige Liganden umfassen.

Geeignete Lösemittel zur Herstellung der MOF sind unter anderem Ethanol, Dimethylformamid, Toluol, Methanol, Chlorbenzol, Diethylformamid, Dimethylsulfoxid, Wasser, Wasserstoffperoxid, Methylamin, Natronlauge, N-Methylpolidonether, Acetonitril, Benzylchlorid, Triethylamin, Ethylenglykol und Gemische hiervon. Weitere Metallionen, mindestens zweizählige organische Verbindungen und Lösemittel für die Herstellung von MOF sind unter anderem in US-A 5,648,508 oder DE-A 101 11 230 beschrieben.

Die Porengröße des MOF kann durch Wahl des geeigneten Liganden und/oder der mindestens zweizähligen organischen Verbindung gesteuert werden. Allgemein gilt, dass je größer die organische Verbindung desto größer die Porengröße ist. Vorzugsweise beträgt die Porengröße von 0,2 nm bis 30 nm, besonders bevorzugt liegt die Porengröße im Bereich von 0,3 nm bis 3 nm bezogen auf das kristalline Material.

In einem MOF-Formkörper treten jedoch auch größere Poren auf, deren Größenverteilung variieren kann. Vorzugsweise wird jedoch mehr als 50 % des gesamten Porenvolumens, insbesondere mehr als 75 %, von Poren mit einem Porendurchmesser von bis zu 1000 nm gebildet. Vorzugsweise wird jedoch ein Großteil des Porenvolumens von Poren aus zwei Durchmesserbereichen gebildet. Es ist daher weiter bevorzugt, wenn mehr als 25 % des gesamten Porenvolumens, insbesondere mehr als 50 % des gesamten Porenvolumens von Poren gebildet wird, die in einem Durchmesserbereich von 100 nm bis 800 nm liegen und wenn mehr als 15 % des gesamten Porenvolumens, insbesondere mehr als 25 % des gesamten Porenvolumens von Poren gebildet wird, die in einem Durchmesserbereich von bis zu 10 nm liegen. Die Porenverteilung kann mittels Quecksilber-Pososimetrie bestimmt werden.

Nachfolgend sind Beispiele für MOF's angegeben. Neben der Kennzeichnung des MOF, dem Metall sowie dem mindestens zweizähligen Liganden ist weiterhin das Lösemittel sowie die Zellenparameter (Winkel α , β und γ sowie die Abstände A, B und C in Å) angegeben. Letztere wurden durch Röntgenbeugung bestimmt.

MOF-n	Inhaltsstoffe molares Verhältnis M+L	Solvens s	α	β	γ	a	b	c	Raum- gruppe
MOF-0	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₃ (BTC)	Ethanol	90	90	120	16.711	16.711	14.189	P6(3)/ Mcm
MOF-2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0.246 mmol) H ₂ (BDC) 0.241 mmol)	DMF Toluen	90	102.8	90	6.718	15.49	12.43	P2(1)/n
MOF-3	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (1.89 mmol) H ₂ (BDC) (1.93mmol)	DMF MeOH	99.72	111.11	108.4	9.726	9.911	10.45	P-1

MOF-4	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (1.00 mmol) H ₃ (BTC) (0.5 mmol)	Ethanol	90	90	90	14.728	14.728	14.728	P2(1)3
MOF-5	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (2.22 mmol) H ₂ (BDC) (2.17 mmol)	DMF Chlorben- zen	90	90	90	25.669	25.669	25.669	Fm-3m
MOF-38	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0.27 mmol) H ₃ (BTC) (0.15 mmol)	DMF Chlorben- zen	90	90	90	20.657	20.657	17.84	I4cm
MOF-31 Zn(ADC) ₂	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.4 mmol H ₂ (ADC) 0.8 mmol	Ethanol	90	90	90	10.821	10.821	10.821	Pn(-3)m
MOF-12 Zn ₂ (ATC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.3 mmol H ₄ (ATC) 0.15 mmol	Ethanol	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-20 ZnNDC	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.37 mmol H ₂ NDC 0.36 mmol	DMF Chlorben- zen	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c
MOF-37	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.2 mmol H ₂ NDC 0.2 mmol	DEF Chlor- benzen	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.556	P-1
MOF-8 Tb ₂ (ADC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.10 mmol H ₂ ADC 0.20 mmol	DMSO MeOH	90	115.7	90	19.83	9.822	19.183	C2/c
MOF-9 Tb ₂ (ADC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.08 mmol H ₂ ADB 0.12 mmol	DMSO	90	102.09	90	27.056	16.795	28.139	C2/c

MOF-6	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.30 mmol H ₂ (BDC) 0.30 mmol	DMF MeOH	90	91.28	90	17.599	19.996	10.545	P21/c
MOF-7	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.15 mmol H ₂ (BDC) 0.15 mmol	H ₂ O	102.3	91.12	101.5	6.142	10.069	10.096	P-1
MOF-69A	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.083 mmol 4,4'-BPDC 0.041 mmol	DEF H ₂ O ₂ MeNH ₂	90	111.6	90	23.12	20.92	12	C2/c
MOF-69B	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.083 mmol 2,6-NCD 0.041 mmol	DEF H ₂ O ₂ MeNH ₂	90	95.3	90	20.17	18.55	12.16	C2/c
MOF-11 Cu ₂ (ATC)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.47 mmol H ₂ ATC 0.22 mmol	H ₂ O	90	93.86	90	12.987	11.22	11.336	C2/c
MOF-11 Cu ₂ (ATC) dehydr.			90	90	90	8.4671	8.4671	14.44	P42/ mmc
MOF-14 Cu ₃ (BTB)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.28 mmol H ₃ BTB 0.052 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	26.946	26.946	26.946	Im-3
MOF-32 Cd(ATC)	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.24 mmol H ₄ ATC 0.10 mmol	H ₂ O NaOH	90	90	90	13.468	13.468	13.468	P(-4)3m
MOF-33 Zn ₂ (ATB)	ZnCl ₂ 0.15 mmol H ₄ ATB 0.02 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	19.561	15.255	23.404	Imma
MOF-34	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	H ₂ O	90	90	90	10.066	11.163	19.201	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁

Ni(ATC)	0.24 mmol H ₄ ATC 0.10 mmol	NaOH							
MOF-36 Zn ₂ (MTB)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.20 mmol H ₄ MTB 0.04 mmol	H ₂ O DMF	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-39 Zn ₃ O(HBTB)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.27 mmol H ₃ BTB 0.07 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	17.158	21.591	25.308	Pnma
NO305	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol Ameisensäure. 86.90 mmol	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c
NO306A	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol Ameisensäure. 86.90 mmol	DEF	90	90	90	9.9364	18.374	18.374	Pbcn

NO29 MOF-0 äh- lich	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol H ₃ BTC 0.69 mmol	DMF	120	90	90	14.16	33.521	33.521	P-1
BPR48 A2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.012 mmol	DMSO Toluen	90	90	90	14.5	17.04	18.02	Pbca
BPR69 B1	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.0212 mmol H ₂ BDC 0.0428 mmol	DMSO	90	98.76	90	14.16	15.72	17.66	Cc
BPR92 A2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.018 mmol H ₂ BDC	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	P1

	0.018 mmol								
BPR95 C5	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.36 mmol	NMP	90	112.8	90	14.460	11.085	15.829	P2(1)/n
Cu C ₆ H ₄ O ₆	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0.37 mmol	DMF Chlor- benzen	90	105.29	90	15.259	14.816	14.13	P2(1)/c
M(BTC) MOF-0 ähn- lich	Co(SO ₄) H ₂ O 0.055 mmol H ₃ BTC 0.037 mmol	DMF	wie MOF-0						
Tb(C ₆ H ₄ O ₆)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.370 mmol H ₂ (C ₆ H ₄ O ₆) 0.56 mmol	DMF Chlor- benzen	104.6	107.9	97.147	10.491	10.981	12.541	P-1
Zn (C ₂ O ₄)	ZnCl ₂ 0.370 mmol Oxalsäure 0.37 mmol	DMF Chlor- benzen	90	120	90	9.4168	9.4168	8.464	P(-3)1m
Co(CHO)	Co(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O 0.043 mmol Ameisensäure 1.60 mmol	DMF	90	91.32	90	11.328	10.049	14.854	P2(1)/n
Cd(CHO)	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.185 mmol formic acid 0.185 mmol	DMF	90	120	90	8.5168	8.5168	22.674	R-3c
Cu(C ₃ H ₂ O ₄)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.043 mmol Malonsre. 0.192 mmol	DMF	90	90	90	8.366	8.366	11.919	P43
Zn ₆ (NDC) ₅ MOF-48	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.097 mmol 14 NDC	DMF Chlor- benzen	90	95.902	90	19.504	16.482	14.64	C2/m

	0.069 mmol	H ₂ O ₂							
--	------------	-------------------------------	--	--	--	--	--	--	--

MOF-47	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.185 mmol H ₂ (BDC[CH ₃) ₄) 0.185 mmol	DMF Chlor- benzen H ₂ O ₂	90	92.55	90	11.303	16.029	17.535	P2(1)/c
MO25	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol BPhDC 0.085 mmol	DMF	90	112.0	90	23.880	16.834	18.389	P2(1)/c
Cu-Thio	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol Thiophen Dicarbonsäure 0.085 mmol	DEF	90	113.6	90	15.4747	14.514	14.032	P2(1)/c
CIBDC1	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0.085 mmol	DMF	90	105.6	90	14.911	15.622	18.413	C2/c
MOF-101	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol BrBDC 0.085 mmol	DMF	90	90	90	21.607	20.607	20.073	Fm3m
Zn ₃ (BTC) ₂	ZnCl ₂ 0.033 mmol H ₃ BTC 0.033 mmol	DMF EtOH Base zugege- ben	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m
MOF-j	Co(CH ₃ CO ₂) ₂ ·4H ₂ O (1.65 mmol) H ₃ (BZC) (0.95 mmol)	H ₂ O	90	112.0	90	17.482	12.963	6.559	C2
MOF-n	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₃ (BTC)	Ethanol	90	90	120	16.711	16.711	14.189	P6(3)/mcm
PbBDC	Pb(NO ₃) ₂	DMF	90	102.7	90	8.3639	17.991	9.9617	P2(1)/n

	(0.181 mmol) H ₂ (BDC) (0.181 mmol)	Ethanol							
Znhex	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0.171 mmol) H ₃ BTB (0.114 mmol)	DMF p-Xylen Ethanol	90	90	120	37.1165	37.117	30.019	P3(1)c
AS16	FeBr ₂ 0.927 mmol H ₂ (BDC) 0.927 mmol	DMF anhydr.	90	90.13	90	7.2595	8.7894	19.484	P2(1)c
AS27-2	FeBr ₂ 0.927 mmol H ₃ (BDC) 0.464 mmol	DMF anhydr.	90	90	90	26.735	26.735	26.735	Fm3m
AS32	FeCl ₃ 1.23 mmol H ₂ (BDC) 1.23 mmol	DMF anhydr. Ethanol	90	90	120	12.535	12.535	18.479	P6(2)c
AS54-3	FeBr ₂ 0.927 BPDC 0.927 mmol	DMF anhydr. n- Propanol	90	109.98	90	12.019	15.286	14.399	C2
AS61-4	FeBr ₂ 0.927 mmol m-BDC 0.927 mmol	Pyridin anhydr.	90	90	120	13.017	13.017	14.896	P6(2)c
AS68-7	FeBr ₂ 0.927 mmol m-BDC 1.204 mmol	DMF anhydr. Pyridin	90	90	90	18.3407	10.036	18.039	Pca2 ₁
Zn(ADC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.37 mmol H ₂ (ADC) 0.36 mmol	DMF Chlor- benzen	90	99.85	90	16.764	9.349	9.635	C2/c
MOF-12	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ethanol	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca

Zn ₂ (ATC)	0.30 mmol H ₄ (ATC) 0.15 mmol								
MOF-20 ZnNDC	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.37 mmol H ₂ NDC 0.36 mmol	DMF Chlor- benzen	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c
MOF-37	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.20 mmol H ₂ NDC 0.20 mmol	DEF Chlor- benzen	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.556	P-1
Zn(NDC) (DMSO)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₂ NDC	DMSO	68.08	75.33	88.31	8.631	10.207	13.114	P-1
Zn(NDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₂ NDC		90	99.2	90	19.289	17.628	15.052	C2/c
Zn(HPDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.23 mmol H ₂ (HPDC) 0.05 mmol	DMF H ₂ O	107.9	105.06	94.4	8.326	12.085	13.767	P-1
Co(HPDC)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.21 mmol H ₂ (HPDC) 0.06 mmol	DMF H ₂ O/ Ethanol	90	97.69	90	29.677	9.63	7.981	C2/c
Zn ₃ (PDC)2.5	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.17 mmol H ₂ (HPDC) 0.05 mmol	DMF/ ClBz H ₂ O/ TEA	79.34	80.8	85.83	8.564	14.046	26.428	P-1
Cd ₂ (TPDC)2	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.06 mmol H ₂ (HPDC) 0.06 mmol	Metha- nol/ CHP H ₂ O	70.59	72.75	87.14	10.102	14.412	14.964	P-1
Tb(PDC)1.5	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.21 mmol H ₂ (PDC) 0.034 mmol	DMF H ₂ O/ Ethanol	109.8	103.61	100.14	9.829	12.11	14.628	P-1

ZnDBP	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.05 mmol Dibenzylphosphat 0.10 mmol	MeOH	90	93.67	90	9.254	10.762	27.93	P2/n
Zn ₃ (BPDC)	ZnBr ₂ 0.021 mmol 4,4'BPDC 0.005 mmol	DMF	90	102.76	90	11.49	14.79	19.18	P21/n
CdBDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.100 mmol H ₂ (BDC) 0.401 mmol	DMF Na ₂ SiO ₃ (aq)	90	95.85	90	11.2	11.11	16.71	P21/n
Cd-mBDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.009 mmol H ₂ (mBDC) 0.018 mmol	DMF MeNH ₂	90	101.1	90	13.69	18.25	14.91	C2/c
Zn ₄ OBNDc	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.041 mmol BNDc	DEF MeNH ₂ H ₂ O ₂	90	90	90	22.35	26.05	59.56	Fmmm
Eu(TCA)	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0.14 mmol TCA 0.026 mmol	DMF Chlor- benzen	90	90	90	23.325	23.325	23.325	Pm-3n
Tb(TCA)	Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0.069 mmol TCA 0.026 mmol	DMF Chlor- benzen	90	90	90	23.272	23.272	23.372	Pm-3n
Formate	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0.138 mmol Ameisensäure. 0.43 mmol	H ₂ O Ethanol	90	90	120	10.668	10.667	4.107	R-3m
	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol Ameisensäure. 86.90 mmol	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c

	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol Ameisensre. 86.90 mmol	DEF	90	90	90	9.9364	18.374	18.374	Pbcn
	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol Ameisensre. 86.90 mmol	DEF	90	90	90	8.335	8.335	13.34	P-31c
NO330	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ameisensre. 8.69 mmol	Form- amid	90	90	90	8.7749	11.655	8.3297	Pnna
NO332	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ameisensre. 8.69 mmol	DIP	90	90	90	10.0313	18.808	18.355	Pbcn

NO333	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ameisensre. 8.69 mmol	DBF	90	90	90	45.2754	23.861	12.441	Cmcm
NO335	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ameisensre. 8.69 mmol	CHF	90	91.372	90	11.5964	10.187	14.945	P21/n
NO336	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ameisensre. 8.69 mmol	MFA	90	90	90	11.7945	48.843	8.4136	Pbcm
NO13	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol Benzoesre. 0.92 mmol Bipyridin 0.46 mmol	Ethanol	90	90	90	18.66	11.762	9.418	Pbcn
NO29	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O	DMF	120	90	90	14.16	33.521	33.521	P-1

MOF-0 ähnlich	0.46 mmol H ₃ BTC 0.69 mmol								
Mn(hfac) ₂ (O ₂ CC ₆ H ₅)	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol Hfac 0.92 mmol Bipyridin 0.46 mmol	Ether	90	95.32	90	9.572	17.162	14.041	C2/c
BPR43G2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.0288 mmol H ₂ BDC 0.0072 mmol	DMF CH ₃ CN	90	91.37	90	17.96	6.38	7.19	C2/c
BPR48A2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.012 mmol	DMSO Toluen	90	90	90	14.5	17.04	18.02	Pbca
BPR49B1	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.024 mmol H ₂ BDC 0.048 mmol	DMSO Metha- nol	90	91.172	90	33.181	9.824	17.884	C2/c
BPR56E1	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.024 mmol	DMSO n- Propa- nol	90	90.096	90	14.5873	14.153	17.183	P2(1)/n
BPR68D10	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.0016 mmol H ₃ BTC 0.0064 mmol	DMSO Benzen	90	95.316	90	10.0627	10.17	16.413	P2(1)/c
BPR69B1	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.0212 mmol H ₂ BDC 0.0428 mmol	DMSO	90	98.76	90	14.16	15.72	17.66	Cc

BPR73E4	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	DMSO	90	92.324	90	8.7231	7.0568	18.438	P2(1)/n
---------	--	------	----	--------	----	--------	--------	--------	---------

	0.006 mmol H ₂ BDC 0.003 mmol	Toluen							
BPR76D5	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.0009 mmol H ₂ BzPDC 0.0036 mmol	DMSO	90	104.17	90	14.4191	6.2599	7.0611	Pc
BPR80B5	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.018 mmol H ₂ BDC 0.036 mmol	DMF	90	115.11	90	28.049	9.184	17.837	C2/c
BPR80H5	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.027 mmol H ₂ BDC 0.027 mmol	DMF	90	119.06	90	11.4746	6.2151	17.268	P2/c
BPR82C6	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.0068 mmol H ₂ BDC 0.202 mmol	DMF	90	90	90	9.7721	21.142	27.77	Fdd2
BPR86C3	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.0025 mmol H ₂ BDC 0.075 mmol	DMF	90	90	90	18.3449	10.031	17.983	Pca2(1)
BPR86H6	Cd(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.010 mmol H ₂ BDC 0.010 mmol	DMF	80.98	89.69	83.41 2	9.8752	10.263	15.362	P-1
	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	P1
BPR95A2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.012 mmol	NMP	90	102.9	90	7.4502	13.767	12.713	P2(1)/c
CuC ₆ F ₄ O ₄	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0.37 mmol	DMF Chlor- benzen	90	98.834	90	10.9675	24.43	22.553	P2(1)/n

Fe Formic	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.370 mmol Ameisensäure. 0.37 mmol	DMF	90	91.543	90	11.495	9.963	14.48	P2(1)/n
Mg Formic	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.370 mmol Ameisensäure. 0.37 mmol	DMF	90	91.359	90	11.383	9.932	14.656	P2(1)/n
MgC ₆ H ₄ O ₆	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0.37 mmol	DMF	90	96.624	90	17.245	9.943	9.273	C2/c
Zn C ₂ H ₄ BDC MOF-38	ZnCl ₂ 0.44 mmol CBBDC 0.261 mmol	DMF	90	94.714	90	7.3386	16.834	12.52	P2(1)/n
MOF-49	ZnCl ₂ 0.44 mmol m-BDC 0.261 mmol	DMF CH ₃ CN	90	93.459	90	13.509	11.984	27.039	P2/c
MOF-26	Cu(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O 0.084 mmol DCPE 0.085 mmol	DMF	90	95.607	90	20.8797	16.017	26.176	P2(1)/n
MOF-112	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol o-Br-m-BDC 0.085 mmol	DMF Ethanol	90	107.49	90	29.3241	21.297	18.069	C2/c
MOF-109	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol KDB 0.085 mmol	DMF	90	111.98	90	23.8801	16.834	18.389	P2(1)/c
MOF-111	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol o-BrBDC 0.085 mmol	DMF Ethanol	90	102.16	90	10.6767	18.781	21.052	C2/c

MOF-110	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol Thiophen Dicarbonsäure 0.085 mmol	DMF	90	90	120	20.0652	20.065	20.747	R-3/m
MOF-107	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol Thiophen Dicar- bonsäure 0.085 mmol	DEF	104.8	97.075	95.20 6	11.032	18.067	18.452	P-1
MOF-108	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol Thiophen Dicar- bonsäure 0.085 mmol	DBF/ Methanol	90	113.63	90	15.4747	14.514	14.032	C2/c
MOF-102	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0.085 mmol	DMF	91.63	106.24	112.0 1	9.3845	10.794	10.831	P-1
Clbdc1	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0.085 mmol	DEF	90	105.56	90	14.911	15.622	18.413	P-1
Cu(NMOP)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol NBDC 0.085 mmol	DMF	90	102.37	90	14.9238	18.727	15.529	P2(1)/m
Tb(BTC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.033 mmol H ₃ BTC 0.033 mmol	DMF	90	106.02	90	18.6986	11.368	19.721	
Zn ₃ (BTC) ₂	ZnCl ₂ 0.033 mmol H ₃ BTC 0.033 mmol	DMF Ethanol	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m
Zn ₄ O(NDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	DMF	90	90	90	41.5594	18.818	17.574	aba2

	0.066 mmol 14NDC 0.066 mmol	Ethanol							
CdTDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.014 mmol Thiophen 0.040 mmol DABCO 0.020 mmol	DMF H ₂ O	90	90	90	12.173	10.485	7.33	Pmma
IRMOF-2	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.160 mmol o-Br-BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.772	25.772	25.772	Fm-3m
IRMOF-3	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.20 mmol H ₂ N-BDC 0.60 mmol	DEF Ethanol	90	90	90	25.747	25.747	25.747	Fm-3m

IRMOF-4	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.11 mmol [C ₃ H ₇ O] ₂ -BDC 0.48 mmol	DEF	90	90	90	25.849	25.849	25.849	Fm-3m
IRMOF-5	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.13 mmol [C ₅ H ₁₁ O] ₂ -BDC 0.50 mmol	DEF	90	90	90	12.882	12.882	12.882	Pm-3m
IRMOF-6	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.20 mmol [C ₂ H ₄]-BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.842	25.842	25.842	Fm-3m
IRMOF-7	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.07 mmol 1,4NDC 0.20 mmol	DEF	90	90	90	12.914	12.914	12.914	Pm-3m
IRMOF-8	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.55 mmol	DEF	90	90	90	30.092	30.092	30.092	Fm-3m

	2,6NDC 0.42 mmol								
IRMOF-9	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.05 mmol BPDC 0.42 mmol	DEF	90	90	90	17.147	23.322	25.255	Pnnm
IRMOF-10	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.02 mmol BPDC 0.012 mmol	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m
IRMOF-11	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.05 mmol HPDC 0.20 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
IRMOF-12	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.017 mmol HPDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m

IRMOF-13	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.048 mmol PDC 0.31 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
IRMOF-14	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.17 mmol PDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.381	34.381	34.381	Fm-3m
IRMOF-15	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.063 mmol TPDC 0.025 mmol	DEF	90	90	90	21.459	21.459	21.459	Im-3m
IRMOF-16	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.0126 mmol TPDC 0.05 mmol	DEF NMP	90	90	90	21.49	21.49	21.49	Pm-3m

ADC	Acetylendicarbonsäure
NDC	Naphthalindicarbonsäure
BDC	Benzoldicarbonsäure
ATC	Adamantantetracarbonsäure
5 BTC	Benzoltricarbonsäure
BTB	Benzoltribenzoesäure
MTB	Methantetrabenzoessäure
ATB	Adamantantetrabenzoessäure
ADB	Adamantandibenzoessäure

10

Weitere metallorganische Gerüstmaterialien sind MOF-2 bis 4, MOF-9, MOF-31 bis 36, MOF-39, MOF-69 bis 80, MOF103 bis 106, MOF-122, MOF-125, MOF-150, MOF-177, MOF-178, MOF-235, MOF-236, MOF-500, MOF-501, MOF-502, MOF-505, IRMOF-1, IRMOF-61, IRMOP-13, IRMOP-51, MIL-17, MIL-45, MIL-47, MIL-53, MIL-59, MIL-60, MIL-61, 15 MIL-63, MIL-68, MIL-79, MIL-80, MIL-83, MIL-85, CPL-1 bis 2, SZL-1 welche in der Literatur beschrieben sind.

20

Insbesondere bevorzugt ist ein poröses metallorganisches Gerüstmaterial, bei dem Zn, Al oder Cu als Metallion und die mindestens zweizählige organische Verbindung Terephthalsäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure oder 1,3,5-Benzoltricarbonsäure ist.

25

Neben der konventionellen Methode zur Herstellung der MOF, wie sie beispielsweise in US 5,648,508 beschrieben ist, können diese auch auf elektrochemischem Wege hergestellt werden. Diesbezüglich wird auf DE-A 103 55 087 sowie WO-A 2005/049892 verwiesen. 25 Die auf diesem Weg hergestellten MOFs weisen besonders gute Eigenschaften in Zusammenhang mit der Adsorption und Desorption von chemischen Stoffen, insbesondere von Gasen. Sie unterscheiden sich somit von denen, die konventionell hergestellt werden, auch wenn diese aus den gleichen organischen und Metallionenbestandteilen gebildet werden und sind daher als neue Gerüstmaterialien zu betrachten. Im Rahmen der vorliegenden 30 Erfindung sind elektrochemisch hergestellte MOFs besonders bevorzugt.

35

Demgemäß betrifft die elektrochemische Herstellung ein kristallines poröses metallorganischen Gerüstmaterial, enthaltend mindestens eine an mindestens ein Metallion koordinativ gebundene, mindestens zweizählige organische Verbindung, welches in einem Reaktionsmedium, enthaltend die mindestens eine zweizählige organische Verbindung, dadurch erhalten wird, dass mindestens ein Metallion durch Oxidation mindestens einer das entsprechende Metall enthaltenden Anode erzeugt wird.

Der Begriff "elektrochemische Herstellung" bezeichnet ein Herstellungsverfahren, bei dem die Bildung mindestens eines Reaktionsproduktes mit der Wanderung von elektrischen Ladungen oder dem Auftreten von elektrischen Potentialen verbunden ist.

- 5 Der Begriff "mindestens ein Metallion", wie er im Zusammenhang mit der elektrochemischen Herstellung verwendet wird, bezeichnet Ausführungsformen, gemäß denen mindestens ein Ion eines Metalls oder mindestens ein Ion eines ersten Metalls und mindestens ein Ion mindestens eines vom ersten Metall verschiedenen zweiten Metalls durch anodische Oxidation bereit gestellt werden.

10

- Demgemäß umfasst die elektrochemische Herstellung Ausführungsformen, in denen mindestens ein Ion mindestens eines Metalls durch anodische Oxidation und mindestens ein Ion mindestens eines Metalls über ein Metallsalz bereit gestellt werden, wobei das mindestens eine Metall im Metallsalz und das mindestens eine Metall, das über anodische Oxidation als Metallion bereit gestellt werden, gleich oder voneinander verschieden sein können.
- 15 Daher umfasst die vorliegende Erfindung in Bezug auf elektrochemisch hergestellte MOF beispielsweise eine Ausführungsform, gemäß der das Reaktionsmedium ein oder mehrere unterschiedliche Salze eines Metalls enthält und das in diesem Salz oder in diesen Salzen enthaltene Metallion zusätzlich durch anodische Oxidation mindestens einer dieses Metall enthaltenden Anode bereitgestellt wird. Ebenso kann das Reaktionsmedium ein oder mehrere unterschiedliche Salze mindestens eines Metalls enthalten und mindestens ein von diesen Metallen unterschiedliches Metall kann über anodische Oxidation als Metallion im Reaktionsmedium bereitgestellt werden.

20

- 25 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung im Zusammenhang mit der elektrochemischen Herstellung wird das mindestens eine Metallion durch anodische Oxidation mindestens einer der dieses mindestens eine Metall enthaltenden Anode bereitgestellt, wobei kein weiteres Metall über ein Metallsalz bereitgestellt wird.

- 30 Der Begriff "Metall", wie im Rahmen der vorliegenden Erfindung im Zusammenhang mit der elektrochemischen Herstellung von MOFs verwendet wird, umfasst sämtliche Elemente des Periodensystems, die über anodische Oxidation auf elektrochemischem Weg in einem Reaktionsmedium bereitgestellt werden können und mit mindestens einer mindestens zweizähligen organischen Verbindungen mindestens ein metallorganisches poröses Gerüstmaterial zu bilden in der Lage sind.
- 35

Unabhängig von dessen Herstellung fällt das erhaltene MOF in pulverförmiger bzw. als Agglomerat an. Dieses kann als solches als Sorbens im erfindungsgemäßen Verfahren alleine oder zusammen mit anderen Sorbentien oder weiteren Materialien eingesetzt werden. Vorzugsweise geschieht dies als Schüttgut, insbesondere in einem Festbett. Weiterhin kann das MOF in einen Formkörper umgewandelt werden. Bevorzugte Verfahren sind hierbei die Verstrangung oder Tablettierung. Bei der Formkörperherstellung können zum MOF weitere Materialien, wie beispielsweise Binder, Gleitmittel oder andere Additive hinzugesetzt werden. Ebenso ist es denkbar, dass Mischungen von MOF und anderen Adsorbentien beispielsweise Aktivkohle als Formkörper hergestellt werden oder getrennt Formkörper ergeben, die dann als Formkörpermischungen eingesetzt werden.

Hinsichtlich der möglichen Geometrien dieser MOF Formkörper existieren im Wesentlichen keine Beschränkungen. Beispielsweise sind unter anderem Pellets wie beispielsweise scheibenförmige Pellets, Pillen, Kugeln, Granulat, Extrudate wie beispielsweise Stränge, Waben, Gitter oder Hohlkörper zu nennen.

Zur Herstellung dieser Formkörper sind grundsätzlich sämtliche geeigneten Verfahren möglich. Es sind insbesondere folgende Verfahrensführungen bevorzugt:

- Kneten des Gerüstmaterials allein oder zusammen mit mindestens einem Bindemittel und/oder mindestens einem Anteigungsmittel und/oder mindestens einer Templatverbindung unter Erhalt eines Gemisches; Verformen des erhaltenen Gemisches mittels mindestens einer geeigneten Methode wie beispielsweise Extrudieren; optional Waschen und/oder Trocknen und/oder Calcinieren des Extrudates; optional Konfektionieren.
- Aufbringen des Gerüstmaterials auf mindestens ein gegebenenfalls poröses Trägermaterial. Das erhaltene Material kann dann gemäß der vorstehend beschriebenen Methode zu einem Formkörper weiterverarbeitet werden.
- Aufbringen des Gerüstmaterials auf mindestens ein gegebenenfalls poröses Substrat.
- Einschäumen in poröse Kunststoffe wie z.B. Polyurethan.

Kneten und Verformen kann gemäß jedes geeigneten Verfahrens erfolgen, wie beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 2, S. 313 ff.

(1972) beschrieben, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung vollumfänglich einbezogen wird.

- Beispielsweise bevorzugt kann das Kneten und/oder Verformen mittels einer Kolben-
5 presse, Walzenpresse in Anwesenheit oder Abwesenheit mindestens eines Bindermateri-
als, Compoundieren, Pelletieren, Tablettieren, Extrudieren, Co-Extrudieren, Ver-
schäumen, Verspinnen, Beschichten, Granulieren, bevorzugt Sprühgranulieren, Versprü-
hen, Sprühtrocknen oder einer Kombination aus zwei oder mehr dieser Methoden erfolgen.
- 10 Ganz besonders werden Pellets und/oder Tabletten hergestellt.

- Das Kneten und/oder Verformen kann bei erhöhten Temperaturen wie beispielsweise im
Bereich von Raumtemperatur bis 300°C und/oder bei erhöhtem Druck wie beispielsweise
im Bereich von Normaldruck bis hin zu einigen hundert bar und/oder in einer Schutzgasat-
15 mosphäre wie beispielsweise in Anwesenheit mindestens eines Edelgases, Stickstoff oder
einem Gemisch aus zwei oder mehr davon erfolgen.

- Das Kneten und/oder Verformen wird gemäß einer weiteren Ausführungsform unter Zuga-
be mindestens eines Bindemittels durchgeführt, wobei als Bindemittel grundsätzlich
jede chemische Verbindung eingesetzt werden kann, die die zum Kneten und/oder Ver-
20 formen gewünschte Viskosität der zu verknetenden und/oder verformenden Masse
gewährleistet. Demgemäß können Bindemittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl
Viskositäts erhöhende als auch Viskositäts erniedrigende Verbindungen sein.

- Als unter anderem bevorzugte Bindemittel sind beispielsweise Aluminiumoxid oder Alumi-
25 niumoxid enthaltende Binder, wie sie beispielsweise in der WO 94/29408 beschrieben
sind, Siliciumdioxid, wie es beispielsweise in der EP 0 592 050 A1 beschrieben ist, Mi-
schungen aus Siliciumdioxid und Aluminiumoxid, wie sie beispielsweise in der WO
94/13584 beschrieben sind, Tonminerale, wie sie beispielsweise in der JP 03-037156 A
beschrieben sind, beispielsweise Montmorillonit, Kaolin, Bentonit, Hallosit, Dickit, Nacrit
30 und Anauxit, Alkoxysilane, wie sie beispielsweise in der EP 0 102 544 B1 beschrie-
ben sind, beispielsweise Tetraalkoxysilane wie beispielsweise Tetramethoxysilan,
Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan, Tetrabutoxysilan, oder beispielsweise Trialkoxysi-
lane wie beispielsweise Trimethoxysilan, Triethoxysilan, Tripropoxysilan, Tributoxysilan,
Alkoxytitanate, beispielsweise Tetraalkoxytitanate wie beispielsweise Tetrametho-
35 xytitanat, Tetraethoxytitanat, Tetrapropoxytitanat, Tetrabutoxytitanat, oder beispielsweise
Trialkoxytitanate wie beispielsweise Trimethoxytitanat, Triethoxytitanat, Tripropoxytitanat,
Tributoxytitanat, Alkoxyzirkonate, beispielsweise Tetraalkoxyzirkonate wie beispielsweise

Tetramethoxyzirkonat, Tetraethoxyzirkonat, Tetrapropoxyzirkonat, Tetrabutoxyzirkonat, oder beispielsweise Trialkoxyzirkonate wie beispielsweise Trimethoxyzirkonat, Triethoxyzirkonat, Tripropoxyzirkonat, Tributoxyzirkonat, Silikasole, amphiphile Substanzen und/oder Graphite zu nennen. Insbesondere bevorzugt ist Graphit.

5

Als viskositätssteigernde Verbindung kann beispielsweise auch, gegebenenfalls zusätzlich zu den oben genannten Verbindungen, eine organische Verbindung und/oder ein hydrophiles Polymer wie beispielsweise Cellulose oder ein Cellulosederivat wie beispielsweise Methylcellulose und/oder ein Polyacrylat und/oder ein Polymethacrylat und/oder ein Polyvinylalkohol und/oder ein Polyvinylpyrrolidon und/oder ein Polyisobuten und/oder ein Polytetrahydrofuran eingesetzt werden.

10

Als Anteigungsmittel kann unter anderem bevorzugt Wasser oder mindestens ein Alkohol wie beispielsweise ein Monoalkohol mit 1 bis 4 C-Atomen wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol oder 2-Methyl-2-propanol oder ein Gemisch aus Wasser und mindestens einem der genannten Alkohole oder ein mehrwertiger Alkohol wie beispielsweise ein Glykol, bevorzugt ein wassermischbarer mehrwertiger Alkohol, allein oder als Gemisch mit Wasser und/oder mindestens einem der genannten einwertigen Alkohole eingesetzt werden.

15

20

Weitere Additive, die zum Kneten und/oder Verformen eingesetzt werden können, sind unter anderem Amine oder Aminderivate wie beispielsweise Tetraalkylammonium-Verbindungen oder Aminoalkohole und Carbonat enthaltende Verbindungen wie etwa Calciumcarbonat. Solche weiteren Additive sind etwa in der EP 0 389 041 A1, der EP 0 200 260 A1 oder der WO 95/19222 beschrieben.

25

Die Reihenfolge der Additive wie Templatverbindung, Binder, Anteigungsmittel, viskositätssteigernde Substanz beim Verformen und Kneten ist grundsätzlich nicht kritisch.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der gemäß Kneten und/oder Verformen erhaltene Formkörper mindestens einer Trocknung unterzogen, die im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 25 bis 300°C, bevorzugt im Bereich von 50 bis 300°C und besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 300°C durchgeführt wird. Ebenso ist es möglich, im Vakuum oder unter Schutzgasatmosphäre oder durch Sprühtrocknung zu trocknen.

30

35

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird im Rahmen dieses Trocknungsvorgangs mindestens eine der als Additive zugesetzten Verbindungen zumindest teilweise aus dem Formkörper entfernt.

5 Beispiel

Abbildung 1 zeigt die Adsorptionsisotherme von CO₂ bei 20 °C an dem metallorganischen Gerüstmaterial Aluminiumterephthalat in Form von 3x3 mm Tabletten, wobei P den absoluten Druck in mbar und A die Menge an adsorbiertem Gas in mg pro g Adsorbens angibt.

10

Bei einer beispielhaften Tauchtiefe von 20 m (3 bar) beträgt der Partialdruck von CO₂ (4% * 3 bar) 120 mbar (siehe Punkt 1 in Abb. 1). Dies entspricht einer Beladung von 24 bis 27 mg/g (siehe Punkt 2 in Abb. 1).

15 An der Oberfläche beispielsweise im Tauchzentrum wird mit dem üblichen Kompressor Frischluft im Gegenstrom durch das adsorberbett geblasen. Der CO₂ Partialdruck beträgt (0,03% * 1 bar) 0,3 mbar (siehe Punkt 3 in Abb. 1).

Das bedeutet, dass mit etwa 2 kg Gerüstmaterial etwa 1 mol CO₂ adsorbiert werden kann.

20

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Kohlendioxid und gegebenenfalls Wasser aus Atemluft in geschlossenen oder teilgeschlossenen Systemen den Schritt enthaltend

- Inkontaktbringen der Atemluft mit einem porösen metallorganischen Gerüstmaterial, wobei das Gerüstmaterial mindestens eine an mindestens ein Metallion koordinativ gebundene, mindestens zweizählige organische Verbindung enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das geschlossene oder teilgeschlossene System mindestens ein Atemgerät sowie eine Atemmaske, einen -anzug oder andere Lebenserhaltungssysteme enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse metallorganische Gerüstmaterial als Formkörper vorliegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse metallorganische Gerüstmaterial zumindest Teil eines Adsorberbettes in einem Filter ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Metallion ein Ion ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Zink, und Kupfer ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens zweizählige organische Verbindung sich von einer Di-, Tri-, Tetracarbonsäure oder deren Schwefelanaloga ableitet.

7. Geschlossenes oder teilgeschlossenes System, das mindestens ein Atemgerät sowie eine Atemmaske, einen -anzug oder andere Lebenserhaltungssysteme enthält, weiterhin enthaltend ein poröses metallorganisches Gerüstmaterial, wobei das Gerüstmaterial mindestens eine an mindestens ein Metallion koordinativ gebundene, mindestens zweizählige organische Verbindung enthält.

8. Geschlossenes oder teilgeschlossenes System nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass dieses weiterhin einen Filter aufweist, in dem das poröse metallorganische Gerüstmaterial zumindest als Teil eines Adsorberbettes vorliegt.

5 9. Geschlossenes oder teilgeschlossenes System nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Filter austauschbar oder fest im System eingebaut ist.

10 10. Verwendung eines geschlossenen oder teilgeschlossenen Systems nach einem der Ansprüche Anspruch 7 bis 9 zum Entfernen von Kohlendioxid und gegebenenfalls Wasser aus Atemluft.

11. Verfahren zum Regenerieren eines porösen metallorganischen Gerüstmaterials aus einem geschlossenen oder teilgeschlossenen System nach einem der Ansprüche 7 bis 9 die Schritte enthaltend

15

- gegebenenfalls Entnehmen des metallorganischen Gerüstmaterials; und
- Beaufschlagen des Gerüstmaterials mit einem Gas.

20 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas Luft, Stickstoff, ein Inertgas oder eine Mischung davon ist.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Beaufschlagung mit der Änderung mindestens eines Parameters ausgewählt aus Druck und Temperatur ist.

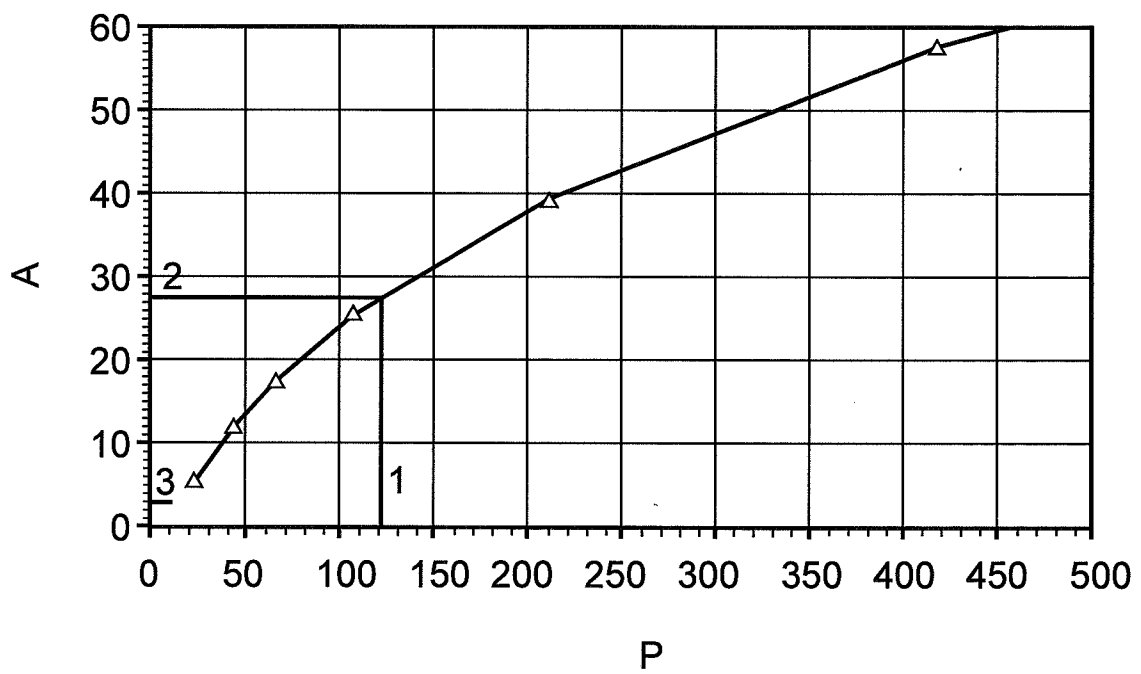
25

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Regenerierung des metallorganischen Gerüstmaterials während des Einsatzes des geschlossenen oder teilgeschlossenen Systems nach einem der Ansprüche 7 bis 9 erfolgt.

30

FIG.1

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/051788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01D53/02 B01J20/22 A62B18/00 A62D9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2007/038508 A (UNIV MICHIGAN [US]; YAGHI OMAR M [US]) 5 April 2007 (2007-04-05) the whole document	1-14
P,X	WO 2006/122920 A (BASF AG [DE]; MUELLER ULRICH [DE]; SCHUBERT MARKUS [DE]; HESSE MICHAEL) 23 November 2006 (2006-11-23) page 5, line 4 - page 6, line 10	1-14
X	JP 2003 342260 A (OSAKA GAS CO LTD) 3 December 2003 (2003-12-03) abstract -/--	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May 2007

Date of mailing of the international search report

11/06/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gruber, Marco

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/051788

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	-& DATABASE WPI Week 200412 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2004-113023 XP002434028 & JP 2003 342260 A (OSAKA GAS CO LTD) 3 December 2003 (2003-12-03) abstract -----	
X	WO 01/83294 A (FRAANBERG OSKAR [SE]) 8 November 2001 (2001-11-08) cited in the application	7-10
Y	claims 1-4	11-14
Y	DE 33 03 420 A1 (GEESTHACHT GKSS FORSCHUNG [DE]) 9 August 1984 (1984-08-09) cited in the application the whole document -----	11-14
Y	EP 1 155 728 A (BAYER AG [DE]) 21 November 2001 (2001-11-21) cited in the application the whole document -----	11-14
X	JP 2002 204953 A (TAIYO TOYO SANSO CO LTD) 23 July 2002 (2002-07-23) abstract -----	1-6
X	WO 2005/049484 A (BASF AG [DE]; MUELLER ULRICH [DE]) 2 June 2005 (2005-06-02) page 5, line 4 - page 6, line 5; claims -----	1-6
X	WO 03/064030 A (BASF AG [DE]; MUELLER ULRICH [DE]; HARTH KLAUS [DE]; HOELZLE MARKUS [D]) 7 August 2003 (2003-08-07) claims -----	1-6
A	US 2004/265670 A1 (MULLER ULRICH [DE] ET AL) 30 December 2004 (2004-12-30) the whole document -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/051788

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007038508	A	05-04-2007	NONE	
WO 2006122920	A	23-11-2006	DE 102005022844 A1	23-11-2006
JP 2003342260	A	03-12-2003	NONE	
WO 0183294	A	08-11-2001	AT 292574 T	15-04-2005
			AU 5281301 A	12-11-2001
			CA 2407582 A1	08-11-2001
			DE 60109911 D1	12-05-2005
			DE 60109911 T2	12-01-2006
			EP 1276664 A1	22-01-2003
			SE 516250 C2	10-12-2001
			SE 0001615 A	29-10-2001
			US 2003101996 A1	05-06-2003
DE 3303420	A1	09-08-1984	NONE	
EP 1155728	A	21-11-2001	CA 2347334 A1	16-11-2001
			CN 1325754 A	12-12-2001
			DE 10023970 A1	22-11-2001
			JP 2002052340 A	19-02-2002
			MX PA01004884 A	04-06-2002
			SG 86469 A1	19-02-2002
			US 2001043881 A1	22-11-2001
JP 2002204953	A	23-07-2002	JP 3566655 B2	15-09-2004
WO 2005049484	A	02-06-2005	CA 2544859 A1	02-06-2005
			CA 2546327 A1	02-06-2005
			CN 1886536 A	27-12-2006
			CN 1886334 A	27-12-2006
			DE 10355087 A1	09-06-2005
			EP 1689670 A1	16-08-2006
			EP 1687462 A1	09-08-2006
			WO 2005049892 A1	02-06-2005
			KR 20070013261 A	30-01-2007
			KR 20060111618 A	27-10-2006
WO 03064030	A	07-08-2003	CA 2391755 A1	01-08-2003
			CN 1617761 A	18-05-2005
			DE 20210139 U1	12-06-2003
			EP 1471997 A1	03-11-2004
			IS 7375 A	29-07-2004
			JP 2005525218 T	25-08-2005
			MX PA04007326 A	26-11-2004
			US 2003148165 A1	07-08-2003
US 2004265670	A1	30-12-2004	BR PI0412001 A	15-08-2006
			CN 1813153 A	02-08-2006
			EP 1651903 A1	03-05-2006
			WO 2005003622 A1	13-01-2005
			KR 20060028782 A	03-04-2006
			MX PA05013332 A	05-04-2006

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01D53/02 B01J20/22 A62B18/00 A62D9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B01D B01J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 2007/038508 A (UNIV MICHIGAN [US]; YAGHI OMAR M [US]) 5. April 2007 (2007-04-05) das ganze Dokument	1-14
P, X	WO 2006/122920 A (BASF AG [DE]; MUELLER ULRICH [DE]; SCHUBERT MARKUS [DE]; HESSE MICHAEL) 23. November 2006 (2006-11-23) Seite 5, Zeile 4 - Seite 6, Zeile 10	1-14
X	JP 2003 342260 A (OSAKA GAS CO LTD) 3. Dezember 2003 (2003-12-03) Zusammenfassung -/-	1-6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Mai 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/06/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gruber, Marco

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	-& DATABASE WPI Week 200412 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2004-113023 XP002434028 & JP 2003 342260 A (OSAKA GAS CO LTD) 3. Dezember 2003 (2003-12-03) Zusammenfassung -----	
X	WO 01/83294 A (FRAANBERG OSKAR [SE]) 8. November 2001 (2001-11-08) in der Anmeldung erwähnt	7-10
Y	Ansprüche 1-4 -----	11-14
Y	DE 33 03 420 A1 (GEESTHACHT GKSS FORSCHUNG [DE]) 9. August 1984 (1984-08-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	11-14
Y	EP 1 155 728 A (BAYER AG [DE]) 21. November 2001 (2001-11-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	11-14
X	JP 2002 204953 A (TAIYO TOYO SANSEI CO LTD) 23. Juli 2002 (2002-07-23) Zusammenfassung -----	1-6
X	WO 2005/049484 A (BASF AG [DE]; MUELLER ULRICH [DE]) 2. Juni 2005 (2005-06-02) Seite 5, Zeile 4 - Seite 6, Zeile 5; Ansprüche -----	1-6
X	WO 03/064030 A (BASF AG [DE]; MUELLER ULRICH [DE]; HARTH KLAUS [DE]; HOELZLE MARKUS [D]) 7. August 2003 (2003-08-07) Ansprüche -----	1-6
A	US 2004/265670 A1 (MULLER ULRICH [DE] ET AL) 30. Dezember 2004 (2004-12-30) das ganze Dokument -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/051788

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007038508 A	05-04-2007	KEINE	
WO 2006122920 A	23-11-2006	DE 102005022844 A1	23-11-2006
JP 2003342260 A	03-12-2003	KEINE	
WO 0183294 A	08-11-2001	AT 292574 T	15-04-2005
		AU 5281301 A	12-11-2001
		CA 2407582 A1	08-11-2001
		DE 60109911 D1	12-05-2005
		DE 60109911 T2	12-01-2006
		EP 1276664 A1	22-01-2003
		SE 516250 C2	10-12-2001
		SE 0001615 A	29-10-2001
		US 2003101996 A1	05-06-2003
DE 3303420 A1	09-08-1984	KEINE	
EP 1155728 A	21-11-2001	CA 2347334 A1	16-11-2001
		CN 1325754 A	12-12-2001
		DE 10023970 A1	22-11-2001
		JP 2002052340 A	19-02-2002
		MX PA01004884 A	04-06-2002
		SG 86469 A1	19-02-2002
		US 2001043881 A1	22-11-2001
JP 2002204953 A	23-07-2002	JP 3566655 B2	15-09-2004
WO 2005049484 A	02-06-2005	CA 2544859 A1	02-06-2005
		CA 2546327 A1	02-06-2005
		CN 1886536 A	27-12-2006
		CN 1886334 A	27-12-2006
		DE 10355087 A1	09-06-2005
		EP 1689670 A1	16-08-2006
		EP 1687462 A1	09-08-2006
		WO 2005049892 A1	02-06-2005
		KR 20070013261 A	30-01-2007
		KR 20060111618 A	27-10-2006
WO 03064030 A	07-08-2003	CA 2391755 A1	01-08-2003
		CN 1617761 A	18-05-2005
		DE 20210139 U1	12-06-2003
		EP 1471997 A1	03-11-2004
		IS 7375 A	29-07-2004
		JP 2005525218 T	25-08-2005
		MX PA04007326 A	26-11-2004
		US 2003148165 A1	07-08-2003
US 2004265670 A1	30-12-2004	BR PI0412001 A	15-08-2006
		CN 1813153 A	02-08-2006
		EP 1651903 A1	03-05-2006
		WO 2005003622 A1	13-01-2005
		KR 20060028782 A	03-04-2006
		MX PA05013332 A	05-04-2006