

(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  
25. Oktober 2007 (25.10.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2007/118843 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C01G 1/02* (2006.01)      *C04B 35/111* (2006.01)  
*C04B 35/486* (2006.01)    *C04B 35/053* (2006.01)  
*C01G 25/02* (2006.01)    *C04B 38/00* (2006.01)  
*C01G 23/053* (2006.01)   *C04B 35/10* (2006.01)  
*C01F 7/02* (2006.01)     *C04B 35/04* (2006.01)  
*C01F 5/02* (2006.01)     *C04B 35/48* (2006.01)  
*C01F 7/30* (2006.01)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):

AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/053571

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. April 2007 (12.04.2007)

(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, MT, 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).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

06112713.0      18. April 2006 (18.04.2006)    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): **SCHUBERT, Markus** [DE/DE]; Alwin-Mittasch-Platz 11, 67063 Ludwigshafen (DE). **MUELLER, Ulrich** [DE/DE]; Am Stecken 14a, 67435 Neustadt (DE). **TRUKHAN, Natalia** [RU/DE]; Rueckertstr. 18/20, 67063 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; ISENBRUCK BÖSL HÖRSCHLER WICHMANN HUHNS, Patentanwälte, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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

(54) Title: METAL OXIDES PRODUCED FROM METAL-ORGANIC FRAMEWORK MATERIALS

(54) Bezeichnung: METALLOXIDE AUS METALLORGANISCHEN GERÜSTMATERIALIEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a metal oxide by heating a porous metal-organic framework material, said framework material containing at least one at least bidentate organic compound that is coordinately bound to at least one metal ion and the metal ion being selected from the metals including the 2nd to 4th and 13th group of the periodic system of elements, via the complete decomposition temperature of the framework material. The invention also relates to metal oxides that can be obtained by this method and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung eines Metalloxids durch Erhitzen eines porösen metallorganischen Gerüstmaterials, wobei das Gerüstmaterial mindestens eine an mindestens ein Metallion koordinativ gebundene, mindestens zweizählige organische Verbindung enthält und das Metallion ausgewählt ist aus den Metallen bestehend aus den Gruppen 2. bis 4. und 13. des Periodensystems der Elemente, über die vollständige Zersetzungstemperatur des Gerüstmaterials sowie Metalloxide erhältlich nach diesem Verfahren und deren Verwendung.

WO 2007/118843 A1

## Metalloxide aus metallorganischen Gerüstmaterialien

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Metalloxiden aus porösen metallorganischen Gerüstmaterialien, Metalloxiden, die aus diesen Verfahren erhältlich sind sowie deren Verwendung.

10 Metalloxide stellen eine interessante Stoffgruppe dar und werden für zahlreiche Anwendungen eingesetzt.

15 Nicht zuletzt aus diesem Grund existieren im Stand der Technik zahlreiche Methoden, um solche Metalloxide zu erhalten. Neben der Gewinnung beispielsweise aus Erzen stellt die großtechnische Darstellung insbesondere hoch-reiner Metalloxide eine Möglichkeit dar.

20 Ausgangsstoffe solcher Darstellungsmethoden können unterschiedlicher Natur sein. So wird beispielsweise  $\alpha$ -Aluminiumoxid aus Bauxit hergestellt.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das für seine Porosität bekannt ist, kann beispielsweise aus Hydrargillit oder Böhmit dargestellt werden, wobei bei einer Temperatur oberhalb von 1000 °C das  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  übergeht.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dient beispielsweise als Adsorbens, Katalysator oder Katalysatorträger.

25 Zur Herstellung von Metalloxiden werden auch metallorganische Verbindungen eingesetzt. Die Darstellung der Metalloxide kann hierbei beispielsweise mit Hilfe einer chemischen Gasphasenabscheidung erzeugt werden. Hierdurch können insbesondere Schichten auf entsprechenden Substraten gebildet werden. Darüber hinaus sind Sol-Gel-Verfahren, Gefriertrocknung oder die Herstellung durch Flammenpyrolyse bekannt.

30 Ein interessanter Ansatz zur Darstellung von Zinkoxid ist von C.-Y. Su et al., J. Am. Chem. Soc. 126 (2004), 3576-3586 beschrieben. Hierbei werden zunächst metallorganische Gerüstmaterialien hergestellt, die zum einen aus einem Metallion (Zink) und einem organischen Liganden (3-Amino-1,2,4-triazol oder 3-Amino-1,2,4-triazol-5-carbonsäure) ein poröses dreidimensionales metallorganisches Gerüst bilden. Das Erhitzen des Gerüstmaterials in Sauerstoffatmosphäre führt bei Temperaturen oberhalb 35 600°C zur Bildung von Zinkoxid.

Poröse metallorganische Gerüstmaterialien, welche auf Zink basieren, sind in der Literatur bekannt und zeichnen sich durch eine vergleichsweise hohe spezifische Oberfläche aus, so dass diese Materialien häufig vorgeschlagen werden, um beispielsweise

Adsorptionen von Gasen durchzuführen. Hierbei ist Zinkterephthalat (MOF-5) am bekanntesten.

5 Es ist im Stand der Technik jedoch nicht bekannt, ob das aus einem metallorganischen Gerüstmaterial gebildete Zinkoxid Eigenschaften aufweist, die die Verwendung eines solchen Oxids als vielversprechend darstellen lassen.

10 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt somit darin, Verfahren zur Herstellung von Metalloxiden sowie solche Metalloxide bereitzustellen, um diese einer geeigneten Anwendung zuzuführen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Metalloxids den Schritt enthaltend

15 - Erhitzen eines porösen metallorganischen Gerüstmaterials, wobei das Gerüstmaterial mindestens eine an mindestens ein Metallion koordinativ gebundene, mindestens zweizählige organische Verbindung enthält und das Metallion ausgewählt ist aus den Metallen bestehend aus den Gruppen 2. bis 4. und 13. des Periodensystems der Elemente, über die vollständige Zersetzungstemperatur des  
20 Gerüstmaterials.

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Metalloxid erhältlich durch das erfindungsgemäße Verfahren.

25 Es wurde nämlich gefunden, dass die Oxide der oben genannten Metalle der 2. bis 4. und 13. Gruppe, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, eine vergleichsweise hohe spezifische Oberfläche aufweisen und so insbesondere in Verwendungsgebieten der Adsorption von Stoffen einsetzbar sind. Diese gegenüber dem Stand der Technik vergleichsweise hohen spezifischen Oberflächen könnten da-  
30 durch erklärt werden, dass die Gerüststruktur des metallorganischen Gerüstmaterials zumindest teilweise in der Struktur des entsprechenden Metalloxids beibehalten wird.

Überraschenderweise hat sich jedoch herausgestellt, dass das im Stand der Technik bekannte Zinkoxid aus einem metallorganischen Gerüstmaterial sehr niedrige spezifi-  
35 sche Oberflächen aufweist und somit nicht in besonderem Maße geeignet ist, entsprechenden Verwendungen zugeführt zu werden. Es ist daher umso überraschender, dass dies mit den erfindungsgemäßen Metallen möglich ist.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Metalloxids geht somit von einem Schritt aus, bei dem das poröse metallorganische Gerüstmaterial erhitzt wird.

Hierbei kann das Material in einer Dispersion oder als trockener Feststoff vorliegen. Weiterhin kann das metallorganische Gerüstmaterial als Pulver oder als Formkörper oder beides vorliegen. Vorzugsweise erfolgt das Erhitzen mit einem porösen metallorganischen Gerüstmaterial in Form eines Pulvers.

5

Das Erhitzen kann durch für den Fachmann bekannte Methoden erfolgen. Typischerweise erfolgt das Erhitzen in einem dazu geeigneten Ofen, wie beispielsweise einem Muffelofen oder Drehrohrföfen. Bei Verwendung eines Ofens ist es weiterhin zweckdienlich, dass Möglichkeiten vorhanden sind, das Erhitzen in Gegenwart einer geeigneten Atmosphäre durchführen zu können. Hierzu kann entsprechend eine Zuführung für ein entsprechendes Gas oder Gasgemisch derart im oder am Ofen angebracht sein, damit der das poröse metallorganische Gerüstmaterial enthaltende Ofenraum mit dem entsprechenden Gas oder Gasgemisch geflutet werden kann.

10

15 Das poröse metallorganische Gerüstmaterial wird soweit erhitzt, wie es erforderlich ist, um das metallorganische Gerüstmaterial in das entsprechende Metalloxid umzuwandeln. Hierbei wird daher über die vollständige Zersetzungstemperatur des metallorganischen Gerüstmaterials erhitzt.

20

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter "vollständige Zersetzungstemperatur" diejenige Temperatur zu verstehen, bei der das poröse metallorganische Gerüstmaterial beginnt, sich in das entsprechende Metalloxid umzuwandeln. Es ist jedoch ebenfalls möglich, dass das metallorganische Gerüstmaterial über Zwischenstufen zum Metalloxid umgewandelt wird. Beispielsweise könnte vor Bildung des Metalloxids ein Carbonat gebildet worden sein. In einem solchen Fall ist unter der "vollständigen Zersetzungstemperatur" diejenige Temperatur zu verstehen, die erforderlich ist, die jeweils letzte Zwischenstufe zum Metalloxid zu überführen.

25

Die Bestimmung der vollständigen Zersetzungstemperatur kann anhand der vom Fachmann bekannten Methoden durchgeführt werden. Beispielsweise kann durch Thermogravimetrie diese Temperatur bestimmt werden, wobei durch begleitende Analytik ebenfalls der Nachweis der Bildung des entsprechenden Metalloxids geführt werden kann.

30

35 Die vollständige Zersetzungstemperatur, die erforderlich ist, aus einem porösen metallorganischen Gerüstmaterial das entsprechende Metalloxid herzustellen, liegt typischerweise im Bereich von 250°C bis 1000°C. Weiterhin bevorzugt liegt die vollständige Zersetzungstemperatur in einem Bereich von 350°C bis 800°C. Insbesondere bevorzugt liegt die vollständige Zersetzungstemperatur im Bereich von 450°C bis 650°C.

40

Liegt das Metalloxid in verschiedenen Modifikationen vor, die durch Temperaturbehandlung erhalten werden können, kann die thermisch höherstufige(n) Modifikation(en) aus dem metallorganischen Gerüstmaterial durch Anlegen der entsprechenden Temperaturstufe erhalten werden oder es wird zunächst das/die tieferstufige(n) Modifikation(en) erhalten und in einem weiteren Schritt kann dann die Umwandlung in die gewünschte Modifikation erfolgen.

Wie bereits oben erwähnt wurde, kann das Erhitzen des porösen metallorganischen Gerüstmaterials in einer geeigneten Atmosphäre stattfinden. Sofern das poröse metallorganische Gerüstmaterial mindestens eine mindestens zweizählige organische Verbindung enthält, die selbst genügend Sauerstoff aufweist, ist es nicht zwingend erforderlich, dass von außen eine Sauerstoff liefernde Substanz zur Verfügung gestellt wird, um das poröse metallorganische Gerüstmaterial in ein Metalloxid umzuwandeln. Beispiele solcher mindestens zweizähliger organischer Verbindungen, die Sauerstoff enthalten, sind Carbonsäuren, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Ether, Ester und Phenole. Insofern könnte das Erhitzen des porösen metallorganischen Gerüstmaterials im Vakuum erfolgen. Zweckdienlicherweise wird jedoch das Erhitzen unter Atmosphärenbedingungen durchgeführt. In einem solchen Falle könnte also auch das Erhitzen des porösen metallorganischen Gerüstmaterials in Gegenwart einer inerten Atmosphäre stattfinden. Solche Atmosphären könnten gebildet sein durch Gase wie Stickstoff, Edelgase wie Helium oder Argon und Gemische hiervon. Dies stellt jedoch eine Ausnahme dar.

Vorzugsweise findet daher jedoch das Erhitzen des porösen metallorganischen Gerüstmaterials in Gegenwart einer oxidierenden Atmosphäre mit einem Sauerstoff liefernden Bestandteil statt. Hierdurch kann gewährleistet werden, dass für die Umwandlung des porösen metallorganischen Gerüstmaterials in das entsprechende Metalloxid ausreichend Sauerstoff zur Verfügung steht. Dies kann insbesondere auch dazu beitragen, dass die oben erwähnten Zwischenstufen "übersprungen" werden. Solche oxidierenden Atmosphären können durch entsprechend Sauerstoff liefernde Gase oder Gasgemische erhalten werden. Als einfachstes und bevorzugtes Gasgemisch ist hierbei Luft zu nennen, das normalerweise einen ausreichend hohen Anteil an molekularem Sauerstoff enthält. Gegebenenfalls kann die Luft mit weiterem Sauerstoff angereichert eingesetzt werden. Schließlich ist es selbstverständlich ebenso möglich, dass reiner Sauerstoff als oxidierende Atmosphäre verwendet wird. Darüber hinaus können auch andere Gase oder Gasgemische verwendet werden, die beispielsweise mit molekularem Sauerstoff angereichert sind. Hierbei wären insbesondere Inertgase bevorzugt. So können geeignete Gasgemische zur Erzeugung einer oxidierenden Atmosphäre bei Erhitzen des porösen metallorganischen Gerüstmaterials Helium, Argon,

Stickstoff oder Gemische hiervon jeweils mit Sauerstoff angereichert eingesetzt werden.

5 Das poröse metallorganische Gerüstmaterial kann einer oxidierenden Atmosphäre derart ausgesetzt sein, dass während des Erhitzens die Atmosphäre nicht verändert wird. Das das poröse metallorganische Gerüstmaterial umgebende Gas oder Gasgemisch wird somit nicht ausgetauscht, so dass der Sauerstoff liefernde Bestandteil der Atmosphäre während des Erhitzens abnimmt.

10 Darüber hinaus ist es möglich, die Atmosphäre während des Erhitzens in Bezug auf deren Sauerstoff liefernden Bestandteil durch Nachführen zumindest dieses Bestandteils in etwa konstant zu halten.

15 Bevorzugt ist jedoch, dass der Sauerstoff liefernde Bestandteil während des Erhitzens erhöht wird. Dies kann zur Temperatursteuerung der exothermen Reaktion dienen. Eine mögliche Ausführungsform ist, dass die Atmosphäre durch ein Gas oder Gasgemisch mit höherem Anteil an Sauerstoff lieferndem Bestandteil ausgetauscht wird. Dies kann insbesondere derart erfolgen, dass der Atmosphäre nach dem Beginn des Erhitzens Sauerstoff zugeführt wird, bis schließlich eine bestimmte Sauerstoffatmosphäre  
20 vorliegt. Die Erhöhung kann schrittweise oder kontinuierlich erfolgen.

Das poröse metallorganische Gerüstmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Metalloxids muss das dem Metall des Metalloxids entsprechende Metallion enthalten. Das poröse metallorganische Gerüstmaterial kann jedoch auch  
25 mehrere Metallionen enthalten. Hierbei entsteht dann entsprechend ein Metalloxid, das ebenfalls aus mehreren Metallen aufgebaut ist.

Für den Fall, dass mehrere Metallionen im metallorganischen Gerüstmaterial vorhanden sind, muss mindestens eines dieser Metallionen fähig sein, die mindestens eine  
30 mindestens zweizählige organische Verbindung koordinativ zu binden, um das entsprechende poröse metallorganische Gerüstmaterial zu erhalten. Sind darüber hinaus ein oder mehrere Metalle in ionischer Form vorhanden, kann dieses oder können diese ebenfalls durch Koordination der mindestens einen mindestens zweizähligen organischen Verbindungen oder weiterer mindestens zweizähliger organischer Verbindungen  
35 am Aufbau des metallorganischen Gerüstmaterials vorhanden sein. Darüber hinaus ist es jedoch ebenso möglich, dass dies nicht der Fall ist. Schließlich kann bei Vorhandensein mehrerer Metallionen das Verhältnis der Ionen in einem stöchiometrischen Verhältnis gegeben sein. Darüber hinaus kann auch ein nicht stöchiometrisches Verhältnis vorliegen. In diesem Zusammenhang kann dann auch von einem sogenannten  
40 dotieren porösen metallorganischen Gerüstmaterial ausgegangen werden. Solche do-

tierten Gerüstmaterialien sind beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung mit der Anmeldenummer 10 2005 053 430.0 der Anmelderin beschrieben. Solche dotierten porösen metallorganischen Gerüstmaterialien zeichnen sich dadurch aus, dass die Verteilung des Dotierungsmetalls zufällig erfolgt.

5

Darüber hinaus kann das poröse metallorganische Gerüstmaterial ebenso durch ein weiteres Metall beispielsweise in Form eines Salzes imprägniert sein. Ein Verfahren zum Imprägnieren ist zum Beispiel in EP-A 1 070 538 beschrieben.

- 10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung gelten zwei Metallionen ein und desselben Metalls unterschiedlicher Oxidationsstufe als zwei unterschiedliche Metallionen. Hierbei kann also ein entsprechendes Metalloxid erhalten werden, bei dem das Metall in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegt. Vorzugsweise wird jedoch insbesondere in Gegenwart einer oxidierenden Atmosphäre ein solches Metall ausschließlich in der höchsten stabilen Oxidationsstufe als Metalloxid vorliegen.

15

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, wenn das poröse metallorganische Gerüstmaterial ausschließlich ein Metallion eines Metalls, insbesondere einer Oxidationsstufe, aufweist.

20

Das oder die Metallionen sind ausgewählt aus den Metallen bestehend aus den Gruppen 2. bis 4. und 13. des Periodensystems der Elemente.

- Insbesondere geeignete Metalle der Gruppe 2. des Periodensystems der Elemente sind Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium sowie Barium.

25

Insbesondere geeignete Metalle der 3. Gruppe des Periodensystems der Elemente sind Scandium, Yttrium, Lanthan sowie die Lanthanide.

- 30 Insbesondere geeignete Metalle der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente sind Titan, Zirkonium sowie Hafnium.

30

Insbesondere geeignete Metalle der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente sind Aluminium, Bor, Gallium sowie Indium.

35

Weiterhin bevorzugt sind die Metalle Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zirkonium sowie Aluminium.

- 40 Ganz besonders bevorzugt ist das Metallion beziehungsweise die Metallionen aus der Gruppe der Metalle bestehend aus Aluminium, Magnesium und Zirkonium.

40

Für den Fall, dass mehr als ein Metallion in porösen metallorganischen Gerüstmaterialien vorhanden ist, können insbesondere Aluminate der Formel  $M^I AlO_2$  oder  $M^{II} Al_2O_4$  erhalten werden, wobei  $M^I$  ein einwertiges Metallion darstellt und  $M^{II}$  ein zweiwertiges Metallion ist. Insbesondere können Spinelle erhalten werden.

5

Für den Fall, dass das metallorganische Gerüstmaterial neben Titan weitere Metalle enthält, ist es möglich, Titanate, insbesondere Ilmenit ( $FeTiO_3$ ), aber auch  $MgTiO_3$ ,  $MnTiO_3$ ,  $FeTiO_3$ ,  $CoTiO_3$ ,  $NiTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $Mg_2TiO_4$ ,  $Zn_2TiO_4$  sowie  $Mn_2TiO_4$  zu erhalten.

10

Bei Verwendung von Zirkon im metallorganischen Gerüstmaterial und darüber hinaus wenigstens einem weiteren Metallion können entsprechende Zirkonate erhalten werden.

15

Geeignete poröse metallorganische Gerüstmaterialien sind aus dem Stand der Technik bekannt oder können anhand der im Stand der Technik beschriebenen Verfahren analog hergestellt werden. Metallorganische Gerüstmaterialien sind 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, DE-A-101 11 230, WO-A 2005/049892 und A.C. Sudik et al., J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), 7110 bis 7118.

20

25

Poröse metallorganische Gerüstmaterialien basierend auf Aluminium und Magnesium sind darüber hinaus insbesondere in DE A 10 2005 039 623 sowie der darin zitierten Literatur beschrieben.

30

Poröse metallorganische Gerüstmaterialien basierend auf Zirkonium und Titan sind insbesondere in der parallel eingereichten europäischen Patentanmeldung der Anmelderin mit dem Anwaltsaktenzeichen B06/0128EP beschrieben.

35

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 auszubilden.

40

Als funktionelle Gruppen, über die die genannten koordinativen Bindungen ausgebildet werden kann, sind insbesondere beispielsweise folgende funktionellen Gruppen zu nennen:  $-CO_2H$ ,  $-CS_2H$ ,  $-NO_2$ ,  $-B(OH)_2$ ,  $-SO_3H$ ,  $-Si(OH)_3$ ,  $-Ge(OH)_3$ ,  $-Sn(OH)_3$ ,  $-Si(SH)_4$ ,



- Ge(SH)<sub>4</sub>, -Sn(SH)<sub>3</sub>, -PO<sub>3</sub>H, -AsO<sub>3</sub>H, -AsO<sub>4</sub>H, -P(SH)<sub>3</sub>, -As(SH)<sub>3</sub>, -CH(RSH)<sub>2</sub>, -C(RSH)<sub>3</sub>, -CH(RNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -C(RNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, -CH(ROH)<sub>2</sub>, -C(ROH)<sub>3</sub>, -CH(RCN)<sub>2</sub>, -C(RCN)<sub>3</sub> 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 aromatische Kerne wie beispielsweise 2 C<sub>6</sub>-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
- 5
- 10 bevorzugter Ausführungsformen sind funktionelle Gruppen zu nennen, bei denen der oben genannte Rest R nicht vorhanden ist. Diesbezüglich sind unter anderem -CH(SH)<sub>2</sub>, -C(SH)<sub>3</sub>, -CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, -CH(OH)<sub>2</sub>, -C(OH)<sub>3</sub>, -CH(CN)<sub>2</sub> oder -C(CN)<sub>3</sub> zu nennen.
- 15 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.
- 20 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.
- 25 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
- 30 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.
- 35 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
- 40 aliphatischen als auch aromatischen Verbindung einen, zwei oder drei Kerne auf, wo-

- bei 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 C<sub>6</sub>-Kerne, wobei die zwei  
5 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.
- 10 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.
- 15 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, -NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>3</sub>, -NH(CH<sub>3</sub>), -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CN sowie Halogenide.
- 20
- 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-Methylchinolin-3,4-dicarbonsäure, Chinolin-2,4-dicarbonsäure, Chinoxalin-2,3-dicarbonsäure, 6-Chlorchinoxalin-2,3-dicarbonsäure,  
30 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, Octadecarbonsäure, Pentan-3,3-carbonsäure, 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,  
40

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-oxoimidazolidin-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(1H)-Oxothiochromen-2,8-dicarbonsäure, 5-tert-Butyl-1,3-benzoldicarbonsäure, 7,8-Chinolindicarbonsäure, 4,5-Imidazoldicarbonsäure, 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure, Hexatriacontandicarbonsäure, Tetradeccandicarbonsäure, 1,7-Heptadecandicarbonsäure, 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-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-Tetradeccandicarbonsäure, 5,6-Dehydronorbornan-2,3-dicarbonsäure oder 5-Ethyl-2,3-Pyridindicarbonsäure,

30 Tricarbonsäuren wie etwa

2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure, 7-Chlor-2,3,8-chinolintricarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4-Butantricarbonsäure, 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1-Hydroxy-1,2,3-Propantricarbonsäure, 4,5-Dihydro-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,

oder Tetracarbonsäuren wie etwa

40

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, 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, 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 Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 1,2,3-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Citronensäure, Wein-

säure oder Oxalsäure eingesetzt. Insbesondere bevorzugt sind Oxalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

Es ist bevorzugt, wenn die mindestens eine mindestens zweizählige organische Verbindung nur aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut ist. Hierbei ist bevorzugt, dass das molare Verhältnis C : O  $\leq$  3, mehr bevorzugt  $\leq$  2 ist.

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 metallorganischen Gerüstmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren 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), Seiten 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.

Vorzugsweise beträgt die spezifische Oberfläche – berechnet nach dem Langmuir-Modell (DIN 66131, 66134) für ein MOF in Pulverform bei mehr als 5 m<sup>2</sup>/g, mehr bevorzugt über 10 m<sup>2</sup>/g, mehr bevorzugt mehr als 50 m<sup>2</sup>/g, weiter mehr bevorzugt mehr als 500 m<sup>2</sup>/g, weiter mehr bevorzugt mehr als 1000 m<sup>2</sup>/g und besonders bevorzugt mehr als 1500 m<sup>2</sup>/g.

Formkörper aus metallorganischen Gerüstmaterialien können eine niedrigere spezifische Oberfläche besitzen; vorzugsweise jedoch mehr als 10 m<sup>2</sup>/g, mehr bevorzugt mehr als 50 m<sup>2</sup>/g, weiter mehr bevorzugt mehr als 500 m<sup>2</sup>/g, insbesondere mehr als 1000 m<sup>2</sup>/g.

Die Porengröße des porösen metallorganischen Gerüstmaterials 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.

5

In einem Formkörper des metallorganischen Gerüstmaterials 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.

10

15

Die Herstellung von Formkörpern aus metallorganischen Gerüstmaterialien ist beispielsweise in WO-A 03/102000 beschrieben.

20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Metalloxid erhältlich aus dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung dieses Metalloxids.

25

Aufgrund der Tatsache, dass poröse metallorganische Gerüstmaterialien als Precursor für die entsprechenden Metalloxide verwendet werden und hierbei zumindest teilweise die Gerüststruktur des metallorganischen Gerüstmaterials sich im Oxid widerspiegelt und ebenso teilweise gegenüber den entsprechenden Metalloxiden im Stand der Technik höhere spezifische Oberflächen ergeben, sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Metalloxide als neue Stoffe zu betrachten.

30

Da die Gerüststruktur zumindest teilweise beibehalten wird, ist es bevorzugt, wenn - und insofern dies der Fall ist - die spezifische Oberfläche ( $N_2$  nach Langmuir) von metallorganischem Gerüstmaterial zu Oxid vorzugsweise  $< 50 : 1$ , besonders bevorzugt  $< 20 : 1$ , weiter besonders bevorzugt  $< 15 : 1$  und im Falle von metallorganischen Gerüstmaterialien aus Hauptgruppenmetallen insbesondere  $< 5 : 1$  und weiterhin mehr bevorzugt  $< 4 : 1$  ist.

35

Für den Fall, dass das Metalloxid  $Al_2O_3$  ist, wird bevorzugt, wenn die spezifische Oberfläche mindestens  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $N_2$  nach Langmuir) beträgt.

40

Für den Fall, dass das Metalloxid MgO ist, wird bevorzugt, wenn dessen spezifische Oberfläche mindestens  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\text{N}_2$  nach Langmuir) beträgt.

5 Für den Fall, dass das Metalloxid  $\text{ZrO}_2$  ist, wird bevorzugt, wenn dessen spezifische Oberfläche mindestens  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\text{N}_2$  nach Langmuir) ist.

Die Metalloxide können jeweils in der Form anfallen, wie das metallorganische Gerüstmaterial eingesetzt wurde. Vorzugsweise wird das metallorganische Gerüstmaterial als Pulver eingesetzt.

10

Die erfindungsgemäßen Metalloxide unterscheiden sich insbesondere durch deren spezielle Morphologie von konventionell hergestellten Metalloxiden. Demzufolge können die erfindungsgemäßen Metalloxide verbesserte Eigenschaften für bestimmte Anwendungen aufweisen. Hierbei ist ebenfalls die von Metalloxiden nach bekannten Herstellverfahren abweichende Porenradienverteilung, die meist der des Gerüstmaterials entspricht, zu beachten, welche ein geändertes Verhalten bei Adsorptions- und Trennverfahren hervorrufen kann. Darüber hinaus kann die einfache Herstellung von dotierten Metalloxiden erfolgen. Schließlich kann die Herstellung aus hoch konzentrierten Dispersionen erfolgen.

20

Die erfindungsgemäßen Metalloxide, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind, können prinzipiell für sämtliche Anwendungen eingesetzt werden, welche für konventionell erhaltene Metalloxide bekannt sind.

25 Insbesondere sind solche Anwendungen von Interesse, bei denen eine möglichst hohe spezifische Oberfläche von Vorteil ist.

Beispielhafte Verwendungen eines erfindungsgemäßen Metalloxids sind solche, wobei das Metalloxid als keramischer Werkstoff, als Katalysator, insbesondere Photokatalysator, Pigment, beispielsweise Lichtschutzpigment, Träger, beispielsweise als Katalysatorträger, Adsorbens, beispielsweise zur Speicherung oder Trennung von Stoffen, insbesondere von Flüssigkeiten oder Gasen, als Isolationsmaterial, Schleifmittel, Hilfs- oder Füllstoff eingesetzt wird.

### 35 **Beispiele**

Beispiel 1: Herstellung von Aluminiumoxid

23,9 kg Terephthalsäure (BDC) und 28 kg  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  werden in 150 kg DMF suspendiert und die Mischung 24 Stunden bei  $130^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wird der

Feststoff abfiltriert, mit 4 x 10 kg Methanol gewaschen und mit N<sub>2</sub> während 96 Stunden trockengestrippt.

Hierbei ergibt sich eine Oberfläche (bestimmt mit N<sub>2</sub> nach Langmuir) von 1381 m<sup>2</sup>/g.

5

Das so erhaltene Gerüstmaterial in Form eines Pulvers wird ca. 24 h in einem Muffelofen bei etwa 475 bis 500°C in einer Luftatmosphäre calciniert. Dabei ist der Kohlenstoff fast quantitativ entfernt (Restgehalt 0,35 Gew.%). Das Produkt ist ein amorphes Aluminiumoxid mit einer N<sub>2</sub>-Oberfläche von 452 m<sup>2</sup>/g (Langmuir).

10

Abbildung 1 zeigt die Elektronenmikroskopie (SEM) des metallorganischen Gerüstmaterials (A) und des Oxids (B), wobei in der oberen Bildhälfte ein Maßstab von 1000:1 und in der unteren Hälfte ein Maßstab von 20000:1 vorliegt. Wie Abbildung 1 zeigt, bleibt die Morphologie der ursprünglichen Partikel weitgehend erhalten.

15

#### Vergleichsbeispiel 2

Im Vergleich zu Beispiel 1 wird die spezifische Oberfläche von konventionell hergestelltem und kommerziell erhältlichem Aluminiumoxid bestimmt. Hierbei ergab sich für die Proben Versal 200 (UOP LLC, Des Plaines, US), Spheralite (Procatalyse, Usine de Salindre, FR), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Fa. Alcoa Inc. (Pittsburgh, US), Versal 250 (Eurosupport, KH Amersfoort, NL) ein Wert für die spezifische Oberfläche im Bereich von etwa 320 bis 350 m<sup>2</sup>/g.

20

#### Beispiel 3: Herstellung von Magnesiumoxid

10,984 g Magnesiumnitrat\*6(H<sub>2</sub>O) werden in 68,5 g DEF gelöst. In einem Autoklavenebecher (Teflon-Liner) werden 6,657 g 2,6-Naphthalindicarbonsäure in 68,5 g DEF suspendiert. Anschließend wird die magnesiumsalzhaltige Lösung zugegeben und für 10 Min. verrührt. Die Synthese erfolgt anschließend im geschlossenen Autoklav bei 105°C während 24 Stunden. Die gelben Kristalle werden abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit 250 ml DMF aufgeschlämmt und für 20 Min. gerührt. Das Produkt wird abfiltriert, danach zuerst mit DMF und anschließend mit Chloroform gewaschen. Anschließend wird an der Luft getrocknet.

30

Die N<sub>2</sub>-Oberfläche (nach Langmuir) eines derart hergestellten Mg-Naphthalindicarbonsäure-MOFs liegt typischerweise im Bereich von 80 bis 120 m<sup>2</sup>/g.

35

Der Magnesium-2,6-Naphthalindicarbonsäure-MOF wird 5 Stunden bei 650°C calciniert. Das Produkt ist ein Magnesiumoxid mit einer N<sub>2</sub>-Oberfläche von 133 m<sup>2</sup>/g (Langmuir).

40



Die Abbildungen 2 und 3 zeigen das Röntgendiffraktogramm (XRD) von Gerüstmaterial (Abb. 2) und Oxid (Abb. 3), wobei I die Intensität (Lin (courts)) angibt und  $2\theta$  die 2-Theta-Skala beschreibt.

- 5 Die Morphologie der ursprünglichen Partikel bleibt ebenfalls weitgehend erhalten.

Beispiel 4: Herstellung von Zirkonoxid

5 g  $ZrOCl_2$  und 9,33 g Terephthalsäure werden in 300 ml DMF in einem Glaskolben 17 h bei  $130^\circ C$  unter Rückfluss gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 3 x 50 ml DMF und 4 x 50 ml Methanol gewaschen und 4 Tage im Vakuumtrockenschrank bei  $150^\circ C$  vorgetrocknet. Abschließend wird 2 Tage lang in einem Muffelofen bei  $275^\circ C$  calciniert (100 l/h Luft). Es werden 5,17 g eines braunen Materials erhalten.

15 Es ergibt sich eine  $N_2$ -Oberfläche von  $836\text{ m}^2/\text{g}$  (Langmuir).

Es wird 48 h bei  $500^\circ C$  calciniert.

Das Produkt ist ein Zirkonoxid mit einer  $N_2$ -Oberfläche von  $61\text{ m}^2/\text{g}$  (Langmuir). Die Verteilung der Porendurchmesser bleibt im Wesentlichen erhalten.

20

Beispiel 5: Herstellung eines gemischten Al/Zr-Oxids

Aus 5 g  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ , 2,25 g  $ZrOCl_2$  und 8,14 g Terephthalsäure wird durch Fällung in 300 ml DMF ( $130^\circ C$ , 17 h) ein Zr-dotierter Al-Terephthalsäure-MOF hergestellt. Nach Filtrieren und Waschen mit DMF und Methanol wird dieser zunächst bei  $150^\circ C$  im Vakuumtrockenschrank vorgetrocknet und anschließend bei  $330^\circ C$  48 h in einem Muffelofen unter Luftzufuhr calciniert. Der MOF weist eine  $N_2$ -Oberfläche von  $1448\text{ m}^2/\text{g}$  auf (Langmuir) und enthält neben 8,5 Gew.-% Al auch 9,8 Gew.-% Zr.

30 Der MOF-Precursor wird 48 h bei  $500^\circ C$  calciniert und so in ein gemischtes Al/Zr-Oxid umgewandelt. Das Produkt hat eine Langmuir-Oberfläche von  $358\text{ m}^2/\text{g}$ .

Vergleichsbeispiel 6: Herstellung von Zinkoxid

35 96,7 g  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  und 20,8 g Terephthalsäure werden in 2825 g DEF suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird 3,5 Stunden bei  $130^\circ C$  gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abfiltriert und mit 4 x 500 ml wasserfreiem Aceton gewaschen. Der Feststoff wird zunächst bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom 2 bis 4 Tage vorgetrocknet und anschließend im Vakuumtrockenschrank 16 Stunden evakuiert ( $\leq 1\text{ mbar}$ ).

40 Der Zink-Terephthalsäure-MOF (MOF-5) weist eine  $N_2$ -Oberfläche von  $2811\text{ m}^2/\text{g}$  (Langmuir) auf.

Das erhaltene Pulver wird 16 h bei 500°C calciniert. Das Produkt ist ein Zinkoxid mit einer  $N_2$ -Oberfläche von nur noch 20  $m^2/g$  (Langmuir). Abbildung 4 zeigt die Elektronenmikroskopaufnahme (SEM) von MOF-5 (links) und Oxid (rechts) bei einer Auflösung von 500 : 1. Es ist zu erkennen, dass die MOF-Struktur sich größtenteils zersetzt hat.

Beispiel 7 Herstellung eines Aluminiumoxids

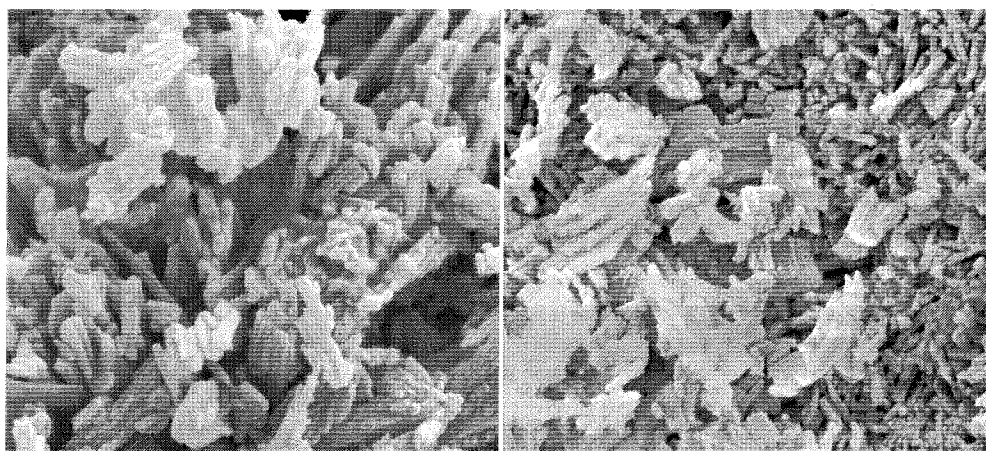
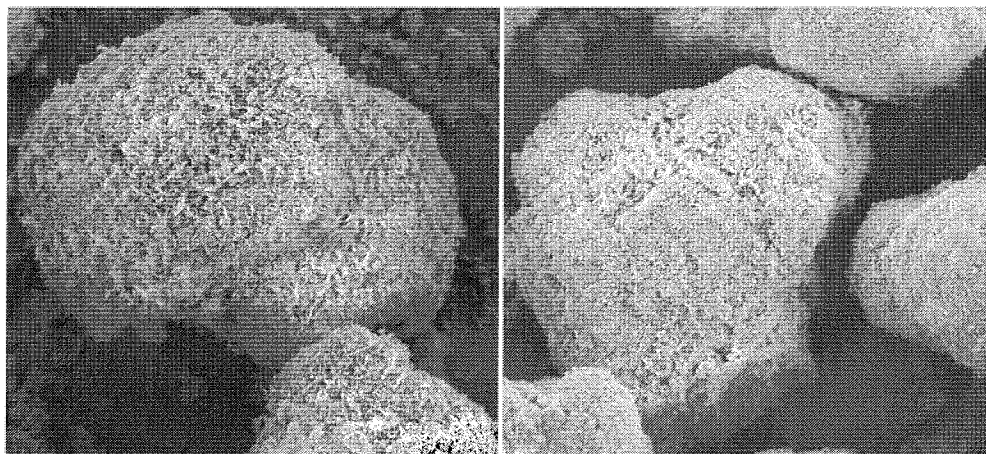
27,8 g  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  und 4,3 g Fumarsäure werden in 520,5 g DMF suspendiert und 3 Tage bei 130°C im Glaskolben gerührt. Das Produkt wird abfiltriert und mit 2 x 100 ml DMF und 4 x 100 ml MeOH nachgewaschen. Es werden 4,5 g eines Al-Fumarsäure-MOFs mit einer  $N_2$ -Oberfläche von 776  $m^2/g$  (Langmuir) erhalten. Nach Tempern in Luft bei 500°C wird ein Aluminiumoxid mit einer Oberfläche von 510  $m^2/g$  erhalten.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Metalloxids den Schritt enthaltend
  - 5 - Erhitzen eines porösen metallorganischen Gerüstmaterials, wobei das Gerüstmaterial mindestens eine an mindestens ein Metallion koordinativ gebundene, mindestens zweizählige organische Verbindung enthält und das Metallion ausgewählt ist aus den Metallen bestehend aus den Gruppen 2. bis 4. und 13. des Periodensystems der Elemente, über die vollständige  
10 Zersetzungstemperatur des Gerüstmaterials.
  2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallion ausgewählt ist aus der Gruppe der Metalle bestehend aus Aluminium, Magnesium, Titan und Zirkonium.  
15
  3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gerüstmaterial nur aus einem Metall oder in dotierter Form aufgebaut ist.
  4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Erhitzen in Gegenwart einer oxidierenden Atmosphäre mit einem Sauerstoff liefernden Bestandteil erfolgt.  
20
  5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoff liefernde Bestandteil während des Erhitzens erhöht wird.  
25
  6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die vollständige Zersetzungstemperatur im Bereich von 250 °C bis 1000 °C liegt.
  7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die  
30 mindestens eine mindestens zweizählige organische Verbindung sich von einer Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure ableitet.
  8. Metalloxid erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
  - 35 9. Metalloxid nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 400  $\text{m}^2/\text{g}$  ( $\text{N}_2$  nach Langmuir) ist.

10. Metalloxid nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxid MgO mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 100 m<sup>2</sup>/g (N<sub>2</sub> nach Langmuir) ist.
- 5 11. Metalloxid nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxid ZrO<sub>2</sub> mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 50 m<sup>2</sup>/g (N<sub>2</sub> nach Langmuir) ist.
- 10 12. Verwendung eines Metalloxids nach einem der Ansprüche 8 bis 11 als keramischer Werkstoff, Katalysator, Pigment, Träger, Adsorbens zur Speicherung oder Trennung von Stoffen wie Flüssigkeiten oder Gasen, Isolationsmaterial, Schleifmittel, Hilfs- oder Füllstoff.

5



A

B

10

Abb.1

15

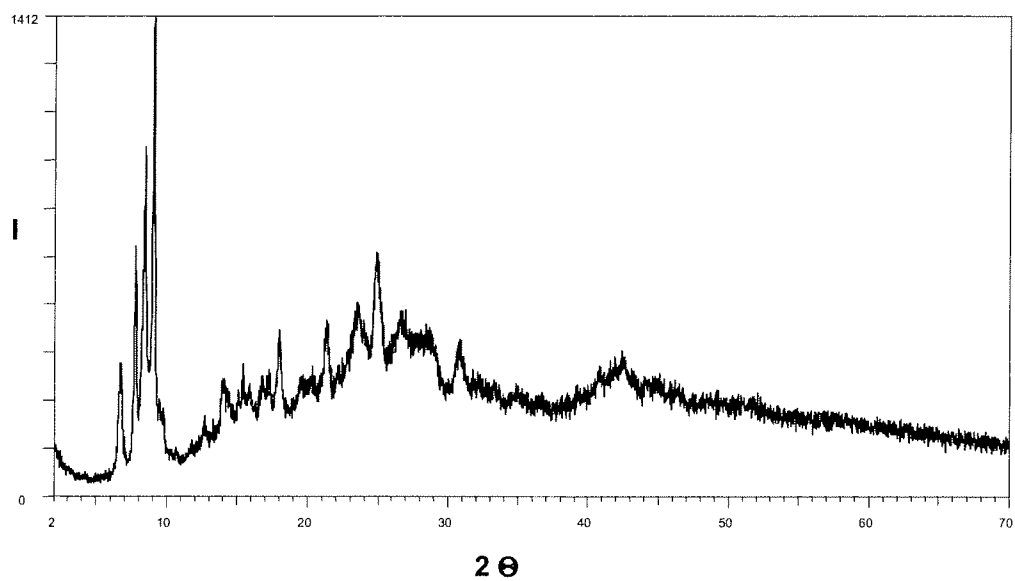


Abbildung 2

5

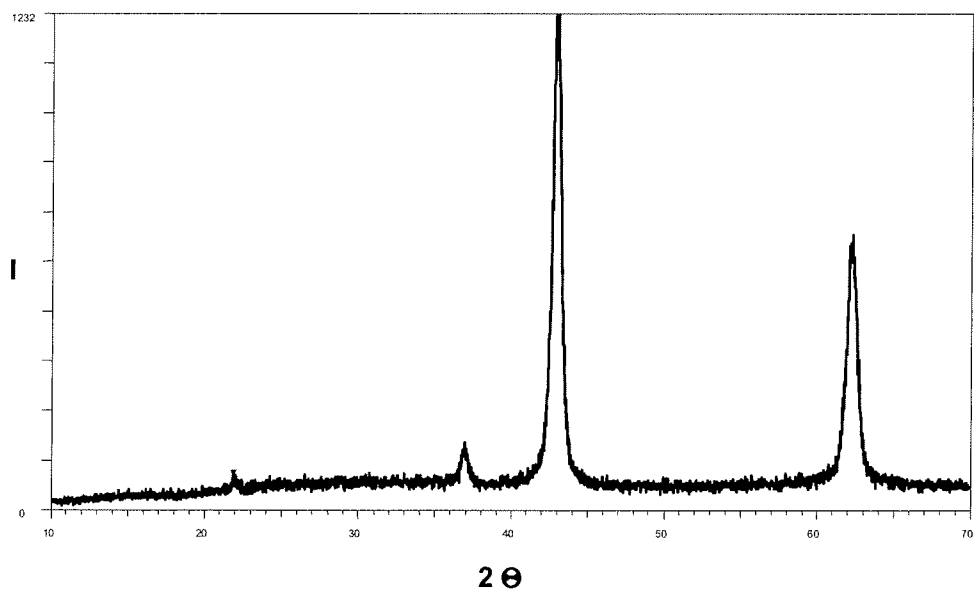


Abbildung 3

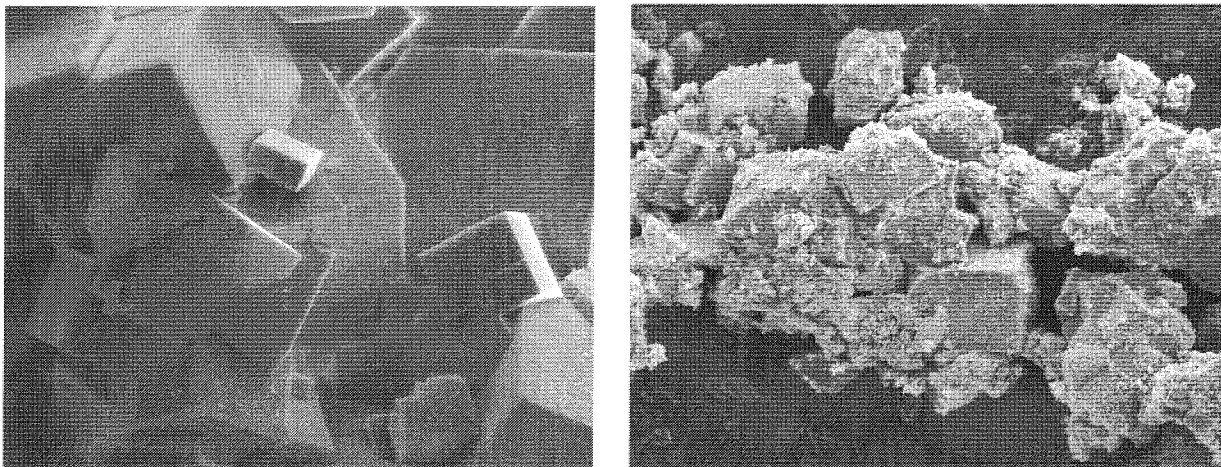


Abbildung 4

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2007/053571

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>					
INV.	C01G1/02	C04B35/486	C01G25/02	C01G23/053	C01F7/02
	C01F5/02	C01F7/30	C04B35/111	C04B35/053	C04B38/00
	C04B35/10	C04B35/04	C04B35/48		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01G C01F C04B					
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, INSPEC, COMPENDEX					
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>					
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
X	WO 99/50203 A (UNIV WM MARSH RICE [US]; CALLENDER RHONDA LYNN [US]; JONES CHRISTOPHER) 7 October 1999 (1999-10-07) claims 1-81; examples 1-30 -----				1-7
X	US 6 139 814 A (SHIGAPOV ALBERT NAZIPOVICH [RU] ET AL) 31 October 2000 (2000-10-31) claims 1-10; examples 1-18 -----				1-7
X	US 5 922 294 A (CHATTHA MOHINDER S [US] ET AL) 13 July 1999 (1999-07-13) claims 1-19; examples 1-5 -----				1-7
X	EP 0 449 672 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 2 October 1991 (1991-10-02) claims 1-29; examples 1,2 -----				1-7,9
	-/--				
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.				<input checked="" type="checkbox"/>
	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			Date of mailing of the international search report		
30 August 2007			06/09/2007		
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  Fortunati, Taddiano		



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/053571

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 656 156 A (MISRA CHANAKYA [US]) 7 April 1987 (1987-04-07) the whole document -----	9-11
X	EP 1 595 847 A (MICHELIN & CIE [FR]) 16 November 2005 (2005-11-16) claim 1 -----	9
X	US 2004/065619 A1 (KLABUNDE KENNETH J [US] ET AL) 8 April 2004 (2004-04-08) see in particular paragraph [0004] the whole document -----	9-11
X	EP 0 370 728 A1 (KYOWA CHEM IND CO LTD [JP]) 30 May 1990 (1990-05-30) see passage " Filds of The Invention "claims 1-7 -----	10
X	DE 102 26 131 A1 (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE]) 24 December 2003 (2003-12-24) examples 11,20 -----	11

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/053571

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9950203	A	07-10-1999	AU 3195899 A	18-10-1999
			CA 2327097 A1	07-10-1999
			EP 1070029 A1	24-01-2001
US 6139814	A	31-10-2000	NONE	
US 5922294	A	13-07-1999	NONE	
EP 0449672	A1	02-10-1991	AT 155761 T	15-08-1997
			CA 2036682 A1	24-08-1991
			DE 69126906 D1	04-09-1997
			DE 69126906 T2	12-02-1998
			DK 449672 T3	15-09-1997
			ES 2106062 T3	01-11-1997
			FR 2658806 A1	30-08-1991
			GR 3024944 T3	30-01-1998
			JP 2681547 B2	26-11-1997
			JP 5237376 A	17-09-1993
			JP 3080899 B2	28-08-2000
JP 10059712 A	03-03-1998			
US 4656156	A	07-04-1987	NONE	
EP 1595847	A	16-11-2005	NONE	
US 2004065619	A1	08-04-2004	NONE	
EP 0370728	A1	30-05-1990	CA 2003320 A1	21-05-1990
			DE 68920708 D1	02-03-1995
			DE 68920708 T2	24-05-1995
			ES 2069594 T3	16-05-1995
			JP 2141418 A	30-05-1990
DE 10226131	A1	24-12-2003	AU 2003254608 A1	31-12-2003
			WO 03106029 A1	24-12-2003
			EP 1511568 A1	09-03-2005
			US 2005239645 A1	27-10-2005

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/053571

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
INV.	C01G1/02 C01F5/02 C04B35/10	C04B35/486 C01F7/30 C04B35/04
	C01G25/02 C04B35/111 C04B35/48	C01G23/053 C04B35/053
		C01F7/02 C04B38/00
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C01G C01F C04B		
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, INSPEC, COMPENDEX		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/50203 A (UNIV WM MARSH RICE [US]; CALLENDER RHONDA LYNN [US]; JONES CHRISTOPHER) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) Ansprüche 1-81; Beispiele 1-30 -----	1-7
X	US 6 139 814 A (SHIGAPOV ALBERT NAZIPOVICH [RU] ET AL) 31. Oktober 2000 (2000-10-31) Ansprüche 1-10; Beispiele 1-18 -----	1-7
X	US 5 922 294 A (CHATTHA MOHINDER S [US] ET AL) 13. Juli 1999 (1999-07-13) Ansprüche 1-19; Beispiele 1-5 -----	1-7
X	EP 0 449 672 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 2. Oktober 1991 (1991-10-02) Ansprüche 1-29; Beispiele 1,2 -----	1-7,9
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. August 2007		06/09/2007
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  Fortunati, Taddiano

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/053571

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 656 156 A (MISRA CHANAKYA [US]) 7. April 1987 (1987-04-07) das ganze Dokument -----	9-11
X	EP 1 595 847 A (MICHELIN & CIE [FR]) 16. November 2005 (2005-11-16) Anspruch 1 -----	9
X	US 2004/065619 A1 (KLABUNDE KENNETH J [US] ET AL) 8. April 2004 (2004-04-08) see in particular paragraph [0004] das ganze Dokument -----	9-11
X	EP 0 370 728 A1 (KYOWA CHEM IND CO LTD [JP]) 30. Mai 1990 (1990-05-30) see passage " Filds of The Invention "Ansprüche 1-7 -----	10
X	DE 102 26 131 A1 (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE]) 24. Dezember 2003 (2003-12-24) Beispiele 11,20 -----	11

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/053571

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9950203	A	07-10-1999	AU 3195899	A 18-10-1999
			CA 2327097	A1 07-10-1999
			EP 1070029	A1 24-01-2001
-----				
US 6139814	A	31-10-2000	KEINE	
-----				
US 5922294	A	13-07-1999	KEINE	
-----				
EP 0449672	A1	02-10-1991	AT 155761	T 15-08-1997
			CA 2036682	A1 24-08-1991
			DE 69126906	D1 04-09-1997
			DE 69126906	T2 12-02-1998
			DK 449672	T3 15-09-1997
			ES 2106062	T3 01-11-1997
			FR 2658806	A1 30-08-1991
			GR 3024944	T3 30-01-1998
			JP 2681547	B2 26-11-1997
			JP 5237376	A 17-09-1993
JP 3080899	B2 28-08-2000			
JP 10059712	A 03-03-1998			
-----				
US 4656156	A	07-04-1987	KEINE	
-----				
EP 1595847	A	16-11-2005	KEINE	
-----				
US 2004065619	A1	08-04-2004	KEINE	
-----				
EP 0370728	A1	30-05-1990	CA 2003320	A1 21-05-1990
			DE 68920708	D1 02-03-1995
			DE 68920708	T2 24-05-1995
			ES 2069594	T3 16-05-1995
			JP 2141418	A 30-05-1990
-----				
DE 10226131	A1	24-12-2003	AU 2003254608	A1 31-12-2003
			WO 03106029	A1 24-12-2003
			EP 1511568	A1 09-03-2005
			US 2005239645	A1 27-10-2005
-----				